

|      |             |
|------|-------------|
| 報告番号 | 甲 第 11903 号 |
|------|-------------|

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 ナノ構造制御による希土類系高温超伝導線材の強磁場応用へ向けた磁束ピンニングに関する研究  
(Study on flux pinning of rare-earth-based high temperature superconducting tapes with controlled nanostructures for strong magnetic field applications)

氏 名 三浦 峻

## 論 文 内 容 の 要 旨

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(REBCO、RE=rare earth)高温超伝導体の発見から30年が経過し、長い開発期間を経たREBCO超伝導線材は徐々に応用段階に移行しつつある。その高い臨界温度( $T_c$ )から液体窒素冷却による運用が期待され、これまでの多くの研究により、液体窒素温度(65-77.3 K)における磁束ピンニングの改善が行われ臨界電流密度( $J_c$ )は大幅に向上した。一方、冷凍機冷却(10-40 K)や液体ヘリウム冷却(4.2 K)による低い運用温度では、REBCO超伝導線材は飛躍的に高い臨界電流特性が実現できるため、近年ではこれらの低い運用温度における超伝導マグネット応用が注目を集めている。そのため、それら超伝導機器応用へ向けた各運用温度及び磁場領域におけるREBCO超伝導線材の臨界電流特性を把握する必要があり、またその特性向上及び磁束ピンニング機構解明が求められる。特に50 K以下の測定温度におけるREBCO超伝導線材の臨界電流特性に関しては十分な議論がされておらず、近年、多くの超伝導材料研究者が注目している。

REBCO超伝導膜の磁場中臨界電流特性向上には、ナノサイズの常伝導体を超伝導母相内に形成させる手法が主流である。この常伝導体としては、BaZrO<sub>3</sub>を代表とするペロブスカイト型酸化物(BaSnO<sub>3</sub>、BaHfO<sub>3</sub>(BHO)、及びBa(RE, Nb)O<sub>3</sub>など)が現状では有力である。REBCO超伝導膜の作製方法としてよく用いられるPulsed Laser Deposition(PLD)

法などの気相成長法により作製される場合には、これらペロブスカイト型酸化物は超伝導膜内で柱状(ナノロッド)や球状(ナノパーティクル)に成長する。成長環境により比較的容易にその形状を制御できる点が特長である。また、より詳細な形状制御のためには、これらの成長機構を明らかにしていく必要がある。

以上を踏まえ、本研究では  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (SmBCO)超伝導線材の各運用温度における磁場中臨界電流特性向上を目的とした。特に 40 K 以下の低い測定温度における強磁場中臨界電流特性向上及びその磁束ピンニング機構解明を検討した。また、SmBCO 薄膜内における BHO ナノロッドの結晶成長機構についても検討した。

本論文は、序論及び総括を含む全八章から構成されている。

第一章「序論」では、超伝導体発見の歴史と基本的な性質について述べ、REBCO 高温超伝導体の結晶構造、超伝導特性及び電気的性質について説明した。また、REBCO 超伝導体の線材化及び薄膜化について述べた。さらに、REBCO 超伝導線材の現状を説明し、それらを踏まえて、本研究の目的及び検討内容について述べた。

第二章「実験方法」では、本研究における SmBCO 薄膜作製に用いた PLD 法の原理と概要、装置の特徴及び成膜手順について説明し、さらに PLD 法に用いたターゲットの作製方法及び成膜基板について述べた。また、作製した SmBCO 薄膜の各種評価方法を説明した。

第三章「低温成膜手法により作製した様々な  $\text{BaHfO}_3$  添加量の  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜における超伝導特性及び微細構造観察」では、低温成膜(LTG)手法により比較的低い基板温度( $T_s = 750^\circ\text{C}$ )で作製した BHO 添加 SmBCO 薄膜(以下、LTG 薄膜)における微細構造及び超伝導特性に対する BHO 添加量の影響を明らかにすることを目的とした。そのため様々な BHO 添加量で LTG 薄膜を作製し、その微細構造観察及び超伝導特性の評価を行った。通常の PLD 法で比較的高い  $T_s$  で作製された試料と比較して、LTG 薄膜内には BHO ナノロッドが細く高密度に成長し、さらにその成長方向が散乱することが分かった。さらに LTG 薄膜の  $T_c$  は、他の報告での同数密度のナノロッドが導入された薄膜と比べて  $T_c$  が比較的高いことが分かった。低い  $T_s$  で作製された BHO ナノロッドは SmBCO 母相に与える歪みが小さく、そのため高数密度の BHO ナノロッドを有し、かつ高い  $T_c$  の SmBCO 母相の薄膜が得られたと推察される。測定温度 77 K においては、3.0vol.% BHO 添加量付近が最適添加量で、巨視的ピン力密度( $F_p$ )の最大値( $F_p^{\max}$ )は  $24.8 \text{ GN/m}^3$  であった。しかし、測定温度 20-40 K においては、5.6vol.% BHO 添加試料の  $F_p^{\max}$  が最も高くなり、その値は 20 K において  $F_p^{\max} \sim 780 \text{ GN/m}^3$ 、また 40 K において  $F_p^{\max} \sim 407 \text{ GN/m}^3$  であった。測定温度によって最適な BHO 添加量及びピンニングセンターの数密度、直径、成長方向、及び長さなどの形状が異なることが示唆された。

第四章「低温成膜手法により形状制御した  $\text{BaHfO}_3$  ナノロッドを有する  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の超伝導特性及び微細構造観察」では、測定温度 4.2-50 K における磁場印加角度依存性に対する等方的な  $J_c$  の増加を目的に、BHO 添加 SmBCO 薄膜を LTG 手法により低い

$T_s(720^\circ\text{C})$ で作製した。 $T_s=720^\circ\text{C}$ で作製した試料の膜内でBHOナノロッドは、これまでに報告されている傾向通り、直径は細くなり、数密度は増加し、成長方向が分散した。それ以外にもBHOナノロッドが短く切れ、不連続になるという特徴があった。またSmBCO母相内に多数の積層欠陥が観察された。測定温度40 Kにおいて、 $T_s=720^\circ\text{C}$ で作製した試料のBHOナノロッドと磁束の直径が同程度になり、BHOナノロッドのピンニングエネルギーが大きくなり、比較的高い特性を示した。また印加磁場3 Tにおいて、無添加SmBCO薄膜と比較して、あらゆる磁場印加角度における $J_c$ が等方的に向上した。 $J_c$ の最小値( $J_c^{\text{min}}$ )は6.4 MA/cm<sup>2</sup>と、無添加SmBCO薄膜の6倍以上の値を示した。さらに測定温度4.2 Kにおいて、 $T_s=720^\circ\text{C}$ で作製した試料はこれまでに報告されている世界最高値( $\sim 1.7 \text{ TN/m}^3$ )と同程度の $F_p^{\text{max}} \sim 1.6 \text{ TN/m}^3$ を示した。以上より、LTG手法により形状制御したBHOナノロッドを有するSmBCO薄膜は比較的低い4.2-40 Kの運用温度が想定される強磁場発生コイル応用に適した臨界電流特性を示すことが分かった。

第五章「様々な成膜環境下で作製したSmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜及びSmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜中BaHfO<sub>3</sub>ナノロッドの成長」では、SmBCO薄膜及びSmBCO薄膜中BHOナノロッドの成長機構を明らかにするため、SmBCO薄膜及びBHO添加SmBCO薄膜の表面形状及び微細構造観察を行った。比較的高い $T_s$ では、SmBCOの成長様式としてはスパイラル成長が支配的になり、低い $T_s$ では、二次元核成長が支配的になることを確認した。これは $T_s$ 低下に伴い、表面過飽和度が小さくなるためである。比較的低い690-750 °Cにおける $T_s$ で作製したBHO添加SmBCO薄膜内のBHOナノロッドは放射状に傾斜するFireworks構造であることを確認した。これらの試料において、BHOナノロッドが放射状に分布している領域の直径とSmBCO結晶粒径が同程度であることが明らかになった。この結果よりBHOナノロッドの放射状領域の広がりSmBCO結晶粒径によって制限されていると推察される。比較的高い $T_s$ で作製したBHO添加SmBCO薄膜におけるBHOナノロッドの最表面部分はSmBCOの表面より高い位置まで成長していることが断面Transmission Electron Microscope(TEM)像より明らかになった。この結果は、原子間力顕微鏡による表面形状像で得られた結果と一致する。これらの結果から、BHOナノロッドの傾斜する成長機構はSmBCO及びBHOの $c$ 軸方向への成長速度によって決まっていると推察される。以上より、SmBCO薄膜の成長機構、及びSmBCO薄膜内におけるBHOナノロッドの成長機構が明らかになった。

第六章「異なる成長温度で作製したバイクリスタル基板上BaHfO<sub>3</sub>添加SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の粒界電流輸送特性と微細構造観察」では、BHOナノロッドの形状が粒界における磁場中電流輸送特性へ与える影響、特に磁場印加角度依存性への影響を明らかにすることを目的とした。LTG手法を用いて比較的低い750 °Cの $T_s$ でBHO添加SmBCO薄膜(以下、LTG/bicrystal)をバイクリスタル基板上に作製し、粒界上のBHOナノロッドの形状制御を行った。またTEM像及び超伝導特性から粒界上におけるBHOナノロッドの形態を検討した。LTG/bicrystal 薄膜の粒界上におけるBHOナノロッドの間隔は $30 \pm 10 \text{ nm}$ であり、

その時のマッチング磁場 $B_{\phi}$ は $2 \pm 1$  Tであった。また平面TEM像に観察される粒界上BHOは粒界方向に伸びた楕円状の形状であることを観察した。同試料における $J_c$ の磁場依存性における磁場の増加に対して $J_c$ の低下が少ない平坦領域の終端磁場が $B_{\phi}$ と概ね一致することから、粒界上のAbrikosov-Josephson vortexを粒界上のBHOナノロッドが直接ピンニングすることで磁場中 $J_c$ が向上したと考えられる。また $J_c$ の磁場印加角度依存性より、LTG/bicrystal 薄膜は様々な磁場印加角度の $J_c$ が向上していることが明らかになった。粒界上においてBHOナノロッドが粒界方向に沿って成長方向が分散している可能性がある。以上より、 $T_s$ により粒界におけるBHOナノロッドの形状を制御可能であることが明らかになった。また、それにより粒界における磁束ピンニングも制御できる。金属基板上に作製した小傾角粒界を含むREBCO超伝導膜においてもこの技術は有効であると考えられる。

第七章「広範囲な測定温度及び印加磁場における金属基板上BaHfO<sub>3</sub>添加SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜の磁束ピンニング特性」では、測定温度4.2-40 Kにおける磁場中臨界電流特性の向上及び主要な磁束ピンニングセンターの同定を目的とした。LTG手法により比較的低い $T_s = 750$  °Cで配向中間層付き金属基板上にBHO添加SmBCO薄膜(以下、LTG/metal)を作製し、その微細構造観察及び広い範囲の測定温度及び磁場における超伝導特性を評価した。TEM観察より、LTG/metal薄膜には、直径が $3.7 \pm 0.1$  nmと比較的細く、長さの短いBHOナノロッドがFireworks構造になっていることを確認した。一方、金属基板上に比較的高い $T_s = 840$  °Cで作製したBHO添加SmBCO薄膜(以下、HTG/metal薄膜)には、 $c$ 軸方向に整列したBHOナノロッドが $B_{\phi} \sim 5.8$  Tで成長していることが分かった。 $J_c$ の磁場印加角度依存性より、測定温度20-40 K、かつ印加磁場10 T以上の磁場温度領域において、金属基板上無添加SmBCO(以下、Pure/metal)薄膜及びHTG/metal薄膜と比較してLTG/metal薄膜の $J_c^{\min}$ は増加した。その値は、40 K、10 TにおいてPure薄膜より4倍程度高い値であった。測定温度4.2 Kにおいては、LTG/metal薄膜が世界記録 $\sim 1.7$  TN/m<sup>3</sup>に匹敵する $F_p^{\max} = 1.5$  TN/m<sup>3</sup>を示した。有効質量モデルより、BHOの有無また作製温度に依らず、測定温度4.2 K、強磁場においては、ランダムピンニングセンターが主要なピンニングセンターであることが明らかになった。またLTG/metal薄膜が最も高数密度のランダムピンニングセンターを含んでおり、それらはBHOナノロッドにより誘起されることが明らかになった。測定温度20-40 K、印加磁場10 T以上におけるLTG薄膜の高い $J_c^{\min}$ は、高密度なランダムピンニングセンター及び様々な成長方向の短く切れたBHOナノロッドの両方により達成された。以上より、LTG手法が金属基板上においても有効な手法であり、低い運用温度4.2-40 Kにおけるコイルを基盤とした超伝導機器応用に適した臨界電流特性を得られることが分かった。また、それらの磁場温度領域における主要なピンニングセンターが明らかになった。

第八章「総括」では、本研究を要約した。