

報告番号	甲 第 12785 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 ナノ組織制御した  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  薄膜の縦磁場中超伝導特性及び磁束ピンニング機構に関する研究  
(Study on the superconducting properties and flux pinning mechanism in the longitudinal magnetic field in nano-structure controlled  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  films)

氏 名 杉原 和樹

## 論 文 内 容 の 要 旨

現在実用化されている金属系超伝導線材は超伝導転移温度( $T_c$ )が低く、液体 He による冷却が必要である。液体 He は希少で高価であるため、より安価な液体  $\text{N}_2$  の沸点である 77 K で利用可能な高温超伝導体の実用化が期待されている。高温超伝導体のなかでも、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE = rare earth, RE123) は超伝導状態で流すことのできる最大の電流密度である臨界電流密度( $J_c$ )が比較的高いが、液体  $\text{N}_2$  温度において RE123 の磁場中  $J_c$  特性は液体 He 温度下の金属系超伝導体の特性を下回る。そのため、磁場中  $J_c$  の向上研究が広く行われてきた。

磁場中  $J_c$  向上のために最も有用な方法は、RE123 超伝導体内に意図的に常伝導物質を導入することである。この常伝導物質は人工ピンニングセンター(APC)と呼ばれ、磁場中  $J_c$  の飛躍的な向上をもたらした。APC 導入により磁場中  $J_c$  が向上するメカニズムは、超伝導体の磁氣的性質に由来する。実用化されている金属系超伝導体や RE123 は、磁場中において超伝導体内への磁場侵入をある程度許容する性質がある。この際、磁場は離散化した状態(量子化磁束)で侵入し、超伝導体内を量子化磁束が占めるまでは理論的に超伝導状態を維持できる。磁場中で超伝導体に電流を流した場合、量子化磁束には Lorentz 力が生じ運動する。この量子化磁束運動により電場、抵抗が発生し超伝導状態が破壊される。この時、APC が

存在すれば、エネルギー差により量子化磁束が APC にピン止めされ、磁束運動が抑制される。 $J_c$  は Lorentz 力と磁束ピンニング力の釣り合いにより決定されるため、APC 導入により磁場中  $J_c$  が向上する。RE123 において、APC 材料としては  $BaMO_3$  (BMO, M = metal, Zr, Sn, Hf) が特に広く研究されている。BMO は RE123 の気相成長過程において、ナノロッドと呼ばれる柱状に自己組織化して成長することが報告されており、磁場中  $J_c$  の飛躍的な向上を実現できるため注目されている。

磁場中  $J_c$  向上のためには、APC 導入の他にも方法がある。通常、超伝導体に電流を流した場合に電流と磁場が直交し、この状態における超伝導特性が議論される。直交磁場中では量子化磁束に働く Lorentz 力に起因する磁束運動が  $J_c$  低下を引き起こすため、Lorentz 力自体を低減させることでも磁場中  $J_c$  は向上する。つまり、電流と磁場が平行であれば理論上 Lorentz 力はゼロとなり、 $J_c$  向上が期待できる。この状態は縦磁場と呼ばれ、直交磁場中に対して  $J_c$  が向上するだけでなく、様々な特異な超伝導電磁現象が観察される。この電磁現象を総称して縦磁場効果と呼ぶ。縦磁場において、量子化磁束に Lorentz 力は働かないが、電流により生じる自己磁場によって量子化磁束が歪められる。この歪みを復元するように力が働くことが考えられ、これはフォース・フリートルクと呼ばれる。このトルクに起因して量子化磁束は 3 次的に回転運動する。縦磁場効果はこの量子化磁束運動に基づいて説明されている。

縦磁場効果のなかでも、外部印加磁場の増加に対して、 $J_c$  がある磁場にピークを持って増大する現象 ( $J_c$  gain) が報告されている。通常、直交磁場中において  $J_c$  は外部印加磁場の増加に対して単調減少し、超伝導線材応用に対する課題となっているため、 $J_c$  gain は応用上、有用な現象である。 $J_c$  gain はこれまでに、金属系超伝導体において主に報告されていたが、最近、薄膜構造を制御して APC として  $BaHfO_3$  (BHO) を導入した RE123 薄膜において再現性良く  $J_c$  gain が発現することが報告された。しかし、これまでに高温超伝導体において系統的な実験により  $J_c$  gain の発現機構は考察されておらず、縦磁場中  $J_c$  特性については不明瞭な点が多く存在する。

また、上述の  $J_c$  gain は超伝導送電ケーブルに対して利用できる可能性が示されている。送電ケーブルにおいて、自身を流れる電流によって生じる自己磁場を利用して縦磁場を作り出すケーブル構造が考案されており、これは縦磁場ケーブルまたはフォース・フリーケーブルと呼ばれる。このケーブルでは、磁場印加用のマグネット等の外部機器を追加することなく、縦磁場効果によって大容量送電が期待できる。超伝導送電ケーブルには安価な液体  $N_2$  運用が可能な高温超伝導体を用いることが現実的であり、これに  $J_c$  gain を適用できればさらに高性能な送電ケーブルの実現が期待できる。

以上の背景より、本研究では RE123 の一種である  $SmBa_2Cu_3O_7$  (Sm123) における、縦磁場効果による  $J_c$  gain 発現機構の解明及びフォース・フリーケーブルへの応用を目的とした。この目的に対して、Sm123 薄膜における縦磁場効果の発現機構(第 3 章)、縦磁場効果のケーブル応用に向けた最適薄膜構造(第 4 章)、及びケーブル応用に向けた金属基板上 Sm123

薄膜の縦磁場中  $J_c$  特性(第 5 章)の 3 点に注目して研究を遂行した。以下に本論文の構成及び概要を示す。

第 1 章では、超伝導の基礎的な性質を中心に述べた。RE123 の結晶構造や磁氣的性質、APC の種類やその導入効果、RE123 薄膜の成長様式、線材の構造及び縦磁場効果について説明した。また、本研究の背景及び目的を述べた。

第 2 章では、本研究で行った成膜方法及び評価方法について述べた。本研究では、気相法の 1 種であるパルスレーザー蒸着法により Sm123 薄膜を作製した。高真空チャンバー内の薄膜材料の焼結体(ターゲット)にパルスレーザーを照射して昇華させ、対面に設置した単結晶基板または金属基板上に薄膜を作製した。この時、ターゲットの種類の変更や複数のターゲットを交換して成膜することで、薄膜構造を制御して変化させた。超伝導特性は直流四端子法により評価した。

第 3 章では、Sm123 薄膜における縦磁場効果発現機構に関して考察した。これまでに、Sm123 薄膜内に BHO ナノロッドを多層構造により短く切った状態で添加した薄膜構造において、再現性良く  $J_c$  gain を観察できる。この多層構造は無添加 Sm123 層と BHO 添加 Sm123 層を交互に積層することで、ナノロッドは分断して成長している。この積層数と膜厚を制御して変化させることで LaAlO<sub>3</sub>(LAO)単結晶基板上に様々な条件の多層薄膜を作製し、77 K において縦磁場中  $J_c$  特性を評価した結果、80 planes/ $\mu\text{m}$  以上の積層界面密度を有する多層薄膜において  $J_c$  gain が発現した。ここで、積層界面密度は 1  $\mu\text{m}$  の膜厚あたりの積層数である。積層界面密度の増加は、1 次元的なナノロッドがより 3 次元的なパーティクル状に分断されることを示している。縦磁場中  $J_c$  は直交磁場中と同様に、フォース・フリートルクとピンニング力の釣り合いにより決定されると考えられる。そのため、BHO 添加 Sm123 多層薄膜において、縦磁場中では積層界面及び BHO ナノロッドが 3 次元的な量子化磁束運動に対して有効なピン止め点として機能し、 $J_c$  が向上、また  $J_c$  gain が発現したと考えられる。

量子化磁束直径は環境温度依存性を有し、温度の低下に伴い直径は小さくなる。そのため、環境温度に対して磁束ピンニングは APC サイズと量子化磁束直径の関係に依存する。そこで、積層界面密度が 110 planes/ $\mu\text{m}$  であり、これまでの報告より 77 K において  $J_c$  gain が発現する条件を満たした多層薄膜の縦磁場中  $J_c$  を 30-77.3 K の測定温度で評価した。77 K の高温領域で  $J_c$  gain が発現する多層薄膜の場合、測定温度を低温側に変化させても全測定温度で  $J_c$  gain を観察した。また、自己磁場中  $J_c(J_c^{\text{self}})$  に対する最大の磁場中  $J_c$  向上率は 50 K 付近に極大値を示し、最適な環境温度の存在が示唆された。 $J_c$  gain が 1 種のマッチング効果により発現している場合、測定温度の変化に対して  $J_c$  gain のピーク形状やピークトップ磁場は変化しないと考えられる。ここで、マッチング効果とはピン止め点と量子化磁束の数が一致した場合(マッチング磁場)に  $J_c$  等の超伝導特性が向上する現象である。結果として、測定温度の低下に伴いピーク形状はよりブロードとなり高磁場領域まで  $J_c$  が向上し、ピークトップ磁場は 0.3 T から 1 T 程度に変化した。また、多層薄膜に 0.3-1 T がマッ

グ磁場となる構造は存在せず、単純なマッチング効果でないことが示された。次に、BHO ナノロッドサイズと量子化磁束直径の関係に注目する。量子化磁束がピン止めされるのは超伝導・常伝導界面であるため、量子化磁束に対して APC が大きすぎる場合にはピン止め効率が低下することが考えられる。そこで、量子化磁束が APC 内で占める体積率をピン止め効率としてピンニング力を考察した。これより BHO ナノロッドが最も効率良くピン止めできる温度を算出すると 50 K 程度となり、最大  $J_c$  向上率の実験結果と定性的に一致した。これより、 $J_c$  向上率は BHO ナノロッドによるピン止めによる決定されていることが示された。

第 4 章では、縦磁場効果の応用に向けた薄膜構造評価について述べた。上述の多層構造は長尺線材で実現することは困難であるため、簡素な薄膜構造で  $J_c$  gain を実現できることが産業的に必要である。BHO 添加 Sm123 多層薄膜の評価より、3 次元 APC による磁束ピン止めが縦磁場中  $J_c$  の向上または  $J_c$  gain の発現に寄与することが示された。より成膜過程を簡素化し、かつ 3 次元 APC として Sm123 薄膜内に添加できる材料を選択して APC 添加 Sm123 薄膜を作製し、縦磁場中  $J_c$  特性を評価した。結果として、 $Y_2O_3$  添加 Sm123 薄膜は 3 次元的な APC を有していることを確認し、直交磁場中では BHO 添加 Sm123 多層薄膜と同等または上回る  $J_c$  特性を示した。しかし、縦磁場中において明確な  $J_c$  gain は観察できず、無添加 Sm123 薄膜と同等な  $J_c$  特性を示した。 $Y_2O_3$  添加 Sm123 薄膜及び BHO 添加 Sm123 多層薄膜の構造に注目すると、 $Y_2O_3$  はランダムに、短く切れた BHO ナノロッドは整列して薄膜内に分布している。電流と磁場が平行になれば縦磁場が実現するが、APC 等により阻害されて電流が自由に流れられない場合、縦磁場から外れる領域が多くなると考えられる。以上より、縦磁場中  $J_c$  の向上または  $J_c$  gain の発現には 3 次元 APC による磁束ピン止めと電流が阻害されずに流れられる超伝導領域の存在の双方が寄与していると考えられる。

第 5 章では、線材応用に向けて金属基板上 BHO 添加 Sm123 多層薄膜の縦磁場効果を評価した。LAO 単結晶基板上での結果を基に多層薄膜を作製し、77 K において縦磁場中  $J_c$  を評価した結果、230 planes/ $\mu\text{m}$  の積層界面密度を有する試料で  $J_c$  gain を観察した。LAO と金属基板上で  $J_c$  gain の発現条件が異なったのは、金属基板上ではその表面粗さに起因して多層構造に乱れが多く、また BHO ナノロッドが細く成長し、BHO による磁束ピン止めが十分でなかったためと考えられる。10 cm の BHO 添加 Sm123 多層中尺線材を作製し、評価したが、77 K において  $J_c$  gain は観察できず、線材応用にはさらなる検討が必要である。

第 6 章では、上述の内容の総括及び今後の展望を述べた。