

ナノ組織制御による $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導薄膜の 磁束ピンニング機構と超伝導特性に関する研究

三浦 正志

第1章 序論	1
1.1 緒言.....	1
1.2 超伝導の基本性質.....	3
1.2.1 完全導電性.....	3
1.2.2 Meissner 効果.....	4
1.2.3 磁束の量子化.....	6
1.2.4 直流ジョセフソン効果.....	7
1.3 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の結晶構造及び超伝導特性.....	9
1.3.1 酸素量と結晶構造の関係.....	10
1.3.2 酸素量と臨界温度の関係.....	11
1.3.3 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の RE を他の希土類で置換した際の諸特性.....	14
1.4 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の磁気的特性.....	17
1.4.1 磁束ピンニング.....	17
1.4.2 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の磁気相図.....	20
1.4.3 磁束線格子と磁束線の弾性的性質と相関距離.....	25
1.5 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導体の線材応用.....	28
1.5.1 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導薄膜の線材応用に向けての問題点.....	29
1.5.2 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導薄膜の磁束ピンニング点の種類.....	30
1.5.3 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導薄線材の構造.....	36
1.5.4 REBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} 超伝導薄線材の現状.....	40
1.6 本研究の目的及び構成.....	42
1.6.1 本研究の背景及び目的.....	42
1.6.2 本論文の構成.....	44
参考文献.....	45
第2章 実験方法	54
2.1 RE _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の作製方法.....	54
2.1.1 Pulsed Laser Deposition 法の原理と特徴.....	54
2.1.2 PLD 装置の概要.....	57
2.1.3 ターゲット作製の概要.....	59
2.1.4 エピタキシャル成長.....	61
2.1.5 成膜基板及びバッファ層.....	63
2.2 RE _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の評価方法.....	67
2.2.1 結晶構造評価.....	67
2.2.2 薄膜表面の評価.....	72
2.2.3 薄膜断面の評価.....	78
2.2.4 組成分析.....	79
2.2.5 膜厚の評価.....	79
2.2.6 超伝導特性の評価.....	79
参考文献.....	85

第3章 低温成膜法による $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性	87
3.1 緒言.....	87
3.2 低温成膜(LTG)法.....	88
3.3 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性.....	90
3.3.1 seed layer の作製.....	90
3.3.2 upper layer の作製.....	93
3.4 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向性及び成長様式に関する考察.....	98
3.4.1 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の c 軸配向機構に関する考察.....	98
3.4.2 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の c 軸配向性に関する考察.....	109
3.4.3 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の面内配向機構に関する考察.....	112
3.4.4 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の面内配向性に関する考察.....	119
3.4.5 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶成長様式.....	120
3.5 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性.....	127
3.5.1 自己磁場下における超伝導特性.....	127
3.5.2 磁場中臨界電流密度.....	133
3.5.3 不可逆磁場曲線.....	135
3.5.4 臨界電流密度の磁場印加角度依存性.....	136
3.6 細構造観察による LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の磁束ピンニング点の評価...138	
3.6.1 転位.....	138
3.6.2 Sm/Ba 固溶体.....	144
3.7 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	147
3.7.1 低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	148
3.7.2 中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	149
3.7.3 高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	151
3.8 Sm/Ba 固溶体生成メカニズムに関する考察.....	152
3.9 結言.....	157
参考文献.....	161

第4章 Sm/Ba 組成比の異なる LTG-$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性	164
4.1 緒言.....	164
4.2 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性.....	164
4.2.1 最適基板温度.....	164
4.2.2 結晶性.....	165
4.2.3 結晶構造.....	167
4.3 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向性及び成長様式に関する考察.....	168
4.3.1 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の c 軸配向機構.....	168
4.3.2 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性.....	170
4.3.3 Sm/Ba組成比の異なるLTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶粒密度.....	170
4.4 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性.....	171
4.4.1 自己磁場下における超伝導特性.....	171

4.4.2	磁場中臨界電流密度.....	173
4.4.3	不可逆磁場曲線.....	174
4.5	各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	176
4.5.1	低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	176
4.5.2	中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	178
4.5.3	高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	179
4.6	x の異なる LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の Sm/Ba 固溶体生成に関する考察....	182
4.7	結言.....	183
	参考文献.....	186

第5章 ナノサイズ low- T_c 相導入 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の 作製及び超伝導特性.....

5.1	緒言.....	188
5.2	ナノサイズ low- T_c 相の作製.....	188
5.2.1	ナノサイズ low- T_c 相の選択.....	188
5.2.2	ナノサイズ low- T_c 相の作製条件.....	190
5.3	LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} +nanoparticle 薄膜の結晶性.....	193
5.3.1	結晶性.....	193
5.3.2	結晶構造.....	194
5.3.3	成長様式及び結晶粒密度.....	195
5.4	粒状ナノサイズ low- T_c 相生成メカニズムに関する考察.....	196
5.5	LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} +nanoparticle 薄膜の超伝導特性.....	201
5.5.1	自己磁場下における超伝導特性.....	201
5.5.2	磁場中臨界電流密度.....	202
5.5.3	不可逆磁場曲線.....	204
5.5.4	臨界電流密度の磁場印加角度依存性.....	205
5.6	微細構造観察による LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} +nanoparticle 薄膜 の磁束ピンニング点.....	205
5.6.1	転位.....	207
5.6.2	Sm/Ba 固溶体.....	208
5.7	ネットワーク状 Sm/Ba 固溶体生成に関する考察.....	210
5.8	各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	211
5.8.1	低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	212
5.8.2	中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	213
5.8.3	高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性.....	214
5.9	LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} +nanoparticle 薄膜の磁気相図.....	215
5.10	磁束ピンニング特性に関する考察.....	218
5.11	結言.....	228
	参考文献.....	230

第6章	LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}厚膜の作製及び超伝導特性	233
6.1	緒言	233
6.2	PLD-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の結晶性及び超伝導特性	234
6.2.1	PLD-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の結晶性及び自己磁場 J_c	234
6.2.2	PLD-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜における a 軸配向相生成メカニズム	237
6.2.3	PLD-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜における Cu 系析出物生成メカニズム	241
6.3	LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の結晶性及び超伝導特性	243
6.3.1	LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の結晶性及び自己磁場 J_c	243
6.3.2	LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜における a 軸配向相生成メカニズム	247
6.3.3	LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜における臨界電流	248
6.4	多層 LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の結晶性及び超伝導特性	250
6.4.1	Sm-rich 層の選択及び作製条件	250
6.4.2	多層 LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の結晶性及び超伝導特性	251
6.4.3	多層 LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の磁場中超伝導特性	255
6.4.4	微細構造観察による多層 LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の磁束ピンニング点の評価	259
6.4.5	各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性	262
6.4.6	多層 LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜における巨視的ピンニング特性	264
6.5	多層 LTG-Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} 厚膜の配向性に関する考察	265
6.6	結言	267
	参考文献	269
第7章	金属基板上 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7-δ}薄膜の作製及び超伝導特性	271
7.1	緒言	271
7.2	金属基板上 LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の結晶性	271
7.2.1	結晶性	271
7.2.2	成長様式	275
7.3	金属基板上 LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の超伝導特性	276
7.3.1	自己磁場下における超伝導特性	277
7.3.2	磁場中臨界電流密度	277
7.3.3	不可逆磁場曲線	278
7.3.4	臨界電流密度の磁場印加角度依存性	279
7.4	微細構造観察による金属基板上 LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の磁束ピンニング点	279
7.4.1	転位	280
7.4.2	Sm/Ba 固溶体	280
7.5	77 K における金属基板上 LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の磁束ピンニング点と超伝導特性	282
7.5.1	各磁場における磁束ピンニング点と超伝導特性	282
7.5.2	巨視的ピンニング特性	285
7.6	65 K における金属基板上 LTG-Sm _{1.04} Ba _{1.96} Cu ₃ O _{7-δ} 薄膜の磁束ピンニング点と超伝導特性	286

7.7 Sm/Ba 固溶体生成メカニズム.....	287
7.8 結言.....	288
参考文献.....	290
第8章 総括.....	292
謝辞.....	303
研究業績.....	305

第一章

序論

1.1 緒言

金属における新しい現象“超伝導”がオランダライデン大学の H. Kamerlingh-Onnes 発見されたのは 1911 年である。Onnes は、Hg の電気抵抗が 4.19 K において消失することを発見した[1]。図 1.1 に、各種超伝導体の発見年代と T_c の関係を示す。Hg に始まり Pb を経て元素超伝導体としては Nb が最高の T_c を示し、さらに 1930 年代になると、10 K を越す二元系の化合物が誕生した。1950 年代になると新超伝導材料として A15 型合金(金属間化合物)が発見され、理論として 1957 年に Bardeen、Cooper 及び Schrieffer らにより BCS 理論が発表された[2]。この理論によれば、 T_c は約 30 ~ 40 K が上限であるとする、“BCS の壁”が存在しており、1973 年の Nb₃Ge による $T_c=23$ K 以降、 T_c は上昇しなかった。

ところが、1970 年代後半になると、電子密度が金属合金に比べ一桁以上低いにもかかわらず T_c が高い酸化物超伝導体に対する注目が集まった。表 1.1 に 1986 年までに発見されていた酸化物超伝導体を示す。1986 年に J. G. Bednorz と K. A. Müller は、ペロブスカイト型酸化物超伝導体の BaPb_{1-x}Bi_xO₃ の超伝導発現には Breathing Mode といわれる格子振動が関与している点に着目し、他のペロブスカイト型遷移金属酸化物でも似たような格子振動があれば超伝導に好都合に作用しうると考えた。その結果、La-Ba-Cu-O 系銅酸化物が 30 K 級の超伝導相を含有する可能性を抵抗率測定より示した[3]。数ヵ月後に東京大学の S. Tanaka と K. Kitazawa らが (La,Ba)₂CuO₄ においてマイスナー効果とゼロ抵抗を確認し、超伝導体として確立した[4,5]。また、同年にはこの物質の Ba サイトを Sr で置換させることで T_c が 37 K にまで上昇することが発見された[6]。

表 1.1 1986 年までに発見されていた酸化物超伝導体。

material	T_c [K]	crystal structure	discovery year
SrTiO ₃	0.6	perovskite	1964
TiO	2.3	NaCl	1968
NbO	1.3	NaCl	1972
M _x WO ₃	6.7	bronze (tetragonal or hexagonal)	1964
M _x MoO ₃	4.2	bronze (tetragonal)	1969
M _x ReO ₃	3.6	bronze (tetragonal)	1969
Li _{1+x} Ti _{2-x} O ₄	13.7	spinel (hexagonal)	1973
BaPb _{1-x} Bi _x O ₃	13	perovskite	1975

さらに翌1987年には、液体N₂温度(77 K)以上の $T_c=92$ Kを示すY-Ba-Cu-O系銅酸化物超伝導体がC. W. Chuらにより発見された[7]。この新超伝導体の発見をきっかけとし、高価な液体Heで冷やすためコスト面で問題を抱えていた超伝導が安価な液体N₂で使用できることが示され、大学、研究機関及び企業が一気に超伝導分野に参入し、社会的にも大フィーバーが起きた。この期間に数多くの高い T_c を示す銅酸化物系超伝導体が発見された。1987年、希土類を含まないBi₂Sr₂CuO_yがRaveau (Caen 大学)とJ. Akimitsu (青山学院大学)のグループにより発見され、さらにH. Maedaら(金属材料技術研究所)により T_c が100 Kを超えるBi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体が発見された[8]。翌1988年にはTl-Ba-Ca-Cu-O系超伝導体が $T_c=125$ Kを示し [9]、さらに1993年には、 $T_c=138$ Kを示すHg-Ba-Ca-Cu-O系超伝導体がA. Schillingらにより発見された[10]。この T_c は、現在確認されている超伝導体の中で最も高い値である。これらの超伝導体は、金属・合金・金属化合物超伝導体と区別する意味で、高温超伝導体と呼ばれている。最近では、2001年にJ. AkimitsuらのグループによってMgB₂が金属化合物超伝導体の中で最高の $T_c=39$ Kを示すことが発見された[11]。

今日における超伝導分野は、多くの研究者の努力により進展してきた。また、現在でも世界中の研究者により、新超伝導体の発見、高温超伝導体の物性解明、超伝導の応用などの様々な研究がなされている。

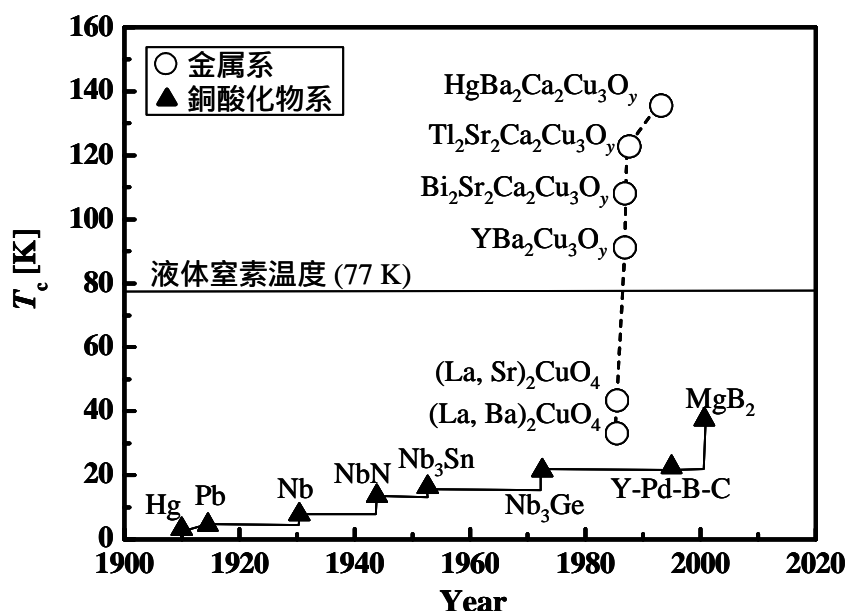


図1.1 超伝導転移温度上昇の歴史。

1.2 超伝導の基本的性質

本節では、超伝導材料の探索とともに盛んな研究によって明らかになった超伝導現象である

- (1) 完全導電性
 - (2) 完全反磁性
 - (3) 磁束の量子化
 - (4) ジョセフソン効果
- の4つについて説明する。

1.2.1 完全導電性

超伝導で最も代表的な性質は、図 1.2(a)に示すように直流電気抵抗がゼロとなることである。この超伝導状態に落ち込む温度を超伝導臨界温度(T_c ; critical temperature)と呼ぶ。この超伝導状態では、超伝導体に電流を流しても電圧降下は生じず、ジュール熱も発生しない。本質的に抵抗がゼロであることを図 1.2(b)に示す超伝導体のリングを流れる永久電流が減衰を示さないという永久電流の実験から検証されている。また、核磁気共鳴によって電流が作る磁場を測定した結果、電流の減衰時間は少なくとも 10^5 年である事が確認されている。よって、永久に流れ続けるといえる。

BCS 理論によると、低温超伝導体の場合、 T_c 以下の温度では、電子はイオンの振動、すなわちフォノンと相互作用する。図 1.3 に示すように、第一の玉(電子)がマット(結晶格子)上を動けば、その軌跡の部分は凹み、そこへ第二の玉が近づき、第一の玉の作った凹みに落ち込む。こうして、二つの電子は、格子の歪みを介して引力を及ぼし合う。この電子の対をクーパー(cooper)対と呼び、フェルミ(fermi)粒子(図 1.4(a))として振舞わず、図 1.4(b)に示すように最低エネルギー準位に多数の電子が凝縮し、ボーズ(bose)粒子として振舞う(ボーズ・アインシュタイン凝縮)。このため、エネルギー損失なく運動可能であるため、ゼロ抵抗となる。一方、銅酸化物高温超伝導体の場合、cooper 対形成に関しては未解明である。

しかし、電気抵抗がゼロであっても、無限大の電流を流せる訳ではない。超伝導には臨界電流密度(J_c ; critical current density)が存在し、 J_c を越えると常伝導状態に転移する。 J_c は外部磁場、温度、試料の結晶性や 1.3.3 項で説明する磁束ピンニング機構に大きく左右される。

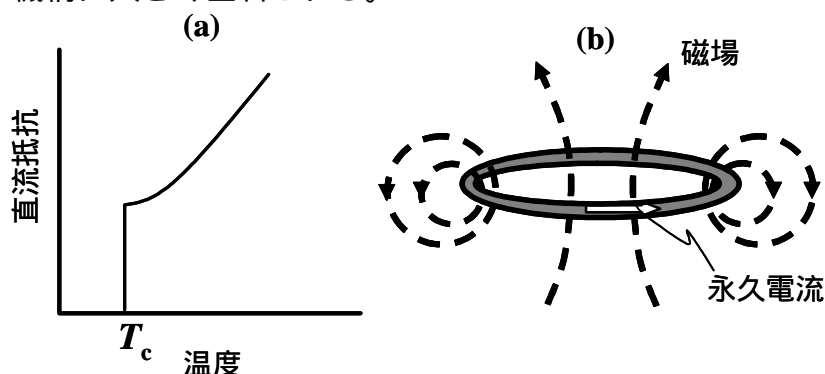


図1.2 (a) 超伝導体における直流抵抗の温度依存性、(b) 永久電流測定の模式図。

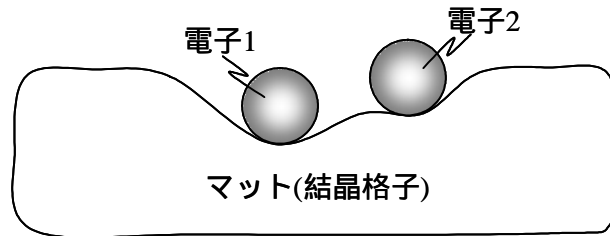


図1.3 電子が格子の歪みを介して引き合う様子。

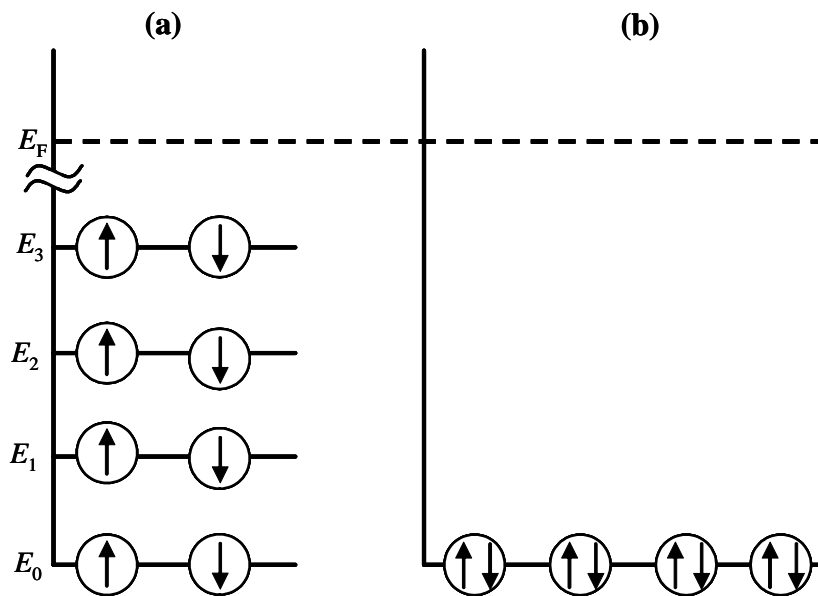


図1.4 (a)フェルミ分布、(b)ボーズ分布の模式図。

1.2.2 Meissner 効果

超伝導状態の基本的な性質として Meissner 効果がある[12]。この効果は超伝導状態にある試料の中から磁場を排除する性質を示し、完全反磁性とも呼ばれる。この完全反磁性は、完全導電性とは独立なものである。超伝導体は超伝導体内部から完全に磁場を排除するが、完全導電体は試料内部の磁場状態を常に保存しようとする。ここで完全導電体内部での磁場状態についてファラデーの誘導法則とオームの法則より

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\rho \text{rot } J \quad (1.1)$$

を得る。ここで E 、 B 、 J 及び ρ は試料内部の電場、磁束密度、電流密度及び抵抗率である。完全導電体は $\rho = 0$ であるので、内部の磁場は常に保存されること

を意味する。図 1.5 に完全導電体と超伝導体の磁氣的振舞いを示す。冷してから磁場を加え、印加磁場を取り除いた場合、試料内部の状態を保つ完全伝導体と磁場の侵入を許さない超伝導はいずれも試料内部に磁場がない状態である(図 1.5.1 (d))。一方、磁場を加えてから冷し、印加磁場を取り除いた場合、完全導電体と超伝導体は異なる状態を示す。完全導電体は、冷した状態でも試料内部の磁場が保存され(図 1.5.2 (f))、外部磁場を取り除いても内部磁場は試料内部に残存する(図 1.5.2 (g))。一方、超伝導体は、どんな場合でも磁場の侵入を許さない(図 1.5.3 (i, j))。

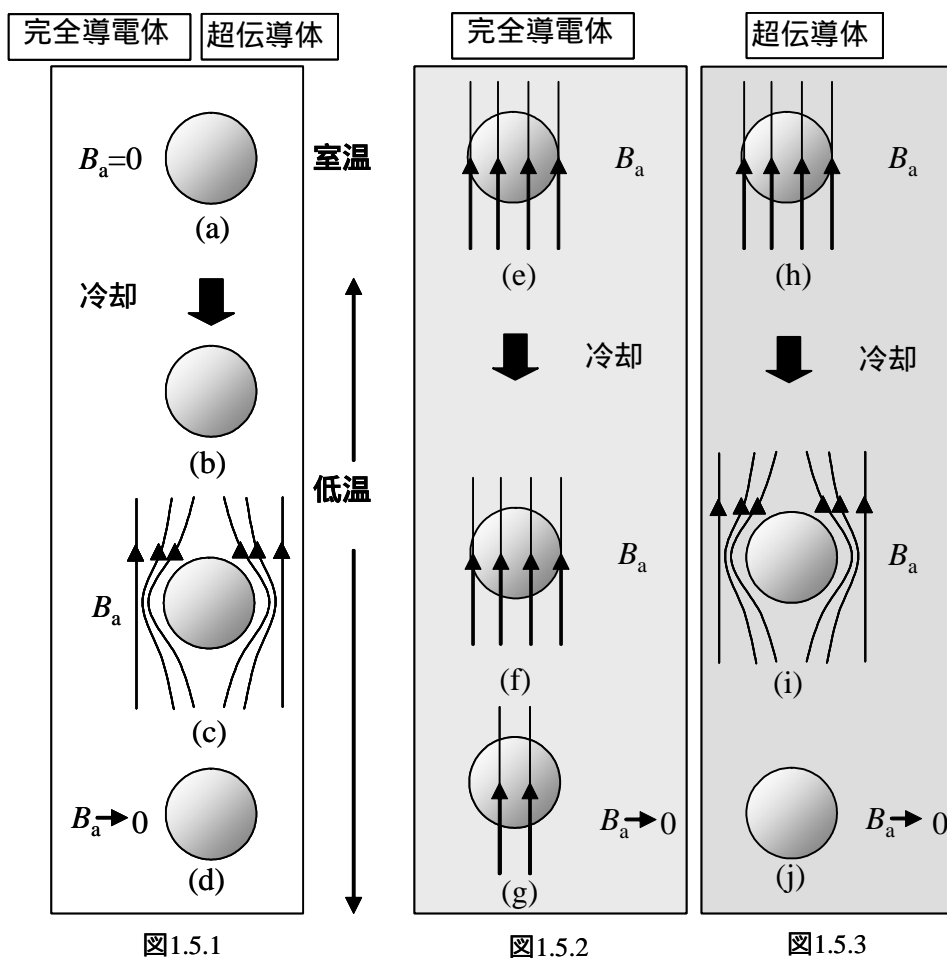


図1.5 完全導電体と超伝導の磁氣的振舞い。図1.5.1 冷した状態で完全導電体及び超伝導体に磁場を加えた場合、図1.5.2 磁場を印加してから完全導電体を冷した場合、図1.5.3 磁場を印加してから超伝導体を冷した場合。

1.2.3 磁束の量子化

超伝導体は、磁気的な性質により第1種と第2種の2種類に区別される。

第1種超伝導体において磁化 M は図 1.6(a) のようになり、外部磁場 H_a が臨界磁場 (H_c) までは

$$M = -H \quad (1.2)$$

のように完全反磁性(磁束密度 $B=0$)を示し、Meissner状態にある。そして、 $H=H_c$ で超伝導状態から常伝導状態へ転移し、不連続的に $M=0$ に変わる。一方、第2種超伝導体では磁場の侵入を許し、磁化は図 1.6(b) のように連続的に変化し、上部臨界磁場 (H_{c2}) で反磁性は消失し、常伝導になる。この H_{c1} から H_{c2} までの状態を混合状態(mixed state)という。この状態では超伝導体内部の磁場が量子化されており、これを磁束量子(flux quantum)と呼ぶ。また、その周りを流れている遮蔽電流が渦糸状になっているため渦糸状態(vortex state)ともいう。このとき第2種超伝導体に侵入した量子化磁束 ϕ_0 は

$$\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad (1.3)$$

で与えられる。量子化磁束の観察は 1961 年に B. S. Deaver と W. M. Fairbank[13] 及び R. Doll と M. Nabauer[14] によって行われた。

第1種超伝導体の臨界磁場及び第2種超伝導体の上部、下部臨界磁場は温度に対して図 1.7(a)、(b) に示すような相図になる。第1種超伝導体の H_c 、第2種超伝導体の H_{c1} 、 H_{c2} は温度上昇とともに経験的に

$$H_c = H_c(0) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^2 \quad (1.4)$$

のように減少し、臨界温度 $T=T_c$ でゼロとなる。図 1.7 から分かるように第2種超伝導体の H_{c2} は第1種超伝導体の H_c に比べ高く、高磁場まで超伝導状態を保つことが出来る。表 1.2 に代表的な第2種超伝導体の諸物性を示す[15]。表より $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) で代表される銅酸化物系超伝導体の臨界磁場が Nb や $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x$ などに比べはるかに高く、高磁場下での応用に対して非常に大きなポテンシャルを持つと期待されており、次世代の超伝導応用材料として注目されている。

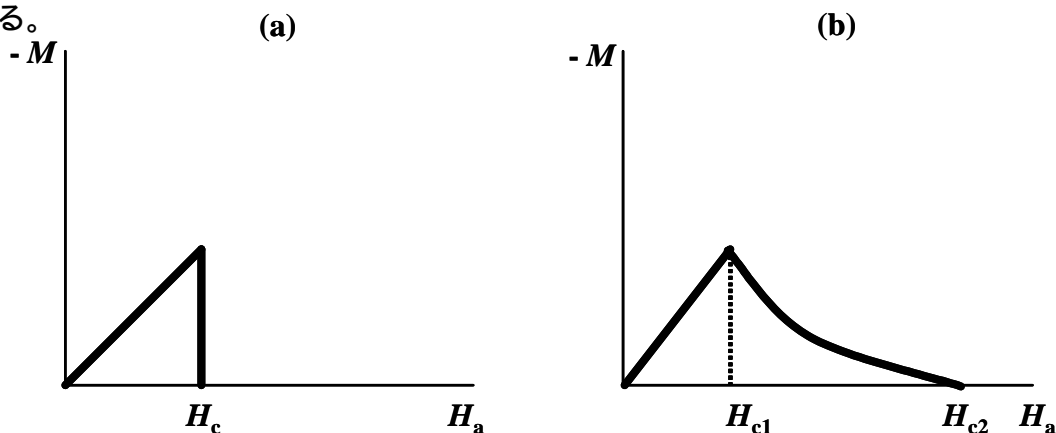


図1.6 (a) 第1種超伝導体、(b) 第2種超伝導体の M - H 曲線。

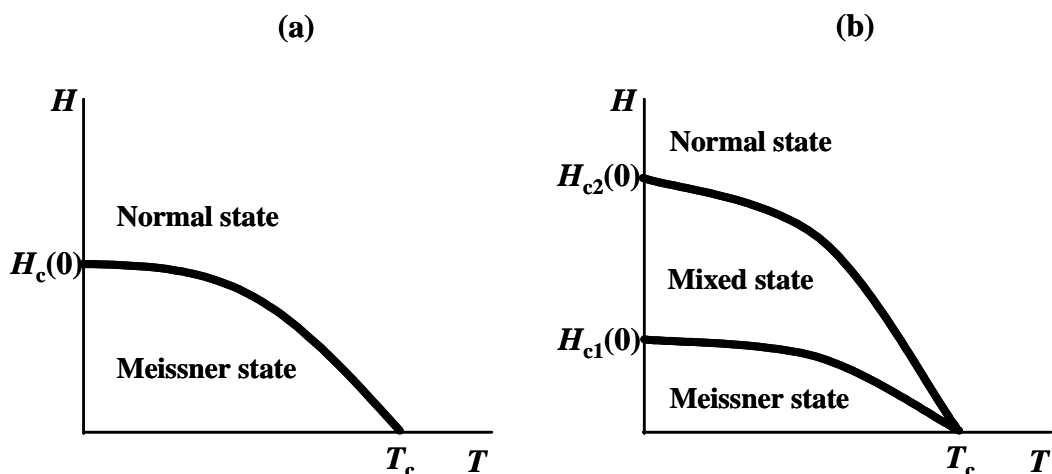


図1.7 (a) 第1種超伝導体、(b) 第2種超伝導体のH-T曲線。

表 1.2 第 種超伝導体の諸物性[14, 15]。

material	T_c [K]	$\mu_0 H_{c1}$ [T]	$\mu_0 H_{c2}$ [T]	[nm]	[nm]
$Nb_{1-x}Ti_x$ ($x \sim 0.6$)	10.4	0.015	12	5.2	210
Nb_3Sn	18	0.01	29	$\cong 3$	170
Nb	9.25	0.06	0.4	39	31.5
$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ ($x=0.75$)	38	0.007 (<i>//ab</i>) 0.03 (<i>//c</i>)	125 (<i>//ab</i>) 24 (<i>//c</i>)	3.2 (<i>ab</i>) 0.27 (<i>c</i>)	80 (<i>ab</i>) 400 (<i>c</i>)
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \sim 0$)	93	0.025 (<i>//ab</i>) 0.085 (<i>//c</i>)	350 (<i>//ab</i>) 72 (<i>//c</i>)	2.1 (<i>ab</i>) 0.4 (<i>c</i>)	141.5 (<i>ab</i>) > 700 (<i>c</i>)
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85	0.085 (<i>//c</i>)	533 (<i>//ab</i>) 22 (<i>//c</i>)	3.8 (<i>ab</i>) 0.17 (<i>c</i>)	300 (<i>ab</i>) 10^5 (<i>c</i>)

及び はそれぞれコヒーレンス長、磁場侵入長を表しており、結晶構造に対する異方性がある値に対しては、添え字で結晶軸方位を示した。同様に、磁氣的異方性がある物質は、()内に磁場の印加方向を記している。

1.2.4 直流ジョセフソン効果

直流ジョセフソン効果は、図 1.8 に示す接合において A、B とともに超伝導体でかつ絶縁層が十分薄いとき (< 2 nm)、電子対(クーパー対)が障壁をトンネルし、接合両端に電圧を生ずることなく電流を流すことが出来る。この効果は、1962 年に当時ケンブリッジ大学の大学院生であった B. D. Josephson[16]によって理論的に予言されたため、ジョセフソン効果(Josephson effect)と呼ばれる。この現象は電子が一つずつトンネルする準粒子トンネリングとは異なる。電子対の状態でのトンネリングが可能なのは、超伝導が巨視的量子状態にあるからである。

ジョセフソン電流に対する表式は以下の手順で求めることが出来る。まず、超伝導状態は巨視的波動関数で記述できるため、A、Bの超伝導体の波動関数をそれぞれ ϕ_A 、 ϕ_B と書くと

$$\phi_A = |\phi| e^{i\varphi_A}, \quad \phi_B = |\phi| e^{i\varphi_B} \quad (1.5)$$

と表すことが出来る。 $|\phi_A|$ 、 $|\phi_B|$ は振幅で、 $|\phi_A|^2$ 、 $|\phi_B|^2$ は電子対密度に対応する。 φ_A 、 φ_B は波動関数の位相である。このAとBが極めて接近した状態に置かれ、その間に相互作用が働くときのシュレーディンガー方程式は

$$i\hbar \frac{\partial \phi_A}{\partial t} = \mu_A \phi_A + \varepsilon \phi_B, \quad i\hbar \frac{\partial \phi_B}{\partial t} = \mu_B \phi_B + \varepsilon \phi_A \quad (1.6)$$

と書くことが出来る。ここで、 ε は相互作用の強さに関連したパラメータであり、 μ は電子対の化学ポテンシャルである。(1.5)式を式(1.6)式に代入すれば、 $|\phi_A|$ 、 $|\phi_B|$ の時間変化に対して

$$\frac{\partial |\phi_A|^2}{\partial t} = -\frac{\partial |\phi_B|^2}{\partial t} = \frac{2\varepsilon}{\hbar} |\phi_A| |\phi_B| \sin(\varphi_A - \varphi_B) \quad (1.7)$$

の関係が得られる。電子対密度の時間変化があることは、A、B間に電流が流れることを意味するから、電流は

$$j = 2e \frac{\partial |\phi_A|^2}{\partial t} = -2e \frac{\partial |\phi_B|^2}{\partial t} = \frac{4e\varepsilon}{\hbar} |\phi_A| |\phi_B| \sin(\varphi_A - \varphi_B) \quad (1.8)$$

と書ける。ここで、振幅部分を j_c 、また二つの超伝導体の位相差を θ とおくと

$$j = j_c \sin \theta \quad (1.9)$$

となる。図 1.9 にジョセフソントンネル接合の電流電圧特性を示す。ジョセフソン直流電流は、一定の臨界値 I_c までは電気抵抗がゼロであるが、より大きな電流になると有限電圧状態へジャンプし、図 1.9 のようなヒステリシスを描く。これは、消費電力の小さなスイッチング素子がつくれる可能性を示しており、電子デバイスの分野では、超高速スイッチとしての応用が期待されている。

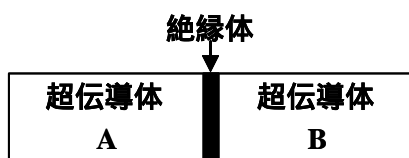


図1.8 ジョセフソン接合。

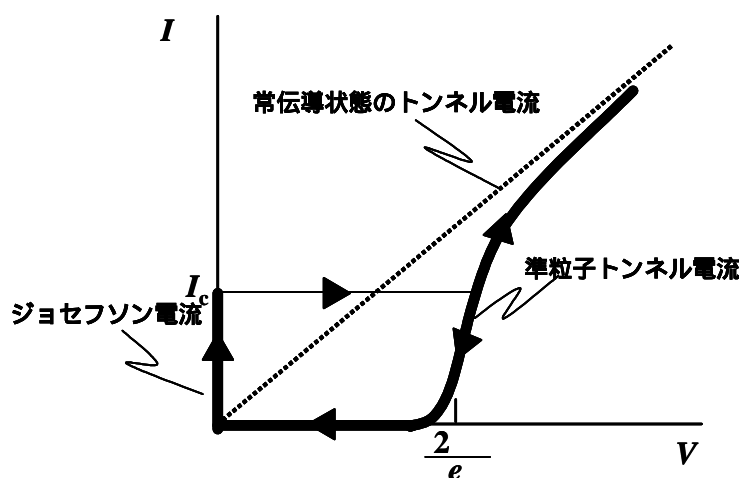


図1.9 ジョセフソン接合の電流電圧特性。

1.3 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の結晶構造及び超伝導特性

環境負担の低減と資源の有効利用のために“超伝導技術”の開発・導入が期待されている。その中でもエネルギーを貯蔵することが可能な超伝導電力貯蔵装置(SMES; Superconducting Magnet Energy Storage)や先進医療機器である磁気共鳴画像診断(MRI; Magnetic Resonance Imaging)装置など高磁場下で使用する超伝導マグネットが特に必要とされている。磁場下での応用に関して非常に大きなポテンシャルを持つと期待されている第二種超伝導体の中でも、銅酸化物系超伝導体である REBa₂Cu₃O_{7-δ}(REBCO; RE = Rare Earth: 希土類)超伝導体は、安価な液体窒素下(77 K)でも超伝導特性が高いため、特に期待されている。

銅酸化物系超伝導体は、絶縁層(ブロック層)と超伝導層が積層した構造をしている。図 1.10 に銅酸化物系超伝導体に使われる元素と積層の概念図[17]を示す。一部の例外を除いて銅酸化物系超伝導体の化学式は、M_mA₂B_{n-1}Cu_nO_y(m=0,1,2; n=1, 2, 3,...)と表すことが出来、周期律表からブロック層に使われる元素 M または M' の種類が多いことが分かる。各物質の結晶構造やこれに由来する超伝導特性は M または M' の元素の選択によって変化する。本節ではこれら銅酸化物超伝導体の中でも、REBCO 超伝導体の

- (1) 酸素量 δ と結晶構造の関係
- (2) 酸素量 δ と T_c の関係
- (3) RE を他の希土類で置換した際の諸特性について述べる。

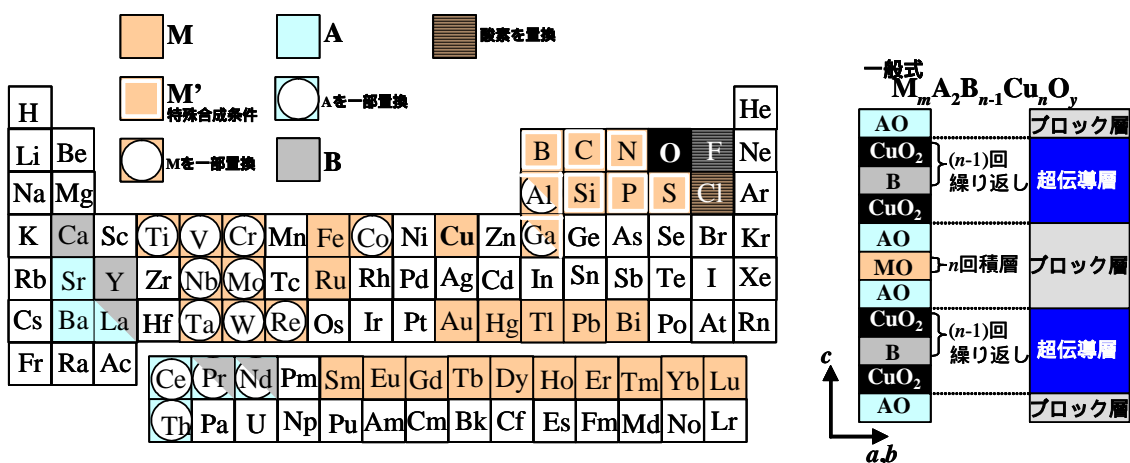


図1.10 銅酸化物超伝導体に使われる元素と積層の概念図[17]。

1.3.1 酸素量と結晶構造の関係

REBa₂Cu₃O_{7- δ} の結晶構造は、図 1.11 に示すように超伝導発現を担う Cu()O₂ 面の間に RE の原子層があり、このピラミッド型 Cu()O₂ 面の頂点酸素を含む 2 枚の BaO 面の間には Cu()O 面がある。この Cu()O 面は、酸素の出入りが起こり、 $\delta=0$ では図 1.11 (a)に示すように O が一方向に規則的に並び、Cu()O-chain と呼ばれる鎖型構造を示す。この状態では結晶系は斜方晶(orthorhombic)である。一方、 $\delta=1$ では、図 1.11 (b)に示すように Cu()O-chain における O が全て抜け正方晶 (tetragonal) となる。REBCO の結晶構造は、 δ の増加とともに次第に斜方晶より正方晶に近づき、構造転移を起こす。図 1.12 に REBCO の中でも最も盛んに研究されている YBCO 超伝導体における酸素量 δ と格子定数の関係を示す [18]。図中では、 c 軸長の $1/3$ の値をプロットしている。この図から δ が増加するにつれて a 軸長は長くなり、 b 軸長は短くなっていくことが分かる。また、 c 軸長は $\delta=0$ に近づくにつれ、Cu()O-chain に酸素が入り、その上下にある BaO 面が引き合うため短くなる。この酸素量に対する格子定数の変化は、他の REBCO 超伝導体においても同様な傾向を示す。

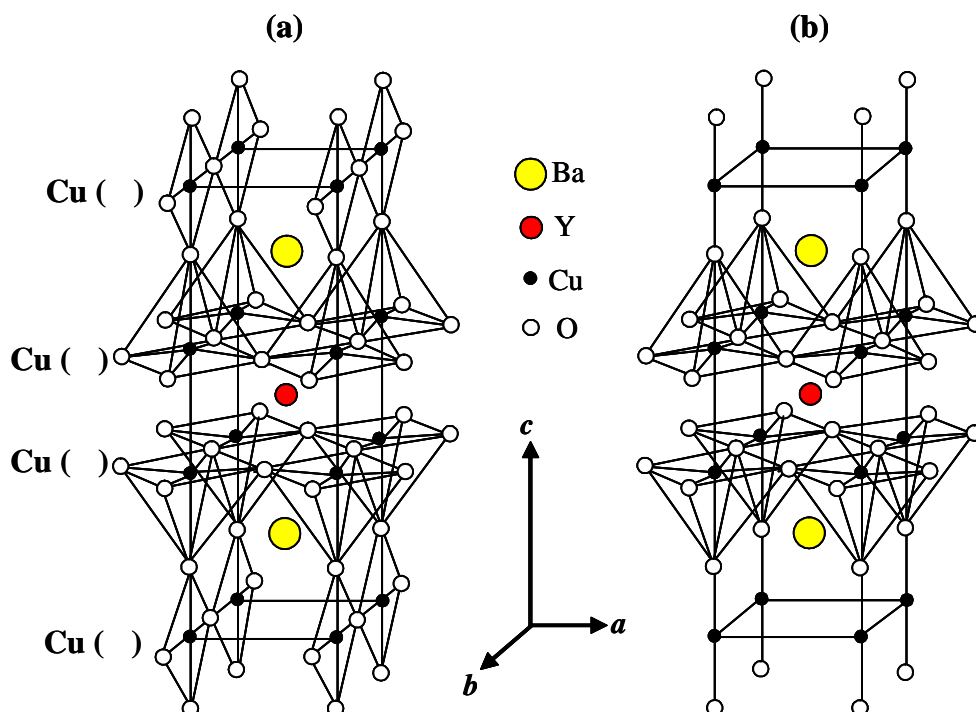


図1.11 YBa₂Cu₃O_{7- δ} の結晶構造。(a) $\delta=0$ 、(b) $\delta=1$ 。

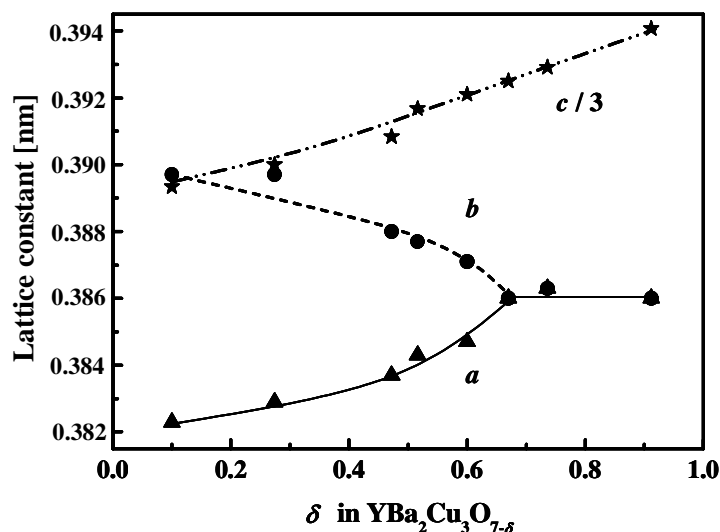


図1.12 YBCOバルク体における酸素量 δ と軸長の関係[18]。

1.3.2 酸素量と臨界温度の関係

一般的に、REBCO を含む銅酸化物超伝導体は、キャリア濃度に依存して T_c が変化する。図 1.13 に REBCO 超伝導体のキャリア濃度に対する電子状態図[19]を示す。図よりある最適なキャリア濃度で最も高い T_c を示すことが分かる。この最高の T_c になるときを最適ドーピング状態、それより不足、または過剰な場合にはそれぞれアンダードーピング状態、オーバードーピング状態と呼ばれる。

図 1.14 に YBCO の酸素量 δ に対する T_c 及び T_N の関係を示す[19]。ここで、 T_N は $\text{Cu}(\)\text{O}_2$ 面での Cu スピンの反強磁性長距離秩序が生じる温度を示す。 δ が 0 に近づくにつれ、 T_N が減少して反強磁性相が消滅し、 T_c が上昇し始める。また、図に示すように 60 K 付近と 90 K 付近に平らな領域(プラトー)が存在し、これは $\text{Cu}(\)\text{O}$ での酸素の入り方により決まる。 $\delta \approx 0$ の 90 K 相の構造(ortho- β 相)は図 1.11 (a)に示した $\text{Cu}(\)\text{O-chain}$ 構造であり、60 K 相の構造(ortho- α 相)は $\text{Cu}(\)\text{O-chain}$ が一本おきに配列した状態($\text{Cu}(\)\text{O-chain}$ と Cu の繰り返し)に相当する。この δ に対する T_c の変化は他の REBCO 超伝導体においても同様の傾向を示す。

これまで、酸素を最適量入れることにより T_c が高くなることを述べた。一般的に、REBCO の結晶中における平衡酸素量は熱処理時における雰囲気(酸素分圧 P_{O_2})及び、温度によって決まる。一例として、YBCO における温度、酸素分圧に対する平衡酸素量の関係を図 1.15 に示す[20]。例えば、温度を 600°C 一定として酸素分圧を $1 \sim 10^4$ atm まで変化させると、 δ の値はほぼ $0.2 \sim 0.8$ まで変化する。すなわち、一定温度で酸素分圧を減少させると δ が増加し、また、一定酸素分圧で温度を上げて δ が増加する。高温、低酸素圧雰囲気下ほど平衡酸素量が少ないことがわかる。また、REBCO の RE の違いにより平衡に達する温度は異なる。

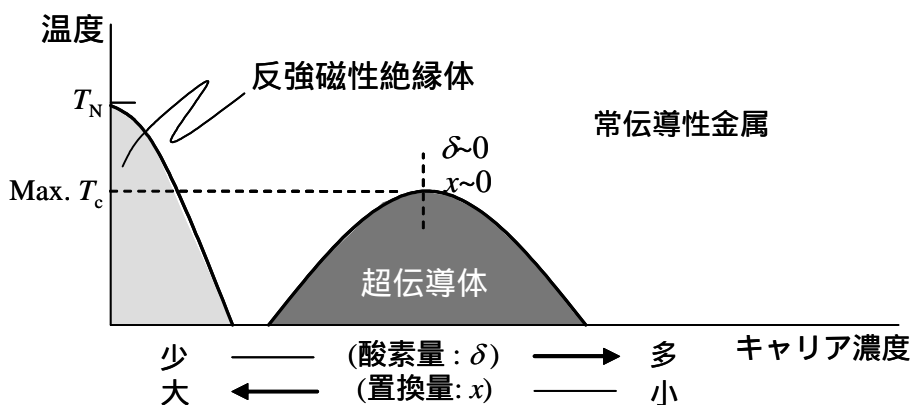


図1.13 REBCO超伝導体におけるキャリア濃度と電子状態図[19]。

酸素量 δ と置換量 x によって T_c が左右される。また、キャリアの少ない状態では反磁性体となる。ここで、 T_N は CuO_2 面でのCuスピンの反磁性長距離秩序が生じる温度を示す。

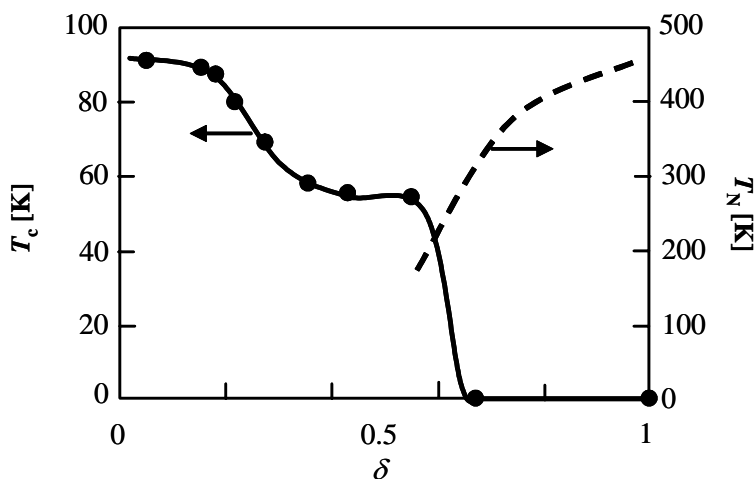


図1.14 YBCOの酸素量 δ に対する T_c 及び T_N の関係。

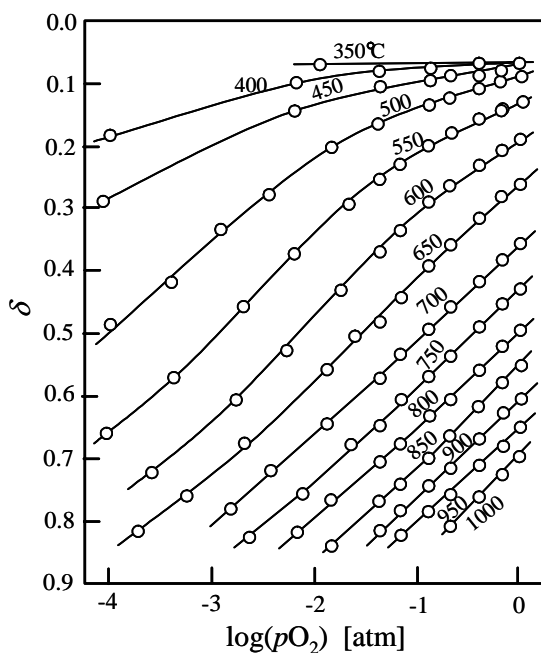


図1.15 YBCOの δ T の関係[20]。

本研究では、パルスレーザー蒸着(PLD; Pulsed laser deposition)法を用いて真空、高温の条件で薄膜作製を行うため、真空中、高温での格子定数の変化を把握することは非常に重要である。図 1.16 に 0.21、1 atm における YBCO の格子定数の変化を示す。図から分かるように 0.21、1 atm とともに低温では斜方晶を示すが温度上昇とともに酸素欠損を起こしながら a 、 b 軸長の値が近づき、600~650°C で正方晶に転移する。その温度は低酸素分圧になるほど低くなる。このとき、 $\delta=0.5$ を示し、正方晶には b 軸方向のみに酸素が入っているのではなく、 a 軸方向にも同量だけ入った状態となる。実際 J. D. Jorgensen らは Cu()O 面の酸素の占有率の温度変化を調べ、相転移温度では a 軸方向、 b 軸方向ともに酸素が同等に入り、その並びがランダムであることを報告している [21]。

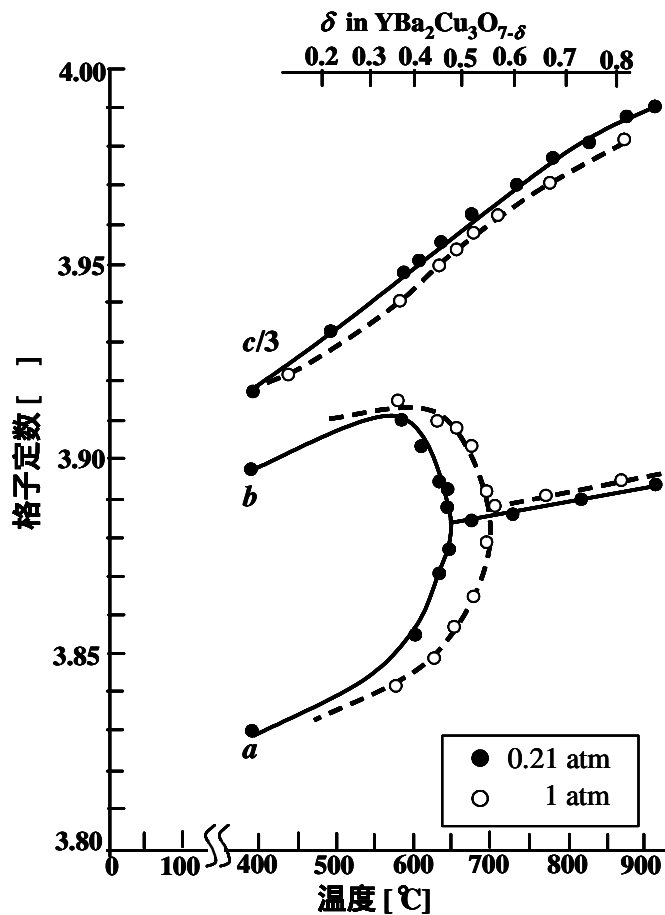


図1.16 YBCOの格子定数の温度変化[21]。

1.3.3 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導体のREを他の希土類で置換した際の諸特性

REBCOのRE³⁺サイトは、Y以外にもNd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luで置換することができ、超伝導特性を示す。一方、Ce、Pr、Tbでは超伝導を示さない。これはこれらの元素が+3価ではなく、+4価であるためとされている。図1.17にRE³⁺の異なるREBCO超伝導体の格子定数[22, 23]、包晶温度[22]、 T_c [24-27]を示す。イオン半径は配位数によって変化するが、ここで引用した数値は8配位の際の値である。図1.16(a)、(b)よりRE³⁺のイオン半径が大きくなるに従い、 a 、 b 、 c 軸長が長くなることから分かる。また、図1.17(c)、(d)よりRE³⁺のイオン半径が大きくなるに従いREBCOの包晶温度は高くなり、 T_c が高くなる傾向がある。格子定数の温度変化もRE³⁺の違いによって、斜方晶から正方晶に移る温度が図1.18に示すように異なることが分かる。RE³⁺のイオン半径が大きくなるに従い相転移温度が低下することが分かる[21, 27, 28]。この熱処理における酸素量の変化は、第3章で述べる最適酸素アニール条件に大きく影響する。

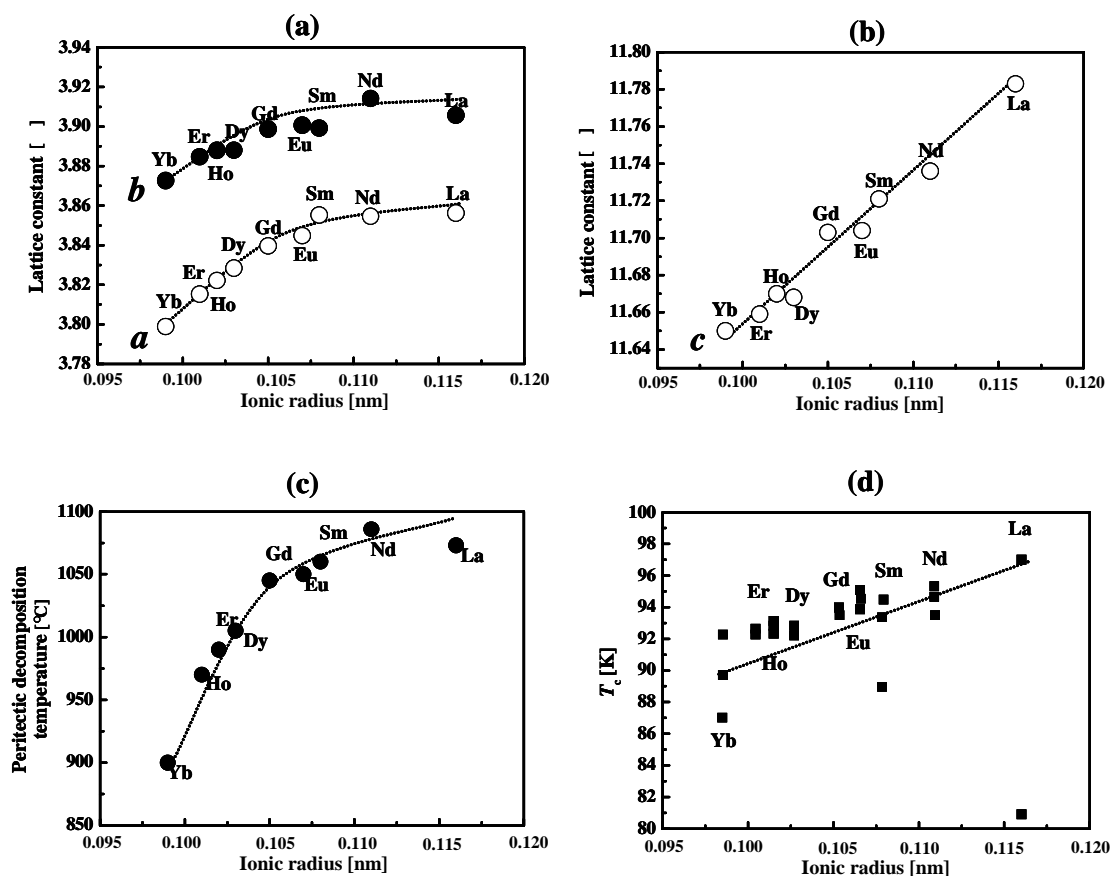


図1.17 REの異なるREBCO超伝導体の(a) (b)格子定数[22, 23]、(c) 包晶温度[22]、(d) T_c [24-27]。

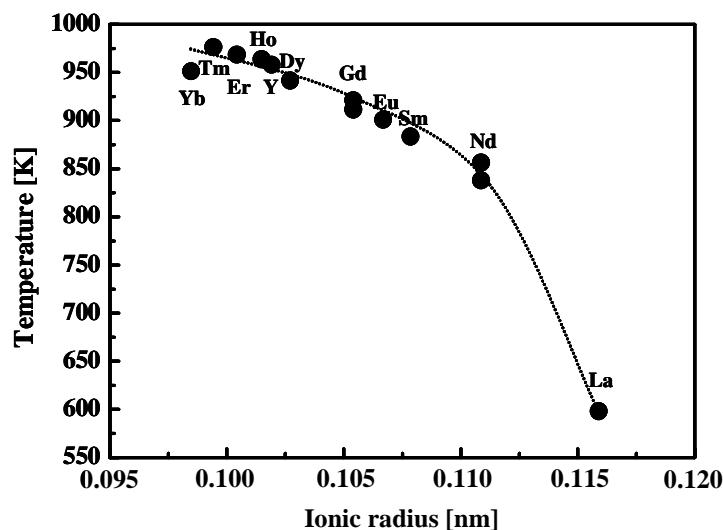


図1.18 REの異なるREBCO超伝導体の酸素中における正方晶-斜方晶転移温度[21,27,28]。

$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SmBCO)を含め、REBCOの中でも RE^{3+} のイオン半径がGd(0.105 nm)より大きく、 Ba^{2+} のイオン半径(0.143 nm)と近いREBCOは、 RE^{3+} が Ba^{2+} サイトへ置換し、 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ で表される置換型固溶体を形成し、LREBCO(LRE = Light Rare Earth)とも呼ばれる。図1.19は1 atm、950°Cでの $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ 系擬三元系状態図[29-35]を示しているが、LREBCOは固溶体(図中では123SSと表記してある)を形成し、 RE^{3+} のイオン半径が大きいほど図1.19の灰色領域のように広い固溶体の組成幅を持っていることが分かる。図1.20にREBCO超伝導体の固溶限界と RE^{3+} のイオン半径依存性を示す[36]。図より RE^{3+} のイオン半径が大きくなり、固溶限界が大きくなることが分かる。このRE/Ba置換は、LREBCOに様々な物性の変化をもたらす。その代表的な例として、RE/Ba置換量 x の違いによる格子定数、 T_c の変化が挙げられる。ここで本研究に用いているSmBCO超伝導体のSm/Ba置換量 x に対する格子定数の変化及び T_c の変化を図1.21(a)及び(b)に示す[37]。図1.21(a)より x が増加するにつれて a 軸長が長く、 b 軸長が短くなる。 $x \cong 0.3$ では a 軸長と b 軸長が等しくなり、構造転移が起こる。この時、図1.21(b)から分かるように x が増加するにつれて T_c が減少し、正方晶である $x > 0.3$ で常伝導になることが分かる。これはRE/Ba置換が起こることにより、 CuO_2 面のホール濃度が減少するためである。また、RE/Ba置換を生じるLREBCOは、図1.21からも分かるようにある x 以上で常伝導体に転移する。このようなRE/Ba置換領域は、1.4.2項で述べる磁束ピンニング点となり磁場下における超伝導特性向上に寄与することが知られている[38-40]。

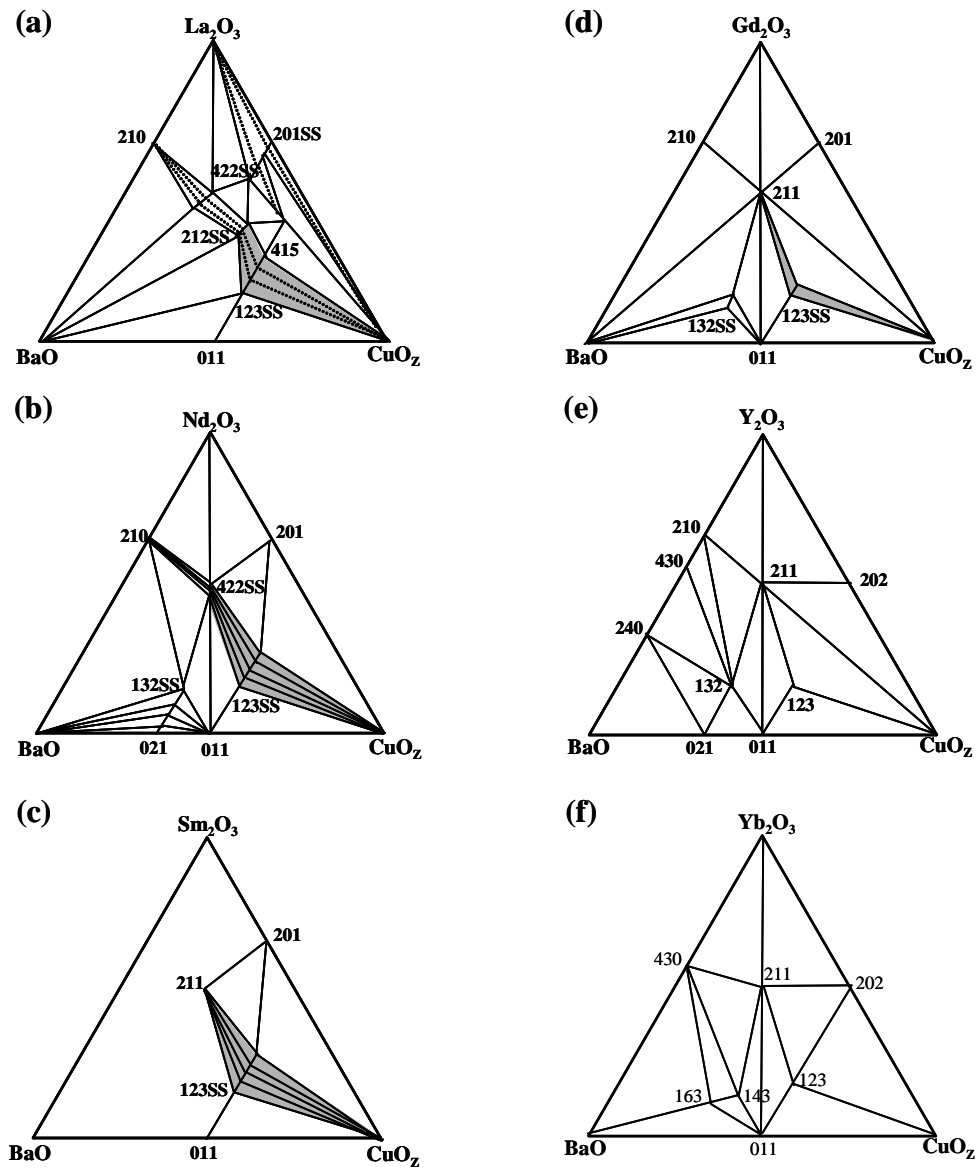


図1.19 1 atm、950°Cでの RE_2O_3 -BaO- CuO_z 系擬三元系状態図[29-35]。
 (a) La、(b) Nd、(c) Sm、(d) Gd、(e) Y and (f) Yb。

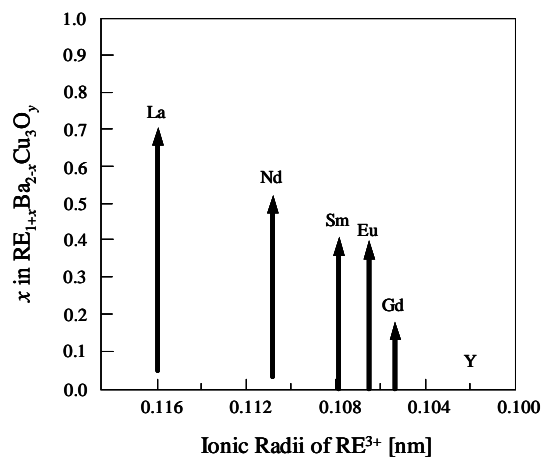


図1.20 REBCO超伝導体の固溶限界の RE^{3+} イオン半径依存性[36]。

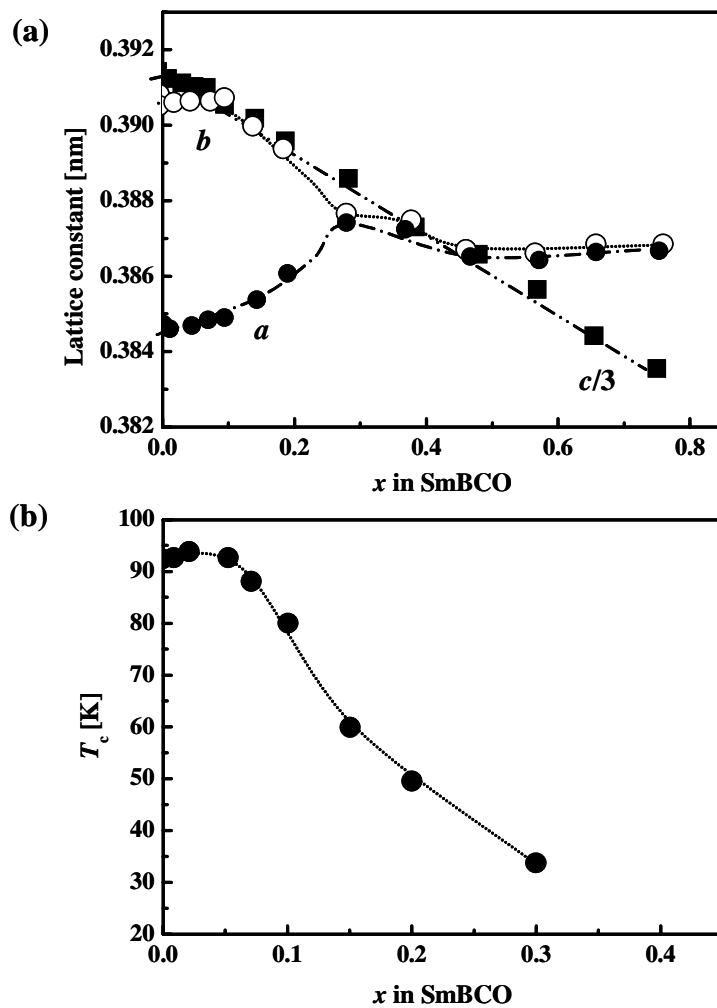


図1.21 SmBCO超伝導体のSm/Ba置換量 x に対する(a)格子定数、(b) T_c の変化[37]。

1.4 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導体の磁気的特性

REBCO 超伝導体は、1.2.3 項で述べた第 2 種超伝導体に分類される。第 2 種超伝導体は、混合状態が存在し、この状態における磁束線の振る舞いを理解することは重要である。本節では

- (1) 磁束ピンニング
- (2) REBCO 超伝導体の磁気相図
- (3) 磁束線格子と磁束線の弾性的性質と相関距離について述べる。

1.4.1 磁束ピンニング

第2種超伝導体の混合状態において磁場は量子化された磁束量子として超伝導体内に侵入し、この磁束量子の周りにはコヒーレンス長(ξ)の半径を持って渦糸(vortex)と呼ばれる超伝導電流の渦が誘起される。ここで、この半径 ξ の内部は

常伝導状態である(図1.22(b))。また、超伝導体内には磁場侵入長(λ)に渡って磁場が侵入している(図1.22(c))。代表的な第2種超伝導体の ξ, λ の値は表1.2に示した。

混合状態における超伝導体に電流 J を流すと、磁束量子には

$$f_L = J \times B \quad (1.10)$$

のローレンツ力が働き、それに伴って

$$E = v \times B \quad (1.11)$$

の電場が発生し、電気抵抗を生じる。ここで v は磁束量子の運動速度である。この磁束線が運動する現象は磁束フロー(flux flow)と呼ばれている。これより抵抗率 $\rho \neq 0$ となり超伝導状態が壊れる。

このローレンツ力に対して、磁束線の運動に対して何らかの方法で止めることが出来れば、 $\rho=0$ の超伝導状態を保つことが出来る。このような磁束線の運動を止める作用のことを磁束ピンニング(flux pinning)という。磁束ピンニング点は、超伝導内に存在する転位や析出物、RE/Ba 置換による磁場誘起型ピンニング点(field-induced pinning center)、結晶粒界などが考えられる(詳細は 1.5 節で述べる)。図 1.23 に示すように、磁束ピンニング点がある場合には、ある臨界電流密度(J_c ; critical current density)まで磁束をピンニングし、 $\rho=0$ の超伝導状態を保っていることが分かる。 J_c を超えると磁束ピンニング点から磁束線がはずれ、運動をはじめ図 1.23 の実線のように $\rho \neq 0$ となり超伝導状態が壊れる。このときの巨視的ピンニング力(F_p ; macroscopic pinning force)は

$$F_p = J_c \times B \quad (1.12)$$

で定義される。

ここで述べた J_c や 1.4.2 項で述べる不可逆磁場(B_{irr} ; irreversibility line)は応用上重要な因子であるが、超伝導固有の値ではなく、超伝導体内の磁束ピンニング点の密度や大きさによって向上させることが可能である。

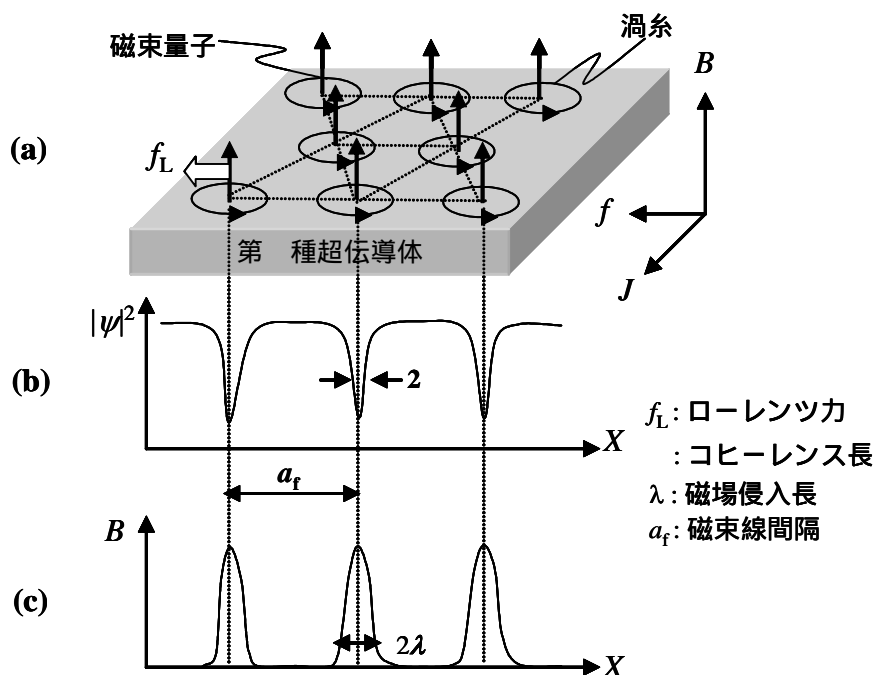


図1.22 混合状態における第 2 種超伝導体。(a) 磁束線格子の模式図、(b)超伝導電子密度 $|\psi|^2$ の変化、(c)磁束密度 B の変化。

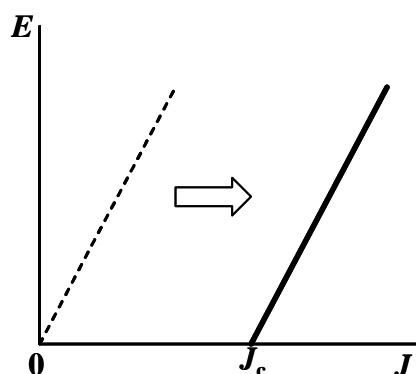


図1.23 磁束ピンニング点が存在する場合の E - J 特性。

(a) (b)

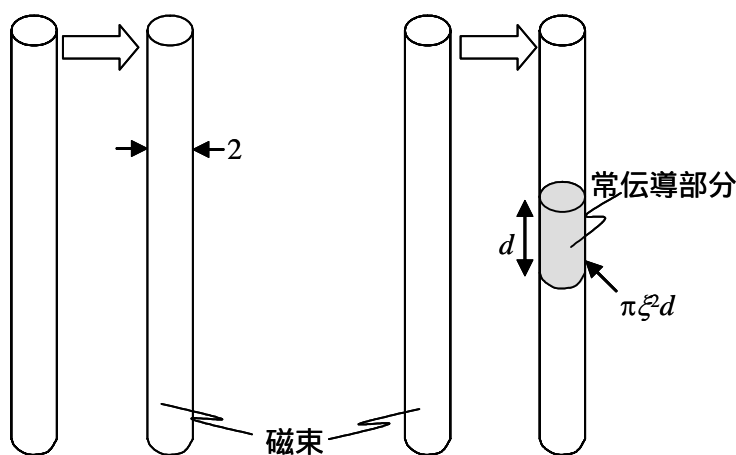


図1.24 常伝導部分による磁束量子のピン止め機構。

(a)均質な超伝導体内部では磁束線が動いてもエネルギー変化がないため磁束線は自由に動く。(b)磁束線が常伝導部分に位置することで、常伝導部分の体積に相当する凝集エネルギー分だけ超伝導全体の自由エネルギーが低くなり、磁束線はピンニングされる。

図 1.24 に示すように超伝導体が一様な場合と、常伝導部分を含んでいる場合についてエネルギーの損得について考える。図 1.24(a)のように超伝導体が一様な場合には、磁束線がどの位置にあるとエネルギーの変化はない。よって、磁束線同士の反発力だけが働くので、磁束線は互いに等間隔に分布し、規則正しい三角格子を組む(図 1.22(a))。この状態で電流を流すと磁束はいつせいに動きだす。磁束線が超伝導体内に侵入するのは、磁場を完全に排除するのに必要なエネルギーを緩和するためであるが、磁束線が侵入した領域は超伝導状態が壊れているので、次式で表される凝縮エネルギーの分だけ損をすることになる。

$$A_{\text{normal}} - A_{\text{super}} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (1.13)$$

ここで A_{super} 、 A_{normal} は超伝導と常伝導の単位体積あたりの Helmholtz 自由エネルギー、 μ_0 は真空透磁率である。

一方、図1.24(b)のように、もともと超伝導体内に常伝導部分が存在する場合、磁束線が超伝導を壊す必要がない。もし、常伝導に位置していた磁束線が移動しようとする、磁束線と常伝導体が交差していた体積分だけ新たに超伝導を壊す必要が生じ、余分なエネルギーが必要となるため、常伝導に位置したほうが安定である。このときのピンニングによって得られるエネルギーの利得は常伝導部分の体積を $\pi \xi^2 d$ として

$$U_p = \pi \xi^2 d \left(\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \right) \quad (1.14)$$

で与えられる。この磁束線を常伝導部分から外すためには、 ξ だけ動かす必要があるため、要する力 f_p は

$$f_p = \frac{dU_p}{dx} = \frac{U_p}{\xi} = \pi \xi d \left(\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \right) \quad (1.15)$$

で与えられ、要素的ピンニング力(f_p ; elementary pinning force)と呼ばれる。この要素的ピンニング力がすべて有効に働くとすると、磁束ピンニング点の密度が N_p ならば巨視的ピンニング力 F_p は

$$F_p = N_p f_p \quad (1.16)$$

となる。しかし、実際は磁束線は格子を組んでおり、1.4.3 項で述べる格子の弾性のため F_p を正確に求めるのは難しいと考えられる。

1.4.2 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導体の磁気相図

図1.25に第2種超伝導体の磁気相図を示す。すべての系に共通した相境界としては、下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} が存在する(1.2.3項)。実際の応用では、 J_c の限界である不可逆磁場 B_{irr} が重要となる。この磁場は、ある温度において磁束ピンニング効果が効かなくなる $J_c=0$ の可逆領域と $J_c \neq 0$ の不可逆領域との境界である。SMESやMRIなどの応用にREBCO超伝導体を用いるためには、磁束を有効的にピンニングし、不可逆領域を拡大し、 B_{irr} 曲線を H_{c2} まで向上させる必要がある。実際、REBCO超伝導体に磁束ピンニング点を導入することで、 B_{irr} が向上することが確認されている[41-46]。

REBCO超伝導体においては、熱エネルギーの影響が大きいこと、層状構造でCuO₂面間の相関が弱いことなどのため、磁束線格子の規則性が崩れ、混合状態において低温超伝導体とは異なった数多くの相変化が生じる。なお、この B_{irr} 曲線の起源として磁束クリープ[47]や磁束グラス-液体転移[48,49]などの機構が提案されているが両者の見方の是非については明確な結論が出ていない。以下に両者について述べる。

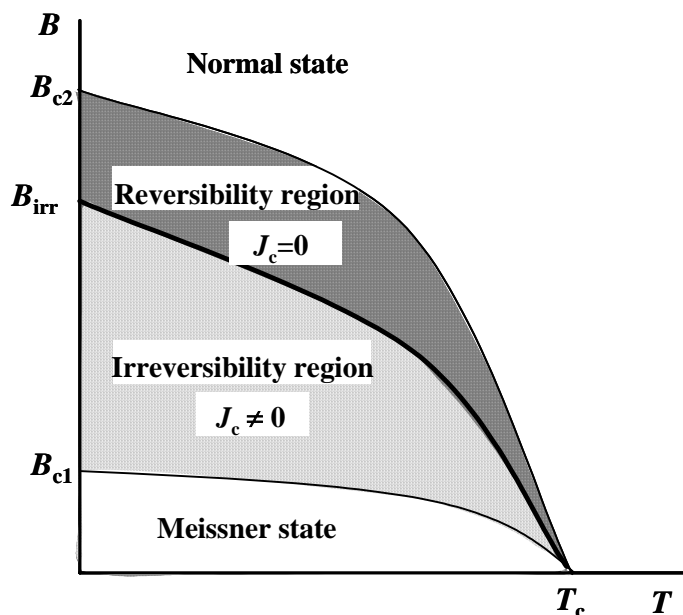


図1.25 REBCO超伝導体における磁気相図。

A. 磁束クリープ

超伝導電流は、外部磁場、温度が一定であれば時間的に変化しないとされてきた。しかし、実際、超伝導試料の直流磁化を長期にわたり観測してみると、わずかであるが図 1.26 のように時間とともに減衰する。すなわち、遮蔽電流密度は完全に一定ではなく、磁束ピンニングに基づく超伝導電流が真の永久電流でないことを示している。これは、磁束線が磁束ピンニング点に捕まった状態は、自由エネルギーの局所的な極小に対応した準安定状態でしかなく、真の平衡状態ではないことによる。そのため、遮蔽電流の緩和は図 1.26 に示すように時間変化が対数的になる。遮蔽電流の減衰は、磁束密度の勾配が減少することに対応しており、磁束線の運動を伴う。こうした運動を磁束クリープ(flux creep)という。減衰する遮蔽電流密度は

$$J = J_{c0} \left[1 - \frac{k_B T}{U_c} \ln\left(\frac{t}{t_0} + 1\right) \right] \quad (1.17)$$

と表すことができる。ここで J_{c0} は与えられた温度 T で仮想的に磁束クリープがないとしたときの理想的な臨界電流密度、 k_B は Boltzmann 定数、 U_c は運動する磁束バンドル(1.4.3 項で述べる)が感じるピンニングポテンシャルの深さ、 t_0 は初期時間である。上式からも分かるように磁束クリープは磁束ピンニングに大きく関係している。磁束クリープの機構は次のように考えることができる。図 1.27 に示すように、一次元モデルで考えると磁束バンドルがエネルギー U_c でピンニングされているとすると、磁束バンドルは温度による熱エネルギーのために

$$v_{\pm} = v_0 \exp\left(-\frac{U_c \mp W}{k_B T}\right) \quad (1.18)$$

の確率でポテンシャルから飛び越えてしまう。ここで v_+ 、 v_- は左右へのホッピング確率で、 v_0 は磁束バンドルの振動に関係した振動数である。電流が流れていない場合は、 $v_+ = v_-$ であるので、正味の磁束バンドルの運動は生じない。しかし、混合状態で電流が流れると、ローレンツ力により全体のポテンシャルが傾斜す

るので、磁束バンドルは傾斜の方向に向かってホッピングする確率が高くなる。こうして正味の磁束バンドルの運動は

$$v_+ - v_- = 2v_0 \exp\left(-\frac{U_c}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (1.19)$$

となる。ここで W は磁束バンドルがホッピングすることによって行う仕事であり、エネルギーの傾斜に対応して

$$W = JB V_c r \quad (1.20)$$

と書ける。 JB はローレンツ力、 V_c はバンドルの体積、 r はホッピングの距離である。

磁束バンドルがローレンツ力によって運動すると電界 E が発生する。この時、 E は

$$E = 2v_0 B r \exp\left(-\frac{U_c}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{JB V_c r}{k_B T}\right) \quad (1.21)$$

となる (Anderson-kim の磁束クリープ理論 [50])。ここで J が小さく $JB V_c < k_B T$ の場合、 \sinh を 1 次元までテーラー展開するとオームの法則となる。この時 ρ は

$$\rho = \frac{E}{J} = \left(\frac{2v_0 B^2 V_c r^2}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{U_c}{k_B T}\right) = \rho_0 \exp\left(-\frac{U_c}{k_B T}\right) \quad (1.22)$$

となり、 J に依存しない熱励起型の抵抗となって現れる。一方、 J が大きくなると、

$$2 \operatorname{shih}\left(\frac{JB V_c r}{k_B T}\right) \cong \exp\left(\frac{JB V_c r}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

と近似できるため、(1.21) 式の E は

$$E = v_0 B r \exp\left(-\frac{U_c - JB V_c r}{k_B T}\right) \quad (1.24)$$

となり、図 1.28 に示すような非線形な E - J 特性が得られる。さらに J が大きくなって $W = JB V_c r = U_c$ に達すると、図 1.27(c) のように磁束バンドルは磁束ピンニング点を外れ磁束フロー状態に達する。

T_c の低い従来の NbTi などの金属系超伝導体では、環境温度も低いため、磁束クリープによる電気抵抗は観測できないほど小さく、実用上問題は生じていなかった。しかし、酸化物系超伝導体である REBCO 超伝導体などは T_c も高く、環境温度が高いため、磁束クリープの問題は実用上大きな問題となってくる。このため、REBCO 超伝導体の高温、高磁場での応用には 1.4.1 項で述べた磁束ピンニングが重要になってくる。

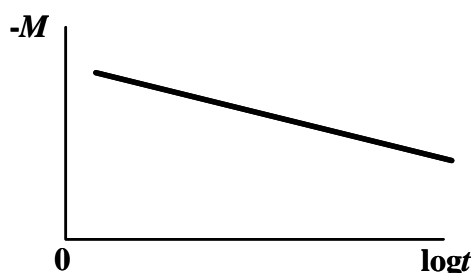


図1.26 磁束クリープによる磁化の緩和。

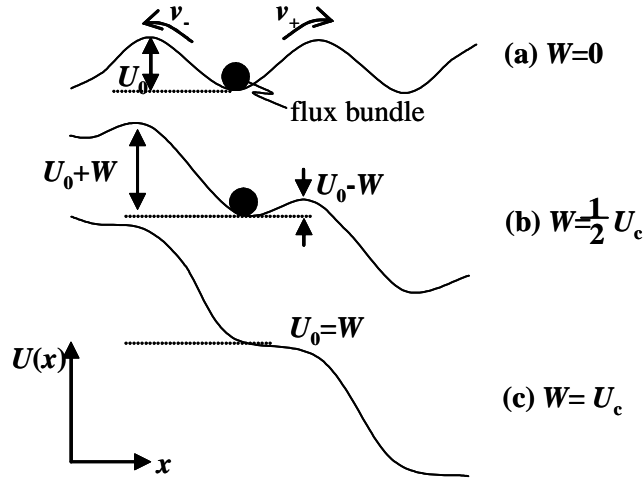


図1.27 ピンポテンシャルの空間変化。

(a) 全体のポテンシャルに傾斜がない場合。(b) 全体のポテンシャルがピンポテンシャルの1/2だけ傾いた場合。(c) ピンポテンシャルの大きさだけ傾いた場合。

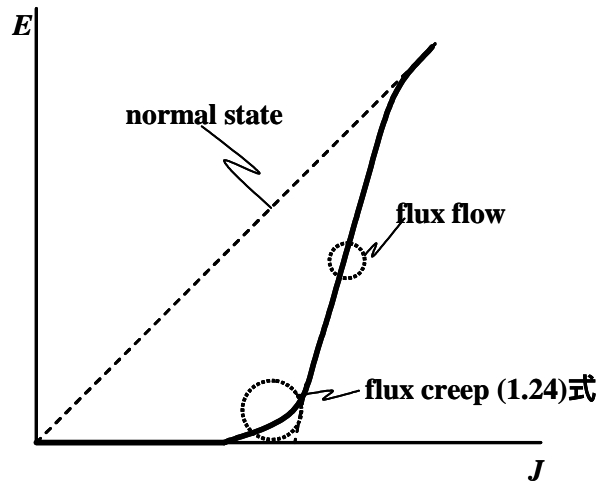


図1.28 非線形なE-J特性の一例。

B. 磁束ガラス理論と磁束ガラス-液体転移

前述したように B_{irr} 曲線の発現機構については、磁束クリープ理論と磁束系の相転移を起源とする磁束ガラス理論がある。後者の存在を示唆する実験的根拠は、図 1.29 に示す Koch らによって測定された各温度における輸送特性にある [51,52]。図 1.29(a)に示すように破線(T_g ; 相転移温度)を境に、 E - J 特性の対数プロットにおいて高温側では下に凸、低温側では上に凸の曲線を示す。このように T_g を境に輸送特性が異なることは磁束ガラス理論[48,49]の実験的根拠としてみなされた。この理論によると $B_{\text{irr}}(T)$ 曲線は $T_g(B)$ と一致するはずであり、 B_{irr} 曲線の起源は、磁束系のガラス相から液体相への相転移である。また、磁束系の相転移は 2 次相転移であると仮定して展開しており、ガラス相での磁束線間の相関距離 ξ_g 、相関時間 τ_g はそれぞれ

$$\xi_g \propto |T - T_g|^{-\nu} \quad (1.25)$$

$$\tau_g \propto \xi_g^z \quad (1.26)$$

とスケールされ、転移温度 T_g において発散する。ここで ν, z は臨界指数である。導出される輸送特性は $T=T_g$ においては

$$E \propto J^{(z+1)/(d-1)} \quad (1.27)$$

のようにべき乗則に従う。ここで d は磁束系の次元である。 $T < T_g$ のグラス相における輸送特性は

$$E \propto \exp \left[- \left(\frac{J_0}{J} \right)^s \right] \quad (1.28)$$

で表される。図 1.29(a)に示すように、 $T < T_g$ での輸送特性は、 $J \rightarrow 0$ で電圧が急激な降下を示して電気抵抗がゼロに向かっている。磁束クリープ理論では、有限の温度では必ずクリープするため、電気抵抗は

$$\rho \equiv \lim_{J \rightarrow 0} E/J \neq 0 \quad (1.29)$$

であり、有限の値を持つ。そのため、磁束クリープ理論では $T < T_g$ における輸送特性を記述できないとして、磁束系の相転移を起源とする磁束グラス理論による考えが広まった。図 1.29(b)は図 1.29(a)をスケーリングパラメータによりスケーリングした結果であり、異なる温度での輸送特性が T_g の上下でそれぞれ 2 つの曲線にスケールされている。上の曲線は、磁束グラス ($T < T_g$) 領域であるため、磁束ピンニングによりある電流値までは抵抗が生じないことを意味し、下の曲線は磁束液体 ($T > T_g$) 領域であるため、微小電流でも有限の電圧が生じ、磁束ピンニングが有効でないことを意味している。

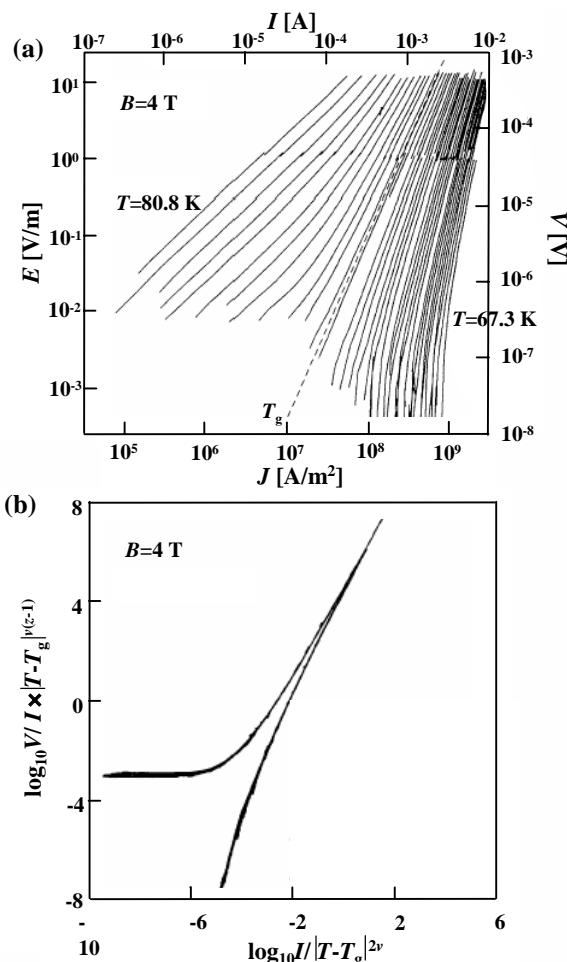


図1.29 (a) YBCO薄膜のE-J特性($B//c, B=4$ T)[51]。 (b) グラス-液体転移モデルによるスケーリング結果($B//c, B=4$ T)[52]。

1.4.3 磁束線格子と磁束線の弾性的性質と相関距離

混合状態において超伝導体内部に侵入した磁束線は、互いに反発しあい、図 1.22(a)のように三角格子を組む。この磁束線格子も通常の結晶格子と同じように磁束線同士が互いに相関しあうが、その格子の弾性を表すのに、結晶格子の弾性定数(stiffness coefficient)と同様のものが利用される。

磁束線格子の変位を u とすると磁束線格子の歪は

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad (1.30)$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \quad (1.31)$$

のように書ける。このときテンソル: C_{ij} を用いて応力 σ は

$$\sigma_i = \sum_j C_{ij} \varepsilon_j \quad (1.32)$$

で与えられる。ここで添え字 i, j は直交座標で xx, yy, zz, yz, zx, xy に相当し、それぞれを数字の 1~6 と表記される。磁束格子は三角格子を組むので、弾性マトリックス C_{ij} は以下のように表される。

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.33)$$

ただし、磁束線格子の場合、通常の 3 次元格子と異なり磁束線は繋がっているため、磁束線に沿った方向での弾性定数はゼロとなる。よって、(1.33)式で添え字に 3(zz に対応)のついた弾性定数はすべてゼロとなる。また、磁束線に沿った方向の変位はなく、変位は常に磁束線に対して垂直な方向で定義される。よって

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (1.34)$$

となる。独立した弾性定数としては C_{11}, C_{44}, C_{66} の 3 つとなる。図 1.30 に C_{11}, C_{44}, C_{66} の 3 つの弾性定数の模式図を示す。 C_{11} は、磁束線格子の圧縮(compression)定数に対応し、 B^2/μ_0 で与えられる。 C_{44} は磁束線の曲げ(bending)に対する弾性定数、 C_{66} は磁束線のせん断、つまり、ずれ(shear)に対する弾性定数にそれぞれ対応する。

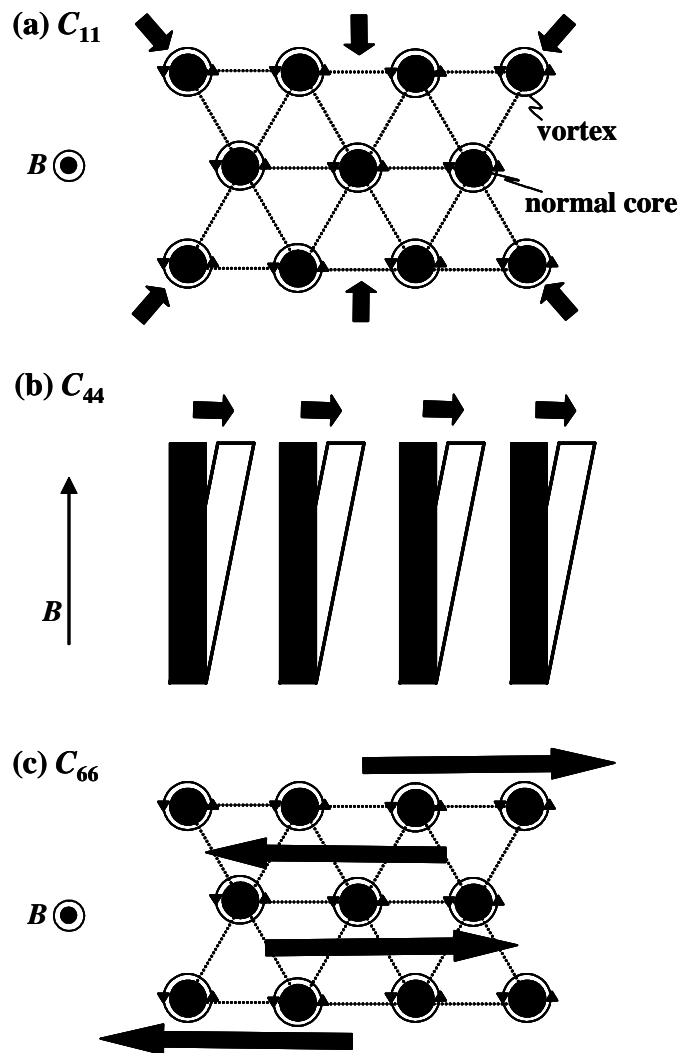


図1.30 磁束線格子において独立した(a) 圧縮、(b) 曲げ、(c)ずれの弾性係数

磁束線格子が磁束ピンニング点と相互作用している場合、磁束線は単体で独立に振舞うのではなく、群れをなした磁束バンドル(flux bundle)として振舞うことが知られている。この磁束バンドルでは、その集団(cluster)内で、ある短距離の並進秩序が維持されていると考えられる。この磁束バンドルに何らかの駆動力が加わると図 1.31(a)に示すように点線で囲まれた円内の磁束線の集団は磁氣的相互作用により、ほぼ同じ駆動力方向へ移動するが、円外の磁束線は相関が切れているため、独立に振舞うと考えられる。

このようにある一本の磁束線の変位において、磁束線の横方向の弾性相関距離は l_{66} で表され、せん断運動に関する相関距離と呼ばれ、次式で表される。

$$l_{66} = \left(\frac{C_{66}}{a_L} \right)^{0.5} \quad (1.35)$$

ここで C_{66} は磁束線格子に対するせん断に関する弾性係数、 a_L は Labusch パラメ

ータである。この l_{66} は図 1.30(a)に示す円の半径に対応し、磁束線は熱的揺動によりホッピングする場合には、ほぼ $(l_{66})^2$ の範囲内の磁束線を引き連れて移動する。

相関距離は、磁束線の縦方向にも存在する。ピンニングされた磁束線は自在に縦方向に曲げられず、湾曲することにより距離 a_f (磁束線格子距離。詳細は 1.5 節で述べる)程度で変位できる最小の磁束ピンニング点間距離が存在する。この磁束線の縦方向の相関距離は l_{44} で表される。

$$l_{44} = \left(\frac{C_{44}}{a_L} \right)^{0.5} \quad (1.36)$$

ここで C_{44} は磁束線格子に対する曲げに関する弾性係数である。 l_{44} の物理的意味は、図 1.31(b)に示すように、熱的揺動によってある長さ l_{44} の範囲だけが相関を持って変位し、それ以外の部分には影響を及ぼさない距離である。したがって、磁束線は縦に対しては l_{44} の長さ単位で独立に振舞っていると考えられる。

以上のことより磁束バンドルの体積は

$$V_c = l_{66}^2 l_{44} \quad (1.37)$$

で与えられる。ただし、磁束線間隔は a_f であり、これより l_{66} が短い場合、相関が切れて磁束バンドルとしてではなく、単独で振舞うようになる。また、磁場印加方向の薄膜の膜厚 d が l_{44} より薄い場合、その方向の相関距離は d となる。このように磁束バンドルの体積は、状況に応じて、

$$V_c = \begin{cases} (l_{66})^2 l_{44} & l_{66} \gg a_f, l_{44} > d \\ a_f^2 l_{44} & l_{66} < a_f, l_{44} > d \\ (l_{66})^2 d & l_{66} \gg a_f, l_{44} < d \\ a_f^2 d & l_{66} < a_f, l_{44} < d \end{cases} \quad (1.38)$$

と分けることが出来る。

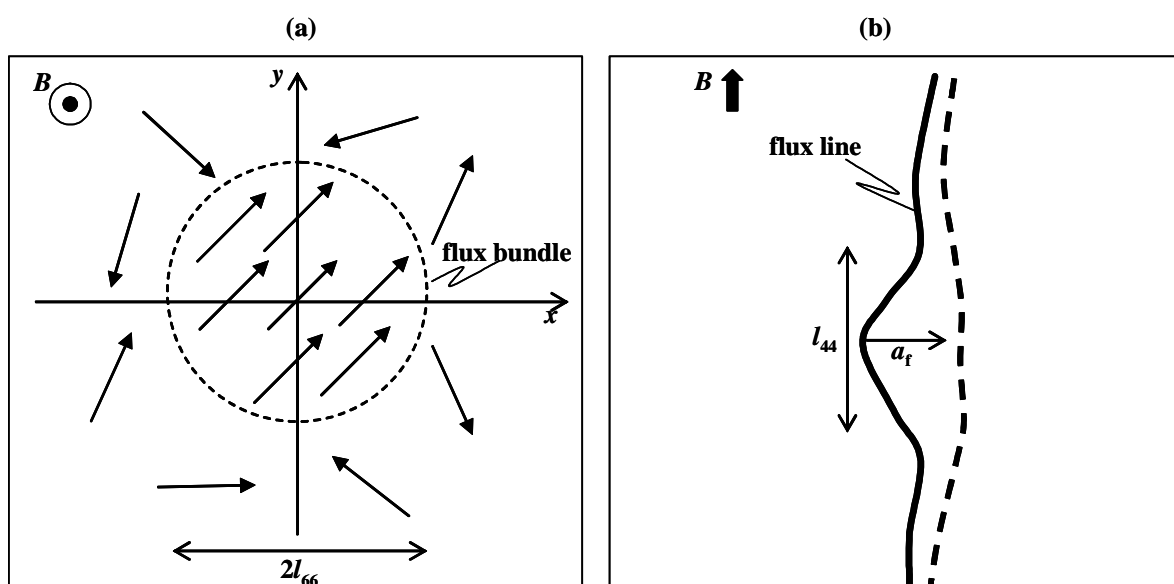


図1.31 磁束線の(a)横方向の相関距離 l_{66} 、(b)横方向の相関距離 l_{44} 。

1.5 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導体の線材応用

超伝導技術は、1.2 節で述べたよう類い稀な特徴から科学技術の大幅な加速進展のみならず、表 1.3 に示すようにエネルギー・電力分野、産業・輸送分野、診断・医療分野等の幅広い分野において従来技術では果たし得なかった機器の実現や従来機器の大幅な性能向上を可能にする革新的技術として期待されている。特に超伝導技術でしか実現できない MRI 装置、SMES が実用化され、核融合装置(nuclear fusion)などの装置が実用化に向けて研究が進められている。図 1.32、表 1.4 に MRI[53]、SMES[54]、国際熱核融合実験炉 (ITER: International Thermonuclear Experimental Reactor)[55]の外観図と超伝導線材の使用磁場を示す。MRI は、多くの医療機関において使用されており、SMES は 2003 年からシャープ株式会社亀山工場に設置してあり、実際の落雷時に瞬低用として有効に働くことが実証されている。また、ITER は日欧露米中韓の 6 カ国が共同で建設を計画している大規模な核融合装置であり、近年中にフランスのガラダッシュに建設することが決まっている。しかし、これらに用いられている材料は、NbTi、Nb₃Sn などの金属系超伝導体であり、高価な液体ヘリウム温度(4.2 K)下で使用されている。そこで安価な液体窒素温度(77 K)下でも超伝導状態を示す YBCO などの REBCO 超伝導体が注目され、日米欧韓での技術開発競争が行われている。

表 1.3 酸化物超伝導線材を用いた技術。

分野	技術大分類	技術中分類	社会貢献内容
エネルギー・ 電力分野	エネルギー貯蔵	SMES	電力品質維持・向上
	送変配電	電力ケーブル	CO ₂ 低減・省エネルギー
		電力用変圧器	CO ₂ 低減・省エネルギー
	発電	発電機	CO ₂ 低減・省エネルギー
		核融合用マグネット	非化石燃料エネルギー
産業・輸送分野	輸送用機器	船用・車載用モータ	小型化・軽量化・CO ₂ 低減
	磁場応用	磁気浮上式鉄道用 マグネット	小型化・軽量化・CO ₂ 低減
		変圧器	鉄道用変圧器
診断・医療分野	マグネット応用	MRI	高度診断・創薬
		NMR	高度診断・創薬

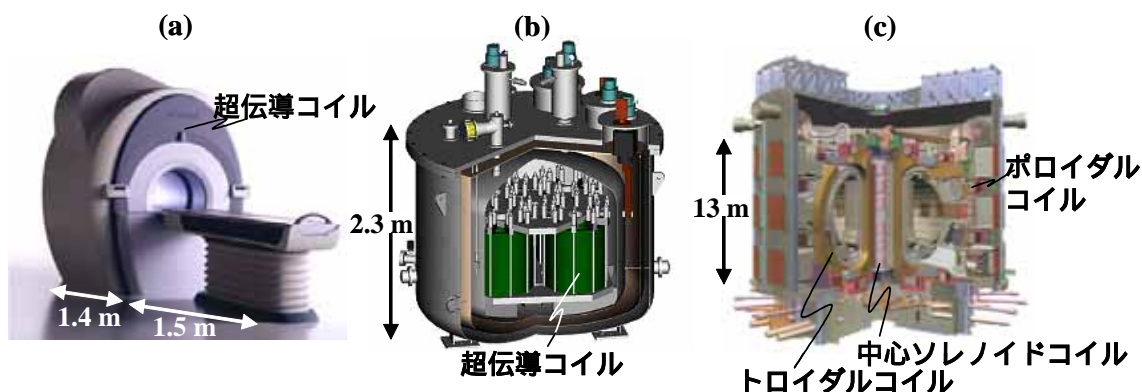


図1.32 (a) MRI[53]、(b) SMES[54]、(c) ITER[55]の外観図。

表 1.4 MRI、SMES、ITER における超伝導線材の仕様。

装置	材料	使用磁場 [T]	使用温度 [K]
MRI	NbTi	1.5 ~ 3	4.2 K
SMES	NbTi	5	4.2 K
ITER	Nb ₃ Sn (中心ソレノイドコイル)	13	4.2 K
	NbTi (ポロイダルコイル)	4 ~ 6	4.2 K
	Nb ₃ Sn (トロイダルコイル)	12	4.2 K

本節では、幅広い応用が期待されている REBCO 超伝導薄膜の

- (1) 線材応用に向けての問題点
 - (2) 磁束ピンニング点
 - (3) 線材構造
 - (4) 現状
- について述べる。

1.5.1 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導薄膜の線材応用に向けての問題点

REBCO 超伝導体を線材応用する場合には、ソレノイドコイルとして SMES や ITER などへ用いられる。装置の設計上、あらゆる磁場印加角度に対しても高い J_c や H_{c2} を示す材料が好ましい。しかし、REBCO 超伝導体には結晶構造に起因して超伝導特性に異方性があり、応用上問題である。

図 1.33 に YBCO 単結晶試料の磁場が ab 面方向に平行な場合と c 軸方向に平行な場合の B_{irr} 曲線[56]を示す。図より ab 面方向に磁場を印加した際の B_{irr} が c 軸方向に印加した場合に比べ高いことが分かる。これはコヒーレンス長の異方性と関連しており、磁場が ab 面方向に平行な場合の $H_{c2}(B//ab)$ と c 軸方向に平行な場合の $H_{c2}(B//c)$ はそれぞれ

$$H_{c2}(B//ab) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_{ab}\xi_c}, \quad H_{c2}(B//c) = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_{ab}^2} \quad (1.39)$$

と表される。ここで表 1.2 の ξ_{ab} 、 ξ_c を(1.39)式に代入すると

$$H_{c2}(B//ab) = 5.27H_{c2}(B//c) \quad (1.40)$$

となり、 $H_{c2}(B//ab)$ が $H_{c2}(B//c)$ より大きく、図 1.33 の結果と一致する。また、 J_c も図 1.34 に示すように ab 面方向に磁場を印加した際の J_c が c 軸方向に印加した場合に比べ高いことが分かる[57]。これもコヒーレンス長の異方性と関連しており、T. Matsushita らによれば磁束クリーブがないと仮想した際の J_c は以下の式で表されるとしている[58]。

$$J_{c0} = A \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}}\right)^\delta \quad (1.41)$$

ここで A 、 m 、 γ 、 d はピンニングパラメータである。(1.41)式より $B_{c2}(B_{irr})$ が高いほど J_c が高いことが分かる。また、 ab 面方向に磁場を印加した際の超伝導特性が高い理由の一つとして、M. Tachiki と S. Takahashi より提案された固有ピンニング(intrinsic pinning)の概念が考えられる[59]。これは、YBCO などの酸化物系

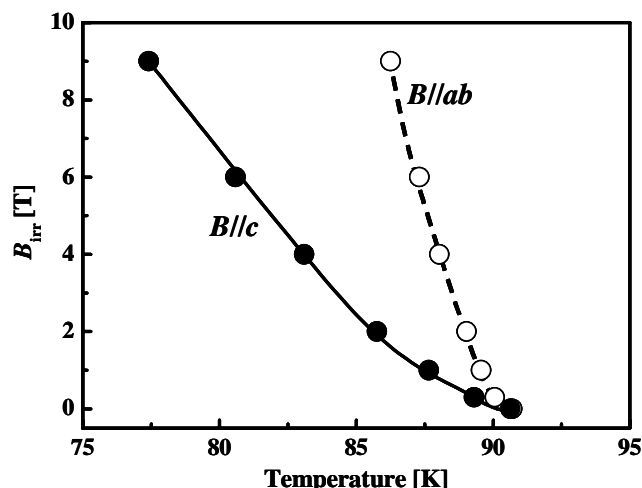


図1.33 YBCO単結晶試料の磁場が ab 面方向に平行な場合と c 軸方向に平行な場合の B_{irr} 曲線[56]。

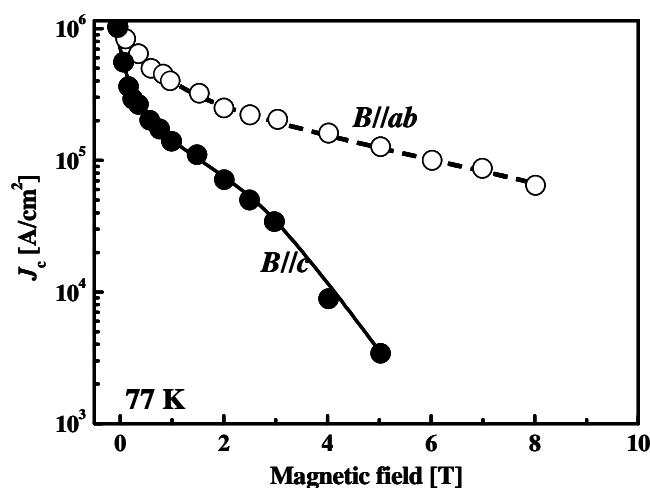


図1.34 YBCO単結晶試料の磁場が ab 面方向に平行な場合と c 軸方向に平行な場合の J_c の磁場依存性[57]。

高温超伝導体は図 1.10 に示すように c 軸方向に超伝導層とブロック層の積層構造であるため、 ab 面方向に磁場を印加した場合には結晶構造そのものがピンニング作用をするという考え方である。事実、ブロック層の厚さとピンニング力には相関関係があることが確認されている。

1.5.2 REBa₂Cu₃O_{7- δ} 超伝導薄膜の磁束ピンニング点の種類

前節で述べたように REBCO 超伝導体は、 c 軸方向に印加した場合の B_{irr} と J_c が実用線材である NbTi、Nb₃Sn(4.2 K)などの金属系超伝導体に比べ低いため、SMES などのマグネット用線材として実用されていない。そこで人工的に磁束ピンニング点を導入することで c 軸方向に印加した場合の B_{irr} と J_c を向上させる試みが世界中で行われている。こうして導入された欠陥は人工ピンニング点(APC; Artificial Pinning Center)と呼ばれる。REBCO 超伝導薄膜における APC はその形状の次元性から

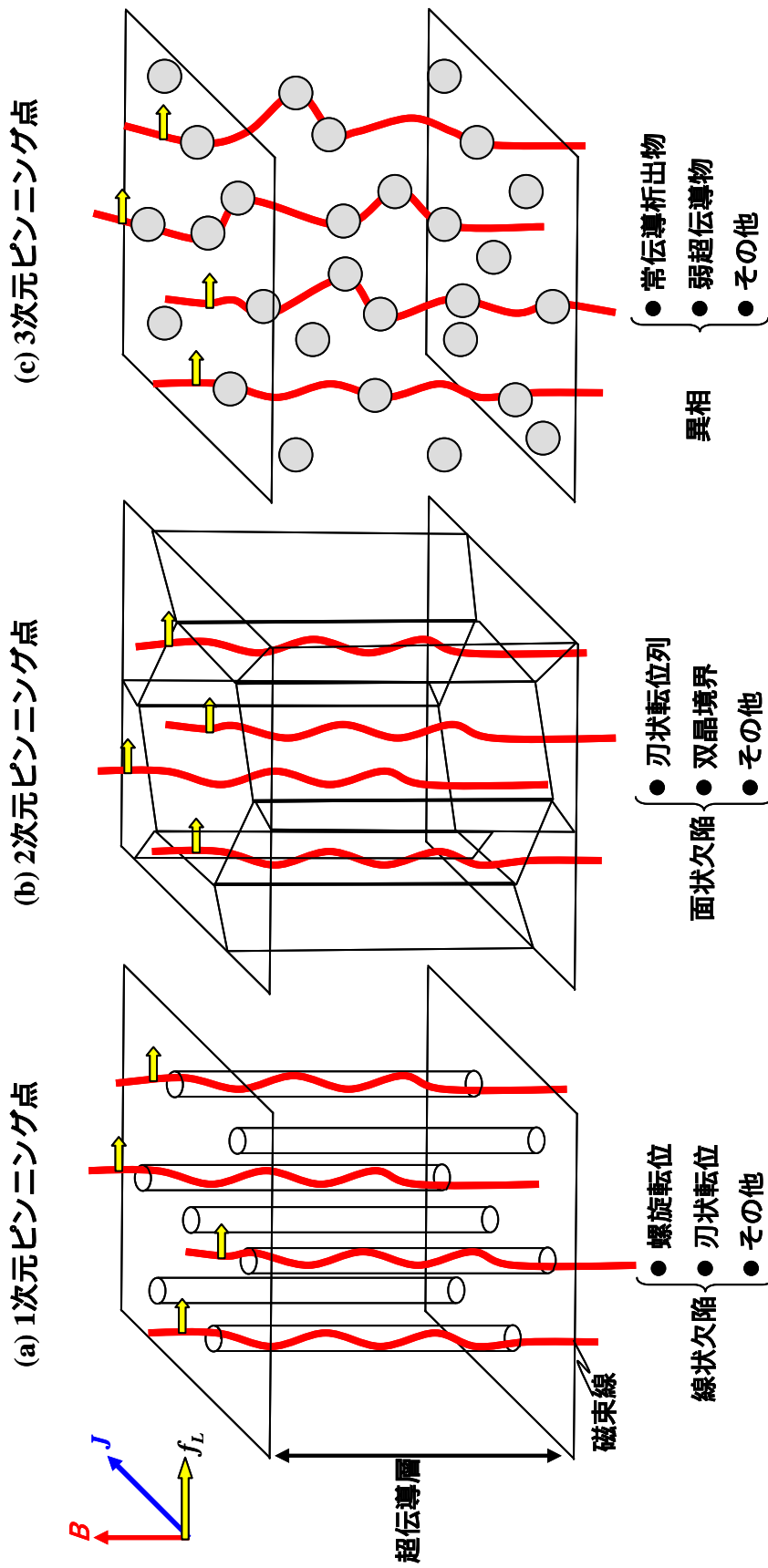


図1.35 REBCO薄膜中の(a)1次元、(b)2次元、(c)3次元ピンニング点と磁束線との関係。

- (1) 1次元 APC
- (2) 2次元 APC
- (3) 3次元 APC

と区別することが出来る。図 1.35 に超伝導体内における磁束ピンニング点の模式図を示し、以下に現在までに明らかになっている REBCO 超伝導薄膜における磁束ピンニング点について、形状別に述べる。

A. 1次元 APC

1次元 APC は、図 1.35 (a)に示すような線状欠陥であり、螺旋転位、刃状転位などの転位[60-66]、イオン照射によるアモルファス柱状欠陥[67-69]、 c 軸方向に柱状に成長した BrZrO_3 (BZO)ナノロッド(nanorod)[70-73]などがある。

転位は、YBCO の結晶粒界に存在する刃状転位[60]やスパイラル成長した結晶粒内における螺旋転位[61]などがある。また、転位密度を人工的に増加させる手法として、J. M. Huijbregtse は Y_2O_3 ナノドット(nanodot)を SrTiO_3 (STO)基板上に装飾する手法を用い転位密度が増加することを報告している[60]。K. Matsumoto らも STO 基板に Y_2O_3 -nanodot を作製し、その上に YBCO 薄膜を作製すると薄膜内部に Y_2O_3 -nanodot に起因した一次元 APC が導入され、磁場中 J_c が向上すると報告している[62,63]。このような基板上に nanodot を装飾することで、磁場中 J_c が向上することは、他の CeO_2 や STO を用いた場合にも確認されている[64,65]。また、nanodot を用いなくても、薄膜の成長様式を基板温度により調整し、転位密度が増加することも報告されている[60,66]。

柱状欠陥などを導入する手法として中性子や重イオン照射がある[67-69]。この手法は、サイズや密度を人工的に制御できるが、コスト高と試料の残留放射能のために実用化に向かない。

そのほかの 1次元 APC 導入手法として、YBCO などの超伝導体と比較的格子定数が近く、結晶構造が同じ BZO を c 軸方向にナノロッドとして導入し、高い磁場中 J_c が得られることが報告されている。これは BZO 自身がピンニング点として働いているとの報告[70-74]の他に、YBCO と BZO とのミスフィットにより発生した BZO-nanorod 周りに存在する転位も有効的なピンニング点であるとの報告もある[72]。BZO 以外に nanorod を形成した例としては(Y, Sm)-Cu-O[75]、Au[76]、 BaSnO_3 [77]がある。

これらの 1次元 APC は、密度は制御できるが、体積が小さいため高磁場下で有効でない。実際、体積の大きな BZO-nanorod を導入した薄膜でも $B=3$ T 程度までは J_c が高いが、それ以上の $B=5$ T、9 T などの高磁場では大きな向上が見られていない。さらに、異方性を持つため、あらゆる方向から磁場が加わるソレノイド型マグネット応用には有効でないなどの課題もある。

B. 2次元 APC

2次元 APC は、図 1.35(b)に示すような面状欠陥であり、結晶粒界における刃状転位列[78]、 a 軸配向粒と c 軸配向粒の境界[79]、 0° 配向粒と 45° 配向粒の境界[80]、双晶境界[81]などがある。

結晶粒界における転位列は、結晶粒のサイズを制御した際に、結晶粒界にお

ける転位列が増加し、面状のピンニング点として働くと報告されている[78]。M. Mukaidaらは、バッファ層(2.1.5項で述べる)をデザインすることでYBCO薄膜の配向性を制御し、 a 軸配向粒と c 軸配向粒の粒界や面内配向性の観点から 0° 配向粒と 45° 配向粒の粒界が2次元APCとなる可能性があることを報告している[79-80]。

しかし、これら2次元APCは、1次元APCと同様にピンニング点が異方性を持ち、電流の流れる方向を妨げないように面状の欠陥を導入するのが困難であるため、超伝導マグネット応用には有効ではないピンニング点と考えられる。

C. 3次元APC

3次元APCは、図1.35(c)に示すような異相であり、 $Y_2BaCuO_5(211)$ 相[82]、Sm/Ba固溶体[83-88]、 $Y_{1-x}RE_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($RE=Er, Ho, Dy, Sm$ etc.)[75, 89-92]、 $BaIrO_3$ 、 $BaHfO_3$ [93,94]、 $BaTiO_3$ [95]、 MgO 、 CeO_2 [96]、 Y_2O_3 [97]などがある。

3次元APCを導入する手法としては、パルスレーザー蒸着(PLD; Pulsed Laser Deposition)法を用いて薄膜を作製する場合には、2つの手法がある。一つは、超伝導とピンニング点となる材料の2つの原料ターゲットを交互に交換して薄膜を堆積させることで、周期的にピンニング点となる材料をナノ粒子(nanoparticle)状に導入する方法である[82,86,87,93,95]。もう一つはターゲット自体にピンニング点を導入する方法である[70-74,90]。また、有機金属塗布熱分解(MOD; Metal Organic Deposition)法を用いて3次元APC導入する場合には、溶液にピンニング点となる材料を混ぜる手法が用いられている[89]。

我々は、nanoparticleを人工的に導入しなくても、独自の薄膜作製法である低温成膜(LTG; Low Temperature Growth)を用いることで、 ~ 100 nmサイズのSm/Ba固溶体が形成され、 $B=5$ Tという高磁場でも J_c が向上することを報告している[83]。nanoparticleを周期的に導入する方法では、T. Hauganらは、 $10\sim 20$ nmサイズの211相が数nm間隔に存在し、 $B=2$ Tまで磁場中 J_c が向上することを報告している。また、我々は磁場誘起型ピンニング点であるSm-rich相($Sm_{1.2}Ba_{1.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$)-nanoparticleを周期的に導入し、作製条件を調整することで $20\sim 30$ nmサイズのnanoparticleと ~ 30 nmサイズのnanonetworkが有効的なピンニング点として働き、 $B=9$ Tという高磁場でも液体窒素温度下でNbTi線材(@4.2 K)同等の J_c を得ている[85-87]。

これら3次元APCの特徴としては、形状が等方的であるため、あらゆる方向の磁場に対して有効であることが挙げられる。また、磁束が集団として振舞う高磁場下でも、ある程度体積(ナノサイズ)の大きな3次元APCは有効である。しかし、これら3次元APCは大きさ、密度などの制御が難しいという問題点がある。この問題が解決できれば異方性のない磁束ピンニング点としては最も有効なピンニング点であると期待される。

ここで、理論的にREBCO超伝導体の有効な磁束ピンニングの大きさと間隔について考える。

有効な磁束ピンニング点の大きさは、一般的にコヒーレンス長さ ξ の2倍程度である。これより大きくても小さくてもピンニング効果は小さくなると考えられている。図1.36に磁場が a 軸、 c 軸に平行に印加された場合の磁束線1本に対

する有効な磁束ピンニング点の大きさを示す。

外部磁場強度に対して磁束線間隔 a_f は

$$a_f = 1.07 \sqrt{\phi_0 / B} \quad (1.42)$$

で表される。ここで量子化磁束 ϕ_0 は(1.3)式を用いた。図 1.37 に磁束線間隔 a_f の磁場依存性を示す。図に示すように磁場が高くなるに従い、磁束線間隔が狭くなるのが分かる。磁束量子を理想的にピンニングするには、4.2 nm サイズ程度の磁束ピンニング点が必要で、 a_f と同程度に存在することが望ましい。しかしながら、磁場の増加に伴い磁束線は単体では振舞わず、群れを成した磁束バンドル(たとえば三角格子)として動くことも念頭に置かなければならない(1.4.3 項参照)。

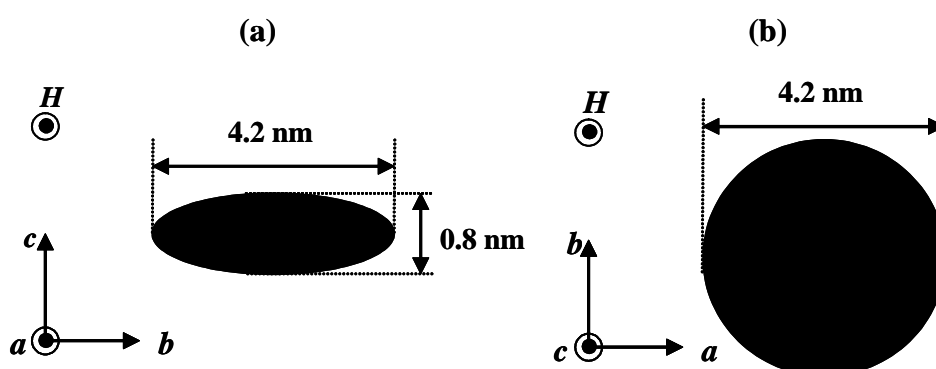


図1.36 磁場が(a) a 軸に平行な場合、(b) c 軸に平行な場合の磁束ピンニング点の大きさ。

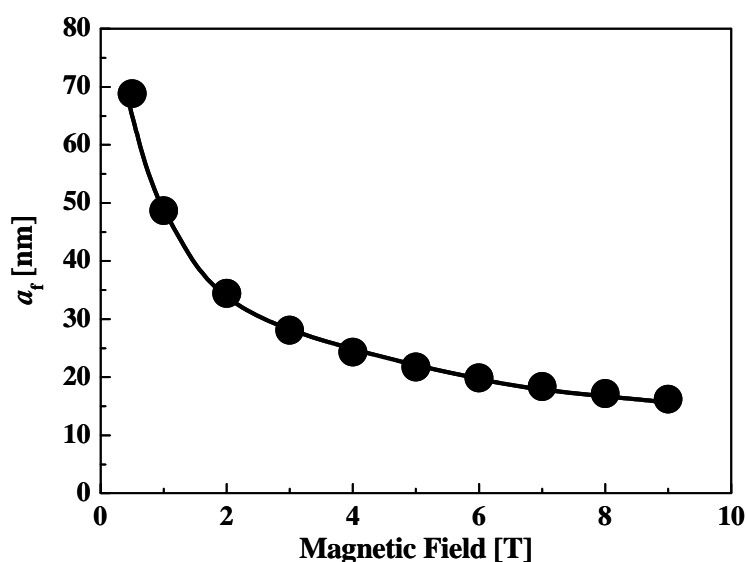


図1.37 磁束線間隔 a_f の磁場依存性。

以上、REBCO 超伝導薄膜における APC の種類、有効な磁束ピンニング点の大きさ及び磁束線間隔について述べた。表 1.5 にこれまで報告されている各種 APC をまとめた。実際の高磁場でのマグネット応用に REBCO 超伝導薄膜はソレノイド型として用いられる。そのためには、最も超伝導特性が弱い c 軸方向に磁場を印加した場合だけでなく、あらゆる方向の磁場に対しても高い B_{irr} 、 J_c が必要不可欠であると考えられる。実際、Y. Iijima らは YBCO 線材を用い、図 1.38(a)に示すようなソレノイドコイルを作製した際に、巻き数を重ねたコイルの端部で線材自体に $B//c$ でない磁場が加わり(図 1.38(b))、特性が低下することを報告している[98]。APC 技術は REBCO 超伝導体の応用には必要不可欠と思われる。そこで様々な次元性の APC の特徴を踏まえた上で、超伝導相の結晶性、超伝導特性を阻害しない程度の密度、サイズを選択が重要になり、それぞれの応用に適した APC を組み合わせることが必要である。

表 1.5 REBCO 超伝導薄膜における APC の種類。

次元性	手法	APC	参考文献
1 次元	スパイラル成長した結晶粒内	螺旋転位	[61,66]
	結晶粒径制御した結晶粒界	刃状転位	[60,66]
	転位誘起 Y_2O_3 -nanodot	刃状転位	[60, 63]
	イオン照射	柱状欠陥	[67-69]
	BZO 仕込みターゲット	BZO-nanorod	[70,72-74]
	ZrO ₂ 仕込みターゲット	BZO-nanorod	[71]
	$Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 原料	(Y, Sm)CuO-nanorod	[75]
	Au 仕込みターゲット	Au-nanorod	[76]
	YBCO と BaSnO ₃ ターゲット	BaSnO ₃ -nanorod	[77]
	結晶粒径制御した結晶粒界	刃状転位列	[78]
2 次元	a 軸配向粒と c 軸配向粒の粒界	粒界	[79]
	0°配向粒と 45°配向粒の粒界	粒界	[80]
3 次元	YBCO と 211 ターゲット	211-nanoparticle	[82]
	LTG 法	Sm-rich-nanoparticle	[83-88]
	LTG 法と Sm-rich ターゲット	Sm-rich-nanoparticle Sm-rich-nanonetwork	[85-87]
	$Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 原料	Y_2O_3 -nanoparticle	[75,98]
	$Y_{1-x}Ho_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 溶液	(Ho,Y) ₂ Cu ₂ O ₅ -nanoparticle	[89]
	$Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ターゲット	Sm-rich-nanoparticle	[90]
	$Y_{1-x}Dy_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 溶液	Dy ₂ O ₃ - nanoparticle	[91,92]
	YBCO と Ir ターゲット	BaIrO ₃ - nanoparticle	[93,94]
	YBCO と Hf ターゲット	BaHfO ₃ - nanoparticle	
	YBCO と BaTiO ₃ ターゲット	BaTiO ₃ - nanoparticle	[95]
YBCO と MgO ターゲット	MgO-nanoparticle	[96]	
YBCO と CeO ₂ ターゲット	CeO ₂ - nanoparticle		

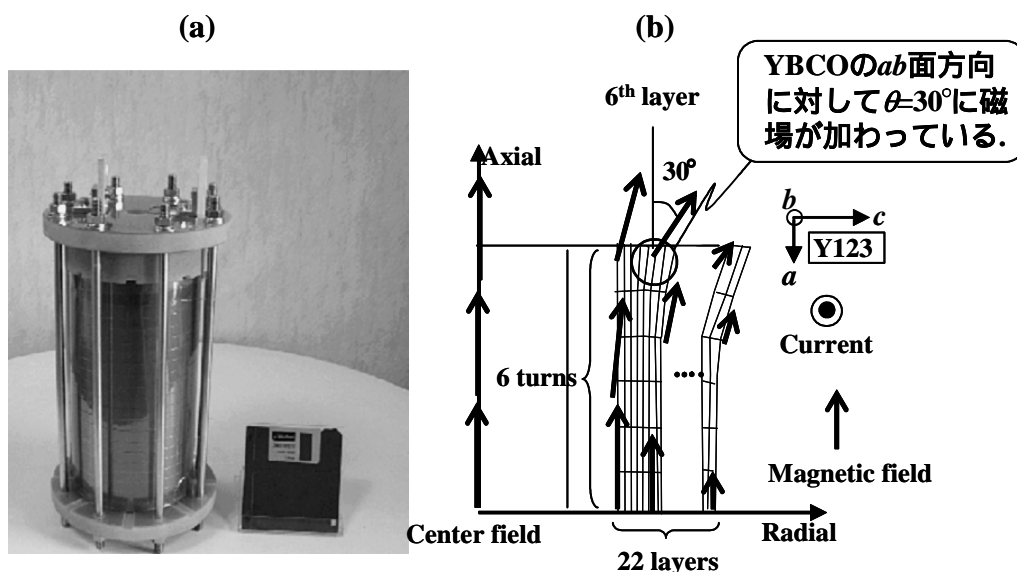


図1.38 YBCO線材を用いて作製したソレノイドコイルの(a) 外観図、(b) 断面図と磁場[98]。

1.5.3 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導線材の構造

酸化物超伝導体を用いた長尺線材開発では、Bi系銀シース線材が先行しており、1 km 級の長尺線材の開発に成功するとともに、さまざまな応用機器の試作に至っている[99,100]。REBCO 超伝導体は、Bi系に比べて未だ目立った実用例が報告されていない。それでも近年、多くの研究機関が精力的にREBCO超伝導線材開発を行っているのは、磁場中 J_c が他の材料に比べ非常に優れているためであると考えられる。図 1.39 に代表的な超伝導線材の磁場中 J_c の温度依存性を示す[101]。REBCO 超伝導体の代表的な YBCO 線材は Bi系に比べ高温高磁場においても高い J_c を示すことが分かる。この理由は、Bi系に比べ YBCO は結晶構造的な異方性が小さいために、超伝導に寄与する銅酸素平面間の結びつきが比較的強く、磁束量子の構造が乱されにくいと考えられている[102]。

REBCO 超伝導線材の開発が困難を極めたのは、電気伝導面である $\text{Cu}(\)\text{O}_2$ を揃えた c 軸方向だけでなく、面内方向(a, b 軸方向)を揃えた 2 軸配向構造 (biaxially aligned structure(図 1.40(a)))が金属テープ上で求められたためである。直接金属基板上に超伝導層を PLD 法などの真空装置を使った方法で図 1.40(b)に示すような c 軸を基板の垂直方向に揃えた c 軸配向(1 軸配向)は、得られるもの、 a, b 軸が揃わない。そのため結晶粒の界面で粒同士の超伝導状態がうまく結合されず、 J_c が低い問題点があった。これは、従来の金属系超伝導体ではクーパー対が空間的に等方的な s 波状態であるため問題は生じないが、図 1.41 に示すように、酸化物超伝導体においてはクーパー対が $\text{Cu}(\)\text{O}_2$ 面において等方的でない d 波状態であるため、理想的な状態でなければ結合できないためと考えられる。図 1.42 に D. Dimos らによって調べられた YBCO の結晶粒界傾角と J_c の相関を示す[103]。結晶粒界の傾角が 5° 以上になると粒同士の超伝導状態がうまく結合されず、超伝導電流が流れにくくなり、 J_c が急激に低下していることが分かる。

2軸配向したREBCO線材を作製するために無配向金属基板上に2軸配向した中間層を形成する方法(中間層配向型線材(図1.43(a)))、冶金学的に2軸配向させた金属基板を用いた方法(基板配向型線材(図1.43(b)))の大きく分けて2種類の方法がある。前者にはY. Iijimaらによって開発されたイオンビームアシスト蒸着(IBAD; Ion-Beam-Assisted-Deposition)法がある[104]。図1.44にIBADの概略図を示す。IBAD法は真空中で希ガスイオンビームの衝撃を伴いながら薄膜を作製する方法で、図1.44に示すように基板の法線方向から 55° の角度でイオンビームを照射したときにYSZ(イットリウム安定化ジルコニア)の[111]軸がイオン照射方向に配向させる方法である。この方法は基板材質を選ばないため、機械強度の強い金属基板を用いることが可能である。また、良好な2軸配向バッファ層を作製することが出来るため、高い J_c を安定して得ることが可能である。一方、後者の基板配向型線材はNiの再結晶集合組織を用いることにより1996年にA. Goyalらによって提案されたRABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)がある[105]。この方法は、圧延による金属Niのすべり変形と熱処理による再結晶化を行う方法で、IBAD法に比べ真空装置を用いなくて良く長尺化が容易で、コスト的にも有利である。いずれの方法も図1.43に示すように金属テープ上にバッファ層、超伝導、安定化層を積層した構造をしており“Coated Conductor”と呼ばれている。これらの技術開発により再びREBCO超伝導線材の開発が世界中で盛んに行われている。

図1.45に(独)新エネルギー・産業技術総合開発によって提案されている酸化物系高温超伝導線材開発に関するロードマップを示す[106]。Bi系線材は、磁場中特性はREBCOに比べ低い、長尺化に成功しているため送電線などへの応用が期待されている。一方、REBCO超伝導線材は幅広い応用が期待され、高い磁場中 J_c が必要とされている。いずれにおいても実用化のためには線材の超伝導特性や長さだけでなく、コストの低減も求められる。

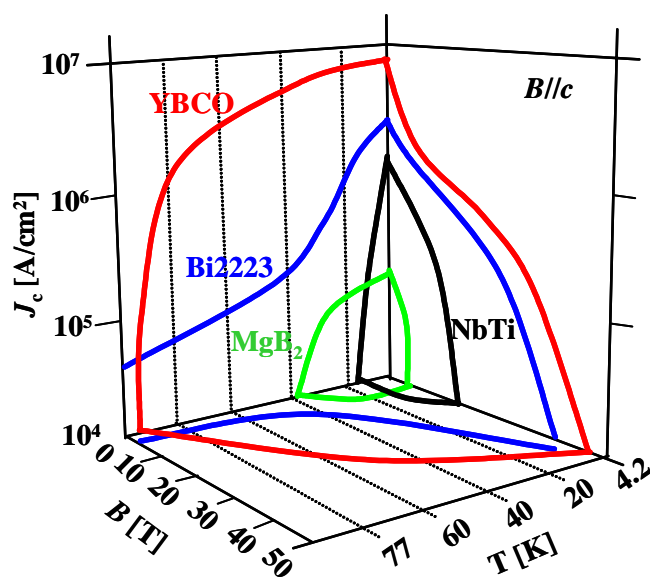


図1.39 代表的な超伝導線材の磁場中 J_c の温度依存性を示す[101]。

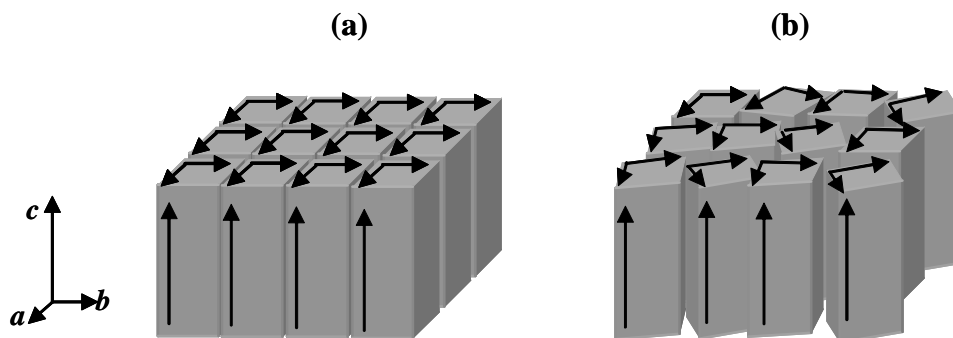


図1.40 REBCO超伝導線材の(a)2軸配向、(b)1軸配向モデル図。

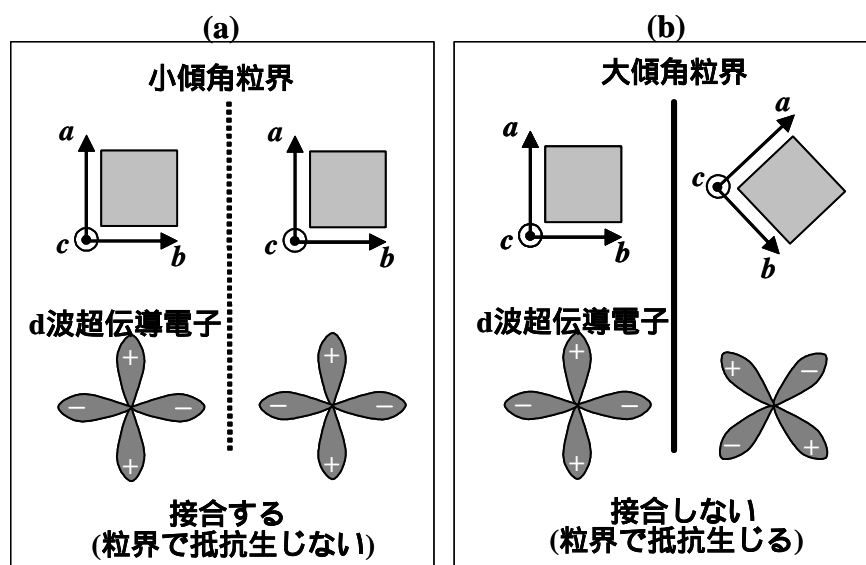


図1.41 REBCO線材の結晶粒界における超伝導の接合状況。
d波超伝導電子は、90°おきに状態関数の位相が逆転しているため、傾角が大きいと粒界に沿って干渉が起こり超伝導の接合の度合いが弱くなる。

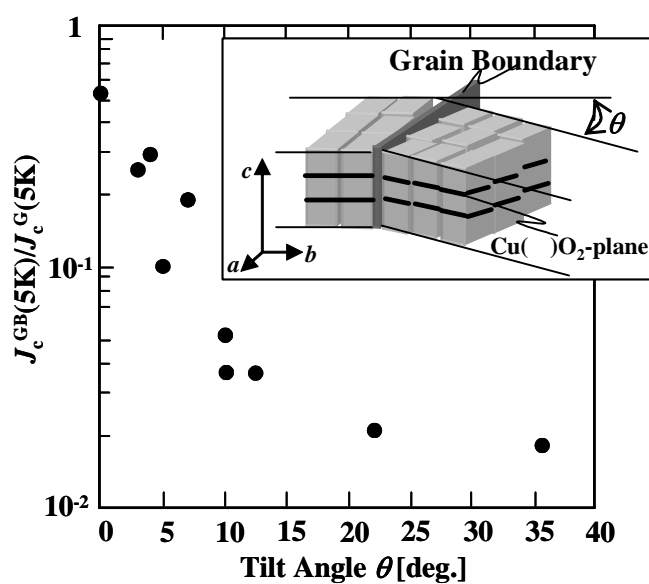


図1.42 YBCO双晶薄膜の傾角 θ に対する界面を通る J_c^{GB} の変化[103]。
 J_c^G は結晶粒内の J_c を示す。

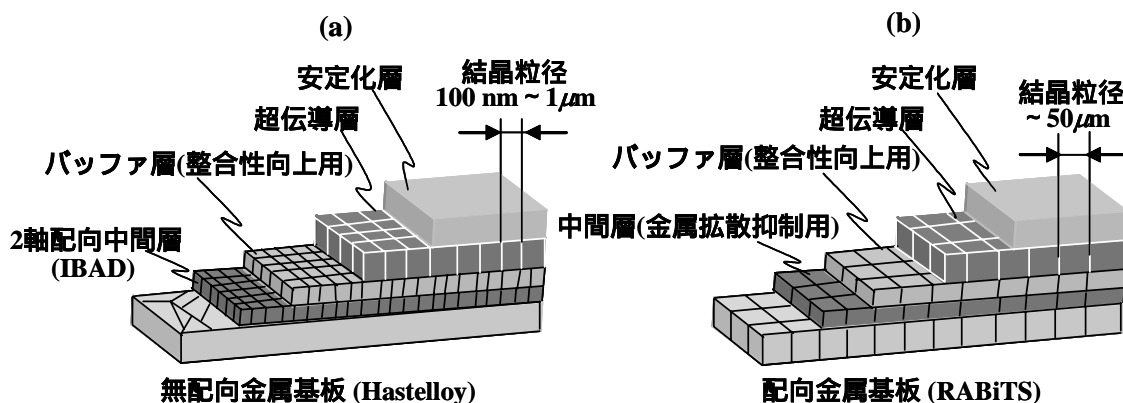


図1.43 REBCO超伝導線材の構造。
 (a) IBAD法などの中間層配向型線材、(b) RABiTS法などの基板配向型線材。

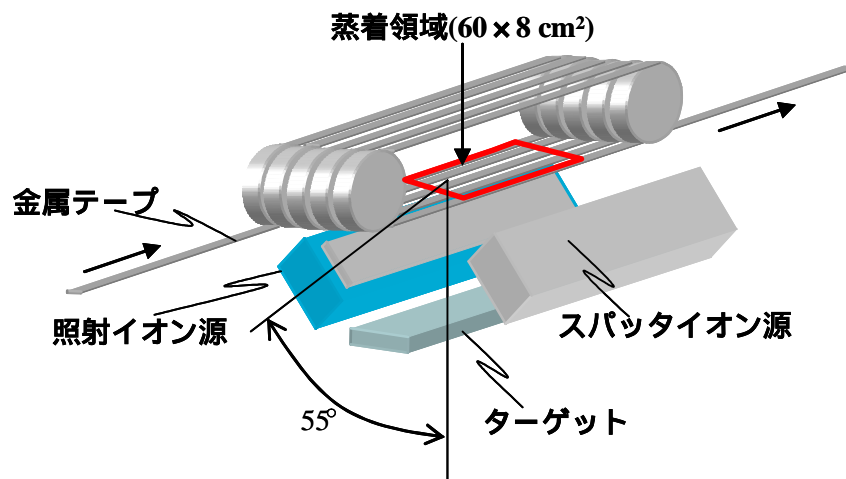


図1.44 real-to-real方式のIBAD中間層作製装置の概念図。

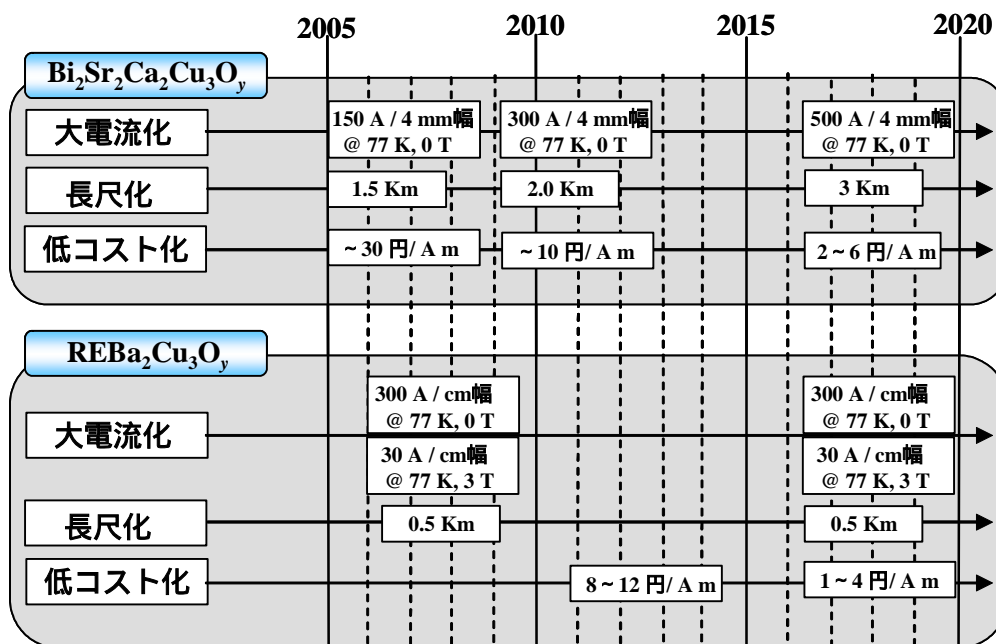


図1.45 酸化物系高温超伝導線材のロードマップ[106]。

1.5.4 REBa₂Cu₃O_{7-δ} 超伝導薄線材の現状

本項では、幅広い応用が期待され、実用化が徐々に行われている REBCO 超伝導線材の

- (1) 中間層及びバッファ層
 - (2) 超伝導層
 - (3) 応用
- について述べる。

A. REBCO 超伝導線材の中間層及びバッファ層

ここでは中間層は図 1.43 に示した IBAD 中間層及び金属拡散抑制中間層とし、バッファ層は中間層と超伝導層との格子整合性を図るための層とする。

IBAD 中間層としては YSZ[104,107]、Gd₂Zr₂O₇(GZO)[108,109]、MgO[110,111] などの数多くの材料が見出された。日本で多く使われている GZO は YSZ に比べ配向性が良好な中間層が短時間で得られる特徴を持っている。現在、IBAD-GZO は 5 m/h の製造速度で配向性の良好な 500 m テープの作製に成功している[112]。さらに米国を中心に用いられている IBAD-MgO は 65 m/h と製造速度が非常に速く、600 m 以上の良好なテープ作製に成功している[113]。一方、RABiTS 上の金属拡散抑制中間層としては MOD-LaMnO₃(LMO)/Sputtering-Y₂O₃/RABiTS[114]、Sputtering-Y₂O₃/Sputtering-Al₂O₃/RABiTS[115]、MOD-CeZrO₃(CZO)/RABiTS[116]、PLD-YSZ/CeO₂/RABiTS[117]などが用いられている。

一般的に IBAD 中間層や金属拡散抑制中間層の上のバッファ層は、結晶性の良好でない中間層上でも良好な 2 軸配向するバッファ層と、REBCO 超伝導層との格子整合性を改善するためのバッファ層の 2 層を用いたダブルバッファ層が用いられる。しかし、最近では Sm_{0.75}Zr_{0.25}O_y を用いることで、ダブルバッファ層を用いなくても同等の結晶性が得られるとの報告もある[115]。

B. REBCO 超伝導線材の超伝導層

REBCO 超伝導線材作製手法としては、長尺線材を作るために連続プロセスに耐えられる、十分な成膜速度が得られる PLD 法、TFA(Trifluoroacetates)-MOD 法、有機金属化学気相(MOCVD; Metal Organic Chemical Vapor Deposition)法などが主に用いられている。PLD-IBAD 法を用いた薄膜では、超伝導工学研究所の Y. Yamada らが 212 m 長の YBCO 線材で $I_c=245$ A(77K)を達成し、線材と長さの積で表される $I_c \times L$ で 5.2×10^4 Am を得ている[118]。また、米国 Superpower 社は MOCVD-IBAD 法を用いて 322 m の YBCO 線材で $I_c=219$ A(77K)と現段階では世界トップの $I_c \times L = 7 \times 10^4$ Am を得ている[113]。また、米国 American Superconductor 社は、低コスト薄膜作製法である TFA-MOD-RABiTS 法を用いて 94 m の YBCO 線材で $I_c=141$ A(77K)を得ている。図 1.46 に現段階の REBCO 超伝導線材の $I_c \times L$ 特性を示す。

前述したように実際の応用では、磁束ピンニング点を導入し磁場中 J_c を上げる必要があり、世界中で単結晶基板ではなく金属上で研究が行われている。J. L.

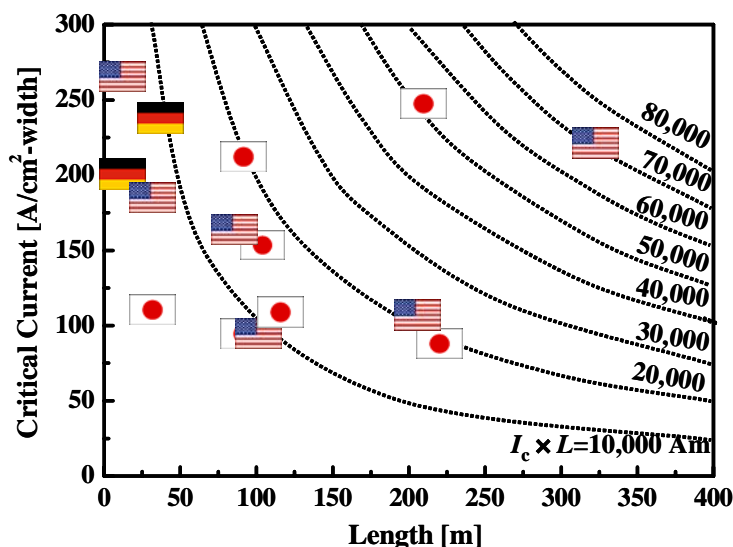


図1.46 2006年9月におけるREBCO超伝導線材の $I_c \times L$ 特性。

MacManus-Driscoll ら[70]や Y. Yamada ら[71]は、PLD-IBAD 法で YBCO 線材に BZO-nanorod を導入し、磁場中 J_c が向上することを報告している。A. Goyal らは PLD-RABiTS 法を用い NdBCO に BZO-nanorod を導入し、YBCO を用いた場合に比べ、磁場中 J_c が向上することを報告している[74,119]。また、我々は PLD-IBAD 法を用い、LTG 法を用いて作製することで SmBCO の転位密度及びナノサイズ Sm-rich 相がピンニング点として働き、77 K、 $B=5$ T において NbTi 線材 (@4.2 K) 同等の J_c を示し、65 K、17T まで $(\text{NbTi})_3\text{Sn}$ 線材(@4.2 K)以上の J_c を示すことを報告している[88]。W. Zhang らは TFA-MOD-RABiTS 法を用いて $\text{Y}(\text{Dy}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶液を用いて Dy-nanodot が有効的なピンニング点となり、磁場中 J_c が向上することを確認している[120]。この他にも、1.5.2 項で述べた単結晶上での手法を用いて、金属基板上での研究が盛んに行われている。

C. REBCO 超伝導線材の応用

REBCO 超伝導線材を用いた応用として現在、ソレノイドコイルやモータ等が実際に動作確認が行われ、実用化が近づいている。超伝導工学研究所のグループは、PLD-GdBCO 線材を用いてソレノイドコイルを作製し、77 K で 0.48 T、65 K において 1.2 T の磁場を発生させることに成功している[121]。また、A. Malozemoff らは磁束ピンニング点を導入した TFA-MOD-Y(Dy)BCO 線材を用いて、73 K で 1 T、64 K で 1.5 T の磁場を発生させることに成功している[122]。図 1.47 に米国 American Superconductor 社で作製されたソレノイドコイルの概観図を示す。一方、モータとしては、界磁コイルに YBCO 線材を用いたモータを試作し、通電試験を行い 15 kW の出力に成功している[123]。また、中部電力は YBCO 線材を用いて、SMES の開発を進めており、パンケーキコイルの試作に成功し、設計上では SMES のサイズが 1/3 となり、コンパクトかつ低コストな SMES の実現に向け着実に開発が進んでいる[124]。

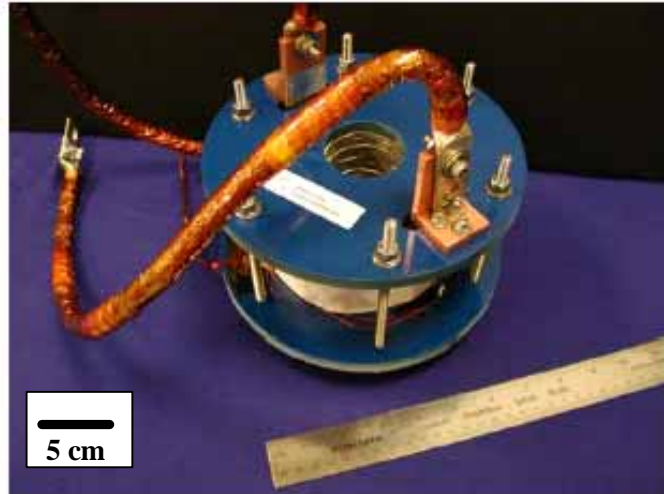


図1.47 米国American Superconductorで作製されたソレノイドコイルの概観図[122]。

1.6 本研究の目的及び構成

1.6.1 本研究の背景及び目的

REBCO超伝導線材は、1.5節で述べたとおり急速に研究開発が進んでいる。実際の応用を考えると、送電ケーブルに用いる場合においても数百Aという大電流を流すために自己磁場が発生し、さらにマグネット応用、例えばSMES、MRIなどは高磁場下での使用となり磁場に強い線材が必要となる。図1.48に77 Kでの単結晶基板上SmBCO薄膜[125]及び及びNbTi線材(@4.2 K)[126]の磁場中 J_c 特性を示す。図に示すようにSmBCO薄膜は、1.5.1項で述べたように c 軸方向に磁場印加した場合、もっとも J_c が低く、実用線材NbTi(4.2 K)に比べかなり低いことが分かる。また、図1.49に77K、 $B=7$ Tでの単結晶基板上SmBCO薄膜の磁場中 J_c の磁場印加角度依存性を示す。ここで角度 θ が 90° の場合、磁場が ab 面方向に加わっていることを示す。図より、 $B//ab$ の場合に比べ、 $B//c$ の J_c が非常に低いことが分かる。この理由は1.5.1項で述べた異方的な結晶構造に起因したものである。図1.48、1.49に示すように、現段階のREBCO超伝導薄膜は磁場中 J_c が低く、磁場印加角度に対する J_c の異方性が存在する。そこで、REBCO線材の実用化のためには、最低限SMES、MRIなどに実用されているNbTi程度まで磁場中 J_c を向上させ、磁場印加角度に対する等方的な J_c が求められており、そのためには1.5.2項に述べたAPCの導入が重要な鍵となる。

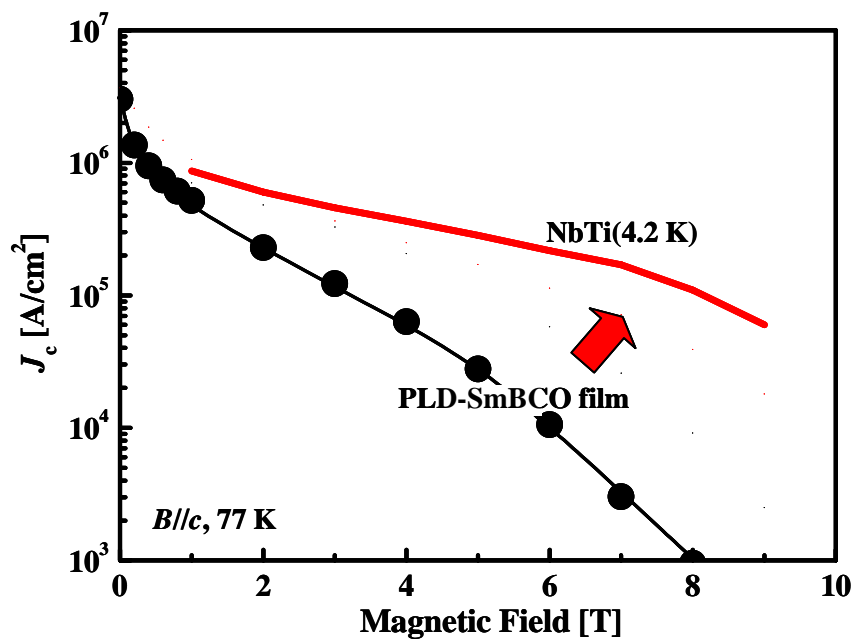


図1.48 単結晶基板上PLD-SmBCO薄膜[125]及びNbTi(@4.2 K)[126]の磁場中 J_c 特性。

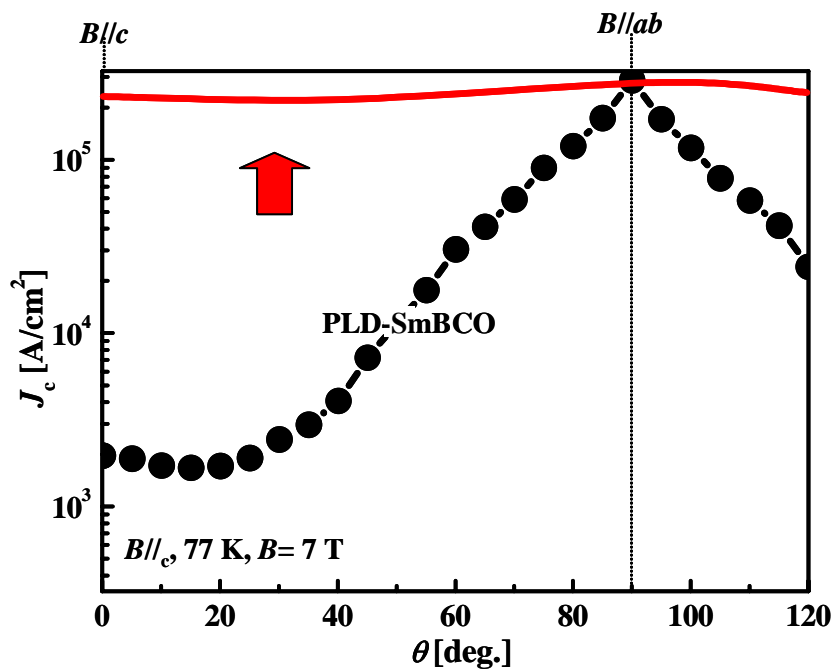


図1.49 単結晶基板上PLD-SmBCO薄膜の磁場中 J_c の磁場印加角度依存性[125]。

現在、線材開発の主流は YBCO であるが、最近 YBCO に比べ超伝導特性の高い、他の REBCO が注目されている。中でも SmBCO は YBCO と比較して、

T_c 、 B_{irr} が高い

Sm/Ba 置換が起こることにより、表面が平滑であるため厚膜化に有効

Sm/Ba 置換により生成した固溶体が磁場誘起型磁束ピンニング点となるといった長所がある。一方、短所としては、

作製条件の幅(作製ウィンドウ)が狭い

Sm/Ba 置換が起こることにより、薄膜の組成制御が難しいことが挙げられる。

本研究では以上のことを考慮し、線材応用に向けて大きく分けて

- (1) 作製ウィンドウ拡大、結晶性向上のための新たな成膜方法の開発
- (2) 高磁場中 J_c の向上に向けて、薄膜のナノ組織制御による磁束ピンニング点の高密度化、微細化技術の開発
- (3) 高い臨界電流(I_c)を得るための新たな厚膜作製技術の開発
- (4) (1)-(3)の単結晶基板上の基礎実験を踏まえ、金属基板上での線材の結晶性向上及び磁場中 J_c 向上のため、新たな成膜方法、磁束ピンニング点の高密度化、微細化技術の適用
- (5) (1)-(4)の実験結果より磁束ピンニング点と磁束との相互関係の解明を目的とした。

1.5.2 本論文の構成

以下に本論文の構成を示す。

第 2 章では、本研究で用いた PLD 法の特徴と概要及び作製した SmBCO 薄膜の評価方法について述べる。

第 3 章では、低温成膜法を提案し、この方法により作製した SmBCO 薄膜の結晶性、配向機構及び超伝導特性について検討する。

第 4 章では、Sm/Ba 組成制御による低温成長 SmBCO 薄膜の超伝導特性及び微細構造観察により、磁束ピンニング機構について考察を行う。

第 5 章では、第 4 章で得られた知見を基に、新たな磁束ピンニング点の微細粒子導入法を提案し、超伝導特性及び微細構造観察により、磁束ピンニング機構について考察を行う。

第 6 章では、新たな積層化技術を提案し、厚膜の超伝導特性及び微細構造観察について評価する。

第 7 章では、単結晶基板上の基礎実験を踏まえ、金属基板上線材へ低温成膜法を適応し、超伝導特性及び微細構造観察により、磁束ピンニング機構について考察を行う。

第 8 章では、本論文において得られた結果を総括するとともに、今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] H. K. Onnes: Leiden Comm. **124c** (1911) 20.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer: Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [3] J. G. Bednorz, and K. A. Müller: Z. Phys. B-Condensed Matter **64** (1986) 189.
- [4] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987).
- [5] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987).
- [6] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki, and S. Tanaka: Chem. Lett. (1987) 429.
- [7] M. K. Wu, J. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, U. Q. Wang, and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [8] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 209.
- [9] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. E. Ali, and A. M. Hermann: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1657.
- [10] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott: Nature **363** (1993) 56.
- [11] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu: Nature **410** (2001) 63.
- [12] W. Meissner and R. Ochsendfeld: Naturwissenschaften **21** (1933) 787.
- [13] B. S. Deaver, and W. M. Fairbank: Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 43.
- [14] R. Doll, and M. Näbauer: Phys. Rev. Lett. **7** (1961) 51.
- [15] Ed. (社) 低温工学協会: 超伝導・低温工学ハンドブック(オーム社, 1993) 資料編, 第4章 超伝導.
- [16] B. D. Josephson: Phys. Lett. **1** (1962) 251.
- [17] Ed. 下山淳一: トコトンやさしい超伝導の本 (日刊工業新聞社, 2003) 第1章 基礎編
- [18] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok: Phys. Rev. B **41** (1989) 1863.

- [19] Eds. 立木昌, 藤田敏三: 高温超伝導の科学(裳華堂, 1999) 第2章 高温超伝導物質
- [20] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa, and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1228.
- [21] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, Ivan K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, and M. S. Kleefisch: Phys. Rev. B **36** (1987) 3608
- [22] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 1015.
- [23] J. M. Tarascon, W. R. Mackinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, and E. M. Vogel: Phys. Rev. B **36** (1987) 226.
- [24] T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro, and Y. Iye: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1304.
- [25] S. Tsurumi, M. Hikita, T. Iwata, K. Semba, and S. Kurihara: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L856.
- [26] Z. Zou, K. Oka, T. Ito, and Y. Nishihara: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) L18.
- [27] Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manako, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, and M. Yonezawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L64
- [28] F. Prado, A. Caneiro, and A. Serquis: Physica C **295** (1998) 235.
- [29] P. Karen, O. Braaten, and A. Kjekshus: Acta Chemica Scandinavica **52** (1992) 805.
- [30] D. Klibanow, K. Sujata, and T. O. Mason: J. Am. Ceram. Soc. **71** (1988) C267.
- [31] M. Park, M. J. Kramer, K. W. Dennis, and R. W. McCallum: Physica C **259** (1996) 43.
- [32] S. A. Hodorowicz, K. Czerwonka, and H. A. Eick: J. Solid State Chem. **88** (1990) 391.
- [33] K. Osamura, and W. Zhang: Z. Metallkd. **84** (1993) 522
- [34] S. I. Yoo, and R. W. McCallum: Physica C **210** (1993) 147.
- [35] W. Przybylo, B. Onderka, and K. Fitzner: J. Solid State Chem. **126** (1996) 38.

- [36] M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S. I. Yoo: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 1015-1032.
- [37] M. Sano, Y. Hayakawa, and M. Kumagawa: *Supercond. Sci. Technol.* **9** (1996) 478.
- [38] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, and N. Sakai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L715.
- [39] M. Nakamura, Y. Yamada, Hirayama, Y. Ikuhara, and Y. Shiohara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) 3882.
- [40] T. Hirayama, Y. Ikuhara, M. Nakamura, Y. Yamada, and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **12** (1997) 293
- [41] J. L. MacManus-Driscoll: *Annu. Rev. Mater. Sci.* **28** (1998) 421.
- [42] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 3078.
- [43] C. Cai, B. Holzapfel, J. Hanisch, L. Fernandez, and L. Schults: *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 377.
- [44] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Physica C* **445-448** (2006) 643.
- [45] S. Awaji, N. Iono, K. Watanabe, M. Muralidhar, M. Murakami, N. Koshizuka, and K. Noto: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 3786.
- [46] S. Awaji, M. Nanba, K. Watanebe, M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, and K. Matsumoto: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (submitted)
- [47] Y. Yeshurun, and A. P. Malozemoff: *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2202.
- [48] M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1511.
- [49] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 130.
- [50] P. W. Anderson, and Y. B. Kim: *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39.
- [51] R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koern, A. Gupta, and M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1511.
- [52] R. H. Koch, V. Foglietti, and M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2586.
- [53] 東芝メディカルシステムズ株式会社: 「MRI システム」 (<http://www.toshiba-medical.co.jp/tmd/products/MRI/vantage/feature.html>)

- [54] 中部電力株式会社: プレリリース 2003「超電導電力貯蔵システム SMES のフィールド試験の実施について」 (http://www.chuden.co.jp/corpo/publicity/press200/0221_1.html)
- [55] 高津英幸: 「第三段階における炉工学研究開発の進捗、核融合研究開発基本問題検討会 2003」 (<http://aec.jst.go.jp/jicst/NC/senmon/kakuyugo2/siryu/kaihatsu 03>)
- [56] Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya and H. Takei: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1057.
- [57] 衣斐顕、山田穰、福島弘之、栗木礼二、宮田成紀、渡部智則、塩原融: *低温工学* **40** (2005) 585.
- [58] T. Matsusita, M. Kiuchi, K. Kimura, S. Miyata, A. Ibi, T. Muroga, Y. Yamada, and Y. Shiohara: *Supercond. Sci. Technol.* **18** (2005) S227.
- [59] M. Tachiki and S. Takahashi: *Solid State Commun.* **70** (1989) 291.
- [60] J. M. Huijbregtse, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klassen, R. Elberse, J. H. Rector, and R. Griessen: *Phys. Rev. B* **62** (2000) 1338.
- [61] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. stauble-pumpin, and R. Griessen: *Nature* **399** (1999) 439.
- [62] K. Matsumoto, T. Horide, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L246.
- [63] K. Matsumoto, T. Horide, K. Osamura, M. Mukaida, Y. Yoshida A. Ichinose, and S. Horii: *Physica C* **412-414** (2004) 1267.
- [64] B. Maiorov, H. Wang, J. MacManus-Driscoll, S. Foltyn, Q. Jia, and L. Civale: DOE Wire Development Workshop, St. Petersburg, FL, 19-20 January
- [65] J. C. Nie, H. Yamasaki, H. Yamada, Y. Nakagawa, and K. Develos-Bagarinao: *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 768.
- [66] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L701.
- [67] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sum, J. R. Clem, and F. Holtzberg: *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 648.

- [68] T. Sueyoshi, S. Inada, T. Fujiyoshi, K. Miyahara, T. Ikegami, K. Ebihara, R. Miyagawa, Y. Chimi, N. Ishikawa, and A. Iwase: *Physica C* 412-414 (2004) 497.
- [69] T. Sueyoshi, S. Inada, T. Ueno, N. Jyodai, T. Fujiyoshi, K. Miyahara, T. Ikegami, K. Ebihara, R. Miyagawa, Y. Chimi, N. Ishikawa, and A. Iwase: *Physica C* 424 (2005) 153.
- [70] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: *Nat. Mater.* 3 (2004) 439.
- [71] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, and T. Hirayama, Y. Shiohara: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 132502.
- [72] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A.A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, and D. F. Lee: *Science* **311** (2006) 1911.
- [73] M. Mukaida, M. Itoh, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Saito, K. Koike, F. Hirose, and S. Ohshima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1623.
- [74] S. H. Wee, A. Goyal, P. M. Martin, J. Li, M. Paranthaman, and L. Heatherly: *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) L42.
- [75] J. Reeves, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2006 Annual DOE Peer Review, Arlington, VA, 25-27 July 2006 (<http://www.energetics.com/meetings/supercon06/agenda.html>)
- [76] T. Horide, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (submitted), 2MY04
- [77] P. Barnes, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (submitted), 2MY01
- [78] K. Matsumoto, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, B25
- [79] M. Mukaida, presented at the Applied Superconductivity Conference 2004, Jacksonville, FL, 3-8 October

- [80] Y. Shingai, M. Mukaida, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, K. Matsumoto, F. Hirose, K. Koike, A. Saito, and S. Ohshima: IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 2935.
- [81] A. Sulpice, S. Sanfilippo, X. Chaud, P. Germi, and R. Tournier: Physica C 282-287 (1997) 1951.
- [82] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, and M. Sumption: Nature **430** (2004) 869.
- [83] Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond.: **15** (2005) 2727.
- [84] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3078.
- [85] Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L546.
- [86] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L11.
- [87] M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Physica C **445-448** (2006) 643.
- [88] M. Miura, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 2MB07
- [89] M. Rupich, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [90] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, B. Maiorov, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, Y. Lin, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 032505.
- [91] W. Zhang, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [92] Z. Chen, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 2MI03

- [93] J. Hanisch, C. Cai, R. Huhne, L. Schults, and Holzapfel: Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 122508
- [94] J. Hanisch, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, P9
- [95] T. Aytug, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 2MY02
- [96] T. Haugan, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 2MY03
- [97] R. Feenstra, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [98] Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Sutoh, S. Ajimura, and T. Saitoh, IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 2590.
- [99] K. Hayashi, T. Hitaka, T. Kaneko, M. Ueyama, A. Mikumo, N. Ayai, S. Kobayashi, H. Takei, and K. Sato: IEEE Trans. Appl. Supercond. **11** (2001) 3281.
- [100] T. Masuda, T. Kato, H. Yumura, M. Watanabe, Y. Ashibe, K. Ohkura, C. Suzawa, M. Hirose, S. Isojima, K. Matsuo, S. Honjo, T. Miura, T. Kuramochi, Y. Takahashi, H. Suzuki, and T. Okamoto: Physica C 378-381 (2002) 1174.
- [101] 飯島康裕: 応用物理 **75** (2006) 26
- [102] J. MacManus-Driscoll: Annu. Rev. Mater. Sci. 28 (1998) 421
- [103] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, and F. K. LeGoues: Phys. Rev.Lett. 61 (1988) 219
- [104] Y. Iijima, N. Kakimoto, O. Kohno, and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 769.
- [105] A. Goyal, M. P. Paranthaman, and U. Schoop: MRS Bull. 29 (2004) 552
- [106] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発: 「技術戦略マップ 2006」 (<http://www.nedo.go.jp/roadmap/index.html>)
- [107] Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda: J. Mater. Res. **13** (1998) 3106.
- [108] 飯島康裕、柿本一臣、斉藤隆、加藤丈晴、平山司: 日本金属学会誌 **66** (2002) 528.

- [109] Y. Iijima, K. Kakimoto, Y. Yamada, T. Izumi, T. Saito, and Y. Shiohara: MRS Bull 29 (2004) 564.
- [110] C. P. Wang, K. B. Do, M. R. Beasley, T. H. Geballe, and R. H. Hammond: Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2955.
- [111] P. N. Arendt and S. R. Foltyn: MRS Bull 29 (2004) 543.
- [112] 羽生智、金子直貴、富士広、飯島康裕、柿本一臣、斉藤隆: 第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p. 8.
- [113] V. Selvamanickam, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2006 Annual DOE Peer Review, Arlington, VA, 25-27 July 2006 (<http://www.energetics.com/meetings/supercon06/agenda.html>)
- [114] M. P. Paranthamen, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, B1
- [115] L. Stan, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 1MA03
- [116] 高橋保夫、中西達尚、小泉勉、兼子敦、長谷川隆代、青木裕治、塩原融: 第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p. 8
- [117] 上山宗譜、母倉修司、長谷川勝哉、大松一也、加藤武志: 第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p. 9
- [118] Y. Yamada, presented at the 2005 International Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 24-26 October 2005, WT-14-INV
- [119] A. Goyal, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 4MX06
- [120] W. Zhang, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2006 Annual DOE Peer Review, Arlington, VA, 25-27 July 2006 (<http://www.energetics.com/meetings/supercon06/agenda.html>)
- [121] Y. Yamada, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 4MA02
- [122] A. Malozemoff, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2006 Annual DOE Peer Review, Arlington, VA, 25-27 July 2006 (<http://www.energetics.com/meetings/supercon06/agenda.html>)

- [123] M. Iwakuma, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 5LH03
- [124] 長屋重夫、平野直樹、式部浩二: 第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p. 8.
- [125] Y. Yoshida, K. Matsumoto, Y. Ichino, M. Itoh, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, and Y. Takai: Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L129.
- [126] C. Meingast, and D. Larbalestier: J. Appl. Phys. **66** (1989) 971.

第二章

実験方法

2.1 RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜の作製方法

本章では本研究で使用した Pulsed Laser Deposition (PLD)装置、PLD 法で使用するターゲットの作製法、薄膜成長様式、超伝導薄膜を堆積させるバッファ層、基板について述べる。さらに、作製した Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}(SmBCO)薄膜の各種評価方法について述べる。

2.1.1 Pulsed Laser Deposition 法の原理と特徴

RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}(REBCO)薄膜作製において、一番重要なことは組成制御、つまり RE:Ba:Cu=1:2:3 となるように薄膜が作製できるかということである。第一章で述べたように、REBCO 線材の作製は、PLD 法をはじめとして、TFA-MOD 法、MOCVD 法などの作製方法を用いて行われている。その中でも本節では、本研究で SmBCO 薄膜作製に用いた PLD 法の原理とアブレーションのメカニズムについて述べる。

A. PLD 法の原理

PLD 法は、半導体の蒸着に使用するために開発された手法[1]である。高温超伝導薄膜については、Dijkkamp らが SrTiO₃(100)単結晶基板上に YBCO 薄膜を作製し[2]、臨界温度(T_c)が 85 K を示す薄膜作製に成功したことを機に、REBCO 薄膜作製に PLD 法が用いられるようになった。PLD 法による成膜プロセスは、組成制御したターゲットに高エネルギーを持つレーザー光を照射し、一瞬のうちに構成原子が高いフォトンエネルギーを得てターゲットからプラズマ化して飛び出し、対向した基板上に薄膜を堆積する方法である。レーザー光としては、ArF(193 nm)、KrF (248 nm)等のエキシマレーザーや Nd:YAG レーザー(1063 nm)の 3 倍高調波(355 nm)などの短波長が用いられる。この理由として、炭酸ガスレーザー(10.6 μm)などの長波長レーザーでは、酸化物の結合の手を切ることができないため、励起原子、原子やイオンなどの細かい単位で成膜ができず、ターゲットの組成が基板に転写されない、緻密な薄膜が得られないなどの問題が生じるためである。以下に PLD 法の特徴をまとめた[3]。

- (1) ターゲット組成と薄膜の組成とのずれが少ない。
- (2) 広い雰囲気圧力条件下での成膜が可能である。
- (3) レーザー光を吸収する物質であれば、高融点の物質でも容易にアブレーションができる。
- (4) 外部からエネルギーが注入されるため真空装置が比較的簡単に設計できる。
- (5) 光化学的励起種を利用できる。

B. エキシマレーザーの生成メカニズム

超伝導薄膜作製に用いられる PLD 法用レーザー光の中でも、ArF、KrF エキシマレーザーが一般的に用いられている。本研究では、エキシマレーザーの中でもより短波長である ArF エキシマレーザーを用いて薄膜作製を行った。エキシマレーザーの生成メカニズムは、Ar などの希ガス原子は反発し合い分子をつくらないが、Ar が励起され励起状態 Ar^* になると反応性が高まり、ハロゲン原子 F と結合し excited dimer と呼ばれる ArF^* (2 原子分子) が形成され、数 eV の励起状態から基底状態におちるときにレーザーが発振される。この excited dimer を略してエキシマ(excimer)と呼んでいる。

C. アブレーションのメカニズム

REBCO 超伝導体の一つである YBCO の薄膜作製におけるレーザーアブレーション現象については時間分解発光観察や飛行時間分解型質量分析の結果をもとに H. Izumi らによって図 2.1 に示すアブレーションの動的モデルが提案されている[4]。

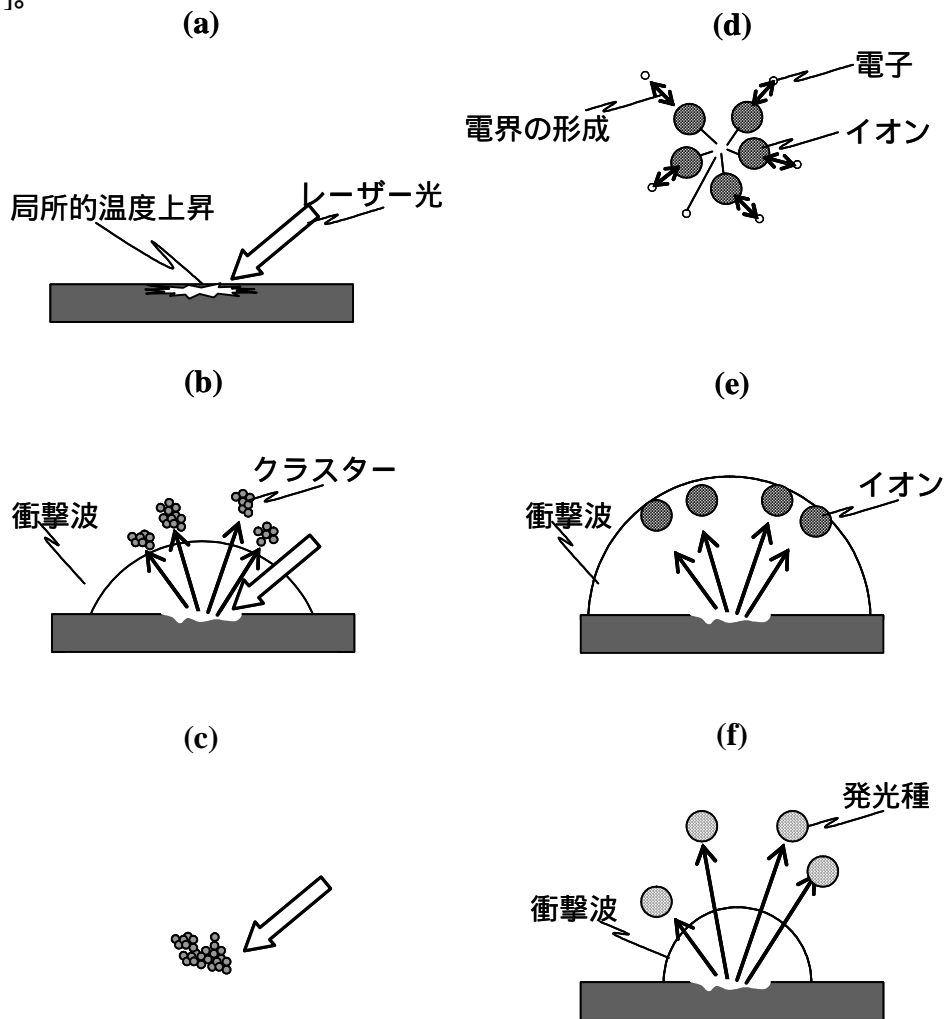


図2.1 アブレーションの動的モデル[4]。(a) 局所的な温度上昇、(b) クラスタの生成、(c) クラスタのレーザー光吸収、(d) 電界形成及びイオン種の加速、(e) 高速イオン種の進行、(f) 雰囲気による発光種の散乱の様子。

図 2.1(a)に示すようにターゲット表面にレーザーが照射され、ターゲット表面の局所的な温度上昇が起きる。これに伴い急激な体積膨張が起きると共に、ターゲット物質の放出が始まる(図 2.1(b))。この時、衝撃波が発生し、ターゲット表面から大きなクラスターが放出される。このような大きなクラスターは、レーザー光にさらされているため、レーザー光を吸収し(図 2.1(c))、急激な温度上昇と共に熱プラズマ化する(図 2.1(d))。この時、真空中に急激にプラズマが広がるために、イオン種と電子の移動度の差から電界が生じる。この電界により高速イオン種が生成され、このイオン種の速度は、発光種に比べ非常に早いため、イオン種が基板に到達するまでの時間は衝撃波により真空状態が持続し、雰囲気中のガスとの相互作用がないため、基板まで到達する(図 2.1(e))。一方、中性種は速度が遅いため、衝撃波が消えた後に雰囲気からの散乱を受ける(図 2.1(f))。このような複雑な放出過程により薄膜の作製が行われている。この放出過程で生成された元素は、それぞれ雰囲気中の酸素などの影響を受け、それぞれ異なるイオン状態や分子状態で存在していることが報告されている[4-6]。図 2.2 に飛行時間分解型質量分析により得られた YBCO のレーザーブルームからの質量スペクトルを示し、ターゲット-基板間におけるイオン種について説明する[5]。測定位置は、本研究で用いているターゲット-基板間距離と同程度であるターゲットから 5 cm のところを観測している。図より Y や Ba などの金属原子は強度的に Y^+ 、 Ba^+ などの単体金属原子イオンよりも YO^+ 、 BaO^+ などの一酸化イオンの強度が強いことが分かる。一方、Cu のみが CuO^+ の一酸化イオンに比べ、 Cu^+ (金属原子単体イオン) の強度が強いことが分かる。 Cu^+ がこのように酸化されにくい傾向は、Wiedeman らによっても報告されている[7]。また、Cu はイオン化されにくく、 $Cu-O_x$ などの分子状態で存在しているとの報告もある[3]。このように雰囲気中に存在する酸素との衝突により、様々な状態を取ることから、酸素分圧、ターゲット-基板間距離、エネルギー密度などが基板上に到達する構成元素に影響し、薄膜の組成や結晶性等に影響すると考えられる。

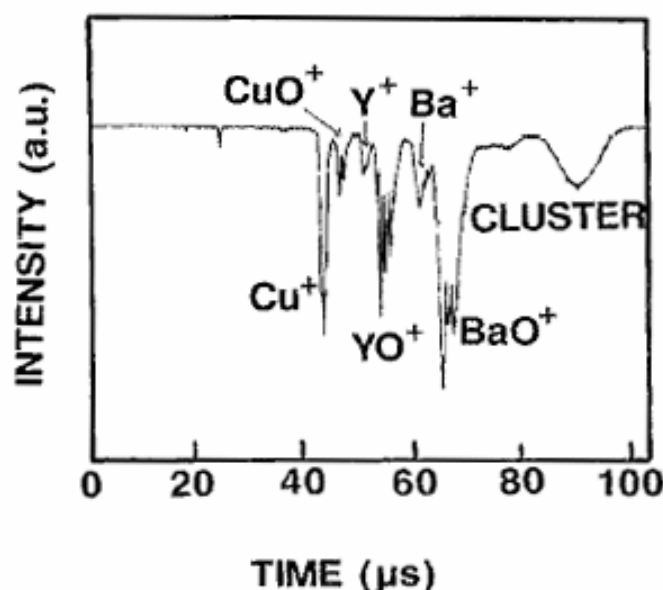


図 2.2 エネルギー密度 1 J/cm^2 、酸素分圧 7.5 mTorr 、リーディング電位 0.8 kV の条件で得られた YBCO のレーザーブルームのイオン質量スペクトル[5]。縦軸は、イオン電流の強度を示しているが、方向が正負逆である。

2.1.2 PLD 装置の概要

図 2.3 に本研究で用いた PLD 装置の模式図を示す。レーザー発振源には Lambda Physik 社製 LPX210i、レーザー光源には、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを使用した。発振されたレーザー光を図 2.3(a)に示すように反射ミラーで反射させ、マスクを通して集光レンズにより集光し、ターゲット表面に照射した。ターゲットに照射されたレーザーにより図 2.3(b)のようにプルームが立ち、対向した基板に蒸着される。

以下にそれぞれの部位の役割及び特徴を示す[8]。

(1) マスク

発振されたレーザーは中央の矩形部分以外にも、その周りに弱い迷光が存在するため、マスクにより除去する必要がある。このような弱い光は、薄膜の組成ずれの原因となる。また、マスクによりレーザーのサイズを制御し、ターゲットに照射させるレーザー光のエネルギー密度を良好な REBCO が作製できるといわれている 1 J/cm^2 に調整する。

(2) 集光レンズ

チャンバーの入射窓との間の距離を変化させることで、レーザー光のフォーカス、デフォーカスを行う。これによりマスクで除去しきれない迷光がターゲットの位置で焦点を結ばないようにする。もし仮に迷光がターゲット表面付近で焦点を結んだ場合、このような弱いレーザーは、熱的にターゲット材料を蒸発させ、組成ずれの原因となる。

(3) ターゲット

ターゲットは、モーターによる自転を行い、さらに公転させることで、同一部分にレーザーを照射しターゲットに穴が開くことを防いでいる。また、同一部分にレーザーを照射し続けると、ターゲットに溝ができプルームが傾き、薄膜の組成がずれる原因となる。

(4) 基板加熱部分

高品質 REBCO 作製には、RE が軽元素になるに従い高い基板温度が必要となる。本研究ではセラミックヒーターにより基板加熱した。基板温度は、ヒーターの裏に取り付けた熱電対によりモニターした。温度の確認の際に、ヒーター温調機に表示されている温度だけではなく、ヒーター出力を毎回チェックすること、パイロメーターにより温度を測定することで、より高い精度で基板温度の再現が可能となる。

(5) プルーム

どの程度酸化された元素を基板に蒸着するか、いかに組成ずれのない薄膜を作るかはプルームのサイズによって決まる。プルームのサイズは、エネルギー密度、酸素分圧等に依存する。このとき、薄膜の品質に影響を与えるとされる活性酸素の量もプルームのサイズとともに変化するため、この点を注意してプルームのサイズを調整する必要がある。

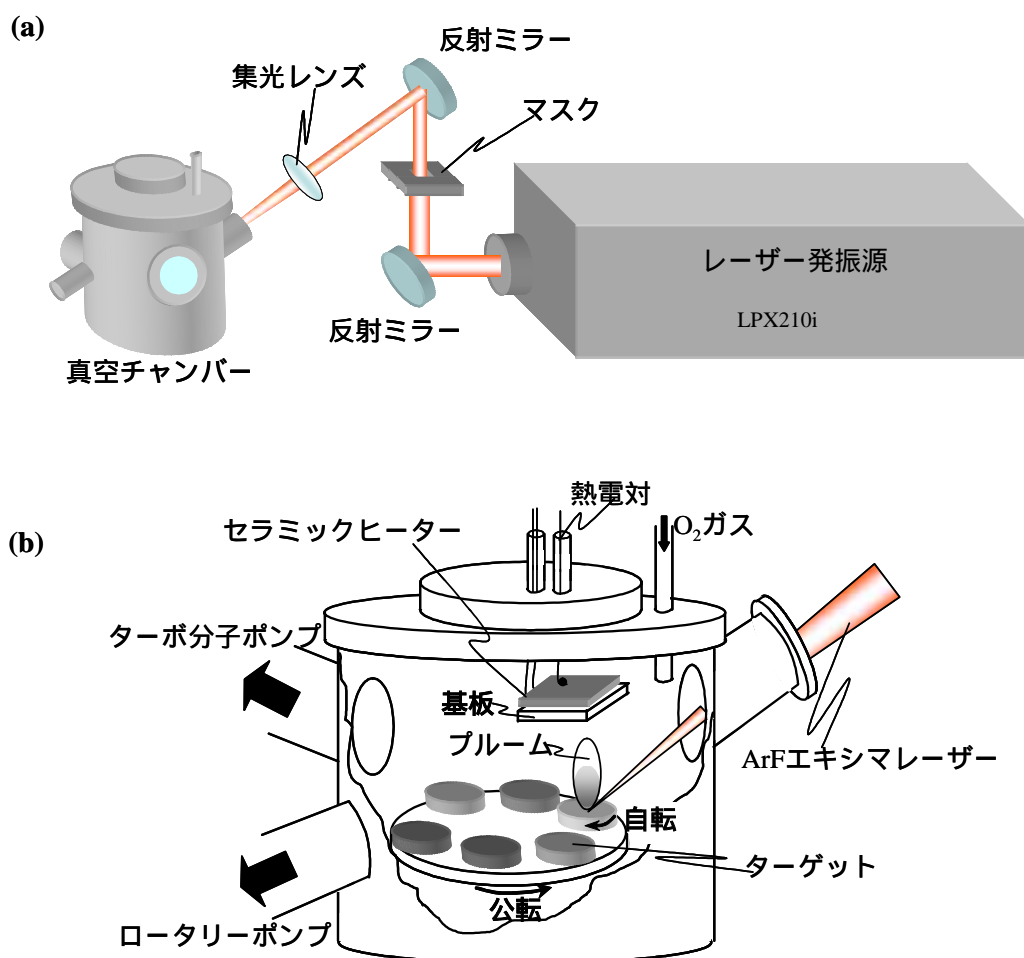


図2.3 Pulsed Laser Deposition (PLD)法の模式図。(a) 光学系、(b) 真空チャンバーの模式図。

本研究における PLD 装置を用いた成膜の手順は以下の通りである。
 MgO 基板は潮解性を持つため前処理として基板を大気中で 700°C × 1 時間、熱処理を行う。
 薄膜作製において重要なプルームの形状や傾きを左右するターゲット表面は、凹凸がなくなるように研磨する。
 真空チャンバー内に、基板とターゲットをセットする。そして、ロータリーポンプ (RP: Rotary Pump) を用いて真空引きを行う。
 真空度が約 1×10^{-2} Torr となるまで真空引きができたところで、RP からターボ分子ポンプ (TMP: Turbo Molecular Pump) に切り替えて、さらに真空引きを行う。この時、真空度が低いまま TMP に切り替えると、TMP の羽が壊れる可能性があるため慎重に行う必要がある。
 真空度が 10^{-5} Torr になったら、TMP のバルブを閉め、O₂ ガスを一定流量 (~ 9.5 ml/min (@25°C)) 流し、RP の排気量を調節することによって目的成膜圧力に設定する。
 成膜する基板温度まで温度を上げる。この時、昇温時のレートは 50°C/min 程度にする。昇温時のレートを上げすぎると基板の表面が荒れる可能性がある。成膜温度、圧力になったら、ターゲットを回転させ、シャッターを閉じたま

ま、ターゲット表面についている不純物、研磨時の金属の除去を行うためにプレアブレーションを行う。

プレアブレーション後、シャッターを開き、成膜を開始する。成膜中は、ターゲットの公転を利用してレーザー光がターゲットに一様に照射されるようにする。

成膜終了後すぐにチャンバー内に 20 Torr まで O_2 を導入し、ヒーターをオフにする（急冷）。

表 2.1 に本研究で使用した成膜条件をまとめた。SmBCO 薄膜は、基板温度、ターゲット組成を変化させ、他の条件は一定として作製した。

表 2.1 本研究における成膜条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm^2
レーザー周波数	1, 10 Hz
基板	MgO(100), Hastelloy C276
基板温度 (T_s)	$740 \sim 850^\circ\text{C}$
ターゲット組成	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.00 \sim 0.20$)
基板 - ターゲット間距離	50 mm
酸素圧力 (P_{O_2})	0.4 Torr

2.1.3 ターゲット作製の概要

ターゲットは、薄膜の種となる重要な原料であるため、高密度、高純度に作製することが必要不可欠である。本研究で使用した SmBCO ターゲットの作製には固相反応法を用いた。固相反応法は、金属を含む酸化物を乳鉢で混合し、仮焼により粗反応を進めた後、圧粉、成型し電気炉で焼成するだけの簡便な手法である。表 2.2 に参考までに REBCO 薄膜作製に用いるターゲット原料の特性を示した。

表 2.2 REBCO ターゲット作製に用いる原料の特性。

組成	純度 (99.9%を 3N と表記)	大気中安定性	前処理
CuO	3N ~ 5N	安定	-
Cu ₂ O	2N	安定	-
Y ₂ O ₃	3N ~ 5N	安定	-
Sm ₂ O ₃	3N ~ 4N	吸湿性	1000°C, 12 h 熱処理
Nd ₂ O ₃	3N ~ 4N	吸湿性	1000°C, 12 h 熱処理
CaO	3N ~ 4N	吸湿性	CaCO ₃ 中 950°C, 12 h 熱処理
SrO	2N	吸湿吸炭素性	-
BaO	2N	吸湿吸炭素性	BaCO ₃ 中 1000°C, 12 h 熱処理
BaO ₂	2N	安定	-

以下にターゲット作製の手順を示す。

ターゲットの原料粉として、 Sm_2O_3 、 BaO_2 、 CuO (高純度化学社製)を用いた。本研究で用いた Sm_2O_3 は、表 2.2 から分かるように吸湿性が高い材料であるため、秤量前に 1000°C で 12 時間乾燥させた。

3 種類の原料を目的の組成比になるように秤量後、瑪瑙で混合し、吸着ガスなどを除去するために 700°C で 24 時間の仮焼を行った。仮焼後、X 線回折(XRD: X-Ray Diffraction)測定により生成物の確認も行った。 Sm/Ba 置換量 x は、秤量の段階で、仕込み組成比をそれぞれ変化させることにより制御した。なお、本研究では Sm/Ba 置換量 x は $0.0 \sim 0.20$ とした。また、混合する際には、本研究で用いた BaO_2 などの Ba 化合物は劇物に指定されているため、微細粉末を採取しないようにマスクを着用して行った。

仮焼後、乳鉢、乳棒を用いて混合し、金型、プレス器を用いて円柱ペレット状に加圧成型し、 800 、 850 、 990°C でそれぞれ 24~36 時間の本焼を行った。なお、各本焼の間には反応を促進させるため、混合、加圧成型をくり返し行った。また、すべての温度で作製した後に、仮焼後同様に XRD 測定を行った。なお、本焼温度は Sm/Ba 置換量 x により包晶温度が異なることから $990 \sim 970^\circ\text{C}$ と変えた。図 2.4 に XRD 装置を用いて評価した本焼後ターゲットの ω - 2θ 測定結果の一例を示す。 ω - 2θ 測定の詳細は 2.2.1 項で述べる。

本焼後、ターゲットに酸素を導入するために一気圧の酸素気流中において 350°C で 12~24 時間の酸素アニールを行った。酸素アニール後には、XRD 測定より c 軸長を求め酸素が一定量入っているか確認を行った(詳細な計算式は 2.2.1 項で後述する)。また、異相生成の有無も確認した。

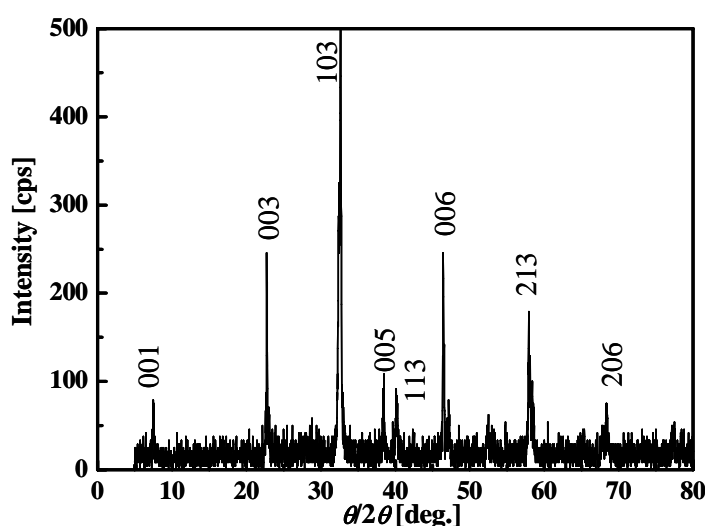


図2.4 本焼後の $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ターゲットの ω - 2θ 測定結果。

2.1.4 エピタキシャル成長

1.5.3 項でも述べたが、REBCO 材料を応用に用いるためには、Coated Conductor のような構造が必要となる。このためには薄膜のエピタキシャル(epitaxial)成長を利用し結晶を二軸配向させることが重要である。

エピタキシー(epitaxy)は、基板方位に沿って結晶学的に薄膜の方位が配向するもの、と定義されている(ギリシャ語で *epi* とは *upon*、*taxy/taxis* とは *arrangement/ordering* の意味である)。エピタキシャル成長は、気相から基板の上に凝集する材料と基板の組み合わせでいくつかに分類される。特に、物質と基板の材料が同じ場合をホモエピタキシャル成長、異なる場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ばれている。

エピタキシャル成長の成長様式は以下に示すような典型的な三つの様式に分類することができる。図 2.5 にエピタキシャル成長の成長様式を示す。

(1) Frank-van der Merwe(FM)型

図 2.5(a)に示すように、1 原子層ずつ規則正しく層状成長する。この成長様式はホモエピタキシャル成長の場合に典型的に現れる様式である。

(2) Stranski-Krastanov(SK)型

図 2.5(b)に示すように、成長初期は平坦に二次元的に成長し、成長膜厚が臨界値を越すと三次元的に変わる様式である。

(3) Volmer-Weber(VW)型

図 2.5(c)に示すように、成長初期より三次元島成長が発生し、基板表面が完全には覆われない状態で結晶成長が行われる様式である。

いずれの様式が現れるかは基板との格子ミスフィット(lattice misfit)、ぬれ性(wetability)、過飽和度(supersaturation)などの因子に左右される。

格子ミスフィット F は、基板及び薄膜材料の格子定数を a_1 、 a_2 としたとき

$$F = \frac{a_2 - a_1}{a_1} \quad (2.1)$$

と与えられる。 F が大きいほど弾性歪エネルギーが大きくなり、基板と薄膜との界面エネルギーが高くなり、膜は VW 型で成長する。

ぬれ性は、一般に図 2.6 に示すように界面エネルギーを用いて評価される。基板 S、成長層 C、気相 G それぞれの間の界面エネルギーの差 $\Delta\sigma$ が大きければ基板への接触角 θ が大きくなりぬれ性が悪くなり、VW 成長する。界面エネルギーの微視的な解釈は化学結合を基礎にしてなされる。酸化物は一般的にイオン結合が強いので、結晶構造の違いによる異なった原子配列から生じる電荷不均衡(charge imbalance)が界面エネルギーに大きく寄与する。言い換えれば、表面が平坦な薄膜を得るためには、基板と薄膜材料の結晶構造の類似性が鍵となる。

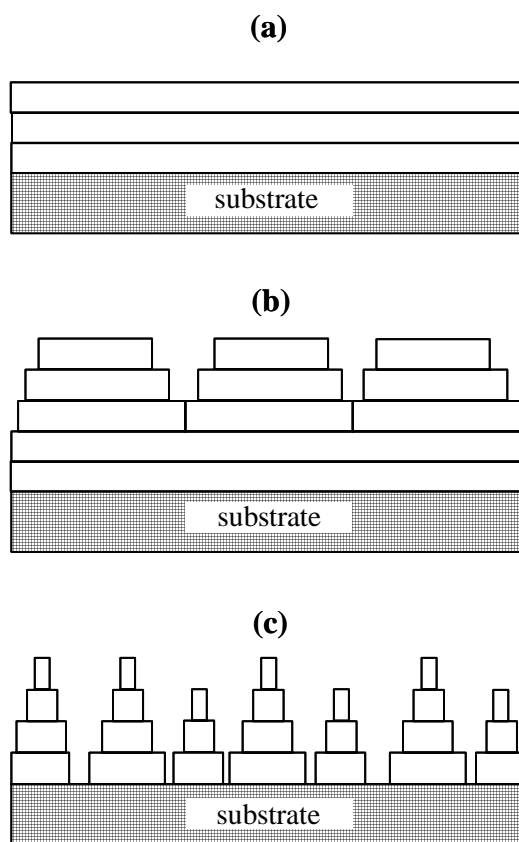


図2.5 薄膜の成長様式。(a) 2次元で表面が平坦なFrank-van der Merwe(FM)型、
 (b) 成長初期は2次元で、次第に3次元的なStranski-Krastanov(SK)型、
 (c) 3次元的な島成長で、表面凹凸が激しいVolmer-Weber(VW)型。

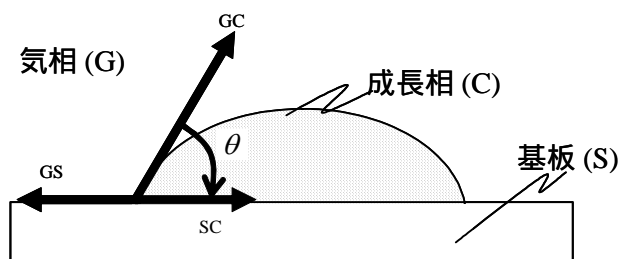


図2.6 核生成と表面エネルギー。

次に成長様式に影響する因子のひとつである過飽和度について述べる。過飽和度 α は、実際の蒸気圧 P 、飽和蒸気圧を P_0 とすると

$$\alpha = \frac{P - P_0}{P_0} \quad (2.2)$$

と定義される。飽和蒸気圧は、温度 T と圧力 P によって決まる。つまり、薄膜の過飽和度は、薄膜作製時の基板温度、酸素分圧によって値が異なり、成長様式も異なることになる。REBCO 薄膜の過飽和度の具体的な議論は第3章で行う。

REBCO 薄膜の成長様式は、表 2.3 に示すように成膜方法、基板、膜厚などの違いにより様々な報告がなされている[9-11]。表から分かるように参考文献[9,10]のように同じ MgO 基板を用いても、膜厚が増加するに従い 2 次元核(2D; 2-dimensional nuclei)成長からスパイラル(spiral)成長に成長が変わることが報告されている。また、参考文献[10]のように、同じ膜厚においても SrTiO₃(STO)基板の基板のように REBCO 超伝導体と同じ結晶構造である場合、MgO 基板に比べ、厚膜においても 2D 成長をしていることが分かる。これらの報告より、基板の結晶構造、格子定数及び超伝導層の膜厚により成長様式が異なることが分かる。

表 2.3 成膜方法、基板、膜厚の異なる REBCO 薄膜作製の成長様式。

作製方法	基板材料	薄膜材料	膜厚 t [nm]	成長様式	参考文献
sputtering	STO	YBCO	140	スパイラル成長	[9]
PLD	MgO	YBCO	$t < 10$	2D 成長	[10]
			$t > 10$	スパイラル成長	
PLD	STO	YBCO	$t < 40$	2D 成長	[10]
			$t > 40$	スパイラル成長	
MOCVD	MgO	SmBCO	$t < 20$	2D 成長	[11]
			$t > 20$	スパイラル成長	

2.1.5 成膜基板及びバッファ層

基板やバッファ層は単に薄膜を堆積させるための土台ではなく、エピタキシャル成長する薄膜の成長様式や、微細組織、そして薄膜の様々な物性に大きな影響を与える。従って、目的に応じた基板、バッファ層の選択が重要になる。本節では、REBCO 薄膜作製に用いられてきた基板とバッファ層について述べる。また、金属基板及びそれらに用いられるバッファ層に関しては第7章で後述する。

一般的に基板に必要なとされている性質には、以下の条件が求められる。

- (1) 成膜温度における基板材料と薄膜材料との格子定数の整合性。
 - (2) 基板材料と薄膜材料との熱膨張係数の整合性。
 - (3) 基板材料と薄膜材料との結晶構造の類似性。
 - (4) 成膜温度以下で基板材料に構造相転移がない。
- などがある。(1)は結晶成長という立場から、薄膜を堆積している温度における

格子定数を考慮すべきである。(2)は薄膜への歪低減とクラックなどの欠陥発生の抑止である。(3)は結晶構造が類似であれば、熱膨張係数がほぼ同じことを意味し、また、薄膜とのぬれ性が良いことにもつながり、2.1.4 項で議論した成長様式や結晶性に影響する因子である。(4)は特に薄膜を成長した後に室温まで冷却する際、転移があると界面に応力が誘起されたり、クラックの原因となる。

表 2.4 に REBCO 薄膜作製に用いられる代表的な単結晶基板の物性値、図 2.7 に基板の格子定数の温度変化を示す[12]。

表 2.4 REBCO 薄膜作製に用いられる単結晶基板。

物質	格子定数 [nm]			結晶構造	熱膨張係数 [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]	融点 [$^{\circ}\text{C}$]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
SrTiO ₃	0.3905			ペロブスカイト	10.3	2080
LaGaO ₃	0.5494	0.5519	0.7770	歪ペロブスカイト	10.3	1750
PrGaO ₃	0.5462	0.5493	0.7740	歪ペロブスカイト	7-8	-
NdGaO ₃	0.5417	0.5499	0.7717	歪ペロブスカイト	10	1600
LaAlO ₃	0.5356			歪ペロブスカイト	12.6	2180
MgO	0.4212			NaCl	13.5	2827
YSZ ^{*A}	0.5411			蛍石	10.3	2727
YBCO	3.82	3.89	11.68	ペロブスカイト	12(<i>a,b</i>), 17(<i>c</i>)	

*A: イットリウム安定化ジルコニウム

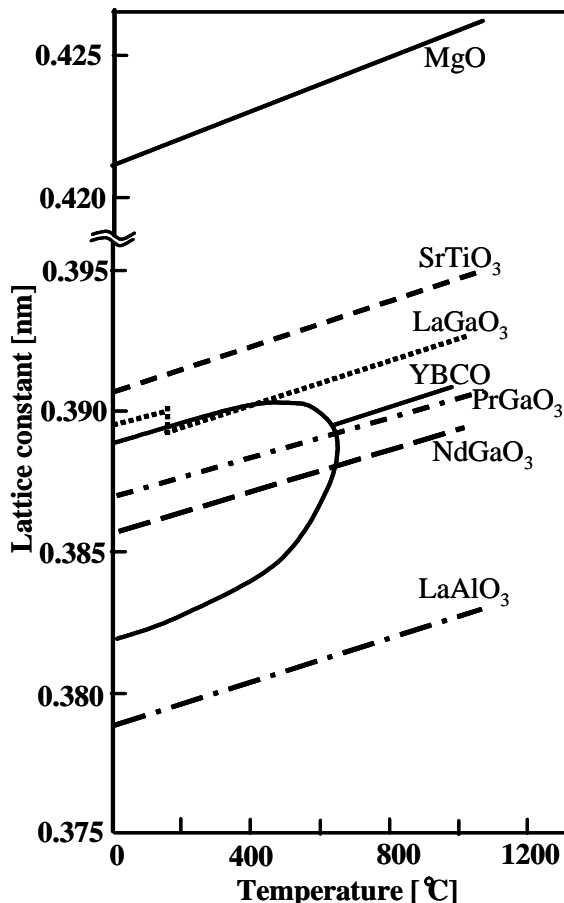


図2.7 基板の格子定数の温度変化[12]。

図 2.7 より REBCO 薄膜を作製する 700 ~ 850 °C の温度領域で格子整合性が良い基板は PrGaO₃、NdGaO₃ や LaGaO₃ である。PaGaO₃(110)は、基板育成時にクラックや双晶が入り良好な基板の作製が困難である[13]。一方、LaGaO₃(110)は、図から分かるように 150 °C 以下の温度で弾性的構造変態があり、成膜後の冷却時に基板の表面に凹凸が発生するため適さない[14]。NdGaO₃(110)は、格子整合性が良好であるため、40 μm と薄い YBCO 薄膜でも 63 K を示すほど良好な 2 軸配向かつ表面が平坦であることが報告されているが[15]、価格が高い問題点がある。一方、STO(100)は、価格が NdGaO₃ に比べ安く、比較的格子整合性が良好な基板であるため、現在、もっとも用いられている基板である。しかし、熱膨張係数が YBCO に比べ小さいため、成膜後の降温時に薄膜に引っ張り応力が加わり、ある厚み以上の膜厚ではクラックが入りやすいという短所がある。そのため、REBCO 薄膜の厚膜化に対しては不利である。

本論文では、以上のことを踏まえ、MgO(100)を用いた。MgO の長所は、表 2.4 に示したように熱膨張係数が YBCO などの超伝導体に比べ大きいこと、成膜後の降温時においても REBCO 薄膜に圧縮応力が加わり、クラックが入りにくいことが挙げられる。一方、短所として REBCO との格子整合性が悪く、MgO 自身が持つ潮解性のため、成膜前に基板表面改善のための熱処理が必要な点が挙げられる。潮解性という欠点は、MgO を 700 °C で大気中でアニールすることにより、容易に除くことができる。一方、格子ミスフィットに関しては MgO 基板と REBCO 薄膜との間にバッファ層を用いて改善することが可能である。

バッファ層として必要な条件は

- (1) 成膜温度における基板材料との格子定数の整合性が良い。
- (2) 基板材料と REBCO との熱膨張係数が同等である。
- (3) REBCO と結晶構造が類似していること。

が挙げられる。表 2.5 にペロブスカイト構造のバッファ層の格子定数と NCSL(: Near Coincidence Site Lattice)理論[16]を用いて計算した格子不整合性を示す。NCSL 理論に関しては第 3 章で詳しく述べる。図 2.8 に PLD 法を用いて MgO 基板上に作製した SrSnO₃(SSO)、BaSnO₃(BSO)及び BaZrO₃(BZO)の *c* 軸配向性 $\delta\omega$ 、面内配向性 $\delta\phi$ を示す[17]。また、それぞれのバッファ層上の YBCO の $\delta\omega$ 、 $\delta\phi$ を示す。 $\delta\omega$ は *c* 軸方向の結晶性を示し、 $\delta\phi$ は面内方向の結晶性を示す。これらの値が小さいほど結晶性が良好であることを意味する。

表 2.5 ペロブスカイト構造のバッファ層。

物質	格子定数 [nm]			結晶構造	MgOに対する格子不整合性 [%]	YBCO に対する格子不整合性 [%]
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
MgO	0.421			NaCl		
SrSnO ₃	0.807			ペロブスカイト	4.13	4.00
BaSnO ₃	0.412			ペロブスカイト	2.02	6.68
BaZrO ₃	0.419			ペロブスカイト	0.24	8.46
YBCO	0.382	0.389	1.168	ペロブスカイト		

*YBCO の格子定数は $(a+b)/2=0.3855$ nm を用いた。

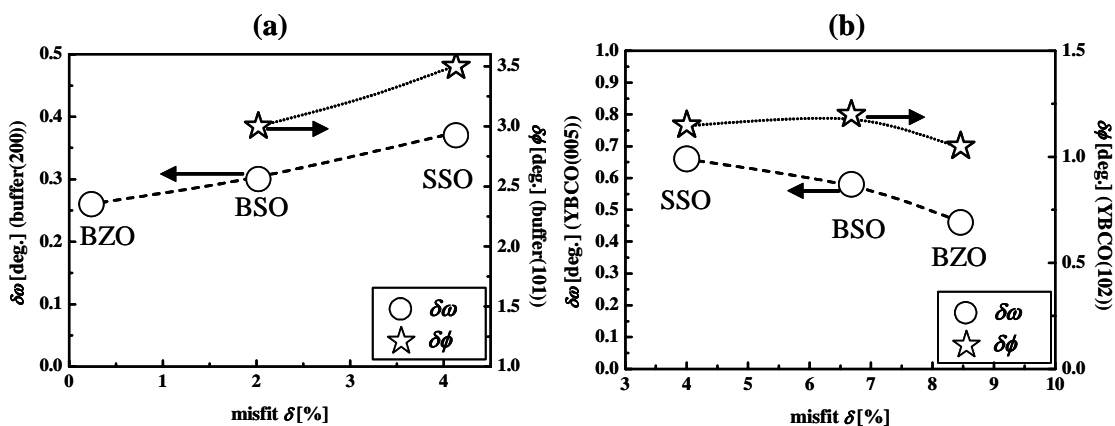


図2.8 (a)MgO基板に対するバッファ層の格子不整合性とバッファ層の結晶性、
(b)YBCOに対するバッファ層の格子不整合性とYBCO薄膜の結晶性の関係[17]。

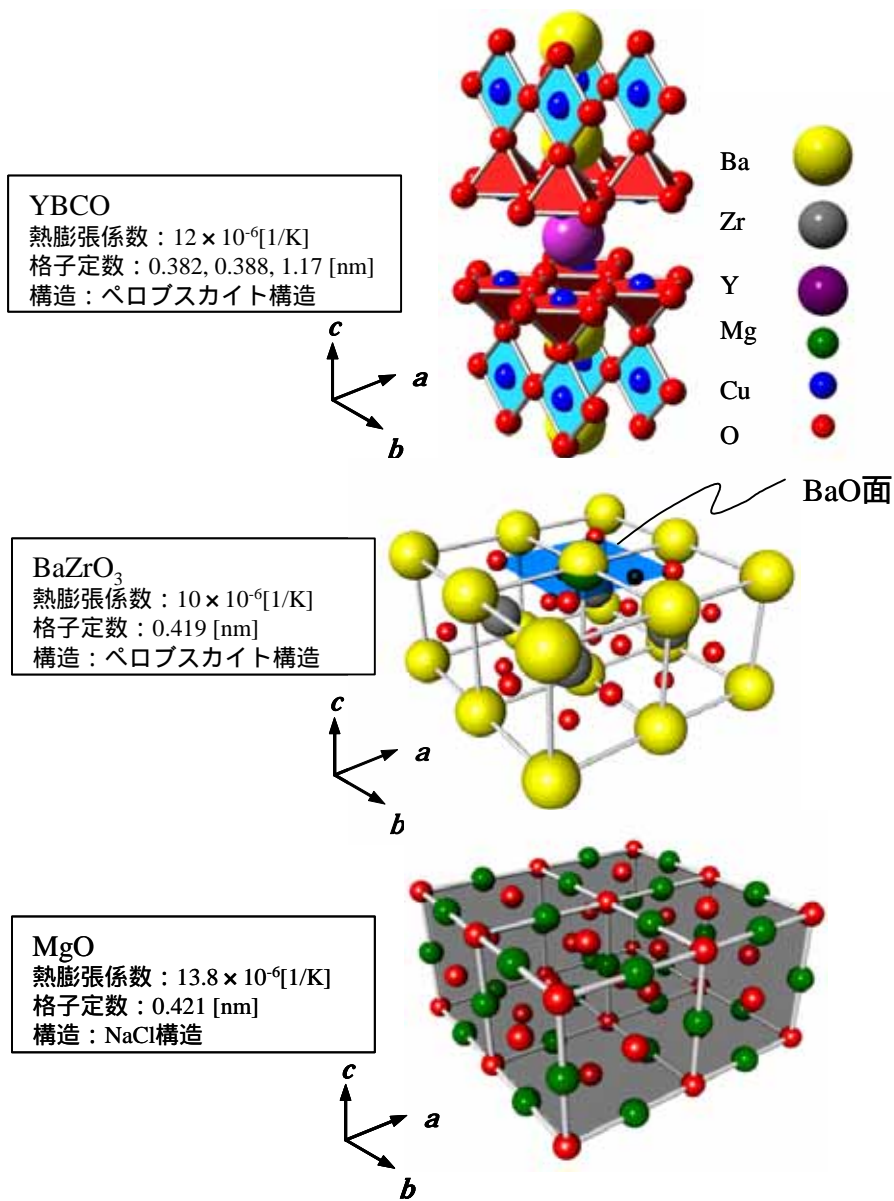


図2.9 基板、バッファ層及び超伝導薄膜の結晶構造。

図 2.8 より、MgO に対して格子整合性が良好な BZO がもっとも良好な結晶性を示すことが分かる。また、その上の YBCO 薄膜は、結晶性が良好な BZO 上の YBCO 薄膜ほど良好な結晶性を示すことが分かる。これらの結果より考えられる MgO 基板と REBCO 薄膜との間の良好なバッファ層は、MgO 基板に対して格子整合性が良好、YBCO に対しては結晶構造が同じバッファ層と考えられる。バッファ層の構造に BaO 面を持っている BSO、BZO が MgO と REBCO 薄膜との間のバッファ層として有効であることが報告されている[18-20]。また、ダブルバッファ層の有効性も報告されている[21,22]。図 2.9 に示すように BaO 面を持ち、なおかつ BaO 面がバッファ層の最表面に存在する場合には、その上に成長する YBCO は、その面を共有し、CuO もしくは CuO₂ 面から成長し、界面エネルギーはゼロに近くなる。また、ZrO₂、SrO₂ 面が存在する場合には、その上に成長する YBCO の初期成長面が BaO 面の場合には、バッファ層の最表面との結合力が強いため、界面エネルギーの低い状態で成長するため、良好な結晶性を示すことが考えられる。実際、MgO 基板上に PLD 法を用いて作製した YBCO の初期成長面が CuO や CuO₂ 面であることが報告されている[23]。さらに STO の最表面が TiO₂ 面の場合、YBCO の初期面は BaO 面であることが報告されている[24]。

本研究では以上の結果を踏まえ、MgO 基板上に Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 自身をシード層(バッファ層)として用いた新たな LTG (Low temperature Growth) プロセスを用いて薄膜作製を行った。LTG プロセスに関しては、3.2 節で詳述する。

2.2 RE_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 薄膜の評価方法

PLD 法を用いて MgO 単結晶及び金属基板上に作製した SmBCO 薄膜について

- (1) 結晶構造評価を X 線回折(XRD: X-Ray Diffraction)法
 - (2) 薄膜表面の評価を原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)及びダイナミックフォース顕微鏡(DFM: Dynamic Force Mode / Microscope)
 - (3) 薄膜断面の評価を透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)
 - (4) 薄膜の組成は、TEM 装置に付随したエネルギー分散型 X 線分光法(EDX: Energy Dispersion type X-ray spectroscopy)
 - (5) 膜厚は段差計
 - (6) 薄膜の電気特性は直流四端子法
- を用いて評価した。以下にこれらの評価方法について詳細を述べる。

2.2.1 結晶構造評価

X 線分析法は X 線反射率測定、XRD 測定や蛍光 X 線測定などの分析手法があり、これらは大まかに分けると吸収・屈折・回折という 3 つの現象を利用したものと考えることができる。図 2.10 にそれらの現象の概略図を示し、表 2.6 に X 線反射率測定、XRD 測定で見える構造パラメータを示す。

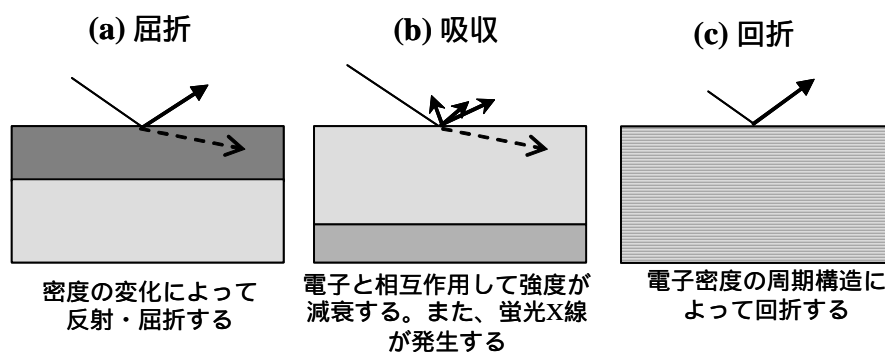


図2.10 X線分析に利用される現象

表 2.6 X線反射率測定、XRD 測定で見える構造パラメータ。

構造パラメータ		測定オーダー	条件
膜構造	膜厚	数 ~ 数百 nm	反射率測定
	密度	-	反射率測定
	表面の粗さ	0.2 ~ 数 nm	反射率測定
結晶構造	相の同定	-	XRD 測定
	結晶系	-	XRD 測定
	格子定数	数 nm	XRD 測定
	結晶性	多結晶 ~ 単結晶	XRD 測定
	配向性	無配向 ~ 単結晶	XRD 測定
	方位関係	単結晶基板との関係	XRD 測定

本研究では、SmBCO薄膜の結晶構造の評価には、Rigaku社 表面構造評価用多機能X線回折装置ATX-Gを用いて、out of plane測定 (ω - 2θ 測定、 ω -scan測定)、in-plane測定 (ϕ - 2θ 測定)、及び ϕ -scan測定を行った。以下、それぞれの測定法について述べる。

A. Out of plane 測定

結晶中では、原子または原子の集まりが周期的に配列して空間格子を作っている。この間隔は数nmで、これと同程度のX線が結晶に入射すると、周期的に配列した原子が回折格子として働き、特定の方向への散乱が干渉して互いに強め合う。この現象を回折と呼び、Braggの回折条件(回折条件)は、格子面間隔を d 、X線の波長を λ 、および格子面に対するX線の入射角度を θ 、 n を整数として

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.3)$$

と表せる。

図2.11にout of plane光学系の概略図を示す。X線源(Cu-K α ロータ式 50 kV-300 mA)を単色化、平行化するため、Ge(220)反射を利用したビーム圧縮モノクロメータを通し、試料にX線を入射する。本研究では、out of plane光学系を用いて、 ω - 2θ 測定、 ω -scan測定を行った。 ω - 2θ 測定は、試料は角度 ω で回転させ、ディテクタが ω の2倍の角度 2θ 移動し、回折したX線を検出する。本研究では 2θ 走査

を5~60°まで行った。この ω - 2θ 測定によりSmBCO薄膜の配向性、異相の有無、 a 軸配向相混在率、軸長の評価が可能である。 c 軸長は(2.4)式に示すNR(: Nelson-Riley)関数を用いて、それぞれのピークから求めたNR関数値とそれに対する c 軸長の外挿値から求めた。

$$\text{NR 関数} = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta} \quad (2.4)$$

ω -scan測定は、 c 軸方向の結晶性を調べるために、SmBCOの005ピークの 2θ にディテクタをセットし、005の ω の $\pm 1^\circ$ の範囲で測定を行った。図2.12に ω -scan測定により得られる半値幅 $\delta\omega$ と実際の結晶配向の対応を示す。 ω -scan測定より得られた半値幅 $\delta\omega$ が小さいほど、図中の矢印方向に対するSmBCO薄膜の c 軸の傾斜分布が小さいことを意味する。

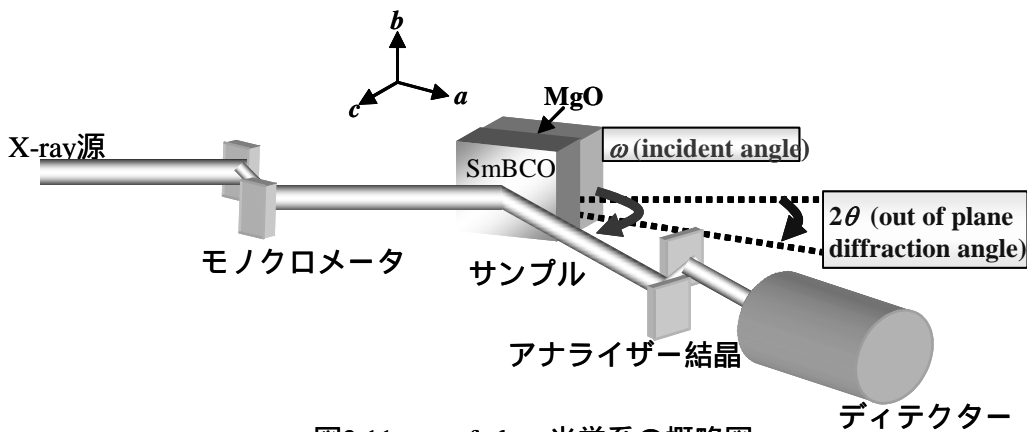


図2.11 out of plane光学系の概略図。

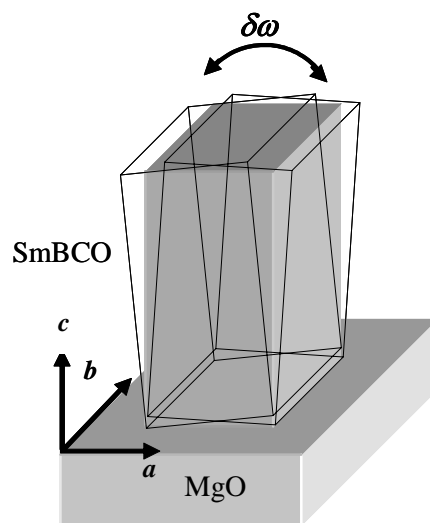


図2.12 半値幅 $\delta\omega$ と実際の結晶配向の関係。

B. In-plane 測定

Out of plane 測定では、X線の試料に対する入射角度 ω に対して、ディテクタを 2θ 回転させるため、試料表面に平行な $(00n)$ 面だけを選択的に測定することになる(図 2.13(a))。一方、in-plane 測定では、図 2.13(b)に示すように表面に垂直な $(n00)$ 面の測定が可能である。また、極薄膜の測定及び分析深さのコントロールが可能である。図 2.14 に in-plane 光学系の概略図を示す。

本研究では、図 2.14 に示した in-plane 光学系を用いて ϕ - 2θ - χ 測定を行った。 ϕ - 2θ - χ 測定は、試料を角度 ϕ で回転させ、ディテクタが ϕ の2倍の角度 2θ 移動し、回折したX線を検出する。本研究では 2θ 走査を $5\sim 80^\circ$ まで行った。この ϕ - 2θ - χ 測定によりSmBCO薄膜の配向性、異相の有無、 a 軸配向相混在率、 a 、 b 軸長の評価が可能である。析出物や a 軸混在率は、 ϕ - 2θ - χ 測定から得られた析出物ピーク強度及びSmBCOの007ピーク強度とSmBCOの200ピーク強度から相対強度比率によって算出した。また、SmBCOの a 、 b 軸長は(300)面に対応するピークから求めた。

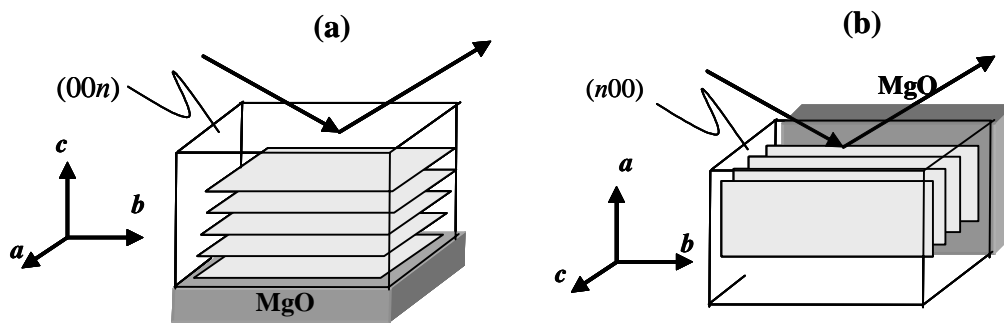


図2.13 測定模式図。(a) out of plane測定、(b) in-plane測定。

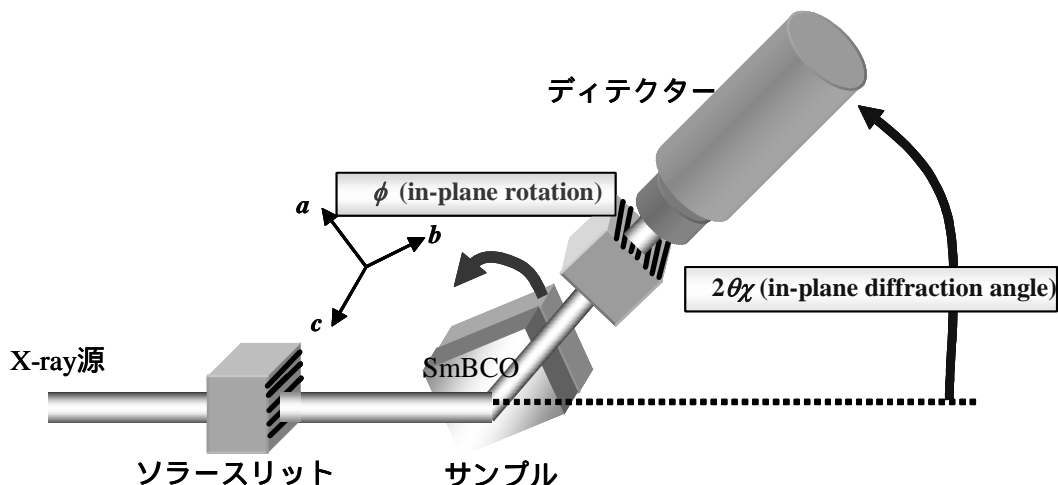


図2.14 in-plane光学系の概略図。

C. ϕ -scan 測定

図 2.15(a)に示すようにある特定の格子面(hkl)の回折角度に、入射 X 線と計測器の角度を固定し、試料に面内方向の回転(ϕ)及び基板法線方向の回転(α)を加えて回折強度を測定すると、図 2.15(b)に示すような極点図が得られる。これにより、面内の基板に対する結晶方位が分かる。本研究では α を固定し、 ϕ 回転に対する回折強度を測定する ϕ -scan 測定によって薄膜の面内配向性を決定した。

本研究では、 ϕ -scan測定は、out-of-plane光学系とin-plane光学系の両方により測定した。out-of-plane光学系を用いた場合、SmBCO薄膜の(102)面にあわせ、 ϕ -scan測定を行った。また、in-plane光学系を用いた場合、SmBCOの100ピークの $2\theta\chi$ にディテクタを合わせ、試料(ϕ)を0~360°まで回転させ測定した。in-plane光学系を用いたほうが、傾いた(102)面ではなく(100)面での ϕ -scan測定であるためより基板に対する精度の高い面内方向性を評価できる。しかし、SmBCOと同じ結晶構造、近い格子定数をもつSrTiO₃基板を用いた場合は、基板のピークと重なるため測定ができない。また、金属テープ上のSmBCOは、基板自身が歪んでいるため、基板やバッファ相の(100)面にあわせるのが困難である。本研究ではMgO基板上の薄膜は、in-plane光学系を用い、金属基板上の薄膜の ϕ -scan測定はout-of-plane光学系を用いて評価した。図2.16に ϕ -scan測定により得られる半値幅 $\delta\phi$ と実際の結晶配向の対応を示す。 ϕ -scan測定により得られた半値幅 $\delta\phi$ が小さいほど、基板に対して図中の矢印方向に対するSmBCO薄膜の a , b 軸の傾斜分布が小さいことを意味する。

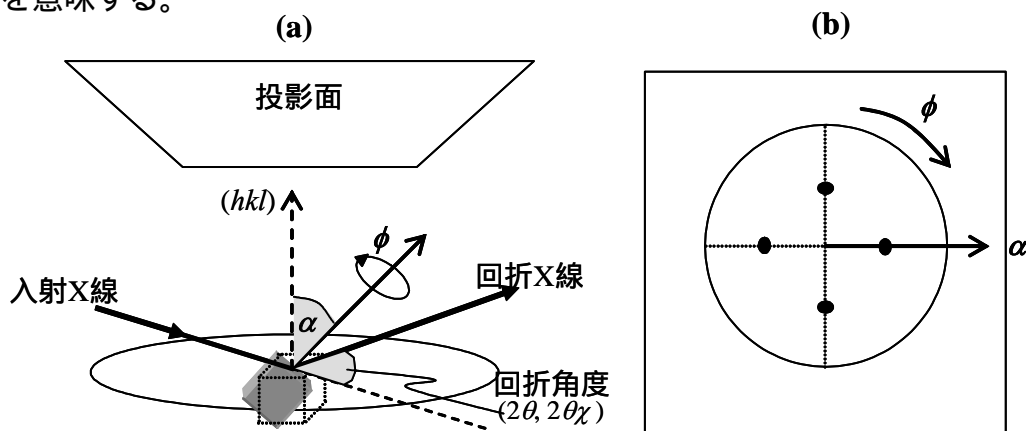


図2.15 ϕ -scanの(a) 原理、(b) 極点図。

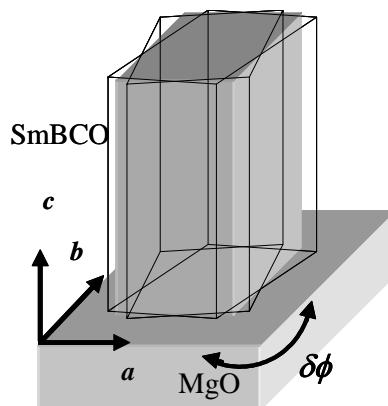


図2.16 半値幅 $\delta\phi$ と実際の結晶配向の関係。

2.2.2 薄膜表面の評価

走査型プローブ顕微鏡(SPM: Scanning Probe Microscope)は、試料表面に微小なプローブ(探針)を近づけて、探針・試料間に働く物理量を検出しながら走査することにより、微小領域の形状観察及び物性分析を行うことができるため、現在ミクロな領域における様々な分野に応用されている。

本研究では、SmBCO 薄膜の表面における結晶粒の大きさや形状、表面ラフネス、転位密度の評価には、セイコーインスツル社製 SPI3800N の原子力間顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) 及びダイナミックフォース顕微鏡 (DFM: Dynamic Force Microscope) を用いた。以下、それぞれの測定法について述べる。

A. AFM

図 2.17 に AFM の原理図を示す。AFM では、探針と試料間に作用する力(原子間力)を検出する。探針と試料間に力が作用するとカンチレバーが上下にたわむ。このときのたわみ量は、レーザー光をカンチレバーの先端に照射し、反射光を光検出器で検出する(光てこ方式)。このとき、原子間力(たわみ量)を一定に保つために Z 軸の圧電素子を制御し、この状態で圧電素子の X、Y 軸を制御することで、表面の微小な凹凸を走査する。

B. DFM

図 2.18 に DFM の原理図を示す。DFM も AFM と同様に探針と試料間に作用する原子間力を検出する。DFM では、カンチレバーの背面に装着した圧電素子によりカンチレバーを強制的に振動させ、その状態で試料表面にカンチレバーを近づけたときに起る振動振幅、振動位相、及び振動周波数の変化から表面状態を測定する。このように DFM は探針が試料に触れるか触れないかのギリギリの距離に振幅を制御することが可能であるために、数 nm 程度の微小な凹凸を持つ REBCO 薄膜の表面観察に適している。また、DFM 測定中に同時に位相(Phase)測定が可能である。位相測定は、DFM 動作時のカンチレバー振動の位相を検出、画像化するモードである。探針先端が試料表面と相互作用すると、この位相が変化する。特に、吸着が作用する場合や、試料が比較的軟らかい場合は位相が遅れる。図 2.19 の位相測定の原理図のように、レバーへの入力正弦波に対する、レバー振動の正弦波の遅れを検出、画像化したものが位相像となる。この位相像により薄膜表面における硬性、粘弾性、凹凸の違いの分布を知ることが可能である。

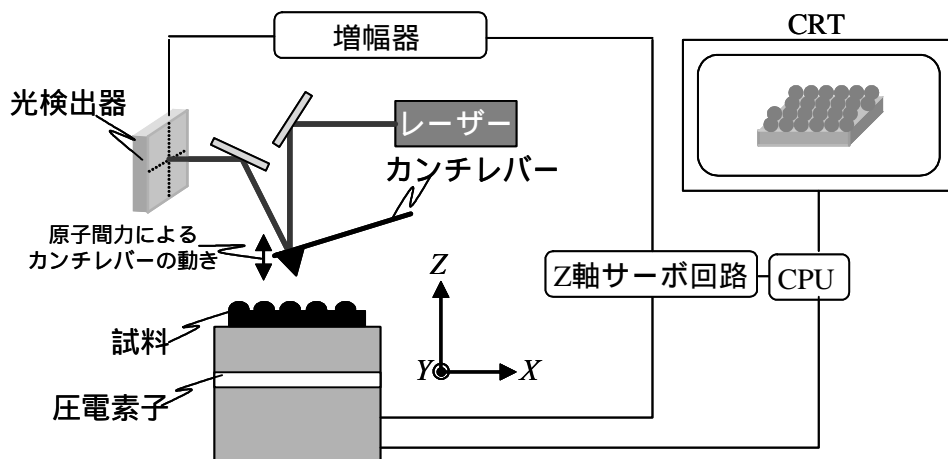


図2.17 AFMの原理。

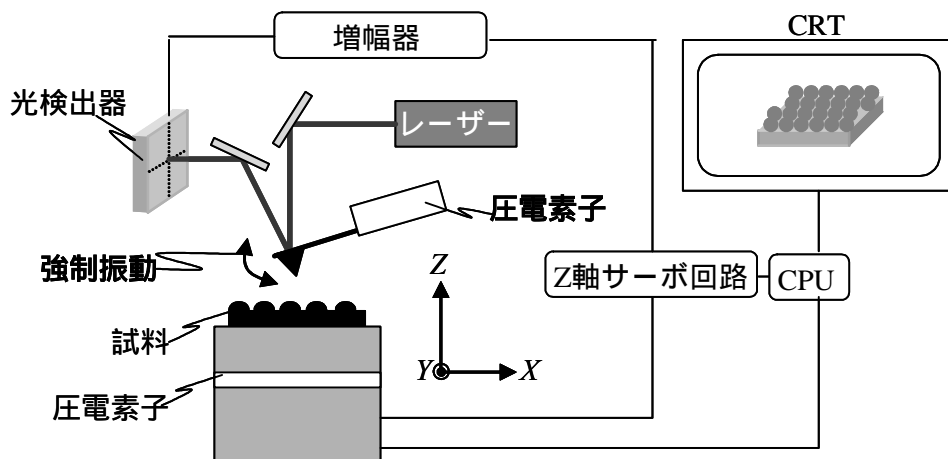


図2.18 DFMの原理。

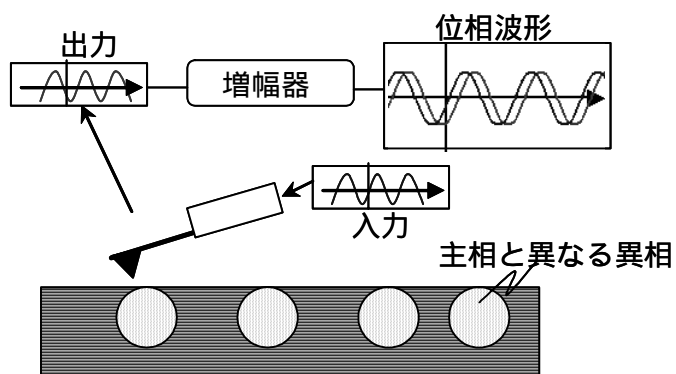


図2.19 位相測定の原理。

C. 転位の評価

本研究では薄膜内部に存在する c 軸方向の転位密度の評価にエッチピット (etch pit) 法を用いた。エッチピット法とは、転位が表面に抜けた部分にエッチャント (etchant) と呼ばれる腐食液で腐食させると、転位の部分は化学的に不安定 (転位のところに歪や不純物が凝集している) ため優先的に腐食され腐食孔つまりエッチピットができる。転位とエッチピットの対応は Horn らによってはじめて行われた。このときスパイラル模様のある SiC を NaCO_3 により腐食し、エッチピットがその中心部分に存在することを確認している [25]。また、Vogel らは、Ge の小傾角粒界において転位とエッチピットの対応を確認した [26]。図 2.20(a) に Ge の粒界に沿ったエッチピットを示す。これらは図 2.20(b) のように面内方位が θ だけ傾いたときに転位が間隔 h で存在しており、小傾角粒界は転位列からできていることを実証した (第 3 章で詳しく述べる)。また、窒化ガリウム (GaN) のエッチピットはエッチャントとしてリン酸と硫酸の混合溶液が用い、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) により観察されている [27]。

一方、REBCO 薄膜の転位の評価としては、Dam らは sputtering 法を用いて作製したスパイラル成長した YBCO 薄膜のエッチピット観察を行い、低磁場中 J_c との対応を報告している [9]。エッチャントとして 1 vol% の Br-ethanol (ethanol 希釈 Br_2) を用い、エッチング後の表面を AFM により観察し、転位密度を見積もっている。

本研究では、エッチャントとして Br-methanol (methanol 希釈 Br_2) を用いた。 Br_2 の濃度が高いほど、薄膜本体のエッチング速度に対して、転位などの欠陥のエッチング速度の比 (選択比) が小さくなるため、選択比が大きくなるように Br_2 濃度が 0.4 vol% となるようにした。

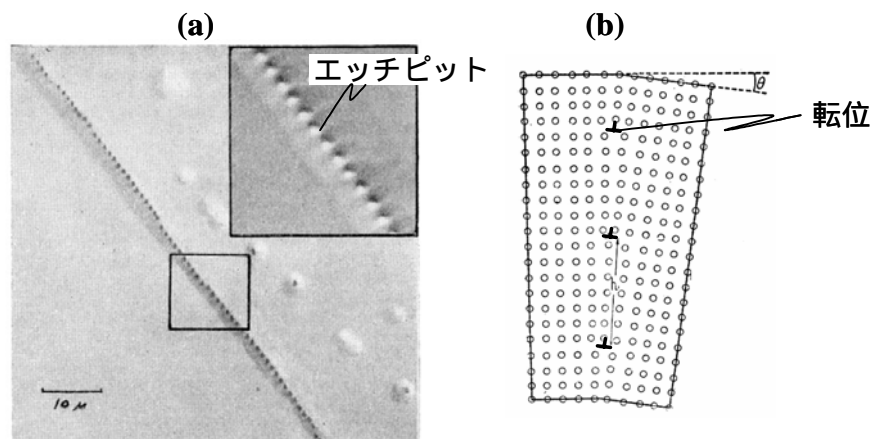


FIG. 1. Optical micrograph of lineage boundary in germanium single crystal, viewed in face transverse to growth direction. Lighting oblique.

図2.20 (a) Vogelらが観察したGeの粒界におけるエッチピット [26]。
(b) 小傾角粒界における刃状転位。

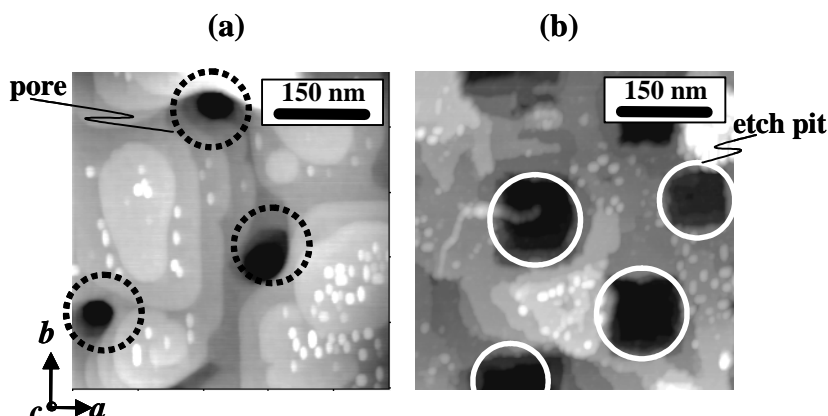


図2.21 SmBCO薄膜の(a) エッチング前、(b) エッチング後のDFM像の一例。

実際の REBCO 薄膜は、図 2.21(a)に示すように結晶粒と結晶粒の間には深い溝 (trench) や穴 (pore) が存在する。このような薄膜をエッチングすると図 2.21(b) のようにエッチピットが形成される。しかし、このエッチピットが転位によるものなのか、REBCO 結晶粒の Pore 部分が削れただけなのか判断することは難しい。このようにエッチピット法を用いて薄膜の転位を評価する際の明確な基準がないため、本研究では DFM の位相 (Phase) 測定を用い、DFM 形状像と位相像の両方を用いることにより、どのような形状のエッチピットが転位によるのかを決定した。以下にスパイラル成長、2D 成長した REBCO 薄膜のエッチピットと転位の関係について述べる。

(1) スパイラル成長した薄膜のエッチピットと転位

図 2.22(a)、(b) にスパイラル成長した PLD-SmBCO 薄膜の DFM 像 [28] と模式図を示す。スパイラル成長した PLD 薄膜は、図 2.22(b) に示すように結晶粒内に存在する螺旋転位と、結晶粒と結晶粒の間に存在する刃状転位の両方が存在すると考えられる。このとき、螺旋転位は図 2.23(a) のような表面をした薄膜をエッチングしていくと図 2.23(b) のように負のスパイラル (negative-spiral) 状に削れると考えられる。一方、結晶粒間における刃状転位は図 2.23(b) に示すように逆ピラミッド (sharp-bottomed) 状に削れると考えられる。図 2.24(a)、(b) に PLD-SmBCO 薄膜のエッチング後の DFM 像及び位相像を示す [28]。図 2.24(a) からわかるようにスパイラル成長した PLD-SmBCO 薄膜は負のスパイラル状エッチピット (水平方向の矢印) の周りに四角いエッチピット (垂直方向の矢印) が確認できる。このとき、位相像で確認すると、負のスパイラル状エッチピット (水平方向の矢印) が明確に観察できる。

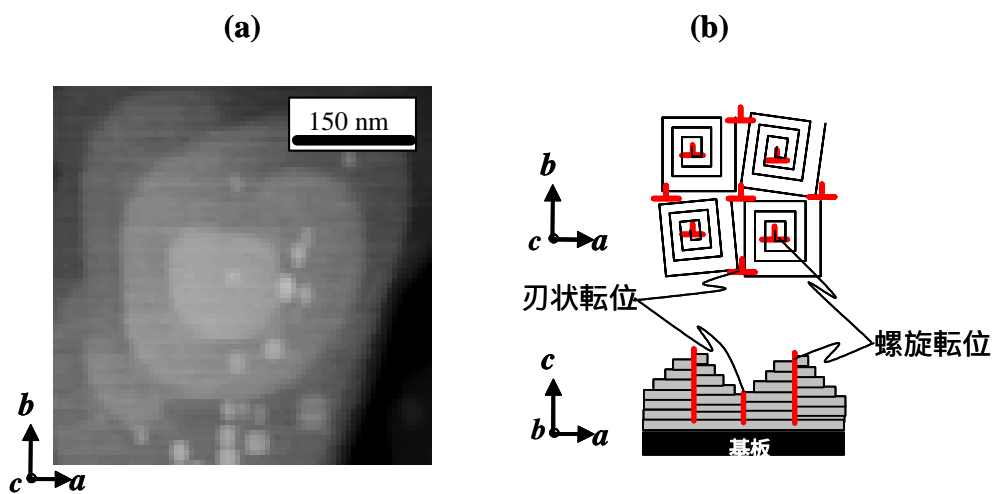


図2.22 (a) スパイラル成長したPLD-SmBCO薄膜のDFM像[28]。
(b) スパイラル成長した薄膜の模式図。

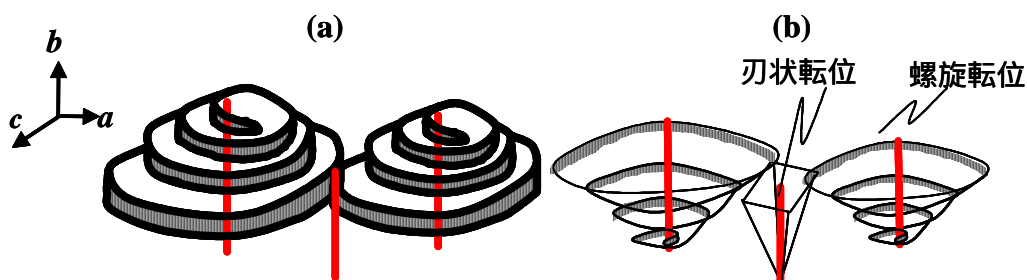


図2.23 (a) エッチング前の表面、(b) エッチング後の表面の模式図。

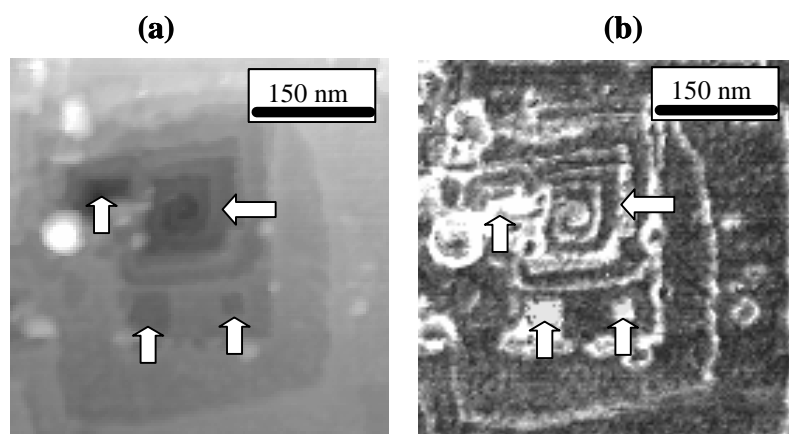


図2.24 (a) エッチング後のDFM像、(b) エッチング後の位相像[28]。

(2) 2D 成長した薄膜のエッチピットと転位

図 2.25(a)、(b)に 2D 成長した低温成膜(LTG; Low Temperature Growth)-SmBCO 薄膜の DFM 像[28]と模式図を示す。LTG 法については 3.2 節で詳述する。図 2.25(b)に示すように 2D 成長した LTG-SmBCO 薄膜は結晶粒と結晶粒の間に刃状転位が存在し、螺旋転位が存在しないと考えられる。このとき、刃状転位は図 2.26(a)のような表面をした薄膜をエッチングしていくと、図 2.26(b)に示すように逆ピラミッド模様に削れると考えられる。図 2.27(a)、(b)に LTG-SmBCO 薄膜のエッチング後の DFM 像及び位相像を示す[28]。図 2.27(a)からわかるように 2D 成長した PLD-SmBCO 薄膜は四角いエッチピット(垂直方向の矢印)が確認できる。図 2.27(b)の位相像を見ると逆ピラミッド状エッチピットが明確に観察できる。

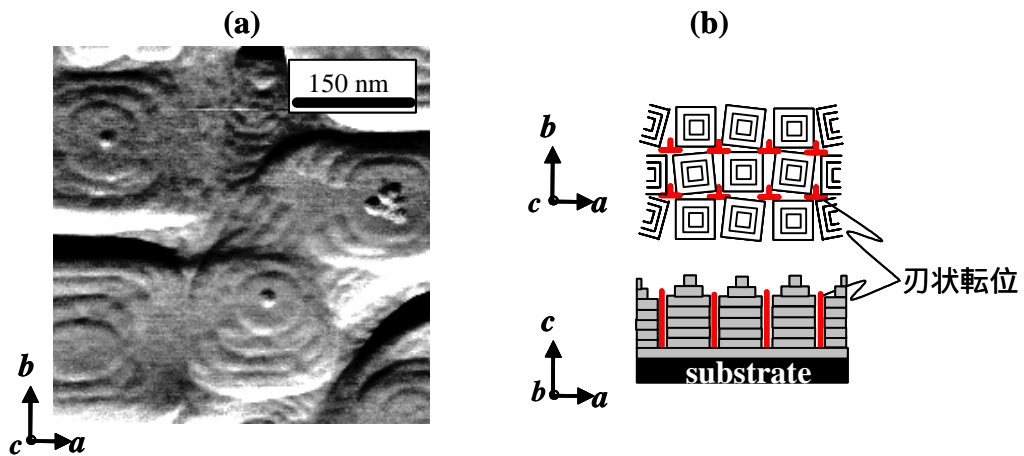


図2.25 (a) 2D成長したLTG-SmBCO薄膜のDFM像[28]。
(b) 2D成長した薄膜の模式図。

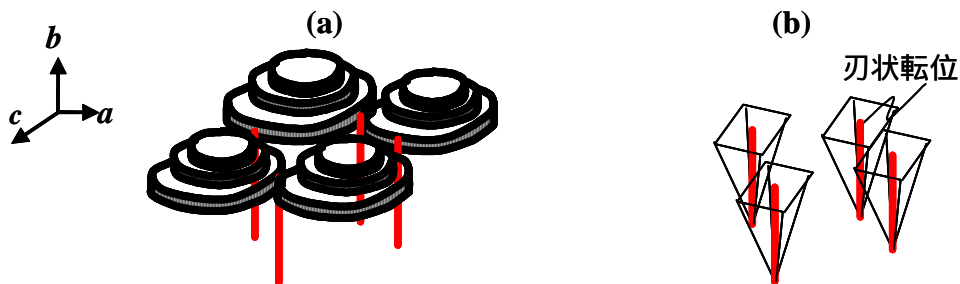


図2.26 (a) エッチング前の表面、(b) エッチング後の表面の模式図。

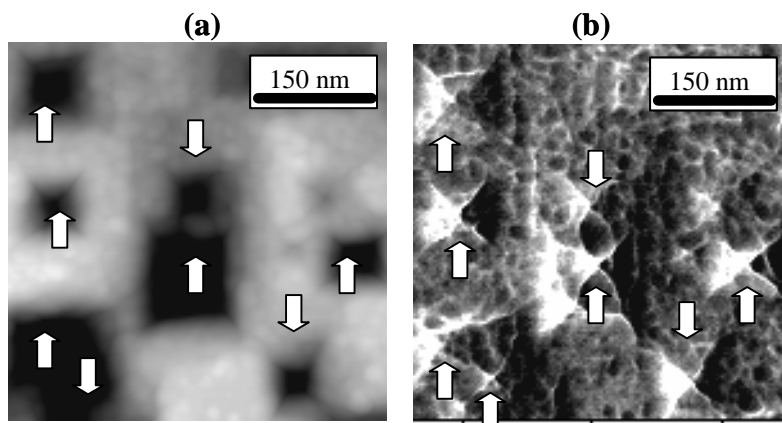


図2.27 (a) エッチング後のDFM像、(b) エッチング後の位相像[28]。

以上のように、本研究では図 2.24(b)、2.27(b)に示すように位相像より螺旋転位の場合は負のスパイラル状エッチピット、刃状転位の場合には逆ピラミット状エッチピットが確認できるエッチピットだけを転位として数えた。

2.2.3 薄膜断面の評価

SmBCO 薄膜内部のナノスケールでの微細組織を透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)により評価した。本研究では特に、薄膜内部におけるナノサイズの析出物や結晶構造のひずみ、積層欠陥及び転位の評価を行った。図 2.28 に TEM 装置の概略図を示す。TEM は、薄膜試料に高速の電子線を照射し、試料を透過した電子波を対物レンズなどの電子レンズにより拡大し、顕微鏡像や電子回折像などを観察しながら、視野に対応した微小な領域の組織や構造を観察する方法である。また、電子線を細く絞り、最小径数 nm 領域からの電子回折像の撮影ができ、これにより、ナノスケールの析出物の同定、格子定数、格子欠陥なども解析できる。

なお、本研究における TEM 観察は、日立ハイテクサイエンスシステムズ、(財)電力中央研究所電力技術研究所及びトプコンテクノハウス分析センターに依頼した。

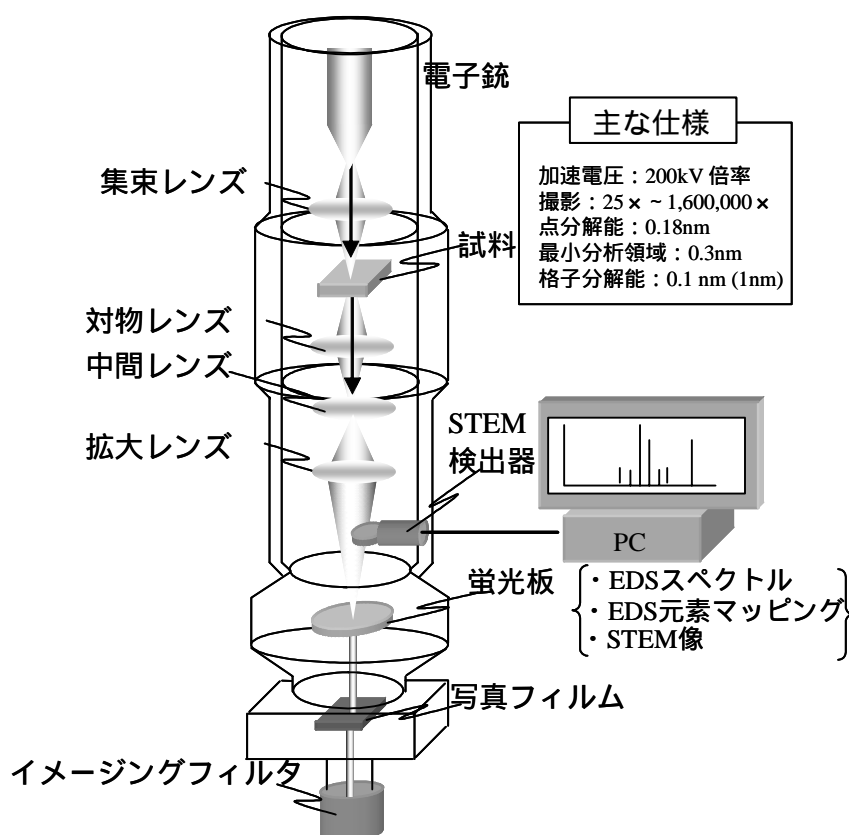


図2.28 超高分解能分析透過電子顕微鏡原理構成図。

2.2.4 組成分析

SmBCO 薄膜内部のナノオーダーの Sm/Ba の組成分布は、走査透過型電子顕微鏡(STEM: Scanning TEM)を用いエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX: Energy Dispersion type X-ray spectroscopy) により評価した。STEM は収束した電子線を試料上で走査させ、顕微鏡像電子回折像を得る方法で、収束させた電子線を用いているため局所的な EDX 分析に向いており、元素マッピングが可能な測定手法である。

2.2.5 膜厚の評価

膜厚は、触針式段差計を用い評価を行った。図 2.29 にケーエルエー・テンコー社製 触針式段差計の外観図を示す。この装置は、測定物表面を、先端がダイヤモンドのスタイラス（触針）を用いて、設定した一定の低針圧でなぞり、段差、表面粗さ、うねり等の測定を行う。AFM は、例えば 10 nm 以下の段差をオングストロームの精度で計ることが出来る。そのため試料の局所的な評価には好適である。一方、触針式段差計は、主に 100 nm 以上の段差がある試料を幅広い範囲で測定する際に適している。この手法により評価した膜厚と TEM 像から評価した膜厚が同程度であることから、信頼性のある評価手法であることを確認している。

2.2.6 超伝導特性の評価

SmBCO 薄膜の超伝導特性は、直流四端子法を用いて測定した。二端子法では電極と試料との間に存在する接触抵抗に起因する電圧を測定してしまうため、低抵抗の測定には適応できない。一方、四端子法では、電流印加端子と電圧測定端子とを分離することにより、接触抵抗の影響をとり除き、高精度な測定が可能である。図 2.30(a)、(b)に二端子法と四端子法の等価回路をそれぞれ示す。接触抵抗を r_1 、ケーブルの抵抗を r_2 とおくと一定電流 I_0 を流したとき二端子法により測定される試料抵抗 R_x は

$$R_x = \frac{V}{I_0} - (r_1 + r_2) \quad (2.5)$$

となり、接触抵抗やケーブル抵抗の影響で試料の真の抵抗が測定できないことが分かる。一方、四端子法により測定する試料抵抗 R_x は

$$R_x = \frac{V}{I_0} \quad (2.6)$$

と試料の真の抵抗が測定できることが分かる。このとき、電圧測定端子に電流が流れ込まないように電圧計の入力インピーダンスを高くする必要がある。



図2.29 触針式段差計の外観図。

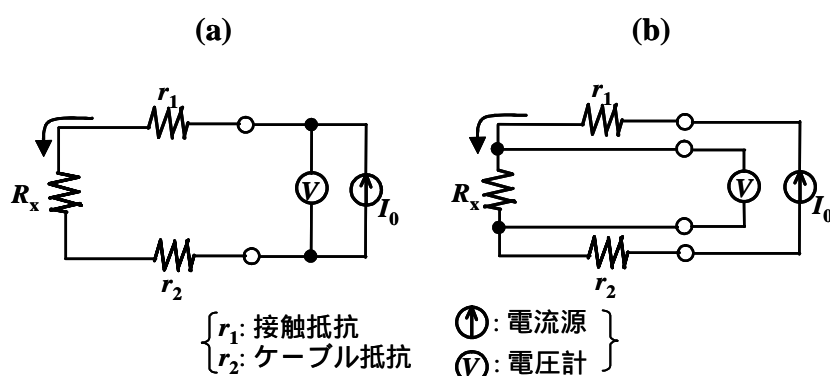


図2.30 (a) 二端子法、(b) 四端子法の等価回路

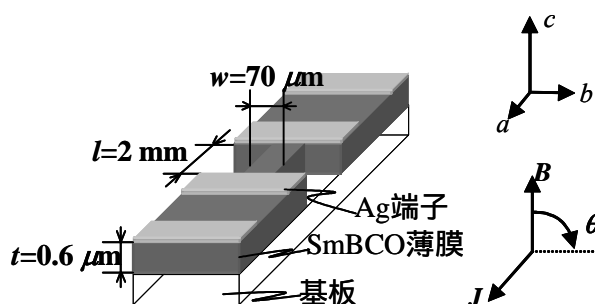


図2.31 加工後のSmBCO薄膜の概略図。

本研究では、ブリッジを作製し、 $B=9\text{ T}$ までの超伝導特性を京都大学工学研究科材料機能学講座 松本研究室のカンタムデザイン社製 物理物性測定システム (PPMS: Physical Property Measurement System) により評価し、 $B=9\text{ T}$ 以上の高磁場での超伝導特性は東北大学 強磁場超伝導材料研究センターの $B=20\text{ T}$ 超伝導マグネット (20 T-SM: 20 T-Superconducting Magnet) を用いて評価した。

なお、東北大学強磁場超伝導材料研究センターのマグネットによる測定は平成 17 年、18 年度の東北大学強磁場超伝導材料研究センター共同利用(課題名:人工ピンを導入した酸化物超伝導薄膜の磁場中超伝導特性評価(番号:1356))の一環として行ったものである。

A. サンプル加工

REBCO 薄膜は J_c が高く、厚膜になるほど試料に流れる電流が大きいため Joule 熱による超伝導状態の破壊が生じる可能性がある。また、PPMS において磁場中 J_c 測定で流せる電流値は 2 A まで、 J_c の磁場印加角度依存性を測定するときには 0.5 A までと制限があるため、幅 $w=70 \mu\text{m}$ 程度のブリッジを作製した。以下にサンプル加工の手順を示す。

成膜後の試料を任意のサイズ ($2 \times 10 \text{ mm}^2$ 程度) にへき開する。

リソグラフィーにより図 2.31 に示すように $w=70 \mu\text{m}$ 、 $l=2 \text{ mm}$ のブリッジを作製する。

- ・レジストをスピコートによりサンプル表面に塗布する。
- ・レジストを乾燥させるために 90°C でプリベークを行う。
- ・1 分間露光を行う。
- ・サンプルを現像液につけ露光した部分のレジストを除去し、その後、蒸留水につけ洗浄する。
- ・サンプルを硝酸につけレジストのない部分の薄膜をエッチングする。
- ・レジストを除去するためエタノール中で超音波洗浄を行う。

簡易スパッタ装置により Ar 気流中で Ag 蒸着を行う。

酸素の導入(第 3 章で触れる)及び Ag 端子と薄膜との接触抵抗を低下させるために、酸素気流中において 350°C で 1.5 h アニールを施した。

図 2.31 に加工後の SmBCO 薄膜の概略図を示す。

B. PPMS

PPMS を用いて $B=9 \text{ T}$ までの T_c 、 J_c 及び J_c の磁場印加角度依存性測定を行った。図 2.32(a) に PPMS の外観図を示す。以下にそれぞれの測定について述べる。

(1) T_c 測定

図 2.32(b) に示すようにサンプルステージに銀ペーストを用いて I 、 V 端子をつける。

サンプルを PPMS の中に入れ、温度を $95 \sim 75 \text{ K}$ の範囲で変化させ、電流を $10 \mu\text{A}$ 流し、このときの抵抗を測定する。

磁場における R - T 測定をする場合は、図 2.31 の c 軸方向に磁場を $1 \sim 9 \text{ T}$ の磁場を印加し、と同様の測定を行う。このときの温度範囲はサンプルの特性によって変化させる。

$T_c(\text{ZERO})$ は、 100 A/cm^2 の電流密度 J で測定した電気抵抗率 ρ が $0.1 \mu\Omega\text{cm}$ となる温度で定義した。本研究では、図 2.31 に示すように膜厚 $t=0.6 \mu\text{m}$ 、ブリッジ幅 $w=70 \mu\text{m}$ 、電圧端子間 $l=2 \text{ mm}$ のサンプルに $10 \mu\text{A}$ 流した。このときの抵抗率 ρ は、抵抗 R を用いて

$$\rho = \frac{R \times (t \times w)}{l} = 2.1R \mu\Omega\text{cm} \quad (2.7)$$

と表すことができる。サンプルに流れる電流密度 $J_c=10 \text{ A/cm}^2$ 、 J_c を決める際の閾値 $E=1 \mu\text{V/cm}$ を用いて抵抗率 ρ は

$$\rho = \frac{E}{J_c} = \frac{1 \times 10^{-6}}{100} = 0.01 \mu\Omega\text{cm} \quad (2.8)$$

となる。(2.7)、(2.8)より R について解くと

$$R = 0.0048 \Omega \quad (2.9)$$

となる。つまり、図 2.33 のような R - T 特性を示すサンプルの T_c は 93.07 K である。

不可逆磁場(B_{irr})の閾値は、 10 A/cm^2 の電流密度 J で測定した電気抵抗率 ρ が $0.1 \mu\Omega\text{cm}$ となる磁場を不可逆磁場と定義した。つまり、(2.7)、(2.8)式より $R=0.048 \Omega$ の値を閾値とした。

(2) J_c 測定

T_c 測定同様に、図 2.32(b)に示すようにサンプルステージに銀ペーストを用いて I 、 V 端子をつける。

サンプルを PPMS の中に入れ、測定したい温度 (たとえば 77、65K) に設定し、 $10 \mu\text{A}$ 程度の低い電流から流していく。このとき、電圧リミットと電力リミットを設定することにより、設定以上の電流が流れサンプルが壊れることを防ぐ。

磁場中における J_c 測定をする場合は、図 2.31 の c 軸方向に $1 \sim 9 \text{ T}$ の磁場を印加し、と同様の測定を行う。このときの流す電流はサンプルの特性によって変化させる。

J_c の閾値は、電界基準法を用いた。電界が $10 \mu\text{V/cm}$ に達したときの電流値を臨界電流と決定した。今、電圧端子間 $l=2\text{mm}$ であるため電界が $10 \mu\text{V/cm}$ となる電圧 V は

$$V = E \times l = 1 \times 10^{-6} \times 0.2 = 2 \times 10^{-6} \text{ V} \quad (2.10)$$

となる。つまり、図 2.34 のような I - V 特性を示すサンプルの I_c は 1.19 A となる。

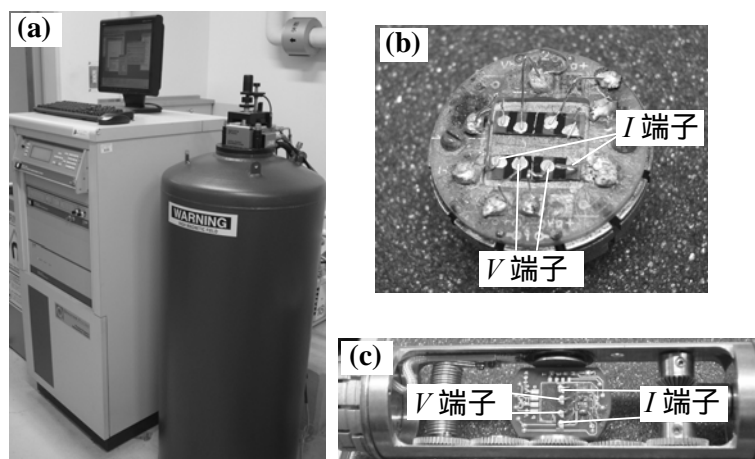


図2.32 (a) PPMS、(b) T_c 、 J_c - B 測定用サンプルステージ、
(c) J_c - B - θ 測定用サンプルステージの外観図。

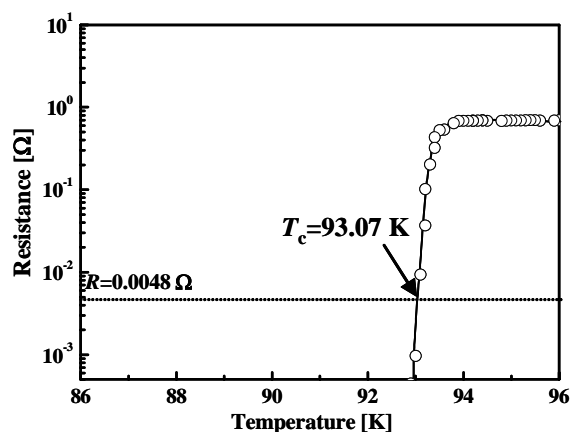
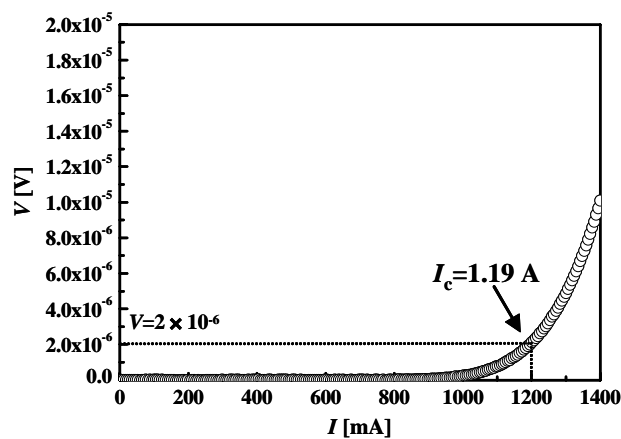
図2.33 抵抗基準による T_c の決定法。図2.34 電界基準による $I_c(J_c)$ の決定法。(3) J_c の磁場角度依存性測定

図 2.32(c)に示すようなサンプルの回転が可能なステージに銀ペーストを用いて、 I 、 V 端子をつける。

サンプルを PPMS の中に入れ、測定したい温度 (たとえば 77、65K) に設定し、 $10 \mu\text{A}$ 程度の低い電流から流していく。このとき、サンプルを図 2.31 に示すように REBCO 薄膜の c 軸方向から ab 面方向に向けて角度 θ を $-10 \sim 125^\circ$ まで 5° 間隔で回転させた。印加磁場は $1 \sim 9 \text{ T}$ まで変えて測定した。

C. 20 T-SM

20 T-SM は 52mm のコールドポアに 4.2 K で最高 18 T、77 K において 17.5 T の磁場を発生可能な超伝導マグネットである。ポア内部にガスフロー型インサートデュワーが挿入されており、2~200 K 程度までの温度制御が可能である。

本研究では 20 T-SM を用いて 9 T 以上の高磁場での T_c 測定、 J_c 測定や大きい電流源が必要な 40 及び 65 K における J_c 測定を行った。図 2.35(a) に 20 T-SM の外観図を示す。以下にそれぞれの測定について述べる。

(1) T_c 測定

図 2.35(b) に示すようにサンプルステージに I 、 V 端子をそれぞれインジウムと銀ペーストを用いてつける。

サンプルを 20 T-SM の中に入れ、温度を 95 ~ 60 K の範囲で変化させ、電流を 10 μ A 流し、このときの抵抗を測定する。

磁場を 17 T から下げる方向に 10 T まで変え、 R - T 特性を評価した。

(2) J_c 測定

T_c 測定同様に、図 2.35(b) に示すようにサンプルステージに I 、 V 端子をつける。

サンプルを 20 T-SM の中に入れ、測定したい温度 (たとえば 77、65K) に設定し、10 μ A 程度の低い電流から流していく。このとき、電圧リミットと電力リミットを設定することにより、設定以上の電流が流れサンプルが壊れることを防ぐ。65 K、低磁場側で測定する際、サンプルの特性が良好なほど流れる電流が大きくなり、これによりジュール熱が発生し、サンプル温度が上昇する可能性があるため、サンプル温度を注意して観察する必要がある。

磁場において J_c 測定をする場合は、REBCO 薄膜の c 軸方向に磁場を印加した。このとき、磁場を 17 T から磁場を下げる方向に 10 T まで変え、同様の測定を行う。

(a)



(b)

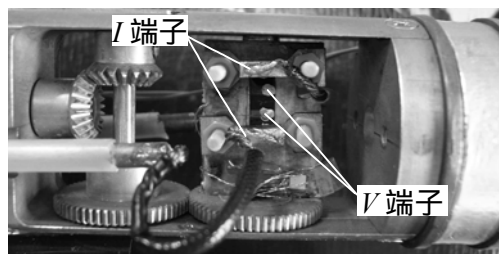


図2.35 (a) 20 T-SM、(b) サンプルステージの外観図。

参考文献

- [1] H. M. Smith, and A. F. Turner: Appl. Optics, **4** (1965) 147.
- [2] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-lee, W. L. Mclean, and M. Croft: Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 619.
- [3] Eds. 田沼静一、家泰弘: 高温超伝導体とエキゾチック超伝導体 (共立出版, 1999) 第2章 酸化物超伝導物質の調製.
- [4] 泉宏比古: 博士論文: 東京工業大学 (1992)
- [5] H. Izumi, K. Ohata, T. Sawada, T. Morishita, and S. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 597.
- [6] Y. Nakata, H. Kaibara, T. Okada, and M. Maeda: J. Appl. Phys. **80** (1996) 2458.
- [7] L. Wiedeman, and H. Helvajani: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **191** (1990) 199.
- [8] Ed. (社) 応用物理学会 超伝導分科会: 高温超伝導体 下 (2005) p.71
- [9] B. Dam, J. M. Huijbregtse, F. C. Klassen, R. C. F. van der Geest, G. Doornbos, J. H. Rector, A. M. Testa, S. Freisem, J. C. Martinez, B. Stauble-pumpin, and R. Griessen: Nature **399** (1999) 439.
- [10] X. Y. Zheng, D. H. Lowndes, S. Zhu, J. D. Budai, and R. J. Warmack: Phys. Rev. B **45** (1992) 7584.
- [11] 関澤哲: 名古屋大学: 修士論文 (2003)
- [12] 宮澤信太郎、向田昌志: 応用物理 **64** (1995) 1097.
- [13] M. Sasaura, and S. Miyazawa: J. Cryst. Growth **123** (1992) 126.
- [14] S. Miyazawa: Appl. Phys. Lett., **55** (1989) 2230
- [15] M. Mukaida, S. Miyazawa, and M. Sasaura: Advance in superconductivity (1991) 925.
- [16] R. W. Balluffi, A. Brokman and A. H. King: Acta Metall. **30** (1982) 1453.
- [17] 三浦正志: 卒業論文: 山形大学工学部電子情報工学科 (2003)
- [18] 三浦正志、海野純一、山崎裕弥、楠正暢、大嶋重利、荒木猛司、平林泉、田辺圭一、向田昌志: 第50回春季応用物理学会学術講演会 (2003)
- [19] K. Chiba, S. Makino, M. Mukaida, M. Kusunoki, and S. Ohshima: Physica C **349** (2001) 35.

- [20] M. Mukaida, Y. Yamazaki, Y. Shingai, S. Makino, M. Kusunoki, A. Saito, and S. Ohshima: *Supercond. Sci. Technol.* **17** (2004) 337.
- [21] M. Mukaida, M. Miura, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, S. Horii, A. Saito, F. Hirose, Y. Takahashi and S. Ohshima: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L318.
- [22] M. Mukaida, M. Miura, T. Araki, M. Kusunoki, A. Saito, S. Ohshima, I. Hirabayashi, and K. Tanabe: *Institute of Physics Conference Series* **181** (2004) 1514.
- [23] C. Traeholt, J. G. Wen, V. Svetchnikov, and H. W. Zandbergen: *Physica C* **230** (1994) 297.
- [24] K. Shimura, Y. Daitoh, Y. Yano, T. Terashima, Y. Bando, Y. Matsuda, and S. Komiyama: *Physica C* **228** (1994) 91.
- [25] F. H. Horn: *Phil. Mag.*, **43** (1952) 1210.
- [26] F. L. Vogel, W. G. Pfann, H. E. Corey, and E. E. Thomas: *Phys. Rev.*, **90** (1953) 489.
- [27] 中畑成二、岡久拓司、松本直樹、元木健作、上松康二、上野昌紀、笠井仁、木村浩也、竹本菊郎: *SEI テクニカルレビュー*, 161 (2002) 76
- [28] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L701.

第三章

低温成膜法による $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

3.1 緒言

REBa₂Cu₃O_{7-δ} (REBCO)超伝導体は、YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO)をはじめとして線材応用に向けて研究が盛んに行われている材料である。その中でも本研究では、
 臨界温度(T_c)、不可逆磁場(B_{irr})が高い[1,2]、Sm/Ba置換が起こることにより、
 表面が平坦となるため厚膜に有効[3]、Sm/Ba固溶体が磁場誘起型ピンニング点となる[2]などの特徴を持ったSmBa₂Cu₃O_{7-δ} (SmBCO)を選択した。線材応用には、
 高い超伝導特性が必要であり、1.5.3項で述べたように基板に対してc軸方向、ab面内方向の揃った2軸配向(biaxially textured)した薄膜が必要不可欠である。しかし、SmBCO薄膜はMgO単結晶基板上でYBCO薄膜に比べ、2軸配向する最適作製条件が作製基板温度(T_s ; substrate temperature)に対して狭く、その基板温度はYBCO薄膜の2軸配向を得るために必要な T_s に比べ100°C高いという課題点があった[4]。そのため金属基板を構成する金属が超伝導層に拡散しやすくなり、また、バッファ層との反応が起こりやすくなる。その結果、超伝導層の結晶性、超伝導特性が低下することが考えられる。

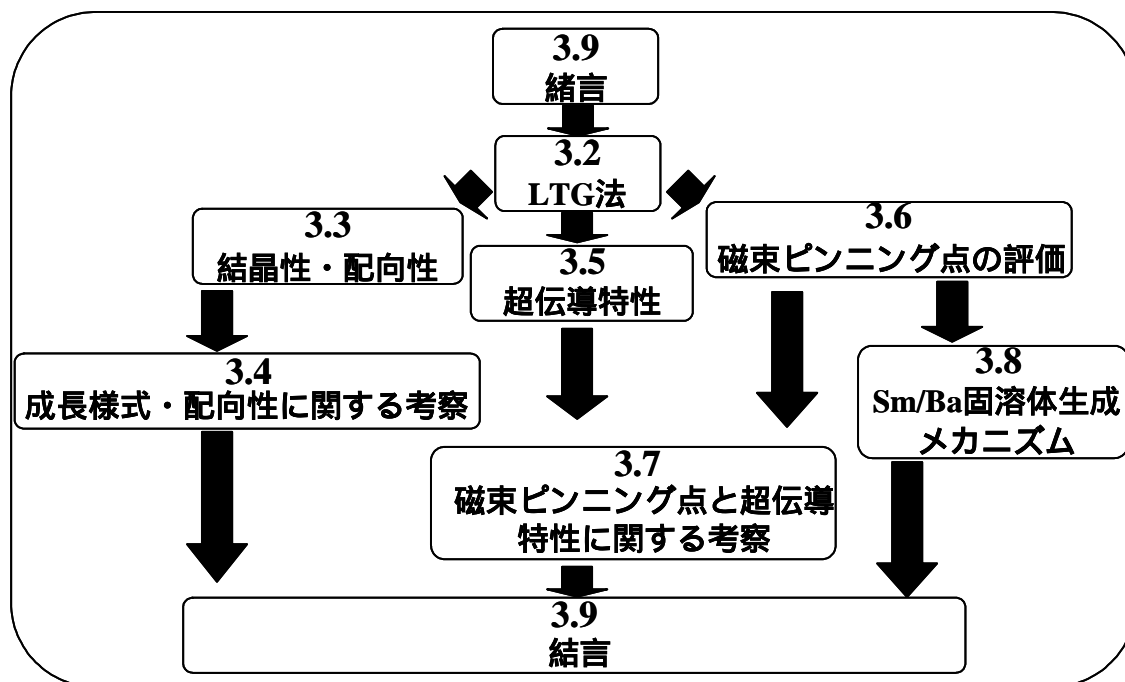


図3.1 第3章のフローチャート。

そこで本研究では、SmBCO 薄膜の
 (1) 2 軸配向する作製ウィンドウ拡大
 (2) 基板材料との格子不整合性の緩和により、SmBCO 薄膜の結晶性向上
 を目的に、新たな成膜方法である低温成膜(LTG; Low Temperature Growth)法を提案する。本章では、この LTG 法を用いて作製した SmBCO 薄膜の結晶性及び超伝導特性について議論する。本章の流れを図 3.1 に示す。

3.2 低温成膜(LTG)法

高い臨界電流密度(J_c)を得るためには、基板に対して c 軸方向、 ab 面内方向の揃った 2 軸配向した薄膜が必要不可欠である。図 3.2 に MgO 基板上に作製した $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.08$) 薄膜の T_s に対する a/b 軸配向相(以後、 a 軸配向相と略す)及び 45° 配向相混在率を示す。図中における混在率が小さいほど、良好な 2 軸配向薄膜であることを示す。また、図 3.3、図 3.4 に MgO 基板上の SmBCO 薄膜の c 軸配向及び a 軸配向の模式図、cube-on-cube 配向及び 45° 配向の模式図をそれぞれ示す。図 3.2 から分かるように MgO 単結晶基板上の SmBCO 薄膜は、高い T_s では c 軸配向かつ cube-on-cube 配向した 2 軸配向薄膜(図 3.3(a), 図 3.4(a)) であることが分かる。一方、 T_s が低くなるに従い 45° 配向相(図 3.4(b)) が混在し、なおかつ a 軸配向相(図 3.3(b)) が増えることが分かる。

一般的に、REBCO 薄膜を作製する場合には単結晶基板として SrTiO_3 (STO)や MgO などが用いられる。2.1.5 項で述べたように STO 基板を用いた場合には、基板の熱膨張係数が超伝導体に比べて小さいため、成膜後の降温時にクラックが生じる問題点が存在する。そのため本研究では、安価かつ熱膨張係数が超伝導体より大きい MgO 基板を用いている。MgO 基板は NaCl 構造であるため、SmBCO のペロブスカイト構造と結晶構造が異なり、さらに格子定数が異なる。このようにヘテロエピタキシャル成長の場合には、基板との格子整合性、結晶の類似性及び熱膨張係数などが 2 軸配向する T_s に影響すると考えられる。

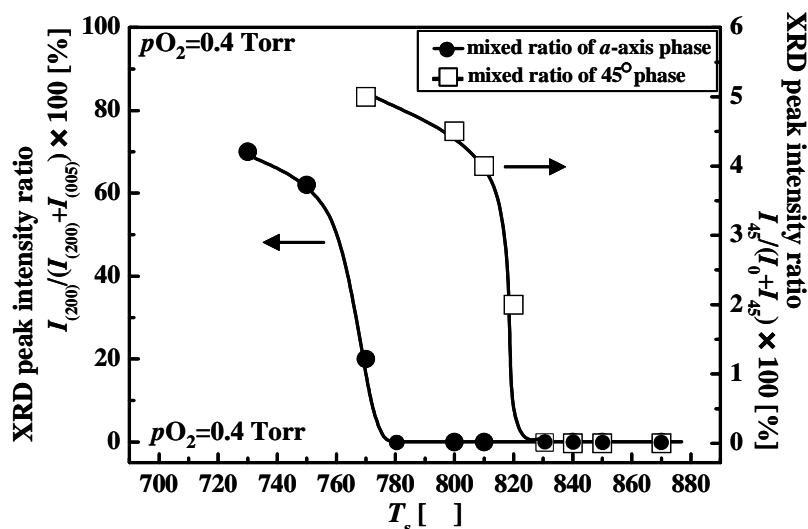


図3.2 SmBCO($x=0.08$)薄膜の a 軸配向相、 45° 配向相混在率の T_s 依存性。

a 軸配向相混在率は、out of plane測定によりSmBCOの005ピークと200ピーク強度より算出。

45° 配向相混在率は、 ϕ -scan測定により 45° 配向相ピークとcube on cube配向相ピーク強度より算出。

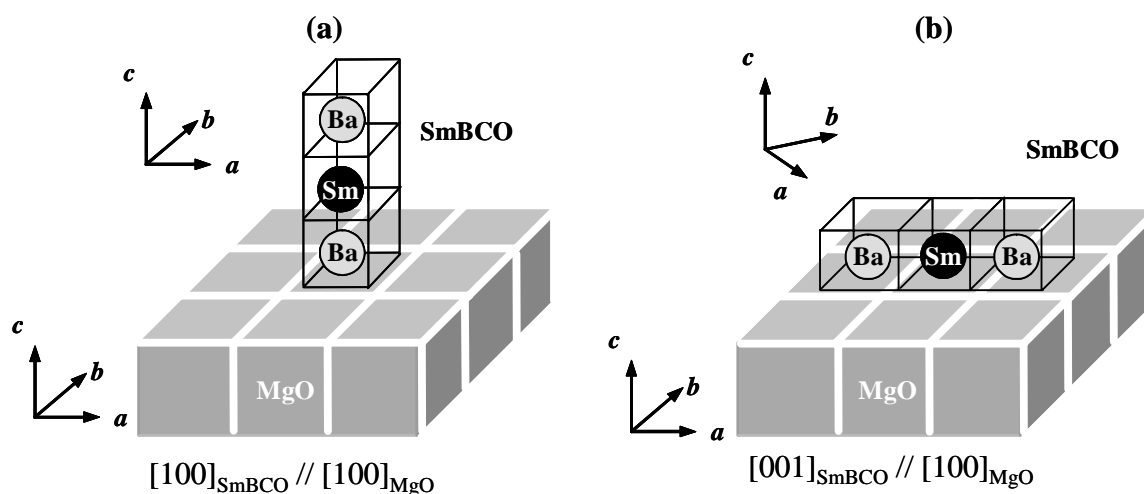


図3.3 MgO基板上的SmBCO薄膜の(a) c 軸、(b) a 軸配向の模式図。
 図中におけるSmBCO単位格子は簡略化のためCuとOを省いてある。

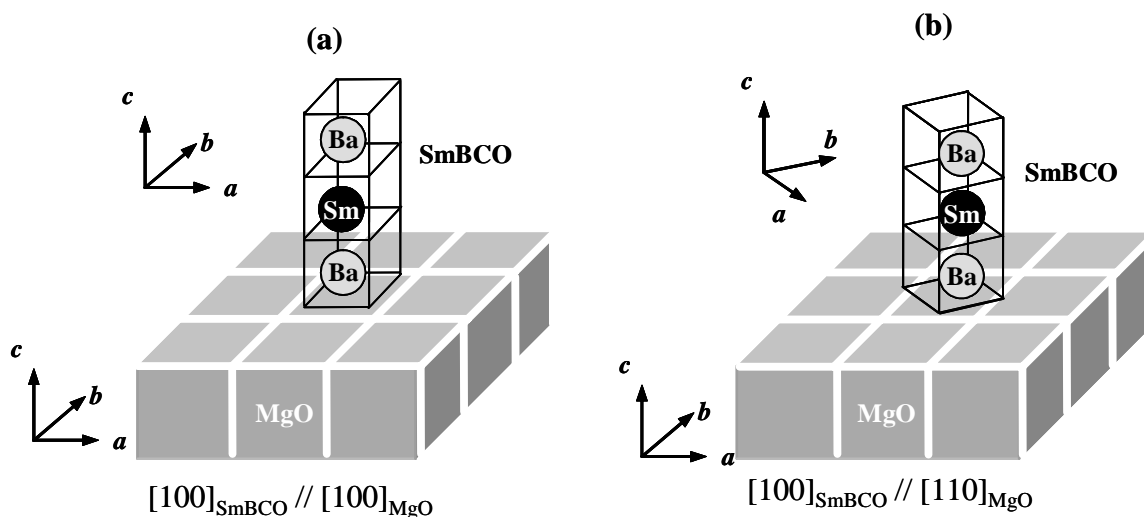


図3.4 MgO基板上的SmBCO薄膜の (a) cube-on-cube、(b) 45° 配向の模式図。

そこで、超伝導層と結晶構造、格子定数が同じである SmBCO をシード層(seed layer)として用いることにより、基板からの歪が緩和され、かつ超伝導層は seed layer に対してホモエピタキシャル成長するため、低い T_s においても 2 軸配向することが期待される LTG 法を提案し[5-12]、検討を行った。

LTG 法は図 3.5 に示すように MgO 基板の上に 2 軸配向する高い T_s で SmBCO-seed layer を 100 nm 作製し、その上に MgO 基板では a 軸配向となる低い T_s で超伝導層(upper layer)を 500 nm 作製する。以後、LTG 法を用いて作製した SmBCO 薄膜を LTG-SmBCO 薄膜、通常の SmBCO 薄膜を PLD-SmBCO 薄膜と省略する。

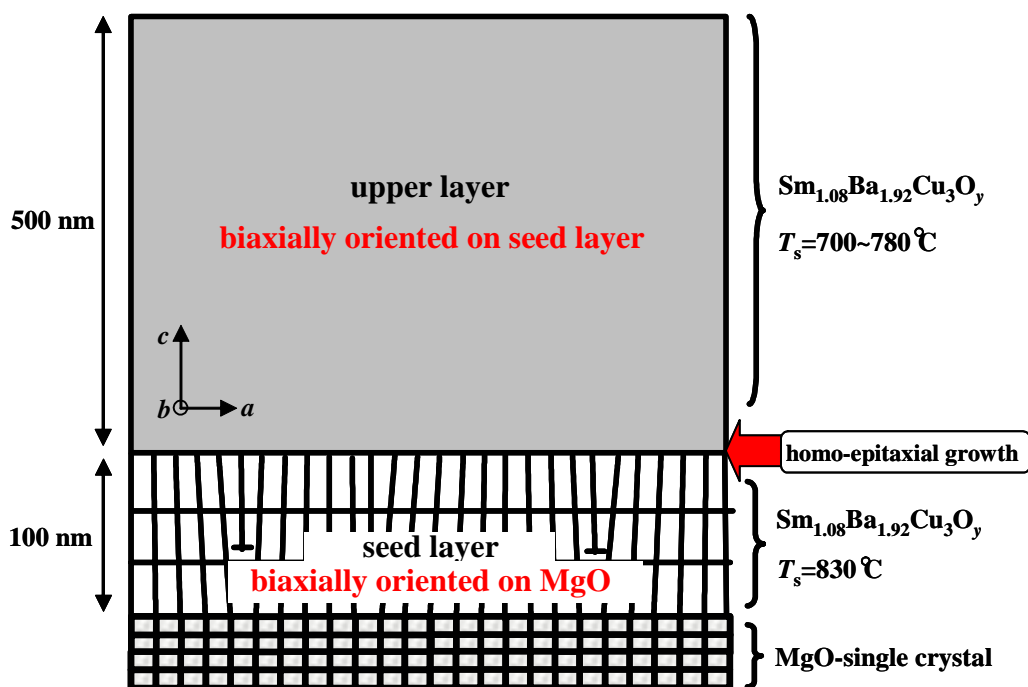


図3.5 低温成膜法の概念図。

3.3 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性

3.3.1 seed layer の作製

seed layer の結晶性や表面平坦性は、その上の超伝導層(upper layer)の結晶性及び超伝導特性に影響すると考えられる。そこで本項では seed layer の結晶性と表面形態について述べる。表 3.1 に seed layer の作製条件を示す。本研究では、ターゲットの Sm/Ba 組成 $x=0.08$ を用いて作製した。 $x=0.08$ とした理由は、経験的に $x=0.00$ の薄膜に比べ表面が平坦である、 $x=0.00$ に比べ低い T_s でも 2 軸配向薄膜が得られる。超伝導層に seed layer の Sm が拡散しても超伝導特性を低下させない x であるためである。図 3.6 に x の異なる PLD-SmBCO 薄膜の a 軸配向相混在率の基板温度依存性を示す。図から分かるように、配向性に関して x が増加するに従い低い T_s でも c 軸配向していることが分かる[13]。このように x の増加に従い、薄膜の表面が平坦になり、低い T_s でも 2 軸配向薄膜が得られる理由に関しては、包晶温度(T_p ; peritectic decomposition temperature)に起因していると考えられる。

表 3.1 $x=0.08$ の seed layer の作製条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm^2
レーザー周波数	10 Hz
基板	MgO(100)
基板温度 (T_s)	830°C
ターゲット Sm/Ba 組成比	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.08$)
膜厚	100 nm
酸素圧力 (P_{O_2})	0.4 Torr

A. seed layer の結晶性

図 3.7(a)に MgO 基板上の seed layer の ω -2 θ 測定結果を示す。図より 00n ピークのみが観測されていることより、seed layer は MgO 基板上で異相がない c 軸単相薄膜であることが分かる。(005)_{SmBCO} 面の ω -scan 測定により c 軸配向性 $\delta\omega$ を評価した結果、 0.075° と良好であることが確認された。さらに面内配向性を調べるために、in-plane 光学系を用い、(100)_{SmBCO} 面の ϕ -scan 測定を行った結果、図 3.7(b)に示すように 90° 間隔にピークが観測され、seed layer は MgO 基板に対して cube-on-cube 配向していることが確認された。また、面内配向性 $\delta\phi$ は 0.9° と非常に小さい値を示した。これらの結果より、表 3.1 に示す作製条件下では、seed layer は MgO 基板上で良好に 2 軸配向で成長していることが確認された。

B. seed layer の表面形態及び成長様式

upper layer を作製する上で seed layer の表面形態は非常に重要である。例えば、表面に析出物などが存在する際には、upper layer の結晶性や超伝導特性に影響する。さらに seed layer の成長様式や結晶粒密度は、upper layer の成長様式、結晶粒密度及び転位密度にも影響し、磁場中超伝導特性に影響する。そこで、MgO 基板上に 2 軸配向した seed layer の表面形態、成長様式を DFM を用いて評価した。図 3.8(a)、(b)及び(c)にそれぞれ $4\mu\text{m}^2$ 領域の 2 次元 DFM 像、3 次元 DFM 像、断面プロファイルを示す。図 3.8(a)、(b)より seed layer は、析出物が存在せず、表面が平坦であることが分かる。表面平坦性を表す指標である自乗平均粗さ (Rms; Root mean square(基準面から指定面までの偏差の自乗を平均した値の平方根))は、1.2 nm と、単結晶基板と同程度の平坦な値を示すことが確認された。また、seed layer は図 3.8(c)の断面プロファイルから分かるように、SmBCO の c 軸方向の単位格子と同じ 1 nm の高さを持つ 2 次元核(2D)成長様式で成長していることが分かる。さらにそのステップ幅 l_{step} は $\sim 83 \text{ nm}$ であることが分かる。このような成長様式やステップ幅は、成膜時の過飽和度 α が影響してと言われている。これらの相関に関しては 3.4 節で議論する。

なお、以後議論する LTG-SmBCO 薄膜の seed layer は、表 3.1 に示す条件で作製した。

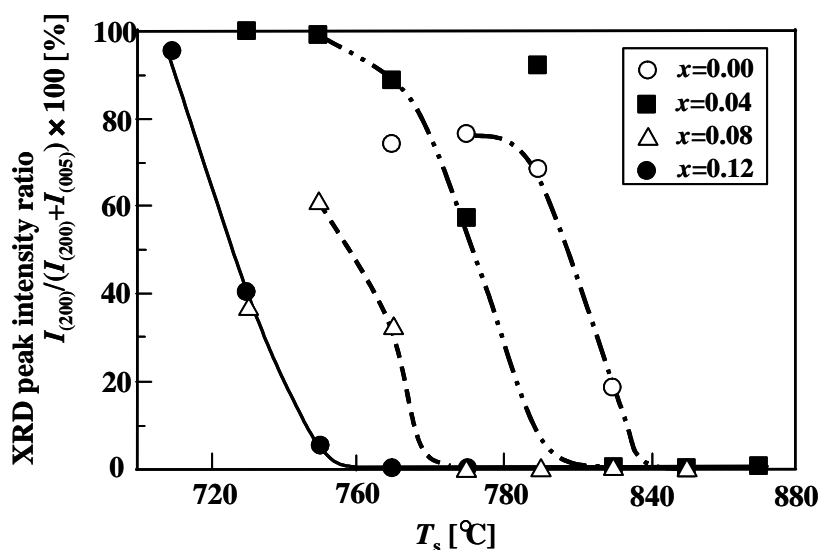


図3.6 x の異なるPLD-SmBCO薄膜の a 軸配向相混在率の T_s 依存性[13].

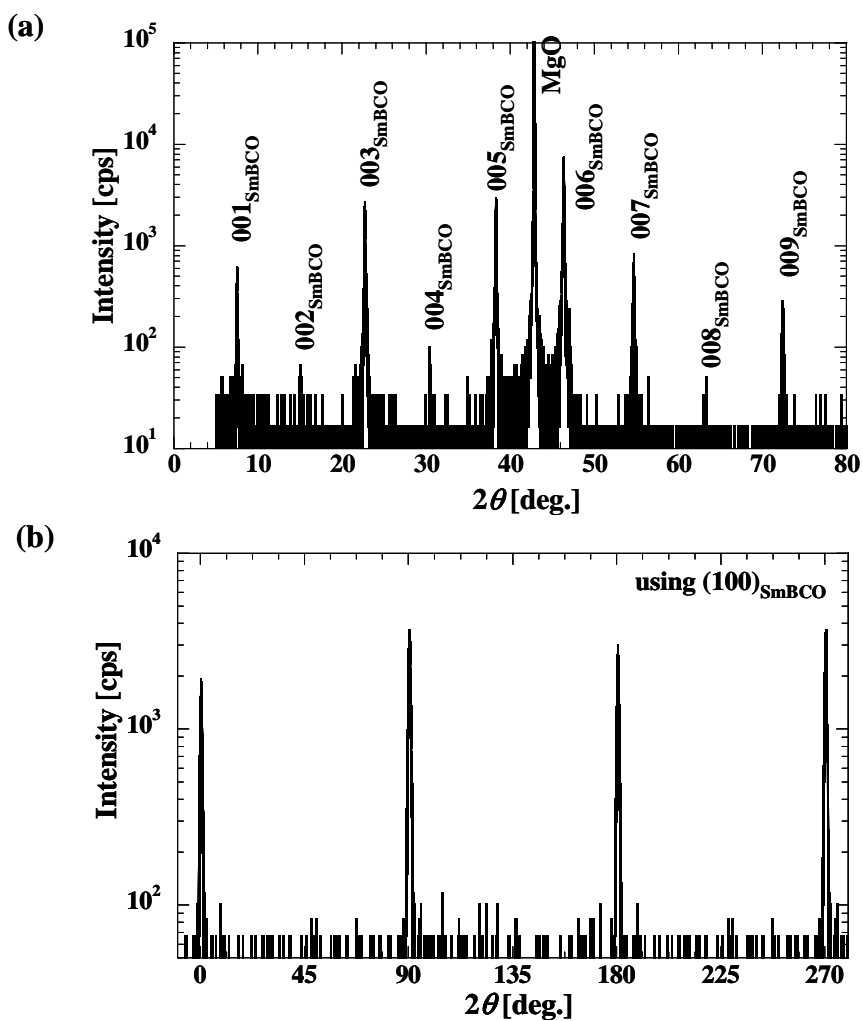


図3.7 MgO基板上的seed layer($x=0.08$)の(a) ω - 2θ 測定結果、(b) in-plane光学系を用いた ϕ -scan測定結果。

3.3.2 upper layer の作製

c 軸配向温度領域拡大及び結晶性向上を目的に SmBCO-seed layer 上に upper layer 作製温度 T_s^{upper} の異なる LTG-SmBCO 薄膜を作製し、 T_s^{upper} が LTG-SmBCO 薄膜の結晶性や成長様式に及ぼす影響について述べる。

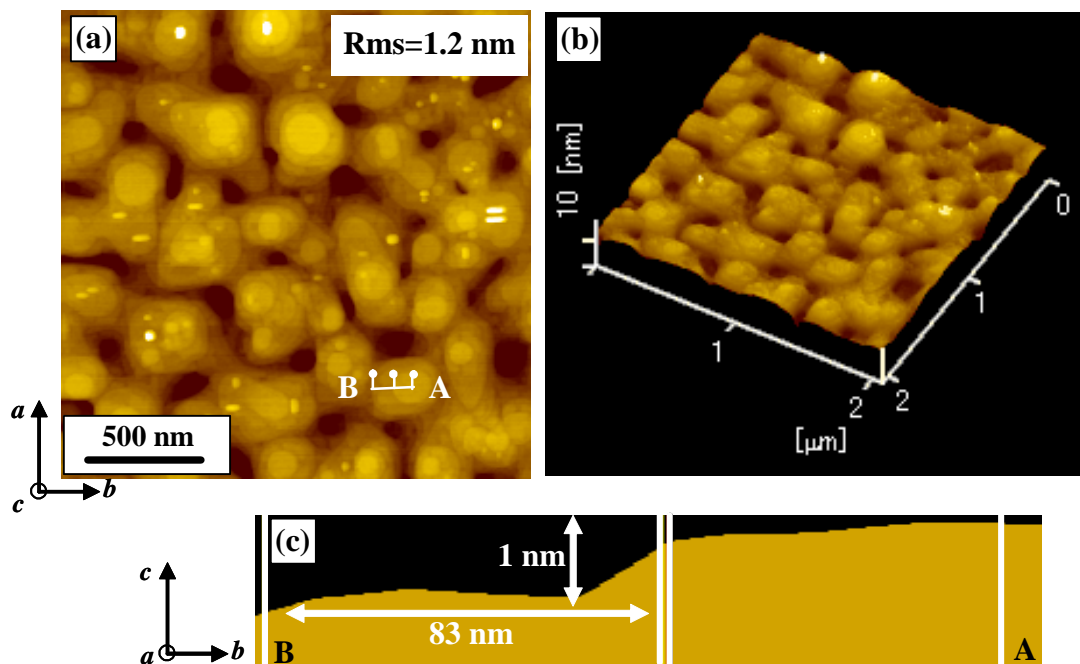


図3.8 seed layerの(a) $4\mu\text{m}^2$ 領域の二次元DFM像、(b) $4\mu\text{m}^2$ 領域の三次元DFM像、(c) (a)のライン上の断面プロファイル。

表 3.2 $x=0.08$ の upper layer の作製条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm^2
レーザー周波数	10 Hz
基板	seed layer/MgO(100)
基板温度 (T_s^{upper})	$700 \sim 820^\circ\text{C}$
ターゲット Sm/Ba 組成比	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.08$)
膜厚	500 nm
酸素圧力 ($p\text{O}_2$)	0.4 Torr

A. upper layer の c 軸配向性

LTG-SmBCO 薄膜は、結晶性の良好な 2 軸配向した seed layer 上に、Sm/Ba 組成比 $x=0.08$ の upper layer を基板温度 $T_s^{\text{upper}}=720 \sim 820^\circ\text{C}$ の温度範囲で作製した。異なる x を用いた LTG-SmBCO 薄膜に関しては第 4 章で述べるため、本章では LTG-Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu₃O_y 薄膜に関して検討する。表 3.2 に Sm/Ba 組成比 $x=0.08$ の upper layer の詳細な作製条件を示す。

図 3.9 に T_s^{upper} に対する LTG-SmBCO 薄膜の a 軸配向相混在率を示す。図中には比較のために seed layer を用いずに MgO 基板上に直接作製した PLD-SmBCO 薄膜の a 軸配向相混在率の T_s 依存性も示した。図 3.9 より、PLD-SmBCO 薄膜は、高温では c 軸配向を示すが、 780°C 以下では、 T_s の低下に従い a 軸配向相混在率が増加することが分かる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は、 T_s を低下させても a 軸配向相は混在せず、 740°C においても c 軸配向を示すことが確認された。以上の結果より、LTG 法を用いることで、LTG-SmBCO 薄膜は、PLD-SmBCO 薄膜より約 60°C 程度 c 軸配向領域を拡大させることが分かった。

図 3.10 に ω -scan 測定より得られた LTG-SmBCO 薄膜の c 軸配向性($\delta\omega$)の T_s^{upper} 依存性を示す[10]。比較のために PLD-SmBCO 薄膜($T_s=840^\circ\text{C}$)及び seed layer の $\delta\omega$ もプロットした。図 3.10 より、seed layer と PLD-SmBCO 薄膜を比較すると同じ T_s で作製しているにも関わらず、膜厚の増加に伴い結晶性が低くなっていることが分かる。これは膜厚増加に伴い薄膜表面の表面積が析出物等により増加し、その結果、表面温度が低下するためと考えられる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は T_s の低下とともに $\delta\omega$ が小さくなり、 $700 \sim 820^\circ\text{C}$ の基板温度では PLD-SmBCO 薄膜に比べ結晶性が良好であることが分かる。特に $T_s=740^\circ\text{C}$ で最も良好な $\delta\omega$ を示した。しかし、 $T_s^{\text{upper}}=700^\circ\text{C}$ では $\delta\omega$ が大きくなり、結晶性が低下する傾向にあった。これは図 3.9 から分かるように a 軸配向相が増加したためと考えられる。以上の結果より、LTG 法は c 軸配向領域の拡大だけでなく、 c 軸配向性の向上にも有効な方法であることが確認された。

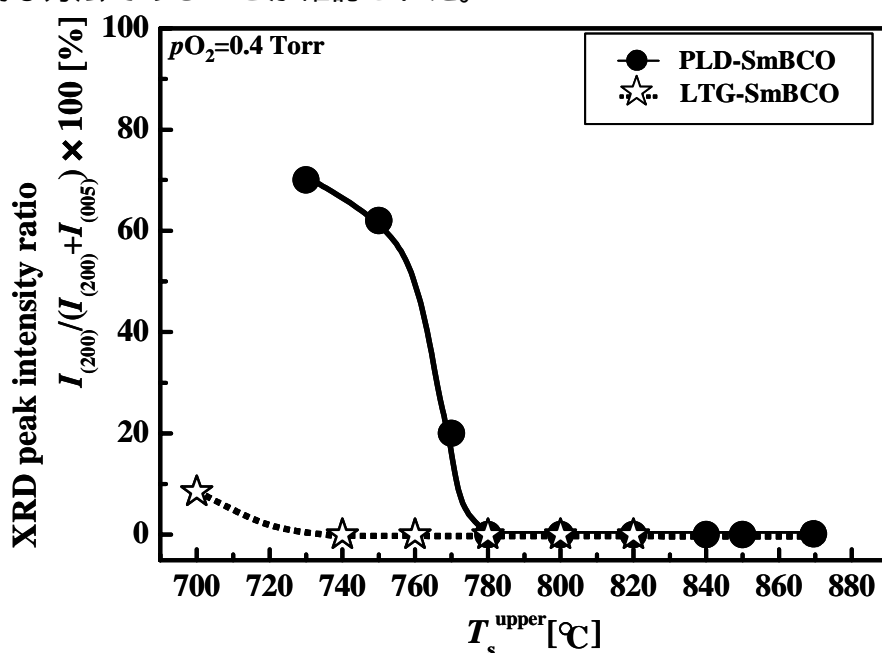
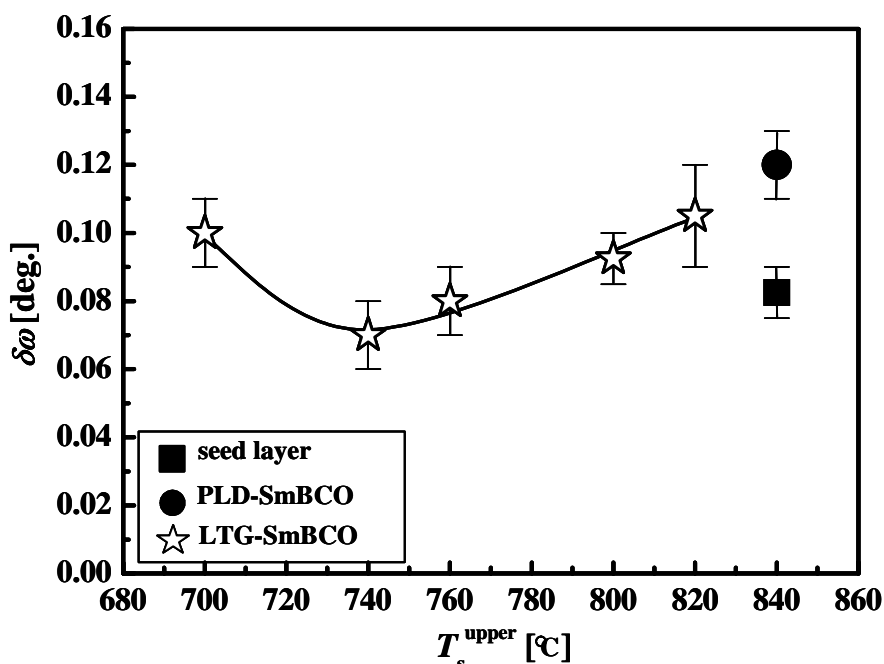


図3.9 LTG-SmBCO及びPLD-SmBCO薄膜の a 軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性。

図3.10 LTG-SmBCO薄膜の T_s^{upper} 依存性[10]。

B. upper layer の面内配向性

MgO 基板上に直接作製した PLD-SmBCO 薄膜は、図 3.1 から分かるように $T_s=820^\circ\text{C}$ 程度から 45° 配向相が成長するという問題点が存在する。そこで、 c 軸配向領域の拡大、 c 軸配向性向上に有効な LTG 法が面内配向性に及ぼす影響を調べるために、異なる T_s^{upper} で作製した LTG-SmBCO 薄膜の面内配向性を in-plane 光学系を用い SmBCO の [100] 方向に X 線を入射し、 ϕ -scan 測定により評価した。図 3.11 に異なる T_s^{upper} で作製した LTG-SmBCO 及び PLD-SmBCO 薄膜の 45° 配向相混在率を示す。図 3.11 に示すように LTG-SmBCO 薄膜は $T_s=700^\circ$ においても 45° 配向相の混在しない良好な cube-on-cube 配向薄膜であることが分かる。以上のことから PLD-SmBCO 薄膜に比べ、LTG 法を用いることで cube-on-cube 配向領域が約 100°C 拡大することが確認された。

図 3.12 に ϕ -scan 測定より得られた LTG-SmBCO 薄膜の面内配向性 $\delta\phi$ の T_s^{upper} 依存性を示す。図 3.12 より、膜厚の薄い seed layer は PLD-SmBCO 薄膜に比べ良好な $\delta\phi$ を示すことが分かる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は T_s が低下しても $\delta\phi$ は変化せず、良好な cube-on-cube 配向薄膜であることが確認できる。また、LTG-SmBCO 薄膜の $\delta\phi$ は、PLD-SmBCO に比べ小さい値を示すこと分かる。

LTG 法を用いることで、従来の PLD-SmBCO 薄膜に比べ、2 軸配向領域を約 100°C 拡大することが出来、さらに結晶性が向上することが確認された。2 軸配向領域を拡大させることが可能であるため、長尺線材作製時にヒーター温度のばらつきが生じて安定して 2 軸配向薄膜を得ることが出来、さらに低い T_s^{upper} で作製することで金属基板から超伝導層への金属の固相内拡散を防ぎ、さらにバッファ層との反応を抑制できると考えられる。また、結晶性が向上したことにより、高い T_c 、 J_c が期待され、厚膜化にも有効であると期待される。

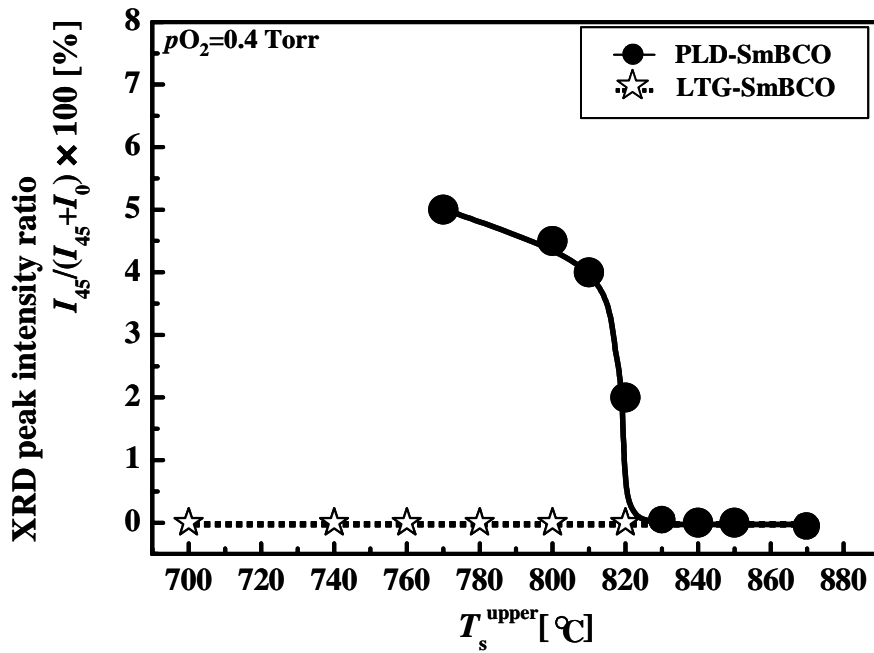


図3.11 LTG-SmBCO及びPLD-SmBCO薄膜の 45° 配向相混在率の T_s^{upper} 依存性。

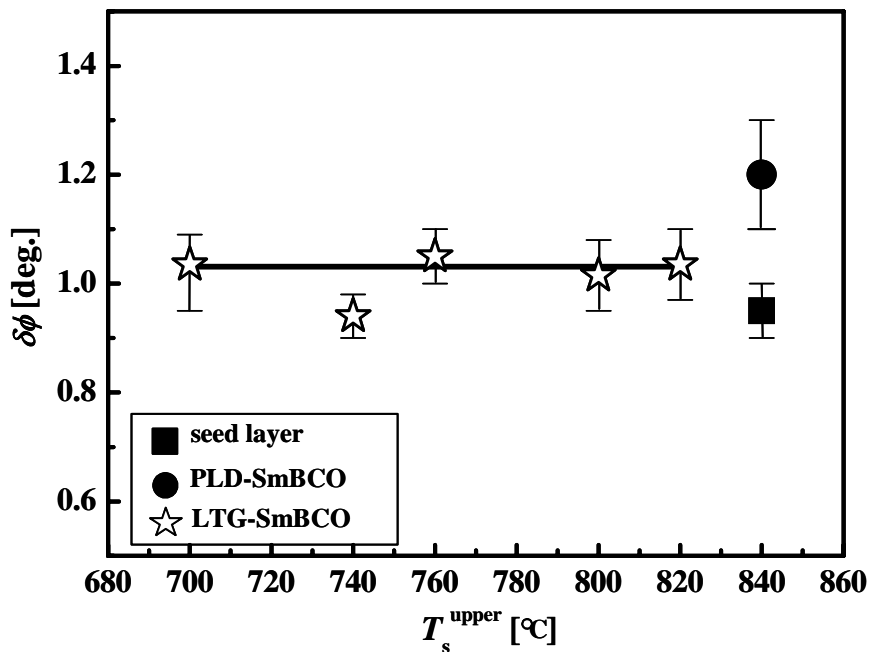


図3.12 LTG-SmBCO薄膜の $\delta\phi$ の T_s^{upper} 依存性。

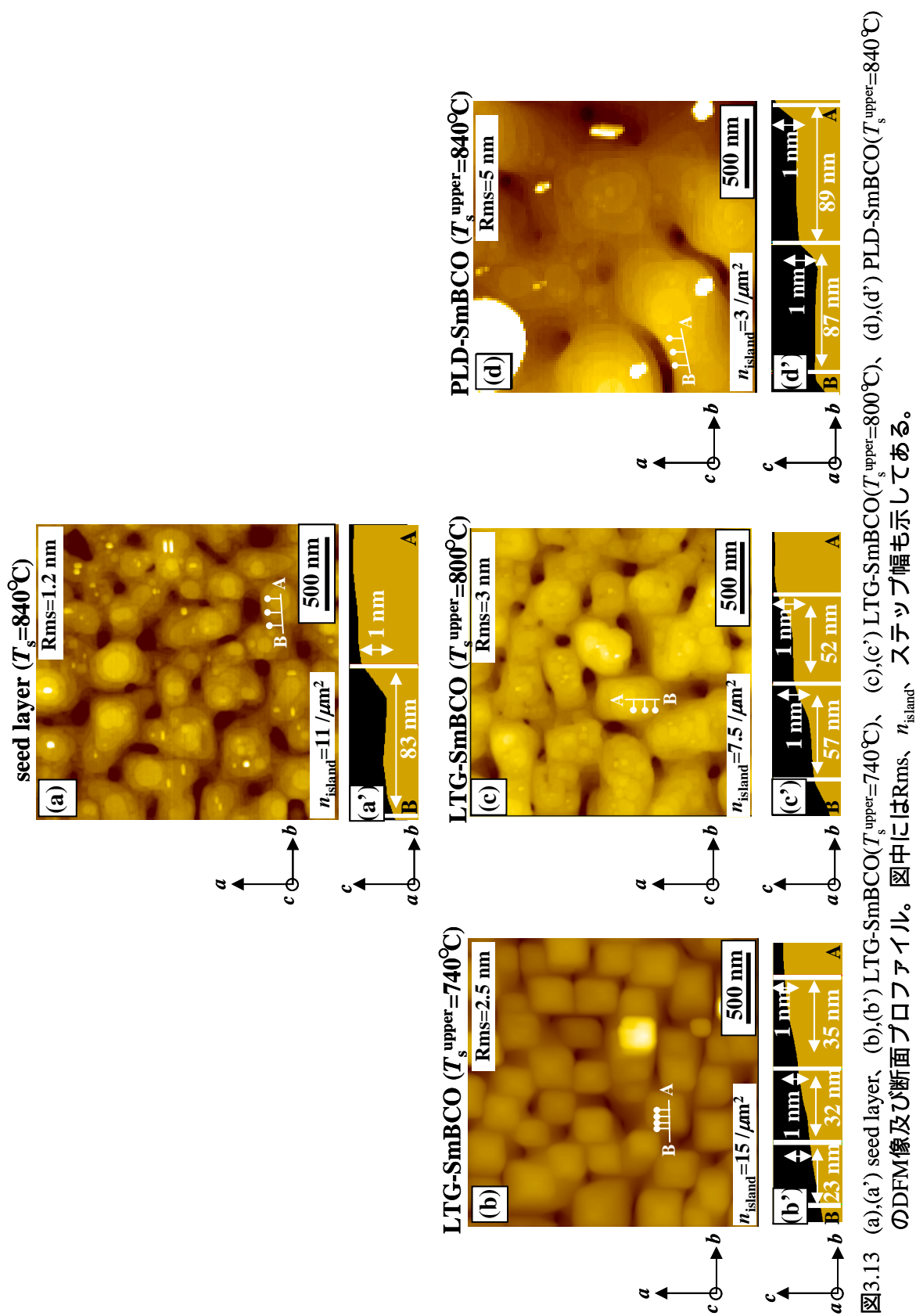


図3.13 (a),(a') seed layer、(b),(b') LTG-SmBCO($T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$)、(c),(c') LTG-SmBCO($T_s^{\text{upper}}=800^\circ\text{C}$)、(d),(d') PLD-SmBCO($T_s^{\text{upper}}=840^\circ\text{C}$)のDFM像及び断面プロファイル。図中にはRms、 n_{island} 、ステップ幅も示してある。

C. upper layer の成長様式

図 3.8 に示すように 1 nm の高さを持つ 2D 成長した seed layer に、異なる T_s^{upper} で upper layer を作製すると、低い T_s^{upper} でも 2 軸配向薄膜が得られることが確認された。そこで、ここでは、LTG-SmBCO 薄膜の結晶粒密度や成長様式に T_s^{upper} の違いが及ぼす影響について検討する。図 3.13 に seed layer と通常の PLD-SmBCO 薄膜及び $T_s^{\text{upper}}=740$ 、 800°C における LTG-SmBCO 薄膜の DFM 像及び断面プロファイルを示す。

図 3.13(d)、(d')より、通常の PLD-SmBCO 薄膜は 2D 成長した seed layer と同じステップ幅 $l_{\text{step}} \sim 89$ nm を示すが、成長様式は 2D から 1 nm 高さのステップを持つスパイラル成長に成長様式が変化していることが分かる。この結果は、表 2.3 に示した他の報告と同じである。一方、結晶粒密度(n_{island} : island density)に着目すると、seed layer の $11/\mu\text{m}^2$ から $3/\mu\text{m}^2$ と減少していることが確認できる。

$T_s^{\text{upper}}=800^\circ\text{C}$ の LTG-SmBCO 薄膜は、図 3.13(c)、(c')より、成長様式は seed layer と同様の 1 nm の高さを持って 2D 成長していることが分かる。しかし、 l_{step} は seed layer の 83 nm から 57 nm と短くなっていることが確認できる。一方、 n_{island} は seed layer とほぼ同程度である。

図 3.13(b)、(b')より、 $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ の LTG-SmBCO 薄膜は、seed layer と同じ 2D 成長であるが、 l_{step} 、 n_{island} はそれぞれ 32 nm、 $15/\mu\text{m}^2$ と変化していることが分かる。 $T_s^{\text{upper}}=800^\circ\text{C}$ の LTG-SmBCO 薄膜と比較すると、 l_{step} は短くなり、 n_{island} は増加している。

以上の結果より、LTG-SmBCO 薄膜の結晶粒密度は、 T_s^{upper} が低いほど高く、さらに T_s^{upper} が低いほど 2D 成長することが確認された。

3.4 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向性及び成長様式に関する考察

前節までに LTG 法を用いることで、LTG-SmBCO 薄膜は、2 軸配向する温度領域が拡大し、さらに c 軸配向性、面内配向性が向上することを述べた。本節では、LTG-SmBCO 薄膜の

- (1) c 軸配向温度領域拡大及び c 軸配向性の向上
 - (2) 面内配向温度領域拡大及び面内配向性の向上
 - (3) 結晶成長様式
- について考察を行う。

3.4.1 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の c 軸配向機構に関する考察

REBCO 薄膜の c 軸配向機構に関するモデルとしては

- (1) 薄膜作製環境下における格子ミスフィット[14]
- (2) 表面エネルギーの異方性[15-17]
- (3) 表面でのマイグレーションエネルギー[18]

が提案されている。以上のモデルについて簡単に説明すると、(1)のモデルは、

M. Mukaida らによるモデルで、薄膜成長環境下における基板の格子定数が、その環境下における YBCO の ac 面と格子整合する際には a 軸配向し、それ以外では c 軸配向するとしたモデルである。一方、(2)のモデルは、REBCO 結晶自体が持っている表面自由エネルギーの違いから c 軸配向薄膜は、 a 軸配向薄膜に比べ表面エネルギーが小さいため、成長しやすいとしたモデルである。その中でも Y. Ichino らは、(1)のモデルをもとに REBCO 薄膜は基板直上では数十 nm の c 軸配向層が存在するとして、擬ホモエピタキシャル核生成(QHEN; Qusai-Homo Epitaxial Nucleation)モデルを提案しており、その結果、熱平衡に近い環境下では c 軸配向薄膜が得られ、熱平衡から十分離れた環境下では成長速度の速い面が優先的に成長するとしている[4,17]。(3)のモデルは、表面を運動する原子分子のマイグレーションエネルギーの大小によって配向性が決定するというモデルである。

本項では、これらのモデルを踏まえ、PLD-SmBCO 薄膜に対して QHEN モデルを用い、LTG-SmBCO 薄膜に対しては新たに c 軸配向 seed layer 上核生成(NCS: Nucleated growth on c -axis oriented Seed layer)モデル[19]を提案し、 c 軸配向機構に関して考察する。これらのモデルを用い、MgO 基板直上に直接 SmBCO 薄膜を作製する通常の PLD-SmBCO 薄膜に比べ、LTG-SmBCO 薄膜が低い T_s^{upper} においても c 軸配向する機構に関して考察する。さらに seed layer 上ではなく、upper layer と結晶構造は同じであるが、格子ミスフィットが存在する BaZrO_3 (BZO)バッファ層上に LTG-SmBCO 薄膜を作製し、その c 軸配向性についても議論する。

A. PLD-SmBCO 薄膜における c 軸配向機構

これまで様々な単結晶基板での REBCO 薄膜の c 軸配向性に関して数多くの研究がなされてきた。その中でも M. Mukaida らは図 3.14 に示すように熱膨張係数、格子定数、結晶構造の異なる基板の上に YBCO を作製した場合[14]、YBCO 薄膜作製温度である $T_s=700^\circ\text{C}$ における YBCO の ac 面と基板の a 軸及び a の 3 倍の値が一致した PrGaO_3 、 NdGaO_3 、 SrLaGaO_4 基板上では、図 3.15(a)に示すように基板直上から a 軸配向していることを報告している。一方、 $T_s=700^\circ\text{C}$ における ac 面と基板の a 軸及び a の 3 倍の値が一致しない場合には、図 3.15(b)に示すように基板直上に極薄 c 軸配向層が成長し、その a 軸及び a の 3 倍の値が YBCO 自身の格子定数になった約 30 nm の膜厚で、 a 軸配向することを確認している[20]。

この報告をもとに、本研究で用いた MgO 基板上 PLD-SmBCO 薄膜を考える。ここで $T_s=840^\circ\text{C}$ における MgO 基板及び SmBCO の a 軸及び a の 3 倍の値は、表 2.4 の熱膨張係数を用いて、表 3.3 のように、SmBCO の ac 面と基板の a 軸及び a の 3 倍の値が一致しないため、図 3.15(b)に示すように、MgO 基板直上にも数十 nm 程度の極薄 c 軸配向層が存在すると考えられる。ここで図 3.16 に示すように MgO 基板上に極薄 c 軸配向層が存在するとして、PLD-SmBCO 薄膜の c 軸配向機構を議論するために、QHEN モデルを考える。

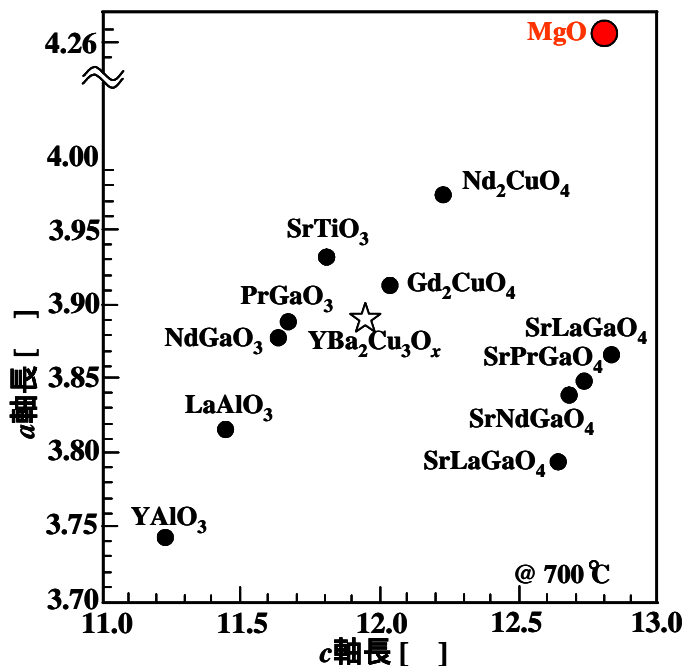


図3.14 YBCOの a 、 c 軸長と各種基板の軸長[14]。基板の c 軸長は a の3倍の値である。

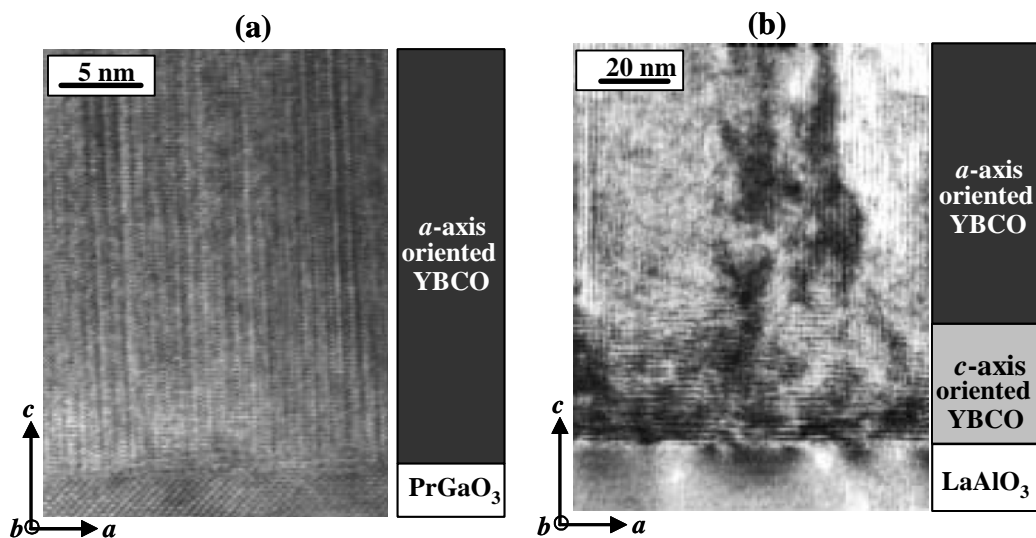


図3.15 (a) PrGaO_3 、(b) LaAlO_3 基板上YBCO薄膜の断面TEM像[20]。

表 3.3 $T_s=840^\circ\text{C}$ における MgO 基板及び SmBCO の格子定数。

材料	a 軸長 [nm]	c 軸長 [nm]
MgO	0.4276	1.2828
$\text{SmBCO}(x=0.08)$	0.3930	1.1790

図 3.17 に、700°C、大気中でアニール処理後の MgO 基板の DFM 像を示す。図 3.17 より MgO 基板は、断面プロファイルからも分かるように MgO の単位格子(0.42 nm)程度の凹凸を持ち、さらに非常に広い l_{step} を持った平坦な表面をしている。ここでは、その上の数十 nm 程度の極薄 c 軸配向層も図 3.16 に示すように、非常に平坦な FM 成長した表面であり、その上の SmBCO 薄膜成長は 2D 成長とする。この時、半径 r 、高さ h の 2D 核生成時の系の Gibbs の自由エネルギー変化量 $\Delta G(r)$ は、REBCO の気相と固相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu(=\mu_{\text{vapor}}-\mu_{\text{solid}})$ を用いて

$$\Delta G(r) = -\frac{\pi h r^2}{v_{123}} \Delta\mu + 2\pi h r \sigma_{\text{side}} + \pi r^2 \sigma_{\text{top}} + \pi r^2 \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \pi r^2 \sigma_{(001)} \quad (3.1)$$

となる。ここで v_{123} は REBCO の体積、 σ_{top} 、 σ_{side} 、 $\sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}}$ 及び $\sigma_{(001)}$ は 2D 結晶核の上面、側面、 c 軸配向層-2D 核界面及び REBCO(001)面の単位面積あたりの表面自由エネルギーを表している。図 3.18 に $\Delta G(r)$ の r 依存性を示す。図より $r=r^*$ において、 $\Delta G(r)$ は最大値を持ち、 r^* 以上になると減少することが分かる。これは、系の熱揺らぎがエネルギー障壁 ΔG^* を越えたときに、 $r>r^*$ の大きさを持った核が生成され、 r がそれ以上になると急速に成長することを意味する。このときの r^* 、 ΔG^* は、それぞれ臨界核半径、臨界核の核生成エネルギーと呼ぶ。 r^* は(3.1)式を r で微分し、極大値を求めると

$$r^* = \frac{v_{123} h \sigma_{\text{side}}}{h \Delta\mu - v_{123} (\sigma_{\text{top}} + \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \sigma_{(001)})} \quad (3.2)$$

となる。

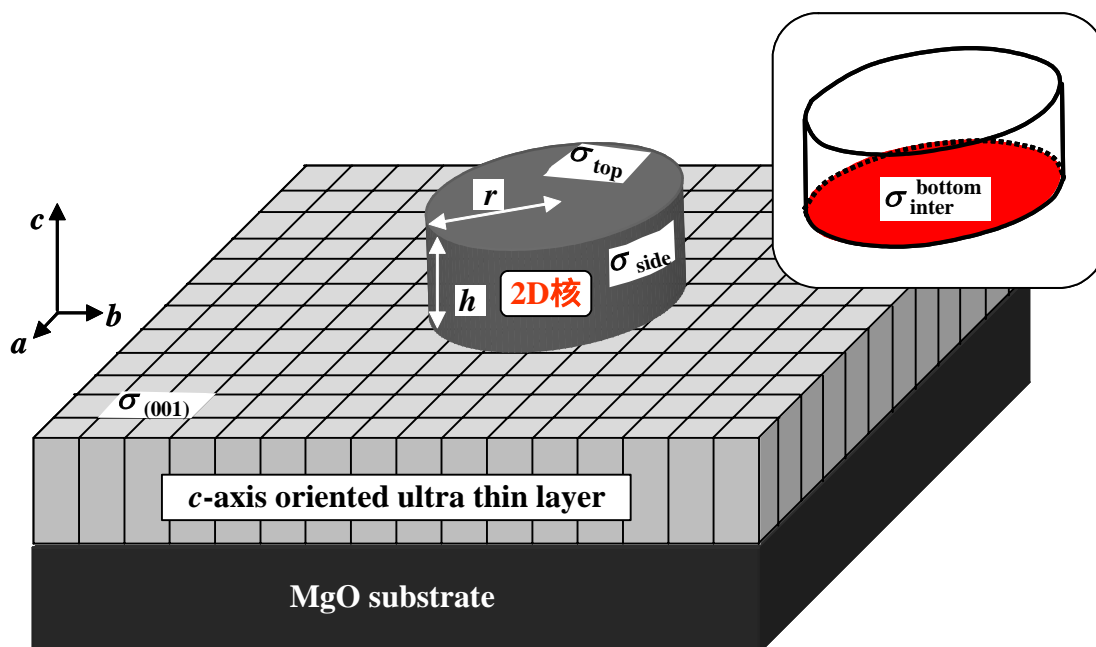


図3.16 擬ホモエピタキシャル核生成モデルの模式図。
右上の挿入図は 極薄 c 軸配向層と 2D 核との界面エネルギーの概念図を示す。

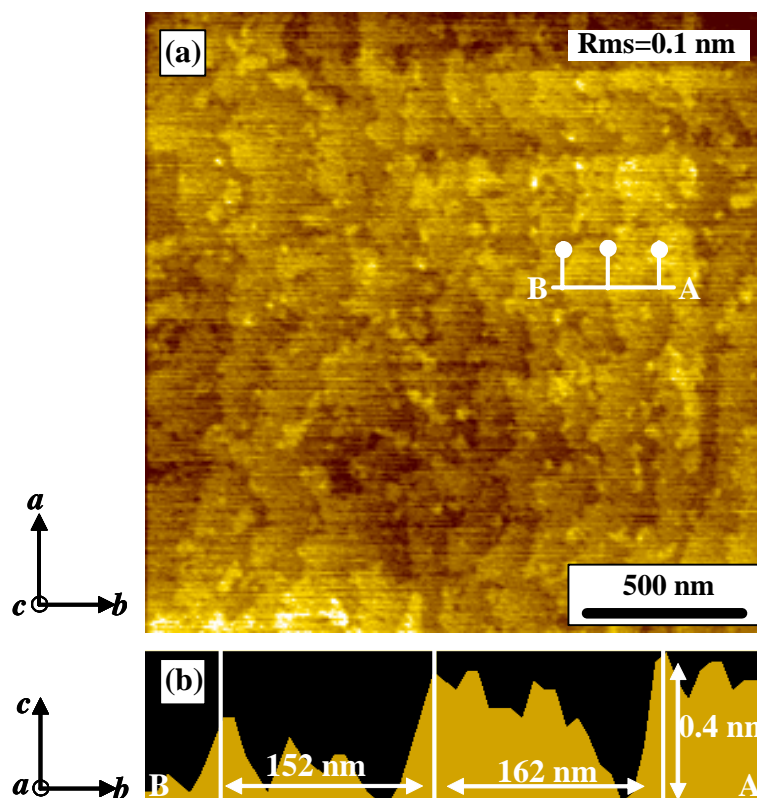


図3.17 MgO基板の(a) DFM像、(b) 断面プロファイル。

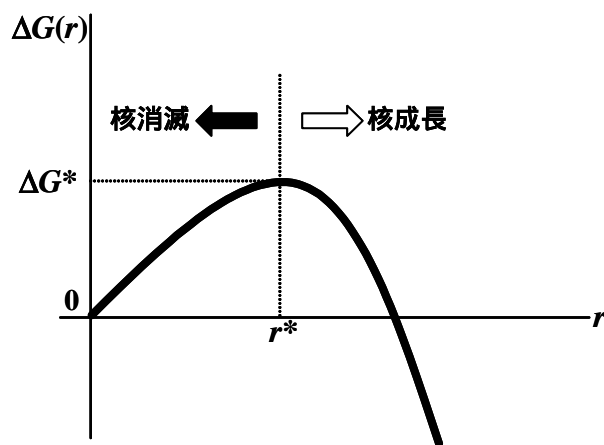


図3.18 核形成における $\Delta G(r)$ の r 依存性。

ΔG^* は(3.2)式を(3.1)式に代入し

$$\Delta G^* = \frac{\pi v_{123} (h \sigma_{\text{side}})^2}{h \Delta \mu - v_{123} (\sigma_{\text{top}} + \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \sigma_{(001)})} \quad (3.3)$$

と表される。F. M. Granozio らによって求められた YBCO における表面エネルギー [16,17] をもとに、 a 軸配向、 c 軸配向核生成する際の表面エネルギーを表 3.4 に示す。

表 3.4 極薄 c 軸配向層/MgO 上における YBCO の表面エネルギー[15,16]。

材料	σ_{top} [J/m ²]	σ_{side} [J/m ²]	$\sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}}$ [J/m ²]	$\sigma_{(001)}$ [J/m ²]
c 軸配向核 / 極薄 c 軸配向層 / MgO	0.59	0.82	0	0.59
a 軸配向核 / 極薄 c 軸配向層 / MgO	0.82	0.59	0.23	0.59

表 3.4 の表面エネルギーを(3.3)式に代入して求めた PLD-SmBCO 薄膜の極薄 c 軸配向層上における c 軸配向及び a 軸配向核生成時の ΔG^* の $\Delta\mu$ 依存性を図 3.19 に示す[19]。この時、SmBCO の c 軸配向、 a 軸配向する際の h はそれぞれ SmBCO の c 軸長及び a 軸長を用いた。図 3.19 において c 軸配向及び a 軸配向核生成の ΔG^* が逆転する $\Delta\mu$ を $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ とする。図より $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ を境に $\Delta\mu$ が大きい場合には、核生成エネルギーが低い a 軸配向核が生成され、 $\Delta\mu$ が小さい場合には c 軸配向核が生成しやすいことが分かる。この時、 $\Delta\mu^*_{\text{PLD}} = 2.53 \times 10^{-19}$ J である。

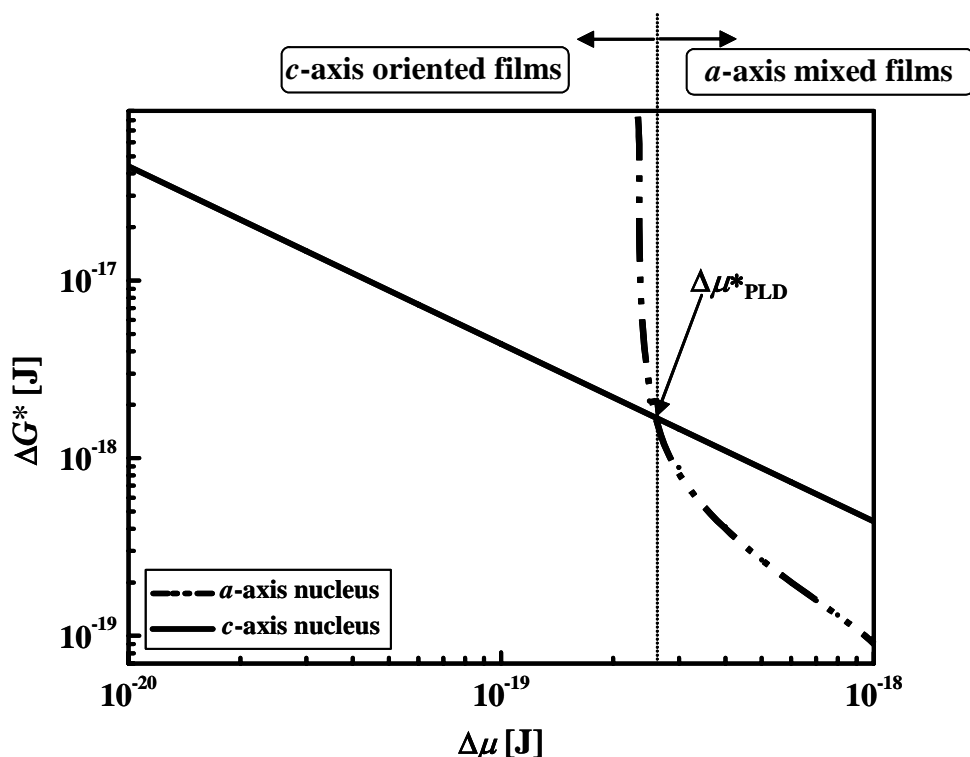
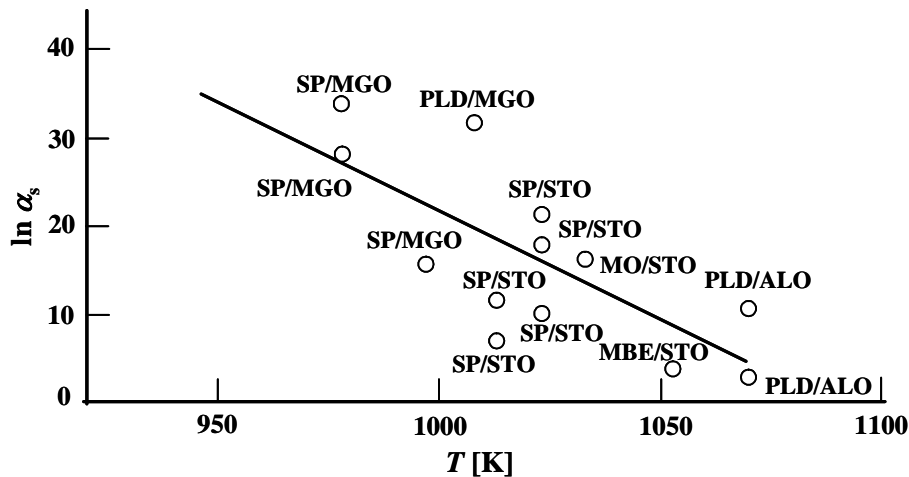


図3.19 PLD-SmBCO薄膜の極薄 c 軸配向層上における c 軸配向及び a 軸配向核生成時の ΔG^* の $\Delta\mu$ 依存性[19]。


 図3.20スパイラル成長したYBCO薄膜の l_{step} から求めた α_s と成長温度の関係[21]。

一般的に、REBCO の気相と固相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{P(T)}{P_c(T)} \right) = k_B T \ln(\alpha_s) = k_B T \ln(1 + \sigma_s) \quad (3.4)$$

と表され、結晶成長の駆動力とも呼ばれている。ここで k_B は Boltzmann 定数、 T は温度、 $P(T)$ 及び $P_c(T)$ はそれぞれ REBCO の蒸気圧及び平衡蒸気圧を示す。また、 α_s 、 σ_s は飽和比、過飽和度である。T. Nishinaga は図 3.20 に示すようにスパイラル成長した YBCO 薄膜の l_{step} から α_s と成長温度の関係を調べており、成長温度が高いほど、 α_s が小さくなることを報告している[21]。この報告と(3.4)式より、基板温度 T_s が高いほど $\Delta\mu$ が小さくなるのが分かる。図 3.19 の結果を考えると、 T_s が低く、 $\Delta\mu$ が $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ 以上になると a 軸配向相が PLD-SmBCO 薄膜に混在しやすくなるのが分かる。ここで a 軸配向相が混在し始める $T_s=770^\circ\text{C}$ (図 3.9 参照)における σ_s を図 3.20 より求め、(3.4)式に代入して $\Delta\mu$ を求めると $\Delta\mu=1.73 \times 10^{-19} \text{ J}$ となり、QHEN モデルを用いて計算した $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}=2.53 \times 10^{-19} \text{ J}$ と同程度であることが分かる。

B. LTG-SmBCO 薄膜における c 軸配向機構

前述したように PLD-SmBCO 薄膜における c 軸配向機構を理解する上で QHEN モデルの妥当性が確認された。本項では、LTG-SmBCO 薄膜が低い T_s^{upper} においても c 軸配向する機構に関して考察する。

図 3.21(a)、(b)に seed layer 及びその上に 40 nm の upper layer を $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ で作製した LTG-SmBCO 薄膜の DFM 像を示す。図 3.21(a)より seed layer は、SmBCO の c 軸方向の単位格子長さである 1 nm のステップ高さを持った 2D 結晶粒が表面に存在することが分かる。さらにその上の upper layer は図 3.21(b)に示すように seed layer の 2D 結晶粒のステップ付近から 2D 核生成をし、薄膜成長していることが確認できる。そこで、本研究では新たに LTG-SmBCO 薄膜における seed

layer 上の c 軸配向に関するモデルとして、 c 軸配向 seed layer 上核生成(NCS: Nucleated growth on c -axis oriented Seed layer)モデルを提案する[19]。この NCS モデルは、図 3.22 に示すように、1 nm(SmBCO の c 軸方向の単位格子長さ)高さステップを有する seed layer 上に ΔG^* の小さい 2D 核が生成されるというモデルである[19]。QHEN モデルと NCS モデルとの違いは、NCS モデルでは $\sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}}$ だけではなく、 c 軸配向した seed layer のステップと接する側面の界面エネルギー $\sigma_{\text{inter}}^{\text{side}}$ も考慮する点である。

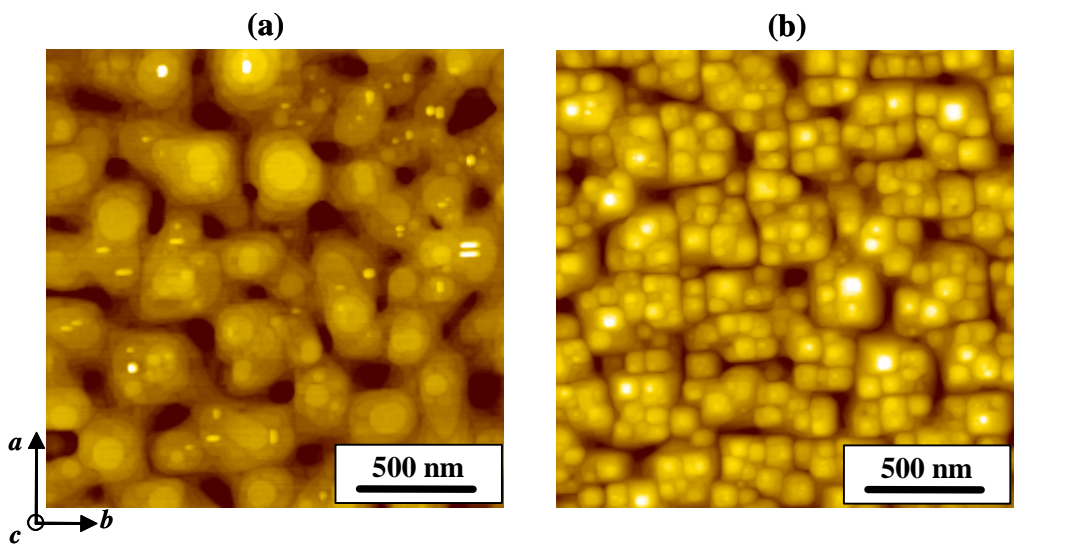


図3.21 (a) seed layer、(b) 膜厚40 nmのupper layerを $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ で作製した LTG-SmBCO 薄膜のDFM像[19]。

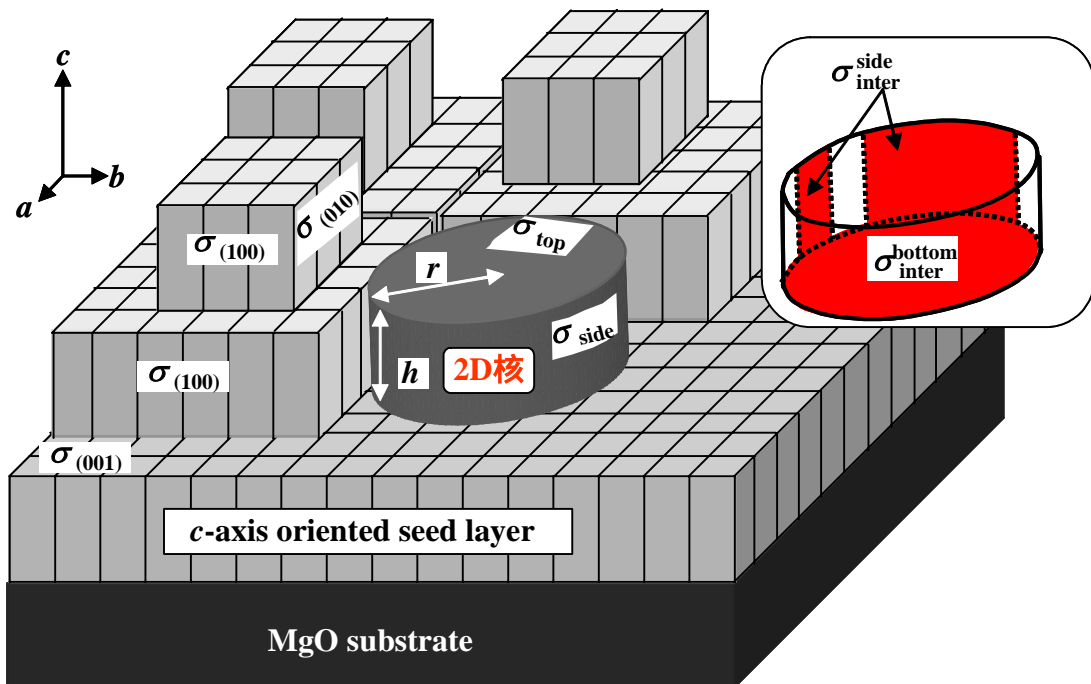


図3.22 c 軸配向seed layer上核生成(NCS)モデルの模式図[19]。

右上の挿入図は seed layerと2D核との界面エネルギーの概念図を示す。

はじめに、キンクサイトにおける 2D 核の側面が c 軸配向した seed layer と z の割合で接しているとする ($z=2\text{D}$ 核が seed layer と接している側面積 / 2D 核の全面積)。この時の ΔG は(3.1)式を変形し

$$\Delta G(r) = -\frac{\pi h r^2}{v_{123}} \Delta\mu + (1-z)2\pi h r \sigma_{\text{side}} + \pi r^2 \sigma_{\text{top}} + \pi r^2 \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \pi r^2 \sigma_{(001)} + 2z\pi h r \sigma_{\text{inter}}^{\text{side}} \quad (3.5)$$

となる。 r^* 、 ΔG^* はそれぞれ

$$r^* = \frac{v_{123} h ((1-z)\sigma_{\text{side}} + z\sigma_{\text{inter}}^{\text{side}})}{h\Delta\mu - v_{123}(\sigma_{\text{top}} + \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \sigma_{(001)})} \quad (3.6)$$

$$\Delta G^* = \frac{\pi v_{123} (h)^2 ((1-z)\sigma_{\text{side}} + z\sigma_{\text{inter}}^{\text{side}})^2}{h\Delta\mu - v_{123}(\sigma_{\text{top}} + \sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}} - \sigma_{(001)})} \quad (3.7)$$

となる。

ここで図 3.21(b)の DFM 像から 2D 核は、四角柱に近いことが分かる。このときの 2D 核が完全な四角柱とすれば、 z は 0.5 となる。実際は、完全な四角柱ではないため、本研究では $z=0.4$ として計算した。図 3.23 に NCS モデルをもとに計算した LTG-SmBCO 薄膜の c 軸配向及び a 軸配向核生成時の ΔG^* の $\Delta\mu$ 依存性を示す[19]。比較のために QHEN モデルを用いた PLD-SmBCO 薄膜の ΔG^* の $\Delta\mu$ 依存性も載せた。

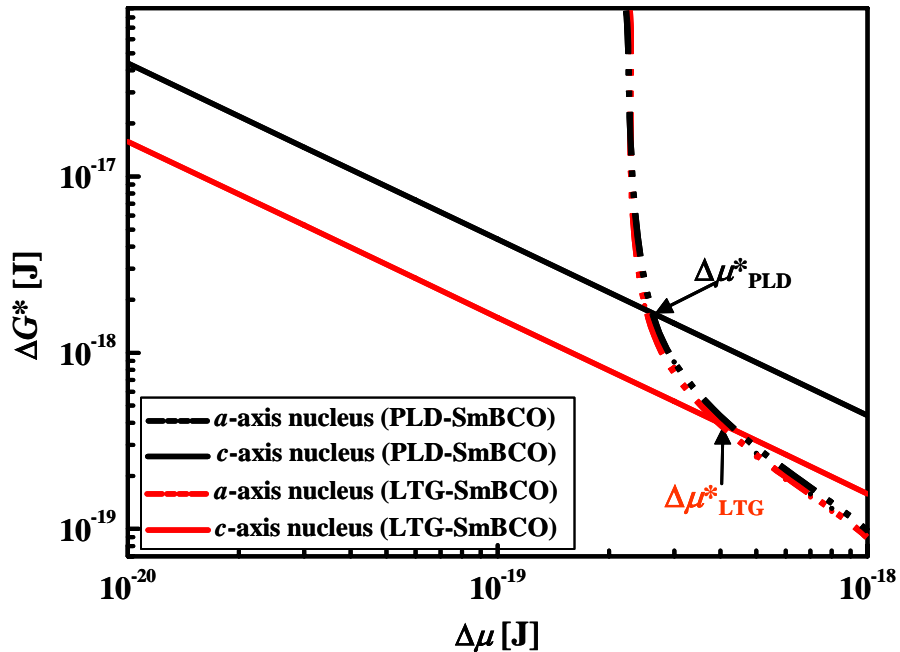


図3.23 PLD-SmBCO、LTG-SmBCO薄膜の c 軸配向及び a 軸配向核生成時の ΔG^* の $\Delta\mu$ 依存性[19]。

図 3.23 より、LTG-SmBCO 薄膜も $\Delta\mu^*_{\text{LTG}}$ を境に $\Delta\mu$ が大きい場合には、核生成エネルギーが低い a 軸配向核が生成され、 $\Delta\mu$ が小さい場合には c 軸配向核が生成しやすいことが分かる。PLD-SmBCO 及び LTG-SmBCO 薄膜を比較すると、PLD-SmBCO 薄膜に比べ、LTG-SmBCO 薄膜は低い臨界核生成エネルギー ΔG^* で seed layer 上に c 軸配向することが分かる。また、 a 軸配向と c 軸配向の境界である $\Delta\mu^*_{\text{LTG}}$ は $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ より大きいことから、低い T_s においても c 軸配向することが分かる。ここで a 軸配向相が混在する $T_s=700^\circ\text{C}$ (図 3.9 参照) における $\Delta\mu$ を求めると $\Delta\mu=3.76 \times 10^{-19} \text{ J}$ となり、NCS モデルを用いて計算した $\Delta\mu^*_{\text{LTG}}=4.00 \times 10^{-19} \text{ J}$ と同程度であることが分かる。よって、NCS モデルは、LTG-SmBCO 薄膜の c 軸配向機構を理解する上で妥当なモデルであることが確認された。

C. BaZrO_3 -seed layer 上 LTG-SmBCO 薄膜における c 軸配向機構

前述したように SmBCO-seed layer を用いることにより、その SmBCO-seed layer は、1 nm (SmBCO の c 軸方向の単位格子長さ) 高さステップを有するため、NCS モデルで理解されるように低い基板温度においても c 軸配向することが確認された。そこで、SmBCO と同じ結晶構造を持ち、表面が平坦である BaZrO_3 (BZO)-seed layer 上に低い T_s^{upper} で LTG-SmBCO 薄膜を作製し、その c 軸配向機構に関して議論する。

seed layer として用いた BZO は、2.1.5 項で述べたように、SmBCO と同じペロブスカイト構造で、 $T_s=840^\circ\text{C}$ における格子ミスフィットは、 $[100]_{\text{SmBCO}}/[100]_{\text{BZO}}$ のとき 7.35 % である。図 3.24 に MgO 基板上の SmBCO-seed layer と同条件 (表 3.1 参照) で作製した BZO-seed layer の DFM 像を示す。図より BZO-seed layer は結晶粒径 25 nm 程度の結晶粒が高密度に存在し、 $R_{\text{ms}}=1.7 \text{ nm}$ と平坦な表面であることが分かる。また、SmBCO-seed layer 表面に存在した 1 nm 高さの 2D 結晶粒は存在していないことが分かる。XRD 測定より、BZO-seed layer は MgO 上に cube-on-cube 成長していることが確認され、 $\delta\omega$, $\delta\phi$ はそれぞれ 0.57° , 1.5° である。

図 3.25 に BZO-seed layer 上に作製した LTG-SmBCO (LTG-SmBCO/BZO-seed layer) 薄膜の a 軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性を示す。比較のために LTG-SmBCO 薄膜の a 軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性も載せた。図 3.25 より LTG-SmBCO/BZO-seed layer 薄膜は PLD-SmBCO 薄膜同様に $T_s^{\text{upper}}=780^\circ\text{C}$ から a 軸配向相が混在していることが分かる。以上の結果より、BZO は良好な面内配向薄膜を得るためには有効なバッファ層であることが確認されている [22,23] が、低い T_s^{upper} で c 軸配向薄膜を得るための seed layer としては適さないことが確認された。

ここで、LTG-SmBCO/BZO-seed layer 薄膜の c 軸配向機構に関して考察する。LTG-SmBCO/BZO-seed layer 薄膜は、図 3.24 から分かるように SmBCO-seed layer のように 1 nm 高さの 2D 結晶粒が存在しないため、PLD-SmBCO 薄膜同様に BZO-seed layer 上の核生成は QHEN モデルを考えればよいことになる。BZO-seed layer は図 2.9 に示すように BaO 面が存在するため、その上の SmBCO 薄膜が CuO もしくは CuO_2 面から成長すると仮定すれば、 $\sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}}$ はゼロとなる。(3.1)、(3.3) 式の σ_{inter} にゼロを代入すると PLD-SmBCO 薄膜同様に図 3.19 に示す $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}=2.53$

$\times 10^{-19}$ J 程度から a 軸配向相が混在すると考えられる。この結果は図 3.25 に示す LTG-SmBCO/BZO-seed layer 薄膜の a 軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性の結果と一致する。

以上のことより、LTG-SmBCO 薄膜が $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ においても c 軸配向するためには、NCS モデル(図 3.22 参照)で考えているように SmBCO-seed layer 表面に存在する 2D 結晶粒が SmBCO の c 軸方向の単位格子長さである 1 nm のステップ高さを持っていることが重要であることが分かる。すなわち、この seed layer のステップの側面と upper layer の 2D 核の側面における界面エネルギー $\sigma_{\text{inter}}^{\text{side}}$ がゼロとなることで、 ΔG^* が低くなり、低い T_s^{upper} でも良好な c 軸配向性を示すと考えられる。よって、BZO-seed layer のように、upper layer との $\sigma_{\text{inter}}^{\text{bottom}}$ がゼロであるが、1 nm のステップ高さを持った 2D 結晶粒が存在しない場合には、低い T_s^{upper} では c 軸配向しないことが確認された。

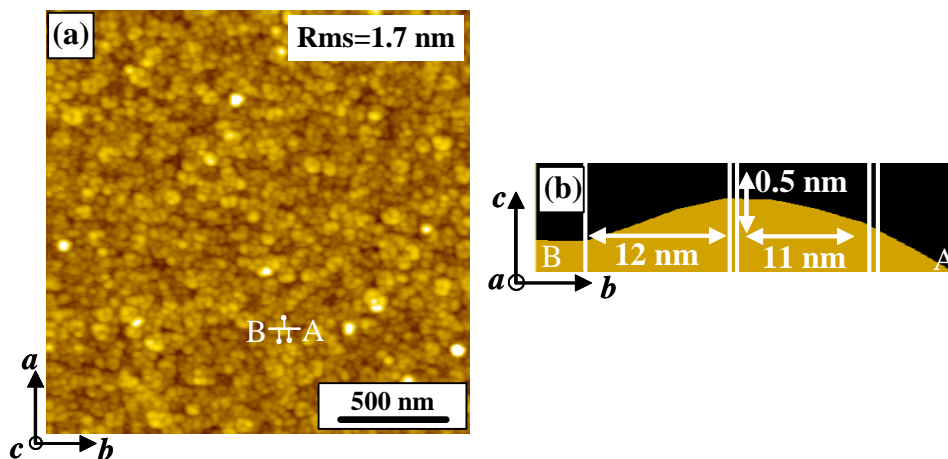


図3.24 MgO基板上的BZO-seed layerの(a) DFM像、(b) 断面プロファイル。

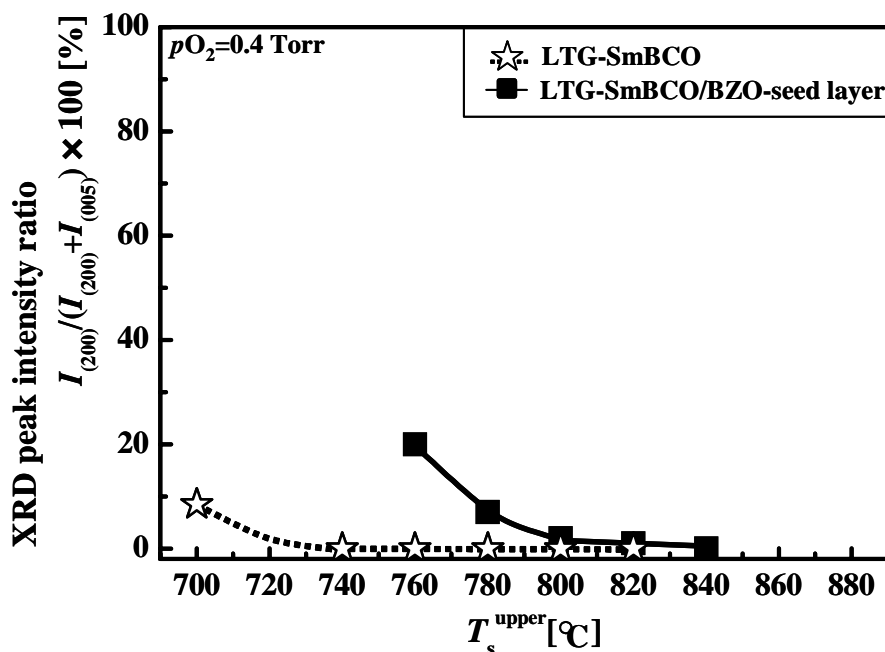


図3.25 LTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜の a 軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性。

3.4.2 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の c 軸配向性に関する考察

LTG-SmBCO 薄膜は、図 3.10 に示すように通常の PLD-SmBCO 薄膜に比べ $\delta\omega$ が小さく、良好な c 軸配向性を示すことが確認された。この $\delta\omega$ には、3.4.1 項で述べた結晶核を形成する際の臨界核生成エネルギーや薄膜内部に生成される異相が影響していることが考えられる。よって以下にこれらの異相と $\delta\omega$ の関係について考察する。

A. 臨界核生成エネルギー

図 3.10 より seed layer と PLD-SmBCO 薄膜の $\delta\omega$ を比較すると、PLD-SmBCO 薄膜は seed layer 以上の膜厚において結晶性が低下していること分かる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は seed layer と同程度の $\delta\omega$ を示し、膜厚を上げてても結晶性が低下していないことが分かる。このことより、LTG-SmBCO 薄膜が seed layer 上で結晶成長する際の臨界核生成エネルギーについて検討することで LTG-SmBCO 薄膜の c 軸配向性について議論できると考えられる。そこで、NCS モデル[19]を用いて、LTG-SmBCO 薄膜における c 軸配向核生成に必要な臨界核生成エネルギー ΔG^* を計算した結果、図 3.23 に示すように、すべての $\Delta\mu$ において ΔG^* が PLD-SmBCO 薄膜に比べて小さいことが分かる。これは LTG-SmBCO 薄膜が 2D 結晶粒を持った seed layer 上に c 軸配向結晶核を形成する際に必要なエネルギーが小さく、核生成しやすいことを示す。その結果、seed layer の結晶方位を引き継いだ 2D 核が高密度に生成されるため、基板からの応力などの影響を受けにくく良好な c 軸配向性を示したと考えられる。

B. 異相混在率

配向性に影響を及ぼす要因として、臨界核生成エネルギーの他に異相の生成が考えられる。ここでは、SmBCO 薄膜における異相として a 軸配向相、 CuO や Cu_2O に着目する。

(1) a 軸配向相

まず、 $T_s^{\text{upper}}=700^\circ\text{C}$ における $\delta\omega$ について考えると、いくら LTG 法を用いたとしても図 3.23 に示すように $\Delta\mu^*_{\text{LTG}}$ より $\Delta\mu$ が大きくなる、つまり、低い T_s^{upper} では a 軸配向相が混在してくることが考えられる。実際、図 3.9 に示すように $T_s^{\text{upper}}=700^\circ\text{C}$ の LTG-SmBCO 薄膜は a 軸配向相が混在している。よって $T_s^{\text{upper}}=700^\circ\text{C}$ で作製した LTG-SmBCO 薄膜の c 軸配向性の低下は、 a 軸配向相の混在が原因であると考えることが出来る。

次に、 $T_s^{\text{upper}}=820\sim 740^\circ\text{C}$ 温度領域における LTG-SmBCO 薄膜の $\delta\omega$ について考える。この温度領域では、すべての LTG-SmBCO 薄膜は、2軸配向薄膜であり、 a 軸配向相は存在しないことが分かる。よって、 a 軸配向相ではない異相が配向性を低下させる要因として考えられる。

(2) Cu_2O 析出物

$T_s^{\text{upper}}=820 \sim 740^\circ\text{C}$ 温度領域におけるLTG-SmBCO薄膜の $\delta\omega$ の違いに薄膜内部に存在する異相が影響していると考えられる。そこで、XRDを用いて異相と $\delta\omega$ の関係について議論する。out-of-plan光学系を用いた ω - 2θ 測定結果では、異相からの回折ピークが存在しない。そこで、in-plane光学系を用いて ϕ - 2θ 測定を行った。図3.26にPLD-SmBCO薄膜の ϕ - 2θ 測定結果を示す。図3.26より Cu_2O や CuO からの回折ピークが存在することが分かる。このような析出物は、SmBCO薄膜の結晶性を低下させる原因として考えられる。特に Cu_2O は、薄膜表面に析出するのではなく、薄膜内部に析出していることがTEM観察より確認されているため[5]、 c 軸配向性に影響すると考えられる。

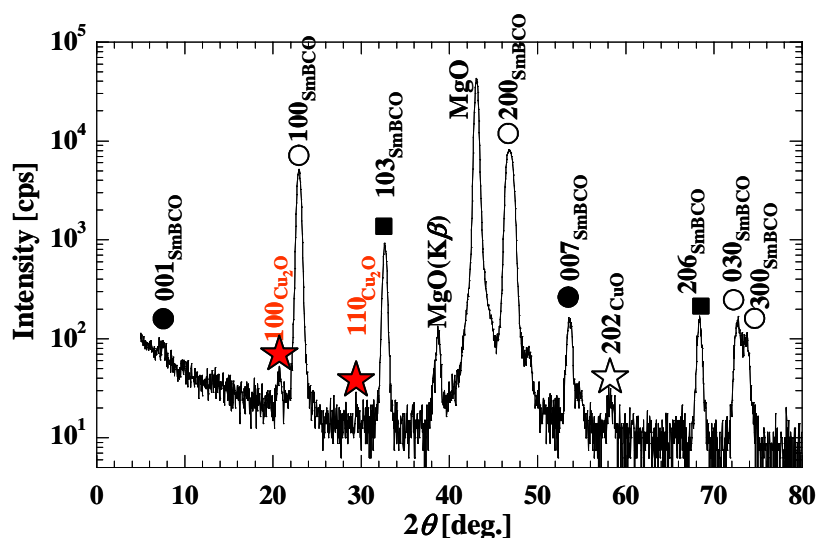


図3.26 PLD-SmBCO薄膜の ϕ - 2θ 測定結果を示す。図中における ○印は c 軸配向相、●印は a 軸配向相、★印及び☆印は Cu_2O 及び CuO からのピークを示す。

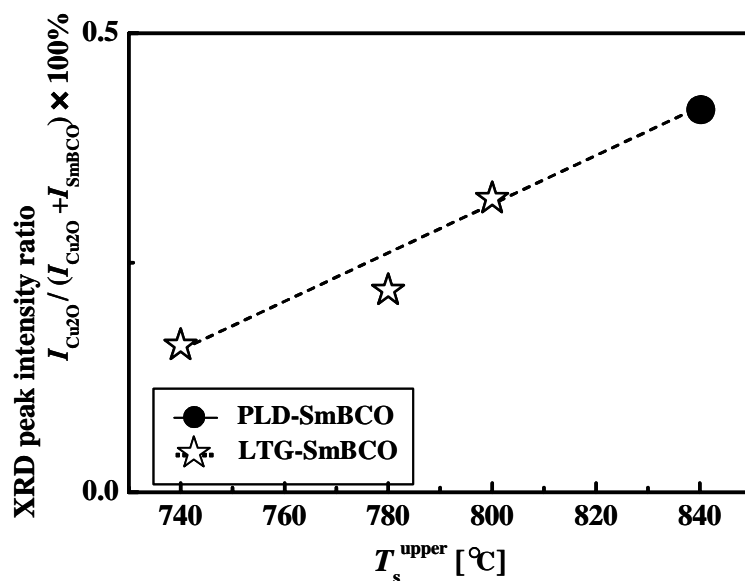


図3.27 Cu_2O 混在率の T_s^{upper} 依存性。

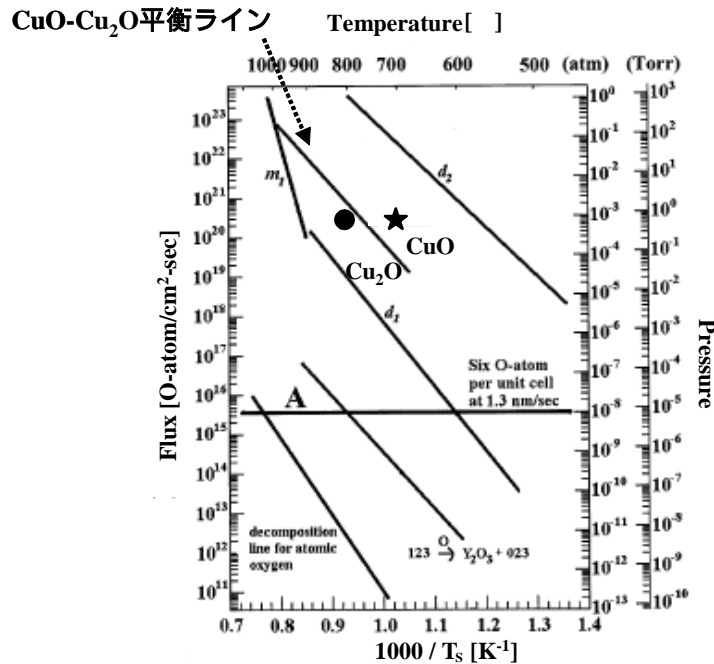


図3.28 YBCOの平衡状態図[24]。

そこで、 T_s^{upper} の異なるLTG-SmBCO薄膜の Cu_2O 混在率を $\phi-2\theta\chi$ 測定結果より求めた。 Cu_2O 混在率は、 $\phi-2\theta\chi$ 測定結果における Cu_2O の(100)面及びSmBCOの(200)面からのピーク強度比により求めた。図3.27にLTG-SmBCO薄膜の Cu_2O 混在率の T_s^{upper} 依存性を示す。図3.27よりPLD-SmBCO薄膜に比べ、LTG-SmBCO薄膜の Cu_2O 混在率が少ないことが分かる。さらに、LTG-SmBCO薄膜の Cu_2O 混在率は、 T_s^{upper} が低くなるに従い少なくなっていることが分かる。このことより、 $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ で最も良好な c 軸配向性を示す理由の一つとして Cu_2O 析出物混在率が考えられる。

図3.27の結果より、 Cu_2O は高い T_s で作製したSmBCO薄膜ほど多く存在することが分かった。そこで、SmBCO薄膜成長時における Cu_2O 生成メカニズムについて、図3.28に示すW. Joらによって調べられたYBCOの平衡状態図[24]を用いて考察する。図3.28の印はPLD-SmBCO薄膜、印はLTG-SmBCO薄膜の作製条件を示す。図より、PLD-SmBCO薄膜は Cu_2O が安定な条件下での成膜であるために Cu_2O 混在率が高いと考えられる。一方、LTG-SmBCO薄膜はCuOが安定な条件である。TEM観察より、CuOは膜内部には存在せず、表面のみに析出することが確認された。この理由としてCuOは融点が高いため、一度生成されても薄膜を作製している条件下では固相内拡散し、膜内部に取り込まれることが考えられる。一方、 Cu_2O は融点が高いため、一度生成されると拡散せずに薄膜内部に残ることが考えられる。以上のことより、LTG-SmBCO薄膜は c 軸配向性に影響すると考えられる Cu_2O が生成されにくい条件下で薄膜作製を行っているため、良好な結晶性を示すと考えられる[10]。

3.4.3 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の面内配向機構に関する考察

図3.11に示すようにLTG-SmBCO薄膜は、 720°C と低い T_s^{upper} においてもcube on cube成長した2軸配向薄膜であることが分かる。一方、PLD-SmBCO薄膜は 820°C から 45° 配向相が混在することが確認された。そこで本項では、PLD及びLTG-SmBCO薄膜の面内配向機構を近似対応格子(NCSL; Near Coincidence Site Lattice)理論[25]及び本研究で新たに提案する結合・整合性モデル(CIL; Considered Ionic bond and Lattice plane match)モデルを用いて考察する。

A. 近似対応格子理論による面内配向機構の考察

基板初期に 45° 配向相が混在する場合について、REBCOと基板及びseed layerの面内方位関係を近似対応格子(NCSL)理論を用いて調べる。以下にNCSL理論を簡単に説明する。図3.29に二次元結晶格子のモデルを示す。図に示すような、任意の格子ベクトルを \vec{T} 、互いに直交する大きさ a の基本並進ベクトルを \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 とする。 \vec{T} は

$$\vec{T} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 \quad (3.8)$$

$$T = a\sqrt{(h^2 + k^2)} = a\sqrt{\sigma} \quad (3.9)$$

と表せる。ここで h 、 k は任意の整数である。基板と薄膜の格子不整合性(m)は、それぞれの格子ベクトル \vec{T}_{sub} 、 \vec{T}_{film} の始点を一致させて格子ベクトルの方向が揃うように角度 θ だけ回転させた場合の格子の一致の程度を表すため、

$$m = \frac{2(a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} - a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}})}{(a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}} + a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}})} \quad (3.10)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{k_{\text{sub}}}{h_{\text{sub}}}\right) \pm \tan^{-1}\left(\frac{k_{\text{film}}}{h_{\text{film}}}\right) \quad (3.11)$$

で表される。

このようにNCSL理論では、2つの格子間において、これらの格子同士がある回転角 θ で面内に回転した場合における整合性を計算し、数値として表すことが可能である。

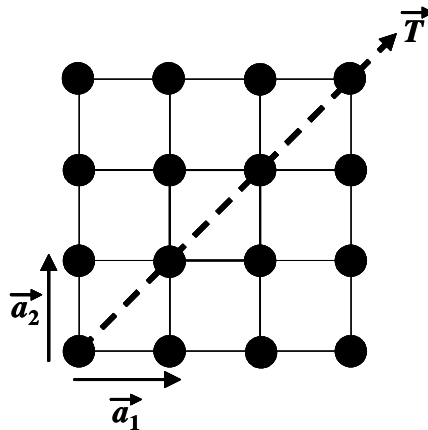


図3.29 二次元結晶格子のモデル。

このNCSL理論を用いてPLD-SmBCO及びLTG-SmBCO薄膜におけるSmBCO(001)/MgO(100)及びSmBCO(001)/SmBCO(001)界面について計算した結果を表3.5、3.6に示す。なお、表には σ が30以下、格子不整合性 m が小さい組み合わせを選択した。ここでは、PLD-SmBCO薄膜が低い T_s^{upper} において 45° 配向相が混在する理由を考えるため、角度に関しては、 0° 、 45° のみについて考える。温度は、 45° 配向相が混在する 800°C 及び混在しない 830°C について考え、熱膨張係数を考慮して、それぞれの作製温度における格子定数の値を用いた。表3.5よりMgO基板上におけるSmBCO薄膜の成長は、いずれの温度においても、 45° 配向のほうが 0° 配向より m が若干小さいことが分かる。また、 800°C のほうが 830°C に比べ、 45° 配向する際の m が若干小さいことが分かるが、図3.11に示すようにPLD-SmBCO薄膜における高い T_s で 0° 配向、低い T_s で 45° 配向であることを説明できない。一方、表3.6よりseed layer上のSmBCO薄膜は、 0° 配向する際の m がいずれの温度においても小さく、図3.11の結果と一致する。これらの結果より、NCSL理論から求めた m の値は、LTG-SmBCO薄膜に関して、図3.11の実験結果と一致するが、PLD-SmBCO薄膜の低い T_s^{upper} における 45° 配向混在の理由を説明できない。

更にNCSL理論によりSmBCO-seed layerではなく、BZO-seed layer上に作製したLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜の面内配向性について検討した。図3.30及び表3.7にLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜の 45° 配向相混在率の T_s^{upper} 及びNCSL理論によるSmBCO(001)/BZO(100)の格子不整合性を示す。図3.30よりLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜は、LTG-SmBCO薄膜同様に低い T_s^{upper} においても 0° 配向し、 45° 配向相が存在しないことが分かる。一方、表3.7よりNCSL理論により求めた格子不整合性は、いずれの温度においても 45° 配向のほうが 0° 配向より小さく、図3.30に示す実際の面内配向性と一致しないことが分かる。

表3.5 NCSL理論によるSmBCO(001)/MgO(100)界面の格子不整合性。

T_s^{upper} [$^\circ\text{C}$]	Orientation θ [deg.]	MgO			SmBCO			Misfit m [%]
		h_{sub}	k_{sub}	σ_{MgO}	h_{film}	k_{film}	σ_{Sm}	
800	0	1	0	1	1	0	1	8.4
	45	2	2	8	3	0	9	2.6
830	0	1	0	1	1	0	1	8.5
	45	2	2	8	3	0	9	2.5

表3.6 NCSL理論によるSmBCO(001)/SmBCO(001)界面の格子不整合性。

T_s^{upper} [$^\circ\text{C}$]	Orientation θ [deg.]	SmBCO-seed layer			SmBCO			Misfit m [%]
		h_{sub}	k_{sub}	σ_{Sm}	h_{film}	k_{film}	σ_{Sm}	
800	0	1	0	1	1	0	1	0
	45	2	2	8	3	0	9	5.9
830	0	1	0	1	1	0	1	0
	45	2	2	8	3	0	9	5.9

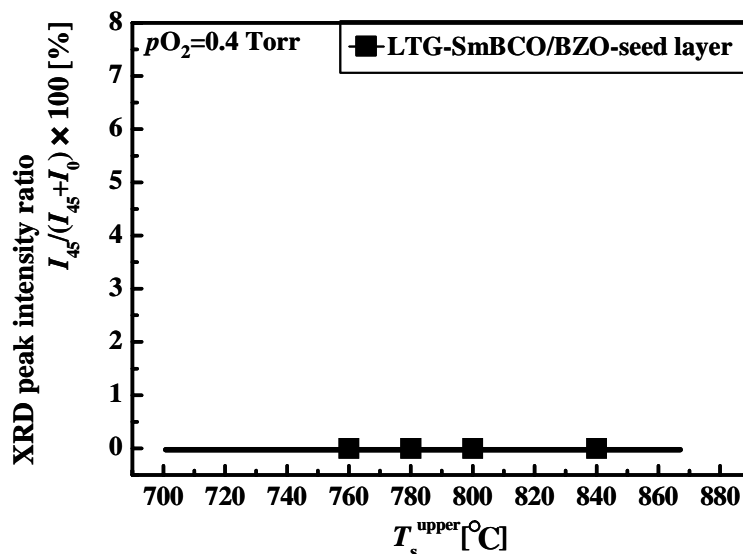


図3.30 LTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜の45°配向相混在率の T_s^{upper} 依存性。

表3.7 NCSL理論によるSmBCO(001)/BZO(100)界面の格子不整合性及び回転角。

T_s^{upper} [°C]	Orientation θ [deg.]	BZO			SmBCO			Misfit m [%]
		h_{sub}	k_{sub}	σ_{BZO}	h_{film}	k_{film}	σ_{Sm}	
800	0	1	0	1	1	0	1	7.8
	45	2	2	8	3	0	9	1.7
830	0	1	0	1	1	0	1	7.6
	45	2	2	8	3	0	9	1.7

以上の結果より、NCSL理論を用いてSmBCO薄膜の面内配向機構を理解することは難しいことが分かる。この理由として、NCSL理論では、基板と薄膜の格子定数の整合性のみを考慮しており、化学的結合に関するパラメータが入っていないためであると考えられる。そこで基板と薄膜の化学的結合性も含めて格子整合性を考える必要がある。

B. 結合・整合性モデルによる面内配向機構の考察

前述したようにNCSL理論を用いて、SmBCO薄膜の面内配向性を理解することが難しいことが確認された。MgOやSmBCOなどの酸化物は一般的にイオン結合性が強く、その正負イオン間に働くクーロン引力が面内配向に影響すると考えられる。そこで本研究では、基板、薄膜における格子面間の格子整合性及びイオン結合性の2つを考慮した結合・整合性(CIL)モデルを提案し、PLD、LTG-SmBCO及びLTG-SmBCO/BZO-seed layerの3種類について考察する。

(1) CILモデルによるLTG-SmBCO薄膜の面内配向

図3.31(a)に示すようにseed layer最表面には、BaO、CuO₂のいずれかが存在し、その上に成長するSmBCO薄膜は、図3.31(b)に示すBaO、CuO₂のいずれかから成長する[26,27]と仮定する。LTG-SmBCO薄膜の場合、SmBCO(CuO₂面)/seed layer(BaO面)、SmBCO(BaO面)/seed layer(CuO₂面)の2種類の組み合わせが考えられるが、seed layerとSmBCO薄膜は同じ材料であるので表3.8に示すSmBCO(CuO₂面)/seed layer(BaO面)のみについて考える。

ここでは、 T_s^{upper} は、PLD-SmBCO薄膜において45°配向相が存在する800°Cのみについて考える。表3.8における格子不整合性 m は(3.10)式の $a_{\text{sub}}\sqrt{\sigma_{\text{sub}}}$ 、 $a_{\text{film}}\sqrt{\sigma_{\text{film}}}$ にそれぞれ $T_s^{\text{upper}} = 800^\circ\text{C}$ におけるseed layerとSmBCO薄膜の格子定数を代入して求めた。表3.8より、0°配向、45°配向いずれもseed layerの正(負)イオンの直上あるいは、すぐそばにSmBCO薄膜の負(正)イオンが配置されるためクーロン引力による結合が強いと考えられる。すなわち、イオン結合性が強いと考えられる。一方、格子不整合性に着目すると0°配向は、45°配向に比べ m が小さいことが分かる。この傾向は温度が低い場合においても成り立ち、図3.11のLTG-SmBCO薄膜の面内配向性の実験結果と一致する。

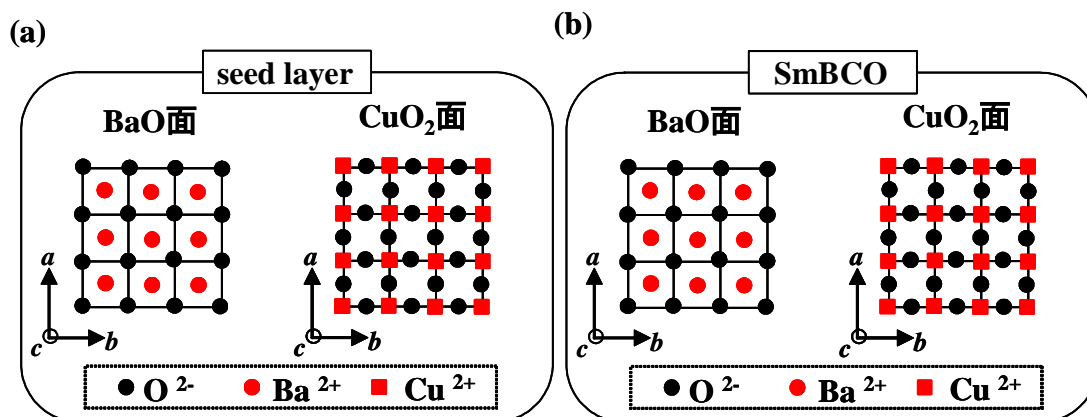


図3.31 LTG-SmBCO薄膜における(a) seed layer、(b) SmBCOの原子配置図。

表3.8 CILモデルによるSmBCO(CuO₂面)/seed layer(BaO面)の格子不整合性、原子配列。

T_s^{upper} [°C]	Orientation θ [deg.]	格子定数 [nm]		Misfit m [%]	イオン 結合性	seed layer	SmBCO
		seed layer	SmBCO			(BaO面)	(CuO ₂ 面)
800	0	0.3927	0.3927	0.0	◎		
800	45	0.5554	0.3927	34.3	◎		

● O²⁻ ● Ba²⁺ ■ Cu²⁺

(2) CILモデルによるLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜の面内配向

図3.32に示すようにBZO最表面には、BaO、 ZrO_2 のいずれかが存在し、その上に成長するSmBCO薄膜は、BaO、 CuO_2 のいずれかから成長すると仮定する。この場合、組み合わせは表3.9に示すSmBCO(BaO面)/BZO(ZrO_2 面)、SmBCO(CuO_2 面)/BZO(ZrO_2 面)、SmBCO(CuO_2 面)/BZO(BaO面)の3種類を考える。

表3.9(a)より、 0° 配向、 45° 配向いずれもBZOの正(負)イオンの直上にSmBCO薄膜の負(正)イオンが配置されるためクーロン引力による結合が強く、イオン結合性が強い。一方、格子不整合性に着目すると 0° 配向は、 45° 配向に比べ m が小さいこと分かる。よって、SmBCO(BaO面)/BZO(ZrO_2 面)の場合には、 0° 配向しやすいと考えられる。

表3.9(b)より、 0° 配向、 45° 配向いずれもBZO(ZrO_2 面)とSmBCO(CuO_2 面)の原子配列が異なり、BZOの正(負)イオンとSmBCOの負(正)イオンの配置が一致しないためイオン結合性は弱い。しかし、 0° 配向は、 45° 配向に比べ m が小さいこと分かる。SmBCO(CuO_2 面)/BZO(ZrO_2 面)の場合には、強いイオン結合性示す配向が存在しない。よって、BZOの最表面に ZrO_2 面が存在する場合には CuO_2 面を作らず、 ZrO_2 面に対して強いイオン結合性、良好な格子整合性を示すBaO面を作るように、表面に吸着した SmO^+ 、 BaO^+ 、 CuO^+ などイオン種が表面拡散すると考えられる。

表3.9(c)より 0° 配向は、BZO(BaO面)の正(負)イオンとSmBCO(CuO_2 面)の負(正)イオンの配置が一致しており、クーロン引力による結合が強く、イオン結合性は強い。さらに m が 45° 配向に比べ小さいこと分かる。よって、この場合には、 0° 配向しやすいと考えられる。

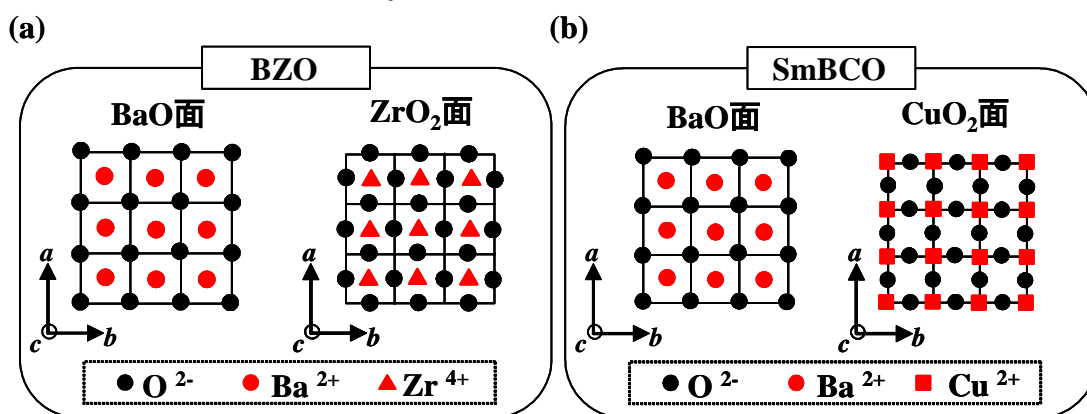


図3.32 LTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜における(a) BZO、(b) SmBCOの原子配置図。

表3.9(a) CILモデルによるSmBCO(BaO面)/BZO(ZrO_2 面)の格子不整合性及び原子配置。

T_s^{upper} [$^\circ\text{C}$]	Orientation θ [deg.]	格子定数 [nm]		Misfit m [%]	イオン 結合性	BZO (ZrO_2 面)	SmBCO (BaO面)
		BZO	SmBCO				
800	0	0.4236	0.3927	7.6			
800	45	0.2995	0.3927	26.9			



表3.9(b) CILモデルによるSmBCO(CuO_2 面)/BZO(ZrO_2 面)の格子不整合性及び原子配置。

T_s^{upper} [°C]	Orientation θ [deg.]	格子定数 [nm]		Misfit m [%]	イオン 結合性	BZO (ZrO_2 面)	SmBCO (CuO_2 面)
		BZO	SmBCO				
800	0	0.4236	0.3927	7.6	\triangle		
800	45	0.2995	0.3927	26.9	\triangle		

● O^{2-} ▲ Zr^{4+} ■ Cu^{2+}

表3.9(c) CILモデルによるSmBCO(CuO_2 面)/BZO(BaO 面)の格子不整合性及び原子配置。

T_s^{upper} [°C]	Orientation θ [deg.]	格子定数 [nm]		Misfit m [%]	イオン 結合性	BZO (BaO 面)	SmBCO (CuO_2 面)
		BZO	SmBCO				
800	0	0.4236	0.3927	7.6	\odot		
800	45	0.5990	0.3927	41.6	\odot		

● O^{2-} ● Ba^{2+} ■ Cu^{2+}

以上の結果より、CILモデルを用いてLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜における面内配向機構を考察した結果、強いイオン結合性、良好な格子整合性を示す0°配向しやすいことが確認された。この結果は、図3.30に示すLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜のLTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜の45°配向相混在率と一致する。

(3) CILモデルによるPLD-SmBCO薄膜の面内配向

図3.33に示すようにMgO最表面には、NaCl構造であるためMgOが常に存在し、その上に成長するSmBCO薄膜は、BaO、 CuO_2 のいずれかから成長すると仮定する。この場合、組み合わせは表3.10の2種類を考えればよいことになる。

表3.10(a)より、0°配向の場合、中心の Mg^{2+} と Ba^{2+} が反発するためイオン結合性は不安定であるが、 m は45°配向に比べ小さいことが分かる。一方、45°配向の場合、MgO(MgO面)の正(負)イオンとSmBCO(BaO面)の負(正)イオンの配置が一致し、クーロン引力は強く、イオン結合性は強いが、 m が大きいことが分かる。

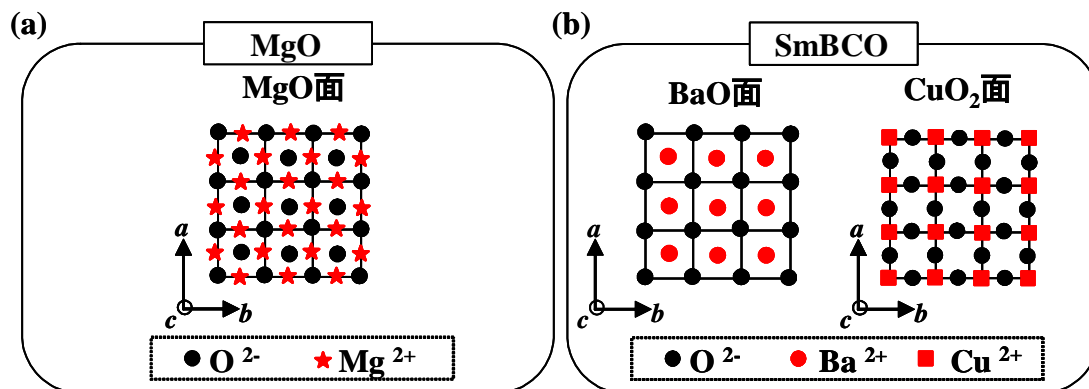


図3.33 PLD-SmBCO薄膜における(a) MgO、(b) SmBCOの原子配置図。

表3.10(a) CILモデルによるSmBCO(BaO面)/MgO(MgO面)の格子不整合性及び原子配置。

T_s^{upper} [°C]	Orientation θ [deg.]	格子定数 [nm]		Misfit m [%]	イオン 結合性	MgO (MgO面)	SmBCO (BaO面)
		MgO	SmBCO				
800	0	0.4273	0.3927	8.4	×		
800	45	0.3021	0.3927	26.1	⊙		

● O^{2-} ★ Mg^{2+} ● Ba^{2+}

表3.10(b) CILモデルによるSmBCO(CuO_2 面)/MgO(MgO面)の格子不整合性及び原子配置。

T_s^{upper} [°C]	Orientation θ [deg.]	格子定数 [nm]		Misfit m [%]	イオン 結合性	MgO (MgO面)	SmBCO (CuO_2 面)
		MgO	SmBCO				
800	0	0.4273	0.3927	8.4	△		
800	45	0.3021	0.3927	26.1	△		

● O^{2-} ★ Mg^{2+} ■ Cu^{2+}

表3.10(b)より0°配向、45°配向いずれもMgO面と CuO_2 面の原子配列が異なり、MgOの正(負)イオンとSmBCOの負(正)イオンの配置が一致しないため、クーロン引力は弱く、イオン結合性は弱い。一方、 m に着目すると0°配向は、45°配向に比べ m が小さいこと分かる。

以上の結果より、MgO基板上的PLD-SmBCO薄膜における面内配向機構をCILモデルより考察した結果、強いイオン結合性、良好な格子整合性の両方を示す組み合わせが存在しないことが確認された。よって、0°配向、45°配向のいずれも起こり得ると考えられる。実際、図3.11のPLD-SmBCO薄膜の45°配向相混在率の T_s 依存性より、高い T_s で0°配向、低い T_s で45°配向が生じていることが分かる。このことに関してCILモデルを用いて考察した結果をもとに考えると、高い T_s の場合には、 m の小さい0°配向、低い T_s ではイオン結合性の強い45°配向が混在してくると考えられる。現段階の実験データだけでは、なぜ、低い T_s では m が大きく、イオン結合性が強い45°配向相が混在するか説明することは出来ないが、PLD-SmBCO薄膜のように、強いイオン結合性、良好な格子整合性の両方を満たす組み合わせがない場合には、強いイオン結合性、良好な格子整合性のどちらかが満たされれば、その組み合わせが起り得ると考えられる。実際、BZOだけでなく SrTiO_3 、 BaSnO_3 などのバッファ層上のYBCO薄膜には45°配向相は混在しないことが報告されている[28]。これらは、SmBCOの初期成長面に対して0°配向する際の強いイオン結合性、良好な格子整合性の両方を満たす TiO_2 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 などの面を持っているためと考えられる。

本項では、CILモデルを用いて、SmBCO薄膜の面内配向機構に関して考察を行った。CILモデルによる面内配向は、格子不整合性とイオン結合性の両方を考慮し

- (1) 格子不整合性 $m=0$ 、イオン結合性が の両方が満たされた場合
 - (2) 格子不整合性 $m=0$ 、イオン結合性が のいずれかが満たされた場合
 - (3) 格子不整合性 $m=0$ 、イオン結合性が の両方が満たされない場合
- の3種類に分けられ、(1)、(2)の場合には、その組み合わせが起る。そして、(3)の場合にはすべて組み合わせが起り得るが、その中でもより(1)の条件に近い組み合わせが生じる。よって、SmBCO薄膜の面内配向機構には、CILモデルで考慮した強いイオン結合性、良好な格子整合性が影響していることが確認された。

3.4.4 LTG-Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu₃O_{7-δ}薄膜の面内配向性に関する考察

図3.12よりLTG-SmBCO薄膜の $\delta\phi$ はPLD-SmBCO薄膜に比べ小さいことが分かる。この理由として、SmBCO薄膜の面内配向性には、3.4.2項で議論した臨界核生成エネルギーやCu₂Oなどの異相が影響しているためと考えられる。

臨界核生成エネルギーという点では、LTG-SmBCO薄膜はseed layerとupper layerが同じ材料であるため、MgO基板上に作製するPLD-SmBCO薄膜に比べ低く、 $\delta\phi$ の小さい良好なcube-on-cube成長すると考えられる。

次に、面内配向性に影響する要因の一つであるCu₂O析出物について考える。図3.34に良好な結晶性を示すLTG-SmBCO薄膜の断面TEM像を示す。図より、seed layer、upper layerともに明るい縞が ab 面方向に伸び、 a 軸方向に何層にも重なっており、異相がないことが分かる。明るい縞はCu(I)O-chainであり、図よりLTG-SmBCO薄膜は良好な c 軸配向薄膜であることが分かる[8]。

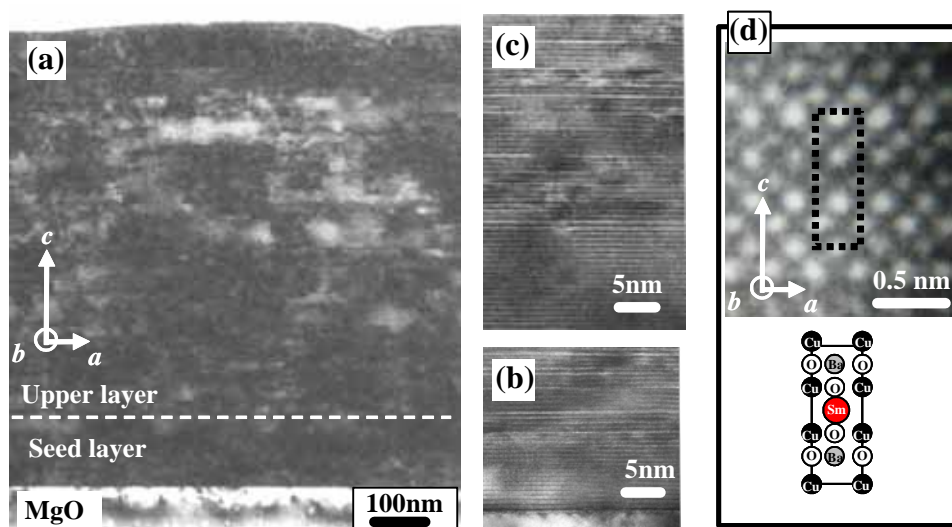


図3.34 LTG-SmBCO薄膜の(a) 低倍断面、(b) seed layerの高倍断面、(c) upper layerの高倍断面TEM像。(d) upper layerの超高倍断面TEM像[8]。

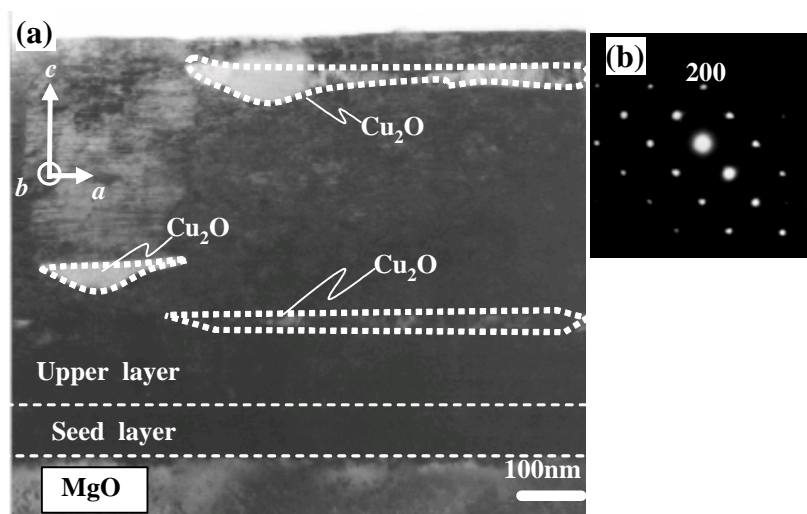


図3.35 (a) 異相の存在するLTG-SmBCO薄膜の低倍断面TEM像。
(b) 破線部分の電子回折像[10]。

一方、ターゲット組成、酸素分圧、レーザーエネルギーが最適条件から外れた条件で薄膜作製すると図3.35(a)の破線部分のように異相が生成する。図3.35(b)に破線部分の電子回折像を示す。この電子回折像よりこの異相が Cu_2O であることが確認された。図3.27に示すようにLTG-SmBCO薄膜における Cu_2O 混在率は、PLD-SmBCO薄膜に比べて少ないことが分かる。このような薄膜内部における異相は、 c 軸配向性だけでなく面内配向性にも影響すると考えられる。

3.4.5 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶成長様式

前節までLTG-SmBCO薄膜がPLD-SmBCO薄膜に比べ、低い T_s においても良好な2軸配向薄膜である理由について、いくつかの新たなモデルを用いて理解することが可能であることが分かった。本項では、図3.13に示すようにPLD、LTG-SmBCO薄膜がそれぞれスパイラル成長、2D成長と異なる成長様式で成長する理由について考察する。

一般的に、スパイラル成長及び2D成長様式はそれぞれ(3.5)式で述べた過飽和度 σ_s に依存して成長速度 R が異なることが知られている。

成長の最高速度 R_{\max} を表すヘルツ・クヌーセンの式は、単位時間、単位面積当たりに供給される原子数 J_{in} 及び蒸発する原子数 J_{out} を用いて

$$R_{\max} = v(J_{\text{in}} - J_{\text{out}}) = v\left(\frac{P(T) - P_e(T)}{\sqrt{2\pi mk_B T}}\right) \quad (3.12)$$

で表される。ここで v は原子の体積、 m は原子の重さ、 $P(T)$ 、 $P_e(T)$ はそれぞれ蒸気圧、平衡蒸気圧である。

2D成長における成長速度 R_{2D} は

$$R_{2D} = A \exp\left(-\frac{B}{(k_B T)^2 \ln(1 + \sigma_s)}\right) \quad (3.13)$$

となる。ここで A 、 B は定数である。図3.36に R_{2D} の σ_s 依存性を示す。図から分か

るように低い σ_s では成長しないが、臨界核半径 r^* より大きい 2D 核が生成される。臨界過飽和度 σ_s^* を超えると急激に成長速度が上がる。しかし、 σ_s と共に核生成頻度が高くなると、ステップの供給能力が高まり、捕獲領域の重なり合いによりステップの移動速度が減少し、最高の成長速度であるヘルツ・クヌーゼンの式 R_{\max} に漸近し、 R_{\max} を越すことはない。

一方、スパイラル成長の場合には、表面に原子の吸い込み口となる螺旋転位が存在するため、低い σ_s でも成長する。スパイラル成長における成長速度 R_{spiral} は、ステップ幅 l_{step} と表面拡散距離 λ_s の関係により以下の2つの場合に分けられる。

(i) $l_{\text{step}} \ll \lambda_s$

スパイラルが密に巻いてあるときは、過飽和度 σ_s が大きい状態であり、

$$R_{\text{spiral}} = \frac{vP_e}{\sqrt{2\pi k_B T}} \cdot \sigma_s = C\sigma_s \quad (3.14)$$

となり、成長速度は過飽和度に比例し、ヘルツ・クヌーゼンの式 R_{\max} に漸近する。C は定数である。

(ii) $l_{\text{step}} \gg \lambda_s$

この条件では成長速度 R_{spiral} は

$$R_{\text{spiral}} = D(\sigma_s)^2 \quad (3.15)$$

となり、成長速度は過飽和度の 2 乗に比例する。D は定数である。

(3.14)、(3.15)式より図 3.36 にスパイラル成長速度 R_{spiral} の σ_s 依存性を示す。図より、スパイラル成長の場合には低い過飽和度 σ_s でも結晶成長が生じ、高い σ_s では 2D 成長と同様にヘルツ・クヌーゼンの式 R_{\max} と一致する。つまり、言い換えれば、低い σ_s ではスパイラル成長、高い σ_s で 2D 成長も起り、さらに高い σ_s では最終的にいずれも同じ成長速度で成長することが分かる。

以上の一般論を踏まえ、PLD、LTG-SmBCO 薄膜における結晶成長様式について考察する。さらに、それぞれの結晶粒密度及びステップ幅の違いについても議論する。

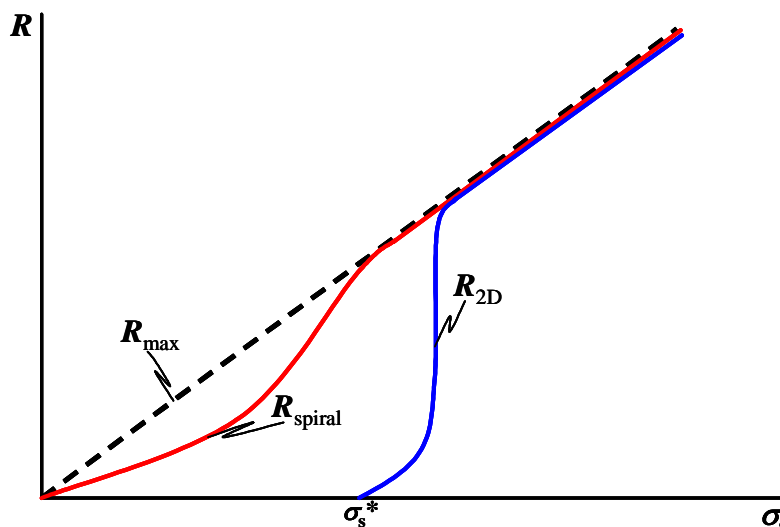


図3.36 過飽和度 σ_s に対するスパイラル成長及び2D成長の成長速度R。

A. PLD-SmBCO 薄膜における結晶成長様式

図 3.13(d)から分かるように PLD-SmBCO 薄膜はスパイラル成長していることが分かる。この理由として、PLD-SmBCO 薄膜は 840°C という高い基板温度で薄膜作製を行っているため、図 3.20 に示す過飽和度 $\sigma_s(=\alpha_s-1)$ と T_s の関係から分かるように、過飽和度が低く、スパイラル成長による成長速度が速い条件であるためと考えられる。しかしながら、PLD-SmBCO 薄膜の表面に常に螺旋転位が存在しなければ、過飽和度が低い条件下でもスパイラル成長しない。そこで、どのように PLD-SmBCO 薄膜表面に螺旋転位が生じるのかを考察するために図 3.37 に示すように $T_s=840^\circ\text{C}$ で作製した膜厚の異なる PLD-SmBCO 薄膜の表面観察を行った[19]。

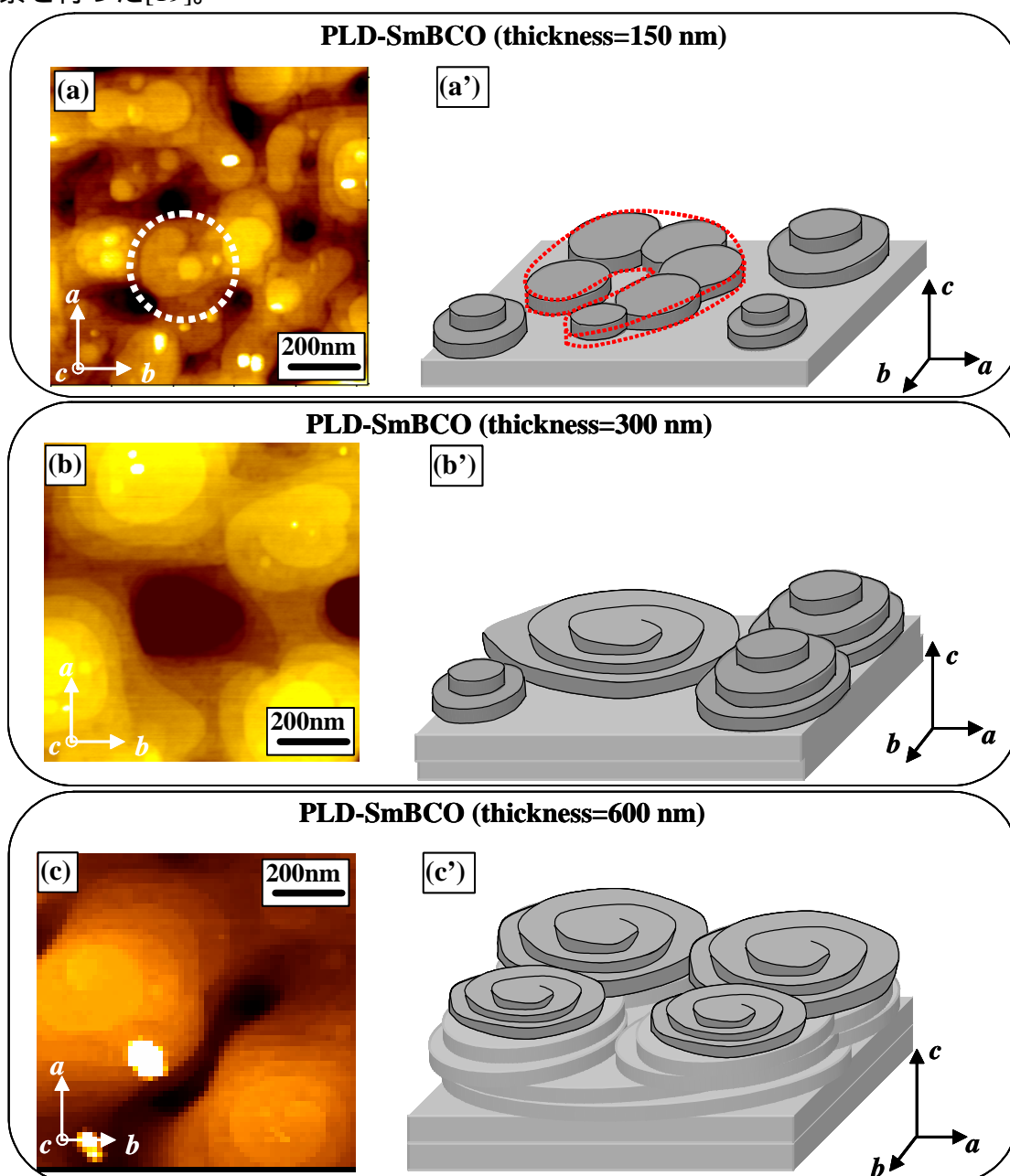


図3.37 PLD-SmBCO薄膜の(a),(a') 膜厚150 nm、(b),(b') 膜厚300 nm、(c),(c') 600 nmのDFM像及び成長モデル図[19]。

図 3.37(a)より膜厚 150 nm の PLD-SmBCO は結晶粒径が揃った 2D 結晶核が多く存在し、2D 成長していることが分かる。また、100 nm 厚の SmBCO 薄膜では存在していなかった円盤状でない結晶粒(図 3.37(a)の破線内)が存在することが分かる。螺旋転位の起源と成り得るものとして、 c 軸配向及び面内配向方位が異なる 2D 結晶粒同士が結合する際に生じる結晶粒界面におけるズレが考えられる。たとえば、図 3.37(a')の成長モデル図に示すように多くの結晶粒が結合する際に、 c 軸方向にズレが生じた場合には、螺旋転位の起源と成り得ると考えられる。このような方位のズレによる螺旋転位の生成は、基板と薄膜の材料が異なるヘテロエピタキシャルの場合に起りやすいと考えられる。実際、YBCO と結晶構造が同じであり、格子整合性の良好な STO 基板上的 YBCO 薄膜は、膜厚が厚い場合においても 2D 成長をしていることが確認されている。一方、YBCO と結晶構造が異なり、格子整合性の悪い MgO 基板では、膜厚の薄い段階からスパイラル成長している(表 2.3 参照)。

膜厚が厚い 300 nm の PLD-SmBCO 薄膜の表面には、図 3.37(b)(b')に示すようにスパイラル成長した結晶粒が 2D 結晶粒の中に混在していることが分かる。さらに膜厚が 600 nm の PLD-SmBCO 薄膜は、 R_{spiral} と $R_{2\text{D}}$ が同程度になる過飽和度で作製しているにも関わらず、図 3.37(c)(c')に示すようにスパイラル成長した結晶粒が表面を覆っていることが分かる。これは、膜厚が増えるに従い、 c 軸配向及び面内配向方位がずれた 2D 結晶粒同士の結合が頻繁に起り、高密度な螺旋転位が表面に存在するため、成長はスパイラル成長が主になったと考えることが出来る。

以上、膜厚の異なる PLD-SmBCO 薄膜の表面観察を用い、スパイラル成長する理由について議論した。その結果、PLD-SmBCO 薄膜は、過飽和度が低いため、スパイラル成長しやすく、さらに基板に MgO を用いているため、 c 軸配向及び面内配向方位がずれた 2D 結晶粒同士の結合により螺旋転位が生じ、スパイラル成長することが考えられる。

B. LTG-SmBCO 薄膜における結晶成長様式

図 3.13(b)、(c)に示すようにいずれの LTG-SmBCO 薄膜も 2D 成長しており、その T_s^{upper} の違いにより結晶粒密度 n_{island} 、ステップ幅 l_{step} が異なることが分かる。前述したように結晶成長様式には過飽和度 α_s 及びそれに比例した化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ (3.4式参照)が大きく影響する。そこで、表 3.11 に図 3.20 を参考にし求めた過飽和比 α_s 及び $\Delta\mu$ を示す。比較のためにスパイラル成長した PLD-SmBCO 薄膜の値も載せた。表より LTG-SmBCO 薄膜は、PLD-SmBCO 薄膜に比べ高 α_s 、高 $\Delta\mu$ であり、図 3.36 より分かるように 2D 結晶核を生成し、2D 成長しやすい作製条件であると考えられる。図 3.38 に膜厚の異なる LTG-SmBCO 薄膜の DFM 像及び成長様式のモデル図を示す[19]。実際、図 3.38(b)に示すように 2D 結晶核が seed layer 上に数多く形成され、図 3.38(c)のように 600 nm の膜厚においても 2D 成長していることが分かる。さらに LTG-SmBCO 薄膜は、図 3.38(a)に示すように、2D 成長した seed layer を用いており、さらに図 3.10、3.12 に示すように c 軸、面内配向性が良好なため、2D 結晶核が結合する際に方位のずれ

表 3.11 PLD 及び LTG-SmBCO 薄膜の過飽和比 α_s 及び化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$

種類	T_s [K]	$\ln\alpha_s$	$\Delta\mu$ [J]
LTG-SmBCO	1013	18.6	2.6×10^{-19}
LTG-SmBCO	1073	3.18	4.7×10^{-20}
PLD-SmBCO	1113	0.3	4.6×10^{-21}

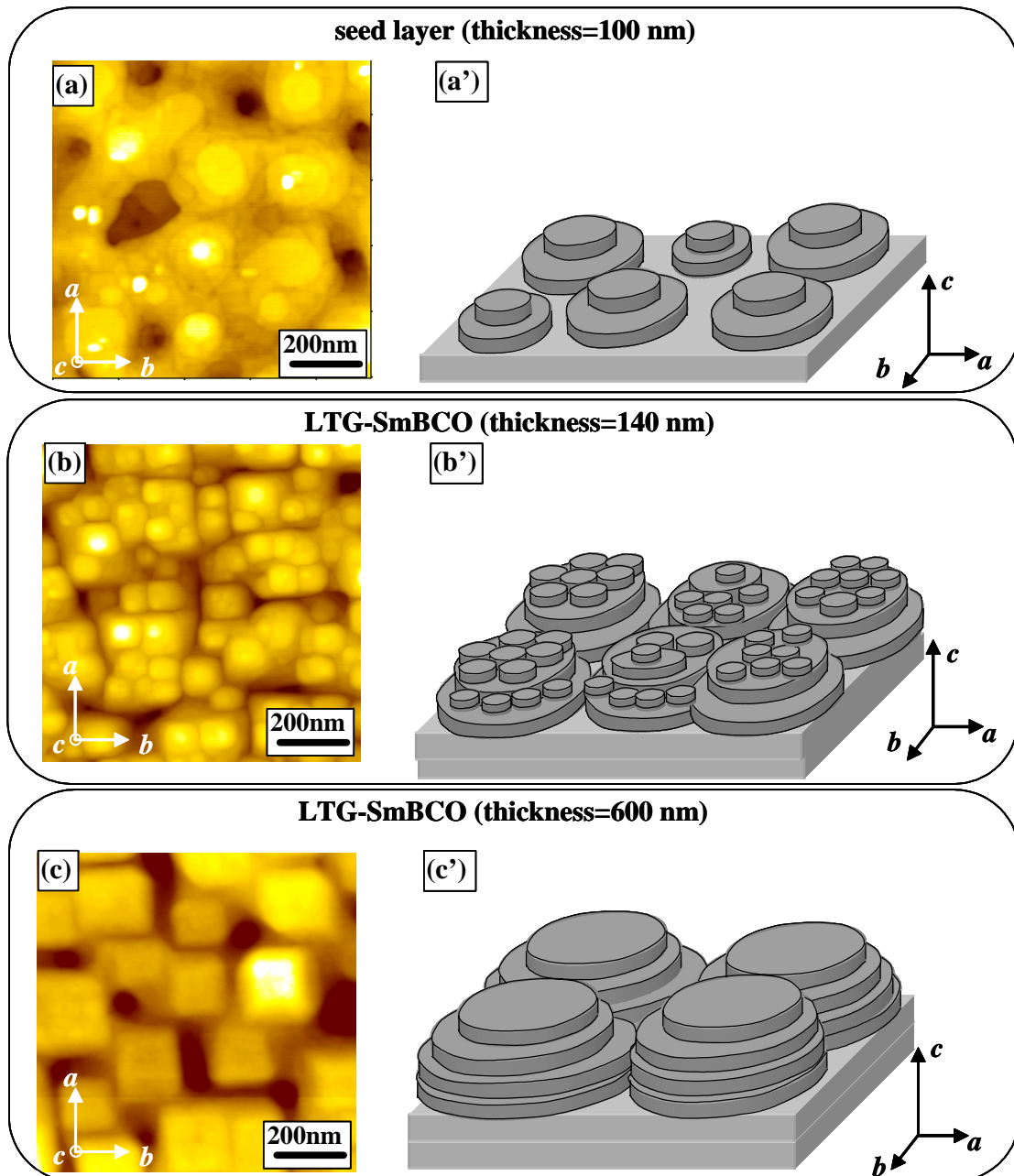


図3.38 LTG-SmBCO薄膜の(a),(a') seed layer、(b),(b') 膜厚140 nm、(c),(c') 600 nmのDFM像及び成長モデル図[19]。

がないため、螺旋転位は生じないと考えられる。図 3.37(b)に示したように膜厚 300 nm の seed layer(スパイラル成長)に LTG 法を用いて upper layer を作製するとスパイラル成長した結晶粒が 2D 成長した結晶粒の中に成長していることが確認されている。このように LTG-SmBCO 薄膜は、seed layer の膜厚を最適化することで螺旋転位の存在しない seed layer に、核生成しやすい高い $\Delta\mu$ で upper layer を作製するため、スパイラル成長ではなく、2D 成長すると考えられる。

C. LTG-SmBCO 薄膜の結晶粒密度及びステップ幅

ここでは、 T_s^{upper} に対する LTG-SmBCO 薄膜の結晶粒密度 n_{island} 、ステップ幅 l_{step} の違いについて考える。

(1) 結晶粒密度

図 3.39 にそれぞれ DFM 像より求めた LTG-SmBCO 及び PLD-SmBCO 薄膜の n_{island} の T_s^{upper} 依存性を示す[19]。 n_{island} は結晶粒径 D を用いて、 $n_{\text{island}}=(1/D^2)$ として求めた。図より T_s^{upper} が低い LTG-SmBCO 薄膜ほど高い n_{island} を示し、LTG-SmBCO 薄膜は PLD-SmBCO 薄膜に比べ高い n_{island} を示すこと分かる。結晶粒密度と臨界核半径 r^* との関係は以下のように表すことができる。

$$n_{\text{island}} = \frac{1}{D^2} \propto \frac{1}{(2r^*)^2} \quad (3.16)$$

(3.16)式より r^* が大きいほど n_{island} が低いことが分かる。PLD 及び LTG-SmBCO 薄膜の r^* は、QHEN 及び NCS モデルを用いて求めた(3.2)、(3.6)式で表され、それぞれの $\Delta\mu$ に対する r^* は図 3.40 のようになる[19]。よって、LTG-SmBCO 薄膜は、低い基板温度で薄膜作製するため、 $\Delta\mu$ が高くなった結果、 r^* が PLD-SmBCO 薄膜に比べ小さくなり、 n_{island} が高くなったと考えられる。

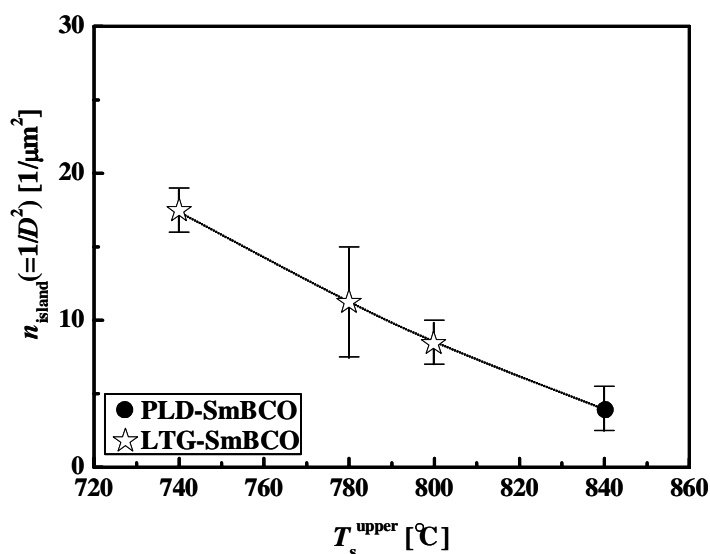
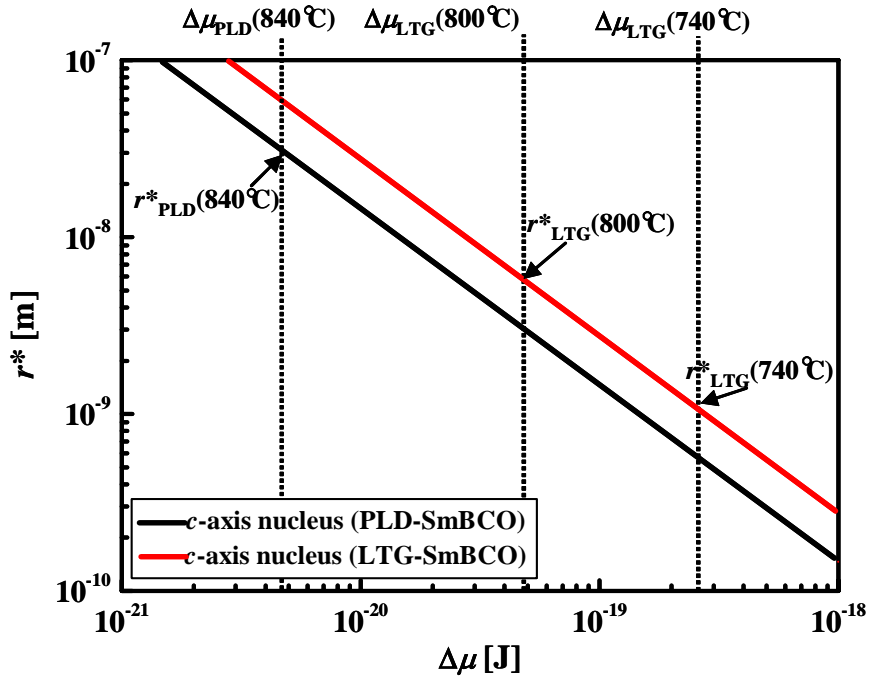


図3.39 DFM像より求めたLTG-SmBCO及びPLD-SmBCO薄膜の n_{island} の T_s^{upper} 依存性を示す[19]。


 図3.40 NLS及びNCSモデルを用いて求めたPLD及びLTG-SmBCO薄膜の r^* [19]。

(2) ステップ幅

図 3.41 に PLD 及び LTG-SmBCO 薄膜の l_{step} の T_s^{upper} 依存性を示す[19]。図より PLD-SmBCO 薄膜は LTG-SmBCO 薄膜に比べ l_{step} が長いことが分かる。さらに、 T_s^{upper} が低い LTG-SmBCO 薄膜ほど l_{step} が短いことが分かる。

まず、スパイラル成長した PLD-SmBCO 薄膜の l_{step} について考える。スパイラル成長した薄膜の l_{step} は

$$l_{\text{step}} = Ar^* \quad (3.17)$$

と表される[21]。ここで A は定数である。(3.17)式から分かるように、 r^* が小さいほど l_{step} が小さい。つまり、PLD-SmBCO 薄膜のように 840°C と高い基板温度で作製した薄膜ほど、 r^* が大きくなることが考えられ、(3.17)式から分かるように l_{step} が長くなると考えられる。

一方、2D 成長した LTG-SmBCO 薄膜の l_{step} は吸着原子の表面拡散係数 D_s を用いて

$$l_{\text{step}} \propto \sqrt{D_s \tau} = \sqrt{\left(a^2 \nu \exp\left(-\frac{E_{\text{sd}}}{kT}\right) \right) \tau} \quad (3.18)$$

と表される。ここで a は格子間隔、 ν は吸着分子の熱振動数、 E_{sd} は表面拡散の活性化エネルギー、 T は薄膜作製時の基板温度である。 τ は、吸着原子が離脱するまでに滞在する平均時間である。ここで、LTG-SmBCO 薄膜は、seed layer に存在する 1 nm 高さの 2D 結晶粒のステップに取り込まれ、離脱しないと仮定すれば、 τ は T_s^{upper} に依存しない定数と考えてよい。つまり、(3.18)式より T_s^{upper} が高い LTG-SmBCO 薄膜ほど D_s が大きくなり、 l_{step} が長くなることが分かる。

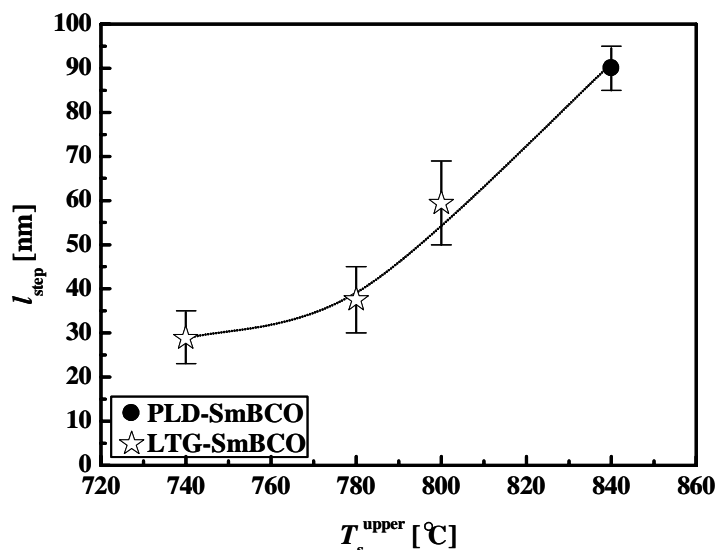


図3.41 DFM像より求めたLTG-SmBCO及びPLD-SmBCO薄膜の l_{step} の T_s^{upper} 依存性を示す[19]。

本項では、PLD、LTG-SmBCO 薄膜における結晶成長様式、結晶粒密度及びステップ幅の違いについて考察した。結晶成長様式、結晶粒密度及びステップ幅は、厚膜化する際に影響を及ぼす表面平坦性だけでなく、磁束ピンニング点である転位密度にも大きく影響する。

3.5 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性

LTG 法を用いることで、2 軸配向する温度領域を拡大可能させることが可能であり、さらに c 軸配向性、面内配向性が向上することが確認された。本節では、この LTG-SmBCO 薄膜の自己磁場及び磁場中における超伝導特性について議論する。

3.5.1 自己磁場下における超伝導特性

自己磁場つまり外部印加磁場のない測定条件において、PLD-SmBCO 薄膜と比較しながら LTG-SmBCO 薄膜の臨界温度 T_c 及び臨界電流密度 J_c について検討する。

A. 自己磁場における臨界温度

T_c は、その値が高いほど超伝導状態を維持できる温度が高いことを意味し、磁場中で使用される SMES や MRI などの応用上重要である不可逆磁場 B_{irr} に大きな影響を与える重要な超伝導特性の一つである。

T_c は、1.3 節で述べたように酸素量 δ や置換量 x によって異なることが知られている。酸素量は図 3.42 に示すように、材料によって最適な条件が異なることが J. Shimoyama らによって報告されている [29]。本研究では、図 3.42 を参考に図 3.43 に示すように 350°C、一気圧、1.5 時間という条件で PLD、LTG-SmBCO 薄膜ともに酸素アニールを行った。

図3.44に異なる基板温度で作製したPLD及びLTG-SmBCO薄膜の T_c を示す。図より、低い T_s^{upper} で作製したLTG-SmBCO薄膜ほど高い T_c を示し、PLD-SmBCO薄膜に比べても高いことが分かる。この理由として、酸素量 δ 、Sm/Ba置換量 x 及び c 軸配向性 $\delta\omega$ (図3.10)が T_c に影響したと考えられる。そこで以下にそれぞれについて考察を行う。

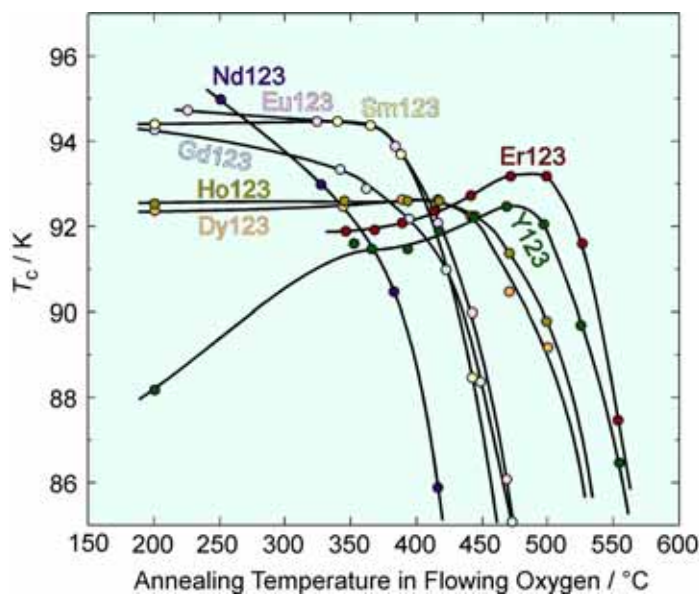


図3.42 REBCOの T_c と酸素アニール温度の関係[29]。

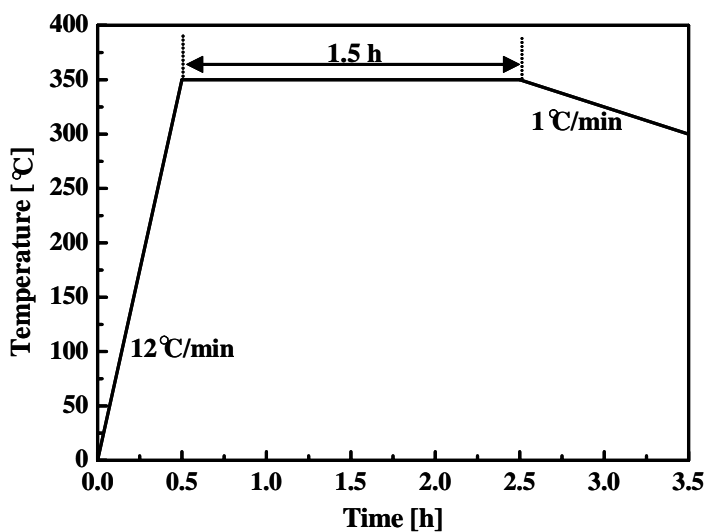


図3.43 SmBCO薄膜の酸素アニール条件。

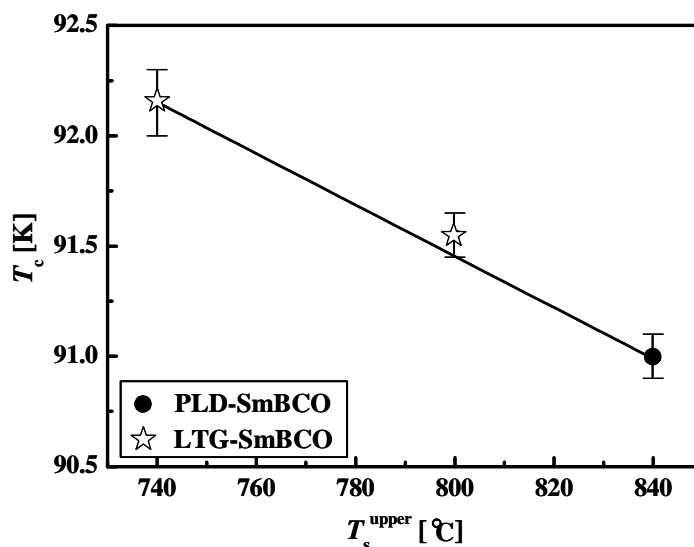


図3.44 LTG-SmBCO薄膜の T_c の T_s^{upper} 依存性。

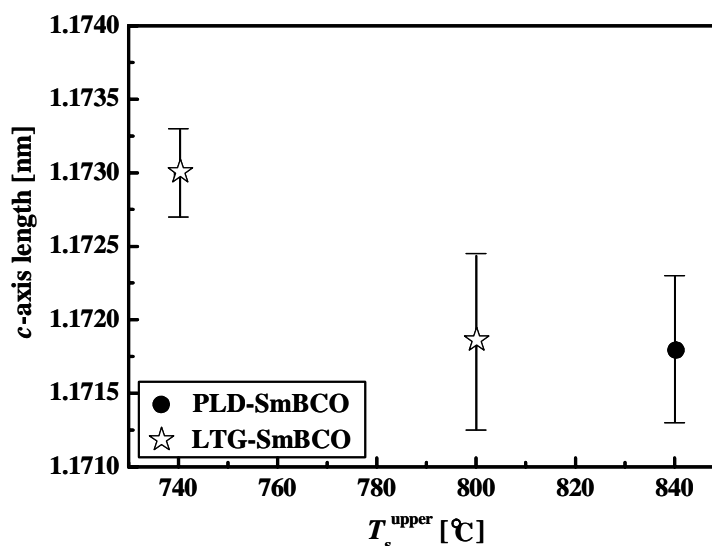


図3.45 LTG-SmBCO薄膜の c 軸長の T_s^{upper} 依存性。

T_c と酸素量 δ

図1.13に示すように $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の δ は、ゼロに近いほど最適ドーブとなり、 T_c が高くなる。格子定数も δ が大きくなると、 a 、 b 軸長は近づき、 c 軸長は伸びる。また、SmBCOのようにRE/Ba置換する場合、図1.21に示すように、その置換量 x が増加するに従い T_c は低下し、 a 、 b 軸長は近づき、 c 軸長は短くなるのが分かっている。これらのことより、 a 、 b 軸長の挙動からは δ によって T_c が低下しているのか、それとも x によるものか判断すること難しい。そこで本研究では、NR関数((2.4)式参照)を用いて c 軸長を求め、 c 軸長と T_c の関係を考える。

図3.45から $T_s^{\text{upper}}=800^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜とPLD-SmBCO薄膜は同程度の c 軸長を示し、 $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜はこれらより長い c 軸長を示すことが分かる。仮に、LTG-SmBCO薄膜の T_c が δ によって変化するのであれば、図1.12より、 c 軸長は T_s^{upper} の低下に従い短くなるはずだが、実験結果は逆の傾向である。よって、 T_s^{upper} に対する T_c の変化は、酸素量が原因ではないと考えられる。

T_c とSm/Ba置換量 x

図3.46にMgO基板上的PLD-SmBCO薄膜のSm/Ba組成比 x と T_c の関係を示す[12]。図より、溶融バルクでの報告(図1.20参照)と同様に x の増加とともに T_c が低下していることが分かる。 $x=0.2$ 以上では77 Kにおいて常伝導状態であった。この理由はSm/Ba置換が起ることで CuO_2 面のホール濃度が減少するためと考えられる。図3.47にMgO基板上的PLD-SmBCO薄膜の x と格子定数の関係を示す。薄膜における a 、 b 軸長は ϕ - 2θ 測定によって得られたSmBCOの(300)、(030)面のピークからそれぞれ求めた。図より、バルク同様に x の増加に伴い、 a 、 b 軸長は近づき、 c 軸長は短くなっていることが分かる。

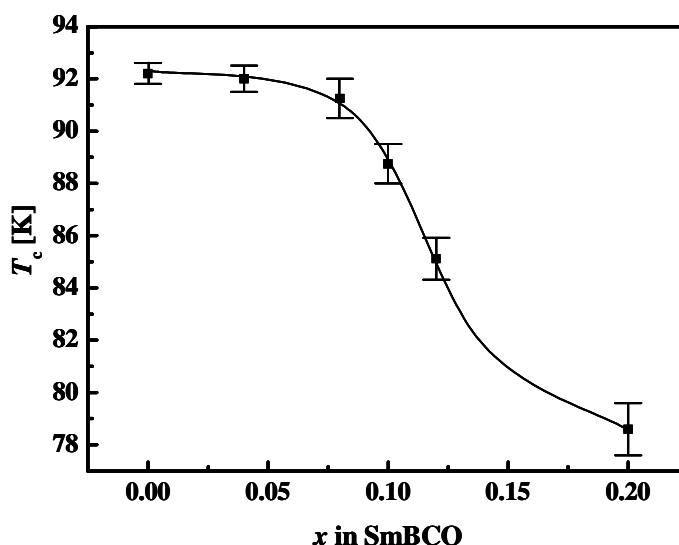


図3.46 MgO基板上PLD-SmBCO薄膜の T_c と x の関係[12]。

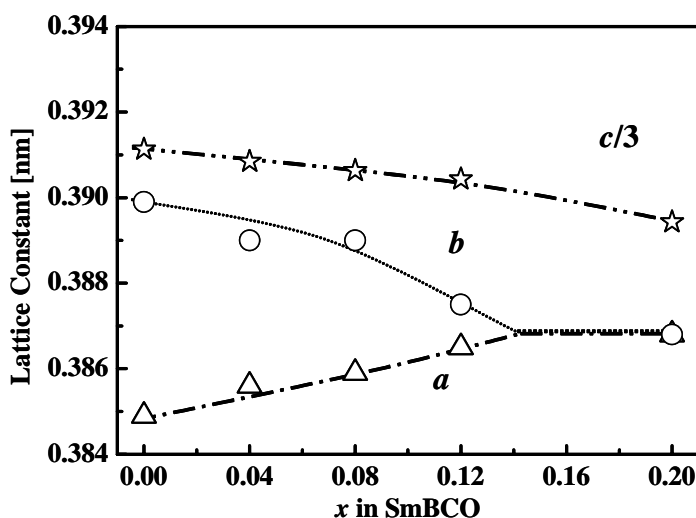


図3.47 PLD-SmBCO薄膜の x に対する a 、 b 及び c 軸長。

図3.48にPLD、LTG-SmBCO薄膜の a 、 b 軸長と T_s^{upper} との関係を示す。図3.48より、図3.45同様に $T_s^{\text{upper}}=800^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜とPLD-SmBCO薄膜は同程度の a 、 b 軸長を示すことが分かる。一方、 $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜は他の薄膜に比べ、 a 軸長は短く、 b 軸長が長く、図3.47に示す $x=0$ の薄膜と同程度の値であることが分かる。さらに c 軸長も長いことから、 $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜は主相のSm/Ba組成が最も T_c の高い $x\approx 0$ となっていることが予想され、そのため、他の薄膜に比べ T_c が高いと考えられる。3.6節でTEM-EDXによるLTG-SmBCO薄膜の組成分析について議論するが、実際、 $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜の主相が $x\approx 0$ であることが確認されている。このように $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜だけの主相が、ターゲット組成 $x=0.04$ で作製しているにもかかわらず $x\approx 0$ の高 T_c 組成になっている理由については3.8節において、薄膜成長の観点から詳述する。

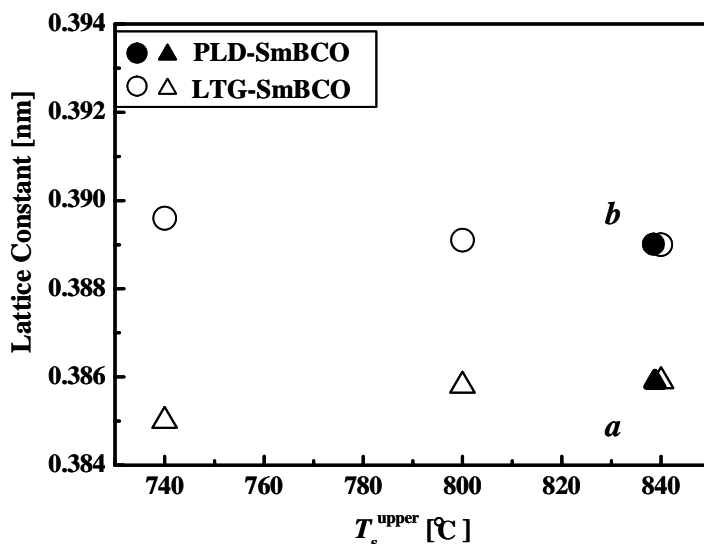


図3.48 LTG-SmBCO薄膜の a 、 b 軸長と T_s^{upper} の関係。

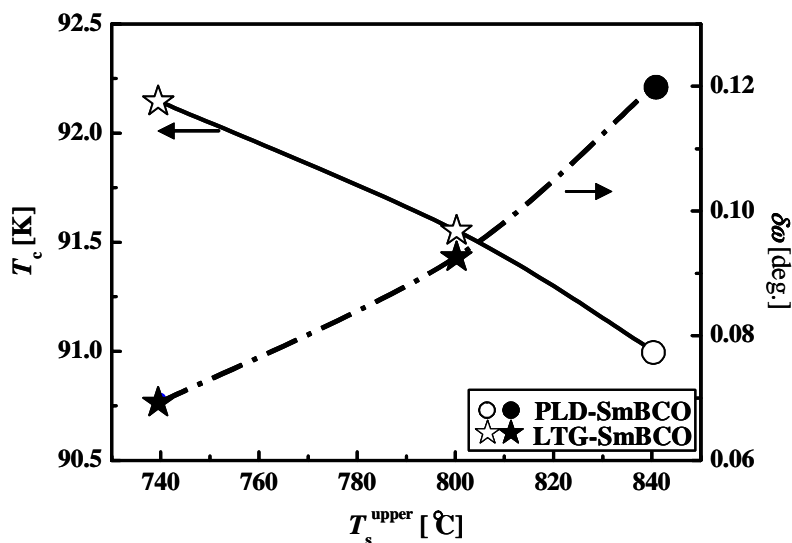


図3.49 LTG-SmBCO薄膜の T_c と δ の関係。

T_c と c 軸配向性 $\delta\omega$

経験的に高温超伝導体では単位構造中に平らな CuO_2 面を持つ物質が高い T_c を示すことが分かっている。たとえば平らな CuO_2 面を持った $\text{HgBa}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n-1}\text{O}_y$ の T_c は98 KとYBCOの93 Kより高いことが確認されている[30]。また、圧力を加えた状態では単位構造中の CuO_2 面が平坦になり T_c が数十 Kも変化することも確認されている[30]。そこで本項では、SmBCO薄膜における c 軸方向の結晶性である $\delta\omega$ が単位構造中における CuO_2 面に歪を与え、 T_c に影響すると考え、PLDおよびLTG-SmBCO薄膜の T_c と $\delta\omega$ の関係について議論する。図3.49にLTG-SmBCO薄膜の $\delta\omega$ と T_c の関係を示す。図より、PLD-SmBCO薄膜に比べ $\delta\omega$ が小さいLTG-SmBCO薄膜は高い T_c を示すことが分かる。よって、 c 軸方向の結晶性がSmBCOの単位構造中の CuO_2 面に歪を与え、 T_c に影響すると考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO薄膜は良好な2軸配向を示すだけでなく、PLD-SmBCO薄膜に比べ高い T_c を示すことが確認された。その中でも $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜は、主相のSm/Ba組成が高 T_c の $x\geq 0$ であるだけでなく、小さな $\delta\omega$ であるため CuO_2 面の歪が小さく、高い T_c を示すことが確認された。

B. 自己磁場における臨界電流密度

J_c は、その値が高いほど流せる電流が高いことを意味し、応用上重要な超伝導特性の一つである。

図3.50にPLD及びLTG-SmBCO薄膜の自己磁場 $J_c(J_c^{\text{s.f.}}$; self-field J_c)を示す[10]。 J_c の閾値は、電界基準法により電界が $10 \mu\text{V}/\text{cm}$ に達したときの電流密度とした。図3.44の T_c 同様にPLD-SmBCO薄膜に比べ、LTG-SmBCO薄膜は高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示すことが分かる。特に $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜は、 $J_c^{\text{s.f.}}=3 \text{ MA}/\text{cm}^2$ と最も高い値を示すことが確認された。REBCO薄膜における $J_c^{\text{s.f.}}$ には、1.5.3項で述べたようにd波超伝導体であるために面内配向性 $\delta\phi$ が重要な役割を持ち、さらに、薄膜の主相のSm/Ba組成比、薄膜の体積に対する析出物混在率なども影響すると考えられる。よって、本項ではこれらと $J_c^{\text{s.f.}}$ の関係について考察する。

J_c と面内配向性 $\delta\phi$

PLD、LTG-SmBCO薄膜ともにSmBCOの(100)面を用いた ϕ -scan測定結果(図3.11参照)からいずれの薄膜も 45° 配向相が混在しない2軸配向薄膜であることが分かる。しかし、その2軸配向薄膜の $\delta\phi$ は、図3.12に示すように、LTG-SmBCO薄膜のほうがPLD-SmBCO薄膜に比べ良好であることが分かっている。これらの結果より、 $\delta\phi$ は $J_c^{\text{s.f.}}$ に影響する一つの要因であることが確認された。

$J_c^{\text{s.f.}}$ とSm/Ba置換量 x

図3.44に示す各SmBCO薄膜における T_c には、薄膜の主相のSm/Ba組成比が影響していると考えられる。そこで、この T_c が $J_c^{\text{s.f.}}$ に与える影響について考える。(1.41)式より磁束クリープがないと仮定した際の J_c である J_{c0} は、 T_c が高いほど高い値を示すことが分かる。よって、SmBCO薄膜における $J_c^{\text{s.f.}}$ には、主相のSm/Ba組成比が影響していることが分かる。

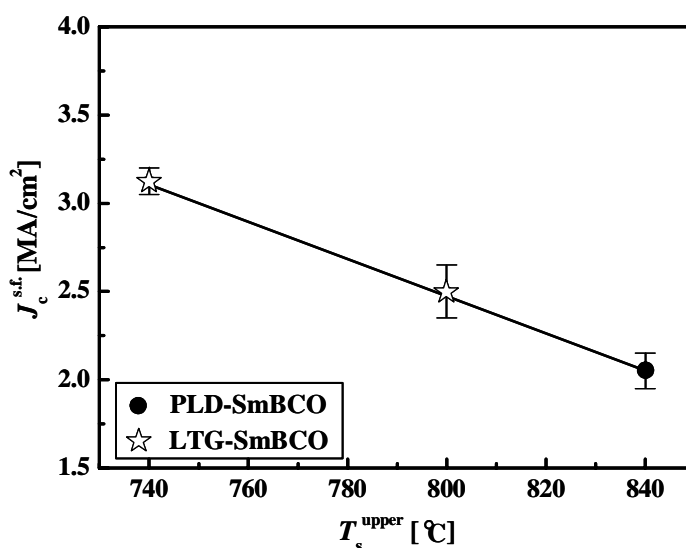


図3.50 LTG-SmBCO薄膜の $J_c^{\text{s.f.}}$ の T_s^{upper} 依存性[10]。

$J_c^{\text{s.f.}}$ と析出物混在率

A. Ibiらの報告によると6.2 μm 厚さのYBCO厚膜は表面のほとんどが a 軸配向相に覆われ、 $J_c^{\text{s.f.}}$ が低下することが分かっている[31]。しかし、図3.50に示すSmBCO薄膜はいずれも a 軸配向相が混在していない。したがって、図3.35のTEM観察より確認されているように、 $\delta\phi$ を低下させる原因の一つである Cu_2O 析出物混在率がPLD及びLTG-SmBCO薄膜の J_c に影響していると考えられる。実際、図3.27から分かるように、低い T_s^{upper} で作製するLTG-SmBCO薄膜ほど Cu_2O 析出物混在率が少ないことが分かる。このような Cu_2O は、超伝導電流が流れる体積を減らしており、 $J_c^{\text{s.f.}}$ 低下の要因の一つであると考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO薄膜の高 $J_c^{\text{s.f.}}$ は、良好な面内配向性、高 T_c を示すSm/Ba組成比、少ない析出物混在率により実現されていることが確認された。

3.5.2 磁場中臨界電流密度

REBCO超伝導体の磁場下における J_c には、1.5節で述べたように結晶構造に起因した異方性が存在する。具体的には、 c 軸方向に磁場を印加した際の J_c が、 ab 面方向に加えた場合に比べて低いことが知られている。

本節では磁場中 J_c を調べることにより線材応用に向けた薄膜作製の指針を得る。測定には、PLD-SmBCO薄膜及び自己磁場下での特性が良好な $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜を用いた。なお、測定温度は77 K、磁場は c 軸方向に印加した。

図3.51にLTG-SmBCO(740°C)及びPLD-SmBCO薄膜における J_c の磁場依存性を示す[8,11]。また、比較のために4.2 KにおけるNbTi線材[32]、PLD-YBCO薄膜[33]の J_c - B 特性も載せた。以後、本章では $T_s^{\text{upper}}=740^\circ\text{C}$ のLTG-SmBCO薄膜をLTG-SmBCO薄膜と省略する。図3.51よりPLD-SmBCO薄膜は、PLD-YBCO薄膜と比べ、 $B=2$ Tまでは同程度の J_c を示すが、それ以上の磁場ではPLD-YBCO薄膜より高い J_c を示すことが分かる。一方、LTG-SmBCO薄膜の J_c は、自己磁場ではPLD-SmBCO薄膜と同程度であるが、磁場の増加に従いその差は大きくなり、

SMESの使用磁場である $B=5$ Tにおいて、PLD-SmBCO薄膜の約10倍、 $B=9$ Tにおいては約20倍の値を示すことが確認された。また、4.2 KのNbTi線材に対してLTG-SmBCO薄膜の J_c は、 $B=2$ Tまでは同程度を示し、 $B=5$ Tで $J_c=1.73 \times 10^5$ A/cm² とNbTi線材の 2.84×10^5 A/cm² に匹敵する高特性を示すことが分かる。この値はREBCO薄膜では世界トップレベルの特性である[8,11]。

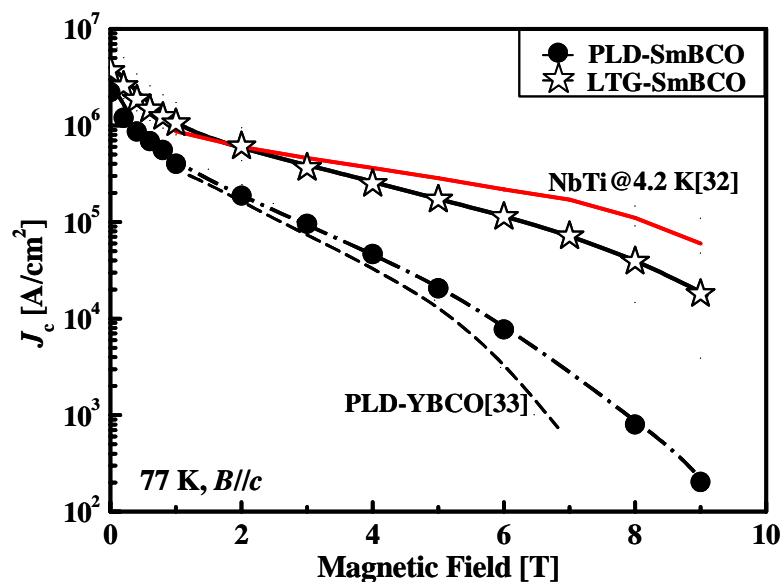


図3.51 PLD、LTG-SmBCO薄膜の磁場中 J_c 特性[8,11]。図中に比較のためPLD-YBCO/STO薄膜[33]と実用化NbTi線材[32]の特性もプロットした。

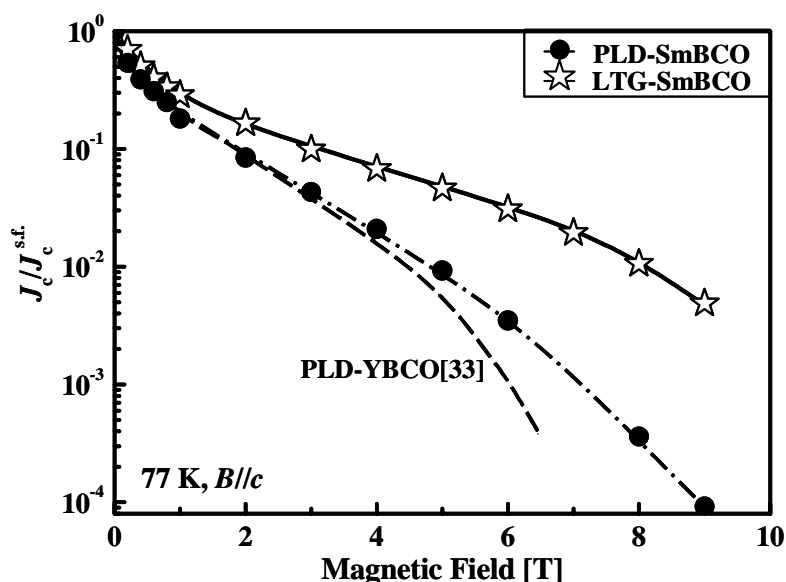


図3.52 PLD、LTG-SmBCO薄膜の規格化 J_c の磁場依存性。

図3.52に規格化 J_c の磁場依存性を示す。図中における縦軸は各磁場における $J_c(B)$ を自己磁場 $J_c^{\text{s.f.}}$ で規格化した値である。図3.52より、PLD-SmBCO薄膜の規格化 J_c は、PLD-YBCO薄膜に比べ、 $B=3$ Tまでは同程度であるが、それ以上の磁場ではPLD-YBCO薄膜よりも高いことが分かる。このことより、PLD-SmBCO薄膜は、PLD-YBCO薄膜に比べ $J_c^{\text{s.f.}}$ が高いだけでなく、磁場中において有効な磁束ピンニング点を持っていると考えられる。さらにLTG-SmBCO薄膜は、そのPLD-SmBCO薄膜より、低磁場、中磁場、高磁場すべての磁場において高い規格化 J_c を示すことが分かる。このことにより、LTG-SmBCO薄膜は、 $J_c^{\text{s.f.}}$ が高いことに加えて、広い磁場範囲で有効な磁束ピンニング点をもっていると考えられる。

3.5.3 不可逆磁場曲線

1.4.2項で述べたように、不可逆磁場 B_{irr} は、 $J_c=0$ の可逆領域、 $J_c \neq 0$ の不可逆領域の境界であり、実用上の臨界磁場である。REBCO薄膜の B_{irr} も J_c 同様に c 軸方向に磁場を印加した場合の値が、 ab 面方向に加えた場合に比べ低い特徴を持つ。

図3.53にPLD、LTG-SmBCO薄膜の B_{irr} 曲線を示す。 B_{irr} の閾値は $J_c=10$ A/cm²で測定した電気抵抗率が $0.1 \mu\Omega\text{cm}$ となる磁場とした。図3.53よりLTG-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ、 B_{irr} が高いことが分かる。77 Kにおける B_{irr} は、PLD及びLTG-SmBCO薄膜はそれぞれ8.9、10.8 Tであった。一般的に B_{irr} の温度依存性は

$$B_{\text{irr}} \propto \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^{n_i} \quad (3.19)$$

と近似され、指数 n_i は

$$n_i = \frac{2m'}{3-2\gamma} \quad (3.20)$$

で与えられる。ここで m' はピンニング力によって決定され、小さいほどピンニング力が強い[34]。また、 γ は(1.41)式でも示したピンニングパラメータを表す。(3.19)式より、 T_c が高く、 n_i 値が小さい(ピンニング力が強い)ほど B_{irr} が大きくなることが分かる。

図3.54に横軸を T_c で規格化した $B_{\text{irr}}-T/T_c$ 特性を示す。図3.54よりLTG-SmBCO薄膜の高い B_{irr} は、 T_c の影響もあるが、それ以上にピンニング力によるものが大きいと考えられる。表3.12に(3.19)式より求めたPLD及びLTG-SmBCO薄膜の指数 n_i を示す[8]。表よりLTG-SmBCO薄膜の n_i 値は小さいことから強いピンニング力を持っていることが分かる。よって、LTG-SmBCO薄膜の高い B_{irr} は、高い T_c と強いピンニング力によるものと考えられる。さらに3.5.1項で述べた磁場中 J_c 特性は、(1.41)式より高い B_{irr} を示す薄膜ほど高い値を示すことから、図3.51の結果と一致する。

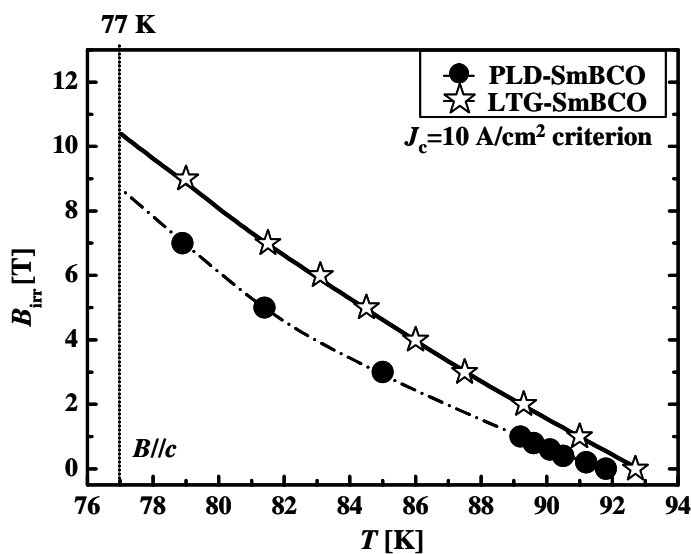


図3.53 PLD、LTG-SmBCO薄膜の B_{irr} 曲線。

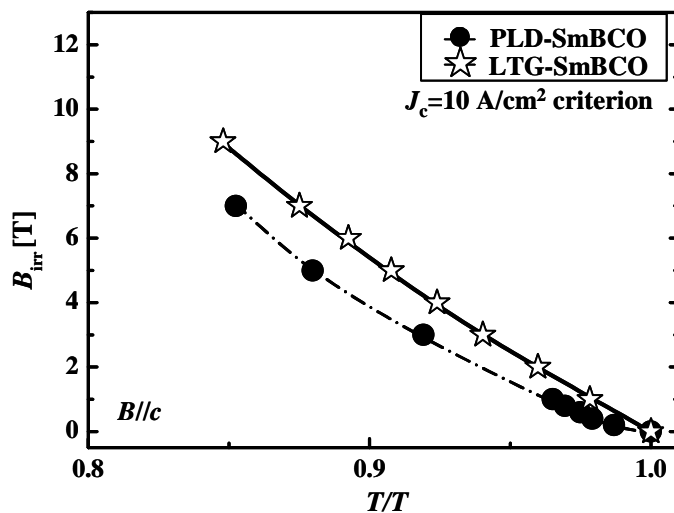


図3.54 PLD、LTG-SmBCO薄膜の $B_{\text{irr}}-T/T_c$ 特性。

表 3.12 PLD 及び LTG-SmBCO 薄膜の T_c 、 B_{irr} 及び n_i [8]。

種類	T_c [K]	$B_{\text{irr}@77\text{ K}}$ [T]	n_i
PLD-SmBCO	91.8	8.9	1.38
LTG-SmBCO	92.7	10.3	1.16

以上の結果より、LTG-SmBCO薄膜の高い B_{irr} には、良好な結晶性、それに起因した高い T_c 、強い磁束ピンニング力が大きく影響していると考えられる。

3.5.4 臨界電流密度の磁場印加角度依存性

前述したようにLTG-SmBCO薄膜は、結晶構造に起因して最も磁場中特性の低い c 軸方向に磁場を印加した際の J_c 及び B_{irr} が、PLD-SmBCO薄膜に比べ高いことが確認された。この理由として、良好な結晶性だけでなく、強い磁束ピンニング点が存在するためであると考えられる。本項では、そのLTG-SmBCO薄膜に存

在する磁束ピンニング点の形状を調べるために、磁場は図2.31に示すように、常に電流方向と垂直になるようにし、SmBCO薄膜の c 軸方向から ab 面方向に向けて角度 θ を $0 \sim 120^\circ$ まで回転させ、 J_c を測定した。

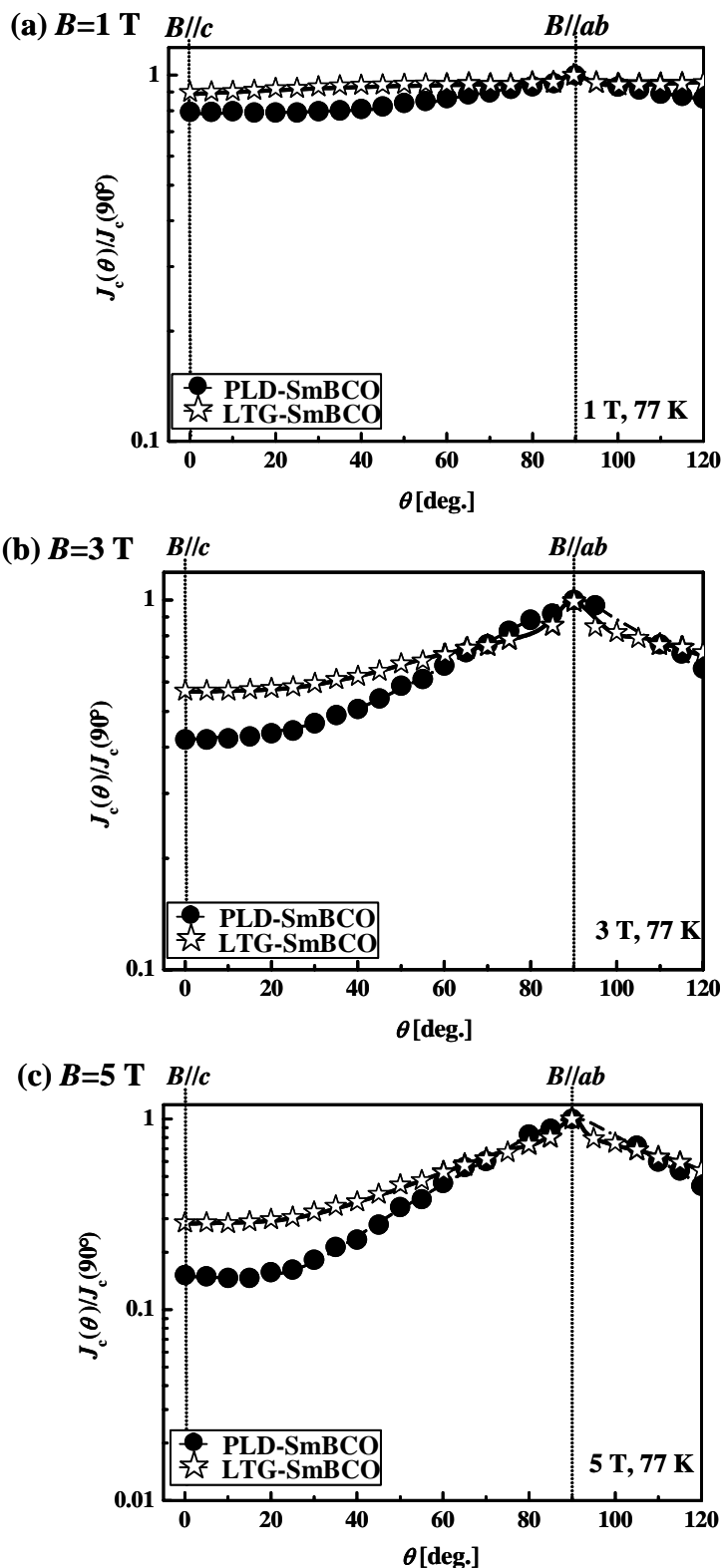


図3.55 PLD及びLTG-SmBCO薄膜の(a)1 T、(b)3 T、(c) 5 Tにおける J_c の磁場印加角度依存性[8]。

図3.55(a)、(b)及び(c)にそれぞれ $B=1\text{ T}$ 、 3 T 及び 5 T でのPLD及びLTG-SmBCO薄膜の J_c の磁場印加角度依存性を示す[8]。図中における $\theta=0^\circ$ は $B//c$ 軸、 $\theta=90^\circ$ は $B//ab$ 面に対応する。図よりPLD-SmBCO薄膜の J_c は、すべての磁場において $B//ab$ で最も高い値を示し、 $B//c$ で最も低い値を示し、1.5.1項で述べたようにREBCOの典型的な J_c の磁場印加角度依存性を示すことが分かる。これは、(1.39)、(1.41)式から容易に分かるようにコヒーレンス長の異方性に起因している。一方、LTG-SmBCO薄膜は、すべての磁場においてPLD-SmBCO薄膜に比べ、磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが分かる。これは、LTG-SmBCO薄膜内部にあらゆる磁場印加角度に対しても有効な3次元磁束ピンニング点が主体的な役割をしているためであると考えられる。あらゆる方向の磁場に対しても高い J_c を示すLTG-SmBCO薄膜は、SMES、ITERなどのソレノイド型マグネット応用が期待される。

3.6 細構造観察による LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の磁束ピンニング点の評価

LTG法を用いることで、LTG-SmBCO薄膜は、2軸配向する温度領域が拡大し、 c 軸配向性、面内配向性が向上し、さらに磁場中における J_c 及び B_{irr} が向上することが確認された。この理由としてLTG-SmBCO薄膜には高磁場でも有効に働く磁束ピンニング点が存在しているためと考えられる。そこで本節ではLTG-SmBCO薄膜における磁束ピンニング点をエッチピット法、TEM及びTEM-EDX観察により評価した。

3.6.1 転位

REBCO薄膜における磁束ピンニング点は、図1.35に示すように1次元、2次元及び3次元と区別することが出来る。現在、REBCO薄膜における磁束ピンニング点は表1.5に示すように数多くの報告がなされている。本項では、1次元磁束ピンニング点の一つである転位を2.2.2項で述べた基準によりエッチピット法を用いて評価した。

A. 各種成膜方法を用いて作製したSmBCO薄膜の成長様式と転位密度

図3.56(a),(a')、(c),(c')にPLD、LTG-SmBCO薄膜のエッチング前、30秒間エッチングした後のDFM像を示す[35]。比較のために図3.56(b),(b')にVLS(Vapor-Liquid-Solid)成長法[36-38]を用いて作製したVLS-SmBCO薄膜のDFM像も載せた。VLS-SmBCO薄膜は、図3.37(b)に示すようなスパイラル成長した固体層上に、 $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_y$ 液体層を作製し、原料元素(Sm, Ba, Cu)を供給し、薄膜作製を行う方法である。表3.13にVLS-SmBCO薄膜の詳細な作製条件を示す。

表 3.13 VLS-SmBCO 薄膜の作製条件。

パラメータ	条件	
レーザー光源	ArF (= 193 nm)	
基板	MgO(100)	
ターゲット	固体層	$\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
	液体層	$\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}$
	超伝導層	$\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
基板温度 (T_s)	固体層	830°C
	液体層	200°C
	超伝導層	800°C
膜厚	固体層	120 nm
	液体層	25 nm
	超伝導層	500 nm
酸素圧力 (P_{O_2})	0.4 Torr	

図3.56(a)、(b)及び(c)よりPLD、VLS-SmBCO薄膜はスパイラル成長し、一方、LTG-SmBCO薄膜は2D成長していることが分かる。さらに、2D成長したLTG-SmBCO薄膜は他のスパイラル成長した薄膜に比べ結晶粒密度が高いことが分かる。この理由は、図3.40に示すように作製時の過飽和度の違いに起因している。図3.56(a')、(b')及び(c')よりPLD、VLS-SmBCO薄膜のエッチピットは不均一な間隔で存在しており、それぞれ転位密度(n_{disl} ; dislocation density)は10、16 / μm^2 と少ないことが分かる。一方、LTG-SmBCO薄膜は等間隔にエッチピットが存在し、その密度は25/ μm^2 とPLD、VLS-SmBCO薄膜に比べて高いことが分かる。

次に、結晶成長様式及び結晶粒密度の違いにより転位密度がどのように変化するかを調べるために、超伝導層作製時にターゲットのSm/Ba組成比 x を0~0.12と変化させ、 n_{island} を3~30 / μm^2 まで変えた。図3.57に各種成膜方法を用いて作製したSmBCO薄膜の n_{island} と n_{disl} の関係を示す[35]。図3.57よりいずれの薄膜においても n_{island} が高いほど、 n_{disl} が高いことが分かる。2D成長したLTG-SmBCO薄膜は、 $n_{\text{island}} \cong n_{\text{disl}}$ の関係があり、一方、スパイラル成長したPLD、VLS-SmBCO薄膜は $n_{\text{island}} < n_{\text{disl}}$ の関係があることが分かる。よって、成長様式の違いにより薄膜内部に存在する転位の種類が異なることが考えられる。

ここでスパイラル成長した薄膜と2D成長した薄膜の $n_{\text{island}}-n_{\text{disl}}$ 特性の違いについて考える。図3.58にVLS及びLTG-SmBCO薄膜のエッチング前の高倍DFM像[(a)、(b)]、エッチング後の高倍DFM像[(a')、(b')]、エッチング後の高倍位相像[(a'')、(b'')]を示す。PLDとVLS-SmBCO薄膜はともにスパイラル成長であるために、図3.58にはVLS-SmBCO薄膜のみのDFM像を示す[35]。図3.58(a'')より、VLS及びPLD-SmBCO薄膜はスパイラル状エッチピット(水平矢印)とピラミッド状エッチピット(垂直矢印)が存在することが分かる。一方、LTG-SmBCO薄膜は、図3.58(b'')よりピラミッド状エッチピット(垂直矢印)だけが存在していることが分かる。これらスパイラル状エッチピットとピラミッド状エッチピットはそれぞれ螺旋転位、刃状転位に対応すると考えられる。

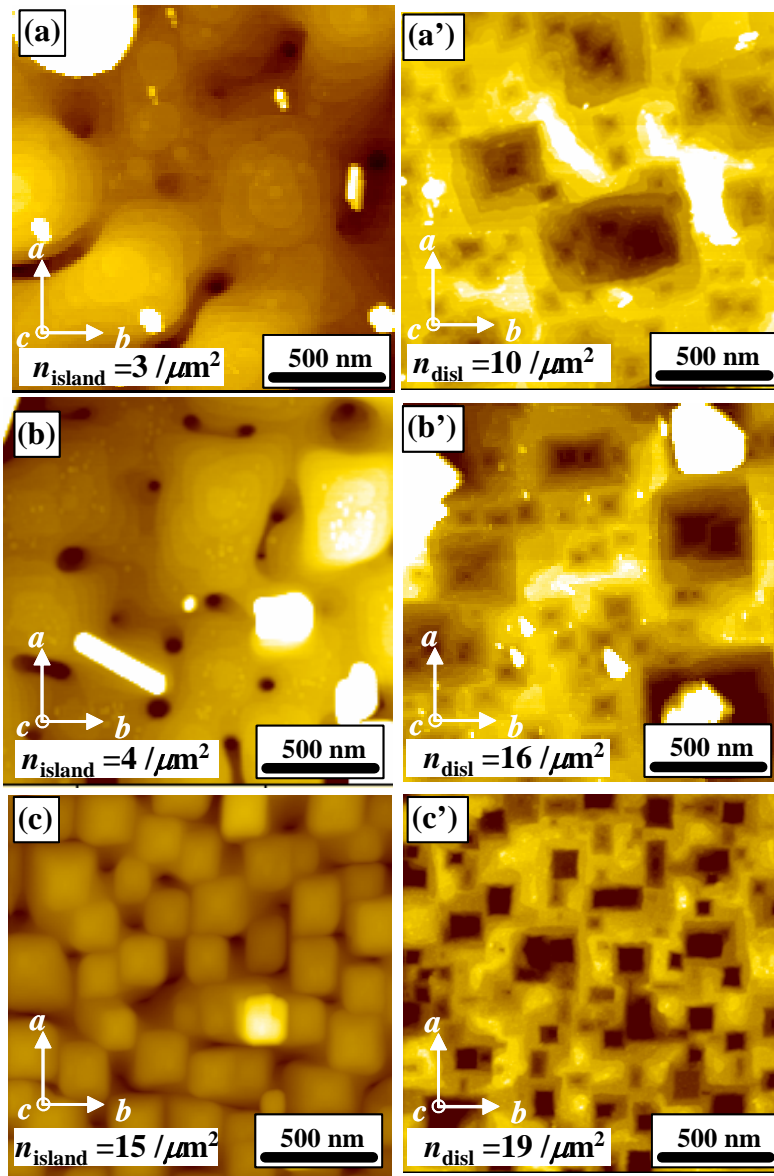


図3.56 (a),(a') PLD-SmBCO、(b),(b') VLS-SmBCO、(c),(c') LTG-SmBCO 薄膜のエッチング前後のDFM像[35]。

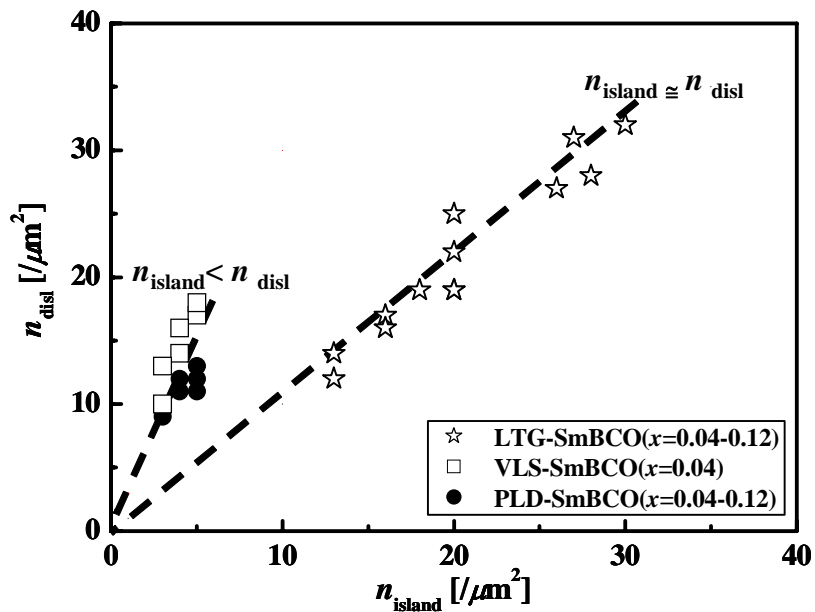


図3.57 各種成膜方法を用いて作製したSmBCO薄膜の n_{island} と n_{disl} の関係 [35]。

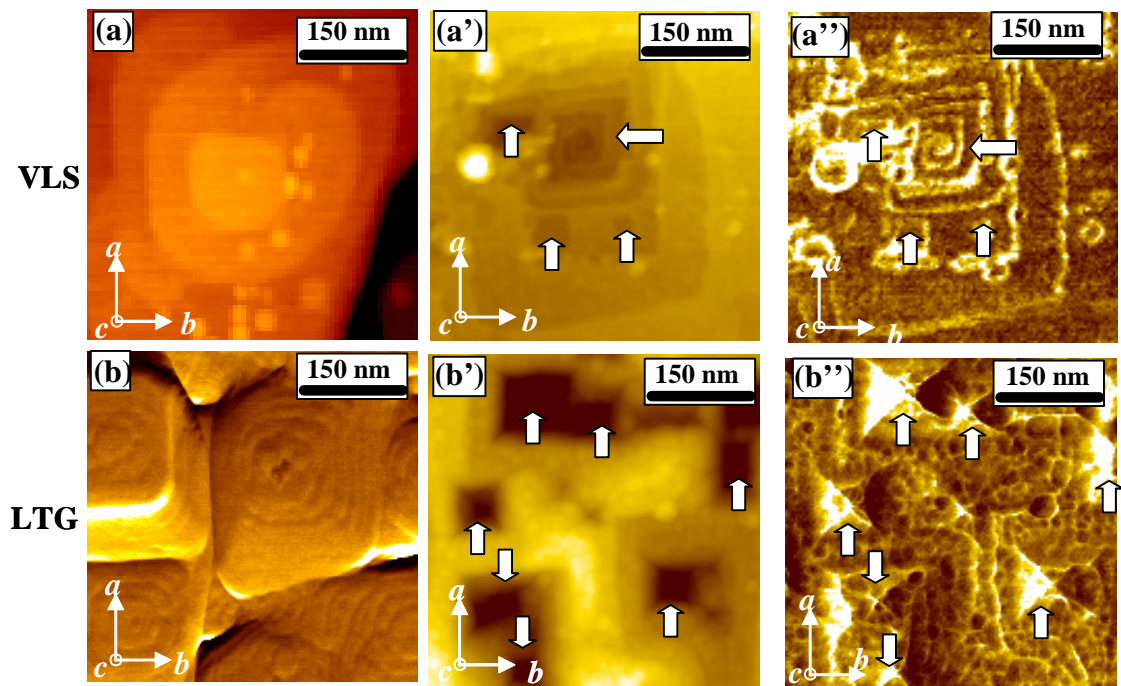


図3.58 VLS-SmBCOの(a) エッチング前の高倍DFM像、(a') エッチング後の高倍DFM像、(a'') エッチング後の位相像。LTG-SmBCO薄膜の(b) エッチング前の高倍DFM像、(b') エッチング後の高倍DFM像、(b'') エッチング後の位相像[35]。

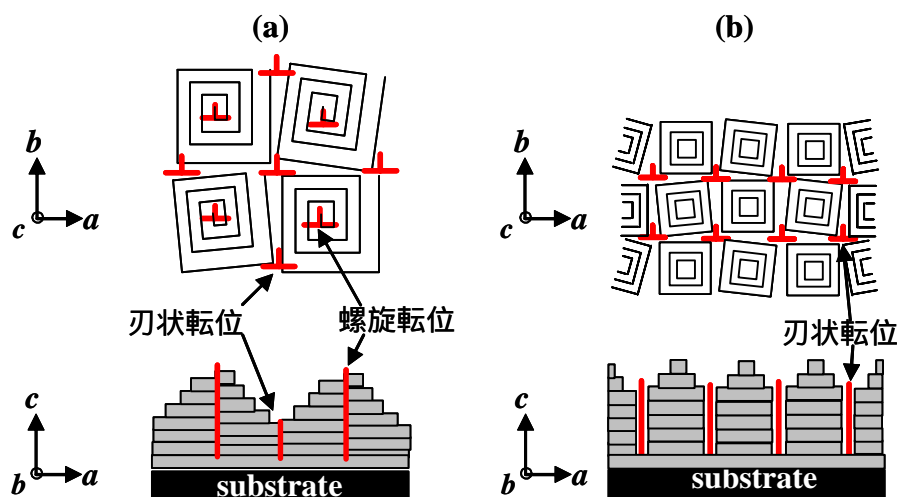


図3.59 (a) スパイラル成長した薄膜、(b) 2D成長した薄膜における転位のモデル図。

実際、VLS及びPLD-SmBCO薄膜のスパイラル状エッチピットは断面プロフィールから1 nm高さを持っており、図3.58(a)のスパイラル状の結晶粒と一致する。さらに、その周りに存在するピラミッド状エッチピットはスパイラル成長した結晶粒同士の間隔と同程度である。よって、図3.59(a)のモデル図のように結晶粒間における刃状転位とスパイラル状結晶粒内における螺旋転位の両方が存在するため、VLS及びPLD-SmBCO薄膜は $n_{\text{island}} < n_{\text{disl}}$ の関係を示したと考えられる。一方、LTG-SmBCO薄膜は、図3.58(b)の結晶粒間隔と図3.58(b'')のピラミッド状エッチピット間隔が同程度であることより、図3.59(b)のモデル図のように結晶粒間における刃状転位のみが存在するため、 $n_{\text{island}} \cong n_{\text{disl}}$ の関係を示すと考えられる。

B. 転位の生成機構

VLS及びPLD-SmBCO薄膜には粒内における螺旋転位、粒間における刃状転位が存在すると考えられるが、LTG-SmBCO薄膜は粒間における刃状転位のみが存在していると考えられる。螺旋転位は図3.37(a)に示すように、2D結晶核同士が結合する際に c 軸方位にずれが生じた場合には生成され、それを起源としてスパイラル成長する。一方、刃状転位は、結晶粒同士の面内方位にずれが存在する場合、面内の歪を緩和するために生じる。

また、LTG-SmBCO薄膜の転位密度にseed layerの転位が及ぼす影響について検討を行う。図3.60(a)、(b)にそれぞれ膜厚の異なるseed layerのDFM像を示す。図より膜厚の違いにより結晶粒密度が異なることが分かる。さらに図3.60(a)、(b)のseed layer上にそれぞれ40 nmのupper layerを作製したLTG-SmBCO薄膜のDFM像を図3.60(a')、(b')に示す。図3.60(a')、(b')よりseed layerの結晶粒のステップ付近に2D結晶核が核生成していることが分かる。図3.61(a'')、(b'')に3.61(a)、(b)のseed layer上に500 nmのupper layerを作製したLTG-SmBCO薄膜のDFM像を示す。同じ基板温度、酸素分圧つまり同じ過飽和度で作製しているにも関わらず、seed layerの結晶粒密度の違いにより、その上のupper layerの結晶粒密度が異なることが分かる。図3.61(a)、(b)、(a')、(b')に図3.60(a)、(b)、(a')、(b')のエッチング後のDFM像を示す。図よりいずれのseed layer上に作製したLTG-SmBCO薄膜でもseed layerの n_{disl} とupper layerの n_{disl} に相関が見られる。また、100 nm厚のseed layer

上のLTG-SmBCO薄膜の転位密度は、250 nm厚のseed layer上のLTG-SmBCO薄膜に比べ高密度であることが分かる。図3.60、3.61よりLTG-SmBCO薄膜におけるseed layerは、upper layerの c 軸配向性、面内配向性に影響するだけでなく、結晶粒密度、転位密度に影響を及ぼすことが確認された。よって、単純にseed layer上に低い基板温度で作製するのではなく、seed layerの結晶性、転位密度を検討した上でseed layerの膜厚を決めることが必要不可欠である。

以上のことよりLTG-SmBCO薄膜は、VLS及びPLD-SmBCO薄膜に比べ高密度な転位が存在し、図3.52や図3.54の $B//c$ における J_c 及び B_{irr} の向上と一致する。しかし、転位は c 軸方向の磁束ピンニング点であり、図3.55に示すようなあらゆる方向の磁場に有効なピンニング点ではない。そのため、LTG-SmBCO薄膜には転位のような1次元磁束ピンニング点だけではなく、他の次元性を持った磁束ピンニング点も存在することが考えられる。

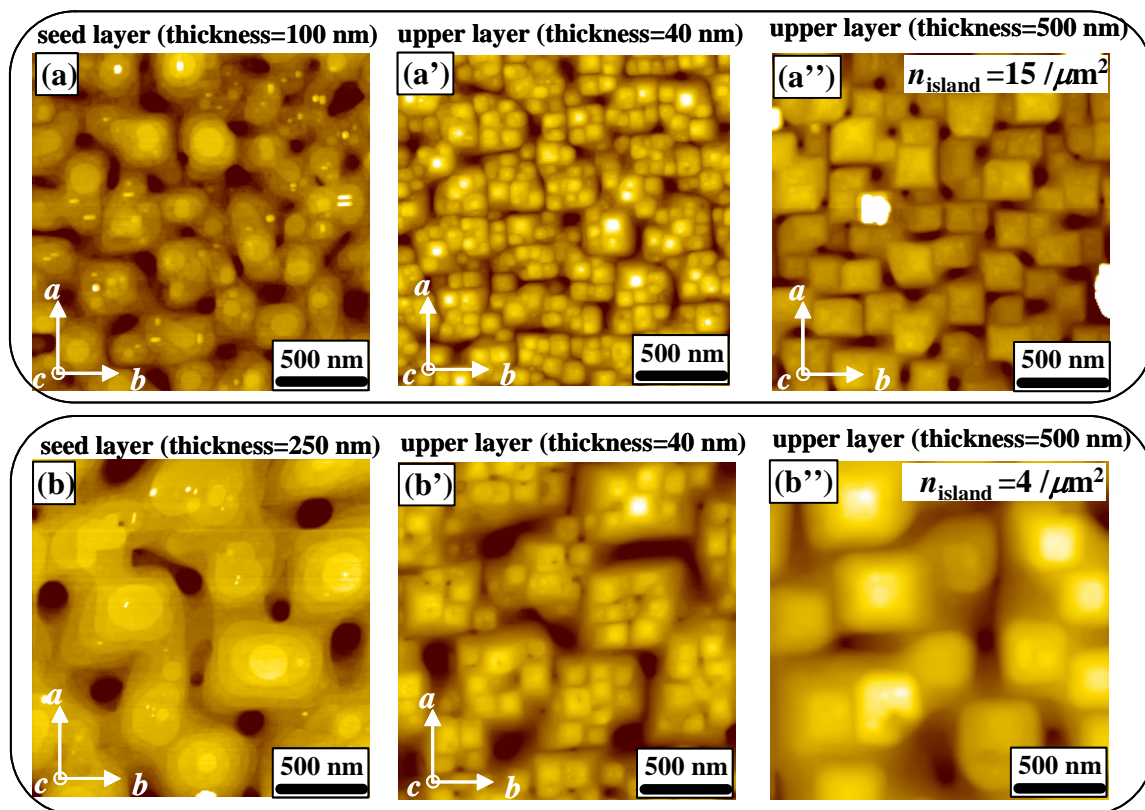


図3.60 (a) 100 nmのseed layer、(a') (a)上の40 nmのupper layer、(a'') (a)上の500 nmのupper layerのDFM像。(b) 250 nmのseed layer、(b') (b)上の40 nmのupper layer、(b'') (b)上の500 nmのupper layerのDFM像。

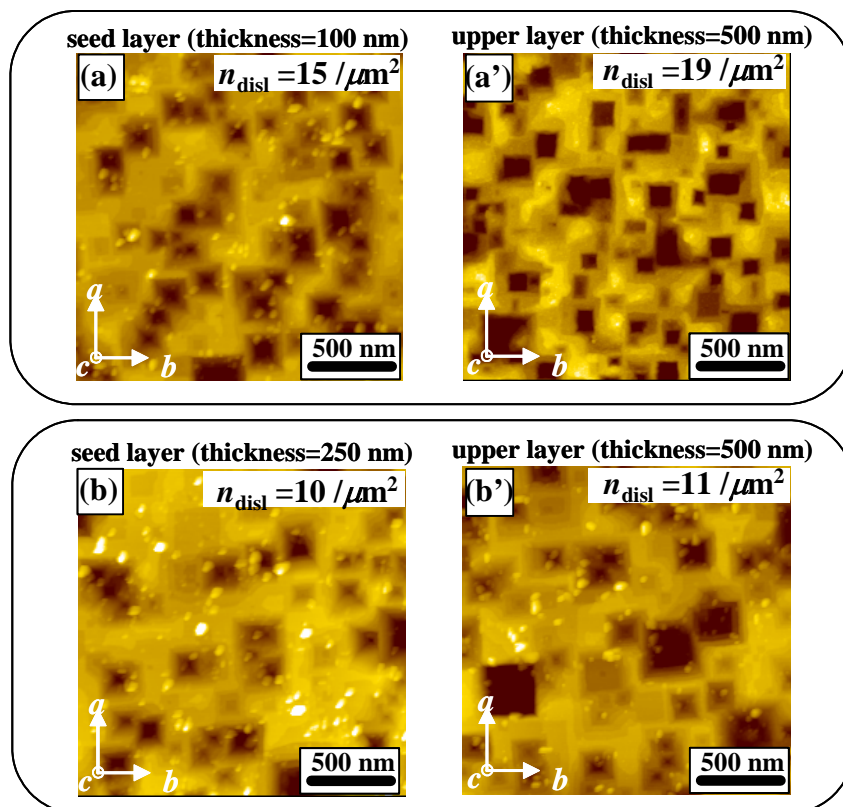


図3.61 (a) 図3.60の(a)、(a') 図3.60の(a'')、(b) 図3.60の(b)、(b') 図3.60の(b'')
のエッチング後のDFM像。

3.6.2 Sm/Ba 固溶体

3.6.1項で述べたようにLTG-SmBCO薄膜は、 c 軸方向の磁場に対して有効な c 軸相関ピンである転位が高密度に存在することが確認された。しかしながら、図3.55に示すように等方的な磁束ピンニング点ではないことから、転位のほかに3次元磁束ピンニング点が存在すると考えられる。SmBCO薄膜における3次元磁束ピンニング点としては、 CuO 、 Cu_2O 析出物が考えられる。しかし、 CuO 、 Cu_2O は図3.35のTEM像よりサイズが大きく、密度が少ないことから J_c を下げる要因とはなるが、高磁場下で有効な磁束ピンニング点ではない。しかし、これまでのAFM、XRD及びTEM観察結果からは、高磁場で有効なサイズ、密度を持った3次元磁束ピンニング点の存在を確認できなかった。そこで、Sm/Ba置換によるSm/Ba固溶体に着目をし、微細組成分析をTEM-EDXにより行った。

図3.62にLTG-SmBCO薄膜の断面TEM像とTEM-EDXによる組成分析結果を示す[8]。組成分析は、基板から膜表面に向けて c 軸方向に20 nm間隔で行った。ここでのTEM測定の間隔は2 nmである。図中のグラフにおいて、横軸は組成分析から算出したSm/Ba組成比 x 、縦軸は測定位置を示す。図よりSm/Ba組成比 x は、seed layer内ではほとんど変動がないが、upper layerでは大きく変動しており、その変動幅は $x=0\sim 0.2$ であることが確認できる。 $x=0.1$ 以上の領域は約100 nm間隔、サイズが約50 nmであることが分かる。このように、SmBCOにおいてSm/Ba組成比 $x=0.1$ 以上であるSm過剰(Sm-rich)相は、 $x=0$ に比べ T_c が低い。

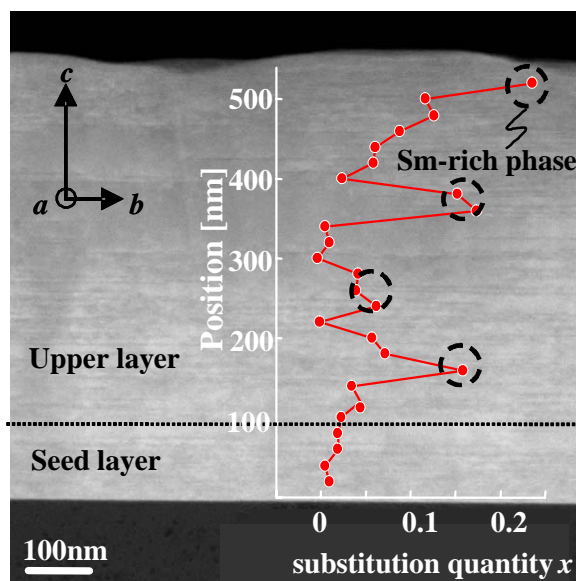


図3.62 LTG-SmBCO薄膜の断面TEM像とTEM-EDXによる組成分析結果 [8]。

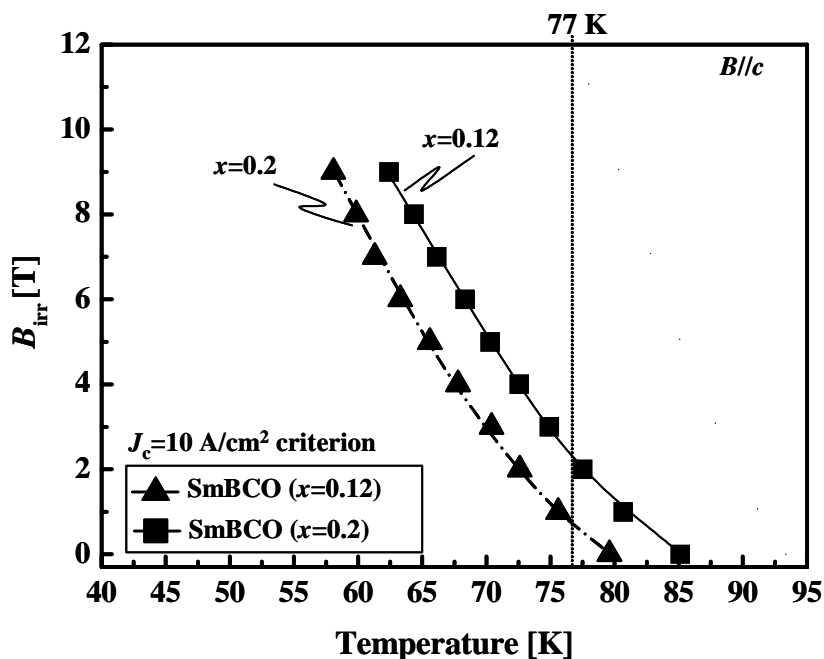


図3.63 $x=0.12$ 及び $x=0.2$ のMgO基板上的PLD-SmBCO薄膜の B_{irr} 曲線[39]。

図 3.63 に $x=0.12$ 及び $x=0.2$ の MgO 基板上的 PLD-SmBCO 薄膜の B_{irr} 曲線を示す [39]。ここでバルクではなく薄膜を用いた理由としては、図 3.62 に示す Sm-rich 相も 2 軸配向して薄膜内部に存在しているためである。図より $x=0.2$ の Sm-rich 薄膜は 77 K において $B=1$ T 以下で常伝導状態になることが分かる。一方、 $x=0.12$ の Sm-rich 薄膜は $B=2$ T 以上で常伝導体であることが分かる。よって、図で確認されている Sm-rich 相は 1 T 以下の磁場で常伝導に転移する磁場誘起型磁束ピンニング点として働くと考えられる。これらの Sm/Ba 組成の変動は、PLD-SmBCO

薄膜にも存在することが報告されているが[40]、周期的でなく、密度が少ないため有効な磁束ピンニング点ではないと考えられる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は Sm-rich 相がナノサイズ、ナノ間隔で分布しているため、磁束間距離がナノ間隔になる高磁場においても有効な磁束ピンニング点であると考えられる。つまり、 J_c の磁場印加角度依存性から明らかになった等方的な磁束ピンニング点は、Sm-rich 相であると推察される。また、LTG-SmBCO 薄膜の主相は図 3.62 から分かるように高 T_c 相である $x \approx 0$ であり、 $T_s^{\text{upper}} = 740^\circ\text{C}$ の LTG-SmBCO 薄膜の T_c の向上及び比較的長い c 軸長の傾向と一致する。

しかしながら、図 3.62 は膜厚方向の組成分析であるため、Sm-rich 相が等方的な 3 次元磁束ピンニング点であるか断定することはできない。そこで、LTG-SmBCO 薄膜の upper layer における ab 面方向における組成分析を行った結果を図 3.64 に示す。図 3.64(a)が ab 面方向、(b)が c 軸方向の組成分析結果である。図中の横軸は測定位置、縦軸は組成分析から算出した Sm/Ba 組成比 x である。図 3.64 (a)、(b)より ab 面方向に約 100 nm、 c 軸方向に約 50 nm の大きさの Sm-rich 相が upper layer 内に存在することから、この Sm-rich 相が図 3.56 に示された等方的な磁束ピンニング点であると考えられる。

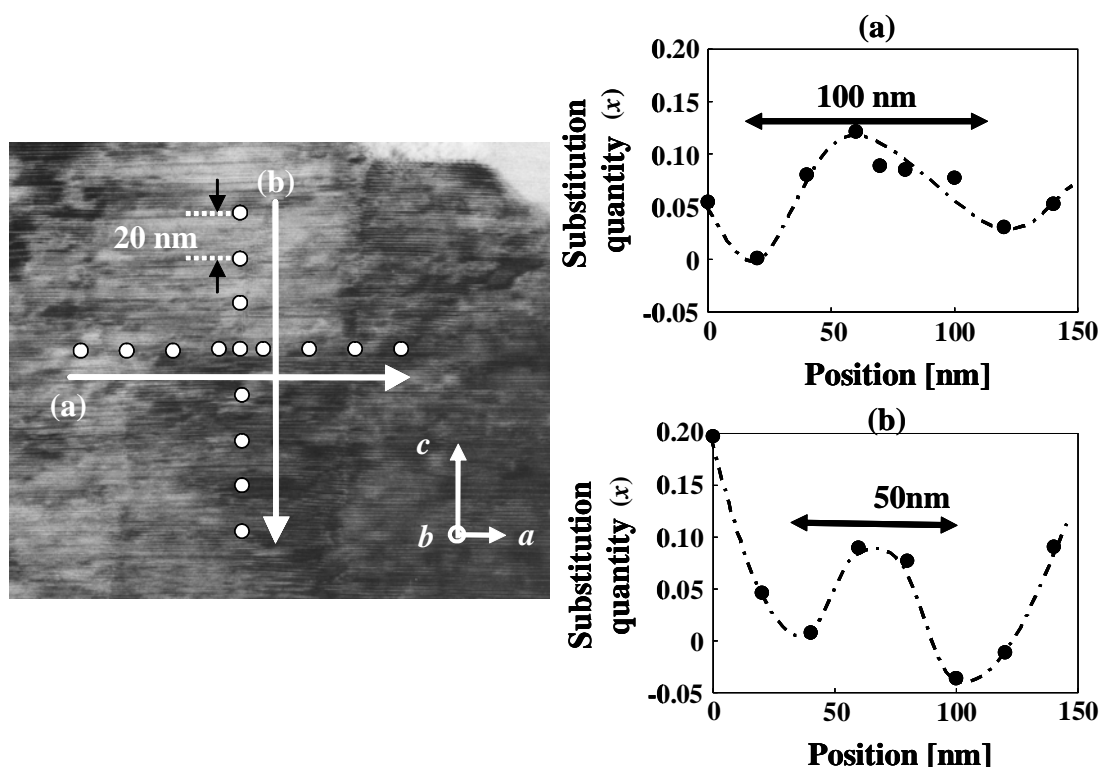


図3.64 LTG-SmBCO薄膜のupper layerのTEM像及びTEM-EDXによる組成分析結果。
(a) ab 面方向の組成分析結果、(b) c 面方向の組成分析結果。

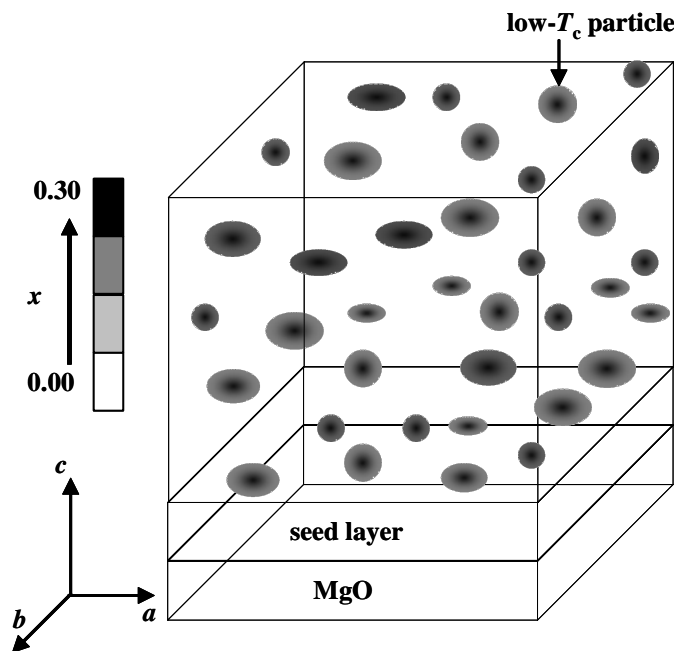


図3.65 TEM-EDX結果より考えられるLTG-SmBCO薄膜のSm/Ba組成分布モデル[11,39]。

図 3.65 に TEM-EDX 結果より考えられる LTG-SmBCO 薄膜の Sm/Ba 組成分布モデルを示す[11,39]。図中において色が濃くなるほど Sm-rich であり $\text{low-}T_c$ を意味する。図に示すように約 $50 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ のナノサイズの Sm-rich 相が 100 nm 間隔に存在することにより、これらが磁場中で常伝導転移し、3次元磁束ピンニング点として働いた結果、高い磁場中 J_c 、 B_{irr} を示したと考えられる。

3.7 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

LTG-SmBCO 薄膜は、高密度な転位及び、ナノサイズの Sm-rich 相がナノ間隔で薄膜内に存在し、これらが有効な磁束ピンニング点として働き、PLD-SmBCO 薄膜に比べ高い磁場中 J_c を示したと考えられる。図 3.66 に PLD-SmBCO の $\log(J_c/J_c^{\text{s.f.}}) - \log B$ 特性を示す。図 3.66 の $B < B^*$ の低磁場領域までは J_c は変化せず、 $B < B^*$ の中磁場領域においては $J_c \sim B^{-\alpha}$ の依存性を持って J_c が低下する。さらに $B = 1 \text{ T}$ 以上の高磁場になると J_c は急激に低下することが分かる。これらの違いは、各磁場領域における量子化磁束のピンニング機構に違いがあることに由来する。

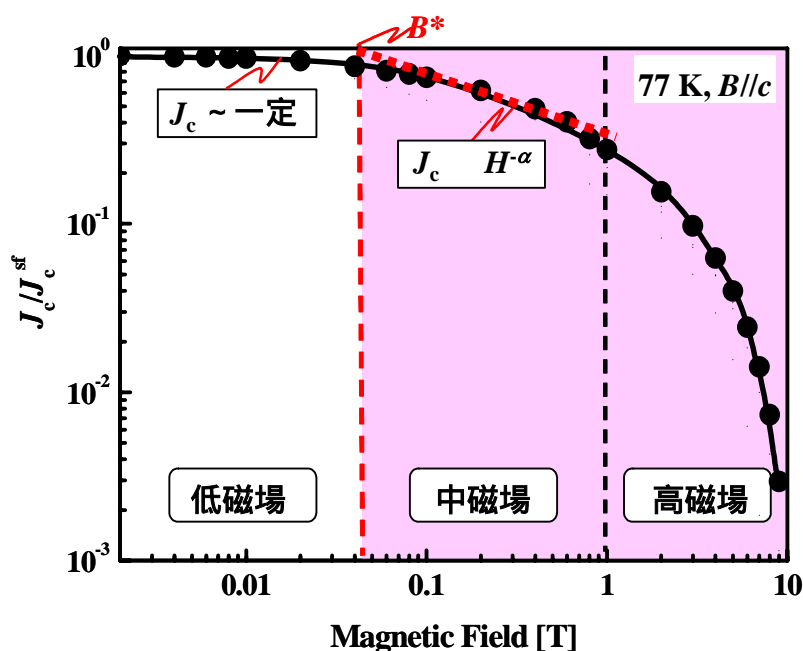
$B < B^*$ の低磁場領域は、量子化磁束1本1本が転位に補足された単一磁束ピンニング (single vortex pinning) 領域である。 B^* はアコモデーション磁場 (accommodation field) と呼ばれ、単一磁束ピンニング領域と集団磁束ピンニング領域を分ける磁場である。D. R. Nelsonらによると B^* は

$$B^* \propto B_\phi \quad (3.21)$$

の関係がある[41]。ここで B_ϕ はマッチング磁場 (matching field) と呼ばれ、(1.3) 式の ϕ_0 と転位密度 n_{disl} を用いて

$$B_\phi \cong n_{\text{disl}} \times \phi_0 \quad (3.22)$$

と表される。 B_ϕ は、量子化磁束密度と磁束ピンニング点密度が一致した磁場を意味する。本研究では B^* の閾値を $J_c/J_c^{\text{s.f.}} = 0.9$ となる磁場とした。


 図3.66 典型的なPLD-SmBCO薄膜の $\log(J_c/J_c^{s.f.})$ - $\log B$ 特性。

一方、 $B > B^*$ の中磁場、高磁場領域では図1.37に示すように量子化磁束の間隔が数十nmとなり、磁束線は単体で振舞わず、群れを成した磁束バンドルとして振舞う集団ピンニング(collective pinning)領域であり、転位などのサイズの小さい磁束ピンニング点よりもSm/Ba固容体のようにある程度体積を持った磁束ピンニング点のほうが磁束バンドルを補足しやすい領域である。本研究では、中磁場は $B^* < B < 1$ Tの磁場領域とした。

本節では、PLD及びLTG-SmBCO薄膜の低磁場、中磁場、高磁場における磁束ピンニング点と超伝導特性に関して議論する。

3.7.1 低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

図3.67にPLD、VLS、LTG-SmBCO薄膜の低磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})$ - $\log B$ 特性を示す。図よりLTG-SmBCO、VLS-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ高い B^* を示すことが分かる。表3.14にこれまで報告されているREBCO薄膜の B^* と磁束ピンニング点の関係を示す。

 表 3.14 REBCO 薄膜の B^* と磁束ピンニング点の関係。

材料	測定温度 [K]	B^* [T]	磁束ピンニング点	参考文献
PLD-YBCO	75	0.010	転位	[42]
PLD-YBCO+STO	75	0.023	STO に誘起された転位	[42]
PLD-YBCO+BZO	75	0.035	転位、BZO-nanorod	[42,43]
PLD-SmBCO	77	0.022	転位	[35]
VLS-SmBCO	77	0.035	粒径制御による転位	[35]
LTG-SmBCO	77	0.040	粒径制御による転位	[11,35]

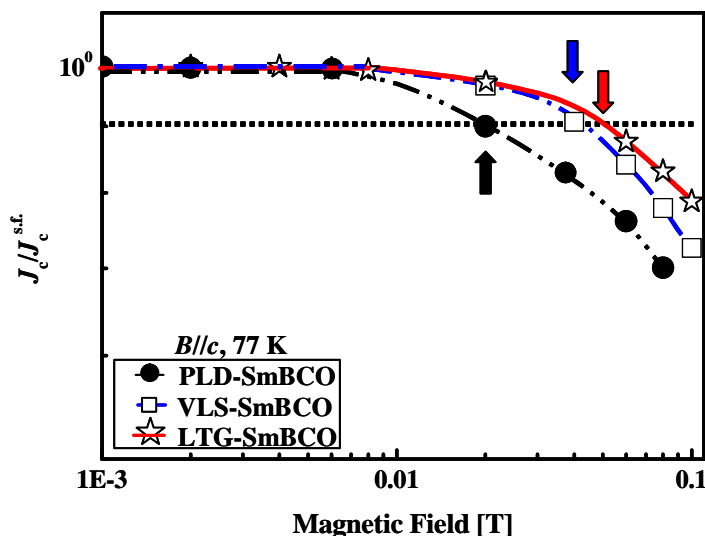

 図3.67 PLD、VLS、LTG-SmBCO薄膜の低磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性[35]。

 表 3.15 各 SmBCO 薄膜の 77 K における B^* 、 n_{disl} 及び B_ϕ [35]。

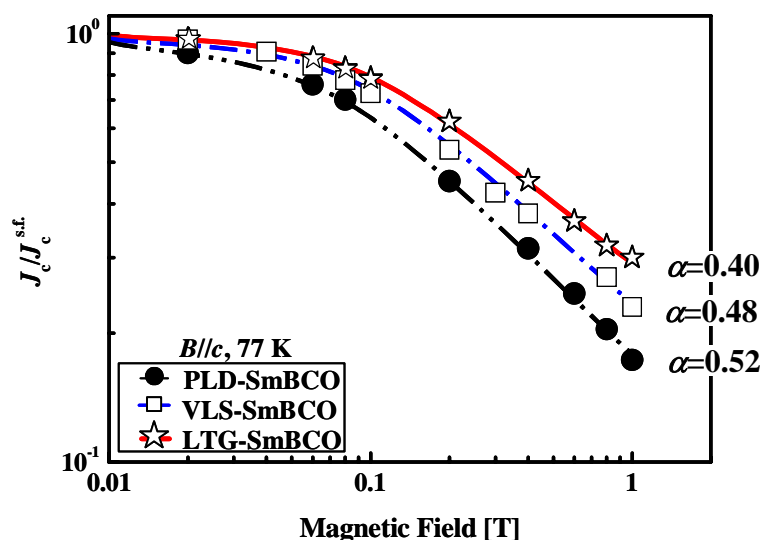
材料	B^* [T]	n_{disl} [$1/\mu\text{m}^2$]	B_ϕ [T]
PLD-SmBCO	0.022	10	0.021
VLS-SmBCO	0.035	16	0.033
LTG-SmBCO	0.040	19	0.039

表3.14より通常のPLD-YBCO薄膜に比べ、STO-nanodotを基板上に装飾し、それを起源に発生した転位が存在するPLD-YBCO+STO薄膜や、BZOが c 軸方向に柱状に形成されたBZO-nanorodやその周りに生成されたYBCOとBZOとのミスフィット転位が存在するPLD-YBCO+BZO薄膜は高い B^* を示すことが分かる[42,43]。これら転位やnanorodは薄膜の c 軸方向に薄膜表面まで突き抜けている磁束ピンニング点であり、磁束線は c 軸方向に存在するこれらの磁束線に相関して捕捉される。このため、これらの磁束ピンニング点は c 軸相関磁束ピンニング点と呼ばれている。同様に本研究で作製したLTG-SmBCO薄膜やVLS-SmBCO薄膜は高密度な転位が存在することから、PLD-SmBCO薄膜に比べ高い B^* を示すと考えられる。そこで n_{disl} と B^* の相関を調べるために、転位による B^* と B_ϕ を表3.15に示す。同表より B_ϕ が高いほど、 B^* が高いことが分かる。よって、 $B < B^*$ の低磁場領域では、転位が有効な磁束ピンニング点であることが確認された。

3.7.2 中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

前述したように $B^* < B < 1$ Tの中磁場領域では $J_c \sim B^{-\alpha}$ の依存性を持って J_c が低下する。乗数 α が小さいほどピンニング力が強いことを意味する。図3.68にPLD、VLS、LTG-SmBCO薄膜の中磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す[44]。図よりそれぞれの薄膜の α の値が異なり、LTG-SmBCO薄膜は他の薄膜に比べ小さい α を示し、中磁場領域におけるピンニング力が強いことが分かる。

表3.16にこれまで報告されているREBCO薄膜の α と磁束ピンニング点の関係を示す。同表よりPLD-YBCO+STO、VLS-SmBCO薄膜のように転位密度が高い


 図3.68 PLD、VLS、LTG-SmBCO薄膜の中磁場における $\log(J_c^{\text{s.f.}}/J_c)$ - $\log B$ 特性[44]。

だけでは α は大きく変化しないことが分かる。一方、PLD-YBCO+BZO-nanorodやPLD-NdBCO+BZO-nanorod薄膜は、直径20 nm程度のBZO-nanorodのようにある程度の体積を持った c 軸相関磁束ピンニング点が存在するため、磁束バンドルとして振舞う中磁場でも有効な磁束ピンニング点として働いたと考えられる。

LTG-SmBCO薄膜は、BZOを持った薄膜に比べ、 α は大きい値を示すがそれ以外の薄膜よりも小さい値を示すことが分かる。これは図3.65のような $x \approx 0.3$ 程度のSm-rich相が、中磁場領域において常伝導に転移し磁場誘起型磁束ピンニング点となり、さらに高密度な転位も、中磁場領域において磁束ピンニング点として働いたためと考えられる。

以上の結果より、中磁場領域は、低磁場領域と異なり、量子化磁束が磁束バンドルとして振舞うため、約3 nmの直径を持つ転位ではなく、ある程度体積が大きく磁束バンドルをピンニングできるBZO-nanorodやナノサイズSm-rich相が有効なピンニング点であることが考えられる。また、転位の密度を制御するためには、LTG法のように基板温度 T_s を下げ、過飽和度 σ_s を大きくし、臨界核半径 r^* を小さくすることで、結晶粒密度が増え、粒間における刃状転位を増やす方法が有効だが、 T_s を下げると転位密度が増加するだけでなく、図3.9、3.10から分かるように a 軸混在率が増え、結晶性が低下し、 T_c や J_c が低下する。そのため、転位密度を最大限に増加させた報告例でも $72 \text{ /}\mu\text{m}^2$ であり、 B_ϕ にすると0.15 Tと低く、さらに、 T_c が1 Kほど低下することが報告されている[45]。よって、LTG-SmBCO薄膜やBZO-nanorodを導入した薄膜のように転位に加え、他の体積を持った磁束ピンニング点の中磁場 J_c を向上させるために必要であることがわかる。

表 3.16 REBCO 薄膜の α と磁束ピンニング点の関係。

材料	測定温度 [K]	α [T]	磁束ピンニング点	参考文献
PLD-YBCO	75	0.52	転位	[42]
PLD-YBCO+STO-nanodot	75	0.43	STO に誘起された転位	[42]
PLD-YBCO+BZO-nanorod	75	0.33	転位、BZO-nanorod	[42]
PLD-NdBCO+BZO-nanorod	75	0.37	転位、BZO-nanorod	[43]
PLD-SmBCO	77	0.52	転位	[44]
VLS-SmBCO	77	0.48	粒径制御による転位	[44]
LTG-SmBCO	77	0.40	粒径制御による転位、Sm-rich 相	[44]

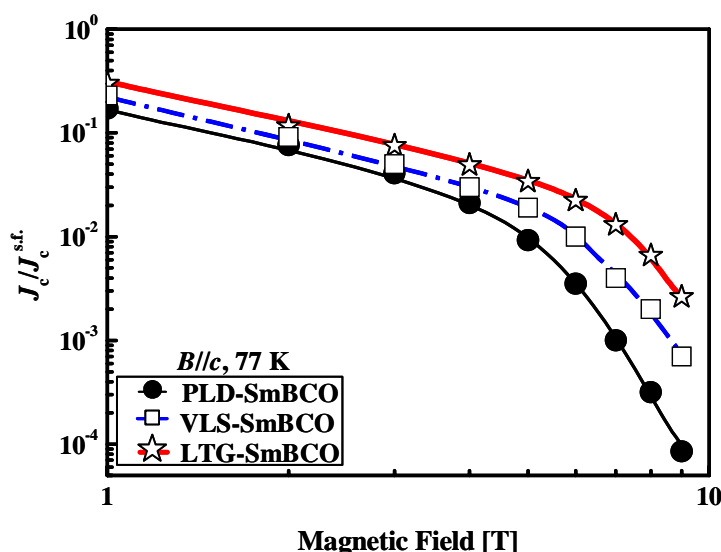


図3.69 PLD、VLS、LTG-SmBCO薄膜の高磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性[44]。

3.7.3 高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

図3.69にPLD、VLS、LTG-SmBCO薄膜の高磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す[44]。図より密度の少ない転位だけしか含んでいないPLD-SmBCO薄膜は、 $B > 1$ T以上の高磁場領域では、他の薄膜に比べ磁場の増加に従い急激に J_c が低下していることが分かる。PLD-SmBCO薄膜より転位密度の多いVLS-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ、 J_c の低下の度合いは小さいが、LTG-SmBCO薄膜に比べ J_c は急激に低下している。一方、高密度な転位とナノサイズSm-rich相が存在するLTG-SmBCO薄膜は、特に $B = 3$ T以上での J_c の低下が他の薄膜に比べ少ないことが分かる。LTG-SmBCO薄膜には、Sm-rich相が図3.62に示すような $x = 0.2$ 以上のSm-rich相だけでなく、図3.64に示すように $x = 0.12$ 程度のlow- T_c 相も存在し、このような若干Sm-richな領域は図3.63から分かるように $B = 3$ T程度から常伝導転移する磁場誘起型磁束ピンニング点であるため、 $B = 3$ T以上の磁場下で有効な磁束ピンニング点として働き、その密度やサイズが高磁場で有効な程度のナノサイズ、ナノ間隔に存在していると予想される。また、図3.55の $B = 3, 5$ Tの J_c の磁場印加角度依存性の結果からもLTG-SmBCO薄膜の高磁場における有効な磁束ピンニング点が等方的なSm-rich相であることが推察できる。

以上の結果よりLTG-SmBCO薄膜は、LTG法を用いることにより1次元磁束ピンニング点である高密度な転位、そして、ナノサイズのSm-rich相がナノ間隔に導入され、その結果、低磁場だけでなく高磁場においても高い磁場中 J_c を示した。さらに c 軸方向だけでなくあらゆる磁場方向に対しても高い J_c を示すことが確認され、ソレノイド型コイルとしてマグネット応用が期待できる。

3.8 Sm/Ba固溶体生成メカニズムに関する考察

LTG法を用いることにより、ナノサイズのSm-rich相が生成されることを述べた。本節では、LTG-SmBCO薄膜内部のSm-rich相生成メカニズムについて通常のPLD-SmBCO薄膜と比較して考察する。

Sm-rich相が $x \approx 0.0$ の化学量論組成の主相の中に生成される原因として大別して

- (1) Sm-rich相が成膜後の降温時もしくは酸素アニール時に生成される場合。
- (2) Sm-rich相が成膜時に生成される場合。
 - (2.1) 成膜温度における相分離によってSm-rich相が生成される場合。
 - (2.2) 成膜温度において2相成長する場合。
 - (2.2.1) 表面拡散及び固相内拡散が基板温度によって異なる場合。
 - (2.2.2) 濃度-エネルギー曲線的に同時に2相が成長する場合。

が考えられる。図3.70に上記の各場合におけるSm/Ba固溶体生成モデルを示す。

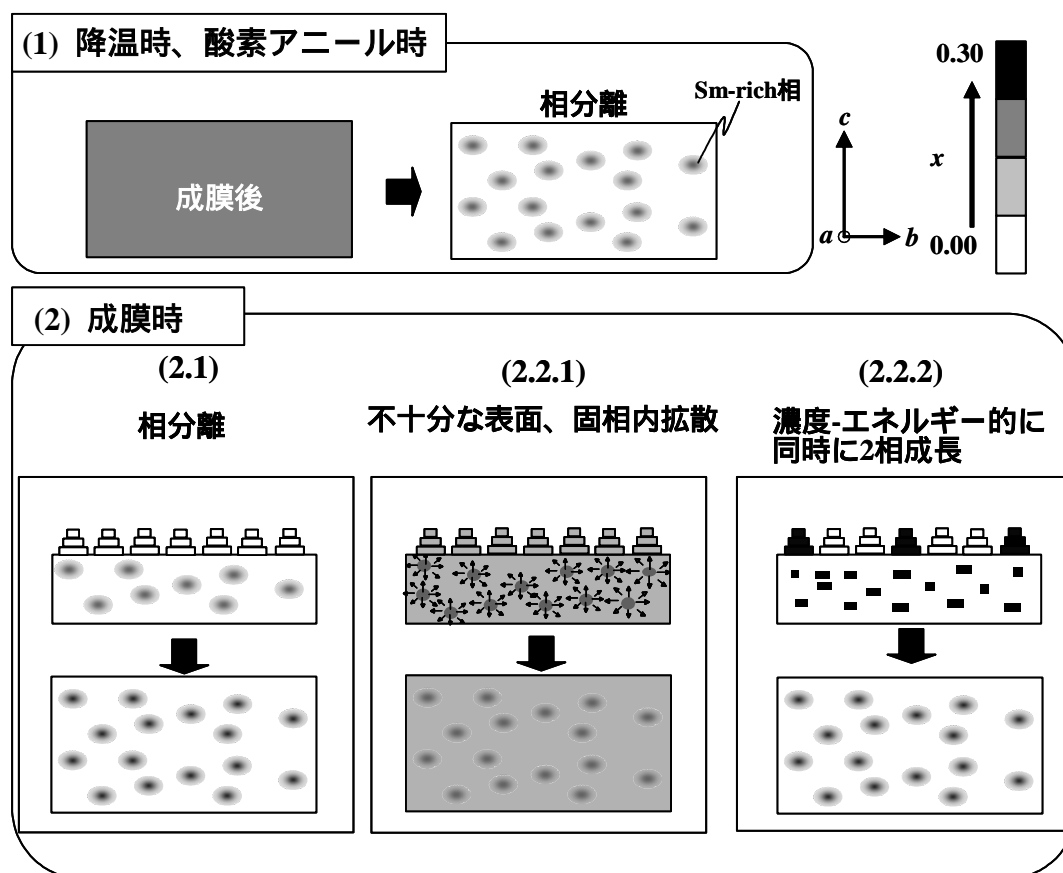


図3.70 Sm-rich相生成メカニズム。

(1) Sm-rich 相が成膜後の降温時もしくは酸素アニール時に生成される場合

Sm-rich 相が成膜後の降温時もしくは酸素アニール時に生成される場合ならば、 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (NdBCO) バルクや単結晶で報告されている [46,47] スピノーダル分解より相分離すると考えられる。NdBCO におけるスピノーダル分解は、低温かつ結晶構造が斜方晶であり、酸素アニール時間が長時間であるときに $x \geq 0$ と $x=0.2$ 以上の Nd-rich 相の 2 相に相分離することが確認されている。しかし、本研究における降温時間は数分と非常に短い時間であるため相分離に大きな影響はないと考えられる。また、SmBCO 薄膜の酸素アニール温度は、NdBCO バルクや単結晶のスピノーダル分解が起きるアニール温度に比べ温低く、なおかつ時間が短いため、酸素のみが拡散導入され、金属元素拡散相分離は起きないと考えられる。実際、PLD、LTG-SmBCO 薄膜ともに図 3.43 に示す同じ酸素アニール処理を行っているにも関わらず、PLD-SmBCO 薄膜内部には LTG-SmBCO 薄膜のようにナノサイズの Sm-rich 相が存在していないことから、(1) のメカニズムでは生成されないとと言える。したがって、upper layer の成膜時の温度の違いが大きな影響を与えていると考えられる。

(2) Sm-rich 相が成膜時に生成される場合。**(2.1) 成膜温度における相分離によって Sm-rich 相が生成される場合**

Sm/Ba 濃度-自由エネルギー状態図を以下のように仮定する。

- SmBCO の状態図は、NdBCO に類似している。
- SmBCO は、NdBCO 同様に低温でスピノーダル分解が起きている。
- SmBCO 薄膜作製時 ($T_s=740^\circ\text{C}$) でも、スピノーダル分解が起きている。

以上を踏まえて、Sm/Ba 組成比と温度をパラメータとして、図 3.71 の状態図を考える [39]。PLD-SmBCO 薄膜は、状態図的には図 3.71 の 1 に示すようにスピノーダル曲線の外側に位置するため均質固溶体が形成されると考えられる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は、図 3.71 の 2 のようにスピノーダル曲線の内側に位置するために、成膜時にスピノーダル分解によって 2 の方向に相分離が進行し、その結果、 $x \approx 0.3$ の Sm-rich 相が $x \approx 0$ の主相の中に生成されると考えられる。このメカニズムは、LTG-SmBCO 薄膜作製条件がスピノーダル曲線の内側に存在し、正方晶であってもスピノーダル分解が起きると仮定すれば、図 3.62 のように化学量論組成の主相内部に $x \approx 0.3$ の Sm-rich 相が生成されることを説明できる。しかし、 740°C という高い温度、 0.4 Torr という低酸素圧力下では、SmBCO は正方晶であり、Yoshizumi らの報告している温度-Nd/Ba 組成比-酸素量状態図 [46] から考えれば、スピノーダル分解が起きることを説明できない。また、このメカニズムによって Sm-rich 相が生成するなら seed layer にも Sm-rich 相が存在するはずであるが、図 3.62 の組成分析結果より seed layer には Sm-rich 相が存在しないことを確認している [8]。よって、この均質な組成として成膜された薄膜が成膜温度においてスピノーダル分解するメカニズムが、LTG-SmBCO 薄膜内部の Sm-rich 相生成する有力な原因と考えることはできない。

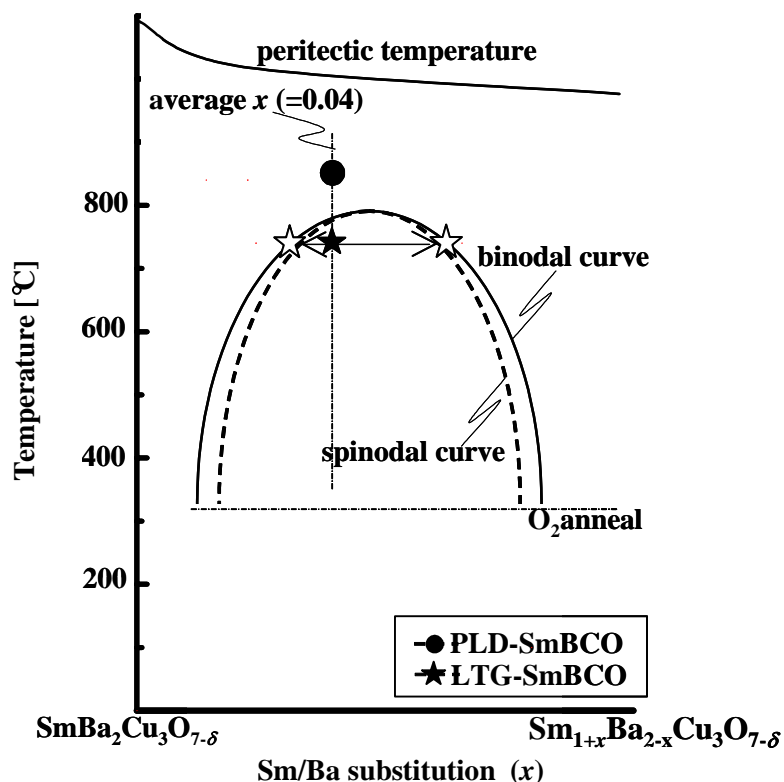


図3.71 SmBCO薄膜の成膜時における温度-Sm/Ba組成の模式図[39]。

(2.2) 成膜温度において2相成長する場合

ここでは、図 3.70 に示すように不十分な表面拡散及び固相内拡散の結果、生成された Sm-rich 相が存在する場合と濃度-エネルギー曲線的に $x \geq 0$ と Sm-rich 相が同時に2相が成長する場合の2つについて考える。

(2.2.1) 表面拡散係数及び固相内拡散の成膜温度による違いがある場合

ここでは、濃度-自由エネルギー曲線的に2相成長が起こり得ないとしたときに、LTG-SmBCO 薄膜内部に Sm-rich 相が生成される可能性のある
 成膜時の表面拡散係数の成膜温度による違い
 成膜時に結晶化した層の固相内拡散の成膜温度による違い
 について考える。

成膜時の表面拡散係数による違い

PLD 法ではプルームを介して基板に供給される材料は、 Sm^+ 、 Ba^+ 、 Cu^+ などの単体イオンや SmO^+ 、 BaO^+ 、 CuO^+ などの一酸化イオンの状態やあるサイズを持ったクラスター状態であることが報告されている[48]。ここでは、PLD、LTG-SmBCO 薄膜ともに、基板表面に供給される材料の空間分布にばらつきがあると仮定し、相分離について考察を行う。

吸着分子の表面拡散係数 D_s は(3.18)式から分かるように

$$D_s = a^2 v \exp\left(-\frac{E_{sd}}{kT}\right) \quad (3.23)$$

である。LTG-SmBCO薄膜は、成膜時の基板温度がPLD-SmBCO薄膜に比べて、約 100°C 低いことから(3.23)式より

$$D_s^{\text{PLD}} > D_s^{\text{LTG}} \quad (3.24)$$

の関係が成り立つ。すなわち LTG-SmBCO 薄膜は PLD-SmBCO 薄膜に比べ表面拡散が不十分であるため、局所的な組成不均質が存在すると考えられる。しかし、化学量論組成の相と $x \approx 0.3$ の Sm-rich 相の 2 相に分かれることは説明できない。また、仮に LTG-SmBCO 薄膜が不十分な表面拡散であるとすれば、Sm、Ba 濃度だけでなく Cu 濃度もばらつく可能性があるが、実際の組成分析結果では Cu 濃度はほとんど均一であることより、表面拡散係数の違いは Sm-rich 相生成の大きな要因ではないと結論付けられる。

成膜時に結晶化した層の固相内拡散の成膜温度による違い

有限の時間において、基板付近の層は結晶化しているが、上の層が成長している間、その基板温度にさらされることとなり、熱活性化によって固相内拡散すること可能性がある。x 方向への固相内拡散流束 J は

$$J = - \left(D_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \right) \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.25)$$

となる。ここで C は濃度、 H はエンタルピー、 D_0 は振動因子である。PLD-SmBCO 薄膜について考えると、仮に結晶化した層に不均一な組成分布が存在しても、温度 T_s^{upper} が高いため、(3.25)式の D の値が大きくなり、薄膜の組成分布は均一になる方向に固相内拡散すると考えられる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は、PLD-SmBCO 薄膜に比べ温度が低いため(3.25)式の D の値が前述した PLD 薄膜に比べ小さくなり、結晶内に組成揺らぎが存在する場合、その揺らぎは低温の方が残りやすくなる。しかし、いくら基板温度の低い LTG-SmBCO 薄膜でも、濃度勾配が存在する限り、均一になる方向に固相内拡散すると考えらる。よって、固相内拡散だけでは Sm-rich 相生成を説明できない。

(2.2.2) 濃度-エネルギー曲線的に同時に 2 相成長する場合

濃度-酸素量-エネルギー曲線を以下のように仮定する。

- SmBCO の状態図は、NdBCO に類似している。
- SmBCO は、NdBCO 同様に低温でスピノーダル分解が起きている。
- SmBCO は、NdBCO 同様に酸素量が多い(斜方晶)ときのみスピノーダル分解が生じ、正方晶では分解しないとする[46]。
- 環境相から供給される材料は、酸素も含め空間分布が均一でない

以上を踏まえて、Sm/Ba 組成比と酸素量をパラメータとして自由エネルギー差 G を考える。ここで G は、SmBCO と環境相(気相)とのエネルギー差である。次に、PLD 及び LTG-SmBCO 薄膜の Sm/Ba 組成比-酸素量-自由エネルギー差相図を図 3.72(a)、(b)のようになっていると仮定する。ここで温度をそれぞれ薄膜を作製している基板温度として相図を作成した。

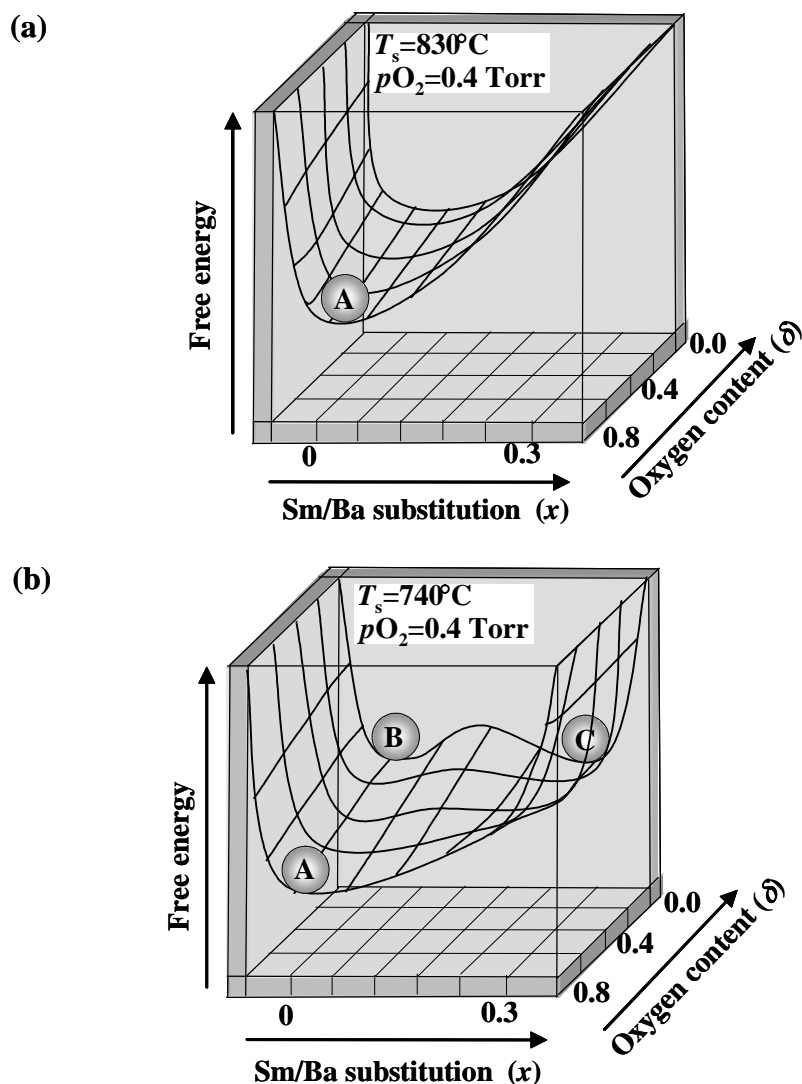


図3.72 (a) PLD-SmBCO薄膜、(b) LTG-SmBCO薄膜の Sm/Ba組成比-酸素量-自由エネルギー差相図[39]。

PLD-SmBCO 薄膜は、図 3.72(a)に示すように、どの酸素量においても $x=0$ で G が最小となる凹型ポテンシャルを示すと考えられる。 G が最も低い A 領域が安定となり、どのような組成や酸素量に揺らぎが生じてても化学量論組成の相と $x \approx 0.3$ の Sm-rich 相の 2 相が同時に成長することは考えることは困難である。

一方、LTG-SmBCO 薄膜は、低温、 $\delta=0.0$ つまり斜方晶で、W 型ポテンシャルが存在すると、定性的に図 3.72(b)の相図が描ける。ここで議論を簡略化するため、図 3.73 に示す $\delta=1.0$ (正方晶)及び $\delta=0.0$ (斜方晶)における LTG-SmBCO 薄膜の Sm/Ba 濃度-自由エネルギー状態図について考える。図 3.73 に示すように仮に、P 点のような $\delta=1.0$ 、 $x=0.3$ 程度の酸素及び Sm/Ba 組成にばらつきがある場合、A 領域が最も安定であるが、Sm、Ba などの金属の拡散速度よりも酸素の拡散速度が速いことが予想されることから、P 点の組成から A 領域の組成に向かうより、酸素のみが拡散すれば良い C 領域に向かう方が容易と考えられる。このため、P

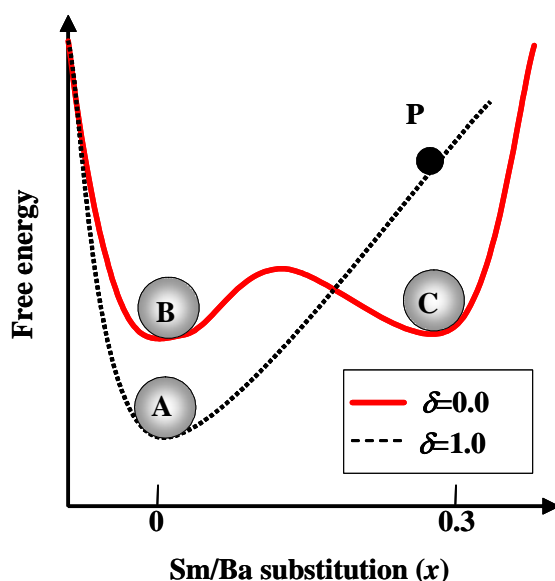


図3.73 自由エネルギー差-Sm/Ba組成比相図[39]。

点から A 領域に落ち込む確率は低い。また、P 点から B 領域に落ち込むためには酸素だけでなく、Sm や Ba の拡散が必要となるため、これも確率的に低いと考えられる。一度、C 領域に落ち込むと W 型ポテンシャルとなっているため、B 領域に移動する確率も低いと考えられる。以上の結果より、エネルギーの高い気体状態から短時間で結晶化するためにエネルギーの低い安定な $A(x=0)$ 状態に進むより、準安定でも酸素のやり取りのみで達成できる $C(x=0.3)$ 状態の方向に結晶化反応が進み、2 相成長すると考えることができる。

以上、成膜時の温度の違いにより Sm-rich 相が生成し得る可能性のある 3 つのメカニズムについて議論してきた。その結果、LTG-SmBCO 薄膜は NdBCO のバルクや単結晶と異なり、結晶化と同時に Sm-rich 相が生成し得る可能性がある。この点を考慮すると現段階では、どのメカニズムによって Sm-rich 相が生成されているか断定はできない。しかし、本章で考察したことを踏まえると(2.2.2)「成膜時に 2 相成長する機構」により Sm-rich 相が生成されたと推察される。

3.9 結言

本章では、2軸配向する作製条件拡大及び基板との格子整合性の改善による結晶性向上を目的に、低温成膜(LTG)法を開発し、これを用いてLTG-SmBCO薄膜の作製を行い、その結晶性、配向メカニズム、自己磁場及び磁場中における超伝導特性、磁束ピンニング点に関して評価、考察を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SmBCO)薄膜は、良好な結晶性を示す $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ seed layer 上に作製することで、従来のPLD-SmBCO薄膜に比べ、約 100°C 低い基板温度でも完全な2軸配向薄膜が得られた。さらにLTG-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ良好なc軸配向性、面内配向性を示し、LTG法を用いることで結晶性が向上することが明らかになった。

- 2) LTG-SmBCO薄膜における c 軸配向メカニズムを理解するために、本研究で新たに c 軸配向seed layer上核生成(NCS)モデルを提案した。その結果、LTG-SmBCO薄膜はNCSモデルと実験結果から、seed layer表面に存在する2軸配向かつSmBCOの c 軸方向の単位格子長さのステップ高さを持った2次元(2D)結晶粒が存在するため、upper layerが成長する際に臨界核生成エネルギーがPLD-SmBCO薄膜に比べ低くなるため、低い基板温度でも c 軸配向すると考えられる。また、SmBCOの c 軸方向の単位格子長さのステップ高さを持たない BaZrO_3 (BZO)をseed layerとして用い、LTG-SmBCO/BZO-seed layer薄膜を作製し、 c 軸配向性を評価した結果、PLD-SmBCO薄膜同様に、低い基板温度では a 軸配向相が混在することが確認され、LTG-SmBCO薄膜における c 軸配向機構には、seed layerがSmBCOの c 軸方向の単位格子長さのステップ高さを持った2D結晶粒を持っていることが重要な鍵となることが確認された。
- 3) LTG-SmBCO薄膜における面内配向メカニズムを理解するために、本研究では、従来のNCSL理論及び本研究で新たに提案した整合・結合性(CIL)モデルにより考察を行った。従来のNCSL理論では、下地と成長する薄膜との1次元格子だけが一致した場合でも安定な配向となるため、本研究におけるLTG-SmBCO薄膜の面内配向性を理解できない。一方、下地と成長する薄膜とのイオン結合性と1次元格子ではなく2次元格子面の格子整合性の両方を考慮したCILモデルを用いることで、LTG-SmBCO薄膜のseed layer上における面内配向メカニズムが理解できることが確認された。その結果、LTG-SmBCO薄膜はseed layerとupper layerが同じSmBCOであるため、cube-on-cube配向する際のイオン結合性が強く、格子整合性が良好であるため、低い基板温度においてもLTG-SmBCO薄膜は2軸配向することが確認された。CILモデルは、SmBCO薄膜だけでなく、さまざまな基板、バッファ層上の薄膜の面内配向性を理解する上で有効であると考えられる。
- 4) LTG法を用いることでLTG-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ、低い基板温度においても良好な c 軸配向性、面内配向性を示すことが確認された。この理由として、NCSモデルより、LTG-SmBCO薄膜はホモエピタキシャル成長であるために、臨界核生成エネルギーが小さく、安定であるため良好な c 軸配向性、面内配向性を示した結果と考えられる。さらに、TEMによる微細構造観察及びXRD測定から、LTG-SmBCO薄膜は低い温度で作製するため、PLD-SmBCO薄膜に比べ 45° 配向相の起源ともなり得る Cu_2O 析出物の混在率が少ないことが確認された。
- 5) PLD-SmBCO薄膜は、MgO基板上にスパイラル成長することが確認された。この理由を調べるために、膜厚の異なるPLD-SmBCO薄膜の表面観察をDFMにより行った結果、膜厚とともに2D核結晶粒の c 軸配向方位がずれ、その2D結晶粒同士の結合により螺旋転位が生じ、スパイラル成長することが確認された。この螺旋転位の存在に加えて、PLD-SmBCO薄膜は高い基

板温度で作製するため、過飽和度が低くスパイラル成長による成長速度が他の成長様式より速いことも挙げられる。一方、LTG-SmBCO薄膜は、seed layer上に2D成長することが確認された。LTG-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ低い基板温度で作製するため、過飽和度が高く2D成長しやすい条件である。さらに、seed layerの膜厚を最適化することで螺旋転位の存在しないseed layer上に、upper layerをホモエピタキシャル成長させ、2D結晶核が結合する際に c 軸方位のずれがなく、螺旋転位が生じないため、2D成長すると考えられる。

- 6) LTG-SmBCO薄膜は、良好な結晶性及び低い Cu_2O 混在率を示すため、高い T_c 及び自己磁場 J_c を示すことが確認された。また、これらの超伝導特性には結晶性だけでなく、TEM-EDX観察より主相のSm/Ba組成比 x が高 T_c を示す $x=0$ に近いことが影響していると考えられる。
- 7) LTG-SmBCO薄膜は、SMESの実用磁場である $B=5$ Tにおいて、4.2 Kで実際にいられているNbTi線材の J_c と同等の $J_c(B//c)$ を77 Kにおいて示すことが確認された。さらに、磁場印加方向が $B//c$ だけでなく、あらゆる磁場方向に対しても、高い J_c を示すことが確認された。
- 8) LTG-SmBCO薄膜は、低い基板温度で作製するため、過飽和度が高く、結晶粒密度が増加する。その結果、PLD-SmBCO薄膜に比べて1次元磁束ピンニング点である転位の密度が高くなることが確認された。また、スパイラル成長したPLD及びVLS-SmBCO薄膜は螺旋転位と刃状転位が存在するため、 $n_{\text{island}} < n_{\text{disl}}$ の関係を示し、2D成長したLTG-SmBCO薄膜は、刃状転位のみが存在するため $n_{\text{island}} \approx n_{\text{disl}}$ の関係を示すことが確認された。
- 9) 螺旋転位は、 c 軸方位のずれた結晶粒同士が結合した際に生成され、刃状転位は結晶粒同士が結合する際に面内方位のずれを緩和するために導入される。よって、それぞれの転位は結晶粒内、結晶粒間に存在することがエッチピット観察により確認された。
- 10) LTG-SmBCO薄膜は、高 T_c な主相の中にナノサイズ、ナノ間隔の $x \approx 0.3$ のSm-rich相が存在することが確認された。このSm-rich相の生成メカニズムとして、成膜時、降温時及び酸素アニールすべての過程に対して、相分離、表面拡散、固相内拡散の違い、2相成長についてPLD-SmBCO薄膜と比較しながら考察を行った。その結果、LTG-SmBCO薄膜は低い基板温度で作製するために成膜時に、 $x=0$ と $x=0.3$ の2相の自由エネルギーが低く準安定なために同時に成長すると考えられる。

- 11) LTG-SmBCO薄膜は、1次元磁束ピンニングである転位、そして、3次元磁束ピンニング点であるSm-rich相の2つの次元性を持った磁束ピンニング点が存在するため、高い磁場中 J_c 、磁場印加角度に対して等方的な J_c を示したと考えられる。

参考文献

- [1] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka, and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L715-L717.
- [2] K. Hasegawa, J. Shibata, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Sugawara, T. Hirayama, F. Oba, and Y. Ikuhara: *Physica C* 392-396 (2003) 835-840
- [3] K. Sudoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, and Y. Takai: *Physica C* **378-381** (2002) 1222-1226.
- [4] 一野祐亮、須藤公彦、吉田隆、高井吉明、向田昌志、松本要: *低温工学* **38** (2003) 672.
- [5] M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, and S. Horii: *Physica C.* **412-414** (2004) 833.
- [6] 伊藤正和、吉田隆、一野祐亮、三浦正志、高井吉明、松本要、一瀬中、向田昌志、堀井滋: *低温工学* **39** (2004) 523.
- [7] Y. Yoshida, K. Matsumoto, Y. Ichino, M. Itoh, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, and Y. Takai: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** (2005) L129.
- [8] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** (2005) 3078.
- [9] Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *IEEE Trans. Appl. Supercond.:* **15** (2005) 2727.
- [10] M. Miura, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: *Physica C* **426-431** (2005) 985.
- [11] 三浦正志、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志: *低温工学* **40** (2005) 558.
- [12] M. Miura, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* (submitted), 2MB07
- [13] K. Sudoh, Y. Yoshida, Y. Takai: *Physica C* **384** (2003) 178.
- [14] 向田昌志: *固体物理* **32** (1997) 663
- [15] F. M. Granozio and U. S. de Uccio: *J. Crystal Growth* 174 (1997) 409.

- [16] F. M. Granozio, M. Salluzzo, U. S. de Uccio, I. Maggio-Aprile, and O. Fissler: Phys. Rev. B 61 (2000) 756.
- [17] Y. Ichino, K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, and Y. Takai: IEEE Trans. Appl. Supercond.: **13** (2003) 2735.
- [18] 泉宏比古: 博士論文: 東京工業大学 (1992).
- [19] 三浦正志、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志: 低温工学 (submitted)
- [20] 向田昌志、宮澤信太郎: NTT R&D 43 (1994) 159.
- [21] T. Nishinaga and H. J. Scheel: Advance in Superconductivity, VIII, eds. H. Hayakawa and Y. Enomoto, (Springer-Verlag, Tokyo, 1996) p. 33.
- [22] M. Mukaida, Y. Yamazaki, Y. Shingai, S. Makino, M. Kusunoki, A. Saito and S. Ohshima: Supercond. Sci. Technol. **17** (2004) 337.
- [23] M. Mukaida, M. Miura, T. Araki, M. Kusunoki, A. Saito, S. Ohshima, I. Hirabayashi, K. Tanabe: Institute of Physics Conference Series **181** (2004) 1514.
- [24] W. Jo, L.S-J. Peng, W. Wang, T. Ohnishi, A.F. Marshall, R.H. Hammond, M. R. Beasley, and E.J. Peterson: J. Cryst. Growth **225** (2001) 183.
- [25] R. W. Balluffi, A. Brokman and A. H. King: Acta Metall. **30** (1982) 1453.
- [26] M. Kamei, Y. Aoki, S. Ogota, T. Usui, and T. Morishita: J. Appl. Phys. 74 (1993) 436.
- [27] Y. Wu, Z. Hao, Y. Enomoto, and K. Tanabe: Physica C 371 (2002) 309.
- [28] 三浦正志: 卒業論文: 山形大学工学部電子情報工学科 (2003)
- [29] J. Shimoyama, S. Horii, K. Otschi, and K. Kishio: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **689** (2002) 265. (Proc. of Materials Research Society 2001 Fall Meeting, Boston, Nov. 26-30, 2001 [E8.18])
- [30] Ed. 下山淳一: トコトンやさしい超伝導の本 (日刊工業新聞社, 2003) 第1章 基礎編
- [31] 衣斐顕、岩井博幸、室賀岳海、宮田成紀、渡部智則、山田穰、塩原融: 低温工学 39 (2004) 567.
- [32] C. Meingast, and D. Larbalestier: J. Appl. Phys. **66** (1989) 971.
- [33] T. Horide, presented at the 16th International Symposium on Superconductivity

2003, Tsukuba, Japan, 27-29 October

- [34] Ed. 松下照男: 磁束ピンニングと電磁現象 ((株)産業図書, 1994) 第8章 銅酸化物高温超伝導体
- [35] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.
- [36] 大野達郎: 修士論文: 名古屋大学大学院工学研究科 (2005)
- [37] Y. Yoshida, Y. Ito, H. Nagai, I. Hirabayashi and Y. Takai: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 845.
- [38] Y. Ichino, H. Matsuo, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, M. Mukaida, A. Ichinose, and S. Horii: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 758.
- [39] 三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、武藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄: 低温工学 **41** (2006) 428.
- [40] K. Sudoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, I. Hirabayashi: IEEE Trans. Appl. Supercond. **13** (2003) 2795.
- [41] D. R. Nelson and V. M. Vinokur: Phys. Rev. B. **48** (1993) 13060.
- [42] B. Maiorov, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [43] A. Goyal, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2006 Annual DOE Peer Review, Arlington, VA, 25-27 July 2006 (<http://www.energetics.com/meetings/supercon06/agenda.html>)
- [44] M. Miura, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, P21
- [45] J. M. Huijbregtse, B. Dam, R. C. F. van der Geest, F. C. Klassen, R. Elberse, J. H. Rector, and R. Griessen: Phys. Rev. B **62** (2000) 1338.
- [46] M. Yoshizumi, Y. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Ikuhara, and T. Sakuma: Physica C 357-360 (2001) 354.
- [47] 中村優、塩原融: 応用物理 **66** (1997) 369.
- [48] H. Izumi, K. Ohata, T. Sawada, T. Morishita, and S. Tanaka: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 597.

第四章

Sm/Ba 組成比の異なる LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜 の作製及び超伝導特性

4.1 緒言

第三章では、LTG 法を用いて、MgO 基板上に LTG-Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu₃O_{7-δ}薄膜を作製し、その *c* 軸配向性、面内配向性、自己磁場及び磁場中超伝導特性について検討を行った。その結果、LTG-Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu₃O_{7-δ}薄膜は良好な結晶性を示し、自己磁場下で $T_c=92$ K, $J_c=3.0$ MA/cm² を示した。また、77 K, $B=5$ T において実用化線材 NbTi(@4.2K)に匹敵する $J_c=1.7 \times 10^5$ MA/cm² を示した。このように磁場中において高い特性を示す理由として、LTG 法を用いることで増加した転位が磁束ピンニング点として働くだけでなく、upper layer に存在するナノサイズ Sm-rich 相もまた有効な磁束ピンニング点として働いたためと考えられる。

そこで本章では、自己磁場超伝導特性、転位密度、upper layer に存在するナノサイズの Sm-rich 相を制御し、更なる磁場中 J_c 向上を目指すために、Sm/Ba 組成比 x の異なる LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜の作製を行い、その磁束ピンニング点及び超伝導特性について議論する。

4.2 Sm/Ba 組成比の異なる LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜の結晶性

4.2.1 最適基板温度

Sm/Ba 組成比の異なる LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}(SmBCO)薄膜は、図 3.5 における upper layer のターゲット Sm/Ba 組成比 x を 0, 0.04, 0.08, 0.12 として作製した。図 4.1 に x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の *a* 軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性を示す。このときの seed layer は表 3.1 に示す条件、upper layer 作製時の酸素分圧は 0.4 Torr 固定として作製した。図 4.1 より x の違いにより *a* 軸配向相が混在する温度が異なり、 x の大きな LTG-SmBCO 薄膜ほど低い T_s^{upper} まで *c* 軸配向していることが分かる。この結果は、図 3.6 で示した MgO 基板上の PLD-SmBCO 薄膜と同様の傾向である。この理由は、4.3 節で詳細に述べるが、 x の違いによる主相の包晶温度の違いが原因の一つと考えられる。本研究では、 x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の upper layer の作製条件を表 4.1 に示す条件を用いて作製した。特に基板温度は x によって変えて設定した。

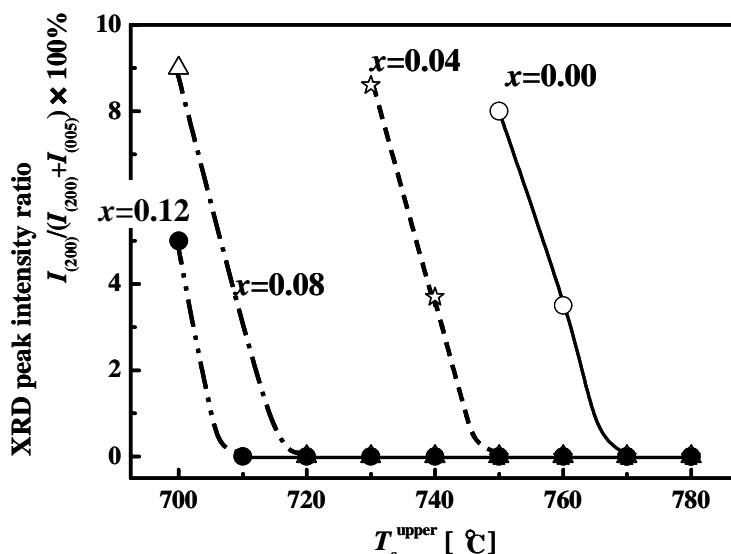


図4.1 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の a 軸配向混在率の T_s^{upper} 依存性。

表4.1 x の異なるLTG-SmBCO薄膜のupper layerの作製条件。

パラメータ	条件	
レーザー光源	ArF ($\lambda=193$ nm)	
レーザーエネルギー密度	1 J/cm ²	
レーザー周波数	10 Hz	
基板	seed layer ($x=0.08$) / MgO (100)	
膜厚	500 nm	
酸素圧力	0.4 Torr	
基板温度(T_s^{upper})	$x=0.00$	780°C
	$x=0.04$	760°C
	$x=0.08$	740°C
	$x=0.12$	740°C

4.2.2 結晶性

本項では、upper layerの x が結晶性に及ぼす影響について検討した。図4.2、4.3に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の $\delta\omega$ 、 $\delta\phi$ を示す[1,2]。図より、LTG-SmBCO薄膜の $\delta\omega$ 及び $\delta\phi$ はほとんど x に依存せず、図3.10、3.12に示すPLD-SmBCO薄膜に比べ良好な c 軸配向性、面内配向性を x の値に関係なく示すことが確認された。

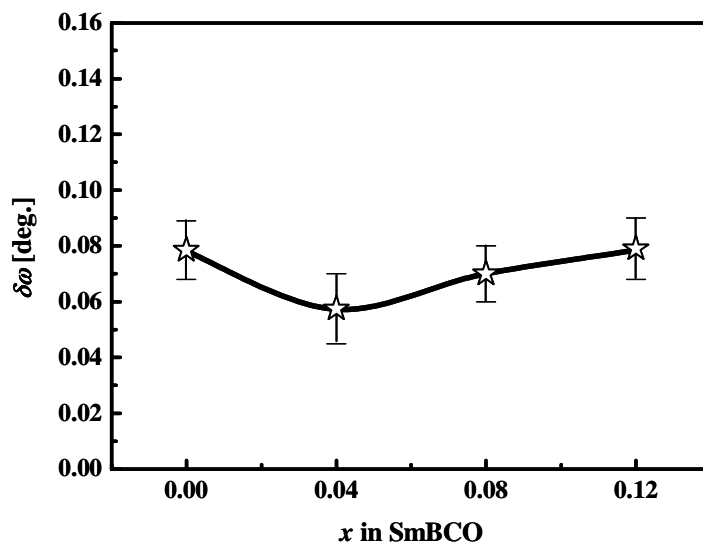


図4.2 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の $\delta\omega$ [1,2]。

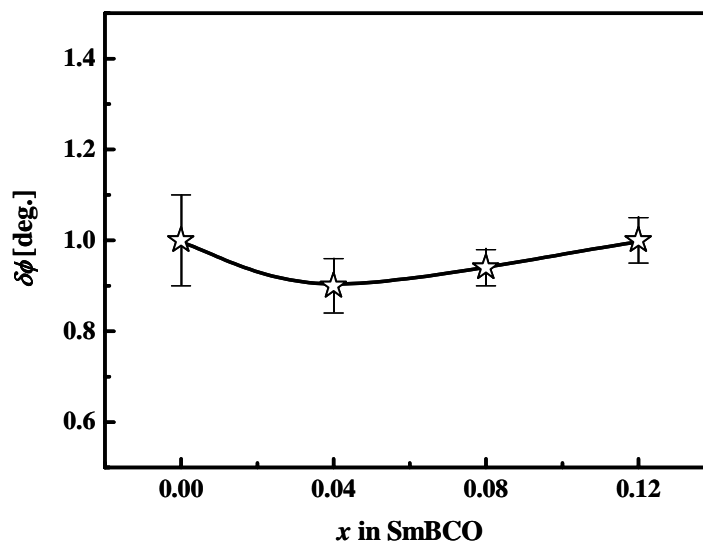


図4.3 LTG-SmBCO薄膜の面内配向性 $\delta\phi$ の x 依存性[1]。

04.2.3 結晶構造

図3.47に示したようにPLD-SmBCO薄膜は、 x の増加に伴い a 軸長は長くなり、 b 及び c 軸長は短くなることを明らかにした。そこで、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の軸長とPLD-SmBCO薄膜における軸長を比較し、結晶構造を検討する。結晶構造として図1.11に示す斜方晶と正方晶がある。どれだけ斜方晶であるかを知る指標として斜方晶性(orthorombicity)がある。斜方晶性は a 、 b 軸長を用いて

$$\text{orthorombicity} = \frac{(b-a)}{a} \quad (4.1)$$

で表される。一般的にSmBCOなどREBCOの場合には、斜方晶性には酸素量 δ 及びSm/Ba組成比 x が影響する。

図4.4に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の軸長を示す。比較のためにPLD-SmBCO薄膜の軸長も載せた。図より、LTG-SmBCO薄膜もバルクやPLD-SmBCO薄膜同様に x の増加に伴い a 軸長は長くなり、 b 及び c 軸長は短くなることが確認された。さらに、LTG-SmBCO薄膜は $x=0.0 \sim 0.12$ の組成比においても、PLD-SmBCO薄膜に比べ a 軸長は短く、 b 及び c 軸長は長いことが確認された。図4.5にPLD、LTG-SmBCO薄膜の斜方晶性のSm/Ba組成比依存性を示す。図より、PLD、LTG-SmBCO薄膜の x に対する斜方晶性の変化に違いが見られた。それぞれの x における薄膜にそれぞれ最適な酸素アニールを施しているため、最適な酸素量 δ であるとする、斜方晶性は薄膜の主相のSm/Ba組成比 x を反映していると考えられる。実際、3.5.1項で議論したように $x=0.08$ のPLD及びLTG-SmBCO薄膜における軸長の違いは、TEM-EDXより主相の組成の違いによることが確認されている。よって、すべてのLTG-SmBCO薄膜は低い T_s^{upper} で作製しているため、3.8節で議論したように濃度-エネルギー曲線的に高 T_c な $x \approx 0$ と低 T_c な $x \approx 0.3$ の2相が成長しやすいと考えられる。そのため、LTG-SmBCO薄膜の主相の組成がターゲットのSm/Ba組成比より化学量論組成($x=0$)に近づき、斜方晶性が大きくなったと考えられる。

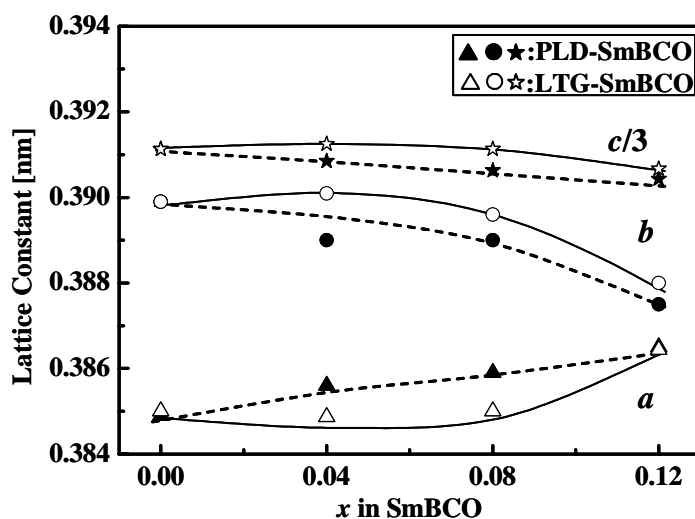


図4.4 PLD、LTG-SmBCO薄膜の x に対する a 、 b 及び c 軸長[2]。

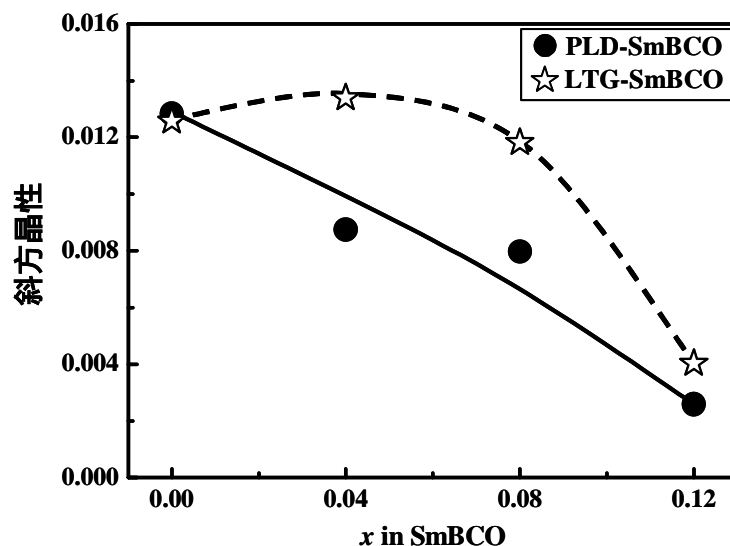


図4.5 PLD-SmBCO、LTG-SmBCO薄膜の斜方晶性。

4.3 Sm/Ba 組成比の異なる LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 薄膜の配向性及び成長様式に関する考察

4.3.1 Sm/Ba組成比の異なるLTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 薄膜のc軸配向機構

これまで、PLD及びLTG-SmBCO薄膜ともにxの増加とともに、a軸配向相が混在する温度が低温側にシフトすることを明らかにした。PLD、LTG-SmBCO薄膜のいずれもその挙動は同じであるため、本項ではLTG-SmBCO薄膜についてxに対する配向機構について考察する。

結晶成長の駆動力であるREBCOの気相と固相の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は、3.4節で述べたように

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{P(T)}{P_e(T)} \right) \quad (3.4)$$

で表される。REBCOの平衡蒸気圧 $P_e(T)$ は

$$P_e(T) = C \exp \left(-\frac{\Delta h_s}{k_B T} \right) \quad (4.2)$$

となる。(4.2)式における Δh_s は、REBCO分子あたりの昇華熱(heat of sublimation)、 C は比例定数である。ここで Δh_s は包晶温度(T_p ; peritectic decomposition temperature)と比例すると仮定する。ここで包晶温度とはREBCOを気体へ分解するために必要な温度で、REBCOが $\text{RE}_2\text{BaCuO}_y$ とBa-Cu-Oからなる液体に分解する包晶分解する温度である。この仮定より(4.2)式は

$$P_e(T) = C \exp\left(-\frac{\Delta h_s}{k_B T}\right) = C \exp\left(-\frac{AT_p}{k_B T}\right) \quad (4.3)$$

と書き換えることが出来る。図4.6にM. J. Kramerらによって調べられた同分圧下におけるSmBCOバルクの示差熱分析(DTA: Differential Thermal Analysis)測定結果を示す[3]。図中における凹部分が各組成のSmBCOバルクの包晶温度を示す。図より x の増加に伴い包晶温度が低下していることが分かる。この結果より $x=0.12$ の $T_{p,0.12}$ は、 $x=0.00$ の $T_{p,0.00}$ に比べ低いことが分かり、(4.3)式より

$$P_{e,0.12}(T) > P_{e,0.00}(T) \quad (4.4)$$

の関係が成り立つ。図4.7に(4.4)式の結果より考えられる $x=0$ 、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜の平衡蒸気圧曲線を示す。図より成膜温度を T 一定として、 $x=0.00$ 及び $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜を作製した場合、 $P_{e,0.12}(T)$ は

$$P_{e,0.12}(T) = P_{e,0.00}(T) + \Delta P \quad (4.5)$$

となる。(3.4)式に(4.5)式の関係代入すると化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ は

$$\Delta\mu_{0.00} > \Delta\mu_{0.12} \quad (4.6)$$

の関係を持つ。よって、NCSモデルにより求めた臨界核生成エネルギー $-\Delta G^*$ の $\Delta\mu$ 依存性から分かるように、同じ温度、分圧で $x=0.00$ 及び $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜を作製した場合、 $\Delta\mu$ の大きい $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜のほうが、 a 軸配向相が混在しやすいことが分かる。つまり、図4.1の実験結果と定性的に一致することが分かる。

以上の結果より、 x の大きなLTG-SmBCO薄膜ほど低い基板温度まで c 軸配向する理由は、 x が大きいほど包晶温度が低く、それに伴い $\Delta\mu$ が小さくなるためと考えられる。

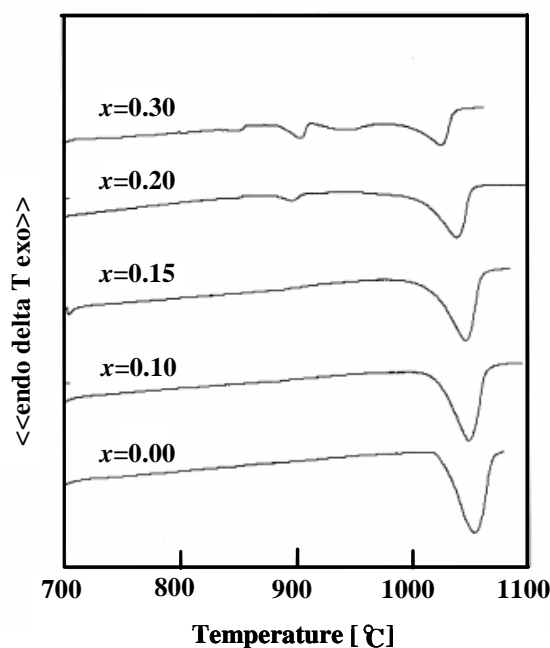


図4.6 x の異なるSmBCOバルクのDTA結果[3]。

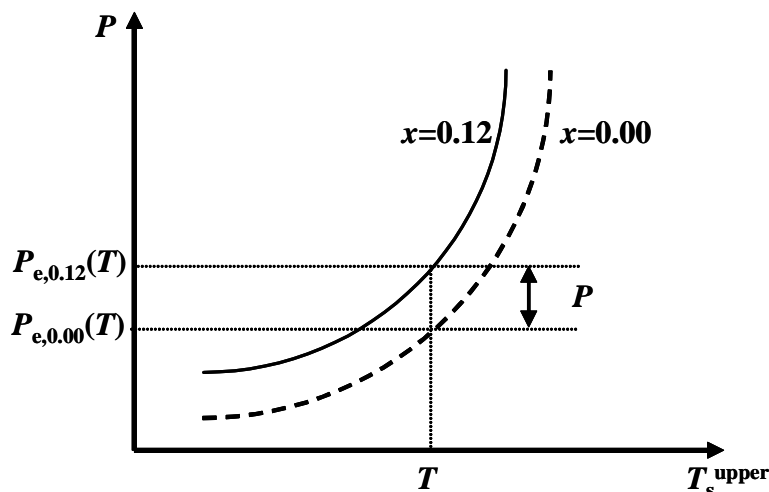


図4.7 SmBCO($x=0.00$)とSmBCO($x=0.12$)の平衡蒸気圧曲線。

4.3.2 Sm/Ba組成比の異なるLTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜の結晶性

x の異なるLTG-SmBCO薄膜の c 軸配向性、面内配向性はSm/Ba組成比に依存せず、PLD-SmBCO薄膜に比べ良好な結晶性を示すことを上述した。良好な結晶性を示す理由として、3.4.2項で議論したようにLTG-SmBCO薄膜は、SmBCOの c 軸長と同じステップ高さを持った2D結晶粒が存在するseed layer上に、作製するため、臨界核生成エネルギーが従来のPLD-SmBCO薄膜に比べて低く、核生成しやすいためと考えられる。

4.3.3 Sm/Ba組成比の異なるLTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜の結晶粒密度

図4.8に x の異なるLTG-SmBCO薄膜のAFM像を示す。図よりすべてのLTG-SmBCO薄膜は2D成長をしており、Rms(表面平坦性を表す指標)の値が小さいことから表面が平坦であることが分かる。さらに x が増加するに従い結晶粒が大きくなっていることが分かる。図4.9にLTG-SmBCO薄膜の結晶粒密度 n_{island} の x 依存性を示す[2]。図より x の増加に伴い n_{island} が低下していることが分かる。

(3.16)式より n_{island} は臨界核半径 r^* が大きいほど低いことが分かっている。LTG-SmBCO薄膜の r^* は、NCSモデルを用いて(3.6)式で表され、 $\Delta\mu$ が高いほど r^* が小さい。4.3.1項で述べたとおり x が大きいほど $\Delta\mu$ は小さくなることから、 r^* は x に従って大きくなると考えられる。そのため n_{island} は x に従って低くなったと言える。

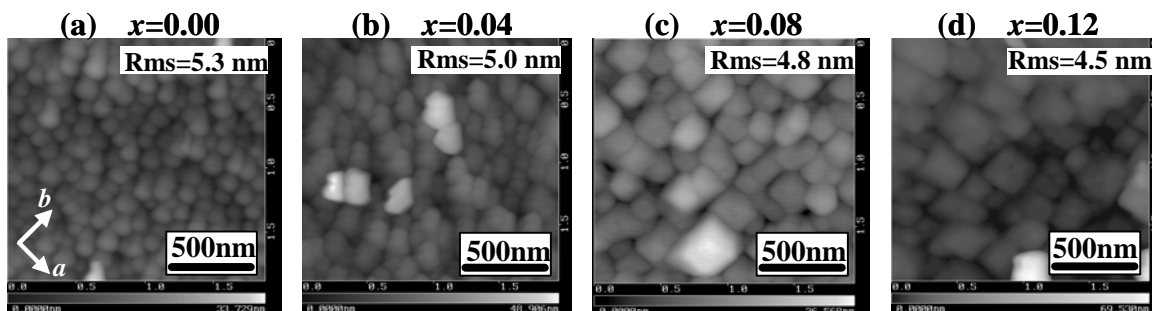


図4.8 x の異なるLTG-SmBCO薄膜のAFM像。

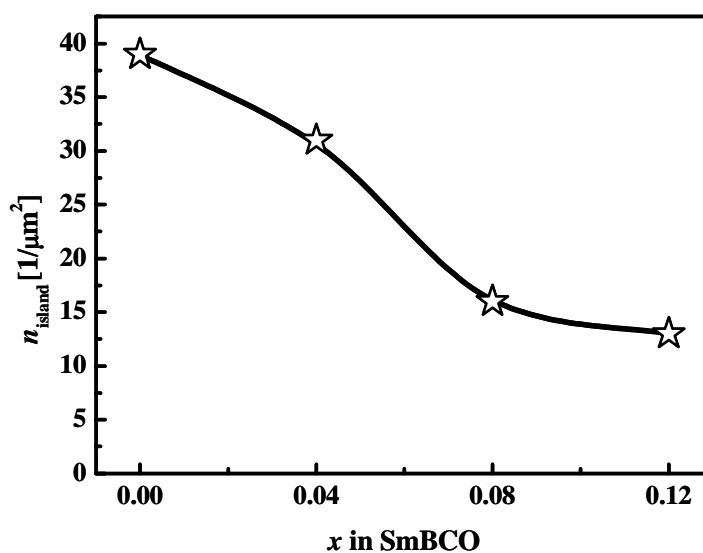


図4.9 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の n_{island} [2]。

4.4 Sm/Ba 組成比の異なる LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 薄膜の超伝導特性

これまでに x の異なるLTG-SmBCO薄膜の作製条件の最適化により良好な2軸配向薄膜を作製し、その結晶性や配向機構について述べた。本節では x の異なるLTG-SmBCO薄膜の自己磁場及び磁場中における超伝導特性について議論する。

4.4.1 自己磁場下における超伝導特性

A. 臨界温度

図4.10に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の T_c を示す[2]。図より $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜が最も高い T_c を示し、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜が低い値を示すことが分かる。この理由として、 x 及び $\delta\omega$ が影響していると考えられる。まず、 x について考える。図3.46に示したPLD-SmBCO薄膜の T_c の変化から分かるように、一般的にSmBCO材料の T_c は x の増加に伴い低下する。図4.10における T_c の違いは、

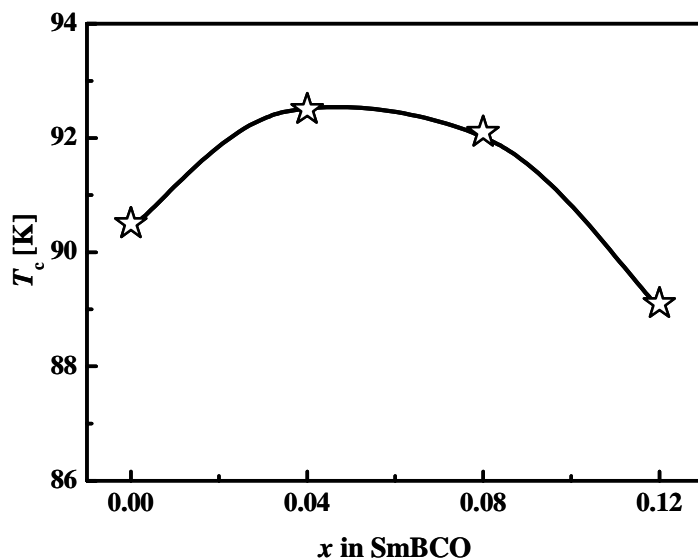


図4.10 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の T_c [2]。

LTG-SmBCO薄膜の主相の x の違いによると考えられる。

一方、 $\delta\omega$ について考えると、 c 軸配向性はほとんど x に依存しないため、図4.10の T_c に影響していないと考えられる。

B. 臨界電流密度

図4.11にLTG-SmBCO薄膜の自己磁場 $J_c(J_c^{s.f.})$ の x 依存性を示す[2]。図より図4.10に示した T_c 同様に、 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜が最も高い $J_c^{s.f.}=8.1$ MA/cm²を示すことが確認された。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は他の薄膜に比べ低い $J_c^{s.f.}$ を示すことが分かる。この理由として、SmBCO材料で報告されている結果と同じくLTG-SmBCO薄膜の主相のSm/Ba組成比の違いによる T_c が大きく影響していることが考えられる。

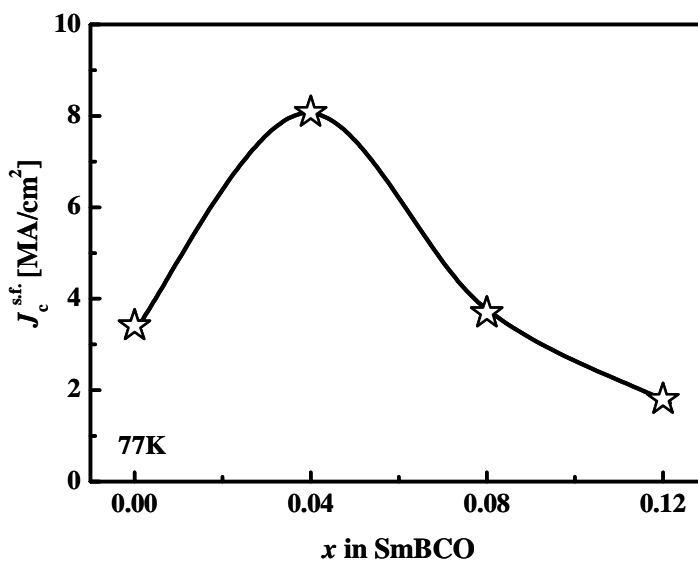


図4.11 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の $J_c^{s.f.}$ [2]。

4.4.2 磁場中臨界電流密度

前節まで、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜は、 x に関係なく結晶性が良好であることを確認した。また、 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、自己磁場において T_c 、 J_c が高く、一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜はこれらより超伝導特性が低いことが確認された。

本節では、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の磁場中 J_c の評価を行い、磁場中 J_c に upper layerのSm/Ba組成比 x の違いが及ぼす影響を検討する。なお、測定温度は77 K、磁場は c 軸方向に印加した。

図4.12に x の異なるLTG-SmBCO薄膜における J_c の磁場依存性を示す[1,2]。また、比較のために4.2KにおけるNbTi線材の J_c - B 特性[4]も載せた。図より、 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、自己磁場で高い J_c を示し、 $B=5$ Tまで4.2 KのNbTi線材以上の J_c を示すことが分かる。さらに $B=5$ Tにおける $J_c=2.8 \times 10^5$ A/cm²は、77 KにおけるREBCO薄膜では、世界最高レベルの値である。また、第三章で述べた $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜も $B=2$ TまでNbTi線材以上の J_c を示すことが分かる。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、自己磁場及び磁場中 J_c ともにこれらより低く、 $B=5$ T以上の磁場になると J_c の低下が顕著であることが分かる。

これらの磁場中 J_c の違いは、 $J_c^{s.f.}$ の違いも関係しているため、それ以外の要因を検討するために図4.12の縦軸を $J_c^{s.f.}$ で規格化した。 $J_c/J_c^{s.f.}$ の磁場依存性を図4.13に示す。

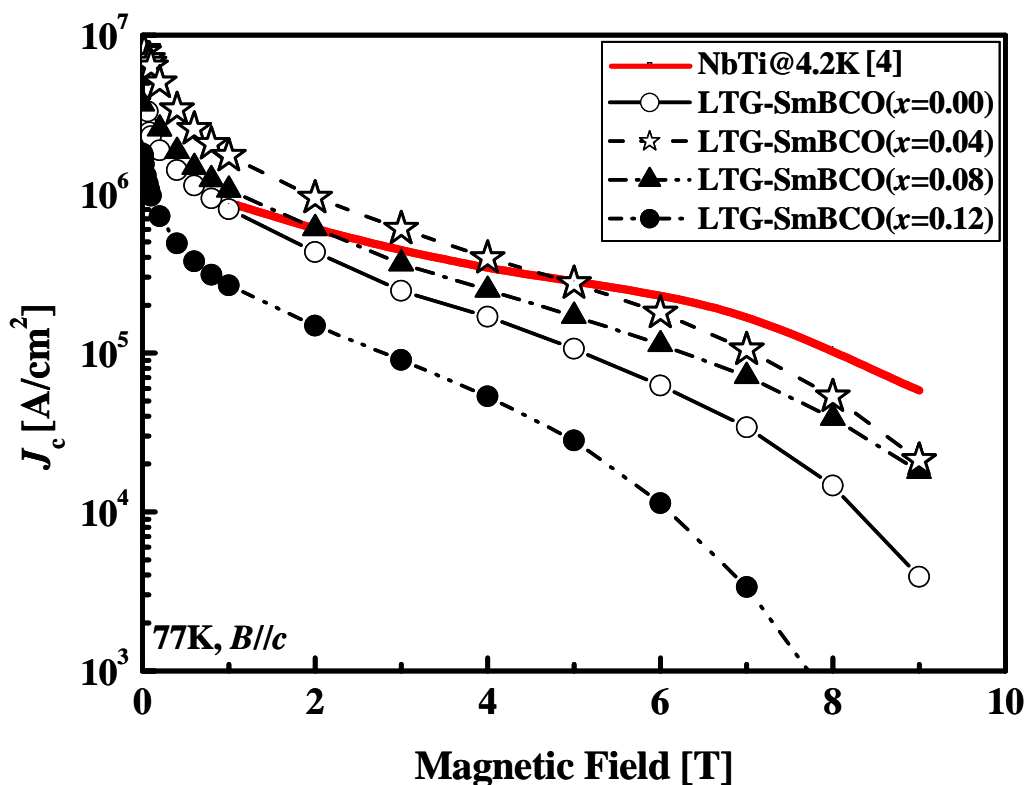


図4.12 x の異なるLTG-SmBCO薄膜における J_c の磁場依存性[1,2]。

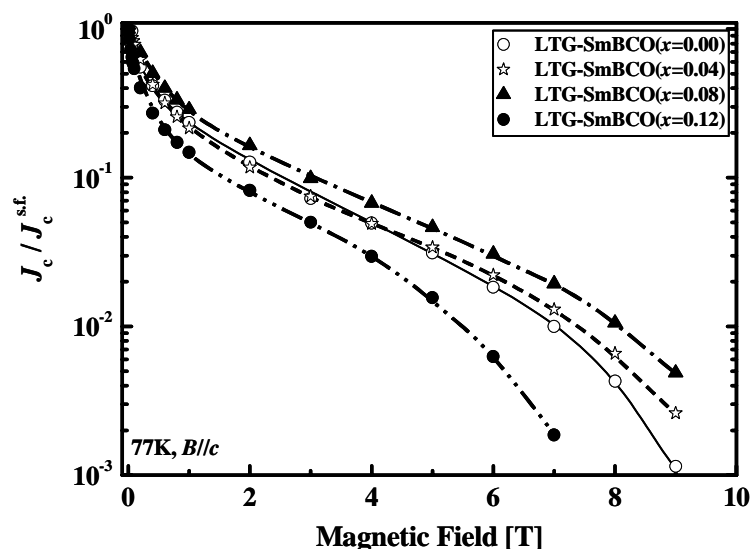


図4.13 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の規格化 J_c の磁場依存性。

図4.13より、 $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜の規格化 J_c は最も高いことが分かる。また、 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、 $B=4$ Tの磁場までは $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜の規格化 J_c と同程度であるが、高磁場になると $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜の方が高いことが分かる。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、他のLTG-SmBCO薄膜に比べすべての磁場において規格化 J_c の低下も大きいことが分かる。これらの違いは薄膜内部に存在する磁束ピンニング点の違いが影響していると考えられる。

4.4.3 不可逆磁場曲線

(1.41)式より不可逆磁場 B_{irr} は J_c に影響を与えることが分かる。そこで x の異なるLTG-SmBCO薄膜の磁場中 J_c の違いに影響していると考えられる B_{irr} を評価した。

表4.2に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の77Kにおける T_c 、 B_{irr} 及びピンニングパラメータ n_i の詳細な値を示す。比較のためにPLD-SmBCO薄膜及びYBCOバルクの値[5]も載せた。 n_i が小さいほどピンニング力が強いことを意味し、(3.19)式からも分かるように n_i が小さいほど B_{irr} が高くなる。

表 4.2 PLD 及び LTG-SmBCO 薄膜の T_c 、 B_{irr} 及び n_i

種類	T_c [K]	$B_{irr}@77$ K [T]	n_i
LTG-SmBCO ($x=0.00$)	91.8	8.9	1.29
LTG-SmBCO ($x=0.04$)	92.5	10.6	1.24
LTG-SmBCO ($x=0.08$)	92.1	10.3	1.16
LTG-SmBCO ($x=0.12$)	89.1	8.7	1.52
PLD-SmBCO	91.8	8.9	1.5
YBCO bulk [5]	90.8	6.9	1.5

最も高い磁場中 J_c を示した $x=0.04$ の LTG-SmBCO 薄膜は最も高い $B_{irr}=10.6$ T を示した。一方、最も低い J_c - B 特性を示した $x=0.12$ の LTG-SmBCO 薄膜は他の LTG-SmBCO 薄膜に比べて低い B_{irr} を示し、さらに PLD-SmBCO 薄膜よりも低いことが確認された。図 4.14 に x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の 77 K における B_{irr} と T_c の関係を示す。図より、 T_c が高いほど B_{irr} が高いことが分かり、(3.19) 式と一致する。さらに図 4.15 に示す x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の 77 K における B_{irr} と n_i の関係から分かるように、 n_i が小さいほど B_{irr} が高いことが分かる。 n_i はピンニング力が強いほど小さくなることより、 $x=0.04$ 、 0.08 の LTG-SmBCO 薄膜は他の薄膜に比べてピンニング力が強いと考えられる。

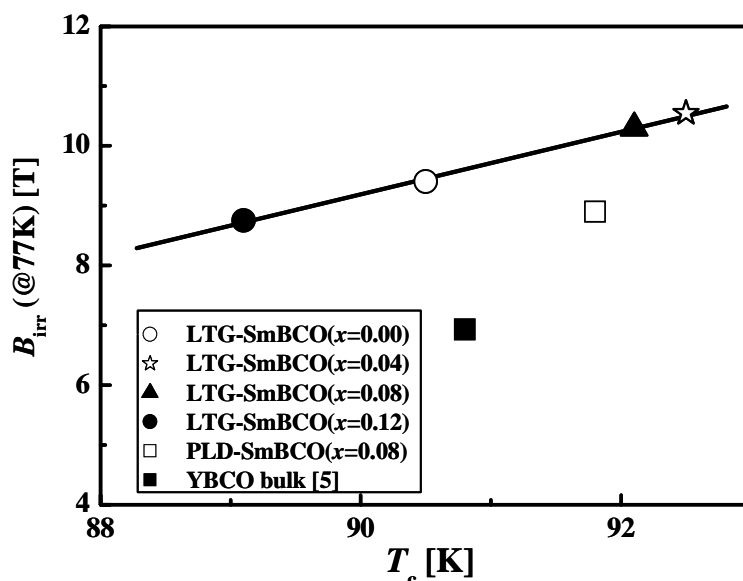


図 4.14 x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の 77 K における B_{irr} と T_c の関係。

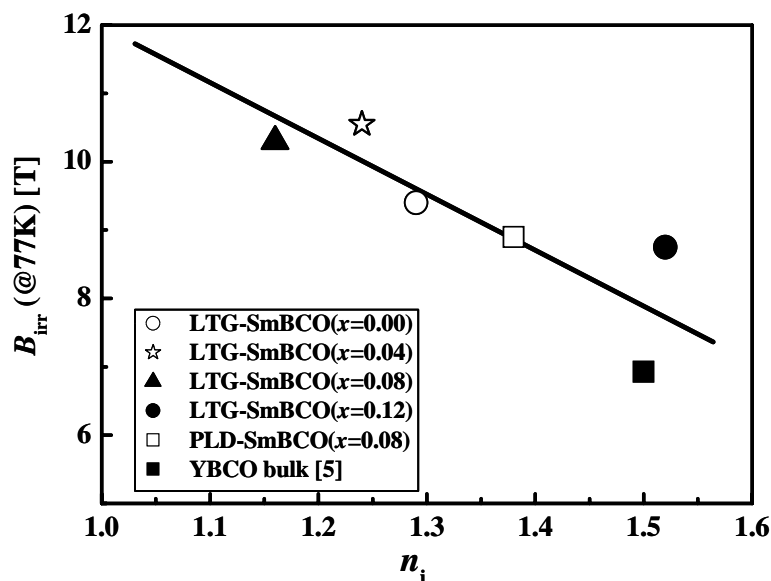


図 4.15 x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の 77 K における B_{irr} と n_i 値の関係。

以上のことより、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜における磁場中 J_c の違いに B_{irr} が影響していることが分かった。さらにその B_{irr} には T_c とピンニング力を示す n_i が影響していることが確認された。これらより磁場中 J_c 及び B_{irr} を向上させるためには、主相のSm/Ba組成比の最適化による $J_c^{s.f.}$ や T_c の向上だけでなく、ピンニング力を向上させるための磁束ピンニング点の導入が必要であることが分かる。

4.5 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

x の異なるLTG-SmBCO薄膜の磁場中 J_c 及び B_{irr} には、 T_c や $J_c^{s.f.}$ の違いだけでなく磁束ピンニング点の違いが影響していることが確認された。本節では、3.7節で議論したように、低、中、高磁場と分け、それぞれの磁場で有効な磁束ピンニング点と超伝導特性の関係について議論する。

4.5.1 低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

3.7.1項同様に低磁場は $B < B^*$ までとし、 B^* の閾値は $J_c/J_c^{s.f.} = 0.9$ となる磁場とした。図4.16に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の $\log(J_c/J_c^{s.f.}) - \log B$ 特性を示す[2]。図4.16より $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は最も高い B^* を示し、一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は他の薄膜に比べ低い値を示すことが分かる。表4.3に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の B^* の値を示した[2]。

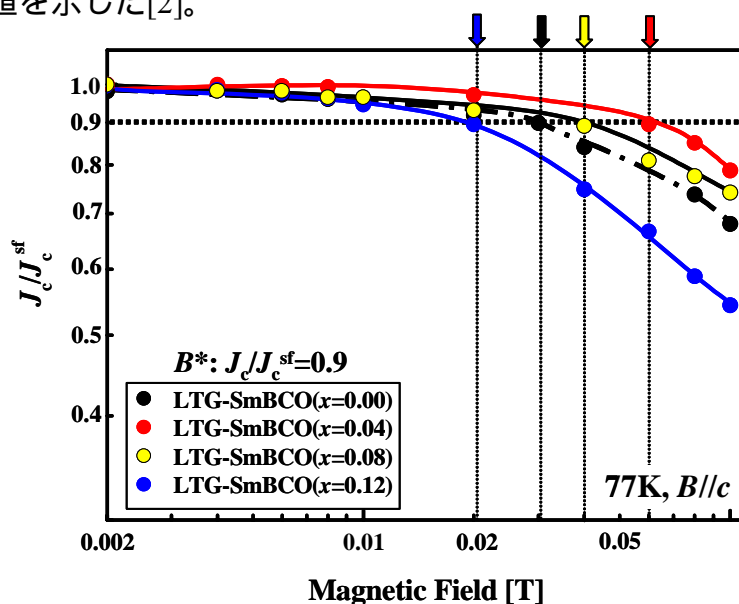


図4.16 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の低磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.}) - \log B$ 特性[2]。

表 4.3 x の異なる LTG-SmBCO 薄膜の B^* [2]。

材料	測定温度 [K]	B^* [T]
LTG-SmBCO ($x=0.00$)	77	0.03
LTG-SmBCO ($x=0.04$)	77	0.06
LTG-SmBCO ($x=0.08$)	77	0.04
LTG-SmBCO ($x=0.12$)	77	0.02

表4.3に示した x の異なるLTG-SmBCO薄膜の B^* の違いは、3.7.1項で述べたように転位密度 n_{disl} の違いに起因すると考えられる。そこで、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜のエッチピット観察を行った。図4.17(a)、(b)、(c)及び(d)に x の異なるLTG-SmBCO薄膜のエッチング後のDFM像を示す[6]。さらに図4.17(a')、(b')、(c')及び(d')に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の位相像を示す。図4.17より高い n_{island} を有する $x=0.00$ (図4.8参照)ほど高い n_{disl} を示すことが分かり、さらに位相像よりすべてのLTG-SmBCO薄膜におけるエッチピットの形状がピラミット状であることから刃状転位であることが分かった。図4.18に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の n_{island} と n_{disl} の関係を示す[2,6]。図よりLTG-SmBCO薄膜は2D成長であるため、 $n_{\text{island}} \cong n_{\text{disl}}$ の関係があることが分かる[7]。

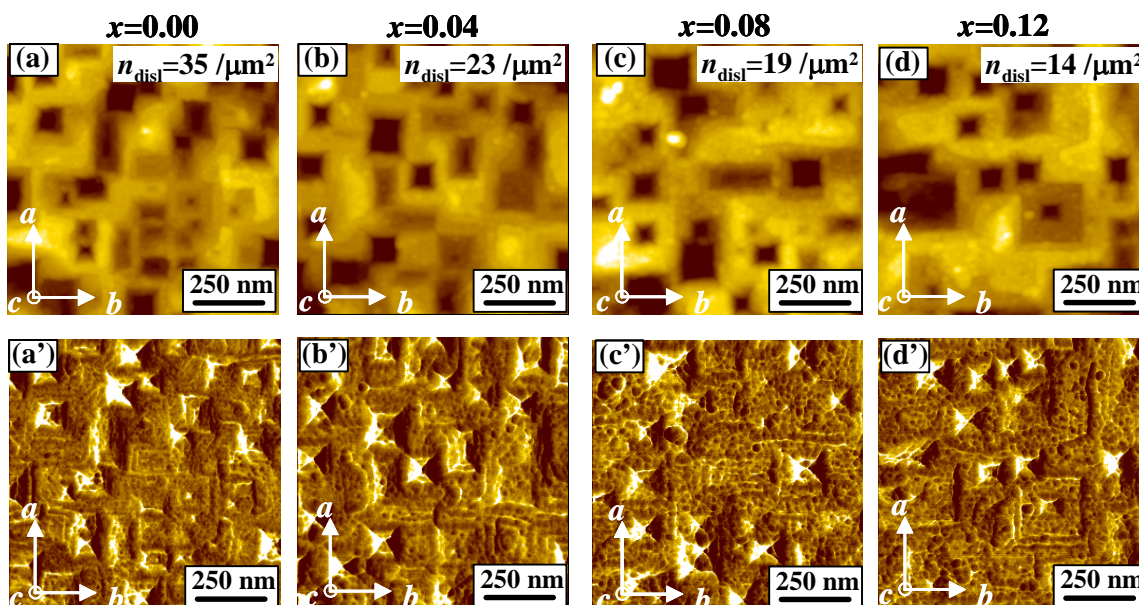


図4.17 (a)、(b)、(c)及び(d)に x の異なるLTG-SmBCO薄膜のエッチング後のDFM像。(a')、(b')、(c')及び(d')に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の位相像[6]。

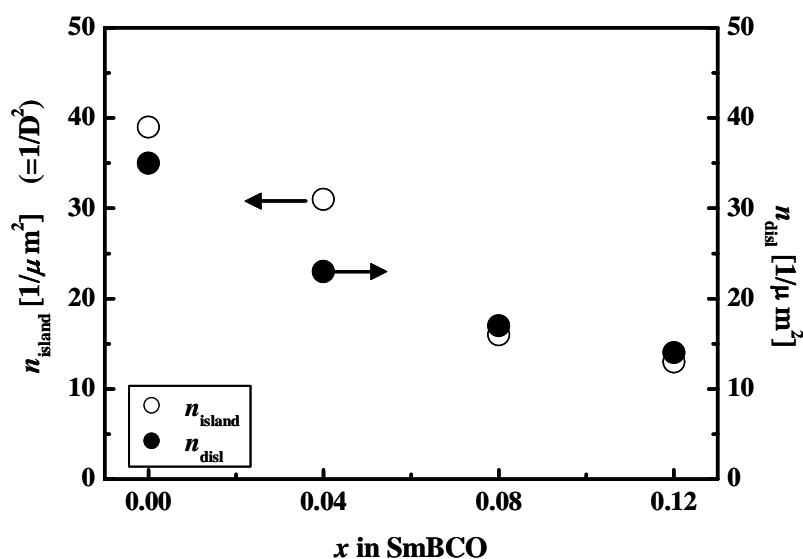


図4.18 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の n_{island} と n_{disl} の関係[2,6]。

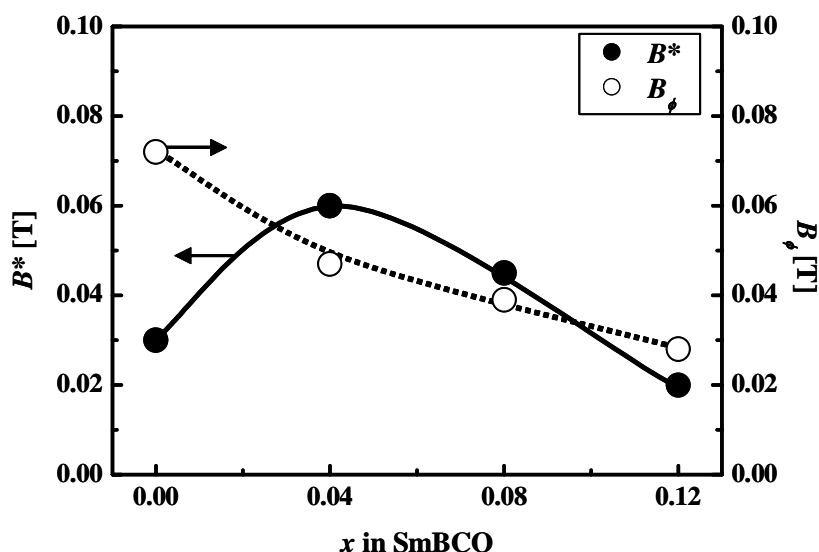


図4.19 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の77Kにおける B^* と B_ϕ [6].

図4.19に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の77Kにおける B^* と(3.22)式より求めた B_ϕ を示す[6]。図より B_ϕ は x の増加とともに単調に減少している。一方、 B^* は $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜を例外として、 B_ϕ が高いほど高いことが分かる。 $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜が例外である理由として、D. R. Nelsonらによる(3.21)式を詳細に記すと

$$B^* = B_\phi \left(\frac{c_0}{\xi_0} \right)^2 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (4.7)$$

となる。ここで c_0 は転位の半径である。(4.7)式より T_c が高いほど B^* が高いことが分かる。図4.10に示すように $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜は、高い B^* を示す $x=0.04$ 及び 0.08 より T_c が低いため、高い転位密度を有するにも関わらず、低い B^* を示したと考えられる。

以上の結果より、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の低磁場における J_c 特性の違いは、磁束ピンニング点として転位密度が影響していることが確認された。さらに B^* には主相のSm/Ba組成比に起因した T_c も影響していることが確認された。

4.5.2 中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

$B^* < B < 1$ Tの中磁場領域では、量子化磁束は磁束バンドルとして振舞うため、20 nm程度の直径を持つBaZrO₃(BZO)-nanorod[8-12]や磁場誘起型磁束ピンニング点であるナノサイズのSm-rich相[1,2,13-18]のようにある程度の体積を持った磁束ピンニング点があることが報告されている。図4.20に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の中磁場領域における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す。図より、 $x=0.04$ と $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜が小さい α を示し、中磁場領域におけるピンニング力が強いことが分かる。さらに $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は他の薄膜より α が大きく、中磁場でもピンニング力が弱いと考えられる。この中磁場における磁束ピンニング点は転位だけでなく、常伝導転移する $x \approx 0.3$ のSm-rich相[1,2]が影

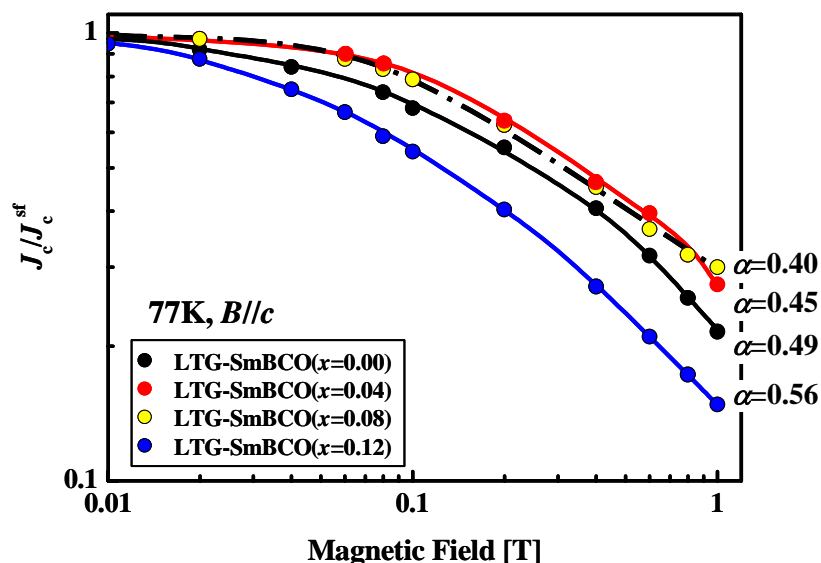


図4.20 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の中磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性[6]。

響すること(3.7.2項参照)を述べた。このことを踏まえ、それぞれのLTG-SmBCO薄膜の磁束ピンニング点と α について考える。

$x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜の転位密度は、 $x=0.00$ や 0.04 の薄膜に比べ低いが、 $x \approx 0.3$ のナノサイズSm-rich相が磁束バンドルをピンニングしたため、中磁場での J_c の低下が小さいと考えられる。

$x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、 $x=0.08$ の薄膜より転位密度は高いが、ターゲット組成比 x が小さいため、 $x \approx 0.3$ のナノサイズSm-rich相の密度が少ない、Sm-rich相の密度は $x=0.08$ の薄膜と同程度であるがこの磁場領域で常伝導転移しない $x < 0.3$ 組成である、あるいは、の両方がおきている場合のいずれかの状況にあることが考えられ、その結果、 $x=0.08$ より J_c の低下が大きいと考えられる。一方、 $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜は、ターゲット組成比 x がゼロであるため、Sm-rich相が生成されている可能性は小さく、転位密度は高いが $x=0.04$ 、 0.08 のLTG-SmBCO薄膜より J_c の低下が大きいと予想される。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、転位やSm-rich相の密度が少なく、Sm-rich相のサイズが大きいため中磁場におけるピンニング力が小さいと考えられる。

4.5.3 高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

図4.21に x の異なるLTG-SmBCO薄膜の高磁場領域における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す。図より、 $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜は、 $B=1$ T以上のすべての磁場において最も高い規格化 J_c を示すことが分かる。 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は $B=5$ Tまでは $x=0.00$ の薄膜と同程度の高い規格化 J_c を示すが、それ以上の高磁場下では、 $x=0.00$ の薄膜より高い規格化 J_c を示す。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、高磁場においても他の薄膜に比べ低い規格化 J_c を示すことが分かる。

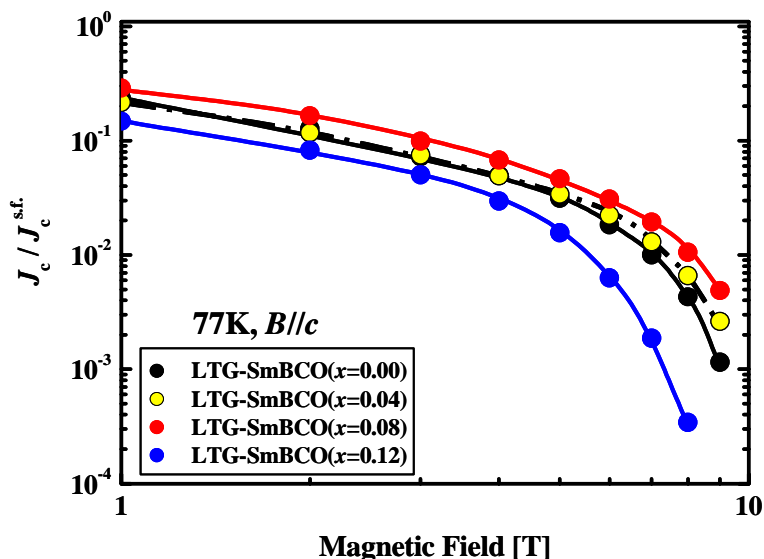


図4.21 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の高磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性[6]。

これら高磁場下における規格化 J_c には、1つの磁束ピンニング点で磁束バンドルを捕捉出来るようなSm-rich相の密度、サイズ、組成が大きく影響すると考えられる。そこで、表4.2、図4.13から最もピンニング力が強いと考えられる $x=0.08$ 及び最も低い磁場中 J_c を示す $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜の組成分析を行った。

図4.22(a)に $x=0.08$ 、 0.12 のLTG-SmBCO薄膜の膜厚方向のTEM-EDX結果を示す[2]。横軸は測定した地点におけるSm/Ba組成比 x を示し、縦軸は膜厚方向の測定箇所を示す。図4.22(b)には、断面TEM像及び測定位置を示す。図4.22(a)における x が大きいほど、Sm-richつまりlow- T_c 相であることを意味する。図中における縦破線はそれぞれの薄膜における平均的な主相の組成を示す。

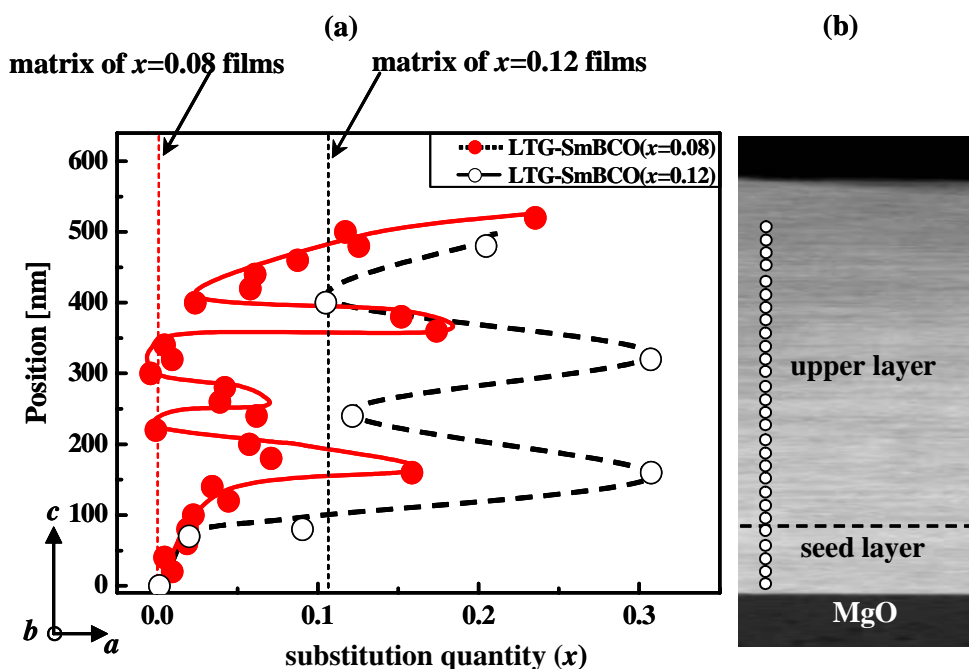


図4.22 (a) $x=0.08$ 、 0.12 のLTG-SmBCO薄膜の膜厚方向のTEM-EDX結果。
(b) 断面TEM像及び測定位置[2]。

図4.22(a)より $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜は組成が化学量論組成に近い高 T_c な主相の中に、組成が化学量論組成と大きく異なる低 T_c 相が、数十 nm 間隔、大きさ数十 nm で存在することが分かる。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は低 T_c な主相の中に、さらに x が大きな低 T_c 相が存在することが分かる。

図4.5、4.22の結果を踏まえ、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜における組成分布モデルを図4.23に示す[2]。図中において色が濃くなるほどSm-richであり、low- T_c 相であることを意味する。 $x=0.04$ 、 0.08 のLTG-SmBCO薄膜は、高 T_c な主相の中に高密度にSm-rich相が分散しているため、これが有効な磁束ピンニング点として働き、自己磁場及び磁場中超伝導特性が高いと考えられる。一方、 $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜は、ターゲット組成比 x がゼロであるため、Sm-rich相は生成されにくく、ピンニング力が弱いと考えられる。また、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、主相が低 T_c であるため、 $J_c^{s.f.}$ が低いと考えられる。さらに、Sm-rich相からなる磁束ピンニング点はサイズが大きすぎるため、超伝導相/弱超伝導相界面が少なく磁場中 J_c が低いと推察される。

以上の結果より、upper layerの x を変えることで、刃状転位密度やLTG-SmBCO薄膜の薄膜内部に生成されるSm-rich相の組成、サイズ、密度にupper layerの x が影響することが確認された。特に、 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、他の x のLTG-SmBCO薄膜に比べ主相の組成比が高 T_c 相であるだけでなく、1次元磁束ピンニング点である刃状転位、3次元磁束ピンニング点であるSm-rich相が高磁場まで有効かつ最適な密度及びサイズで存在するため、77 Kにおいて磁場中 J_c が $B=5$ Tまで、NbTi線材(@4.2 K)同等の世界最高レベルの値を示すことが確認された。

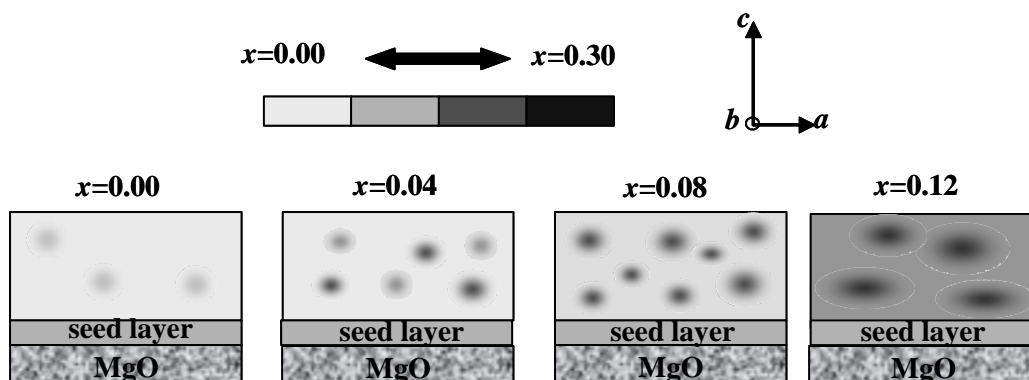


図4.23 x の異なるLTG-SmBCO薄膜における組成分布モデル[2]。

4.6 x の異なるLTG-SmBCO薄膜のSm/Ba固溶体生成に関する考察

図4.22に示すように $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜以外は、主相の中に低 T_c である $x \approx 0.3$ のSm-rich相が存在する。このような $x \approx 0.3$ のSm-rich相は、中高磁場下のように磁束が磁束バンドルとして振舞う領域において常伝導に転移し、磁場誘起型磁束ピンニング点として働くと考えられる。このようなSm-rich相は、3.8節で議論したように濃度-エネルギー曲線的に $x=0$ と $x \approx 0.3$ の2相が薄膜作製時に同時に2相成長する[16]ため生成されると考えられる。そこで、本節では、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜におけるSm-rich相のサイズや密度の違いについて考察する。

$x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜のSm-rich相は、図3.73の自由エネルギー差-Sm/Ba組成比相図を考えると、Sm/Ba組成のばらつきが $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜より少ないため、自由エネルギーが低く準安定な $x=0.3$ (図3.73のC領域)が生成される比率が低い。そのため、図4.23に示すようにSm-rich相の密度が $x=0.08$ の薄膜に比べは少ないと考えられる。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、Sm-richなターゲットを用いているため、Sm/Ba組成にばらつきが大きいいため図3.73のC領域に落ち込む確率が高くなり、他のLTG-SmBCO薄膜に比べSm-rich相が成長する確率は高くなると考えられる。その結果、図4.24(a)に示すように高密度なSm-rich相が生成され、その後、740°Cの基板温度にさらされているため、固相内拡散し、図4.24(b)に示すようにSm-rich相同士が結合する。その結果、図4.24(c)に示すようにSm-rich相周りの拡散場が重なり、主相も低 T_c であるSm-rich相となると考えられる。

以上のことより、現段階において最も有力なSm-rich生成メカニズムである濃度-エネルギー曲線的に成膜時に同時に2相成長するモデルを用いて、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜内部におけるSm-rich相生成機構を考察した結果、このモデルの妥当性が確認された。

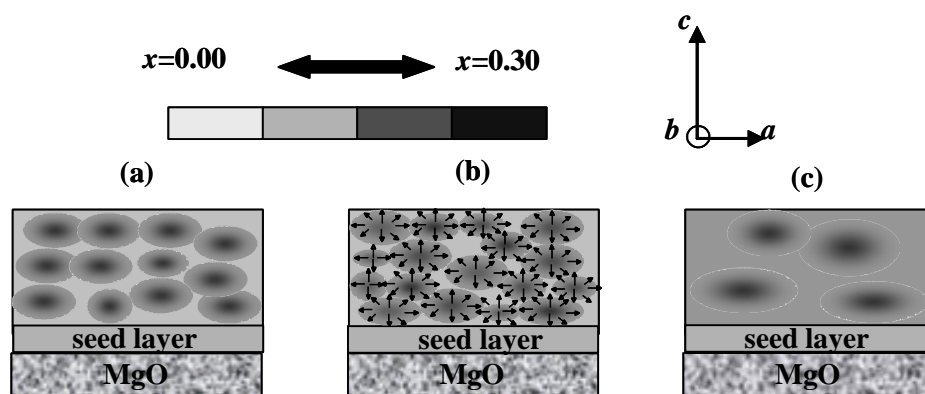


図4.24 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜における組成分布モデル。

(a)化学量論組成に近い主相の中にSm-rich相が高密度に同時に成長する。(b)成長した下の層は、高い基板温度にさらされるため、組成が均一になるように固相内拡散する。(c) Sm-rich相周りの拡散場が重なり合い、主相もSm-rich相になる。

4.7 結言

本章では、upper layerに存在するナノサイズのSm-rich相を制御し、更なる高磁場中 J_c の向上を目的として、Sm/Ba組成比の異なるLTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}薄膜の作製を行い、その超伝導特性及び磁束ピンニング点の評価及び考察を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) LTG法を用い、作製条件の最適化を行うことで、すべてのLTG-SmBCO薄膜は良好な2軸配向薄膜であることが確認された。この理由として、 c 軸配向 seed layer上核生成(NCS)モデルより、LTG-SmBCO薄膜はSmBCOの c 軸長と同じステップ高さを持った2D結晶核が存在するため、臨界核生成エネルギーが従来のPLD-SmBCO薄膜に比べ低いためと考えられる。
- 2) LTG-SmBCO薄膜の軸長は、バルクやPLD-SmBCO薄膜と同様に x の増加に伴い、 a 軸長は長くなり、 b 及び c 軸長は短くなることが確認された。さらに、LTG-SmBCO薄膜の斜方晶性は、同じ組成のPLD-SmBCO薄膜に比べ大きいことが確認された。この理由として、LTG-SmBCO薄膜は、自由エネルギーが低く、準安定な $x=0$ の相と $x\approx 0.3$ の相が成膜時に同時に2相成長し、その結果、主相の組成がPLD-SmBCO薄膜に比べ化学量論組成に近づいたためと考えられる。
- 3) x の大きなLTG-SmBCO薄膜ほど低い基板温度まで c 軸配向することが確認された。これは包晶温度の違いに起因すると考えられる。 x が大きいSmBCOほど包晶温度 T_p が低くなることから、化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ が小さくなり、 a 軸配向相が混在しにくいと考えられる。
- 4) x の異なるLTG-SmBCO薄膜の表面観察を行った結果、すべてのLTG-SmBCO薄膜は2D成長することが確認された。さらに、 x が増加するに従い結晶粒径は大きくなり、結晶粒密度が低くなる傾向が確認された。これは、 x が大きくなるほど包晶温度 T_p が低くなり、その結果、臨界核半径が小さくなるためと考えられる。
- 5) x の異なるLTG-SmBCO薄膜の自己磁場 T_c 、 J_c を評価した結果、 $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜で最も高い $T_c=92.5$ K、 $J_c^{s.f.}=8$ MA/cm²を示した。さらに $x=0.08$ 、 0.00 のLTG-SmBCO薄膜も高い値を示した。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜はこれらより低い T_c 、 $J_c^{s.f.}$ を示した。TEM-EDXの結果より、 $x=0$ 、 0.04 、 0.08 のLTG-SmBCO薄膜の主相の組成が化学量論組成に近いことが確認された。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜の主相の組成は、これらより超伝導特性の低いSm-rich組成であることが確認された。よって、 T_c 、 $J_c^{s.f.}$ の違いは薄膜の主相の組成によると考えられる。

- 6) x の異なるLTG-SmBCO薄膜の磁場中 J_c を評価した結果、77 Kにおいて $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、 $B=5$ Tまで実用化線材NbTi(@4.2 K)以上の J_c を示した。この $B=5$ Tにおける $J_c=0.28$ MA/cm²は、77 KでのREBCO薄膜で世界最高レベルの値である。 $x=0.08$ 、 0.00 のLTG-SmBCO薄膜も比較的高い値を示した。しかし、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜はこれらより低い J_c を示した。これは自己磁場超伝導特性、 B_{irr} 及び磁束ピンニング点の違いが寄与していると考えられる。
- 7) x の異なるLTG-SmBCO薄膜の $B_{irr}(B//c)$ を調べた結果、 $x=0.04$ 、 0.08 のLTG-SmBCO薄膜はそれぞれ $B_{irr}=10.6$ 、 10.3 Tと非常に高い値を示すことが確認された。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は、他の薄膜に比べて低い B_{irr} を示した。これらには、主相の組成に起因した T_c 、ピンニング力が影響していることが確認された。
- 8) 1次元磁束ピンニング点として考えられる転位をエッチピット法により評価した結果、結晶粒密度が高い $x=0.00$ のLTG-SmBCO薄膜ほど、高い刃状転位密度を有することが確認された。これは、結晶粒同士の結合が頻繁に起り、結晶粒間における歪を緩和するために刃状転位が生成されるためと考えられる。これらの結果より、upper layerの x を制御することで結晶粒密度及び転位密度を制御することが可能であることが確認された。高い転位密度を有する $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜は、低磁場におけるピンニング力が強いことが確認され、単一磁束領域では、転位が有効なピンニング点であると考えられる。
- 9) 最もピンニング力が強いと考えられる $x=0.08$ 及び最も低い磁場中 J_c を示す $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜の組成分析を行った結果、 $x=0.08$ のLTG-SmBCO薄膜は、化学量論組成に近い高 T_c な主相の中に、組成が化学量論組成と大きく異なる $x \sim 0.3$ の低 T_c 相が数十 nm間隔、大きさ数十 nmで存在することが確認された。一方、 $x=0.12$ のLTG-SmBCO薄膜は低 T_c な主相の中に、さらに x が大きい低 T_c 相が存在することが確認された。このようなSm-rich相は中高磁場下のように磁束が磁束バンドルとして振舞う領域において、常伝導に転移し、磁場誘起型磁束ピンニング点として働くと考えられる。1つの磁束ピンニング点で磁束バンドルを捕捉できるSm-rich相がナノサイズ、ナノ間隔に存在する $x=0.04$ 、 0.08 のLTG-SmBCO薄膜は、中磁場、高磁場におけるピンニング力が強いことが確認された。
- 10) 組成分析結果をもとに x の異なるLTG-SmBCO薄膜におけるSm-rich相の生成メカニズムを考察した。その結果、現段階において最も有力なSm-rich相生成メカニズムである濃度-エネルギー曲線的に成膜時に2相成長するモデルを用いて、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜内部におけるSm-rich相生成機構を理解できることが分かった。upper layerの x は、LTG-SmBCO薄膜の主相の組成に影響し、それぞれの薄膜における T_c 、 $J_c^{s.f.}$ が異なることが確認された。

また、薄膜内部に生成される Sm-rich 相の組成、サイズ、密度に upper layer の x が影響することが確認された。

参考文献

- [1] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3078.
- [2] 三浦正志、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志: 低温工学 **40** (2005) 558.
- [3] M.J. Kramer, H. Wu, K. W. Dennis, B. I. Polzin, D. K. Falzgraf, and W. Mccallum: Adv. in superconductivity **13** (1995) 385.
- [4] C. Meingast, and D. Larbalestier: J. Appl. Phys. **66** (1989) 971.
- [5] T. Matsushita, E.S. Otabe, B. Ni, K. Yamafuji, K. Kimura, M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Miyamoto, and M. Hashimoto: Adv. in superconductivity **11** (1992) 389.
- [6] M. Miura, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, P21
- [7] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.
- [8] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: Nat. Mater. **3** (2004) 439.
- [9] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, and T. Hirayama, Y. Shiohara: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 132502.
- [10] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A.A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, and D. F. Lee: Science **311** (2006) 1911.
- [11] M. Mukaida, M. Itoh, R. Kita, S. Horii, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, A. Saito, K. Koike, F. Hirose, and S. Ohshima: Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004) L1623.
- [12] S. H. Wee, A. Goyal, P. M. Martin, J. Li, M. Paranthaman, and L. Heatherly: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) L42.

- [13] Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond.: **15** (2005) 2727.
- [14] Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L546.
- [15] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L11.
- [16] M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Physica C **445-448** (2006) 643.
- [17] M. Miura, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 2MB07
- [18] 三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、武藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄: 低温工学 **41** (2006) 428.

第五章

ナノサイズ low- T_c 相導入 LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7- δ} 薄膜 の作製及び超伝導特性

5.1 緒言

第四章では、LTG 法を用いて MgO 基板に x の異なる LTG-SmBCO 薄膜を作製し、その配向性、面内配向性、自己磁場及び磁場中超伝導特性について検討を行った。その結果、 $x=0.04$ の LTG-SmBCO 薄膜は良好な結晶性を示し、自己磁場下で $T_c=92.5$ K、 $J_c=8$ MA/cm² を示した。また、 $B=5$ T まで実用化線材 NbTi(4.2 K)以上の J_c を示し、77 K、 $B=5$ T で $J_c=0.28$ MA/cm² を示した。このように磁場下において高い特性を示す理由として、主相の組成が高 T_c 相であり、Sm-rich 相が磁束ピンニング点として働いたためと考えられる。しかし、 $B=5$ T 以上の磁場下では、 $x=0.04$ の LTG-SmBCO 薄膜は NbTi 線材に比べ低い J_c を示す。

そこで本章では、SMES や ITER などへの応用を目指して更なる高磁場での J_c 向上を目的に、高い特性を示す LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜にナノサイズの Sm-rich(low- T_c)相を人工的に導入し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性の評価を行う。なお、Sm-rich 相を low- T_c 相と統一して記す。

5.2 ナノサイズ low- T_c 相の作製

これまでのREBCO薄膜における人工的な磁束ピンニング点として、表1.5に示したように、BaZrO₃-nanorodを導入した薄膜、BaSnO₃-nanorodを導入した薄膜など様々な試みが行われている。しかし、これらの磁束ピンニング点は超伝導層と格子定数が異なるため、導入することで結晶性、自己磁場における超伝導特性を低下させる。また、これらの薄膜は実用化レベルの高磁場における J_c の向上には至っておらず、磁場の印加角度に対しても等方的な J_c を示さないことが報告されている。そこで、本研究では第3章、第4章の実験結果から、磁場中において有効な磁束ピンニング点として働き、高磁場の J_c 向上に寄与している low- T_c 相に着目し、人工的に導入することを試みた。

5.2.1 ナノサイズ low- T_c 相の選択

LTG-SmBCO薄膜内部に導入する磁束ピンニング点として、

- (1) 超伝導層との格子整合性が良好な材料。
 - (2) 高磁場下において磁束ピンニング点として有効性が確認されている材料。
- を考慮し、 $x=0.20$ の Sm_{1.2}Ba_{1.8}Cu₃O_{7- δ} を選択した。この材料は(1)の格子整合性の

点で考えると、図4.4から分かるように超伝導層である $x=0.04$ のSmBCOに対して、格子定数が多少異なるだけで、結晶構造が同じであるためLTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜に導入しても結晶性が低下しにくいと考えられる。(2)の磁束ピンニング点という点では、図3.63から分かるように $x=0.2$ のlow- T_c 相は $B=1$ T以上で常伝導に転移するため、 $B=1$ T以上の磁場下では、このlow- T_c 相が磁束ピンニング点となり磁場中超伝導特性が向上することが確認されている。

図5.1にナノサイズのlow- T_c 相を導入したLTG-SmBCO薄膜の概略図を示す。低い基板温度 T_s で二軸配向し、ナノサイズ、ナノ間隔のlow- T_c 相が存在する $x=0.04$ のLTG-SmBCO薄膜に人工的にナノサイズlow- T_c 相を導入する。以後、ナノサイズ low- T_c 相 ($x=0.20$) を人工的に導入した LTG-SmBCO 薄膜をLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜と省略する。

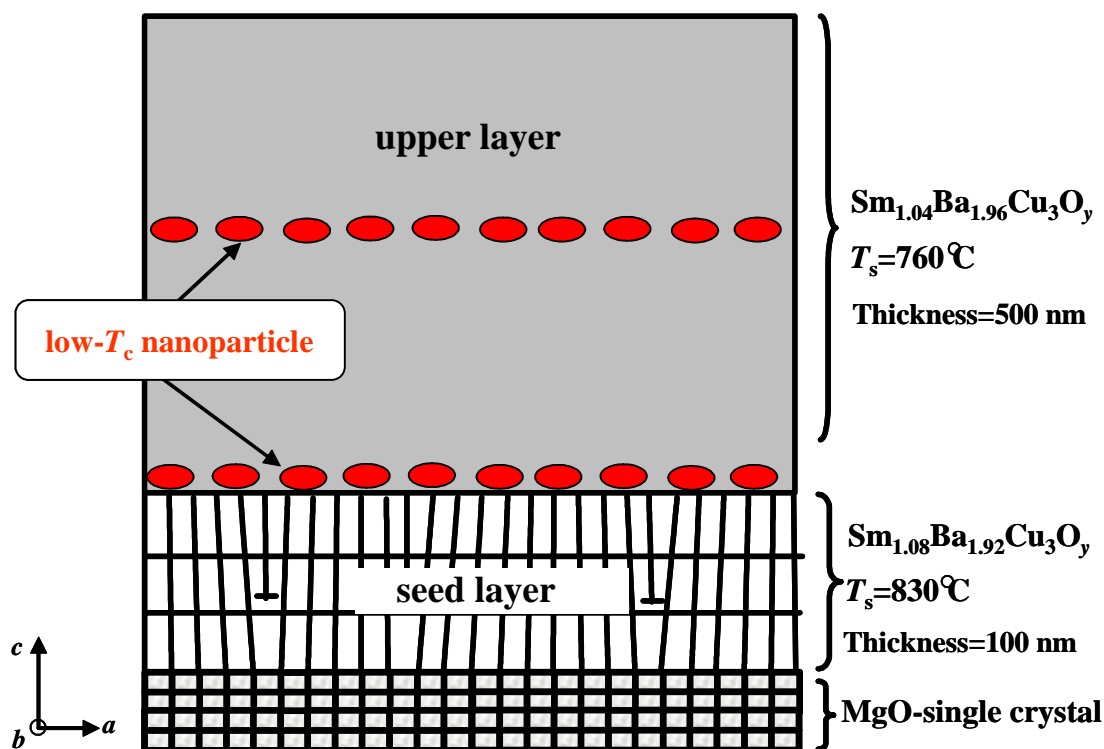


図5.1 LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の概念図。

5.2.2 ナノサイズ low- T_c 相の作製条件

図5.1に示すようにナノサイズ low- T_c 相は、upper layer作製時と同じ酸素分圧、同じ T_s で作製することが望まれる。もし、low- T_c 相を導入するとき、少しでも作製条件を変化させると、upper layerの結晶性及び超伝導特性が低下する。そこで、表5.1に示すようにupper layerと同条件で、レーザー周波数、パルス数のみを変えて、low- T_c 相のサイズ、密度を制御した。

low- T_c 相のサイズ、密度が最適な条件をseed layer上で探索することが望ましいが、seed layer表面に若干の析出物が存在するため、導入したlow- T_c 相がseed layerに存在する析出物かを判断するのは困難である。そこで表面が平坦かつseed layerと結晶構造が同じであり、格子定数が近いSrTiO₃(STO)基板上に試作した。一般的に供給される原料種が多い場合には、キンクやステップまで拡散している途中で、拡散している原料種同士が不安定な場所で結合し、核が形成され成長する。本研究では、15秒の保持時間を置くことで、プルームから供給された原料種が十分に拡散し、安定なステップまで拡散し、2D核が形成され、不安定な場所での核生成を防ぐことが出来ると考えた。そこで連続成膜した場合と15秒の保持時間を置いて作製した場合におけるlow- T_c 相のサイズ、密度を調べた。15、30パルスのlow- T_c 相は、図5.2に示すようにそれぞれ5パルス打ち、その後、15秒間保持し、さらに5パルス打つことを繰り返して作製した。一方、50パルスのlow- T_c 相は、1 Hzで連続成膜した。図5.3に総パルス数を15、30、50パルスでSTO基板上に作製したナノサイズ low- T_c 相のAFM像を示す。このとき、60 min、10 Hzで作製したSmBCO薄膜の膜厚から計算すると1パルスあたり0.016 ML(mono-layer)である。

表5.1 ナノサイズ low- T_c 相の作製条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda = 193$ nm)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm ²
レーザー周波数	1 Hz
基板	seed layer / MgO (100)
基板温度 (T_s)	760°C
ターゲットSm/Ba組成比	Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y ($x=0.2$)
パルス数	15~50 パルス
酸素圧力	0.4 Torr

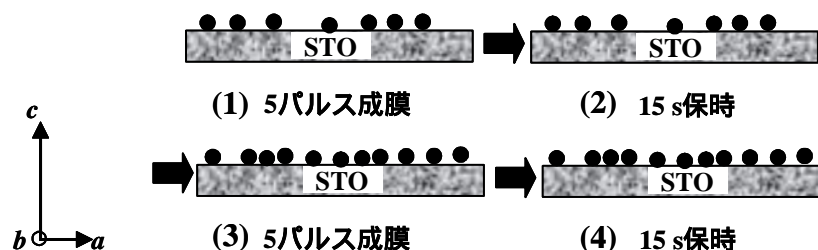


図5.2 ナノサイズ low- T_c 相作製の模式図。

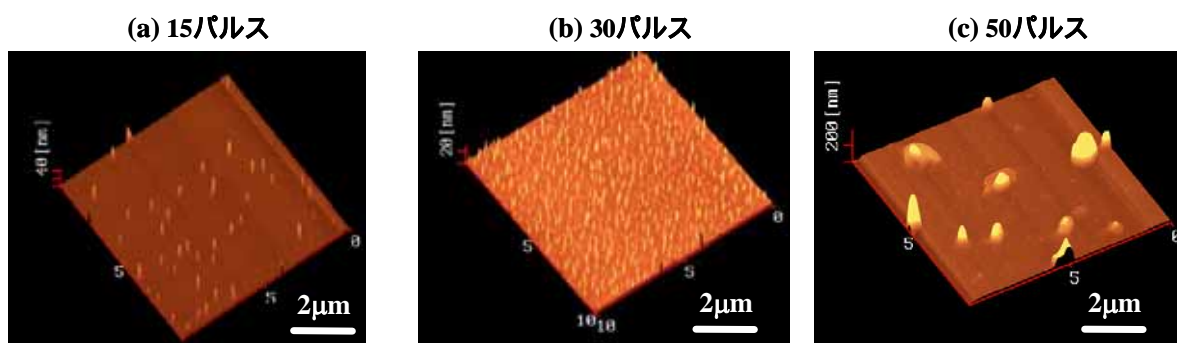


図5.3 STO基板上的のナノサイズ $low-T_c$ 相のAFM像。

図5.3よりパルス数の違い、保持時間の有無により形成された $low-T_c$ 相の密度やサイズが異なることが分かる。パルス数は、基板に供給される原料種の量に影響するため、 $low-T_c$ 相の密度やサイズに影響すると考えられる。一方、保持時間は供給される原料種の拡散の程度に影響するため、 $low-T_c$ 相の間隔やサイズに影響すると考えられる。図5.3(a)より、15秒の保持時間置いて作製した15パルスの $low-T_c$ 相は、粒状に形成されているが、密度が少ないことが分かる。一方、連続成膜した50パルスの $low-T_c$ 相では、図5.3(c)より粒状ではなく大きな島状になっていることが分かる。15 sの保持時間を置いて作製した30パルスの $low-T_c$ 相は、図5.3(b)から分かるように粒状に等間隔、高密度に $low-T_c$ 相が形成されていることがわかる。図5.4に30パルスで作製した $low-T_c$ 相のAFM像及び断面プロファイルを示す[1,2]。図5.4(a)より $low-T_c$ 相が高密度に形成されていることがわかる。密度を計算した結果、 1 cm^2 あたり 1.74×10^9 個の $low-T_c$ 相が存在することが確認された。また、図5.4(b)より ab 面方向に100 nm、 c 軸方向に16 nmの大きさを持った $low-T_c$ 相が約275 nm間隔で存在することが確認された。

このようなナノサイズ、ナノ間隔の $low-T_c$ 相は高磁場で3次元磁束ピンニング点として働く可能性がある。以上の結果より、 $low-T_c$ 相は1 Hz, 30パルスの条件で作製を行った。

図5.5に1.4 vol.%のナノサイズ $low-T_c$ 相を導入したLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の作製手順の概略図を示す[1,3]。その作製手順は、以下の通りである。

表4.1に示した条件を用いてseed layerを100 nm作製する。

表5.1の条件下でナノサイズ $low-T_c$ 相を微細に作製する。

表4.1の作製条件下でupper layerを250 nm作製する。

と同様に $low-T_c$ 相を微細に作製する。

更にupper layerを250 nm作製する。

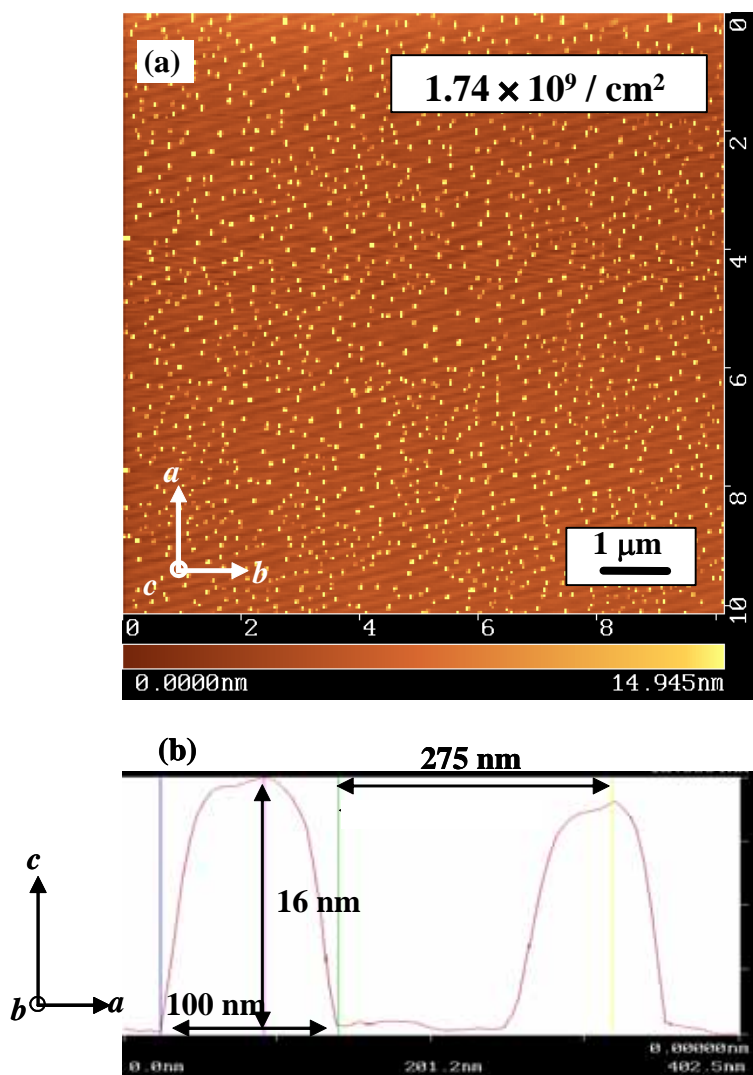


図5.4 30パルスで作製したlow- T_c 相のAFM像及び断面プロファイル。
(a) 100mm²のAFM像、(b) 断面プロファイル[1,2]。

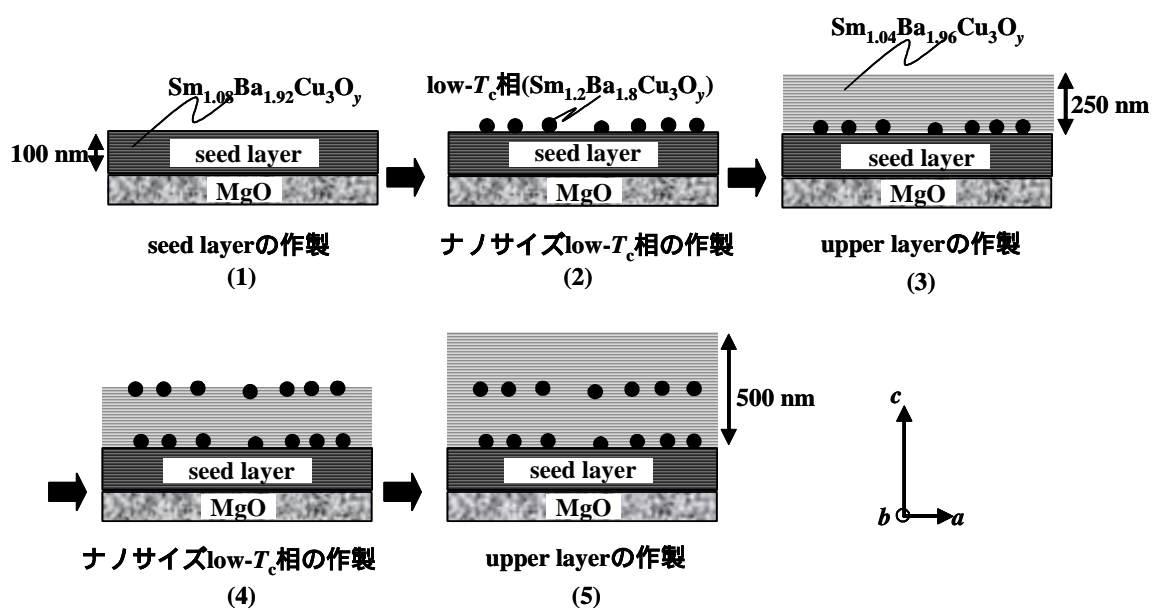


図5.5 LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜作製の模式図[1]。

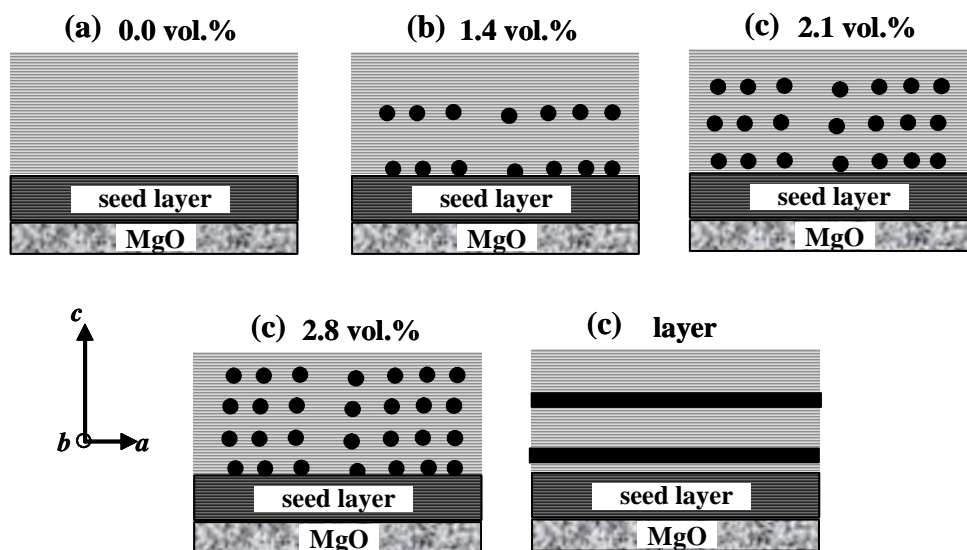


図5.6 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜作製の概念図。

本研究では、ナノサイズ $low-T_c$ 相の体積率が、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の結晶性及び超伝導特性に及ぼす影響を調べるために図5.6に示すように0、1.4、2.1及び2.8 vol.%の $low-T_c$ 相を含んだLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜を作製した。また、粒状ではなく20 nmの厚さの層状に $x=0.2$ の $low-T_c$ 相を導入した薄膜も作製した。ナノサイズ $low-T_c$ 相の超伝導層に対する体積率は、最終的な超伝導層の膜厚を600 nmにしているため、1回あたり導入する $low-T_c$ 相は4.2 nmに相当し、超伝導層に対して0.7 vol.%である。つまり、導入する回数を N とすると $N \times 0.7$ vol.%が超伝導層に対するナノサイズ $low-T_c$ 相の体積率となる。

5.3 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} +nanoparticle薄膜の結晶性

5.3.1 結晶性

LTG-SmBCO薄膜は、第4章で述べたようにupper layerの x に依存せず、通常のPLD-SmBCO薄膜に比べ、良好な2軸配向薄膜であることが確認された。この理由として、seed layerにはSmBCOの c 軸長と同じステップ高さを有する2次元(2D)結晶粒が存在するため、その上に成長するupper layerは第3章で提案した c 軸配向seed layer上核生成(NCS)モデルで説明されるように臨界核生成エネルギーが小さいためと考えられる。

図5.7に $low-T_c$ 相のvol.%が異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の c 軸配向性 $\delta\omega$ 、面内配向性 $\delta\phi$ を示す。図5.7から分かるように $\delta\omega$ 、 $\delta\phi$ はナノサイズ $low-T_c$ 相のvol.%が増加するに従い、若干増加し、結晶性がわずかながら低下していることが分かる[3,4]。

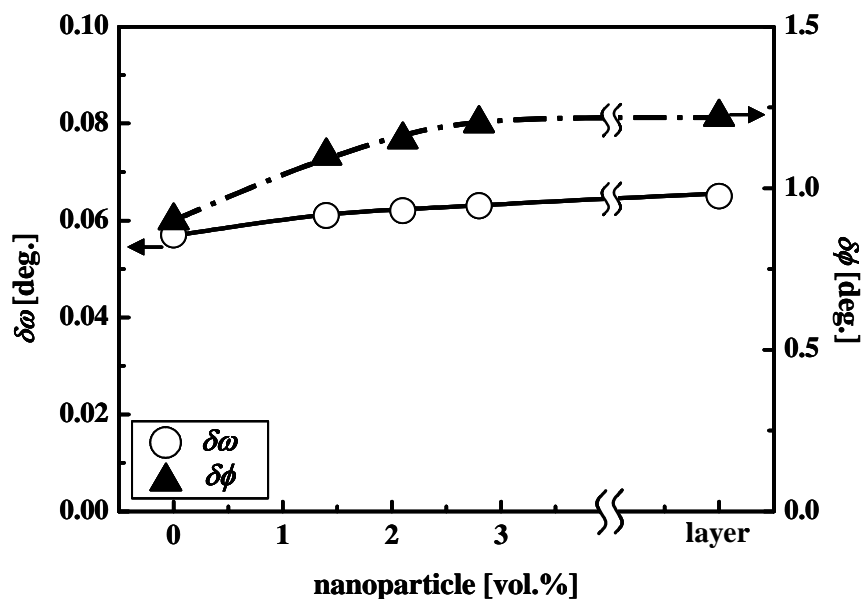


図5.7 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoarticle薄膜のc軸配向性及び面内配向性[3,4].

5.3.2 結晶構造

SmBCO薄膜は、図4.5に示すように x が増加するに従い、斜方晶性が小さくなることを確認されている。さらに、同じ x で薄膜作製した場合において、LTG-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ斜方晶性が大きいことが確認されている。本項では、 $x=0.2$ のナノサイズlow- T_c 相が主相の結晶構造にどのような影響を与えるかを調べるためにlow- T_c 相のvol.%が異なるLTG-SmBCO+nanoarticle薄膜の斜方晶性をin-plane光学系を用い評価した。斜方晶性は(4.1)式で表されるように、XRD測定より算出した a 、 b 軸長を用いて計算した。

図5.8にvol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoarticle薄膜の斜方晶性を示す。図5.8より、0.0、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoarticle薄膜は、化学量論組成のPLD-SmBCO薄膜より大きい斜方晶性を示すことが分かる。一方、2.1、2.8 vol.%及びlayerのLTG-SmBCO+nanoarticle薄膜は、斜方晶性がvol.%が増加するに従い小さくなることが分かる。それぞれの薄膜が最適な酸素量であるとする、斜方晶性は、薄膜の主相のSm/Ba組成比を反映していると考えられる。つまり、1.4 vol.%程度のナノサイズlow- T_c 相は、主相のSm/Ba組成比には影響しないが、それ以上のナノサイズlow- T_c 相を導入した場合は、主相のSm/Ba組成比 x が大きくなり、斜方晶性が小さくなったと考えられる。

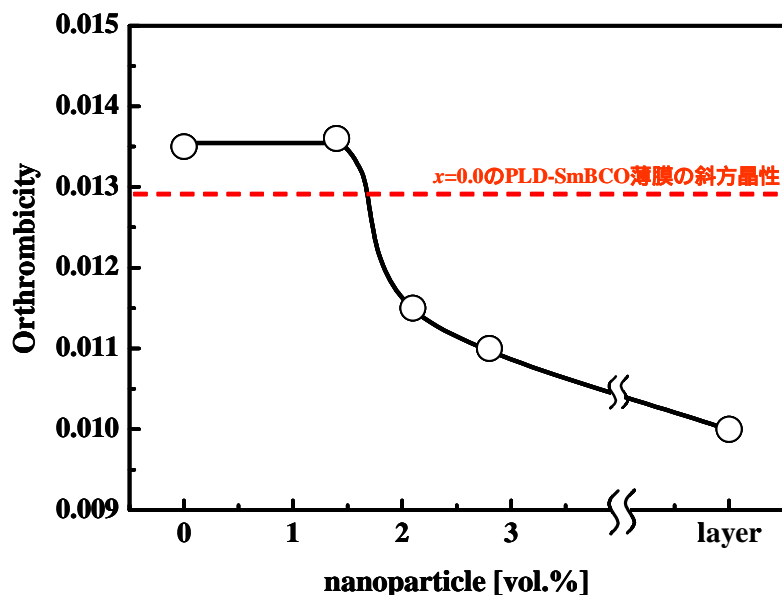


図5.8 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の斜方晶性。

5.3.3 成長様式及び結晶粒密度

4.3節で述べたようにLTG-SmBCO薄膜のupper layerの x が増加するに従い、成長様式は変化しないが、結晶粒密度 n_{island} が低くなることを述べた。この理由として、SmBCOは x が大きいほど包晶温度が低くなり、成長時の化学ポテンシャル差 $\Delta\mu$ が低くなるためである。そこで本項では、low- T_c 相のvol.%が異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の成長様式及び結晶粒密度をDFMにより評価した。

図5.9に0.0、1.4vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のDFM像及び断面プロファイルを示す。図5.9(a)、(b)より、0.0、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、共に結晶粒径の揃った表面が平坦な2D成長であることが分かる。図5.9(a')、(b')より、共にSmBCOの c 軸長と同じ1 nmのステップ高さを持ち、テラス幅が \cong 30 nmであることが分かる。また、他の2.1、2.8 vol.%及びlayerのLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜も同様に1 nmのステップ高さを有する2D成長であることを確認している。図5.10にvol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の n_{island} を示す。図よりナノサイズlow- T_c 相のvol.%を増加させても、結晶粒密度は20個/ μm^2 から18個/ μm^2 程度とあまり変化しないことが確認された。

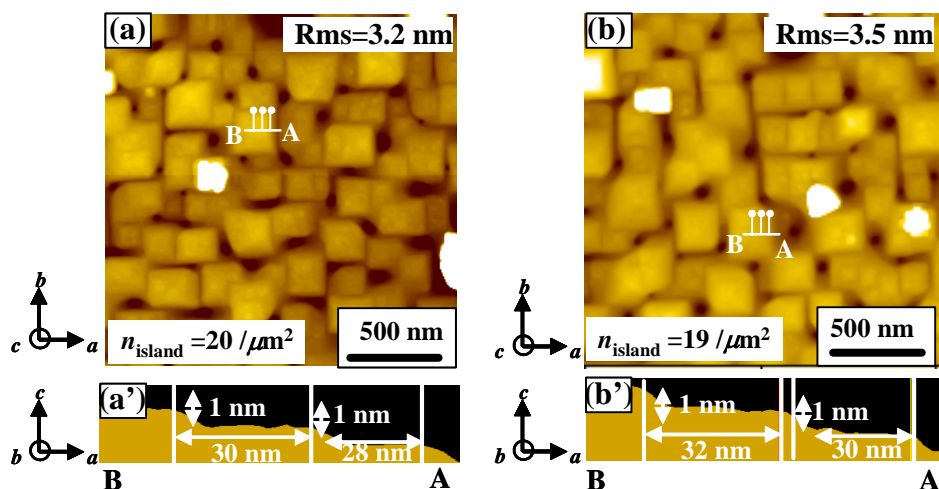


図5.9 (a), (a') 0.0 vol.%、(b),(b') 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のDFM像及び断面プロファイル[1]。

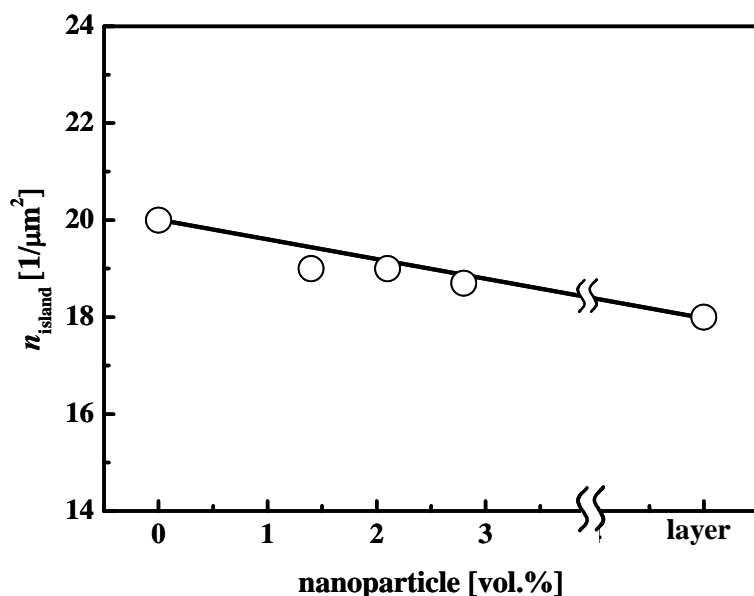


図5.10 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の n_{island} 。

5.4 粒状ナノサイズ $low-T_c$ 相生成メカニズムに関する考察

図5.3に示すように、パルス数、保持時間の違いにより形成されるナノサイズ $low-T_c$ 相のサイズ、密度が異なることが確認された。そこで本節では、図5.4に示すように等間隔、高密度にナノサイズ $low-T_c$ 相が形成されるメカニズムについて考える。

図5.11に850°C、0.4 Torrの条件下において真空チャンバー内で15分間熱処理した後のSTO基板のDFM像及び断面プロファイルを示す。図5.11(b)から分かるよう

にSTO基板は、ナノサイズ $low-T_c$ 相を作製する条件下において約200 nm間隔にステップが存在していることが分かる。このようなステップ部分では、結合エネルギーが低いため、ステップの存在しないテラスに比べて原子が取り込まれやすいことが知られている。表5.1の条件下においてもSTO基板上に図5.11(b)に示すように約200 nm間隔にステップが存在すると考えられる。このようなステップにナノサイズ $low-T_c$ 相は取り込まれ、粒状に形成されると考えられる。このようにステップ付近に粒状のナノドットが形成されている報告は、図5.12(a)に示すSTO基板上的 Y_2O_3 ナノドット[5]や図5.12(b)に示すSTO基板上的BZOナノドット[6]においても確認されている。また、ステップが存在しないところでも、十分過飽和度が大きければ、臨界核半径が極めて小さくなり、2D核が容易に形成され、そこがナノサイズの粒状 $low-T_c$ 相となると考えられる。

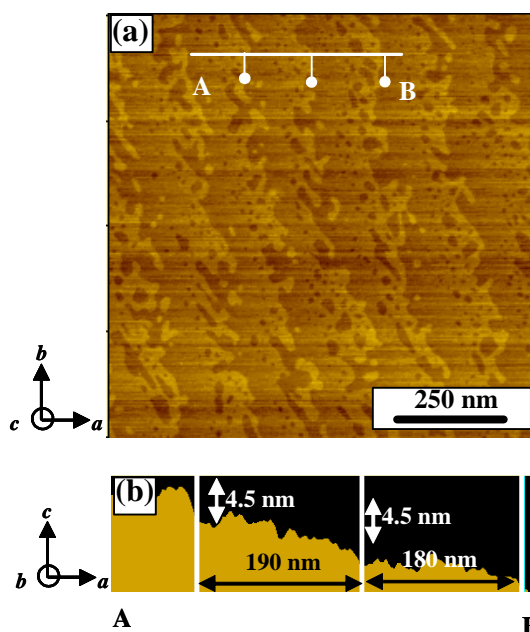


図5.11 STO基板の(a) DFM像、(b) 断面プロファイルを示す。

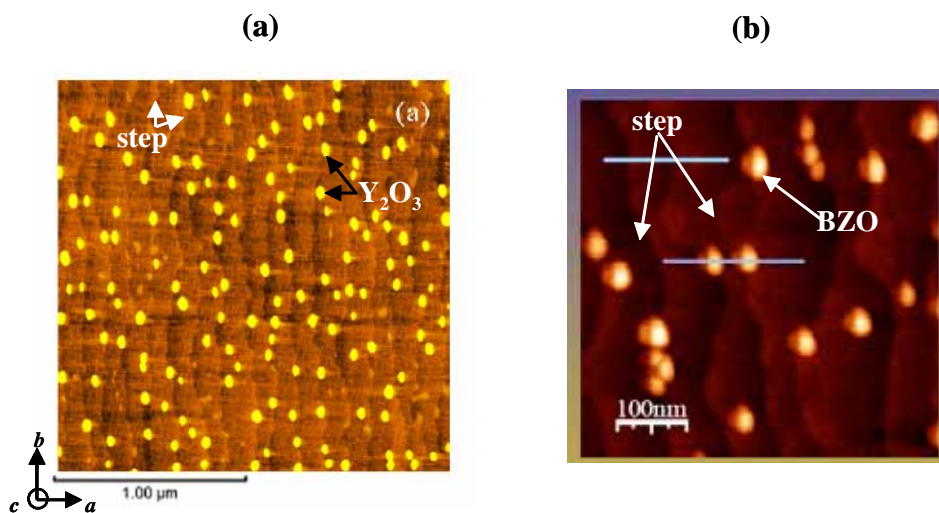


図5.12 STO基板上的(a) Y_2O_3 ナノドット[5]、(b) BZOナノドット[6]のAFM像。

実際のLTG-SmBCO薄膜は、SmBCOの c 軸長と同じステップ高さを有する2D結晶粒のステップにlow- T_c 相が取り込まれ、粒状に成長していると考えられる。そこで本節では、図5.3のSTO上の粒状のナノサイズlow- T_c 相をもとにseed layer上に粒状のナノサイズlow- T_c 相が形成されるメカニズムに関して、連続成膜した場合と15 秒の保持時間を置いて作製した場合の違いを議論するため、以下の2種類について考察する。

- (1) 15 秒の保持時間を置いて30パルス成膜したlow- T_c 相。
- (2) 50パルスで連続成膜したlow- T_c 相。

A. 15 秒の保持時間を置いて30パルス成膜したlow- T_c 相

成膜中に15 秒の保持時間を置いて、5パルスずつ計30パルス成膜したlow- T_c 相成膜時の条件を以下のように仮定する。

- seed layer上でもSTO基板上と同じサイズ、密度で粒状low- T_c 相が存在する。
- seed layerの表面には、約100 nm幅で1 nmの高さを有するステップが存在する(図3.13(a)参照)。
- low- T_c 相作製時にブルームから供給された原料種のseed layer上での表面拡散距離 λ_s は、ステップ間隔 l_{step} より長く、seed layer表面に吸着したイオン種は表面滞在時間内にステップ付近まで拡散し、ステップ付近で2D核が形成され結晶化する。
- low- T_c 相作製時にブルームから供給される原料種は、seed layerの表面を覆わない程度の量である。

以上を踏まえ、15 秒の保持時間を置いて30パルス成膜したlow- T_c 相形成の様式図を図5.13に示す。図5.13では、シュワーベル効果により、上段のステップに原料種が取り込まれる確率が、下段のステップに取り込まれる確率より高いと仮定する。図5.13(a)のようにseed layerにステップが存在する場合には、5パルス打ち、ブルームから供給された原料種は、図5.13(b)のように結合エネルギーの低いステップに向かって拡散する。その後、15 秒の保持時間の中に、供給された原料種は、ステップに向かって十分拡散し、A、C領域のように数nmという臨界核半径 r^* を越えるほど大きくなった場合には、2D核が生成される。一方、B領域のように、 r^* 以下のクラスターの場合には、seed layer表面から離脱する。その後、5.13(d)のように、原料種を供給することにより、2D核が大きく成長する。その結果、図5.13(e)のように、供給したパルス数に応じたサイズ、間隔で粒状のナノサイズlow- T_c 相が形成されることが考えられる。また、図5.4(b)のように c 軸方向の長さが ab 面方向に比べ小さい理由としては、REBCOは c 軸方向より ab 面方向の成長速度が速いためと考えられる。

B 50パルスで連続成膜したlow- T_c 相

50パルスで連続成膜したlow- T_c 相成長時の条件をAの場合と同じように仮定す

る。50パルスで連続成膜したlow- T_c 相形成の模式図を図5.14に示す。この場合、表面に存在する原料種が多いため、図5.14(b)のA領域のようにステップ付近まで拡散する原料種と、B領域に示すように拡散している原料種同士が衝突し、その場で結合する場が生じる。その後、図5.14(c)のようにいたる所で結晶化し、最終的には図5.14(d)のように合体し、大きな島が低密度に形成されると考えられる。

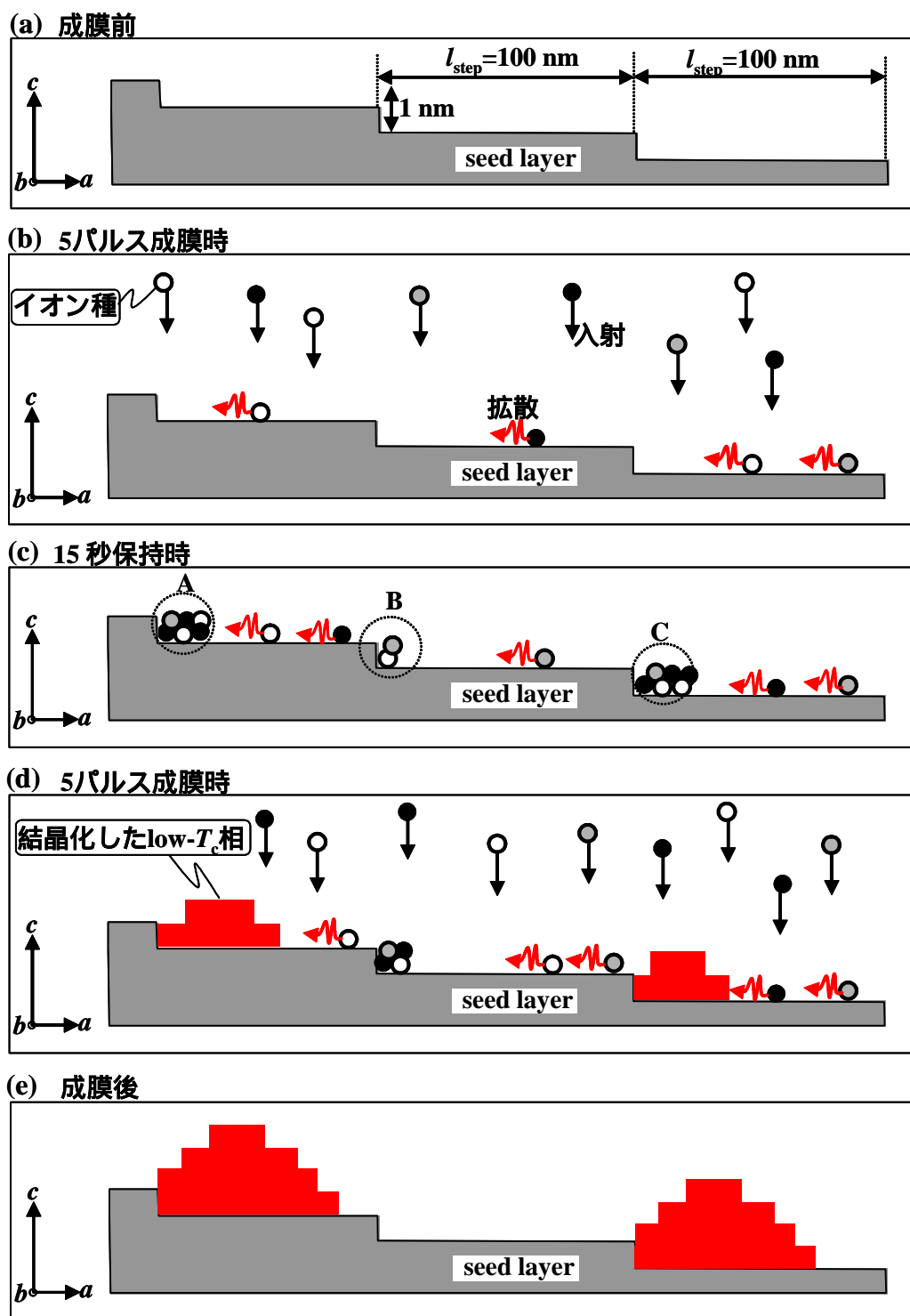


図5.13 15秒の保持時間を置いて30パルス成膜したlow- T_c 相形成の模式図。

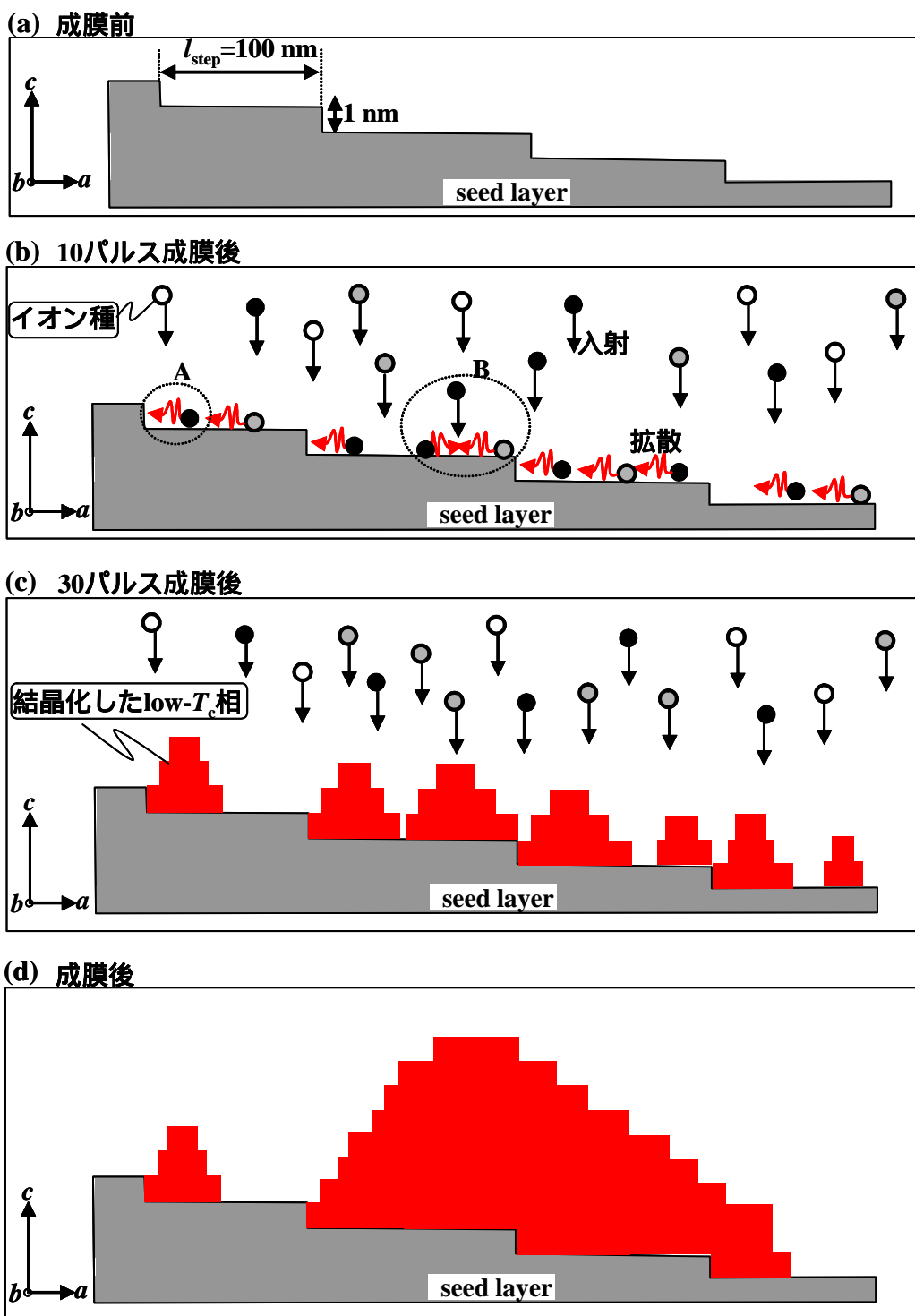


図5.14 50パルスで連続成膜した $low-T_c$ 相形成の模式図。

以上の結果より、15秒の保持時間を置いて30パルス成膜した $low-T_c$ 相は、保持時間を置くことで供給された原料種がステップ付近まで十分に拡散するため、不安定な場所での核生成が抑制されるため、等間隔にナノサイズの $low-T_c$ 相が粒状に生成されると考えられる。

5.5 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} +nanoparticle 薄膜の超伝導特性

5.5.1 自己磁場下における超伝導特性

A. 臨界温度

図5.15にlow- T_c 相のvol.%が異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の T_c を示す[3,4]。図5.15より粒状のナノサイズlow- T_c 相を導入した薄膜では T_c はほとんど変化しないが、粒状ではなく層状にlow- T_c 層を導入した薄膜は、図3.46に示す $x=0.1$ のPLD-SmBCO薄膜の T_c と同程度まで T_c が低下することが分かる。vol.%の違いにより T_c が低下する原因の一つとして、結晶性の低下が影響していると考えられる。BZO[7]、BSO[8]、YSZ[9]などのように超伝導層と結晶構造や格子定数が異なるnanoparticleを過剰に導入したYBCO薄膜においては、結晶性が低下し T_c が低下することが報告されている。しかし、本研究で導入したlow- T_c 相は、upper layerと同じ結晶構造であり、その結果、図5.7に示すようにlow- T_c 相のvol.%に対してLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の c 軸配向性はほとんど変わらない。そのため、図5.15における T_c の低下の要因は結晶性とは異なる他の要因が主であると推察される。図5.4の斜方晶性の結果からLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、ナノサイズlow- T_c 相を導入しているため、Smが主相に固相内拡散し、主相のSm/Ba組成比がSm-richつまりlow- T_c 相となったため T_c が低下したと考えられる。

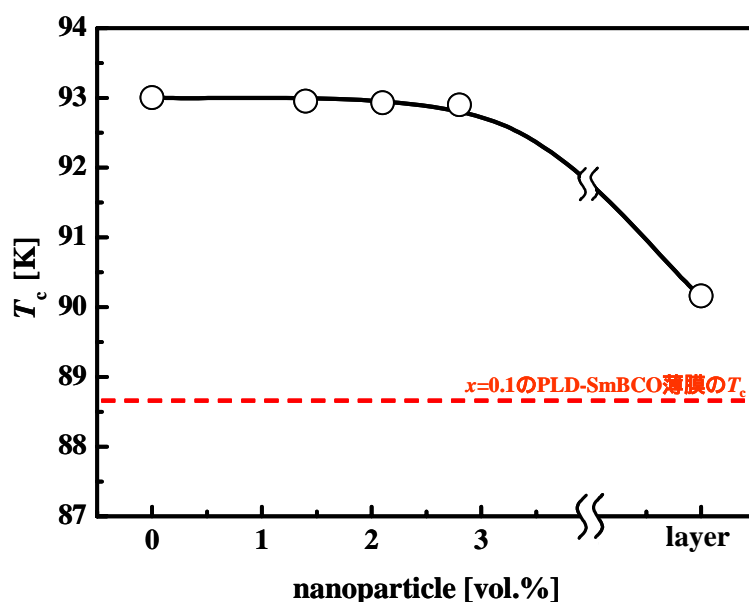


図5.15 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の T_c [3,4]。

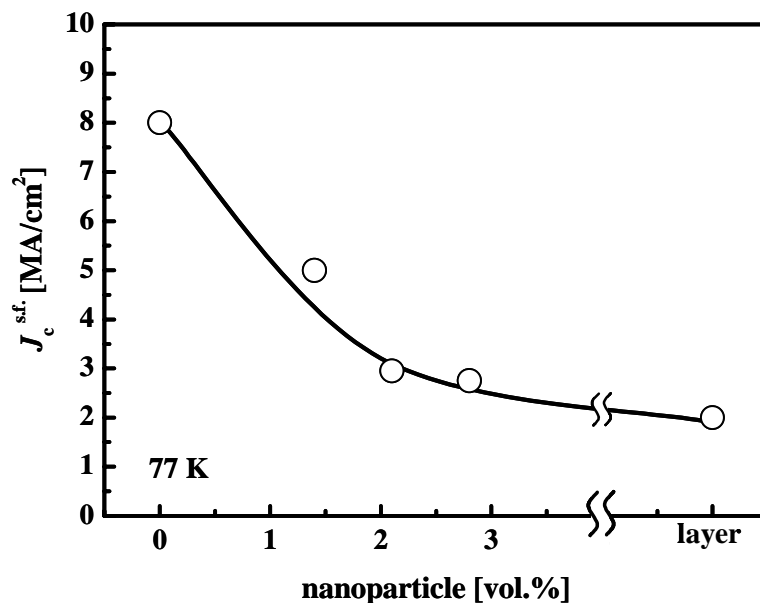


図5.16 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の J_c^{sf} [3,4]。

B. 臨界電流密度

図5.16にlow- T_c 相のvol.%が異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の J_c^{sf} (自己磁場 J_c)を示す[3,4]。図よりvol.%が増加するに従いLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の J_c^{sf} が低下することが分かる。この理由として主相のSm/Ba組成比 x が最も影響していると推察される。

5.5.2 磁場中臨界電流密度

前節まで、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、ナノサイズlow- T_c 相のvol.%が増加しても良好な2軸配向薄膜であることが確認された。また、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、low- T_c 相を導入しているにも関わらず、自己磁場において高い T_c を示すことが分かった。一方、それ以上low- T_c 相を導入したLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜はこれらより超伝導特性が低いことが確認された。

本節では、vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の磁場中 J_c の評価を行い、磁場中 J_c にナノサイズlow- T_c 相のvol.%の違いが及ぼす影響を検討する。なお、測定温度は77 K、磁場は c 軸方向に印加した。

図5.17に、vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の磁場中 J_c 特性を示す[1,3,4]。また、比較のために4.2KにおけるNbTi線材の J_c - B 特性[10]も載せた。図5.17より1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、すべての磁場において4.2 KのNbTi線材以上の J_c を示すことが分かる。1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、ナノサイズlow- T_c 相を人工的に導入することで、世界で初めて液体窒素温度において $B=9$ TまでNbTi同等の J_c を得ることに成功した[1-4]。一方、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、0.0 vol.%のLTG-SmBCO薄膜に比べて低い磁場中 J_c を示すことが分かる。また、low- T_c 相を層状に導入したLTG-SmBCO薄膜は、他の薄膜に比べ磁場の増加に伴い急激に J_c が低下していることが分かる。

磁場中 J_c の違いは、 $J_c^{s.f.}$ の違いも関係しているが、それ以外の要因について検討するために、 J_c を $J_c^{s.f.}$ で規格化した。 $J_c/J_c^{s.f.}$ の磁場依存性を図5.18に示す。図5.18より、2.1、2.8 vol.% のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、他の薄膜に比べ $B=4$ Tまで高い規格化 J_c を示すことが分かる。一方、1.4 vol.% のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B=4$ T以上の高磁場下で最も高い規格化 J_c を示すことが分かる。これらの違いは、有効な磁束ピンニング点である low- T_c 相のサイズ、密度、組成の違いによると考えられる。

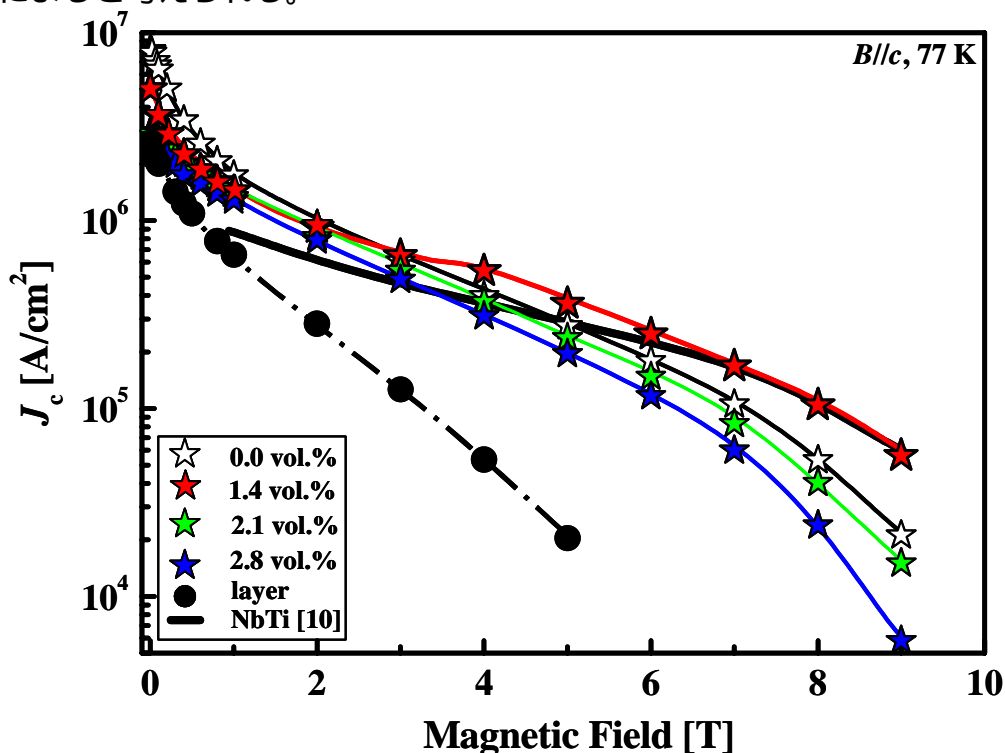


図5.17 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の J_c の磁場依存性[1,3,4].

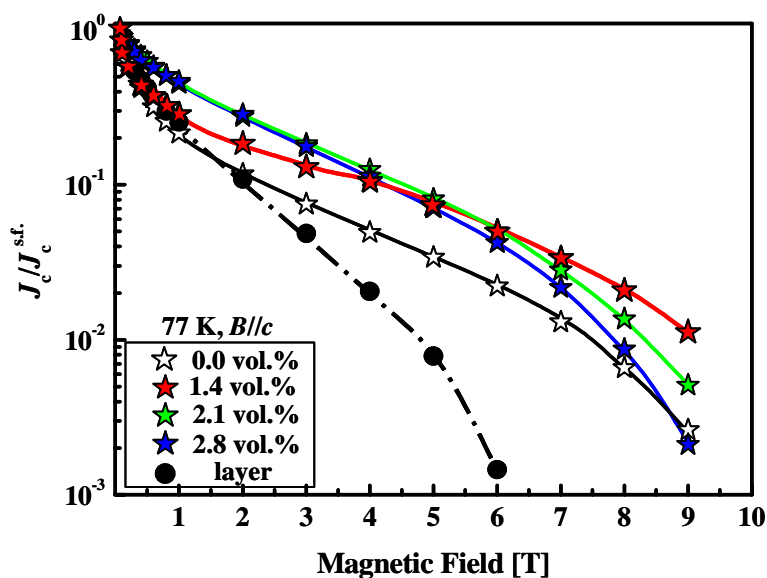


図5.18 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の規格化 J_c の磁場依存性。

5.5.3 不可逆磁場曲線

不可逆磁場 B_{irr} は(1.41)式から分かるように磁場中 J_c に影響することが分かっている。そこで、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B_{irr} を評価し、図5.17に示す磁場中 J_c の違いについて考える。

表5.2にLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の T_c 、 B_{irr} 及びピンニングパラメーター n_i を示す[4]。表5.2より、 $B=9$ Tまで4.2 KのNbTi線材同等の高い磁場中 J_c を示した1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B_{irr}(@77K)=11.9$ Tと非常に高い値を示すことが分かる[1,3,4]。一方、2.1、2.8 vol.%及びlayerのLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、vol.%が増えるに従い、 B_{irr} が低下していることが分かる。よって、 B_{irr} の違いが図5.17の磁場中 J_c 特性に影響していることが分かる。(3.19)式から分かるように B_{irr} には、 T_c と n_i が影響する。そのうち T_c に関して比較すると、layerの薄膜以外は、 T_c に差がない。よって、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B_{irr} の違いは、ピンニングパラメーター n_i の違いによると考えられる。図5.19にLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B_{irr} と n_i の関係を示す。比較のために、 x の異なるLTG-SmBCO薄膜[11]、YBCOバルク[12]の値も載せた。LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B_{irr} は、 n_i が小さいほど高い値を示すことが分かる。この結果より、vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B_{irr} の違いは、ピンニング力の違いに起因することが分かる。

表 5.2 vol.%の異なる LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜の T_c 、 B_{irr} 及び n_i [4].

種類	T_c [K]	$B_{irr}@77$ K [T]	n_i
0.0 vol.%	93.00	10.6	1.24
1.4 vol.%	92.95	11.9	1.15
2.1 vol.%	92.93	10.3	1.28
2.8 vol.%	92.90	9.1	1.30
layer	90.16	6.3	1.56

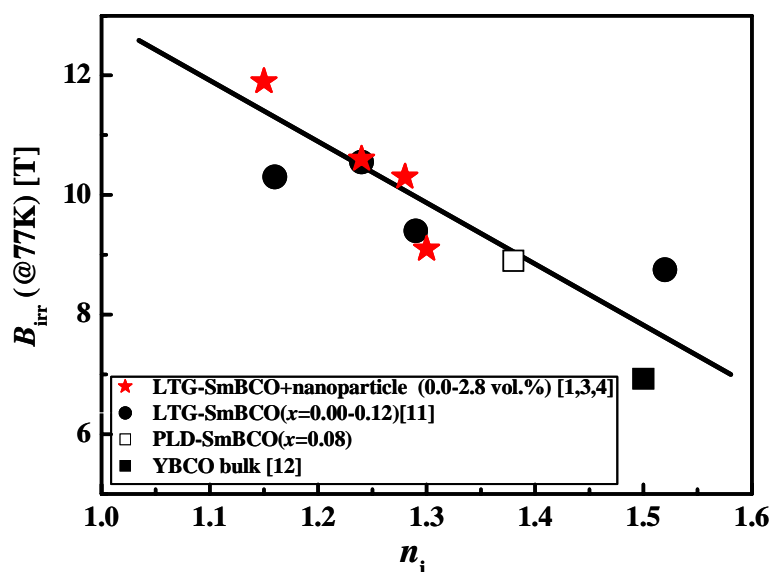


図5.19 SmBCO薄膜の77 Kにおける B_{irr} と n_i 値の関係。

5.5.4 臨界電流密度の磁場印加角度依存性

前述したように1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B=9$ T($B//c$)まで4.2 KにおけるNbTi線材同等の世界最高レベルの磁場中 J_c を示すことが確認された。しかし、SMESやITERなどの応用にはソレノイド型コイルとして用いられるため、あらゆる磁場方向に対しても高い磁場中 J_c が必要である。そこで、 $B//c$ において高い磁場中 J_c を示すことが確認されたLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の J_c の磁場印加角度依存性を評価した。

図5.20(a)、(b)及び(c)に $B=3$ 、5及び7 Tでのvol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の J_c の磁場印加角度依存性を示す[1,3,4]。図中における $\theta=0^\circ$ は $B//c$ 軸、 $\theta=90^\circ$ は $B//ab$ 面に対応する。図5.20(a)より $B=3$ Tにおいて、1.4及び2.1 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、LTG-SmBCO薄膜に比べ磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが分かる。さらに、2.1 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、1.4 vol.%の薄膜よりも等方的な J_c を示すことが分かる。このことより、1.4及び2.1 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、薄膜内に導入したナノサイズlow- T_c 相が等方的な磁束ピンニング点として働いていると考えられ、特に2.1 vol.%は、 $B=3$ T程度の磁場下において有効な磁束ピンニング点が多いと考えられる。この結果は、図5.18に示した $B=3$ Tまでの規格化 J_c の結果と一致する。図5.20(b)、(c)より $B=5$ T以上では1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B=3$ Tの場合とは異なり、2.1 vol.%の薄膜より磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが分かる。この結果より、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜には、 $B=5$ T以上で機能する3次元磁束ピンニング点が存在すると思われる。

以上の結果より、SMESやITERの使用磁場である $B=5$ T以上の磁場下においても、ナノサイズlow- T_c 相を導入したLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B//c$ だけでなく、あらゆる磁場印加角度に対しても高い J_c を示すことが確認された。

5.6 微細構造観察によるLTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} +nanoparticle薄膜の磁束ピンニング点

ナノサイズlow- T_c 相をLTG-SmBCO薄膜内部に導入することにより、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は $B=9$ T($B//c$)までNbTi線材(@4.2 K)同等の世界最高レベルの磁場中 J_c を示すことが確認された。さらに、 $B//c$ だけでなく、あらゆる磁場印加角度に対しても高い J_c を示すことが確認された。この理由として、1次元磁束ピンニング点である転位、3次元磁束ピンニング点であるSm/Ba固溶体が高磁場で有効な密度、サイズで存在し、磁束をピンニングしたためと考えられる。そこで本節では、LTG-SmBCO薄膜において有効性が確認されている転位とSm/Ba固溶体に着目し、エッチピット法、TEM及びTEM-EDXを用いて評価した。

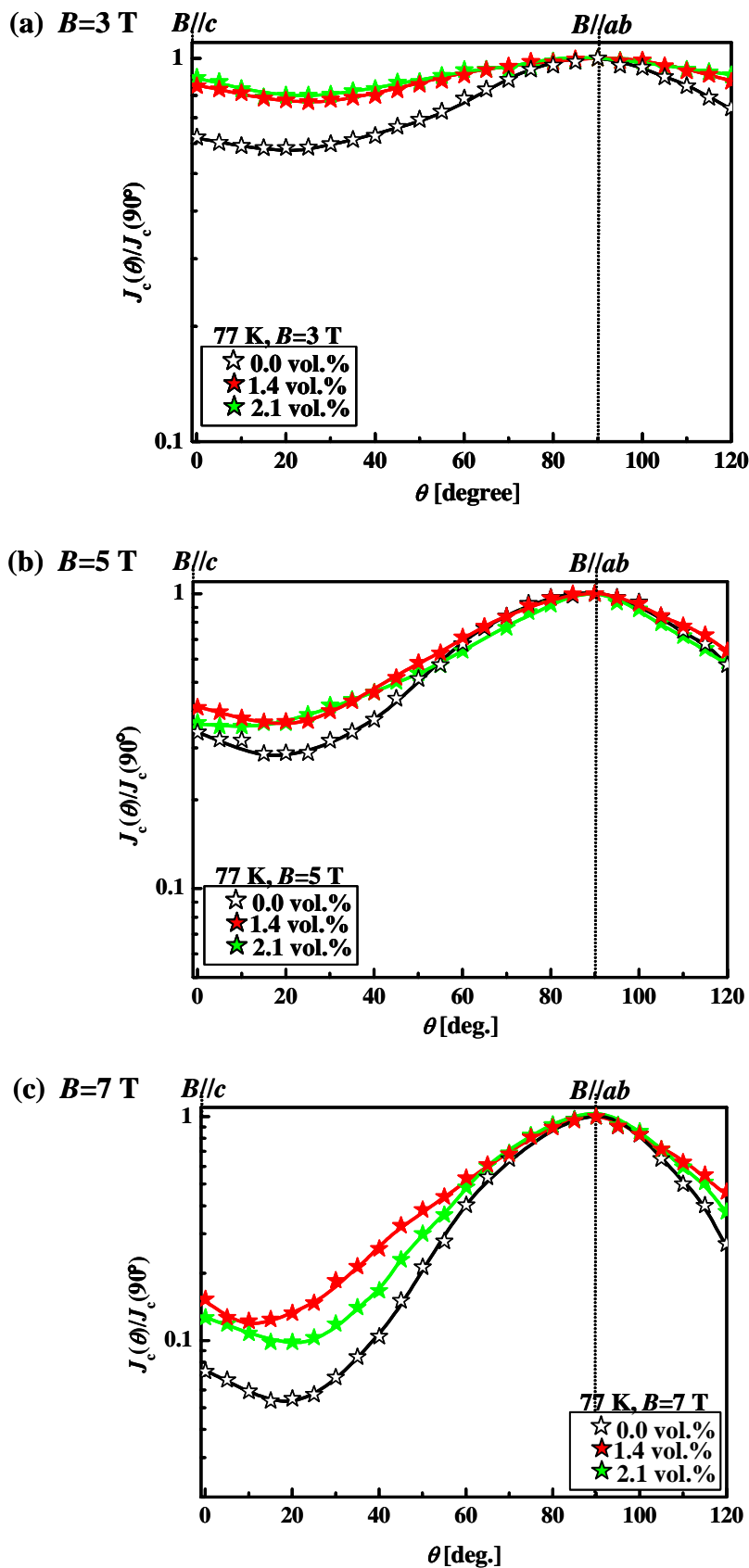


図5.20 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の(a) $B=3\text{ T}$ 、(b) 5 T 、(c) 7 T における J_c の磁場印加角度依存性を示す[1,3,4]。

5.6.1 転位

これまでの検討より、螺旋転位、刃状転位ともに、その転位密度(n_{disl})は結晶粒密度(n_{island})が増加するに従い増加することが確認されている[13,14]。特に、LTG-SmBCO薄膜は、低い基板温度でupper layerを作製するために結晶粒密度が通常のPLD-SmBCO薄膜に比べ高く、それに伴い転位密度がPLD-SmBCO薄膜($n_{\text{island}}=10/\mu\text{m}^2$)に比べ高いことが確認されている。図5.21(a),(a')、(b),(b')にLTG及び1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のエッチング前、30秒エッチングした後のDFM像を示す[1]。LTG-SmBCO及びLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の結晶粒密度は同程度であり、それに伴い、転位密度はそれぞれ $n_{\text{disl}}=25/\mu\text{m}^2$ 、 $28/\mu\text{m}^2$ とほとんど差がないことが分かる。図5.22にLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の n_{island} と n_{disl} の関係を示す。図5.22より n_{island} と n_{disl} はlow- T_c 相のvol.%に依存せず、ほぼ一定であることが分かる。このことより、low- T_c 相のvol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の高磁場における J_c の違いには、転位以外に他の要因が考えられる。

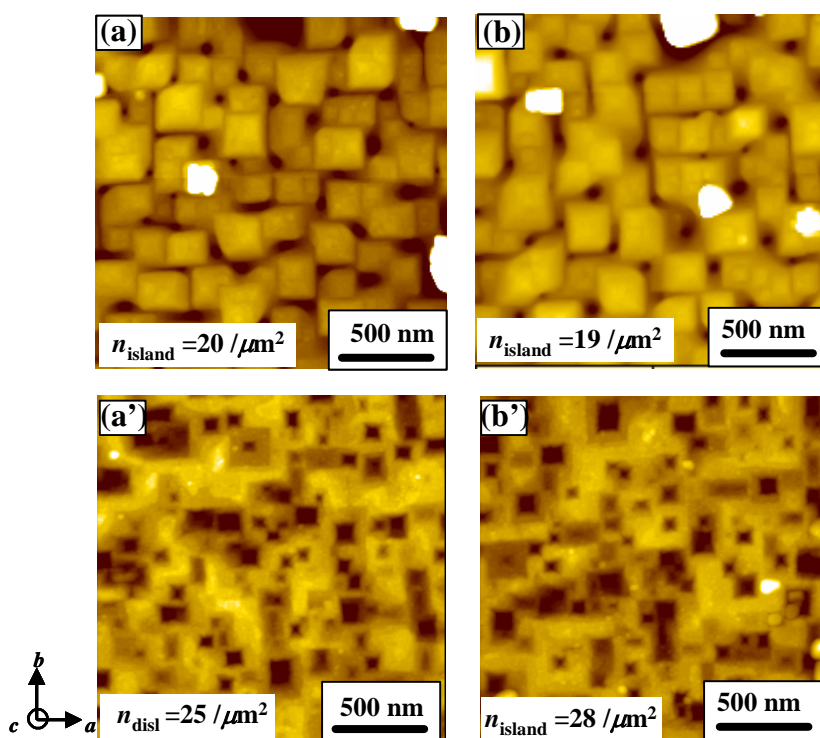


図5.21 (a), (a') LTG、(b),(b') 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のエッチング前後のDFM像 [1]。

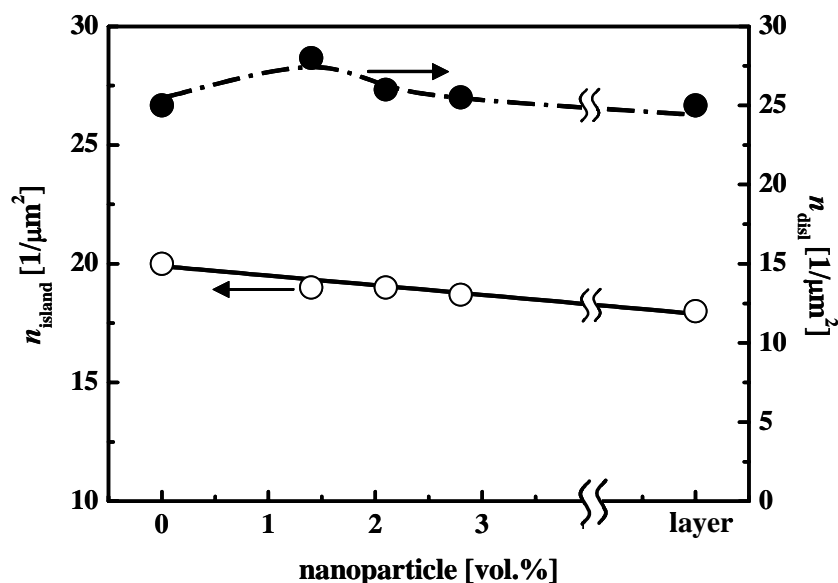


図5.22 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の n_{island} と n_{disl} の関係。

5.6.2 Sm/Ba固溶体

Sm/Ba置換による磁場誘起型ピンニング点の形状や密度を調べるためにTEMやTEM-EDXにより微細構造観察を行った。図5.23(a)、(b)にそれぞれ、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のupper layerにおける断面TEM像及び同位置におけるSm/Ba組成マッピングを示す[1,3,4]。図5.23(b)において色が濃くなるほどSmが化学量論組成に比べ多いlow- T_c 領域であることを意味する。図5.23(a)より1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部に、矢印で示す部分に約20 nmの粒がナノ間隔に存在していることが分かる。図5.23(b)より、図5.23(a)における粒はSm/Ba組成比 x が0.15~0.3程度のlow- T_c 領域(以後、low- T_c particleと記す)であることが確認された。さらに図5.23(b)より、 x が0.05~0.15程度の若干Sm-richなlow- T_c 領域(以後、low- T_c networkと記す)がナノサイズ、ナノ間隔でネットワーク状に存在していることが分かる。

組成分析の結果より予想されるLTG-SmBCO及びLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の3次元組成分布モデルを図5.24に示す。図中において色が濃くなるほどSm-richであることを意味する。図5.24よりLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、低磁場で常伝導に転移する $x=0.15\sim 0.3$ 程度のlow- T_c particleがLTG-SmBCO薄膜に比べ微細に分散しているだけでなく、高磁場で常伝導となる $x=0.05\sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkが網目状にあらゆる方位に存在していると考えられる。これらが高磁場における J_c の向上、 B_{irr} の向上及び等方的な J_c - B - θ 特性に影響していると考えられる。

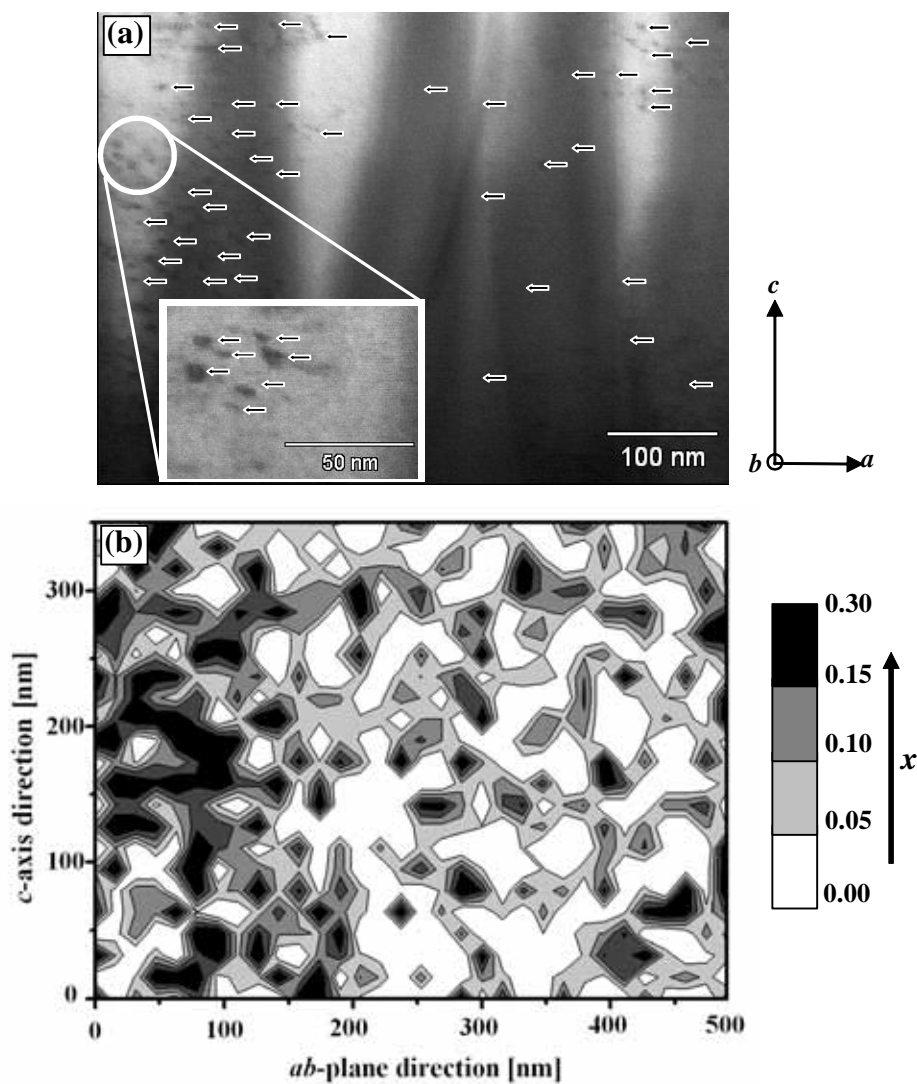


図5.23 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の(a) 断面TEM、(b) 同位置におけるSm/Ba組成マッピング[1,3,4]

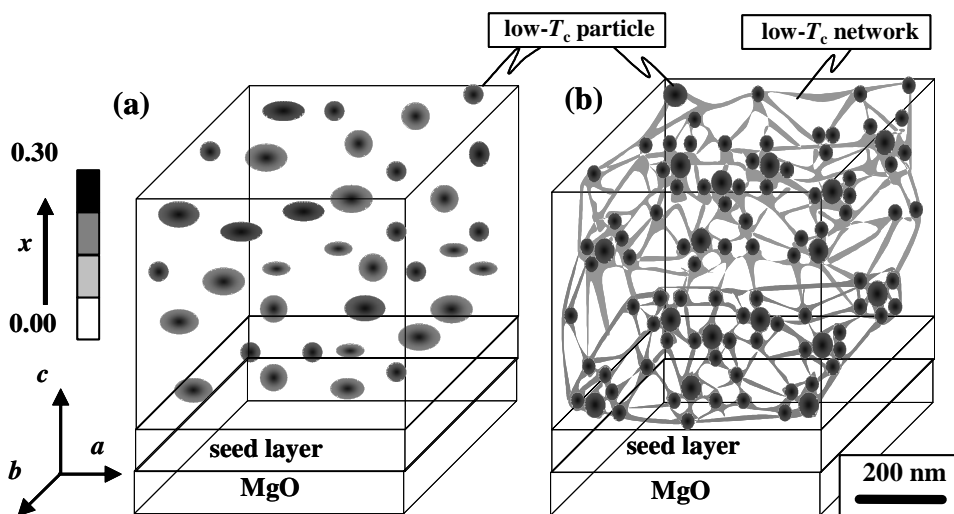


図5.24 組成分析の結果より予想される(a) LTG-SmBCO、(b) LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の3次元組成分布モデル[1]。

5.7 ネットワーク状Sm/Ba固溶体生成に関する考察

LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、高密度な転位や $x=0.15 \sim 0.30$ のlow- T_c particleだけでなくナノサイズ、ナノ間隔に存在するlow- T_c networkが高磁場下で効果的に磁束バンドルをピンニングするため、77 K、 $B=9$ Tという高温高磁場下においてもNbTi線材同等(@4.2 K)の J_c を示した。そこで本節では、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部におけるlow- T_c network生成メカニズムについて考察する。

LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のSm-rich相は、3.8節で議論したように、自由エネルギーが低く準安定な $x=0$ と $x \approx 0.3$ の2相が成膜時に同時に成長するため生成されると考えられる [1]。ここでは1.4 vol.% 導入した場合のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜について考える。図5.25にLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜におけるlow- T_c network生成過程の時間変化を示す。図5.25(a)~(c)は成膜中におけるSm/Ba組成分布を示し、図5.25(d)には成膜後のSm/Ba組成分布を示す。LTGとLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜で大きく異なるのは、後者は $x=0.2$ のナノサイズlow- T_c 相を16 nm \times 100 nm(c 軸方向 \times ab 面方向)サイズで1.4 vol.% 導入している点である。ここで図3.73を用いて、LTGとLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部のSm-rich相の分布の違いを考える。LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は $x=0.2$ の組成のナノサイズlow- T_c 相を用いているため、導入した膜厚においては、図3.73のC領域に落ち込む確率が高くなり、LTG-SmBCO薄膜に比べSm-rich相が成長する確率が高くなると考えられる。これより、図5.25(a)の矢印で示すようにlow- T_c 相を導入したseed layer上とupper layer(250 nm)内でSm-rich相がLTG-SmBCO薄膜に比べ高密度に成長し、導入していない領域において成長したSm-rich相との間隔が近づくと考えられる。次に、図5.25(b)に示すように、結晶化した層は、基板界面に近いほど740°Cの基板温度にさらされている時間も長いいため、3次元の流束 $J = -D \nabla C$ で固相内拡散すると考えられる。固相内拡散が進むにつれて、図5.25(c)に示すようにSm-rich相周りのSm拡散領域が重なり、 $x=0.05 \sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkが形成される(図5.25(d))と考えられる[1]。LTG-SmBCO薄膜も同じように固相内拡散すると考えられるが、Sm-rich相の間隔が広いとlow- T_c networkは形成されないと考えられる。実際、low- T_c 相を2.8 vol.% 導入した薄膜は、ナノサイズlow- T_c 相を導入していないLTG-SmBCO薄膜に比べ T_c 、自己磁場及び磁場中 J_c が低下することが分かっている[1,4]。これは、ナノサイズlow- T_c 相の導入量を増加させることにより、図5.25(c)に示すようにSm-rich相周りの拡散場の結合が頻繁に起こり、low- T_c networkの組成が、77 K、低磁場で常伝導となる組成に近づき、low- T_c networkの体積率が主相より高くなったと考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜におけるlow- T_c 領域の生成メカニズムについて、成膜中に $x=0$ と $x \approx 0.3$ の2相が同時に2相成長するという仮定をもとに、 $x=0.15 \sim 0.3$ 程度のlow- T_c particle及び $x=0.05 \sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkの生成過程を推察した。今後、時間変化に対する詳細な組成分析を行うことでさらに詳細なlow- T_c 領域生成メカニズムが明らかになると考えられる。

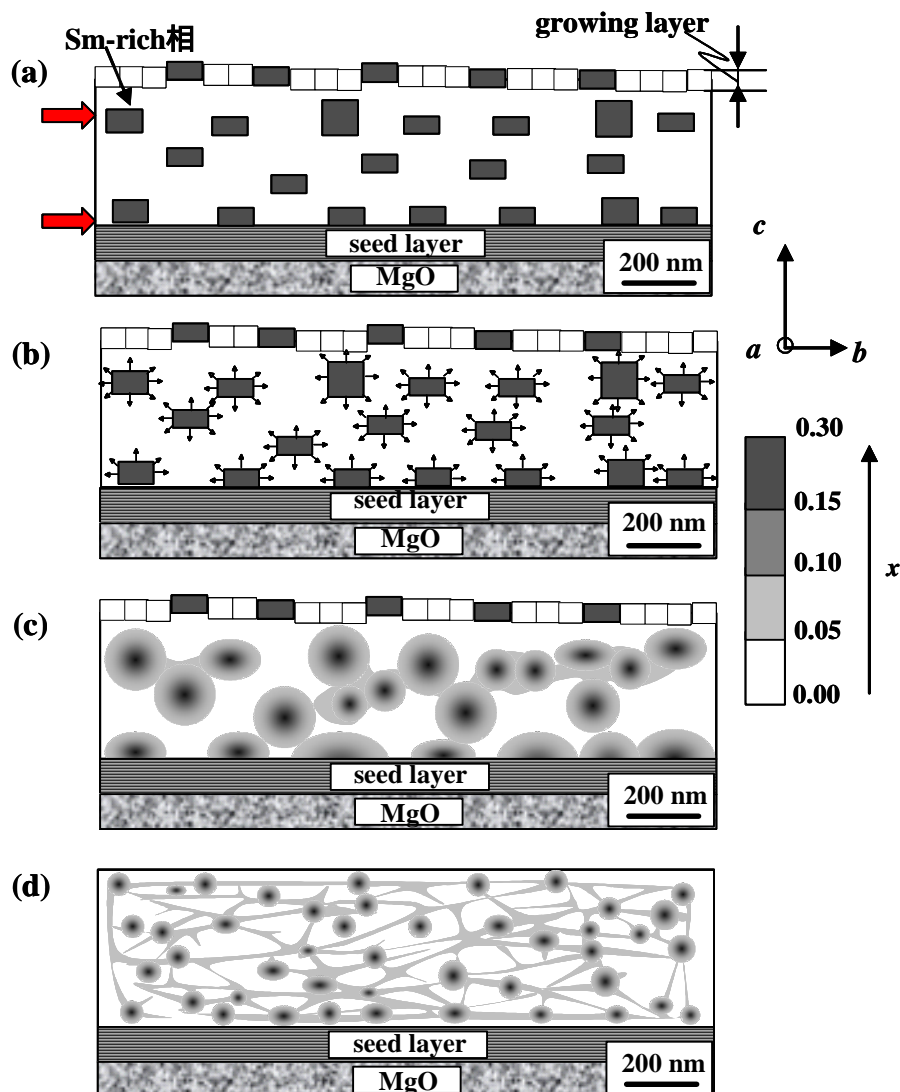


図5.25 LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜における $low-T_c$ network生成過程[1]。

5.8 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

3.6、4.5節で議論したようにLTG-SmBCO薄膜内部には、高密度な転位、ナノサイズの $low-T_c$ particleが存在する。その結果、低磁場では転位、中磁場では転位と常伝導転移した $low-T_c$ particle、高磁場では $low-T_c$ particleが主に磁束をピンニングするため、高い磁場中 J_c を示すことが確認された。そこで、本節では $low-T_c$ 相のvol.%がLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の各磁場領域の超伝導特性に及ぼす影響について議論する。

5.8.1 低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

図5.26に77 Kにおけるvol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B^* を示す。0.0、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B^* は、それぞれ0.06、0.055 Tと同程度の値を示すことが分かる。一方、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B^*=0.09$ Tと非常に高い値を示す。low- T_c 相を層状に導入した薄膜は、他の薄膜に比べ低い B^* を示すことが分かる。3.6や4.5節で議論してきたように、 B^* には転位密度や T_c が影響すると考えられる。転位密度という点では、図5.22に示すように、vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の n_{disl} は同様の値を示すことから、図5.26における B^* の違いは、 n_{disl} の影響ではないことが分かる。もう一つの要因として考えられる T_c に関しては、図5.15に示すようにlow- T_c 相を層状に導入した薄膜以外は同程度の T_c を示すことから、low- T_c 相を層状に導入した薄膜の低い B^* は、低い T_c によると考えられる。以上のことより、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜には、転位と異なる低磁場で有効な磁束ピンニング点が存在すると考えられる。もし仮に、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部に、 $x \approx 0.3$ のlow- T_c particleが図5.24(b)のように存在すると考えると、このようなlow- T_c particleは図3.63の B_{irr} 曲線から分かるように B^* 程度の低磁場で常伝導に転移し、有効な磁束ピンニング点になり得ると考えられる。

図5.27に J_c の磁場印加角度依存性及びSm/Ba組成マッピングの結果をもとに、0.0、1.4及び2.1 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜のSm/Ba組成分布モデルを示す[1,4]。図中における色が濃いほどlow- T_c であることを意味する。図より、2.1 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、高密度な $x \approx 0.3$ のlow- T_c particleだけでなく、 $x=0.2$ 程度のlow- T_c networkが存在すると考えられる。

以上の結果より、図5.27に示すように2.1 vol.%以上のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部に、 $x \approx 0.3$ のlow- T_c particleが存在するならば、転位だけでなく、常伝導に転移したlow- T_c particleも低磁場における有効な磁束ピンニング点であると考えられることが出来る。

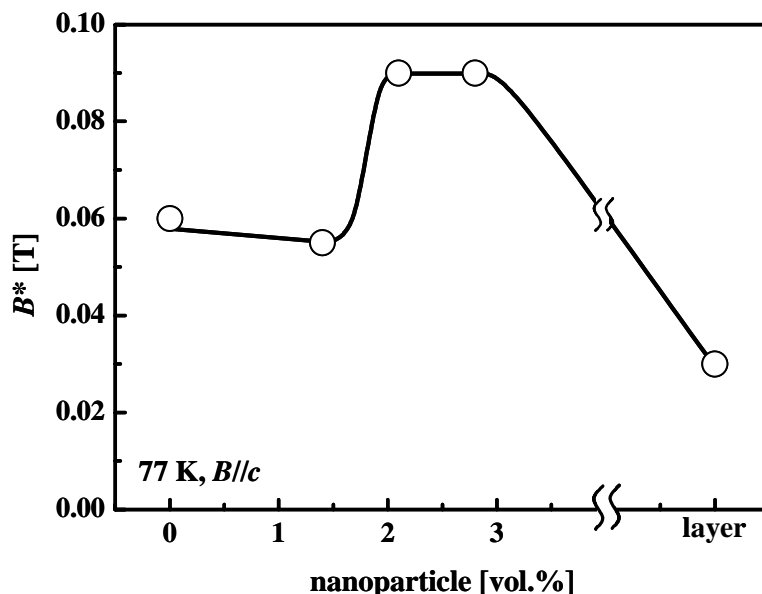


図5.26 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の B^* 。

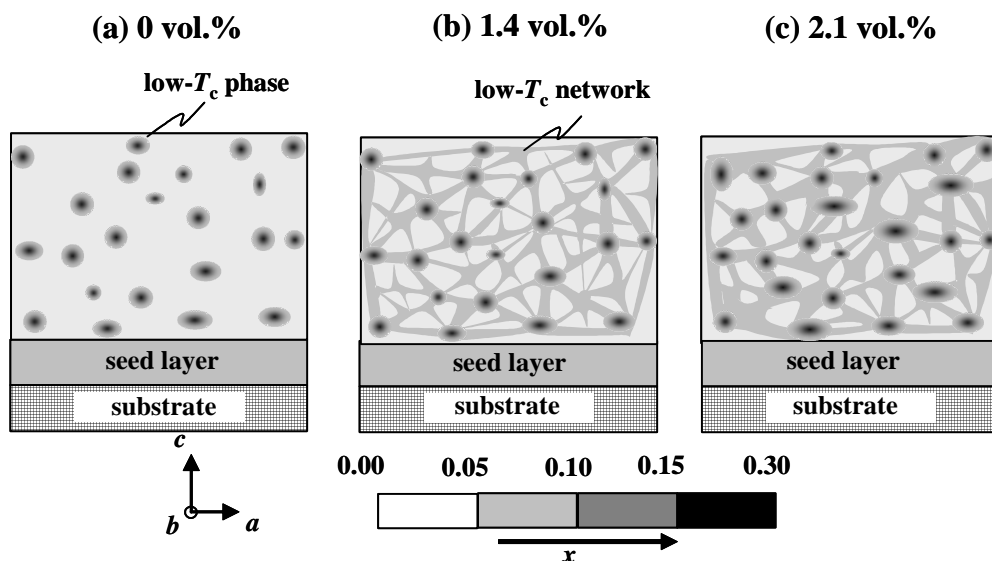


図5.27 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の組成分布モデル[1,4]。

5.8.2 中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

3.7節で述べたように $B^* < B < 1$ Tの中磁場領域では $J_c \cong B^{-\alpha}$ の依存性を持って J_c が低下し、 α が小さいほど中磁場におけるピンニング力が強いことを意味する。図5.28に77Kにおけるvol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の α を示す。図5.28より0.0、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $\alpha=0.45$ 、 0.48 と同程度の値を示すのに対して、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $\alpha=0.3$ と非常に小さい値を示し、磁束ピンニング力が強いことが分かる。この値は、中磁場領域で比較的高い J_c を示すYBCO+BZO薄膜と同程度の α である[15]。一方、 $low-T_c$ 相を層状に導入した薄膜は、他の薄膜に比べ高い α を示すことが分かる。

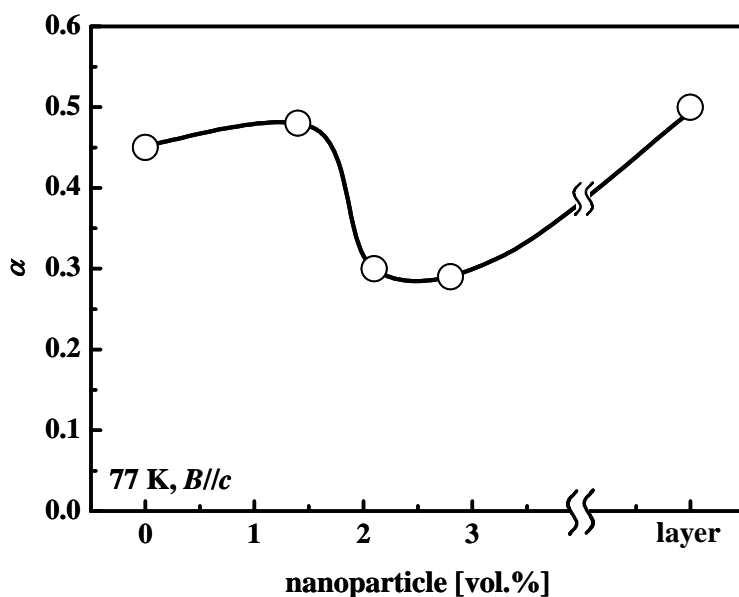


図5.28 vol.%の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の α 。

以上の理由として、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、図5.27(c)に示すように $B=1$ T以下で常伝導に転移する $x \approx 0.3$ のlow- T_c particle及び $x \approx 0.2$ のlow- T_c networkが有効的な磁束ピンニング点として働いたため、低い α を示したと考えられる。

5.8.3 高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

図5.29に x の異なるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の高磁場領域における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す。図5.29より $B=3$ Tまでは、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜が高い規格化 J_c を示すことが分かる。一方、 $B=4$ T以上になると1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜が最も高い規格化 J_c を示す。この理由として、2.1、2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、図5.27(c)に示すように $B=1$ T以下で常伝導に転移する $x=0.3$ 程度のlow- T_c particle及び $x=0.2$ 程度のlow- T_c networkがナノサイズ、ナノ間隔に存在し磁束バンドルとして振舞う磁束をピンニングしたためと考えられる。この結果は、図5.20(a)に示す $B=3$ Tにおける2.1vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の磁場印加角度に対する等方的な J_c と一致する。一方、1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は図3.63から分かるように77 Kにおいて、 $B=3$ T程度で常伝導に転移する $x=0.05\sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkが図5.23、5.24に示すように数十nm間隔、ナノサイズに存在し、これらが $B=4$ T以上の高磁場下における高密度な磁束を有効的にピンニングしたため、高磁場下においても高い J_c を示すと考えられる。この結果は、図5.20(b)、(c)の $B=5、7$ Tにおける磁場印加角度に対する等方的な J_c の結果と一致する。

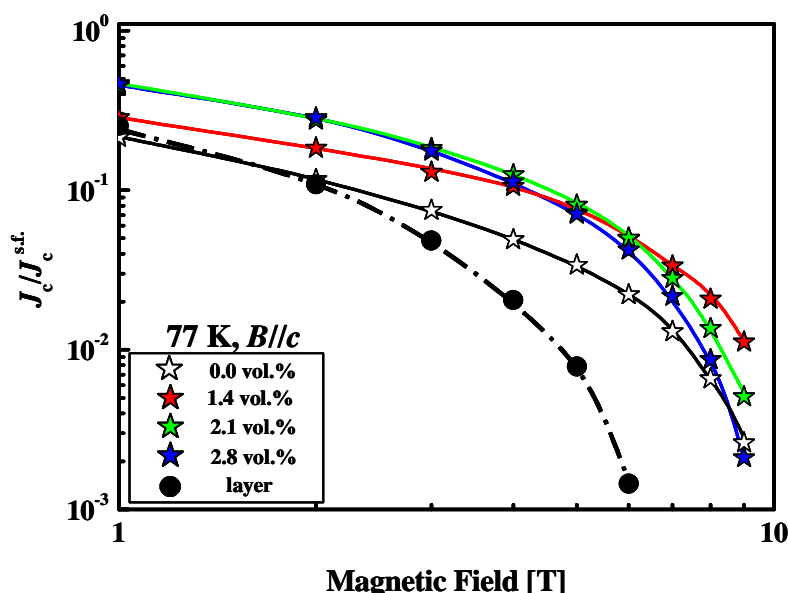


図5.29 x の異なるLTG-SmBCO薄膜の中磁場における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性。

5.9 ナノサイズ $low-T_c$ 相導入 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7-δ} 薄膜の磁気相図

REBCO超伝導体の磁気相図に関しては、図1.25に示すように不可逆磁場 B_{irr} を境界として $J_c=0$ の可逆領域と $J_c \neq 0$ の不可逆領域とに分けられることを述べたが、REBCO薄膜における磁気相図についての報告は少なく明らかになっていない。そこで本節では、S. Awajiらによって提案されているSmBCO薄膜の $B//c$ における磁気相図をもとに、これまで本研究で評価してきた転位密度、ナノサイズ $low-T_c$ 領域などの磁束ピンニング点と磁場や温度によって振る舞いの異なる磁束線との関係について、LTG及びLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜について議論する。

A. Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7-δ} 薄膜の磁気相図

図5.30にLTG-SmBCO薄膜の電気抵抗、 J_c の磁場印加角度依存性をもとに提案されているSmBO薄膜の $B//c$ における磁気相図を示す[16,17]。また、図5.31にナノサイズ $low-T_c$ particleと高密度な転位を有するLTG-SmBCO薄膜における各磁場における磁束線と磁束ピンニング点との相互関係のモデル図を示す。図5.30におけるstrong Bose glass領域はV. M. Panが報告しているcorrelated inhomogeneity Bose glass(CIBG)領域[18]と同じで、磁束量子が1本1本単独に運動する領域で、図5.31(a)に示すように転位などの c 軸相関ピンニング点などにピンニングされる領域と考えられる。磁場が強くなると図5.30のcollective random pinning glass領域となり、この領域では図5.31(b)のようにstrong bose glass領域に比べ磁束線の密度が高くなり、磁束バンドルとして振舞い始める領域で、転位にピンニングされる磁束と常伝導に転移した $low-T_c$ particleにピンニングされる磁束が存在すると考えられる。

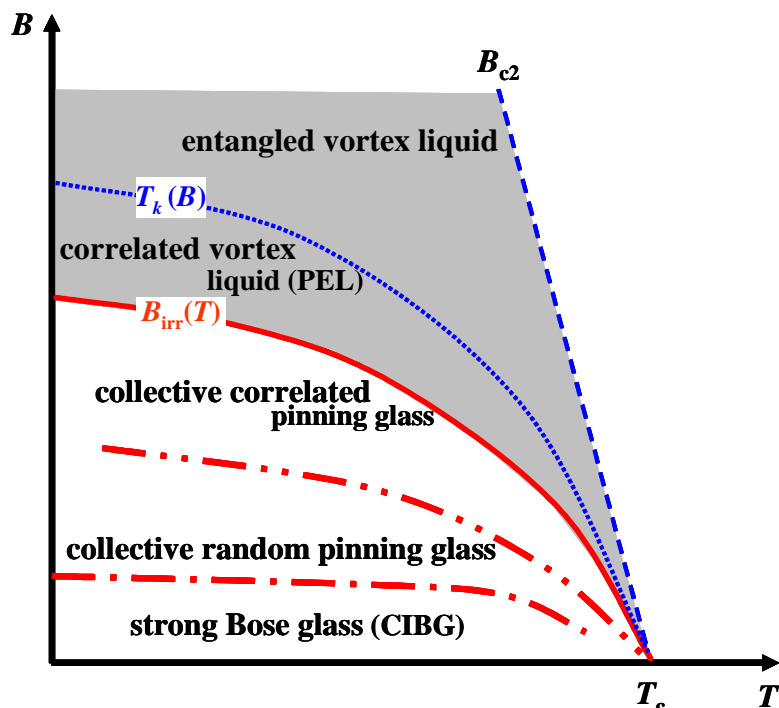


図5.30 SmBO薄膜の $B//c$ における磁気相図[16,17]。図中における白色領域はvortex solid領域、灰色領域は、vortex liquid領域を示す。

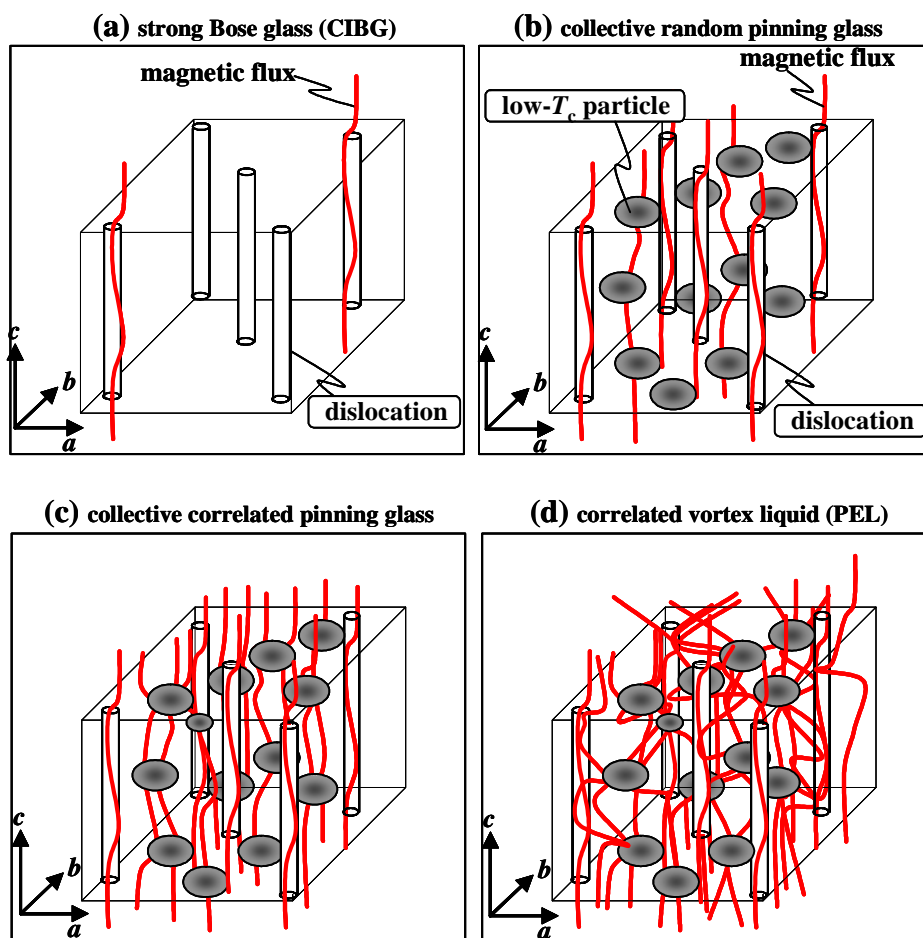


図5.31 LTG-SmBCO薄膜の各領域における磁束線と磁束ピンニング点の相互関係。

さらに磁場が強くなるとcollective correlated pinning glass領域となり、collective random pinning glass領域に比べてさらに磁束の密度が高くなり、磁束同士が強い相関性を持ちながら振舞う。この領域では、転位と $low-T_c$ particleの両方にピンニングされると考えられる。また、 $low-T_c$ particleは、数十nmのサイズで存在するために、1つの $low-T_c$ particleでいくつかの磁束をピンニングすると考えられる(図5.31(c)参照)。 B_{irr} 以上の磁場になると、correlated vortex liquid領域またはpartially entangled vortex liquid(PEL)領域[19]となり、図5.31(d)に示すように部分的に磁束格子融解が起り、気体状態となる。さらに磁場が高くなると完全に磁束格子融解したentangled vortex liquid領域となる。 $T_k(B)$ 曲線は、correlated vortex liquid領域とentangled vortex liquid領域との境界である。

B. LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜における磁束線と磁束ピンニング点の関係

本項では、転位や $x=0.15\sim 0.3$ の low- T_c particle だけでなく、高磁場下で常伝導転移する $x=0.05\sim 0.15$ の low- T_c network を有する LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜の各磁場領域における磁束ピンニング点と磁束線の相互関係について、LTG-SmBCO 薄膜と比較しながら考察する。

(1) strong Bose glass 領域

strong Bose glass 領域は、 $B < B^*$ の低磁場領域(5.8.1項)に相当する。LTG-SmBCO 薄膜及びLTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜ともに転位密度が同じことより、 B^* が同じである。よって、低磁場での磁束ピンニング点と磁束線の関係は図5.31(a)に示すように転位にピンニングされていると考えられる。

(2) collective random pinning glass 領域

collective random pinning glass 領域は、 $B^* < B < 1$ T の中磁場領域(5.8.2項)に相当する。図 5.24 に示すように LTG-SmBCO 薄膜及び 1.4 vol.% の LTG-SmBCO +nanoparticle 薄膜いずれも、中磁場で常伝導に転移する $x \approx 0.3$ の low- T_c particle が存在する。このため、転位密度より高密度な磁束線が超伝導体内に侵入するため、転位だけでなく図5.31(b)に示すように low- T_c particle も有効な磁束ピンニング点として働いていると考えられる。この領域における LTG-SmBCO 薄膜及び LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜の磁束線と磁束ピンニング点には違いがないと考えられる。

(3) collective correlated pinning glass 領域

collective correlated pinning glass 領域は、 $B = 1$ T 以上の磁束線間隔が 50 nm と非常に高密度な磁束線が超伝導体内に侵入する領域である。1.4 vol.% の LTG-SmBCO +nanoparticle 薄膜は、 $B = 3$ T 以上の磁場になるとナノサイズ、ナノ間隔に存在する low- T_c network が常伝導に転移するため、LTG-SmBCO 薄膜に比べ高磁場まで磁束をピンニングできると考えられる。そのため、LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜は $B = 9$ T まで NbTi 線材 (@4.2 K) 同等の世界最高レベルの J_c を示し、非常に高い B_{irr} を示す。

(4) correlated vortex liquid 領域

correlated vortex liquid 領域と collective correlated pinning glass 領域の境界である B_{irr} 付近では、 J_c の磁場印加角度依存性から分かるように c 軸方向に平行に磁場を印加した場合に J_c のピークが存在する。同様のピークを S. Awaji らも LTG-SmBCO +nanoparticle 薄膜の $B = 10$ T における J_c の磁場印加角度を評価し、観測している [16,17,20,21]。このピークは、転位などの c 軸相関磁束ピンニング点が存在する場合によく観察される。LTG-SmBCO 薄膜及び 1.4 vol.% の LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜における $B // c$ のピークは、 $B = 0.5$ T の転位が有効的に働く strong Bose glass 領域で観察される。そして、 $B = 3, 5$ T 程度の磁場領域になると図5.20(a)(b)に示すようにいずれも薄膜も、薄膜内部に存在する low- T_c 領域が常伝導に転移し、3次元

磁束ピンニング点として働くため、磁場印加角度に対して等方的な J_c を示す。その結果、 c 軸方向のピークは隠れる。 B_{irr} 付近の $B=7, 9$ T の高磁場になると、再び c 軸方向のピークが観測される。このピークは、図 5.20(c) に示すように LTG-SmBCO 薄膜より LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜の方が大きいこと分かる。これは、転位のように薄膜表面まで c 軸方向に存在する c 軸相関磁束ピンニング点にピンニングされている磁束線の ab 面方向への弾性係数 C_{44}^{corr} と low- T_c particle のようにランダムに存在するランダム磁束ピンニング点にピンニングされている磁束線の ab 面方向への弾性係数 C_{44}^{ran} に違いがあり、 B_{irr} 付近では c 軸相関ピンニング点が有効に働いたためと考えられる [16,17]。

LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜と LTG-SmBCO 薄膜の転位密度は同じであることから、LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜は、LTG-SmBCO 薄膜には存在しない c 軸相関ピンニング点が存在すると考えられる。組成分析の結果、LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜は、図 5.24(b) に示すように c 軸相関磁束ピンニング点とは言えないが、薄膜の c 軸方向に突き抜けて存在する low- T_c network が存在する。これが転位に加えて B_{irr} 付近で有効的に働いたため、LTG-SmBCO 薄膜に比べ強い c 軸方向のピークを示したと考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜は高密度な転位、ナノサイズ、ナノ間隔に存在する low- T_c particle、low- T_c network が磁束量子の振る舞いの異なる strong Bose glass、collective random pinning glass、collective correlated pinning glass において有効に磁束をピンニングすることが推察された。

5.10 磁束ピンニング特性に関する考察

巨視的ピンニング力 F_p は、 B_{irr} で規格化した磁場 $b(=B/B_{irr})$ を用いて、

$$F_p(B, T) = F_p(0, T) \cdot b^p (1-b)^q \quad (5.1)$$

と表される。実験的には、巨視的ピンニング力 F_p は (1.12) 式で表される。(5.1) 式の右辺はスケーリング関数である。 p と q は磁束ピンニング機構に依存し、磁束ピンニング点の種類を反映する。このため、このスケーリング則は NbTi などの金属系超伝導体や RE/Ba 固溶体の存在しない YBCO にも適応されている [22]。しかし、ある磁場で常伝導に転移する磁場誘起型磁束ピンニング点である Sm/Ba 固溶体を有する LTG 及び LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜におけるスケーリング則の p と q のべき乗数により磁束ピンニング点の形状を評価することは困難であることが報告されている [23]。具体的には、77 K における B_{irr} の値で規格化した b を用いスケーリング則によりフィッティングを行うと、微細構造観察により評価した転位や low- T_c particle、low- T_c network と一致しないことが確認されている。そこで本研究では、low- T_c network のように磁束ピンニング点の形状が、1、2、3 次元のどれにも当てはまらない複雑な形状の磁束ピンニング点を有する LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜のピンニング特性を巨視的ピンニング特性により評価した。

A. LTG-SmBCO薄膜における巨視的ピンニング特性

本項では、LTG-SmBCO薄膜の巨視的ピンニング特性を最も高いピンニング力 F_p を示す $F_{p,max}$ 及びその $F_{p,max}$ を示す磁場 B_{max} を評価する。さらに、人工的に磁束ピンニング点を導入した金属系超伝導線材やREBCO超伝導薄膜の $F_{p,max}$ 、 B_{max} 、微細構造観察より得られた磁束ピンニング点のサイズ、間隔などを比較することにより酸化物超伝導薄膜の $F_{p,max}$ 、 B_{max} を向上させるための指針を得ることを目的とする。

図5.32(a)、(b)にLTG-SmBCO薄膜の77 Kにおける巨視的ピンニング特性及び断面Sm/Ba組成マッピングを示す[11]。図5.32(a)に示すようにLTG-SmBCO薄膜は、通常のPLD-SmBCO薄膜に比べ $F_{p,max}$ が向上するだけでなく B_{max} が高磁場側にシフトすることが分かる。 $F_{p,max}$ が向上する理由として高密度な転位や図5.32(b)に示すナノサイズ、ナノ間隔に存在する low- T_c particle が磁束ピンニング点として有効に働いたためと考えられる。また、 B_{max} が高磁場にシフトする理由として、磁場誘起型磁束ピンニング点である low- T_c particle が $B=1$ T 以上の高磁場下で常伝導に転移し、サイズが約100 nmであるため、一つの low- T_c particle でいくつかの磁束バンドルをピンニングしたためと考えられる。

ここで人工的に磁束ピンニング点を導入した金属系超伝導線材の一例を示す。図5.33(a)、(b)に α -Tiの加工量 ε の異なる NbTi線材の4.2 Kにおける巨視的ピンニング特性及び微細構造を示す[24]。 α -Tiは熱処理によりNbTi内に析出し、それを伸線加工により ε を制御している。 ε が大きいほど、図5.33(b)に示すように磁束ピンニング点である α -Tiが微細かつ高密度に存在することを意味する。この ε が大きくなり、 α -Tiがナノサイズ、ナノ間隔に存在するほど図5.33(a)から分かるように $F_{p,max}$ が向上するだけでなく、 B_{max} が高磁場側にシフトすることが分かる。これは、 α -TiのサイズがNbTiのコヒーレンス長の2倍であり、その間隔が $B=5$ T における磁束線間隔と同程度であり、有効に磁束をピンニングしたためと考えられる。

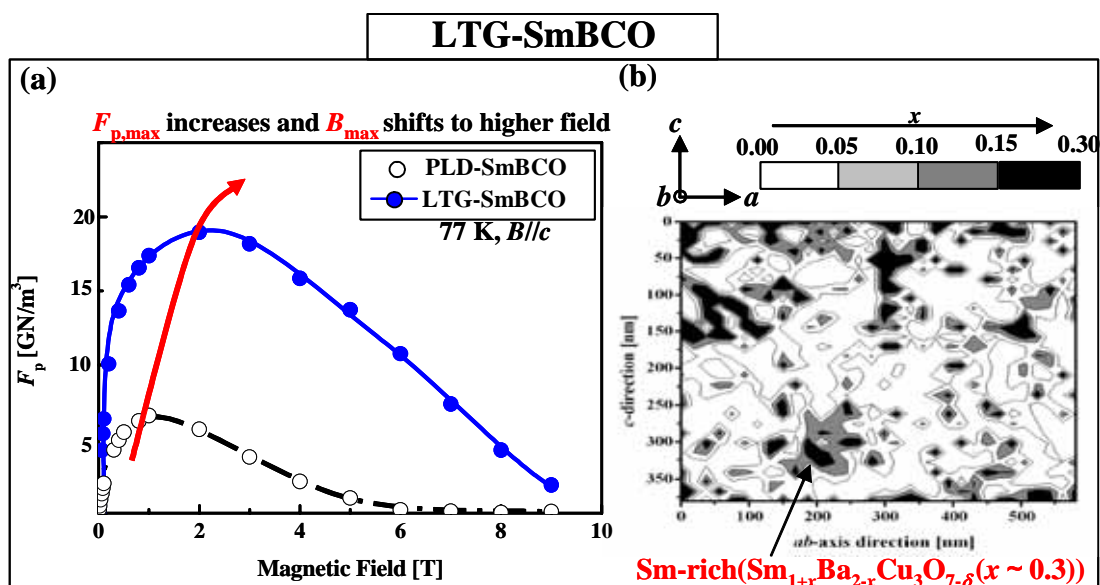


図5.32 LTG-SmBCO薄膜の77 Kにおける(a) 巨視的ピンニング特性、(b) 断面Sm/Ba組成マッピング[11]。

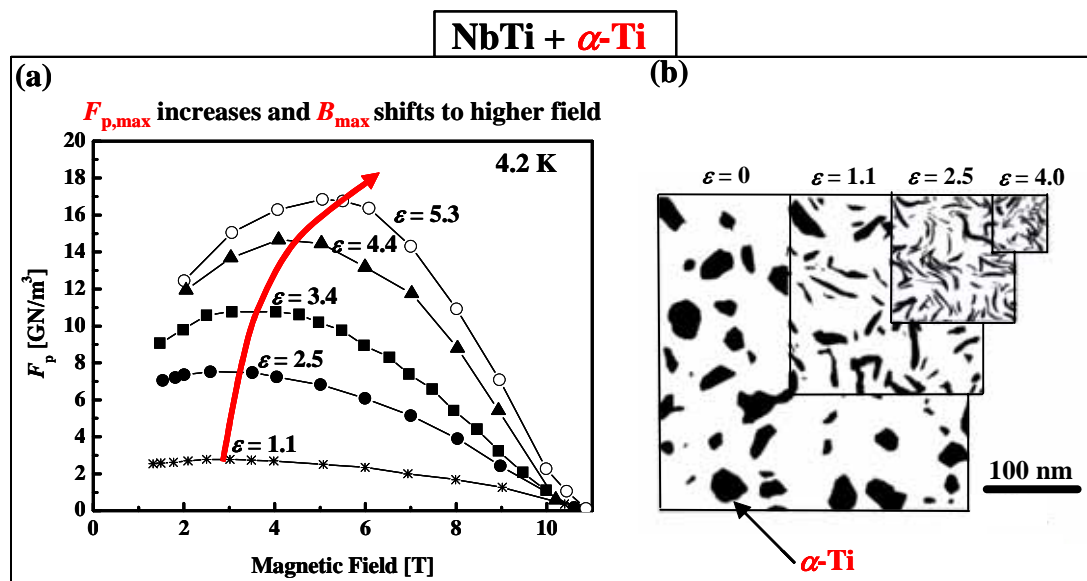


図5.33 α -Tiの加工量 ϵ の異なるNbTi線材の4.2 Kにおける(a)巨視的ピンニング特性、(b) NbTi+ α -Ti線材の微細構造[24]。

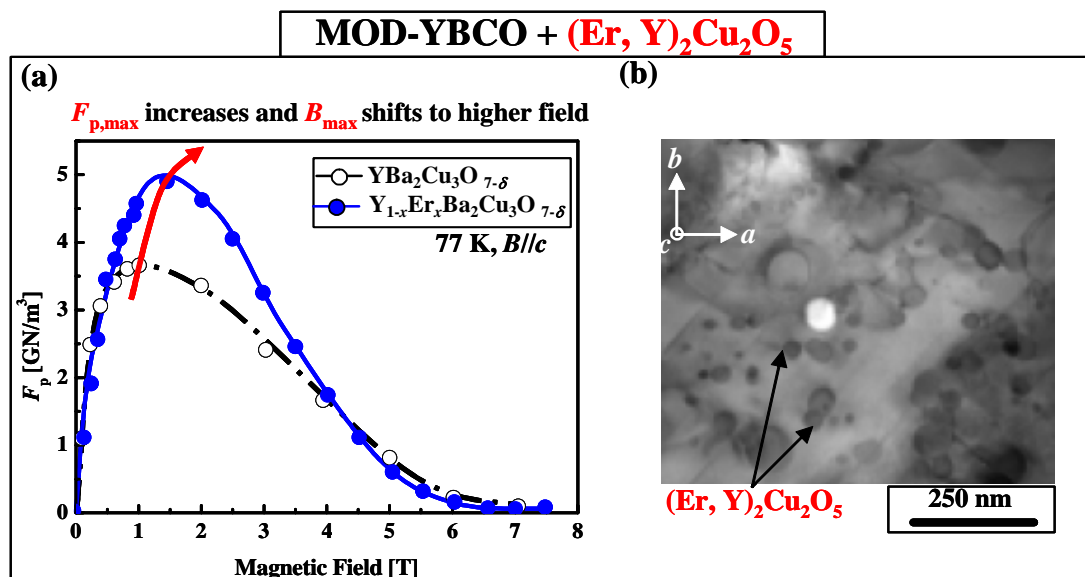


図5.34 MOD-YBCO+(Er, Y)₂Cu₂O₅薄膜の77 Kにおける(a) 巨視的ピンニング特性、(b) plane-view TEM像[25]。

さらに人工的に磁束ピンニング点を導入した REBCO 超伝導薄膜の報告例に関していくつか整理して示す。図 5.34(a)、(b)に MOD-YBCO+(Er, Y)₂Cu₂O₅ 薄膜の77 Kにおける巨視的ピンニング特性、plane-view TEM 像を示す[25]。図 5.34(a)より MOD-YBCO+(Er, Y)₂Cu₂O₅ 薄膜は、MOD-YBCO 薄膜に比べ $F_{p,max}$ が向上するだけでなく B_{max} が高磁場側にシフトすることが分かる。これは図 5.34(b)に示すように薄膜内部にナノサイズの(Er, Y)₂Cu₂O₅ がナノサイズ、間隔が 50 nm と $B=1.5$ T における磁束線間隔と同程度であるためと考えられる。

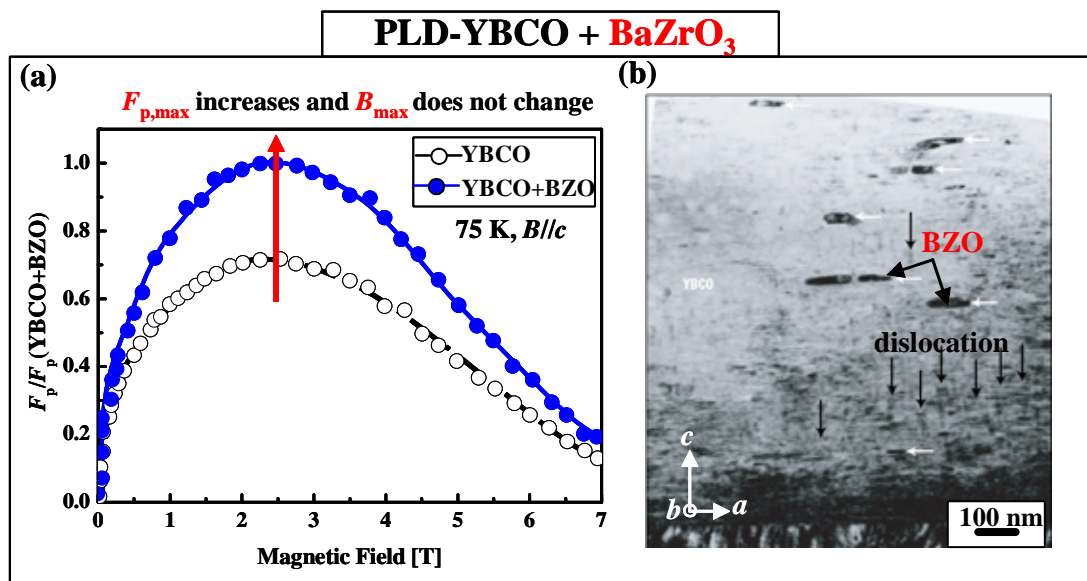


図5.35 PLD-YBCO+BaZrO₃薄膜の75 Kにおける(a) 巨視的ピンニング特性、(b) 断面TEM像[7]。

図5.35(a)、(b)にPLD-YBCO+BZO薄膜の75 Kにおける巨視的ピンニング特性及び断面TEMを示す[7]。PLD-YBCO+BZO薄膜は、PLD-YBCO薄膜に比べ $F_{p,max}$ は向上するが、 B_{max} は高磁場にシフトしないことが図5.35(a)から分かる。この理由として、図5.35(b)に示すようにBZOや転位は、 $B=2$ Tの磁束線間隔20 nmより高密度に存在せず、さらに空間分布的に不均一に存在するため、高密度な磁束バンドルを捕捉できないためと考えられる。

図5.36(a)、(b)にPLD-YBCO+YSZ薄膜の77 Kにおける巨視的ピンニング特性及び断面TEMを示す[9]。図5.36(a)よりPLD-YBCO+YSZ薄膜は、通常のPLD-YBCO薄膜に比べ $F_{p,max}$ は向上しないが、 B_{max} は高磁場にシフトするが分かる。 B_{max} について考えると、図5.36(b)から分かるようにBZOは $B=3$ Tにおける磁束線間隔より短い15 nm間隔に、大きさ10 nmで存在するため、磁束バンドルを有効にピンニングしたため B_{max} が向上したと考えられる。一方、 $F_{p,max}$ が向上しない理由としてはBZOのYBCO薄膜に対する体積率が高いため、超伝導電流の流れる体積が減り、 $J_c^{s.f.}$ が低下したためと考えられる。

図5.37(a)、(b)にPLD-YBCO+BSO薄膜の77 Kにおける巨視的ピンニング特性及びplane-view TEMを示す[8]。図5.37よりPLD-YBCO+BSO薄膜はPLD-YBCO薄膜に比べ $F_{p,max}$ が向上するだけでなく B_{max} が高磁場側にシフトすることが分かる。これは、BSOが $B=5$ Tでの磁束間隔である20 nm間隔と同程度の間隔に存在するため、磁束を有効的にピンニングしたためと考えられる。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{7-\delta}$ のようにYBCOに比べ T_c の低い領域が薄膜内部に存在することが確認されている。このような領域はYBCOより低い磁場で常伝導状態となるため磁束ピンニング点として働く可能性があり、これらも有効な磁束ピンニング点の一つとして考えられる。

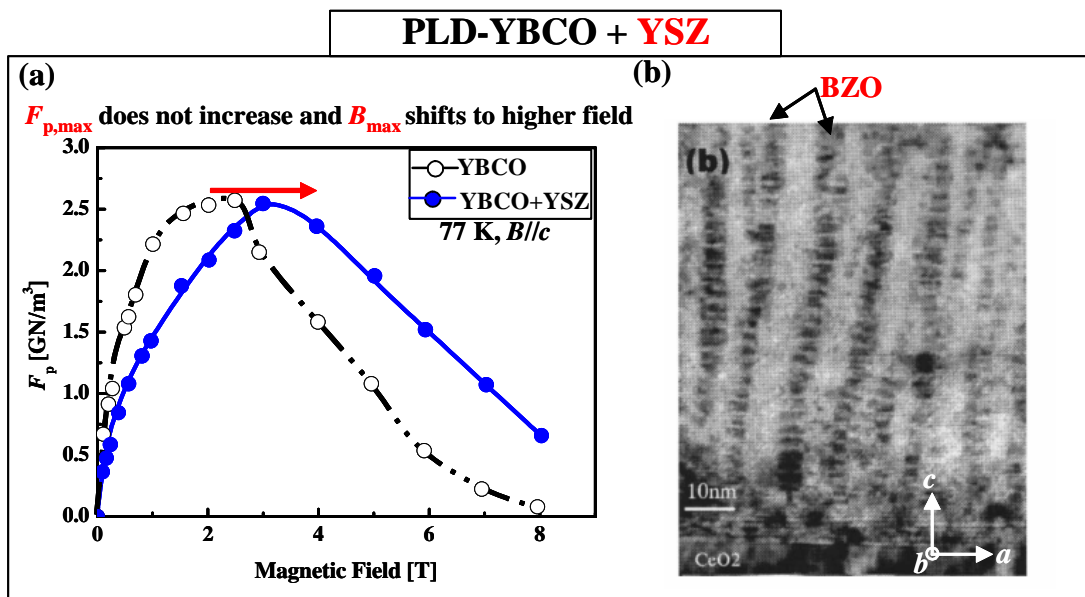


図5.36 PLD-YBCO+YSZ薄膜の77 Kにおける(a) 巨視的ピンニング特性、(b) 断面TEM像[9]。

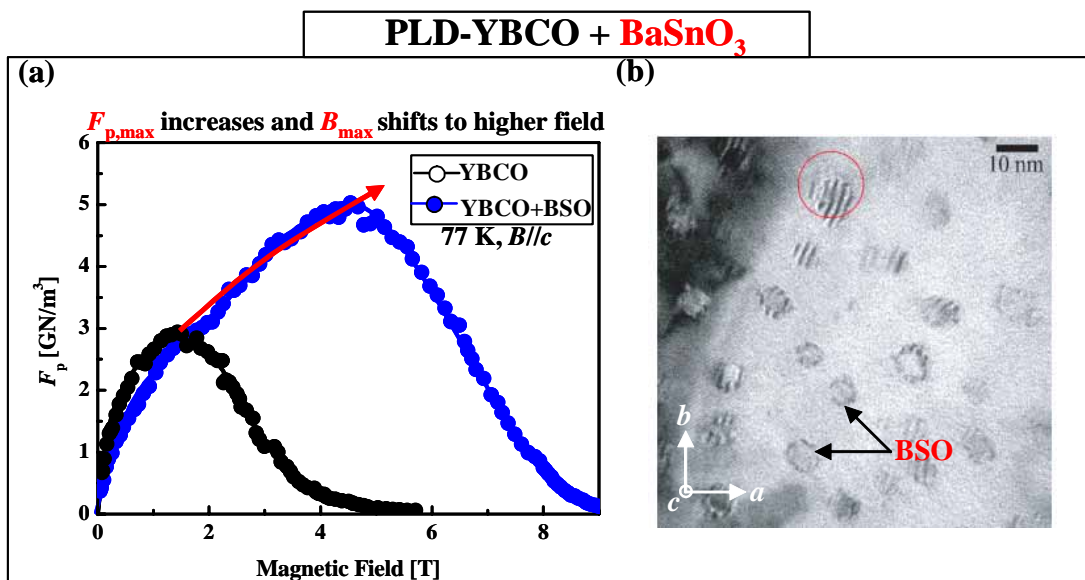


図5.37 PLD-YBCO+BaSnO₃薄膜の77 Kにおける(a) 巨視的ピンニング特性 (b) plane-view TEM像[8]。

以上の結果より、磁束ピンニング点を人工的に導入し、 $F_{p,max}$ を向上させるには

- ・ $J_c^{s.f.}$ が低下しない程度の磁束ピンニング点の超伝導層に対する体積率の最適化。
 - ・ 超伝導層の結晶性を低下させない磁束ピンニング点の材料選択。
- が必要であると考えられる。一方、 B_{max} を向上させるためには
- ・ 高磁場下における数十 nmの磁束線間隔と同程度の高密度な磁束ピンニング点の導入。
 - ・ 1つの磁束ピンニング点でいくつかの磁束バンドルを捕捉できるある程度のサイズを持った磁束ピンニング点の導入。
- が必要であると考えられる。

よって、LTG-SmBCO薄膜内部に存在するlow- T_c particleは、結晶構造が超伝導層と同じであり、自己磁場、低磁場では超伝導相であるため、電流の流れる超伝導層の体積を減少させない。さらにlow- T_c particleは高磁場になると常伝導に転移し、その密度やサイズが高磁場の磁束バンドルを有効にピンニングするナノサイズ、ナノ間隔である。このためlow- T_c particle は、 $F_{p,max}$ 、 B_{max} の両方を向上させる磁束ピンニング点であると言える。

B. LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜における巨視的ピンニング特性

前述したようにLTG-SmBCO薄膜におけるlow- T_c particleは、77 Kにおいて $F_{p,max}$ 、 B_{max} の両方を向上させる有効な磁束ピンニング点であることが確認された。そこで、本項では、常伝導に転移する温度や磁場の異なる $x=0.15\sim 0.3$ のlow- T_c particle及び $x=0.05\sim 0.15$ のlow- T_c networkの両方を持つ1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の巨視的ピンニング特性と磁束ピンニング点の関係について議論する。測定温度は40、65、77 K、磁場は0~17 Tと変え、low- T_c 領域がどの領域で常伝導に転移し、磁束ピンニング点として働くかについて考察する。

(1) 77 KにおけるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の巨視的ピンニング特性

図5.38に各種プロセスで作製したSmBCO薄膜の巨視的ピンニング特性を示す。LTG-SmBCO薄膜は、薄膜内部に磁場誘起型ピンニング点である $x\approx 0.3$ のlow- T_c particleが微細に分散しているため、PLD-SmBCO薄膜に比べ全体的に F_p が高く、 $F_{p,max}$ が向上し B_{max} が高磁場側にシフトしていることが分かる。さらにLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、LTG-SmBCO薄膜に比べ $B=3$ T以上の高磁場で高い F_p を示し、 $F_{p,max}$ が向上し B_{max} がさらに高磁場側にシフトしていることが分かる。

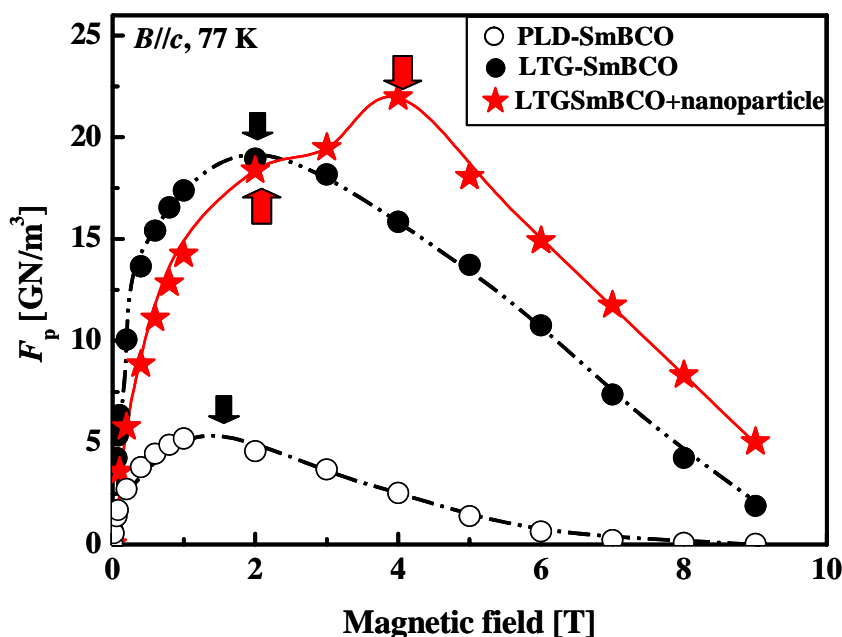


図5.38 各種プロセスで作製したSmBCO薄膜の巨視的ピンニング特性[1,3,4]。

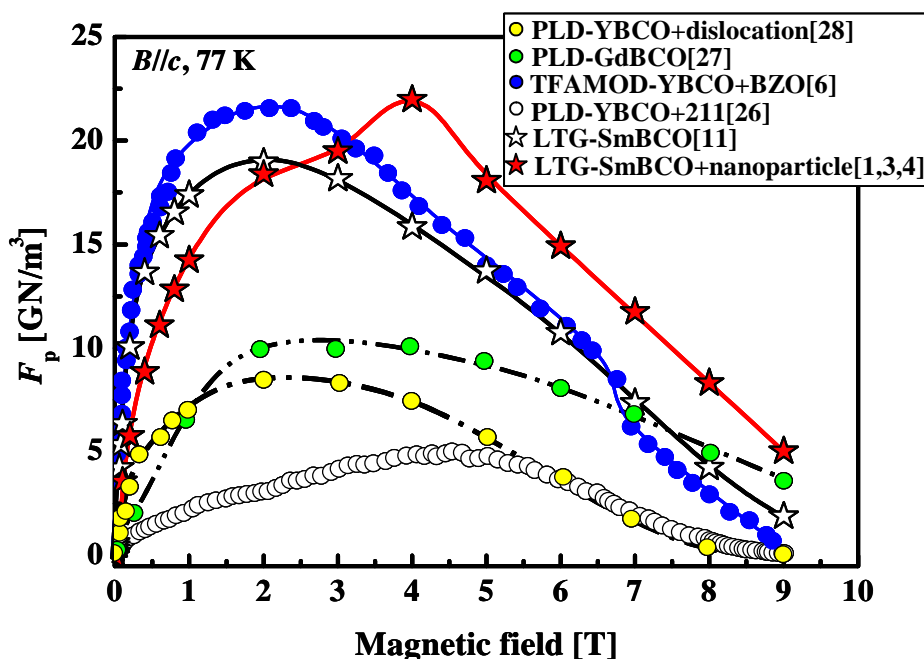


図5.39 これまでに報告されているREBCO薄膜の巨視的ピンニング特性 [1,3,4,6,11,26-28]。

また、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B=2$ T(図中の矢印)と $B=4$ T(図中の矢印)にピークを示すことが分かる[1,4]。第1ピーク(矢印)はPLD-SmBCO薄膜の $B_{max}=1.5$ Tより高い磁場であり、LTG-SmBCO薄膜の B_{max} と同じ磁場であることから $x \approx 0.3$ の $low-T_c$ particleが影響していると考えられる。一方、第2ピーク(矢印)は、図5.23、5.24に示したようにSm/Ba組成比 x が0.05~0.15の $low-T_c$ networkが常伝導に転移し高磁場で有効な磁束ピンニング点として働いたためと考えられる。

図5.39にLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜とこれまでに報告されているREBCO薄膜の77 Kにおける巨視的ピンニング特性を示す[1,3,4,6,11,26-28]。図からわかるようにLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B=3$ TまではTFAMOD-YBCO+BZO薄膜に比べ低い値を示すが、本研究の応用分野の一つであるSMESの使用磁場である $B=5$ T以上では世界最高レベルの F_p を示すことが分かる。このことから、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部に存在する $low-T_c$ 領域は、高磁場下における巨視的ピンニング力が他の磁束ピンニング点より強いと考えられる。

(2) 65 KにおけるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の巨視的ピンニング特性

65 Kという温度は過冷却液体窒素を用いた冷却システムにより容易に実現できる温度であり[29]、この温度における J_c 特性を評価することは幅広い応用を考えた場合、非常に有意義であると考えられる。そこで、 $low-T_c$ particleや $low-T_c$ networkが65 Kにおいて磁場誘起型ピンニング点として働くかどうかを調べるために磁場中 J_c 特性の評価を行った。

図5.40にLTG-SmBCO及びLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の65 Kにおける磁場中 J_c 特性を示す[1]。なお、比較のために4.2 KにおけるNbTi線材[10]、 $(NbTi)_3Sn$ 線材[30]の値もプロットしてある。測定温度が65 Kになることで77 Kの場合に比べ、熱による磁束バンドルの運動が低減され、磁束クリープの影響を受けにくくな

る。さらに磁束クリープがないと仮定した場合の $J_c(J_{co})$ は、(1.41) に示すように、 T が低く、 $B_{irr}(B_{c2})$ が高いほど、高くなる。実際、図3.63に示すように77 Kにおける B_{irr} より65 Kにおける B_{irr} が高い。したがって、65 Kにおける J_c が、77 Kにおける J_c より高いことは理論的に容易に説明できる。図5.40よりLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は $B=3$ Tから17 TまでLTG-SmBCO薄膜に比べ高い J_c を示し、 $B=16$ Tで $J_c=0.05$ MA/cm² と(NbTi)₃Sn線材よりも高い J_c を示すことが確認された。この結果は、動作温度が低いだけでなく、low- T_c particleやlow- T_c networkが65 Kにおいても有効な磁束ピンニング点として働いたためと考えられる。

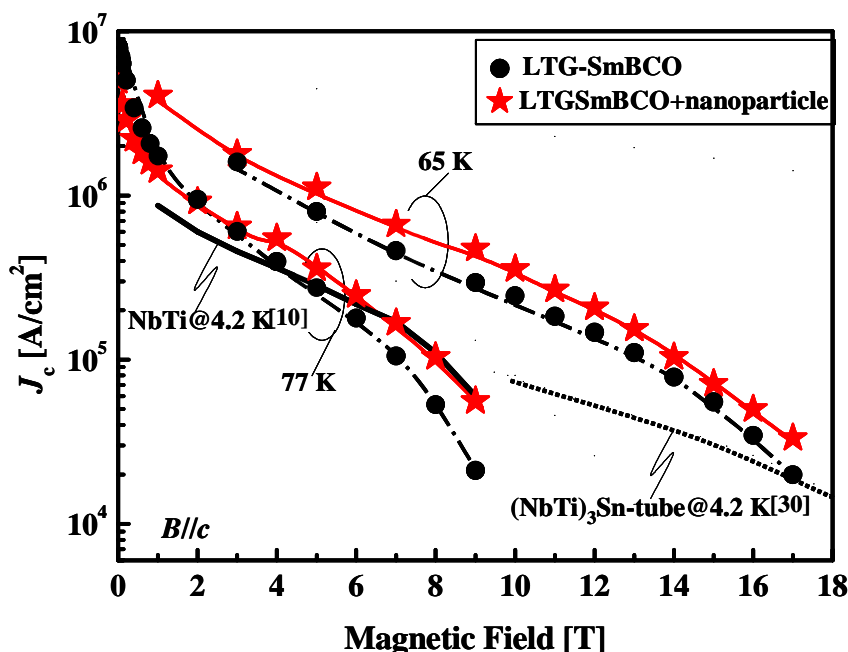


図5.40 LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の低温高磁場における J_c 特性[1]。

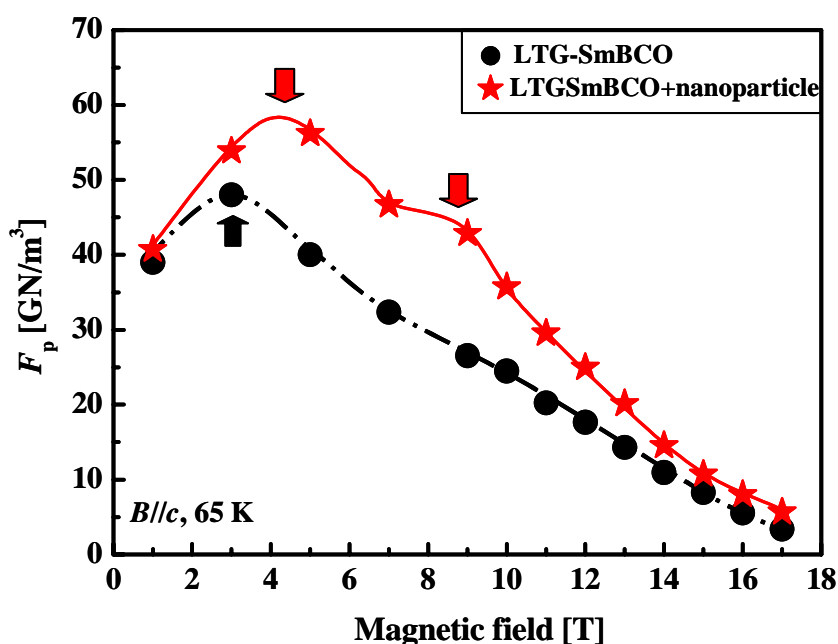


図5.41 LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の65 Kにおける巨視的ピンニング特性[1]。

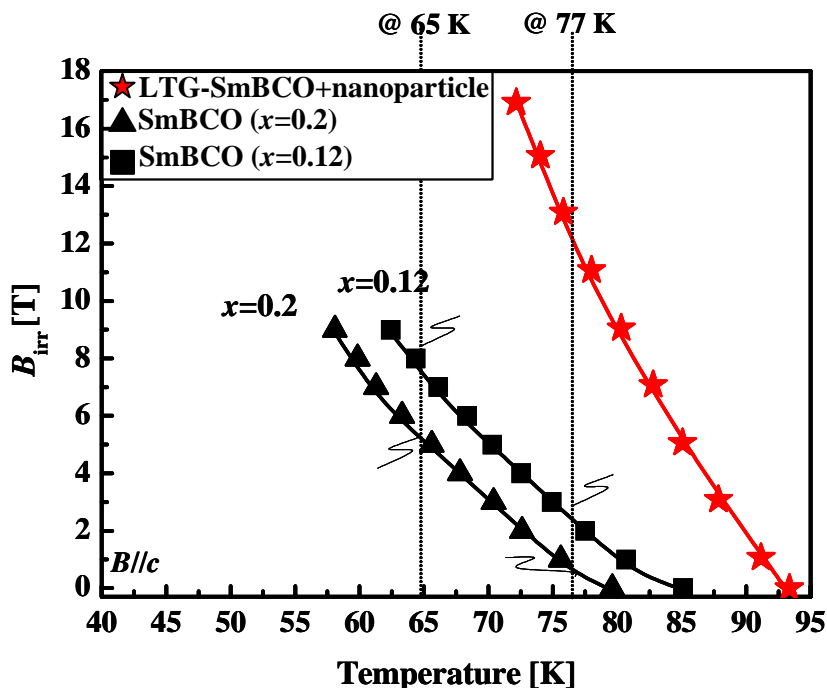

 図5.42 LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜及び $x=0.12$ 、 $x=0.2$ のSmBCO薄膜の B_{irr} 曲線[1]。

図5.41に各種プロセスで作製したSmBCO薄膜の65 Kにおける巨視的ピンニング特性を示す。LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、 $B=3$ T以上の高磁場で高い F_p を示し、LTG-SmBCO薄膜に比べ B_{max} が高磁場にシフトしていることが分かる。また、 $B=4$ T(図中の矢印)と $B=9$ T(図中の矢印)にピークを示すことが分かる。

ここで、測定温度65及び77 Kで確認されたLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の F_p 曲線における2つのピークと $x=0.05\sim 0.15$ のlow- T_c networkや $x=0.15\sim 0.3$ のlow- T_c particleのSm-rich領域との関係調べるために、 $x=0.12$ 、 $x=0.2$ のSmBCO薄膜を作製し、 B_{irr} 曲線の評価を行った。 $x=0.12$ 、 $x=0.2$ 薄膜は、最適成膜条件によりMgO基板上に作製し、最も T_c が高い酸素アニール温度を用いてアニールを施した。このとき、バルクではなく薄膜の B_{irr} を用いた理由としては、薄膜内部のlow- T_c 領域は2軸配向した状態で薄膜内部に存在していると考えられるためである。図5.42にLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜及び $x=0.12$ 、 $x=0.2$ のSmBCO薄膜の B_{irr} 曲線を示す[1]。図5.42よりLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、測定温度77 K、65 Kそれぞれにおいて $B=12$ 、18 T以上まで超伝導状態を維持することが分かる。一方、low- T_c particleの中間の組成である $x=0.2$ のSmBCO薄膜は、77 Kでは約 $B=1$ T以上(図5.42)、65 Kでは $B=5.5$ T以上(図5.42)で常伝導となる。また、low- T_c networkの中間の組成である $x=0.12$ のSmBCO薄膜は、図5.42より77 Kでは約 $B=2.6$ T以上(図5.42)、65 Kでは約 $B=7.9$ T以上(図5.42)で常伝導となることが分かる。

これらの結果より、図5.38の $B=2$ Tのピーク(図5.38)と図5.41の $B=4$ Tのピーク(図5.41)は、 $x=0.2$ 程度のlow- T_c particleが磁束ピンニング点となり、また、図5.38の $B=4$ Tのピーク(図5.38)と図5.41の $B=9$ T(図5.41)のピークは $x=0.12$ 程度のlow- T_c networkが磁場誘起型ピンニング点として働いたためと考えられる。

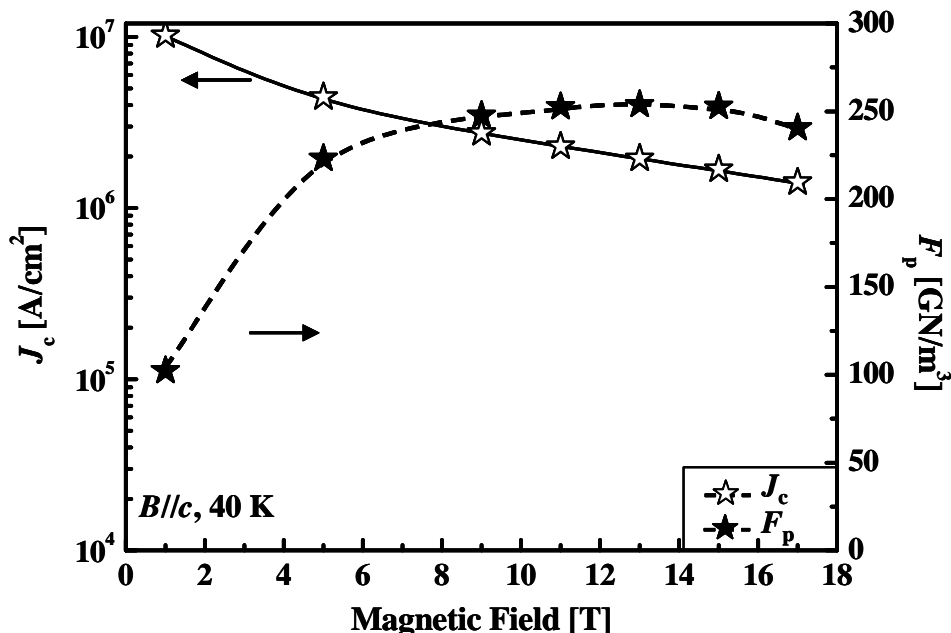


図5.43 測定温度40 KにおけるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の磁場中 J_c と巨視的ピンニング特性[1]。

(3) 40 KにおけるLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の巨視的ピンニング特性

LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜内部に存在するlow- T_c particleやlow- T_c networkが測定温度65、77 Kにおいて磁束ピンニング点として働くことが確認された。そこで本項では、low- T_c particleやlow- T_c networkが40 Kにおける磁場誘起型磁束ピンニング点としての有効性を調べるために磁場 J_c 特性の評価を行った。

図5.43に測定温度40 Kにおける磁場中 J_c と巨視的ピンニング特性を示す[1]。図5.43よりLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は $B=17$ Tにおいて $J_c=1.4$ MA/cm²と高い J_c を示すことが確認された。また、巨視的ピンニング特性には65及び77 Kの測定結果において見られた2つのピークは存在しないことが分かる。この理由として、図5.42から分かるように $x=0.05\sim 0.15$ のlow- T_c networkや $x=0.15\sim 0.30$ のlow- T_c particleのlow- T_c 領域が40 K、 $B=17$ T以下の磁場下では常伝導に転移しないためと考えられる。

5.11 結言

本章では、SMESの使用磁場である $B=5$ T以上の高磁場における J_c の更なる向上を目的に高い特性を示すLTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜にナノサイズlow- T_c 相を人工的に導入し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性の評価を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) low- T_c 相作製時の周波数、供給量を最適化することで、1 cm²あたり 1.74×10^9 個と高密度なlow- T_c 相を作製することに成功した。このようにナノサイズのlow- T_c 相が等間隔に形成されるメカニズムとしては、15 秒の保持時間を置くことで、供給された原料種は結合エネルギーが低いステップに向かって十分拡散し、ステップ付近で2D核が生成されるためと考えられる。さらに、供給量を最適化することでより高密度に形成されたと考えられる。
- 2) 0、1.4、2.1及び2.8 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜を作製し、結晶性を評価した結果、 $\delta\omega$ 、 $\delta\phi$ はナノサイズlow- T_c 相のvol.%にほとんど依存せず良好な結晶性を示すことが確認された。0.0、1.4 vol.%の薄膜は、化学量論組成($x=0$)のPLD-SmBCO薄膜と同程度の非常に大きい斜方晶性を示し、一方、2.1、2.8 vol.%の薄膜は、斜方晶性が小さいことが確認された。また、LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜の T_c 及び $J_c^{s.f.}$ を評価した結果、2.1 vol.%以上の薄膜の T_c や $J_c^{s.f.}$ は、vol.%が増加するに従い低下することが確認された。この理由として、1.4 vol.%程度のナノサイズlow- T_c 相では、主相のSm/Ba組成比には影響しないが、それ以上のナノサイズlow- T_c 相を導入した場合は、主相のSm/Ba組成比がSm-richとなったためと考えられる。
- 3) 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、ナノサイズlow- T_c 相を人工的に導入することで世界で初めて、77 Kにおいて $B=9$ TまでNbTi線材(@4.2 K)同等の J_c を得ることに成功した。さらに、65 K、 $B=17$ Tという高磁場においても核融合装置に用いられている(NbTi)₃Sn線材(@4.2 K)以上の J_c を示すことが確認された。また、1.4 vol.%の薄膜は、他の薄膜に比べ、 $B=3\sim 7$ Tのすべての磁場において磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが確認された。この1.4 vol.%の薄膜の組成分析を行った結果、低磁場で常伝導に転移する $x=0.15\sim 0.3$ 程度のlow- T_c particleがLTG-SmBCO薄膜に比べ微細に分散しているだけでなく、高磁場で常伝導となる $x=0.05\sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkが蜘蛛の巣のようにあらゆる方位に存在していることが確認された。これらが1.4 vol.%の薄膜の高磁場における J_c の向上、 B_{irr} の向上、高磁場における等方的な J_c - B - θ 特性に影響していると考えられる。
- 4) LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜における $x=0.05\sim 0.15$ 程度のナノサイズ、ナノ間隔に存在するlow- T_c network生成メカニズムについて考察を行った。LTG-SmBCO薄膜同様に成膜時に2相成長するというメカニズムを用いて考えると、ナノサイズlow- T_c 相を導入した膜厚においては、LTG-SmBCO薄

膜に比べSm-rich相が成長する確率が高くなると考えられる。さらに、結晶化した下の層は、740°Cの基板温度にさらされている時間が長いこと、Sm-rich相が固相内拡散し、Sm-rich相周りの拡散場が結合し、 $x=0.05\sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkが形成されると考えられる。

- 5) 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、77 K、 $B=4$ Tにおいて 20 GN/m^3 と世界最高レベルの巨視的ピンニング力を示すことが確認された。また、巨視的ピンニング特性において $B=2$ Tと $B=4$ Tに2つのピークを示すことが確認された。同様に65 Kでは、 $B=4$ Tと $B=9$ Tにピークが見られた。この理由として、77 K、 $B=2$ Tそして65 K、 $B=4$ Tにおいては、 $x=0.15\sim 0.3$ 程度のlow- T_c particleが、77 K、 $B=4$ Tそして65 K、 $B=9$ T以上の高磁場では $x=0.05\sim 0.15$ 程度のlow- T_c networkが効果的に磁束をピンニングしたためと考えられる。一方、40 Kでは、65及び77 Kの測定結果において見られた2つのピークは存在しないことが確認された。これは、low- T_c networkやlow- T_c particleのlow- T_c 領域が40 K、 $B=17$ T以下の磁場下では常伝導に転移しないため、磁場誘起型ピンニング点として働かない結果と考えられる。

参考文献

- [1] 三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、武藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄: 低温工学 **41** (2006) 428.
- [2] Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **44** (2005) L546.
- [3] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida : Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L11.
- [4] M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Physica C **445-448** (2006) 643.
- [5] P. Mele. K. Matsumoto, T. Horide, O. Miura, A. Ichinose, M. Mukaida, Y. Yoshida, S. Horii: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) 44.
- [6] T. Puig presented at the Coated Conductors for Applications 2006, 3-7 July, Ludwigsburg, Germany
- [7] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maierov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: Nature materials **3** (2004) 439.
- [8] C. V. Varanasi, P. N. Barnes, J. Burke, L. Brunke, I. Maartense, T. J. Haugan, E. A. Stinzianni, K. A. Dunn, and P. Haldar: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) L37.
- [9] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, and T. Hirayama, Y. Shiohara: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 132502.
- [10] C. Meingast, and D. Larbalestier: J. Appl. Phys. **66** (1989) 971.
- [11] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3078.
- [12] T. Matsushita, E.S. Otabe, B. Ni, K. Yamafuji, K. Kimura, M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Miyamoto, and M. Hashimoto: Adv. in superconductivity **11** (1992) 389.

- [13] 三浦正志、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志: 低温工学 **40** (2005) 558.
- [14] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.
- [15] B. Maiorov, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [16] S. Awaji, M. Nanba, K. Watanabe, M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto: IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted)
- [17] S. Awaji, M. Nanba, K. Watanabe, M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto: Physica C (submitted)
- [18] V. M. Pan and A. V. Pan: Low Temp. Phys., **27** (2001) 732.
- [19] T. Puig, F. Galante, E. M. Gonzalez, J. L. Vincent, B. Martinez and X. Obradors: Phys. Rev. B **60** (1999) 13099.
- [20] 淡路智、難波雅史、渡辺和雄、三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要: 第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p.20
- [21] 淡路智、難波雅史、渡辺和雄、三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要: 第 75 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p.219
- [22] L. Civale, M. W. McElfresh, A. D. Marwick, F. Holtzberg, C. Feild, J. R. Thompson, and D. K. Christen: Phys. Rev. B **43** (1991) 13732.
- [23] 藤吉孝則、末吉哲郎、春田正和、城台憲人、上野剛、宮川隆二、吉田隆、三浦正志、松本要、向田昌志、淡路智、渡辺和雄: 第 73 回 2005 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2005) p.225
- [24] C. Meingast and D. C. Larbalestier: J. Appl. Phys. **66** (1989) 5971.
- [25] M. Rupich, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [26] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, and M. Sumpston: Nature **430** (2004) 869.

- [27] K. Matsumoto, D. Takahara, T. Horide, A. Ichinose, S. Horii, Y. Yoshida, M. Mukaida, K. Osamura: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 2719.
- [28] K. Matsumoto, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, B25
- [29] S. Yoshida, K. Ohashi, T. Umeno, Y. Suzuki, Y. Kamioka, H. Kimura, K. Tsutsumi, M. Iwakuma, K. Funaki, T. Bhono, Y. Yagi: Adv. Cryog. Eng. **43** (1998) 1191-1198
- [30] Ed. 長村 光造: 超伝導材料 (米田出版, 2000) 第 3 章 实用超伝導材料/線材 応用

第六章

LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}厚膜 の作製及び超伝導特性

6.1 緒言

LTG 法を用いて、MgO 基板上に LTG-Sm_{1.08}Ba_{1.92}Cu₃O_{7-δ} 薄膜を作製した結果、LTG-SmBCO 薄膜は良好な結晶性を示し、自己磁場下で $T_c=92$ K, $J_c=3$ MA/cm² を示した。高密度な転位だけでなく、upper layer に存在するナノサイズ low- T_c particle が有効な磁束ピンニング点として働き、77 K、 $B=5$ T において実用化線材 NbTi 線材(@4.2K)に匹敵する J_c を示した。さらに upper layer の Sm/Ba 組成比 x を最適な $x=0.04$ とすることで、自己磁場下で T_c や J_c が向上し、 $B=5$ T まで実用化線材 NbTi(4.2 K)以上の J_c を示した。 $B=5$ T 以上の更なる J_c 向上を目的に、人工的にナノサイズの low- T_c 相を導入し、LTG-SmBCO+nanoparticle 薄膜を作製した結果、世界で初めて、77 K において $B=9$ T まで NbTi 線材同等の J_c を得ることに成功した。

実際のマグネット応用では、臨界電流密度 J_c ではなく、臨界電流である I_c が重要なパラメータになる。SMES などに用いるソレノイドコイルの場合、蓄積できる磁気エネルギー W_m は

$$W_m = \frac{1}{2} nBSI \quad (6.1)$$

となる。ここで n はコイルの巻数、 B は磁束密度、 S は面積、 I は電流である。(6.1) 式より、より大きな磁気エネルギーを貯めるためには、高磁場下で高い臨界電流 I_c が必要であることが分かる。 I_c を高くする方法としては、 J_c を向上させるとともに、超伝導層の膜厚を厚くする方法が有効である。世界的にも I_c を向上させるために、高い J_c を持つ厚膜作製が行われている。超電導工学研究所のグループは PLD 法を用いて、YBCO 薄膜の $J_c^{s.f.}$ 低下の原因の一つである a 軸配向相の生成を抑制するために膜厚増加に伴い、基板温度を上昇させ 2.3 μm 厚で、幅 1 cm としたときの臨界電流 $I_c^*=250$ A/cm-width を得ている[1]。また、TFA-MOD 法を用い、溶液組成を低 Ba 組成とし YBCO 厚膜を作製し、 $I_c^*=693$ A/cm-width が得ている[2]。S. R. Foltyn らは PLD 法を用いて、YBCO/CeO₂ 界面の $J_c^{s.f.}$ が高いことを利用して、500 nm の YBCO 超伝導層と CeO₂ 層を交互に積層した 3.5 μm 厚の YBCO/CeO₂-multi 厚膜を作製し、 $I_c^*=1400$ A/cm-width を得ている[3]。

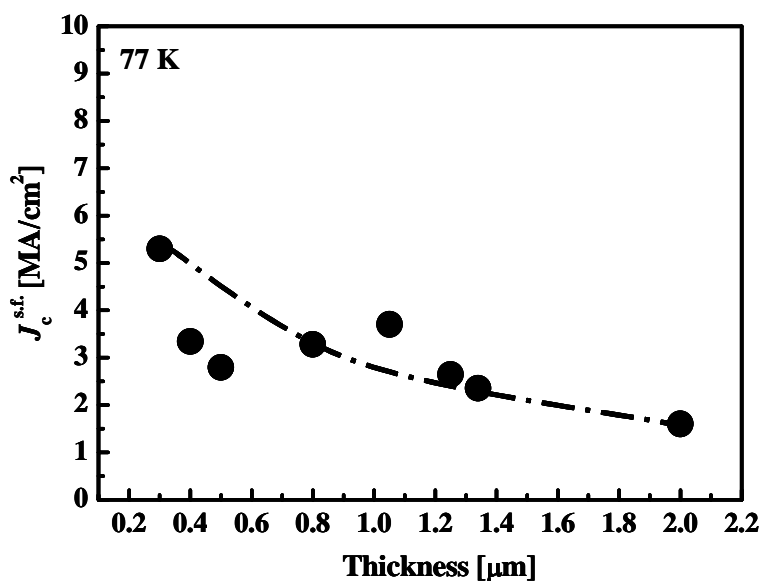
本章ではこれまで高磁場下で高い $J_c^{s.f.}$ を示すことが確認されている LTG-SmBCO 膜の高磁場下における高 I_c を得ることを目的に LTG-SmBCO 厚膜の作製を行い、PLD-SmBCO 厚膜と比較をし、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性について議論する。本章では、膜厚 1 μm 以上の薄膜を厚膜として記すこととする。

6.2 PLD- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び超伝導特性6.2.1 PLD- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び自己磁場 J_c

PLD-SmBCO厚膜は、MgO基板上に直接、表6.1に示す条件で作製した。図6.2にPLD-SmBCO膜の $J_c^{\text{s.f.}}$ の膜厚依存性を示す[4-6]。図より膜厚が増加するに従い $J_c^{\text{s.f.}}$ が低下することが分かる。このように膜厚の増加に伴い $J_c^{\text{s.f.}}$ が低下する報告はSmBCO薄膜に限らずYBCO厚膜においても確認されている[4-6]。この原因として膜厚増加に伴う結晶性の低下、 a 軸配向相及び析出物混在が考えられる。以下にそれぞれの要因に関して考察する。

表6.1 PLD-SmBCO厚膜の作製条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda=193\text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm^2
レーザー周波数	10 Hz
基板	MgO (100)
膜厚	$\sim 2.0\ \mu\text{m}$
酸素圧力	0.4 Torr
ターゲット Sm/Ba 組成比	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(\chi=0.04)$
基板温度(T_s)	850°C
成膜時間	$\sim 200\text{ min}$

図6.1 PLD-SmBCO膜の $J_c^{\text{s.f.}}$ の膜厚依存性[4-6]。

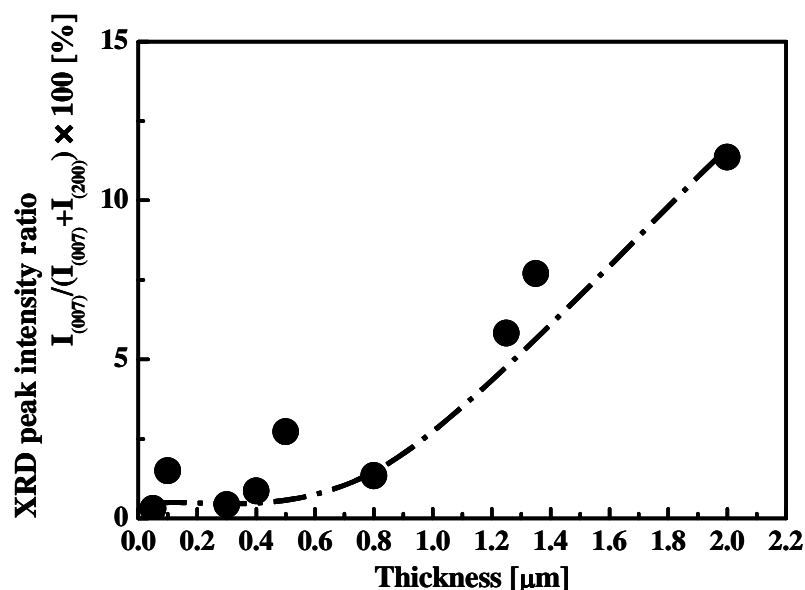


図6.2 PLD-SmBCO膜の a 軸配向相混在率の膜厚依存性[4-6]。

A. a 軸配向相

膜厚増加に伴う $J_c^{\text{s.f.}}$ の低下の要因のひとつとして a 軸配向相混在率が考えられる。 ω - 2θ 測定結果では、 a 軸配向相からの回折ピークが存在しなかった。ここで、より高感度に a 軸配向相を検知するため、SmBCOの[100]方面からX線を入射するin-plane光学系を用いて ϕ - 2θ 測定を行った。図6.2にPLD-SmBCO膜の a 軸配向相混在率の膜厚依存性を示す[4-6]。図中における $I_{(007)}$ 、 $I_{(200)}$ はそれぞれ a 軸配向相、 c 軸配向相からの回折ピーク強度であり、縦軸の値が高いほど、 a 軸配向相混在率が高いことを意味する。図6.2より膜厚が増加するに従い、 a 軸配向相混在率が高くなるのが分かる。 a 軸配向相が、 c 軸配向薄膜内部に存在する場合、 CuO_2 面が c 軸配向相と a 軸配向相との境界で繋がらないため、電流を遮断し、 $J_c^{\text{s.f.}}$ を低下させる。よって、膜厚増加に伴う $J_c^{\text{s.f.}}$ の低下には a 軸配向相混在率が影響していることが分かる。

B. 析出物

図6.3に膜厚の異なるPLD-SmBCO膜のAFM像を示す[5]。図より膜厚が増加するに従い析出物が増加していることが分かる。この析出物を同定するために、 ϕ - 2θ 測定を行った。その結果、 CuO 及び Cu_2O のピークが存在することが確認された。図6.4にPLD-SmBCO膜の CuO 及び Cu_2O 混在率の膜厚依存性を示す[6,7]。図中における縦軸の値が高いほど、 CuO 及び Cu_2O 混在率が高いことを意味する。図6.4より膜厚が増加するに従い CuO 及び Cu_2O 混在率いずれも高いことが分かる。これら析出物は超伝導電流を遮断するため、 J_c の低下の原因であると考えられる。

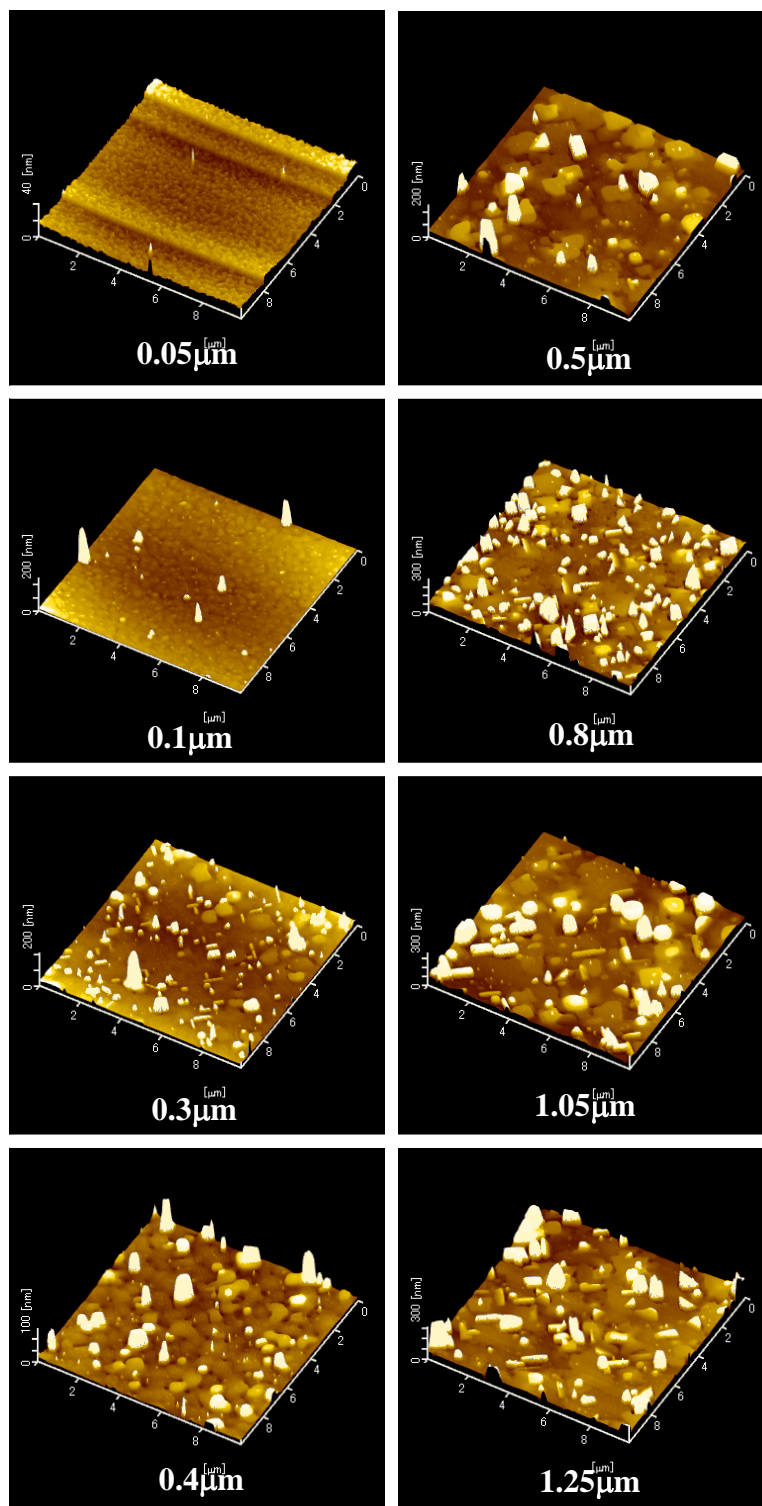


図6.3 PLD-SmBCO膜のAFM像の膜厚依存性[5]。

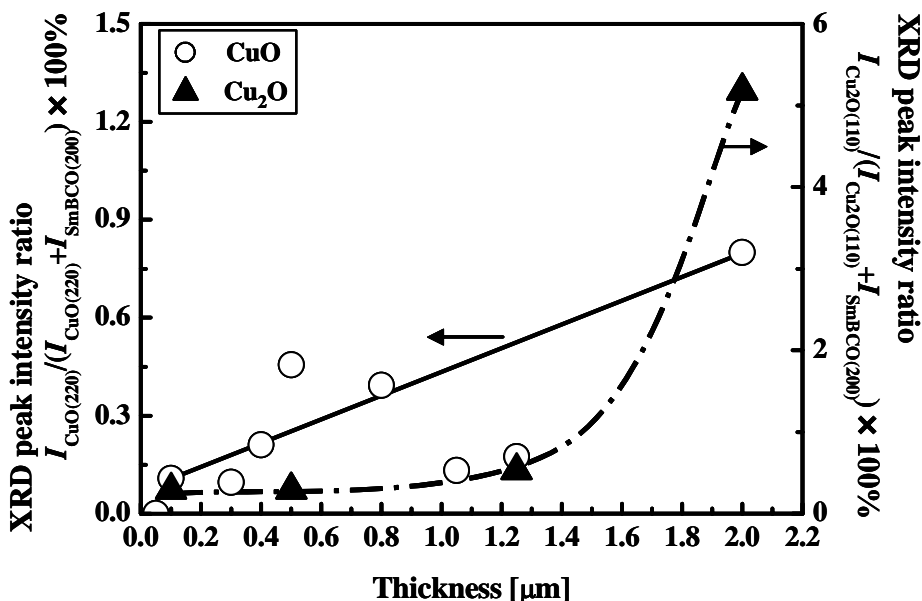


図6.4 PLD-SmBCO膜の Cu_2O 、 CuO 析出物混在率の膜厚依存性[6,7].

6.2.2 PLD- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜における a 軸配向相生成メカニズム

3.4.1項で議論したようにPLD-SmBCO膜は、格子ミスフィット基板上核生成(NLS)モデルから結晶成長の駆動力である $\Delta\mu$ が $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ より高くなると a 軸配向しやすくなると考えられる。つまり、成膜時における酸素分圧が一定の場合には、基板温度が低下しない限り、 $\Delta\mu$ が $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ より高くないと考えられる。PLD-SmBCO膜は、 $0.6 \mu\text{m}$ の膜厚においては、基板温度が 850°C と高いため、 $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ より $\Delta\mu$ が低く、薄膜全体にわたって c 軸配向する。しかし、膜厚が増加するに従い、膜の表面温度が低下し、 $\Delta\mu$ が $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ より高くなり、ある膜厚において a 軸配向相が成長すると考えられる。表面温度が低下する理由に関して後述する。

図6.5にPLD-SmBCO膜のステップ幅 l_{step} の膜厚依存性を示す[4,6]。図6.5より膜厚が増加するに従い、 l_{step} が短くなっていることが分かる。 a 軸配向相の増加から、表面温度が低下していることが示唆されているが、 l_{step} にも表面温度は大きく影響する。そこで、 T_s - l_{step} の関係より見積もった表面温度と $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}$ の関係について考察する。図3.41の T_s - l_{step} の関係より $1.6 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO厚膜成長時における表面温度を見積もると、 $0.6 \mu\text{m}$ 厚の薄膜よりも 100°C 低下していることが分かる。ここで、 $0.6 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO薄膜の成長時の表面温度を 850°C と仮定し、 $1.6 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO薄膜の成長時の表面温度を図3.41及び6.5の結果をもとに 750°C と仮定する。さらに、図3.20をもとに飽和比をそれぞれ $\ln\alpha_s^{0.6 \mu\text{m}}=0.3$ 、 $\ln\alpha_s^{1.6 \mu\text{m}}=20$ と仮定すると、それぞれの $\Delta\mu$ は(3.4)式より

$$\Delta\mu_{0.6 \mu\text{m}} = k_B T \ln(\alpha_s^{0.6 \mu\text{m}}) = 4.65 \times 10^{-21} \text{ J} \quad (6.2 \text{ a})$$

$$\Delta\mu_{1.6 \mu\text{m}} = k_B T \ln(\alpha_s^{1.6 \mu\text{m}}) = 2.82 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (6.2 \text{ b})$$

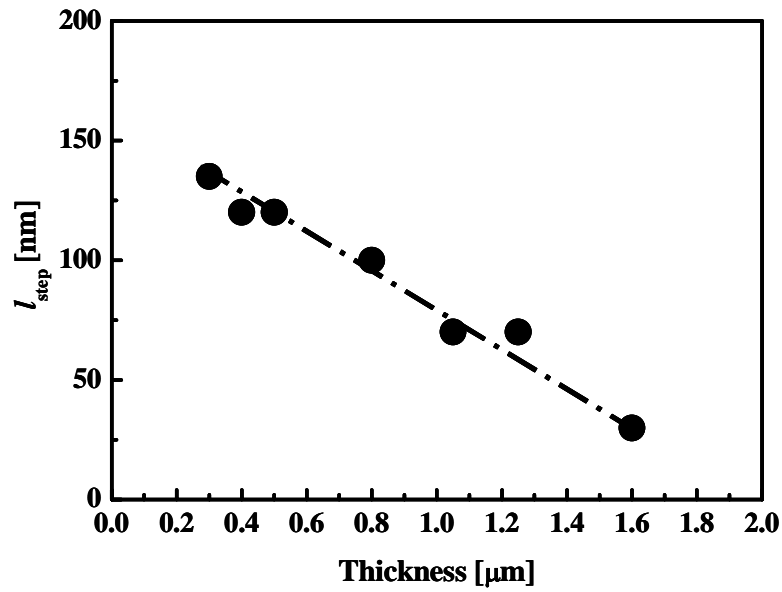


図6.5 PLD-SmBCO膜のステップ幅の膜厚依存性[4,5]。

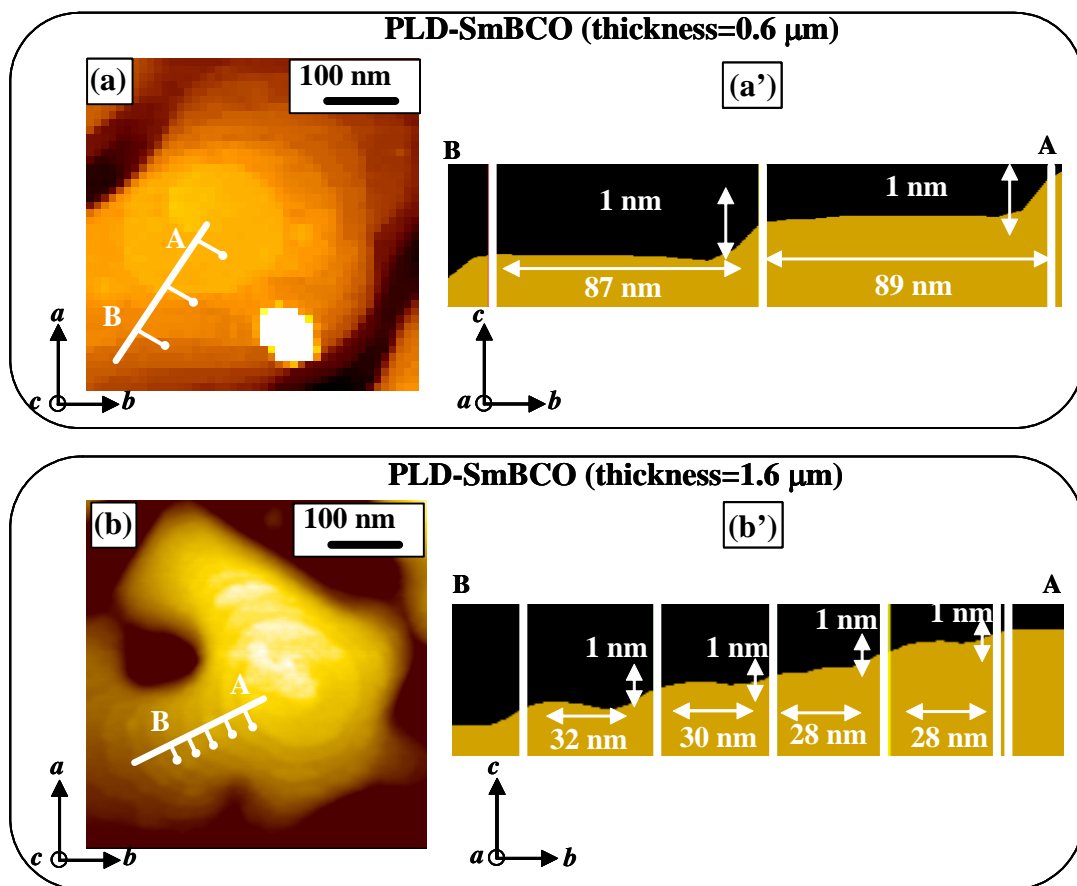


図6.6 (a),(a') 膜厚0.6 μm におけるPLD-SmBCO[8]、(b)、(b')膜厚1.6 μm におけるPLD-SmBCO膜のDFM像及び断面プロファイル。

となる。(6.2 b)式より $1.6 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO厚膜の $\Delta\mu_{1.6 \mu\text{m}}$ は、図3.19における a 軸配向相が混在する $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}=2.53 \times 10^{-19} \text{ J}$ より高く、 a 軸配向しやすい $\Delta\mu$ であることが分かる。よって、PLD-SmBCO膜の膜厚の増加に伴う a 軸配向相の増加は、成長時における表面温度の低下が主な要因であると推察される。

図6.6に $0.6 \mu\text{m}$ 及び $1.6 \mu\text{m}$ におけるPLD-SmBCO膜のDFM像と断面プロファイルを示す[8]。図6.6(a)、(b)より $0.6 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO薄膜はスパイラル成長する。一方、 $1.6 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO厚膜は同じ基板温度で作製しているにもかかわらず2D成長し、成長様式が $0.6 \mu\text{m}$ の場合に比べ異なることが分かる。さらに、膜厚増加に伴い結晶粒間の谷間の高さ h_{PV} が大きくなっていることが分かる。図6.7に $0.1 \mu\text{m}$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 及び $1.6 \mu\text{m}$ におけるPLD-SmBCO膜の成長様式の模式図を示す。 $0.1 \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO薄膜のように膜厚の薄い段階では2D成長するが、膜厚が増加すると c 軸方位の異なる2D結晶核同士が結合し、螺旋転位が生成される。そして、基板温度が高いために過飽和度が低く、さらにスパイラル成長による成長速度 R_{spiral} が速いために、 $0.6 \mu\text{m}$ 程度の膜ではスパイラル成長が支配的となる。一方、 $1.6 \mu\text{m}$ 程度の膜では表面温度が膜厚が薄い場合に比べ低下し、過飽和度が大きくなり2D成長の成長速度 $R_{2\text{D}}$ が速くなり2D成長しやすくなると考えられる。

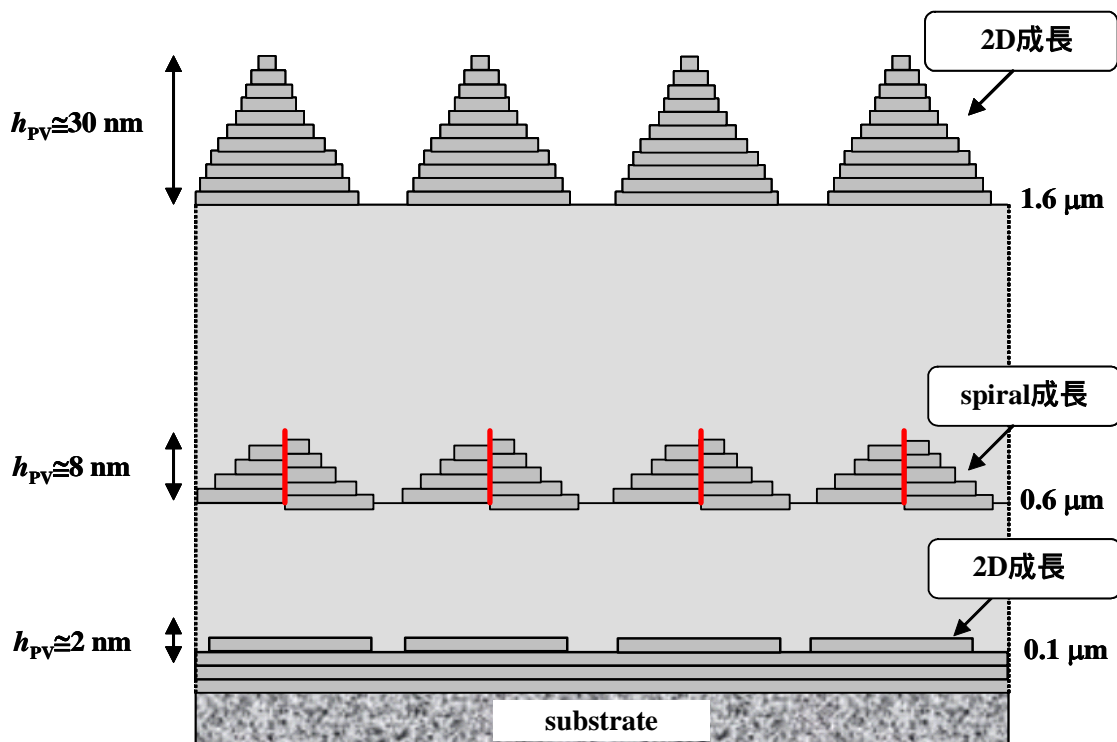


図6.7 膜厚の異なるPLD-SmBCO膜の成長様式のモデル図。

これまでの考察で、PLD-SmBCO膜は、膜厚増加に伴い成長時の表面温度が低下し、 a 軸配向相が生成され、さらに成長様式がスパイラル成長から2D成長に変わることが確認された。しかし、膜厚増加に伴い表面温度が低下するののかという疑問が残る。

そこで a 軸及びCu系析出物混在率、DFM像などの実験結果及びS. Sieversらによる報告[9]をもとに、図6.8のようなモデル図を考えた。図6.8(a)に示す $0.6\ \mu\text{m}$ のPLD-SmBCO薄膜は結晶粒と結晶粒の間の谷間の高さ(h_{pv})が、 $0.1\ \mu\text{m}$ の厚さを持つPLD-SmBCO薄膜に比べ高い。そのため、薄膜の表面積が大きくなり、それに伴い表面からの熱の有効放射率が大きくなった結果、表面温度が低下したと考えられる。図6.3から分かるように膜厚増加に伴い増加するCu系析出物はサイズが非常に大きいため、膜の表面積を増やし、熱の放射率を大きくする要因の一つとして考えられる。さらに、 $1.6\ \mu\text{m}$ の膜厚になる(図6.8(b)参照)と表面温度が低下し、(6.2 b)式から分かるように、 $\Delta\mu^*_{\text{PLD}}=2.53 \times 10^{-19}\ \text{J}$ より高い $\Delta\mu$ になった結果、 a 軸配向相混在率が増加すると考えられる。 a 軸配向相の成長速度は c 軸配向相より速いため、さらに h_{pv} は大きくなる。また、Cu系析出物混在率も $0.6\ \mu\text{m}$ の薄膜より増加する。以上のプロセスを経て、Cu系析出物と a 軸配向相の生成・成長が膜の表面積を大きくし、膜表面からの熱の有効放射率を大きくすることで、膜表面の温度が低下し、さらにCu系析出物と a 軸配向相の生成の増加を招くと考えられる。実際に、 $2\ \mu\text{m}$ になると図6.8(c)に示すように膜表面は、 a 軸配向相、Cu系析出物に覆われ超伝導電流の流れないdead layerが形成される。

図6.9にPLD-SmBCO膜の I_c^* の膜厚依存性を示す。dead layerが厚膜の表面に存在するため、図6.8に示すように膜厚を増加させても超伝導電流が流れる体積は変わらないため、 I_c^* は $1.2\ \mu\text{m}$ 以上の膜厚において一定の値となっていることが確認されている [1-3]。

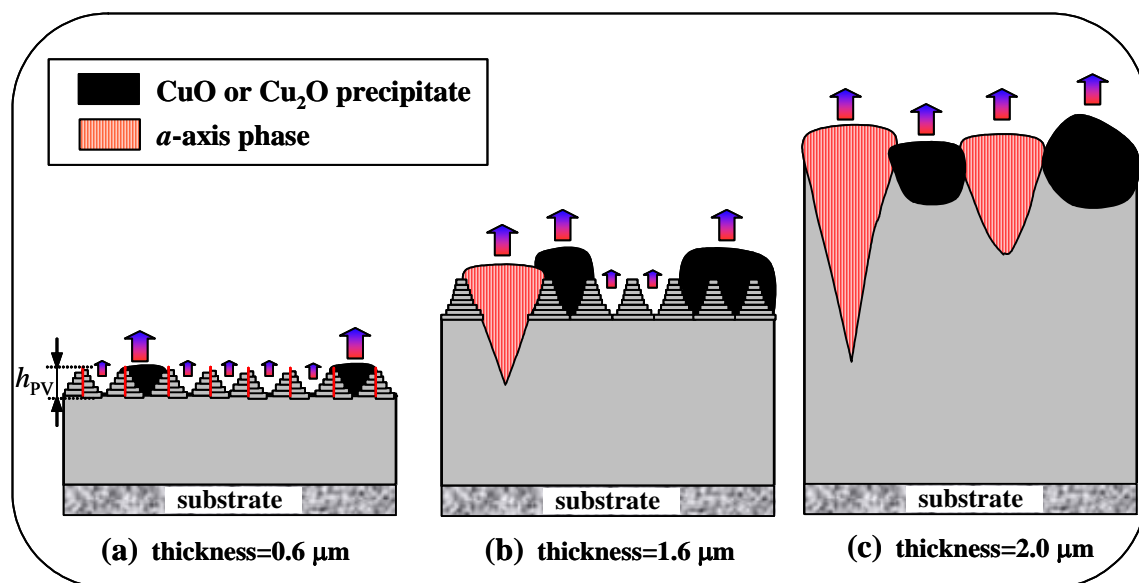
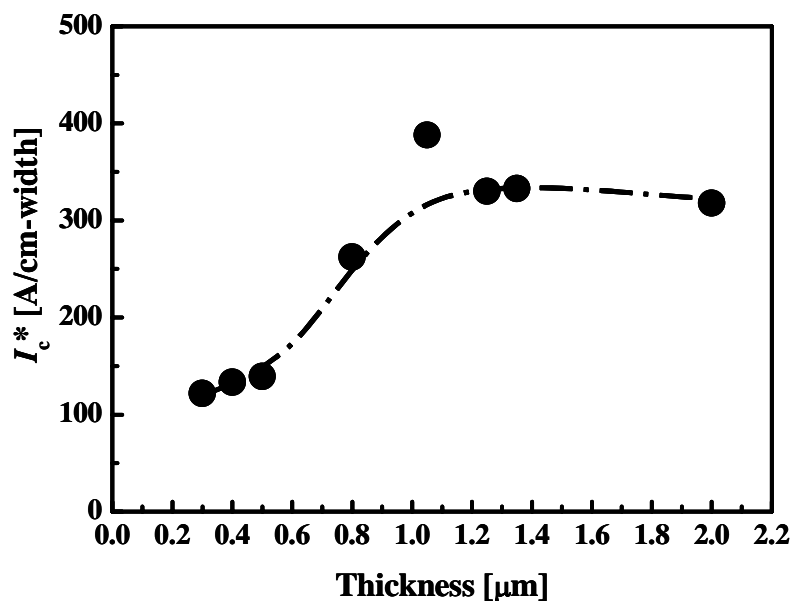


図6.8 膜厚増加に伴う a 軸配向相生成モデル図。


 図6.9 PLD-SmBCO膜の I_c^* の膜厚依存性[4-6]。

6.2.3 PLD- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜におけるCu系析出物生成メカニズム

図6.4に示すように膜厚を増加させるに従い、 CuO 及び Cu_2O 析出物の超伝導層に対する混在率が増加することが確認された。また、これらのCu系析出物は、図6.3から分かるように表面被覆率が大きく、表面温度を低下させる原因の一つであることを述べた。さらに表面におけるCu系析出物は超伝導電流の流れないdead layerを形成する。そこで本項では、Cu系析出物混在率が膜厚増加とともに増加するメカニズムについて議論する。

PLD法では、ターゲットにレーザーを照射することで生じたブルームから、原料種が基板表面に供給され、それらが基板表面で表面拡散し、臨界核半径を越える $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の核が形成され、結晶成長していくと考えられる。ここで、ブルームから供給された原料種の運動エネルギーについて考える。レーザーがターゲットに照射され、1パルスで蒸発するSmBCOのモル数 n_{SmBCO} は、

$$n_{\text{SmBCO}} = \frac{\rho v}{M_{\text{SmBCO}}} \quad [\text{mol}] \quad (6.3)$$

となる。ここで、 ρ はターゲット密度、 M_{SmBCO} は分子量、 v は1パルスで蒸発する体積である。Sm、Ba、Cuのそれぞれの原子の個数は、アボガドロ数 N_A を用いて、

$$N_{\text{Sm}} = N_A \times n_{\text{SmBCO}}, \quad N_{\text{Ba}} = 2(N_A \times n_{\text{SmBCO}}), \quad N_{\text{Cu}} = 3(N_A \times n_{\text{SmBCO}}) \quad (6.4)$$

となる。全原子に均等にレーザーエネルギー E_L が分配されると仮定すると、原子1個あたりのエネルギー ε は

$$\varepsilon = \frac{E_L}{N_{\text{Sm}} + N_{\text{Ba}} + N_{\text{Cu}}} \quad (6.5)$$

となる。ここで各原子速度、質量を v_{Sm} 、 v_{Ba} 、 v_{Cu} そして、 m_{Sm} 、 m_{Ba} 、 m_{Cu} とおくと、それぞれの運動エネルギーは

$$\varepsilon_{\text{Sm}} = \frac{1}{2} m_{\text{Sm}} v_{\text{Sm}}^2, \quad \varepsilon_{\text{Ba}} = \frac{1}{2} m_{\text{Ba}} v_{\text{Ba}}^2, \quad \varepsilon_{\text{Cu}} = \frac{1}{2} m_{\text{Cu}} v_{\text{Cu}}^2 \quad (6.6)$$

となる。それぞれのSm、Ba、Cuの原子の質量は $m_{\text{Sm}} > m_{\text{Ba}} > m_{\text{Cu}}$ の順になるため、速度は

$$v_{\text{Sm}} < v_{\text{Ba}} < v_{\text{Cu}} \quad (6.7)$$

となる。

よって、図6.10(a)のモデル図に示すように基板表面にCuが到達する流速はSmやBaより速いと考えられる。その後、遅れて基板に到達したSm、Baと順次結合し、図6.10(b)に示すように、 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の組成となり、臨界核半径を越えた大きさになったところで、2D成長すると考えられる。このとき、一時的に過剰となったCuが結晶化し、Cu系析出物が生成される。

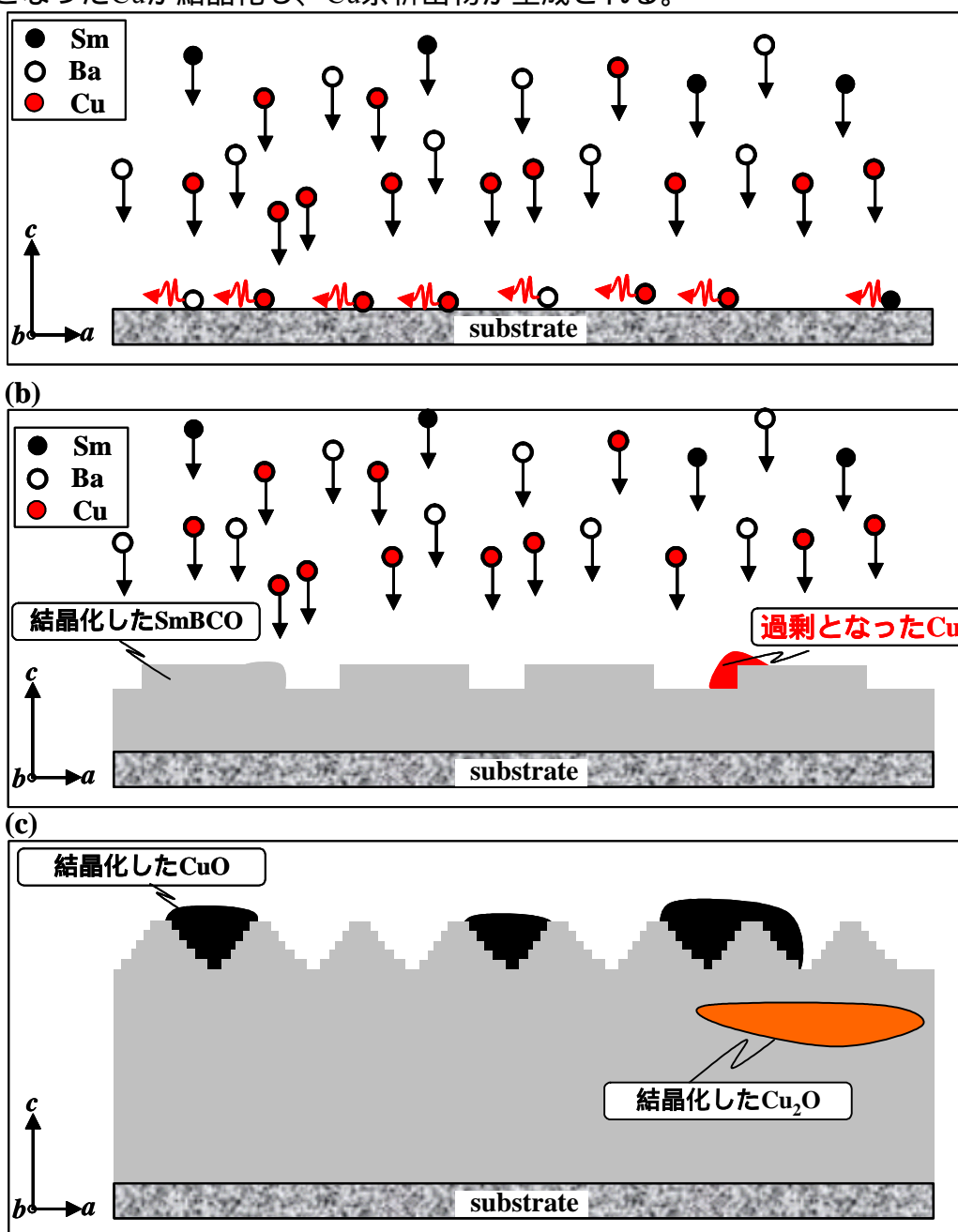


図6.10 PLD-SmBCO膜におけるCu系析出物生成モデル図。

その後、図6.10(c)に示すように膜厚が増加するに従って、余剰のCuがCu系析出物と凝集・粗大化すると考えられる。このとき、 Cu_2O は融点が 1230°C とCuOの融点(1148°C)より高いため、薄膜作製時の温度では一度、 Cu_2O が形成されると融解し難いと考えられる。実際、図3.35に示す断面TEM像から分かるようにCuOは薄膜内部に存在しないが、 Cu_2O は膜内部に存在する。一方、CuOは一度結晶化しても、融点が低いため薄膜に取り込まれ、最終的に図6.10(c)に示すように、CuOとなって表面に残っていると考えられる。その結果、これらが超伝導電流の流れないdead layerとなると推察される。

6.3 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び超伝導特性

PLD-SmBCO厚膜は、膜厚増加に伴いCu系析出物の増加及び成長の変化により薄膜表面の表面積の増大が増大することが確認された。その結果、結晶性が低下し、 a 軸配向相が成長し、Cu系析出物の混在率が増加し、超伝導電流の流れないdead layerが厚膜の表面付近に生成される。そのため、 $J_c^{\text{s.f.}}$ が低下し、 I_c^* が飽和すると考えられる。そこで、これまで述べてきたようにPLD-SmBCO薄膜に比べ良好な結晶性及び高い超伝導特性を示すLTG-SmBCO薄膜の厚膜を作製し、その結晶性及び超伝導特性を評価した。

6.3.1 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び自己磁場 J_c

LTG-SmBCO厚膜は表6.2に示す条件で作製した。図6.11にLTG-SmBCO膜の $J_c^{\text{s.f.}}$ の膜厚依存性を示す[4]。比較のためにPLD-SmBCO膜の $J_c^{\text{s.f.}}$ の膜厚依存性も載せた。図6.11よりどの膜厚においてもLTG-SmBCO膜はPLD-SmBCO膜に比べ高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示すことが分かる。しかし、LTG-SmBCO膜もPLD-SmBCO膜同様に膜厚が増加するに従い $J_c^{\text{s.f.}}$ が低下することが分かる。この理由としてCu系析出物及び a 軸配向相混在率の増加が考えられる。そこで以下にそれぞれの要因に関して議論を行う。

A. a 軸配向相

out-of-plane光学系を用いた ω - 2θ 測定結果では、膜厚の異なる薄膜の a 軸配向相混在率の顕著な違いを得ることが困難であったため、ここでもin-plane光学系を用いて ϕ - 2θ 測定を行った。図6.12にLTG-SmBCO膜の a 軸配向相混在率の膜厚依存性を示す[4]。図より、どの膜厚においてもLTG-SmBCO膜はPLD-SmBCO膜に比べ a 軸配向相混在率が少ないことが分かる。この結果より、LTG-SmBCO膜がPLD-SmBCO膜に比べ高い $J_c^{\text{s.f.}}$ を示す理由の一つとして、dead layerである a 軸配向相混在率が少ないためであることが分かる。さらに、LTG-SmBCO膜もPLD-SmBCO膜同様に、膜厚増加に伴う $J_c^{\text{s.f.}}$ の低下を示す理由として、膜厚増加に伴い増加する a 軸配向相混在率が影響していることが一因であることが分かった。

表6.2 LTG-SmBCO厚膜のupper layerの作製条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda=193\text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm^2
レーザー周波数	10 Hz
基板	seed layer/MgO (100)
膜厚	$\sim 2.0\ \mu\text{m}$
酸素圧力	0.4 Torr
ターゲット Sm/Ba 組成比	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.04$)
基板温度 (T_s^{upper})	760°C
成膜時間	$\sim 200\text{ min}$

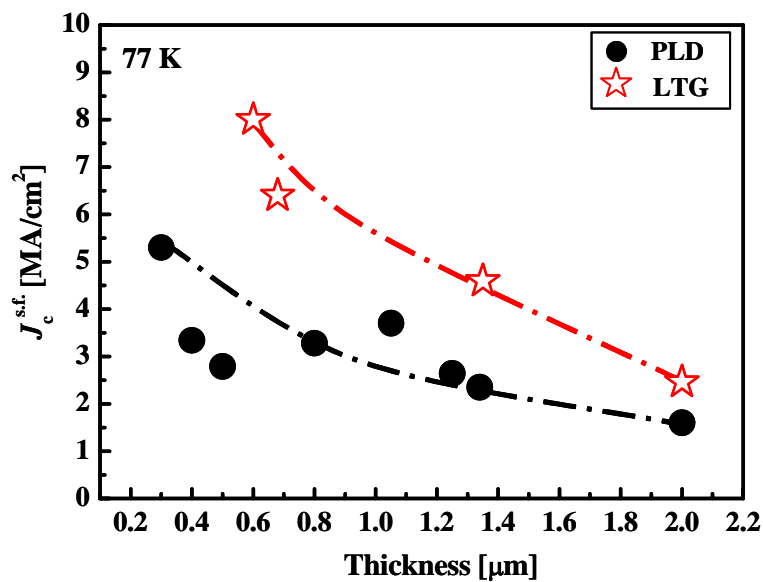


図6.11 LTG-SmBCO膜の J_c^{sf} の膜厚依存性[4]。

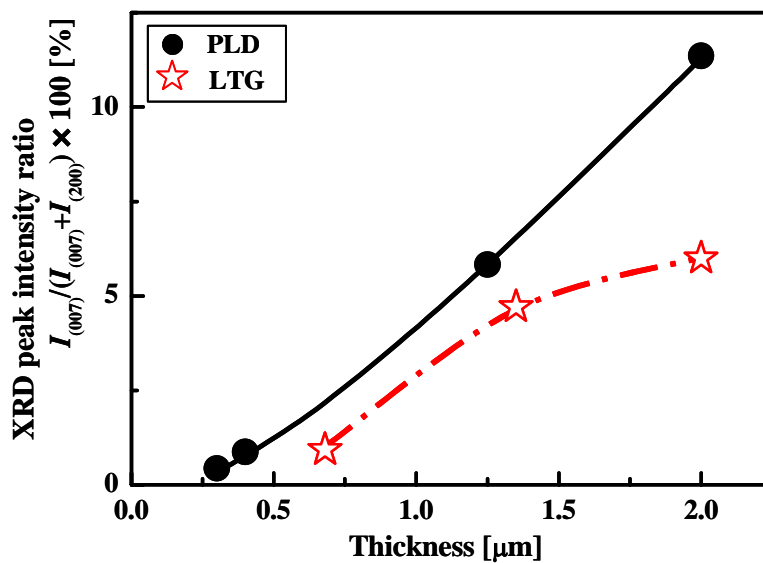


図6.12 LTG-SmBCO膜の a 軸配向相混在率の膜厚依存性[4]。

B. Cu系析出物

図6.13にLTG-SmBCO膜のCuO析出物混在率の膜厚依存性を示す[4]。図より、LTG-SmBCO膜もPLD-SmBCO膜同様に膜厚増加に伴いCuO析出物混在率が増加していることが分かる。また、どちらの膜もCuO混在率は変わらないことが分かる。これはLTG-SmBCO膜もPLD-SmBCO膜同様に、プルームから基板表面に到達するCuの量は、他の材料種に比べて多く、CuOが安定な条件下であるためと考えられる。

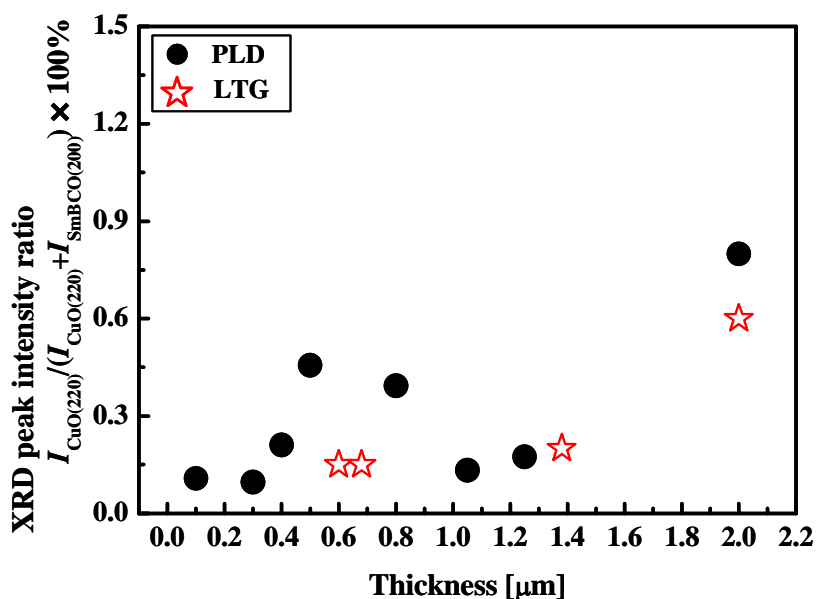


図6.13 LTG-SmBCO膜のCuO析出物混在率の膜厚依存性[4]。

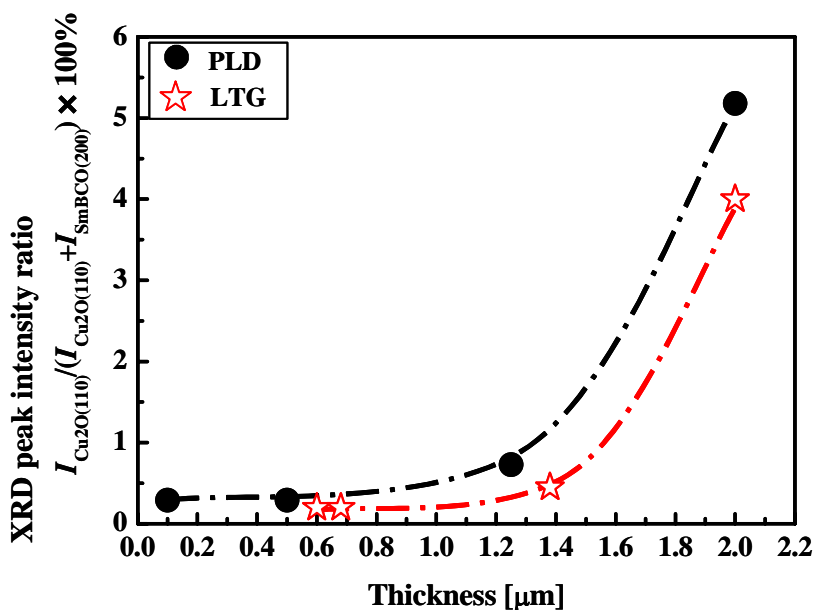


図6.14 LTG-SmBCO膜のCu₂O析出物混在率の膜厚依存性[4]。

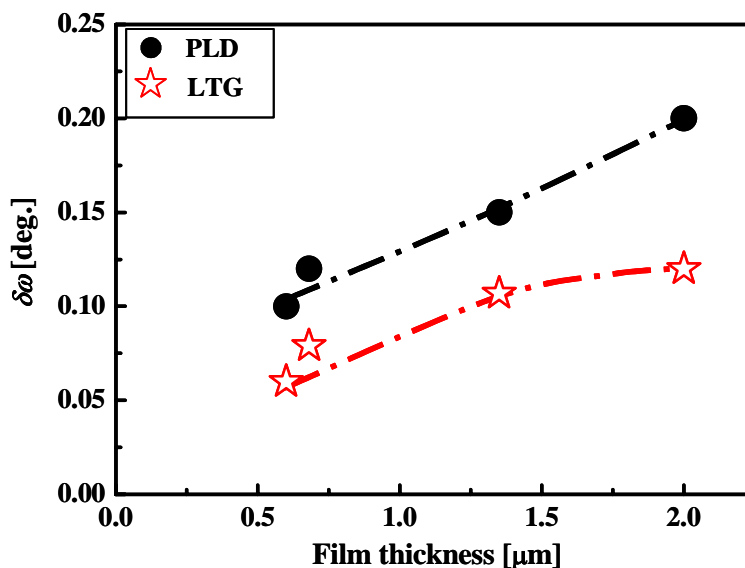


図6.15 LTG-SmBCO膜の c 軸配向性の膜厚依存性[4]

図6.14にLTG-SmBCO膜の Cu_2O 析出物混在率の膜厚依存性を示す[4]。図より、LTG-SmBCO膜もPLD-SmBCO膜同様に膜厚増加に伴い Cu_2O 析出物混在率が増加していることが分かる。さらに、LTG-SmBCO膜は生成される Cu_2O 混在率が低いことが分かる。この理由として、3.4.2項で議論したように Cu_2O は、高い温度ほど安定であるが、LTG-SmBCO膜は低い温度で作製するため、PLD-SmBCO膜より Cu_2O が生成されにくい結果と考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO膜の膜厚増加に伴う $J_c^{s.f.}$ の低下にはCu系析出物も影響していることが確認できる。

C. c 軸配向性

図6.15にLTG-SmBCO膜の c 軸配向性の膜厚依存性を示す[4]。図より、LTG-SmBCO膜の c 軸配向性は、PLD-SmBCO膜同様に、膜厚増加に伴い低下していることが分かる。また、LTG-SmBCO膜は、0.5～2.0 μmの膜厚においてもPLD-SmBCO膜に比べ良好な c 軸配向性を示すことが分かる。この理由として、LTG-SmBCO膜も膜厚増加に伴い、 a 軸配向相やCu系析出物混在率が高くなるため、膜厚増加に伴い c 軸配向性が低下すると考えられる。LTG-SmBCO膜における異相混在率は、PLD-SmBCO膜と比較して低いため、0.5～2.0 μmの膜厚においも良好な結晶性を示したと考えられる。

6.3.2 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜における a 軸配向相生成メカニズム

PLD-SmBCO厚膜における a 軸配向相生成メカニズムは、Cu系析出物混在率が增加することにより膜表面の表面積が増加し、熱が放出され表面温度が低下するためであることを6.2.3項で述べた。本項でも同様に、NCSモデルを用いてLTG-SmBCO厚膜における a 軸配向相生成メカニズムについて議論する。

図6.16にLTG-SmBCO膜の l_{step} の膜厚依存性を示す[4]。図6.16より1.35 μm のLTG-SmBCO厚膜は、0.6 μm の薄膜に比べステップ幅が約20 nm短くなっていることが分かる。これは、図3.41の T_s - l_{step} の関係より、1.35 μm のLTG-SmBCO厚膜成長時における表面温度が40°C低下していることに等しいと考えることができる。ここで、0.6 μm のLTG-SmBCO薄膜の成長時の表面温度を760°Cと仮定し、1.35 μm のLTG-SmBCO厚膜の成長時の表面温度を図3.41及び6.16の結果をもとに720°Cと仮定する。さらに、図3.20をもとに飽和比をそれぞれ $\ln\alpha_s^{0.6\mu\text{m}}=19$ 、 $\ln\alpha_s^{1.35\mu\text{m}}=27$ と仮定する。それぞれの $\Delta\mu$ は(3.4)式より

$$\Delta\mu_{0.6\mu\text{m}} = k_B T \ln(\alpha_s^{0.6\mu\text{m}}) = 2.7 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (6.8 \text{ a})$$

$$\Delta\mu_{1.35\mu\text{m}} = k_B T \ln(\alpha_s^{1.35\mu\text{m}}) = 3.7 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (6.8 \text{ b})$$

となる。(6.8 b)式より1.4 μm のLTG-SmBCO厚膜の $\Delta\mu_{1.35\mu\text{m}}$ は、図3.23に示すNCSモデルをもとに計算した a 軸配向相が混在する $\Delta\mu^*_{\text{LTG}}=4.0 \times 10^{-19}$ Jに近い値で、 a 軸配向しやすい $\Delta\mu$ であることが分かる。よって、LTG-SmBCO厚膜の膜厚の増加に伴う a 軸配向相の増加は、PLD-SmBCO厚膜同様に成長時における表面温度の低下が原因であると考えられる。

LTG-SmBCO厚膜の表面温度低下もPLD-SmBCO厚膜同様に高い h_{pv} 、高密度なCu系析出物による膜表面の表面積の増加により、熱の放出量が増えたためと考えられる。しかし、その膜厚増加に伴う温度の低下は、図6.16よりLTG-SmBCO膜の方が少ないことが分かる。この理由として、LTG-SmBCO膜は、図3.13(b)に示すように緻密な膜であり、PLD-SmBCO膜の $h_{\text{pv}} \sim 8$ nmに比べ、LTG-SmBCO膜の h_{pv} は ≈ 3 nmと低いことから、薄膜表面からの熱の放出がPLD-SmBCO膜に比べ少ないためと考えられる。

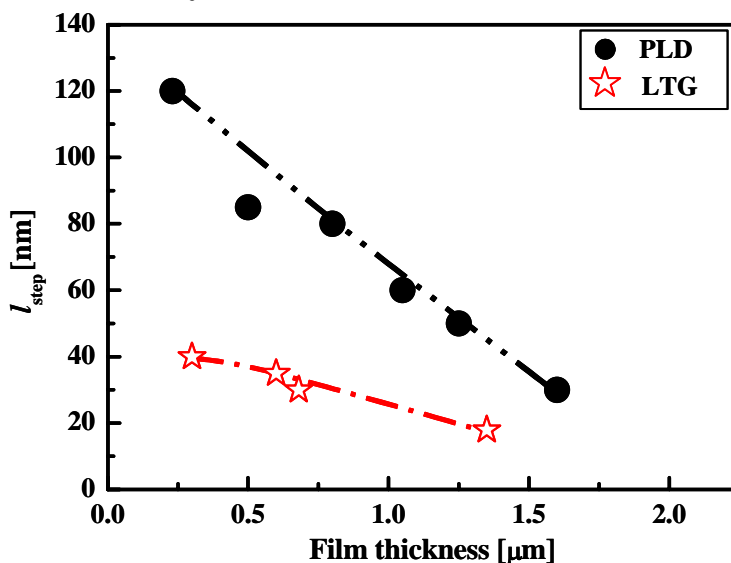


図6.16 LTG-SmBCO膜のステップ幅の膜厚依存性[4]。

6.3.3 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜における臨界電流

PLD-SmBCO厚膜の臨界電流 I_c^* は、1.2 μm 以上の膜厚になると飽和することを述べた(図6.9参照)。これは膜厚増加に伴い増加した a 軸配向相及びCu系析出物が図6.8に示すようにdead layerとなり、膜厚を増加しても超伝導層の体積が増加しないためと考えられる。本項では、LTG-SmBCO膜の I_c^* の膜厚依存性に関して考察する。

図6.17にLTG-SmBCO膜の I_c^* の膜厚依存性を示す[4]。比較のためにPLD-YBCO[1]、PLD-SmBCO膜[4-6]の値も載せた。図よりLTG-SmBCO膜は、0.5~2.0 μm の膜厚においてもPLD-SmBCO、PLD-YBCO膜に比べ高い臨界電流を示すことが確認された。さらに、1.35 μm の膜厚において607 A/cm-widthと非常に高い I_c^* を示すことが分かる。PLD-SmBCO、PLD-YBCO厚膜はそれぞれ1.2 μm 、1.7 μm 以上の膜厚において矢印で示すように一定の I_c^* を示し、低下することはない。一方、LTG-SmBCO厚膜は、図6.17に示すように2 μm では I_c^* が、1.35 μm に比べ低下していることが分かる。

PLD-SmBCO、PLD-YBCO厚膜は、図6.8のモデル図に示すように a 軸配向相やCu系析出物などが薄膜表面に生成され、これらが超伝導電流が流れないdead layerとなるため、膜厚を厚くしても流れる超伝導層の体積は変化しないため、 I_c^* はある膜厚を越えると飽和する。LTG-SmBCO厚膜も同様に膜厚増加に伴いCu系析出物や a 軸配向相などのdead layerにより超伝導電流が流れる体積が一定になり、 I_c^* も飽和すると考えられるが、実際は、 I_c^* が減少する。この原因として、超伝導電流が流れる体積が変化したのではなく、他の要因が考えられる。その要因の一つとして、主相のSm/Ba組成比が長時間成膜することで変化した点が考えられる。図3.49、50に示すように同じターゲット組成で作製しているにも関わらずLTG-SmBCO薄膜は、PLD-SmBCO薄膜に比べ T_c や $J_c^{\text{s.f.}}$ が高いことが分かっている。これは、LTG-SmBCO薄膜の主相の組成が高 T_c 組成である化学量論組成に近いためである。LTG-SmBCO薄膜は、3.8節で議論したように、低い基板温度で作製するため濃度-エネルギー曲線的に $x=0$ と $x=0.3$ の2相が同時に成長するため、主相の組成が高 T_c 組成である化学量論組成に近くなると考えられる。図6.18(a)のモデル図に示すように0.6 μm のLTG-SmBCO薄膜は、化学量論組成に近い主相の中にナノサイズの $x \approx 0.3$ 程度のlow- T_c particleが存在する(図中における色が濃いほどlow- T_c であることを意味する)。しかし、膜厚1.35 μm の膜の場合になると、成膜時間が0.6 μm の2倍の2時間も740°Cにさらされるため、一度形成されたlow- T_c particle中のSmは、図6.18(b)に示すように3次元の流束 $J = -D \nabla C$ で固相内拡散すると考えられる。ここで D は(3.25)式で示した拡散係数、 C は濃度を示す。いくら740°Cと低い温度としても、主相とlow- T_c particleの間にSm/Ba濃度差が存在し、2時間という長時間さらされているため、主相の組成がSm-richに近づくと考えられる。さらに膜厚2 μm の膜になると、3.3時間と更に長時間、740°Cという温度にさらされるため、図6.18(c)に示すように、主相とlow- T_c particleの間のSm/Ba濃度差がなくなると考えられる。その結果、超伝導電流が流れる体積は1.35 μm のLTG-SmBCO厚膜と変化しないにも関わらず、主相の組成が低 T_c となったために、 $J_c^{\text{s.f.}}$ 自身が低下したためと考えられる。

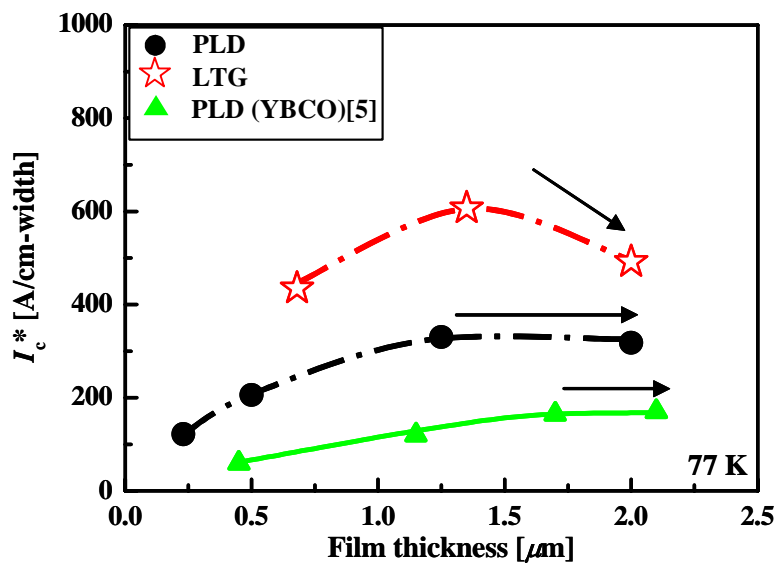


図6.17 LTG-SmBCO膜の I_c^* の膜厚依存性[4]。

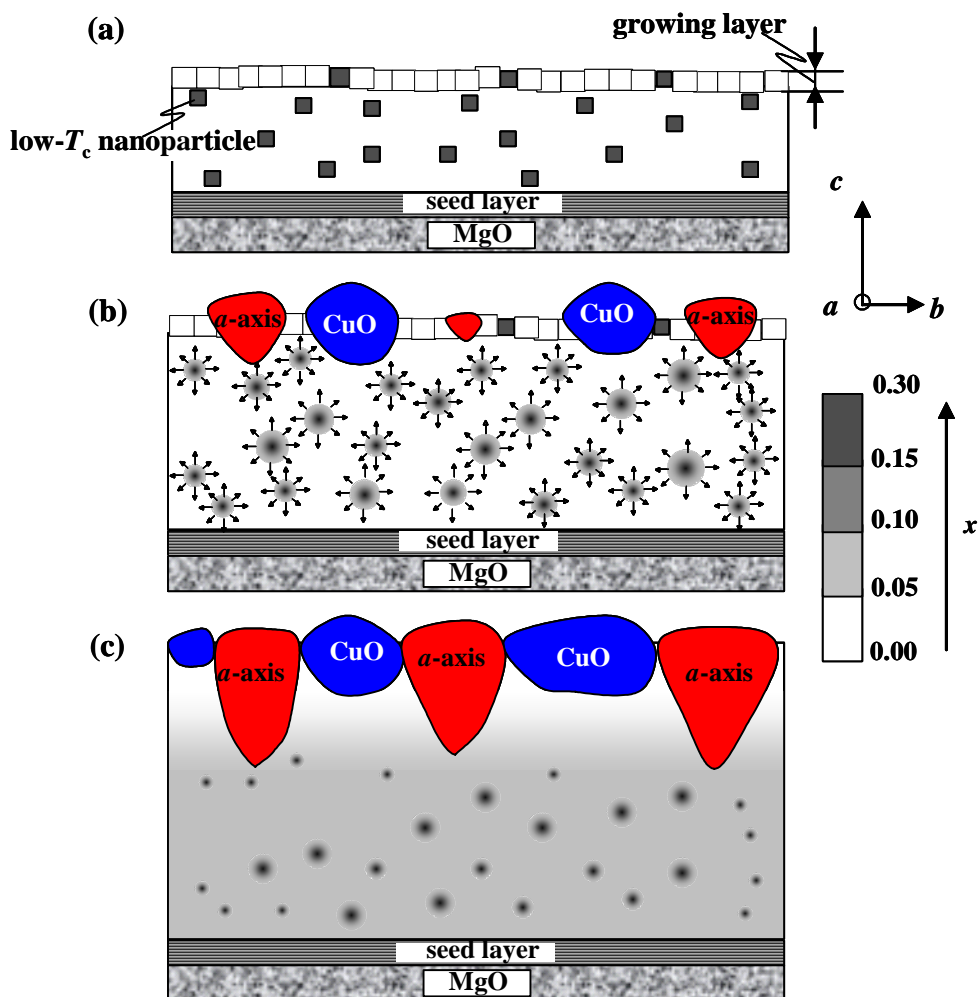


図6.18 LTG-SmBCO膜のSm/Ba組成分布モデル図。

6.4 多層LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び超伝導特性

LTG-SmBCO厚膜は、PLD-SmBCO厚膜に比べ、 a 軸配向相混在率が少なく、更に結晶性が良好、主相の組成が化学量論組成に近いこと、高い $J_c^{\text{s.f.}}$ 及び高い J_c^* を示すことが確認された。しかしながら、PLD-SmBCO厚膜同様に膜厚が増加するに従いdead layerが生成され、 $J_c^{\text{s.f.}}$ が低下することが確認された。そこで、本節では、 $x=0.04$ のSmBCO薄膜より低い基板温度でも二軸配向するSm-rich層(図4.1参照)を周期的にLTG-SmBCO厚膜に導入した多層LTG-SmBCO厚膜の作製を行い、膜厚と超伝導特性について検討する。以後、PLD-SmBCO、LTG-SmBCO、多層LTG-SmBCO厚膜をPLD、LTG、LTG-multiと省略する。

6.4.1 Sm-rich層の選択及び作製条件

導入するSm-rich層は

- (1) upper layerに導入しても、主相のSm/Ba組成比が変化しない組成。
- (2) 結晶構造がupper layerと同じ材料。
- (3) l_{step} が広く、 h_{PV} の低い表面を持つ材料。

という点から $x=0.08$ の $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を選択した。 $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のSm-rich層は、図4.1から分かるように、同じ酸素分圧下で成膜した場合、 30°C 低い基板温度においても a 軸配向相が生成されないことが確認されている。さらに、upper layerの組成である $x=0.04$ に比べ、 $x=0.08$ の薄膜は表面が平坦であり、 h_{PV} も低いことが確認されている(図4.8参照)。つまり、 h_{PV} が低いということは、薄膜表面の表面積が増加しにくく、熱の放出が少ないために、 a 軸配向相の生成が抑制できる可能性がある。表6.3にLTG-multi厚膜の作製条件を示す。0.68、1.35、2 μm のLTG-multi膜は、図6.19に示すように $x=0.04$ のupper layerを300 nm作製し、 $x=0.08$ のSm-rich層を50 nm作製し、これを N 回積層することで作製した。

表6.3 LTG-multi厚膜のupper layerの作製条件。

パラメータ	条件
レーザー光源	ArF ($\lambda=193\text{ nm}$)
レーザーエネルギー密度	1 J/cm^2
レーザー周波数	10 Hz
基板	Seed layer/MgO (100)
膜厚	$\sim 2.0\ \mu\text{m}$
酸素圧力	0.4 Torr
upper layerのターゲット Sm/Ba 組成比	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(x=0.04)$
Sm-rich層のターゲット Sm/Ba 組成比	$\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}(x=0.08)$
基板温度(T_s^{upper})	760°C
成膜時間	$\sim 200\text{ min}$

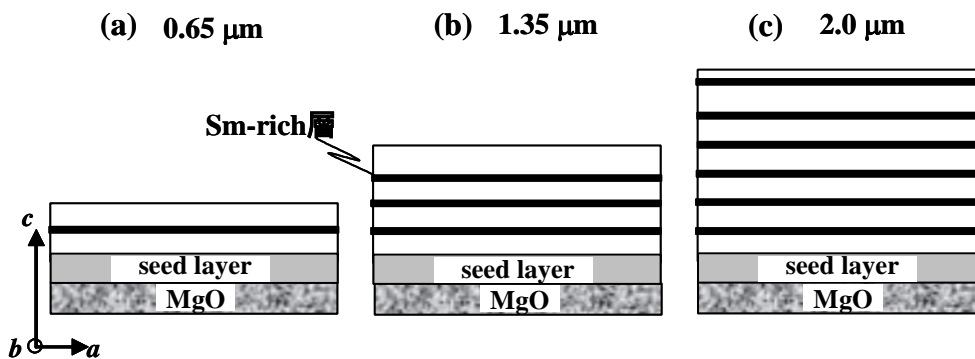


図6.19 LTG-multi膜の概念図。

6.4.2 多層LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び超伝導特性

図6.20にLTG-multi膜の $J_c^{s.f.}$ の膜厚依存性を示す。図6.20よりLTG-multi膜は、1.35、2 μm において $J_c^{s.f.}$ が向上していることが分かる。しかし、PLD、LTG膜同様にLTG-multi膜も膜厚増加に伴い $J_c^{s.f.}$ が低下することが分かる。

図6.21に膜厚増加に伴う $J_c^{s.f.}$ 低下の要因のひとつである a 軸配向相混在率を示す[4]。図6.21に示すようにLTG-multi膜は、いずれの膜厚においてもPLD及びLTG膜に比べ a 軸混在率が少ないことが分かる。つまり、Sm-rich層を導入することで a 軸配向相の生成が抑制できていることが分かる。

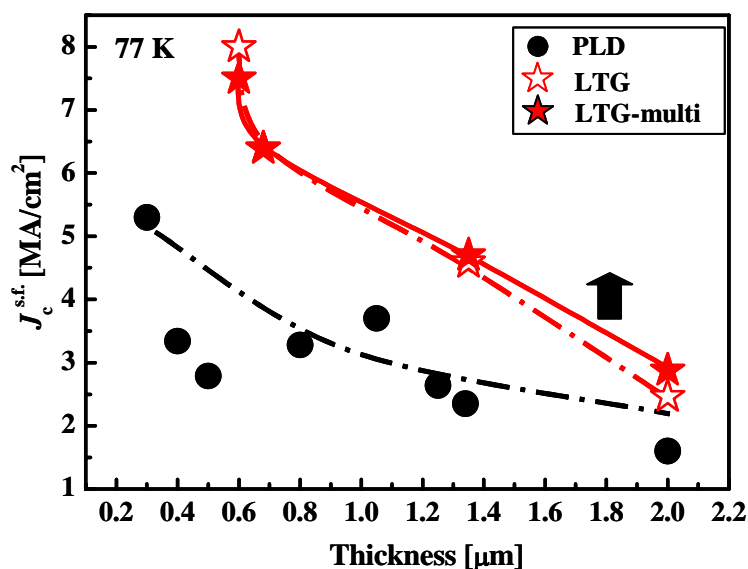


図6.20 LTG-multi膜の $J_c^{s.f.}$ の膜厚依存性[4]。

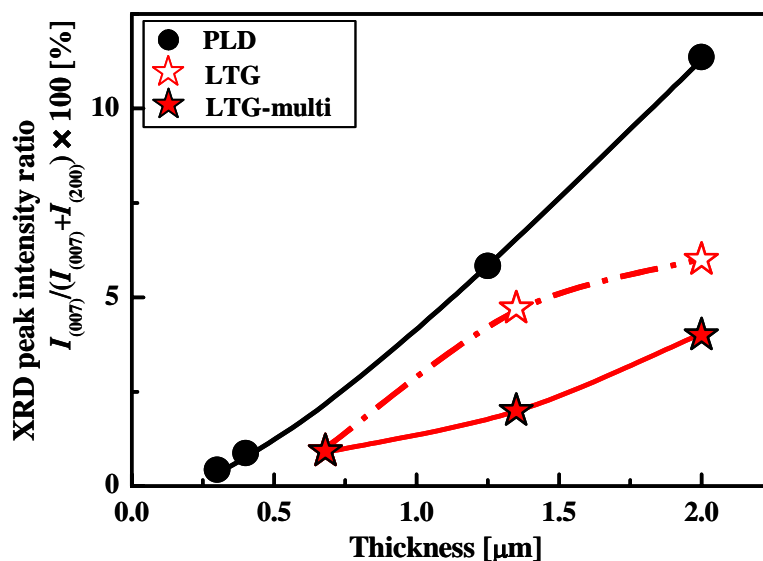


図6.21 LTG-multi膜の a 軸配向相の膜厚依存性[4]。

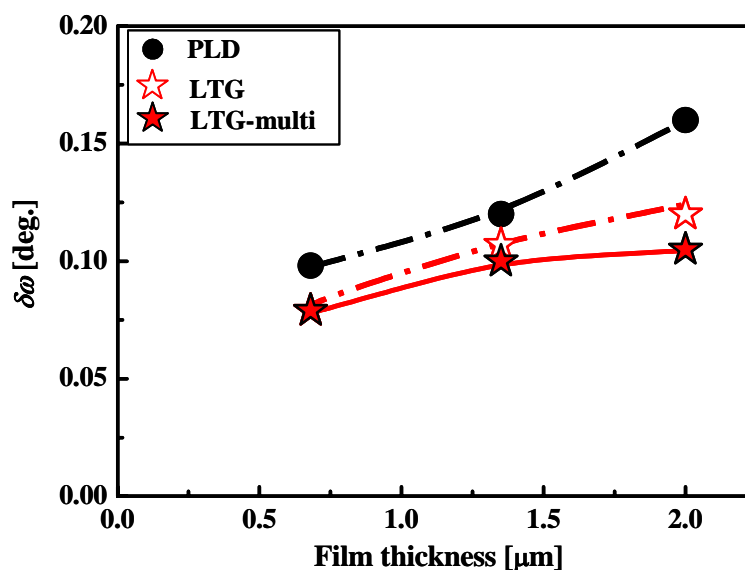


図6.22 LTG-multi膜の c 軸配向性の膜厚依存性[4]。

図6.22にLTG-multi膜の c 軸配向性の膜厚依存性を示す[4]。図よりLTG-multi薄膜は、PLD、LTG膜に比べて良好な結晶性を示すことが分かる。また、Sm-rich層は、良好な c 軸配向性維持に有効であることが確認された。

図6.23にLTG-multi膜の l_{step} の膜厚依存性を示す。図よりPLD、LTG膜は膜厚増加に伴い l_{step} が短くなっているのに対して、LTG-multi膜は l_{step} がほぼ一定であることが分かる。

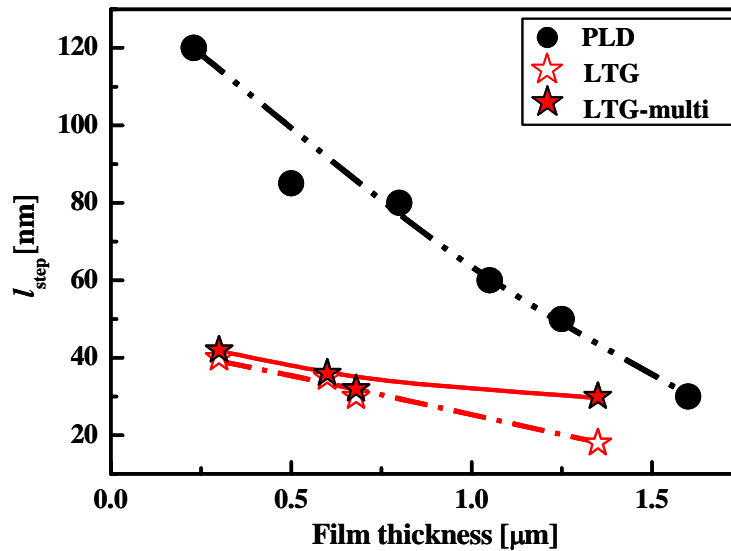


図6.23 LTG-multi膜のステップ幅の膜厚依存性[4]。

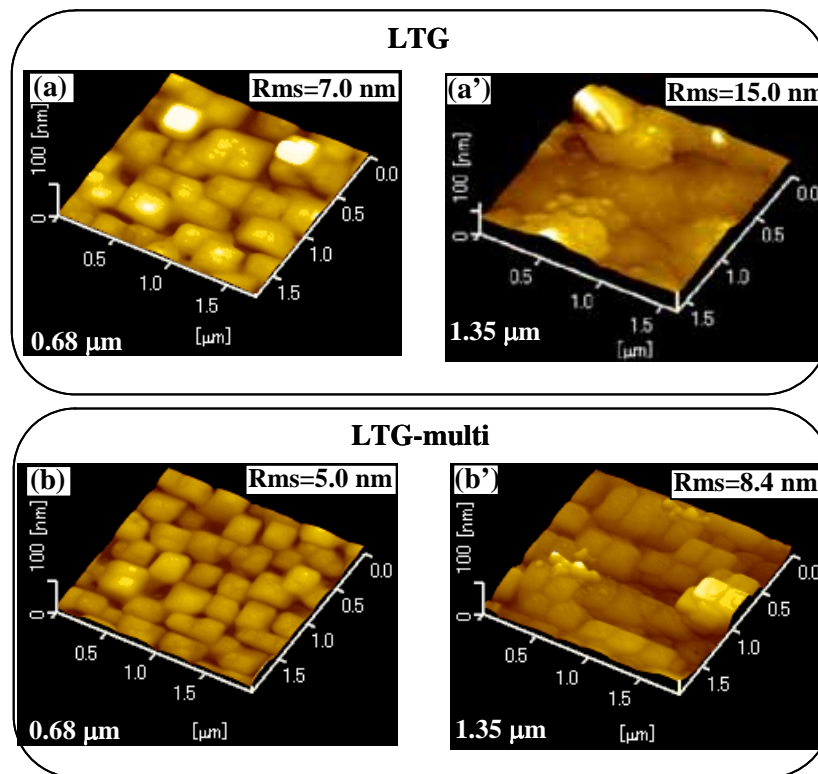


図6.24 (a),(a') LTG膜、(b),(b') LTG-multi膜のDFM像[4]

図6.24に0.68及び1.35 μm のLTG及びLTG-multi膜のDFM像を示す[4]。図よりLTG-multi膜はいずれの膜厚においても表面が平坦であり、結晶粒が緻密に成長していることが分かる。さらに1.35 μm のLTG厚膜は h_{PV} が測定できないほど表面に析出物が存在するのに対して、LTG-multi膜は、 h_{PV} が $\approx 7\text{nm}$ と0.68 μm におけるPLD膜以下であることが確認された。

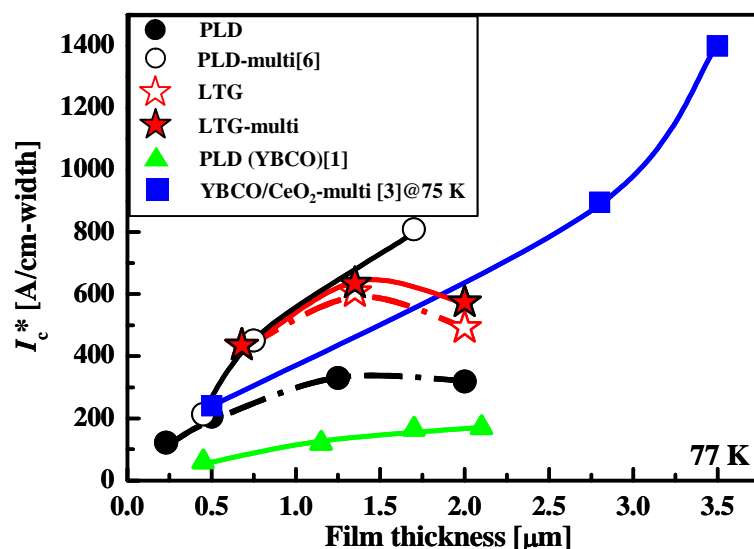
図6.25 LTG-multi膜の I_c^* の膜厚依存性[4]

図 6.25 に LTG-multi 膜の I_c^* の膜厚依存性を示す [4]。比較のために YBCO/CeO₂-multi 膜 [3] 及び PLD-multi 膜 [1] の I_c^* の膜厚依存性を示す。YBCO/CeO₂-multi 膜は、膜厚 500 nm の YBCO 超伝導層と膜厚 40 nm の CeO₂ を交互に積層した膜で、PLD-multi 膜は、LTG-multi 膜同様に膜厚 200 nm の $x=0.04$ の超伝導層と膜厚 50 nm の $x=0.08$ の Sm-rich 層を積層した薄膜である。図より LTG-multi 膜は、1.35 μm で 630 A/cm-width と非常に高い I_c^* を示すことが分かる。しかし、膜厚増加に伴い LTG 膜同様に I_c^* が低下することが分かる。この理由として、LTG 膜同様に図 6.18 に示すように長時間成膜しているために、low- T_c particle から主相に Sm が固相内拡散し、主相が低 T_c 相になったためと考えられる。さらに LTG-multi 膜は $x=0.08$ の Sm-rich 層を周期的に導入しているため、LTG 膜に比べ主層が低 T_c 相になりやすいと考えられる。しかし、図 6.25 に示すように 2.0 μm における LTG-multi 厚膜の I_c^* が若干、LTG 膜に比べ高い理由として、表面温度の低下が小さく、 a 軸配向相混在率が少ないためと考えられる。一方、YBCO/CeO₂-multi 厚膜は 3.0 μm において $I_c^*=1400$ A/cm-width と非常に高い値を示すことが分かる。しかし、本研究の目的としている応用は、送電ケーブルではなく、SMES などの電力貯蔵用マグネットであるため (6.1) 式から分かるように、自己磁場での I_c が高いだけでは実用不可能である。いかに $B=5$ T 程度の高磁場下で高い臨界電流を示す厚膜であるかが重要である。そこで、次項で、それぞれの厚膜の磁場中超伝導特性について議論する。

6.4.3 多層LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の磁場中超伝導特性

A. 磁場中臨界電流

図6.26に1.35 μm のLTG-multi厚膜の磁場中 J_c 特性を示す。比較のためにPLD-multi(1 μm)厚膜 [6]、YBCO/CeO₂-multi(2.7 μm)厚膜 [3,10]及びPLD-YBCO+BZO/金属基板(3 μm)厚膜[11]の特性も載せた。図6.26から分かるようにLTG-multi厚膜は、4.2 KにおけるNbTi線材ほど J_c は高くないが他の厚膜に比べて高いことが分かる。これは、これまで議論してきたようにLTG法を用いることで導入された高密度な転位及びlow- T_c 領域が有効な磁束ピンニング点となっているためと考えられる。

SMESなどへの応用を考えると、(6.1)式から分かるように膨大なエネルギーを貯蔵するためには高磁場下における高い臨界電流 J_c の線材が必要不可欠である。もちろん巻数 n を増やすために線材は長尺である必要があるが、ここでは、磁場中における臨界電流について議論する。図6.27にLTG-multi厚膜の磁場中 J_c^* 特性を示す。比較のために図6.25で高い自己磁場 J_c^* を示したPLD-multi(1 μm)薄膜[6]、YBCO/CeO₂-multi(2.7 μm)厚膜[3,10]及びPLD-YBCO+BZO/金属基板(3 μm)厚膜[11]の特性も載せた。図より、LTG-multi厚膜は、単結晶上であるが、 $B=3$ T以上の高磁場で高い臨界電流を示すことが分かる。SMES応用で想定されている $B=5$ TではLTG-multi厚膜は20.6 A/cm-widthと非常に高い値を示すことが分かる。

ここで、断面積 S m²、 n 回巻き、磁束密度 $B=5$ TのソレノイドコイルをLTG-multi厚膜、PLD-YBCO+BZO厚膜を用いて作製するとする。このときの J_c^* A/cm-widthを I_c Aと置き換えて、蓄えられる磁気エネルギー W_m を求める。

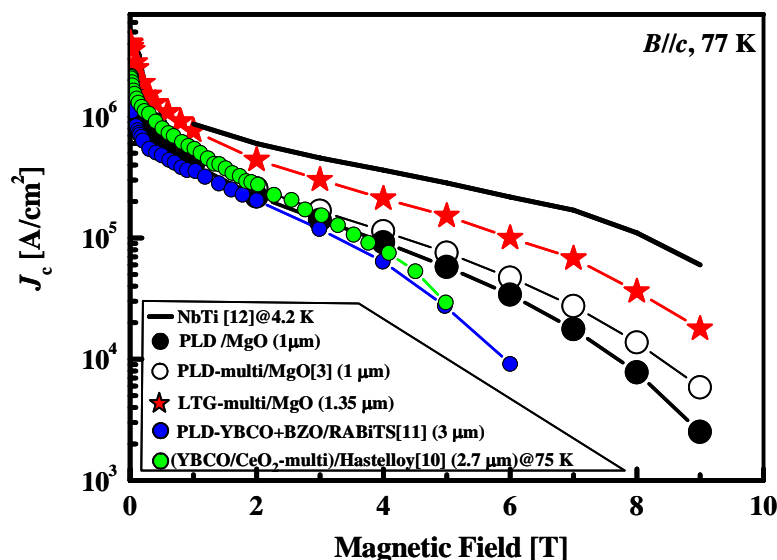


図6.26 LTG-multi膜の磁場中 J_c 特性。

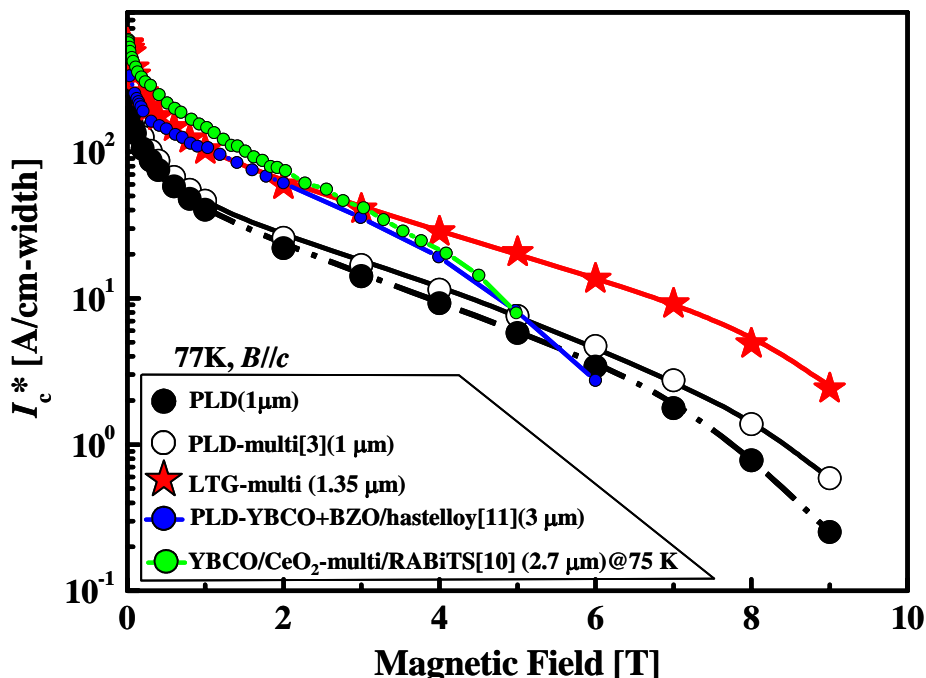


図6.27 LTG-multi膜の臨界電流の磁場依存性。

W_m は(6.1)式を用いて

$$W_m^{\text{LTG-multi}} = \frac{1}{2} nS(20.6 \times 5) = 51.5 nS \quad \text{J} \quad (6.9 \text{ a})$$

$$W_m^{\text{YBCO+BZO}} = \frac{1}{2} nS(7.9 \times 5) = 19.8 nS \quad \text{J} \quad (6.9 \text{ a})$$

となり、LTG-multi厚膜のほうが1.35 μm と薄い膜厚で、3 μm のPLD-YBCO+BZO厚膜より2倍以上の磁気エネルギーを貯蔵することが可能であることが分かる。

以上のことより、ただ膜厚が厚く、自己磁場下の I_c^* が高いだけではなく、有効な磁束ピンニング点が薄膜内部に存在しなければSMESやITERなどのへの応用は不可能であると考えられる。したがって、膜厚が薄くても高磁場まで高い臨界電流を示すLTG-multi厚膜はSMESなどへの応用が期待される。

表 6.4 LTG-multi 厚膜の T_c 、 B_{irr} 及び n_i 。

種類	T_c [K]	$B_{\text{irr}@77\text{ K}}$ [T]	n_i
PLD (1 μm)	92.10	9.00	1.48
PLD-multi (1 μm)	92.94	9.73	1.42
LTG-multi (1.35 μm)	93.10	11.2	1.32

B. 不可逆磁場

(1.41)式から不可逆磁場 B_{irr} が高いほど、 J_c が高いことが分かる。そこで、図6.26に示すPLD、PLD-multi、LTG-multi厚膜の磁場中 J_c の違いを考察するために、それぞれの厚膜の B_{irr} を評価した。表6.4にPLD、PLD-multi、LTG-multi厚膜の T_c 、77 Kにおける B_{irr} 及びピンニングパラメータ n_i を示す。表よりLTG-multi厚膜は、 $B_{\text{irr}}(@77\text{ K})=11.2\text{ T}$ とPLD、PLD-multi厚膜に比べ高い B_{irr} を示すことが分かる。表6.4よりLTG-multi厚膜は、PLD-multi及びPLD厚膜に比べ T_c が高く、小さい n_i 値を示し、ピンニング力が強いことが分かる。以上の結果より、LTG-multi厚膜は、有効に働く磁束ピンニング点が存在し、 T_c が高いため、磁場中 J_c 及び B_{irr} が高いと考えられる。

C. 臨界電流の磁場印加角度依存性

図6.27に示すようにLTG-multi厚膜はSMESの使用磁場である $B=5\text{ T}$ において、 $I_c^*=20.6\text{ A/width}$ と高い値を磁場が c 軸方向に印加された状態において得ることに成功した。しかし、実際のソレノイドコイルではあらゆる磁場印加角度に対して高い臨界電流が必要である。そこで、LTG-multi厚膜の77 Kにおける I_c^* の磁場印加角度依存性を評価した。図6.28に $B=1, 3, 5\text{ T}$ におけるLTG-multi厚膜及びPLD厚膜の臨界電流の磁場印加角度依存性を示す。図6.28よりLTG-multi厚膜は、すべての磁場においてPLD厚膜に比べ磁場印加方向に対して等方的な I_c^* を示すことが分かる。 $B=5\text{ T}$ に着目すると、すべての磁場印加角度に対しても約 20 A/cm-width 以上の臨界電流を示すことが分かる。さらに、図6.29に示すようにLTG-multi厚膜は、 $B=7, 9\text{ T}$ においてもPLD厚膜に比べ磁場印加方向に対して等方的な I_c^* を示すことが分かる。以上の結果より、LTG-multi厚膜は、高磁場下でも有効に働く等方的な磁束ピンニング点を持っていると考えられる。

ソレノイドコイルとしてSMESに用いたとしても、どのような磁場印加角度に対しても高い臨界電流を示すLTG-multi厚膜は、巻き数を重ね、コイルの端部に仮に $B//c$ でない磁場が加わったとしても、高い臨界電流を保ち、大きな磁気エネルギーを貯蔵可能であると考えられる。

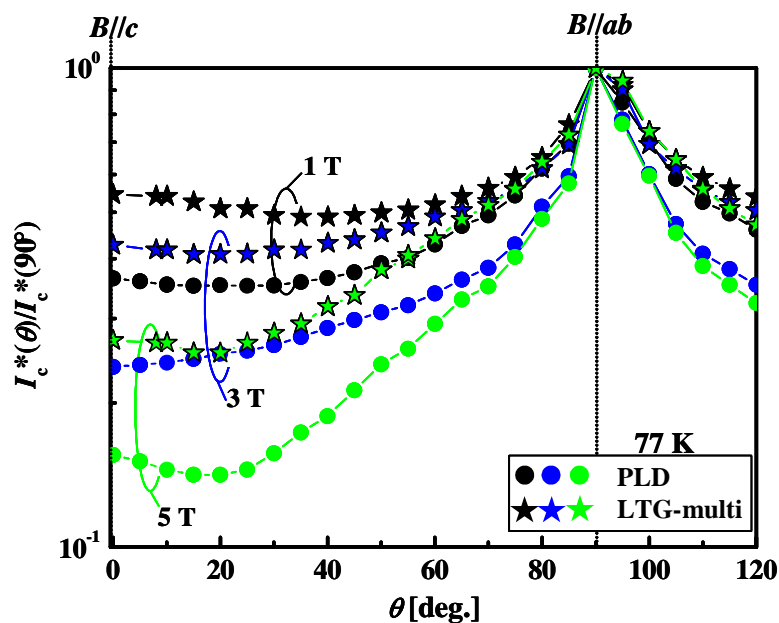


図6.28 LTG-multi厚膜の $B=1, 3, 5$ Tにおける I_c^* の角度依存性。

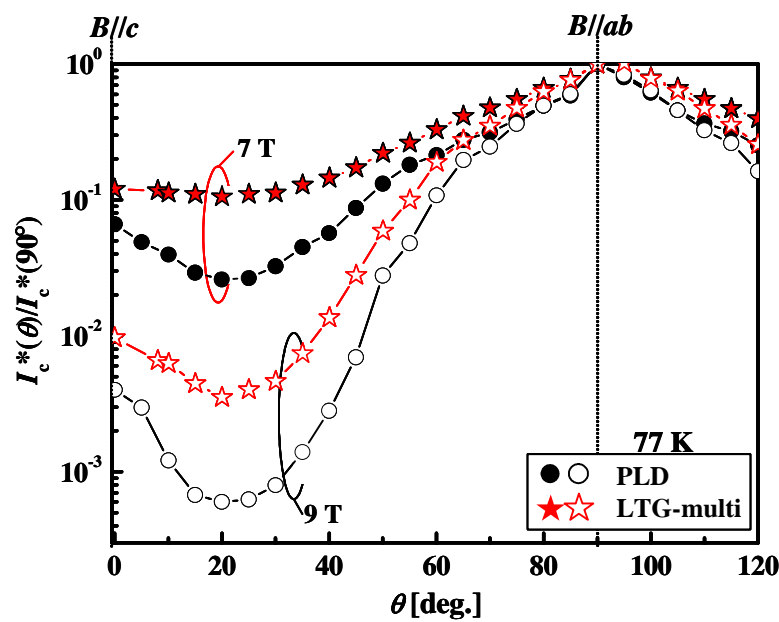


図6.29 LTG-multi厚膜の $B=7, 9$ Tにおける I_c^* の角度依存性。

6.4.4 微細構造観察による多層LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の磁束ピンニング点の評価

LTG-multi厚膜はSm-rich層を積層することにより、 a 軸配向相の生成が抑制でき、かつ良好な結晶性を維持できるため、 $1.35\ \mu\text{m}$ の膜厚で $B=5\ \text{T}(B//c)$ において、臨界電流 $I_c^*=20.6\ \text{A}/\text{cm}^2$ を示すことが確認された。さらに、 $B//c$ だけでなく、あらゆる磁場印加角度に対しても高い I_c^* を示すことが確認された。そこで本項では、1次元磁束ピンニング点である転位と3次元磁束ピンニング点であるSm/Ba固容体に着目し、エッチピット法、TEMを用いて評価した。

A. 転位

図6.30(a),(a'),(b),(b')に $1\ \mu\text{m}$ のPLD及び $1.35\ \mu\text{m}$ のLTG-multi厚膜のエッチング前、エッチング後のDFM像を示す。PLD及びPLD-multi厚膜における転位密度は、 $n_{\text{disl}}=5\ /\mu\text{m}^2$ と同程度であることが確認しており[7]、図6.30には比較のためにPLD薄膜のDFM像を載せた。図6.30(a)よりPLD厚膜は結晶粒密度が $\sim 2/\mu\text{m}^2$ と非常に低く、結晶粒が大きいスパイラル成長であることが分かる。一方、LTG-multi厚膜は図6.30(b)より $n_{\text{island}}=12\ /\mu\text{m}^2$ と2D成長した結晶粒が緻密に成長していることが分かる。図6.30(a')及び(b')よりPLD及びLTG-multi厚膜の転位密度はそれぞれ $n_{\text{disl}}=5\ /\mu\text{m}^2$ 、 $n_{\text{disl}}=16\ /\mu\text{m}^2$ であり、LTG-multi厚膜は高密度な転位を有することが分かった。

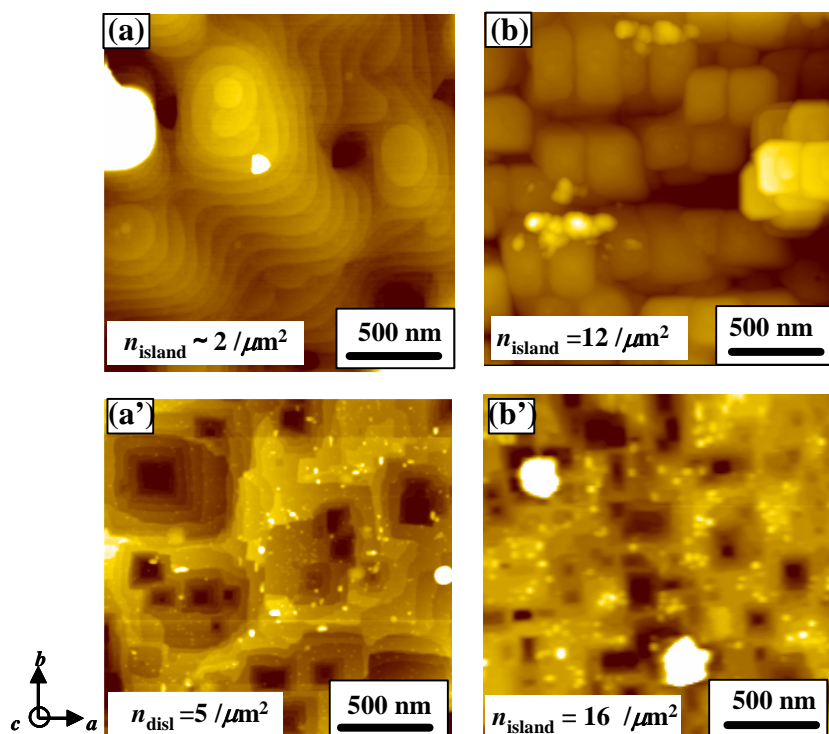


図6.30 (a), (a') PLD($1\ \mu\text{m}$)、(b),(b') LTG-multiのLTG-multi厚膜($1.38\ \mu\text{m}$)のエッチング前後のDFM像。

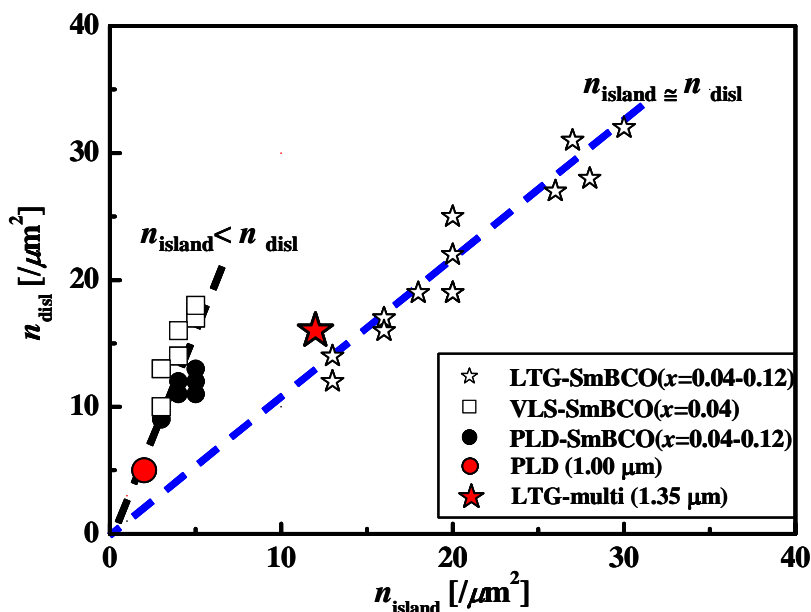


図6.31 各種成膜方法を用いて作製したSmBCO厚膜の n_{island} と n_{disl} の関係 [8]。

図3.57に示した $n_{\text{island}}-n_{\text{disl}}$ の関係[8]に、1 μm のPLD及び1.35 μm のLTG-multi厚膜の $n_{\text{island}}-n_{\text{disl}}$ をプロットした図を図6.31に示す。図6.31より1 μm のPLD及び1.35 μm のLTG-multi厚膜の $n_{\text{island}}-n_{\text{disl}}$ の関係は他の薄膜の $n_{\text{island}}-n_{\text{disl}}$ の関係と一致することが分かる。以上のことより、LTG-multi厚膜は、低い基板温度で作製するために高密度な2D結晶粒が成長し、それに伴い転位密度が増加したと考えられる。このように厚膜最表面まで突き抜けている転位は、磁場中において有効な c 軸相関磁束ピンニング点となると考えられる。

B. Sm/Ba固溶体

図3.62の0.6 μm のLTG薄膜のTEM-EDXの結果及び図6.18(b)の1.35 μm におけるLTG厚膜のSm/Ba組成分布モデルをもとに、図6.32にLTG-multi厚膜のSm/Ba組成分布モデル図を示す。LTG法を用いて作製するためにナノサイズの $\text{low-}T_c$ particleが生成され、更に矢印で示した膜厚において $x=0.08$ のSm-rich層を導入しているため、図6.32(a)のように $\text{low-}T_c$ particleと $\text{low-}T_c$ layerの両方が薄膜内部に存在すると考えられる。しかし、1.35 μm の厚膜を作るには2時間と非常に長時間基板温度にさらされるため、Smが固相内拡散すると考えられる。その結果、図6.32(b)に示すようにSm-rich層を導入した膜厚付近では層状ではなく、 ab 面方向に長い楕円状の $\text{low-}T_c$ particleが高密度に存在すると考えられる。

図6.33にPLD-multi厚膜の断面TEM像を示す。一概に比較はできないが、LTG-multi厚膜より100°C高い基板温度にさらされているPLD-multi厚膜には図6.33(b)の断面TEMの破線で囲んだ部分に黒い楕円状の領域が存在することが報告されている[13]。一般的に明視野のTEM像では、原子番号が大きくなるほど、電子散乱因子が大きくなり、回折強度が弱くなった結果、TEM像では暗く写る。

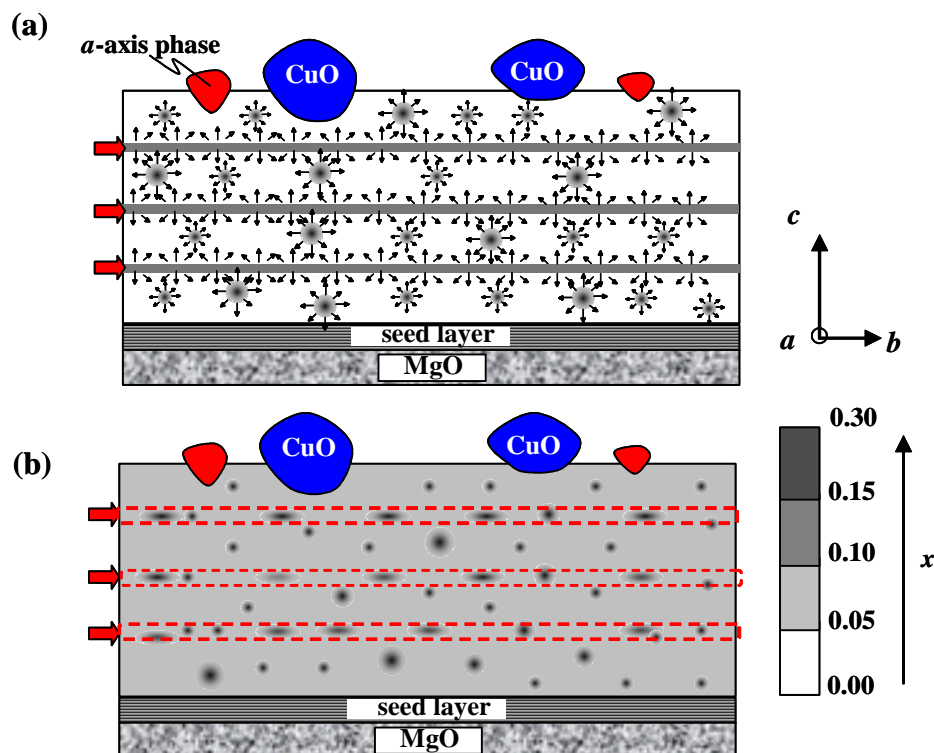


図6.32 LTG-multi厚膜のSm/Ba組成分布モデル図。

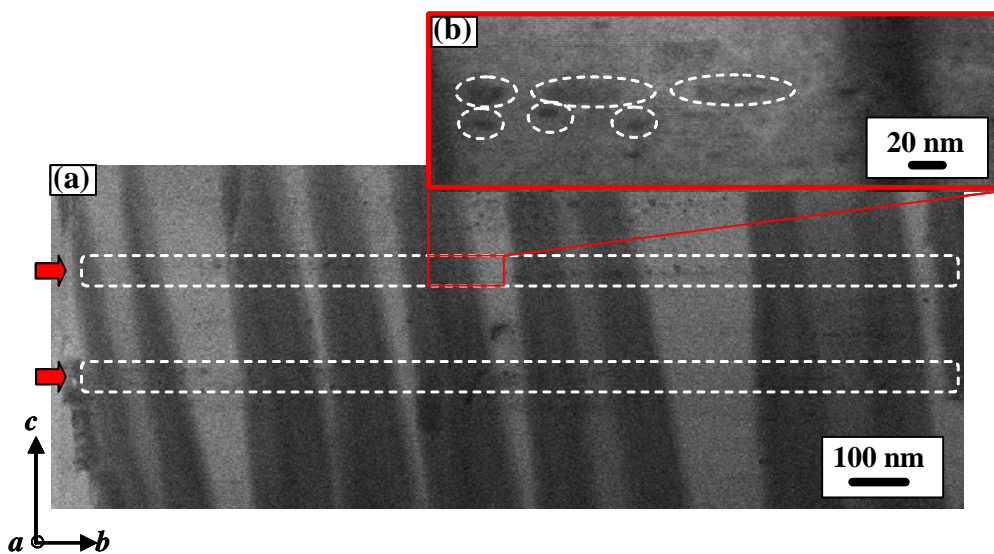


図6.33 PLD-multi厚膜の(a) 断面TEM像、(b) 高倍断面TEM像[13,14]。
矢印はSm-rich層を導入した膜厚付近を示す。

つまり、図6.33の黒い楕円状の領域は、Smが過剰な領域であると考えられる。図6.33(a)から分かるように楕円状の黒い領域は、Sm-rich層を導入した200 nmごとに c 軸方向に存在することから、Sm-rich層の固相内拡散によって生成したと考えられる。

以上のことから、LTG-multi厚膜はlow- T_c particleがナノサイズ、ナノ間隔に薄膜内部に存在するため、高磁場中で高い I_c^* 、そして磁場印加角度に対して等方的な I_c^* を示したと考えられる。

6.4.5 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

LTG-multi厚膜の磁場中超伝導特性には、薄膜内部に存在する高密度な転位やSm/Ba固溶体の密度、サイズが影響していると考えられる。本節では、厚膜の低、中及び高磁場の各磁場領域における有効な磁束ピンニング点と超伝導特性との関係について議論する。

A. 低磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

低磁場領域は、 $B < B^*$ までとし、 B^* の閾値を $J_c/J_c^{s.f.}=0.9$ となる磁場とした。図6.34に77KにおけるPLD、PLD-multi[15]、LTG-multi厚膜の B^* を示す。PLD、PLD-multi薄膜は、 $B^*=0.014$ Tと同じ値を示すことが分かる。一方、LTG-multi厚膜は $B^*=0.03$ Tと高い値を示すことが分かる。低磁場領域には転位密度が影響すると考えられる。図6.30(a')、(b')から分かるようにLTG-multi厚膜はPLD厚膜に比べ約3倍の $n_{\text{disl}}=16/\mu\text{m}^2$ と高密度な転位を有する。よって、図6.34におけるLTG-multi厚膜の B^* もPLD厚膜の約3倍であることより、低磁場では転位密度が影響していることがわかる。

B. 中磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

$B^* < B < 1$ Tの中磁場領域では $J_c \propto B^{-\alpha}$ の依存性を持って J_c が低下する。 α が小さいほど中磁場におけるピンニング力が強いことを意味する。図6.35にPLD、PLD-multi、LTG-multi厚膜の中磁場領域における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す。図6.35よりLTG-multi厚膜は α がPLD-multi、PLD厚膜に比べ小さく、中磁場領域においても他の厚膜に比べ磁束ピンニング力が強いことが分かる。LTG-multi厚膜は図6.32(b)のように中磁場で常伝導状態に転移するlow- T_c particleがナノサイズ、ナノ間隔に存在するため、小さい α を示すと考えられる。

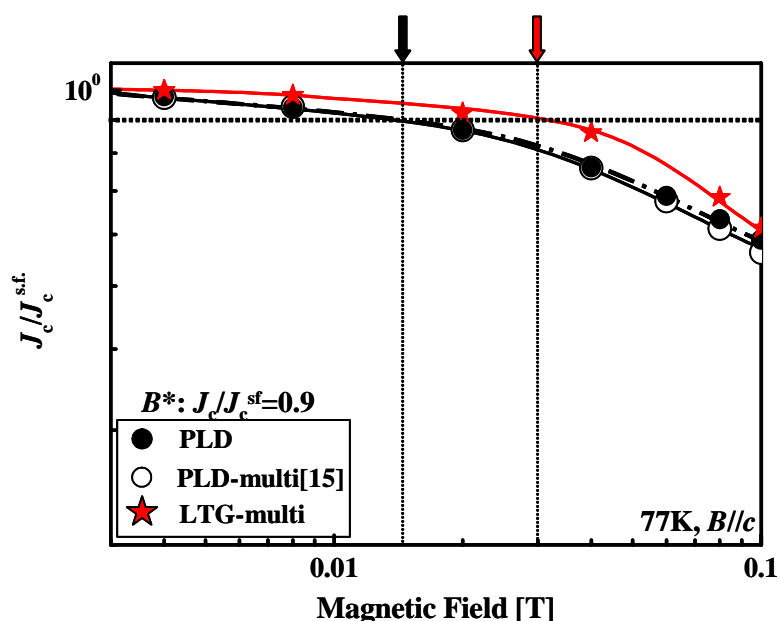


図6.34 PLD、PLD-multi及びLTG-multi厚膜の B^* 。

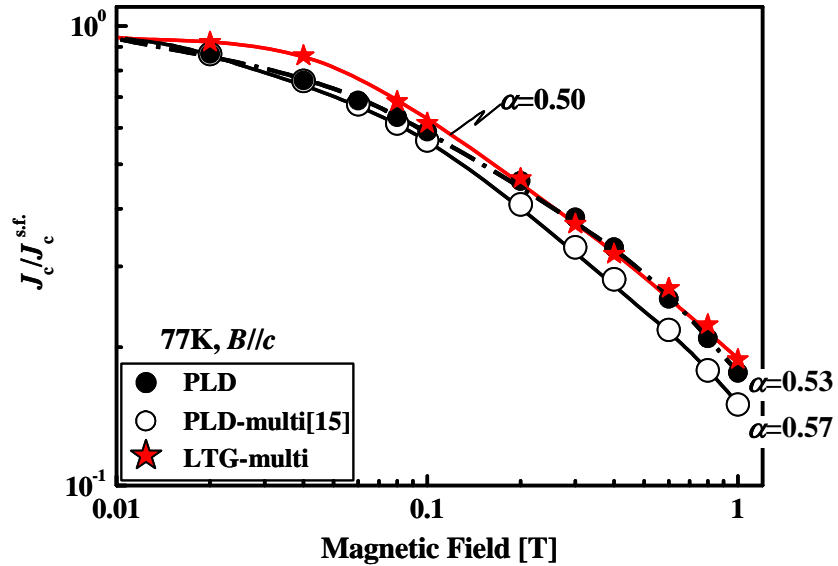


図6.35 PLD、PLD-multi、LTG-multi厚膜の中磁場領域における $\log(J_c^{\text{s.f.}}/J_c)-\log B$ 特性。

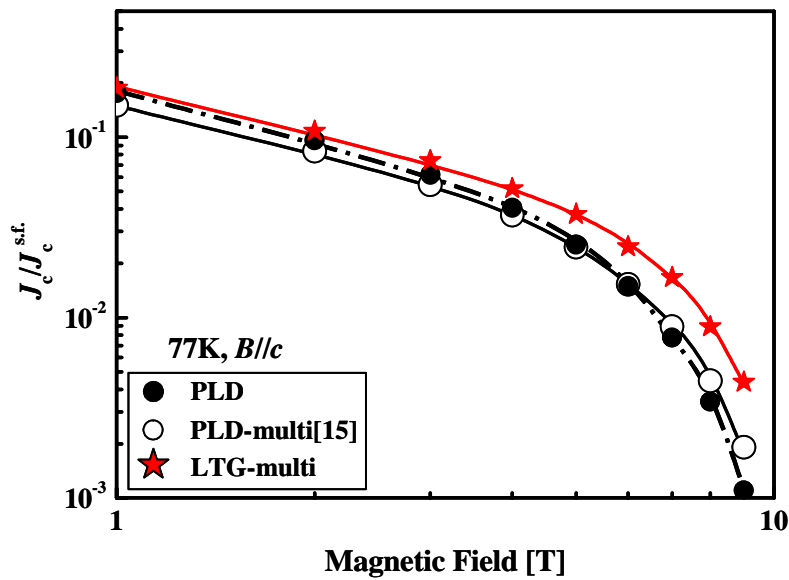


図6.36 PLD、PLD-multi、LTG-multi厚膜の高磁場領域における $\log(J_c^{\text{s.f.}}/J_c)-\log B$ 特性。

C. 高磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

図6.36にPLD、PLD-multi、LTG-multi厚膜の高磁場領域における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す。図6.36よりLTG-multi厚膜はすべての磁場においてPLD及びPLD-multi厚膜に比べ高い規格化 J_c を示すことが分かる。それは、LTG-multi厚膜が、図5.4に示すように1 T程度で常伝導に転移する $x=0.3$ 程度のlow- T_c particleがナノサイズ、ナノ間隔に存在し、磁束バンドルとして振舞う磁束をピンニングしたためと考えられる。一方、PLD-multi厚膜は、PLD厚膜に比べ高い規格化 J_c を示すことが分かる。これは $B=5$ T以上の高磁場で常伝導転移するようなlow- T_c particleが存在するためと考えられる。

6.4.6 多層LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜における巨視的ピンニング特性

図6.37に77 KにおけるLTG-multi厚膜の巨視的ピンニング特性を示す。比較のためにPLD[5]、PLD-multi厚膜[6]、YBCO/CeO₂-multi厚膜[3,10]及びPLD-YBCO+BZO薄膜[11]の特性も載せた。図6.37よりLTG-multi厚膜は $B_{\max}=3$ TとPLD厚膜の $B_{\max}=2$ Tに比べ高磁場にシフトし、さらに $F_{p,\max}$ が $B=3$ Tで9.1 GN/m³と非常に高い値を示すことが分かる。さらに、すべての磁場において他の厚膜に比べ高い磁束ピンニング力を示すことが分かる。

表6.5にREBCO厚膜における $F_{p,\max}$ 、 B_{\max} を示す。LTG-multi厚膜は、 $B=3$ Tで9.1 GN/m³と、PLD及びPLD-multi厚膜に比べて高い $F_{p,\max}$ を示すことが分かる。また、YBCO/CeO₂-multi厚膜及びPLD-YBCO+BZO厚膜いずれも通常のPLD-YBCO厚膜に比べ $F_{p,\max}$ が向上していることが報告されている。5.10節で議論したように磁束ピンニング点が増加すると $F_{p,\max}$ は向上することが確認されている。よって、人工的に磁束ピンニング点を増加させている厚膜は、磁束ピンニング点を増加させていないPLD-SmBCO、PLD-YBCO厚膜に比べ高い $F_{p,\max}$ を示したと考えられる。

さらに B_{\max} に着目すると、LTG-multi厚膜は、PLD及びPLD-multi厚膜に比べても B_{\max} が向上していることが分かる。一方、PLD-multi厚膜はPLD厚膜と同等の B_{\max} を示し、向上していないことが分かる。さらにYBCO/CeO₂-multi厚膜及びPLD-YBCO+BZO厚膜いずれも通常のPLD-YBCO厚膜に比べ B_{\max} は高磁場にシフトしないことが報告されている。5.10節で議論したように B_{\max} は、磁束バンドルのサイズ、磁束密度に対して、磁束ピンニング点のサイズ、密度、空間分布の均一性が改善されなければ高磁場側にシフトしないことから、LTG-multi厚膜以外の厚膜は、高磁場で有効なサイズ、密度で磁束ピンニング点が存在しないため、 B_{\max} が向上しなかったと考えられる。

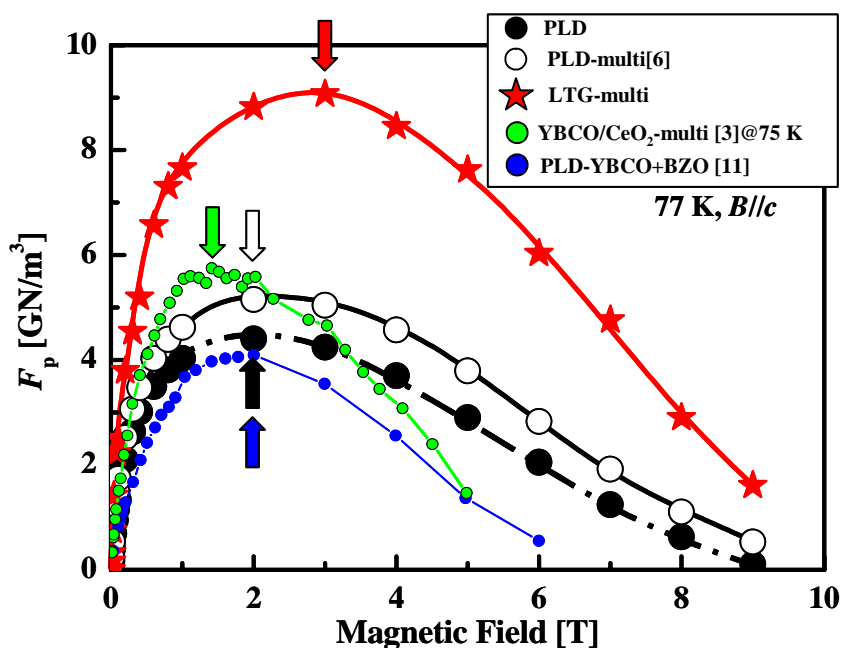


図6.37 LTG-multi膜の巨視的ピンニング特性。

表 6.5 これまで報告されている REBCO 厚膜の $F_{p,max}$ 、 B_{max} 。

種類	基板	膜厚 [μm]	測定温度 [K]	$F_{p,max}$ [GN/m ³]	B_{max} [T]	磁束ピンニング点
PLD	MgO	1.0	77	4.4	2	転位
PLD-multi [15]	MgO	1.0	77	5.1	2	転位、low- T_c particle
LTG-multi[4]	MgO	1.35	77	9.1	3	高密度な転位、 高密度な low- T_c particle
YBCO/CeO ₂ -multi [10]	Hastelloy	2.7	75	5.7	1.4	YBCO と CeO ₂ との格子不 整合性により生じた転位
YBCO+BZO[11]	RABiTS	3.0	77	4.1	2	BZO-nanorod

6.5 多層LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の配向性に関する考察

LTG-multi厚膜は、膜厚を増加してもPLD厚膜に比べ良好な c 軸配向性、広いステップ幅、良好な2軸配向を示し、高い自己磁場 I_c^* 及び磁場中 I_c^* を示すことが確認された。そこで、本節では、なぜLTG-multi厚膜が膜厚を増加しても a 軸配向相混在率が少ないかについて表面温度に着目し、議論する。

はじめにLTG-multi厚膜はLTG厚膜に比べ広い l_{step} を有するかについて、図6.38に示す膜厚350 nmにおけるLTG、LTG-multi膜の模式図を用いて考察する。LTG-multi膜は、6.4.1項で述べたように $x=0.04$ のupper layerを300 nm作製し、その

上に50 nmの $x=0.08$ のSm-richを作製した膜である。図6.38のモデル図に示すように $x=0.08$ のSm-rich層が最表面にあるLTG-multi膜は、LTG膜に比べ l_{step} が長い(図6.23参照)。これは、4.3.1項で議論したようにSm/Ba組成比 x の違いにより、結晶成長の駆動力である $\Delta\mu$ は、(4.6)式同様に $x=0.04$ と $x=0.08$ の間に

$$\Delta\mu_{0.04} > \Delta\mu_{0.08} \quad (6.10)$$

の関係が成り立つためと考えられる。さらに(3.4)式と(6.10)式より、表面温度には

$$T_{s,0.04} < T_{s,0.08} \quad (6.11)$$

の関係があると考えられる。したがって、(3.18)式と(6.11)式より、 $x=0.04$ と $x=0.08$ の表面拡散係数は

$$D_{s,0.04} < D_{s,0.08} \quad (6.12)$$

となる。2D成長した薄膜における l_{step} は表面拡散係数 D_s が大きいほど広がることから、図6.38のモデル図に示すように、LTG-multi膜はLTG膜に比べ l_{step} が広く、 h_{PV} が低いと考えられる。 h_{PV} が低いということは、膜表面の表面積が小さく、膜表面の熱の放射が少ないと考えられる。6.3.2項で議論したように厚膜における a 軸配向相の生成には、膜厚増加に伴う表面温度の低下が影響していると考えられる。しかし、図6.23に示すようにLTG-multi厚膜は1.35 μm の膜厚においても l_{step} が変化していないことから、Sm-rich層を導入することで表面温度の低下が抑制され、その結果、PLD、LTG厚膜に比べ a 軸配向相の生成を抑制したと考えられる。これに加えて、もし仮に表面温度が低下したとしても $x=0.08$ のSm-rich層は $x=0.04$ の超伝導層に比べ c 軸配向しやすい(図4.1参照)ために、 a 軸配向相は生成し難いと予想される。

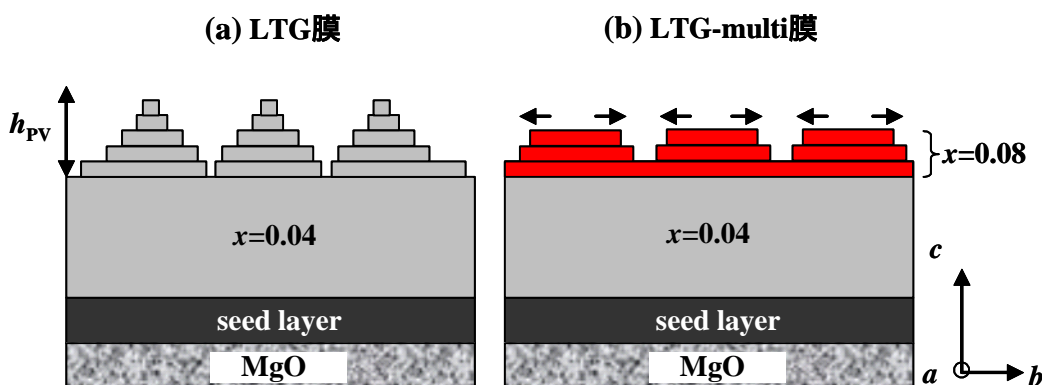


図6.38 膜厚350 nmにおける(a) LTG、(b) LTG-multi膜の模式図。

6.6 結言

本章では、これまで高磁場下で高い臨界電流密度を示すことが確認されている LTG-SmBCO 膜の高磁場下における高臨界電流を得ることを目的に LTG-SmBCO 厚膜の作製を行い、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性の評価を行った。さらに、更なる高磁場下における臨界電流向上を目的に Sm-rich 層を導入した独自の LTG-multi 厚膜の作製を行い、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性について評価を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) PLD厚膜は、膜厚が増加するに従い $J_c^{s.f.}$ が低下することが確認された。さらに $1.2 \mu\text{m}$ 以上になると膜厚を増やしても臨界電流 I_c^* が飽和することが確認された。このように膜厚の増加に伴い $J_c^{s.f.}$ が低下し、 I_c^* が飽和する理由として、膜厚増加に伴い増加する Cu 系析出物や a 軸配向相が超伝導電流を流さない dead layer となるためと考えられる。Cu 系析出物が膜厚増加に伴い増加するメカニズムについて考察を行った。プルームから供給された原料種は、その質量の違いから基板表面に到達する流速が異なり、質量の軽い Cu は、Sm や Ba に比べ流速が速いと考えられる。その結果、膜表面で一時的に Cu の量が過剰になることで Cu 系析出物が生成し、その量は膜厚が増えるに従い増加すると考えられる。 a 軸配向相が PLD 膜の膜厚増加に伴い生成されるメカニズムは、Cu 系析出物が膜表面に生成されることにより表面積が増え、熱の放射が大きくなるために表面温度が低下することと考えられる。さらに、膜の表面温度が低下することでステップ幅が短くなり、結晶粒間の谷が深くなることで Cu 系析出物と同様に膜の表面積が増加し、このサイクルが膜厚増加とともに繰り返され、最終的に a 軸配向相が生成されるほどにまで表面温度が低下すると考えられる。
- 2) 高い臨界電流を得ることを目的に LTG 厚膜を作製した。その結果、LTG 膜は、 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の膜厚においても PLD 膜に比べ高い $J_c^{s.f.}$ を示すことが確認され、 $1.35 \mu\text{m}$ の膜厚において $I_c^* = 607 \text{ A/cm-width} (@77 \text{ K})$ と非常に高い I_c^* を示すことが確認された。しかし、LTG 厚膜も PLD 厚膜同様に膜厚が増加するに従い $J_c^{s.f.}$ が低下した。これは膜厚増加に伴って、Cu 系析出物及び a 軸配向相などから成る dead layer の超伝導層に対する体積率が増加したためであることが確認された。一方、LTG 厚膜は、膜厚 $2 \mu\text{m}$ の I_c^* が、 $1.35 \mu\text{m}$ に比べ低下することが確認された。LTG 厚膜は、低い基板温度で作製するため、膜厚の薄い段階では、 $x=0$ と $x=0.3$ の 2 相が同時に成長し、主層が高 J_c 層である。しかし、膜厚 $2 \mu\text{m}$ 程度の厚膜では、 740°C という高温に薄膜が長時間さらされるため、 $x=0$ と $x=0.3$ の間の Sm/Ba 濃度差がなくなる方向に固相内拡散が起こることが推察される。そのため、LTG 厚膜 ($2 \mu\text{m}$) の超伝導電流が流れる体積は膜厚 $1.35 \mu\text{m}$ の LTG 薄膜と同じであるにも関わらず、主相の組成が低 T_c となったため、 I_c^* が減少したと考えられる。

- 3) さらに臨界電流向上を目的に $x=0.08$ のSm-rich層を導入したLTG-multi厚膜を作製した。LTG-multi膜は、すべての膜厚においてPLD及びLTG膜に比べ高い $J_c^{s.f.}$ を示すことが確認された。たとえば、膜厚 $1.35 \mu\text{m}$ の膜において $630 \text{ A/cm-width}(@77 \text{ K})$ と非常に高い I_c^* を示した。また、LTG-multi厚膜は、PLD、PLD-multi厚膜に比べ高い磁場中 I_c^* を示し、SMESで発生する $B=5 \text{ T}$ では $I_c^*=20.6 \text{ A/cm-width}(@77\text{K})$ と非常に高い値を示すことが確認された。LTG-multi厚膜は、PLD厚膜に比べ、 $B=1-7 \text{ T}$ のすべての磁場において磁場印加角度に対して等方的な I_c^* を示すことが確認された。 $B=5 \text{ T}$ に着目すると、磁場印加角度に関わらず $20 \text{ A/cm-width}(@77\text{K})$ の臨界電流を示した。よって、SMESなどのソレノイドコイルでは、コイルの端部に $B//c$ でない磁場が加わるため、磁場の方向に関わらず、高い臨界電流を保つ性質は、より大きな磁気エネルギーの貯蔵を可能にする。
- 4) これまで報告されているREBCO厚膜の巨視的ピンニング特性と磁束ピンニング点について考察した。その結果、LTG-multi厚膜は $B=3 \text{ T}$ において $F_{p,\text{max}}=9.1 \text{ GN/m}^3(@77 \text{ K})$ と厚膜においては世界最高レベルの $F_{p,\text{max}}$ を示すことが確認された。LTG-multi厚膜の磁束ピンニング点を評価した結果、PLD厚膜より高密度な転位を有することが確認された。さらに、LTG-multi厚膜は、低い基板温度で作製するため、高 T_c 組成である化学量論組成に近い主相の中にナノサイズのlow- T_c particleが存在すると考えられる。これに加えて、Sm-rich層を導入しているため、low- T_c particleが通常のLTG厚膜に比べ高密度に存在していると考えられる。よって、LTG-multi厚膜は、1次元と3次元の磁束ピンニング点を有するため、すべての磁場において高い臨界電流、磁束ピンニング力を示したと考えられる。
- 5) LTG-multi厚膜にSm-rich層を導入することで、膜厚が増加しても a 軸配向相が生成されにくい原因について表面温度に着目し、議論した。Sm-rich層は、 $x=0.04$ の超伝導層と同じ環境下で成長させた場合、ステップ幅が広く、結晶粒間の谷間の高さが低いため、膜表面の表面積が $x=0.04$ 層より小さいため、膜表面の熱の有効放射率が小さくなり、表面温度の低下が抑制されることが考えられる。その結果、 a 軸配向相の生成が抑制できたと考えられる。また、表面温度が低下したとしても $x=0.08$ のSm-rich層は $x=0.04$ の超伝導層に比べ、低い温度まで c 軸配向する性質があるため、この点も a 軸配向相の抑制に寄与したと考えられる。

参考文献

- [1] 衣斐顕、岩井博幸、室賀岳海、宮田成紀、渡部智則、山田穰、塩原融: 低温工学 39 (2004) 567.
- [2] 吉積正晃、中岡晃一、松田潤子、中西達尚、和泉輝郎、塩原融: 第 75 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p.237
- [3] S. R. Foltyn, H. Wang, L. Civale, Q. Jia, P. N. Arendt, B. Maiorov, Y. Li, and M. P. Maley: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 162505.
- [4] 三浦正志、一野祐亮、吉田隆、黒岩朋広、尾崎壽紀、高井吉明、松本要、向田昌志、一瀬中、堀井滋: 第 71 回 2004 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2004) p.19
- [5] 尾崎壽紀: 卒業論文: 名古屋大学(2004)
- [6] T. Ozaki, Y. Yoshida, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. (Submitted)
- [7] T. Ozaki, Y. Yoshida, M. Miura, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Physica C (submitted)
- [8] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.
- [9] S. Sievers, F. Mattheis, H. U. Krebs, and H. C. Freyhardt: J. Appl. Phys. **78** (1995) 5545.
- [10] B. Maiorov, presented at the Superconductivity for Electric Systems 2004 Annual DOE Peer Review, Washington, DC, 27-29 July 2004 (<http://www.energetics.com/supercon04.html>)
- [11] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A.A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, and D. F. Lee: Science **311** (2006) 1911.
- [12] C. Meingast and D. C. Larbalestier: J. Appl. Phys. 66 (1989) 5971.
- [13] T. Ozaki, presented at the 19th International Symposium on Superconductivity, 2006, Oct. 30 - Nov. 1, Nagoya, Japan

- [14] Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida: Physica C (submitted)
- [15] 尾崎壽紀、吉田隆、三浦正志、一野祐亮、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志: 第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p.19

第七章

金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の作製及び超伝導特性

7.1 緒言

これまでLTG法を用いて、MgO単結晶基板上にLTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7- δ} 薄膜及び厚膜を作製し、その配向性、面内配向性が向上することが確認された。また、自己磁場超伝導特性だけでなく高磁場中超伝導特性も向上することが確認された。

SmBCOなどのREBCO線材は、その超伝導特性の異方性などの面から金属基板上にバッファ層、超伝導層を積層したcoated conductor(テープ状超伝導線材)の構造を持っている。その基板としては、Hastelloy基板(無配向基板)上にIBAD法を用いてc軸方向、面内方向が揃った2軸配向したバッファ層を作製し、その上に超伝導層を作製する方法と、Ni-Wを圧延、熱処理により再結晶化したRABiTS(配向基板)上にバッファ層、超伝導層を作製する2種類が現在盛んに研究されている。1.5.4項で述べたようにYBCOを超伝導層として、PLD法、MOCVD法、TFA-MOD法を用いて数百 μ m級の線材が作製されており、その線材を用いた送電線、モータ、ソレノイドコイルなどの試作が行われ、実用化が近づいている。

本研究では、SMESなどの高磁場応用SmBCO線材開発を目的に、単結晶基板上での薄膜における結晶性及び磁場中超伝導特性の向上が確認されているLTG法を金属基板上薄膜へ適用し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性について議論する。

7.2 金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の結晶性

本節では、LTG法が金属基板上においても、2軸配向配向温度領域拡大、結晶性向上に有効であるかどうかを調べるために、結晶性、成長様式をPLD-SmBCO薄膜と比較し、議論する。

7.2.1 結晶性

本研究ではIBAD法でYSZ(イットリウム安定化ジルコニア)バッファ層を蒸着したIBAD-YSZ/Hastelloy基板を用いて、PLD-SmBCO及びLTG-SmBCO薄膜の作製を行った。以後、Hastelloy金属基板上PLD及びLTG-SmBCO薄膜をPLD-SmBCO/IBAD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜と記す。表7.1にPLD-SmBCO/IBAD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜の作製条件を示す。図7.1(a)、(b)に示すように、PLD-SmBCO/IBAD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、IBAD-YSZ/Hastelloy基板上に、

PLD法を用いCeO₂を作製し、その上にそれぞれの手法で超伝導層を蒸着することによって作製した。本研究で用いたHastelloy C276は、Hastelloyの中でもNiをもとにMo、Crを添加した合金で、高温引張強さが強く、酸化性、還元性双方の酸、塩類に対して優れた耐食性を示し、広範囲な化学装置に使用されている合金である。

表7.1 PLD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜の作製条件。

パラメータ		条件
レーザー光源		ArF (λ= 193 nm)
レーザーエネルギー密度		1 J/cm ²
レーザー周波数		10 Hz
基板		IBAD-YSZ(2 μm) / Hastelloy C276(60 μm)
膜厚	CeO ₂	300 nm
	seed layer	100 nm
	upper layer	400 nm
酸素分圧	CeO ₂	0.4 Torr
	seed layer upper layer	
ターゲット Sm/Ba 組成比	seed layer	Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} (x=0.08)
	upper layer	Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{7-δ} (x=0.04)
基板温度(T _s)	CeO ₂	860°C
	seed layer	860°C
	upper layer	~ 780°C

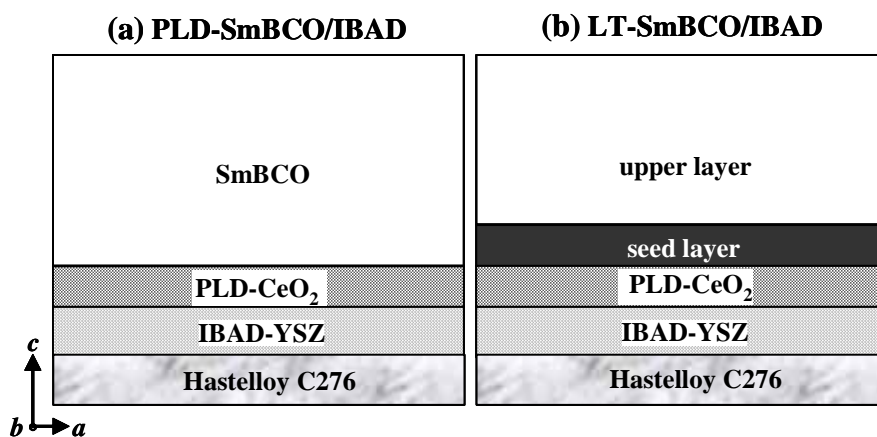


図7.1 (a) PLD、(b) LTG-SmBCO/IBAD薄膜の模式図。

A. *c*軸配向性

図 7.2 に PLD 及び LTG-SmBCO/IBAD 薄膜の *a* 軸配向混在率の T_s^{upper} 依存性を示す。図 7.2 より PLD-SmBCO/IBAD 薄膜は、高温では *c* 軸配向を示すが、840°C 以下では、 T_s の低下に従い *a* 軸配向相混在率が増加することが分かる。一方、LTG-SmBCO/IBAD 薄膜は、 T_s を低下させても *a* 軸配向相は混在せず、780°C においても *c* 軸配向を示すことが確認された。以上の結果より、LTG 法を用いることで、LTG-SmBCO/IBAD 薄膜は、PLD-SmBCO/IBAD 薄膜より少なくとも 70°C 程度 *c* 軸配向領域が拡大することが分かった。この結果は、単結晶上の LTG-SmBCO 薄膜の結果と同様の傾向である。

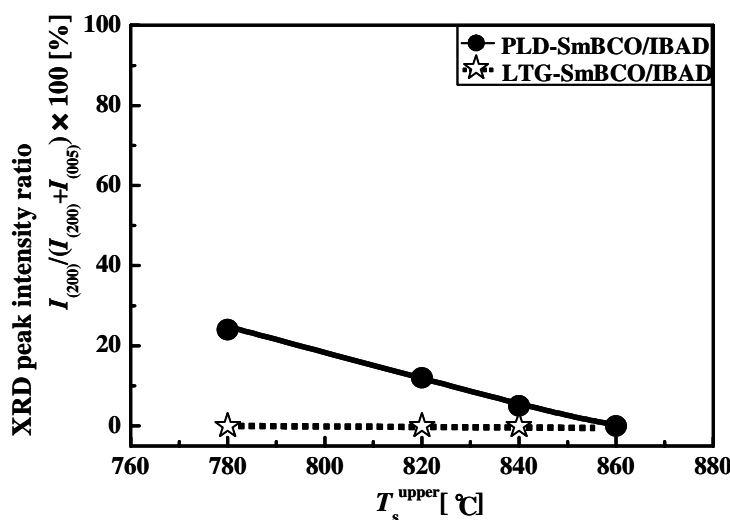


図7.2 PLD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜の*a*軸配向相混在率の T_s^{upper} 依存性。

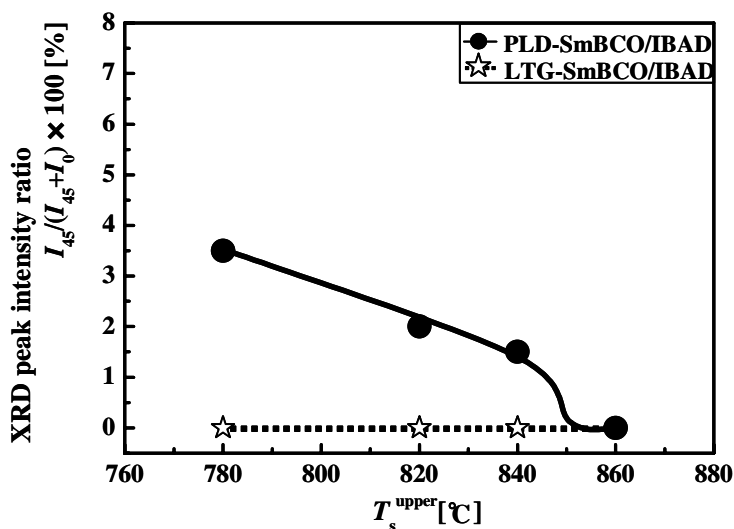


図7.3 PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の45°配向相混在率の T_s^{upper} 依存性。

表7.2 金属基板上的バッファ層及び超伝導層の $\delta\phi$ [1,2]。

材料	測定面	$\delta\phi$ [deg.]
IBAD-YSZ	(110)	~ 10
PLD-CeO ₂	(202)	8.03
PLD-SmBCO/IBAD	(102)	7.88
LTG-SmBCO/IBAD	(102)	7.11

B. 面内配向性

図 7.3 に T_s^{upper} に対する PLD 及び LTG-SmBCO/IBAD 薄膜の 45°配向相混在率の変化を示す。図 7.3 より LTG-SmBCO/IBAD 薄膜は、 $T_s^{\text{upper}}=780^\circ\text{C}$ においても 45°配向相の混在しない良好な cube-on-cube 配向薄膜であることが分かる。よって、PLD-SmBCO/IBAD 薄膜に比べ、LTG 法を用いることで cube-on-cube 配向領域も少なくとも約 60°C 拡大することが確認された。

表7.2にYSZ、CeO₂バッファ層及びPLD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜の面内配向性 $\delta\phi$ を示す[1,2]。金属テープ上のバッファ層及び超伝導層は、基板自身が歪んでおり、基板やバッファ相の(100)面にあわせるのが困難であった。そこで、In-plane光学系ではなく、out-of-plane光学系を用い、それぞれ表中に記した面を用いて ϕ -scan測定を行った。薄膜のエピタキシャル方位関係は $[100]_{\text{SmBCO}}//[110]_{\text{CeO}_2}//[110]_{\text{YSZ}}$ となり、すべての層はそれぞれの下地に対して2軸配向していることが確認された。さらに、表7.2よりPLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、良好な面内配向性を示すことが分かる。

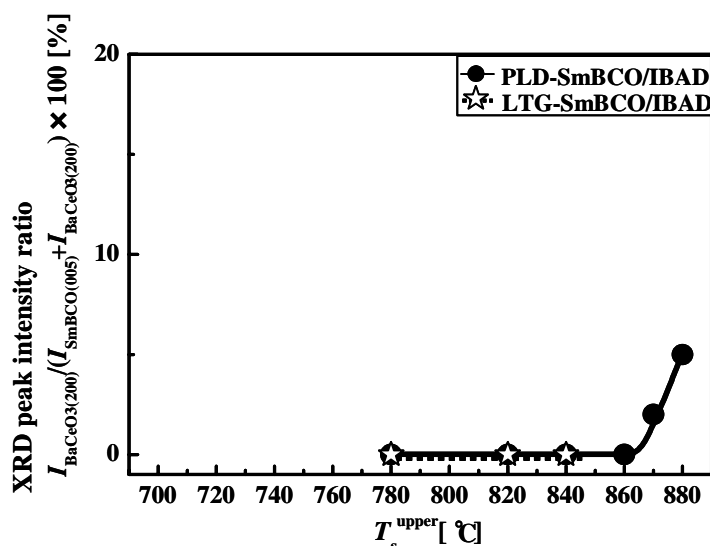


図7.4 PLD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜のBaCeO₃混在率の T_s^{upper} 依存性。

C. BaCeO₃異相混在率

CeO₂バッファ層を用いて作製した金属基板上のREBCO薄膜は、非常に高い基板温度で作製した場合や長時間、高い基板温度にさらされている場合には、超伝導層とCeO₂バッファ層界面においてバッファ層のCeが固相内拡散し、BaCeO₃が形成され、超伝導層の結晶性や超伝導特性を低下させることが報告されている[3,4]。そこで本研究ではPLD、LTG-SmBCO/IBAD薄膜のBaCeO₃混在率をXRDにより評価した。図7.4にBaCeO₃混在率の T_s^{upper} 依存性を示す。図よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜はすべての T_s^{upper} において、BaCeO₃が生成されていないことが分かる。一方、PLD-SmBCO/IBAD薄膜は、 $T_s^{\text{upper}}=870^\circ\text{C}$ 以上でBaCeO₃が混在している。したがって、Ceは基板温度が高いほど、超伝導層に拡散しBaCeO₃を生成すると考えられ、BaCeO₃生成抑制という点でもLTG法は有効であることが分かる。

以上の結果より、LTG法を用いることで単結晶基板だけでなく金属基板上においてもLTG-SmBCO/IBAD薄膜の2軸配向温度領域が少なくとも60°C程度拡大し、結晶性が向上することが確認された。更にLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、比較的低い基板温度で作製するため、Ceの超伝導層への拡散及び異相の生成を抑制することができた。

7.2.2 成長様式

薄膜における成長様式の違いは、転位密度、表面平坦性などに影響し、その結果、磁場中超伝導特性及び膜厚増加に伴う表面温度の低下に影響することを述べてきた。本項では、CeO₂バッファ層、PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の表面観察を行い、成長様式について述べる。

図7.5にCeO₂バッファ層のDFM像及び断面プロファイルを示す[1]。図7.5(a)よりCeO₂バッファ層は、約100 nmの等方的な結晶粒が密に成長していることが分かる。さらに図7.5(b)より h_{PV} は1 nmと小さく、CeO₂の単位格子(0.54 nm)の約2倍程度であり非常に表面が平坦であることが分かる。

図7.6にPLD-SmBCO/IBAD薄膜およびLTG-SmBCO/IBAD薄膜のDFM像及び断面プロファイルを示す[2]。図7.6(a)、(b)よりPLD-SmBCO/IBAD薄膜はスパイラル成長し、一方、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、2D成長していることが分かる。LTG-SmBCO/IBAD薄膜の結晶粒密度 n_{island} は $21/\mu\text{m}^2$ であり、PLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ高密度であることが分かる。さらにLTG-SmBCO/IBAD薄膜はRmsの値が小さいことより、表面が平坦であり、厚膜においても表面平坦性を保ち、膜厚増加に伴う表面温度低下を抑制できる可能性がある。図7.6(a')よりPLD-SmBCO/IBAD薄膜の l_{step} は ≈ 85 nmと長いステップ幅を有することが分かる。一方、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は図7.6(b')に示すように $l_{\text{step}}\approx 36$ nmとPLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ短いこと分かる。これら成長様式、ステップ幅及び結晶粒密度の違いは3.4.5項で議論したように、PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜を作製する際の基板温度の違い、つまり、過飽和度 σ_s の違いによると考えられる。

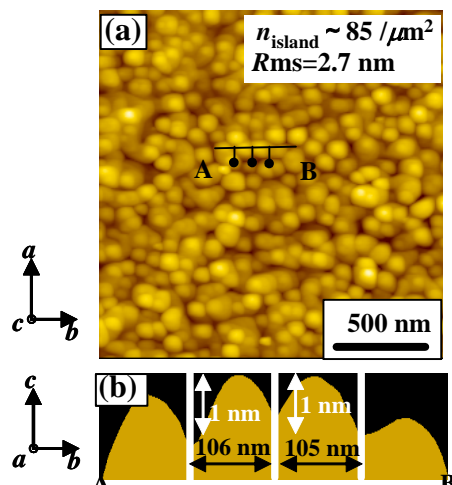


図7.5 CeO₂バッファ層の(a) DFM像、(b) 断面プロファイル[1]。

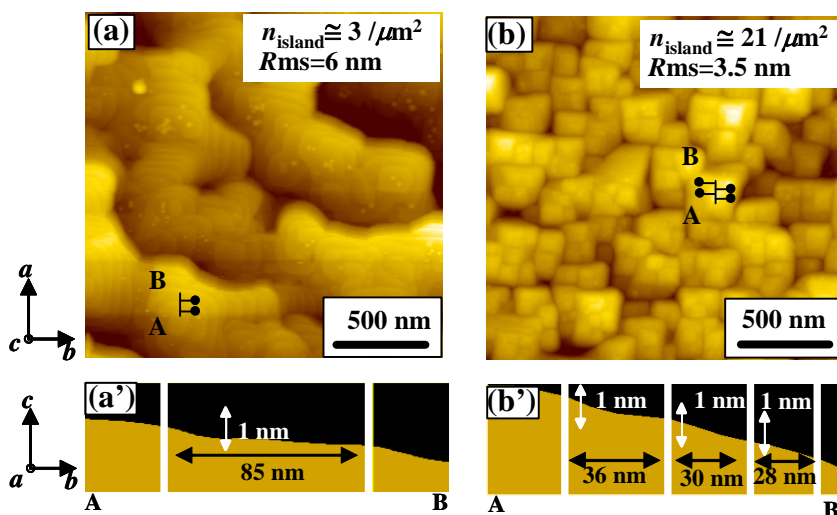


図7.6 (a),(a') PLD、(b),(b') LTG-SmBCO/IBAD薄膜のDFM像及び断面プロファイル[2]。

以上の結果より、LTG法を金属基板上SmBCO薄膜に適用することで、磁束ピンニング点である転位密度に影響する結晶粒密度が高く、さらに、表面が平坦であることより膜厚増加に伴う表面温度低下を抑制できる可能性がある薄膜を作製できることが確認された。

7.3 金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7-δ}薄膜の超伝導特性

LTG法を金属基板上のSmBCO薄膜に適用することで、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は2軸配向する温度領域が拡大し、結晶性が向上することが確認された。さらに、超伝導特性を低下させる要因の一つであるBaCeO₃の生成が抑制できることが確認された。本節では、このLTG-SmBCO/IBAD薄膜の自己磁場及び磁場中超伝導特性について議論する。

表7.3 PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の T_c 、 $J_c^{s.f.}$ [2]。

材料	基板	T_c [K]	$J_c^{s.f.}$ [MA/cm ²]
PLD-YBCO[5]	PLD-CeO ₂ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	88.9	2.0
PLD-SmBCO	PLD-CeO ₂ /IBAD-YSZ /Hastelloy	92.1	3.0
LTG-SmBCO	PLD-CeO ₂ /IBAD-YSZ /Hastelloy	93.0	4.7

7.3.1 自己磁場下における超伝導特性

表7.3にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の T_c 及び $J_c^{s.f.}$ を示す[2]。比較のためにPLD-YBCO/IBAD[5]の値も載せた。表7.3よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜は $T_c=93.0$ K、 $J_c^{s.f.}=4.7$ MA/cm²と他の薄膜に比べ高い値を示すことが確認される。

7.3.2 磁場中臨界電流密度

本項では、PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の磁場中 J_c の評価を行い、磁場中 J_c にLTG法が及ぼす影響を検討する。なお、測定温度は77 K、磁場は c 軸方向に印加した。

図7.7にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の磁場中 J_c 特性を示す[1,2]。また、比較のために4.2 KにおけるNbTi線材[6]、PLD-GdBCO及びPLD-GdBCO+YSZ/IBAD薄膜[7]、75 KにおけるPLD-YBCO及びPLD-YBCO+BZO/IBAD薄膜[8]、PLD-YBCO+BZO/RABiTS薄膜[9]の J_c - B 特性も載せた。

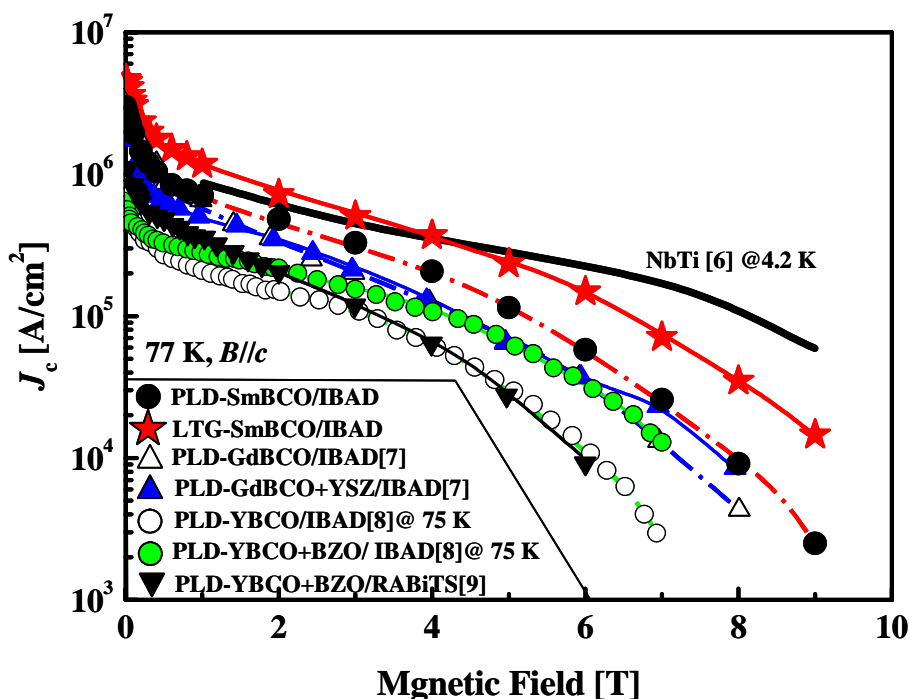


図7.7 PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の磁場中 J_c 特性[1,2]。

図7.7よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜はすべての磁場において他の薄膜に比べ高い磁場中 J_c を示すことが確認された。さらに、SMESに用いられている実用線材であるNbTi線材(@4.2 K)と比較しても、 $B=4$ TまでLTG-SmBCO薄膜はNbTi線材以上の J_c を示し、 $B=5$ Tで $J_c=0.24$ MA/cm²とNbTi線材同等の高い J_c を示すことが分かる。この値は、77 Kにおける金属基板上的REBCO薄膜では世界最高レベルの J_c である。このようにLTG-SmBCO/IBAD薄膜が磁場中において高い J_c を示す理由として、 $J_c^{s.f.}$ の向上だけでなく、単結晶基板上的LTG-SmBCO薄膜同様に高密度な転位、ナノサイズlow- T_c particleが薄膜内部に存在し、これらが磁束を有効にピンニングしたためと考えられる。

7.3.3 不可逆磁場曲線

図7.8にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の B_{irr} 曲線を示す[2]。図7.8よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、LTG法を用いることでPLD-SmBCO/IBAD薄膜より $J_c \neq 0$ の不可逆領域が拡大していることが分かる。PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の77 Kにおける B_{irr} は10.01、11.32 Tを示し、LTG-SmBCO/IBAD薄膜の B_{irr} (77 K)は、1 T以上もPLD-SmBCO/IBAD薄膜より高いことが分かる。この理由として、表7.3に示す T_c の違いも考えられるが、磁束ピンニング点の違いも影響していると考えられる。そこで、ピンニングパラメータ n_i を評価した結果、PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜はそれぞれ $n_i=1.30$ 、1.26を示した。 n_i 値が小さいほどピンニング力が強いことを意味することからLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、低温高磁場においても磁束を有効にピンニングするピンニング点が薄膜内部に存在すると考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO/IBAD薄膜の磁場中 J_c 特性には B_{irr} の向上が影響していることが確認された。

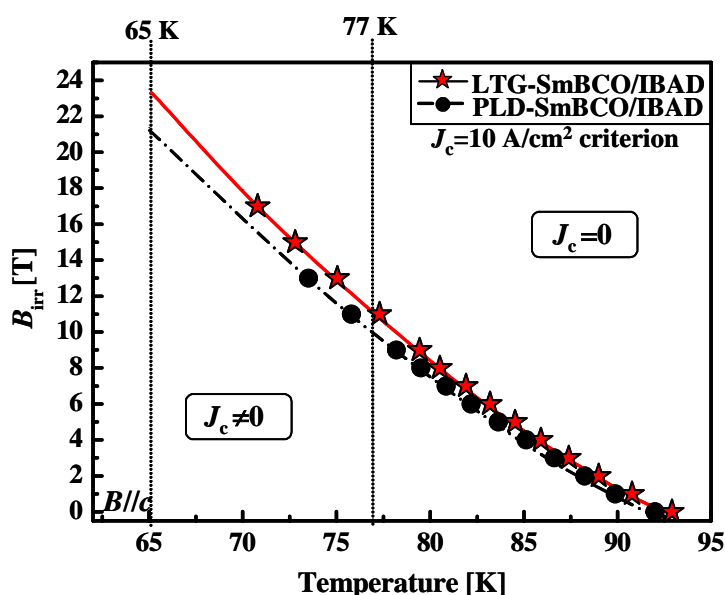


図7.8 PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の B_{irr} 曲線[2]。

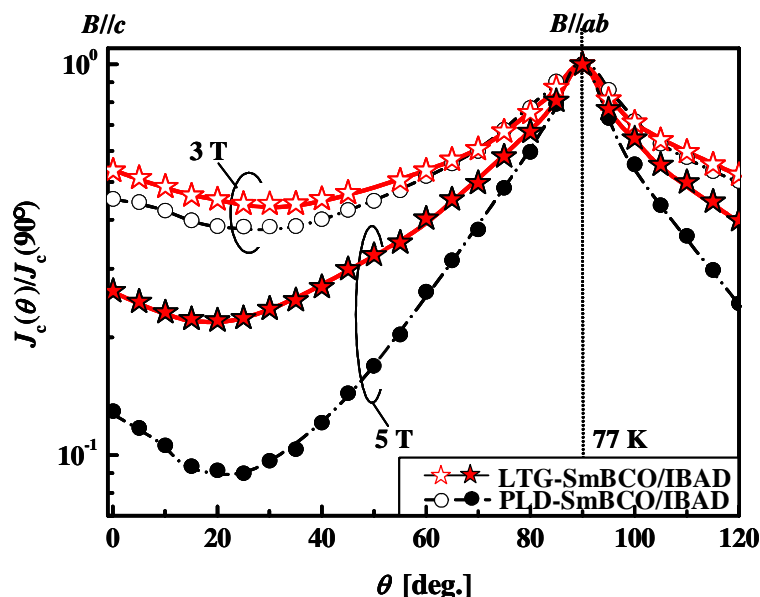


図7.9 B=3、5 TにおけるPLD及びLTG-SmBCO薄膜の J_c の磁場印加角度依存性[2]。

7.3.4 臨界電流密度の磁場印加角度依存性

LTG-SmBCO/IBAD薄膜は $B//c$ において $B=5$ Tまで、4.2 KにおけるNbTi線材同等の高い磁場中 J_c を示すことが確認された。そこで、本項では応用上重要である J_c の磁場印加角度依存性について述べる。図7.9に $B=3$ 、5 TにおけるPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の J_c の磁場印加角度依存性を示す[2]。LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、PLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ $B=3$ 、5 Tのいずれにおいても磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが分かる。このことより、LTG-SmBCO/IBAD薄膜内部には、等方的な形状をしたナノサイズlow- T_c particleが存在し、有効的な磁束ピンニング点として働いていると考えられる。

以上の結果より、SMESやITERの使用磁場である $B=5$ T以上の磁場下においても、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、 $B//c$ だけでなく、あらゆる磁場印加角度に対しても高い J_c を示すことが確認された。

7.4 微細構造観察による金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の磁束ピンニング点の評価

LTG-SmBCO/IBAD薄膜は $B=5$ T($B//c$)まで4.2 KにおけるNbTiと同等の世界最高レベルの磁場中 J_c を示すことが確認された。さらに $B//c$ だけでなく、あらゆる磁場印加角度に対しても高い J_c を示すことが確認された。この理由として、単結晶基板上LTG-SmBCO薄膜同様に1次元磁束ピンニング点である転位、3次元磁束ピンニング点であるSm/Ba固溶体が高磁場で有効な密度、サイズで存在し、磁束をピンニングしたためと考えられる。そこで本節では、転位とSm/Ba固溶体に着目し、エッチピット法、TEM及びTEM-EDXにより評価した。

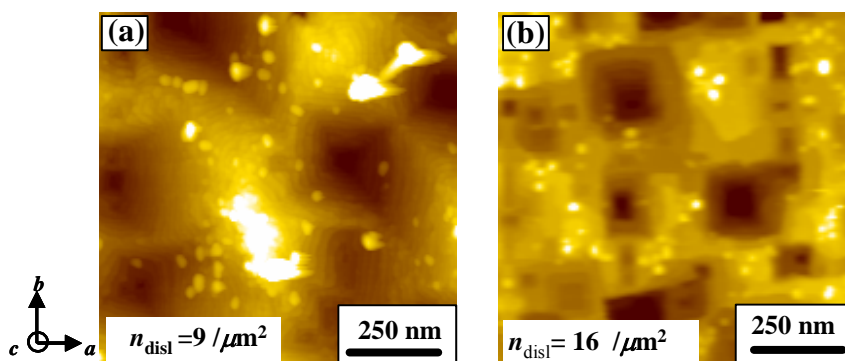


図7.10 (a) PLD、(b)LTG-SmBCO/IBAD薄膜のエッチング後のDFM像 [2]。

7.4.1 転位

図7.10(a)、(b)にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の30秒間エッチングした後のDFM像を示す[2]。図よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜は $n_{\text{island}}=16/\mu\text{m}^2$ を示し、PLD-SmBCO薄膜の $n_{\text{island}}=9/\mu\text{m}^2$ に比べ高密度な転位が存在することが分かる。この理由として、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は低い基板温度で作製するために図7.6(b)に示すように高密度な2D成長した結晶粒が存在するため、結晶粒間における刃状転位が増加したと考えられる[10]。

以上の結果より、LTG法を用いることで金属基板上のLTG-SmBCO/IBAD薄膜の結晶粒密度が増加し、それに伴い1次元磁束ピンニング点である転位密度が増加することが確認された。

7.4.2 Sm/Ba固溶体

Sm/Ba固溶体の形状や密度を調べるためにTEMやTEM-EDXにより微細構造観察を行った。図7.11(a)、(b)、(c)にそれぞれ、LTG-SmBCO/IBAD薄膜のupper layerにおける断面TEM像及び同位置におけるSm/Ba組成マッピングを示す。図7.11(a)よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜のupper layerに、矢印で示す部分にナノサイズの黒い粒が薄膜全体にわたって均一に存在することが分かる。図7.11(b)の高倍断面TEM像よりその粒のサイズは5~10 nmで、間隔は約15 nm間隔に存在することが分かる。この粒の組成を同定するためにSm/Ba組成分析を行った。図7.11(c)において色が濃くなるほどSmが化学量論組成に比べ多いlow- T_c 領域であることを意味する。図7.11(c)より、図7.11(a)における粒はSm/Ba組成比 x が0.08以上のlow- T_c particleであることが分かる。

組成分析の結果より予想されるLTG-SmBCO/IBAD薄膜の3次元Sm/Ba組成分布モデルを図7.12に示す[2]。図中において色が濃くなるほどSm-richであることを意味する。図よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、磁場中において常伝導に転移する $x=0.08\sim 0.15$ 及び $x=0.15\sim 0.30$ のlow- T_c particleが薄膜全体に微細に分散していると考えられる。これらが高磁場における J_c 及び B_{irr} の向上、そして、等方的な J_c - B - θ 特性に影響していると考えられる。

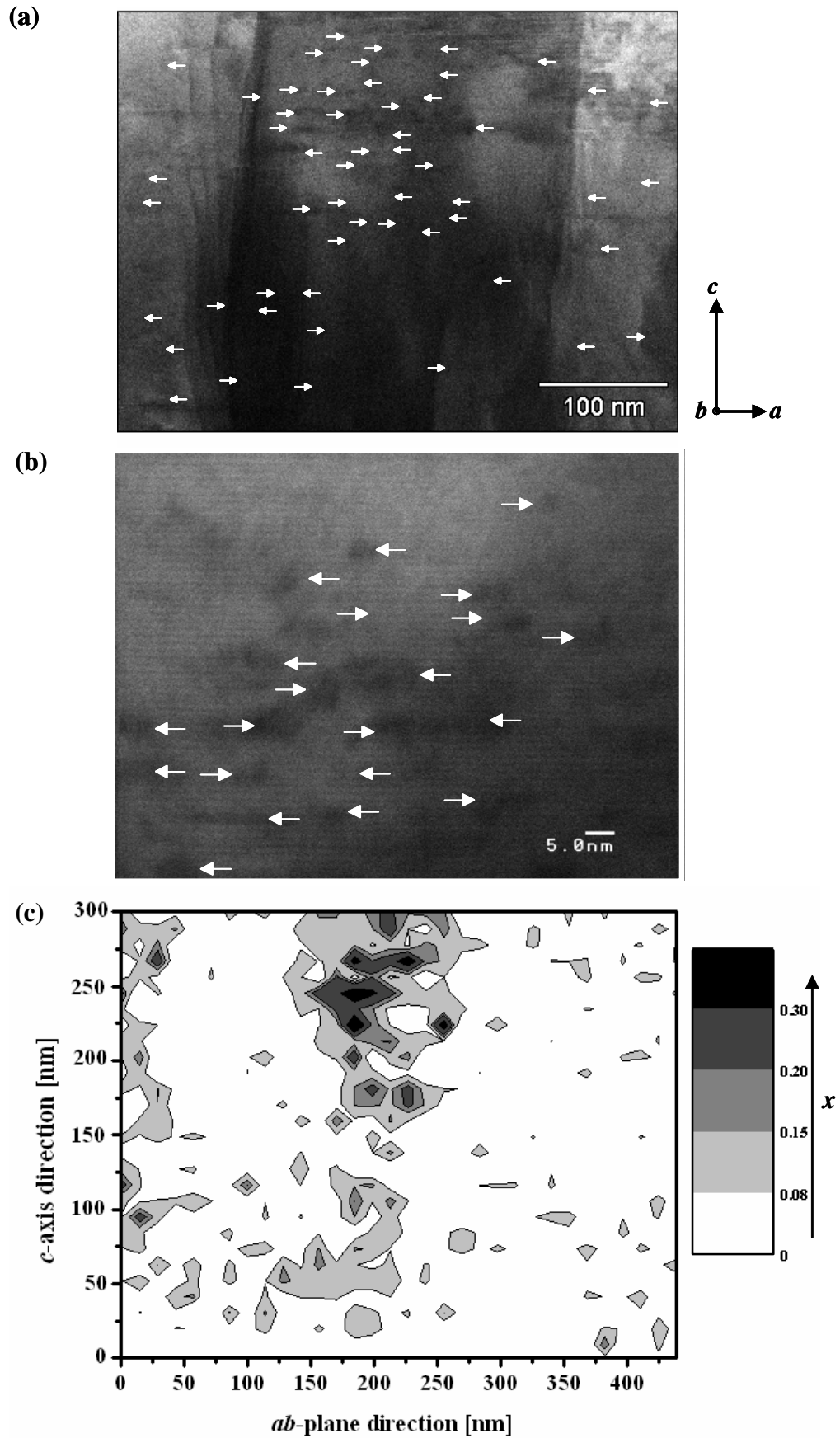


図7.11 LTG-SmBCO/IBAD薄膜のupper layerの(a) 断面TEM像、(b) 高倍TEM像 (c) (a)と同位置におけるSm/Ba組成マッピング。

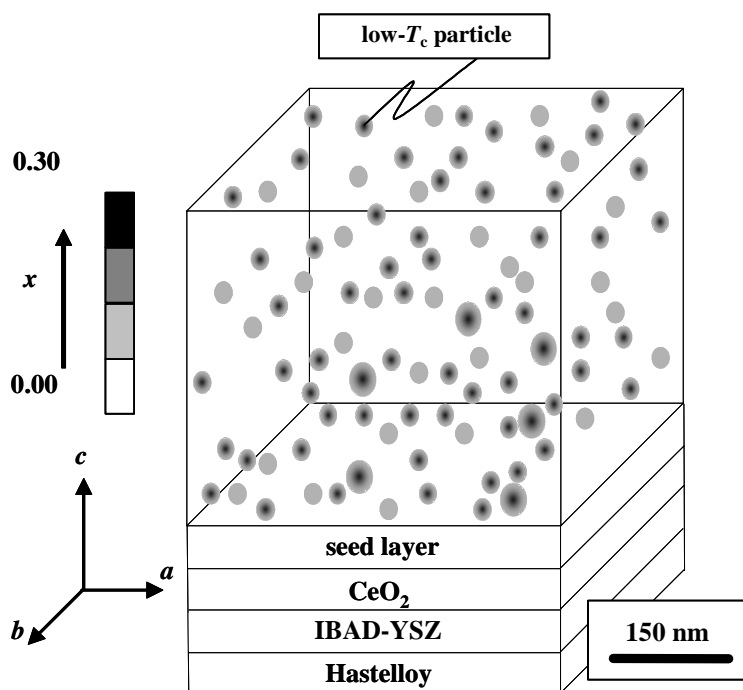


図7.12 組成分析の結果より予想されるLTG-SmBCO/IBAD薄膜の3次元Sm/Ba組成分布モデル[2]。

7.5 77 Kにおける金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の磁束ピンニング点と超伝導特性

7.5.1 各磁場における磁束ピンニング点と超伝導特性

LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、単結晶基板上的LTG-SmBCO薄膜同様に高密度な転位、ナノサイズ、ナノ間隔に存在するlow- T_c particleが磁場中 J_c 特性に影響していると考えられる。そこで本項では、低、中、高磁場と分け、各磁場において有効な磁束ピンニング点と超伝導特性について議論する。

A. 低磁場領域

低磁場領域は、 $B < B^*$ までとし、 B^* の閾値を $J_c/J_c^{s.f.} = 0.9$ となる磁場とした。 B^* が高いほど低磁場におけるピンニング力が強いことを意味する。表7.4にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の n_{disl} と B^* を示す[2]。表より高い n_{disl} を有するLTG-SmBCO/IBAD薄膜は $B^* = 0.03$ Tと高い値を示すことが確認された。図7.13に77 KにおけるPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の $B^* - n_{\text{disl}}$ の関係を示す。比較のために単結晶基板上的各種SmBCO薄膜[10,11-13]の値もプロットした。図よりばらつきはあるが傾向として n_{disl} が高いほど、高い B^* を示すことが分かる。これらのばらつきの理由としては、 T_c の違い、転位の空間分布的不均一性などが影響していると考えられる。

以上の結果より、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は単結晶基板上的薄膜同様に高密度な転位を有するため、低磁場で高い J_c を示すことが分かる。

表7.4 PLD及びLTG-SmBCO薄膜の n_{disl} 、77 Kにおける B^* [2]。

材料	B^* [T] @77 K	n_{disl} [$1/\mu\text{m}^2$]
PLD-SmBCO/IBAD	0.02	9
LTG-SmBCO/IBAD	0.03	16

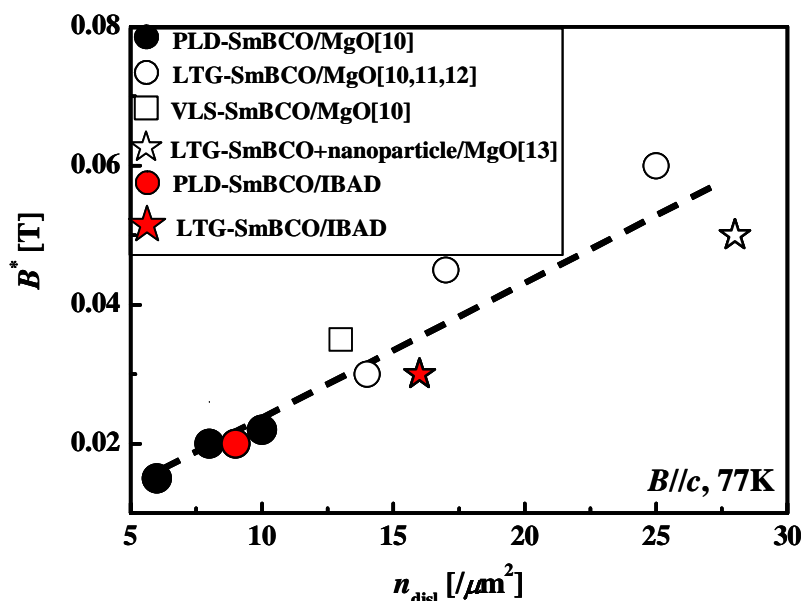


図7.13 各種SmBCO薄膜の B^* の n_{disl} 依存性。

表7.5 金属基板上的REBCO薄膜の77 Kにおける α と磁束ピンニング点の関係 [2]。

材料	基板	α	磁束ピンニング点	参考文献
PLD-SmBCO	PLD-CeO ₂ /IBAD-YSZ /Hastelloy	0.45	転位	
LTG-SmBCO	PLD-CeO ₂ /IBAD-YSZ /Hastelloy	0.40	高密度な転位 low- T_c particle	
PLD-GdBCO	PLD-CeO ₂ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	0.42	積層欠陥	[7]
PLD-GdBCO+YSZ	PLD-CeO ₂ /IBAD-Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /Hastelloy	0.36	積層欠陥、BZO-bamboo	[7]
PLD-YBCO	PLD-CeO ₂ /PLD-YSZ /PLD-Y ₂ O ₃ /RABiTS	0.52	転位	[9]
PLD-YBCO+BZO	PLD-CeO ₂ /PLD-YSZ /PLD-Y ₂ O ₃ /RABiTS	0.36	転位、BZO-nanorod	[14]
PLD-NdBCO	PLD-CeO ₂ /PLD-YSZ /PLD-Y ₂ O ₃ /RABiTS	0.43	転位	[14]
PLD-NdBCO+BZO	PLD-CeO ₂ /PLD-YSZ /PLD-Y ₂ O ₃ /RABiTS	0.37	転位、BZO-nanorod	[14]

B. 中磁場領域

$B^* < B < 1$ Tの中磁場領域では $J_c \sim B^{-\alpha}$ の依存性を持って J_c が低下する。ここで α が小さいほど中磁場におけるピンニング力が強いことを意味する。表7.5にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の77 Kにおける α と磁束ピンニング点の関係を示す[2]。比較のためにこれまで報告されている金属基板上的REBCO薄膜の77 Kにおける

α を示す[7,9,14]。図より磁束バンドルとして振る舞い始める中磁場領域では直径 $\cong 20$ nmの c 軸方向に伸びた柱状のBZO-nanorod[9,14]や $\cong 10$ nmサイズの板状BZOが c 軸方向に並んだBZO-bamboo [7]などが有効的に磁束をピンニングするため小さい α を示すことが分かる。一方、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は高密度な転位だけでなく、 $B=1$ T以下の中磁場領域で常伝導に転位する $x=0.2$ 以上のナノサイズのlow- T_c particleが中磁場で磁束バンドルを有効にピンニングするため、中磁場における J_c の低下がPLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ小さいと考えられる。

C. 高磁場領域

図7.14にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の高磁場領域における $\log(J_c/J_c^{s.f.})-\log B$ 特性を示す。比較のためにPLD-YBCO+BZO/RABiTS[9]、PLD-GdBCO+YSZ/IBAD薄膜 [7]の値もプロットした。図よりPLD-YBCO+BZO/RABiTS及びPLD-GdBCO+YSZ/IBAD薄膜は、磁束間隔が20 nm程度の $B=4$ T(図1.37参照)まで高い規格化 J_c を示すことが分かる。これは、BZO-nanorodやBZO-bambooが $\cong 20$ nm間隔に高密度に存在するためと考えられる。一方、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、 $B=3$ TまではPLD-SmBCO/IBAD薄膜と同程度の規格化 J_c を示すが、 $B=4$ T以上では他の薄膜と比較しても最も高い規格化 J_c を示すことが分かる。この理由として図7.12に示すようにナノサイズ、ナノ間隔に存在する $x=0.08$ 以上のlow- T_c particleが $B=3$ T程度の高磁場で常伝導転移し、有効に磁束バンドルをピンニングするためと考えられる。この結果は、図7.9に示した $B=3, 5$ Tにおける磁場印加角度に対する等方的な J_c 特性と一致する。さらに $x=0.08 \sim 0.15$ 程度の領域は図3.63に示すように $B=2$ T以上で常伝導に転移することが確認されており、この結果とも一致する。

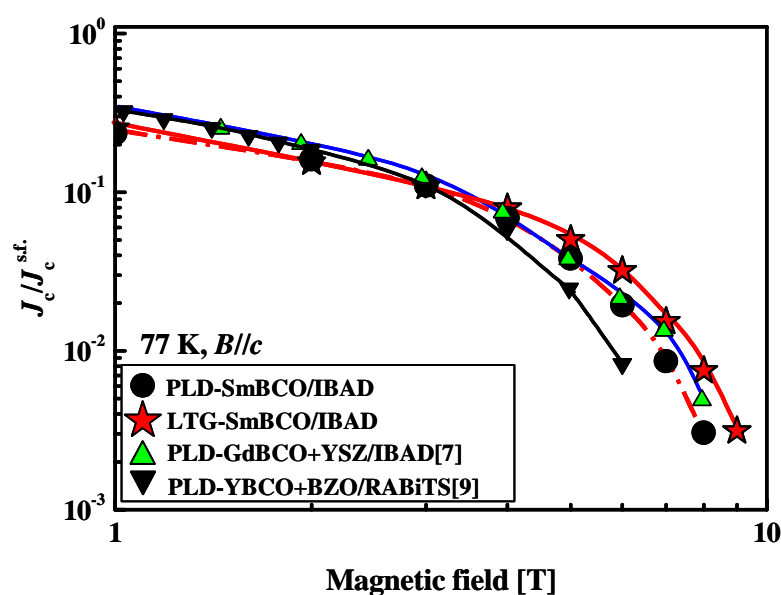


図7.14 PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の高磁場における規格化 J_c の磁場中特性。

7.5.2 巨視的ピンニング特性

本項では、これまで報告されている金属基板上のREBCO薄膜の巨視的ピンニング特性について考察し、それをもとにLTG-SmBCO/IBAD薄膜における巨視的ピンニング特性について議論する。

図7.15にPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の77 Kにおける巨視的ピンニング特性を示す[2]。比較のためにこれまで報告されている金属基板上REBCO薄膜の巨視的ピンニング力を載せた[7-9]。図よりYSZを導入したPLD-GdBCO/IBAD薄膜は、ナノサイズ、ナノ間隔に存在するBZO-bambooが磁束ピンニング点となりPLD-GdBCO/IBAD薄膜に比べ、 $F_{p,max}$ が向上し、さらに B_{max} が高磁場側にシフトしていることが分かる[7]。一方、薄膜内部に不均一かつ低密度なBZOが存在するPLD-YBCO+BZO/IBAD薄膜は、PLD-YBCO/IBAD薄膜に比べ $F_{p,max}$ は向上するが、 B_{max} は向上しないことが分かる。以上のことより、 $F_{p,max}$ 、 B_{max} の両方を向上させるためには、空間分布が均一でなおかつナノサイズ、ナノ間隔の磁束ピンニング点が必要であることが分かる。

図7.15よりLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、低、高磁場いずれにおいても他の薄膜に比べて、高いピンニング力を示すことが分かる。さらに、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、PLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ $F_{p,max}$ が向上するだけでなく B_{max} が高磁場側にシフトしていることが分かる。このLTG-SmBCO/IBAD薄膜の $F_{p,max}$ は、 $B=3$ Tにおいて 15 GN/m^3 と世界最高レベルの巨視的ピンニング力を示すことが確認された。

以上のことより図7.10に示したように薄膜内部に均一に存在するナノサイズ low- T_c particleが高磁場で常伝導に転移し、これらが磁束バンドルをピンニングしたため、 $F_{p,max}$ 、 B_{max} が向上したと考えられる。

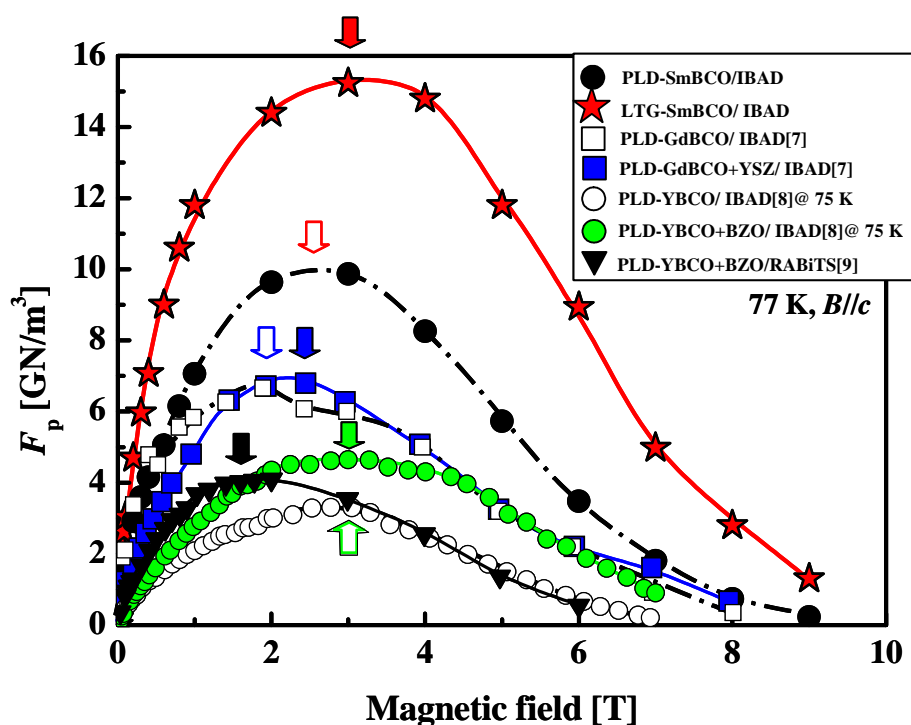


図7.15 PLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の巨視的ピンニング特性[2]。

7.6 65 Kにおける金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7-δ}薄膜の磁束ピンニング点と超伝導特性

LTG-SmBCO/IBAD薄膜は77 Kにおいて $x=0.08$ 以上のlow- T_c particleが磁場誘起型磁束ピンニング点として働き、すべての磁場において高い巨視的ピンニング力を示すことが確認された。そこで、これらlow- T_c particleが65 Kにおいても磁場誘起型ピンニング点として有効かを調べるために磁場中 J_c 特性及び巨視的ピンニング特性について述べる。

図7.16に65 KにおけるPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の磁場中 J_c 特性を示す[2]。なお、比較のために4.2 Kにおける(NbTi)₃Sn線材[15]、65 KにおけるPLD-YBCO+BZO/RABiTS[9]の磁場中 J_c 特性も載せた。LTG-SmBCO/IBAD薄膜は $B=17$ Tと高磁場においてもITERに使用されている(NbTi)₃Sn線材(@4.2 K)以上の高い J_c を示すことが分かる。PLD-SmBCO/IBAD薄膜と比較すると $B=5$ Tまでは同等の J_c を示すが、それ以上の高磁場ではLTG-SmBCO/IBAD薄膜は高い J_c を示すことが分かる。この理由として、LTG-SmBCO/IBAD薄膜内部に存在するlow- T_c particleが $B=5$ T程度の磁場で常伝導に転移し、磁束バンドルをピンニングしたためと考えられる。実際、 $x=0.2$ のPLD-SmBCO薄膜は $B=5$ T、65 Kにおいて常伝導状態であり、さらに $x=0.08 \sim 0.15$ の中間組成である $x=0.12$ の薄膜は65 K、 $B=7$ Tにおいて常伝導に転移することが確認されていることから、これらlow- T_c particleが65 Kにおいても磁場誘起型磁束ピンニング点として働いたため磁場中超伝導特性が向上したと考えられる。

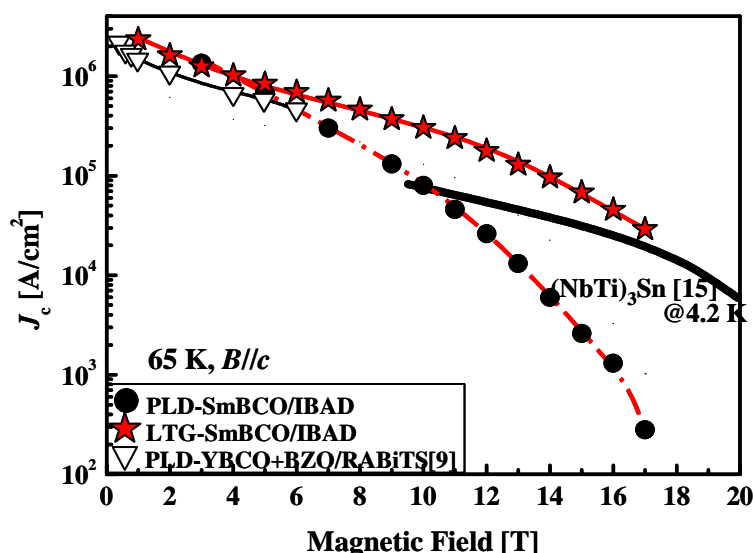


図7.16 65 KにおけるPLD及びLTG-SmBCO薄膜の磁場中 J_c 特性 [2]。

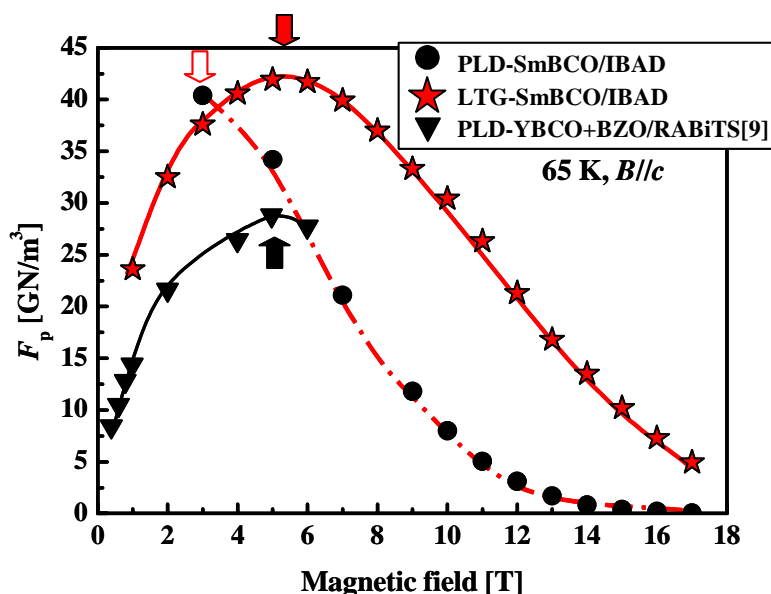


図7.17 65 KにおけるPLD及びLTG-SmBCO薄膜の巨視的ピンニング特性。

図7.17に65 KにおけるPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜の巨視的ピンニング特性を示す。なお、比較のために65 KにおけるPLD-YBCO+BZO/RABiTS[9]の巨視的ピンニング特性も載せた。図よりPLD及びLTG-SmBCO/IBAD薄膜はPLD-YBCO+BZO/RABiTSに比べて高い巨視的ピンニング力を示すことが分かる。また、LTG-SmBCO/IBAD薄膜はPLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ $F_{p,max}$ が向上し、 B_{max} が高磁場にシフトしていることが分かる。この理由として、ナノサイズ、ナノ間隔に存在する $x=0.08$ 以上のlow- T_c particleが65 Kにおいても有効な磁束ピンニング点として働いたため磁場中超伝導特性が向上したと考えられる。

7.7 Sm/Ba固溶体生成メカニズム

LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、主相のSm/Ba組成比が $x=0$ の化学量論組成に近く、高 T_c であるため、高い $J_c^{s.f.}$ を示す。さらに、その主相の中に $x \approx 0.3$ のlow- T_c particleが存在し、これが磁場下で常伝導に転移し、磁束バンドルを有効にピンニングするため高い磁場中 J_c 及び磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが確認された。そこで、本節ではLTG-SmBCO/IBAD薄膜におけるSm/Ba固溶体生成メカニズムについて考える。

3.8節と同様に以下のことを仮定する。

- ・ SmBCOは低温でスピノーダル分解が生じている。
- ・ SmBCOは、斜方晶のときのみスピノーダル分解が生じ、プルームから供給される原料種は、酸素も含めて空間分布に揺らぎを持つ。

金属基板上的LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、基板温度780°Cで作製している。この基板温度は単結晶上のLTG-SmBCO薄膜と同じ条件であるため、図3.73に示す自由エネ

ルギー差(SmBCOと気相とのエネルギー差)-Sm/Ba組成比相図[16]が成り立つと考えられる。よって、LTG-SmBCO/IBAD薄膜も単結晶基板上同様に低い基板温度で作製するために、成膜時に $x=0$ と $x\approx 0.3$ の2相の自由エネルギーが低く準安定なために同時に成長すると考えられる。

7.8 結言

本研究では単結晶基板上の薄膜における結晶性及び磁場中超伝導特性の向上が確認されているLTG法を金属基板上薄膜へ適応し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性について評価を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) LTG法を用いることで単結晶基板だけでなく金属基板上においてもLTG-SmBCO/IBAD薄膜の2軸配向温度領域が60°C程度拡大し、結晶性が向上することが確認された。更にLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、低い基板温度で作製するためCeの超伝導層への拡散が抑制でき、結晶性や超伝導特性を低下させるBaCeO₃の生成が抑制できることが確認された。
- 2) LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、PLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ高い $T_c=93.0$ K、 $J_c^{s.f.}=4.7$ MA/cm²値を示すことが確認された。この理由としてLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、LTG法を用いることで主相のSm/Ba組成比が高 T_c な $x=0$ の化学量論組成に近づき、さらに結晶性が向上したためと考えられる。
- 3) LTG-SmBCO/IBAD薄膜をこれまで報告されている金属基板上のREBCO薄膜の磁場中 J_c と比較した結果、すべての磁場において他の薄膜に比べ高い磁場中 J_c を示すことが確認された。さらに、SMESに用いられている実用線材であるNbTi(@4.2 K)と比較しても、 $B=4$ T($B//c$)までNbTi以上の J_c を示し、 $B=5$ T($B//c$)で $J_c=0.24$ MA/cm²とNbTi同等の高い J_c を示した。この値は、77 Kにおける金属基板上のREBCO薄膜では世界最高レベルの J_c である。また、磁場中 J_c の違いの要因の一つである不可逆磁場を測定した結果、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、77 Kにおいて $B_{irr}=11.32$ Tと非常に高い値を示すことが確認された。さらに、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、PLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ $B=3, 5$ Tのいずれにおいても磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが確認された。このようにLTG-SmBCO/IBAD薄膜が磁場中において高い J_c 、 B_{irr} 、等方的な J_c - B - θ を示す理由として、 T_c や $J_c^{s.f.}$ の向上だけでなく、単結晶基板上のLTG-SmBCO薄膜同様に高密度な転位、ナノサイズ low- T_c particleが薄膜内部に存在し、これらが磁束を有効にピンニングしたためと考えられる。
- 4) LTG法を用いることで金属基板上のLTG-SmBCO/IBAD薄膜の結晶粒密度が増加し、それに伴い1次元磁束ピンニング点である転位密度が増加することが確認された。さらに、組成分析を行った結果、LTG-SmBCO/IBAD薄膜

は、磁場中において常伝導に転移する $x=0.08$ 以上のlow- T_c particleが薄膜全体にナノサイズ、ナノ間隔に分散していることが確認された。low- T_c particle生成メカニズムとしては、単結晶基板上のLTG-SmBCO薄膜同様に、低い基板温度で作製するために成膜時に $x=0.3$ 相の自由エネルギーが低く準安定であるためと考えられる。このような1次元磁束ピンニング点である転位、3次元磁束ピンニング点であるlow- T_c particleが有効な磁束ピンニング点となり、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、77 KにおいてPLD-SmBCO薄膜に比べ $F_{p,max}$ が向上するだけでなく B_{max} が高磁場側にシフトした。この $F_{p,max}$ は、 $B=3$ Tにおいて 15 GN/m^3 と世界最高級の巨視的ピンニング力である。さらに、65 K、 $B=17$ TにおいてITERに用いられている(NbTi)₃Sn線材(@4.2 K)に比べても高い J_c を示すことが確認された。また、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、65 KにおいてもPLD-SmBCO/IBAD薄膜より $F_{p,max}$ が向上するだけでなく B_{max} が高磁場側にシフトした。これらの結果より、LTG-SmBCO/IBAD薄膜内部に存在するlow- T_c particleは、77 Kだけでなく65 Kにおいても磁場誘起型磁束ピンニング点として有効に働くと考えられる。

参考文献

- [1] 三浦正志、武藤正和、尾崎壽紀、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志：第 74 回 2006 年度 低温工学・超電導学会 講演概要集 (2006) p.18
- [2] M. Miura, presented at the Applied Superconductivity Conference 2006, Seattle, WA, 27 August-1 September, IEEE Trans. Appl. Supercond. (submitted), 2MB07
- [3] 衣斐顕、岩井博幸、室賀岳海、宮田成紀、渡部智則、山田穰、塩原融：低温工学 **39** (2004) 567.
- [4] 衣斐顕、山田穰、福島弘之、栗木礼二、宮田成紀、渡部智則、塩原融：低温工学 **40** (2005) 585.
- [5] K. Takahashi, presented at the Coated Conductors for Applications 2005, Santa Fe, NM, 5-7 December, P17
- [6] C. Meingast, and D. Larbalestier: J. Appl. Phys. **66** (1989) 971.
- [7] Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, S. Miyata, T. Kato, and T. Hirayama, Y. Shiohara: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 132502.
- [8] J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, and D. E. Peterson: Nature materials **3** (2004) 439.
- [9] S. Kang, A. Goyal, J. Li, A. A. Gapud, P. M. Martin, L. Heatherly, J. R. Thompson, D. K. Christen, F. A. List, M. Paranthaman, and D. F. Lee: Science **311** (2006) 1911.
- [10] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701.
- [11] M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, and M. Mukaida: IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3078.
- [12] 三浦正志、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志：低温工学 **40** (2005) 558.

- [13] M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida : Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L11.
- [14] S. H. Wee, A. Goyal, P. M. Martin, J. Li, M. Paranthaman, and L. Heatherly: Supercond. Sci. Technol. **19** (2006) L42.
- [15] Ed. 長村 光造: 超伝導材料 (米田出版, 2000) 第3章 实用超伝導材料/線材 応用
- [16] 三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、武藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄: 低温工学 **41** (2006) 428.

第八章

総括

環境負荷の低減と資源の有効利用のために“超伝導技術”の開発・導入が期待されている。その中でもエネルギーを貯蔵することが可能な超伝導電力貯蔵装置(SMES)、国際的な共同研究開発が進んでいる核融合装置(ITER)や先進医療機器である磁気共鳴画像診断(MRI)装置など高磁場下で使用する超伝導マグネットが必要とされている。現在、これらに用いられている NbTi などの金属・合金系超伝導体は、超伝導転移温度(T_c)が低いため、冷媒に高価な液体ヘリウム(@4.2 K)を用いなければならず、コスト高である。これに対し、第二種超伝導体の中でも磁場下での応用に関して非常に大きなポテンシャルを持つ銅酸化物系超伝導体である REBa₂Cu₃O_{7- δ} (REBCO)超伝導体は、安価な液体窒素下(@77 K)でも超伝導特性が高いため、特に期待されている。

REBCO 超伝導体は、結晶構造に起因して超伝導特性に異方性を持つため、高い臨界電流密度(J_c)を得るためには薄膜化プロセスにより c 軸方向、 ab 面内方向の揃った 2 軸配向薄膜の作製が必要不可欠である。また、REBCO 線材の実用化のためには、SMES、MRI などに使用されている NbTi 程度まで最低限磁場中 J_c を向上させることと、磁場印加角度に対する等方的な J_c が求められる。そのためには REBCO 薄膜への磁束ピンニング点の導入が重要な鍵となる。現在、線材開発の主流は YBCO であるが、最近 YBCO に比べ超伝導特性の高い、他の REBCO が注目されている。REBCO 薄膜は、作製条件の幅が狭いことや、RE/Ba 置換が起こることに起因して、薄膜の組成制御が難しいなどの問題点があるため、YBCO と比較して研究が遅れていた。しかし、最近では世界中の研究グループで精力的に研究されるようになった。しかし、まだ特性的には十分といえる状況にはない。

そこで本研究では、以上のことを考慮し、REBCO の中でも SmBCO を選択し、線材応用に向けて広い作製条件及び結晶性向上、高磁場中 J_c の向上、及び磁場中における高い臨界電流(I_c)を得るために、新たな薄膜作製技術の開発を目的とし、Low temperature growth (LTG)法を用いて検討を行った。そして、これらの薄膜の結晶成長様式及び磁束ピンニング点が磁場中超伝導特性に及ぼす影響について研究を行った。

第 1 章 序論

初めに超伝導の歴史と特徴的な性質について説明し、次に本研究で選択した SmBCO を含む REBCO 超伝導体の結晶構造、磁気的特性及び超伝導特性等について述べた。また、REBCO 薄膜における既往の研究成果をまとめ、現状での問題点を整理することにより本研究の目的を明確にした。

第2章 実験方法

本研究で用いた Pulsed laser deposition(PLD)法の原理と特徴等について説明し、PLD 法を用いて薄膜を作製する際に必要となるターゲットの作製方法、エピタキシャル成長、成膜基板及びバッファ層について説明した。また、REBCO 薄膜の結晶構造、結晶性、配向方位、表面・微細組織、組成及び超伝導特性などの評価方法について解説した。

第3章 低温成膜法による $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

広い作製条件拡大及び結晶性向上を目的に、LTG法を開発し、これを用いて LTG-SmBCO 薄膜の作製を行い、その結晶性、配向メカニズム、自己磁場及び磁場中超伝導特性、磁束ピンニング点に関して評価し、考察を行った。以下に本研究で得られた結果を示す。

- 1) LTG-SmBCO 薄膜は、LTG法を用いることで、PLD-SmBCO 薄膜に比べ 100°C 低い基板温度でも完全な2軸配向薄膜が得られ、作製条件の拡大に成功した。さらにLTG-SmBCO 薄膜は、PLD-SmBCO 薄膜に比べ c 軸配向性、面内配向性が向上することが明らかになった。LTG-SmBCO 薄膜における c 軸配向及び面内配向メカニズムを理解するために、本研究で新たに c 軸配向 seed layer 上核生成(NCS)モデル及び整合・結合性 (CIL)モデルを提案した。その結果、NCSモデルと実験結果からLTG-SmBCO 薄膜は、seed layer 表面に存在する2軸配向かつSmBCOの c 軸長と同じステップ高さを持った2次元(2D)結晶粒が存在するため、upper layer が成長する際に臨界核生成エネルギーが PLD-SmBCO 薄膜に比べ低くなり、低い基板温度でも c 軸配向することが明らかになった。また、LTG-SmBCO 薄膜は、seed layer と upper layer が同じ SmBCO であるため、cube-on-cube 配向する際のイオン結合性が強く、格子整合性も良好であるため、低い基板温度においても2軸配向することが明らかになった。
- 2) PLD-SmBCO 薄膜は、MgO 基板上にスパイラル成長していることが確認された。これは膜厚とともに2D核結晶粒の c 軸配向方位がずれ、その2D結晶粒同士の結合により螺旋転位が生じ、スパイラル成長するためと考えられる。さらにこれに加えて、高い基板温度で作製するため、過飽和度が低くスパイラル成長による成長速度が他の成長様式より速いことも挙げられる。一方、LTG-SmBCO 薄膜は、seed layer 上に2D成長することが確認された。LTG-SmBCO 薄膜においては、低い基板温度で作製するため、過飽和度が高く2D成長しやすく、結晶性が良好なため2D結晶核が結合する際に c 軸方位のずれがなく、螺旋転位が生じないため、2D成長すると考えられる。

- 3) LTG-SmBCO薄膜は低い基板温度で作製されるため、その結晶粒密度が高い。その結果、PLD-SmBCO薄膜に比べて1次元磁束ピンニング点である転位の密度が高くなることが確認された。
- 4) LTG-SmBCO薄膜の組成分析を行った結果、高 T_c な主相の中にナノサイズ、ナノ間隔の $x \sim 0.3$ のSm-rich相が存在することが確認された。このSm-rich相の生成メカニズムについて考察を行った。その結果、LTG-SmBCO薄膜は低い基板温度で作製されるために成膜時に、 $x=0$ と $x \cong 0.3$ の2相が準安定な状態となるために同時に成長すると考えられる。
- 5) PLD、VLS、及びLTG-SmBCO薄膜の低、中、高磁場における磁束ピンニング機構に関して、他の報告例も参考にそれぞれの磁場で有効な磁束ピンニング点について議論した。その結果、低磁場においては転位、中磁場及び高磁場では、転位だけでなく、数ナノサイズの体積のあるSm-rich相が有効な磁束ピンニング点であることが確認された。以上のことより、磁束が単独で振舞う低磁場では低密度な転位でも有効な磁束ピンニング点として働くが、磁束が磁束バンドルとして振舞う中磁場及び高磁場では、高密度かつある程度体積を持った磁束ピンニング点が有効であることが明らかになった。
- 6) LTG-SmBCO薄膜は、SMESの実用磁場である $B=5$ Tでも、実際用いられているNbTi線材(@4.2 K)の J_c と同等の $J_c(B//c)$ を77 Kで示すことを明らかにした。この J_c の向上は、LTG-SmBCO薄膜に1次元磁束ピンニングである転位、3次元磁束ピンニング点であるSm-rich相の2つの次元性を持った磁束ピンニング点が存在するためである。

第4章 Sm/Ba 組成比の異なる $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

LTG-SmBCO 薄膜の upper layer 内に存在するナノサイズの Sm-rich 相を制御し、更なる高磁場中 J_c の向上を目的として、Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製を行い、その超伝導特性及び磁束ピンニング点の評価及び考察を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) LTG-SmBCO薄膜の格子定数は、バルクやPLD-SmBCO薄膜と同様に x の増加に伴い、 a 軸長は長くなり、 b 及び c 軸長は短くなることが確認された。さらに、LTG-SmBCO薄膜の斜方晶性は、同じ組成のPLD-SmBCO薄膜に比べ大きいことが確認された。この理由として、LTG-SmBCO薄膜は、自由エネルギーが低く、準安定な $x=0$ の相と $x \cong 0.3$ の相が成膜時に同時に2相成長し、その結果、主相の組成がPLD-SmBCO薄膜に比べ化学量論組成に近づいたためと考えられる。
- 2) x の大きなLTG-SmBCO薄膜ほど低い基板温度まで c 軸配向することが確認された。また、 x が増加するに従い結晶粒径は大きくなり、結晶粒密度が低

くなる傾向が確認された。これは、 x が大きいSmBCOほど包晶温度が低くなるため、化学ポテンシャル差が小さくなり、 a 軸配向相が混在しにくく、臨界核半径が小さくなるためと考えられる。

- 3) x の異なるLTG-SmBCO薄膜の超伝導特性、磁束ピンニング点の評価を行った結果、 x は、2相成長した際のLTG-SmBCO薄膜の主相組成に影響し、 x が大きい薄膜ほど、 T_c 、 $J_c^{s.f.}$ が低下することが確認された。また、 x は転位密度や薄膜内部に生成されるSm-rich相の組成、サイズ、密度などの磁束ピンニング点にも影響することが明らかになった。その結果、 x を0.04と最適にすることで、 $B=5$ Tまで実用化線材NbTi(@4.2 K)以上の J_c を示した。この $B=5$ Tにおける $J_c=0.28$ MA/cm²は、77 KでのREBCO薄膜で世界最高レベルの値である。

第5章 ナノサイズ low- T_c 相導入 Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の作製及び超伝導特性

SMESの使用磁場である $B=5$ T以上の高磁場における J_c の更なる向上を目的に高い特性を示すLTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜にナノサイズlow- T_c 相を人工的に導入し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性の評価を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) low- T_c 相作製時の周波数、供給量を最適化することで、1 cm²あたり 1.74×10^9 個と高密度なlow- T_c 相を作製することに成功した。このようにナノサイズのlow- T_c 相が等間隔に形成されるメカニズムは、15 秒の保持時間を置くことで、供給された原料種は基板のステップに到達でき、そのステップ付近で2D核が生成されるためと考えられる。
- 2) 0~2.8 vol.%のlow- T_c 相を導入したLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜を作製し、結晶性を評価した結果、すべての薄膜はナノサイズlow- T_c 相のvol.%にほとんど依存せず良好な結晶性を示すことが確認された。1.4 vol.%以下の薄膜は、化学量論組成($x=0$)のPLD-SmBCO薄膜と同程度の非常に大きい斜方晶性を示した。また、 T_c 及び $J_c^{s.f.}$ を評価した結果、1.4 vol.%程度では、主相のSm/Ba組成比にほとんど影響はない。しかし、それ以上である場合は、主相のSm/Ba組成比がSm-richとなったため、vol. %が増加するに従い低下することが確認された。
- 3) 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、世界で初めて、77 Kにおいて $B=9$ TまでNbTi線材(@4.2 K)同等の J_c を得ることに成功した。さらに、65 K、 $B=17$ Tという高磁場においても (NbTi)₃Sn線材(@4.2 K)以上の J_c を示すことが確認された。また、1.4 vol.%の薄膜は、他の薄膜に比べ、 $B=3\sim 7$ Tのすべての磁場において磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが確認された。等方的な J_c 特性は、1.4 vol.%の薄膜内部に高密度に存在する $x=0.15\sim 0.3$ 程度のlow- T_c particleや蜘蛛の巣のようにあらゆる方位に存在し

ている $x=0.05\sim 0.15$ の $low-T_c$ networkが磁束を有効にピンニングしたためと考えられる。

- 4) LTG-SmBCO+nanoparticle薄膜における $x=0.05\sim 0.15$ 程度の $low-T_c$ network生成メカニズムについて考察を行った。LTG-SmBCO薄膜同様に成膜時に2相成長するというメカニズムを用いて考えると、ナノサイズ $low-T_c$ 相を導入した膜厚においては、LTG-SmBCO薄膜に比べSm-rich相が成長する確率が高くなると考えられる。さらに、結晶化した下の層は、 740°C の基板温度にさらされている時間が長いいため、Sm-rich相が固相内拡散し、Sm-rich相周りの拡散場が結合し、 $x=0.05\sim 0.15$ 程度の $low-T_c$ networkが形成されると考えられる。
- 5) 1.4 vol.%のLTG-SmBCO+nanoparticle薄膜は、77 K、 $B=4$ Tにおいて 20 GN/m^3 と世界最高レベルの巨視的ピンニング力を示すことが確認された。また、巨視的ピンニング特性において $B=2$ Tと $B=4$ Tに二つのピークを示すことが確認された。同様に65 Kでは、 $B=4$ Tと $B=9$ Tにピークが見られた。このような2つのピークの理由として、77 K、 $B=2$ Tそして65 K、 $B=4$ Tにおいては、 $x=0.15\sim 0.3$ 程度の $low-T_c$ particleが、77 K、 $B=4$ Tそして65 K、 $B=9$ T以上の高磁場では $x=0.05\sim 0.15$ 程度の $low-T_c$ networkが効果的に磁束をピンニングしたためと考えられる。一方、40 Kでは、 $low-T_c$ networkや $low-T_c$ particleが40 K、 $B=17$ T以下の磁場下では常伝導に転移しないため、二つのピークが見られなかったと考えられる。

第6章 LTG-Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7- δ} 厚膜の作製及び超伝導特性

高磁場下における高臨界電流を得ることを目的に LTG-SmBCO 厚膜の作製を行い、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性の評価を行った。さらに、更なる高磁場下における臨界電流向上を目的に Sm-rich 層を積層した LTG-multi 厚膜を作製し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性について評価を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) PLD厚膜は、膜厚が増加するに従い $J_c^{s.f.}$ が低下することが確認された。さらに膜厚を増やしても臨界電流 I_c^* が飽和することが確認された。このように膜厚の増加に伴い $J_c^{s.f.}$ が低下し、 I_c^* が飽和する理由として、膜厚増加に伴い増加するCu系析出物や a 軸配向相が超伝導電流を流さないdead layerとなるためと考えられる。薄膜成長時に、質量の軽いCuが、一時的に過剰になることでCu系析出物が生成し、その量は膜厚が増えるに従い増加するためと考えられる。このCu系析出物により表面積が増え、熱の放射が大きくなるために表面温度が低下し、最終的に a 軸配向相が生成されるほどにまで表面温度が低下すると考えられる。

- 2) LTG膜は、どの膜厚においてもPLD膜に比べ高い $J_c^{s.f.}$ を示すことが確認され、 $1.35\ \mu\text{m}$ の膜厚において臨界電流 $J_c^*=607\ \text{A/cm-width}(@77\ \text{K})$ と非常に高い J_c^* を示すことが確認された。しかし、LTG厚膜は、 $2\ \mu\text{m}$ の J_c^* が、 $1.35\ \mu\text{m}$ に比べ低下することが確認された。厚膜の作製では、 740°C という高温に薄膜が長時間さらされるため、 $x=0$ と $x\approx 0.3$ の相間のSm/Ba濃度差がなくなる方向に固相内拡散が起こる。その結果、 $2\ \mu\text{m}$ におけるLTG厚膜の超伝導電流が流れる体積は $1.35\ \mu\text{m}$ のLTG厚膜と同じであるにも関わらず、主相の組成が低 T_c となったため、 J_c が低下し、 J_c^* が減少したと考えられる。
- 3) さらに臨界電流向上を目的に $x=0.08$ のSm-rich層を交互に積層したLTG-multi厚膜を作製した。LTG-multi膜は、すべての膜厚においてPLD及びLTG膜に比べ高い $J_c^{s.f.}$ を示し、 $1.35\ \mu\text{m}$ 厚において $J_c^*=630\ \text{A/cm-width}(@77\ \text{K})$ と非常に高い J_c^* を示した。また、LTG-multi厚膜は、PLD、PLD-multi厚膜に比べ高い磁場中 J_c^* を示し、SMESで発生する $B=5\ \text{T}$ では $J_c^*=20.6\ \text{A/cm-width}(@77\text{K})$ と非常に高い値を示すことが確認された。さらに、LTG-multi厚膜は、 $B=1\sim 7\ \text{T}$ のすべての磁場において磁場印加角度に対して等方的な J_c^* を示すことが確認された。 $B=5\ \text{T}$ に着目すると、磁場印加角度に関わらず $20\ \text{A/cm-width}(@77\text{K})$ の臨界電流を示した。
- 4) LTG-multi厚膜は、 $B=3\ \text{T}$ において巨視的ピンニング力 $F_{p,\text{max}}=9.1\ \text{GN/m}^3(@77\ \text{K})$ と厚膜においては世界最高レベルのピンニング力を示すことが確認された。これは、薄膜内部に存在する高密度な転位だけでなく、高 T_c 組成である化学量論組成に近い主相の中にナノサイズのlow- T_c particleが存在し、磁束をピンニングしたためと考えられる。
- 5) LTG-multi厚膜にSm-rich層を導入することで、膜厚が増加しても a 軸配向相が生成されにくい原因について表面温度に着目し、議論した。Sm-rich層は、 $x=0.04$ の超伝導層と同じ環境下で成長させた場合、ステップ幅が広く、結晶粒間の谷間の深さが浅いため、薄膜表面の表面積が $x=0.04$ 層より小さく、膜表面からの熱の放射が小さくなり、表面温度の低下が抑制されることが考えられる。また、表面温度が低下したとしても $x=0.08$ のSm-rich層は $x=0.04$ の超伝導層に比べ、低い温度まで c 軸配向する性質があるため、この点も a 軸配向相生成の抑制に寄与したと考えられる。

第7章 金属基板上LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の作製及び超伝導特性

本研究では、SMESなどの高磁場応用SmBCO線材開発を目的に、単結晶基板上の薄膜における結晶性及び磁場中超伝導特性の向上が確認されているLTG法を金属基板上薄膜へ適応し、その超伝導特性及び磁束ピンニング特性について評価を行った。以下に本章で得られた結論を示す。

- 1) LTG法を用いることで単結晶基板だけでなく金属基板上においてもLTG-SmBCO/IBAD薄膜の2軸配向温度領域が60°C程度拡大し、結晶性が向上することが確認された。更にLTG-SmBCO/IBAD薄膜は、低い基板温度で作製されるため、CeO₂バッファ層のCeが超伝導層へ拡散するのを抑制でき、結晶性や超伝導特性を低下させるBaCeO₃の生成を抑制できることが確認された。
- 2) LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、すべての磁場において他のREBCO薄膜に比べ高い磁場中 J_c を示すことが確認された。さらに、NbTi線材(@4.2 K)と比較しても、 $B=5$ T($B//c$)で $J_c=0.24$ MA/cm²(@77 K)とNbTi線材同等の高い J_c を示した。この値は、77 Kにおける金属基板上のREBCO薄膜では世界最高レベルの J_c である。また、65 K、 $B=17$ Tにおいて(NbTi)₃Sn線材(@4.2 K)に比べても高い J_c を示すことが確認された。さらに、LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、PLD-SmBCO/IBAD薄膜に比べ $B=3, 5$ Tのいずれにおいても磁場印加角度に対して等方的な J_c を示すことが確認された。LTG-SmBCO/IBAD薄膜は、77 K、 $B=3$ Tにおいて15 GN/m³と世界最高レベルの巨視的ピンニング力を示した。このようにLTG-SmBCO/IBAD薄膜が磁場中において高い J_c 、等方的な J_c - B - θ 、強いピンニング力を示す理由として、 T_c や $J_c^{s.f.}$ の向上だけでなく、単結晶基板上のLTG-SmBCO薄膜同様に高密度な転位、ナノサイズlow- T_c particleが薄膜内部に存在し、磁束を有効にピンニングしたためと考えられる。

銅酸化物超伝導体が発見されてからちょうど20年が経過し、Bi系銀シース線材が実際に送電線ケーブルとして実用されている。REBCO超伝導体では、YBCO線材を用いた産業用及び船舶用モータ、ソレノイドコイル、送電線の実証実験が行われ、実用化・事業化に向けた研究開発が世界中で着実に進められている。超伝導技術は、京都議定書発効に伴う地球温暖化緩和策の一つである省エネルギー技術であり、環境負荷の低減とエネルギー資源の有効利用の2つの目的を効率的かつ効果的に達成し、多様な分野におけるエネルギー高効率利用に資することが期待されている。本研究では、人工的に磁束ピンニング点のサイズ、密度などを制御し、SmBCO薄膜内部に導入することで磁場中における超伝導特性を向上させることに成功した。本研究で得られた知見及び技術が21世紀のキーテクノロジーである“超伝導”の応用に役立つことを期待する。

最後に、本論文の各節に対応する学術論文(著者 三浦正志)を示す。

第3章 低温成膜プロセスによる $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

3.4 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性及び成長様式に関する考察

- “In-plane orientation and superconducting properties in high- J_c SmBCO thin films”
Physica C **426-431** (2005) 985-989
M. Miura, M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida
- “Crystal growth of $\text{Sm}_{1+x}\text{B}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconducting films prepared by a low temperature growth technique”
To be submitted in J. Crystal Growth
M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida
- “LTG法を用いて作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性と成長様式”
To be submitted in 低温工学
三浦正志、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志

3.5 LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性

- “Effect of Sm/Ba substitution on the J_c in magnetic field of SmBCO thin films by low temperature growth technique”
IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3078-3081
M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida

3.6 細構造観察による LTG- $\text{Sm}_{1.08}\text{Ba}_{1.92}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の磁束ピンニング点の評価

3.7 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

- “Effect of Sm/Ba substitution on the J_c in magnetic field of SmBCO thin films by low temperature growth technique”
IEEE Trans. Appl. Supercond. **15** (2005) 3078.
M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida
- “Dislocation density and critical current density in $\text{Sm}_{1+x}\text{B}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films prepared by various fabrication processes”
Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) L701-L704
M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida

3.8 Sm/Ba 固溶体生成メカニズムに関する考察

- “ナノサイズ低 T_c 相導入 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の低温高磁場超伝導特性”
低温工学 41 (2006) 428-438
三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、武藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄

第4章 Sm/Ba 組成比の異なる $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

- 4.3 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向性及び成長様式に関する考察
- 4.4 Sm/Ba 組成比の異なる LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性
- 4.5 各磁場領域における磁束ピンニング点と超伝導特性

- “Effect of Sm/Ba substitution on the J_c in magnetic field of SmBCO thin films by low temperature growth technique”
IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 3078-3081
M. Miura, M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida
- “Sm/Ba 組成比が $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響”
低温工学 40 (2005) 558-562
三浦正志、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志

第5章 ナノサイズ low- T_c 相導入 $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

- 5.2 ナノサイズ low- T_c 相の作製
- 5.5 ナノサイズ low- T_c 相導入 LTG- $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特性
- 5.6 微細構造観察によるナノサイズ low- T_c 相導入 LTG- $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の磁束ピンニング点
- 5.7 ネットワーク状 Sm/Ba 固溶体生成に関する考察
- 5.8 各磁場における磁束ピンニング点と超伝導特性

- “Enhancement of Flux-Pinning in Epitaxial SmBCO Films by Introduction of Low- T_c Nanoparticles”
Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L11-L13
M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida

- “Addition of low- T_c nanoparticles dispersions to enhancement flux pinning of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films”
Physica C **445-448** (2006) 643-647
M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida
- “ナノサイズ低 T_c 相導入 $\text{Sm}_{1+x}\text{B}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の低温高磁場超伝導特性”
低温工学 **41** (2006) 428-438
三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、武藤正和、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄

5.10 磁束ピンニング特性に関する考察

- “Addition of low- T_c nanoparticles dispersions to enhancement flux pinning of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films”
Physica C **445-448** (2006) 643-647
M. Miura, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida

第6章 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の作製及び超伝導特性

- 6.3 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 厚膜の結晶性及び超伝導特性
- 6.4 多層 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性及び超伝導特性
- 6.5 多層 LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の配向性に関する考察

- “LTG法を用いて作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 厚膜の磁場超伝導特性”
To be submitted in 低温工学
三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志
- “Magnetic field dependence of critical current in LTG- $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ multilayer films”
To be submitted in Jpn. J. Appl. Phys.
M. Miura, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida

第7章 金属基板上 LTG- $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の作製及び超伝導特性

- 7.2 金属基板上 LTG- $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の結晶性
- 7.3 金属基板上 LTG- $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の超伝導特
- 7.4 微細構造観察による金属基板上 LTG- $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜の磁束ピンニング点

- 7.5 77 K における金属基板上 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の磁束ピンニング点と超伝導特性
- 7.6 65 K における金属基板上 LTG-Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O_{7- δ} 薄膜の磁束ピンニング点と超伝導特性
- “Magnetic field dependence of critical current density and microstructure in Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y films on metallic substrate”
To be submitted in IEEE Trans. Appl. Supercond.
M. Miura, Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, M. Mutoh, Y. Takai, K. Matsumoto, A. Ichinose, S. Horii, M. Mukaida, S. Awaji, K. Watanabe
 - “金属基板上 LTG- Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y 薄膜の結晶性及び磁場超伝導特性”
To be submitted in 低温工学
三浦正志、吉田隆、尾崎壽紀、武藤正和、一野祐亮、高井吉明、松本要、一瀬中、堀井滋、向田昌志、淡路智、渡辺和雄

謝辞

本論文は、2003年4月から2005年3月及び、2005年4月から2007年3月にかけて、それぞれ名古屋大学大学院工学研究科エネルギー理工学専攻エネルギーデバイス講座及び、名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム電気工学分野極限エネルギー科学講座において行った研究成果をまとめたものである。

本研究の遂行並びに本論文の執筆にあたり、御多忙の中、数多くの御指導、御助言を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科教授 高井吉明博士に深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、ご多忙の中、貴重な時間を割き本論文の内容を詳細に検討していただきました、名古屋大学大学院工学研究科教授 松村年郎博士、静岡大学創造科学技術大学院創造科学技術研究部教授 喜多隆介博士に深く感謝致します。

研究全般にわたり直接の御指導と様々な御尽力を頂き、また、公私に渡り貴重なご助言を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科助教授 吉田隆博士に心から感謝致します。本研究に関して御議論及び御助言を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科助手 一野祐亮博士に心から感謝致します。本論文の第三章及び第六章における研究の一部は、名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程伊藤正和氏(現 デンソー)、尾崎壽紀氏との共同研究であり、ここに記して心より感謝致します。また、本研究の遂行にあたり御協力を頂きました、名古屋大学大学院工学研究科高井研究室の皆様方に深く感謝致します。

本研究における多大な御助言、御討論を頂きました、京都大学大学院工学研究科助教授 松本要博士に心より感謝致します。また、電気特性の測定に際し、御協力及び御議論頂きました、同研究室博士後期課程 堀出朋哉氏に感謝致します。公私に渡り貴重な御助言及び御議論を頂きました、九州大学大学院工学研究院教授 向田昌志博士に心より感謝致します。TEM 観察並びに有益な御議論及び御助言を頂きました、電力中央研究所 一瀬中博士に心より感謝致します。また、薄膜の磁場中特性評価並びに御助言を頂きました、東京大学大学院工学系研究科助手 堀井滋博士に心より感謝致します。有益な御議論並びに公私に渡り貴重な御助言を頂きました、八戸工業高等専門学校電気工学科助教授 中村嘉孝博士に心より感謝致します。

低温高磁場における超伝導測定は、東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターにおいて行われたものです。測定に際し、多大な御協力と有益な御議論を頂きました、同大学助教授 淡路智博士に心より感謝致します。電気特性の測定に際し、御協力頂きました、同研究室博士前期課程 難波雅史氏に感謝致します。同大学教授 渡辺和雄博士には、貴重な御助言を頂きました。ここに記して心より感謝致します。

薄膜の磁場中特性評価並びに御助言、御議論を頂きました、熊本大学工学部情報電気電子工学科助教授 藤吉孝則博士に心より感謝致します。また、御議論を頂きました同大学助手 末吉哲郎博士、同研究室博士後期課程 春田正和氏に心より感謝致します。

謝辞

本研究に関して御助言及び御議論を頂きました、財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 副所長兼線材研究開発部長 塩原融博士に心より感謝致します。貴重な御助言及び御議論を頂きました、同研究所部長補佐 和泉輝郎博士に心より感謝致します。貴重な時間を割いて御議論及び御助言を頂きました豊橋技術科学大学電気電子工学系助教授 中村雄一博士に心より感謝致します。

本研究に関して有益な御助言及び御議論を頂きました同大学助手 木内勝博士に心より感謝致します。また、ご多忙の中、貴重な御助言を頂きました、九州工業大学情報工学部電子情報工学科教授 松下照男博士に心より感謝致します。

お会いする機会に恵まれ、有益な御助言を頂きました東京大学大学院工学系研究科助教授 下山淳一博士、九州大学大学院工学研究院助教授 木須隆暢博士、同大学助手 井上昌睦博士、高知工科大学大学院工学研究科助教授 前田敏彦博士、財団法人国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所名古屋高温超電導線材開発センター長 山田穰博士、京都大学大学院工学研究科助手 菅野未知央博士、山形大学工学部電気電子工学科教授 大嶋重利博士、同大学助手 齊藤敦博士に心より感謝致します。

本研究は主に 独立行政法人科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業「エネルギーの高度利用に向けたナノ構造材料・システムの創製」の一環として行われました。お会いする機会に恵まれ、有益な御助言を頂きました研究総括兼神奈川科学技術アカデミー理事長兼東京大学特別荣誉教授 藤嶋昭博士に深く感謝の意を表します。また、有益な御議論、御助言頂きました技術参事 斉藤徳良博士に心から感謝致します。また、研究の諸事にわたりお世話になりました鈴木みどり様、荒木亜矢様に心より感謝致します。

本研究の一部は文部科学省(独立行政法人日本学術振興会)の特別研究員奨励費の助成を得たものです。さらに、財団法人中部電力基礎技術研究所に国際交流援助を頂きました。心より感謝致します。

最後になりましたが、私事に渡ることをご容赦頂き、精神的、財政的な援助をして頂いた、父 三浦勝雄、母 三浦ミツ子、兄 三浦一郎、祖母 三浦サカエ、祖父 小向喜一郎並びに親戚の皆様方に心より深く感謝致します。

研究業績

1. 学術誌等

論文題名	公表の方法及び時期	著者
1 Effect of Sm/Ba substitution on the J_c in magnetic field of SmBCO thin films by low temperature growth technique	IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 3078-3081	<u>M. Miura</u> , M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, 他 4 名
2 In-plane orientation and superconducting properties in high- J_c SmBCO thin films	Physica C 426-431 (2005) 985-989	<u>M. Miura</u> , M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, 他 4 名
3 Sm/Ba組成比が $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 薄膜の磁場中 J_c 特性に及ぼす影響	低温工学 40 (2005) 558-562	<u>三浦正志</u> 、吉田隆、一野祐亮、伊藤正和、高井吉明、他 4 名
4 Enhancement of flux-pinning in epitaxial SmBCO films by introduction of low- T_c nanoparticles	Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L11-L13	<u>M. Miura</u> , Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
5 Addition of low- T_c nanoparticles dispersions to enhancement flux pinning of $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films	Physica C 445-448 (2006) 643-647	<u>M. Miura</u> , Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
6 Dislocation density and critical current density in $Sm_{1+x}B_{2-x}Cu_3O_y$ films prepared by various fabrication processes.	Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L701-L704	<u>M. Miura</u> , Y. Yoshida, Y. Ichino, T. Ozaki, Y. Takai, 他 4 名
7 ナノサイズ低 T_c 相導入 $Sm_{1+x}B_{2-x}Cu_3O_y$ 薄膜の低温高磁場超伝導特性	低温工学 41 (2006) 428-438	<u>三浦正志</u> 、吉田隆、尾崎壽紀、一野祐亮、高井吉明、他 7 名
8 Magnetic field dependence of critical current density and microstructure in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films on metallic substrate	IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press)	<u>M. Miura</u> , Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, Y. Takai, 他 6 名
9 LTG法を用いて作製した $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ 薄膜の配向性と成長様式	低温工学 (submitted)	<u>三浦正志</u> 、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、松本要、他 3 名

2. 国際会議

論文題名	公表の方法及び時期	著者
1 Effect of Sm/Ba substitution on the J_c in magnetic field of SmBCO thin films by low temperature growth technique	Applied Superconductivity Conference 2004, Oct. 3-8, Florida, USA	M. Miura , M. Itoh, Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, 他 4 名
2 In-plane orientation and superconducting properties in high- J_c SmBCO thin films	17th International Symposium on Superconductivity 2004, Nov. 23-25, Niigata, Japan	M. Miura , M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 4 名
3 Addition of low- T_c nanoparticles dispersions to enhancement flux pinning of $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films	18th International Symposium on Superconductivity 2005, Oct. 24-26, Tsukuba, Japan	M. Miura , Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
4 Dislocation density and J_c value in SmBCO thin films prepared by various fabrication process.	International Workshop On Coated Conductors For Applications 2005, Dec. 2-8, Santa Fe, La Passada Inn, NM, USA	M. Miura , Y. Ichino, Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Takai, 他 4 名
5 High J_c $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films prepared by the low temperature growth technique	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2005, Dec. 20-22, Hyogo, Japan	M. Miura , Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
6 Enhanced the pinning properties in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ + nanoparticles films	2006 MRS spring meeting, April 17 - 21, San Francisco, CA, USA	M. Miura , Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
7 Magnetic field dependence of critical current density and microstructure in $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ films on metallic substrate	Applied Superconductivity Conference 2006, Aug. 27-. Sep. 1, Seattle, USA	M. Miura , Y. Yoshida, T. Ozaki, Y. Ichino, Y. Takai, 他 6 名

3. 国内学会

論文題名	公表の方法及び時期	著者
1 組成制御による低温成膜 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の高特性化	平成16年春季 第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、2004年3月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他4名
2 高 J_c - $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の面内配向性と超伝導特性	平成16年春季 低温工学・超電導学会、横浜国立大学、2004年5月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他4名
3 低温成膜 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の結晶構造と超伝導特性	平成16年秋季 第65回応用物理学関係連合講演会、東北学院大学、2004年9月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他4名
4 高 J_c - $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の厚膜化に向けた表面平坦性の改善	平成16年秋季 低温工学・超電導学会、八戸工業大学、2004年11月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他5名
5 ナノサイズの低 T_c 相を導入した $\text{LTG-Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中特性	平成17年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他3名
6 Sm/Ba 組成比の異なる $\text{LTG-Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の転位密度と臨界電流密度	平成17年春季 低温工学・超電導学会、東京大学 2005年5月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他4名
7 $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中 J_c 特性に及ぼすナノサイズ低 T_c 相の影響	平成17年秋季 第66回応用物理学関係連合講演会、徳島大学、2005年9月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他4名
8 異なる成膜プロセスにより作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の転位密度と臨界電流密度	平成17年秋季 低温工学・超電導学会、朱鷺メッセ(新潟)、2005年11月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他4名
9 ナノサイズ低 T_c 相導入 $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜のピンニング特性	平成18年春季 第53回応用物理学関係連合講演会、武蔵工業大学、2006年3月	三浦正志、吉田隆、一野祐亮、高井吉明、松本要、他4名
10 金属基板上 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の表面形態と磁場中 J_c 特性	平成18年春季 低温工学・超電導学会、大阪大学、2006年5月	三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他5名

4. 国内シンポジウム

論文題名	公表の方法及び時期	著者
1 Sm/Ba組成比の異なる低温成膜SmBCO薄膜の結晶構造と超伝導特性	平成16年度 JST-CREST onsite meeting, 京都大学, 2004年8月	<u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明
2 ナノサイズ3D-APCを導入したSm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y 薄膜の磁場中特性	The 1st CREST Workshop on Vortex Pinning in Nanostructured Superconductors, 京都大学, 2005年3月	<u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明
3 ナノサイズAPC導入SmBCO薄膜の臨界電流密度と微細構造	平成17年度 JST-CREST onsite meeting, 九州大学, 2005年8月	<u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明
4 Sm/Ba composition ratio on the field dependence of J_c in SmBCO.	Agenda for Dr. Malozemoff's visit and program of mini-workshop for coated conductor, Nagoya, 2005, Aug. 8	<u>M. Miura</u> , Y. Ichino, Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他3名

5. 特許

特許名	特許番号	著者
1 超伝導薄膜、その製造方法、およびそれを用いた超伝導線材、超伝導デバイス	特許2004-253273	吉田 隆、高井吉明、一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、松本 要、他 3 名

6. 賞

論文題名	賞名	受賞者
1 $\text{Sm}_{1.04}\text{Ba}_{1.96}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の磁場中 J_c 特性に及ぼすナノサイズ低 T_c 相の影響	2005年度 第66回応用物理学会学術講演会 応用物理学会講演奨励賞	<u>三浦正志</u>
2 異なる成膜プロセスにより作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の転位密度と臨界電流密度	2006年度 低温工学協会褒賞 優良発表賞	<u>三浦正志</u>

7. 研究助成

助成機関	助成名	研究課題	氏名
1 財団法人 中部電力基礎技術研究所	国際交流援助(E-17114) 2005年12月	Dislocation density and J_c value in SmBCO thin films prepared by various fabrication processes.	<u>三浦正志</u>
2 独立行政法人 日本学術振興会	平成18年度日本学術振興機構 特別研究員(18・6513) 2006年4月～	ナノ組織制御による磁束ピンニング点を導入した高温超伝導薄膜の創製	<u>三浦正志</u>

8. その他 -学術誌等-

論文題名	公表の方法及び時期	著 者
1 Low temperature growth of high- J_c $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ films	Physica C. 412-414 (2004) 833-837	M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, 他 4 名
2 Buffer layers for TFA-MOD $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films on MgO substrate	Institute of Physics Conference Series 181 (2004) 1514-1519	M. Mukaida, M. Miura , T. Araki, I. Hirabayashi, K. Tanabe, 他 3 名
3 磁場中高 J_c 線材を目指した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の作製	低温工学 39 (2004) 523-528	伊藤正和、吉田隆、一野祐亮、 三浦正志 、高井吉明、他 4 名
4 Hetero-epitaxial growth of CeO_2 films on MgO substrates	Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L318-L321	M. Mukaida, M. Miura , A. Ichinose, K. Matsumoto, 他 6 名
5 High critical current density in high field in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ thin films	IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 2727-2730	Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
6 Field angle dependence of critical current densities and microstructure in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films prepared by PLD method	IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 3730-3733	Y. Ichino, R. Honda, M. Miura , Y. Yoshida, Y. Takai, 他 3 名
7 YBCO thin films on TiO_2 buffer layer deposited by RF magnetron sputtering	IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 3028-3030	Y. Nakamura, Y. Isozaki, M. Miura , T. Kuroiwa, Y. Yoshida, 他 5 名
8 J_c characteristics in high field and microstructure of in $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films	Physica C 426-431 (2005) 1043-1050	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
9 High-critical-current-density of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films grown on surface nanoparticle dispersions	Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L546-L548	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
10 Comparative study of carrier concentration and reciprocal space mapping in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films with critical current density	Physica C 445-448 (2006) 689-693	Y. Ichino, M. Miura , Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
11 Controlled nanoparticulate flux pinning structures in $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films	Physica C 445-448 (2006) 637-642	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名

8. その他 –学術誌等-つづき

論文題名	公表の方法及び時期	著 者
12 Enhancement of critical current in $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ multilayer films with the insertion of Sm-rich phase	IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press)	T. Ozaki, Y. Yoshida, <u>M. Miura</u> , Y. Ichino, Y. Takai, 他 5 名
13 Irreversibility field and <i>c</i> -axis correlated pinning in high- J_c SmBCO films	IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press)	S. Awaji, M. Nanba, T. Watanabe, <u>M. Miura</u> , Y. Ichino, 他 4 名

9. その他 –国際学会-

論文題名	公表の方法及び時期	著 者
1 Growth of $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by modified chemical solution-based coating-paralysis	15 th International Symposium on Superconductivity 2002, Nov. 11-13, Yokohama, Japan	J. Unno, M. Miura , M. Mukaida, S. Ohsima
2 Low temperature growth of high- J_c $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ films	16 th International Symposium on Superconductivity 2003, Oct. 27-29, Tsukuba, Japan	M. Itoh, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, 他 4 名
3 Buffer layers for TFA-MOD $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films on MgO substrate	European Conference on Applied Superconductivity 2003, Dec.14-19, Sorrento, Italy	M. Mukaida, M. Miura , T. Araki, M. Kusunoki, 他 4 名
4 High critical current density in high field in $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ thin films	Applied Superconductivity Conference 2004, Oct. 3-8, Florida, USA	Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
5 Field angle dependence of critical current densities and microstructure in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films prepared by PLD method	Applied Superconductivity Conference 2004, Oct. 3-8, Florida, USA	Y. Ichino, R. Honda, M. Miura , Y. Yoshida, Y. Takai, 他 名
6 YBCO thin films on TiO_2 buffer layer deposited by RF magnetron sputtering	Applied Superconductivity Conference 2004, Oct. 3-8, Florida, USA	Y. Nakamura, Y. Isozaki, M. Miura , Y. Yoshida, 他 6 名
7 J_c characteristics in high field and microstructure of in $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films	International Workshop On Coated Conductors For Applications 2004, Nov. 19-20, Kanagawa, Japan	Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
8 J_c characteristics in high field and microstructure of in $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films	17 th International Symposium on Superconductivity 2004, Nov. 23-25, Niigata, Japan	Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
9 High- J_c $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films growth on surface nanoparticle dispersions	6 th Pacific rim conference on ceramic and glass technology, 2005, Sept. 11-16, Hawaii, USA	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
10 Controlled nanoparticulate flux pinning structures in $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films	18 th International Symposium on Superconductivity, 2005, Oct. 24-26, Tsukuba, Japan	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
11 Comparative of carrier concentration and reciprocal space mapping in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin film with high critical current density	18 th International Symposium on Superconductivity, 2005, Oct. 24-26, Tsukuba, Japan	Y. Ichino, M. Miura , T. Ozaki, Y. Yoshida, Y. Takai, 他 4 名

9. その他 –国際学会-つづき

論文題名	公表の方法及び時期	著 者
12 Dispersion of nanoparticulate pinning center in high- J_c SmBaCuO films	International Workshop On Coated Conductors For Applications 2005, Dec. 2-8, Santa Fe, La Passada Inn, NM, USA	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
13 Reciprocal space mapping of SmBa ₂ Cu ₃ O _y thin films prepared by the low-temperature growth technique.	International Workshop On Coated Conductors For Applications 2005, Dec. 2-8, Santa Fe, La Passada Inn, NM, USA	Y. Ichino, M. Miura , Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
14 Crystallinity and superconducting properties of Yba ₂ Cu ₃ O _y thin films prepared by low temperature growth technique.	International Workshop On Coated Conductors For Applications 2005, Dec. 2-8, Santa Fe, La Passada Inn, NM, USA	S. Funaki, Y. Ichino, M. Miura , Y. Yoshida, K. Matsumoto, 他 3 名
15 Control of crystalline quality in YBCO superconducting thin film using plasma measurement	International COE workshop on nano processes and devices, and their applications, 2005, Dec. 15-16, Nagoya, Japan	Y. Ichino, M. Aramaki, M. Miura , S. Funaki, T. Nonoyama
16 Controlled nanostructure to enhance flux pinning in REBCO superconducting film	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2005, Dec. 20-22, Hyogo, Japan	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
17 A role of the <i>c</i> -axis correlated pinning on the irreversibility field for RE123 and Y123	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2005, Dec. 20-22, Hyogo, Japan	S. Awaji, M. Nanba, T. Watanabe, M. Miura , Y. Ichino, 他 6 名
18 Evolution of reciprocal space maps in SmBa ₂ Cu ₃ O _y films grown by low temperature growth technique	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2005, Dec. 20-22, Hyogo, Japan	Y. Ichino, M. Miura , Y. Yoshida, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 4 名
19 Recent progress in artificial pinning center by controlling nanostructure in REBCO films	2006 MRS spring meeting, 2006, April 17 - 21, San Francisco, CA, USA	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名
20 Recent progress for high potential SmBCO coated conductor	Applied Superconductivity Conference 2006, Aug. 27-Sep. 1, Seattle, USA	Y. Yoshida, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 4 名
21 Enhancement of critical current in Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y multilayer films with the insertion of Sm-rich phase	Applied Superconductivity Conference 2006, Aug. 27- Sep. 1, Seattle, USA	T. Ozaki, Y. Yoshida, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 5 名
22 Irreversibility field and <i>c</i> -axis correlated pinning in high- J_c SmBCO films	Applied Superconductivity Conference 2006, Aug. 27- Sep. 1, Seattle, USA	S. Awaji, M. Nanba, T. Watanabe, M. Miura , Y. Ichino, 他 3 名

9. その他 –国際学会-つづき

論文題名	公表の方法及び時期	著者
23 High field transport properties of high- J_c SmBCO films	Materials Science & Technology 2006, Oct. 15-19, Cincinnati, USA	S. Awaji, M. Nanba, T. Watanabe, M. Miura , Y. Ichino, 他 3 名
24 Recent efforts to improve J_c in high magnetic field of nano structure controlled SmBCO films	Materials Science & Technology 2006, Oct. 15-19, Cincinnati, USA	Y. Yoshida, K. Matsumoto, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 5 名
25 Enhanced superconducting performances in nanostructured SmBCO coated conductor	19 th International Symposium on Superconductivity, 2006, Oct. 30-Nov. 1, Nagoya, Japan	Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 4 名
26 Flux pinning properties in high magnetic field and low temperature of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films	19 th International Symposium on Superconductivity, 2006, Oct. 30-Nov. 1, Nagoya, Japan	Y. Ichino, Y. Yoshida, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 5 名
27 Current-carrying property and microstructure of multilayered $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thick films	19 th International Symposium on Superconductivity, 2006, Oct. 30-Nov. 1, Nagoya, Japan	T. Ozaki, Y. Yoshida, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, 他 3 名
28 Enhancement of dislocation density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films prepared by low temperature growth technique	19 th International Symposium on Superconductivity, 2006, Oct. 30-Nov. 1, Nagoya, Japan	S. Funaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, 他 4 名
28 J_c and B_i properties of $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ films with nano-particles	19 th International Symposium on Superconductivity, 2006, Oct. 30-Nov. 1, Nagoya, Japan	S. Awaji, T. Watanabe, M. Miura , Y. Ichino, Y. Yoshida, , 他 3 名
29 Enhanced superconducting performances in nanostructured SmBCO coated conductor	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2006, Dec. 20-22, Kyoto, Japan	Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 4 名
30 Enhancement of flux pinning properties at low temperature for $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films grown by LTG technique	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2006, Dec. 20-22, Kyoto, Japan	Y. Ichino, Y. Yoshida, M. Miura , Y. Takai, K. Matsumoto, 他 5 名
31 Superconducting properties and growth mechanism of the YBCO films fabricated by low temperature growth technique.	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2006, Dec. 20-22, Kyoto, Japan	S. Funaki, Y. Yoshida, Y. Ichino, M. Miura , Y. Takai, 他 4 名
32 Superconducting property in magnetic field of multilayered $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ thick films	CREST Nano-Virtual-Labs Joint workshop on superconductivity, 2006, Dec. 20-22, Kyoto, Japan	T. Ozaki, Y. Yoshida, M. Miura , Y. Ichino, Y. Takai, 他 3 名

10. その他 -国内学会-

論文題名	公表の方法及び時期	著者
1 YBCO/MgO薄膜の成膜圧力による面内配向性と表面モフォロジーの変化	平成12年秋季 第55回応用物理学会東北支部 学術講演会、東北大学、2000年12月	三浦正志、中村嘉孝、向田昌志、大嶋重利
2 YBCO/MgO薄膜の結晶性と表面モフォロジー	平成13年春季 第48回応用物理学学術講演会、明治大学、2001年3月	三浦正志、中村嘉孝、向田昌志、大嶋重利
3 BaF ₂ パウダーを用いた有機金属堆積法によるYBa ₂ Cu ₃ O ₇ 薄膜の作製と評価	平成14年 第57回応用物理学会東北支部 学術講演会、東北大学、2002年12月	海野純一、三浦正志、向田昌志、大嶋重利 他3名
4 MOD法によるMgO基板上的バッファ層の検討	平成15年春季 第50回応用物理学学術講演会、神奈川大学、2003年3月	三浦正志、海野純一、向田昌志、大嶋重利
5 BaF ₂ パウダーを用いたMOD法によるYBCO薄膜作製と評価	平成15年春季 第50回応用物理学学術講演会、神奈川大学、2003年3月	海野純一、三浦正志、向田昌志、大嶋重利 他3名
6 MgO基板上TFA-MOD薄膜作成用バッファ層の検討	平成15年春季 低温工学・超電導学会、産業技術総合研究所、2003年5月	向田昌志、三浦正志、大嶋重利 他6名
7 ErBa ₂ Cu ₃ O ₇ 薄膜の作製と評価	平成15年春季 低温工学・超電導学会、産業技術総合研究所、2003年5月	大狭間徹、三浦正志、吉田隆、向田昌志、他7名
8 高J _c -Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _y 薄膜の磁場中特性と微細組織	平成15年春季 低温工学・超電導学会、産業技術総合研究所、2003年5月	吉田隆、一野祐亮、三浦正志、高井吉明、松本要、他3名
9 PLD法で作製したCeO ₂ /YSZ上SmBCO薄膜の磁場中特性	平成16年春季 第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、2004年3月	船木修平、三浦正志、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、松本要、他3名
10 高J _c -Sm _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{6+δ} 薄膜の微細組織とピンニング特性	平成16年春季 第51回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、2004年3月	吉田隆、三浦正志、一野祐亮、高井吉明、松本要、他3名
11 REBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の特性向上に向けての酸素アニール効果	平成16年春季 低温工学・超電導学会、横浜国立大学、2004年5月	一野祐亮、三浦正志、本田竜士、吉田隆、高井吉明、松本要、他3名
12 高J _c -RE _{1+x} Ba _{2-x} Cu ₃ O _{6+δ} 膜の微細組織と組成分布	平成16年春季 低温工学・超電導学会、横浜国立大学、2004年5月	吉田隆、三浦正志、一野祐亮、高井吉明、松本要、他3名
13 REBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の酸素アニール効果に対するキャリア濃度変化	平成16年秋季 第65回応用物理学関係連合講演会、東北学院大学、2004年9月	一野祐亮、三浦正志、本田竜士、吉田隆、高井吉明、他4名

10. その他 –国内学会-つづき

論文題名	公表の方法及び時期	著者
14 CVD法で作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の微細構造	平成16年秋季 第65回応用物理学関係連合講演会、東北学院大学、2004年9月	黒岩朋広、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、他4名
15 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Yb}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の配向性及び超伝導特性に対するYb置換量の影響	平成16年秋季 第65回応用物理学関係連合講演会、東北学院大学、2004年9月	本田竜士、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、他4名
16 スパッタ法で作製したYBCO薄膜の結晶性の成膜圧力依存性	平成16年秋季 第65回応用物理学関係連合講演会、東北学院大学、2004年9月	中村嘉孝、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、松本要、他4名
17 MOCVD法を用いて作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 薄膜の微細構造と超伝導特性	平成16年度 電気関係学会東海支部連合大会、名古屋工業大学、2004年9月	氏原憲人、黒岩朋広、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明
18 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の臨界電流密度に及ぼす磁場印加角度と温度の影響	平成16年秋季 低温工学・超電導学会、八戸工業大学、2004年11月	一野祐亮、本田竜士、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、松本要、他3名
19 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 膜の微細構造と J_c 特性	平成16年秋季 低温工学・超電導学会、八戸工業大学、2004年11月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、松本要、他3名
20 人工ピン導入によるRE123薄膜の高特性化	平成17年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月	吉田隆、一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、高井吉明、松本要、他3名
21 低温成膜 $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の逆空間マッピングによる結晶構造の評価	平成17年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月	一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、松本要、他3名
22 PLD法で作製した $\text{Sm}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導厚膜の微細構造	平成17年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月	黒岩朋広、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、吉田隆、高井吉明、他4名
23 低温成膜法により作製した $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導薄膜の配向性及び超伝導特性	平成17年春季 第52回応用物理学関係連合講演会、埼玉大学、2005年3月	船木修平、一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、他4名
24 ナノドット上に成長させた高 J_c -SmBCO膜の超伝導特性と微細組織	平成17年春季 低温工学・超電導学会、東京大学 2005年5月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、松本要、他3名
25 逆空間マッピングを用いた低温成膜法 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 薄膜の膜厚に対する結晶構造の評価	平成17年春季 低温工学・超電導学会、東京大学 2005年5月	一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、松本要、他3名
26 人工ピンを導入したREBCO薄膜の磁束ピンニング特性	平成17年春季 低温工学・超電導学会、東京大学 2005年5月	藤吉孝則、松本要、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、他6名

10. その他 –国内学会-つづき

論文題名	公表の方法及び時期	著者
27 LTG-NdBCO薄膜の J_c 特性に及ぼすシード層の平坦性の影響	平成17年春季 低温工学・超電導学会、東京大学 2005年5月	船木修平、一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、他4名
28 高 J_c -RE123膜の微細構造と組成分布	平成17年秋季 第66回応用物理学関係連合講演会、徳島大学、2005年9月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、松本要、他4名
29 低温成膜法を用いて作製した $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜の結晶性及び超伝導特性	平成17年秋季 第66回応用物理学関係連合講演会、徳島大学、2005年9月	一野祐亮、船木修平、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、他4名
30 TEM組成マッピングによる高 J_c -SmBCO膜のピンニング機構の解明	平成17年秋季 低温工学・超電導学会、朱鷺メッセ(新潟)、2005年11月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、尾崎壽紀、一野祐亮、高井吉明、他4名
31 低温成膜法で作製した $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜の磁場中超伝導特性	平成17年秋季 低温工学・超電導学会、朱鷺メッセ(新潟)、2005年11月	一野祐亮、船木修平、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、他4名
32 人工ピンを導入したSmBCO薄膜の磁束ピンニング特性	平成17年秋季 低温工学・超電導学会、朱鷺メッセ(新潟)、2005年11月	藤吉孝則、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、松本要、淡路智、他4名
33 低温成膜プロセスにより作製したSm123膜の低温高磁場特性	平成18年春季 第53回応用物理学関係連合講演会、武蔵工業大学、2006年3月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、松本要、他5名
34 Sm-rich層の積層化による $Sm_{1.04}Ba_{1.96}Cu_3O_7$ 薄膜の臨界電流の向上	平成18年春季 第53回応用物理学関係連合講演会、武蔵工業大学、2006年3月	尾崎壽紀、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、他4名
35 表面形状の異なる酸化物中間層上に作製したREBCO薄膜の超伝導特性	平成18年春季 低温工学・超電導学会、大阪大学 2006年5月	武藤正和、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、他4名
36 Sm-rich層を積層したSmBCO多層膜の磁場中超伝導特性	平成18年春季 低温工学・超電導学会、大阪大学 2006年5月	尾崎壽紀、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、高井吉明、他4名
37 低温成膜法により作製した $YBa_2Cu_3O_7$ 薄膜の転位密度及び磁場中超伝導特性	平成18年春季 低温工学・超電導学会、大阪大学 2006年5月	船木修平、一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、高井吉明、他4名
38 高 J_c を有するLTG-SmBCO膜における不可逆磁場	平成18年春季 低温工学・超電導学会、大阪大学 2006年5月	淡路智、難波雅史、渡辺和雄、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、他3名
39 低温・高磁場条件下における $SmBa_2Cu_3O_7$ 薄膜の磁束ピンニング特性	平成18年秋季 低温工学・超電導学会、熊本大学 2006年11月	一野祐亮、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、高井吉明、松本要、他5名

10. その他 –国内学会-つづき

論文題名	公表の方法及び時期	著者
40 LTG-SmBCO膜におけるc軸 相関ピンと磁束状態	平成18年秋季 低温工学・超電 導学会、熊本大学 2006年11月	淡路智、難波雅史、渡辺和雄、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、他1名

11. その他 –国内シンポジウム-

論文題名	公表の方法及び時期	著者
1 ナノコンポジションコント ロールによる超伝導薄膜	平成16年度 JST-CREST onsite meeting, 京都大学, 2004年8月	吉田隆、一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、 高井吉明 他3名
2 REBCO薄膜の J_c 特性と微細 組織	The 1st CREST Workshop on Vortex Pinning in Nanostructured Superconductors, 京都大学, 2005年 3月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、一野祐亮、 高井吉明、松本要、他3名
3 逆空間マッピングによる低 温成膜SmBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の評 価	The 1st CREST Workshop on Vortex Pinning in Nanostructured Superconductors, 京都大学, 2005年 3月	一野祐亮、 <u>三浦正志</u> 、吉田隆、 高井吉明、松本要、他3名
4 Low temperature growth Sm123 and activity in Nagoya University	Agenda for Dr. Malozemoff's visit and program of mini-workshop for coated conductor, Nagoya, 2005, Aug. 8	Y. Yoshida, <u>M. Miura</u> , Y. Ichino, Y. Takai, K. Matsumoto, 他3名
5 人工ピンを導入した REBa ₂ Cu ₃ O _y および MgB ₂ 薄 膜のピンニング特性	平成17年度 材料研究会/低温工学 協会東北・北海道支部合同研究会, 秋田大学, 2005年8月	藤吉孝則、淡路智、渡辺和雄、 向田昌志、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、 他9名
6 人工ピンを導入した高温超 伝導線材の高特性化	平成18年度 JST-CREST onsite meeting, 名古屋大学, 2006年8月	吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、尾崎壽紀、 一野祐亮、他2名
7 SmBa ₂ Cu ₃ O _y 薄膜の高磁場特 性	平成18年度 JST-CREST onsite meeting, 名古屋大学, 2006年8月	一野祐亮、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、 他3名
8 REBa ₂ Cu ₃ O _y 超伝導薄膜の成 長制御によるナノ組織と超 伝導特性	平成18年度 電気学会 金属・セラ ミックス/マグネティクス合同 研究会, 横浜国立大学, 2006年11 月	一野祐亮、吉田隆、 <u>三浦正志</u> 、 高井吉明、松本要、他7名