

氏名	なんば まさふみ 難波 雅史
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年 3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 応用物理学専攻
学位論文題目	相関ピンを導入した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導薄膜の磁束ピンニングに関する研究
指導教員	東北大学教授 渡辺 和雄
論文審査委員	主査 東北大学教授 渡辺 和雄 東北大学教授 佐久間 昭正 東北大学教授 小池 洋二 東北大学准教授 淡路 智

## 論文内容要旨

省エネルギー,  $\text{CO}_2$  排出削減等において重要な役割を果たす可能性を秘めている“超伝導技術”の開発・導入が期待されている。現在, 安価な液体窒素下 (77.3 K) での応用が期待されている  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123) 高温超伝導線材は, 結晶構造に起因して超伝導特性に異方性を持つために, 特性の劣る  $B/c$  軸方向の臨界電流密度 ( $J_c$ ) の向上が応用においては最も重要な課題となっている。そこで, 重イオン照射による柱状欠陥の導入に代表される,  $c$  軸方向に相関を持つピンニングセンター ( $c$  軸相関ピン) の導入は,  $B/c$  軸方向の  $J_c$  を選択的に向上させることから非常に注目されている。特に近年,  $c$  軸相関ピンとして BMO ( $\text{BaMO}_3$ :  $M = \text{Zr, Sn}$ ) ナノロッド (常伝導析出物の配列) が容易に導入できることが発見されて以来,  $c$  軸相関ピン導入による  $J_c$  向上に関する研究が盛んに行われている。しかし,  $c$  軸相関ピンの種類や密度を系統的に変化させた定量的な実験結果は少なく,  $c$  軸相関ピン導入による  $J_c$  向上の基本となる磁束状態や磁束ピンニング状態まで理解しきれていない現状にある。しかしながら,  $c$  軸相関ピンの導入が積極的に行われている現状においては, 磁束状態の立場から磁束ピンニングを理解する研究がますます重要となっている。この理解は今後のピン導入による  $J_c$  向上の指針に成りえるものであり, 早急なる研究が必要不可欠である。そこで本研究では,  $c$  軸相関ピンの要素ピン力, 形状, 密度を変えた RE123 薄膜に関する強磁場輸送特性を評価し, ランダムピンと  $c$  軸相関ピンが競合した複雑な系における磁束ピンニング状態を明らかにする。

測定試料は, 要素ピン力の弱い刃状転位, 要素ピン力の強い重イオン照射柱状欠陥, および要素ピン力が強くその相関方向に分布を持つナノロッドのそれぞれの  $c$  軸相関ピンを導入した 3 種類の Er123 薄膜である。 $c$  軸相関ピンの形状を TEM により直接観察することでそれぞれの  $c$  軸相関ピンの要素ピン力を見積もった上で, 直流四端子法を用いて臨界電流密度 ( $J_c$ ) を中心に超伝導特性を強磁場中で定量的に評価した。以下に本論文で得られた結論を示す。

### 1) ナノロッド導入と臨界温度 ( $T_c$ ) の関係

BZO, BSO 添加量に対する  $T_c$  の減少率は, 従来の報告と同様に, BZO と BSO で異なっていたが, TEM により見積もったナノロッドの直径, 密度から計算される界面密度を用いることで,  $T_c$  は添加物の種類 (BZO や BSO など) に関わらずナノロッドと Er123 マトリックスの界面密度によって決まることを明らかにした. これは, ナノロッド導入による  $T_c$  の減少が界面に存在する歪みによって決まっていることを示唆している.

### 2) c 軸相関ピンを導入した Er123 薄膜の $J_c$ 特性

c 軸相関ピンは選択的に  $B \parallel c$  軸方向の  $J_c$  を向上させるため, 全ての試料において  $J_c$  の角度依存性の  $B \parallel c$  にピークが現れた (図 1(a)). 要素ピン力の弱い刃状転位導入薄膜では, この  $J_c$  ピーク ( $J_c^c / J_c^{\min}$ ) は, 磁場の増加で一度消え, その後不可逆磁場近傍の高磁場で再びピークが現れた. 一方で, 要素ピン力の強い重イオン照射柱状欠陥導入薄膜では, マッチング磁場 (c 軸相関ピンの密度と磁束密度が一致する磁場) 近傍で  $J_c^c / J_c^{\min}$  が大きく上昇し, それ以上の中間磁場領域で, 刃状転位導入薄膜と同様に一旦減少し, その後不可逆磁場近傍の高磁場で再び増加した. また, 柱状欠陥導入薄膜の  $J_c^c / J_c^{\min}$  は全磁場領域で刃状転位導入薄膜に比べて増加した. さらに, 要素ピン力が強くその相関方向に分布を持つナノロッドを導入した薄膜の  $J_c^c / J_c^{\min}$  も, 他の 2 つの薄膜同様の振る舞いを示した. しかし, 低磁場側の  $J_c^c / J_c^{\min}$  は, 柱状欠陥導入薄膜と同じくナノロッド密度の増加で向上した一方で, 高磁場側の  $J_c^c / J_c^{\min}$  は, 柱状欠陥導入薄膜とは異なり, ナノロッド密度の増加で逆に減少した. このように 3 種類の異なる c 軸相関ピンを導入した薄膜で非常に複雑な  $J_c^c / J_c^{\min}$  の磁場依存性を示すことが分かった (図 1(b)).

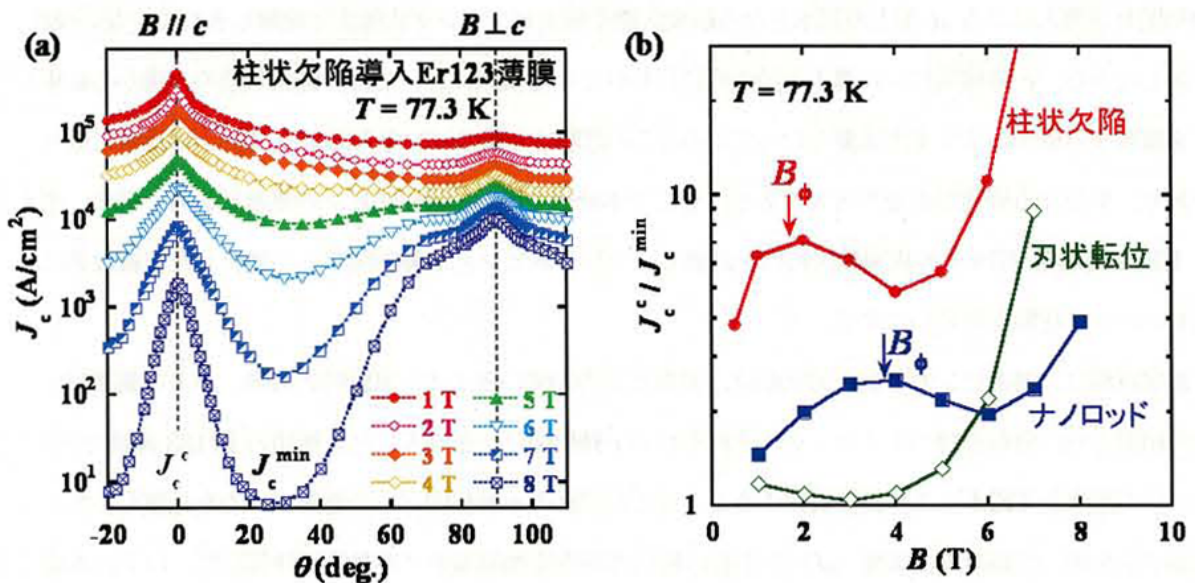


図 1 (a) 柱状欠陥導入 Er123 薄膜の  $J_c$  の磁場印加角度依存性 (77.3 K),  
 (b) 異なる c 軸相関ピンを有する Er123 薄膜の  $J_c^c / J_c^{\min}$  の磁場依存性の比較.

### 3) ランダムピンと $c$ 軸相関ピンの競合した磁束状態

磁束状態に関連した臨界指数を導出する新たな手法を開発した。その結果、臨界指数  $s$  は刃状転位導入薄膜、柱状欠陥導入薄膜、及びナノロッド導入薄膜でほぼ同程度で、磁場に依存しない一定値となることから、ランダムピンによる磁束ガラス状態であると考えられる。しかしながら、 $c$  軸相関ピンにより  $J_c$  の角度依存性の  $B||c$  にピークが現れたことから、従来の  $c$  軸相関ピンによるボーズガラス状態や磁束ガラス状態と異なり、 $c$  軸相関ピンとランダムピンの両方の特性を合わせ持つ、ランダム-ボーズガラス状態と呼ぶべき新たな磁束状態が実現している可能性があることを明らかにした。

### 4) 新たな磁束ピンニングモデル

ランダム-ボーズガラス状態における巨視的なピン力密度  $F_p$  は、ランダムピンによるピン力密度  $F_p^{\text{rand}}$  と  $c$  軸相関ピンによるピン力密度  $F_p^{\text{corr}}$  の二乗平均により与えられるという新たな磁束ピンニングモデルを構築した (図2)。この新たな磁束ピンニングモデルを適用することで、非常に複雑な  $J_c/J_c^{\text{min}}$  の磁場依存性だけでなく、ピン力密度の振る舞いを  $F_p^{\text{rand}}$  と  $F_p^{\text{corr}}$  の相対的な比とマッチング磁場によって理解できることを示した。

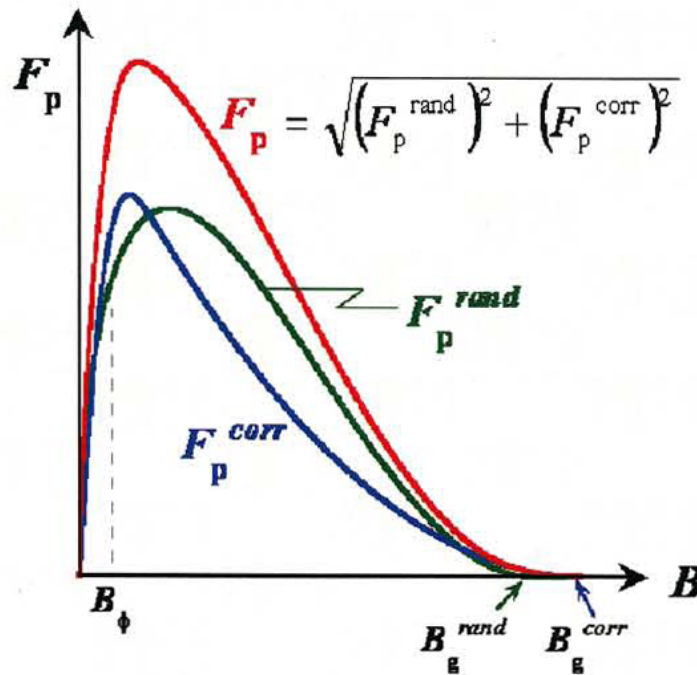


図2  $F_p^{\text{rand}}$ ,  $F_p^{\text{corr}}$ , 及び  $F_p = \{(F_p^{\text{rand}})^2 + (F_p^{\text{corr}})^2\}^{0.5}$  の磁場依存性の模式図.

この新たな磁束ピンニングモデルにより、ナノロッド導入薄膜における高磁場側の  $J_c/J_c^{\text{min}}$  の減少は、ナノロッドに特有な相関ピンの相関方向の分散によることが分かった。このことは、 $B||c$  軸方向のみの  $J_c$  を向上させる柱状欠陥よりも、 $J_c$  の角度依存性において最小の  $J_c$  を向上させるナノロッドの導入の方が、応用の上では重要で

あることを示唆している。

高温超伝導の発見から 20 年がたった現在, 実用のために必要な超伝導材料の線材化技術が確立されつつあり, 長尺の高温超伝導線材が作製されるようになった。現在では, さらなる  $J_c$  特性向上のために多量で多様なピンニングセンターの導入が行われている一方で,  $J_c$  向上の基本となる磁束状態や磁束ピンニング状態まで理解しきれていない現状にある。本研究で確立した磁束ピンニングモデルを用いることで, 複雑な「材料」のピンニング状態が理解でき, 応用で重要なピン力密度の磁場依存性も予想することができる。さらに, 相関方向に分布を持つナノロッドの導入は,  $c$  軸方向だけでなく, その周りの超伝導特性も向上させることから, 今後の超伝導材料開発において, この分布を持たせた相関ピンの導入が非常に重要であることが提言できる。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が期待できる。

# 論文審査結果の要旨

超伝導混合状態における磁束運動のエネルギー散逸機構と磁束ピンニング現象は、高温超伝導体で特に顕著に現れることが特徴である。磁場を  $c$  軸に平行方向に印加した場合 ( $B//c$ ) の低い  $J_c$  を向上させるために、 $c$  軸方向に相関を持つピンニングセンター ( $c$  軸相関ピン) 導入の研究が必要である。しかし、 $c$  軸相関ピンの種類や密度を系統的に変化させた定量的な実験結果はほとんどなく、 $c$  軸相関ピン導入による  $J_c$  向上の基本となる磁束状態や磁束ピンニング状態まで理解できない現状にある。

本論文の研究は、 $c$  軸相関ピンが導入された  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE123) 薄膜の電気抵抗率、 $J_c$ 、及び  $B_1$  などの輸送特性を強磁場中で測定することにより、ランダムピンと  $c$  軸相関ピンが競合した複雑な系における磁束ピンニング状態を明らかにすることを目的として実施された。超伝導応用のために、実用 RE123 超伝導材料の複雑な磁束状態や磁束ピンニング状態を解明した重要な研究であり、全篇 8 章からなる。

第 1 章は、緒言であり本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、測定試料として、要素ピンカの弱い刃状転位、要素ピンカの強い重イオン照射柱状欠陥、および要素ピンカが強くその相関方向に分布を持つナノロッドの 3 種類の  $c$  軸相関ピンを導入した  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Er123) 薄膜が準備された。

第 3 章では、作製した薄膜の結晶性と、人工的に  $c$  軸相関ピンを導入した重イオン照射 Er123 薄膜とナノロッド導入 Er123 薄膜の微細構造を、X 線回折と TEM を用いて評価されている。この中で、 $J_c$  はナノロッドと Er123 マトリックスの界面密度によって決まることが示され、ナノロッド導入による  $J_c$  の減少は、界面に存在する歪みと密接に関係していることを明らかにしている。

第 4 章では、人工的に  $c$  軸相関ピンを導入していない Pure Er123 薄膜について、強磁場輸送特性が評価されている。 $J_c$  の磁場印加角度依存性に現れる  $B//c$  軸方向のピークの大きさ ( $J_c^c / J_c^{\text{min}}$ ) の磁場依存性より、低磁場で見られた  $J_c$  のピークが、磁場の増加で一度消え、その後不可逆磁場近傍の高磁場で再びピークが現れるといった、非常に複雑な振る舞いを示すことを見出した。

第 5 章では、Pure Er123 薄膜に重イオン (Au, Ni イオン) を照射することで、円柱状の照射欠陥を導入した薄膜について強磁場輸送特性の評価を行っている。要素ピンカの強い重イオン照射柱状欠陥導入薄膜では、マッチング磁場 ( $c$  軸相関ピンの密度と磁束密度が一致する磁場) 近傍で  $J_c^c / J_c^{\text{min}}$  が大きく上昇し、それ以上の中間磁場領域で刃状転位導入薄膜と同様に一旦減少し、その後不可逆磁場近傍の高磁場で再び増加することを明らかにした。

第 6 章では、Pure Er123 と  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{Zr}, \text{Sn}$ ) の BMO ナノロッドを導入した Er123 薄膜について強磁場輸送特性の評価が行われている。 $J_c^c / J_c^{\text{min}}$  は、他の 2 つの薄膜同様の振る舞いを示すが、 $c$  軸方向に分布を持たせた相関ピンの導入が非常に重要であることを指摘している。

第 7 章では、複雑な  $J_c^c / J_c^{\text{min}}$  の磁場依存性に関連した磁束ピンニング状態は、 $c$  軸相関ピンとランダムピンの両方の特性を合わせ持つ、ランダム-ポーズガラス状態と呼ぶべき新たな磁束状態が実現している可能性を示した。さらに、この状態におけるピンカ密度  $F_p$  が、ランダムピンによるピンカ密度  $F_p^{\text{rand}}$  と  $c$  軸相関ピンによるピンカ密度  $F_p^{\text{corr}}$  の二乗平均により与えられるというモデルを提案することで、非常に複雑な  $J_c^c / J_c^{\text{min}}$  の磁場依存性だけでなく、ピンカ密度の振る舞いを  $F_p^{\text{rand}}$  と  $F_p^{\text{corr}}$  の相対的な比とマッチング磁場によって理解できることを示した。

第 8 章は、結言である。

以上要するに本論文は、実用高温超伝導線材における最適な磁束ピンニングの導入指針を見出したことによって、超伝導工学の発展に大きく寄与するものである。 $c$  軸相関ピンによる多様な磁束ピンニング状態は、ランダムピンと相関ピンの大小関係によって全て統一的に解釈できることを初めて示すことに成功している。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。