

# 修士学位論文

## Ti添加MOD法GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>超伝導薄膜 の臨界電流密度特性

指導教員 三浦大介 准教授

水口佳一 助教

平成 28年 2月 18日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 電気電子工学専攻

学修番号 14882314

氏名 久保勇人

## 学位論文要旨 (修士 (工学))

論文著者名 久保 勇人

### 論文題名 : Ti 添加 MOD 法 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導薄膜の臨界電流密度特性

本文

本研究論文は次世代の超伝導応用で期待されている銅酸化物超伝導体  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $\text{Gd123}$ )を固相反応法及び有機金属堆積法(MOD 法)によって作製し、Ti を添加することで磁場中の臨界電流密度特性の向上を試みた研究について論じる。

第 1 章は本研究の序論である。銅酸化物超伝導体は液体窒素温度( $-196^\circ\text{C}$ )以上で超伝導を発現するため、各種超伝導応用分野で期待されている。特に、RE(希土類)123 系銅酸化物超伝導体は高温中での上部臨界磁場が高いことから、次世代の超伝導線材として多くの研究が行われている。しかし、従来の蒸着法による作製方法は高真空装置やレーザを必要とするため作製コストが非常に高いことなど、工業化するに当たり解決すべき課題がある。また、応用する上で更なる磁場中臨界電流密度特性の向上が求められている。

本研究では上述した蒸着法とは異なり、低コストで比較的簡易な作製方法である有機金属堆積法(MOD 法)を用い、RE123 系銅酸化物超伝導薄膜( $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ )を作製し、更に人工ピンニングセンタを導入することで磁場中の臨界電流密度特性の向上を試みた。 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の中でも磁場特性が高く、 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  のような固溶体を生成しない  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  を研究対象とした。また、RE123 系銅酸化物超伝導体のピンニングセンタとして有効とされる  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ )の  $M$  と同族である Ti に着目し、それを添加することで、磁場中臨界電流密度特性の向上を図った。

第 2 章では試料の作製方法に関して記述している。MOD 法薄膜に Ti を添加することで薄膜の結晶成長を妨げる可能性があるため、まず固相反応法で Ti 添加  $\text{Gd123}$  バルク多結晶を作製した。バルク体試料は  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  を化学量論比で秤量し、 $\text{TiO}_2$  を添加物として加え、乳鉢で良く混合した後、仮焼成、本焼成、酸素アニールの熱処理を行うことで作製した。

そして、バルク体の特性評価(5 章で記述)を踏まえて MOD 法により、薄膜作製を行った。MOD 法とは、有機金属混合溶液を基板に均一に塗布し、熱処理を行うことで、簡便にエピタキシャル成長した 3 軸配向薄膜を常圧下で成膜出来る薄膜作製方法である。この作製方法では、高真空装置やレーザを用いないため、低コストかつ比較的簡易に試料を作製することが可能である。MOD 法で主に利用されているトリフルオロ酢酸(TFA)は熱処理過程でフッ化水素の突沸により、クラックを生じることがあるため、本研究ではフッ素を含まな

い2-エチルヘキサン酸の金属塩溶液を使用した。

第3章では試料の特性評価方法について記述している。作製された試料は、SQUID 磁化測定装置、X線回折装置(XRD)、SPRING-8、走査型電子顕微鏡(SEM)、光学顕微鏡、電気抵抗率測定装置を用いて評価された。SQUID では、磁化の温度依存性と磁化の磁場依存性を測定した。磁化の温度依存性から超伝導転移温度を見積もった。磁化の磁場依存性からは直流磁化法とビーンモデルを用いて、臨界電流密度の磁場・温度依存性を解析した。また、バルク体では粒間と粒内にそれぞれ異なった電流が流れるため、残留磁化法を用いて評価した。X線回折装置及びSPRING-8の結果から結晶配向性や結晶軸長の変化を調べ、SEM、光学顕微鏡の結果から表面観察及び元素マッピングを調査した。

第4章では、バルク体試料の特性評価を述べ、それについて考察している。XRD 結果よりBaTiO<sub>3</sub>のピークは確認されなかった。更にSPRING-8の測定より、Ti添加試料では斜方晶であったGd123が正方晶に近づくことが確認された。Gd123は斜方晶で超伝導を示し、正方晶に近づくにつれて超伝導状態が弱くなる。このため、SPRING-8の結果からTi添加によりlow- $T_c$ 相が生成されたと考えられる。また、TiはCuO<sub>2</sub>層のCuと置換された可能性が高いことが過去の論文から示されている。残留磁化法の粒間・粒内電流密度解析により、Tiを添加することで粒間電流密度特性は4.2 Kにおいて $J_c=1180 \text{ A/cm}^2$ から $J_c=5630 \text{ A/cm}^2$ へと向上した。この結果は、粒間に存在した弱結合を改善したからだと考えられる。SEMの表面観察により、粒間の表面が滑らかになることが確認された。また、粒内電流密度特性もTi添加により4.2 Kにおいて $J_c=2.99 \text{ MA/cm}^2$ から $J_c=5.37 \text{ MA/cm}^2$ へと向上した。

第5章では、薄膜試料の特性評価を述べ、それについて考察している。Ti添加によって磁場中 $J_c$ が大幅に向上した。77.3 K, 1 Tにおいて無添加試料では $J_c=0.08 \text{ MA/cm}^2$ であるが、Ti 1mol%添加試料は $J_c=0.11 \text{ MA/cm}^2$ となった。更に、40 K, 1 Tにおいて無添加試料の $J_c=0.27 \text{ MA/cm}^2$ に対してTi 1mol%添加試料の $J_c=0.75 \text{ MA/cm}^2$ と3倍以上もの磁場中 $J_c$ が得られた。しかし、Tiの過剰添加をすることで $J_c$ が低下した。本研究において、Tiの最適添加量は1mol%となった。

第6章では、薄膜試料に対するピンニング機構の解析について論じている。Tiを添加することでlow  $T_c$ 層が生成され、低温領域で運動エネルギー相互作用が強くピンニング機構に関係することが確認できた。それにより、Tiと置換した相が温度誘起型ピンニングセンタとして有効に働いていることが考えられる。low  $T_c$ 層がピンとして作用するピンニング特性と実験結果が定性的に一致した。これにより、Tiを含んだlow  $T_c$ ピンニングセンタが生成され、低温において有効なピンになることが考えられる。

第7章では、総括を述べている。この章では、特性評価とピンニング機構の解析を踏まえて、Ti添加Gd123試料に関する結論を述べている。

# 目次

第 1 章 序論.....	6
1.1. 超伝導の発見.....	6
1.2. 超伝導の基本的な性質.....	8
1.2.1. 完全導電性 .....	8
1.2.2. 完全反磁性 .....	8
1.2.3. 超伝導体の種類 .....	9
1.3. ピンニング機構 .....	10
1.3.1. 磁束フロー .....	10
1.3.2. 常伝導析出物による磁束ピンニング機構.....	11
1.3.3. low $T_c$ 相による磁束ピンニング機構.....	14
1.3.4. 温度スケール則 .....	15
1.4. 銅酸化物高温超伝導体.....	16
1.4.1. $REBa_2Cu_3O_y$ の結晶構造 .....	16
1.4.2. $REBa_2Cu_3O_y$ の有効ピンニングセンタ .....	17
1.4.3. $REBa_2Cu_3O_y$ の線材化の流れ .....	19
1.5. 超伝導応用の現状.....	19
1.6. 研究目的.....	19
第 2 章 試料の作製条件.....	21
2.1. 超伝導バルク体の作製.....	21
2.1.1. 固相反応法 .....	21
2.1.2. 作製手順.....	21
2.1.3. 添加物の導入.....	24
2.1.4. 熱処理条件 .....	24
2.2. 超伝導薄膜の作製.....	26

2.2.1.	MOD 法.....	26
2.2.2.	塗布溶液.....	26
2.2.3.	基板材料.....	28
2.2.4.	塗布方法.....	28
2.2.5.	熱処理条件.....	29
<b>第3章</b>	<b>試料の評価方法.....</b>	<b>31</b>
3.1.	SQUID による磁化測定.....	31
3.1.1.	SQUID 測定の原理.....	31
3.1.2.	磁化の温度依存性.....	33
3.1.3.	直流磁化法.....	33
3.1.4.	残留磁化法.....	36
3.2.	4端子法測定による電気抵抗率測定.....	40
3.2.1.	4端子法測定の原理.....	40
3.2.2.	電気抵抗率測定.....	40
3.3.	X線回折装置による構造評価.....	41
3.4.	SPring-8 による構造評価.....	41
3.5.	光学顕微鏡による表面解析.....	42
3.6.	SEM, EDX による組織解析.....	42
3.6.1.	SEM の測定原理.....	42
3.6.2.	SEM による EDX 測定原理.....	43
<b>第4章</b>	<b>超伝導バルク体の特性評価.....</b>	<b>44</b>
4.1.	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> Bulk.....	44
4.2.	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> +TiO <sub>2</sub> Bulk.....	47
<b>第5章</b>	<b>超伝導薄膜の特性評価.....</b>	<b>53</b>
5.1.	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> film.....	53
5.2.	GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> + Ti film.....	58
<b>第6章</b>	<b>磁束ピンニング機構の解析.....</b>	<b>70</b>

6.1. 磁束ピンニング機構の解析.....	70
<b>第7章  まとめ.....</b>	<b>75</b>
7.1. バルク体に関する結論.....	75
7.2. 薄膜に関する結論.....	75
<b>参考文献.....</b>	<b>76</b>
<b>謝辞.....</b>	<b>79</b>
<b>本研究における外部発表.....</b>	<b>80</b>

## 第1章序論

### 1.1. 超伝導の発見

1908年オランダ・ライデン大学のカメルリング-オンネス(Karmerlingh-Onnes)は液体ヘリウムの作製に成功した。ヘリウムの液化に成功したことにより、今まで確認できなかった低温における物理現象を解明することに繋がる。1911年にオンネスは4.19 Kで水銀の電気抵抗が突然ゼロになる現象を発見した<sup>[1][2][3]</sup>。その後、様々な物質で同様の現象が発見され、この現象を超伝導と呼ぶことになる。また、この常伝導物質が超伝導に転移することを超伝導転移と言い、その時の温度を超伝導転移温度  $T_c$ (critical temperature)と言う。

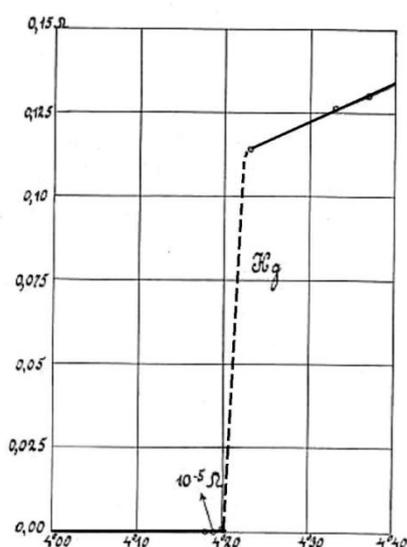


Fig. 1.1.1 Hgの超伝導転移

超伝導状態では、電気抵抗がゼロになる現象である完全導体性を示す他にも、外部磁場が弱い場合内部に侵入させない性質を持つ。この性質は1933年にベルリンの大学で研究していたフリッツ・ヴァルター・マイスナー(Fritz Walther Meissner)とその弟子であるオクセンフェルト(Ochsenfeld)によって発見された<sup>[4]</sup>。この現象は発見者の名前からマイスナー効果と呼ばれている。

初めはPbやSnなどの金属単体で超伝導は発見された。単体の中でも超伝導転移温度が最も高いNbは $T_c=9.2$  Kを示す<sup>[5][6]</sup>。そして、1930年以降で $Nb_3Sn(T_c=18.3$  K, 1954年)や $Nb_3Ge(T_c=22.3$  K, 1973年)などの20 K以上を示す化合物超伝導体も発見された<sup>[7][8]</sup>。しかし、超伝導が発見されてから1980年代まで $T_c=30$  Kを越える物質を発見することは出来なかった。

超伝導の機構解明において、バーディーン(John Bardeen)とクーパー(Leon Neil Cooper)、シュリーファー(John Pobert Schrieffer)が1957年にBCS理論を発表している<sup>[9]</sup>。BCS理論にお

ける超伝導の発現には、電子(フェルミ粒子)2つが運動量空間においてクーパー対(ボーズ粒子)になることが必要である。このクーパー対を考えることでマイスナー効果をはじめとする超伝導現象を説明することができるという報告をしている。また、BCS理論によれば  $T_c$  の上限は 30~40 K であると推定されていた。

しかし、1986年にベドノルツ(Johannes Georg Bednorz)とミュラー(Karl Alexander Muller)によって  $T_c=35$  K を示す La-Ba-Cu-O 系超伝導体いわゆる銅酸化物超伝導体が発見された<sup>[10]</sup>。更に翌 1987年にはポール・チュー(Paul Chu)によって  $T_c=92$  K の Y-Ba-Cu-O 系超伝導体が発見された<sup>[11]</sup>。銅酸化物超伝導体の特徴として、非 BCS 機構でクーパー対を形成することである。また、銅酸化物超伝導体が発見されるまでは超伝導の出発物質は金属であったのに対して、銅酸化物超伝導体の出発物質は Mott 絶縁体であることが挙げられる。

液体窒素温度 77.3 K 以上の超伝導転移温度である銅酸化物超伝導体の発見により、液体ヘリウム( $T_c=4.2$  K)よりも安価な液体窒素( $T_c=77.3$  K)を利用でき、超伝導の研究が加速することになる。1988年に  $T_c=110$  K となる Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体、 $T_c=125$  K の Tl-Ba-Ca-Cu-O 系超伝導体、1993年には  $T_c=134$  K を示す HBCCO が発見された<sup>[12][13][14]</sup>。今現在の最高臨界温度はこの銅酸化物超伝導体である高圧合成した Hg1223 の 153 K である<sup>[15]</sup>。

最近では、2001年に青山学院大学の秋光純によって非銅酸化物系で  $T_c=39$  K となる  $MgB_2$  が発見された<sup>[16]</sup>。2008年には神原陽一によって鉄系超伝導体  $LaFeAs(O,F)$  を発見された<sup>[17]</sup>。鉄系超伝導体は後に中国科学院のグループによって  $T_c=55$  K まで上昇させる<sup>[18]</sup>。そして、2012年に本学の水口佳一によって  $BiS_2$  系超伝導体が発見された<sup>[19]</sup>。

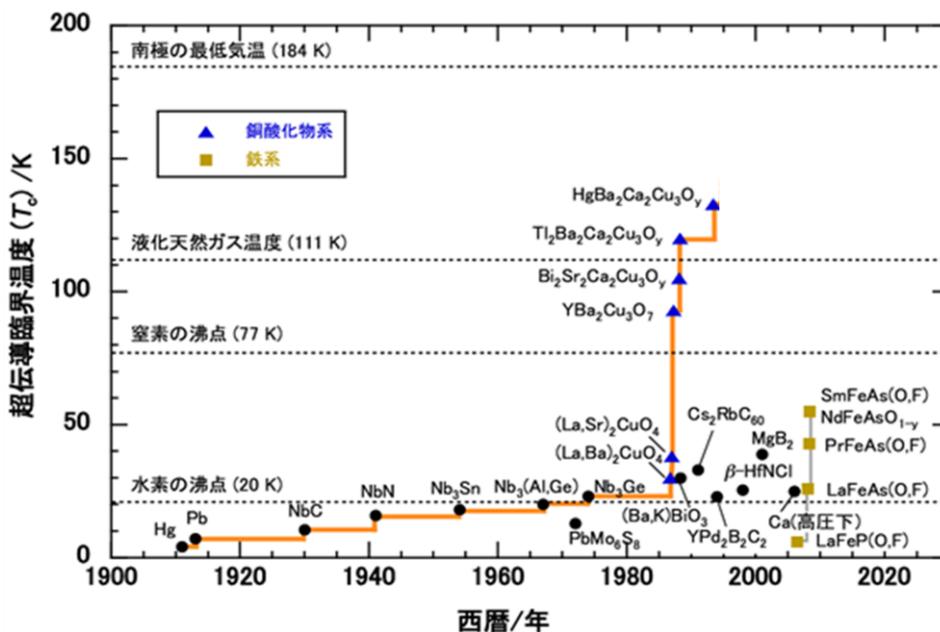


Fig. 1.1.2 超伝導転移温度  $T_c$  の推移<sup>[20]</sup>

## 1.2. 超伝導の基本的な性質

### 1.2.1. 完全導電性

超伝導の最も基本的な性質として、完全導電性が挙げられる。超伝導の完全導電性とは、温度の低下と共に電気抵抗が低下していくのではなく、ある温度において直流電気抵抗が離散的にゼロになることである。この電気抵抗がゼロになる温度を超伝導転移温度または臨界温度  $T_c$  と呼んでいる。 $T_c$  以下の温度で超伝導物質に電流を流しても電気抵抗がないので、電圧降下が起きず、永遠に電流は流れ続ける。これはオネスの永久電流の実験で証明されている。しかし、電気抵抗がゼロでも無限大の電流を流すことは出来ない。超伝導体に流すことの出来る最大の電流を臨界電流  $I_c$  (critical current)、その時の電流密度は臨界電流密度  $J_c$  (critical current density) と呼ばれている。 $I_c$  よりも大きい電流を流すと超伝導状態が壊れて、常伝導状態に転移する。 $I_c$ 、 $J_c$  は外部磁場、温度、試料の結晶性や磁束ピンニング機構に大きく依存する。

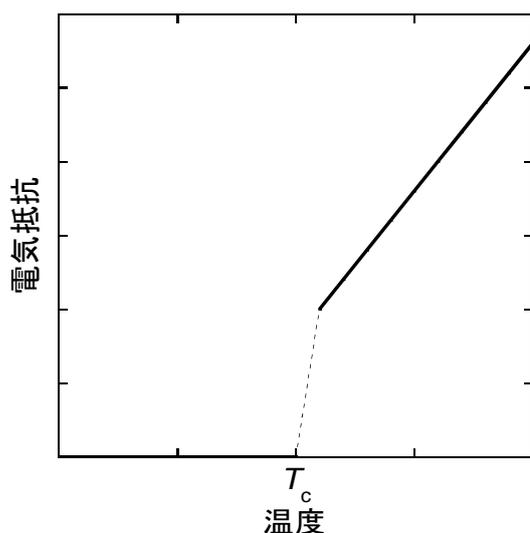


Fig. 1.2.1 超伝導転移図

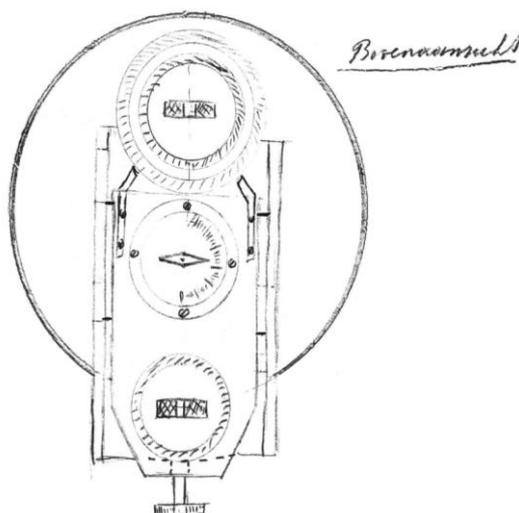


Fig. 1.2.2 永久電流の実験

### 1.2.2. 完全反磁性

超伝導の完全反磁性は1933年にマイスナーとオクセンフェルトによって発見された。超伝導体を  $T_c$  以下まで冷却した後に、磁場を印加すると超伝導内部に磁束密度が侵入しないように超伝導内部に遮蔽電流が流れる。これはシールドリング効果と呼ばれている。また、磁場中にある超伝導体を  $T_c$  以下まで冷却すると、遮蔽電流によって超伝導内部に存在していた磁束密度が外部に押し出されていく。この現象を発見者の名前からマイスナー効果と呼ばれている。超伝導の完全反磁性は、上記の2つの効果を合わせて説明される。しかし、実際外部磁場は超伝導体の表面に僅かだが侵入している。

ここからは完全導体と超伝導体の相違について記述していく。完全導体とは電気抵抗がゼロである物質であり、超伝導体の現象である完全反磁性やピン止め効果などを有さない物質を呼ぶ。完全導体の転移温度を  $T_1$  とする。完全導体まで温度を下げてから、磁場  $H_1$  を印加するとレンツの法則より磁場の变化を妨げるように、完全導体内部で遮蔽電流が流れる。電気抵抗がゼロによりこの電流が流れ続けるので、内部に磁場が侵入してこない。次に、磁場  $H_1$  を印加してから温度を  $T_1$  まで下げたら、磁場の变化がないので完全導体内部に磁場が侵入した状態であり続ける。

次に超伝導体に外部磁場を印加した様子を記述していく。超伝導転移温度を  $T_c$  とし、超伝導が壊れない大きさの外部磁場を印加する。温度を超伝導転移温度まで下げても磁場を印加すると、完全導体と同様に内部に磁場を侵入させない。しかし、磁場を印加してから温度を超伝導転移温度まで下げると、完全導体とは異なり内部に磁場を侵入させない。これより、超伝導物質は単なる完全導体ではないことが分かる。この現象をマイスナー効果と呼んでいる。

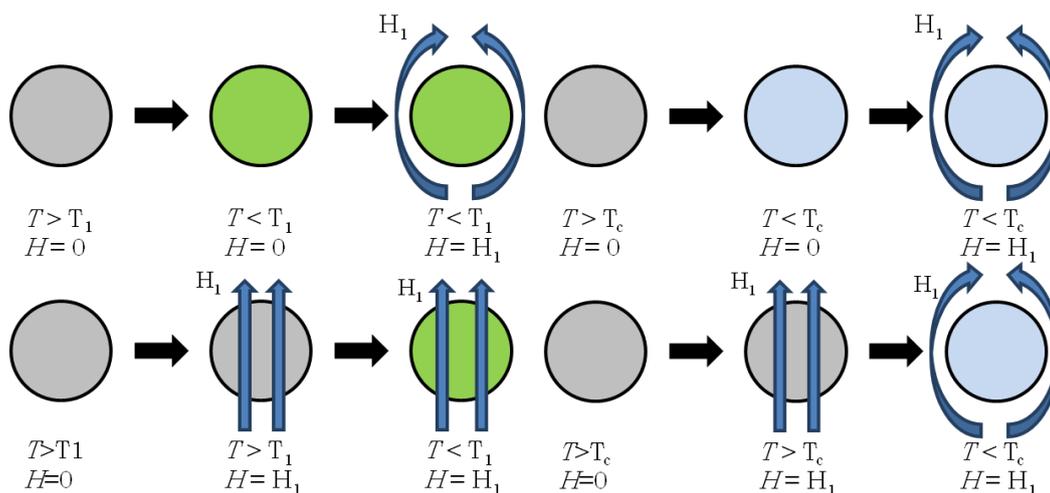


Fig. 1.2.3 磁場を印加した完全導体(左)と超伝導体(右)の様子

### 1.2.3. 超伝導体の種類

超伝導体は第 1 種、第 2 種超伝導体がある。二つの違いについて下記で述べていく。第 1 種超伝導体は主に元素単体の超伝導物質であり、第 2 種超伝導体は合金、金属間化合物、酸化物などである。但し、V と Nb に関しては例外として第 2 種超伝導体である。本研究で作製した  $GdBa_2Cu_3O_y$  も第 2 種超伝導体に当てはまる。

第 1 種超伝導体は Fig.1.2.4 のように外部磁場  $H_c$  未満で超伝導状態を保つ。しかし、磁場  $H_c$  を超えると超伝導状態が壊れ、磁場を内部に侵入させてしまう。この磁場  $H_c$  (critical magnetic field) は臨界磁場と呼ばれている。次に、第 2 種超伝導体は外部磁場  $H_{c1}$  まで内部に磁場を侵入させない。しかし、磁場  $H_{c1}$  を超えると超伝導状態を壊さず、量子化した磁束

を超伝導体の常伝導部分に侵入させる状態：混合状態を形成する。そして、磁場  $H_{c2}$  を超えると超伝導状態は常伝導状態へと転移してしまう。この磁場  $H_{c1}$ 、 $H_{c2}$  はそれぞれ下部臨界磁場、上部臨界磁場と呼ばれている。 $H_c$ 、 $H_{c1}$ 、 $H_{c2}$  は温度  $T$  の関数で表される。

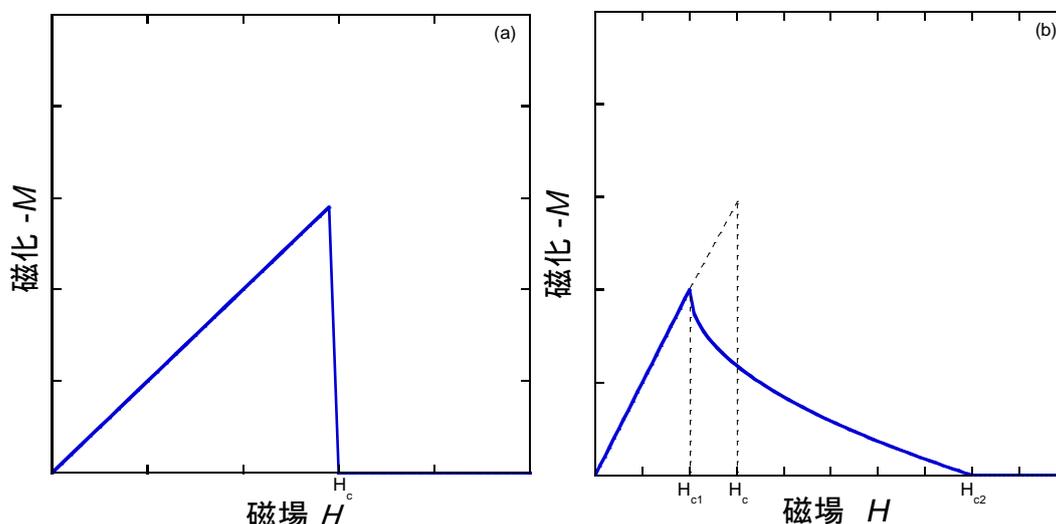


Fig. 1.2.4 (a)第一種超伝導体と(b)第二種超伝導体の磁化の磁場依存性

### 1.3. ピンニング機構

#### 1.3.1. 磁束フロー

超伝導体に外部磁場を印加し電流を流すと、電気抵抗がゼロではなくなる現象が起きる。その原因が磁束フローである。第2種超伝導体に  $H_{c1} < H < H_{c2}$  である磁場  $H$  ( $H = H_{e2}$ ) を印加する場合、内部に量子化した孤立磁束線  $B$  ( $B = B_{e2}$ ) が存在する混合状態になる。この状態の超伝導体に電流密度  $J$  ( $J = -J_{e2}$ ) が流れていると、孤立磁束線はローレンツ力

$$F_L = J \times B = J B e_x \quad (1-1)$$

を受ける。これより、孤立磁束線は  $x$  軸方向に速度  $v = v e_x$  をもち、運動を始める。磁束線に変化が生じると、電磁誘導の法則より電場  $E$  ( $E = -E e_y$ ) が生じる。この電場が電圧降下をする方向に発生する、つまり電磁誘導より電流を妨げる方向に誘導起電力が発生することになる。この為、常伝導体と似た電気抵抗が生じるため、電流が減衰してしまう。この現象は磁束フロー(flux flow)と呼ばれ、超伝導体に大電流を流すうえで対処すべき課題となっている。本研究ではこの磁束フローの対策として磁束ピンニング機構を用いる事で、超伝導体に流れる大電流を増大させる。

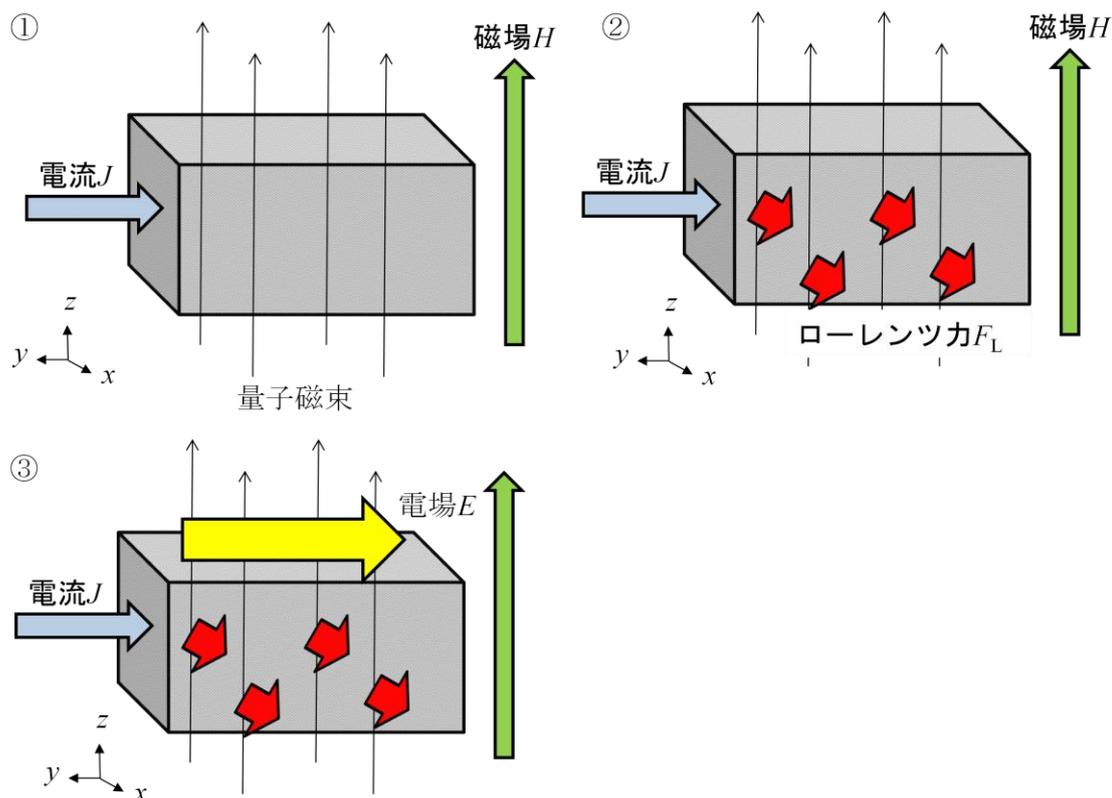


Fig. 1.3.1 磁束フローの様子

### 1.3.2. 常伝導析出物による磁束ピンニング機構

磁束フローの影響をなくすためには、ローレンツ力による磁束の動きを止める必要がある。磁束フローの対策として、超伝導体に対してエネルギー差のある常伝導体を導入する方法がある。常伝導析出物による磁束ピンニング機構について下記に記述していく [21]。

超伝導の熱学的な考察から、超伝導状態と超伝導状態の自由エネルギー差は

$$G_S(T, H_e) - G_N(T, H_e) = -\frac{1}{2}\mu_0(H_c^2 - H_e^2) \quad (1-2)$$

と見積もることが出来る。但し、 $G_S(T, H_e)$ 、 $G_N(T, H_e)$ は超伝導状態、常伝導状態におけるギブスの自由エネルギー密度、 $H_c$ 、 $H_e$ は臨界磁場、外部磁場である。外部磁場  $H_e=0$  である場合

$$G_S(T, 0) - G_N(T, 0) = -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \quad (1-3)$$

となる。この式から見積もられたエネルギー密度の差を凝縮エネルギー密度と呼ぶ。そして、このような凝縮エネルギー密度の観点から常伝導析出物が引き起こす相互作用を凝縮エネルギー相互作用と呼ぶ。この凝縮エネルギー相互作用を利用することで磁束ピンニン

機構を導入することができる。

Fig.1.3.2 は凝縮エネルギー相互作用に関する概要図である。(a)超伝導体のみの場合、外部磁場の中では磁束フローは発生し、電流の低下が起きる。超伝導体内部に常伝導析出物が存在する場合は、(b)孤立磁束性が常伝導析出物と重なっていない場合と(c)重なっている場合がある。(b)の場合は(a)と同様に磁束フローにより、電流の低下を招く。ところが、(c)のように常伝導析出物と孤立磁束線が重なっている場合は、本来超伝導状態を部分的に破壊していた磁束線が元々常伝導である部分と交わることで、超伝導を破壊されずに済む。故に、エネルギー的に安定した状態となる。この時、磁束線にはローレンツ力と釣り合うピン力が作用し、電流の低下を防ぐことができる。これが凝縮エネルギー相互作用による磁束ピンニング機構である。

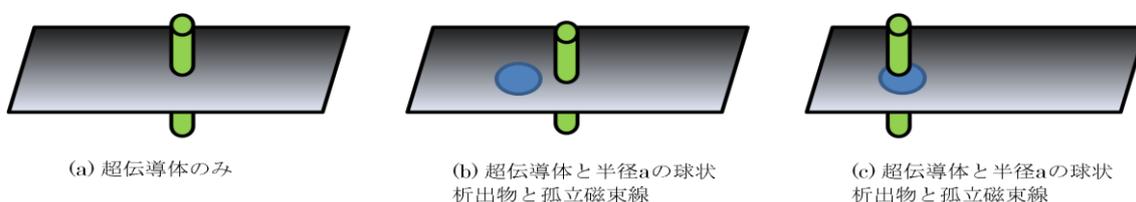


Fig. 1.3.2 凝縮エネルギー相互作用に関する概要図

ここからは、このピン力 $f_p$ を求めていく。

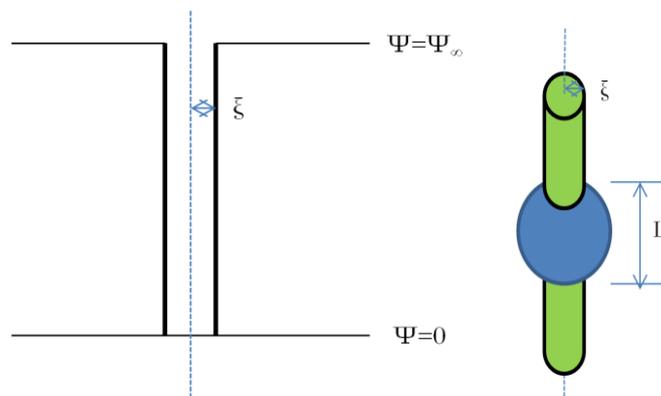


Fig. 1.3.3 局所モデルによる磁束線の構造 Fig. 1.3.4 孤立磁束線と常伝導析出物

孤立磁束線と球状常伝導析出物が超伝導物質内部に共存している場合を考えることで、孤立磁束線と常伝導析出物が重なっている場合のエネルギーの利得を見積もる。孤立磁束線の半径を $\xi$ 、析出物と重なっている長さを $L$ とおくと、重なっている部分の体積は $\pi\xi^2L$ となる。よって、凝縮エネルギー密度は

$$U_p = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 (\pi \xi^2 L) \quad (1-4)$$

となる。このエネルギーはピンポテンシャル  $U_p$  と呼ばれている。これより、孤立磁束線に作用するピン力  $f_p$  は、常伝導領域から超伝導領域へと孤立磁束線が動く時の最大のポテンシャルの変化から見積もれると定めると、

$$f_p \approx \frac{U_p}{2\xi} = \frac{1}{4} \mu_0 H_c^2 (\pi \xi L) \quad (1-5)$$

となる。次に、磁束線間隔  $a_f$  よりも十分大きな常伝導析出物が単位面積当たり  $n_{\text{eff}}$  個ある場合のピン力を求めていく。簡単のため、Fig.1.3.5 のようなモデルを考える。常伝導析出物の1辺を  $D$  とすると、体積  $D^3$  中に孤立磁束線は

$$\frac{D}{a_f} \cdot \frac{D}{a_f} = \left(\frac{D}{a_f}\right)^2 \quad (1-6)$$

存在することになる。但し、電流が  $+x$  軸方向に流れている場合、実際にピン力を受けるのは析出物表面だけであって、十分内部に存在する孤立磁束線には磁束線同士に働く反発力だけである。この場合、ピン力を受ける孤立磁束線の本数は  $D/a_f$  本であるので、磁束線1本当たりのピンポテンシャルを見積もると

$$\frac{U_p}{D/a_f} = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 (\pi \xi^2 D) \quad (1-7)$$

よって、このモデルのピンポテンシャル  $U_p$  は

$$U_p = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \left( \frac{\pi \xi^2 D^2}{a_f} \right) \quad (1-8)$$

となる。以上から、ピン力は

$$f_p \approx \frac{U_p}{2\xi} = \frac{1}{4} \mu_0 H_c^2 \left( \frac{\pi \xi D^2}{a_f} \right) \quad (1-9)$$

である。

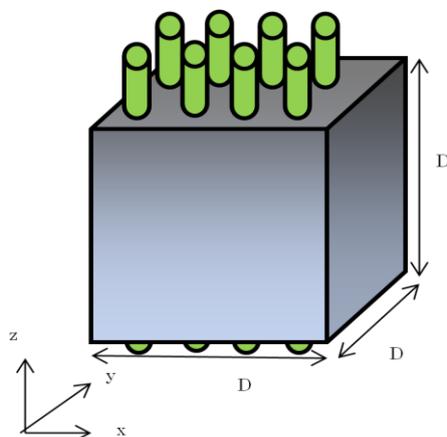


Fig. 1.3.5 大きな常伝導析出物のピンニング機構

### 1.3.3. low $T_c$ 相による磁束ピンニング機構

常伝導析出物と同様に超伝導母相よりも弱い超伝導体(low  $T_c$  相)と導入した場合にも、磁束ピンニング力が働く。こうしたピンニング機構の例として、本研究で使用した銅酸化物超伝導体では酸素欠損相などが挙げられる。

low  $T_c$  相のサイズが十分大きい場合には表面領域を除いて、近接効果を見捨てること出来るため、弱い超伝導相の上部臨界磁場は、母相よりも小さな値となる。この場合のピンニングのエネルギーは low  $T_c$  相と超伝導母相との差となるため、前の節で述べた常伝導析出物の結果よりも小さなピン力であると考えられる。しかしながら、磁場が増加していくにつれて、low  $T_c$  相の凝縮エネルギー密度自体が減少していく。そのため、超伝導母体とのピンニングのエネルギー差は大きくなる。更に、磁場をかけていき、low  $T_c$  相の持つ上部臨界磁場を越えると、low  $T_c$  相は常伝導相に転移し、磁場の増加と共にエネルギーは減少していく。そのため、low  $T_c$  相の上部臨界磁場において、最大のピン力であると考えられることができる。このような磁束ピンニング機構は磁場誘起型ピンニング機構と呼ばれている。また、温度の上昇に伴い超伝導から常伝導に転移する場合に、最大のピン力が作用することもある。この場合の磁束ピンニング機構は温度誘起型ピンニング機構と呼ばれている。

そして、low  $T_c$  相のサイズが小さい場合には近接効果を見捨てることができない。下記に近接効果を含んだ low  $T_c$  相の磁束ピンニング機構におけるピン力について記述する。low  $T_c$  相の磁束ピンニング機構におけるピン力は、超伝導オーダーパラメータ  $\Psi$  の空間変化をもたらす運動エネルギーが関与するピンニング相互作用に関係する。この作用は超伝導体内部に母体とは異なる近接効果を見捨てることできない小さな超伝導体が入っている場合に起こる現象である<sup>[22][23][24]</sup>。GL 理論から見積もれる超伝導相-常伝導相間に存在する自由エネルギー密度の差は、

$$\Delta F = F_S - F_N(0) = \frac{B_c^2}{\mu_0} \left[ -|\Psi|^2 + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{(\nabla|\Psi|^2)^2}{|\Psi|^2} \right] \quad (1-10)$$

である。 $\Psi$  は規格化された電子の平均的な波動関数である。式(1-10)の第1項は凝縮エネルギー、第2項は運動エネルギーを表している。凝縮エネルギーの由来である要素的ピン力を見積もると

$$f_{pp} = 0.479\pi \frac{d_p \xi}{\mu_0} (B_{cp}^2 - B_c^2) \quad (1-11)$$

となり、運動エネルギーによる要素的ピン力を見積もると

$$f_{pk} = 0.296\pi \frac{d_p}{\mu_0 \xi} (B_{cp}^2 \xi_p^2 - B_c^2 \xi^2) \quad (1-12)$$

となる。low  $T_c$  相における要素的ピン力は凝縮エネルギーによる要素的ピン力と運動エネルギーによる要素的ピン力の和である。つまり、

$$f_p = f_{pp} + f_{pk} \quad (1-13)$$

となる。但し、上式で使用した  $B_c$  と  $\xi$  は超伝導母体の熱力学的臨界磁場とコヒーレンス長であり、 $B_{cp}$  と  $\xi_p$  は low  $T_c$  相の熱力学臨界磁場とコヒーレンス長、 $d_p$  はピンサイズである。式(1-11)において  $B_{cp}$  は  $B_c$  よりも小さいので、凝縮エネルギー  $f_{pp}$  は負の値となる。また、式(1-12)では近接効果により  $\xi_p^2$  が大きくなるので、 $f_{pk}$  は正となる。 $\xi_p^2$  は非常に大きいため、low  $T_c$  相における要素的ピン力  $f_p$  は正となり、基本的には斥力的ピンとして作用する。

### 1.3.4. 巨視的ピン力の温度スケール則

単位体積当たりの磁束線に働く巨視的ピン力密度  $F_p$  は

$$F_p = J_c \times B \quad (1-14)$$

で表される。但し、 $F_p$  は個々のピンニング力を集積した結果なので、要素的ピン力  $f_p$  やピン濃度  $N_p$ 、また外部磁場  $H$  と温度  $T$  に依存する。一般的に常伝導ピンの導入の場合、巨視的ピンの温度磁場依存性は

$$F_p = AH_{c2}(T)^m b^\gamma (1-b)^\delta \quad (1-15)$$

の形に整理出来ることが知られている。これをピン力密度のスケール則という。ここで  $A$  は定数、 $b = B/\mu_0 H_{c2}$  である。また、 $m, \gamma, \delta$  はピン密度のスケール則を表す重要なパラメータである。

例えば、ある試料においての巨視的ピンの温度磁場依存性を測定した場合に  $m = 1, \gamma = 0.5, \delta = 1$  と見積もることができた。上記の理論的考察から、凝縮エネルギー相互作用における巨視的なピンニング力はスケール則において、式(1-15)にのることが予想される。逆を言えば、式(1-15)に測定値がスケールされれば凝縮エネルギー相互作用のピンニング機構が支配的に作用していることが考えられる。つまり、ピン力のスケール則を用いることで、磁束ピンニング機構を特定することが可能となる。

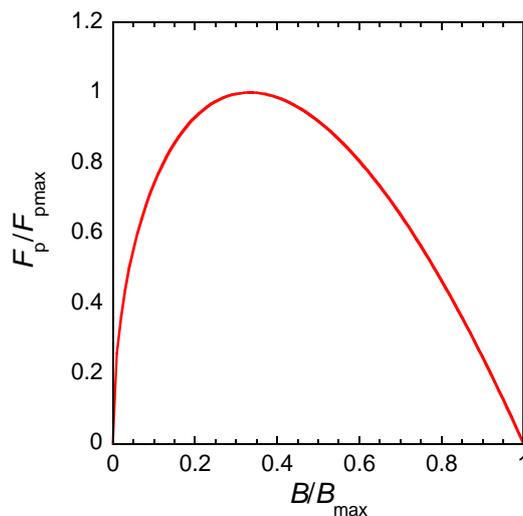


Fig. 1.3.6 温度スケール則の理論関数( $m = 1, \gamma = 0.5, \delta = 1$ )

## 1.4. 銅酸化物高温超伝導体

本研究では銅酸化物高温超伝導体である  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Gd123)を研究対象にしている。そこで、RE123 系銅酸化物超伝導体について下記に述べる。

### 1.4.1. $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の結晶構造

1987年に発見された Y123 は 90 K 以上の  $T_c$  と高い上部臨界磁場  $H_{c2}$  を持つことが知られている。そして、Y サイトを異なる希土類系元素 RE(Rare earth) にすることで、同じく 90 K 以上の  $T_c$  を持つことが確認されている。RE123 の特徴として超伝導層とブロック層を有する層状ペロブスカイト構造であり、 $\text{CuO}_2$  層が超伝導層となり ab 面方向に大電流を流れることが挙げられる。また、コヒーレンス長が 1 nm 程度であり、結晶異方性が高いこと(Y123 の異方性パラメータ  $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c = 7(90 \text{ K}), 20(60 \text{ K})$  程度)も特徴として挙げられる。

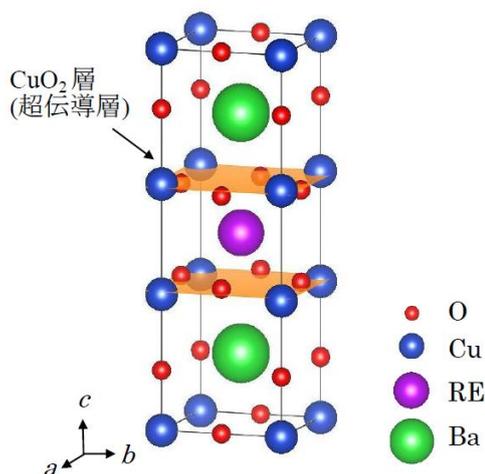


Fig. 1.4.1 Gd123 の結晶構造

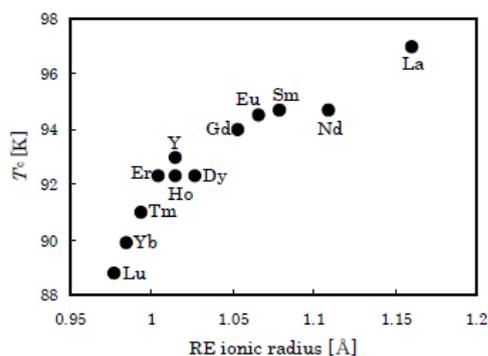


Fig. 1.4.2 RE と  $T_c$  における相関[25][26]

Fig.1.4.3 は酸素欠損による Y123 の結晶軸長変化を示している。Y123 は酸素量  $y$  が変化することで格子定数と超伝導特性に影響が表れる。酸素量  $y$  が増加するにつれて、 $c$  軸長は短くなる。これは  $\text{CuO}$  鎖に O が入ることによってその上下に存在する  $\text{BaO}$  面が引き合うからである。また  $a \cdot b$  軸長は酸素量の増加に伴い近づき、ある値に収束する。この酸素量の変化により、Y123 の構造が斜方晶-正方晶の転移を起こすことが示されている。Y123 に限らず RE123 は酸素量によって同様の傾向がある。

そして、酸素量  $y$  によって RE123 の超伝導特性は変化する。Fig.1.4.4 より、酸素量が減少することで超伝導転移温度  $T_c$  が減少している。これは  $\text{CuO}$  鎖における酸素の入り方による場所が大きいと考えられている。この結果からわかる通り、結晶構造が斜方晶から正方晶に近づくにつれて、超伝導特性が弱くなる。こちらも Y123 以外の RE123 でも同様の傾向があるため、酸素量の制御は産業用線材の必要事項である。

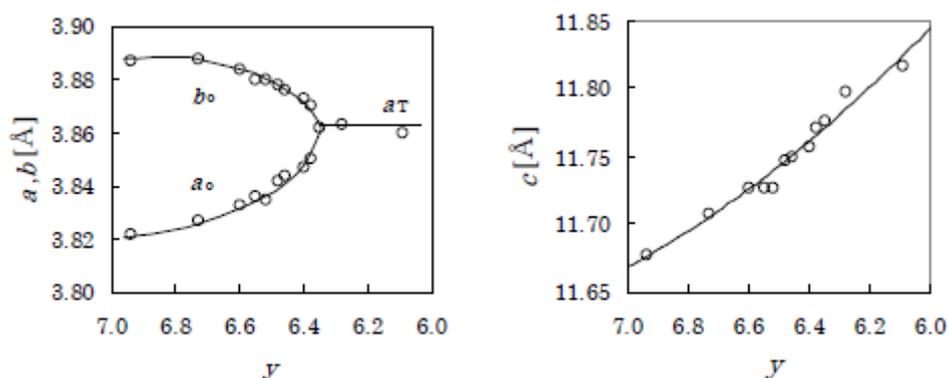


Fig. 1.4.3 酸素欠損による Y123 の結晶軸長変化<sup>[27]</sup>

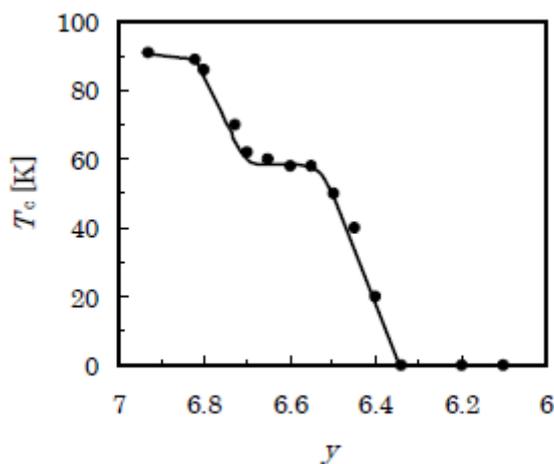


Fig. 1.4.4 Y123 の酸素量  $y$  に対する  $T_c$ <sup>[28]</sup>

### 1.4.2. $REBa_2Cu_3O_y$ の有効ピンニングセンタ

RE123 の磁場中臨界電流密度特性の向上させる方法として、磁束ピンニング機構の導入がある。前節で磁束ピンニング機構について記述しているので、ここでは先行研究で RE123 に導入された人工ピンニングセンタについて記述する。

RE123 の人工ピンニングセンタとして知られている物質として、 $BaMO_3$  ( $M=Zr, Hf, Sn, Nb$  etc)がある<sup>[29][30][31][32]</sup>。特に、 $BaZrO_3$  や  $BaHfO_3$  を導入した  $YBa_2Cu_3O_y$  は顕著に磁場中臨界電流密度の向上を示すので、人工ピンとして最適化の研究がなされている。また、最近報告された  $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$  は  $c$  軸に配向することで、1 軸ピンとして働くと報告された<sup>[33]</sup>。つまり、RE123 に対して  $c$  軸方向の磁場中における臨界電流密度特性が向上する。そして、 $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$  と  $BaHfO_3$  の 2 つを導入した手法も報告があり、磁束ピンニング機構の研究が進んでいる<sup>[34]</sup>。

$BaMO_3$  の Zr、Hf と同族元素である Ti も同様の構造を形成する。 $BaTiO_3$  は絶縁体として有名であり、本研究ではこの  $BaTiO_3$  の人工ピンニングセンタを導入することを狙って、磁場中臨界電流密度特性の向上を図った。(本論文の Ti 添加 Gd123 試料研究では、 $BaTiO_3$  という常伝導析出物を生成しないで、超伝導層である  $CuO_2$  層に存在する Cu と置換する可能性を示した。

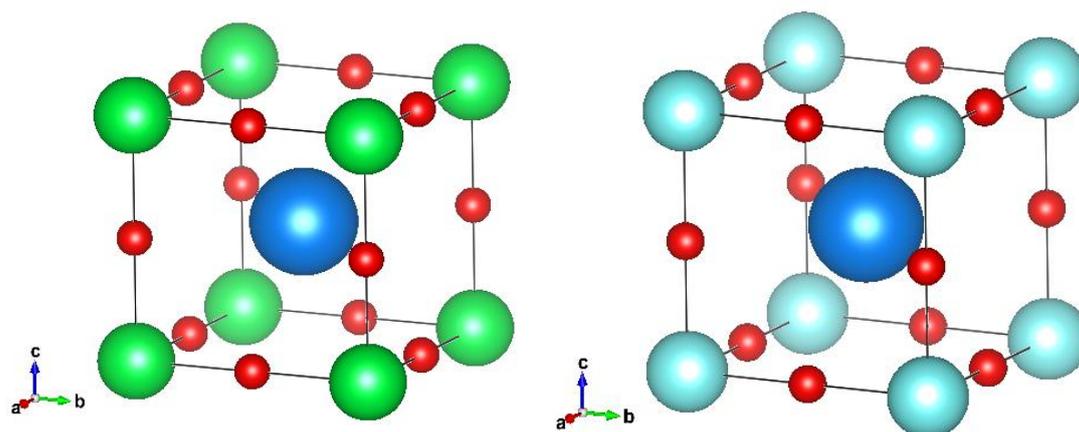


Fig. 1.4.5  $BaZrO_3$  と  $BaHfO_3$  の結晶構造(黄緑:Zr 水色:Hf 青:Ba 赤:O)

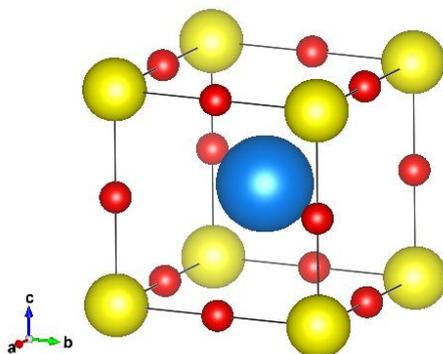


Fig. 1.4.6  $BaTiO_3$  の結晶構造(黄:Ti 青:Ba 赤:O)

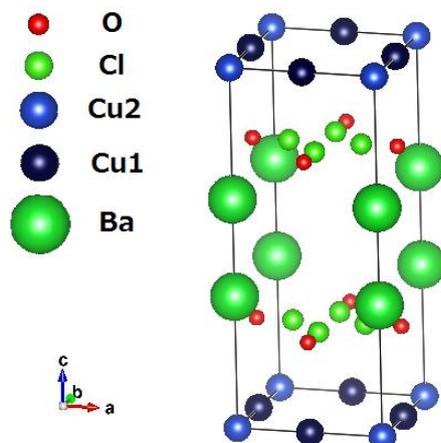


Fig. 1.4.7  $Ba_2Cu_3O_4Cl_2$  の結晶構造

### 1.4.3. REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の線材化の流れ

超伝導線材には、冷却コスト低減のために超伝導転移温度  $T_c$  が高いことが重要なパラメータとして要求される。また、応用に向けて臨界磁場や臨界電流密度の向上も必要である<sup>[35]</sup>。そのため、1986 年に発見された銅酸化物超伝導体は線材応用として幅広く応用研究がなされた。現在では、2007 年度から新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)を通じて国内初の「高温超伝導ケーブル実証プロジェクト」が開始された<sup>[36]</sup>。使用されている Bi 系銅酸化物超伝導体は住友電気工業株式会社が超伝導ケーブルの実証実験段階に入っている<sup>[37]</sup>。けれども、Bi 系銅酸化物超伝導体は磁場中電流密度が急激に低下してしまう課題がある。そのため、Bi 系銅酸化物超伝導体よりも磁場特性の高い RE123 系銅酸化物超伝導体が次世代の産業用線材として研究開発が行われている<sup>[38][39][40]</sup>。しかしながら、コヒーレンス長が短いことにより結晶粒界で電子散乱を受けやすく、c 軸のみならず、a・b 軸も配向した単結晶線材を作製することが必要である。RE123 の線材作製方法は、PLD 法(Pulse Laser deposition)や TFA-MOD 法(Trifluoroacetic acid-Metal Organic deposition)などが存在する<sup>[41][42][43][44][45][46]</sup>。PLD 法は高品質な 3 軸配向薄膜を作製することができる。しかし、高真空装置やレーザを必要とするため、作製コストが非常に高いことが産業応用の課題となっている。そこで、作製時にコストの高い装置を使用しない TFA-MOD 法の研究が急速に進んでいる。

## 1.5. 超伝導応用の現状

超伝導技術は、今現在まで電力、交通、医療など様々な分野で応用研究が続けられている<sup>[47][48]</sup>。電力分野では、地下に埋められた送電ケーブルの超伝導化に向けて研究がされている。日本で発電されている約 4.8%は、送電中に損失している<sup>[49]</sup>。年間総発電量は約 1 兆 kWh であるので、送電損失は約 480 億 kWh にもなる。この損失エネルギーは稼働率が 80%である 110 万 kW 級原子力発電所で約 6 基分の年間総発電量に該当する。送電線の超伝導化をすることで、原子力発電所の使用削減や発電に必要な化石燃料の使用削減に繋がると期待されている。

交通分野では 2027 年に開業予定である東海旅客鉄道株式会社の超伝導リニアが有名である<sup>[50]</sup>。東京-名古屋をたった 40 分で移動することが可能になり、従来の約半分の時間で移動することができるようになる。その他にも、川崎重工業株式会社の船舶推進用超伝導モータや住友電気工業株式会社の自動向け超伝導モータの研究開発が行われている<sup>[51][52]</sup>。

## 1.6. 研究目的

上記で記した章より、RE123 は磁場中での次世代の応用線材として期待され、研究されている。しかし、RE123 系超伝導体には下記の問題点がある。

- 従来のスパッタリングによる薄膜は作製コストが非常に高い
- 応用するためには磁場中特性がまだ低い

そこで本研究では高真空装置とレーザなどのコストが非常に高い装置を用いない薄膜作製方法であるフッ素フリーの有機金属堆積法(MOD 法)を用いて、RE 系超伝導薄膜を作製する。そして、RE 系超伝導体の中でも磁場中特性が高く、 $\text{RE}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  という固溶体を生成しない Gd123 を研究対象とした。そして、RE 系超伝導体の有効ピンニングセンタとして知られている  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) の  $M$  と同族である Ti を添加することで、磁場中特性の向上を図った。しかし、薄膜に不純物を添加するとエピタキシャル成長を妨げる可能性がある。そのため、構造や特性の変化などを確認するためにまず Gd123 バルク多結晶体に Ti を添加し、特性評価を行い、その後に薄膜の特性評価を行った。

## 第2章 試料の作製条件

### 2.1. 超伝導バルク体の作製

#### 2.1.1. 固相反応法

多結晶バルク体試料を簡便に作製するために使用される方法として固相反応法がある。固相反応法とは、出発元素を化学組成に合わせて秤量し、乳鉢と乳棒で混合した後、熱処理をすることで目的の物質を作製する方法である。この作製方法の特徴として混合時の組成と生成された試料の組成のズレが少ない。そのため、緻密な組成の制御が必要な試料作製や新規の物質探索に使用されている<sup>[53]</sup>。

本研究では、固相反応法を用いて Gd123 バルク体は作製された。大まかな作製手順として図で表す。まず、出発粉末を秤量、混合、仮焼成し、Gd123 前駆体を作製した。その後、前駆体を粉にして、混合、ペレット化、本焼成・酸素アニールを行うことで Gd123 バルク体を作製した<sup>[54]</sup>。

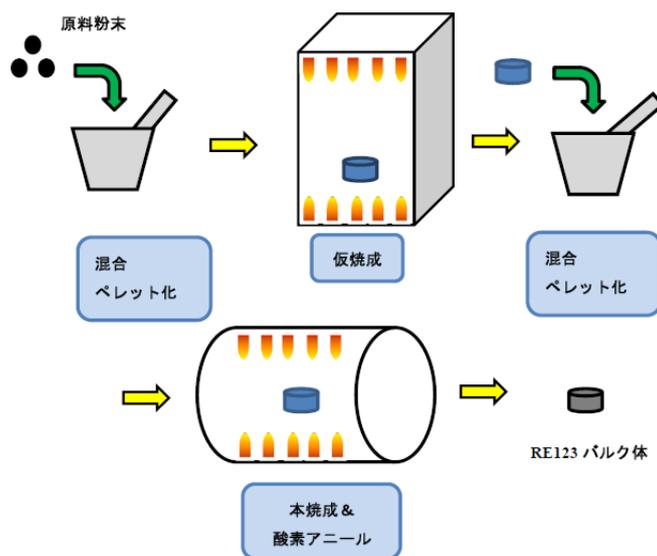


Fig. 2.1.1 固相反応法を用いた Gd123 作製手順

#### 2.1.2. 作製手順

本研究では、Table 2.1.1 で記されている粉末を用いて、目的の試料である Gd123 バルク体試料を作製した。

Table 2.1.1 Gd123 バルク体に用いた化学粉末

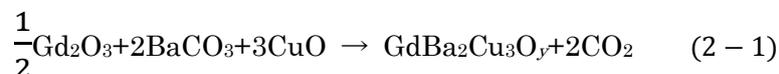
化学粉末	化学式	純度[%]	分子量[mol/g]	購入企業
酸化ガドリニウム	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.9	362.6	和光純薬工業株式会社
炭酸バリウム	BaCO <sub>3</sub>	98.0	197.3	和光純薬工業株式会社
酸化銅(II)	CuO	90.0	79.55	和光純薬工業株式会社



Fig. 2.1.2 各試料粉末

(1)目的の化学組成に合わせて秤量

本研究で作製する GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の化学反応式は下記で表される。



Gd : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 の比率で合成するので、(2-1)式より Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : BaCO<sub>3</sub> : CuO = 1 : 4 : 6 となる。それぞれの分子量は表 2.1.1 に記載した通りなので、先ほどの比率をもとに全体の分子量は 1629.1 g/mol となる。今回作製する重さを x [g] とすると、それぞれ必要な秤量値は

$$x_{\text{Gd}} [\text{g}] = \frac{x [\text{g}] \times 362.6 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{1629.1 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (2-2)$$

$$x_{\text{Ba}} [\text{g}] = \frac{4x [\text{g}] \times 197.3 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{1629.1 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (2-3)$$

$$x_{\text{Cu}} [\text{g}] = \frac{6x [\text{g}] \times 79.55 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{1629.1 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad (2-4)$$

$$x [\text{g}] = x_{\text{Gd}} [\text{g}] + x_{\text{Ba}} [\text{g}] + x_{\text{Cu}} [\text{g}] \quad (2-5)$$

となる。これより、それぞれの出発粉末の秤量値が分かる。

(2)試料の混合

電子天秤を用いて、(1)で求めた出発粉末の量に合わせて秤量する。但し、 $\text{BaCO}_3$ は多量に吸引すると鼻、喉、気管支、肺等の粘膜を刺激し、炎症を起こすことがある。そのため、秤量を行う際にはマスクを着用している。使用した乳鉢、乳棒の材質はアルミナである。



Fig. 2.1.3 アルミナ乳鉢と乳棒



Fig. 2.1.4 アルミナ製のつぼ

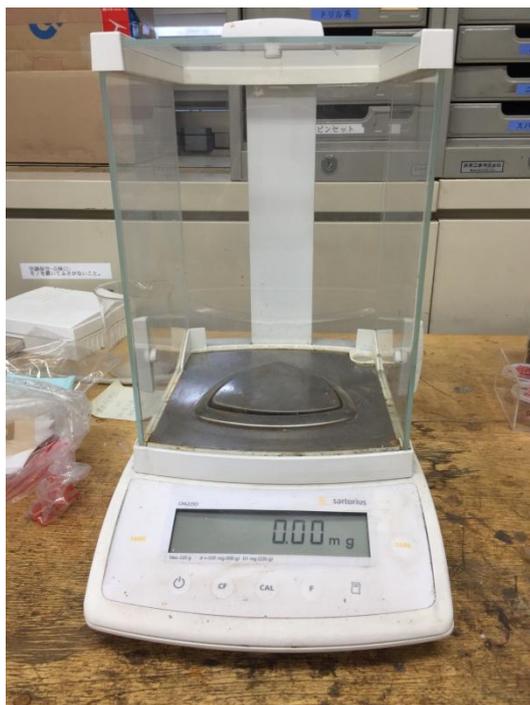


Fig. 2.1.5 電子天秤

アルコールで綺麗にした乳鉢に秤量した粉末を入れ、45分混合する。その後、るつぼに入れ、仮焼成を行い、Gd123前駆体を作製した。仮焼成の工程については下の節である熱処理条件で説明する。仮焼成後のGd123前駆体を再び乳鉢、乳棒で45分混合した。そして、ペレット化し、本焼成と酸素アニールを行った。本焼成と酸素アニールの工程についても下の節である熱処理条件に記述してある。

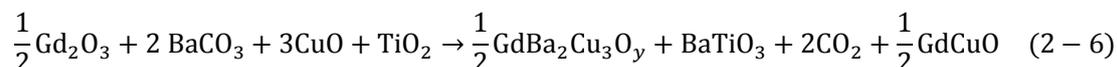
### 2.1.3. 添加物の導入

RE123系銅酸化物超伝導体の人工ピンニングセンタの候補として、 $BaMO_3$  ( $M=Zr, Hf, Sn, Nb$  etc)がある。ピンニングセンタの導入の際に用いられる出発粉末は  $M$  の酸化物、例えば  $ZrO_2$  や  $HfO_2$  が一般的である<sup>[55]</sup>。そこで本研究では  $TiO_2$  を添加することで  $BaTiO_3$  の人工ピンとしての導入を図った。本研究では  $TiO_2$  は2回目の混合の際に添加した。添加した粉末試料を下記の表で示す。

Table 2.1.2 添加物の化学粉末

化学粉末	化学式	純度[%]	分子量[g/mol]	購入企業
酸化チタン	$TiO_2$	99.0	79.87	和光純薬工業株式会社

$TiO_2$  の微量添加であるため、下記の化学式のもとにして、秤量値を決定した。



但し、上記の式は化学反応後に  $BaTiO_3$  になると予想した上での化学式である。生成された Gd123 の生成量が  $\beta$  [g] の場合の物理量は、

$$x_\beta [\text{mol}] = \frac{\beta [\text{g}]}{726.5355 [\text{g/mol}]} \quad (2-7)$$

となる。Ti の添加濃度を  $\alpha$  [mol%] とすると、 $TiO_2$  の物理量は Gd123 の 1 mol% に対して、 $\alpha$  [mol%] と考えてられるので、

$$\frac{x}{1+x} = \frac{\alpha}{100} \rightarrow x = \frac{\alpha}{100-\alpha} \quad (2-8)$$

となる。Gd123 が  $x_\beta$  [mol] の時、 $TiO_2$  の物理量は、

$$x [\text{mol}] = \frac{\alpha \times x_\beta}{100-\alpha} = \frac{\alpha}{100-\alpha} \times \frac{\beta}{726.5355} \quad (2-9)$$

ここで  $TiO_2$  の分子量は 79.87 mol/g より、 $TiO_2$  の添加量は

$$79.87 \times x = 79.87 \times \frac{\alpha}{100-\alpha} \times \frac{\beta}{726.5355} \quad (2-10)$$

で示すことができる。

### 2.1.4. 熱処理条件

バルク体作製において、焼成を2回行った。仮焼成の際に使用したボックス型電気炉はヤマト株式会社の FO100 である。混合粉末を電気炉に入れ、 $900^\circ\text{C} \times 12\text{h}$  で仮焼成を行った。



Fig. 2.1.6 ボックス型電気炉

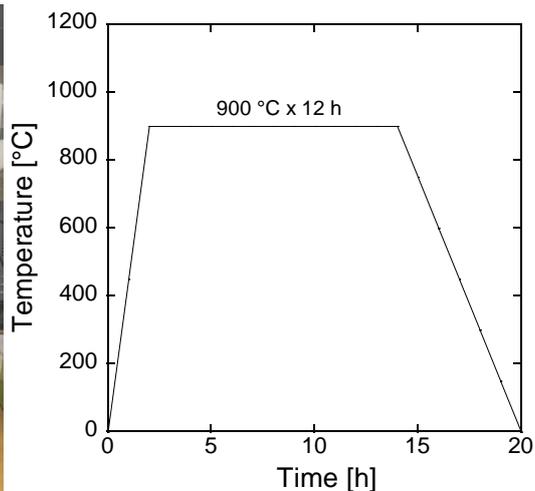


Fig. 2.1.7 仮焼成における温度シーケンス

本焼成の際に使用した電気炉はいすゞ製作所の電气管状炉である。本焼成と酸素アニールを繋げて行った。前駆体を混合した粉末をペレットにし、電気炉で  $960\text{ }^{\circ}\text{C} \times 12\text{ h}$  で本焼成を行った。その後、 $470\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$  で酸素ガスを  $100\text{ cc/min}$  以上で流入し、酸素アニールした。



Fig. 2.1.8 管状電気炉

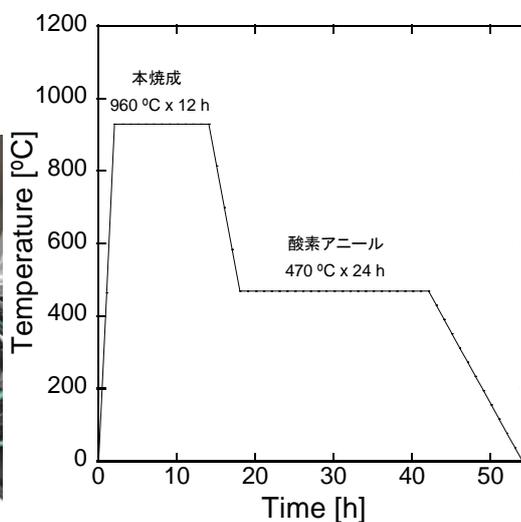


Fig. 2.1.9 本焼成と酸素アニールの温度シーケンス

Table 2.1.3 酸素アニールで用いた流入ガス

ガス	化学式	純度[%]	購入企業
酸素ガス	O <sub>2</sub>	99.9	太陽日酸

## 2.2. 超伝導薄膜の作製

### 2.2.1. MOD 法

超伝導薄膜を作製するために、有機金属堆積法(MOD: Metal Organic Deposition)を用いた。MOD法とは、有機金属溶液を基板に塗布して液膜化し、乾燥・焼成処理を施すことで基板表面に薄膜を作製する方法である。MOD法の利点としては、高真空装置やレーザなどの高価な装置を使用しない点がある。

本研究では、Gd, Ba, Cu が溶けているそれぞれの有機金属溶液を化学組成に合わせて秤量し、混合した溶液を基板に塗布した。その後、乾燥・仮焼成を行うことで前駆体を作製した。最後に前駆体の本焼成、酸素アニールを行うことで薄膜を作製した<sup>[56]</sup>。

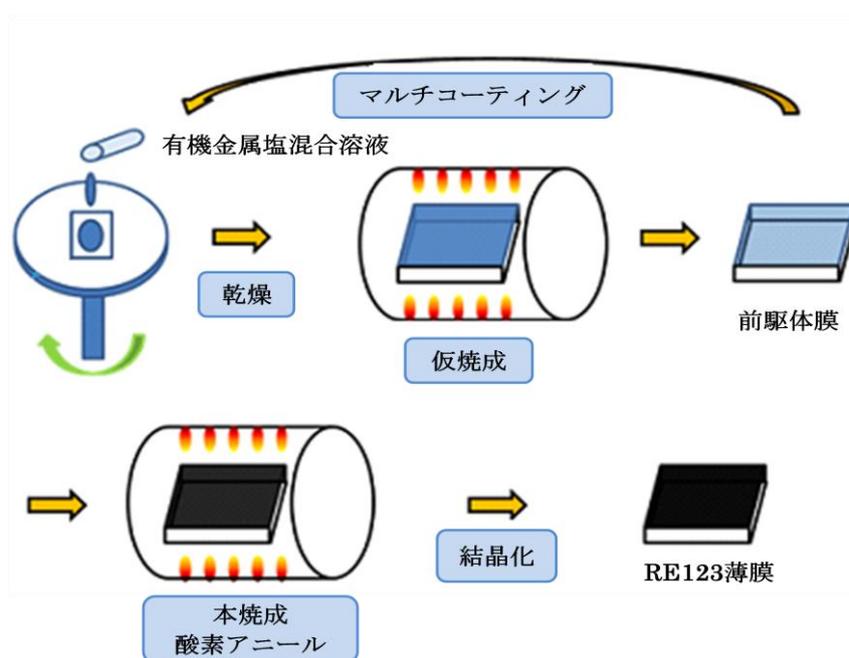


Fig. 2.2.1 MOD法による薄膜作製手順

### 2.2.2. 塗布溶液

現在のMOD法は原料溶液の有機金属塩をトリフルオロ酢酸(TFA: Trifluoroacetates)を使用することが主流であるが、Fを含んでいるため条件によっては焼成中に突沸が起こし、クラックを生じることがある。このため、TFAを使用したMOD法ではFを除去する工程を入れる必要がある。産業用薄膜を作製するためには、作製工程の簡略化も必要である。また、出発金属塩も出来るだけ安価なものにすることも重要な要素になってくる。そこで、本研究ではFを含まず比較的安価な有機金属塩を用いた薄膜蒸着方法であるFF-MOD法(Fluorine Free-Metal Organic Deposition)を用いた<sup>[57][58][59]</sup>。

先行研究で行われているオクチル酸(2-エチルヘキサン酸)にGd, Ba, Cuが結合している有機金属塩をトルエンで溶かした溶液を使用した。

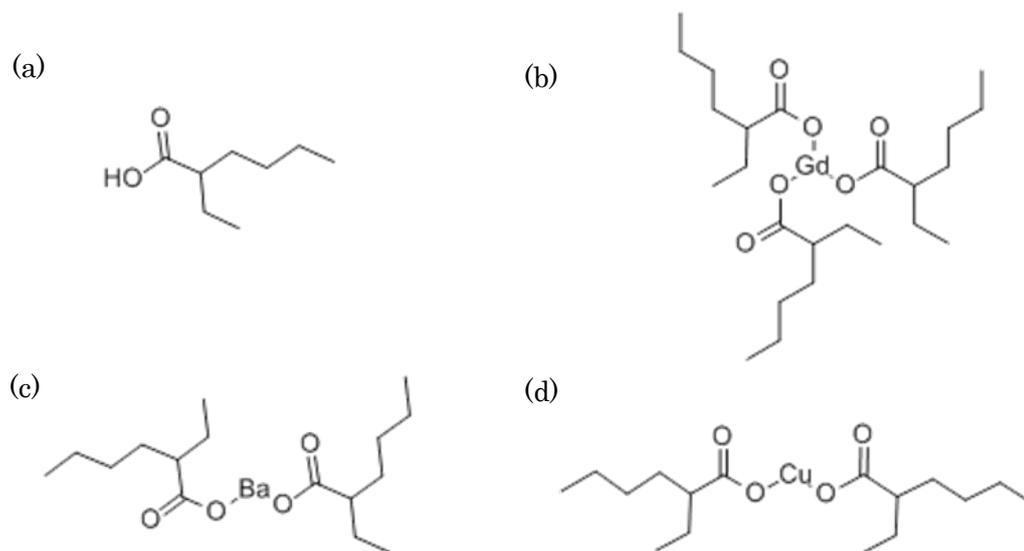


Fig. 2.2.2 有機金属塩の分子構造モデル

- (a) 2-エチルヘキサン酸
- (b) 2-エチルヘキサン酸ガドリニウム
- (c) 2-エチルヘキサン酸バリウム
- (d) 2-エチルヘキサン酸銅

Table 2.2.1 有機金属塩

有機金属塩	分子式	分子量
2-エチルヘキサン酸ガドリニウム	$C_{24}H_{45}GdO_6$	586.86
2-エチルヘキサン酸バリウム	$C_{16}H_{30}BaO_4$	423.73
2-エチルヘキサン酸銅(II)	$C_{16}H_{30}CuO_4$	349.95

これらの有機金属塩をトルエンに溶かした有機金属溶液を日本化学産業株式会社から購入し、実験を行った。有機金属溶液に関しては、Table 2.2.2 で示す。下記の溶液濃度については有機金属塩の濃度ではなく、Gd,Ba,Cu 元素の濃度である。これらの溶液を Gd123 の化学量論比で秤量し、30 分間超音波洗浄器で混合した。

Table 2.2.2 有機金属溶液

溶液名	濃度[%]	溶媒	購入企業
ニッカオクチックスガドリニウム	8.08	トルエン	日本化学産業株式会社
ニッカオクチックスバリウム	15.1	トルエン	日本化学産業株式会社
ニッカオクチックス銅	50.3	トルエン	日本化学産業株式会社

### 2.2.3. 基板材料

本研究では Gd123 薄膜を基板上に蒸着させた。基板の注意点を下記にまとめると

- 基板と溶液が反応しづらい
- 格子整合性が良い
- 熱膨張係数が近い
- 使用焼成温度領域で構造相転移が起きない

となる。MOD 法はエピタキシャル成長を用いて、3次元配向した薄膜を作製する方法である。エピタキシャル成長で配向させるので、基板と薄膜材料の結晶格子定数が近い値の基板を利用すべきである。そして、焼成するため基板と薄膜材料の熱膨張係数が異なる場合、薄膜表面に亀裂が生じることがある。また、焼成温度において基板が構造相転移することも薄膜に亀裂を生じさせる一つの要因でもある。

現在 Gd123 薄膜で使用されている基板を下記の表にまとめた。格子定数と熱膨張係数から本研究では LaAlO<sub>3</sub> を採用した。

**Table 2.2.3 現在使用されている基板一覧**

基板	化学的相互作用	熱膨張係数 ×10 <sup>-6</sup> [°C]	結晶系	格子定数 [Å](a,b,c)
YSZ	△	10.3	立方晶(CaF <sub>2</sub> )	(3.63)
MgO	○	13.8	立方晶(NaCl)	(4.21)
SrTiO <sub>3</sub>	○	11.1	立方晶(CaTiO <sub>3</sub> )	(3.91)
LaAlO <sub>3</sub>	○	12.6	擬立方晶	(3.79)
Gd123		12(a,b), 17(c)	3層ペロブスカイト晶	(3.82, 3.89, 11.68)

### 2.2.4. 塗布方法

上節で作製した混合溶液を基板に塗布していく。今回使用した基板は LaAlO<sub>3</sub> である。薄膜作製において様々な塗布方法があるが、本研究では簡便に均一な塗布が出来るスピコート法により溶液を塗布していく。スピコート法とは、スピコータの試料台に水平になるように基板を設置し、その上に混合溶液を垂らし、試料台をある回転数で数秒回転させることで混合溶液を薄く均一に基板に塗布する方法である。この方法は

- 塗布溶液が少量で済む
- 様々な形状の基板にも対応できる
- 回転数を変化させることで、膜厚を制御できる

という利点がある。今回使用したスピコータは有限会社押鐘の SC-200 である。

まずスピコータの試料台に基板を設置し、その上に 30 µl の混合溶液を垂らす。その後、3500 rpm で 30 秒スピコートした。この後、乾燥、仮焼成を行うことで前駆体薄膜を作製した。本研究では産業応用に向けた薄膜作製のため、出来るだけ厚い試料を作りたい。膜

厚を厚くする方法は、スピコート機の回転数を遅くすることである。しかし、薄膜を厚くしようと試みると表面に亀裂が出来てしまう。この薄膜に亀裂などの表面を悪化させない最大の膜厚を限界膜厚と呼ぶ。本研究では塗布から仮焼成の工程を 3 回行うことで  $0.3 \mu\text{m}$  の膜厚を持つ薄膜が得られた。



Fig. 2.2.3 スピコート機 SC-200

### 2.2.5. 熱処理条件

下記に乾燥、仮焼成、本焼成、酸素アニールの熱処理条件について記述する。

乾燥の工程は溶液を塗布した基板に行う。乾燥工程を行う目的は、不必要な有機成分(炭素や溶液作製に用いたトルエン等)を除去することである。しかし、長時間乾燥することでクラックを発生させるため、時間及び温度を最適な値にすることが大切である。本研究では恒温槽の中に基板を入れて、 $120 \text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分乾燥させた。使用した恒温槽は東京硝子器械 FO-45N である。

乾燥工程の後、仮焼成を行った。仮焼成は乾燥工程で除去出来なかったトルエンを完全除去すること、そして有機金属に含有している有機元素の除去を目的としている。仮焼成と本焼成で用いた電気炉は株式会社サーモ理工の卓上型均温熱処理装置 GFA430 である。本研究では乾燥後の基板を  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  で 30 分仮焼成した。その後、同様の手順で塗布-乾燥-仮焼成の工程を合計 3 回行った。これにより、Gd123 前駆体薄膜を作製した。



Fig. 2.2.4 恒温槽



Fig. 2.2.5 卓上型均温熱処理装置

塗布から仮焼成の工程を3回行うことで作製した前駆体薄膜を本焼成及び酸素アニールしていく。本焼成は結晶配向を目的として行う。酸素アニールは酸素欠損している箇所に酸素の供給をすることが目的である。本焼成と酸素アニールの温度シーケンスを下記に示す。但し、不純物を添加した試料は本焼成の最大温度を10°C刻みで調整している。本焼成時には窒素を主成分としたガスをそして酸素アニール時には酸素ガスを100 cc/min以上で流入させて焼成させた。これにより、Gd123 薄膜試料を作製した。

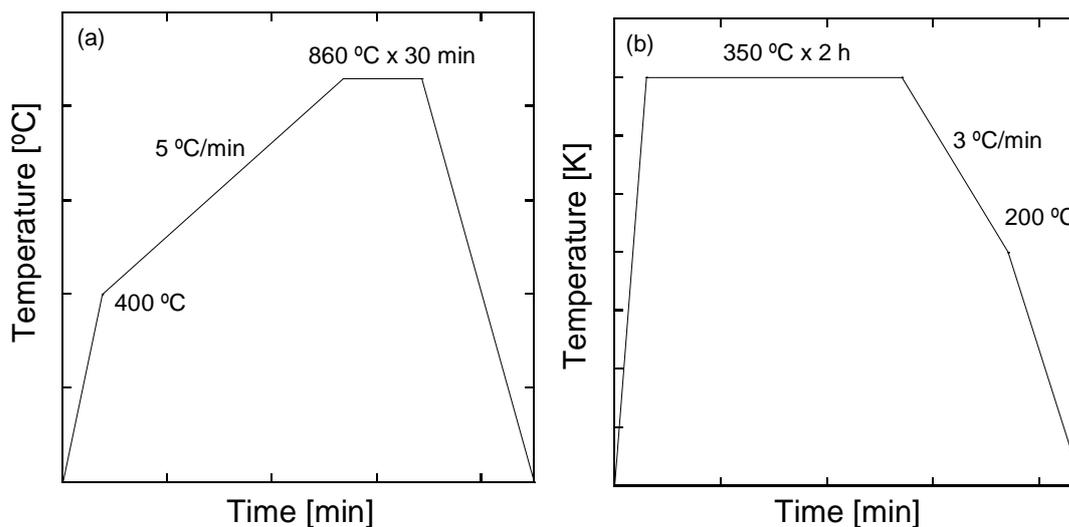


Fig. 2.2.6 (a)本焼成及び(b)酸素アニールにおける温度シーケンス

Table 2.2.4 本焼成及び酸素アニールで用いた流入ガス

ガス	化学式	純度[%]	購入企業
窒素ガス	N <sub>2</sub>	99.99	エアリキード工業ガス株式会社
酸素ガス	O <sub>2</sub>	99.9	太陽日酸株式会社

## 第3章 試料の評価方法

### 3.1. SQUID による磁化測定

本研究では臨界温度  $T_c$  と臨界電流密度  $J_c$  を測定する際に、超伝導量子干渉計 SQUID(Superconducting Quantum Interference device)を用いた。RE123 の  $J_c$  は無磁場中で MA/cm<sup>2</sup> オーダーを示すので、電流を直接流す方法では測定出来ない。そのため、次の節から磁化を用いて  $J_c$  を算出する方法を記述している。

本研究で使用している SQUID は Quantum Design 社の MPMS3-VSM(Magnetic Property Measurement System 3 - Vibrating Sample Magnetometer)である。

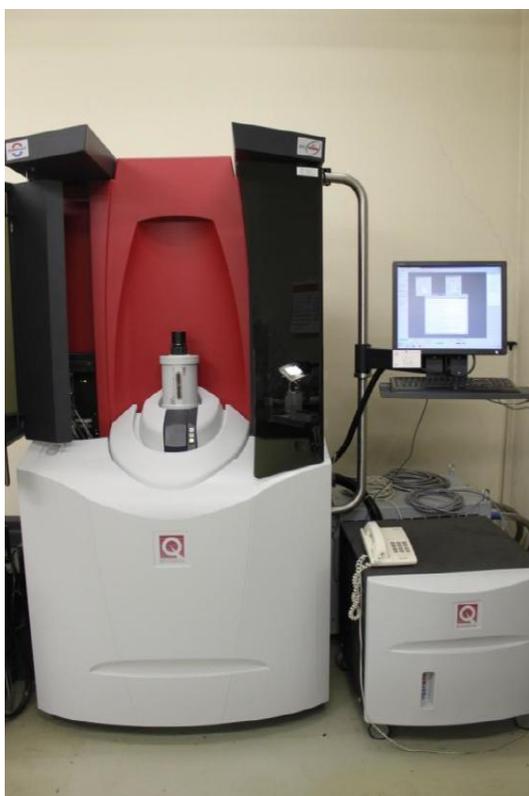


Fig. 3.1.1 SQUID

#### 3.1.1. SQUID 測定の原理

MPMS には大きく 2 つの種類が存在する。rf-SQUID(radio frequency SQUID)と dc-SQUID(direct current SQUID)である。本研究で用いた MPMS3 は dc-SQUID に該当するため、dc-SQUID の原理について説明する。

dc-SQUID の概要を下記の図で示す。Dc-SQUID は 2 つのジョセフソン接合を持つ超伝導リングが備わっている。この素子を磁場中で外部から電流  $I_0$  が流れている状態であると仮定する。接続点  $J_1, J_2$  での位相差をそれぞれ  $\theta_1, \theta_2$  とした場合、2 つのジョセフソン素子を考

慮した場合の位相差 $\theta$ は、 $I_1$ 回りで考えた場合、

$$\theta = \theta_1 + (-\theta_2) \quad (3-1)$$

となる。ここで、超伝導リング内を通過する磁束線の量子化条件( $\Phi_0=2.0678 \times 10^{-15}$  Wb)を考えると、

$$\Phi = \left(n + \frac{\theta}{2\pi}\right) \Phi_0 = \left(n + \frac{\theta_1 - \theta_2}{2\pi}\right) \Phi_0 \quad (3-2)$$

また、直流ジョセフソン効果により、電流  $I_1, I_2$  は

$$I_1 = I_{1c} \sin \theta_1 \quad (3-3)$$

$$I_2 = I_{2c} \sin \theta_2 \quad (3-4)$$

となる。よって、キルヒホッフの法則から

$$I_0 = I_1 + I_2 = 2I_c \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \sin \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad (3-5)$$

但し、2つのジョセフソン素子は同じ特性であると仮定したので、

$$I_{1c} = I_{2c} = I_c \quad (3-6)$$

である。故に、電圧を発生させずに外部から流すことのできる超伝導電流の最大値  $I_m$  は下式で表される。

$$I_m = 2I_c \left| \cos \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right| \quad (3-7)$$

これは超伝導リング内部を通過する磁束線の周期関数であることが分かる。更に、 $\Phi_0$ 値を単位として測定することが可能である。この量子磁束を単位とすることで測定することが出来るため、非常に微小な磁化を感知することが可能である。

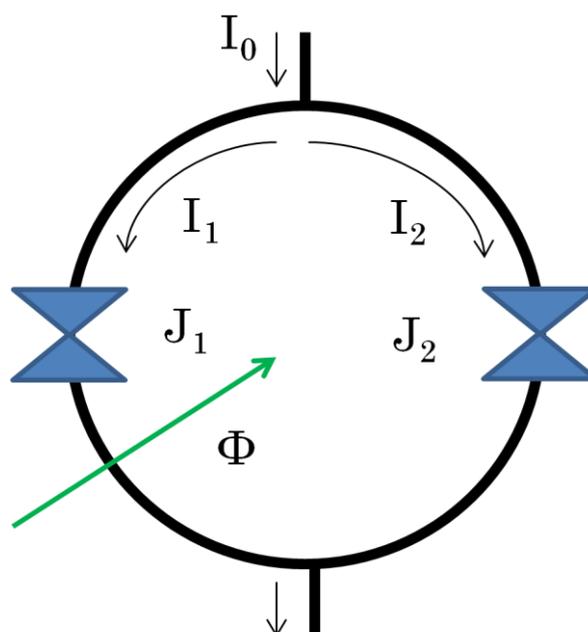


Fig. 3.1.2 dc-SQUID の概要図

### 3.1.2. 磁化の温度依存性

超伝導状態になると、電気抵抗がゼロになる他にマイスナー効果による完全反磁性になる。SQUID では磁化測定が出来るので、完全反磁性を測定することで超伝導状態や臨界温度  $T_c$  を測定することができる。本研究では電気抵抗測定以外にもこの磁化の温度依存性を調査することで臨界温度  $T_c$  を求めた。磁化の温度依存性は ZFC-FC 測定によって行われた。ZFC(zero field cooling)は無磁場中で試料を超伝導状態にしてから、外部磁場を印加することである。ZFC と対称であることとして、FC がある。FC(field cooling)とは、磁場を印加した後に試料を超伝導状態にすることである。二つの相違としては、超伝導状態にする前後に磁場を印加するかということである。ZFC では、シールドイング効果が主に働き、FC ではマイスナー効果が強く働く。

本研究で臨界温度  $T_c$  は FC の磁化の変化し始めと定義した。下図は Gd123 試料における磁化の温度依存性である。ZFC の変化し始めである部分を拡大することで、この試料の  $T_c$  は 92 K であると決定した。

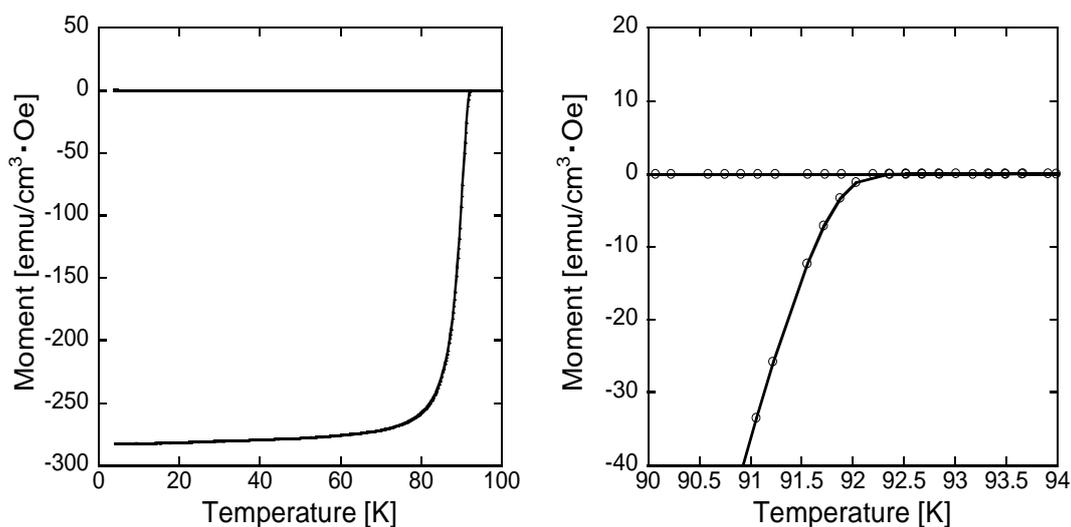


Fig. 3.1.3 磁化の温度依存性

### 3.1.3. 直流磁化法

直流磁化法とは、磁化の磁場依存性と臨界状態モデルのひとつであるビーンモデルを用いることで臨界電流密度  $J_c$  の磁場依存性を算出する方法である。磁化の磁場依存性は SQUID を用いて、測定した。下記に直流磁化法から  $J_c$  を求める方法を説明する。

長さ  $a$ 、幅  $b$ 、高さ  $c$  である超伝導試料に  $z$  軸方向に外部磁場  $H_z$  を印加している場合の得臨界電流密度  $J_c$  を求める。

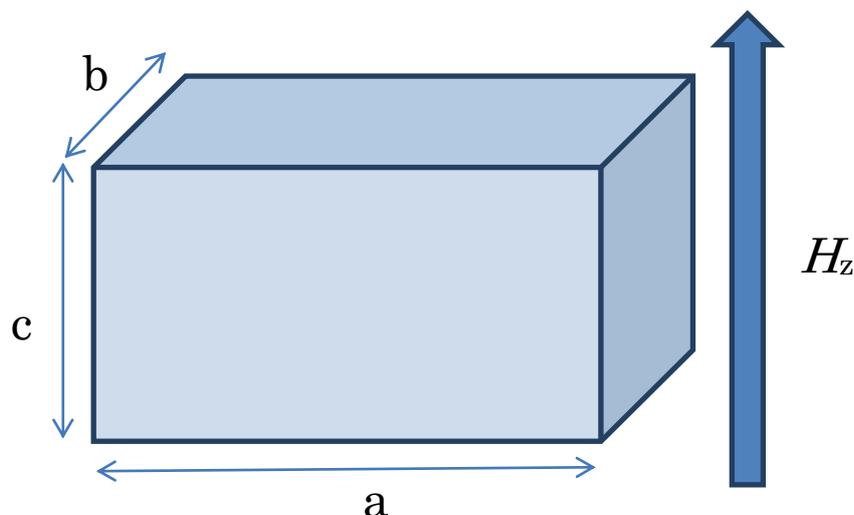


Fig. 3.1.4 直流磁化法における測定試料モデル

簡単のため、Fig.3.1.4のような試料が紙面下から上向きに磁場が存在している状態を考える。まず、Fig3.1.5の青い線で囲まれた空間の微細な磁気双極子モーメント  $dm$  を見積もる。環電流の囲む面積を一定と仮定すると、

$$dm = d(I \cdot S) = dI_c \cdot S \quad (3-8)$$

$I_c$ は微小面積  $dy dz$  に流れる電流を表しているので、 $I_c$ から電流密度  $J_c$ を求めると、

$$dI_c = J_c \cdot dydz \quad (3-9)$$

となる。故に、式(3-8)(3-9)より、

$$dm = J_c \cdot dydz \cdot S = J_c \cdot dydz \cdot 2x2y \quad (3-10)$$

が求まる。但し、環電流は(0,y)→(x,0)→(0,-y)→(-x,0)→(0,y)という順番に流れる。また、 $x < a/2$ ,  $y < b/2$ である。ここで、環電流は試料サイズに比例して流れているため、式(3-10)における  $x$  は

$$x = y + \frac{a}{2} - \frac{b}{2} \quad (3-11)$$

と表されるので、

$$dm = J_c dydz \cdot 2x2y = J_c dydz \cdot (2y + a - b)2y \quad (3-12)$$

となる。これから磁化  $m$  を求めると、

$$m = \int_0^{\frac{b}{2}} \int_{\frac{c}{2}}^{\frac{c}{2}} J_c (2y + a - b)2y dydz = J_c c \frac{b^2(3a - b)}{12} \quad (3-13)$$

この電流における  $\Delta M$  [emu/cm<sup>3</sup>]は

$$\Delta M = \frac{m}{abc} = J_c \frac{b(3a - b)}{12a} \quad (3-14)$$

となる。よって、試料を cm オーダーとして、単位も考慮すると、

$$J_c = \frac{20\Delta M}{b\left(1 - \frac{b}{3a}\right)} \left[ \text{A/cm}^2 \right] \quad (3-15)$$

が求まる。この式に磁化の磁場依存性から求まる $\Delta M$ を単位体積あたりに換算して、代入することで臨界電流密度 $J_c$ を算出することが出来る。

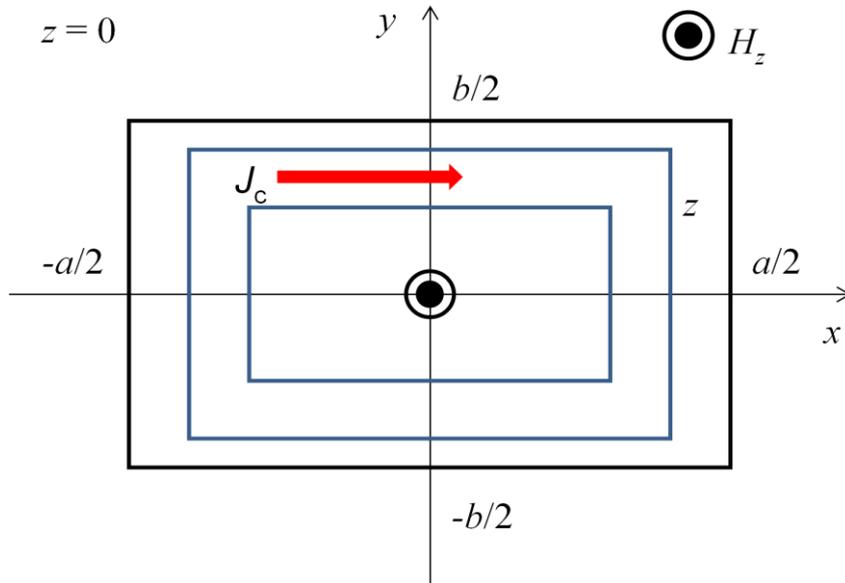


Fig. 3.1.5 直流磁化法の概要図

### 3.1.4. シングルボルテックス領域によるピン止め理論

磁化の磁場依存性から磁束ピンニング機構に関係する有効ピン密度 $n_{\text{eff}}$ や要素的ピン力 $f_p$ を求めることが出来る。ピンを導入された試料が低磁場中に存在するとき、磁束線はピン止め点に捉えられているため、 $J_c$ が一定である領域が存在する。この領域をシングルボルテックス領域と呼ぶ。更に磁場を印加していくと、ある境界でピン止め点から磁束線が外れていき、磁束フローが生じる。この外部磁場の境界を $B^*$ (characteristic field)とすると、 $B^*$ の磁場中ではピン止め点の個数と超伝導内部に存在する孤立磁束線の本数が一致する。このような考察から有効ピン密度を算出することが可能である。本研究では直流磁化法で求めた $J_c$ - $B$ 特性から $B^*$ を求めた。これより、巨視的ピン力 $F_p$  [ $\text{N/m}^3$ ]は

$$F_p = J_c(B^*) \times B^* \quad (3-16)$$

であり、 $n_{\text{eff}}$ と $f_p$ は

$$n_{\text{eff}} = \frac{B^*}{\Phi_0} \quad (3-17)$$

$$f_p = \frac{F_p}{n_{\text{eff}}} \quad (3-18)$$

と表すことができる。

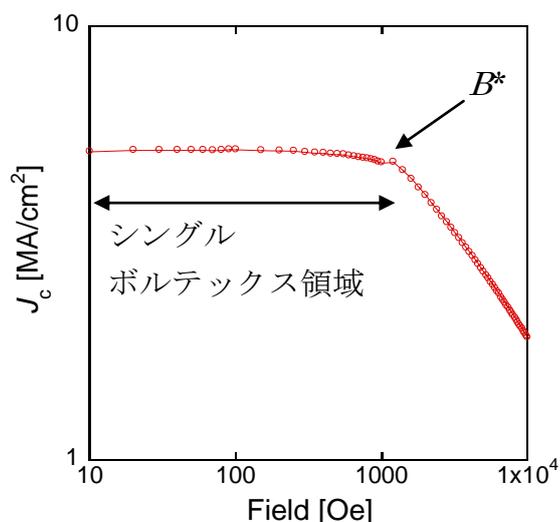


Fig. 3.1.6 シングルボルテックス領域の実測例

### 3.1.5. 残留磁化法

バルク多結晶試料における粒間・粒内電流密度は残留磁化法と臨界状態モデルを用いて算出した。超伝導物質に外部磁場を印加すると、超伝導内部に量子化した磁束が侵入していく。その後外部磁場を取り除くと、外部磁場がゼロでも内部に残留した磁束が残った状態になる。この状態を残留磁化と呼ぶ。残留磁化法とは、残留磁化の分布から粒間・粒内臨界電流密度を算出する方法である。直流磁化法と異なることは、多結晶試料ならば粒間電流密度と粒内電流密度をそれぞれ分けて求めることができる点である。本研究では、バルク試料における粒間・粒内電流密度の温度依存性測定の際に残留磁化法を用いた。下記に詳しく残留磁化法について記述する。

Fig.3.1.6 は外部磁場を印加した後に取り除くことで、内部に残留した磁化の磁場依存性である。このグラフを磁場で微分すると、Fig.3.1.7 となる。Fig.3.1.7 より、二つのピークが観測できる。低磁場側のピークを  $H_{p1}$ 、高磁場側のピークを  $H_{p2}$  とおく。この2つのピーク値から粒間・粒内電流密度を求めることが出来る。

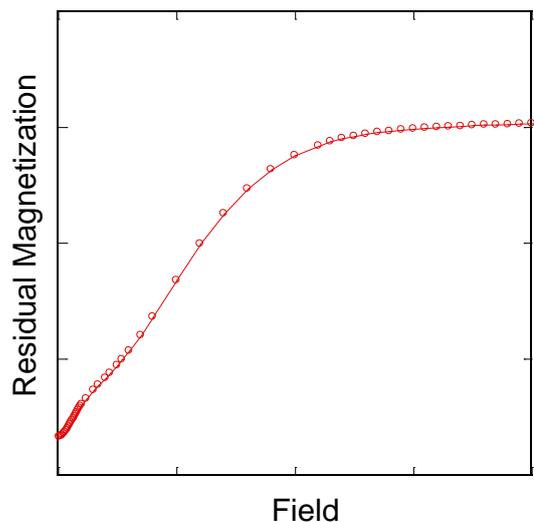


Fig. 3.1.7 残留磁化の磁場依存性

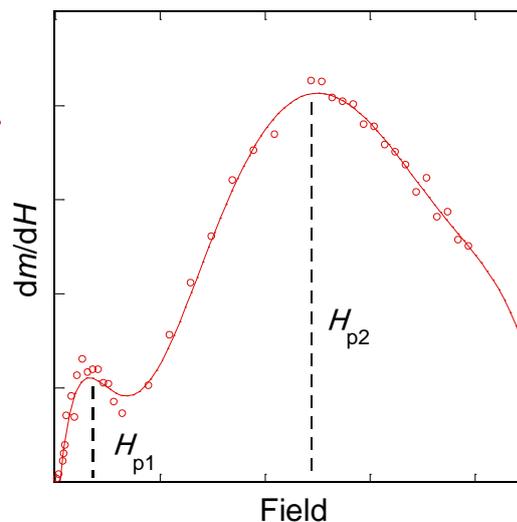


Fig. 3.1.8  $dm/dH$ の磁場依存性

$H_{p1}$ と $H_{p2}$ を用いて、粒間・粒内電流密度の算出方法を下記に示す。

バルク多結晶は結晶の配向が整っていないので、Fig3.1.8のように外部磁場を印加すると結晶内部に存在する粒子内部と粒子間にそれぞれ電流が流れることが知られている。粒間電流は試料を直方体モデル、粒内電流は結晶粒子を球体モデルとして求めた。

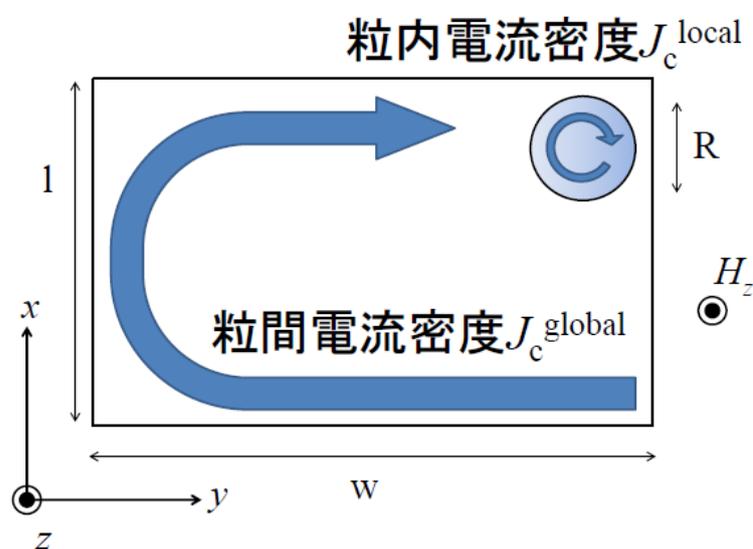


Fig. 3.1.9 残留磁化法における多結晶モデル

まず、粒間電流密度について求めていく。粒間電流密度の算出に関しては、直流磁化法と同じ計算過程で残留磁化を求められる。故に、残留磁化は、

$$m = J_c t \int \int 4x^2 + 2x(1-w) dx \quad (3-19)$$

と表せる。l, w は Fig.3.1.9 に示す通り試料縦横の長さであり、t は試料の厚さである。ここで、試料の中心まで到達したときに印加された外部磁場を  $H_p$ 、試料が経験した最大の磁場を  $H_m$  とおくと、3つの状態条件に分けることができる。

- 外部磁場が試料の中心まで到達していない状態( $H_m < H_p$ )
- 外部磁場が試料の中心まで到達しているが、残留磁化が完全に飽和していない状態 ( $H_p < H_m < 2H_p$ )
- 外部磁場によって、残留磁化が完全に飽和した状態( $2H_p < H_m$ )

この3つの状態条件に分けて、式(3-19)から残留磁化  $m$  を求めると、下式となる。

$$\begin{cases} m = \frac{t}{2\mu_0^2 J_c} \left( w + 1 - \frac{2H_m}{\mu_0 J_c} \right) H_m^2 & ; H_m < H_p \quad (3-20) \\ m = \frac{t}{\mu_0^3 J_c^2} H_m^3 - \frac{(w+1)t}{2\mu_0^2 J_c} H_m^2 + \frac{wlt}{\mu_0} H_m + \frac{w^3 - 3lw^2}{12} t J_c & ; H_p < H_m < 2H_p \quad (3-21) \\ m = \frac{w^3 - 3lw^2}{12} t J_c & ; 2H_p < H_m \quad (3-22) \end{cases}$$

次に粒内電流について求めていく。本研究では粒内電流のモデルを球体とした。球体結晶モデルの半径を  $r$  とし、外部磁場  $H_z$  を印加したときの残留磁化を考えていく。 $r \sim r + dr$  の領域を流れる微小電流は、

$$dI_c = J_c r dr d\theta \quad (3-23)$$

となる。次にこの微小電流に囲まれた面積  $S$  は

$$S = \pi (r \sin \theta)^2 \quad (3-24)$$

となり、この微小電流によって発生する残留磁化は  $dm = S dI_c$  なので、

$$m = \int \int \pi (r \sin \theta)^2 \cdot J_c r dr d\theta \quad (3-25)$$

粒間電流の時と同様に、3つの状態条件で計算すると、

$$\begin{cases} m = \frac{J_c \pi^2}{8} \left( 3R^2 \frac{H_m^2}{\mu_0^2 J_c^2} - 3R \frac{H_m^3}{\mu_0^3 J_c^3} + \frac{7H_m^4}{8\mu_0^4 J_c^4} \right) & ; H_m < H_p \quad (3-26) \\ m = \frac{J_c \pi^2}{8} \left( -R^4 + 4R^3 \frac{H_m}{\mu_0 J_c} - 3R^2 \frac{H_m^2}{\mu_0^2 J_c^2} + R \frac{H_m^3}{\mu_0^3 J_c^3} - \frac{H_m^4}{8\mu_0^4 J_c^4} \right) & ; H_p < H_m < 2H_p \quad (3-27) \\ m = \frac{J_c \pi^2}{8} R^4 & ; 2H_p < H_m \quad (3-28) \end{cases}$$

となる。結晶はバルク体の中で様々な大きさを持っているので、本研究では SEM 画像から複数の結晶を無作為に選択し、その結晶の半径の平均値を  $R$  とした。また、SQUID の磁化の単位が emu であるので、SI 単位系に変換するために以下の式を使用した。

$$m[\text{Am}^2] = m[\text{emu}] \times 1000 \quad (3-29)$$

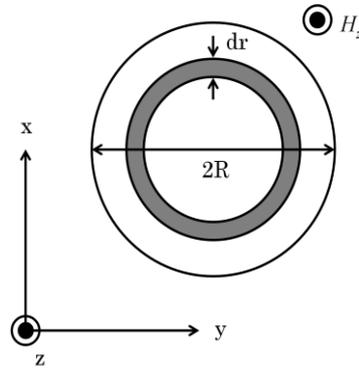


Fig. 3.1.10 磁場を印加した球体結晶モデル

式(3-20)~(2-12),(3-26)~(3-28)より求められる Fig.3.1.10 を作成した。Fig.3.1.10 は残留磁化  $m_R$  と最大経験磁場の関係をグラフにしたものである。

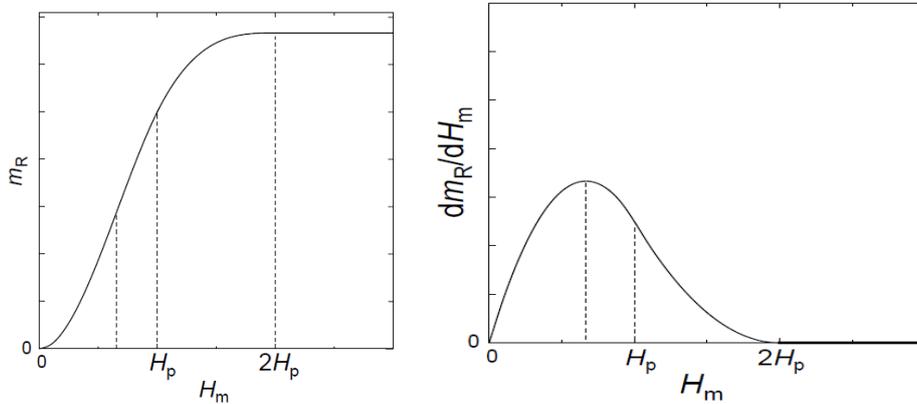


Fig. 3.1.11 残留磁化の磁場依存性 Fig. 3.1.12  $dm_R/dH_m$  の磁場依存性

次に、Fig.3.1.11 は残留磁化  $m_R$  の変化率の最大経験磁場依存性を作成した。Fig.3.1.11 では1つのピークしか確認できない。これは単結晶試料結果なので粒間電流が存在しないからである。もし、2つのピークが確認できるのなら、粒間と粒内でそれぞれ別の電流が流れる多結晶試料を測定していることになる。Fig.3.1.10にあるピーク値を  $H_p$  とするならば、粒間では  $(w+1)H_p/3w$ 、粒内では  $(6-2^{3/2})H_p/7$  という補正を掛ける必要がある。実際に多結晶試料を測定した場合、残留磁化の変化率の最大経験磁場依存性は式(3-20)~(2-12),(3-26)~(3-28)を足し合わせたグラフになる。そして、低磁場側のピーク  $H_{p1}$  が粒間電流、高磁場側のピーク  $H_{p2}$  が粒内電流の式に用いる値になる。ゆえに求める値である粒間電流密度  $J_c^{\text{global}}$ 、粒内電流密度  $J_c^{\text{local}}$  はそれぞれ

$$J_c^{\text{global}} = \frac{6wH_{p1}}{\mu_0 w(w+1)} \quad (3-29)$$

$$J_c^{\text{local}} = \frac{7H_{p2}}{\mu_0 R(6-2^{3/2})} \quad (3-30)$$

### 3.2. 4端子法測定による電気抵抗率測定

超伝導のゼロ抵抗を確認するために、4端子法をも用いて電気抵抗率を測定した。

#### 3.2.1. 4端子法測定の原理

4端子法測定を説明するために、2端子法と比較して記述する。

2端子法測定とは Fig3.2.1 で表している通り、電圧計を試料の両端に繋がっている導線と接続することで、その試料にかかる電圧を測定する方法である。この場合、試料本来にかかる電圧以外に電圧計-試料間の導線に存在する電圧も含んだ値を示すため誤差が出る。これを解消するために用いられる測定法をして、4端子法がある。4端子法とは2端子法とは異なり、電圧計を直接試料に繋げる方法である。これにより、電圧値は試料本来が持つ抵抗×電流と同じ値となる。

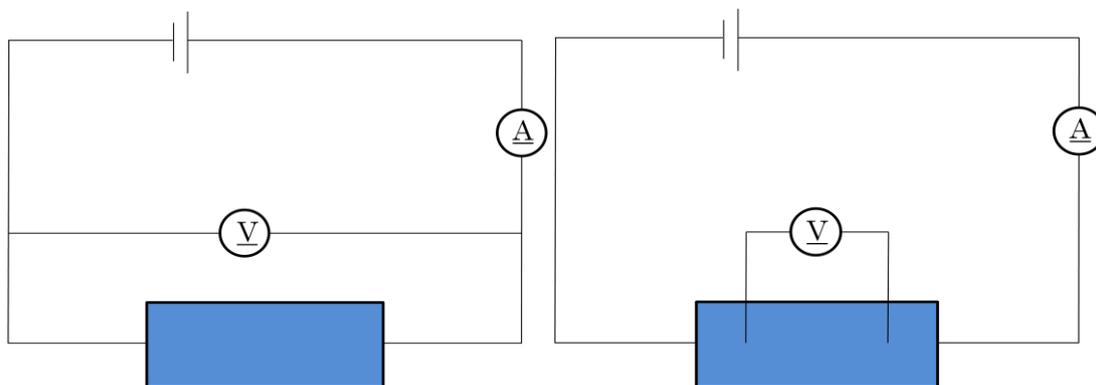


Fig. 3.2.1 2端子法と4端子法の回路図(右:2端子法 左:4端子法)

#### 3.2.2. 電気抵抗率測定

電気抵抗率測定で使用した装置は先行研究で作製された $\rho$ - $T$ 測定装置である。



Fig. 3.2.2  $\rho$ - $T$ 測定装置

### 3.3. X線回折装置による構造評価

試料の構造評価及びTi添加による不純物生成の判断にX線回折装置(X-Ray Diffraction)を用いた。Rigaku製のX線回折装置 MiniFlex IIを本研究で使用した。XRD構造評価の原理はブラッグの法則である。ブラッグの法則(Bragg law)とは、式(3-31)の条件に当てはまる場合に回折が起きることを言う。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-31)$$

XRDの構造は、X線発生装置から発生したX線がある角度 $\theta$ で物質に照射された時、原子によって回折され、強め合ったX線が検出器により検出される。この強め合った角度を見ることで測定試料の結晶構造と元素配置が分かる。また、本研究では不純物の同定も行った。

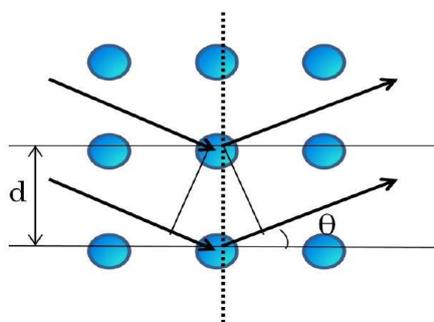


Fig. 3.3.1 ブラッグの法則のモデル



Fig. 3.3.2 X線回折装置

### 3.4. SPring-8による構造評価

バルク体試料の構造解析及び不純物の同定に、SPring-8による放射光測定を行った。XRD測定の原理と同じブラッグの法則を用いているけれど、ビームの強度そして波長は異なる。ビームの強度が高いほど、count数を多く稼げる。そのため、XRDで観測できなかったピークを観測でき、同角度に存在する複数のピークをシャープに分けて観測できる。そして、波長が短いほど、ブラッグの法則より低角度側にピークが表れてくる。そのため、XRD結果のピークとSPring-8結果のピークが同じ角度に現れない。

Table 3.4.1 XRDとSPring-8の装置の相違

装置	特性 X 線	波長[Å]
XRD	Cu-Ka 線	1.541841
SPring-8	—————	0.49575

### 3.5. 光学顕微鏡による表面解析

測定試料の表面解析には光学顕微鏡と次の節の SEM, EDX を用いた。光学顕微鏡はキーエンス製の VHX-1000 である。倍率は 100~1000 倍まで瞬時に変更できるので、簡単に試料の表面を評価出来る。



Fig. 3.5.1 光学顕微鏡

### 3.6. SEM, EDX による組織解析

測定試料の表面解析には前節で述べた光学顕微鏡以外に SEM 及び EDX を用いた。下記に SEM 及び EDX について説明していく。

#### 3.6.1. SEM の測定原理

走査型電子顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscopy)は、対象に電子ビームを照射することで試料から発生した信号(二次電子や反射電子等)を検出、処理することで画像情報を得るというものである。本研究で使用した SEM は株式会社日立ハイテクノロジーズ製の卓上顕微鏡 Miniscope®TM3030 である。これより、試料の表面を観察した。特にバルク多結晶体では粒子の粒径、薄膜では薄膜の形成を確認した。



Fig. 3.6.1 SEM と EDX

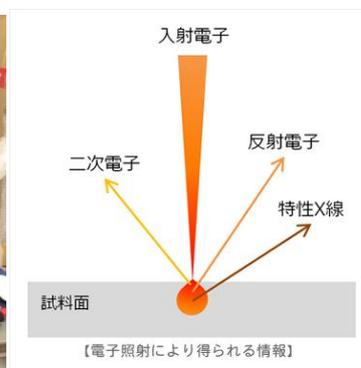


Fig. 3.6.2 SEM の原理

### 3.6.2. SEM による EDX 測定原理

エネルギー分散型 X 線分光法(EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)は、試料に含まれる元素を同定できる測定方法である。試料に電子ビームを照射すると、試料元素から特性 X 線が放射され、その特性 X 線を検出、解析することで試料の元素を同定することが出来る。元素が持つ特性 X 線はそれぞれが異なる励起電圧エネルギーで現れるため、元素同定を簡便にすることが出来る。

## 第4章 超伝導バルク体の特性評価

### 4.1. $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Bulk

$\text{Gd123}$  バルク体は固相反応法によって作製された。本研究では、無添加  $\text{Gd123}$  バルク体と Ti 添加  $\text{Gd123}$  バルク体を区別し、比較するために無添加  $\text{Gd123}$  バルク体を pure と表記する。Fig.4.1.1 は作製した  $\text{Gd123}$  の光学顕微鏡画像と SEM 画像である。SEM 画像より、試料に void が少し観測できる。

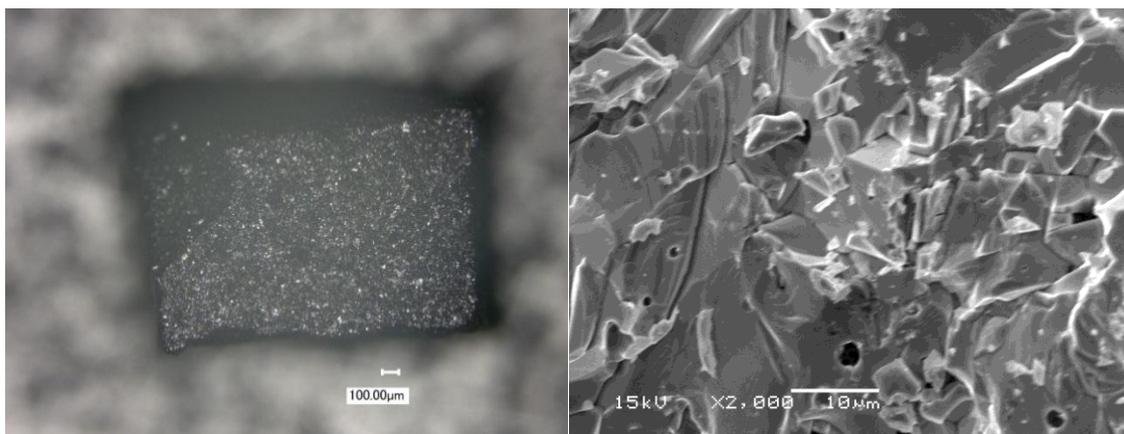


Fig. 4.1.1  $\text{Gd123}$  バルク体の光学顕微鏡画像(100倍)と SEM 画像(2000倍)

Fig.4.1.2 は  $\text{Gd123}$  バルク体の XRD 測定結果である。この結果より、 $\text{Gd123}$  のピークが確認でき、 $\text{Gd123}$  以外のピークが確認されなかったため、測定した pure 試料は不純物の少ない  $\text{Gd123}$  であると考えられる。

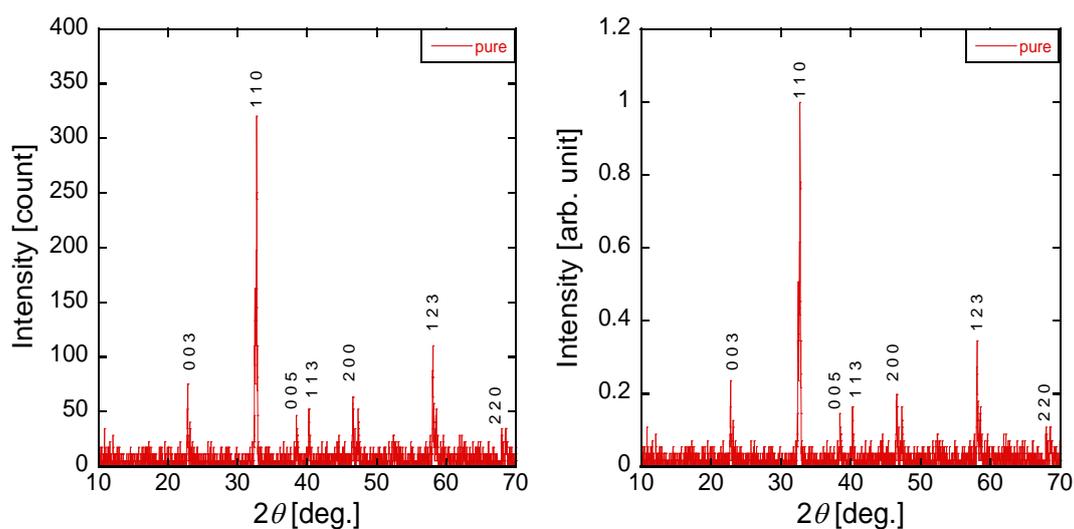


Fig. 4.1.2  $\text{Gd123}$  バルク体の XRD 測定結果

より精度の良い解析をするために、SPring-8を利用して放射光測定を行った。Fig.4.1.3はGd123バルク体の放射光測定結果である。Gd123のピークが高く、シャープに測定出来ている。但し、SPring-8のビームの波長がXRDの波長と異なるので、ブラッグの法則よりピークが低角度側にシフトしている。

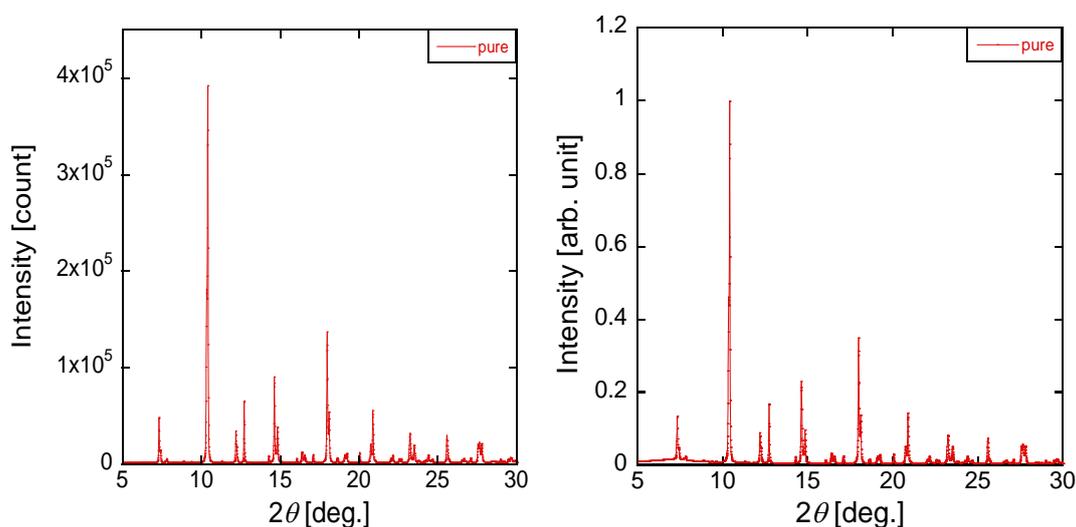


Fig. 4.1.3 Gd123 バルク体の放射光測定結果

Fig.4.1.3は磁化の温度依存性を表している。外部磁場を10 Oe印加し、4.2~100 KまでのZFC及びFCの磁化を測定した。この結果より、pure試料の臨界温度  $T_c = 94.9$  Kとなった。

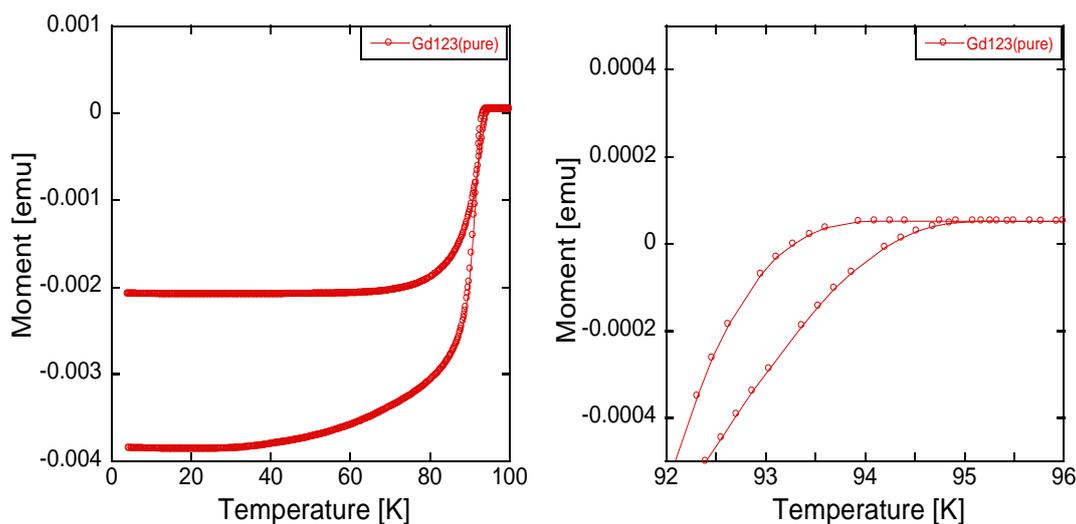


Fig. 4.1.4 Gd123 バルク体における磁化の温度依存性と  $T_c$  近傍拡大図

Fig.4.1.5は残留磁化法を用いた時のreferenceの粒内、粒間電流密度の温度依存性を表し

ている。粒内電流密度は 4.2K で最大 2.99 MA/cm<sup>2</sup> の値が出たが、温度が上昇すると低下していきることがわかる。そして、粒間電流密度は温度を上げてすぐに算出することが出来なくなった。これは粒間に存在する弱結合の影響が考えられる。

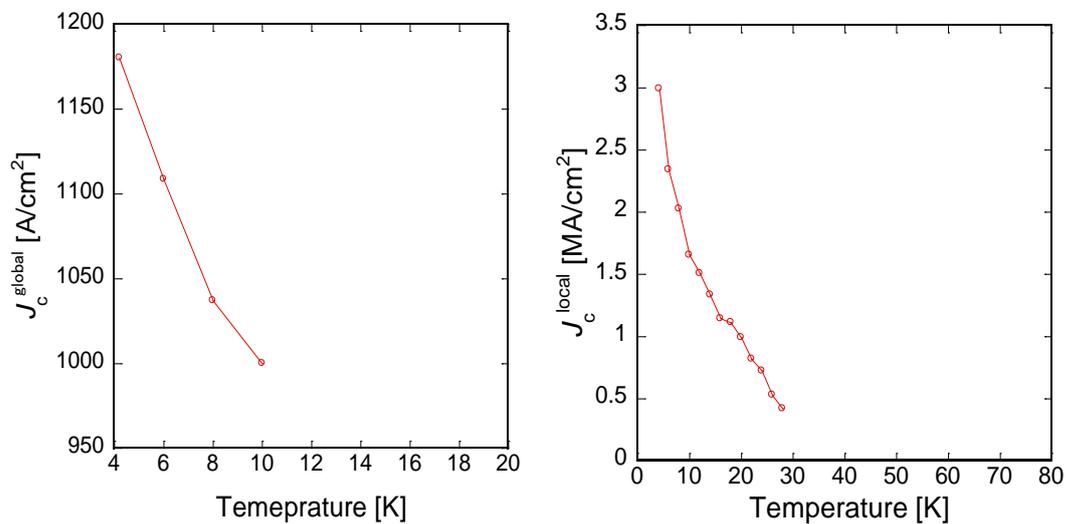


Fig. 4.1.5 粒間・粒内電流密度の温度依存性

## 4.2. GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>+TiO<sub>2</sub> Bulk

RE123系銅酸化物超伝導体の有効なピンニングセンタとして一般的なBaMO<sub>3</sub>(M = Zr, Hf)のMと同族であり、BaMO<sub>3</sub>の組成でペロブスカイト構造を作るTiを添加することで超伝導特性を評価した。試料は固相反応法を用いて、仮焼成前の混合時にTiO<sub>2</sub>を適量添加し作製した。また、Tiの添加量が多いほど超伝導層がなくなると考えられるので、本研究ではTiを0~5 mol%添加した試料を準備した。

Fig.4.2.1~4.2.3はTi添加バルク体試料の光学顕微鏡画像である。各試料の表面には目立った析出物は見られず、添加量による表面の変化は確認できなかった。

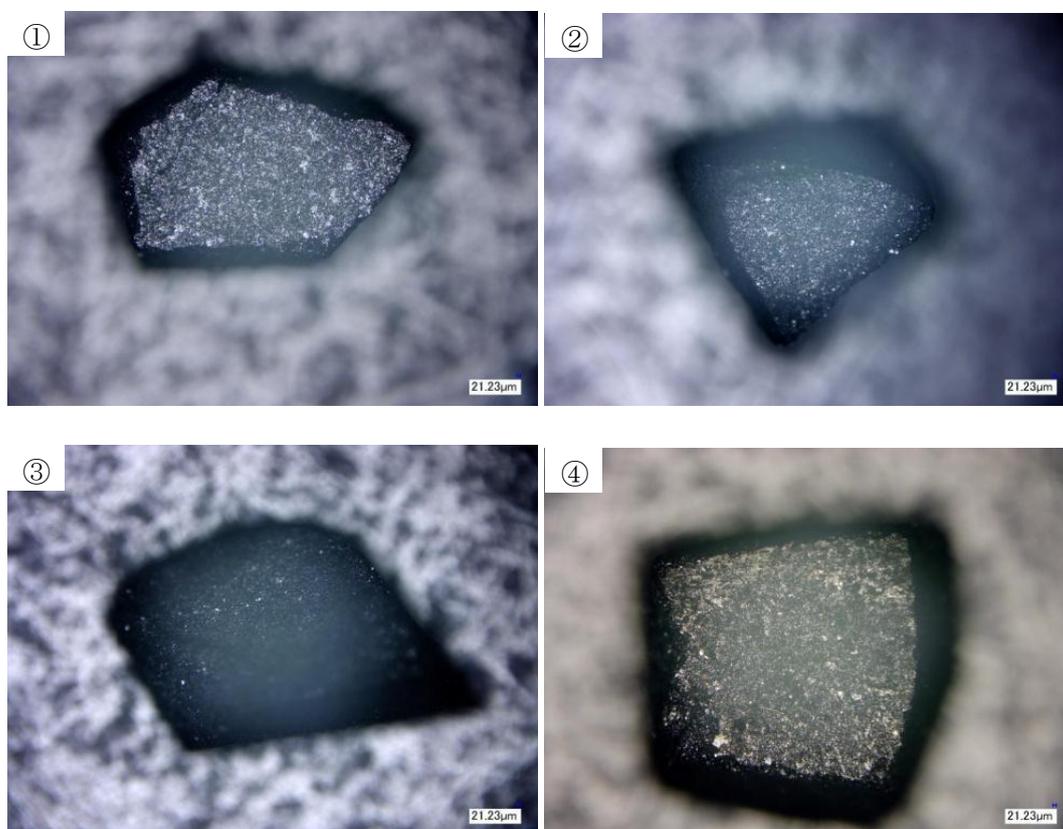


Fig. 4.2.1 Ti 添加 Gd123 バルク体の光学顕微鏡 100 倍率画像  
(①:Ti 1mol%, ②:Ti 3mol%, ③:Ti 5mol%, ④:Ti 7mol%)

Fig.4.2.2 は Ti 添加 Gd123 バルク体の SEM 画像である。Ti 添加するに従い、粒子の表面が滑らかになっていることが確認できる。また、無添加試料では確認できた void が Ti 2mol% では少なくなっていることが分かる。しかし、Ti 5mol% 試料では粒子の表面が荒れて、void も増えてきている。これより、Ti の過剰添加は薄膜の結晶成長を妨げる可能性が考えられる。

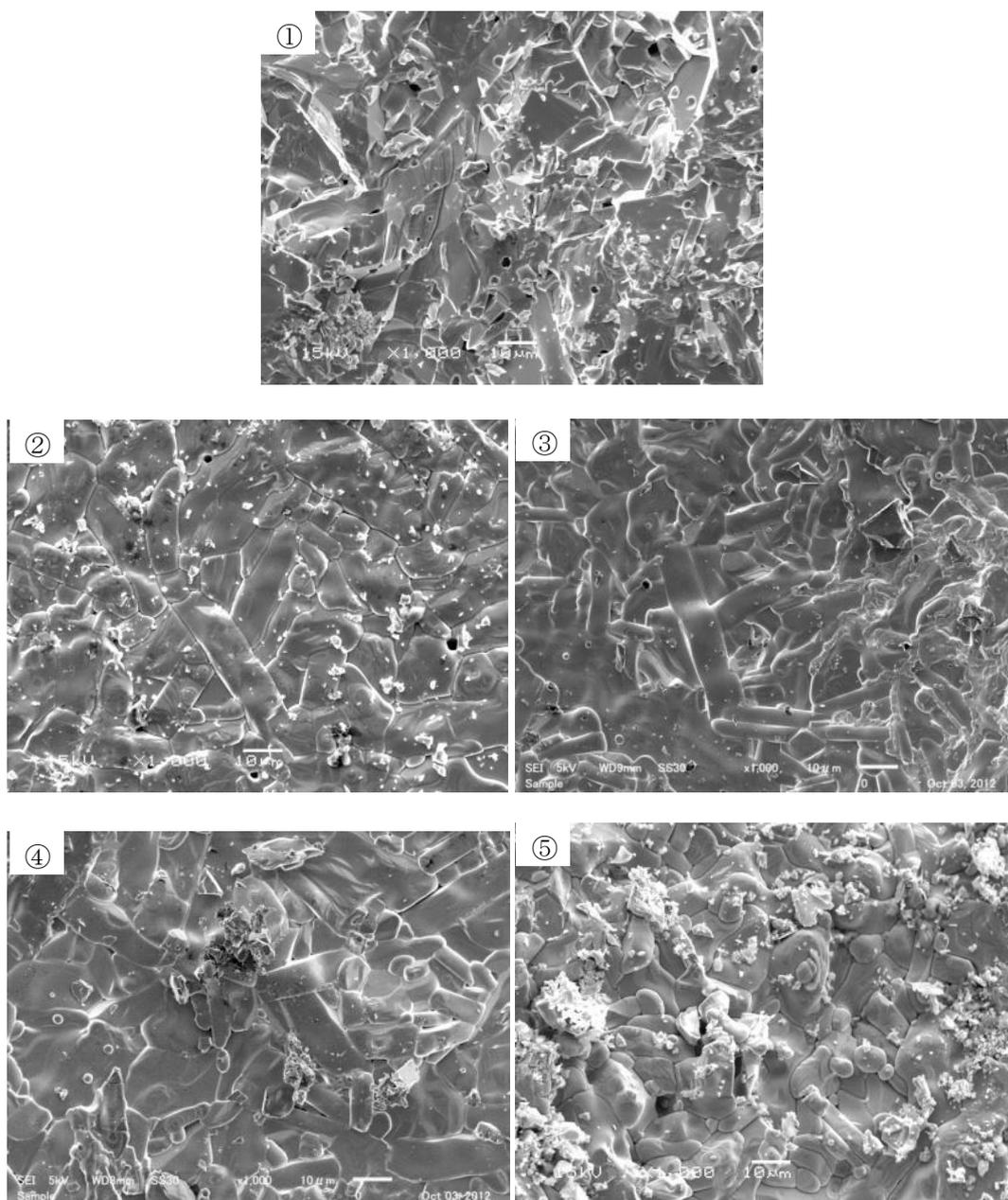


Fig. 4.2.2 Ti 添加 Gd123 バルク体の SEM 画像(倍率 1000)  
 (①pure, ②Ti1mol%, ③Ti3mol%, ④Ti5mol%, ⑤Ti7mol%)

Fig.4.2.3 は Ti 添加 Gd123 バルク体の XRD 結果である。添加物である  $\text{TiO}_2$  のピークは確認されなかったため、十分  $\text{TiO}_2$  は反応したと考えられる。また  $\text{TiO}_2$  添加することで  $\text{BaTiO}_3$  や Ti 含有物質のピークは確認されなかった。また、Gd123 のピークシフトは確認できなかった。不純物の量が 10 mol% 以下であると XRD 結果で確認出来ない可能性がある。そこで、ビームの強度が高く、小さいピークも解析できる SPring-8 の放射光測定を行うことで構造の変化や不純物のピークを調査した。

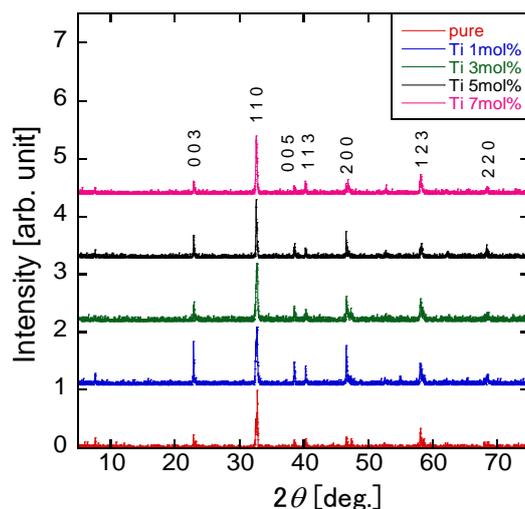


Fig. 4.2.3 Ti 添加 Gd123 バルク体の XRD 結果

SPring-8 で測定できる試料数が制限されているので、本研究では無添加試料と比較するために Ti 1mol% 試料を測定した。Fig.4.2.4 は Ti 添加 Gd123 バルク体の放射光測定結果である。Gd123 の 100 と 200 ピークが低角度側にシフトしている。低角度側にシフトしていることより、Gd123 の a 軸長が大きくなっていた。また、b 軸のピーク(010,020)と c 軸のピーク(005,006)が高角度側にシフトしている。高角度側へシフトしているため、b 軸と c 軸の長さは短くなった。放射光測定の結果から、Ti 添加することで Gd123 の構造変化が起きることが分かった。しかし、格子定数の変化は確認できるが、Cu と Ti の固溶は判断することが出来なかった。先行研究論文”Titanium addition in the high  $T_c$  Y-Ba-Cu-O oxide”では Ti 添加 YBCO について調査している[]。この論文結果では、Ti が Cu と置換を示している。Ti はイオン半径が近い  $\text{CuO}_2$  層の Cu と置換する可能性があることが考えられる。そのため、本研究においても Ti が Cu と置換し、結晶構造を変化させた可能性が示唆された。

この結果で確実に言えることは、Ti 添加することで斜方晶であった Gd123 の構造が正方晶に近づいていることである。Table 4.2.1 で Gd123 の軸長の変化を提示した。Fig.1.4.3, 1.4.4 で示した通り、RE123 系超伝導体は斜方晶で超伝導を示し、正方晶に近づくにつれて超伝導特性が弱くなる。つまり、Ti を添加することで局所的に超伝導特性が弱くなった部分が出来た可能性を示した。この結果は Ti 添加試料内に low  $T_c$  相がランダムに形成された可能

性を示唆している。

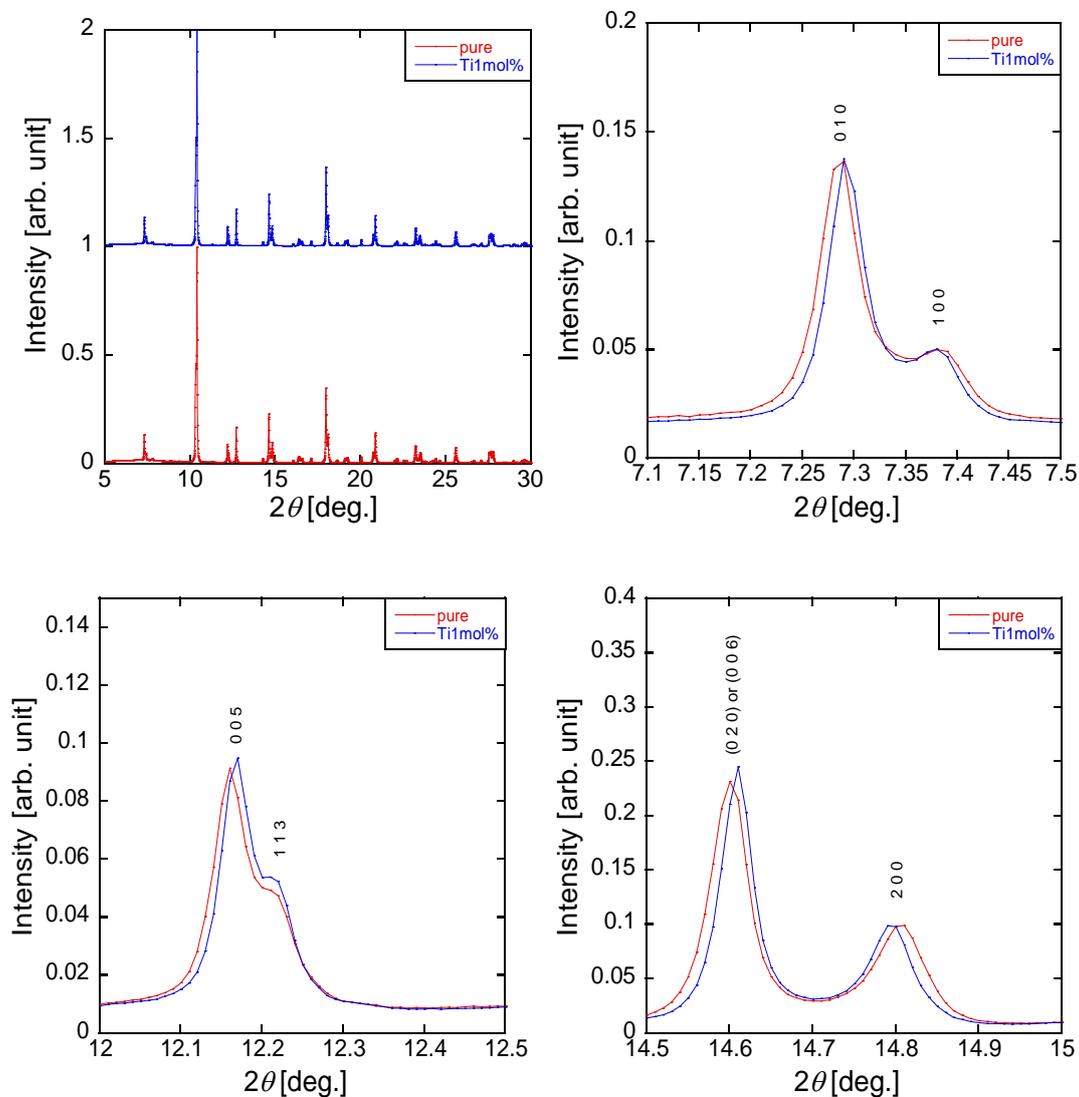


Fig. 4.2.4 Ti 添加 Gd123 バルク体の放射光測定結果

Table 4.2.1 Ti 添加 Gd123 バルク体の軸長

試料	a [Å]	b [Å]	c [Å]
pure	3.84863(5)	3.90179(7)	11.69893(30)
Ti 1mol%	3.85159(5)	3.89896(6)	11.69449(26)

Fig.4.2.5 は Ti 添加 Gd123 の磁場の温度依存性である。磁化の温度依存性より、Ti 添加試料の超伝導転移温度  $T_c$  を Table 4.2.2 にまとめた。Ti を添加することで、2 段の転移が観測された。Table 4.2.2 で表記されている  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  は、低い超伝導転移温度を  $T_{c1}$ 、高い超伝導転

移温度を  $T_{c2}$  としている。

$T_{c2}$  は Gd123 本来の超伝導転移温度だと考えられ、Ti 添加量との相関は特に確認出来なかった。また、 $T_{c1}$  は Ti を添加するに従い減少を示した。この 2 段転移の原因として、下記の 2 つの要因が考えられる。

- ① Ti を添加することで low  $T_c$  相が生成された可能性
- ② バルク体試料の内部に粒間と粒内にそれぞれ電流が流れている可能性

これらの要因を分析するために、残留磁化法を用いて粒間・内電流密度特性を評価した。

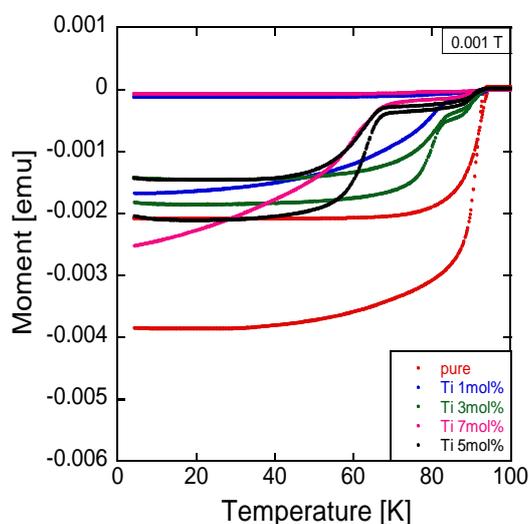


Fig. 4.2.5 Ti 添加 Gd123 バルク体の磁化の温度依存性

Table 4.2.2 Ti 添加 Gd123 バルク体の  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$

試料	$T_{c1}$ [K]	$T_{c2}$ [K]
Pure		95.1
Ti1mol%	86.2	95.1
Ti3mol%	83.1	95.1
Ti5mol%	68.6	95.0
Ti7mol%	68.1	94.6

粒間と粒内電流密度特性を調査するために、残留磁化法を用いて算出した。残留磁化測定結果で 2 つのピーク  $H_{p1}$ ,  $H_{p2}$  を確認した。2 つのピークがあることより、バルク体試料には粒間及び粒内電流が存在することが確認された。このことから、②バルク体試料の内部に粒間と粒内にそれぞれ電流が流れていることが 2 段転移に大きく寄与していることが分かった。

SEMによる表面観察により、Ti 5mol%以降は粒間が荒れているので、Ti 1, 3mol%試料を測定対象とした。Ti 添加により、粒間電流密度  $J_c^{\text{global}}$  は格段に上昇した。4.2 K で無添加試料は  $J_c^{\text{global}}=1180 \text{ A/cm}^2$  であるが、Ti 1mol% では  $J_c^{\text{global}}=5630 \text{ A/cm}^2$  と向上した。これは粒間に存在した弱結合が改善されたことによると考えられる。この結果は、SEM 表面観察結果のTi 添加することで表面が滑らかになることと一致した。また、粒内電流密度  $J_c^{\text{local}}$  も上昇を示した。Ti 添加により 4.2 K において  $J_c=2.99 \text{ MA/cm}^2$  から  $J_c=5.37 \text{ MA/cm}^2$  へと向上した。粒内電流電流密度特性の向上は Ti 添加により形成された low  $T_c$  相が磁束ピンニング機構として有効に機能している可能性を示した。つまり、単結晶薄膜の  $J_c$  特性向上に寄与する可能性が示めされた。

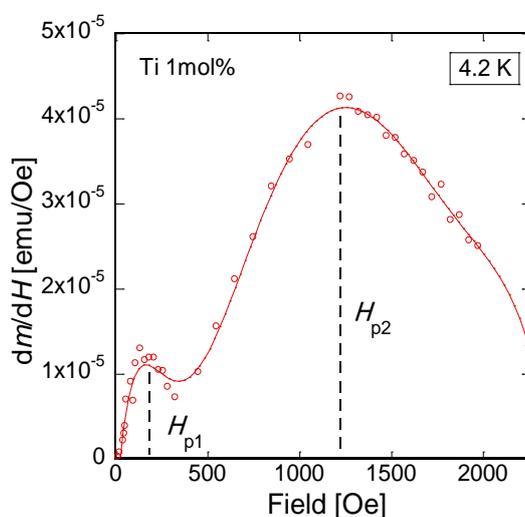


Fig. 4.2.6 Ti 1mol%添加バルク体の残留磁化解析結果

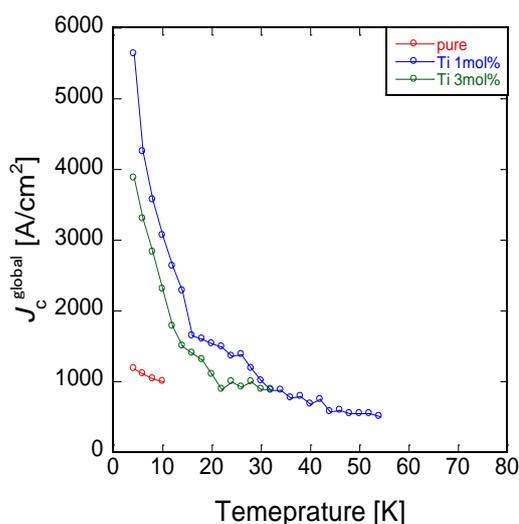


Fig. 4.2.7 粒間電流密度の温度依存性

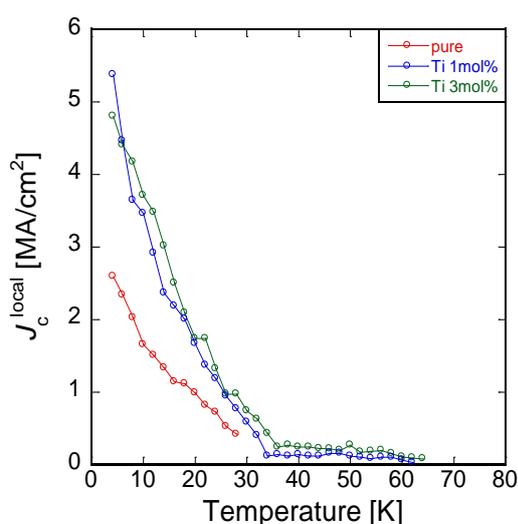


Fig. 4.2.8 粒内電流密度の温度依存性

## 第5章 超伝導薄膜の特性評価

### 5.1. $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ film

無添加  $\text{Gd123}$  薄膜は有機金属堆積法(MOD 法)を用いて作製された。図や表には無添加試料を pure と表記している。Fig.5.1.1 は  $\text{Gd123}$  薄膜の光学顕微鏡写真である。光学顕微鏡では、基板の上に物質が堆積していることが確認できた。

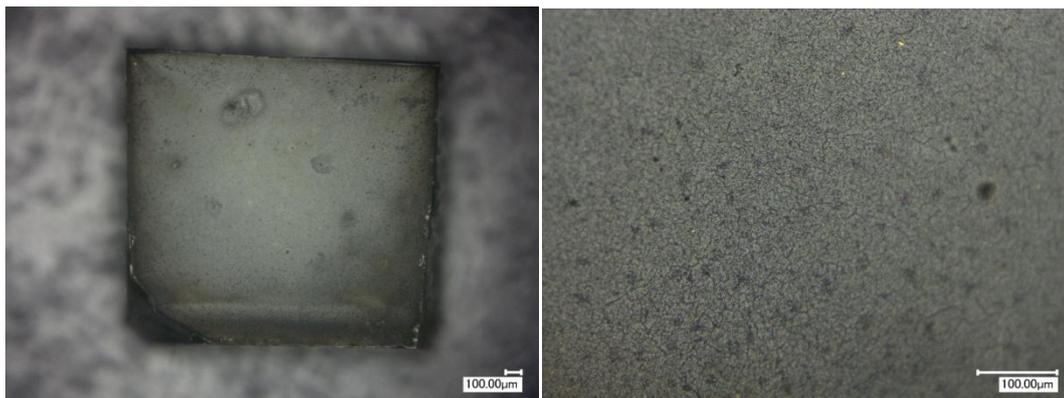


Fig. 5.1.1  $\text{Gd123}$  薄膜の光学顕微鏡写真(右 : 100 倍, 左 : 500 倍)

Fig.5.1.2 は  $\text{Gd123}$  薄膜の SEM 画像である。薄膜表面には析出物が確認でき、所々に穴を観察することができた。

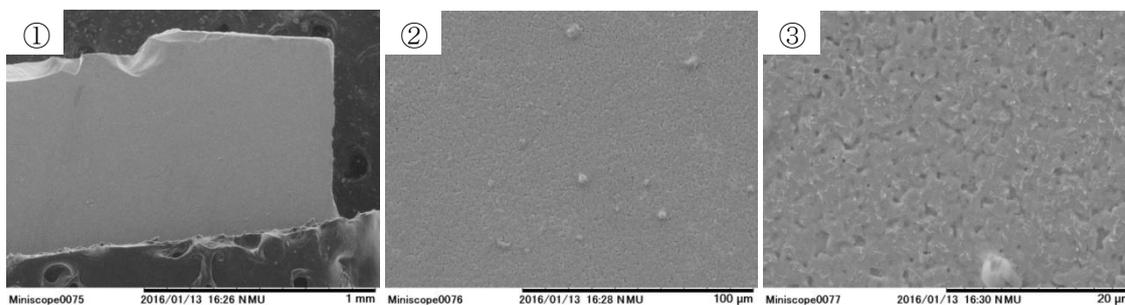


Fig. 5.1.2  $\text{Gd123}$  薄膜の SEM 画像(①100 倍,②1000 倍,③4000 倍)

Fig.5.1.3 は Gd123 薄膜の元素マッピング結果である。Gd, Ba, Cu がまんべんなく存在することが確認できる。この結果から、Gd123 が基板表面上に均一に存在することが分かる。

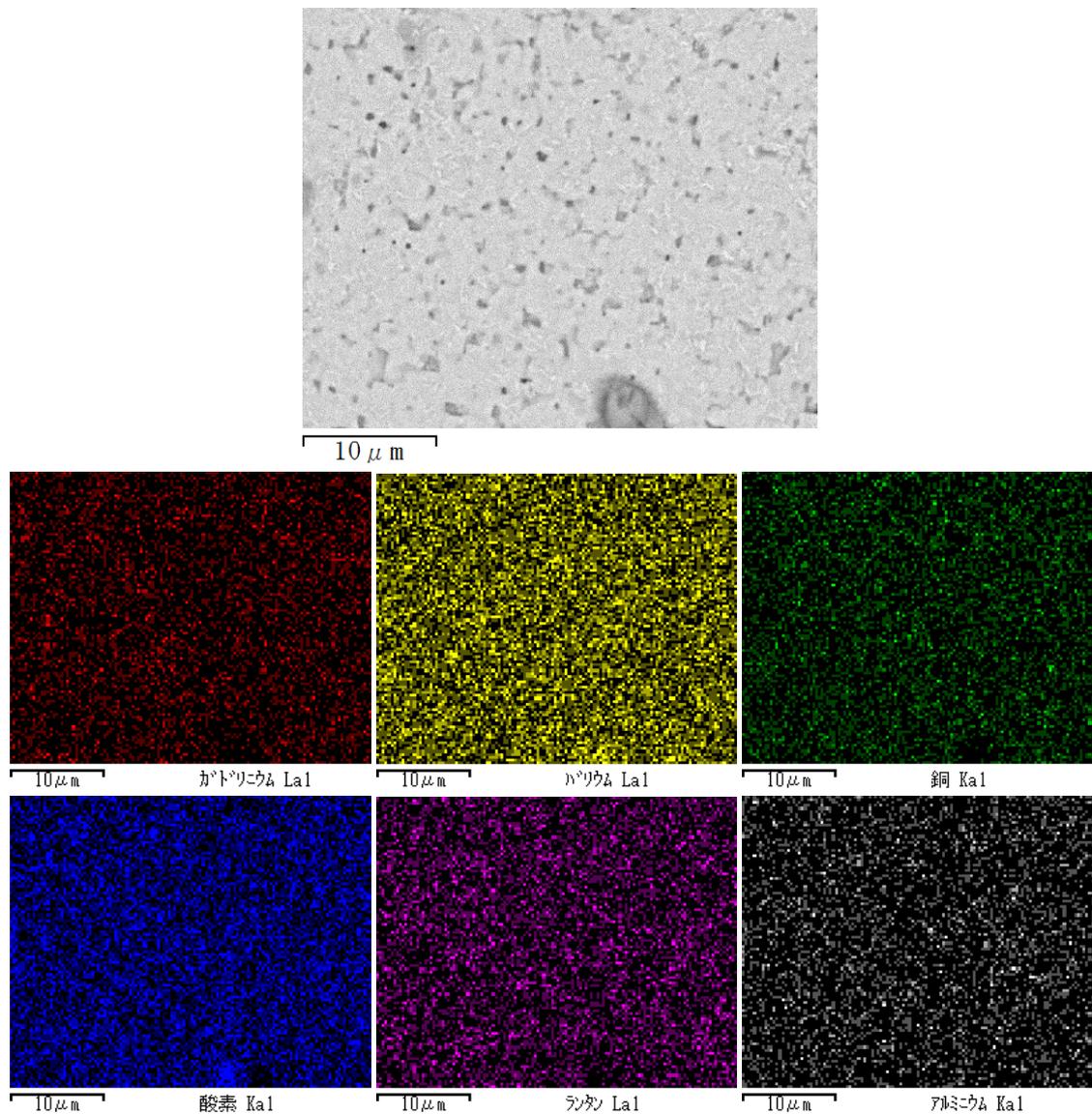


Fig. 5.1.3 Gd123 薄膜の元素マッピング結果  
(赤:Gd, 黄:Ba, 緑:Cu, 青:O, マゼンダ:La, 灰色:Al)

Fig.5.1.4 は Gd123 薄膜の元素点分析結果である。Gd123 と基板に含まれる元素がそれぞれピークとして表れている。Table 5.1.1 は 6 点の元素点分析結果を平均した値である。Gd123 の組成比に換算すると  $Gd:Ba:Cu = 1.000:2.033:3.349$  という値となった。Ba と Cu が高い値を示したので、基板表面上に析出した物質は Ba と Cu を含む酸化物であると考えられる。基板の元素 La が Al よりも高い結果は、Gd と Ba のピークと重なっているため、高い数値を示したと考えられる。

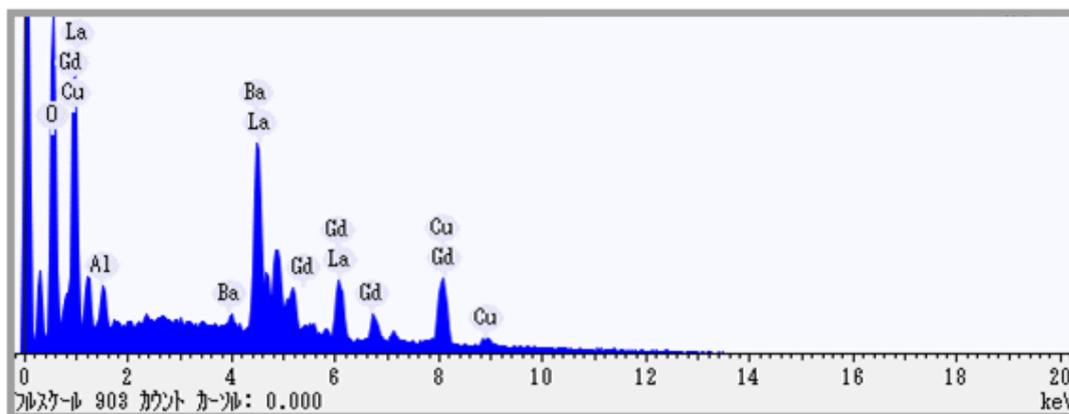


Fig. 5.1.4 Gd123 薄膜の点分析における EDX スペクトル

Table 5.1.1 Gd123 薄膜の EDX 結果より算出された元素濃度

元素	質量濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
O	17.174	0.443	56.337
Al	1.481	0.136	2.912
Cu	23.292	0.671	19.267
Ba	30.365	0.671	11.696
La	10.514	0.652	4.035
Gd	17.175	0.650	5.754

Fig. 5.1.5 は無添加 Gd123 薄膜の XRD 結果である。MOD 薄膜は c 軸配向しているので、a, b 軸のピークは無く、c 軸のみピークが確認できる。Fig.5.1.5 より、Gd123 が持つ c 軸のピークが高く現れた。この結果から Gd123 が綺麗に c 軸配向したことが分かる。また、LaAlO<sub>3</sub> 基板のピークを取り除くと、不純物のピークは確認することが出来なかった。これより、不純物の少ない Gd123 薄膜が作製出来たと考えられる。

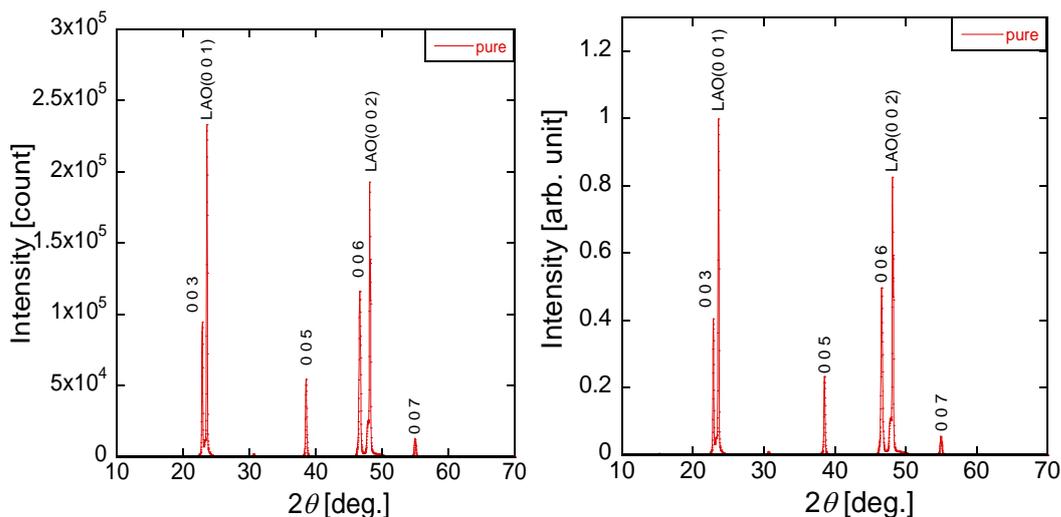


Fig. 5.1.5 Gd123 薄膜の XRD 結果

Fig. 5.1.6 は Gd123 薄膜における磁化の温度依存性である。バルク体試料と同様に  $T_c$  を求めると  $T_c = 91.7$  K となった。また、超伝導転移温度近傍まで大きな磁化を持っていることが特徴として挙げられる。

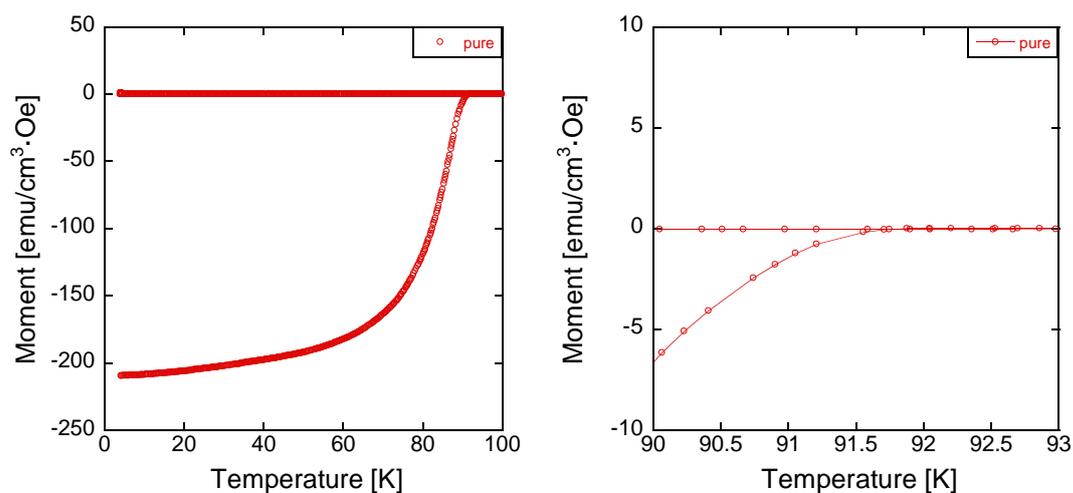


Fig. 5.1.6 Gd123 薄膜における磁化の温度依存性

Fig.5.1.7 は薄膜の残留磁化解析結果である。バルク体と異なり、1 つのピークしか観測されなかったため、薄膜は試料全体に流れる電流しかないことが確認できた。Fig.5.1.8 は Gd123 薄膜における磁化の磁場依存性である。磁場は薄膜の c 軸方向に印加した。Fig.5.1.8 より、磁化の磁場依存性はヒステリシスで太った曲線となった。磁化の磁場依存性から、臨界電流密度の磁場依存性を算出した。Fig.5.1.9 は Gd123 薄膜における臨界電流密度の磁場依存性である。T=77.3 K において 0 T で  $J_c=0.794 \text{ MA/cm}^2$ 、1 T で  $J_c=0.080 \text{ MA/cm}^2$  を示した。Fig.5.1.9 は電気抵抗率結果で、 $T_c=90.5 \text{ K}$  と磁化の温度依存性の結果よりも小さい値を示した。

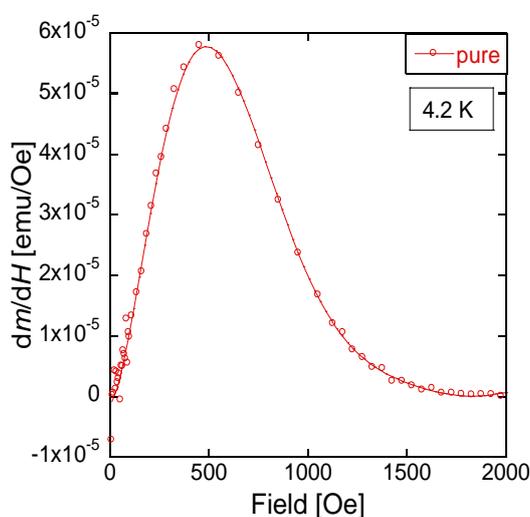


Fig. 5.1.7 Gd123 薄膜における磁化の磁場依存性

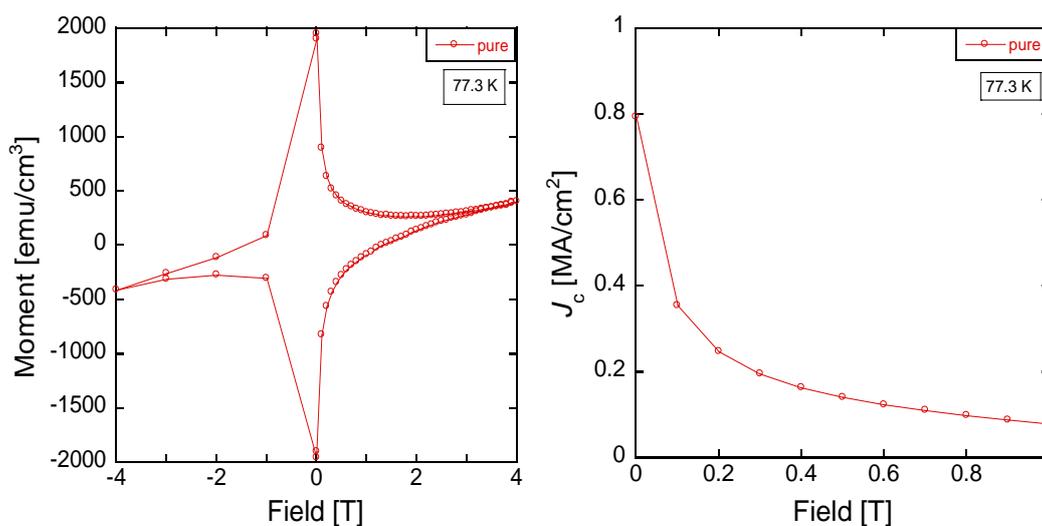


Fig. 5.1.8 磁化の磁場依存性 Fig. 5.1.9 臨界電流密度の磁場依存性

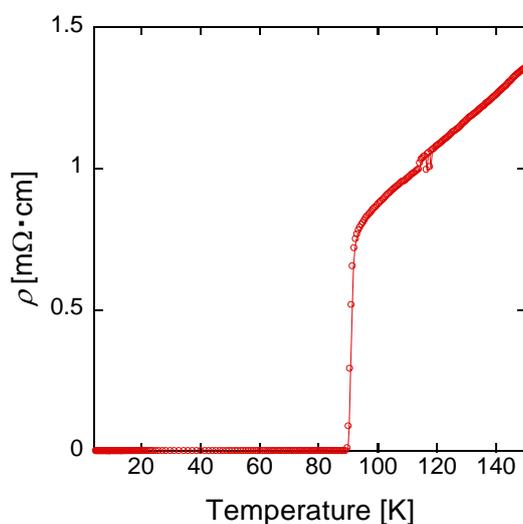


Fig. 5.1.10 薄膜の電気抵抗率結果

## 5.2. $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + \text{Ti}$ film

RE123系銅酸化物超伝導体の有効なピンニングセンタとして一般的な  $\text{BaMO}_3$  ( $M = \text{Zr}, \text{Hf}$ ) の  $M$  と同族であり、 $\text{BaMO}_3$  の組成でペロブスカイト構造を作る  $\text{Ti}$  を添加することで薄膜の超伝導特性を調査した。試料は MOD 法により作製した。多結晶バルク体の結果から、5mol% 以上入れると表面が荒れることが分かったので、本研究では  $\text{Ti}$  の添加量を 1~3mol% とした。

Fig.5.2.1~5.2.3 は  $\text{Ti}$  添加薄膜の光学顕微鏡画像である。基板上に堆積した薄膜を確認することが出来る。 $\text{Ti}$  を添加しても析出物は確認できなかった。また、 $\text{Ti}$  添加による薄膜表面の劣化も確認出来なかった。

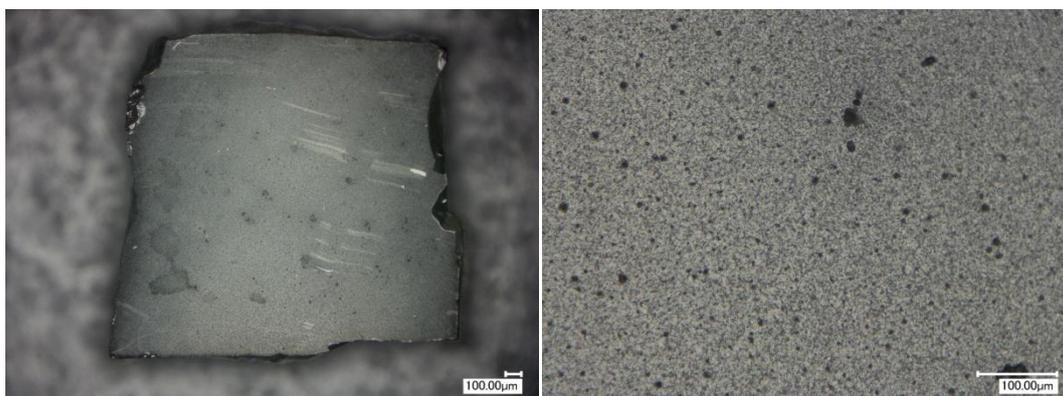


Fig. 5.2.1  $\text{Ti}$  1mol%添加  $\text{Gd123}$  薄膜の光学顕微鏡画像(右:100倍, 左:500倍)

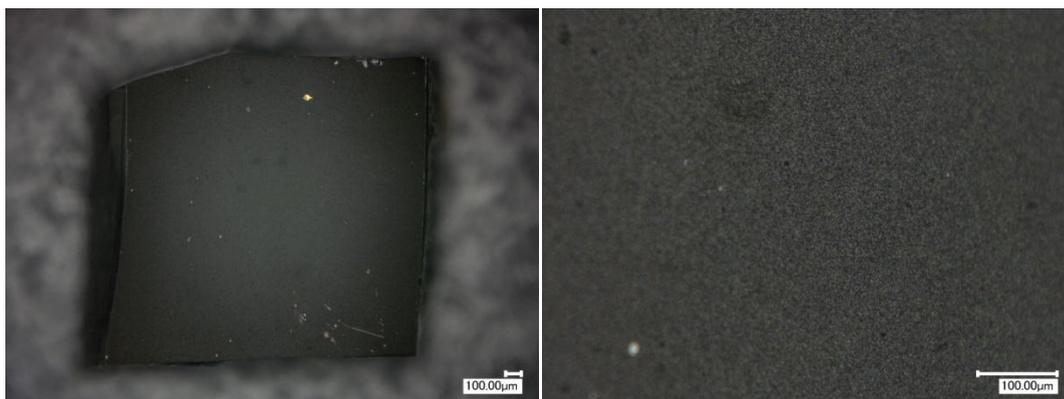


Fig. 5.2.2 Ti 2mol%添加 Gd123 薄膜の光学顕微鏡画像(右:100倍, 左:500倍)

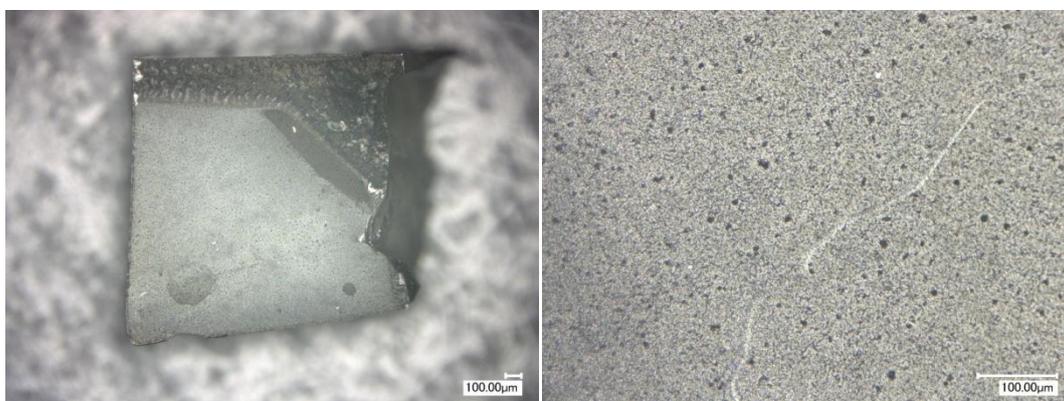


Fig. 5.2.3 Ti 3mol%添加 Gd123 薄膜の光学顕微鏡画像(右:100倍, 左:500倍)

Fig.5.2.4~5.2.6 は Ti 添加 Gd123 薄膜の SEM 画像である。無添加試料同様、表面に析出物と void を確認することが出来た。Ti を添加することで薄膜表面の劣化は見られなかった。

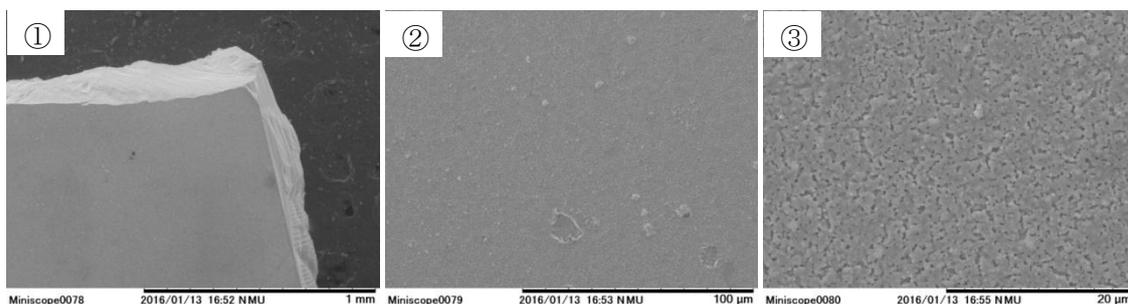


Fig. 5.2.4 Ti1mol 添加 Gd123 薄膜の SEM 画像(①100倍,②1000倍,③4000倍)

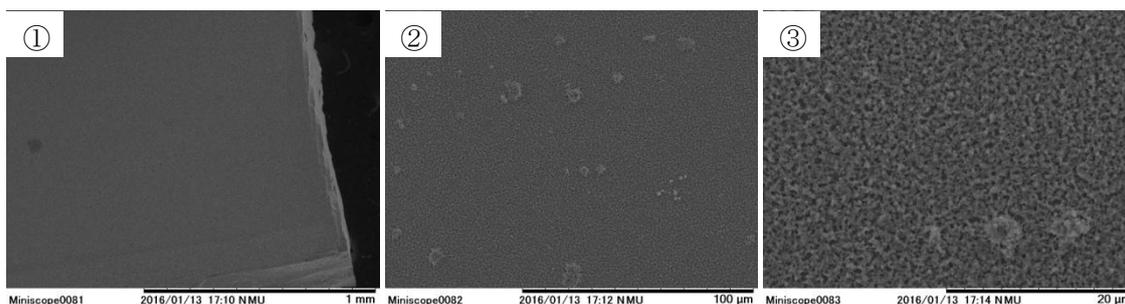


Fig. 5.2.5 Ti 2mol%添加 Gd123 薄膜の SEM 画像(①100 倍,②1000 倍,③4000 倍)

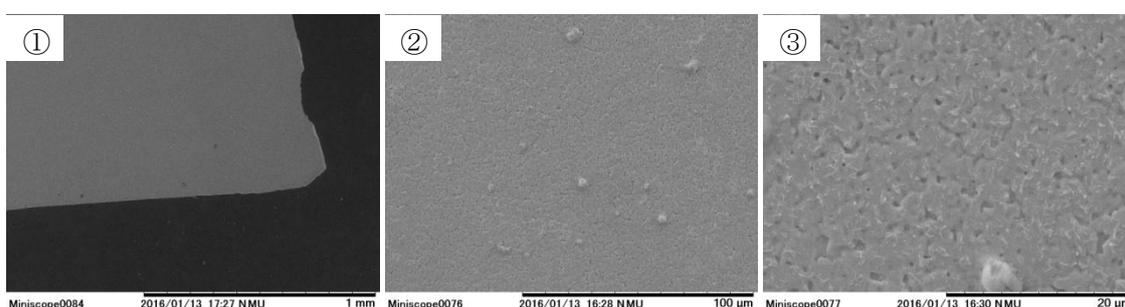


Fig. 5.2.6 Ti 3mol%添加 Gd123 薄膜の SEM 画像(①100 倍,②1000 倍,③4000 倍)

元素マッピング結果における無添加薄膜の比較として、Ti 3mol%を本論文で示す。Ti の特性 X 線は特に K $\alpha$ 線と L $\alpha$ 線が高いピークを表す。しかし、薄膜に存在する元素である Ba と La の L $\alpha$ 線と Ti- K $\alpha$ 線が近い励起電圧値である。そして、Ti- L $\alpha$ 線は O- K $\alpha$ 線と近い励起電圧値である。このため、Ti 微量添加の正確な値を求めることは難しい。

Fig.5.2.7 は Ti 3mol%添加薄膜における元素マッピング結果である。Ti が全体的に点在していることが確認できた。しかし上記で述べたことより、Ti と近い励起電圧値を持つ元素が多量に存在するため、仕込み値と大幅に異なった。

Table 5.2.1 元素の特性 X 線励起電圧一覧

元素	K $\alpha$ [keV]	K $\beta$ [keV]	L $\alpha$ [keV]	L $\beta$ [keV]	L $\beta$ 2 [keV]	L $\gamma$ [keV]	M $\alpha$ [keV]
O	0.525						
Al	1.486						
Ti	4.508	4.931	0.452				
Cu	8.04	8.904	0.93				
Ba	32.062		4.465	4.827	5.156	5.53	
La	33.299		4.65	5.041	5.383	5.788	0.833
Gd	42.757		6.056	6.712	7.103	7.784	1.185

※黄色の箇所は比較的強く出るピーク

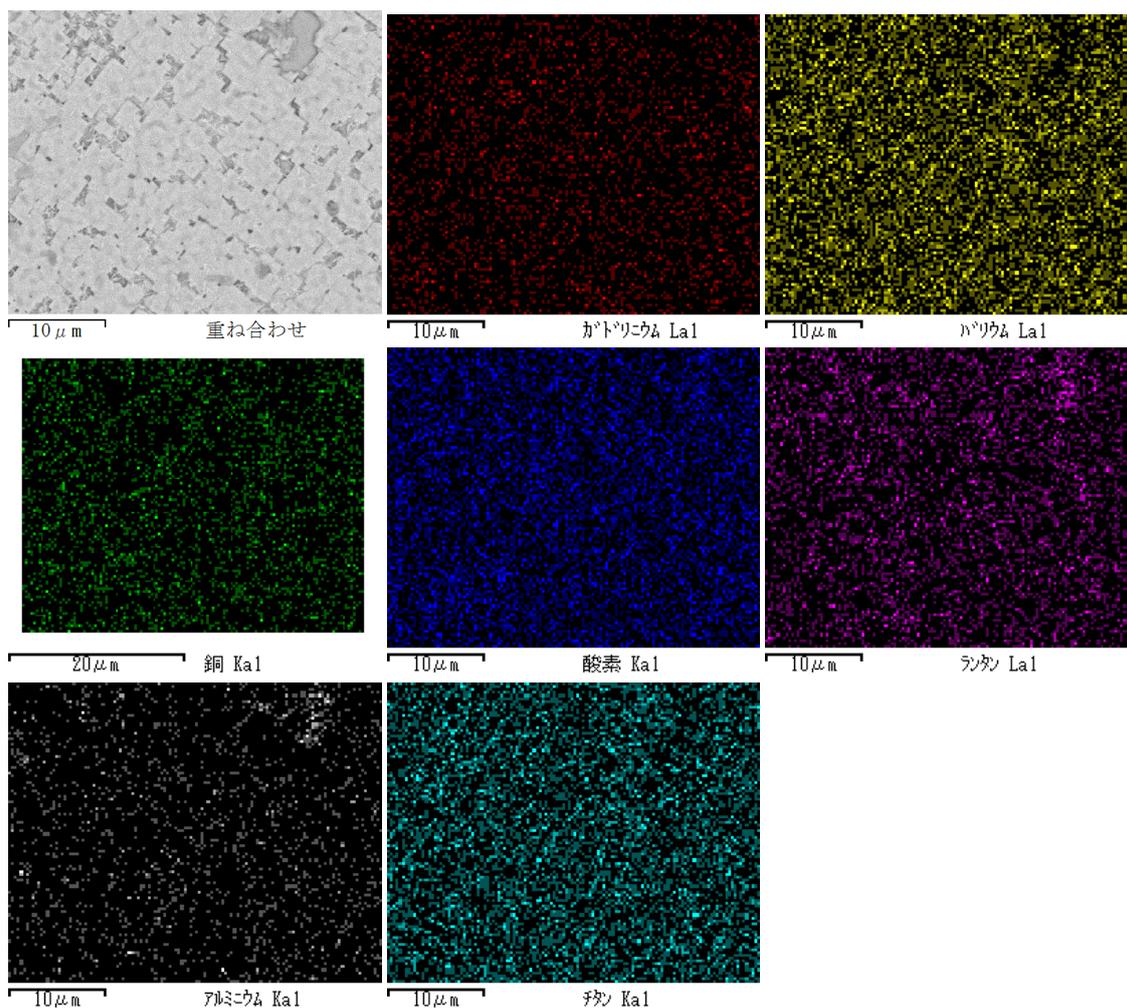


Fig. 5.2.7 Ti 3mol%添加 Gd123 薄膜の元素マッピング結果  
(赤:Gd, 黄:Ba, 緑:Cu, 青:O, マゼンダ:La, 灰色:Al, シアン:Ti)

Fig.5.2.8 は Ti 添加 Gd123 薄膜の元素点分析結果である。これからも Ti のピークと他の元素のピークと近い値を示していることが分かる。Table 5.2.2~5.2.4 は 6 点の元素点分析結果を平均した値である。無添加試料と同様に Gd123 の組成比に換算すると、Ba と Cu が高い値を示した。そのため、基板表面上に析出した物質は Ba と Cu を含む酸化物であると考えられる。また、Ti の元素濃度は仕込み値よりも少ない値を示した。

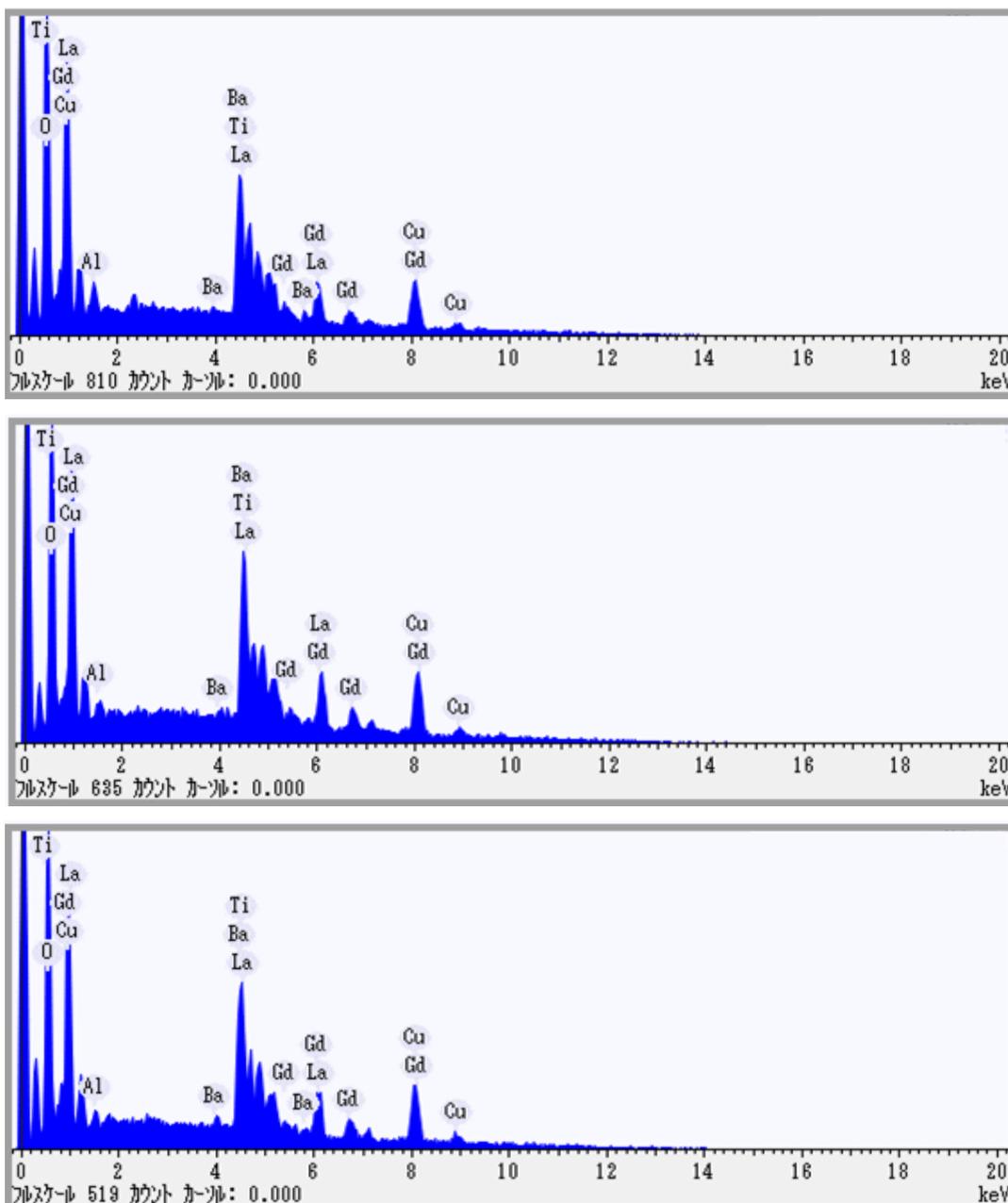


Fig. 5.2.8 Ti 添加 Gd123 薄膜の点分析における EDX スペクトル  
(上:Ti1mol%, 中:Ti2mol%, 下:Ti3mol%)

**Table 5.2.2 Ti 1mol%添加 Gd123 薄膜の EDX 結果より算出された元素濃度**

元素	質量濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
O	18.250	0.549	57.605
Al	1.201	0.143	2.285
Ti	0.427	0.366	0.450
Cu	24.938	0.749	19.862
Ba	25.989	0.753	9.614
La	14.604	0.742	5.453
Gd	14.590	0.686	4.732

**Table 5.2.3 Ti 2mol%添加 Gd123 薄膜の EDX 結果より算出された元素濃度**

元素	質量濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
O	16.731	0.570	55.550
Al	1.046	0.151	2.084
Ti	0.259	0.404	0.291
Cu	23.805	0.825	19.944
Ba	22.647	0.826	8.788
La	21.784	0.843	8.699
Gd	13.729	0.763	4.642

**Table 5.2.4 Ti 3mol%添加 Gd123 薄膜の EDX 結果より算出された元素濃度**

元素	質量濃度 [%]	質量濃度 [%]	原子数濃度 [%]
O	18.170	0.682	58.404
Al	0.611	0.165	1.165
Ti	0.372	0.460	0.400
Cu	24.309	0.923	19.652
Ba	28.489	0.944	10.680
La	11.431	0.914	4.251
Gd	16.618	0.874	5.447

Fig. 5.2.9 ~ 5.2.11 は Ti 添加 Gd123 薄膜の XRD 結果である。Gd123 が持つ c 軸のピークが確認できたが、BaTiO<sub>3</sub> のピークを確認することは出来なかった。Ti を添加するに従い Gd123 の c 軸ピークが高角度側にシフトしているため、Gd123 の c 軸長が短くなっていることが分かる。この結果は前章で示したバルク体の SPring-8 結果と一致している。すなわち、薄膜試料に関しても Ti 添加することで局所的に Gd123 が正方晶に近づき、low  $T_c$  相が出来たと考えられる。

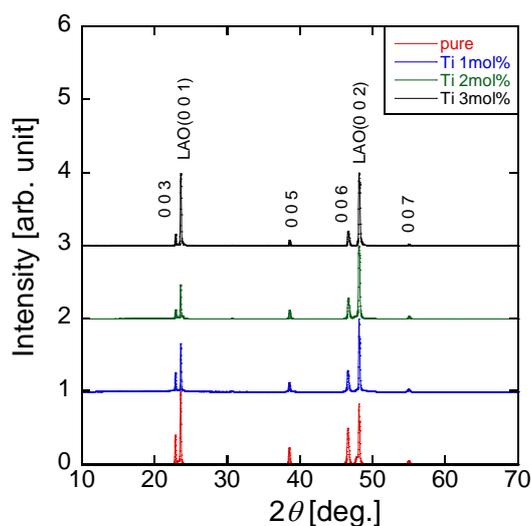


Fig. 5.2.9 Ti 添加 Gd123 薄膜の XRD 結果

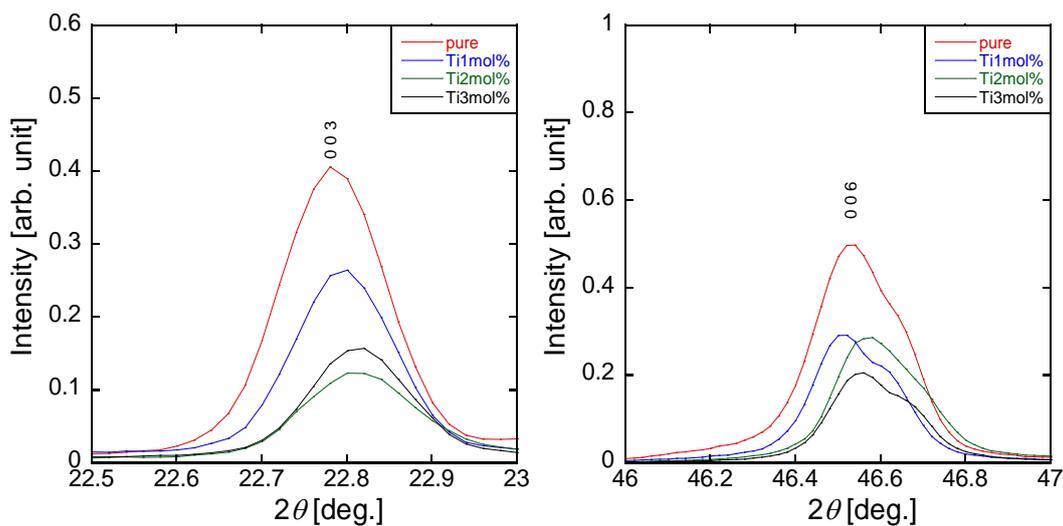


Fig. 5.2.10 Ti 添加 Gd123 薄膜の XRD 結果拡大図

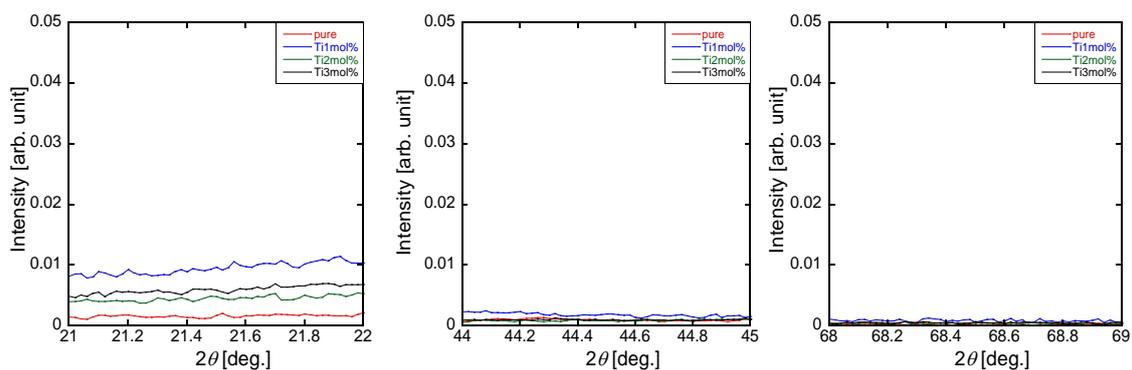


Fig. 5.2.11 Ti 添加 Gd123 薄膜の XRD 結果における BaTiO<sub>3</sub> ピーク近傍拡大図

Table 5.2.5 BaTiO<sub>3</sub> のピーク一覧

2θ [deg.]	ピーク
21.713	0 0 1
44.269	0 0 2
68.834	0 0 3

Fig.5.2.12 より、 $T_c$  近傍まで高い磁化特性を示した。Ti 添加により、 $T_c$  の大幅な変化は見られなかった。バルク体試料と異なり、Ti 添加により生じた二段転移を確認することは出来なかった。これより、バルク体における 2 段転移の原因は粒間と粒内にそれぞれ電流が流れていることが大きく寄与したからと考えられる。

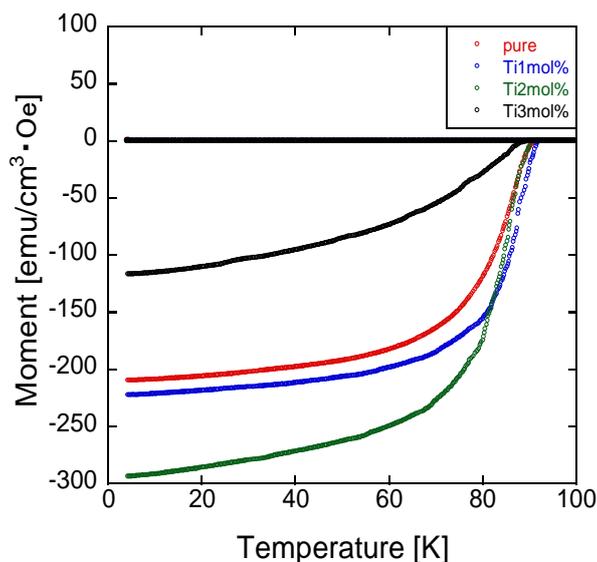


Fig. 5.2.12 Ti 添加 Gd123 薄膜の磁化の温度依存性

Table 5.2.6 Ti 添加 Gd123 薄膜の臨界温度  $T_c$

sample	$T_c$ [K]
pure	91.7
Ti 1mol%	92.5
Ti 2mol%	91.3
Ti 3mol%	90.5

Fig.5.2.13 は Ti 添加 Gd123 薄膜における磁化の磁場依存性である。Ti を添加するに従ういヒステリシス曲線がより太くなっている。しかし、Ti 3mol% 添加することで特性が悪化した。

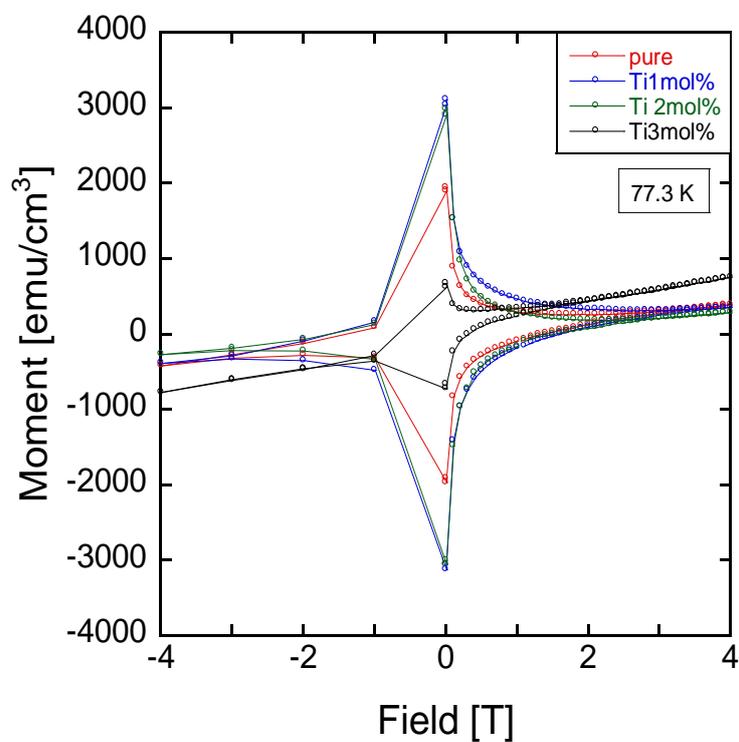


Fig. 5.2.13 Ti 添加 Gd123 薄膜における磁化の磁場依存性

77.3 K における磁化の磁場依存性から臨界電流密度の磁場依存性を求めた。Ti 1mol% 添加試料の臨界電流密度は無添加試料と比べて高い値を示した。1 T において無添加試料は  $J_c=0.08 \text{ MA/cm}^2$  であるが、Ti 1mol% 添加試料は  $J_c=0.11 \text{ MA/cm}^2$  であった。磁化の磁場依存性からもわかるように、Ti 3mol% 試料は無添加試料よりも  $J_c$  が低い値を示した。また、磁束線の大きさは温度に依存するため、ピンのサイズによって最適な温度がある。そのため、他の温度領域でも臨界電流密度特性を測定した。

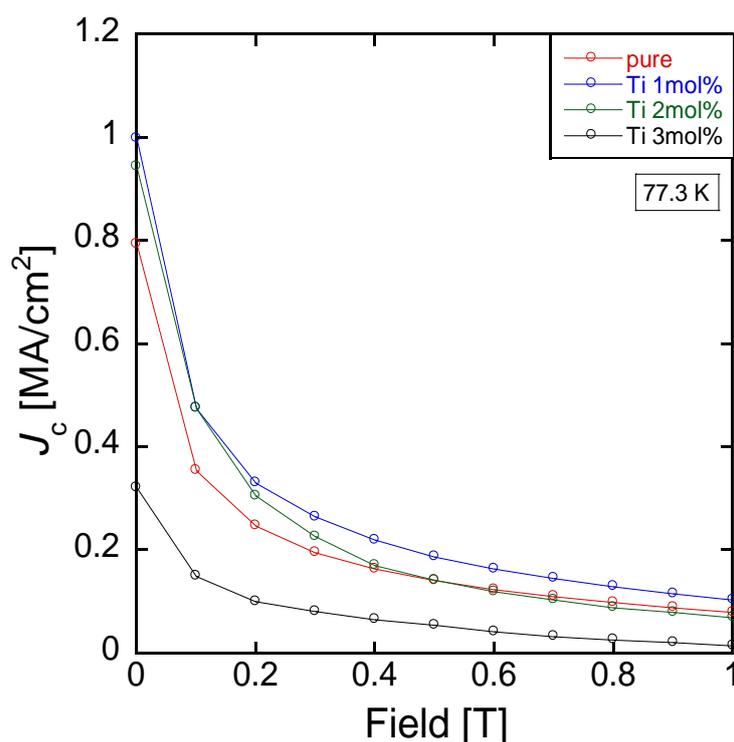


Fig. 5.2.14 Ti 添加 Gd123 薄膜における臨界電流密度の磁場依存性

Fig.5.2.15 は 4.2~60 K における臨界電流密度の磁場依存性である。Ti 添加試料は 40 K 付近で顕著に磁場特性を向上させた。Fig.5.2.16 は Ti 1mol% 添加 Gd123 薄膜の  $J_c$  を pure 試料の  $J_c$  で規格化した場合の温度依存性である。つまり、縦軸である  $J_c/J_{c,pure}$  が 1 より大きい値ならば  $J_c$  向上を示し、1 より小さい値ならば  $J_c$  の劣化を示す。これより、40 K 近傍で大幅な向上が確認出来る。これは磁束線のサイズが温度依存するため、ピンサイズとちょうど一致したからと考えられる。また、40 K 近傍において顕著に  $J_c$  の向上が確認できるので、Ti 添加によって温度に依存する磁束ピンニング機構を構成した可能性がある。

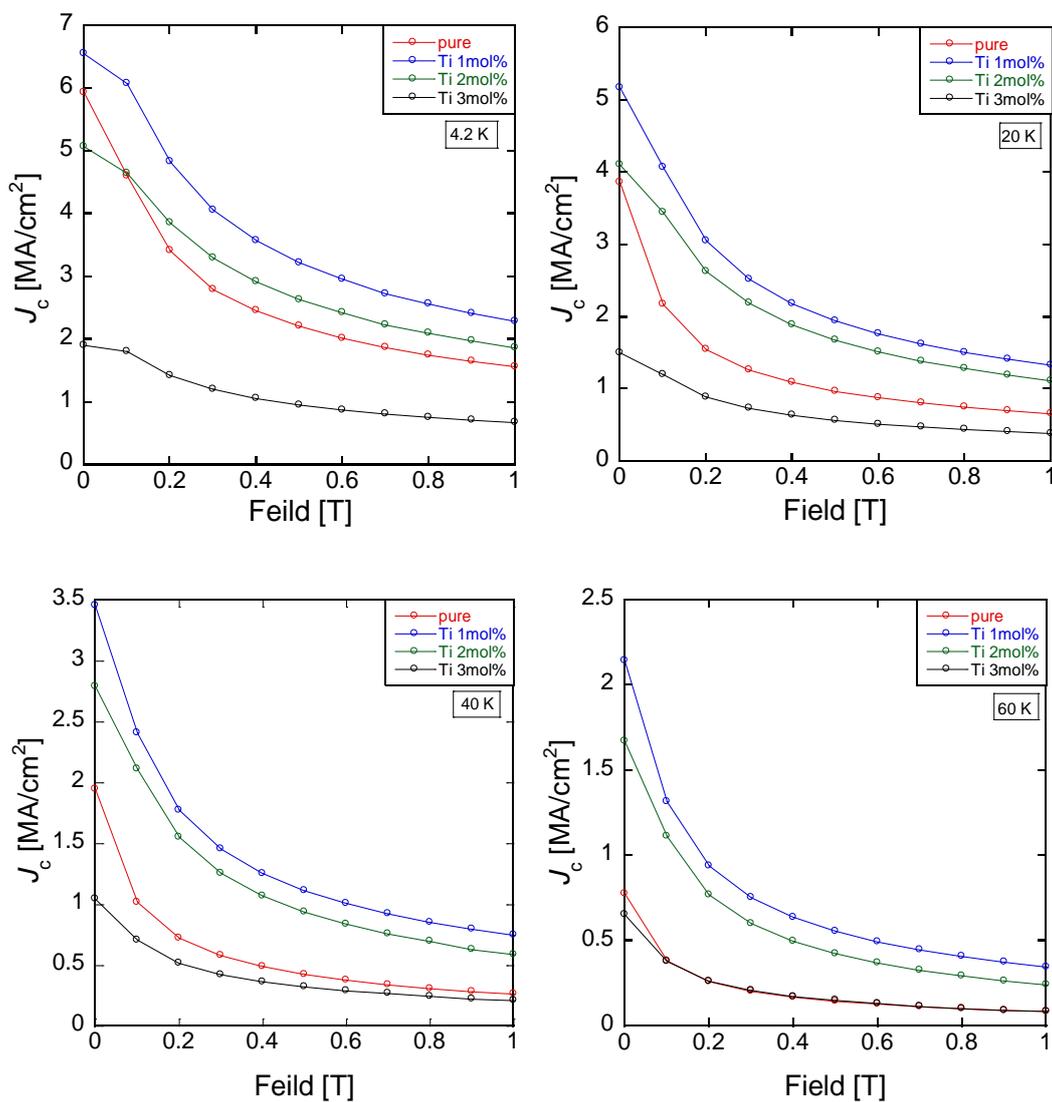


Fig. 5.2.15 Ti添加 Gd123 薄膜における 4.2~60 K の臨界電流密度の磁場依存性

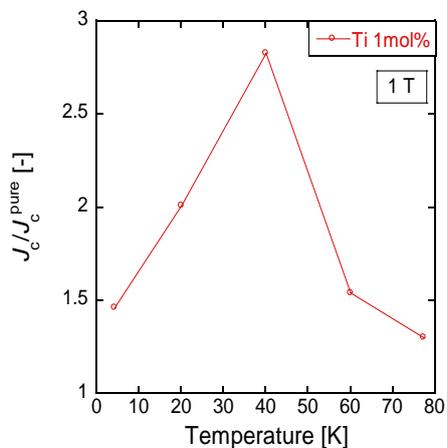


Fig. 5.2.16 Ti 1mol% 試料と pure 試料の  $J_c$  比較

Fig.5.2.17 は Ti 添加薄膜の電気抵抗率測定結果である。Ti を添加することで超伝導転移温度の大幅な変化は確認できなかった。Ti 添加すること電気抵抗率が小さくなった。ただし、3mol%添加試料では電気抵抗率が大きくなる結果となった。この結果は Ti を添加した Y123 多結晶の論文結果と一致する<sup>[60]</sup>。この論文では、Ti が Cu と置換した記載があり、電気抵抗が  $10^{-3}$  オーダーの添加で低下することを説明している。つまり、low  $T_c$  相形成の可能性が電気抵抗率測定からも示された。

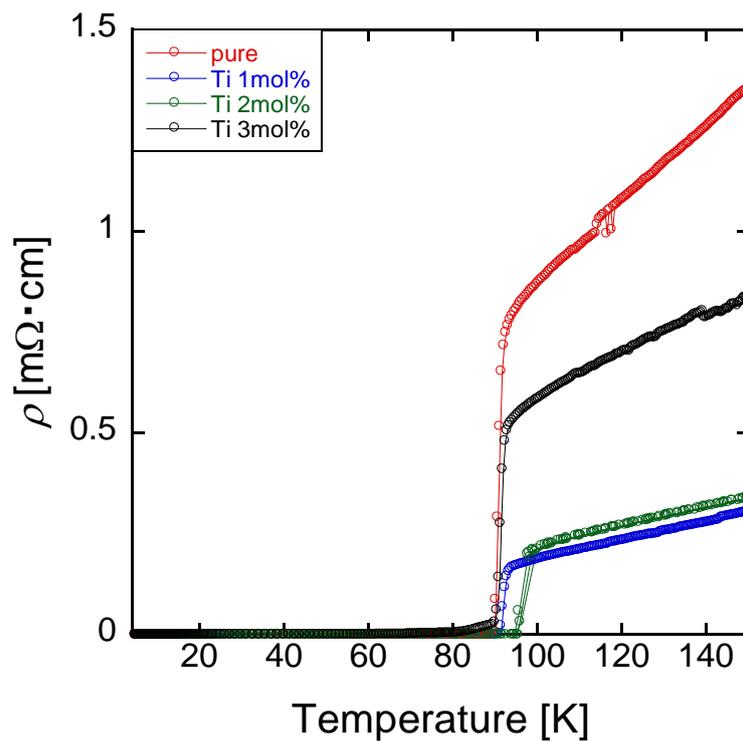


Fig. 5.2.17 Ti 添加薄膜の電気抵抗率測定結果

## 第6章 磁束ピンニング機構の解析

### 6.1. 磁束ピンニング機構の解析

この章では、第5章で特性評価した Ti 添加薄膜の磁束ピンニング機構に関する解析をまとめる。前章で Ti 添加によって、40 K 近傍で格段に磁場中  $J_c$  の向上が確認された。この結果を解析するためにピンのパラメータについて調査した。本研究で Ti 1mol% 試料が超伝導特性の向上を顕著に示していたので、pure と Ti 1mol% を用いて Ti 添加 Gd123 薄膜の磁束ピンニング機構を解析した。

初めに、巨視的ピン力  $F_p$  の磁場依存性について記述していく。Ti を添加することで、巨視的ピン力  $F_p$  は格段に上昇した。40 K では Ti 添加試料が 2 倍以上の巨視的ピン力  $F_p$  を示した。しかし、77.3 K ではほとんど変わらない値である。これより、Ti を添加することで低温において有効であるピンの生成に繋がったと考えられる。低温で強く働く磁束ピンニング機構の例として、朱らの研究報告がある<sup>[61]</sup>。この研究では NbTi に Ta を添加することで、人工ピンを導入している。この結果、低温になるに従い、Ta の臨界温度近傍でピン力の変化が急激に大きくなった。このような現象は導入された超伝導の母体よりも低い臨界温度を持つ low  $T_c$  相によって引き起こされたものであると考えられる。

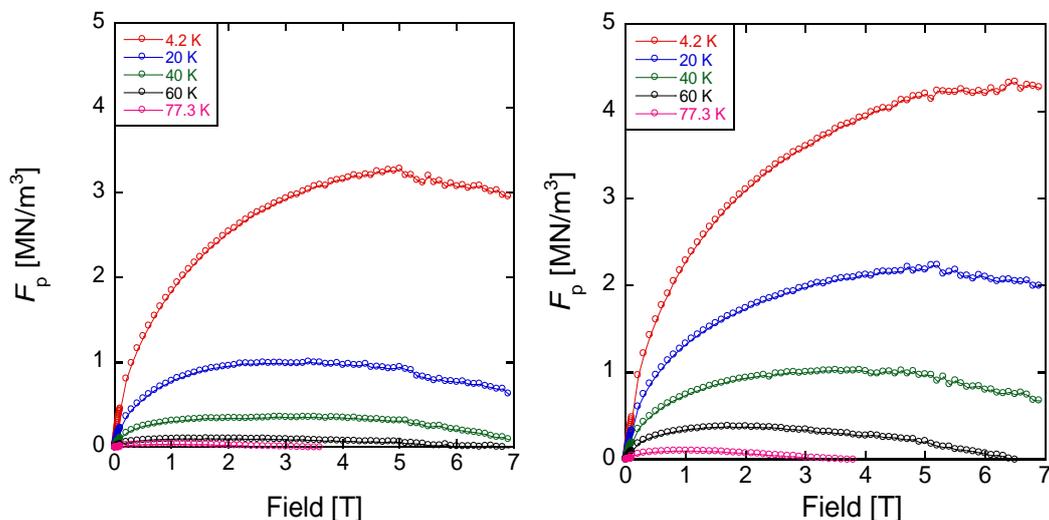


Fig. 6.1.1 巨視的ピン力の磁場依存性(左: pure 右: Ti 1mol%)

巨視的ピン力の向上原因を解析するために、要素的ピン力  $f_p$  及び有効ピン密度  $n_{\text{eff}}$  を算出した。まず、この2つを求める際に必要になるパラメータである  $B^*$  を  $J_c$ - $B$  特性から見積もった。Ti を添加することで、4.2~60 K で  $B^*$  が上昇することを確認した。 $B^*$  は磁場特性に依存しているため、磁場特性の向上が示唆された。

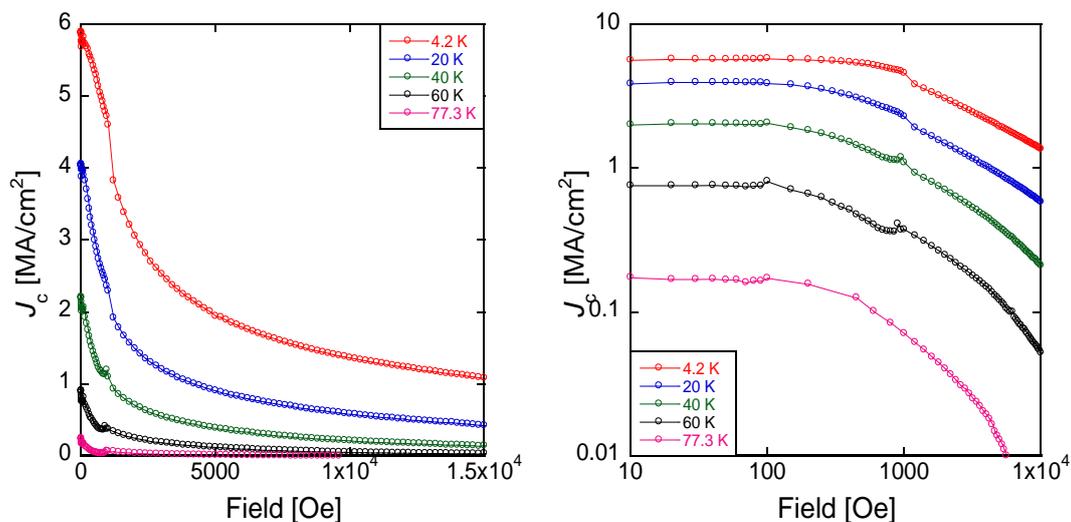


Fig. 6.1.2 Gd123 薄膜の  $J_c$ - $B$  特性 (右:線形グラフ 左:両対数グラフ)

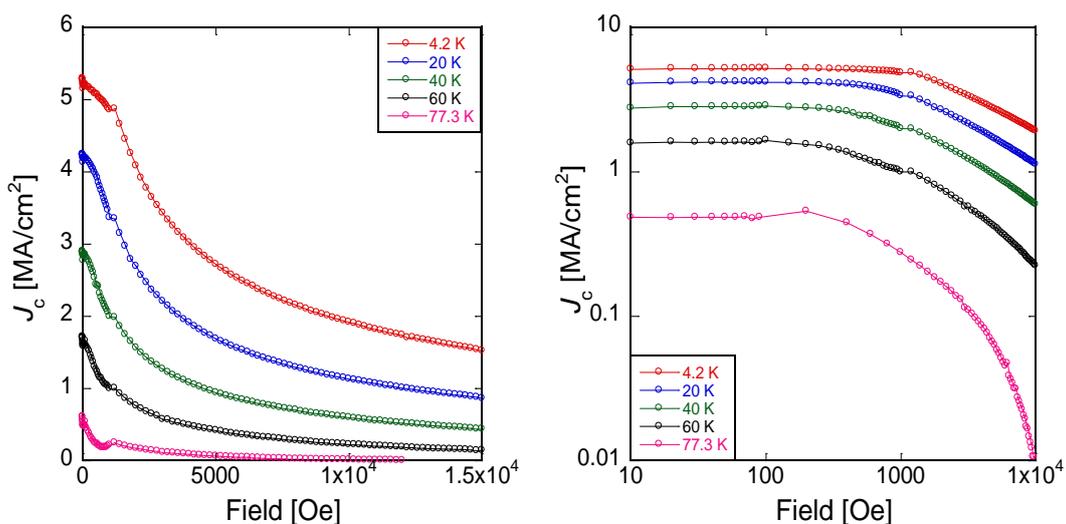


Fig. 6.1.3 Ti1mol%添加 Gd123 薄膜の  $J_c$ - $B$  特性(右:線形グラフ 左:両対数グラフ)

Table 6.1.1 Gd123 薄膜の  $B^*$

	4.2 K	20 K	40 K	60 K	77.3 K
	$B^*$ [Oe]				
pure	350	150	100	100	100
Ti1mol%	950	550	300	150	100

$B^*$ から  $f_p$  と  $n_{\text{eff}}$  を求めた結果を下記に述べる。Ti 添加することで有効ピン密度は 2 倍以上に増加した。この結果から、Ti を添加することでピンが生成されたと示している。また、

要素的ピン力は 40 K 近傍で向上したことが分かった。これより、40 K 近傍の温度帯域で巨視的ピン力の著しい向上が要素的ピン力の影響であると考えられる。

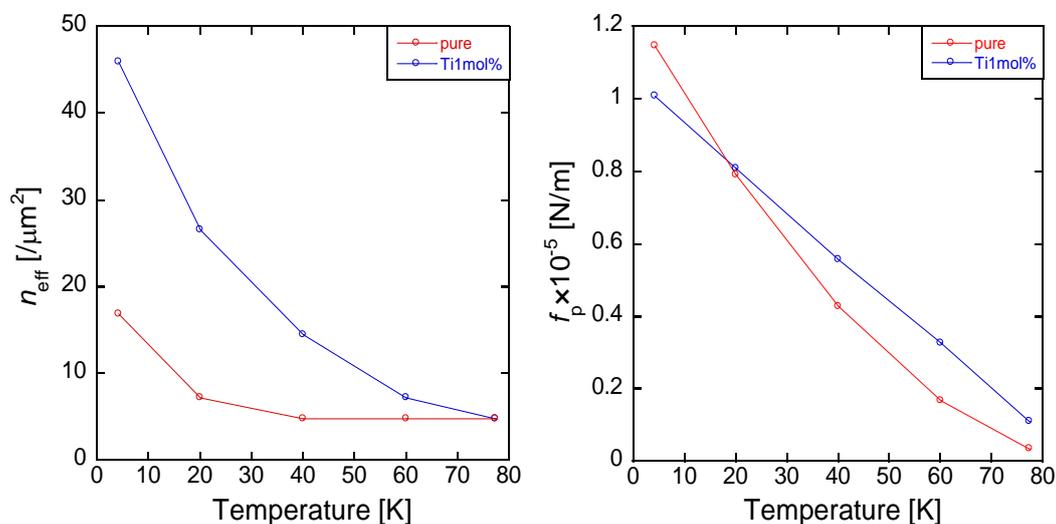


Fig. 6.1.4 Ti 添加 Gd123 薄膜の  $n_{\text{eff}}-T$  特性と  $f_p-T$  特性

以上の評価考察から、Ti を添加することで Gd123 に low T<sub>c</sub> 相を生成させ、磁場中の臨界電流密度特性の向上に寄与していると考えられる。そのため、温度スケール則を用いて磁束ピンニング機構の解析を行った。

不可逆磁場  $B_{\text{irr}}$  は 60~77.3 K で測定出来たが、4.2~40 K で測定出来なかった。そのため、実測値を理論式に当てはめることで、近似関数を作り、近似関数から測定出来ない  $B_{\text{irr}}$  を求めた。 $B_{\text{irr}}$  は一般的に式(6)で表される。理論式より算出した近似関数は Fig.6.1.6 である。また、理論式で用いたパラメータを Table6.1.2 にまとめた。この結果から不可逆磁場  $B_{\text{irr}}$  の向上が確認され、磁場特性の向上に Ti 添加が有効に働くと考えられる。

$$B_{\text{irr}}(T) = B_{\text{irr}}(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (6-1)$$

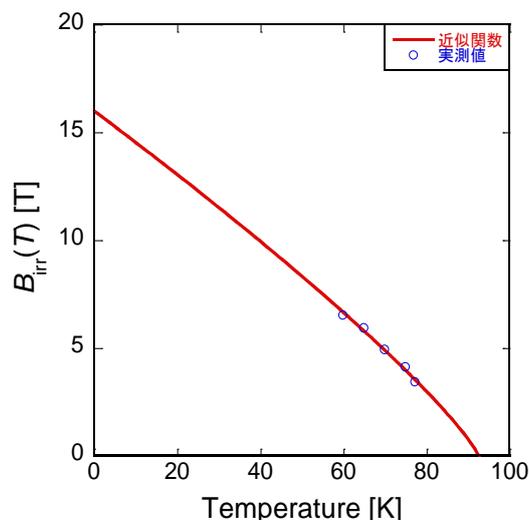


Fig. 6.1.5  $B_{irr}(T)$ の実測値と近似関数

Table 6.1.2 外装したときの  $B_{irr}(0)$ と  $n$  の値

試料	$B_{irr}(0)$ [T]	$n$
pure	12.734	0.74599
Ti1mol%	15.994	0.83857

$B_{irr}$ を求めたので温度スケール則を行った。Fig.6.1.6は温度スケール則であり、低温では測定できない領域があるので、近似関数を用いて外装した。Fig.6.1.6より、無添加試料では温度スケールすることが確認された。これは表面に析出した常伝導物質や内部に存在する結晶粒界がピン止め点となっているからだと考えられる。常伝導ピンとして有名な  $BaZrO_3$  の温度スケール則結果(Fig.6.1.7)より、温度によらずスケールすることが分かる。これより、無添加試料は常伝導ピンが存在することが分かった。

また、Ti添加試料では温度領域においてスケールしないことが確認された。これはTi添加によって生成された  $low T_c$ 相がピンとなり、中間温度領域では運動エネルギー相互作用が支配的なピンであると言える。Ti添加試料の温度スケール結果より、温度誘起型ピンニング機構が生成されたことを示した。

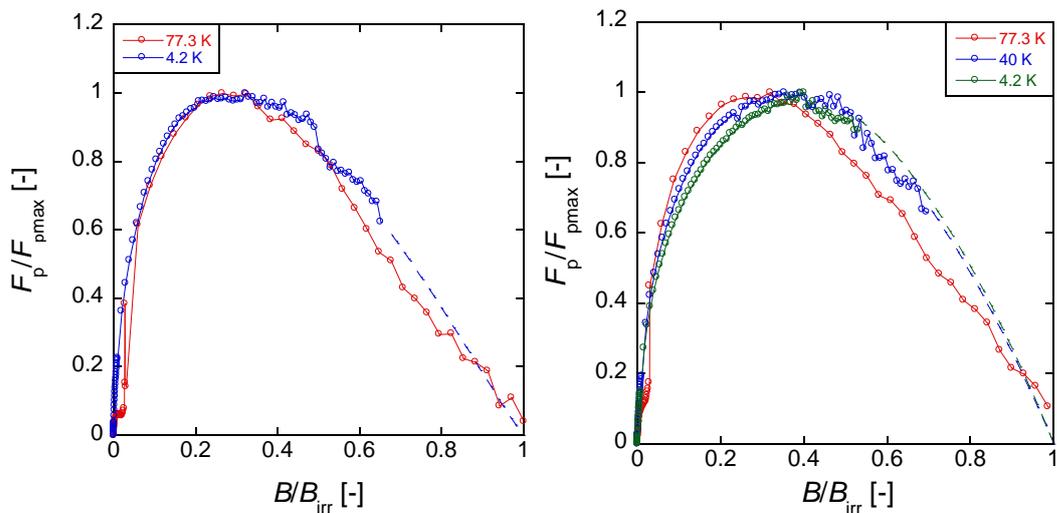


Fig. 6.1.6 温度スケール則(左:pure 右:Ti 1mol%)

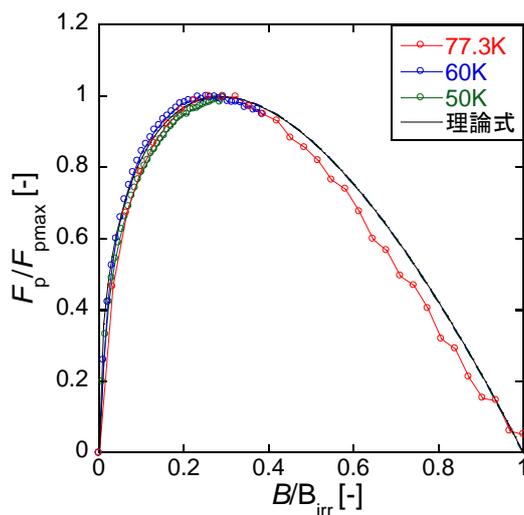


Fig. 6.1.7 BaZrO<sub>3</sub>添加 Gd123 薄膜の温度スケール則

## 第7章 まとめ

### 7.1. バルク体に関する結論

固相反応法によって作製された Ti 添加 Gd123 バルク体に関する結論を下記にまとめた。XRD 結果より、Gd123 の回折ピークに変化は確認できなかった。また、Ti の不純物の回折ピークを確認することは出来なかった。ところが、SPring-8 の放射光測定結果より、Gd123 の a 軸ピークが低角度側にシフトし、b,c 軸ピークは高角度側にシフトした結果が表れた。a 軸長は大きく、b, c 軸長は小さくなることが分かった。超伝導状態の Gd123 は a 軸が b 軸よりも短い斜方晶であり、正方晶に近づくにつれて超伝導状態が弱くなることが知られている。SPring-8 の結果から、Gd123 に low  $T_c$  相が生成されたと考えられる。先行研究でも Ti 添加することで  $\text{CuO}_2$  層に存在する Cu と置換した可能性を示している。磁化の温度依存性から、2 段階の転移を観測した。2 段階転移を解析するために、残留磁化法を用いて粒間・粒内電流の解析を行った。Ti を添加することで粒間電流密度特性の顕著な向上を確認した。粒間電流の向上は、粒間に存在する弱結合の改善が寄与したと考えられ、SEM による表面観察結果と一致する結果となった。そして、粒内電流密度特性の向上も確認した。これは先に述べた元素置換で生じた low  $T_c$  相のピン止め効果が大きく影響を与えた結果であると考えられる。バルク体の結果を踏まえて、Ti 添加は  $J_c$  特性向上に寄与する可能性を示した。

### 7.2. 薄膜に関する結論

MOD 法により作製された Gd123 薄膜に関する結論について記述していく。XRD 結果より、c 軸長が小さくなることが確認された。この結果はバルク体の SPring-8 結果と一致するため、Ti 添加により薄膜にも low  $T_c$  相が形成された可能性を示唆している。直流磁化法を用いた  $J_c$ - $B$  特性で磁場中  $J_c$  の向上を確認した。特に 40K 近傍である中間温度領域で格段に無添加試料よりも向上した結果を示した。Ti 添加により、中間温度領域で有効な磁束ピンニング機構が生成されたと考えられる。温度スケール則より、スケール則の曲線が低磁場側に移動することが確認された。温度によってスケールの振る舞いが異なることから、Ti 添加薄膜には温度誘起型のピンニングセンタが導入されたと分かる。ピンニングパラメータである有効ピン密度は大幅な向上を示し、要素的ピン力は中間温度領域で無添加試料よりも高い値を示した。以上の結果より、運動エネルギー相互作用に起因した斥力ピンによるメカニズムが支配的であることが示唆された。本研究結果から Ti の最適添加量は 1mol% であり、Ti 添加により中間温度領域で有効な温度誘起型の磁束ピンニング機構を導入することが結論付けられた。

## 参考文献

- [1] H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Lieden. 120C (1911) 1226
- [2] Dirk van Delft, American Institute of Physics, S-0031-9228-1009-020-4
- [3] P. H. Kes, EUCAS2011 講演 3-H-1 (2011)
- [4] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, (1933) 787
- [5] Matthias, B. T.; Geballe, T. H.; Compton, V. B. (1963). "Superconductivity". Reviews of Modern Physics **35**: 1
- [6] Eisenstein, J. (1954). "Superconducting Elements". Reviews of Modern Physics **26** (3): 277
- [7] B. T. Matthias et al, Phys. Rev. 95 (1954) 1435
- [8] J. R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. 23 (1973) 480
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175
- [10] J. G. Bednorz, and K. A. Muller, Z. Phys. B – Cond. Matt. 64 (1986) 189-193
- [11] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908-910
- [12] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209
- [13] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, Nature. 332 (1988) 138-139
- [14] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, Nature. 363 (1993) 56
- [15] N. Takeshita et al, J. Phys. Soc. Jpn. Lett. 82 (2013) 023711
- [16] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani & Jun Akimitsu, Nature. 410 (2001) 63-64
- [17] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3296
- [18] Chen X. H., Wu T., Wu G., Liu R. H., Chen H. and Fang D. F., Condmat:arXiv, 0803-3603 (2008)
- [19] YOSHIKAZU MIZUGUCHI et al. PHYSICAL REVIEW B 86, 220510(R) (2012)
- [20] 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 HP  
「これまでで最高温度となる 153 K での超伝導転移を観測」  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2013/pr20130130/pr20130130.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2013/pr20130130/pr20130130.html)  
(2015 年 12 月 7 日アクセス)
- [21] 松本 和也, 首都大学東京大学院 電気電子工学専攻 修士論文(2012)
- [22] Y. Zhu, O. Miura, K. Hayakawa, and D. Ito, IEEE Trans. Appl. Supercond , Vol. 11, No.1 (2001) 3808-3811
- [23] Y. Zhu, O. Miura, T. Okubo, D. Ito, and S. Endo, IEEE Trans. Appl. Supercond ,

- Vol.10, No.1 (2000) 1046-1049
- [24] T. Matsushita, E.S. Otabe, *Physica C* . 335 (2000) 153-156
- [25] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, E. M. Vogel, *Phys. Rev. B*36 (1987) 226
- [26] F. Tao, C. G. Che, X. J. Zhou, Z. Zhao, S. F. Zhu, C. Dong, S. L. Jia, H. Chen, *Materials Letters* 40 (1999) 222
- [27] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, *Phys. Rev. B*41 (1989) 1863
- [28] H. Shaked, B. W. Veal, J. F. Jr. R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss, A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B*41 (1990) 4173
- [29] J. L. MacManus-Driscoll et al, *Nature Materials* 3, *Lett.* 439 - 443 (2004)
- [30] Tobita, H., et al. *Superconductor Science and Technology* 25.6 (2012): 062002
- [31] Varanasi, Chakrapani V., et al. *Superconductor Science and Technology* 19.10 (2006): L37
- [32] Gasparov, Vitaly A., et al. *Physical Review B* 63.17 (2001): 174512
- [33] Motoki, Takanori, et al. *Superconductor Science and Technology* 29.1 (2015): 015006
- [34] Motoki, Takanori, et al. *Superconductor Science and Technology* 27.9 (2014): 095017
- [35] 鉄道総研報告  
「世界の高温超電導線材の現状」  
<http://bunken.rtri.or.jp/PDF/cdroms1/0001/2011/0001003431.pdf>  
(2016年1月29日アクセス)
- [36] 大屋 正義, 湯村 洋康, 渡部 充彦, 芦辺 祐一, 滝川 裕史, 伊藤 秀樹, 南野 忠彦, 西村 崇, 増田 孝人, 本庄 昇一, 三村 智男, 鬼頭 豊, 野口 裕, *SEI テクニカルレビュー* , 第 176 号 (2010) 102-110
- [37] K. Hayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 080001
- [38] 塩原 融, *低温工学*, Vol.39 No.11 (2004) 511-517
- [39] 塩原 融, *IEEJ Journal*. Vol.126 No.5 (2006) 268-271
- [40] 大熊 武, *低温工学*, Vol.46 No.6 (2011)335-341
- [41] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawl, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean, and M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 619
- [42] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, and Y. Iwata, *Appl. Supercond.* Vol.4 (1996) 487-493
- [43] P. C. McIntyre, M. J. Cima, and M. F. Ng, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4183-4187
- [44] 和泉 輝朗, *IEEJ Journal* Vol.126 No.5 (2006) 278-279

- [45] 野本 祐春, 和泉 輝朗, 宮田 成紀, 山田 穰, 塩原 融, 青木 裕治, 小泉 勉, 兼子 敦, 高橋 保夫, 中西 達尚, 長谷川 隆代, 昭和電線レビュー, Vol.56 No.1 (2006) 47-50
- [46] 和泉 輝朗, 宮田 成紀, 山田 穰, 塩原 融, 小泉 勉, 高橋 保夫, 兼子 敦, 中西
- [47] 塩原 融, 超伝導科学技術研究会 第 36 回シンポジウム講演 (2010)
- [48] 富田 優, 超伝導科学技術研究会 第 36 回シンポジウム講演 (2010)
- [49] みづほ情報総研ホームページ  
「超電導送電—電力ロスを抑える次世代送電技術」  
[http://www.mizuho-ir.co.jp/publication/report/2013/mhir06\\_superconductivity.html](http://www.mizuho-ir.co.jp/publication/report/2013/mhir06_superconductivity.html)  
(2016 年 1 月 29 日アクセス)
- [50] 東洋経済 ONLINE  
「2027 年「リニア」、いよいよ今秋着工へ」  
<http://toyokeizai.net/articles/-/38550?page=2>  
(2016 年 1 月 29 日アクセス)
- [51] 川崎重工業株式会社 HP  
「メガワット級超電導モータで国内最高出力達成 —高効率の電気推進船の実現に向けて」  
[http://www.khi.co.jp/news/detail/20101101\\_1.html](http://www.khi.co.jp/news/detail/20101101_1.html)  
(2016 年 1 月 29 日アクセス)
- [52] 住友電気工業株式会社 HP  
「超電導モータ 自動車用」  
[http://www.sei.co.jp/super/magnet\\_coil/car.html](http://www.sei.co.jp/super/magnet_coil/car.html)  
(2016 年 1 月 29 日アクセス)
- [53] 田沼 静一、家 泰弘、実験物理科学シリーズ第 3 巻 高温超伝導体とエキゾチック超 電 導体 共立出版 (1999)
- [54] 大津陽一, 首都大学東京大学院 電気電子工学専攻 修士論文 (2014)
- [55] M. Miura, B. Maiorov, S. A. Baily, N. Haberkorn, J. O. Willis, K. Marken, T. Izumi, Y. Shiohara, and L. Civale, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 184519
- [56] 横山浩一, 静岡大学大学院 電子材料科学専攻 博士論文 (2006)
- [57] T. Nakamura, R. Kita, O. Miura, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, *Physica C*, 463-465 (2007) 540-543
- [58] T. Nakamura, R. Kita, O. Miura, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, S. Horii, *Physica C*, 468 (2008) 1542-1545
- [59] P. Vermeir, I. Cardinael, M. Backer, J. Schaubroek, E. Schacht, S. Hoste, and I. V. Driessche, *Supercond. Sci. Technol.* 22 (2009) 075009
- [60] Y.NISHI, et al.: *Journal of materials science letters* 7(1988) 359-360
- [61] 朱纂, 東京都立大学 博士論文 (2003)

## 謝辞

本研究において実験方法から測定装置の操作方法などあらゆる研究に対して、直接ご指導して頂きました首都大学東京理工学研究科電気電子工学専攻の三浦大介准教授、水口佳一助教に深く感謝いたします。

そして、薄膜作製方法のご指導をして頂きました静岡大学工学研究科電気電子専攻の喜多隆介教授、共同研究でサポートして頂いた鈴木寛様をはじめとする喜多研究室の皆様方には大変感謝しております。

それから、SPimg-8の測定において協力して頂いた広島工業大学様にはとても感謝しています。

最後に本研究を進めていくにあたりお世話になりました超伝導応用工学研究室一同、特に同研究テーマを持ち、共に研究を行い、多大な協力をして頂きました大津陽一様、小林夏輝様には深い感謝の意を表します。

## 本研究における外部発表

① 発表者：久保勇人，三浦大介(首都大学東京)，喜多隆介，鈴木寛（静岡大学）

発表題名：Gd123超伝導体の新しいピンニングセンターの探索

学会名：新超伝導体研究会 TMUNSC 2014(2013 年度)

②発表者：久保勇人，三浦大介(首都大学東京)，喜多隆介，鈴木寛（静岡大学）

発表題名：Gd123 への有効なピンニングセンターの探索

学会名：Superconductivity Summer Seminar 2014(2014年度)

③発表者：久保勇人，三浦大介(首都大学東京)，喜多隆介，鈴木寛（静岡大学）

発表題名：Ti添加Gd123バルク体及びMOD法Gd123薄膜の臨界電流密度特性

学会名：第 90 回低温工学・超電導学会研究発表会(2014 年度)

④発表者：久保勇人，三浦大介(首都大学東京)，喜多隆介

発表題名：Enhancement of critical current densities for Ti-doped GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>

bulks and films fabricated by metal organic deposition

学会名：International Conference on Magnet Technology 24 (2015 年度)