

論文の内容の要旨

論文題目 希土類123系超伝導大型結晶材料の組織制御と
臨界電流特性

氏 名 中 島 隆 芳

RE123 溶融凝固バルクはテスラ級の磁場を発生するバルクマグネットとして、ドラッグデリバリーシステムなど従来のマグネットでは適わなかった新たな分野への応用展開が期待されている。29 K では 17 T の磁場を捕捉できることが報告されているが、冷却システムを簡素化するためには、より高温でも高い捕捉磁場特性を示すことが望ましい。RE123 溶融凝固バルクの捕捉磁場は主に臨界電流密度(J_c)と試料径で決定されるため、捕捉磁場特性の向上を目指した研究は(動径方向への)大型化と高 J_c 化を中心に進められてきた。大型化については作製プロセスの改善により 160 mm ϕ のものまでシングルドメイン化することに成功している。しかし、着磁に用いる超伝導マグネットのボア径による制約のため、これ以上試料径を拡大することはあまり意味を成さない。そこで、これからはもう一つの捕捉磁場特性改善指針である高 J_c 化がより一層注目されると予想できる。RE123 溶融凝固バルクの J_c 特性に関しては数多くの報告があるものの、それらは必ずしも酸素量や微細組織、結晶配向性を関連づけた評価を行っておらず、そのため J_c 特性の支配因子についてはいまだにほとんど解明されていない。

本研究では高 J_c 特性を有する RE123 溶融凝固バルクの組織および酸素量制御技術の確立を目的とした。そのためにまず、一般的な手法で作製した RE123 溶融凝固バルクの酸素量を厳密に制御し、微細組織や結晶配向性と対応させて超伝導特性を評価することにより J_c 特性の決定因子を明確にする。また、 J_c 特性についてこれまで行われてきた議論と本研究の結果とを比較しながらその整合性について検討する。

本論文の本体に当たるのは第 3 章から第 7 章であり、以下に各章で得られた知見と J_c 改善指針について示す。

第 3 章 RE123 溶融凝固バルクにおける J_c 特性の決定因子

種結晶から動径方向に成長した *a*-growth 領域には結晶成長方向に沿ってサブグレイン構造が発達する一方で、種結晶直下に成長した *c*-growth 領域では不安定な条件下での結晶成長でもサブグレインはほとんど発生せず良好な結晶配向性を有することを明らかにした。両結晶成長領域における結晶配向性の違いは結晶成長時に発生した刃状転位の弾性的性質と結晶成長方位から説明することができる。

a-growth 領域に特有のサブグレイン界面の一部は無磁場下から Josephson 接合となっており、電流パスを制限していることを初めて実験的に明らかにした。

J_c 特性は *a*-growth 領域では磁場に対して単調に減少するのに対し、*c*-growth 領域では酸素欠損に由来した大きな第 2 ピーク効果が現われた。*a*-growth 領域で J_c の第 2 ピーク効果が現われないのは、試料内を周回する電流がずれ角の大きいサブグレイン界面において Josephson 電流で制限されているためだと考えられる。高磁場領域でもサブグレイン界面で電流パスが減少するため、 J_c で定義する不可逆磁場は結晶配向性に優れた *c*-growth 領域で高くなった。

a-growth 領域の磁場中抵抗では磁束フロー領域において双晶ピンに起因したショルダーが認められず、磁化緩和率は酸素欠損のピンポテンシャル由来の最小値を示した後、磁場に対して単調に増加した。一方、*c*-growth 領域では 3 ~ 5 T の磁場領域において一定した磁化緩和率が観測され、双晶ドメインと相関があることを明らかにした。

第 4 章 *c*-growth 領域を主体とした円柱状 RE123 溶融凝固バルクの作製と評価

第 3 章で得られた知見を元に、結晶配向性と J_c 特性に優れた *c*-growth 領域を拡大するために、*c* 軸方向に長い円柱状 RE123 溶融凝固バルクの作製を試みた。底部の Dy211 偏析層を差し引くと実質 21 mm ϕ x 14 mm^(//) のシングルドメイン化することに成功した。このようにアスペクト比(=試料厚み/試料径)の大きな RE123 溶融凝固バルクを作製したのは本研究が初である。

c-growth 領域は RE123 結晶成長界面からの強い排出作用のために RE211 析出物の体積分率が低く RE123/RE211 界面ピンニングが支配的な低磁場領域における J_c 特性が *a*-growth 領域と比べて低いことで知られている。しかし、*c*-growth 領域においても種結晶からすこし離れると Dy211 析出物の体積分率は *a*-growth 領域と同程度にまで増加し、0.1 T 化の J_c も *a*-growth 領域と同等の $J_c \sim 7 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$ にまで増加することを確認した。

a-growth 領域では種結晶近傍からサブグレインが発生し、結晶成長とともに結晶配向性は低下する。一方で、*c*-growth 領域では種結晶から結晶成長端に至るまで良好な結晶配向性を維持しており、磁場中 J_c も高いため最大体積ピンニング力は位置によらず *a*-growth 領域の 2 倍となる $6 \sim 8 \times 10^8 \text{ Nm}^{-3}$ を示した。これらの結果から通常の *a*-growth

領域が主体となるアスペクト比の RE123 溶融凝固バルクと比べて本研究で作製した *c*-growth 領域を主体とした円柱状 Dy123 溶融凝固バルクでは捕捉磁場特性の飛躍的な向上に有効であることを見出した。

第 5 章 重希土類系 RE123 溶融凝固バルクにおける超伝導特性の育成酸素雰囲気依存性

重希土類系の Dy123 溶融凝固バルクと Ho123 溶融凝固バルクを OCMG(Oxygen Controlled Melt-Growth)法によって作製した。どちらの RE123 溶融凝固バルクも育成酸素分圧が増加するとキャリアの最適ドープ状態における T_c は低下し、その時のアニール温度は低温側へシフトしたことから、従来 RE/Ba 固溶が起きないと考えられてきたこれらの重希土類系 RE123 溶融凝固バルクにおいても RE イオンが Ba サイトへ固溶し、キャリア濃度の低下をもたらしていることが示唆された。

育成酸素分圧の増加に伴い Bragg glass 相が縮小したことから、ピンニングセンターとしての RE/Ba 固溶領域が増加していると考えられる。Dy123、Ho123 溶融凝固バルクのどちらも酸化雰囲気で作製した時に明瞭な J_c の第 2 ピークが現れ、磁場中 J_c 特性が向上することを明らかにした。軽希土類系 RE123 溶融凝固バルクでは還元雰囲気で作製することで過剰な RE/Ba 固溶を抑制するが、重希土類系 RE123 溶融凝固バルクでは逆に酸化雰囲気で作製することでピンニングセンターとなる RE/Ba 固溶領域の導入、結晶育成時間の短縮、ボイドの低減が期待できる。

第 6 章 RE123 溶融凝固バルクの超伝導特性における Ag 添加効果

RE123 溶融凝固バルクの機械的強度改善を目的として添加されていた Ag はこれまで RE123 には固溶せず、超伝導特性にも影響を与えないと見なされてきた。しかし、Ag 添加した Y123 溶融凝固バルクでは Ag 無添加のものと比べてキャリアの最適ドープ状態における T_c が低下したことから、Ag が Y123 結晶内に固溶していることを明らかにした。Ag 添加はキャリアの最適ドープ状態に達するアニール温度の低下と *c* 軸長の増加をもたらすことから、 Ag^+ が Cu-O チェーンの Cu サイトを置換しており、アニール温度低下幅と酸素のノンストイキオメトリから置換量は約 1.5% であると考えられる。最適ドープ状態以上のキャリア濃度において磁場中 J_c 特性は Ag 添加試料で大きく向上し、 Ag^+ が置換した領域が Low- T_c 相となり磁場中で有効なピンニングセンターとなっていることが示唆された。ただし、Ag 置換では最適なアニール処理温度が低温側へシフトすることを考慮しなければならない。

仕込み Ag 濃度が過偏晶組成となると Ag 置換量は固溶限で一定となるが、Ag 添加量

の増加とともに J_c 特性は全磁場領域で向上し、過偏晶組成で最も改善したことから RE123 溶融凝固バルク全体に渡り J_c 特性を向上することが可能である。

Y123 以外に Gd123、Dy123、Ho123 溶融凝固バルクにおいても Ag 添加によるキャリアの最適ドーピング状態における T_c の低下とアニール温度の低下が見られ、Ag 置換が起きていることが明らかになった。Gd123、Dy123 溶融凝固バルクにおいては Ag 添加により、キャリアの最適ドーピング状態における T_c の上昇し、Ag 置換に RE/Ba 固溶抑制効果があることを確認した。

第 7 章 Y123 溶融凝固バルクの超伝導特性における残留炭素効果

残留炭素量が Y123 溶融凝固バルクのキャリア濃度や超伝導特性におよぼす影響を明らかにするために、原料粉や結晶育成雰囲気によって残留炭素量の異なる Y123 溶融凝固バルクを作製した。

アンダードーピングから最適ドーピング状態にいたるキャリア濃度では試料によってほとんど差は見られないが、オーバードーピング状態においては残留炭素量が減少するに従って T_c^{on} は系統的に低下した。このことから、多結晶において残留炭素が主に結晶表面や粒界に存在し酸素拡散を阻害するのと同じく、Y123 溶融凝固バルクでもキャリア濃度のオーバードーピング状態におけるキャリアの導入を阻害していることが明らかになった。このことは熱起電力が残留炭素量の減少とともに系統的に低下したことからも支持された。また、残留炭素量の減少に伴う磁場中 J_c と不可逆磁場の向上を確認した。この結果は結晶成長領域に依存しないものであり、Ca ドープした Y123 薄膜でキャリア濃度を高めることで粒界の結合を高めているのと同様、*a*-growth 領域のサブグレイン界面における粒界 J_c の改善に有効であると考えられる。