

## 論文の内容の要旨

論文題目 Superconducting Properties of RE123 Bulk Material Tuned in  
Chemical Composition and Local Crystal Structure  
(化学組成と局所結晶構造を制御したRE123バルク材料の  
超伝導特性)

氏名 石井 悠衣

種結晶からのエピタキシャル成長によって作製されるRE123バルク超伝導体 (RE = 希土類元素) は、捕捉磁場を利用した強磁場発生用途においてその産業応用が進められてきた材料である。本材料による強磁場発生の最大のメリットは、従来の超伝導磁石では到達困難であった小空間での磁場発生が可能な点であり、この新しい強磁場環境を利用して小型NMR、廃水処理、薬剤の磁気搬送など様々な新技術が考案されてきた。ところが、これらの産業への発展を阻んできたのが、捕捉磁場強度の低さであった。この現状に対する背景は次のようである。

捕捉磁場強度の決定因子の一つは臨界電流密度( $J_c$ )であり、これは粒間を流れる電流と粒内を流れる電流の二種類に大別される。既に二軸配向技術の開発により、結晶粒間を流れる超伝導電流密度が低下する問題は大きく改善されてきた。現在の開発の焦点は、粒内における臨界電流密度の改善となっており、特に磁場下で有効な量子化磁束のピンニングセンターの導入検討がなされてきた。こうした材料開発においては、材料の組織制御に主眼が置かれてきている。しかしながらRE123をはじめとする銅酸化物超伝導体は、金属系超伝導体に比べ本質的に $T_c$ が低い特徴があることから、結晶中における化学組成のわずかな変化も有効なピンニングセンターとなると考えられ、この化学組成の制御が77 KにおけるRE123バルク材料の高捕捉磁場特性化においては重要であると考えられる。一方で冷凍技術の発達により、液体窒素温度 (77 K) より低温での本材料の利用も期待される応用分野の一つとなっている。しかしながら77 Kなど $T_c$ 付近に比べて、低温での臨界電流密度特性の評価はあまり進んでいない。それにもかかわらず、こうした低温応用においては、77 Kにおける臨界電流特性に基づき材料選択される場合が多い。

本研究では、広範な利用を促すRE123バルク材料の設計指針を見出すことを最終目標とし、その化学組成がRE123バルクの臨界電流特性に与える影響を明らかにすること、そしてRE123における $J_c$ の温度依存性の決定因子を解明することを目的とした。

本論文は以下に述べる全6章から構成される。

第1章では最初に超伝導体の熱力学的性質と電磁的性質についての一般的な理論を述べ、それらの適用範囲を明らかにする。続いて研究の動機に至った経緯について、臨界電流密度の決定因子とRE123バルク材料の開発状況をそれぞれまとめ、問題点を指摘する。それに対する本研究のアプローチを明らかにし、研究の目的を記す。

第2章では、RE123が有す多彩な化学組成が結晶構造と超伝導特性に与える影響について、これまで蓄積されてきた知見をまとめた上で、RE123の臨界電流特性に対するこれまでの化学的アプローチがCuO<sub>2</sub>面内での局所化学組成変化に限定されていたことを指摘する。一方で、銅酸化物超伝導体の中でRE123は例外的に、ブロック層においても超伝導電子が存在している点を取り上げる。このことを踏まえて本章では、特にブロック層の構成要素の一つであるCuO鎖に注目し、CuO鎖面内での局所化学組成変化がRE123の臨界電流密度特性に与える影響について系統的に調べた結果を述べる。具体的にはCuO鎖のCuサイトをドーピング可能であるFe, Co, Gaといった不純物元素に注目し、それらを希薄ドーピングした際の超伝導特性の変化を調べた。それらの結果から、イオン半径の異なる元素の希薄ドーピングによって生じる局所的な格子歪みに由来し、それらの不純物元素が従来超伝導特性を大きく決定づけると考えられてきたCuO<sub>2</sub>面以外にあっても強力なピンニングセンターとなり得ることが、本研究により初めて明らかにされた。また本手法が、RE123の特徴である高いT<sub>c</sub>を本質的に損なうことのない手法であることを示すことができた。

第3章ではまず、RE123バルク材料の捕捉磁場強度を決定づける臨界電流密度が、わずかな化学組成の変化によって大きく影響を受けている可能性があることを指摘する。このことに対し、本章においては化学組成の変化がRE123の臨界電流密度に与える影響を明らかにすることを目的としている。具体的には、Dy123が有すDy過剰量および不純物量の変化がDy123バルクの臨界電流特性に与える影響を系統的に調べた。その結果、Dy過剰領域周囲への不純物イオンの、固体化学的に決まる配置のしやすさが、Dy123の磁場中J<sub>c</sub>の決定因子となっていることが明らかになった。さらに、互いに隣接しやすい不純物元素の共ドーピングによって鋭いピンニングポテンシャルを化学的に設計可能であることを実証し、局所的な結晶構造の乱れと局所電荷密度の考慮、それに対する適切な不純物元素の選択が、より強いピンニングセンターの設計指針となることを明らかにした。

第4章では、ピンニング機構の本質にかかわる臨界電流密度の温度依存性について述べる。幅広い温度での利用が見込まれる本RE123バルク材料においては、臨界電流密度の温度依存性の支配因子を明らかにする必要があることが指摘される。そこで本章においては、支配的なピンニングセンターの異なるRE123単結晶を用い、それらの臨界電流密度の温度依存性を詳細に比較した。従来からJ<sub>c</sub>の温度依存性に対して、凝縮エネルギーの温度依存性と磁束クリープが支配的であると考えられてきたが、酸素欠損およびドーピングした不純物イオンと

RE過剰領域がそれぞれ支配的ピンングセンターとなっているRE123単結晶のピンング特性においては、それらだけでは説明困難な相違点があることが明らかになった。すなわち、 $T_c$ 付近で有効なピンングセンターとして働くRE過剰領域が必ずしも低温において有効とは限らないという事実を見出した。

第5章においては、ドーブした不純物イオンとRE過剰領域が異なる $J_c$ の温度依存性を示したことについて、 $J_c$ の温度依存性を変化させる機構を解明することを目的とした。結晶格子の局所的な歪みがほとんど体積を持たない点欠陥とみなされることから、等方的な超伝導体における点欠陥に対する研究例について、本系に対する適用の可否を検討する。それを踏まえ、二次元的な欠陥についての従来理論を三次元的な点欠陥に拡張することによって、異方性の強い系においても広く適用可能な手法を提案する。それに基づいたピンング力の温度依存性の解析から、コヒーレンス長より小さなピンングセンターが、コヒーレンス長より十分に大きいピンングセンターに比べて強い温度依存性を示すことが示され、これは前章で得られた事実と整合するものであった。すなわち、高温では主にRE過剰領域とともに有効な磁束のピンングセンターである不純物イオンの、低温においてピンング効果が強められるという特徴が、温度の低下に伴うコヒーレンス長の短縮に起因していることが明らかになった。

第6章では、以上の研究結果により得られた知見をまとめ、RE123バルク材料設計に対する提言ならびに他の材料に対する本研究の意義について述べる。本研究により、高捕捉磁場特性を示すRE123バルクを設計するためには、現在主流となりつつある固溶の起こりやすい中軽希土類123ではなく、固溶の起こりにくい重希土類123へ開発の指針を再転換することが必要であり、広い温度範囲で強いピンング力を示すピンングセンターを局所化学組成の制御によって設計することが、RE123の有す高いポテンシャルを最大限に引き出すための鍵であることが明らかになった。これらの不純物イオンは原理的に $c$ 軸方向へ流れる $J_c$ に対しても改善可能であるため、現在柱状欠陥の導入に主眼が置かれているRE123薄膜導体においても不純物ドーブへ開発の指針をシフトしていくことが重要と考えられる。また本研究により得られた知見は、低温応用に大きなシェアのあるBi2212丸線導体に対しても、点欠陥の示す強い $J_c$ の温度依存性を利用することによって飛躍的な超伝導特性や通電特性の向上が可能であることを意味している。

本研究で得られた全ての知見は、RE123のみならず、コヒーレンス長の本質的に短い銅酸化物全般や最近発見された鉄系超伝導体などにも共通するものであると思われ、これら異方的な超伝導体の磁束ピンング機構の発展や材料設計への有用な知見として今後活用されていくことを期待している。