

氏名	宮地 優悟
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	総博甲第 1 3 6 号
学位授与年月日	令和元年 9 月 2 0 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項
文部科学省報告番号	甲第 6 6 7 号

学位論文題目 REBCO 系超伝導体の低温形成プロセス並びに転移温度向上に関する研究
(Study on low-temperature process and improving transition temperature of REBCO superconductors)

論文審査委員	主査	島根大学教授	山田 容士
		島根大学教授	三好 清貴
		島根大学教授	梶川 靖友
		島根大学教授	宮崎 英敏

論文内容の要旨

超伝導現象は物質の電気抵抗がゼロになる現象である。超伝導体は通電時にジュール加熱を生じないことから、MRI やリニアモーターカーのマグネットなど、大電流の電気を通電する用途に利用される物質である。REBa₂Cu₃O_{7-δ} (RE123) は超伝導転移温度 (T_c) = 90 K を示す超伝導体であり、高磁場中において高い臨界電流特性を有することから高磁場マグネットへの応用が期待される材料である。また REBa₂Cu₄O₈ (RE124, T_c = 81 K) は力学的な高圧下において T_c が大幅に上昇し、最大で T_c = 108 K を示すことが報告されているが、応用に際して常圧における T_c 向上が望まれる物質である。本研究では RE123 線材の低コスト化が可能な形成手法として、低温で良質な RE123・RE124 単結晶を育成可能な熔融水酸化物法に着目し、低温形成プロセスの確立を試みた。また、RE124 の応用に向けた転移温度向上の試みとして、熔融水酸化物法を用いて Sr 添加を施した Y124 を形成する試みを行った。本論文では、熔融水酸化物法で形成された RE124 膜に熱処理を施すことで高い T_c を示す RE123 膜の形成に成功したため、この成果を論述した。また熔融水酸化物法を用いて Sr 添加を施した Y124 を形成すると、これまでにない高い転移温度を示す Y124 相が得られたため、この成果を論述した。

本論文は全 7 章から構成され、第 1 章の序論では超伝導体の諸特性や REBCO 超伝導体の応用における課題を研究背景として述べ、本研究の目的と論文の構成について述べた。

第 2 章では本研究に用いた測定手法並びに実験原理を論述した。

第 3 章では RE123 並びに RE124 の形成温度を低下させることを目的として、種々の Ba 原料粉並びにフラックスを用いて結晶相の合成を試み、合成温度の低温化に成功したためこの旨を論述した。RE として Y を用いるよりも、Eu のようなイオン半径の大きな RE を用いることで、合成温度

が低下することを明らかとした。さらに、熔融水酸化物として KOH ではなく、NaOH-KOH 共晶溶液を用いることで、さらなる合成温度の低温化に成功した。他の手法では 800–1000°C 以上必要であった RE123・RE124 の形成温度が熔融水酸化物法を用いることで 450°C まで下がることを報告した。しかし、形成された RE123・RE124 は応用の目安である 90 K 程度の T_c を示さなかったため、 T_c の改善が求められることが明らかとなった。

第 4 章では、第 3 章で得られた Eu124 膜が 90 K の転移温度は示さないものの、他手法で形成されるものより良質な T_c を示すことに着目した。熔融水酸化物法で形成された Eu124 膜を熱分解してすることで Eu123 膜を形成し、これが $T_c^{\text{zero}}=93$ K と、高い特性を示す膜であったため、この旨を論述した。熱分解温度は熱処理中の酸素分圧を下げることによって低下し、 $P(\text{O}_2)=10^{-4}\text{atm}$ で熱分解することで 625°C において Eu123 膜を形成することに成功した。熱分解によって得られた Eu123 膜は熱分解後も c 軸配向性を維持しており、応用に適する膜であることが明らかとなった。熱分解後の Eu123 膜の Cu の元素マッピングから、Cu が数 μm オーダーの集まりで膜内ないし膜外に析出することが明らかとなった。上記のことから、第 3 章の熔融水酸化物法による低温結晶成長プロセスと、第 4 章の熱分解プロセスを組み合わせることで、全プロセスを 600°C 前後と低い温度に抑えて 90 K を超える高い T_c を示す RE123 膜が形成可能であることを明らかにした。

第 5 章では Y124 超伝導体の転移温度の向上に向けて、これまでに報告された Sr 添加 Y124 の T_c の変化に対して問題を提起し、先行研究とは異なる手法として熔融水酸化物法を用いて Sr 添加 Y124 を形成し、 T_c と結晶の c 軸長の変化から T_c 向上のメカニズムを検討した。熔融水酸化物法を用いて形成された Sr 添加 Y124 は Sr の添加量の増加に従って T_c が上昇し、先行研究よりも高い T_c を示す Sr 添加 Y124 の形成に成功した。また、合成温度の低下に伴って T_c が向上することが明らかとなった。 T_c と c 軸長の関係から、先行研究では Sr と Y124 結晶中の Ba が置換することによって T_c が変化すると考えられていたのに対し、本研究で得られた結果から、Sr と Y124 結晶中の Y が置換することによってホールドープ効果で T_c が向上するという考察を論述した。

第 6 章では第 5 章で得られた結果をもとに、熔融水酸化物法を用いて高い T_c を示す Sr 添加 Y124 膜を基板上に形成し、通電特性を評価することを目的として研究を行った。熔融水酸化物法を用いて Sr 添加 Y124 の形成を試み、NdGaO₃ 基板上に二軸配向した Y124 を形成することに成功した。形成された Y124 は Sr の添加によって T_c が上昇し、最大で $T_c^{\text{onset}}=90.7$ K、 $T_c^{\text{zero}}=85.8$ K を示す膜を得ることに成功した。しかし、基板元素の拡散によって T_c がわずかに低下することが明らかとなった。

第 7 章では本論文において得られた結果を総括した。

論文審査結果の要旨

本論文は、超伝導転移温度 (T_c) が 90 K の REBa₂Cu₃O_{7- δ} (RE123) の相変態に関する研究、および、81 K の REBa₂Cu₄O₈ (RE124) の Sr 添加による T_c 向上に関する研究をまとめたものである。前者の研究は、RE124 相から RE123 相への相変態を適用することで、600°C 以下での薄膜形成プロセスが可能であることを実証したものである。この成果は、当該超伝導体の応用化に向けた重要な知見を与えるものである。また、後者は、RE124 相の T_c が Sr を添加することで 90K を超える温度まで上昇することを明らかにしたものである。従来、知られていない新しい元素置換効果を発見したものであり、超伝導のメカニズムを検討する上での寄与が期待できるものである。

全 7 章から構成されている本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章において、本研究の背景、従来の研究の課題を述べ、研究の目的を明確にしている。

第 2 章では本研究に用いた測定手法並びに実験原理を論述している。

第 3 章では、RE123 相の結晶成長において、KOH フラックス法による低温での結晶合成の可能性

を詳述している。NaOH-KOH 共晶溶液を用いることにより、従来の KOH フラックス法による成長温度をさらに下回る 450°C での RE123・RE124 の結晶成長を報告している。一方で、それら結晶の T_c が 90K を下回るという課題も同時に明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章で明らかになった課題を解決するために、低温成長により得られた Eu124 結晶膜を熱分解することで、高 T_c の Eu123 相を形成することを試みている。熱分解の酸素分圧と温度を制御することで、熱分解後も単結晶基板上にエピタキシー性を維持した E123 結晶膜を形成でき、さらに熱分解温度を 600°C 程度に抑えても 90K を超える高 T_c RE123 膜が形成可能であることを明らかにした。熱分解による結晶相変化に伴い発生する CuO 系析出物が超伝導磁束ピン留めに作用する可能性にも言及している。これらのことは、超伝導体作製プロセスに波及する可能性を有する重要な知見を初めて報告したものであると言える。

第 5 章では、KOH フラックス法による結晶成長時に Sr を添加することで T_c が 90K まで上昇することを報告している。先行研究における Y124 相への Sr 添加効果では、 T_c をほとんどに上昇させないと報告されていたものである。Sr 添加量、結晶成長温度の影響を詳細に調べ、さらに格子定数の変化と関連付けることで、本作製法による結晶では Sr は Y124 結晶中の Y サイトに置換している可能性が極めて高いことを明らかにした。この発見は、超伝導物質として世界で初めてであり、超伝導の高 T_c 化のメカニズムの知見としても学術的に貴重なものである。

第 6 章では、Sr 添加し高 T_c の Y124 結晶膜を NdGaO₃ 基板上にエピタキシャル成長できることを報告している。

第 7 章では以上の結果を総括している。

以上のように、本論文はオリジナリティーの高い 2 つの研究により構成されており、十分な質と量を有したものである。同時に、この分野の学術的、応用的発展性を有した知見を含んでおり、超伝導の応用面への波及と超伝導機構の解明に寄与すると期待できる。論文構成も学術論文として妥当である。