

2016B1868

BL46XU

低温・高磁場で高臨界電流・高耐ひずみ特性を有する高温超伝導薄膜 実現に向けた人工ピンニングセンターの探索

Exploring of Optimized Pinning Center for High Tc Superconducting Films with High Critical Current and Strain Tolerance at Low Temperature and High Magnetic Field

菅野 未知央^a, 道木 裕也^b, 森 舜介^b, 町屋 修太郎^c, 吉田 隆^b
Michinaka Sugano^a, Yuya Doki^b, Shunsuke Mori^b, Shutaro Machiya^c, Yutaka Yoshida^b

^a高エネルギー加速器研究機構, ^b名古屋大学, ^c大同大学

^aHigh Energy Accelerator Research Organization, ^bNagoya University, ^cDaido University

BaHfO₃ を人工ピンニングセンターとして SmBa₂Cu₃O_y (SmBCO) 超伝導薄膜に添加することにより、低温、高磁場での臨界電流が飛躍的に向上できるという報告がある。この材料を高磁場超伝導磁石に応用するためには、高ひずみ耐性も必要になる。本研究では、BaHfO₃ の添加の有無による SmBCO 薄膜の残留ひずみ、変形挙動を放射光ひずみ測定により観察し、臨界電流のひずみ依存性と比較した。その結果、SmBCO 膜の格子ひずみ変化では臨界電流のひずみ依存性は説明できないことが明らかになった。

キーワード： 高温超伝導体、人工ピンニングセンター、格子ひずみ、臨界電流

背景と研究目的：

低損失、大電流通電という特長を有する超伝導機器の既存機器への代替は、日本社会全体への節電要求から益々重要性が高まっている。省エネルギー機器という観点からの意義に加え、超伝導機器でなければ実現できない用途、例えば、核磁気共鳴 (MRI) や重粒子線ガン治療用の加速器超伝導磁石などの医療機器への社会的な注目も高い。これらの機器の高温超伝導化は、超伝導応用の障壁となっている冷却コストを大幅に低減できるという利点がある。高温超伝導体の中でも近年最も注目されているのが REBa₂Cu₃O_{7-d} (RE は種々の希土類金属。以下、REBCO。) である。この材料は、二軸配向した薄膜成長させることで他の材料と比べて一桁以上高い臨界電流密度を実現できる。高温超伝導体は、液体窒素温度よりもさらに低温で使用することで格段に臨界電流が高くなるため、高磁場磁石を小型化できるメリットがある。素粒子物理実験でも未踏の 20 テスラ級高磁場先端加速器用磁石の大量生産が求められており、こうした応用にも欠かせない材料である。

近年 REBCO 薄膜中にナノスケールの常伝導体 (人工ピンニングセンター、Artificial pinning center (APC)) を導入することで、磁場中での臨界電流の飛躍的な向上が多数報告されている。これにより、超伝導応用機器のより安定した運転とより優れた性能の実現が期待できる。

磁石応用では、励磁中にコイルに電磁力が発生するため、機械的特性もまた重要になる。特に、高温超伝導体はセラミックスであるため脆性的で、破断に至るまでの許容ひずみが市販されている線材での典型的な値で 0.4%程度と小さく、容易に臨界電流の低下が起こる。さらに、破断以前の弾性変形でも臨界電流が変化するため、機器設計においてひずみ管理が不可欠である。さらに超伝導体に APC を添加することで、超伝導体のひずみ状態はさらに複雑に変化する。実際に、著者らのグループの実験により、GdBCO 薄膜に BaHfO₃ を添加した薄膜で、添加量に応じて臨界電流のひずみ特性に変化が現れることが初めて明らかになった[1]。

本実験では、超伝導磁石応用で必要となる低温 (4.2 K)、高磁場 (17 T) で 1.6 TN/m³ という磁束ピンニング力のレコード値を実現している BaHfO₃ 添加 SmBCO 薄膜[2]を測定対象とする。この材料において、APC である BaHfO₃ の有無による SmBCO 薄膜の格子ひずみ変化を放射光回折測定により明らかにすることを目的として実験を行った。申請段階では APC の導入による SmBCO 薄膜の残留ひずみと破断ひずみの変化の評価を目的としていたが、APC の体積分率を大きく変化した薄膜の作製ができなかったこと、および臨界電流のひずみ依存性のデータ収集が予定よりも進んだこともあり、APC 有無によるひずみ特性の違いの原因究明という目的に変更した。

実験：

SPring-8 の BL46XU において、APC 導入 SmBCO 薄膜の格子ひずみ測定を実施した。今回用意した 6 種類のサンプルの諸元は Table 1 にまとめた通りである。いずれの薄膜も、基板として 0.1 mm 厚の Hastelloy テープの上に、 $Gd_2Zr_2O_7$ 、 MgO 、 CeO_2 の順に 3 層構造の中間層が成膜されたテープを用いている。中間層は SmBCO 層を配向成長させるため、結晶の a 、 b 軸の方向を揃えて成長させている。例えば、SmBCO 膜直下の CeO_2 膜は a 、 b 軸がテープ長さ、幅方向に対して 45° 回転して配向している。 a 、 b では APC として導入した $BaHfO_3$ の有無を比較する。S1 は臨界電流の高い低温成膜法 (LTG 法) SmBCO 薄膜、S2 は一般的なパルスレーザー蒸着法 (PLD) 薄膜、S3 は S1、S2 とは中間層の配向度が異なる基板を用いて PLD で SmBCO を成膜した線材である。SmBCO 膜の膜厚は約 $0.3 \mu m$ である。 CeO_2 の (111) 面の ϕ スキャンの半値幅から評価した面内配向度は S1、S2 で $1.5\sim 1.7^\circ$ 、S3 では 1.7° であり、S3 の配向度が若干悪い。 $BaHfO_3$ の添加量は全て 2 vol% とした。すべての線材の最表面にスパッタリングにより Ag 保護層を成膜した。

Fig. 1 は測定中の回折計周辺の様子を示している。回折計に小型引張試験機と設置し、長さ 120 mm の線材の両端をチャック固定した。SmBCO の結晶構造は斜方晶であり、テープ面に垂直に c 軸が、また、双晶の存在により線材長さ方向 (およびそれと垂直な幅方向) に a 、 b 軸が混在して配向成長している。線材長さ方向に引張ひずみを負荷した状態で保持し、透過配置で室温でひずみ負荷方向の SmBCO の b 軸 (020 面) の回折測定を行った。ビームエネルギーは 19.5 keV、受光スリットのサイズは幅方向 0.5 mm、高さ方向 0.2 mm とした。検出器にはシンチレーションカウンタを使用した。

試料に負荷したひずみ (ϵ_a) はひずみゲージで測定した。一方、格子ひずみ (ϵ) は式 (1) により求めた。

Table 1 測定試料の諸元

	成膜方法	超伝導体	APC 添加有無
S1a	LTG	SmBCO	なし
S1b	LTG	SmBCO	$BaHfO_3$ 添加
S2a	PLD	SmBCO	なし
S2b	PLD	SmBCO	$BaHfO_3$ 添加
S3a	PLD	SmBCO	なし
S3b	PLD	SmBCO	$BaHfO_3$ 添加

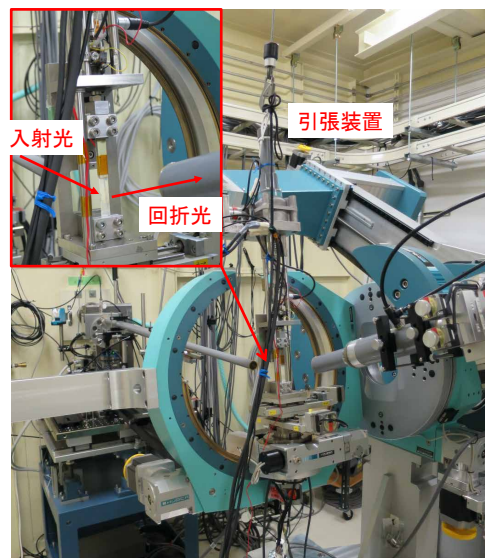


Fig. 1 BL46XU の多軸ゴニオメーターに搭載された小型引張試験装置。内挿図は、試料周辺の拡大写真。

$$\varepsilon = d(\varepsilon_a) / \{d(\varepsilon_a) - d_0\} \quad (1)$$

ここで、 $d(\varepsilon_a)$ は ε_a を負荷した状態での SmBCO の 020 面間隔、 d_0 は機械的にはく離れた SmBCO 膜の 020 面間隔である。この測定を $\varepsilon_a=0\sim 0.8\%$ の範囲で一定ひずみステップごとに繰り返し行い、外部から負荷したひずみと薄膜の格子定数変化から評価した格子ひずみを比較し、各試料の残留ひずみや変形挙動を比較した。

SmBCO 線材の臨界電流のひずみ依存性を以下の方法で測定した。液体窒素中 (77 K) では線材を厚さ方向に曲げることで SmBCO 膜に対して引張または圧縮のひずみを与えた。20~83 K の温度可変環境での測定では、線材を厚さ 3 mm の Cu-Be 板に接着し、板ごと 4 点曲げ変形を与えることで SmBCO 膜に引張、圧縮ひずみを負荷した。温度調整はヘリウムガスフロー方式とした。以上の方法で負荷したひずみは、全て引張試験で SmBCO 薄膜に負荷されるひずみと同方向である。

結果および考察：

Fig. 2 に引張負荷ひずみを 0~0.8%まで変化させたときの S1a サンプルの SmBCO 膜の 020 ピークプロファイルを示す。引張ひずみの増加とともにピークが広角側にシフトしているのがわかる。Fig. 3 に今回測定した 6 サンプルの負荷ひずみと格子ひずみの関係を示す。各測定点にピークフィットの標準偏差から評価したエラーバーを付している。全サンプルを通じて最大のひずみ誤差は 0.0055%であった。このことから、測定した格子ひずみの有効数字は小数点以下 2 桁とした。いずれのサンプルでも、低負荷ひずみ領域では、負荷ひずみと格子ひずみに線形関係が確認される。S1a のデータに対して示したように、この線形部分を最小二乗法でフィッティングした直線の y 切片から残留ひずみを、勾配から各薄膜におけるひずみ応答係数を調べた。Table 2 に各試料について評価されたこれらの値を示す。

残留ひずみの値を S1~3 について a と b で比較すると、BaHfO₃ を添加した b のサンプルで-0.03~-0.11%だけ圧縮ひずみ側に変化している。BaHfO₃ 添加により、SmBCO 薄膜のひずみ状態はわずかながら圧縮ひずみ側に変化することが明らかになった。

一方、fitting 直線の勾配から求められたひずみ応答係数は、外部からの負荷ひずみに対して、格子ひずみが増加する割合を示している。この値は、成膜方法、基板の配向度によらずほぼ一定であることが確認された。SmBCO よりも高いヤング率を有する BaHfO₃ を添加した場合、応力分担に

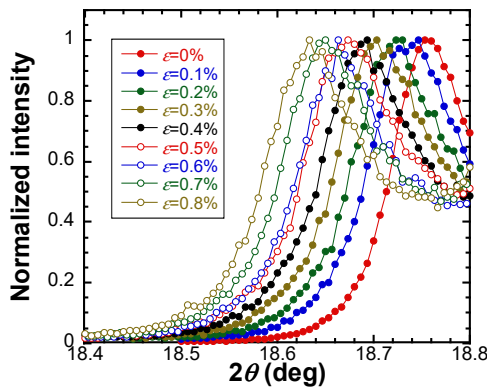


Fig. 2 サンプル S1a の負荷ひずみによる SmBCO 膜の 020 回折ピークシフト

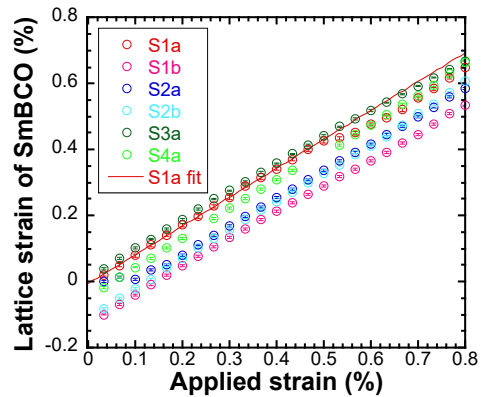


Fig. 3 SmBCO 膜格子ひずみと負荷ひずみの関係

Table 2 SmBCO 薄膜の残留ひずみと応答係数

	残留ひずみ (%)	ひずみ応答係数
S1a	-0.01	0.87
S1b	-0.12	0.83
S2a	-0.08	0.83
S2b	-0.11	0.88
S3a	0.02	0.86
S3b	-0.05	0.89

より SmBCO のひずみ応答係数が小さくなることも予想されたが、今回作製した試料の添加量ではそのようなことは起こっていないことになる。

S1a (LTG 法 SmBCO 薄膜 BaHfO₃ 添加なし)、S1b (LTG 法 SmBCO 薄膜 BaHfO₃ 添加あり) の線材について、77 K で臨界電流のひずみ依存性の測定を行った。テープ線材を Fig. 4 の内挿図に示す厚さ方向に曲げることで、SmBCO 薄膜に引張または圧縮のひずみを負荷した。臨界電流のひずみ依存性を Fig. 4 に示す。今回測定したひずみの範囲内では、臨界電流は可逆的な振る舞いを示した。REBCO の臨界電流はひずみに対して 2 次関数的に変化することが知られている。本実験で得られたデータを $I_c/I_{c0}=1-a(\epsilon_a-\epsilon_p)^2$ という関数で近似し、臨界電流最大のひずみ値 (ピークひずみ、 ϵ_p) とひずみ感受性 a を求めた。 I_{c0} はひずみ負荷前の臨界電流、 ϵ_a は負荷ひずみである。S1a、S1b について、これらのパラメーターを求めると、ピークひずみが -0.85%、-1.1%、ひずみ感受性が 0.092、0.11 であった。ひずみ感受性の大小関係は、放射光ひずみ測定により測定したひずみ応答係数とは逆転しており、BaHfO₃ 添加により SmBCO の変形が影響を受けたものとは考えられない。一方、ピークひずみは S1b が S1a よりも 0.25% 圧縮側にシフトしている。放射光により評価した SmBCO の残留ひずみは S1b の方が 0.1% 圧縮側に大きく、したがって臨界電流のピークひずみは引張側に移動するはずである。このことから、臨界電流のひずみ依存性は結晶粒内の格子ひずみでは説明できないことがわかった。

S1a と S1b の臨界電流のひずみ依存性を温度制御したヘリウムガス雰囲気中で測定し、ピークひずみの温度依存性を求めた結果を Fig. 5 に示す。Fig. 4 は線材単体で冷却しているのに対して、Fig. 5 では線材 Cu-Be 板に接着しており、Cu-Be の線膨張係数は SmBCO のそれよりも大きいため、後者では SmBCO により大きな圧縮熱残留ひずみが発生する。これによりピークひずみは引張ひずみ側にシフトする。Fig. 4 と Fig. 5 の 77 K でのピークひずみが異なっているのはこのような理由によるものである。S1a では、低温ほどピークひずみが圧縮ひずみ側にシフトしている。この傾向は、過去の菅野らの報告[3]と一致している。一方、S1b では異なる傾向を示しており、温度によらずピークひずみはほぼ一定となった。S1a におけるピークひずみの変化は、温度により線材のマクロな電流輸送特性の支配因子が粒界から粒内へと移行することによると考えられる。これは、低温で粒界の臨界電流と粒内のそれとの差がより著しくなることに起因している。BaHfO₃ が粒界に沿って配列するという観察報告[4]もあり、S1b では BaHfO₃ 添加により自己磁場での粒界の臨界電流がより低くなり、すべての温度範囲で粒界が臨界電流の支配因子になったためではないかと推察される。

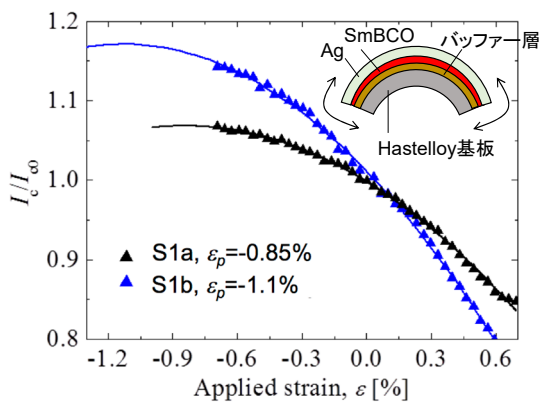


Fig. 4 77 K で測定した臨界電流のひずみ依存性

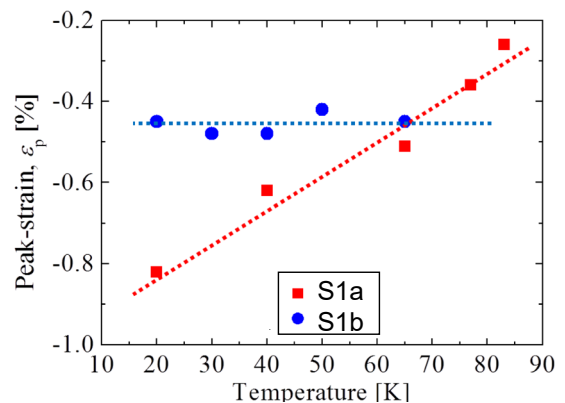


Fig. 5 ピークひずみの温度依存性

謝辞:

本研究は JSPS 科研費 16H04512 の助成を受けて実施したものです。

参考文献:

- [1] 宇佐美貴史 他、低温工学, **51**, 259 (2016).
- [2] S. Miura et al., *APL Materials*, **4**, 016102 (2016).

- [3] M. Sugano *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 085013 (2010).
[4] A. Tsuruta *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **8**, 033101 (2015).

(Received: August 29, 2022; Accepted: November 7, 2022; Published: February 28, 2023)