

博士論文

**MgB₂超伝導薄膜の
線材化に関する基礎的研究**

岩中 拓夢

目 次

第1章 序論	3
1.1 超伝導体の変遷	3
1.2 超伝導体の特徴と応用	4
1.3 臨界電流密度	7
1.4 ニホウ化マグネシウム(MgB ₂)の特徴	8
1.5 MgB ₂ 超伝導線材の主な製法	10
1.6 薄膜プロセスによる製法	12
1.7 本研究の目的と課題	13
第2章 MgB ₂ 薄膜の作製と超伝導特性の評価	16
2.1 緒言	16
2.2 研究方法	16
2.3 結果	19
2.4 考察	23
2.5 結論	31
第3章 MgB ₂ 薄膜の厚膜化	32
3.1 緒言	32
3.2 研究方法	32
3.3 結果	33
3.4 考察	37
3.5 結論	42
第4章 MgB ₂ 薄膜線材の曲げ特性の検証	44
4.1 緒言	44
4.2 研究方法	44
4.3 結果	46
4.4 考察	47
4.5 結論	51
第5章 MgB ₂ 薄膜線材の長尺化対応プロセスの開発	52
5.1 緒言	52
5.2 研究方法	54
5.3 結果	57
5.4 考察	63
5.5 結論	66
第6章 高温ポストアニールによる高性能化	67
6.1 緒言	67
6.2 研究方法	68
6.3 結果	69

6.4 考察	74
6.5 結論	79
第7章 総括	81
謝辞	85
参考文献	86

第1章 序論

1911年に H. K. Onnes は、水銀の電気抵抗が 4.2 K 近傍でゼロになる超伝導現象を発見した¹。それから 1 世紀以上が経ち、これまでに発見された超伝導物質は実用に至らなかったものを含めると数千種類に上ると言われ、現在も新たな超伝導物質の探索と実用化を目指した研究開発がなされている。本研究では、次世代の超伝導材料として期待されている二ホウ化マグネシウム(MgB₂)を薄膜化することにより、優れた超伝導特性を実現する MgB₂ 薄膜を対象に、超伝導線材化に向けた基礎的研究として、超伝導・機械特性の評価および量産に向けた作製プロセスの開発研究を行った。本章では、まず超伝導体の特徴を述べ、MgB₂ の特徴と現状の作製プロセスについて述べる。次に、MgB₂ の超伝導線材化における課題について言及し、本研究の意義と目的を明らかにする。

1.1 超伝導体の変遷

オランダの物理学者 H. K. Onnes は、1911 年に水銀の電気抵抗が 4.2 K 近傍でゼロになる超伝導現象を発見した¹。特定の温度以下まで冷却した際に超伝導現象を発現する物質を超伝導物質といい、超伝導現象が発現する温度を臨界温度 T_c という。超伝導状態では、電気抵抗がゼロになる完全導電性と、1933 年に F. W. Meissner と A. R. Ochsenfeld によって発見された完全反磁性を示す²。完全反磁性は、超伝導体に外部磁場を印加した際、超伝導体内部の磁場がゼロになるように磁束を完全に排除する現象であり、発見者に因んで Meissner 効果と呼ばれる。1957 年には、Bardeen, Cooper, Schrieffer らが超伝導現象の発現機構を明らかにする BCS 理論を発表した³。

1911 年以降、金属系の超伝導体の発見が相次ぎ、1973 年には Nb₃Ge 金属間化合物により臨界温度は 22 K に達した⁴。当時、BCS 理論に基づいた T_c の上限の予測から、さらなる T_c の大幅向上は不可能と考えられていたが、1986 年に Bednorz と Müller が $T_c = 35$ K を示す銅

酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ を発見し⁵, この予測は覆された。銅酸化物超伝導体は BCS 理論には従わず, 高い T_c を有することから大いに注目された。以後, 銅酸化物超伝導体が次々と発見され, T_c の世界記録の更新が続いた。1987 年に発見された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の T_c は 93 K と⁶, 研究者の長年の夢であった液体窒素温度(77 K)以上であり, 銅酸化物超伝導体による高温超伝導フィーバーが巻き起こった。1993 年には $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ により, 常圧下において現在報告されている中では最高となる $T_c = 135 \text{ K}$ に達した⁷。

本研究の対象である二ホウ化マグネシウム(MgB_2)は, このようなフィーバーが一段落した 2001 年に秋光教授のグループによって発見された⁸。 MgB_2 の T_c は従来の金属系の超伝導体を大きく上回る 39 K を示し, 発見以前から試薬として市販されていたことから, 多くの研究者を驚かせた。 MgB_2 は合成や加工の容易さ, 原料の入手性などから次世代の超伝導材料として期待され, 実用化に向けた活発な研究開発がなされている^{9, 10, 11}。

2008 年には細野教授のグループによって 26 K の T_c を有する鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が発見された¹²。磁性元素を含む物質では超伝導現象は起こらないという常識を打ち破る発見であった。鉄系超伝導体は発見後, 活発な研究開発により短期間で T_c が更新され, 2011 年には $\text{SmLaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ により 55 K に達した¹³。2012 年には特殊な SrTiO_3 基材上に FeSe 薄膜を作成すると T_c が大幅に上昇することが報告され¹⁴, 2014 年には 100 K を超えることが報告された¹⁵。

そして, 2015 年には Eremets らによって約 150 GPa という高圧下において硫化水素(H_2S)が 203 K(-70°C)という非常に高い T_c を示すことが報告された¹⁶。さらに, 2019 年には Drozdov らによって 170 GPa の高圧下において十水素化ランタン(LaH_{10})が 250 K(-23°C)の T_c を示すことが報告された¹⁷。

1.2 超伝導体の特徴と応用

超伝導体は特定の条件下でのみ超伝導現象を発現する。図 1.1 に超伝導を発現する条件の模式図を示す。超伝導状態を保持するためには, 超伝導体を流れる電流の密度が臨界電流密度 J_c 未満, 超伝導体の温度が T_c 未満, 超伝導体に印加される外部磁場が臨界磁場 H_c 未満である必要がある。

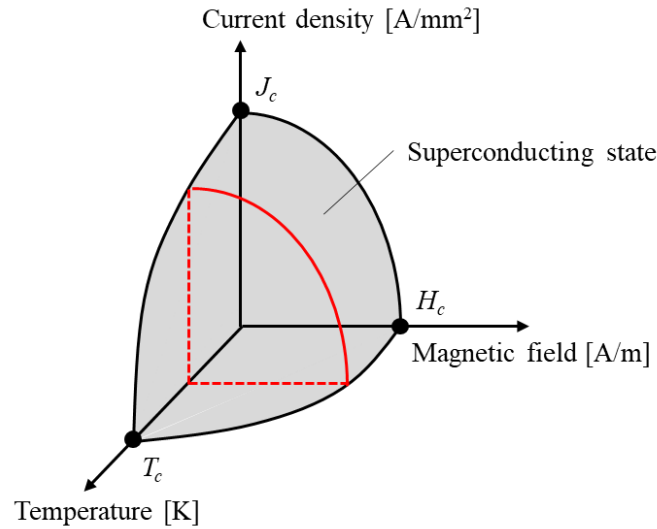


図 1.1 超伝導現象を発現する条件の模式図。

工学的な応用において超伝導体の最も魅力的な性質は、前述の条件下において抵抗損失なく電流を流せることである。この特徴を活かし、超伝導材料の応用形態として最も活発に研究開発がなされているのは、超伝導材料を線状に加工した超伝導線材である。超伝導線材は、電力ケーブルや超伝導電磁石に利用される。銅やアルミニウムなどの一般的な常伝導線材では抵抗損失により発熱するため通電可能な電流密度が制限される。一方、超伝導線材ではこの制約がなく、常伝導線材に比べ高い電流密度を実現可能である。これにより、超伝導電磁石は常伝導線材を用いて作製した電磁石より遥かに高い磁場を発生させることができる。

超伝導線材の普及に大きく貢献した技術として、第二種超伝導体の発見が挙げられる。超伝導体は、磁気的な性質により第一種超伝導体と第二種超伝導体に分類される。1957年に A. A. Abrikosov は従来と異なる磁気的性質を示す超伝導体の存在を予言し、その後、実在が確認された¹⁸。これが第二種超伝導体である。図 1.2 に第一種超伝導体(Type I)と第二種超伝導体(Type II)の磁気特性の比較を示す。横軸は超伝導体に印加される外部磁場 H 、縦軸は試料内の磁束密度 B 、 μ_0 は真空の透磁率である。第一種超伝導体では、臨界磁場 H_c までは試料内部の磁場を完全に排除する完全反磁性を示し、 $B = 0$ となる。 H_c 以上では完全反磁性が消失する。一方、第二種超伝導体では完全反磁性を示すのは下部臨界磁場 H_{c1} までであり、それより高磁場では部分的な超伝導状態(混合状態)となり、 $B \neq 0$ となる。混合状態は上部臨界磁場 H_{c2} まで続き、 H_{c2} に達すると完全反磁性が消失する。このように、第二種超伝導体は試料内部に磁場の侵入を許すことで第一種超伝導体よりも高い磁場まで超伝導状

態を維持することができる。これは超伝導線材の適用磁場を大幅に拡張できることを意味しており、実用的な超伝導線材には全て第二種超伝導体が使用されている。

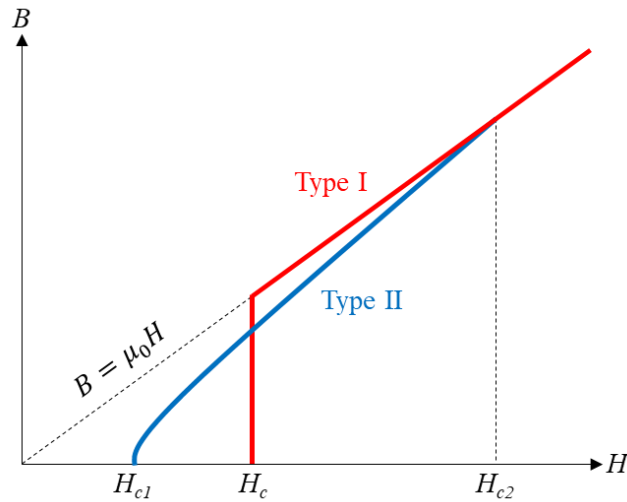


図 1.2 第一種超伝導体(Type I)と第二種超伝導体(Type II)の磁気特性の比較。

第二種超伝導体の磁気構造は Ginzburg-Landau (GL)理論¹⁹から導出される。Ginzburg と Landau は、Landau の相転移理論を超伝導の転移に適用した。この理論では秩序変数として複素波動関数 Ψ を導入し、超伝導電子の密度 n_s と関連付けて次式のように定義した。

$$n_s = |\Psi|^2 \quad (1.1)$$

さらに、超伝導状態における Helmholtz の自由エネルギー f_s を

$$f_s = f_{n,0} + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2\mu_0}(\text{rot}\mathbf{A})^2 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla + 2e\mathbf{A})\Psi|^2 \quad (1.2)$$

と定義した。 $f_{n,0}$ はゼロ磁場における常伝導状態の自由エネルギー、 \mathbf{A} はベクトルポテンシャル、 m^* は超伝導電子の質量、 \hbar は Dirac 定数($= 1.054 \times 10^{-34}$ J s)、 e は電気素量($= 1.602 \times 10^{-19}$ C)である。

超伝導体内部の秩序変数と局所的な磁束密度 \mathbf{b} の空間分布は f_s の体積積分が最小になるように決定される。この場合、磁束密度と秩序変数はある特定の長さで空間的に変化し、この長さを磁束密度の場合は磁場侵入長 λ 、秩序変数の場合はコヒーレンス長 ξ と呼ぶ。第一種超伝導体と第二種超伝導体は

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.3)$$

で与えられる GL パラメータの値によって分類される。 $\kappa < \sqrt{2}$ のとき第一種超伝導体となり、 $\kappa > \sqrt{2}$ のとき第二種超伝導体となる。

混合状態において、第二種超伝導体に侵入した磁束は $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ の単位で量子化され、図 1.3 に示すような構造となる。量子化された磁束が存在する領域の中心で、半径が ξ 程度の円柱状領域は常伝導状態になっており、常伝導核(Normal core)と呼ぶ。磁束は半径が λ 程度の領域に広がっており、この量子化された磁束の構造を磁束線(Flux line)と呼ぶ。

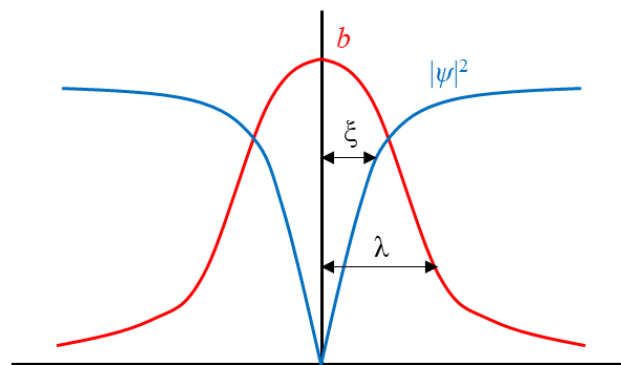


図 1.3 第二種超伝導の磁束量子における局所的な磁束密度と秩序変数の空間分布。

外部磁場が高くなると超伝導体内部に侵入する磁束線の本数が増加し、これらは互いに斥力を有するため、最もエネルギーが低くなるように三角格子状に配列する。さらに外部磁場が高くなると磁束線の間隔が狭まり、 H_{c2} に達すると隣接する磁束線の常伝導核が重なり合い、超伝導状態が消失し常伝導状態に移行する。

1.3 臨界電流密度

前述の通り、混合状態は上部臨界磁場 H_{c2} まで持続する。超伝導状態の最大の魅力である完全導電性を利用するためには、磁場下にある超伝導体に電流を流す必要がある。混合状態下において電流は超伝導部分を流れるが、ここで問題が生じる。図 1.4 に混合状態下における超伝導体の模式図を示す。超伝導体に磁場 \mathbf{B} を印加し、電流密度 \mathbf{J} の電流を流した場合、磁束線は単位体積あたり

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (1.4)$$

で計算されるローレンツ力 \mathbf{F}_L を受ける。この力により磁束線が移動すると電流と同じ方向に電圧が誘起され、電気抵抗が生じる。

しかし実際には、磁束線は超伝導体内部に存在する結晶粒界や常伝導析出物などの常伝導介在物にピンニングされ、ある電流密度まで移動が阻害される。この電流密度が臨界電流密度であり、この状態においては単位体積あたりの磁束ピンニング力(巨視的ピン力 \mathbf{F}_p) と \mathbf{F}_L が釣り合い、次式が成り立つ。

$$\mathbf{F}_p = \mathbf{J}_c \times \mathbf{B} \quad (1.5)$$

磁束線をピンニングする常伝導介在物をピンニングセンタと呼ぶ。 \mathbf{J}_c は超伝導体固有の値ではなく、常伝導介在物と磁束線のピンニングに深くかかわる値であり、熱処理などの材料組織の操作によって向上することができる²⁰。

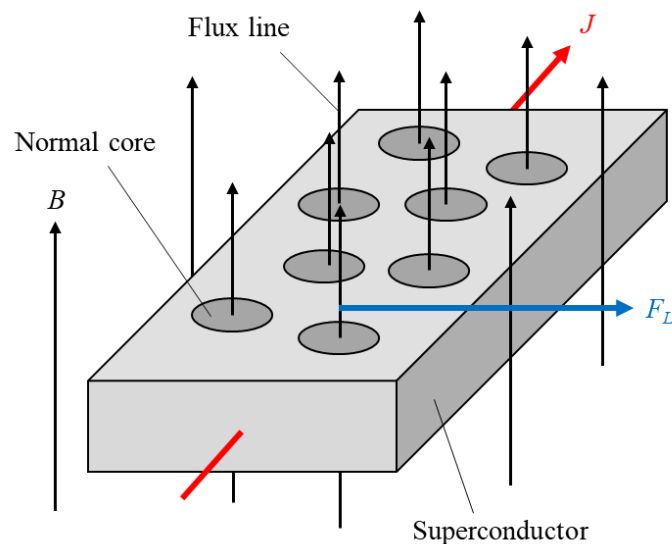


図 1.4 混合状態下における超伝導体の模式図。

1.4 ニホウ化マグネシウム(MgB₂)の特徴

1911年に超伝導現象が発見されて以来、これまでに発見された超伝導材料は数千種類に上ると言われるが、実用化された材料または実用化に向けた研究開発に向けた研究開発が

なされている材料は限られる。なぜなら、実用化においては優れた超伝導特性と再現性、機械的強度、製造・加工の良好性、原材料の入手性と価格など、多くの要件を満たす必要があるためである。

現在、超伝導線材として既に実用化または実用化に向けた研究開発がなされている超伝導材料として、Nb-Ti 合金、 Nb_3Sn や Nb_3Al 等の Nb 系金属間化合物、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ や $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 等の Bi 系銅酸化物、 $YBa_2Cu_3O_x$ 等の Y 系銅酸化物、そして本研究の対象である MgB_2 が挙げられる。Nb-Ti は作製の容易さから、 Nb_3Sn は磁場下での特性の高さから広く普及しており、現在使用されている実用超伝導線材の 90%以上を占める。Bi, Y 系銅酸化物は、 CuO_2 超伝導層と Bi あるいは Y と酸素からなるブロック層とが積層した構造を有している^{21, 22}。銅酸化物超伝導体は Nb-Ti や Nb_3Sn 等の冷却に用いられる液体ヘリウム(沸点 4.2 K)より安価な液体窒素(沸点 77 K)以上の高い T_c を有しており、実用化において他材料よりも優位である。

MgB_2 は図 1.5 に示すように、マグネシウムの三角格子面とホウ素のハチの巢型格子面が交互に積層した結晶構造を有している⁸。ホウ素の面に沿う軌道からなる σ バンドと、ホウ素の面に垂直な軌道からなる π バンドが形成されており、それぞれにフェルミ面が存在する²³。これらのエネルギーバンド構造は角度分解分光法の実験で直接観測されており²⁴、理論計算が実際の電子状態を非常によく再現していることが証明されている。 σ バンドには大きな超伝導ギャップ(7 meV)が開き²⁵、BCS 超伝導体としては最も高い $T_c = 39$ K を実現している。一方、 π バンドはその 1/3 程度(2 meV 程度)しか開かないため、超伝導特性に異方性が生じる²⁶。二つのギャップは様々な分光法(トンネル分光²⁷、光電子分光^{28, 29}、ラマン散乱分光^{30, 31})で確認されている。上部臨界磁場の異方性比($\gamma \equiv H_{c2,ab}/H_{c2,c}$)は 2-5 であり^{32, 33}、0 K において $H_{c2,ab} = 21$ T 程度、 $H_{c2,c} = 7.0$ T 程度である³²。

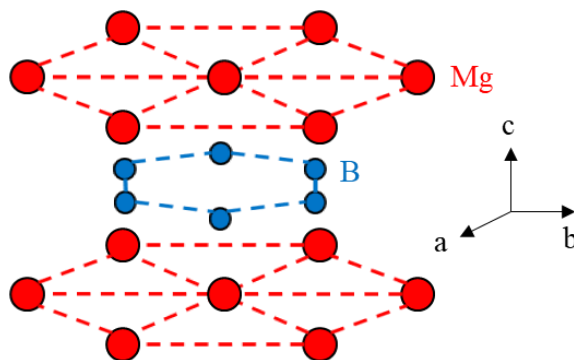


図 1.5 MgB_2 の結晶構造。

表 1.1 に、実用超伝導体の物性を比較する³⁴。MgB₂はNb-Ti, Nb₃Sn と比較して高い T_c を有するが、Bi 系銅酸化物や Y 系銅酸化物と比較すると、 T_c , H_{c2} とともに低い。液体ヘリウム温度(4.2 K)では、Nb-Ti は 10 T 程度、Nb₃Sn は 20 T 程度まで利用することが可能である。銅酸化物超伝導体は Nb-Ti, Nb₃Sn と比較し、 T_c と H_{c2} が大幅に高い。低磁場下で利用する場合には液体窒素で冷却して運用することが可能だが、高磁場下で利用する場合には 20 K 以下に冷却する必要がある。MgB₂は、10–30 K かつ 10 T 以下の中・低磁場下での運用が想定されている。

MgB₂はコヒーレンス長 ξ が銅酸化物超伝導体と比較して長い³⁵ため、結晶粒界の弱結合の影響が小さい³⁵。このため、結晶配向しなくても優れた特性を得やすいという利点を有する。また、構成元素が 2 種類と少ない点、原料であるマグネシウムとホウ素が資源的に豊富である点など、MgB₂は超伝導線材化において多くの利点を有する。これらの利点から MgB₂は次世代の超伝導線材の材料として期待されている。

表 1.1 超伝導体の物性の比較³⁴。

Material	Crystal structure	γ	T_c [K]	$H_{c2}(4\text{ K})$ [T]	$\xi_{ab}(0\text{ K})$ [nm]	$\lambda_{ab}(0\text{ K})$ [nm]	$J_d(4.2\text{ K})$ [A/mm ²]
Nb-47mass%Ti	Body-centered cubic	Negligible	9	12	4	240	3.6×10^5
Nb ₃ Sn	A15 cubic	Negligible	18	27	3	65	7.7×10^6
MgB ₂	Hexagonal	2–2.7	39	15	6.5	140	7.7×10^5
YBa ₂ Cu ₃ O _x	Orthorhombic layered perovskite	7	92	>100	1.5	150	3×10^6
(Bi, Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	Tetragonal layered perovskite	50–100	108	>100	1.5	150	3×10^6

1.5 MgB₂超伝導線材の主な製法

MgB₂超伝導線材の主な製法は、PIT(Powder In Tube)製法である。図 1.6 に PIT 製法の模式図を示す。原料粉末を金属管に充填、伸線し単芯線材を作製する。マグネシウムとホウ素の粉末を充填する場合は in situ 法、MgB₂粉末を充填する場合は ex situ 法に分類される。その後、多芯線材を作製する場合には複数の単芯線材を金属管に組み込み、これを伸線する。最後に 600–1,000°C で熱処理し、MgB₂フィラメントを形成する。

図 1.7 に PIT 線材断面の一例の模式図を示す³⁶。熱的安定性を高めるため、線材には銅が埋め込まれている。MgB₂ フィラメントの外周にはバリア層が形成されており、熱処理時に原料粉末と反応しにくい材料が使用される。in situ 法のバリア層には、鉄、ニオブ、タンタルが、ex situ 法には、これらの材質に加えてニッケルが使用されることが多い。PIT 線材は既に実用化されており、Hyper Tech Research Inc.³⁶、Columbus Superconductors SpA³⁷によって製品化されている。

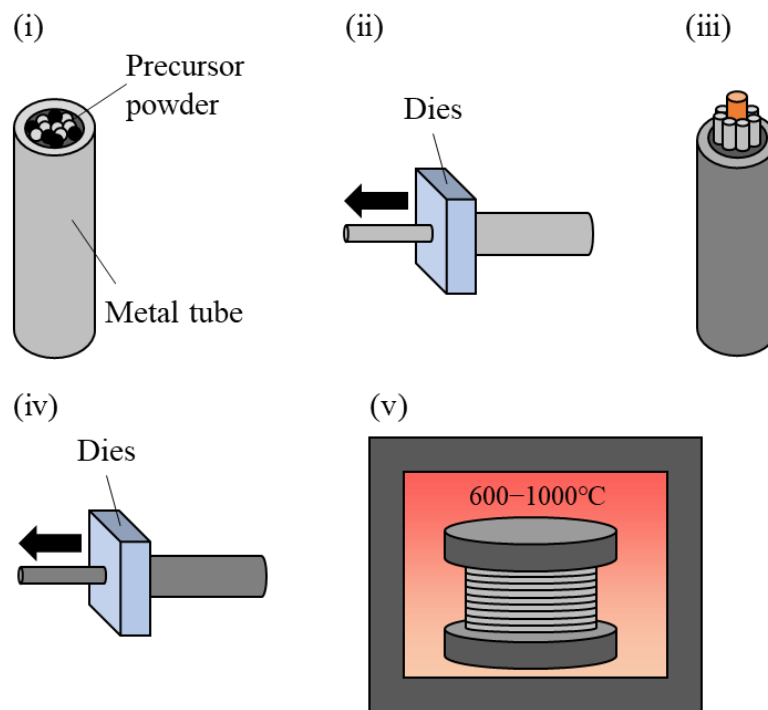


図 1.6 Powder In Tube 製法の模式図。(i) 原料粉末の充填，(ii) 伸線加工，(iii) 多芯化，(iv) 多芯線の伸線，(v) 熱処理。

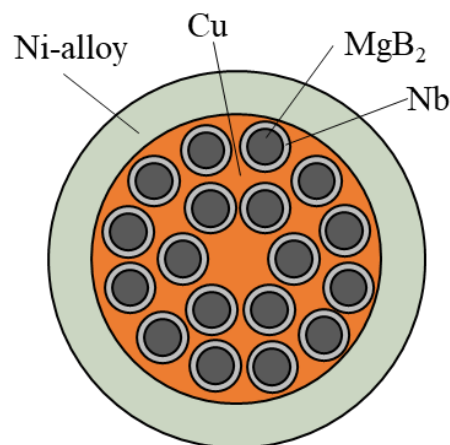


図 1.7 PIT 線材断面の一例の模式図。

1.6 薄膜プロセスによる製法

近年、 MgB_2 の新たな製法として、薄膜プロセスを用いて作製した MgB_2 薄膜線材が開発されている。図 1.8 に MgB_2 薄膜線材の基本的な構造の模式図を示す。 MgB_2 薄膜線材は長手方向に伸びるテープ状の金属基材上に MgB_2 薄膜が形成されている。 MgB_2 薄膜の表面には熱的安定性を高めるため、銅などからなる安定化層や薄膜の剥離を防止するための保護層などが形成される場合もある。 MgB_2 薄膜は PIT 線材より 1–2 桁高い J_c が報告されており、次世代の MgB_2 超伝導線材として期待されている。 MgB_2 薄膜の代表的な製法として、2 ステップ法、PLD(Pulsed Laser Deposition)法、スパッタ法、EB(Electron Beam)蒸着法、HPCVD(Hybrid Physical Chemical Vapor deposition)法が挙げられる。2 ステップ法は、ホウ素のプリカーサ膜またはホウ素とマグネシウムのプリカーサ膜と、マグネシウム片を石英管やニオブ、タンタル管に封入し、700–900°Cの熱処理により気化したマグネシウムをプリカーサ膜と反応させ MgB_2 薄膜を得る手法である。Kang, Lee らは、2 ステップ法を用いバルク単結晶に匹敵する $T_c = 39 \text{ K}$ の薄膜を得ている³⁸。 J_c に関しては 5 K, ゼロ磁場において 0.4 MA/mm²を得ており、これはバルクを 1 桁上回る値である。

PLD(Pulsed Laser Deposition)法は、マグネシウムとホウ素の混合物ターゲットにレーザを照射し蒸発させ、室温または加熱した基材上に MgB_2 薄膜を形成する方法である^{39, 40, 41, 42}。その後、超伝導特性向上のためポストアニールを施す場合もある。PLD 法はターゲットに近い組成の薄膜を得られることが特徴であり、ターゲット中に不純物を混入するだけで薄膜中にピンニングセンタを導入できるなどの利点がある。一方、ターゲット中のマグネシウムの酸化などが課題であり、 T_c は 23 K から 30 K 程度と他製法に比べ低い。

スパッタ法は、マグネシウムとホウ素の二つのターゲット、またはホウ素とマグネシウムの混合物ターゲットを用い、200–300°Cに加熱した基材上に原料をスパッタし、反応させることで MgB_2 薄膜を形成する方法である^{43, 44, 45}。本製法は均一性の高い薄膜を作製することができるが、結晶性は低くなる傾向があり、報告されている T_c は最高でも 30 K である。

EB 蒸着法は、200–400°Cに加熱した基材上にホウ素とマグネシウムを共蒸着し、反応させることで MgB_2 薄膜を形成する方法である^{46, 47, 48, 49}。ホウ素を電子ビームを用いて蒸発させる点、マグネシウムの成膜レートをホウ素の数倍とする点が特徴である。 T_c は 30–35 K とやや低いが実用上は十分であり、優れた J_c (4.2 K, ゼロ磁場において 0.1 MA/mm², 10 T において 1 kA/mm²)を得られる。

HPCVD 法は、700–750°Cの加熱炉中に基材とマグネシウム塊を配置し、炉外から流入するジボラン(B_2H_6)とマグネシウム塊からの蒸気を反応させることで基材上に MgB_2 薄膜を形成する方法である^{50, 51, 52}。結晶性が非常に高い試料を得ることができ、バルクや単結晶試料と同等の $T_c = 39\text{ K}$ を得られる。また、4.2 K, ゼロ磁場で 0.1 MA/mm^2 を超える優れた J_c を得られると報告されている。

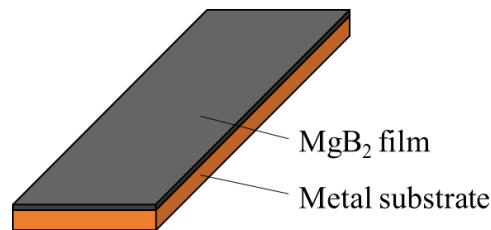


図 1.8 MgB_2 薄膜線材の基本的な構造の模式図。

1.7 本研究の目的と課題

本研究の目的は MgB_2 薄膜の線材化に向け、 MgB_2 薄膜の特性を検証し、長尺線材の作製に向けた安定性の高いプロセスを開発することである。完全導電性など他の物質が持ちえない特性を有する超伝導体は、超伝導送電線^{53, 54, 55}などに代表される大幅な省エネルギー化や、リニアモーターカー^{56, 57, 58}に代表されるモビリティの高速化など、社会を一変させることが可能な高いポテンシャルを秘めている。こうした超伝導体の特性を活かした超伝導応用機器がこれまで広く普及してこなかったのは、高価な液体ヘリウムや大規模な冷凍機による冷却が必要であったことに起因する。近年、冷凍機の性能は大幅に進化し、小型化されている。また、水素社会の到来が現実味を帯びており、冷媒や燃料として液体水素が普及する可能性もある。こういった中で、10–20 K において液体水素冷却や冷凍機を用いた伝導冷却での運転を可能とする MgB_2 超伝導線材の開発は、超伝導応用機器の普及、ひいては社会の発展に大きく貢献するものである。さらに、 MgB_2 は原料の入手性が高く安価な超伝導線材を実現できる可能性がある。加えて、 MgB_2 の薄膜化により実用上重要となる J_c 、工学的臨界電流密度 J_e を大幅に向上でき、超伝導応用機器の性能向上、低コスト化に貢献できることから、本研究は高い意義を有すると考えられる。 J_e は線材の超伝導体以外の部分も含めた断面積あたりの臨界電流である。

超伝導線材を実用化するためには、優れた超伝導特性、機械特性、生産性を両立する必要がある。以下に本研究における課題を述べる。一つ目の課題は、 MgB_2 薄膜線材の優れた超伝導特性の実現である。超伝導応用機器の設計においては、線材の断面積あたりにどれだけの電流を流せるかが重要であるため、 J_e が重要となる。一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_e と J_c はそれぞれ 100 A/mm^2 、 $1,000 \text{ A/mm}^2$ とされる^{59, 60}。実用的な多芯 MgB_2 PIT 線材のコア率(線材の断面積に占める超伝導体の割合)は一般的に 10–30% であるため^{36, 37, 61}、 $J_e = 100 \text{ A/mm}^2$ の実現に必要なとされる J_c の値として $1,000 \text{ A/mm}^2$ は妥当である。よって、 J_c が $1,000 \text{ A/mm}^2$ 以上となる温度と磁場の範囲を拡張することが実用上重要である。

また、 MgB_2 薄膜線材と同様の線材構造を有する Y 系銅酸化物線材では、基材や保護層など超伝導体以外の合計の厚さは典型的には数 $10 \mu\text{m}$ から $100 \mu\text{m}$ 程度であり^{62, 63}、 MgB_2 薄膜線材においても同様になると予想される。先行研究において作製された MgB_2 薄膜の膜厚は典型的には $1 \mu\text{m}$ であり、基材や保護層の厚さが Y 系銅酸化物線材と同程度になると仮定すると、この場合のコア率は 1% から数% と非常に低くなる。 MgB_2 薄膜は PIT 線材の 1–2 桁高い非常に優れた J_c を有するが、コア率が低くてはその高い J_c を活かせず、 J_e としては低くなる。それゆえ、 $J_c = 1,000 \text{ A/mm}^2$ を実現しつつ、 MgB_2 薄膜を厚さ $10 \mu\text{m}$ 以上に厚膜化してコア率を PIT 線材と同等の 10% 以上に引き上げることが望ましいと考えられる。

二つ目の課題は、 MgB_2 薄膜線材の機械的特性、特に曲げ特性の検証である。超伝導線材の主な用途である超伝導磁石は、ボビンに超伝導線材を巻き付けることで作製される。線材の超伝導特性は曲げにより劣化するため、磁石の設計においては線材の曲げ特性を理解することが重要である。 MgB_2 薄膜線材に関しては、曲げによる J_c の劣化について報告されていないのが現状であり、これを検証する必要がある。

三つ目の課題は、長尺の MgB_2 薄膜線材の作製に適したプロセスの確立である。図 1.9 に長尺の MgB_2 薄膜線材の作製に適すると考えられるリール to リール方式の模式図を示す。リール to リール方式では、リール間に基材を通し、搬送しながら基材上に超伝導層を成膜することで長尺の超伝導線材を作製する。リール to リール方式は、 MgB_2 薄膜線材と同様にテープ状の基材上に超伝導層が形成された Y 系銅酸化物線材の作製に用いられている⁶⁴。マグネシウムは非常に酸化しやすい元素であり、 MgB_2 薄膜の性能は成膜チャンバ内の水分や酸素の分圧に大きく依存するため⁶⁵、真空装置内で MgB_2 薄膜線材を作製する必要がある。

従来の MgB_2 薄膜の製法は長尺の MgB_2 薄膜線材の作製には適さないため、新たなプロセ

スの開発が必要である。その理由について述べる。前述したように、2ステップ法、EB蒸着法、HPCVD法は優れた超伝導特性を実現可能である。しかしながら、2ステップ法、HPCVD法は成膜空間を高濃度のマグネシウム蒸気で満たす必要があり、真空装置には適さない。また、詳細は後述するがMgB₂薄膜の性能はマグネシウムとホウ素の成膜レートの比に大きく依存する。よって、長尺のMgB₂薄膜線材を作製するためには、マグネシウムとホウ素が成膜される基材の長手方向の領域において成膜レートを空間的に均一化し、かつ長時間一定に保つ必要がある。しかしながら、EB蒸着法は基材表面におけるホウ素の成膜レートの空間的な均一性が低く、かつ成膜レートの分布が変動しやすいため、長尺線材の作製に適さない。一方、スパッタ法やPLD法は成膜レートの安定性や再現性に優れ、リール to リール方式による長時間の成膜には適するが、成膜に用いるマグネシウムターゲットの酸化などにより優れた超伝導特性を実現するのが難しい。以上の理由から、優れた超伝導特性と膜質の均一性を両立した新たなプロセスの開発が必要である。

以上の課題を踏まえ、本研究の目標を設定した。目標は、伝導冷却や液体水素冷却による運転が可能である温度帯 10–20 K、かつ、多くの超伝導応用機器にとって十分な磁場領域と想定される 5 T 程度^{66, 67}において、1,000 A/mm²以上の J_c を有する長尺の MgB₂ 薄膜線材の作製に適したプロセスを開発することとした。また、将来の超伝導応用機器への適用を見据え、 J_c 向上のため目標以上の J_c を維持しつつ膜厚を 10 μm に厚膜化すること、電磁石化に耐えうる曲げ特性を有しているか検証することも目標とした。2章では本研究のベースとしたEB蒸着法におけるMgB₂薄膜の成膜条件の確立、3章では厚膜化の影響の検証、4章では曲げ特性の評価、5章では優れた超伝導特性と膜質の均一性を両立する新プロセスの開発、6章では新プロセスにおけるMgB₂薄膜の性能向上について取り組んだ結果について述べる。

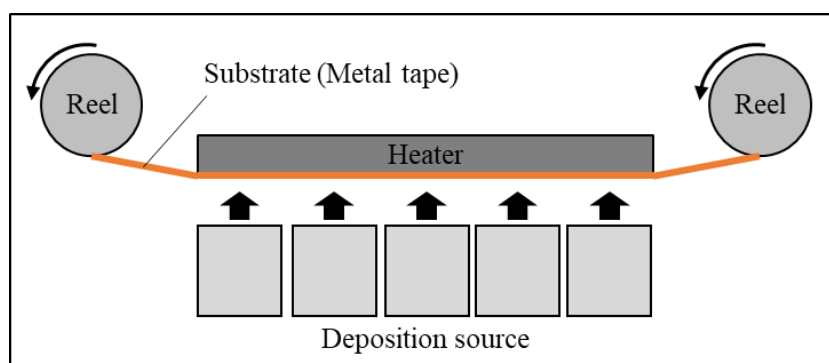


図 1.9 リール to リール方式の模式図。

第2章 MgB₂ 薄膜の作製と超伝導特性の評価

2.1 緒言

本章では、本研究の目標 $J_c = 1,000 \text{ A/mm}^2$ を満たす MgB₂ 薄膜を作製可能な成膜条件を検討した結果について議論する。優れた J_c を有する MgB₂ 薄膜を作製可能な手法として、EB 蒸着法が挙げられる^{46, 47, 48, 49}。本手法は、加熱した基材上にホウ素とマグネシウムを共蒸着、反応させることで MgB₂ 薄膜を作製する。本研究では EB 蒸着法をベースとして MgB₂ 薄膜の線材化に向けた検討を推進することとした。そこで本章では、まず EB 蒸着法において超伝導特性への影響が大きい制御因子を抽出し、その影響を検証することで優れた J_c を有する MgB₂ 薄膜を作製可能な成膜条件の確立に取り組んだ結果について述べる。

2.2 研究方法

EB 蒸着法による MgB₂ 薄膜の作製方法について説明する。MgB₂ 薄膜の成膜装置の概要図を図 2.1 に示す。成膜装置は、ホウ素を成膜するための電子ビーム蒸発源(EB hearth liner for B)、マグネシウムを成膜するための抵抗加熱式のエフュージョンセル(Effusion-cell for Mg)を有している。基材を円盤形状の基材ホルダ(Substrate holder)に固定し、ホルダ背面に配置されたセラミックヒータ(Ceramic heater)で基材を加熱する。加熱された基材上にホウ素とマグネシウムが共蒸着され、反応することで MgB₂ 薄膜が成膜される。膜厚均一性を確保するため、基材ホルダは成膜中モーターで回転する。ホウ素とマグネシウムの成膜速度は水晶振動子を用いた膜厚計でモニタできる。成膜チャンバはターボ分子ポンプ(TMP : Turbo Molecular Pump)と水分除去に有効なクライオポンプ(CP : Cryo Pump)によって真空排気され、ベース真空度は $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 程度である。

基材は厚さ 500 μm 、幅 9.5 mm、長さ 19 mm の圧延銅箔(C1020)の表面をバフ研磨したも

のを用いた。バフ研磨後の平均粗さ Ra は 0.1 μm 以下である。銅の純度は 99.9% であり，結晶の配向方向はランダムである。

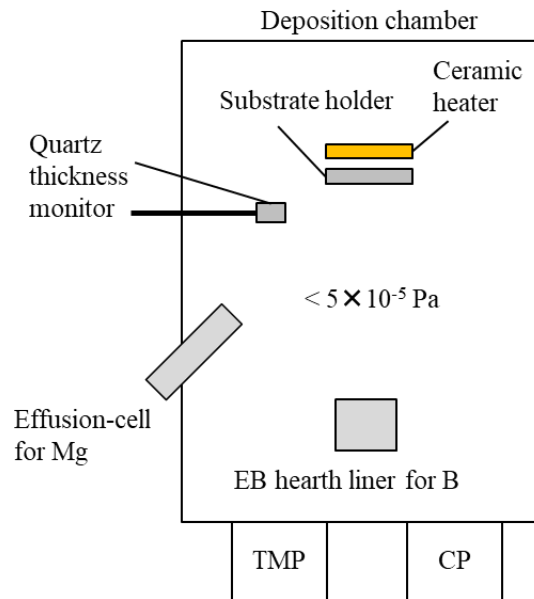


図 2.1 MgB₂ 薄膜の成膜装置の概要図。

成膜条件の決定手法について説明する。実験条件の各パラメータの影響を検証する場合，一般的にはパラメータを 1 種類ずつ変化させる。この場合，少なくともパラメータの水準数(一つのパラメータを変化させる際の条件数)の積の数だけ実験回数が必要になり，パラメータ数が多くなると実験回数は膨大な数になる。パラメータの数を減らさず，より少ない実験数で網羅的な条件検討が可能である手法として，直交表実験⁶⁸が挙げられ，本研究ではこの手法を用いることとした。直交表実験の実施にあたり，制御因子と成り得るパラメータを選定する必要がある。超伝導特性への影響が大きい MgB₂ 薄膜の制御因子として，基材温度，マグネシウムの成膜レート，ホウ素の成膜レート，ポストアニール条件が挙げられる⁶⁹。今回はこれらの四つの制御因子をそれぞれ 3 水準で変化させ実験を行った。表 2.1 に制御因子と各制御因子の水準を示す。基材温度の水準は，先行研究において優れた超伝導特性が得られた条件を参考に，220°C，250°C，280°C に決定した^{46, 47, 48}。ホウ素とマグネシウムの成膜レートの水準は，成膜装置の限界を考慮しそれぞれ 0.3 nm/sec，0.6 nm/sec，0.9 nm/sec と，1.4 nm/sec，2.8 nm/sec，4.2 nm/sec に決定した。ポストアニール条件は，ポストアニール温度を 250°C に固定し，保持時間を 0 分(ポストアニールなし)，30 分，60 分と変化させることとした。

表 2.1 制御因子と各制御因子の水準。

Controllable factor	1st level	2nd level	3rd level
Substrate temperature [°C]	220	250	280
Boron deposition rate [nm/sec]	0.3	0.6	0.9
Magnesium deposition rate [nm/sec]	1.4	2.8	4.2
Post-annealing period [minutes]	0	30	60

表 2.2 に直交表実験における各サンプルの成膜条件(制御因子の水準の組み合わせ)を示す。表 2.2 には、マグネシウムとホウ素の成膜レート比(Mg/B)も記載してある。直交表実験においては、制御因子の数と水準数から成膜条件と実験総数が決定される。今回は L9 直交表を用いることとした。直交表実験において、ある特性に対する制御因子の効果を検証するには、検証する制御因子の水準が同じサンプル群の特性の評価結果を平均化し、サンプル群ごとに比較する⁶⁸。これを要因効果図と呼ぶ。例えば、 T_c に対する基材温度の影響を検証する場合、表 2.2 に示すように基材温度が同じサンプル群(i) L1-L3, (ii) L4-L6, (iii) L7-L9 に分け、各サンプル群において T_c の平均値を算出し比較すると、最も平均値が高くなるサンプル群の基材温度が最適であると導き出せる。これは、各サンプル群において基材温度以外の制御因子の全ての水準が含まれており、基材温度以外の制御因子の T_c への影響が平均化され、基材温度の影響のみが表出すると考えられるためである。

実験効率の観点から、各サンプルの膜厚は成膜時間が 30 分以内に収まる $1\ \mu\text{m}$ とした。これまでに実施した予備実験結果より、組成が化学量論比に近い場合、 MgB_2 薄膜の膜厚はホウ素の総成膜厚さの約 1.5 倍になることが確認されている。それゆえ、本研究ではホウ素の総成膜厚さが $0.66\ \mu\text{m}$ となるまで成膜を行った。

表 2.2 各サンプルの成膜条件。

Sample name	Substrate temperature [°C]	Boron deposition rate [nm/sec]	Magnesium deposition rate [nm/sec]	Post-annealing period [minutes]	Deposition rate ratio (magnesium/boron)
L1	220	0.3	1.4	0	4.7
L2	220	0.6	2.8	30	4.7
L3	220	0.9	4.2	60	4.7
L4	250	0.3	2.8	60	9.3
L5	250	0.6	4.2	0	7.0
L6	250	0.9	1.4	30	1.6
L7	280	0.3	4.2	30	14
L8	280	0.6	1.4	60	2.3
L9	280	0.9	2.8	0	3.1

MgB₂ 薄膜の評価方法について説明する。MgB₂ 薄膜の膜質評価に関しては、組成を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), 結晶性を X 線回折(XRD : X-ray Diffraction)で評価し, サンプル断面を走査顕微鏡(SEM : Scanning Electron Microscope)で観察することで膜厚と膜組織を評価した。

超伝導特性に関しては, 磁化率を超伝導量子干渉計(SQUID : Superconducting Quantum Interference Device)を用いて評価した。5 K での測定値で規格化した磁化率が-0.01 から 0 に変化する温度を T_c として算出した。 I_c は 4 端子法を用いて評価した。4 端子法による測定では, 通電する薄膜の幅が大きいと大電流の超伝導電流が流れ, 給電部の常伝導領域の発熱が大きくなり, 所望の温度での I_c の測定が困難になるため, MgB₂ 薄膜をブリッジ加工した。ブリッジ加工には Nd:YAG レーザーカッターを用いた。ブリッジ幅は 0.2 mm, ブリッジ長は 2 mm とした。直径 0.4 mm の Al 線を MgB₂ 薄膜に直接ワイヤボンディングし, 電流端子および電圧端子を作製した。測定中, サンプルは液体ヘリウムを蒸発させたヘリウムガスを吹き付けて冷却し, 温度は試料ホルダの背面に取り付けられたヒータで制御した。 I_c を決定するための電圧基準は, I_c が 2 A 以上の場合では 0.2 μ V (1 μ V/cm) とした。2 A 未満の場合では, 銅基材のシャント抵抗が低く, I_c を過大評価する可能性があるため, I - V 曲線で曲線の傾きが 0 から正に変化する電流を I_c と決定した。 I_c を MgB₂ 薄膜の断面積で除して J_c を算出した。

2.3 結果

本節では, L9 直交表の成膜条件に基づいて作製した MgB₂ 薄膜サンプルの評価結果について説明する。まず, MgB₂ 薄膜の膜質の評価結果について説明する。図 2.2 に各サンプルの組成比の評価結果を示す。図中の赤線は組成が MgB₂ の化学量論組成(Mg : B = 1 : 2)であることを示しており, 組成比(B/Mg)が 2 であることを示している。図 2.2 より, 今回作製したサンプルは全て化学量論組成よりホウ素リッチであった。マグネシウムは水分と反応しやすいため, マグネシウムリッチな MgB₂ においては余剰のマグネシウムが表出し大気中の水分によって腐食され, 超伝導特性が低下することが知られている⁷⁰。よって, 実用上は MgB₂ 薄膜の組成を若干ホウ素リッチ側に調整することが望ましいと考えられる。今回作製したサンプルが全てホウ素リッチであり, 水分による腐食の影響を受けずに特性を評価で

きると考えられる。また、サンプル L4, L7 は組成比が 2.26–2.27 と化学量論組成に近いのに対し、サンプル L6, L8, L9 は 4 以上と大幅にホウ素リッチであった。

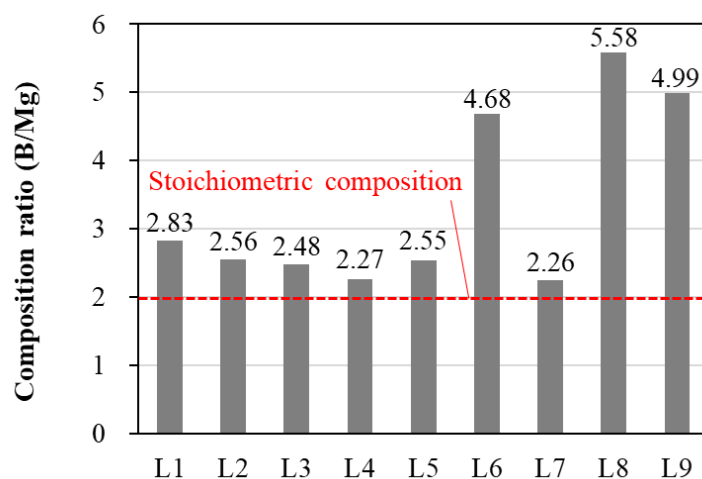


図 2.2 各サンプルの組成比の評価結果。

図 2.3 に各サンプルの断面 SEM 像を示す。図中には SEM 像から測定した膜厚も記載してある。サンプル L1–L5 および L7 は目標である $1\ \mu\text{m}$ に近い膜厚を得られている。一方、サンプル L6, L8, L9 は膜厚が $0.70\text{--}0.86\ \mu\text{m}$ と目標より小さい。また、サンプル L1–L5 および L7 は薄膜プロセスで作製される膜特有の柱状の結晶と結晶粒界が見られる^{46, 47, 48}。一方、サンプル L6, L8, L9 では柱状結晶が見られなかった。

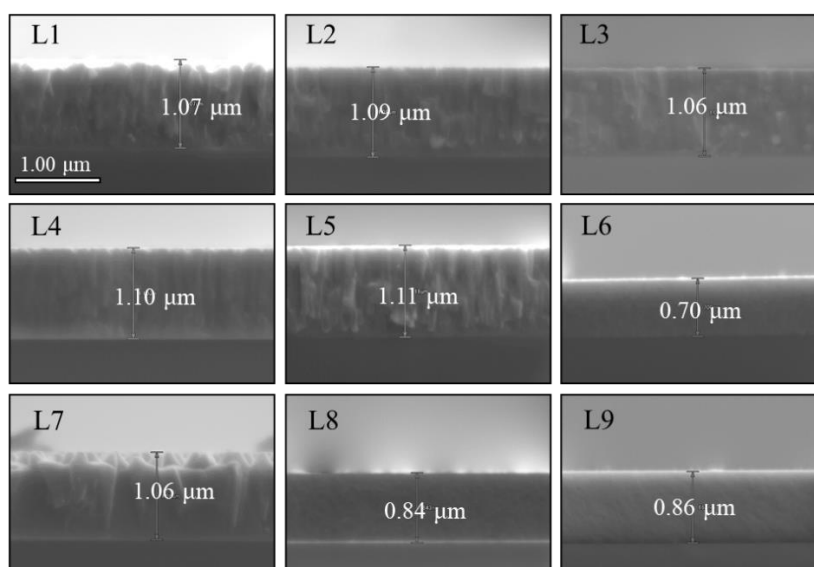


図 2.3 各サンプルの断面 SEM 像。

図 2.4 に θ - 2θ 法で測定した各サンプルの XRD パターンを示す。(001)と(002)の回折ピークが見られ、 MgB_2 結晶が c 軸配向であることが分かる。また、ピーク強度はサンプル L4, L7, L5 の順に高い。一方、サンプル L6, L8, L9 ではピークが見られなかった。図 2.2, 図 2.3 より、サンプル L6, L8, L9 はアモルファス膜であると考えられる。表 2.1 に示すように、これらのサンプルはマグネシウムとホウ素の成膜レート比(Mg/B)が 1.6-3.1 と低い。これらのサンプルはホウ素の成膜レートに対してマグネシウムの成膜レートが不足しているため、 MgB_2 結晶が生成されず、ホウ素が組成の大部分を占めるアモルファス膜となったと考えられる。

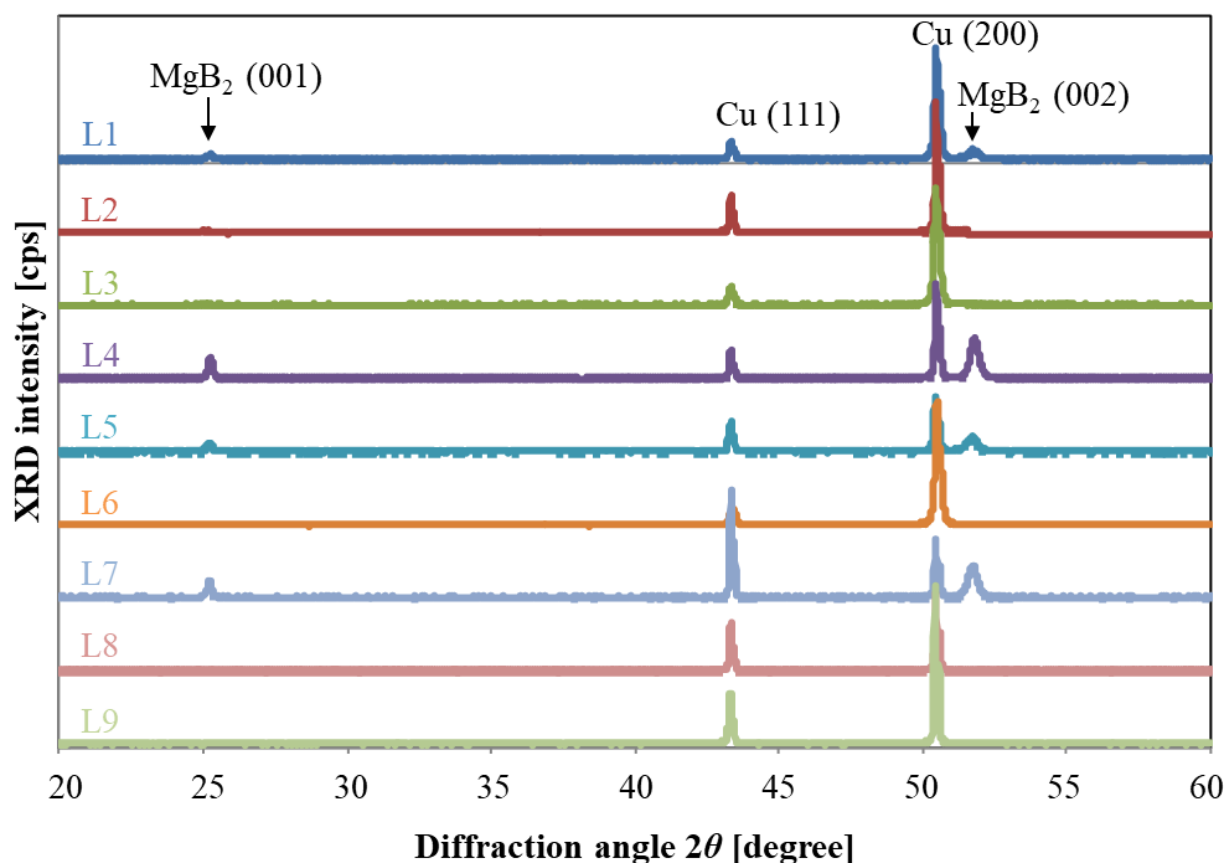


図 2.4 各サンプルの XRD パターン。

次に、超伝導特性の評価結果について説明する。図 2.5 に 5 K の測定値で規格化した、各サンプルの規格化磁化率と T_c の評価結果を示す。 T_c はサンプル L4 の 32.7 K が最も高く、続いて L7 の 32.6 K, L5 の 30.6 K, L1 の 27.7 K, L2 の 26.3 K, L3 の 22.5 K の順である。サンプル L6, L8, L9 は反磁性が観測されなかったためプロットしていない。

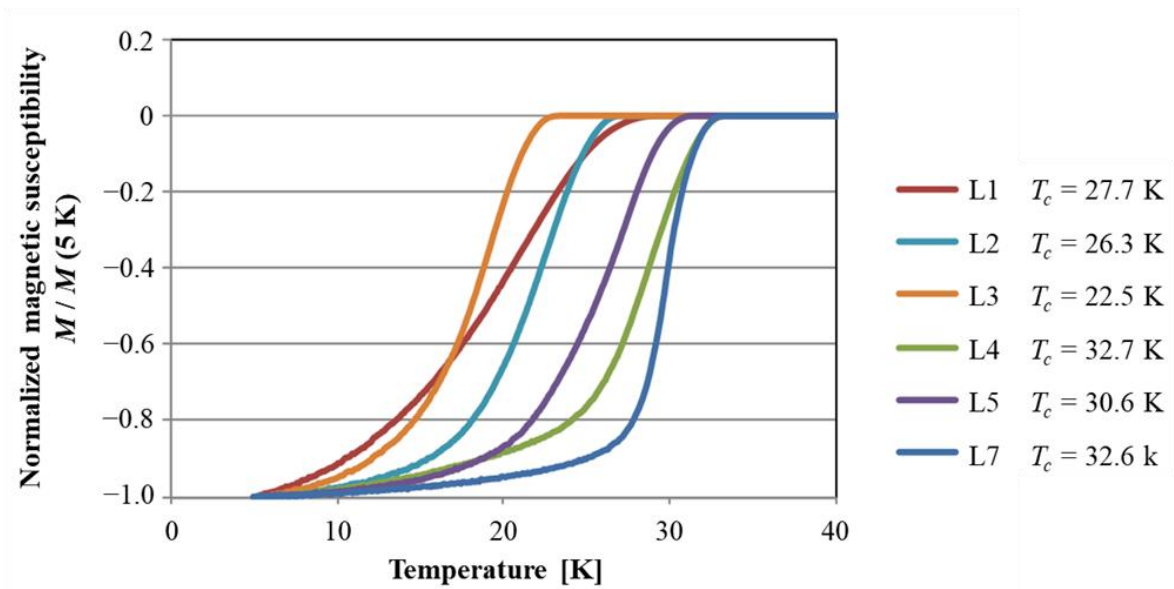


図 2.5 各サンプルの規格化磁化率の評価結果。

組成が化学量論組成に近く、結晶性が高かったサンプル L4, L5, L7 の 20 K, 10 K における J_c - B 特性を図 2.6 に示す。両温度において、 J_c - B 特性はサンプル L4, L7, L5 の順に優れていた。また、サンプル L4 は両温度において本研究の目標(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)以上の優れた J_c を有していることが分かった。

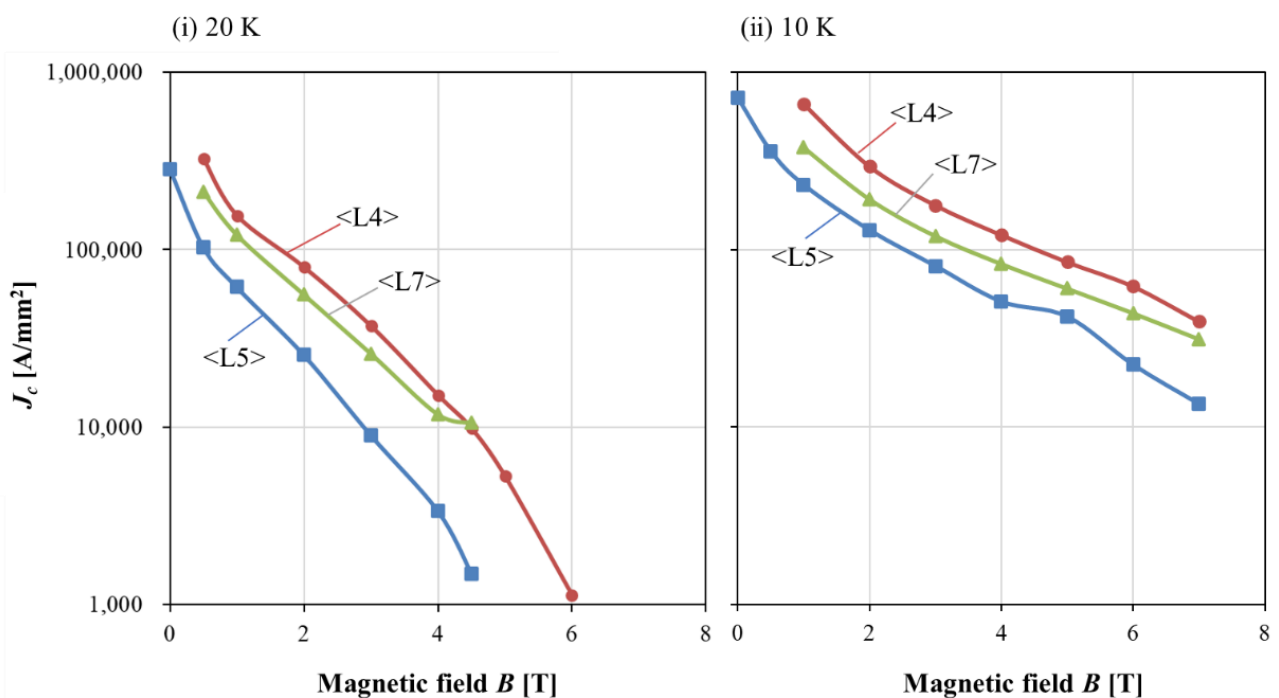


図 2.6 (a) 20 K, (b) 10 K における各サンプルの J_c - B 特性。

2.4 考察

本節では 2.3 節の評価結果を解析し、 MgB_2 薄膜の超伝導特性の向上に効果のある制御因子について考察する。初めに、組成最適化に効果のある制御因子について考察する。続いて、結晶性向上に効果のある制御因子を考察する。さらに、これらの結果を受け J_c および T_c の向上に寄与する制御因子を考察し、成膜条件を決定する。最後に、 MgB_2 薄膜の J_c を他の MgB_2 線材と比較する。

まず、組成最適化に効果のある制御因子について考察する。図 2.7 に MgB_2 薄膜の組成に関する要因効果図を示す。縦軸は化学量論組成を基準としたときのホウ素過剰量(Excess boron)の $x(\text{MgB}_{2+x})$ とした。この要因効果図は、基材温度 220°C 、ホウ素の成膜レート 0.3 nm/sec 、マグネシウムの成膜レート 4.2 nm/sec のときに化学量論組成に近い組成を得られることを示している。しかしながら、基材温度 220°C で成膜したサンプル L1-L3 よりも、 250°C で作製した L4 や 280°C で成膜した L7 の方が化学量論組成に近い。この結果から、ホウ素の成膜レートとマグネシウムの成膜レートが交互作用を有すると考えられる。交互作用とは、二つの制御因子の水準の組み合わせによって現れる効果のことである。L9 直交表の実験結果から要因効果図を作成し、最適条件を導き出す場合、各制御因子が独立である必要がある。よって、今回は要因効果図から各制御因子の最適条件を導き出すことはできないが、各サンプルの評価結果から制御因子の効果と優れた超伝導特性を実現可能な成膜条件について考察する。

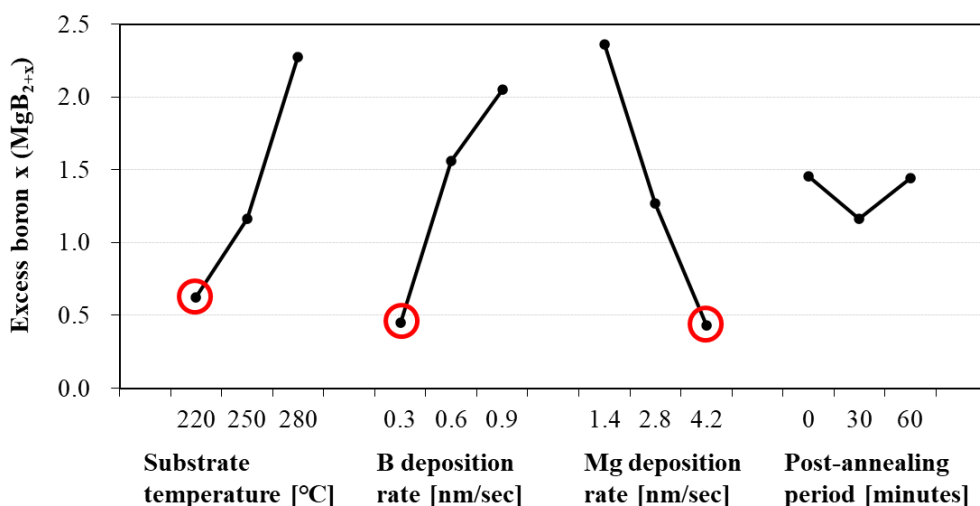


図 2.7 MgB_2 薄膜の組成に関する要因効果図。

図 2.8 に成膜レート比(Mg/B)と、組成比の関係を示す。図中の凡例の色と形状が基材温度の違いを示しており、赤い丸が基材温度 220°C、青い 4 角形が 250°C、緑の 3 角形が 280°C を示している。この図より、化学量論組成に近いサンプル L4 や L7 は、Mg/B 成膜レート比が他条件に比べ突出して高いことが分かる。すなわち、ホウ素の成膜レートとマグネシウムの成膜レートが独立な制御因子ではなく、その比が支配的な制御因子であることを示している。

また、図 2.8 は化学量論組成に近い組成を得るためには、基材温度が高くなるほど高い成膜レート比が必要であることを示している。基材温度 220°C では成膜レート比が 5 以上、基材温度 250°C では 9 以上、基材温度 280°C では 14 以上必要であると考えられる。この結果には、マグネシウムの再蒸発速度の基材温度依存性が深く関係していると考えられる。MgB₂ 結晶が生成されるためには、マグネシウムとホウ素の粒子が基材に付着し、反応する必要がある⁶⁹。MgB₂ 薄膜の組成は、マグネシウムとホウ素の基材への付着量から決まる。マグネシウムの再蒸発速度は基材温度に大きく依存し、基材温度が高くなるほど再蒸発速度が急激に増加し基材への付着量が減少する。一方、ホウ素の再蒸発速度は基材温度にほぼ依存せず、付着量も変化しにくい。よって、基材温度が高い場合においてもマグネシウムの付着量を確保し、化学量論組成に近い薄膜を得るためには、高い成膜レート比が必要となる。

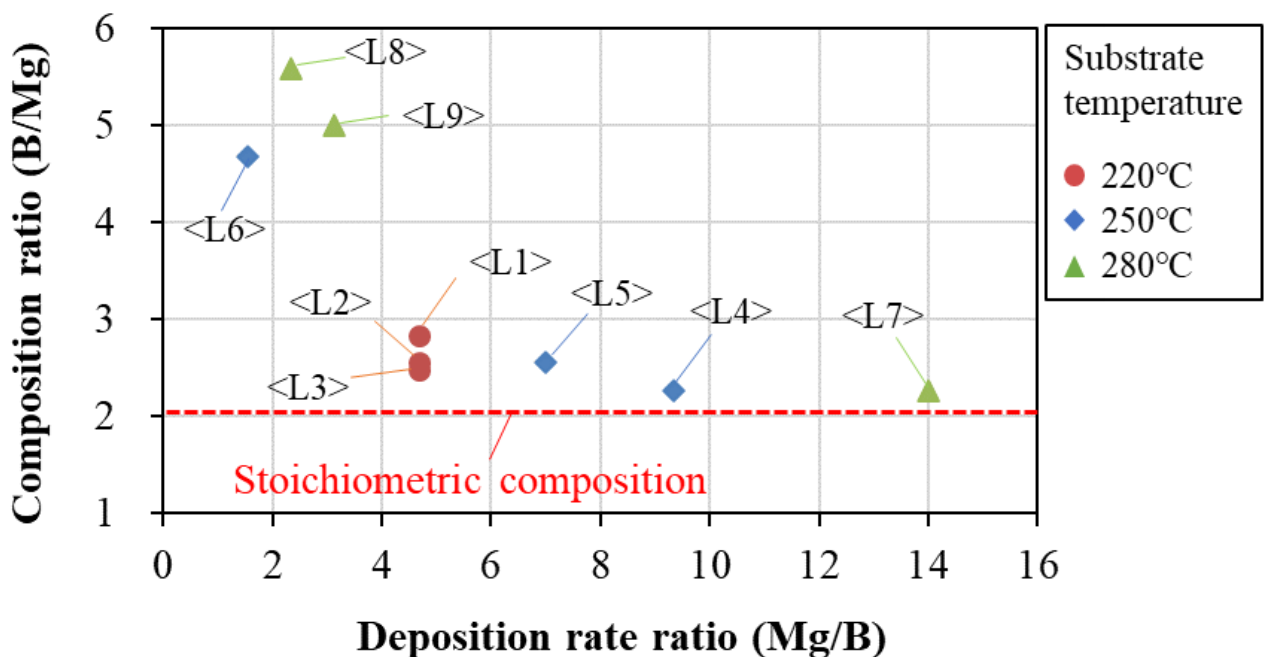


図 2.8 成膜レート比と組成比の関係。

次に、結晶性向上に効果のある制御因子について考察する。図 2.9 に MgB_2 薄膜の組成に関する要因効果図を示す。結晶性の指標として、縦軸は XRD の (002) での回折ピーク強度とした。この結果では、基材温度 250°C 、ホウ素の成膜レート 0.3 nm/sec 、マグネシウムの成膜レート 4.2 nm/sec 、ポストアニール時間 60 min のときに最も高い回折ピーク強度が得られ、結晶性が向上することが分かる。しかしながら、前述したようにホウ素の成膜レートとマグネシウムの成膜レートに交互作用があるため、再評価が必要である。

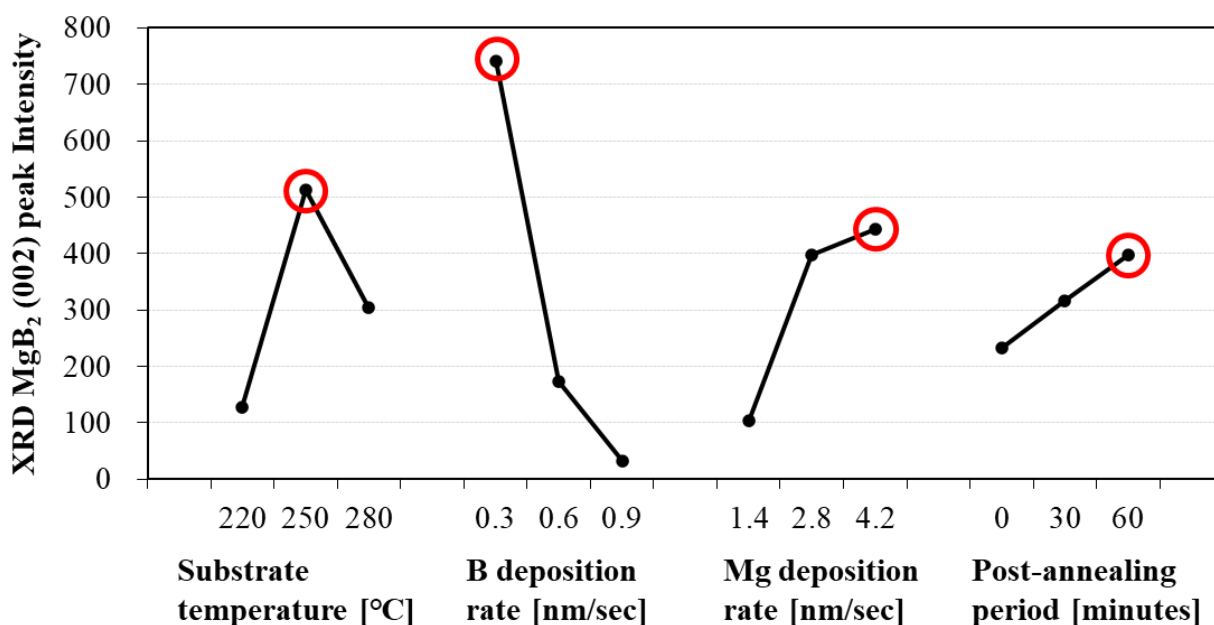


図 2.9 MgB_2 薄膜の結晶性に関する要因効果図。

図 2.10 に成膜レート比と結晶性の関係を示す。図中の凡例の色と形状が基材温度の違いを示しており、赤い丸が基材温度 220°C 、青い 4 角形が 250°C 、緑の 3 角形が 280°C を示している。結晶性の指標として、縦軸は XRD の (002) での回折ピーク強度とした。基材温度が高く、かつ成膜レート比が高いサンプルほど結晶性が高い傾向がある。これは、基材温度が高いほど MgB_2 結晶が成長しやすく、結晶性が高くなるためであると考えられる。ただし、前述したように基材温度が高いほどマグネシウムの再蒸発速度が増加し基材に付着しにくくなり、ホウ素と反応しにくくなるため、結晶性を向上させるためには基材温度の増加に合わせて成膜レート比の増加が必要と考えられる。サンプル L6, L8, L9 は基材温度は高いものの、成膜レート比が低かったため、大幅にホウ素リッチな膜となっており結晶性が低かったと考えられる。

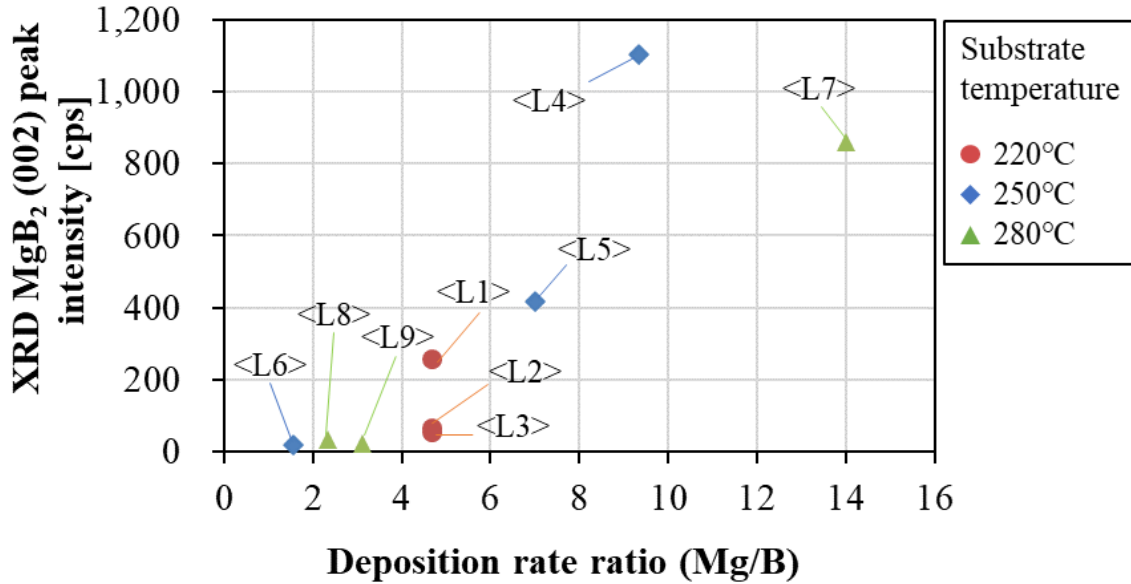


図 2.10 成膜レート比と結晶性の関係。

次に、 T_c および J_c の向上に寄与する制御因子を考察し、成膜条件を決定する。図 2.11 に結晶性と T_c の関係を示す。結晶性の指標として、横軸は XRD の (002)での回折ピーク強度とした。図に示すように、ピーク強度が高いサンプルほど T_c が高くなる傾向があり、結晶性と T_c は正の相関があることを示唆している。前述したように、結晶性の向上には基材温度と成膜レート比の増加が必要である。よって、 T_c 向上においても、これらの増加が必要であると考えられる。

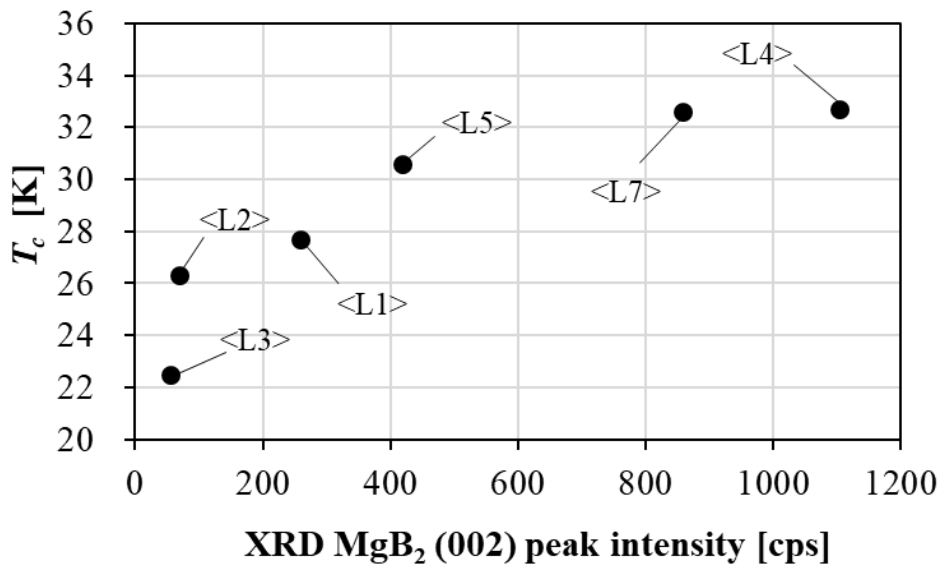


図 2.11 結晶性と T_c の関係。

図 2.12 に結晶性と J_c の関係を示す。結晶性の指標として、横軸は XRD の (002) での回折ピーク強度とした。 T_c と同様にピーク強度が高いサンプルほど J_c が高くなる傾向があり、結晶性と J_c は正の相関があることを示唆している。よって、 J_c 向上においても基材温度と成膜レート比の増加が必要であると考えられる。

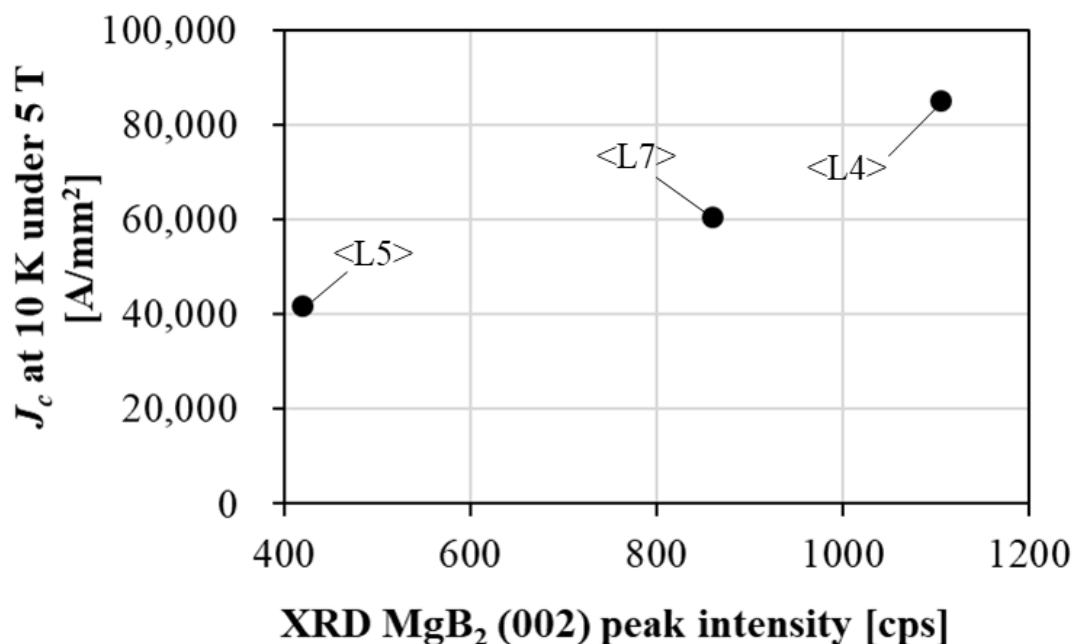


図 2.12 結晶性と J_c の関係。

実験結果から決定した、本研究で用いる成膜条件について説明する。前述したように、今回制御因子として選定したホウ素の成膜レートとマグネシウムの成膜レートは交互作用を有していたため、要因効果図から最適な成膜条件を導き出すことができなかった。ホウ素とマグネシウムの成膜レート比を制御因子として選定し、再度直交表実験を実施すれば最適な成膜条件を導き出すことができる可能性がある。

しかし、今回の実験結果からでも基材温度と成膜レート比が超伝導特性の向上に寄与する制御因子であることが確認でき、最も優れた超伝導特性を有していたサンプル L4 は目標 (10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²) 以上の性能を有していることを確認できた。また、サンプル L4 の成膜条件は、EB 蒸着法を用いた先行研究において高い J_c が報告されている条件とよく一致している。例えば、Kobayashi らは基材温度 256°C、マグネシウムとホウ素の成膜レート比が 1 : 10 の成膜条件において作製された MgB₂ 薄膜が優れた J_c (4.2 K, ゼロ磁場において 71,000 A/mm²) を示したことを報告している⁴⁶。また、サンプル L4 の J_c は

Kobayashiらの結果より遥かに高い(5 K, ゼロ磁場において $>1 \text{ MA/mm}^2$)。よって, 今回直交表実験から得られたサンプル L4 の成膜条件は, MgB_2 薄膜の最適成膜条件ではない可能性があるが, 優れた超伝導特性を得られる成膜条件としては妥当であると考えられる。よって, 再実験は実施せずサンプル L4 の成膜条件を採用し, MgB_2 薄膜の線材化の研究を推進することにした。

図 2.13 にサンプル L4 の 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果を示す。(i)が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の評価結果, (ii)が磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の評価結果である。(i)の場合, 5, 10, 15, 20 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 159,000, 98,500, 43,200, 8,000 A/mm^2 であった。(ii)の場合, 同温度, 磁場における J_c はそれぞれ 167,000, 85,200, 38,600, 5,300 A/mm^2 であり, 両方の場合において優れた J_c が得られた。

また, 5, 10, 15, 20 K かつ 2 T(低磁場領域)における J_c は(i)の場合, それぞれ 602,000, 455,000, 288,000, 133,000 A/mm^2 であった。(ii)の場合, 同温度, 磁場における J_c はそれぞれ 591,000, 295,000, 155,000, 79,500 A/mm^2 であった。一方, 5, 10, 15, 20 K かつ 6 T(高磁場領域)における J_c は(i)の場合, それぞれ 92,400, 54,500, 18,900, 1,800 A/mm^2 であった。(ii)の場合, 同温度, 磁場における J_c はそれぞれ 119,000, 62,100, 22,700, 1,100 A/mm^2 であった。

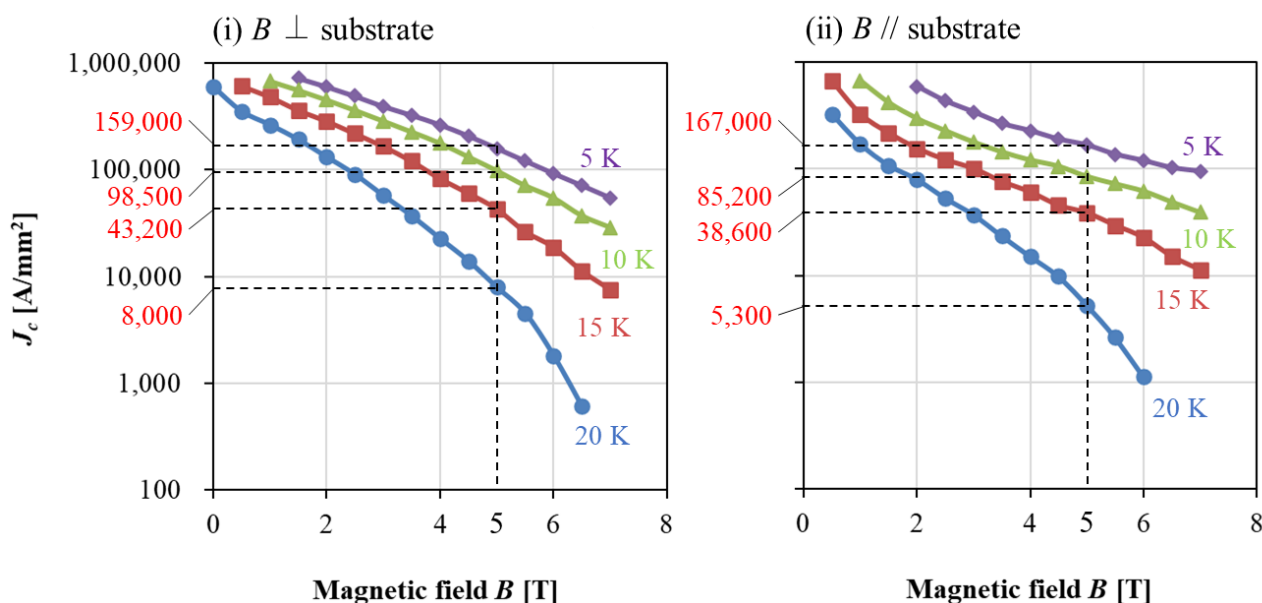


図 2.13 サンプル L4 の 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果。(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の評価結果。(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の評価結果。

このように、サンプル L4 の J_c は低磁場領域においては(i)の方が高く、高磁場領域では(ii)の方が高くなる傾向が見られた。MgB₂ 薄膜においては、磁場の印加方向が MgB₂ 柱状結晶の成長方向と一致しているとき、つまり薄膜に対し垂直な場合に、柱状の結晶粒界がピンニングセンタとして有効に働き、 J_c が増加することが確認されている^{71, 72, 73, 74}。低磁場領域において、磁場を薄膜に対し垂直な方向に印加した(i)の J_c が高いのは、前述した結晶粒界がピンニングセンタとして有効に働いた結果と考えられる。一方、高磁場領域において、磁場を薄膜に対し平行な方向に印加した(ii)の J_c が高いのは、MgB₂ の H_{c2} は ab 面と並行な方向に磁場を印加した場合の方が高く^{75, 76}、MgB₂ 薄膜においては結晶の ab 面が基材と平行であることに起因していると考えられる。

最後に、サンプル L4 の J_c を他の MgB₂ 線材と比較する。まず、市販化されている PIT 線材と比較する。図 2.14 に磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の、MgB₂ 薄膜と PIT 線材の J_c - B - T 特性の比較を示す。PIT 線材は Hyper Tech Research Inc.により市販されている線材のデータを使用した³⁶。図に示すように、MgB₂ 薄膜の J_c は 15 K、20 K においては PIT 線材の数十倍、5 K 程度、10 K においては約百倍高く、非常に優れた特性を有している。

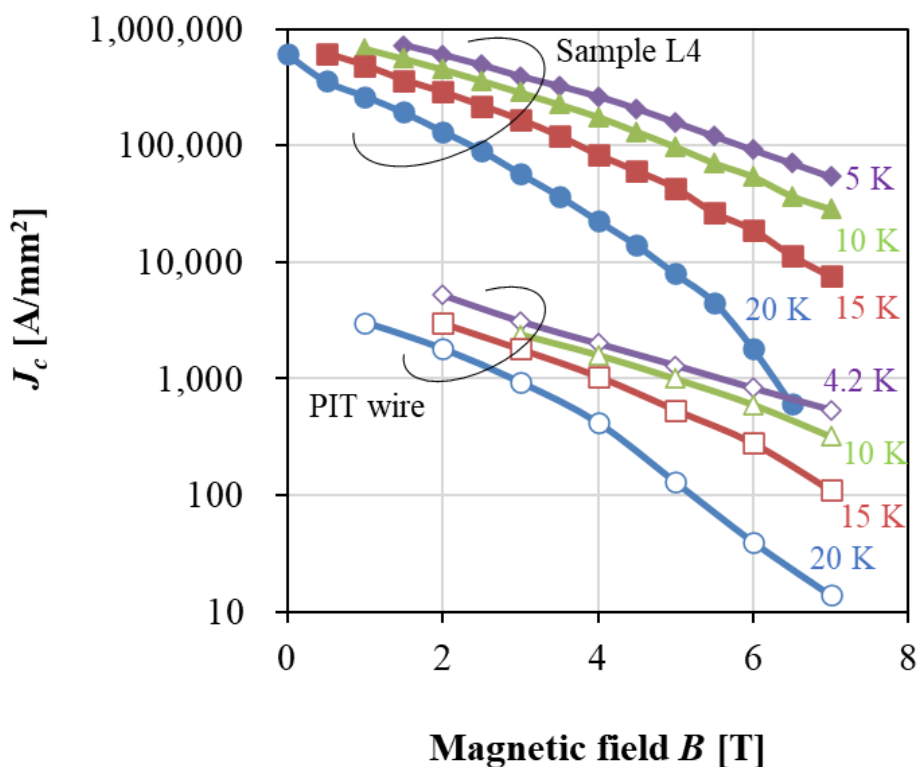


図 2.14 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の、MgB₂ 薄膜と PIT 線材の J_c - B - T 特性の比較。PIT 線材は Hyper Tech Research Inc.により市販されている線材のデータを使用した³⁶。

次に、先行研究において他の薄膜プロセスで作製された MgB_2 薄膜と比較する。図 2.15 に磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の、サンプル L4 と HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜の J_c - B - T 特性の比較を示す。HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜は文献 52 のデータを使用した。HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜は SiC 単結晶基材上に膜厚 100 nm で形成されており、 T_c は MgB_2 単結晶を超える 41.5 K と報告されている。ゼロ磁場での J_c は 5 K において $2.3 \times 10^6 \text{ A/mm}^2$ と報告されている。本研究の MgB_2 薄膜は膜厚が $1 \mu\text{m}$ と大きく、ゼロ磁場では電流が高すぎて測定できていないが、得られた J_c - B 曲線をゼロ磁場へ外挿すると HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜と同等以上の高い J_c が得られると予想される。一方、磁場中においては、HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜は約 700°C という高温で成膜されており MgB_2 結晶粒径が大きいため結晶粒界が少なく、3 T 以下の低磁場領域でも急激に J_c が低下するのに対し、本研究で作製した MgB_2 薄膜は結晶粒界の存在により高磁場領域でも高い J_c が得られていると考えられる。

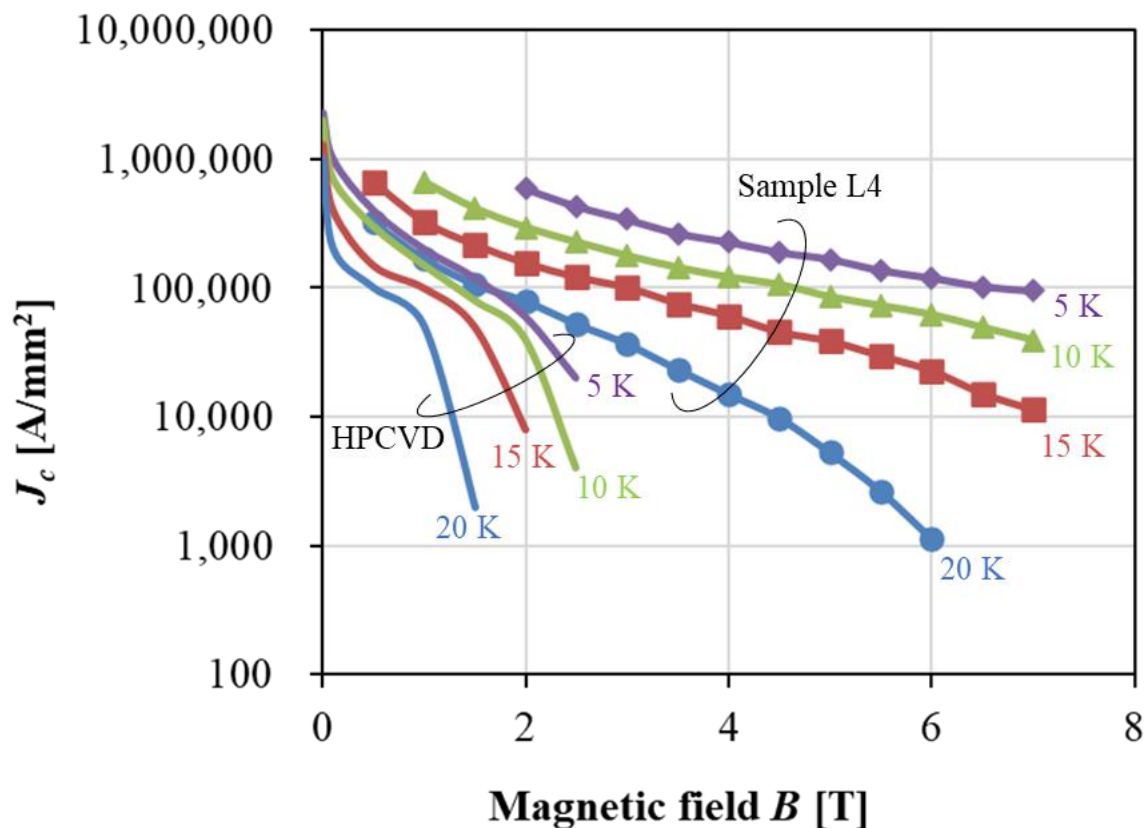


図 2.15 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の、サンプル L4 と HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜の J_c - B - T 特性の比較。HPCVD 法で作製した MgB_2 薄膜は文献 52 のデータを使用した。

以上の結果から、本研究で作製した MgB_2 薄膜は、PIT 線材や他の薄膜プロセスで作製された MgB_2 薄膜と比較して高い J_c を有しており、優れた超伝導特性を実現する MgB_2 薄膜の成膜条件を確立できたことが分かった。

2.5 結論

高性能な MgB_2 薄膜を作製可能な成膜条件の確立を目的とし、直交表実験を用いて MgB_2 薄膜の性能に及ぼす制御因子の効果の影響を検討した。制御因子として、基材温度、ホウ素の成膜レート、マグネシウムの成膜レート、ポストアニール保持時間を制御因子として選定し、各因子の影響を検証した。L9 直交表に基づき、9 個の成膜条件を用いて圧延銅箔上に成膜した厚さ $1\ \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜サンプルの膜質や超伝導特性を比較した。その結果、ホウ素の成膜レート、マグネシウムの成膜レートが交互作用を有していることが判明し、その比が支配的な制御因子であることが分かった。また、 MgB_2 薄膜の T_c 、 J_c と結晶性の高さは正の相関があり、結晶性を向上するためには基材温度と、ホウ素とマグネシウムの成膜レート比の増加が必要であることが分かった。

選定した制御因子が交互作用を有していたため、直交表実験による要因効果図から最適な成膜条件を導き出すことができなかったが、今回作製した中で最も優れた超伝導特性を有していたサンプル L4 は目標(10–20 K, 5 T において $1,000\ \text{A}/\text{mm}^2$)以上の性能を有していることを確認できた。そのため、再実験は実施せずサンプル L4 の成膜条件(基材温度 250°C 、ホウ素成膜レート $0.3\ \text{nm}/\text{sec}$ 、マグネシウム成膜レート $2.8\ \text{nm}/\text{sec}$ 、ポストアニール保持時間 $60\ \text{min}$)を採用し、 MgB_2 薄膜の線材化の研究を推進することに決定した。

サンプル L4 の J_c - B - T 特性を評価した結果、磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、5, 10, 15, 20 K, 5 T における J_c はそれぞれ 159,000, 98,500, 43,200, 8,000 A/mm^2 であった。一方、磁場を薄膜に対し平行に印加した場合、同温度、磁場における J_c はそれぞれ 167,000, 85,200, 38,600, 5,300 A/mm^2 であった。サンプル L4 の J_c を PIT 線材や他の薄膜プロセスである HPCVD 法で作製された MgB_2 薄膜と比較した結果、両者を遥かに凌ぐ性能を有しており、優れた超伝導特性を実現する MgB_2 薄膜の成膜条件を確立できたことが分かった。

第3章 MgB₂ 薄膜の厚膜化

3.1 緒言

超伝導応用機器の設計においては、線材の断面積あたりにどれだけの電流を流せるかが重要であるため、 J_c が重要となる。線材の断面積に占める超伝導体の割合をコア率とすると、実用的な PIT 多芯 MgB₂線材のコア率は典型的には 10–30%である^{36,37,61}。MgB₂薄膜線材と同様の線材構造を有する Y 系線材には、強度や熱的な安定性などの観点から、基材や保護層など、超伝導体以外の部材が含まれる。これらの合計の厚さは典型的には数 10 μm から 100 μm 程度であり⁶²、MgB₂薄膜線材においても同様になると予想される。先行研究において作製された MgB₂薄膜の膜厚は典型的には 1 μm であり、基材や保護層の厚さが Y 系線材と同程度になると仮定すると、この場合のコア率は 1%から数%と非常に低くなる。2 章で報告したように MgB₂薄膜は PIT 線材の数十倍から百倍程度の非常に優れた J_c を有するが、コア率が低くてはその高い J_c を活かせず、 J_e としては低くなる。それゆえ、MgB₂薄膜を厚膜化し、理想的にはコア率を PIT 線材と同等の 10%以上に向上する必要がある、膜厚としては 10 μm 以上が必要であると考えられる。Y 系銅酸化物線材においては、膜厚の増加とともに超伝導相の結晶粒が a 軸方向に成長し、 J_c が低下することが報告されている^{77, 78}。MgB₂薄膜においては結晶粒界が主なピンニングセンタであり⁷⁹、厚膜化により結晶が成長し、結晶粒界の密度が低下することで J_c が低下する可能性がある。そこで、本章では膜厚の異なる MgB₂薄膜を作製し、 J_c を比較することで厚膜化の影響を検証した結果について述べる。

3.2 研究方法

MgB₂薄膜の作製方法について説明する。2.2 節で説明した成膜装置を用い、膜厚が 1 μm

であったサンプル L4 と同じ成膜条件(基材温度 250°C, ホウ素成膜レート 0.3 nm/sec, マグネシウム成膜レート 2.8 nm/sec, ポストアニール保持時間 60 min)で膜厚 10 μm の MgB_2 薄膜を作製した。基材もサンプル L4 と同様であり, 厚さ 500 μm , 幅 9.5 mm, 長さ 19 mm の圧延銅箔(C1020)の表面をバフ研磨したものをを用いた。10 μm サンプルの成膜に要する時間は約 3 時間であった。作製した 10 μm 厚サンプルの膜質と超伝導特性を 2 章で説明した 1 μm 厚サンプル(サンプル L4)と比較し, 厚膜化の影響を検証した。

MgB_2 薄膜の評価方法について説明する。膜質評価に関しては, 組成を ICP-AES, 結晶性を XRD, 結晶粒径を原子間力顕微鏡(AFM : Atomic Force Microscope)で評価し, サンプル断面と表面を SEM で観察することで膜厚と膜組織を評価した。

超伝導特性に関しては, 磁化率を SQUID を用いて評価し, T_c を算出した。 I_c は 4 端子法を用いて評価し, J_c は I_c を MgB_2 薄膜の断面積で除して算出した。 T_c と I_c の評価方法は 2.2 節で説明した方法と同様である。

3.3 結果

本節では, 作製した 10 μm 厚の MgB_2 薄膜サンプルの評価結果を 1 μm 厚サンプルと比較しつつ説明する。まず, MgB_2 薄膜の膜質の評価結果について説明する。

表 3.1 に(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの組成比(B/Mg)の評価結果を示す。化学量論組成の MgB_2 薄膜の組成比は 2 である。(a) 1 μm 厚サンプル, (b) 10 μm 厚サンプルともに化学量論組成に近い MgB_2 薄膜が成膜できたと考えられる。

表 3.1 (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの組成比の評価結果。

Sample	Composition ratio (B/Mg)
1 μm -thick sample	2.27
10 μm -thick sample	2.09

図 3.1 に θ - 2θ 法で測定した, (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの XRD パターンを示す。(b) 10 μm 厚サンプルは(001)と(002)での回折ピークが見られ, (a) 1 μm 厚サンプルと同様に MgB_2 結晶が c 軸配向であることが分かる。

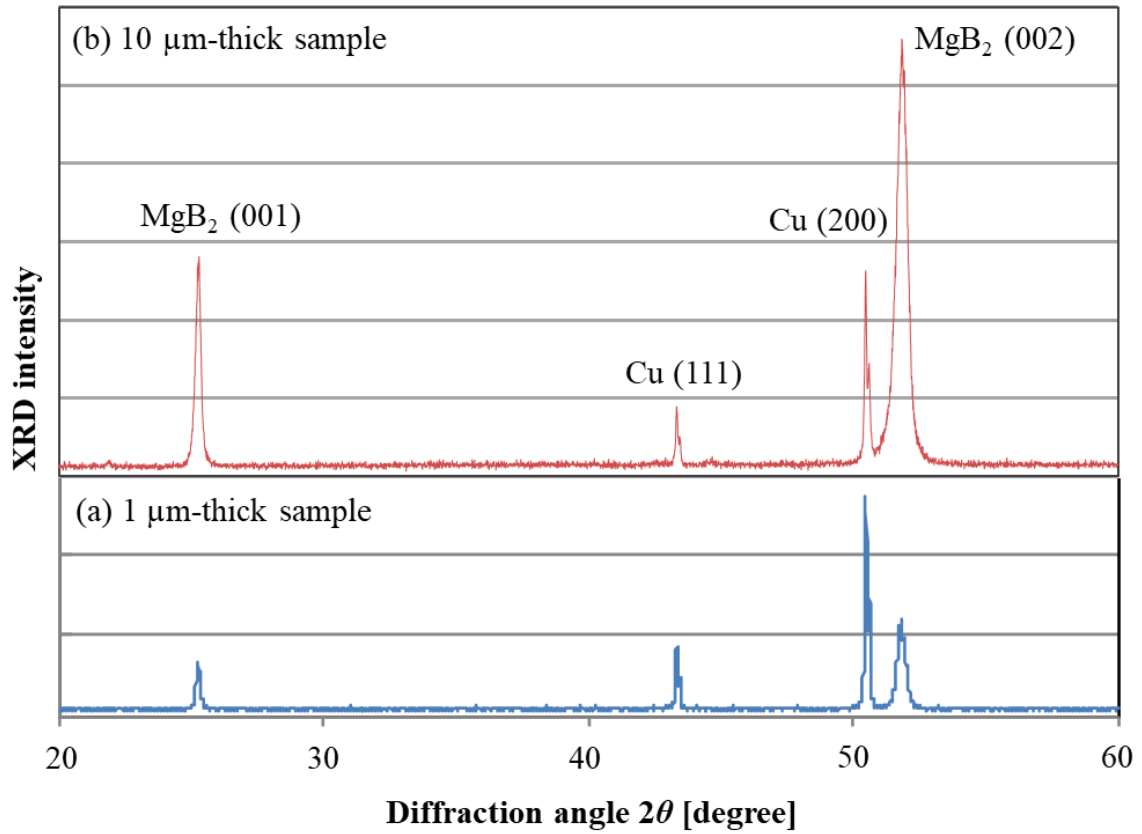


図 3.1 (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの XRD パターン。

図 3.2 に(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの断面 SEM 像を示す。(b) 10 μm 厚サンプルは大きな空隙がなく、基材から垂直に成長した柱状 MgB₂ 結晶を有しており、(a) 1 μm 厚サンプルと同様の膜組織であることが分かった。

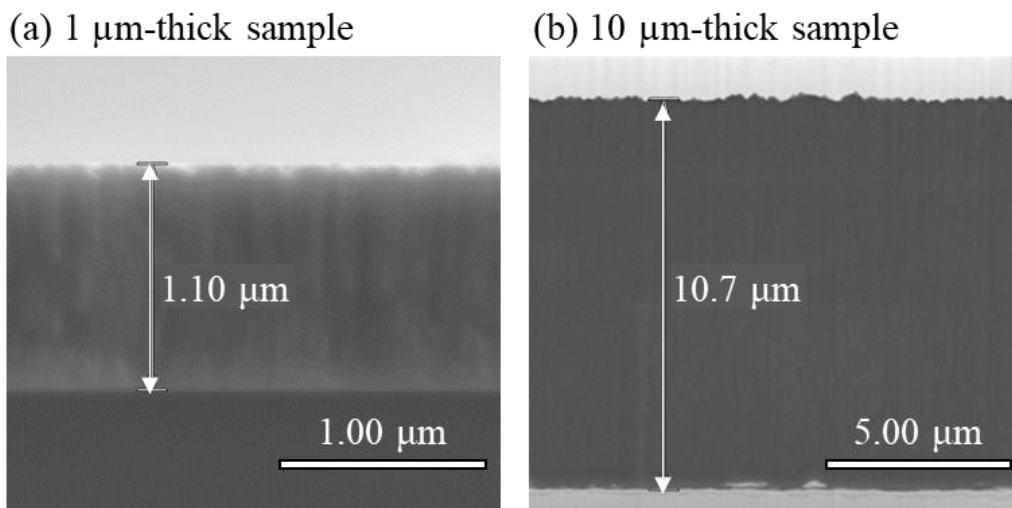


図 3.2 (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの断面 SEM 像。

図 3.3 に(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの表面 SEM 像を示す。(a) 1 μm 厚サンプルと比較すると、(b) 10 μm 厚サンプルは結晶組織がより鮮明であり、 MgB_2 の結晶構造である六方晶を反映していると考えられる。

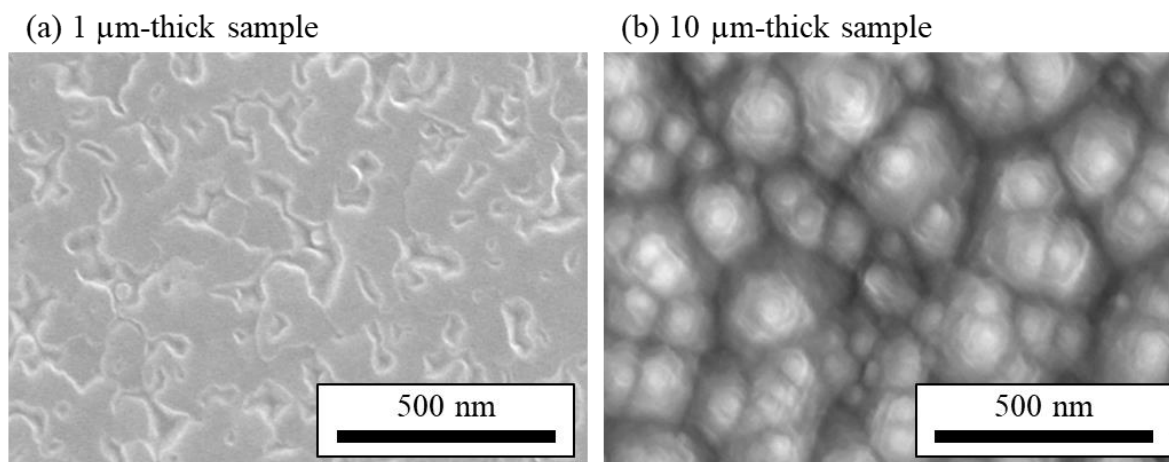


図 3.3 (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの表面 SEM 像。

図 3.4 に(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの AFM 像を示す。AFM 像は位相モードで取得した。撮像範囲にある結晶粒の数を計測し、結晶粒を円形と仮定して平均結晶粒径を算出した。平均結晶粒径は(a) 1 μm 厚サンプルの約 100 nm に対し、(b) 10 μm 厚サンプルでは約 140 nm とやや大きかった。

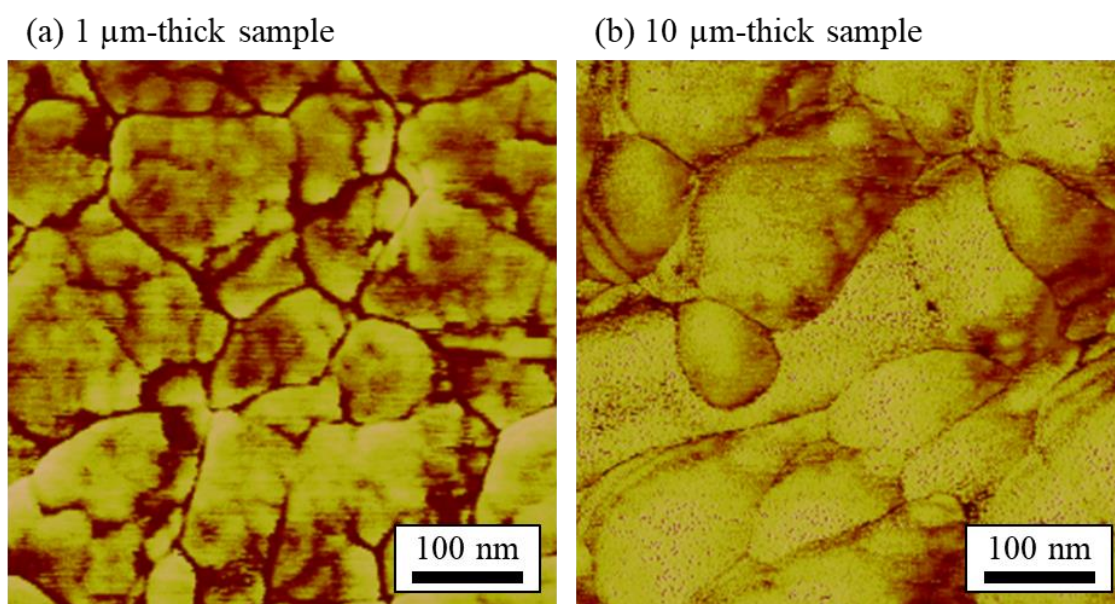


図 3.4 (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの AFM 像。

次に、超伝導特性の評価結果について説明する。図 3.5 に 5 K の測定値で規格化した、(a) 1 μm 厚サンプルと (b) 10 μm 厚サンプルの規格化磁化率と T_c の評価結果を示す。 T_c は (a) 1 μm 厚サンプルで 32.7 K, (b) 10 μm 厚サンプルで 33.1 K と同等であった。

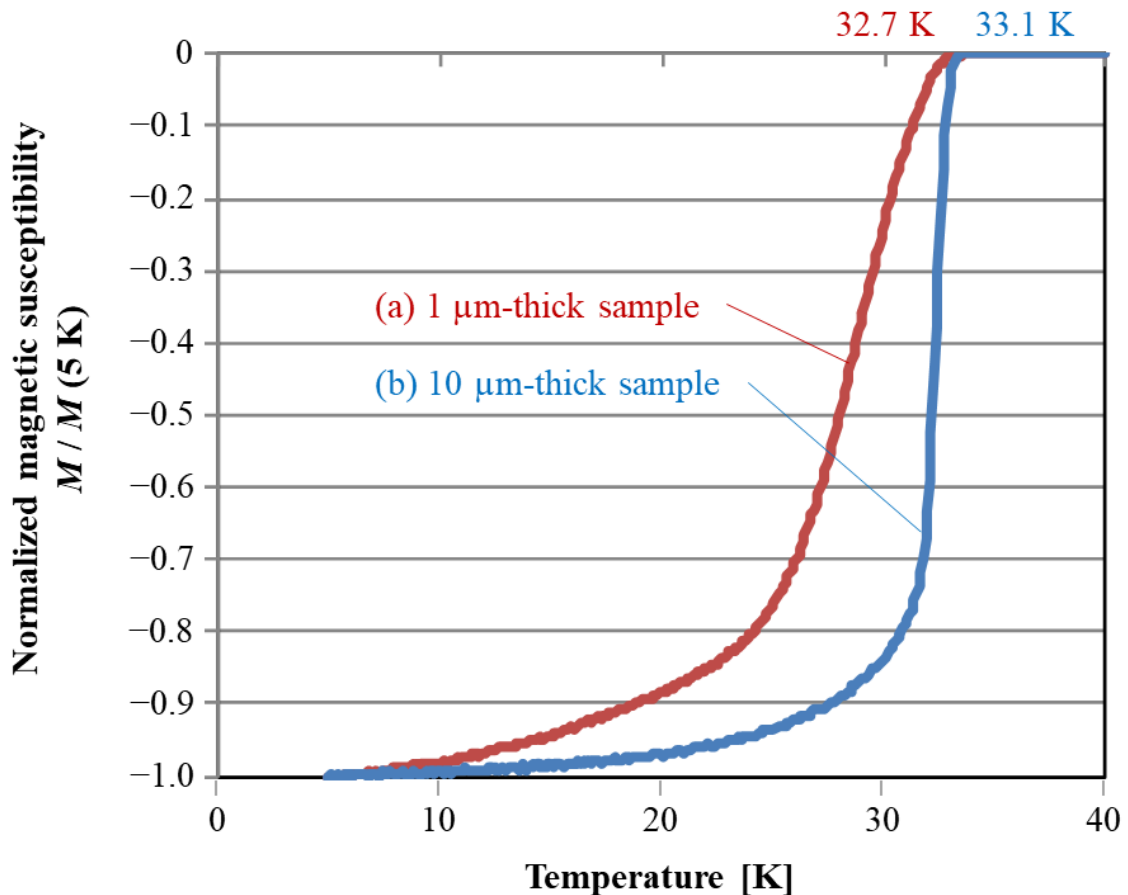


図 3.5 (a) 1 μm 厚サンプルと (b) 10 μm 厚サンプルの規格化磁化率と T_c の評価結果。

図 3.6 に (b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果を示す。(i) が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の評価結果, (ii) が磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の評価結果である。(i) の場合, 10, 15, 20 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 60,000, 27,100, 7,600 A/mm^2 であった。(ii) の場合, 同温度, 磁場における J_c はそれぞれ 99,000, 43,000, 5,800 A/mm^2 であり, 両方の場合において優れた J_c が得られた。

また, 15, 20 K かつ 3.5 T (低磁場領域) における J_c は (i) の場合, それぞれ 86,000, 46,700 A/mm^2 であった。(ii) の場合, 同温度, 磁場における J_c はそれぞれ 80,400, 23,400 A/mm^2 であった。一方, 10, 15, 20 K かつ 6.5 T (高磁場領域) における J_c は (i) の場合, それぞれ 21,000, 5,800, 300 A/mm^2 であった。(ii) の場合, 同温度, 磁場における J_c はそれ

ぞれ 58,000, 16,800, 400 A/mm²であった。このように、 J_c は低磁場においては(i)の方が高く、高磁場側では(ii)の方が高くなる傾向が見られた。

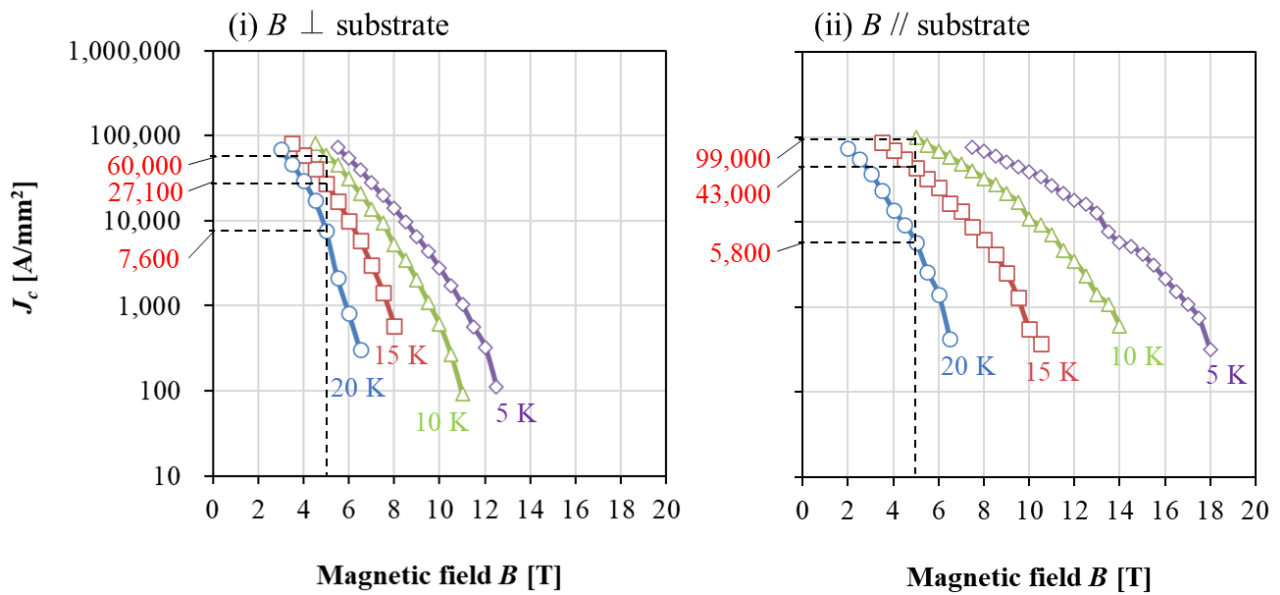


図 3.6 (b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果。磁場を薄膜に対し (i) 垂直, (ii) 平行に印加した場合の評価結果。

3.4 考察

本節では、3.3 節の評価結果を解析し、 MgB_2 薄膜の厚膜化の影響を考察する。図 3.7 に (a) 1 μm 厚サンプルと (b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較を示す。(i) が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、(ii) が磁場を薄膜に対し平行に印加した場合である。塗りつぶした凡例が (a) 1 μm 厚サンプルのデータであり、白抜きの凡例が (b) 10 μm 厚サンプルのデータである。両サンプルともに J_c は低磁場においては (i) の方が高く、高磁場側では (ii) の方が高くなる傾向がある。(a) 1 μm 厚サンプルと (b) 10 μm 厚サンプルは同様の膜組織を有していることから、 J_c - B - T 特性が異方性を持つのも同じ理由であると考えられる。すなわち、低磁場側において磁場を薄膜に対し垂直な方向に印加した (i) の J_c が高いのは、柱状 MgB_2 結晶の粒界がピンニングセンタとして有効に働いた結果であり、高磁場側において磁場を薄膜に対し平行な方向に印加した (ii) の J_c が高いのは、 MgB_2 の H_{c2} が ab 面と並行な方向に磁場を印加した場合の方が高いことに起因していると考えられる。

また、(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合においては、(b) 10 μm 厚サンプルの J_c は (a) 1 μm 厚サンプルより低下していることが分かった。しかし、温度が高くなるほど J_c の差は減少し、20 K においてはほぼ同等である。10 K, 15 K, 20 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 98,500 A/mm² から 60,000 A/mm², 43,200 A/mm² から 27,100 A/mm², 8,000 A/mm² から 7,600 A/mm² に低下しており、10 K, 15 K かつ 5 T においては約 0.60 倍に低下し、20 K, 5 T においては 0.95 倍に低下した。しかしながら、低下後も目標(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)の 7.6 倍から 60 倍の非常に高い J_c を維持できている。

低温領域で(b) 10 μm 厚サンプルの J_c が(a) 1 μm 厚サンプルより低下するのは、図 3.4 の AFM 像の解析結果で示した平均結晶粒径の差に起因すると考えられる。図 3.8 に磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の、(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における巨視的ピン力 F_p の比較を示す。図に示すように、5–15 K において(b) 10 μm 厚サンプルの F_p は(a) 1 μm 厚サンプルより低下していることが分かる。(b) 10 μm 厚サンプルの平均結晶粒径は 140 nm と(a) 1 μm 厚サンプルの 100 nm に比べて 1.4 倍に増加しているため、結晶粒界の密度が 0.7 倍に低下すると予想される。薄膜に対し垂直に成長した柱状結晶の結晶粒界は(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合においてはピンニングセンタとして有効に働くため、結晶粒界の密度の差がピンニング力の差となり、(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの J_c 差異の原因となったと考えられる。

高温になるほど(b) 10 μm 厚サンプルと(a) 1 μm 厚サンプルの J_c の差が減少したのは、図 3.5 に示すように、(b) 10 μm 厚サンプルの T_c が(a) サンプル L4 よりも 0.4 K 高く、磁化率変化も急峻であることに起因すると考えられる。つまり、(b) 10 μm 厚サンプルの T_c が(a) 1 μm 厚サンプルより高いため、温度マージンが大きいことに起因すると考えられる。高温になるほど J_c に対する温度マージンの影響が強まり、(b) の方が J_c が高くなり、結晶粒界密度の低下による J_c 低下の影響を打ち消したことで、20 K において J_c が同等になったと考えられる。

一方、(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合においては、温度に関わらず(a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの J_c は同等であり、厚膜化による J_c の低下は見られなかった。これは、柱状結晶の成長方向(c 軸方向)においては結晶粒界が元々少なく、厚膜化により結晶粒界の密度が低下する影響が小さかったためであると考えられる。

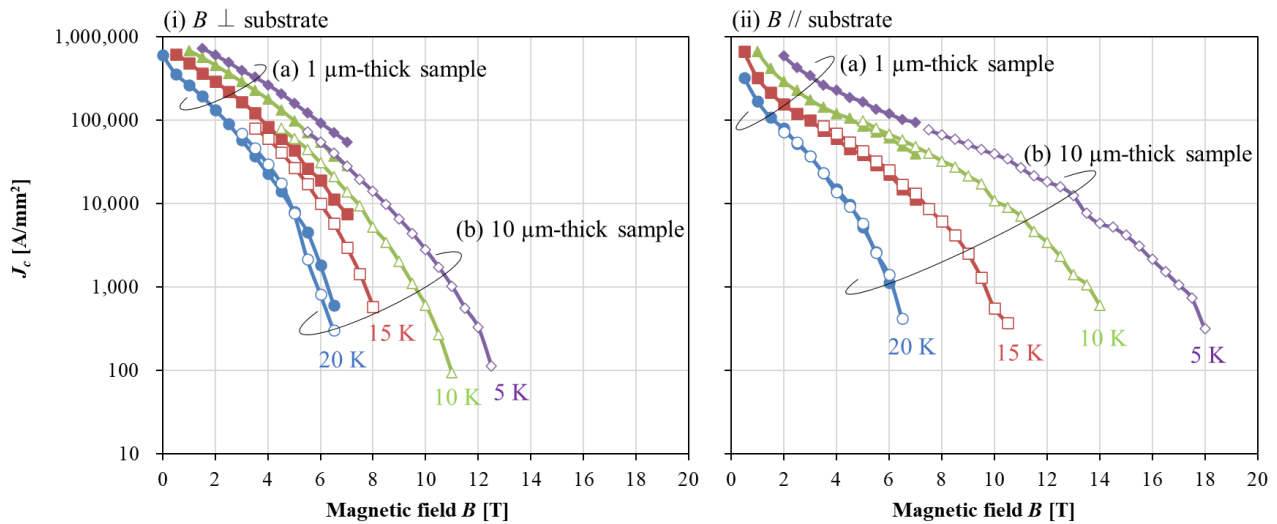


図 3.7 (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較。磁場を薄膜に対し(i) 垂直, (ii) 平行に印加した場合の評価結果。

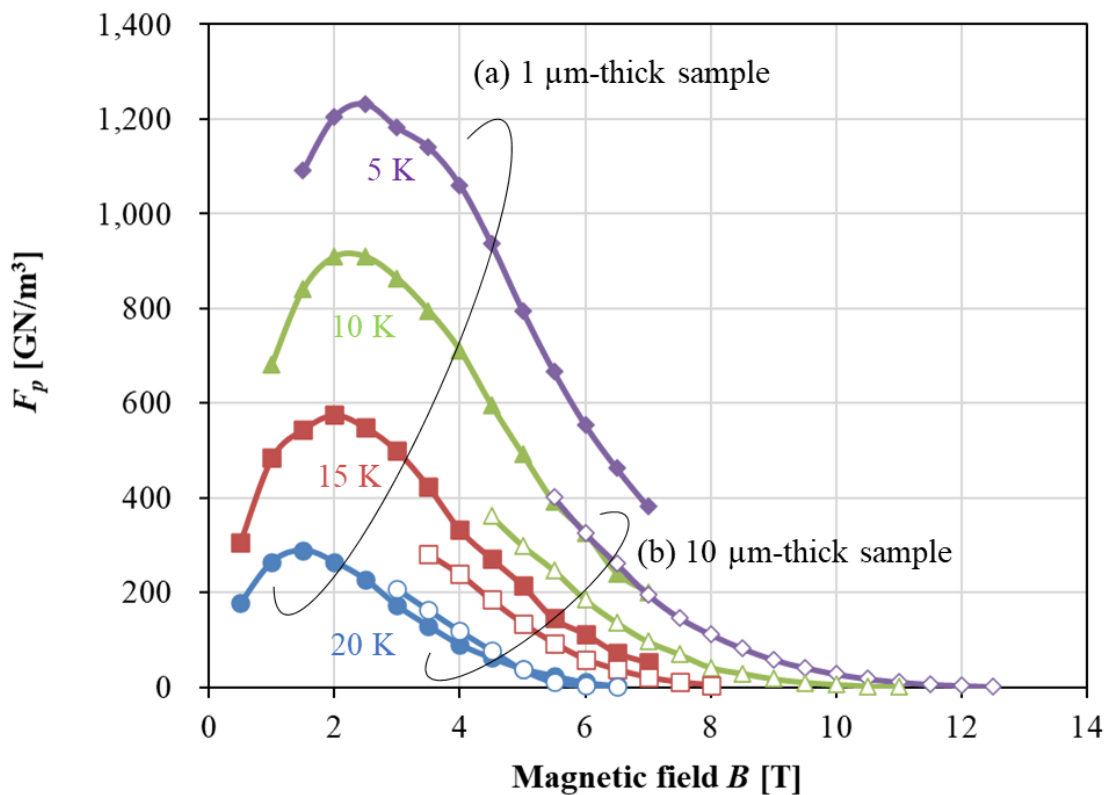


図 3.8 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の, (a) 1 μm 厚サンプルと(b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における巨視的ピン力 F_p の比較。

次に, (b) 10 μm 厚サンプルの J_c について考察する。図 3.9 に(b) 10 μm 厚サンプルの 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果を示す。(i)が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の評価結果, (ii)が磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の評価結果である。(i)の場合, 10, 15,

20 Kかつ5 Tにおける J_e はそれぞれ1,200, 530, 150 A/mm²であった。(ii)の場合, 同温度, 磁場における J_e はそれぞれ1,900, 840, 110 A/mm²であり, 両方の場合において優れた J_e が得られた。(b) 10 μ m厚サンプルは基材厚さが500 μ mと大きかったが, 基材厚さを低減することでさらに J_e を向上することが可能である。

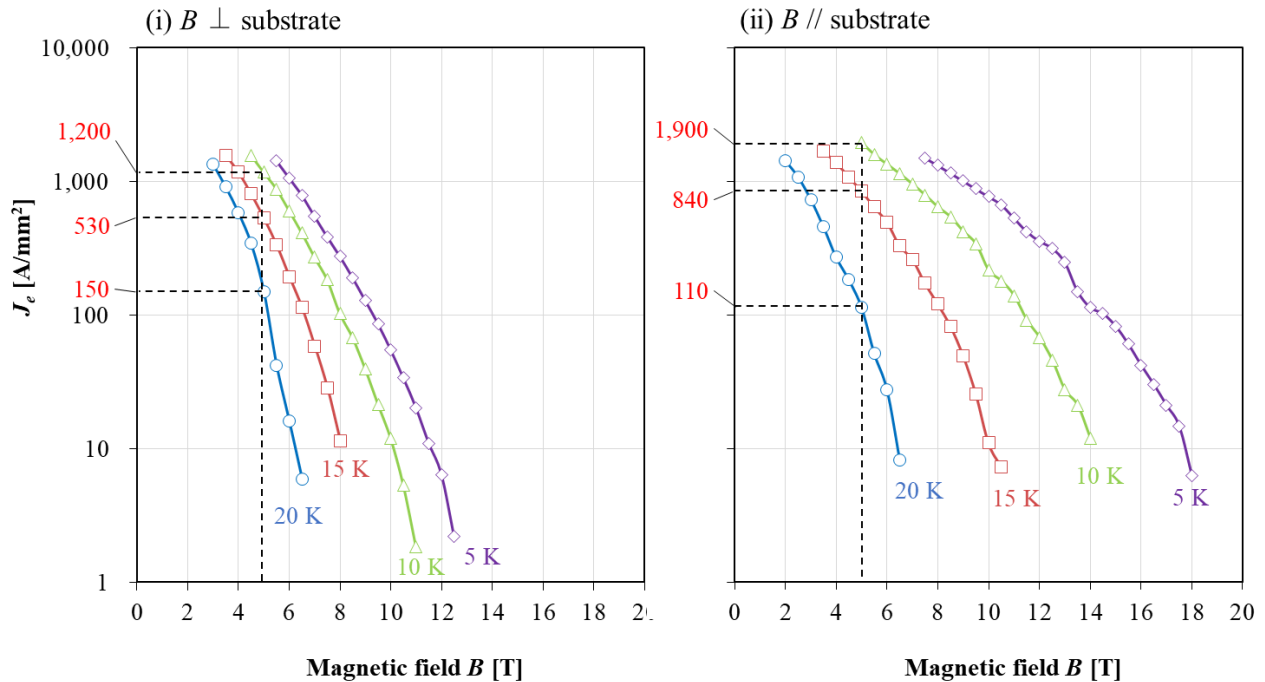


図 3.9 (b) 10 μ m厚サンプルの5–20 Kにおける J_c - B - T 特性の評価結果。磁場を薄膜に対し(i) 垂直, (ii) 平行に印加した場合の評価結果。

最後に, MgB_2 薄膜を線材化した場合の J_c について考察する。コイル化した超伝導線材に通電すると, コイルにより発生する磁場と通電電流によって, コイルを外側に広げようとするフープ応力が生じ, 超伝導線材はコイルの円周の接線方向に作用する引張応力を受ける。 MgB_2 薄膜線材と同様の線材構造を有する Y 系銅酸化物線材では, 機械的特性は主に基材によって決定される。よって, 前述の応力に耐えうる強度を担保するため, 高強度な金属基材が用いられ⁸⁰, 基材や保護層など超伝導体以外の合計の厚さは典型的には数 10 μ m から 100 μ m 程度である^{62, 63}。同様の構造を有する MgB_2 薄膜線材においても, 基材や保護層などの厚さは同様になると予想される。前述したように, MgB_2 薄膜の膜厚を 1 μ m から 10 μ m に厚膜化すると, 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の J_c は, 10 K, 15 K かつ 5 T において約 0.60 倍に低下した。 J_c の低下は結晶粒界の密度に依存すると考えられることから, J_c が膜厚に対して線形的に低下すると仮定した場合, 膜厚 1 μ m 厚の MgB_2 薄膜に対す

る，膜厚 $t \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜の J_c の予想倍率 m は次式を用いて計算される。

$$m = -0.044t + 1.044 \quad (3.1)$$

MgB_2 薄膜線材の超伝導体以外の合計の厚さを $100 \mu\text{m}$ と仮定すると，膜厚 $1 \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜に対する，膜厚 $t \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜の J_e の予想倍率 n は次式で計算される。

$$n = t \times m \times \frac{101}{100 + t} \quad (3.2)$$

図 3.10 に膜厚 $1 \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜に対する， J_e の予想倍率 n の膜厚依存性を示す。図に示すように，膜厚 $11 \mu\text{m}$ 程度で J_e が最大になり，膜厚 $1 \mu\text{m}$ の場合に対して 5.6 倍になると予想される。よって，厚膜化により J_e を最大化する場合，今回作製した MgB_2 薄膜は適切な膜厚であると考えられる。

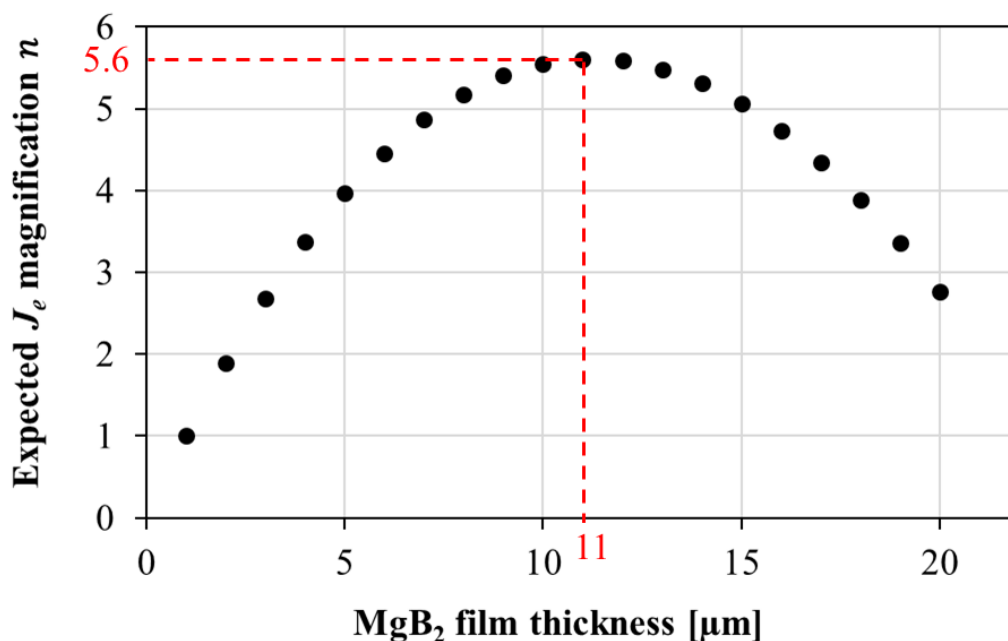


図 3.10 膜厚 $1 \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜に対する， J_e の予想倍率 n の膜厚依存性。

図 3.11 に超伝導体以外の合計の厚さが $100 \mu\text{m}$ ， MgB_2 薄膜の厚さが $10 \mu\text{m}$ の場合の J_e - B - T 特性の予想値を示す。(i)が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の予想値，(ii)が磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の予想値である。図中の PIT 線材のデータは Hyper Tech Research Inc.により市販されている線材のデータを使用した³⁶。(i)の場合，10，15，20 Kか

つ5 Tにおける J_e はそれぞれ 5,400, 2,500, 700 A/mm²であった。(ii)の場合, 同温度, 磁場における J_e はそれぞれ 9,000, 3,900, 530 A/mm²であった。一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_e は 100 A/mm²とされる⁵⁹。よって, 10–20 K かつ 5 T において MgB₂ 薄膜線材は実用レベルの数倍から数十倍の非常に優れた J_e を実現できると考えられる。また, PIT 線材と比較しても, MgB₂ 薄膜線材の J_e は 10–20 K かつ 5 T において数十倍高く, 非常に優れた特性を実現できると考えられる。

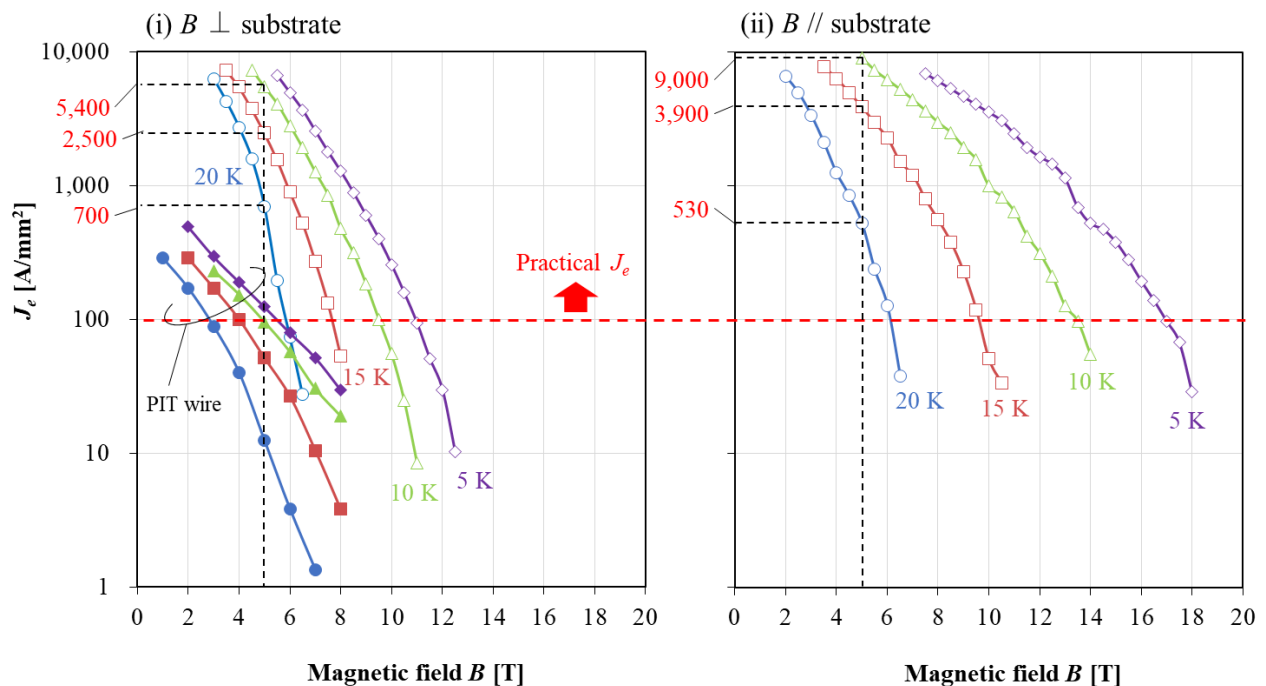


図 3.11 超伝導体以外の合計の厚さが 100 μm , MgB₂ 薄膜の厚さが 10 μm の場合の J_c - B - T 特性の予想値。磁場を薄膜に対し (i) 垂直, (ii) 平行に印加した場合の評価結果。PIT 線材は Hyper Tech Research Inc. により市販されている線材のデータを使用した³⁶。

3.5 結論

MgB₂ 薄膜の厚膜化の影響の検証を目的に, 厚さ 500 μm の銅基材上に 1 μm , 10 μm 厚の MgB₂ 薄膜を作製し, 膜質や超伝導特性を比較した。その結果, 厚膜化により膜質は大きく変化しないが, 柱状 MgB₂ 結晶の平均粒径が増加することが分かった。超伝導特性に関しては, 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合, 10, 15, 20 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 60,000, 27,100, 7,600 A/mm² であった。磁場を薄膜に対し平行に印加した場合, 同温度,

磁場における J_c はそれぞれ 99,000, 43,000, 5,800 A/mm² であり、両方の場合において優れた J_c が得られた。磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、膜厚 1 μm の MgB₂ 薄膜と比較して J_c は低下するが、低下後も目標(10–20 K, 5 Tにおいて 1,000 A/mm²)の数倍から数十倍の非常に高い J_c を維持できることが分かった。よって、厚膜化による J_c の低下は問題にならない程度であり、 J_c 向上において厚膜化は有効な手段であると考えられる。

また、磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、10 μm 厚の MgB₂ 薄膜サンプルの 10, 15, 20 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 1,200, 530, 150 A/mm² であった。磁場を薄膜に対し平行に印加した場合、同温度、磁場における J_c はそれぞれ 1,900, 840, 110 A/mm² であり、両方の場合において優れた J_c が得られた。

さらに、厚膜化により J_c を最大化する場合、MgB₂ 薄膜の膜厚は 10 μm 程度が適切であると予想されることが分かった。MgB₂ 薄膜線材の超伝導体以外の合計の厚さは、Y 系銅酸化物線材と同様に数 10 μm から 100 μm 程度になると予想される。超伝導体以外の合計の厚さが 100 μm 、MgB₂ 薄膜の厚さが 10 μm の場合、磁場を薄膜に対して垂直に印加したときの J_c の予想値は、10, 15, 20 K かつ 5 T においてそれぞれ 5,400, 2,500, 700 A/mm² であった。磁場を薄膜に対して平行に印加した場合、同温度、磁場における J_c の予想値はそれぞれ 9,000, 3,900, 530 A/mm² であった。これらの値は、一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_c (100 A/mm²)の数倍から数十倍と非常に優れていることが分かった。また、PIT 線材と比較しても数十倍高く、非常に優れた特性を実現できると考えられる。

磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合に J_c が低下するのは、前述の平均結晶粒径の増加に伴い柱状の結晶粒界の密度が低下することにより磁束ピンニング力が低下したことが原因であると考えられる。高温になるほど膜厚による J_c の差が減少したのは、10 μm 厚サンプルの T_c が 1 μm 厚サンプルより高いため、高温になるほど J_c に対する温度マージンの影響が強まり、結晶粒界密度の低下による J_c 低下の影響を打ち消したことが原因と考えられる。

一方、磁場を薄膜に対し平行に印加した場合、 J_c は同等であった。これは、柱状結晶の成長方向(c 軸方向)においては結晶粒界が元々少なく、厚膜化により結晶粒界の密度が低下する影響をほぼ受けなかったためと考えられる。

第4章 MgB₂ 薄膜線材の曲げ特性の検証

4.1 緒言

超伝導線材の主な用途である超伝導磁石は、ボビンに超伝導線材を巻き付けることで作製される。PIT線材を用いた超伝導磁石の作製方法には、原材料を充填した熱処理前の線材を巻き線した後に熱処理を施す Wind&React 法と、熱処理済みの線材を巻き線する React&Wind 法がある。薄膜線材は一般的に加熱した基材上でマグネシウムとホウ素を反応させて作製されるため、基材上に超伝導層が形成された後に巻き線することが一般的である。曲げにより線材に引張や圧縮の曲げひずみが印加され超伝導特性が劣化するため、線材の許容曲げひずみを把握しコイルを設計することが重要である。PIT線材においては許容曲げひずみの検証結果が多数報告されている。許容曲げひずみは線材構造や作製プロセス、曲げ試験時の温度に依存することが知られている⁸¹。PIT 単芯線材、多芯線材を室温で曲げた場合、 J_c が劣化し始める許容曲げひずみはそれぞれ 0.45%⁸²、0.50–0.60%^{83, 84, 85}と報告されている。一方、薄膜線材に関しては曲げによる影響の検証はほとんどなされていない。Chenggang らは、HPDVD 法を用いて Nb 基材上に成膜した厚さ 1 μm の MgB₂ 薄膜を曲げたときのクラックの発生と T_c の変化について報告している⁸⁶。半径 1.4 mm の曲げにより薄膜表面にクラックが観察されたが、 T_c は劣化しなかったと報告している。このように、曲げによる J_c の劣化に関しては報告されていないのが現状である。そこで、本章では MgB₂ 薄膜線材の曲げ特性を把握し、超伝導磁石設計に役立てることを目的とし、曲げによる J_c の劣化を検証した結果について述べる。

4.2 研究方法

サンプルの作製方法について説明する。2.2 節で説明した成膜装置を用い、2 章で確立し

た成膜条件(基材温度 250°C, ホウ素成膜レート 0.3 nm/sec, マグネシウム成膜レート 2.8 nm/sec, ポストアニール保持時間 60 min)と同じ条件を用いて基材上に厚さ 1 μm の MgB_2 薄膜を成膜することで, 6 本の短尺 MgB_2 薄膜線材を作製した。基材は厚さ 100 μm , 幅 2 mm, 長さ 40 mm の圧延銅テープであり, 銅の純度は 99.9%, 結晶配向方向はランダムである。 MgB_2 薄膜が成膜されているのは基材中央の幅 2 mm, 長さ 20 mm の部分である。サンプルごとの超伝導特性のばらつきを低減するため, 6本の基材全てを一つのサンプルホルダーに固定し, 一度に成膜した。

許容曲げ半径の評価方法について説明する。まず, 図 4.1 に示す半円柱形状の曲げ治具の表面に基材が接するようにサンプルを巻き付ける。その後, サンプルを平坦に戻し, 磁場を薄膜に対し平行に印加し, 4 端子法を用いて 20 K, 5 T における J_c を評価した。 MgB_2 は圧縮よりも引張に弱いことが知られている⁸¹。基材と曲げ治具が接するように曲げた場合は, 後述するが MgB_2 薄膜に引張応力が印加され, J_c が劣化しやすくなり, より厳しい条件で許容曲げ半径を評価できるため, この曲げ方法を用いた。表 4.1 に各サンプルの曲げ条件を示す。曲げ治具の半径は 30.0 mm, 25.0 mm, 20.0 mm, 17.5 mm, 15.0 mm の全 5 種類である。曲げていない No.1 のサンプルの J_c を基準に, 各曲げ半径での J_c を比較し許容曲げ半径を調べた。

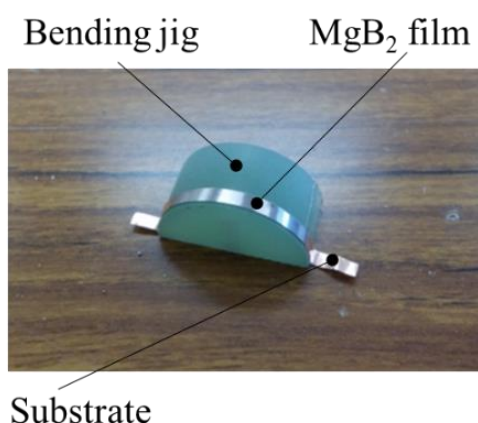


図 4.1 曲げ治具の写真。

表 4.1 サンプルの曲げ条件。

Sample No.	1	2	3	4	5	6
Bending radius [mm]	No bending	30.0	25.0	20.0	17.5	15.0

4 端子法での評価方法は 2.2 節で説明した方法と同じである。ただし、今回は MgB_2 薄膜にブリッジを形成せず、幅 2 mm の薄膜に通電した。磁場は基材に対し平行に印加した。 MgB_2 薄膜線材は超伝導特性や実用的な冷媒の運転温度の制約から 10–20 K, 5 T 程度での使用が想定されており、このような高温、低磁場領域では磁場を薄膜に対し垂直に印加した方が高い J_c を得られる⁸⁷。よって、今回のように磁場を薄膜に対し平行に印加した場合は、実用上より重要である低い方の J_c を評価できる。

4.3 結果

許容曲げ半径の評価の基準となる、曲げていないサンプル No. 1 の J_c - B - T 特性の評価結果を図 4.2 に示す。5 T における J_c は 5 K, 10 K, 15 K, 20 K においてそれぞれ 150,000, 79,000, 32,500, 7,500 A/mm^2 であり、目標(1,000 A/mm^2)より遥かに高い優れた J_c を得た。2 章で説明したサンプル L4 の同温度、同磁場における J_c はそれぞれ 167,000, 85,200, 38,600, 5,300 A/mm^2 であり、サンプル No. 1 の J_c はサンプル L4 と同等であった。今回はサンプル No. 2–6 の J_c は評価していないが、同じロットで作製しているため J_c はサンプル No. 1 と同等であると考えられる。よって、サンプル No. 1–6 は本研究におけるベストデータと同等の優れた J_c を有すると予想されるため、曲げ試験に適すると考えられる。

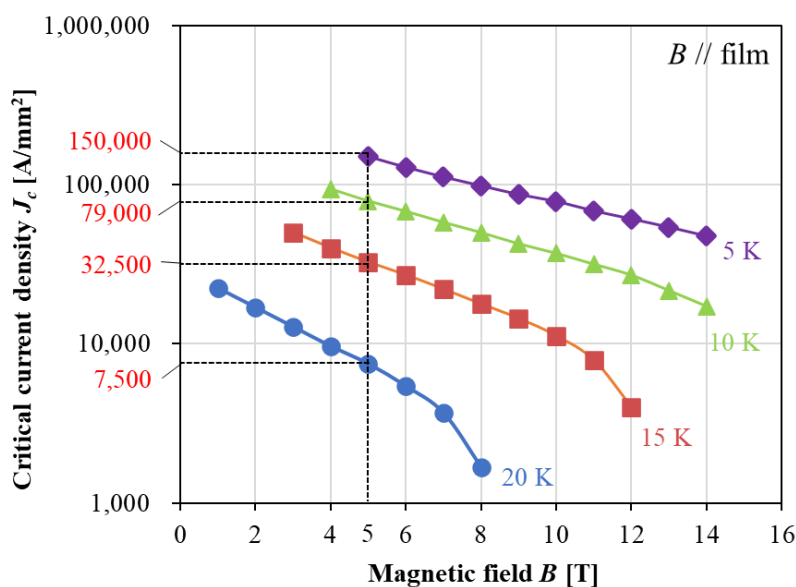


図 4.2 曲げていないサンプル No. 1 の J_c - B - T 特性の評価結果。

曲げによる J_c 劣化の評価結果を図 4.3 に示す。横軸が各サンプルの曲げ半径、縦軸が 20 K、5 T における J_c を示している。曲げ半径 25.0 mm 以上のサンプルでは J_c の劣化は見られないが、曲げ半径 20.0 mm 以下のサンプル No. 4–6 では J_c の劣化が見られ、曲げ半径 15.0 mm で J_c が 0 になった。 J_c が劣化しない限界の曲げ半径を許容曲げ半径と定義する。サンプル No. 1 の評価結果より、曲げによる劣化が発生していないときの J_c を $7,500 \text{ A/mm}^2$ と仮定する。この場合、25.0 mm が許容曲げ半径となる。

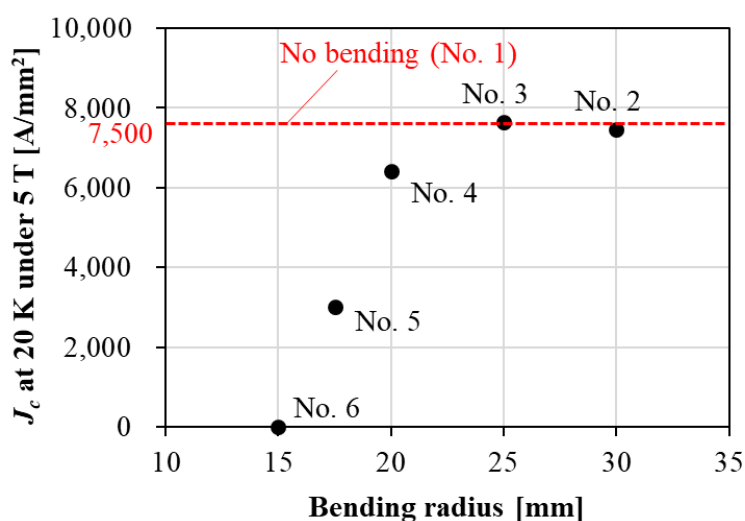


図 4.3 曲げによる J_c 劣化の評価結果。

4.4 考察

4.3 節の実験結果から、許容曲げひずみを推定する。今回作製した MgB_2 薄膜線材は、異種材料から成るはりと見なすことができる。 MgB_2 薄膜線材を曲げたときの変形の模式図を図 4.4 に示す。曲げによって生じる応力を曲げ応力と呼び、この応力は、引張り、圧縮の場合とは異なり、はりの断面上で一様には分布しない。材料力学ではこの曲げ応力が引張りから圧縮まで直線的に分布すると仮定する⁸⁸。図 4.4 のように曲げ半径 R (曲げ治具の曲率半径) ではりを曲げた場合、曲げ中心 (Bending center) を中心に曲率 ρ ではりが変形すると仮定する。曲げ中心から距離 ρ にある中立面 (Neutral surface) では曲げ応力が生じず、長さも変化しない。一方、中立面を基準とし、曲げ中心から遠ざかる部分では引張りの曲げ応力が生じ、曲げ中心に近づく部分では圧縮の曲げ応力が生じる。また、中立面からの距離が大きくな

るほど曲げ応力の絶対値が大きくなり、伸縮量つまり曲げひずみも大きくなる。

MgB₂ 薄膜の厚さを $h_1 = 1 \mu\text{m}$ ，ヤング率を $E_1 = 230 \text{ GPa}$ ⁸⁹，銅基材の厚さを $h_2 = 100 \mu\text{m}$ ，ヤング率を $E_2 = 117 \text{ GPa}$ とする。MgB₂ 薄膜表面から中立面までの距離 λ は次式で計算される⁸⁸。

$$\lambda = \frac{E_1 h_1^2 + E_2 \{(h_1 + h_2)^2 - h_1^2\}}{2(E_1 h_1 + E_2 h_2)} \quad (4.1)$$

曲げ曲率 ρ は次式で計算される。

$$\rho = R + h_1 + h_2 - \lambda \quad (4.2)$$

今回は図 4.1 に示すように、MgB₂ 薄膜が外側になるように曲げており、銅基材の厚さは $100 \mu\text{m}$ ，MgB₂ 薄膜の厚さは $1 \mu\text{m}$ と百倍異なる。このような場合、MgB₂ 薄膜線材全体の中立面は銅基材の中立面とほぼ一致するが、MgB₂ は銅に比べヤング率が 2 倍程度大きいいため、線材全体の中立面は銅基材の中立面、つまり基材表面から深さ $50 \mu\text{m}$ にある面よりもやや MgB₂ 薄膜側に移動する。このとき、中立面からの距離が大きくなるほど曲げひずみは大きくなり、MgB₂ 薄膜表面で最大になる。この最大引張曲げひずみ ε_{max} は次式で計算される。

$$\varepsilon_{max} = \frac{\lambda}{\rho} \quad (4.3)$$

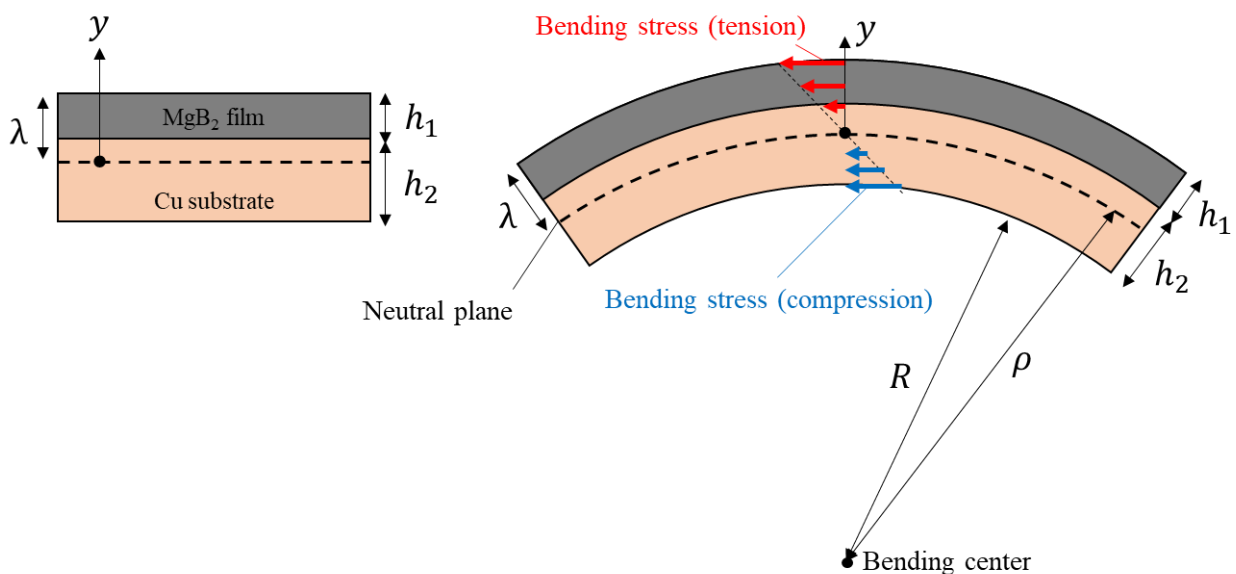


図 4.4 MgB₂ 薄膜線材を曲げたときの変形の模式図。

4.3節の実験結果より，許容曲げ半径を 25.0 mm とし， $R = 25.0$ mm として式(4.1)–(4.3)を用いて MgB_2 薄膜表面での最大引張曲げひずみを計算すると，0.20%となる。800°Cで熱処理された銅シース単芯 PIT 線材を室温で曲げたときの許容曲げひずみは0.45%と報告されており⁸²， MgB_2 薄膜の方が小さい。この理由について考察する。

PIT 線材は金属管に原材料粉末を充填，伸線後に 600–1,000°Cで熱処理することで MgB_2 を合成する。金属管の熱膨張係数は MgB_2 より高いため，熱処理後の線材を室温または極低温まで冷却すると金属管が MgB_2 より大きく収縮し， MgB_2 フィラメントに圧縮の残留ひずみが生じる。それぞれの温度での許容引張ひずみはこの残留ひずみに相当すると言われている⁸¹。つまり，金属管の熱膨張係数が大きくなるほど，熱処理温度が高くなるほど残留ひずみが大きくなり，許容引張ひずみが大きくなると考えられる。許容引張ひずみが大きくなると，引張の許容曲げひずみも大きくなる。同様に， MgB_2 薄膜線材の許容曲げひずみは， MgB_2 薄膜と金属基材の熱膨張係数の差によって生じる残留ひずみに依存すると考えられる。今回，銅基材上に成膜された MgB_2 薄膜の許容曲げひずみが銅シース単芯 PIT 線材よりも小さかったのは，成膜時の基材温度 250°Cが PIT 線材の熱処理温度 800°Cの約 1/3 であり，残留ひずみが小さかったためであると考えられる。

次に， J_c 劣化の観点での MgB_2 本来の許容引張ひずみについて考察する。PIT 線材やバルク試料には多くの欠陥が含まれているのに対し， MgB_2 薄膜は欠陥が少ないため， MgB_2 薄膜で評価した機械特性は MgB_2 本来の特性に近いと推定できる。前述したように，今回実験結果から計算した許容曲げひずみ，つまり J_c が劣化しない見かけの許容引張ひずみは，成膜時の残留ひずみの影響を受けているため MgB_2 本来の許容引張ひずみではない。しかし，残留ひずみの影響を差し引けば MgB_2 本来の許容引張ひずみを見積もることができると考えられる。基材と薄膜の熱膨張係数の差による残留ひずみ ε_t は次式で計算される⁹⁰。

$$\varepsilon_t = \frac{1}{E_1} \int_{T_2}^{T_1} \left(\frac{E_1}{1 - \nu_1} \right) (\alpha_1 - \alpha_2) dT \quad (4.4)$$

T_1 が成膜時の基材温度， T_2 が現在の温度， ν_1 が薄膜のポアソン比， α_1 ， α_2 がそれぞれ薄膜と基材の熱膨張係数である。式(4.4)は，各温度における熱膨張量を温度で積分することを示している。式(4.4)において， T_1 を 250°C(523 K)， T_2 を室温 23°C(296 K)， ν_1 を 0.181⁹¹， α_1 を $11.9 \times 10^{-6}/\text{K}$ ⁹¹， α_2 を $16.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ⁹² として計算した結果， ε_t は -0.14% となった。 MgB_2 本来の許容引張ひずみ ε_0 は次式(4.5)で計算できると考えられる。

$$\varepsilon_o = \varepsilon_a + \varepsilon_t \quad (4.5)$$

見かけの許容引張ひずみ ε_a を 0.20%， ε_t を-0.14%とすると， ε_o は 0.06%と計算される。800°Cで熱処理された銅シース単芯 PIT 線材を室温で曲げたときの許容曲げひずみは 0.45%と報告されている⁸²。この報告から算出される MgB₂ 本来の許容引張ひずみ ε_o が今回の実験結果から算出した値(0.06%)と一致するか検証する。銅シース単芯 PIT 線材と MgB₂ 薄膜線材の基本的な構造は同じであるため，式(4.4)を用いて残留ひずみ ε_t を計算することができる。式(4.4)において，熱処理温度は 800°Cであるため， T_1 を 800°C(1073 K)に変更し，残留ひずみ ε_t を計算すると， ε_t は-0.38%となる。式(4.5)より ε_a を 0.45%として ε_o を計算すると，0.07%となり，今回の実験結果から算出した値とよく一致する。よって，MgB₂ 本来の許容引張ひずみとして 0.06%という値は妥当であると考えられる。

次に，今回と同じ成膜条件で作製した MgB₂ 薄膜を厚膜化した場合の許容曲げ半径について考察する。MgB₂ 本来の許容引張ひずみ ε_o を 0.06%とすると，式(4.5)から ε_a と ε_t の和が 0.06%に達したとき J_c 劣化が始まると考えられる。式(4.4)より， ε_t は膜厚の影響を受けないため，成膜条件が同じ場合は前述の計算結果と同じ-0.14%となる。よって， ε_a が 0.20%に達したとき，つまり ε_{max} が 0.20%に達したときに J_c 劣化が始まると考えられる。MgB₂ 薄膜の膜厚が変化した場合の薄膜表面から中立面までの距離 λ は式(4.1)で計算できる。このときの曲率 ρ を式(4.3)から計算でき，式(4.2)から曲げ半径 R を計算できる。この曲げ半径が J_c 劣化が始まる曲げ半径であり，許容曲げ半径となる。

前述した方法で計算した MgB₂ 薄膜の膜厚と許容曲げ半径の関係を図 4.5 に示す。膜厚が大きくなるほど許容曲げ半径が大きくなることを示している。よって，厚膜化は J_e 向上に有効であるが曲げ特性は低下することが分かる。ただし，3章で説明したように MgB₂ 薄膜線材の膜厚は最大でも 10 μm 程度と考えられ，このときの許容曲げ半径は 25.5 mm であり，膜厚 1 μm の場合と同程度であることから，厚膜化による曲げ特性への影響は小さいと考えられる。また，MgB₂ 薄膜の許容曲げ半径は一般的な超伝導コイルの半径より十分小さく，コイル化において障壁にならないと考えられる。

さらに，今回計算した MgB₂ 本来の許容引張ひずみ ε_o を考慮すれば，基材の構造や成膜条件が異なる場合においても許容曲げひずみ，曲げ半径を見積もることができる。式(4.4)の係数に所望の基材の熱膨張係数，成膜時の基材温度を入力し，残留ひずみ ε_t を計算する。その後，式(4.5)に ε_t と ε_o を代入して ε_a を計算し， $\varepsilon_{max} = \varepsilon_a$ として式(4.1)から(4.3)に代入す

ることで許容曲げひずみと許容曲げ半径を計算できる。

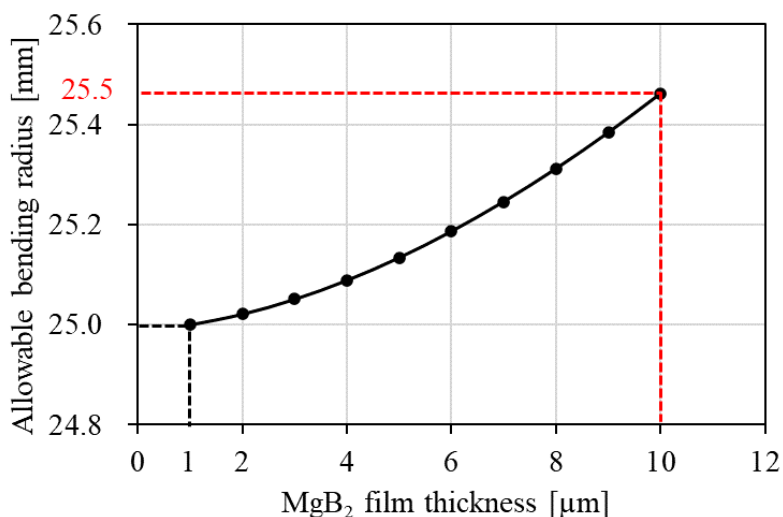


図 4.5 MgB₂ 薄膜の膜厚と許容曲げ半径の関係。

4.5 結論

本章では、MgB₂ 薄膜線材の曲げ特性を把握し、超伝導磁石設計に役立てることを目的とし、曲げによる J_c の劣化について検証した結果について議論した。MgB₂ 薄膜の厚さを 1 μm とし、同じ成膜条件で作製した 6 本の短尺 MgB₂ 薄膜線材を異なる曲率半径 (30.0 mm, 25.0 mm, 20.0 mm, 17.5 mm, 15.0 mm) で曲げ、 J_c を比較することで J_c 劣化の観点での許容曲げ半径を評価した。その結果、曲げ半径 20 mm 以下のサンプルでは J_c の劣化が見られ、曲げ半径 15.0 mm で J_c が 0 になった。 J_c が劣化しない限界の曲げ半径を許容曲げ半径と定義すると、許容曲げ半径は 25.0 mm であった。許容曲げ半径から許容曲げひずみを計算した結果、0.20% であった。また、基材と MgB₂ 薄膜の熱膨張係数の差により生じる残留ひずみを計算し、 J_c 劣化の観点での MgB₂ 本来の許容引張ひずみは 0.06% であることを導いた。

MgB₂ 薄膜の厚さを 10 μm に増加させた場合の許容曲げ半径を推定した結果、25.5 mm となった。MgB₂ 薄膜の厚膜化により許容曲げ半径は 0.5 mm 増加するが、10 μm 程度の厚膜化では許容曲げ半径は大きく変化しないことが分かった。MgB₂ 薄膜線材の許容曲げ半径は一般的な超伝導コイルの半径より十分小さく、コイル化の障壁にならないと考えられる。

第5章 MgB₂ 薄膜線材の長尺化対応プロセスの開発

5.1 緒言

強力な磁場を発生させる超伝導磁石を作製するには、数百から数千 m の長尺線材が必要である。よって、優れた超伝導特性を有する MgB₂ 薄膜を長時間安定的に成膜できる製法が必要である。長尺の MgB₂ 薄膜線材は図 1.9 に示すようなリール to リール方式の成膜装置を用いて作製する。リール to リール方式では、リール間に基材(金属テープ)を通し、巻き取りながら基材上に MgB₂ 薄膜を成膜することで長尺線材を作製する。

1 章で説明したように、EB 蒸着法は高い超伝導特性を実現できるが、長時間の成膜において課題がある。2 章の実験結果より、MgB₂ 薄膜の性能は基材温度と、マグネシウムとホウ素の成膜レート比に大きく依存することが分かっており、長尺線材の作製においてはこれらを長時間、一定に保つ必要がある。また、均質な薄膜を成膜するため、基材表面上の温度や成膜レート比も空間的に一定に保つ必要がある。図 5.1 にホウ素の成膜法の比較を示す。(i) EB 蒸着法では、坩堝内に充填したホウ素原料に電子ビームを照射し、蒸発させることで基材上に蒸着する。基材表面での成膜レートは、ホウ素原料への電子ビーム照射位置の直上が最も高く、この地点から離れるほど低くなる。また、基材表面上での成膜レートの分布は、坩堝内のホウ素原料の残量によって変動する。EB 蒸着法の課題は、基材表面での空間的な成膜レートの均一性が低く、かつ成膜レートの分布が変動するため、均質な MgB₂ 薄膜を長時間安定して成膜するのが難しいことである。さらに、ホウ素は融点が 2,000°C 以上と非常に高く、蒸発源からの放射熱が大きくなるため、基材への熱的影響が大きい。また、ホウ素の成膜レートを一定に保つため、坩堝内のホウ素原料残量に合わせて電子ビームの出力を調整する必要がある。電子ビームの出力が変化すると蒸発源からの放射熱の大きさが変化するため、成膜中の基材温度の制御が困難であるという問題も考えられる。そこで、優れた超伝導特性と膜質の均一性を両立する新たな成膜手法を検討した。

基材表面での成膜レートの均一性が高く、基材への熱的影響が小さい薄膜手法として、図 5.1(ii)に示すスパッタ法が挙げられる。スパッタ法は、真空中で不活性ガス(主にアルゴン)を導入し、プレート状の成膜原料であるターゲットにマイナス電圧を印加してグロー放電させ、不活性ガス原子をイオン化し、高速でターゲットに叩き付けて材料を弾き出すことで成膜する手法である⁹³。先行研究においては、基材上にスパッタ法を用いて成膜した MgB_2 前駆体を 830°C の高温ポストアニールにより結晶化する 2 段階の *in-situ* プロセス⁹⁴や、加熱した基材上に別々のターゲットを用いてホウ素とマグネシウムをスパッタし、反応させることで MgB_2 薄膜を形成する *as-grown* プロセス⁴³が報告されている。しかしながら、2 段階 *in-situ* プロセスは、マグネシウム蒸気で満たされた密閉容器内で MgB_2 前駆体をポストアニールする必要があるため、リール to リール方式には適していない。一方、*as-grown* プロセスはリール to リール方式に適しているが、スパッタ源から基材上に飛来するマグネシウム粒子の運動エネルギーは、エフュージョンセルや EB 蒸発源などの加熱蒸着源よりも高い(加熱蒸着： $0.1\text{--}0.2\text{ eV}$ 、スパッタ： $10\text{--}100\text{ eV}$)、つまり蒸気圧が高く、加熱された基材上で再蒸発しやすいため、非常に高い成膜レートが必要となる。また、*as-grown* プロセスで成膜された MgB_2 薄膜は EB 蒸着法に比べて J_c が大幅に低い(20 K かつゼロ磁場において $9,000\text{ A/mm}^2$)。これは、2 章で説明したように MgB_2 薄膜の J_c が結晶性に大きく依存し、 MgB_2 結晶が生成されるためには基材上に付着したホウ素とマグネシウムが反応する必要があるが⁶⁹、スパッタ源から飛来する粒子は運動エネルギーが高く、基材上での滞在時間が短いこと起因すると考えられる。

これらの EB 蒸着法とスパッタ法の欠点を克服するため、マグネシウムの蒸発源であるエフュージョンセルはそのままに、ホウ素の EB 蒸発源をスパッタ源に置き換え、スパッタ法によるホウ素の供給と、加熱蒸着法によるマグネシウムの供給により MgB_2 薄膜を成膜する新たな製法を検討した。ホウ素の成膜源をスパッタ源に変更することで、広範囲の成膜領域においてホウ素の成膜レートの均一化と安定化が可能になる。また、スパッタ源のターゲットは水冷されており、成膜中のアルゴンプラズマへの投入電力は一定であるため、ターゲットから基材への輻射熱は安定しており、基材温度の変動が低減されることが考えられる。

また、マグネシウム成膜源をエフュージョンセルとしたのは、 MgB_2 薄膜の結晶性を向上させるためである。その理由について説明する。 MgB_2 の反応速度は比較的遅いため⁶⁹、 MgB_2 結晶が生成されるためには、ホウ素粒子とマグネシウム粒子が基材上に付着し、しばらく滞在して反応する必要がある。スパッタ源から飛来する粒子の運動エネルギーは、エ

フュージョンセルから飛来する粒子より高く，基材上での滞在時間が短くなる。この理由から，新製法においてもマグネシウム蒸着にエフュージョンセルを使用し，マグネシウム粒子の基材上での滞在時間の確保を図った。これにより，as-grown スパッタプロセスのようにホウ素とマグネシウムの両方をスパッタした場合よりも両粒子が反応しやすくなり， MgB_2 薄膜の結晶性を向上できると考えられる。

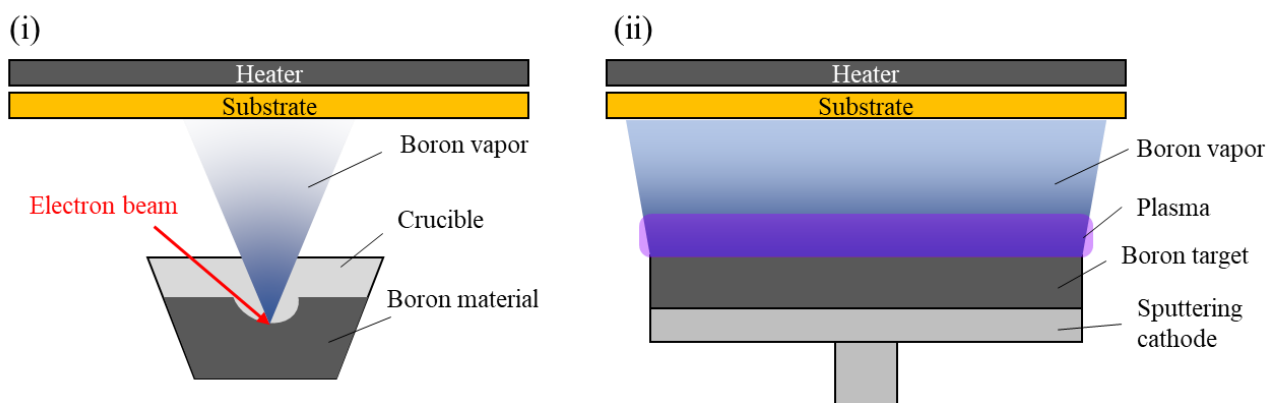


図 5.1 ホウ素の成膜法の比較。(i)が EB 蒸着法，(ii)がスパッタ法の模式図である。

5.2 研究方法

新製法による MgB_2 薄膜の作製方法について説明する。図 5.2 に MgB_2 薄膜の新製法の概要図を示す。マグネシウムの成膜源であるエフュージョンセルはそのままに，ホウ素の EB 蒸発源をスパッタ源に置き換えた。ホウ素のスパッタリングターゲットは直径 50.8 mm，放電電力は最大 200 W，成膜時のアルゴンガス圧は 0.4 Pa とした。基材は厚さ 100 μm ，幅 2 mm，長さ 40 mm の圧延銅テープであり，銅の純度は 99.9%，結晶配向方向はランダムである。 MgB_2 薄膜が成膜されているのは基材中央の幅 2 mm，長さ 20 mm の部分である。

5.1 節で説明したように，ホウ素の蒸発源をスパッタ源に変更したことにより，ホウ素の粒子の運動エネルギーが増加し，EB 蒸着法に比べてホウ素の基材上での滞在時間が減少することで，マグネシウムと反応しにくくなると予想される。これを補うため，基材温度を EB 蒸着法の 250°C から新製法では 360–420°C に高温化した。これにより，EB 蒸着法よりも基材上での粒子の滞在時間が減少しても，基材温度の高温化によりホウ素とマグネシウムの反応速度が向上し，結晶性を向上できると考えられる。基材温度の高温化により，マグ

ネシウムの基材温度上での滞在時間は減少するが，基材温度の高温化による反応速度向上で補えると考えられる。しかしながら，単に基材温度を高温化すると，マグネシウムは反応性の高い元素のため，基材である銅と反応し，金属間化合物を生成する可能性がある。状態図から考えると，基材温度約 300°C で MgCu_2 を生成すると考えられる⁹⁵。そこで，マグネシウムと反応しにくいチタンで基材上に厚さ約 200 nm のバリア膜を形成し，その上から MgB_2 薄膜を成膜した。バリア膜は MgB_2 薄膜の成膜装置とは別のスパッタ装置を用いて形成した。

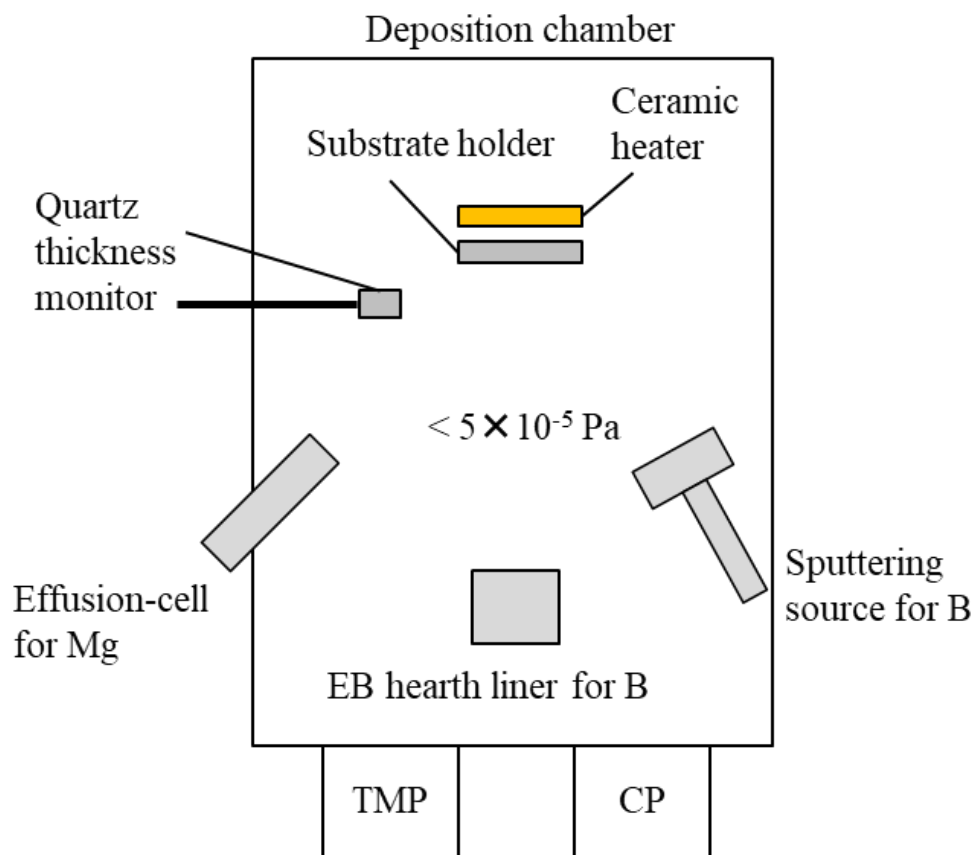


図 5.2 MgB_2 薄膜の新製法の概要図。

チタンを採用した理由は，電気抵抗の低い金属であり，基材と MgB_2 薄膜間にバリア膜を形成しても電流を遮りにくいためである。また， MgB_2 結晶と同じ六方晶であり，表 5.1 に示すように a 方向の格子定数や熱膨張係数が MgB_2 と近く， MgB_2 結晶の生成を阻害せず，熱膨張係数の差異による膜界面での剥離が生じにくいと考えたためである。

表 5.1 MgB₂ と Ti の物性の比較。

	MgB ₂	Ti
Lattice constant of a axis [Å]	3.09	2.95
Thermal expansion coefficient [×10 ⁻⁶ /K]	8.0 (20°C) 8.9 (300°C)	8.0 (20°C) 8.9 (300°C)

新製法における成膜条件を確立するため、成膜条件が異なる複数のサンプルを作製し、膜質を比較した。表 5.2 に各サンプルの成膜条件を示す。MgB₂ 薄膜の成膜レートはホウ素の成膜レートに律速される。将来的に長尺線材の生産性を向上するためにも、MgB₂ 薄膜の成膜レートは高い方が望ましいため、ホウ素の成膜レートもできるだけ高くすることが望ましい。そこで、ホウ素の成膜レートが最大となる条件(スパッタ源の放電電力を最大 200 W に設定)で固定し、基材温度を 360°C, 390°C, 420°C, マグネシウムの成膜レートを 0.6 nm/sec, 0.8 nm/sec, 1.0 nm/sec に変化させて組成比が化学量論組成となる成膜条件を探索した。成膜後は基材温度を 360°C に維持して 60 分保持した。

表 5.2 各サンプルの成膜条件。

Sample	Substrate temperature [°C]	Mg deposition rate [nm/sec]	B deposition rate [nm/sec]	Holding temperature after deposition [°C]	Holding time after deposition [min]
360-0.6	360	0.6	0.15	360	60
360-0.8	360	0.8	0.15	360	60
390-0.8	390	0.8	0.15	360	60
390-1.0	390	1.0	0.15	360	60
420-0.8	420	0.8	0.15	360	60
420-1.0	420	1.0	0.15	360	60

MgB₂ 薄膜の評価方法について説明する。まず、複数の成膜条件で作製した各サンプルの組成を ICP-AES により評価し、各基材温度において最も化学量論組成に近いサンプルを選出した。それらのサンプルの結晶性を θ -2 θ 法を用いて XRD で評価した。その後、 T_c を SQUID, I_c を 4 端子法を用いて評価し、最も優れていたサンプルの成膜条件を採用した。 I_c , T_c の評価方法は 2.2 節で説明した方法と同様である。ただし、今回は MgB₂ 薄膜にブリッジを形成せず、幅 2 mm の薄膜に通電した。

続いて、最適成膜条件で作製したサンプルの膜組織を走査型透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope) または透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope), 元素分布を STEM に搭載されたエネルギー分散型 X 線分光分析器

(EDX : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), 結晶構造を TEM を用いた電子線回折法(ED : Electron Diffraction)で評価した。

5.3 結果

図 5.3 に各サンプルの組成比(B/Mg)の評価結果を示す。横軸がサンプルの基材温度, 縦軸がマグネシウムの成膜レートであり, 各サンプルの成膜条件をマッピングした。マッピング点の下にサンプル名と組成比の評価結果を示した。図に示すように, サンプル<360-0.6>, <390-0.8>, <420-1.0>の組成比はそれぞれ 1.98, 2.02, 2.12 であり, MgB_2 の化学量論組成に近い値であった。これら三つのサンプルの結晶性, T_c を評価し, 成膜条件を決定した。

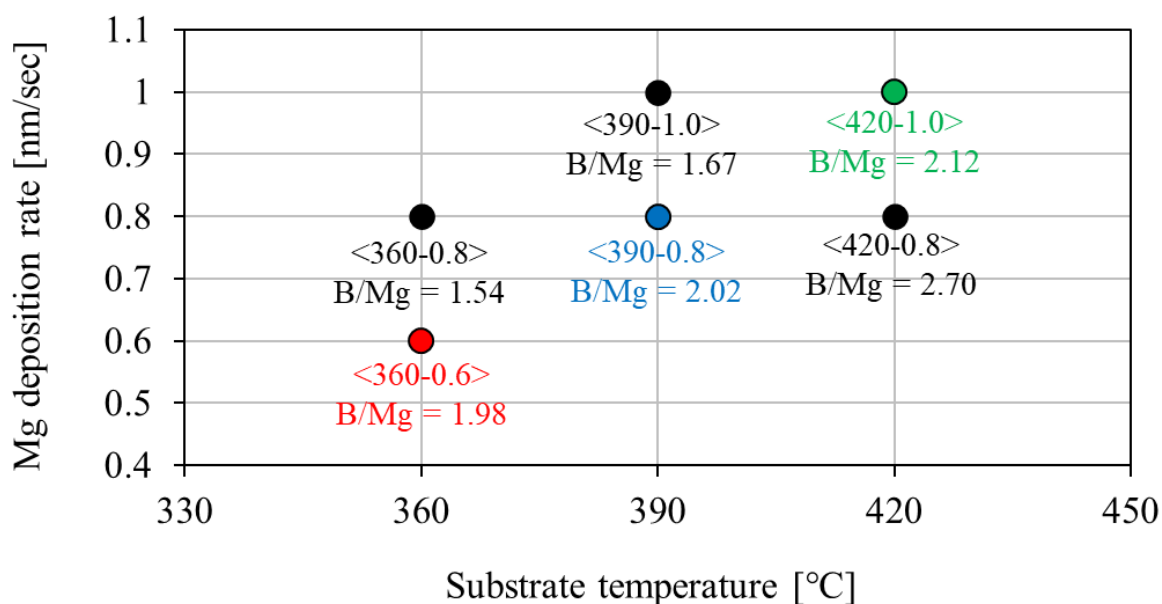


図 5.3 各サンプルの組成比(B/Mg)の評価結果。

図 5.4 に θ - 2θ 法で測定した, サンプル<360-0.6>, <390-0.8>, <420-1.0>の XRD パターンを示す。全てのサンプルで MgB_2 結晶のピークが見られなかったため, 結晶性が低い, または MgB_2 結晶が生成されていないと考えられる。また, サンプル<390-0.8>, <420-1.0>では MgCu_2 や CuTi のピークが見られ, 基材の銅がバリア膜のチタンと反応しており, さらにバリア膜を超えてマグネシウムと反応していると考えられる。これは基材温度が 390°C 以上と高いため, バリア膜へ銅の拡散が生じた結果と考えられる。

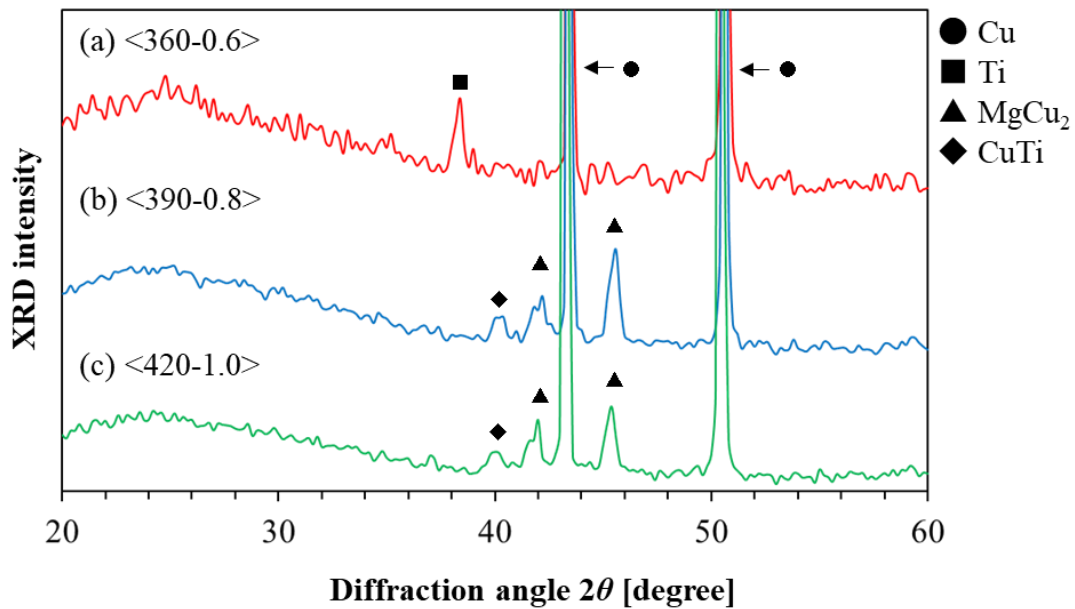


図 5.4 サンプル<360-0.6>, <390-0.8>, <420-1.0>の XRD パターン。

表 5.3 にサンプル<360-0.6>, <390-0.8>, <420-1.0>の T_c 評価結果を示す。サンプル<360-0.6>のみ超伝導性を示し, T_c は 23 K であった。サンプル<360-0.6>の T_c は EB 蒸着法で作製したサンプルの T_c (約 33 K) よりも 10 K 低かった。図 5.4 の XRD パターンより, 超伝導性を示さなかったサンプル<390-0.8>, <420-1.0>では $MgCu_2$ や $CuTi$ の回折ピークが観測されている。銅基材上に厚さ 1 μm のチタン膜を成膜した場合, 基材温度が 430°C になるとチタン膜表面にまで銅が拡散して到達することが報告されている⁹⁶。サンプル<390-0.8>と<420-1.0>の基材温度はそれぞれ 390°C と 420°C であり, 430°C よりわずかに低い, これらのサンプルのバリア膜の膜厚は 200 nm であり, 前述の報告の 1/5 である。このため, これらの温度においても銅は基材からバリア膜表面に拡散していた可能性が高い。銅基材上に MgB_2 薄膜を成膜する場合, 基材温度を上昇させると XRD パターンに $MgCu_2$ の回折ピークが現れ, 超伝導特性が低下することが報告されている⁹⁷。この報告では, MgB_2 薄膜の超伝導特性の劣化原因の一つは, 基材温度上昇による $MgCu_2$ 相の増加と報告されており, サンプル<390-0.8>と<420-1.0>が超伝導性を示さなかったのも同様の理由であると考えられる。すなわち, 基材からバリア膜上に拡散した銅がマグネシウムと反応して $MgCu_2$ を生成し, MgB_2 結晶の生成を阻害したと考えられる。超伝導特性を示したのがサンプル<360-0.6>のみであったため, その成膜条件(基材温度 360°C, ホウ素成膜レート 0.15 nm/sec, マグネシウム成膜レート 0.6 nm/sec, ポストアニール保持時間 60 min)を採用することとした。

表 5.3 サンプル<360-0.6>, <390-0.8>, <420-1.0>の T_c 評価結果。

Sample	<360-0.6>	<390-0.8>	<420-1.0>
T_c [K]	23	—	—

図 5.5 にサンプル<360-0.6>の 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果を示す。(i)が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合, (ii)が磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の評価結果である。(i)の場合, 10 K, 5 T における J_c は 5,000 A/mm², 15 K, 3 T における J_c は 2,900 A/mm², 20 K, ゼロ磁場における J_c は 31,000 A/mm², 20 K, 1 T における J_c は 500 A/mm² であった。一方(ii)の場合, 同温度, 同磁場における J_c はそれぞれ 800 A/mm², 300 A/mm², 31,000 A/mm², 400 A/mm² であり, 目標性能(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)には到達していない。また, 磁場中においては(i)の場合における J_c の方が高い。

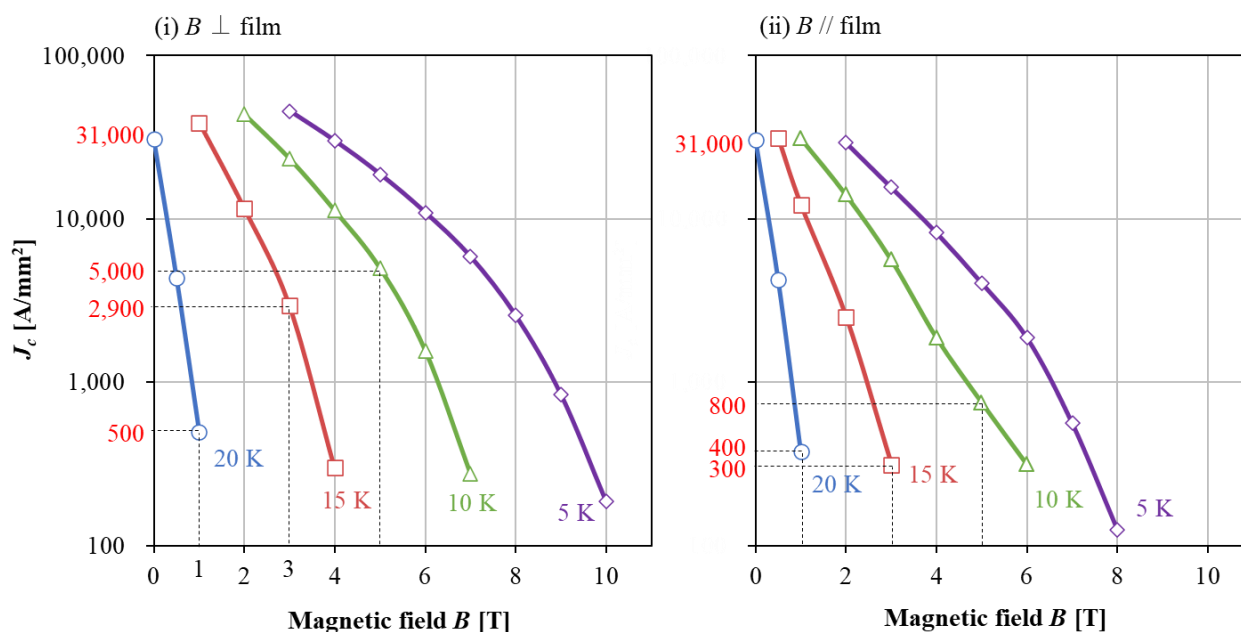


図 5.5 サンプル<360-0.6>の 5–20 K における J_c - B - T 特性の評価結果。(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の評価結果。(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の評価結果。

次に, サンプル<360-0.6> の膜組織と結晶構造を分析した結果について説明する。図 5.6 にサンプル<360-0.6>の断面を撮像した明視野(BF: Bright Field)STEM 像を示す。銅基材上に厚さ 200 nm のチタンバリア膜が形成されており, 続いて厚さ 180 nm のアモルファス層, MgB₂ 結晶と推定される微細な柱状結晶からなる厚さ 470 nm の相が形成されている。

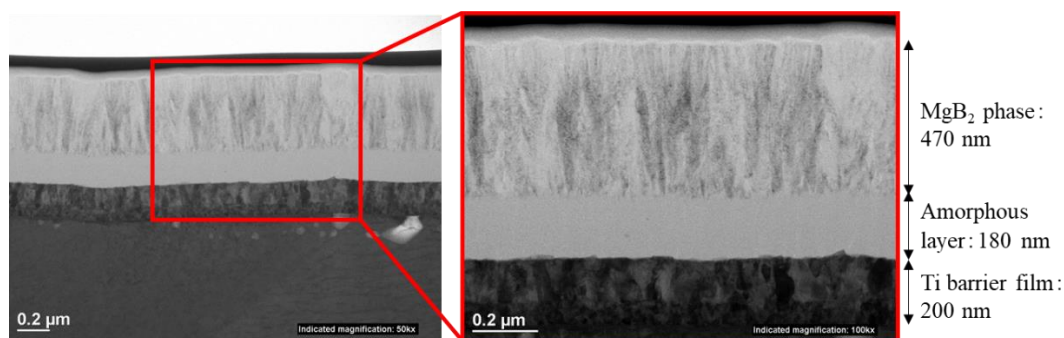


図 5.6 サンプル<360-0.6>の断面 BF-STEM 像

図 5.7 に TEM を用いて撮像した ED 像を示す。(i)が柱状結晶相において ED 像を取得した位置を示す BF-TEM 像であり，(ii)が ED 像，(iii)が[110]方向から電子線を照射した場合の MgB_2 結晶の回折パターン の計算結果である。柱状結晶相で取得した ED 像は MgB_2 結晶の回折パターンとよく一致しており，この柱状結晶が MgB_2 結晶であることを示している。

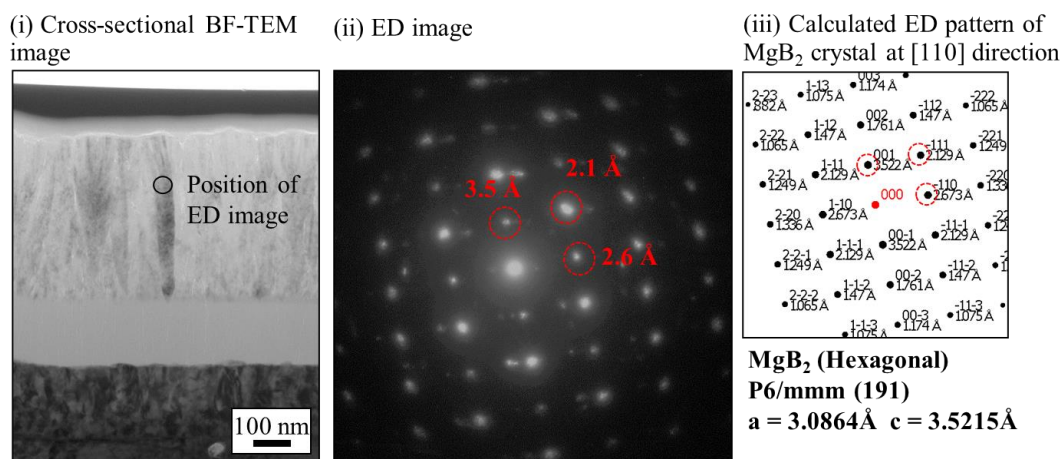


図 5.7 TEM を用いて撮像したサンプル<360-0.6>の ED 像。(i)が柱状結晶相において ED 像を取得した位置を示す BF-TEM 像であり，(ii)が ED 像，(iii)が[110]方向から電子線を照射した場合の MgB_2 結晶の回折パターン の計算結果である。

図 5.8 にサンプル<360-0.6>の STEM-EDX 分析結果を示す。(i)が環状暗視野(ADF : Annular Dark Field)STEM 像であり，(ii)-(viii)が EDX で計測した各元素のマッピング結果である。各地点で検出した各元素の X 線の強度を色の濃さで表している。(ii)がホウ素，(iii)がマグネシウム，(iv)が酸素，(vii)がチタン，(viii)が銅のマッピング結果であり，(v)が(iii)，(iv)を重ね合わせた図，(vi)が(v)の拡大図である。 MgB_2 薄膜の上には分析時にサンプルを支持するための支持膜が形成されている。

(vii) チタン, (viii) 銅のマッピング結果に示すように, 銅はチタン膜の底部に拡散したが, 表面までは拡散しておらず, 厚さ 200 nm のチタン膜は基材温度 360°Cにおいてはマグネシウムと銅の反応を防ぐバリア膜として有効に働いたと考えられる。また, チタンバリア膜の表面近傍で酸素濃度が高いのは, バリア膜を形成した基材を大気中で保管していたため, バリア膜表面が酸化されたことが原因であると考えられる。

(ii) ホウ素, (iii) マグネシウムのマッピング結果に示すように, ホウ素とマグネシウムは膜中に均一に分布しているが, バリア膜直上にはホウ素濃度が高くマグネシウム濃度が低い部分が存在しており, この部分の位置は図 5.6 に示すアモルファス層の位置と一致している。したがって, この層はアモルファスのホウ素層であると考えられる。

アモルファスホウ素層上には, マグネシウム濃度の高い柱状結晶相が存在しており, この相中で取得した図 5.7 に示す ED の結果から, この柱状結晶は MgB_2 結晶であると考えられる。また, (iii) マグネシウム, (iv) 酸素のマッピング結果に示すように, 柱状 MgB_2 結晶の粒界には, 酸素濃度が高い柱状結晶相とマグネシウム濃度が低い柱状結晶相が存在している。さらに, マグネシウムと酸素の元素分布を示す(v)と(vi)に示すように, 酸素濃度が高い柱状結晶相とマグネシウム濃度が低い柱状結晶相の位置は一致している。したがって, 柱状 MgB_2 結晶の粒界に存在する柱状相は, 酸化マグネシウム相であると考えられる。

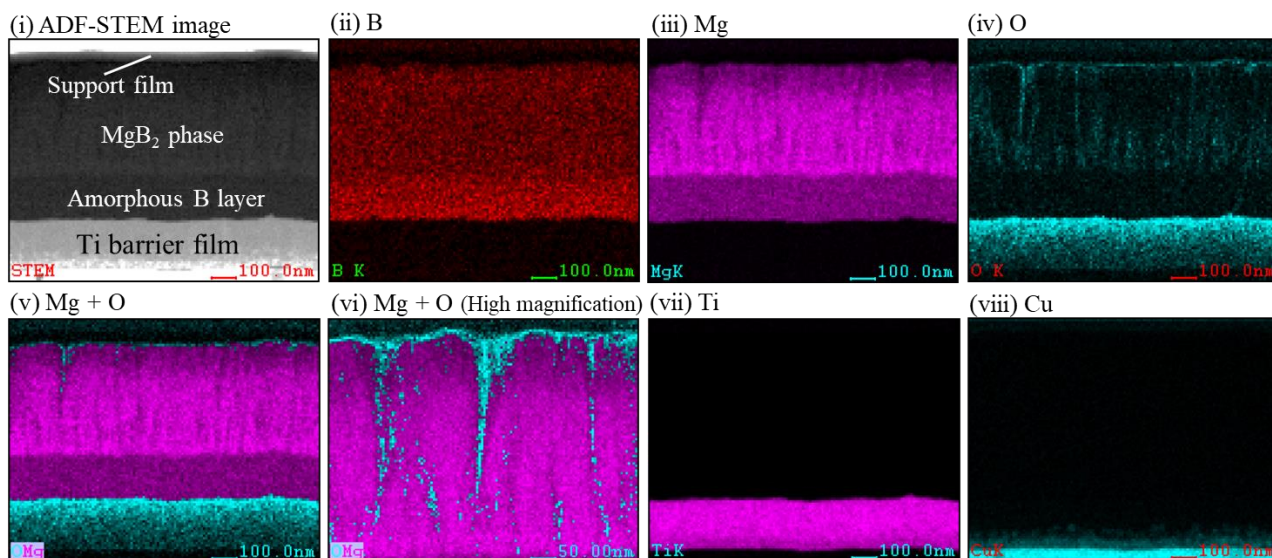


図 5.8 サンプル<360-0.6>の STEM-EDX 分析結果。(i)が ADF-STEM 像であり, (ii)– (viii)が EDX で計測した各元素のマッピング結果である。(ii)がホウ素, (iii)がマグネシウム, (iv)が酸素, (vii)がチタン, (viii)が銅のマッピング結果であり, (v)が(iii), (iv)を重ね合わせた図, (vi)が(v)の拡大図である。

膜組織をより詳細に調べるため、イオンミリングで MgB_2 薄膜を基材と平行に削り取った平面サンプルを作製した。図 5.9 に平面サンプリングの位置と各位置での平面 TEM 像を示す。(i)はホウ素アモルファス層の表面近傍、(ii)はホウ素アモルファス層の直上、(iii)は MgB_2 薄膜の表面近傍である。(i) ホウ素アモルファス層の表面近傍では MgB_2 結晶は観察されず、結晶核と考えられる黒い点が観察された。(ii) ホウ素アモルファス層の直上、(iii) MgB_2 薄膜の表面近傍では、 MgB_2 結晶とそれを取り囲む酸化マグネシウム相が観察された。図 5.8 では酸化マグネシウム相は柱状に見えていたが、実際には図 5.9 に示すように柱状 MgB_2 結晶を取り囲む筒状であることが分かった。

また、ホウ素アモルファス層の表面近傍で MgB_2 結晶核が観察されたのに対し、筒状の酸化マグネシウムは観察されなかった。よって、筒状の酸化マグネシウムは柱状 MgB_2 結晶と同時に形成されたのではなく、成膜後に基材温度と同じ 360°C でサンプルを保持していた際に柱状 MgB_2 結晶粒界に酸素が入りこんだことで形成されたと考えられる。

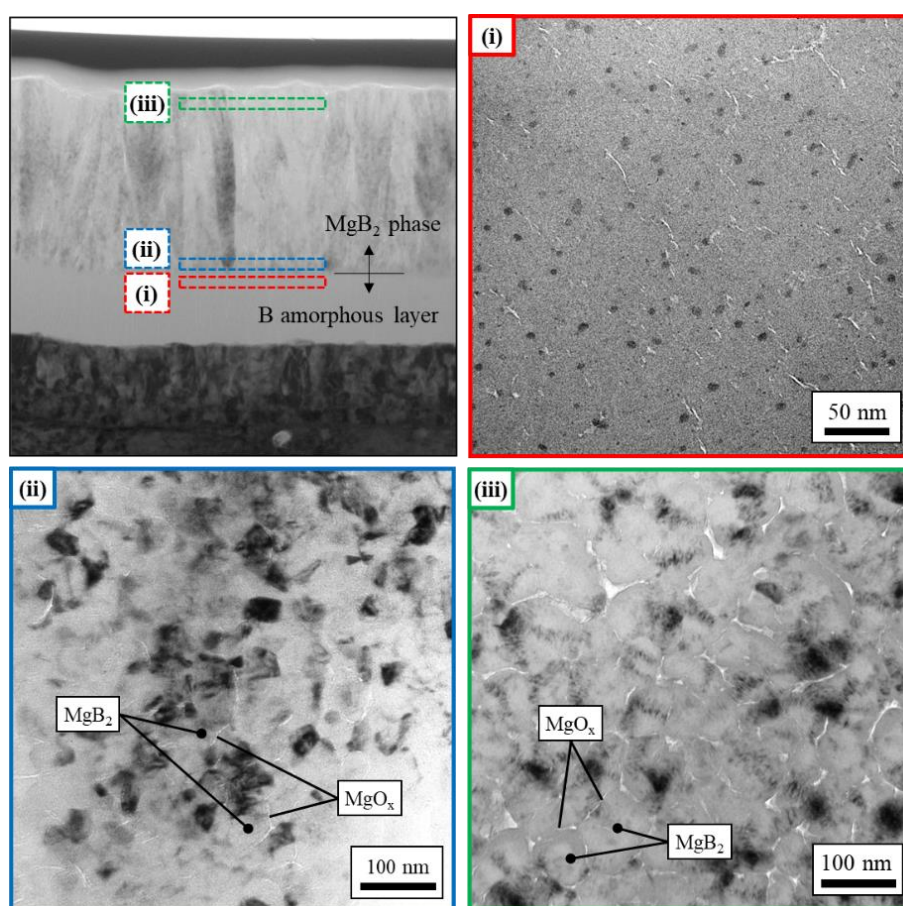


図 5.9 平面サンプリングの位置と各位置での平面 TEM 像。(i)はアモルファスのホウ素アモルファス層の表面近傍、(ii)はホウ素アモルファス層の直上、(iii)は MgB_2 薄膜の表面近傍である。

5.4 考察

本節では、5.3 節での分析結果をもとに、新製法で作製した MgB_2 薄膜の超伝導特性と膜組織を従来のスパッタ法や EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜と比較する。

まず、新製法とスパッタ法を用いて作製した MgB_2 薄膜の J_c を従来のスパッタ法で作製した MgB_2 薄膜と比較する。20 K、ゼロ磁場における J_c は、スパッタ法を用いた 2 段階の in-situ プロセスでは $4,000 \text{ A/mm}^2$ 、as-grown プロセスでは $9,000 \text{ A/mm}^2$ と報告されている^{43, 94}。一方、新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c は、20 K、ゼロ磁場において $31,000 \text{ A/mm}^2$ であり、従来のスパッタ法で作製した MgB_2 薄膜の J_c より数倍優れていた。

次に、新製法で作製した MgB_2 薄膜と EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜の J_c を比較する。図 5.10 に(a) EB 蒸着法と(b) 新製法で作製した MgB_2 薄膜の 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較を示す。(i)が磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、(ii)が平行に印加した場合の評価結果である。塗りつぶした凡例が(a) EB 蒸着法のデータ、白抜き凡例が(b) 新製法のデータである。図に示すように、(b) 新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c は、(a) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜の J_c より大幅に低い。

また、(a) EB 蒸着法によって作製した MgB_2 薄膜の J_c - B 曲線の傾きは、(i) 垂直に印加した場合よりも(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の方が緩やかである。一方、(b) 新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c - B 曲線の傾きは、(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合よりも、(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の方が緩やかである。

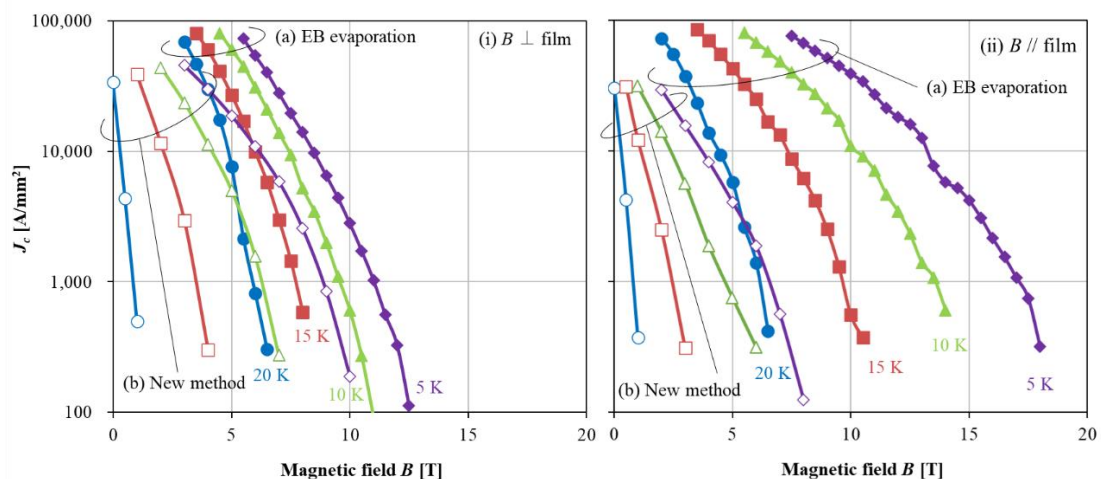


図 5.10 (a) EB 蒸着法と(b) 新製法で作製した MgB_2 薄膜の 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較。磁場を薄膜に対し(i) 垂直、(ii) 平行に印加した場合の評価結果。

次に、新製法で作製した MgB_2 薄膜と EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜の膜組織を比較する。図 5.11 に(a) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜断面の表面近傍での STEM-EDX 分析結果を示す。(i)が ADF-STEM 像であり、(ii)がホウ素、(iii)がマグネシウム、(iv)が酸素のマッピング結果である。 MgB_2 薄膜の上には分析時にサンプルを支持するための支持膜が形成されている。図では、マグネシウムとホウ素が薄膜中に均一に分布している。ただし、成膜してから 1 年経過後に STEM-EDX 分析を実施したため、薄膜表面が酸化しており、酸素の濃度が高くなっている。(b) 新製法で作製した MgB_2 と異なり、(a) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜においては、酸素は薄膜中では検出されず、 MgB_2 柱状結晶の結晶粒界に筒状の酸化マグネシウムが存在しない。両者の J_c の差異は、この筒状の酸化マグネシウムの有無に起因すると考えられる。

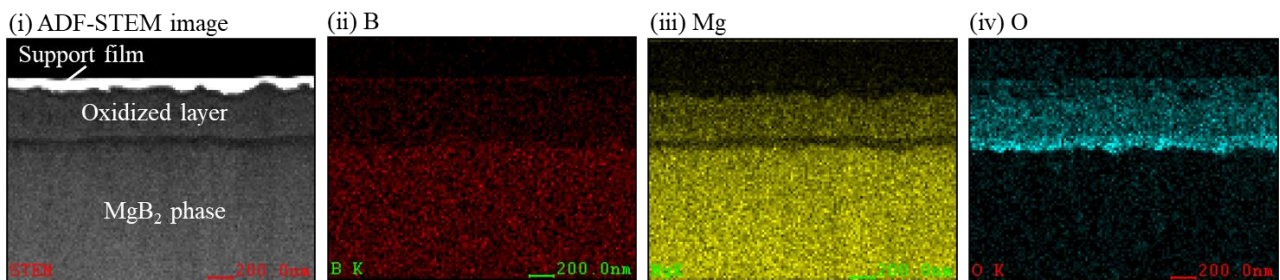


図 5.11 (a) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜断面の表面近傍での STEM-EDX 分析結果。(i)が ADF-STEM 像であり、(ii)–(iv)が EDX で計測した各元素のマッピング結果である。(ii)がホウ素、(iii)がマグネシウム、(iv)が酸素のマッピング結果である。

(b) 新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c が(a) EB 蒸着法より低下した原因について考察する。最も大きな原因は、図 5.4 の XRD パターンで MgB_2 のピークが観測されていないことから結晶性が低く、(b) 新製法で作製した MgB_2 薄膜の T_c が 23 K と、(a) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜の 33 K より 10 K 低いことであると考えられる。また、図 5.8 と図 5.9 に示すように、薄膜中に酸化マグネシウム相が存在し、超伝導電流を阻害したことも J_c が低い原因の一つであると考えられる。

さらに、図 5.6 に示すように、チタンバリア膜上に厚いホウ素アモルファス層が存在し、薄膜の断面に占める MgB_2 相の割合が減少したことも J_c が低い原因の一つであると考えられる。(a) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜にはホウ素アモルファス層が存在せず、薄膜の断面に占める MgB_2 相の割合がほぼ 100%であるのに対し、(b) EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄

膜ではホウ素アモルファス層も含めた薄膜全体の厚さ 650 nm のうち、ホウ素アモルファス層の厚さは 180 nm であり、有効な電流路断面積は薄膜全体の約 72% である。マグネシウムは蒸気圧が高く、再蒸発しやすい元素であり、ホウ素と反応しなかったマグネシウム粒子は基材上から再蒸発する傾向にある。MgB₂ 薄膜の成膜初期段階においては、基材上にホウ素粒子が十分に付着しておらず、マグネシウム粒子はホウ素と反応しにくいため、結果として基材に付着しにくいと考えられる。一方、ホウ素は蒸気圧が低く、再蒸発しにくい元素である。それゆえ、成膜初期段階において優先的に付着したホウ素粒子がホウ素アモルファス層を形成したと考えられる。次に、(a) EB 蒸着法と(b) 新製法で作製した MgB₂ 薄膜の J_c - B 曲線の傾きが異なる理由について考察する。(a) EB 蒸着法によって作製した MgB₂ 薄膜の J_c - B 曲線の傾きは、(i) 垂直に印加した場合よりも(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合の方が緩やかであった。これは、2.4 節で説明したように、MgB₂ の H_{c2} は ab 面と並行な方向に磁場を印加した場合の方が高く^{75,76}、MgB₂ 薄膜においては結晶の ab 面が薄膜と平行であることに起因していると考えられる。

一方、(b) 新製法で作製した MgB₂ 薄膜の J_c - B 曲線の傾きは、(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合よりも(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の方が緩やかであった。図 5.12 に(b) 新製法で作製した MgB₂ 薄膜の組織の模式図を示す。(b) 新製法で作製した MgB₂ 薄膜において、(i) 磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合は、筒状の酸化マグネシウムがピンニングセンタとして効果的に機能することで、高磁場側での J_c を改善し、 J_c - B 曲線の傾きが緩やかになったと考えられる。一方、(ii) 磁場を薄膜に対し平行に印加した場合は、筒状の酸化マグネシウムはピンニングセンタとして効果的に機能しないため、高磁場側での J_c が改善せず、 J_c - B 曲線の傾きが急峻になったと考えられる。

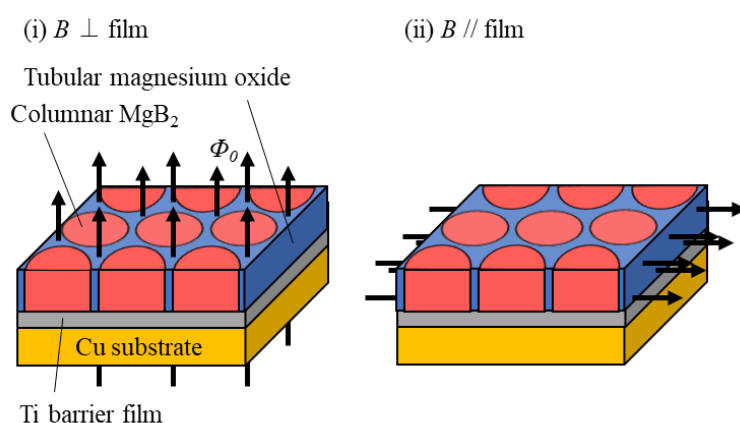


図 5.12 (b) 新製法で作製した MgB₂ 薄膜の組織の模式図。

5.5 結論

長尺 MgB₂ 薄膜線材の作製プロセスに向け、優れた超伝導特性と膜質の均一性を両立する新製法を検討した。新製法では、スパッタ法によるホウ素の供給と、加熱蒸着法によるマグネシウムの供給により MgB₂ 薄膜を成膜する。

磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、10 K, 5 T における J_c は 5,000 A/mm², 15 K, 3 T における J_c は 2,900 A/mm², 20 K, ゼロ磁場における J_c は 31,000 A/mm², 20 K, 1 T における J_c は 500 A/mm² であった。一方、平行に印加した場合、同温度、同磁場における J_c はそれぞれ 800 A/mm², 300 A/mm², 31,000 A/mm², 400 A/mm² であり、磁場中においては垂直に印加した場合の方が高かった。新製法で作製した MgB₂ 薄膜の J_c は、従来のスパッタ法を用いた 2 段階の in-situ プロセスや as-grown プロセスで作製した MgB₂ 薄膜よりも優れていた。

一方、EB 蒸着法で作製した MgB₂ 薄膜と比較すると、新製法で作製した MgB₂ 薄膜の J_c は大幅に低く、目標性能(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)に到達しなかった。 J_c が低い主な原因は、新製法で作製した MgB₂ 薄膜の結晶性が低く、 T_c が低いことであると考えられる。また、薄膜中に MgB₂ 結晶を取り囲む筒状の酸化マグネシウム相が存在し、これが超伝導電流を阻害したことも原因の一つであると考えられる。さらに、MgB₂ 相の下に存在するホウ素アモルファス層により薄膜断面に占める超伝導相の割合が低下したことも原因の一つであると考えられる。

また、新製法で作製した MgB₂ 薄膜の J_c - B 曲線の傾きは、磁場を薄膜に対し平行に印加した場合よりも磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合の方が緩やかであった。磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合は、筒状の酸化マグネシウムがピンニングセンタとして効果的に機能することで、高磁場側での J_c を改善し、 J_c - B 曲線の傾きが緩やかになったと考えられる。一方、磁場を薄膜に対し平行に印加した場合は、筒状の酸化マグネシウムはピンニングセンタとして効果的に機能しないため、高磁場側での J_c が改善せず、 J_c - B 曲線の傾きが急峻になったと考えられる。

第6章 高温ポストアニールによる高性能化

6.1 緒言

2章の実験結果より、 MgB_2 薄膜の性能は基材温度と、マグネシウムとホウ素の成膜レート比に大きく依存することが分かっている。よって、長尺線材の作製においては基材温度と成膜レートを長時間、一定に保つ必要がある。また、均質な薄膜を成膜するため、基材表面上の温度や成膜レートを空間的にも均一に保つ必要がある。EB 蒸着法は、基材表面での空間的な成膜レートの均一性が低く、かつ成膜レートの空間的な分布が変動するため、長尺線材の作製に向かない。

5章では、この課題を解決すべく開発した、成膜レートの空間的な均一性と時間的な安定性が高い、スパッタ法によるホウ素の供給と、加熱蒸着法によるマグネシウムの供給により MgB_2 薄膜を成膜する新製法について説明した。しかしながら、新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c は、EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜の J_c より大幅に低く、目標性能(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)に到達しなかった。 J_c が低かった主な原因は、 MgB_2 薄膜の結晶性が低く、 T_c が 23 K と、EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜の 33 K より 10 K 低いことであると考えられる。

先行研究において、成膜後の MgB_2 薄膜に成膜時の基材温度より高温のポストアニールを施すことで結晶性が向上し、大幅に J_c が向上することが報告されている。Horii, Kambe らは EB 蒸着法を用いて 270–280°C に加熱したシリコン基材上に成膜した MgB_2 薄膜に、450–650°C の高温ポストアニールを施すことで結晶性が向上し、20 K, 5 T における J_c が 2,100 A/mm² から最大で 16,200 A/mm² に向上したと報告している^{98, 99}。高温ポストアニールは、リール to リール成膜装置で基材上に MgB_2 薄膜を成膜した後に実施することが可能であり、本研究で開発した新製法に組み合わせることが可能である。そこで、新製法で作製した MgB_2 薄膜に高温ポストアニールを施し、 J_c の向上を試みた。

6.2 研究方法

MgB₂ 薄膜の作製方法について説明する。5 章で確立した成膜条件と同じ条件で MgB₂ 薄膜を作製し、高温ポストアニールを施した。つまり、基材上に形成した厚さ 200 nm のチタンバリア膜上に、基材温度 360°C、ホウ素成膜レート 0.15 nm/sec、マグネシウム成膜レートは 0.6 nm/sec で MgB₂ 薄膜を成膜した。基材も 5 章と同様に厚さ 100 μm、幅 2 mm、長さ 40 mm の圧延銅テープであり、銅の純度は 99.9%、結晶配向方向はランダムである。

高温ポストアニールに関しては、マグネシウムの蒸発を防ぐために MgB₂ 薄膜上にキャップ膜を形成することが重要である。Horii らはニッケル、Kambe らはニオブのキャップ膜を形成したと報告している^{98,99}。本研究においても、MgB₂ 薄膜上に厚さ 200 nm のニオブキャップ膜を形成し、その後 430°C で 12 時間の高温ポストアニールを施した。

ニオブキャップ膜は、5 章の図 5.2 に示した EB 蒸着法において、ホウ素の成膜に使用していた EB 蒸発源を用いて成膜した。キャップ膜にニオブを採用したのは、ホウ素やマグネシウムと反応しにくいことに加え、耐食性が高く保護膜の役割も兼ねると考えられるためである。

MgB₂ 薄膜の評価方法について説明する。膜質に関しては、組成を ICP-AES、結晶性を θ - 2θ 法を用いて XRD で評価した。膜組織は STEM または TEM で評価した。サンプル中の元素分布を STEM-EDX で評価した。超伝導特性に関しては、 T_c を SQUID、 I_c を 4 端子法を用いて評価した。 T_c の評価方法は 2.2 節で説明した方法と同様であり、5 K での測定値で規格化した磁化率が -0.01 から 0 に変化する温度を T_c として算出した。 I_c の評価方法も 2.2 節で説明した方法と同様であり、 I_c を決定するための電圧基準は、0.2 μV (1 μV/cm) とした。ただし、今回は MgB₂ 薄膜にブリッジを形成せず、幅 2 mm の薄膜に通電した。 I_c の評価時、磁場は薄膜に対して平行に印加した。MgB₂ 薄膜線材は超伝導特性や実用的な冷媒の運転温度の制約から 10–20 K、5 T 程度での使用が想定されており、このような高温、低磁場領域では磁場を薄膜に対し垂直に印加した方が高い J_c を得られる⁸⁷。

よって、今回のように磁場を薄膜に対し平行に印加した場合は、実用上より重要である低い方の J_c を評価できる。高温ポストアニールを施した MgB₂ 薄膜を、5 章で説明した高温ポストアニールを施していない MgB₂ 薄膜と比較し、高温ポストアニールの効果を検証した。

6.3 結果

本節では、高温ポストアニールを施した MgB_2 薄膜サンプルの評価結果を、高温ポストアニールを施していないサンプルと比較しながら説明する。まず、 MgB_2 薄膜の膜質の評価結果について説明する。表 6.1 に高温ポストアニールを施していない、5章で説明したサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の組成比を示す。両サンプルの組成はともに化学量論組成に近い。ポストアニール条件を除けば両サンプルの成膜条件は同じであるため、高温ポストアニール前のサンプル(a)の組成比はサンプル<360-0.6>と同様であると考えられる。サンプル(a)の組成比はサンプル<360-0.6>と同様であるため、ニオブキャップ膜が有効に機能し、高温ポストアニールによるマグネシウムの蒸発を防止できたと考えられる。

表 6.1 高温ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の組成比の比較。

Sample	Composition ratio (B/Mg)
<360-0.6> Held at 360°C for 1 h after deposition	1.98
(a) Post-annealed at 430°C for 12 h	2.03

図 6.1 に θ - 2θ 法で測定したサンプル(a)の XRD パターンを示す。比較のために、サンプル<360-0.6>の XRD パターンも併せて示す。5.3 節で説明したように、サンプル<360-0.6>においては MgB_2 の回折ピークが検出されなかった。一方、サンプル(a)においては回折ピークが検出されており、高温ポストアニールにより結晶性が改善したことが分かる。

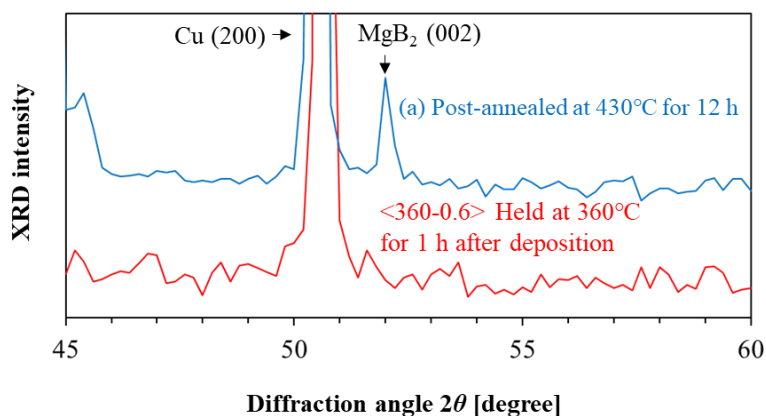


図 6.1 θ - 2θ 法で測定した高温ポストアニールを施したサンプル(a)の XRD パターン。比較のために、サンプル<360-0.6>の XRD パターンも併せて示す。

図 6.2 に高温ポストアニールを施したサンプル(a)の断面 BF-STEM 像を示す。チタンバリア膜、ホウ素アモルファス層、 MgB_2 相、ニオブキャップ膜の厚さはそれぞれ 200, 80, 740, 220 nm であった。今回新たに形成したニオブキャップ膜を除けば、サンプル(a)の膜組織は図 5.6 に示すサンプル<360-0.6>と酷似しているが、一部の相の厚さが異なっている。サンプル<360-0.6>ではチタンバリア膜、ホウ素アモルファス層、 MgB_2 相の厚さはそれぞれ 200, 180, 470 nm であった。つまり、サンプル(a)はホウ素アモルファス層の厚さが減少しており、 MgB_2 相の厚さが増加している。

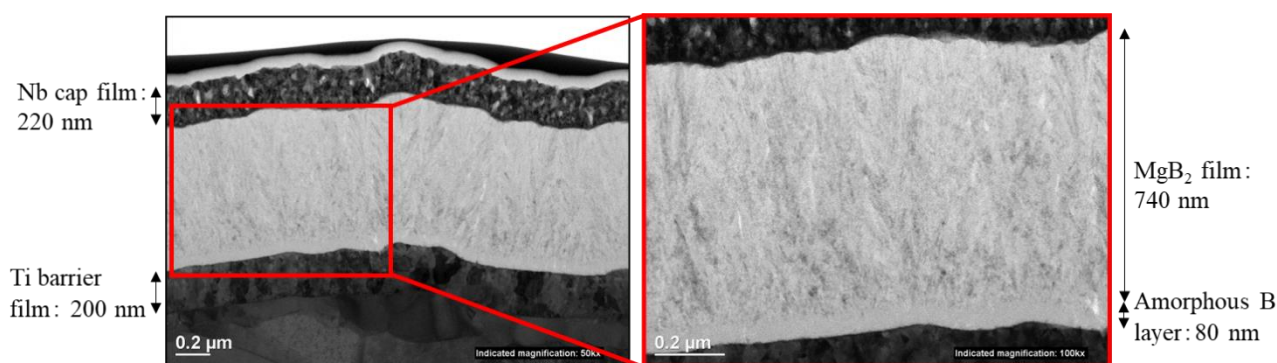


図 6.2 サンプル(a)の断面 BF-STEM 像。

図 6.3 に高温ポストアニールを施したサンプル(a)の STEM-EDX 分析結果を示す。(i)が ADF-STEM 像であり、(ii)–(ix)が EDX で計測した各元素のマッピング結果である。各地点で検出した各元素の X 線の強度を色の濃さで表している。(ii)がホウ素、(iii)がマグネシウム、(iv)が酸素、(vii)がチタン、(viii)が銅、(ix)がニオブのマッピング結果であり、(v)が(iii)、(iv)を重ね合わせた図、(vi)が(v)の拡大図である。 MgB_2 薄膜の上には分析時にサンプルを支持するための 2 層の支持膜が形成されている。(iii) マグネシウムのマッピング結果に示すように、マグネシウムは MgB_2 相とホウ素アモルファス層中にのみ存在しており、ニオブ膜中へは拡散していない。一方、(ii) ホウ素のマッピング結果においては、ニオブ膜中にホウ素が存在しているように見える。これは、X 線のスペクトルにおけるホウ素のピーク位置がニオブのピーク位置と近いため、実際にはニオブ膜中にホウ素が存在しないにもかかわらず、ニオブをホウ素として誤検出していると考えられる。よって、ホウ素もニオブ膜中に拡散していないと考えられる。(ix) ニオブのマッピング結果においても、ニオブはキャップ中にのみ存在し、 MgB_2 相中へは拡散していない。したがって、ニオブ膜はマグネシウムの蒸発を防ぐことができ、かつマグネシウムやホウ素とも反応しないため、高温ポストア

ニールに用いるキャップ膜に適していると考えられる。

また、高温ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>においては、銅の拡散はチタンバリア膜の底部に留まっていた。一方、(vii) チタン、(viii) 銅のマッピング結果に示すように、高温ポストアニールを施したサンプル(a)においては、銅が MgB_2 相へは拡散していないが、チタンバリア膜の表面近傍まで拡散していることが分かる。また、チタンも銅基材へ拡散していることが分かる。以上の結果から、 430°C の高温ポストアニールによりチタンバリア膜への銅の拡散と、銅基材へのチタンの拡散が促進されたが、銅は MgB_2 相までは拡散しておらず、依然としてバリア膜として有効に働いたと考えられる。

さらに、(iii) マグネシウムのマッピング結果に示すように、 MgB_2 相中には、マグネシウムの濃度が高い柱状部分と、低い柱状部分が存在することが分かる。一方、(iv) 酸素のマッピング結果にも酸素の濃度が高い柱状部分と、低い柱状部分が存在することが分かる。また、マグネシウムと酸素の元素分布を示す(v)と(vi)に示すように、マグネシウム濃度が高い柱状部分と酸素濃度が低い柱状部分の位置は一致しており、これは柱状 MgB_2 結晶相であると考えられる。一方、マグネシウム濃度が低い柱状部分と酸素濃度が高い柱状部分の位置は一致しており、これは柱状の酸化マグネシウム相であると考えられる。この膜組織はサンプル<360-0.6>と同様であり、サンプル(a)においても MgB_2 柱状結晶の結晶粒界に柱状(実際には5章で説明したように筒状)の酸化マグネシウム相が存在すると考えられる。

また、(iv) 酸素のマッピング結果に示すように、酸素はチタンバリア膜の表面付近に集中して存在していることが分かる。これは、基材上にチタンバリア膜を形成後、大気中で保管していたことにより、チタンバリア膜表面が酸化されたことが原因と考えられる。酸素はニオブキャップ膜中にも存在しているが、ニオブキャップ膜より下の MgB_2 相中ではニオブキャップ膜中よりも酸素の濃度が低くなっていることが分かる。これは、ニオブキャップ膜が MgB_2 薄膜の酸化を抑制したことが原因であると考えられる。

前述したように、ポストアニールを施したサンプル(a)においては、ホウ素アモルファス層の厚さが 80 nm と、ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>の 180 nm より薄い。また、(ii) ホウ素、(iii) マグネシウムのマッピング結果に示すように、サンプル(a)では MgB_2 相とホウ素アモルファス層におけるマグネシウムとホウ素の濃度の差が小さく、両相の境界が不明瞭である。一方、サンプル<360-0.6>では MgB_2 相とホウ素アモルファス層におけるマグネシウムとホウ素の濃度の差が大きく、両相の境界が明瞭である。これらの結果は、高温ポストアニールによりマグネシウムが MgB_2 相からホウ素アモルファス層に拡散

したことを示唆している。純粋なホウ素相上に形成した MgB_2 薄膜を 450°C 以上で高温ポストアニールした場合にも同様の現象が確認されている⁹⁹。よって、高温ポストアニールによりマグネシウムがホウ素アモルファス層に拡散し、アモルファス層の上部が MgB_2 相に変化することで、アモルファス層の厚さがサンプル<360-0.6>よりも小さくなったと考えられる。

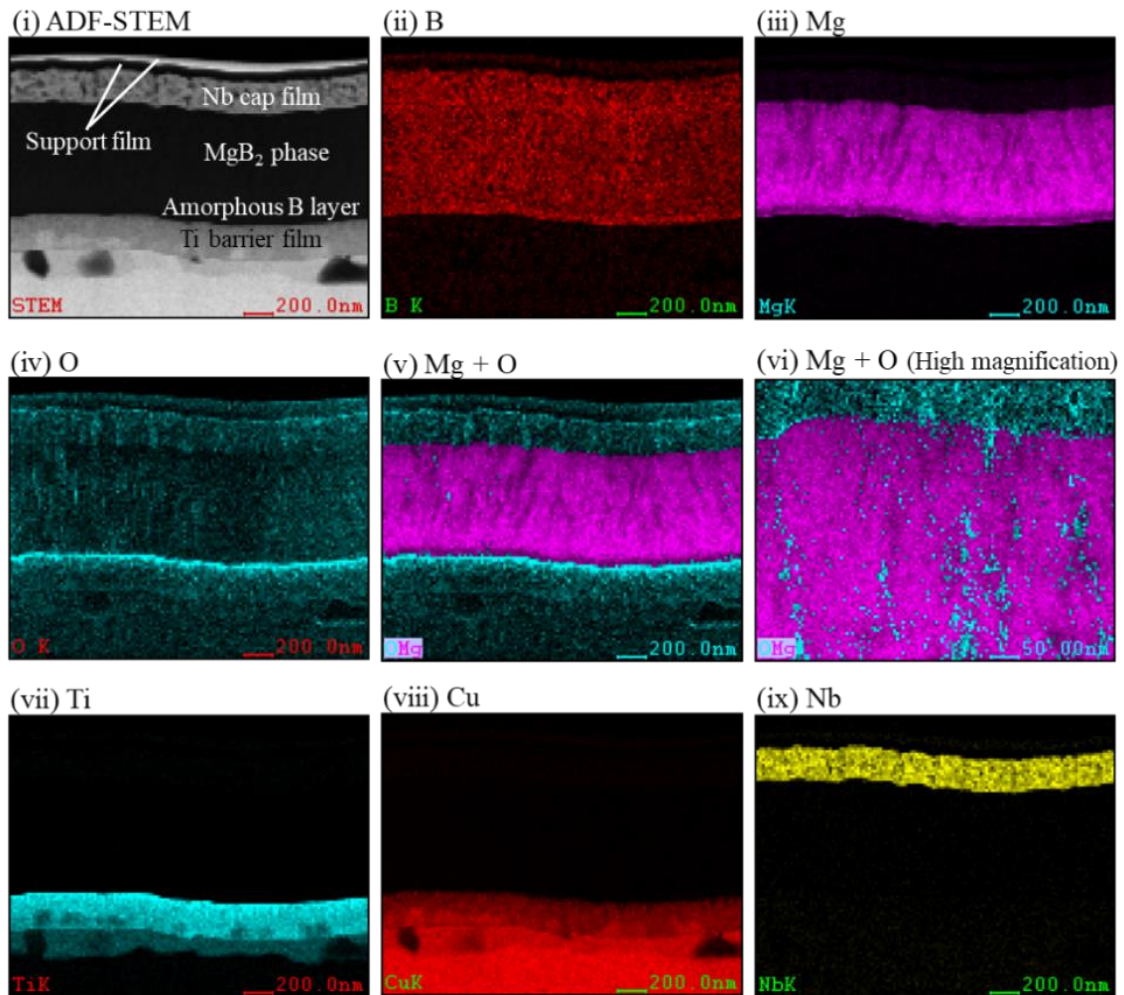


図 6.3 高温ポストアニールを施したサンプル(a)の STEM-EDX 分析結果。(i)が ADF-STEM 像であり、(ii)がホウ素、(iii)がマグネシウム、(iv)が酸素、(v)がマグネシウムと酸素、(vii)がチタン、(viii)が銅、(ix)がニオブのマッピング結果であり、(vi)が(v)の拡大図である。

次に、 MgB_2 薄膜の超伝導特性の評価結果について説明する。表 6.2 に高温ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の T_c の比較を示す。表に示すように、サンプル(a)の T_c はサンプル<360-0.6>よりも 3 K 高く、高温ポストアニールにより T_c が向上した。

表 6.2 高温ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の T_c の比較

Sample	T_c [K]
<360-0.6> Held Post-annealed at 360°C for 1 h after deposition	23
(a) Post-annealed at 430°C for 12 h	26

図 6.4 に高温ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較を示す。磁場は薄膜に対して平行に印加した。5 K, 6 T での J_c は, サンプル<360-0.6>では 1,900 A/mm², サンプル(a)では 69,000 A/mm²であり, 36 倍に向上した。10 K, 5 T での J_c は, サンプル<360-0.6>では 700 A/mm², サンプル(a)では 58,600 A/mm²であり, 84 倍に向上した。15 K, 3 T での J_c は, サンプル<360-0.6>では 300 A/mm², サンプル(a)では 79,300 A/mm²であり, 264 倍に向上した。サンプル<360-0.6>の 20 K, 1 T での J_c は 400 A/mm², サンプル(a)の 20 K, 4 T での J_c は 1,100 A/mm²であった。20 K においては J_c を計測できた磁場が異なるため単純には比較できないが, 高温ポストアニールにより J_c が大幅に向上した。

また, サンプル(a)の 10 K, 15 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 58,600 A/mm², 12,700 A/mm²であり, 目標(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)の 10–50 倍の J_c を得ている。20 K, 5 T では目標を達成できなかったものの, 20 K, 4 T での J_c は 1,100 A/mm² と, 目標を達成しており, 目標と同程度の J_c を得られた。

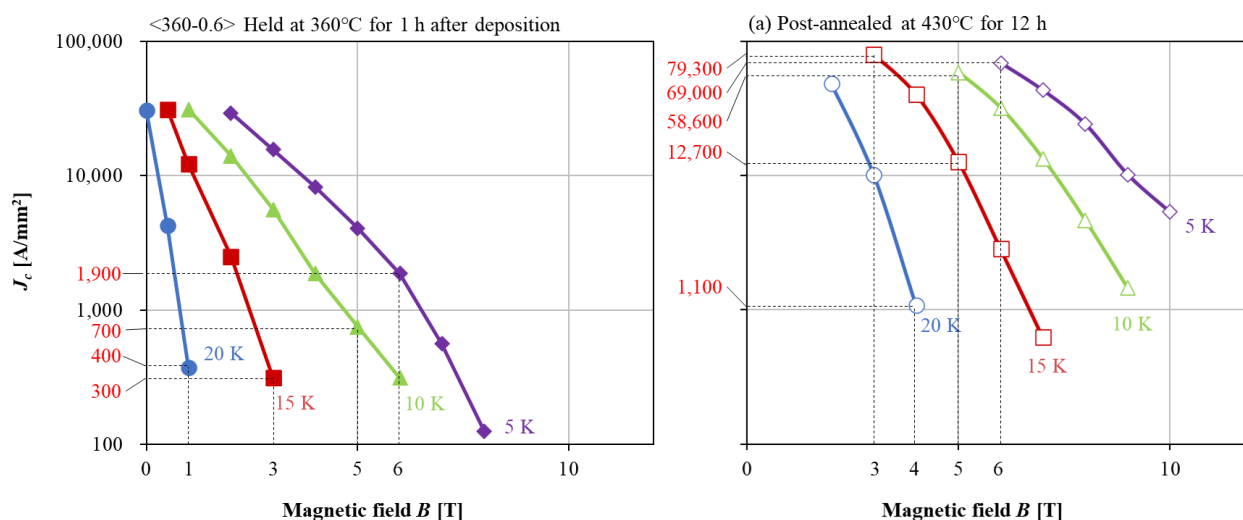


図 6.4 高温ポストアニールを施していないサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較。磁場は薄膜に対し平行に印加した。

6.4 考察

高温ポストアニールによりサンプル(a)の J_c が飛躍的に向上した理由について考察する。高温ポストアニールを施さなかったサンプル<360-0.6>と施したサンプル(a)の膜組織の違いを詳細に調べるため、イオンミリングで MgB_2 薄膜を基材と平行に削り取った平面サンプルを作製した。平面サンプリングの位置と各位置での平面 TEM 像を示す。(i)はホウ素アモルファス層の表面近傍、(ii)は MgB_2 薄膜の中央部、(iii)は MgB_2 薄膜の表面近傍である。(i) ホウ素アモルファス層の表面近傍では MgB_2 結晶は観察されず、結晶核と考えられる黒い点が観察された。(ii) MgB_2 薄膜の中央部と(iii) MgB_2 薄膜の表面近傍では、 MgB_2 結晶とそれを取り囲む筒状の酸化マグネシウムが観察された。これらの結果は図 5.9 と一致しており、サンプル<360-0.6>、(a)の膜組織は酷似している。

サンプル(a)において、 MgB_2 薄膜の(ii) 中央部と(iii) 表面近傍の位置は、 MgB_2 薄膜の底部からそれぞれ約 370 nm, 740 nm 離れていると考えられる。両位置での MgB_2 結晶の平均粒径は、それぞれ約 90 nm, 100 nm であった。一方、サンプル<360-0.6>において、 MgB_2 薄膜の表面近傍(MgB_2 薄膜の底部から 470 nm 離れた位置)での MgB_2 結晶の平均粒径は、約 80 nm であった。この結果は、サンプル(a)の MgB_2 結晶の平均粒径が<360-0.6>よりも大きいことを示している。酸化マグネシウムの厚さは両サンプルともに数 nm であった。

柱状 MgB_2 結晶と平行な方向に伸びた柱状の酸化マグネシウムは、 MgB_2 薄膜に対し磁場を垂直に印加した場合、つまり柱状 MgB_2 結晶と柱状の酸化マグネシウムが伸びる方向と平行な方向に磁場を印加した場合は有効なピンニングセンタとして働き J_c を向上するが、薄膜に対し磁場を並行に印加した場合は J_c の向上に寄与しないことが確認されている⁷¹。今回は薄膜に対し平行な方向に磁場を印加しており、サンプル<360-0.6>と(a)の酸化マグネシウムの形状は同様であったことから、ピンニングセンタは高温ポストアニールによる J_c 向上に関係していないと考えられる。

図 6.1 に示したように、サンプル<360-0.6>では XRD パターンに MgB_2 の回折ピークが検出されなかったのに対し、サンプル(a)では検出された。また、サンプル<360-0.6>の T_c は 23 K であったのに対し、サンプル(a)の T_c は 26 K に向上した。これは、高温ポストアニールによって MgB_2 粒子中の原子配列が理想的な状態に近づき、結晶性が向上したことを示唆している。 J_c が飛躍的に向上した原因は、結晶性向上により T_c が向上し、 T_c 向上により J_c が向上したことであると考えられる。

また、ニオブキャップ膜により MgB_2 薄膜中の酸化マグネシウムの形成が抑制され、有効な電流路断面積が増加したことも J_c が向上した原因の一つであると考えられる。図 5.9 と図 6.5 に示すように、サンプル<360-0.6>とサンプル(a)は共にホウ素アモルファス層の表面近傍に結晶核らしき組織が観察されたのに対し、結晶核の周辺には酸化マグネシウムは観察されなかった。つまり、 MgB_2 薄膜中の酸化マグネシウムは成膜時に形成されたのではなく、成膜後に酸素が MgB_2 結晶の粒界に入り込んで形成された可能性が高い。

また、ニオブキャップ膜が形成されていないサンプル<360-0.6>においては、図 5.8 に示すように MgB_2 薄膜の下部まで酸素の濃度が高くなっている。一方、サンプル(a)においては、ニオブキャップ膜より下の MgB_2 薄膜中ではニオブキャップ膜中よりも酸素の濃度が低くなっており、酸化マグネシウムの形成が抑制され、有効な電流路断面積が増加したと考えられる。

J_c が向上したもう一つの理由としては、6.3 節で説明したように、高温ポストアニールによりホウ素アモルファス層にマグネシウムが拡散し、 MgB_2 相の厚さが増加し、有効な電流路断面積が増加したことが考えられる。サンプル<360-0.6>においては、薄膜全体の厚さ 650 nm のうち、ホウ素アモルファス層の厚さは 180 nm であり、有効な電流路断面積は薄膜断面全体の約 72% と低い。一方、サンプル(a)においては、薄膜全体の厚さ 820 nm のうち、ホウ素アモルファス層の厚さは 80 nm であり、有効な電流路断面積は薄膜断面全体の約 90% と高い。

シリコン基材上に MgB_2 薄膜を形成し、ニオブキャップ膜を形成し高温ポストアニールを施した場合は、650°C までの範囲においてポストアニール温度が高いほど J_c が高くなることが報告されている⁹⁹。図 6.3(vii), (viii) に示すように、430°C のポストアニールを施したサンプル(b)では、銅原子がチタンバリア膜の表面近傍まで拡散していた。そのため、430°C より高温でポストアニールを施すと、チタンバリア膜を超えて MgB_2 相に銅が拡散し、 J_c が低下する可能性がある。チタンバリア膜を厚くするか、銅の拡散防止効果の高い材料をバリア膜に採用することにより MgB_2 相への拡散を防止すれば、430°C より高温のポストアニールにより MgB_2 薄膜の J_c をさらに向上できると考えられる。

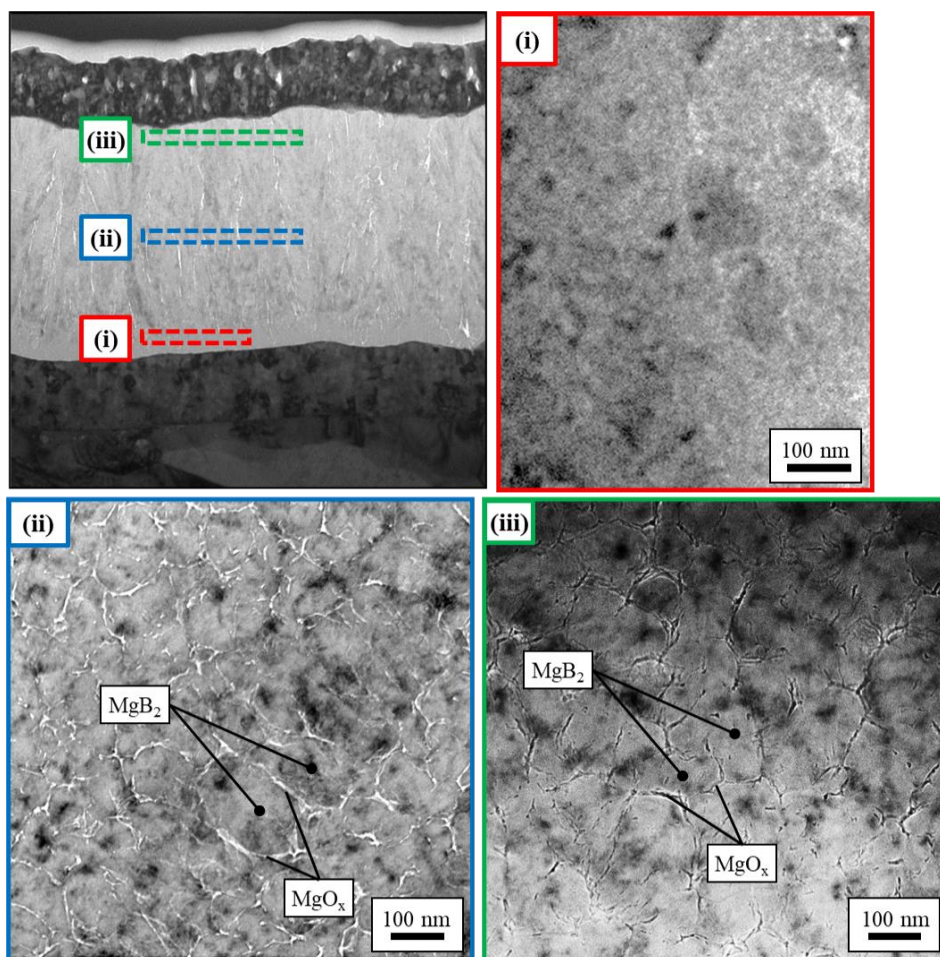


図 6.5 平面サンプリングの位置と各位置での平面 TEM 像。(i)はホウ素アモルファス層の表面近傍、(ii)は MgB_2 薄膜の中央部、(iii)は MgB_2 薄膜の表面近傍である。

次に、新製法で作製し高温ポストアニールを施したサンプル(a)の性能を PIT 線材と比較する。図 6.6 にサンプル(a)と PIT 線材の J_c - B - T 特性の比較を示す。PIT 線材は Hyper Tech Research Inc.により市販されている線材のデータを使用した³⁶。PIT 線材の J_c は 4.2 K, 6 T において約 800 A/mm²であるのに対し、サンプル(a)の J_c は 5 K, 6 T において 69,000 A/mm²と、約 80 倍高い。10 K, 5 T における J_c は、PIT 線材の約 1,000 A/mm²に対し、サンプル(a)では 58,600 A/mm²と、約 60 倍高い。15 K, 5 T における J_c は、PIT 線材の約 500 A/mm²に対し、サンプル(a)では 12,700 A/mm²と、約 25 倍高い。20 K, 4 T における J_c は、PIT 線材の約 400 A/mm²に対し、サンプル(a)では 1,100 A/mm²と、約 3 倍高い。PIT 線材の J_c は 20 K, 5 T において約 100 A/mm²であった。サンプル(a)の 20 K, 5 T における J_c は、通電電流が小さく計測することができなかつたため、20 K における J_c - B 曲線を指数関数で近似し、20 K, 5 T における J_c の予想値を算出した。その結果、サンプル(a)の 20 K, 5 T における J_c は、PIT 線材の 100 A/mm²に対し、サンプル(a)の予想値は 200 A/mm²と約 2 倍であった。

一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_e と J_c はそれぞれ 100 A/mm^2 , $1,000 \text{ A/mm}^2$ とされる^{59, 60}。図 6.6 に J_c が $1,000 \text{ A/mm}^2$ 以上となる領域を示しており、10 K では 9 T 以内、15 K では 6 T 以内、20 K では 4 T 以内の磁場領域において、実用レベルの J_c を有していた。図 6.7 に厚さ $100 \mu\text{m}$ の銅基材上に厚さ $10 \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜を形成した場合の J_e の予想値を示す。3 章の実験結果より、磁場を薄膜に対して平行に印加した場合は MgB_2 薄膜を厚膜化しても J_c が低下しないと仮定している。図 6.7 に J_e が 100 A/mm^2 以上となる領域を示しており、10 K では 9 T 以内、15 K では 6 T 以内、20 K では 4 T 以内の磁場領域において、実用レベルの J_e を有していると考えられる。

以上の結果より、超伝導特性や実用的な冷媒の運転温度の制約から MgB_2 薄膜線材の使用が想定されている 10–20 K, 5 T において、新製法と高温ポストアニールを組み合わせで作製した MgB_2 薄膜は従来の PIT 線材以上の性能を有していると考えられる。また、10–20 K の幅広い磁場領域において実用レベルの J_c と J_e を実現可能と考えられる。以上のように、新製法と高温ポストアニールを組み合わせることで、実用レベルの優れた J_c を有する MgB_2 薄膜線材の基本的な作製手法が開発できたことが分かる。今後、リール to リール成膜装置に本製法を採用し、成膜後の線材に高温ポストアニールを施すことで、優れた J_c を有する実用長尺 MgB_2 薄膜線材の作製が可能になると考えられる。

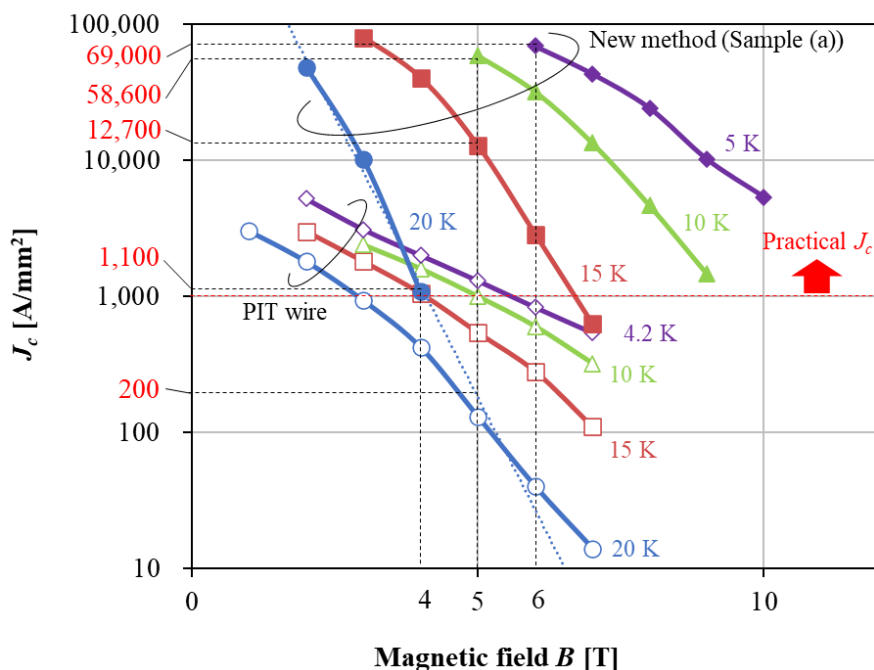


図 6.6 新製法で作製した MgB_2 薄膜と PIT 線材の J_c - B - T 特性の比較。PIT 線材は Hyper Tech Research Inc. により市販されている線材のデータを使用した³⁶。

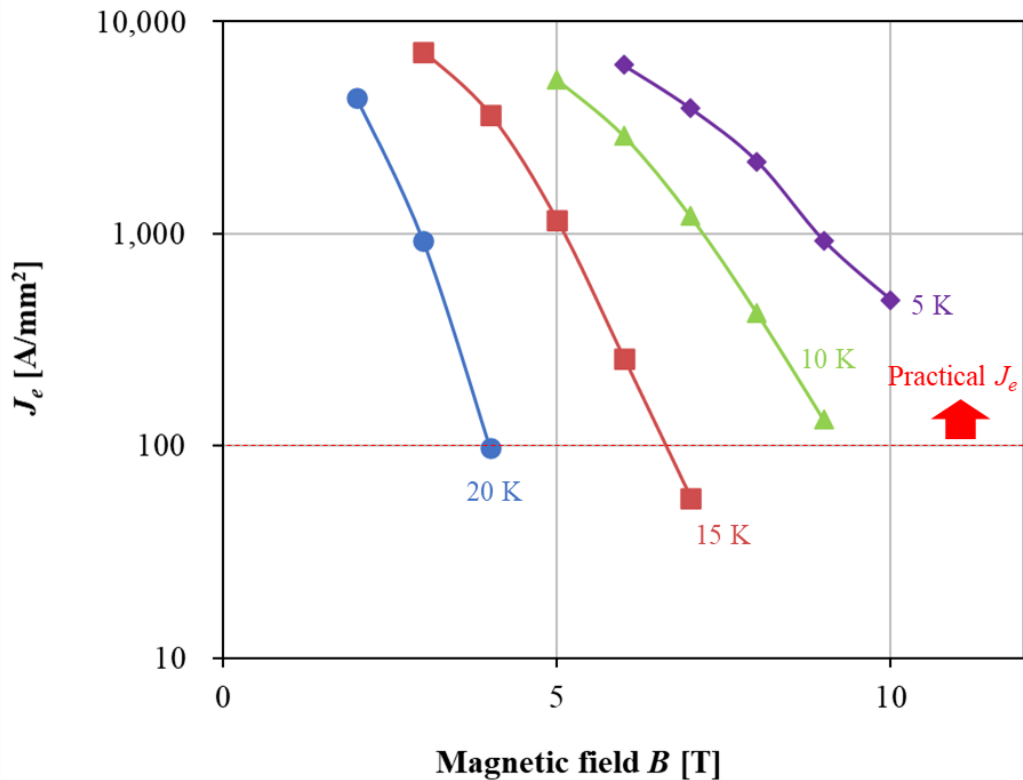


図 6.7 厚さ 100 μm の銅基材上に厚さ 10 μm の MgB_2 薄膜を形成した場合の J_c の予想値。

最後に、新製法で作製し高温ポストアニールを施したサンプル(a)の性能を EB 蒸着法で作製したサンプルと比較する。図 6.8 にサンプル(a)と EB 蒸着法で作製したサンプル L4(2章で説明済み)の 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較を示す。磁場は薄膜に対し平行に印加した。5 K, 8 T における J_c は、サンプル(a)の 24,100 A/mm² に対し、サンプル L4 では 67,300 A/mm² と、約 3 倍高い。10 K, 6 T における J_c は、サンプル(a)の 31,900 A/mm² に対し、サンプル L4 では 68,200 A/mm² と、約 2 倍高い。15 K, 5 T における J_c は、サンプル(a)の 12,700 A/mm² に対し、サンプル L4 では 43,000 A/mm² と、約 3 倍高い。20 K, 4 T における J_c は、サンプル(a)の 1,100 A/mm² に対し、サンプル L4 では 13,800 A/mm² と、約 13 倍高い。上述のように、新製法で作製し高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は、EB 蒸着法で作製したサンプルよりも低いですが、5–15 K においては同じ桁まで J_c が向上されている。一方、20 K においては、現状では EB 蒸着法で作製したサンプルの 1/10 以下の J_c であり、改良が必要である。しかし、これは新製法を改良すれば EB 蒸着法で作製したサンプルと同レベルまで J_c を向上できる可能性があるとも言える。 J_c が低い最大の原因として、結晶性が低く T_c が低いことが考えられるため、ポストアニール温度上昇による結晶性改善などの対策が考えられる。

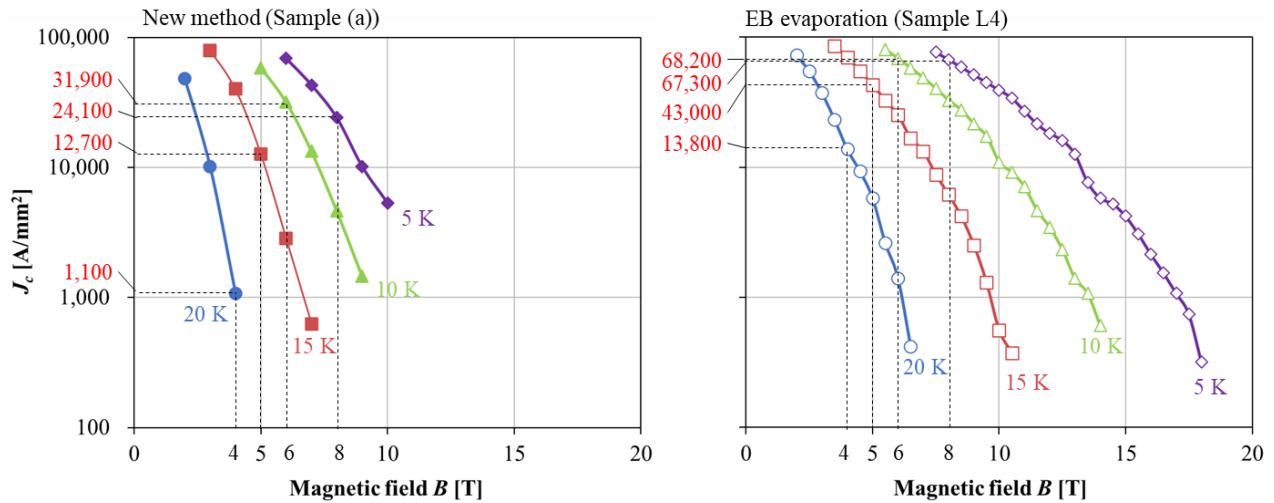


図 6.8 サンプル(a)と EB 蒸着法で作製したサンプル L4(2 章で説明済み)の 5–20 K における J_c - B - T 特性の比較。磁場は薄膜に対し平行に印加した。

6.5 結論

長尺 MgB_2 薄膜線材の作製に適した、スパッタ法によるホウ素の供給と、加熱蒸着法によるマグネシウムの供給による MgB_2 薄膜の新製法に高温ポストアニールを組み合わせ、 J_c 向上を図った。 MgB_2 薄膜上にニオブキャップ膜を形成することで、薄膜中からのマグネシウムの蒸発を防止しつつ高温ポストアニールを施すことが可能となった。360°C に加熱した銅基材上に成膜した MgB_2 薄膜に 430°C でポストアニールを施し、薄膜に対し磁場を平行に印加した場合の J_c を評価し、高温ポストアニールを施していないサンプルと比較した。その結果、高温ポストアニールにより、5 K、6 T での J_c は 1,900 A/mm² から 69,000 A/mm² と、約 36 倍に向上した。10 K、5 T での J_c は 700 A/mm² から 58,600 A/mm² と、約 84 倍に向上した。15 K、3 T での J_c は 300 A/mm² から 79,300 A/mm² と、約 264 倍に向上した。20 K においては J_c を計測できた磁場が異なるため単純には比較できないが、高温ポストアニールを実施していないサンプルの J_c は 20 K、1 T において 400 A/mm² であったのに対し、高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は 20 K、4 T において 1,100 A/mm² と、大幅に向上した。10 K、15 K においては目標(10–20 K、5 T において 1,000 A/mm²)を遥かに上回る J_c を得た。20 K、5 T では目標を達成できなかったものの、20 K、4 T では目標値以上の J_c を達成した。

高温ポストアニールを施したサンプルの J_c をPIT線材と比較した。PIT線材の J_c は4.2 K、6 Tにおいて約 830 A/mm²であるのに対し、高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は5 K、6 Tにおいて69,000 A/mm²と、約80倍高かった。10 K、5 Tにおける J_c は、PIT線材の約1,000 A/mm²に対し、高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は58,600 A/mm²と、約60倍高かった。15 K、5 Tにおける J_c は、PIT線材の約500 A/mm²に対し、高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は12,700 A/mm²と、約25倍高かった。20 K、4 Tにおける J_c は、PIT線材の約400 A/mm²に対し、高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は1,100 A/mm²と、約3倍高かった。PIT線材の J_c は20 K、5 Tにおいて約100 A/mm²であった。ポストアニールを施したサンプルの20 K、5 Tにおける J_c は、通電電流が小さく計測することができなかつたため、20 Kにおける J_c - B 曲線を指数関数で近似し、20 K、5 Tにおける J_c の予想値を算出した。その結果、20 K、5 Tにおける J_c は、PIT線材の100 A/mm²に対し、予想値は200 A/mm²と約2倍であった。

一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_e と J_c はそれぞれ100 A/mm²、1,000 A/mm²とされる。高温ポストアニールを施したサンプルは、10 Kでは9 T以内、15 Kでは6 T以内、20 Kでは4 T以内の磁場領域において、実用レベルの J_c を有していた。また、厚さ100 μ mの銅基材上に厚さ10 μ mのMgB₂薄膜を形成した場合、10 Kでは9 T以内、15 Kでは6 T以内、20 Kでは4 T以内の磁場領域において、実用レベルの J_e を有していると考えられる。

以上の結果より、超伝導特性や実用的な冷媒の運転温度の制約からMgB₂薄膜線材の使用が想定されている10–20 K、5 T付近において、新製法と高温ポストアニールを組み合わせることで作製したMgB₂薄膜は従来のPIT線材以上の性能を有していると考えられる。また、10–20 Kの幅広い磁場領域において実用レベルの J_c と J_e を実現可能と考えられる。以上のように、新製法と高温ポストアニールを組み合わせることで、実用レベルの優れた J_c を有するMgB₂薄膜線材の基本的な作製手法が開発できたことが分かる。今後、リール to リール成膜装置に本製法を採用し、成膜後の線材に高温ポストアニールを施すことで、優れた J_c を有する実用長尺MgB₂薄膜線材の作製が可能になると考えられる。

第7章 総括

MgB₂はNb-TiやNb₃Snなどの従来の金属超伝導体よりも高い臨界温度 $T_c = 39\text{ K}$ を有し⁸，銅酸化物超伝導体と比較して低コスト，軽量，単純な結晶構造と化学組成，超伝導の異方性が低い，コヒーレンス長が長いなど，超伝導線材化において多くの利点を有する^{9, 10, 11}。これらの利点により，MgB₂は10-20 Kにおいて伝導冷却または液体水素冷却で運転する，超伝導アプリケーションへの適用が期待されている。

従来，MgB₂線材は原材料であるホウ素とマグネシウムの粉末，またはMgB₂粉末を金属管に充填後，熱処理によりMgB₂を合成するPIT(Powder In Tube)製法により作製されており，すでに製品化されている^{36, 37}。近年，PLD法^{39, 40, 41, 42}，スパッタ法^{43, 44, 45}，EB蒸着法^{46, 47, 48}，HPCVD法^{48, 49, 50}などの薄膜プロセスによって作製されるMgB₂薄膜が開発されている。MgB₂薄膜の磁場中の臨界電流密度 J_c は一般的にPIT線材の数倍以上であり，その優れた特性が注目されている。本研究では，薄膜プロセスの中でも特に高い磁場中 J_c が報告されているEB蒸着法をベースに，10-20 K，5 T程度において実用レベルの $J_c = 1,000\text{ A/mm}^2$ を有するMgB₂薄膜線材の実現を目標として開発研究に取り組んだ。

1章では，超伝導物質の変遷と基礎物性を概説し，超伝導線材を開発する上での課題を明確にして，本研究の意義及び目的について説明した。

2章では，実験計画法を用いて複数の成膜条件でMgB₂薄膜を作製し，基材温度と，ホウ素とマグネシウムの成膜レート比の増加が， J_c の向上に有効であることを示した。作製した中で最も優れた性能を有するMgB₂薄膜の J_c - B - T 特性を評価した結果，磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合，5，10，15，20 K かつ 5 Tにおける J_c はそれぞれ 159,000，98,500，43,200，8,000 A/mm²であった。一方，磁場を薄膜に対し平行に印加した場合，同温度，磁場における J_c はそれぞれ 167,000，85,200，38,600，5,300 A/mm²であった。これらの J_c は，15 K，20 K においてはPIT線材の J_c の数十倍高く，5 K程度，10 K においては約百倍高かった。またこれまで報告された中で最も高い J_c を有するHPCVD法で作製されたMgB₂薄膜と同等以上の性能を有していた。以上の結果より，優れた超伝導特性を実現するMgB₂薄膜

の作製に成功したことを示した。

3章では、MgB₂薄膜の厚膜化により実用上重要である工学的臨界電流密度 J_c の向上が可能であるか検証するため、厚膜化が J_c に与える影響を調査した。1 μm 厚と 10 μm 厚の MgB₂ 薄膜を作製し、 J_c を比較した。10 μm 厚の MgB₂ 薄膜において、磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、10, 15, 20 K かつ 5 T における J_c はそれぞれ 60,000, 27,100, 7,600 A/mm² であった。磁場を薄膜に対し平行に印加した場合、同温度、磁場における J_c はそれぞれ 99,000, 43,000, 5,800 A/mm² であり、両方の場合において優れた J_c が得られた。磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、膜厚 1 μm の MgB₂ 薄膜と比較して J_c は低下するが、低下後も目標(10–20 K, 5 T において 1,000 A/mm²)の数倍から数十倍の非常に高い J_c を維持できることが分かった。よって、厚膜化による J_c の低下は問題にならない程度であり、 J_c 向上において厚膜化は有効な手段であると考えられる。

また、磁場を薄膜に対し垂直に印加した場合、10 μm 厚の MgB₂ 薄膜サンプルの 10, 15, 20 K かつ 5 T における J_e はそれぞれ 1,200, 530, 150 A/mm² であった。磁場を薄膜に対し平行に印加した場合、同温度、磁場における J_e はそれぞれ 1,900, 840, 110 A/mm² であり、両方の場合において優れた J_e が得られた。

さらに、厚膜化により J_e を最大化する場合、MgB₂ 薄膜の膜厚は 10 μm 程度が適切であると予想されることが分かった。想定される MgB₂ 薄膜線材の構造(超伝導体以外の合計の厚さが 100 μm , MgB₂ 薄膜の厚さが 10 μm)における J_e の予想値は、磁場を薄膜に対して垂直に印加した場合、10, 15, 20 K かつ 5 T においてそれぞれ 5,400, 2,500, 700 A/mm² であった。磁場を薄膜に対して平行に印加した場合、同温度、磁場における J_e の予想値はそれぞれ 9,000, 3,900, 530 A/mm² であった。これらの値は、一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_e (100 A/mm²)の数倍から数十倍と非常に優れていることが分かった。また、PIT 線材と比較しても数十倍高く、非常に優れた特性を実現できると考えられる。

4章では、MgB₂ 薄膜線材の主な用途である超伝導磁石の設計に役立てることを目的に、曲げによる J_c の劣化について検証した。本研究で確立した成膜条件で作製した膜厚 1 μm の短尺 MgB₂ 薄膜線材を異なる曲率半径で曲げ、 J_c を比較した結果、曲げ半径 20.0 mm 以下では J_c の劣化が見られ、曲げ半径 15.0 mm で J_c が 0 になった。 J_c が劣化しない限界の曲げ半径を許容曲げ半径と定義した場合、許容曲げ半径は 25.0 mm であった。許容曲げ半径から許容曲げひずみを計算した結果、0.20%であった。また、基材と MgB₂ 薄膜の熱膨張係数の差により生じる残留ひずみを計算し、 J_c 劣化の観点での MgB₂ 本来の許容引張ひずみは

0.06%であることを導いた。さらに、 J_c を向上するため MgB_2 薄膜を厚膜化すると許容曲げ半径が増加するが、 $10\ \mu m$ に厚膜化しても許容曲げ半径は $25.5\ mm$ と大きく増加しないことを示した。以上の結果から、 MgB_2 薄膜線材の許容曲げ半径は一般的な超伝導コイルの半径より十分小さく、コイル化において障壁にならないことを示した。

5章では、長尺 MgB_2 薄膜線材の作製に向け、本研究で採用した EB 蒸着法の課題を明確にし、その課題を解決する新製法を開発した。EB 蒸着法の課題は、基材表面での空間的な成膜レートの均一性が低く、かつ成膜レートの分布が変動するため、均質な MgB_2 薄膜を長時間安定して成膜するのが難しいことである。対策として、基材表面での空間的な成膜レートの均一性が高く、時間的な安定性が高い、スパッタ法によるホウ素の供給と、加熱蒸着法によるマグネシウムの供給により MgB_2 薄膜を形成する新製法を開発した。新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c は、従来のスパッタ法で作製した MgB_2 薄膜より優れていたものの、EB 蒸着法で作製した MgB_2 薄膜よりは大幅に低かった。そのため、新製法で作製した MgB_2 薄膜の結晶性や膜組織を分析し、その原因を調査した。結果、 J_c が低い主な原因は、新製法で作製した MgB_2 薄膜の結晶性が低く、 T_c が低いことであると明らかにした。また、薄膜中に MgB_2 結晶を取り囲む筒状の酸化マグネシウム相が存在し、これが超伝導電流を阻害したことから、 MgB_2 相の下に存在するホウ素アモルファス層により薄膜断面に占める超伝導相の割合が低下したことも原因の一つであると明らかにした。

6章では、新製法で作製した MgB_2 薄膜の J_c を実用レベルまで引き上げるため、長尺線材の作製プロセスにも適用可能な、高温ポストアニールを検討した。 MgB_2 薄膜上にニオブキヤップ膜を形成することで、薄膜中からのマグネシウムの蒸発を防止しながら高温ポストアニールを施すことを可能にした。 $430^\circ C$ のポストアニールを施した MgB_2 薄膜に対し磁場を平行に印加した場合の J_c を評価し、高温ポストアニールを施さなかった場合と比較した。その結果、高温ポストアニールにより、 $5\ K$ 、 $6\ T$ での J_c は $1,900\ A/mm^2$ から $69,000\ A/mm^2$ と、約36倍に向上した。 $10\ K$ 、 $5\ T$ での J_c は $700\ A/mm^2$ から $58,600\ A/mm^2$ と、約84倍に向上した。 $15\ K$ 、 $3\ T$ での J_c は $300\ A/mm^2$ から $79,300\ A/mm^2$ と、約264倍に向上した。 $20\ K$ においては J_c を計測できた磁場が異なるため単純には比較できないが、高温ポストアニールを実施していないサンプルの J_c は $20\ K$ 、 $1\ T$ において $400\ A/mm^2$ であったのに対し、高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は $20\ K$ 、 $4\ T$ において $1,100\ A/mm^2$ と、大幅に向上した。

また、高温ポストアニールを施した MgB_2 薄膜の $10\ K$ 、 $15\ K$ かつ $5\ T$ における J_c はそれ

ぞれ $58,600 \text{ A/mm}^2$, $12,700 \text{ A/mm}^2$ であり, 目標($10\text{--}20 \text{ K}$, 5 T において $1,000 \text{ A/mm}^2$)を遥かに上回る J_c を得られた。 20 K , 5 T では目標を達成できなかったものの, 20 K , 4 T での J_c は $1,100 \text{ A/mm}^2$ と, J_c の目標値を達成した。

高温ポストアニールを施したサンプルの J_c を PIT 線材と比較した。PIT 線材の J_c は 4.2 K , 6 T において約 800 A/mm^2 であるのに対し, 高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は 5 K , 6 T において $69,000 \text{ A/mm}^2$ と, 約 80 倍高かった。 10 K , 5 T における J_c は, PIT 線材の約 $1,000 \text{ A/mm}^2$ に対し, 高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は $58,600 \text{ A/mm}^2$ と, 約 60 倍高かった。 15 K , 5 T における J_c は, PIT 線材の約 500 A/mm^2 に対し, 高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は $12,700 \text{ A/mm}^2$ と, 約 25 倍高かった。 20 K , 4 T における J_c は, PIT 線材の約 400 A/mm^2 に対し, 高温ポストアニールを施したサンプルの J_c は $1,100 \text{ A/mm}^2$ と, 約 3 倍高かった。PIT 線材の J_c は 20 K , 5 T において約 100 A/mm^2 であった。ポストアニールを施したサンプルの 20 K , 5 T における J_c は, 通電電流が小さく計測することができなかつたため, 20 K における J_c - B 曲線を指数関数で近似し, 20 K , 5 T における J_c の予想値を算出した。その結果, 20 K , 5 T における J_c は, PIT 線材の 100 A/mm^2 に対し, 予想値は 200 A/mm^2 と約 2 倍であった。

一般的に超伝導応用機器への適用において必要とされる J_e と J_c はそれぞれ 100 A/mm^2 , $1,000 \text{ A/mm}^2$ とされる^{59, 60}。高温ポストアニールを施したサンプルは, 10 K では 9 T 以内, 15 K では 6 T 以内, 20 K では 4 T 以内の磁場領域において, 実用レベルの J_c を有していた。また, 厚さ $100 \mu\text{m}$ の銅基材上に厚さ $10 \mu\text{m}$ の MgB_2 薄膜を形成した場合, 10 K では 9 T 以内, 15 K では 6 T 以内, 20 K では 4 T 以内の磁場領域において, 実用レベルの J_e を有していると考えられる。

以上の結果より, 超伝導特性や実用的な冷媒の運転温度の制約から MgB_2 薄膜線材の使用が想定されている $10\text{--}20 \text{ K}$, 5 T 付近において, 新製法と高温ポストアニールを組み合わせで作製した MgB_2 薄膜は従来の PIT 線材以上の性能を有していると考えられる。また, $10\text{--}20 \text{ K}$ の幅広い磁場領域において実用レベルの J_c と J_e を実現可能と考えられる。以上のように, 新製法と高温ポストアニールを組み合わせることで, 実用レベルの優れた J_c を有する MgB_2 薄膜線材の基本的な作製手法が開発できたことが分かる。今後, リール to リール成膜装置に本製法を採用し, 成膜後の線材に高温ポストアニールを施すことで, 優れた J_c を有する実用長尺 MgB_2 薄膜線材の作製が可能になると考えられる。

謝辞

本研究は、著者が京都大学大学院 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻 博士後期課程の在学中に行ったものである。研究の推進と本論文の執筆にあたり、指導教官として大変多くのご支援とご指導を賜りました、京都大学大学院 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻の土井俊哉教授に深く感謝申し上げます。本論文の執筆にあたり、審査員として大変多くのご指導とご助言を賜りました、京都大学大学院 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻の白井康之教授、浜孝之教授、川山巖准教授に深く感謝申し上げます。

研究の推進に関して多くのご支援とご指導を賜りました、京都先端科学大学 工学部 機械電気システム工学科の堀井滋教授に深く感謝申し上げます。

共同研究を通じて、超伝導線材の通電特性の評価について多くのご支援とご指導を賜りました、物質・材料研究機構 超伝導システムグループの松本明善博士に深く感謝申し上げます。

サンプルの作製と超伝導特性の評価にご協力いただきました、京都大学大学院 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻の北村直也氏、神部広翔氏、山崎輝氏に深く感謝申し上げます。

博士後期課程への進学のお機会を与您に提供いただき、同時に、会社の業務と研究の推進に関して大変多くのご支援とご指導を賜りました、株式会社日立製作所の楠敏明博士に深く感謝申し上げます。研究の推進に関して大変多くのご支援とご指導を賜りました、株式会社日立製作所の田中秀樹博士、児玉一宗博士、一木洋太博士、小瀧博司氏に深く感謝申し上げます。会社の業務と博士課程の両立に関して多くのご配慮とご指導をいただきました、株式会社日立製作所の川崎昌宏博士(現・Roland Berger Japan)、杉政昌俊博士、宮城雅徳博士、關口好文博士、株式会社日立ハイテクの川野源氏、立花一郎氏に深く感謝申し上げます。

最後に、会社生活と博士後期課程の両立を支えてくれた妻と息子に深く感謝いたします。

参考文献

- ¹ H. K. Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **120b**, **122b**, **124c** (1911)
- ² W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturw.* **21** 787 (1933)
- ³ J. Bardeen, K. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
- ⁴ J. R. Gavalar, *Appl. Phys. Lett.* **23** 480 (1973)
- ⁵ G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.* **B64** 189 (1986)
- ⁶ M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** 908 (1987)
- ⁷ A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363** 56 (1993)
- ⁸ J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Marunaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature* **410** 63 (2001)
- ⁹ Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Oyo Buturi* **71** (1) 17-22 (2002)
- ¹⁰ C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.* **14** R115–R146 (2001)
- ¹¹ M. Rafieezad, Ö. Balcı, S. Acar, and M. Somer, *BORON* **2** (2) 87-96 (2017)
- ¹² Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (11) 3296 (2008)
- ¹³ R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, L. Zheng-Cai, C. Guang-Can, S. Li-Ling, and Z. Zhong-Xian, *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215 (2011)
- ¹⁴ Q. Y. Wang, Z. Li, W. H. Zhang, Z. C. Zhang, J. S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y. B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C. L. Song, K. He, J. F. Jia, S. H. Ji, Y. Y. Wang, L. L. Wang, X. Chen, X. C. Ma, and Q. K. Xue, *Chinese Phys. Lett.* **29** 037402 (2012)
- ¹⁵ J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, and J. F. Jia, *Nature Mater.* **14** 285 (2015)
- ¹⁶ A. P. Drozdov, M. I. Erements, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin, *Nature* **525** 73–76 (2015)
- ¹⁷ A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, and M. I. Erements, *Nature* **569** 528–531 (2019)
- ¹⁸ A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **32** 1442-1452 (1957)
- ¹⁹ V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i. Theor. Fiz.* **20** 1064 (1950)
- ²⁰ 松下照夫, 磁束ピンニングと電磁現象—超伝導工学の基礎, (産業図書) (1994)
- ²¹ V. F. Shamray, A. B. Mikhailova, and A. V. Mitin, *Crystallography Reports* **54** 584–590 (2009)
- ²² R. Beyers and T. M. Shaw, *Solid State Phys.* **42** 135-212 (1989)
- ²³ J. Kortus, I. I. Mazin, K. D. Belashchenko, V. P. Antropov, and L. L. Boyer, *Phys. Rev. Lett.* **86**

4656 (2001)

- ²⁴ H. Uchiyama, K. M. Shen, S. Lee, A. Damascelli, D. H. Lu, D. L. Feng, Z.-X. Shen, S. Tajima, *Phys. Rev. Lett.* **88** 157002 (2002)
- ²⁵ A. Brinkman, A. A. Colubov, H. Rogalla, O. V. Dolgov, J. Kortus, Y. Kong, O. Jepsen, and O. K. Anderson, *Phys. Rev. B* **65** 180517 (2002)
- ²⁶ S. Tajima, *J. Cryo. Super. Soc. Jpn.* **41** 11 (2006)
- ²⁷ P. Szabó, P. Samuely, J. Kačmarčík, T. Klein, J. Marcus, D. Fruchart, S. Miraglia, C. Marcenat, and A. G. M. Jansen, *Phys. Rev. Lett.* **87** 137005 (2001)
- ²⁸ S. Tsuda, T. Yokoya, Y. Takano, H. Kito, A. Matsushita, F. Yin, J. Itoh, H. Harima, S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **91** 127001 (2003)
- ²⁹ S. Souma, Y. Machida, T. Sato, T. Takahashi, H. Matsui, S. C. Wang, H. Ding, A. Kaminski, J. C. Campuzano, S. Sasaki, and K. Kadowaki, *Nature* **423** 65–67 (2003)
- ³⁰ X. K. Chen, M. J. Konstantinović, J. C. Irwin, D. D. Lawrie, and J. P. Franck, *Phys. Rev. Lett.* **87** 157002 (2001)
- ³¹ J. W. Quilty, S. Lee, S. Tajima, A. Yamanaka, *Phys. Rev. Lett.* **90** 207006 (2003)
- ³² Y. Eltsev, S. Lee, K. Nakano, N. Chikumoto, S. Tajima, N. Koshizuka, and M. Murakami, *Phys. Rev. B* **65** 140501 (2002)
- ³³ L. Lyard, P. Samuely, P. Szabo, T. Klein, C. Marcenat, L. Paulius, K. H. P. Kim, C. U. Jung, H. -S. Lee, B. Kang, S. Choi, S. -I. Lee, J. Marcus, S. Blanchard, A. G. M. Jansen, U. Welp, G. Karapetrov, and W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **66** 180502 (2002)
- ³⁴ D. C. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, and A. Polyanskii, *Nature* **414** 368 (2001)
- ³⁵ D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas, *Nature* **410** 186 (2001)
- ³⁶ M. Tomsic, M. Rindfleisch, J. Yue, K. McFadden, J. Phillips, M. D. Sumption, M. Bhatia, S. Bohnenstiehl, E. W. Collings, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4** (3) 250-259 (2007)
- ³⁷ R. Musenich, P. Fabbrucatore, C. Fanciulli, C. Ferdeghini, G. Grasso, M. Greco, A. Malagoli, R. Marabotto, M. Modica, A. Siri, and A. Tumino, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **14** (2) 365 (2004)
- ³⁸ W. N. Kang, Hyeong-Jin Kim, Eun-Mi Choi, C. U. Jung, and Sung-Ik Lee, *Science* **292** 1521-1523 (2001)
- ³⁹ C. B. Eom, M. K. Lee, J. H. Choi, L. J. Belenky, X. Song, L. D. Cooley, M. T. Naus, S. Patnaik, J. Jiang, M. Rikel, A. Polyanskii, A. Gurevich, X. Y. Cai, S. D. Bu, S. E. Babcock, E. E. Hellstrom, D. C. Larbalestier, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, K. Inumaru, M. K. Haas, and R. J. Cava, *Nature* **411** 558–560 (2001)
- ⁴⁰ H. M. Christen, H. Y. Zhai, D. Cantoni, M. Paranthaman, B. C. Sales, C. Rouleau, D. P. Norton, D.

- K. Christen, D. H. Lowndes, *Phys. C* **353** 157–161 (2001)
- ⁴¹ D. H. A. Blank, H. Hilgenkamp, A. Brinkman, D. Mijatovic, G. Rijnders, H. Rogalla, *Appl. Phys. Lett.* **79** 394 (2001)
- ⁴² Y. Zhao, M. Ionescu, A. V. Pan, S. X. Dou, E. W. Collings, *Supercond. Sci. Technol.* **16** 1487–1492 (2003)
- ⁴³ A. Saito, A. Kawakami, H. Shimakage, and Z. Wang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L127 (2002)
- ⁴⁴ S. Ulucan, L. Ozyuzer, and S. Okur, *J. Optoelectron. Adv. M.* **9** (1) 449-452 (2007)
- ⁴⁵ S. Fabretti, Inga-Mareen Imort, T. Kusche, T. Dahm, V. K. Guduru, U. Zeitler, and A. Thomas, *AIP Advances* **4** 037115 (2014)
- ⁴⁶ Y. Kobayashi, T. Doi, H. Kitaguchi, M. Okuzono, K. Nagatomo, S. Hamada, and Y. Hakuraku, *J. Cryo. Soc. Jpn.* **40** (1) 7-12 (2005)
- ⁴⁷ Y. Tsukano, T. Doi, H. Yamashita, Y. Hakuraku, H. Kitaguchi, K. Takahashi, H. Sosiati, S. Hata, K. Ikeda, and H. Nakashima, *J. Cryo. Soc. Jpn.* **43** (11) 482-490 (2008)
- ⁴⁸ K. Takahashi, H. Kitaguchi, and T. Doi, *Appl. Phys. Lett.* **92** 102510 (2008)
- ⁴⁹ T. Kusunoki, H. Yamamoto, M. Kodama, H. Kotaki, H. Tanaka, G. Nishijima, S. Horii, and T. Doi, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **27** 4 (2017)
- ⁵⁰ X. H. Zeng, A. V. Pogrebnyakov, A. Kotcharov, J. E. Jones, X. X. Xi, E. M. Lysczek, J. M. Redwing, S. Y. Xu, Qi Li, J. Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, X. Q. Pan, and Z. K. Liu, *Nature Materials* **1** 35-38 (2002)
- ⁵¹ J. Rowell, *Nature Materials* **1** 5-6 (2002)
- ⁵² C. G. Zhuang, S. Meng, C. Y. Zhang, Q. R. Feng, Z. Z. Gan, H. Yang, Y. Jia, H. H. Wen, and X. X. Xi, *J. Appl. Phys.* **104** 013924 (2008)
- ⁵³ E. B. Forsyth and R. A. thomas, *Cryogenics* **26** 599-614 (1986)
- ⁵⁴ T. Masuda, H. Yumura, M. Watanabe, H. Takigawa, Y. Ashibe, C. Suzawa, T. Kato, K. Okura, Y. Yamada, M. Hirose, K. Yatsuka, K. Sato, and S. Isojima, *SEI Technical Review* **59** (2005)
- ⁵⁵ M. Yazdani-Asrami, S. Seyyedbarzegar, A. Sadeghi, W. T. B. de Sousa, and D. Kottonau, *Supercond. Sci. Technol.* **35** 083002 (2022)
- ⁵⁶ J. R. Powell and G. R. Dandy, *ASME Paper* 66-WA/RR-5 (1966)
- ⁵⁷ K. Nagashuma and T. Sasakawa, *QR of RTRI* **62** 3 (2021)
- ⁵⁸ K. Mizuno, M. Ogata, and H. Hasegawa, *Physica C supercond.* **518** 101-105 (2015)
- ⁵⁹ D. C. Larbalestier, L. D. Cooley, M. O. Rikel, A. A. Polyanskii, J. Jiang, S. Patnaik, X. Y. Cai X, D. M. Feldmann, A. Gurevich, A. A. Squitieri, M. T. Naus, C. B. Eom, E. E. Hellstrom, R. J. Cava, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, T. He, J. S. Slusky, P. Khalifah, K. Inumaru, and M. Haas *Nature* **410** 186 (2001)
- ⁶⁰ J. Shimoyama, *J. Jpn. Assoc. Cryst. Growth* **43** No.1 4-15 (2016)
- ⁶¹ H. Tanaka, M. Kodama, Y. Ichiki, T. Kusunoki, H. Kotaki, T. Suzuki, K. Nishi, and K. Okamoto,

- IEEE Trans. Appl. Supercond. **27**-4 4600904 (2017)
- ⁶² K. Tsuchiya, X. Wang, S. Fujita, A. Ichinose, K. Yamada, A. Terashima, and A. Kikuchi, *Supercond. Sci. Technol.* **34** 105005 (2021)
- ⁶³ Y. Iijima, Y. Adachi, S. Fujita, M. Igarashi, K. Kakimoto, M. Ohsugi, N. Nakamura, S. Hanyu, R. Kikutake, M. Daibo, M. Nagata, F. Tateno, and M. Itoh, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **25** 6604104 (2015)
- ⁶⁴ Y. Iijima, *Oyo Buturi* **75** 26-32 (2006)
- ⁶⁵ T. Doi, H. Kitaguchi, Y. Kobayashi, and Y. Hakuraku, *J. Cryo. Soc. Jpn.* **40** No. 11 516-522 (2005)
- ⁶⁶ T. Baig, Z. Yao, D. Doll, M. Tomsic, and M. Martens, *Supercond. Sci. Technol.* **27** 125012 (2014)
- ⁶⁷ M. Sander and H. Neumann, *Supercond. Sci. Technol.* **24** 105008 (2011)
- ⁶⁸ 田口 玄一, 「<復刻版> 第3版 実験計画法 上・下」(丸善株式会社) (2010)
- ⁶⁹ M. Naito and K. Ueda, *Supercond. Sci. Technol.* **17** R1-R18 (2004)
- ⁷⁰ M. Annabi, A. M'Chirgui, F. Ben Azzouz, M. Zouaoui, M. Ben Salem, *Phys. Status Solidi C* **1** No. 7 1916-1919
- ⁷¹ H. Kitaguchi, A. Matsumoto, and H. Kumakura, *Appl. Phys. Lett.* **85** 2842 (2004)
- ⁷² Y. Kobayashi, H. Kitaguchi, T. Doi, H. Kumakura, Y. Hakuraku, H. Sosiati, T. Yoshidome, S. Hata, N. Kuwano, *J. Cryo. Soc. Jpn.* **41** No.11 481-488 (2006)
- ⁷³ H. Kitaguchi and T. Doi, *Supercond. Sci. Technol.* **18** 489-493 (2005)
- ⁷⁴ H. Kitaguchi, T. Doi, Y. Kobayashi, A. Matsumoto, H. Sosiati, S. Hata, M. Fukutomi, H. Kumakura, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **15** 3313-3316 (2005)
- ⁷⁵ M. Zehetmayer, M. Eisterer, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, A. Wisniewski, and H. W. Weber, *Phys. Rev. B* **66** 052505 (2002)
- ⁷⁶ M. Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J. Ye, K. Nishida, H. Abe, A. Matsushita, N. Tsujii, and G. Kido, *Appl. Phys. Lett.* **79** 2779 (2001)
- ⁷⁷ F. E. Luborsky, R. F. Kwasnick, K. Borst, M. F. Garbaskas, E. L. Hall, and M. J. Curran, *J. Appl. Phys.* **64** 6388-6391 (1988)
- ⁷⁸ V. Selvamanickam, Y. Chen, X. Xiong, Y. Y. Xie, M. Martchevski, A. Rar, Y. Qiao, R. M. Schmidt, A. Knoll, K. P. Lenseth, and C. S. Weber, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **19** 3225-3230 (2009)
- ⁷⁹ P. Mikheenko, E. Martinez, A. Bevan, J. S. Abell, and J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* **20** 264-270 (2007)
- ⁸⁰ M. Sugano, *J. Cryo. Soc. Jpn.* **46** No. 5 (2011)
- ⁸¹ P. Kováč, M. Dhallé, T. Melišek, H. J. N. van Eck, W. A. J. Wessel, B. ten Haken, and I. Hušek, *Supercond. Sci. Technol.* **16** 600-607 (2003)
- ⁸² Y. Yang, G. Li, M. Susner, M. D. Sumption, M. Rindfleisch, M. Tomsic, and E. W. Collings, *Physica C Supercond.* **519** 118-123
- ⁸³ K. Katagiri, R. Takaya, K. Kasaba, K. Tachikawa, Y. Yamada, S. Shimura, N. Koshizuka, and K.

- Watanabe, *Supercond. Sci. Technol.* **18** S351-355 (2005)
- ⁸⁴ P. Kováč, I. Hušek, T. Melišek, M. Kulich, and L. Kopera, *Supercond. Sci. Technol.* **29** 045002 (2016)
- ⁸⁵ H. Tanaka, T. Suzuki, M. Kodama, H. Kotaki, G. Nishijima, and A. Matsumoto, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **32** 6200205 (2022)
- ⁸⁶ Z. Chenggang, Y. Dan, L. Fen, Z. Kaicheng, F. Qingrong, and G. Zizhao, *Supercond. Sci. Technol.* **20** 287 (2007)
- ⁸⁷ M. Haruta, T. Fujiyoshi, R. Kajita, K. Yonekura, T. Sueyoshi, T. Doi, H. Kitaguchi, S. Awaji, and K. Watanabe, *J. Appl. Phys.* **102** 076114 (2007)
- ⁸⁸ 富田 佳宏, 中井 善一, 仲町 栄治, 上田 整, 「材料の力学」 (朝倉書店) (2001)
- ⁸⁹ M. Sugano, A. Ballarino, B. Bartova, R. Bjoerstad, A. Gerardin, and C. Scheuerlein, *Supercond. Sci. Technol.* **29** 025009 (2016)
- ⁹⁰ R. W. Hoffman, 「in *Physics of Thin Films*, edited by G. Hass and R. E. Thun」 (Academic Press) vol. 3 (1966)
- ⁹¹ J. J. Neumeier, T. Tomita, M. Debessai, J. S. Schilling, P. W. Barnes, D. G. Hinks, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **72** 220505 (2005)
- ⁹² K. Wang, and R. R. Reeber, *High Temp. Mater. Sci.* **35** 181-186 (1996)
- ⁹³ Y. Hoshino, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* **30** (5) 241-248 (1979)
- ⁹⁴ R. Vaglio, M.G. Maglione, and R. Di Capua, *Supercond. Sci. Technol.* **15** 1236 (2002)
- ⁹⁵ M. Mezbahul-Islam, D. Kevorkov, M. Medraj, *J. Chem. Thermodyn.* **40** 1064-1076 (2008)
- ⁹⁶ M. Yoshitake and K. Yoshihara, *J. Japan Inst. Metals.* **54** 778-783 (1990)
- ⁹⁷ M. Ranot and W. N. Kand, *2012 Curr. Phys.* **12** (2) 353-363 (2012)
- ⁹⁸ S. Horii, A. Ichinose, T. Iwanaka, T. Kusunoki, and T. Doi, *Appl. Phys. Express* **11** 093102 (2018)
- ⁹⁹ H. Kambe, I. Kawayama, N. Kitamura, A. Ichinose, T. Iwanaka, and T. Doi, *Appl. Phys. Express* **14** 025504 (2021)

研究実績(査読付き論文)

著者	題目	発行掲載誌名・巻号・年度
Shigeru Horii, Ataru Ichinose, Takumu Iwanaka , Toshiaki Kusunoki, and Toshiya Doi	High in-field performance and critical temperatures in post-annealed MgB ₂ films	Appl. Phys. Express 11 093102 (2018)
Takumu Iwanaka , Hiroshi Kotaki, Motomune Kodama, Hideki Tanaka, Akiyoshi Matsumoto, Shigeru Horii, Toshiya Doi, and Toshiaki Kusunoki	Effect of artificial MgO pinning centers introduced by residual moisture in a deposition chamber on J_c - B - T characteristics and film structure of 10 μm thick MgB ₂ films deposited on Cu substrates	Supercond. Sci. Technol. 32 045004 (2019)
Takumu Iwanaka , Toshiaki Kusunoki, Hiroshi Kotaki, Motomune Kodama, Hideki Tanaka, Akiyoshi Matsumoto, Shigeru Horii, and Toshiya Doi	New deposition method of MgB ₂ thin film with thermal evaporation of Mg and sputtering of B	Mater. Res. Express 7 056003 (2020)
Hiroto Kambe, Iwao Kawayama, Naoya Kitamura, Ataru Ichinose, Takumu Iwanaka , Toshiaki Kusunoki, and Toshiya Doi	Increase in the in-field critical current density of MgB ₂ thin films by high-temperature post-annealing	Appl. Phys. Express 14 025504 (2021)
Takumu Iwanaka , Toshiaki Kusunoki, Hiroshi Kotaki, Motomune Kodama, Hideki Tanaka, Akiyoshi Matsumoto, Shigeru Horii, Iwao Kawayama, and Toshiya Doi	High-temperature post-annealing to improve J_c - B - T properties of MgB ₂ thin film synthesized via hybrid deposition combining thermal evaporation of magnesium and sputtering of boron	Jpn. J. Appl. Phys. 60 123004 (2021)
Takumu Iwanaka , Toshiaki Kusunoki, Hiroshi Kotaki, Motomune Kodama, Hideki Tanaka, Akiyoshi Matsumoto, Shigeru Horii, Iwao Kawayama, and Toshiya Doi	Flexural properties of MgB ₂ thin-film wire	Jpn. J. Appl. Phys. 62 025501 (2023)