

Y系コート線材の配置が縦磁界下での  
臨界電流密度特性に与える影響

木内研究室  
田邊 賢次郎

# 第1章 序論

## はじめに

1911年にオランダのKamerlingh Onnesは液体ヘリウムを用いて水銀の抵抗が極低温で突然ゼロになることを発見した。このような現象を起こす物質は超伝導体と呼ばれ、電気抵抗ゼロの性質を持つことから様々な機器への応用が期待された。しかし、当初発見された超伝導体の多くが、わずかな磁界で電気抵抗ゼロの性質を失ってしまい応用は難しかった。このように超伝導体はある温度、磁界の範囲内でのみその特性を示し、これらの超伝導現象を示さなくなる磁界、温度をそれぞれ臨界磁界 $B_c$ 、臨界温度 $T_c$ と呼ぶ。その後、超伝導現象の発現機構や性質に関する研究が進められてきたが、大きな進展や具体的な理論は現れないままであった。しかし1933年にW. MeissnerとR. Ochsenfeldによって、超伝導体は完全反磁性(マイスナー効果)を持つことが証明された。さらに1957年にはJ. BardeenとL. N. CooperおよびJ.R.Shriefferらにより、BCS理論が提唱され超伝導発現機構における基本的な理解が与えられた。BCS理論によると $T_c$ は30Kを超えないと予想されていたが、1986年にJ.G.Bednorz,K. A. MüllerらによってLa-Ba-Cu-O系の超伝導体が発見され30 Kを超える温度で超伝導が発現する可能性が示された[1]。この発表以降、世界各国で高温超伝導の探索が続けられ、翌年には液体窒素の沸点である77.3 Kを超える $T_c = 93$  Kの $YBa_2Cu_3O_y$ がC. W. Chuらにより発見された[2]。さらに、1988年には、H. Maedaらによって $T_c = 100$  K を超えるBi-Sr-Ca-Cu-O系の超伝導体が発見されている[3]。このような高い $T_c$ を持つ超伝導体は高温超伝導体と呼ばれ、その中でも銅酸化物であるものを銅酸化物超伝導体と呼ぶ。これらの超伝導体は液体ヘリウムに比べて安価な液体窒素や冷凍機などで超伝導状態となるため、様々な機器への応用の可能性や冷却コストの低減などの点から大きな注目を浴びた。しかし、これらの高温超伝導体は実用化に向けての課題が残っているために今日も研究が続けられている。超伝導材料の性能を表すもう1つのパラメータとして電気抵抗ゼロで流せる電流の最大値である臨界電流 $I_c$ 、その電流密度である臨界電流密度 $J_c$ が存在する。 $I_c$ を超えて電流を流すと超伝導体であっても電気抵抗が発生する。この $I_c$ が高いことが超伝導体の工業的な応用において重要である。現在では、 $I_c$ を増加させる様々な材料研究が行われている。

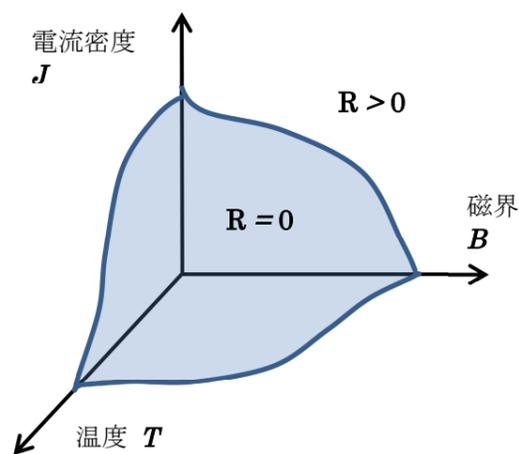


図 1.1 超伝導材料の臨界面

## 1.1 銅酸化物超伝導体

超伝導体の結晶内に $\text{CuO}_2$ 面を持つものを銅酸化物超伝導体と呼ぶ。近年では銅酸化物超伝導体の中でもRE-Ba-Cu-O超伝導体(REBCO, RE:希土類)、Bi系超伝導体が注目を集めている。これらの超伝導体は超伝導電流が流れると考えられている $\text{CuO}_2$ 面と $\text{CuO}_2$ 面に超伝導電子を供給するブロック層から構成されている。そのため銅酸化物超伝導体は $\text{CuO}_2$ 面に平行な方向には電流が流れやすいが、 $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向には電流が流れにくいという構造上からなる異方性を持つ。このような結晶構造のため、銅酸化物超伝導体は $\text{CuO}_2$ 面を揃えるような結晶配向にしなければ優れた特性を得られない。そのため現在では高配向が得られる線材として利用されている。これらの銅酸化物超伝導体の特徴として高い $T_c$ を持つことが挙げられる。現在、工学的に利用されている超伝導体としてNbTiやNbSn<sub>3</sub>等の金属系超伝導体が存在する。これらの超伝導体は $T_c$ が低く、冷媒に高価な液体ヘリウムが必要となっている。そのため、液体ヘリウムに比べ遥かに安価な液体窒素を冷媒として使用することができる銅酸化物超伝導体は、工業的な応用に対する期待が高い。

高温銅酸化物超伝導体の応用のためには長い線路上に加工する必要がある。機器により求められる仕様は異なるものの線材として数百メートルオーダー、かつ磁場中における高い $J_c$ が求められている。Bi系超伝導体は、 $c$ 軸方向に比べ $ab$ 面での結晶成長が早く $ab$ 面に広がった結晶が容易に得られることが知られている。また、 $\text{CuO}_2$ 面に沿ってへき開しやすく、圧延などの機械的な加工で $c$ 軸配向成長する条件が見出されたため容易に配向の整った長尺線材の作製が可能となった[5]。しかし凝縮エネルギー密度が小さく、ピンニング力が弱いという欠点を持つため磁界の影響を受けやすいという欠点も持つ。特に高温、高磁界ではその影響は大きく、電気抵抗なしに流せる最大の電流密度 $J_c$ は自己磁界中と比べると大きく低下してしまう。一方でRE系超伝導体はBi系超伝導体とは違い機械的な加工では結晶配向せず、高い $J_c$ を得ることはできない。そのため線材化にあたって結晶配向の制御が必要となり、高品質な超伝導薄膜の作製が必須となる。以前は作製に高度な成膜技術を要するためコストが高く、長尺化が比較的困難であったが、近年では成膜技術が向上し長尺化、低コスト化が進んでいる。また高温高磁界下で臨界電流密度特性が優れているため、広い範囲での応用が可能な超伝導体として今後の進展が期待されている。

## 1.2 RE系超伝導体

RE(RE:Rare Earth)系超伝導体の中でも研究が進められているのは組成比RE:Ba:Cuが1:2:3となるY-Ba-Cu-O超伝導体(YBCO)である。YBCOは $T_c$ が約90 Kと高く、液体窒素を冷媒として使用できる。同じ銅酸化物超伝導体であるBi系超伝導体と比較すると高磁界下で高い $J_c$ を持つため、高温・高磁界下での応用が期待されている。図1.2にYBCOの結晶構造を示す。YBCOの結晶構造はペロブスカイト型を基本とする層状の構造になっている。超伝導電流が流れる $\text{CuO}_2$ 面の間にY原子層があり、 $\text{CuO}_2$ 面の頂点酸素を含む2層のBaO面の間にはCuO面が存在する。また、このような結晶構造を取るYBCOのYの一部、または全てを同じ希土類元素で置き換えたものも同様に超伝導特性を示すことが知られている。これらのRE系超伝導体は比較的イオン半径の大きなGd、Sm、Dyなどに置換するとより高い

$T_c$ が得られることが知られており、特に Gd-Ba-Cu-O 超伝導体(GdBCO)は YBCO と比較すると高磁界下での $J_c$ が向上することがわかっている。上記のように $\text{CuO}_2$ 面と絶縁面が交互に積層している構造を持つ RE 系超伝導体は、電気伝導特性に異方性を持つ[6]。そのため、RE 系超伝導体の $J_c$ 向上のためには結晶配向が必須である。現在では RE 系超伝導線材の作製の手法として 2 種類の方法が取られており、1つは強度の高い金属テープ上に人工的な結晶成長を行い、配向組織を導入する方法である。この手法に用いられる技術として、Y. Iijima によって開発された IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法があり、基板金属を選択できること、基板金属の配向に関係なく配向組織が得られるため高い $J_c$ を持つ線材を安定して作製できるという特徴を持つ[7]。一般には金属基板として Hastelloy などの機械的、科学的に強度が高いものが用いられる。もう1つは配向組織を導入した金属基板上に超伝導膜を成長させる手法である。こちらは米国で提案された RABiTS(Rolloing Assisted Biaxially Textured Substrate)法が用いられ、Ni 配向基板上に適当な酸化物薄膜を中間層として成長させ、その上に超伝導層を成膜させる手法である[7]。Ni 配向基板は強度が低く、基板の結晶粒が大きいため結晶粒界が生じて前述の手法と比べて $J_c$ が低くなりがちである。しかしながら、線材の作製過程における真空プロセスを減らせることからコスト的には有利であり、こちらの手法も研究開発が進んでいる。これらの手法によって作製される超伝導線材は、層状の構造を持つことからコート線材と呼ばれている。

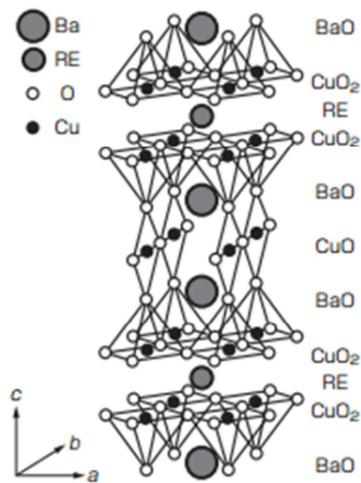


図 1.2 RE 系超伝導体の結晶構造

### 1.3 磁束ピンニング

超伝導体は磁界に対する応答の違いによって第1種超伝導体と第2種超伝導体に分けられる。第1種超伝導体は、 $T_c$ 以下の範囲で磁界が $B_c$ 以下の場合にはマイスナー状態を取り、磁界が $B_c$ 以上になると超伝導状態が壊れてしまう。それに対し第2種超伝導体は、ある一定の磁界まで第1種超伝導体と同じくマイスナー状態を示すものの、その磁界を超える範囲では外部の磁束が量子化して侵入し、混合状態と呼ばれる状態へと転移する。その後更に磁界を上昇させると、ある磁界で超伝導状態が壊れてしまう。これらの第2種超伝導体のマイスナー状態が失われる磁界を上部臨界磁界 $B_{c1}$ 、超伝導状態が壊れてしまう磁界を下部臨界磁界 $B_{c2}$ と呼ぶ。第二種超伝導体における $B_{c2}$ は第一種超伝導体の $B_c$ と比べると非常に高いものが多いため、工学的な応用に用いられるのは第2種超伝導体である。第2種超伝導体の $B_{c1}$ は非常に小さいため、実際に応用機器として使用する場合は $B_{c1}$ から $B_{c2}$ の磁界範囲である混合状態で使用されることになる。混合状態における超伝導体と磁束の運動を表した図を図1.2に示す。混合状態は超伝導体内部に流れる電流によって、超伝導体内部の磁束線周りの遮蔽電流に対してLorentz力 $F_L$ が働く。このLorentz力により磁束線が移動してしまうと電界が発生し損失が生まれることになる。すなわち図1.3の破線で示すような、磁界下における電気抵抗が常にゼロではないような状態となるはずである。しかし実際に電気抵抗はゼロとなっているためLorentz力を打ち消すような力が働いていることになる。この力をピンニング力といい、単位体積あたりのピンニング力をピン力密度 $F_p$ と呼ぶ。臨界電流密度 $J_c$ はこれらの力によって決定されており、その作用を磁束ピンニングと呼ぶ。超伝導体内部に流れる電流密度を $J$ 、超伝導体内部に侵入している磁束密度を $B$ とすると単位体積あたりの磁束線に働くLorentz力は $F_L = J \times B = JB$ となる。つまり $JB \leq F_p$ の範囲であれば磁束線は動かず、電界も発生しない。すなわち図1.3の実線で示すような一定の電流値までは電気抵抗がゼロである電界-電流特性となる。またLorentz力とピンニング力が釣り合う場合に電流密度が最大( $J = J_c$ )となるため、 $J_c = \frac{F_p}{B}$ が成り立つ。

この関係から $J_c$ は $F_p$ を向上させることで上昇することがわかる。 $F_p$ は超伝導体内部に存在する常伝導析出物や転位などの不均質な部分によって生み出され、これらの $F_p$ を生み出す常伝導部位はピンニングセンター(ピン)と呼ばれている。したがって、 $J_c$ は超伝導体内部の常伝導部位と磁束との関係によって決定されており、材料組織の操作などによって変化させることが可能である。

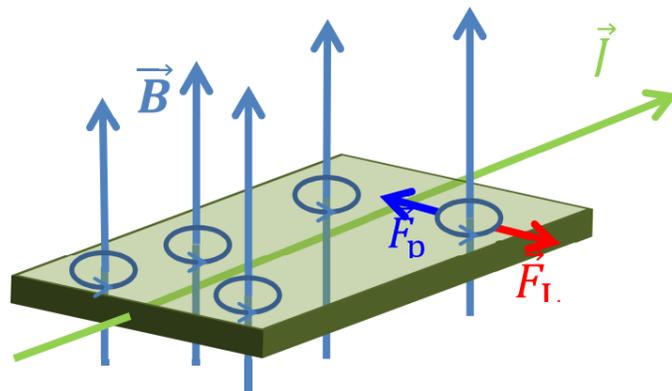


図 1.3 混合状態における磁束線の運動

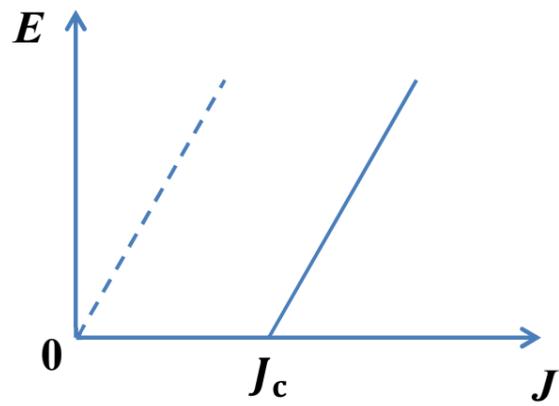


図 1.4 磁束ピンニングが存在する場合の電界電流密度特性  
破線は磁束ピンニングが存在しない場合を示す

#### 1.4 縦磁界効果

図 1.5 に示すように超伝導体に対し磁界と電流を平行に流した場合には磁界と電流を垂直に流した場合とは異なる様々な現象が観測されることが知られている。最も特徴的なこととして臨界電流密度が横磁界の場合に比べ大幅に増加することが挙げられる。これは従来の金属系超伝導体で観測されている[8]。例として図 1.6 に NbTi 円柱状試料の縦磁界、および横磁界下での  $J_c$  の磁界依存性を示す。縦磁界下での  $J_c$  が横磁界での  $J_c$  と比べて、非常に大きくなっていることがわかる。磁束ピンニングが起こるような横磁界の場合、1.3 節で述べたように  $J=J_c$  の場合は磁束線に働く Lorentz 力とピン力が釣り合うことで臨界電流密度が決定されている。しかし、縦磁界の場合は磁束線に対して Lorentz 力が働かない。そのため Lorentz 力の影響を受けることなく大電流を流せる。また磁束線の運動と電磁現象を結びつける ( $E=B \times v$ ) の式は、磁束線の運動が異なると考えられるため成り立たない。

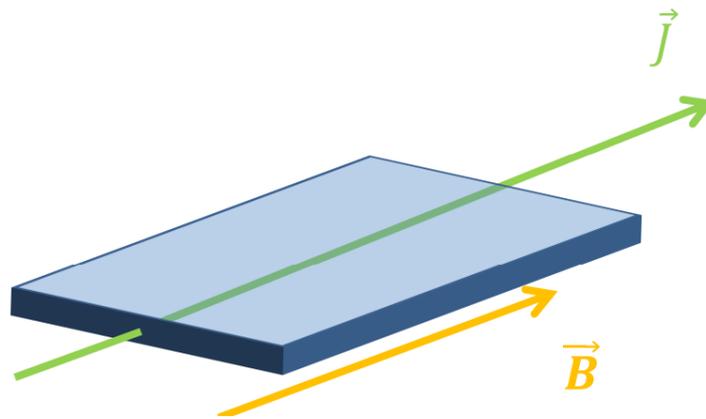


図 1.5 縦磁界下での電流密度と外部磁場

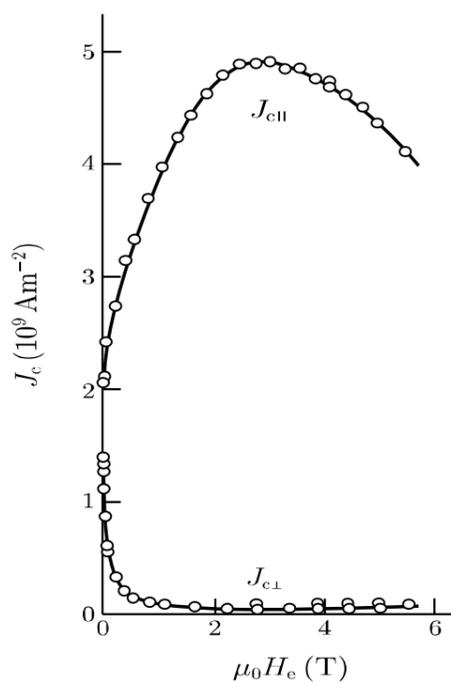


図 1.6 NbTi円柱状試料の縦磁界、および横磁界下での $J_c$ の磁界依存性

#### 1.4.1 RE 系コート線材における縦磁界

金属系超伝導体において観測されている縦磁界効果であるが、RE 系コート線材においては、金属系超伝導体ほど $I_c$ が増加した例はまだ存在しない。縦磁界効果が観測されにくい原因を以下に示す。

##### 自己磁界による影響

RE 系コート線材における縦磁界効果が観測されない理由の 1 つとして自己磁界の影響が挙げられる。図 1.7 (a)に示すように円柱状試料の場合は自身から発生する自己磁界の影響をほぼ受けないが、図 1.7(b)に示すような薄膜状の試料の場合自己磁界の影響を受けやすく、特に試料の端部ではその影響が大きい。前述した通り、RE 系超伝導体はその結晶構造のために薄膜の形状を取る必要があるため、自己磁界の影響を大きく受けることになる。特に、RE 系コート線材は幅が数 mm、厚さが数  $\mu\text{m}$ とアスペクト比が大きいため、線材の面に垂直な方向の磁界を端部で受けていることになる。この磁界は縦磁界方向と垂直な磁界になるため、完全な縦磁界を阻害する要因となる。

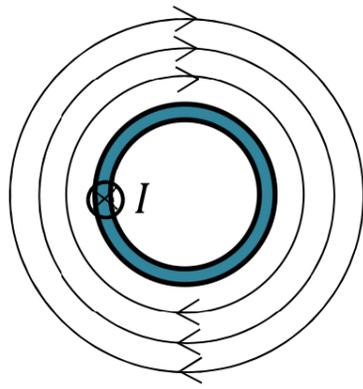


図 1.7 (a)円柱状試料における自己磁界

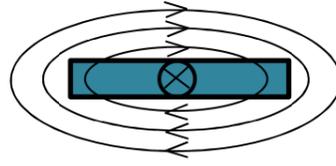


図 1.7 (b)薄膜状試料における自己磁界

### 製造過程における欠陥の影響

RE 系コート線材は完全な単結晶を作成することが不可能な物質であり、その作製過程で必ず結晶欠陥を含んだ線材が作製される。現在の線材作製に用いられている成膜法の場合、この欠陥が成長過程で自然と形成されることになる。これらの欠陥はピンニングセンターとして働くため磁束ピンニングの効果から  $J_c$  の向上が期待される。しかしながら、欠陥に電流は流れないため電流路が迂回し、縦磁界を実現するにあたっての阻害要因となる。特に影響がある欠陥として、①双晶界面、②転移、③常伝導析出物などが挙げられる。

#### ① 双晶界面

双晶とは同一種の 2 つの結晶の方位が互いに異なる結晶の集合体のことである。双晶をつくる 2 つの結晶は鏡映の関係にあり、その 2 つの結晶が作る面が双晶界面となる。図 1.8 に双晶構造の図を示す[9]。図の写真に観察されるすじ状の模様が双晶界面である。双晶界面は等価な直行面が 2 つあり、図のようにお互いに  $90^\circ$  で交錯しあう構造を取る。双晶は面状で  $c$  軸方向に存在することになるため、縦磁界を阻害している欠陥の 1 つと言える。

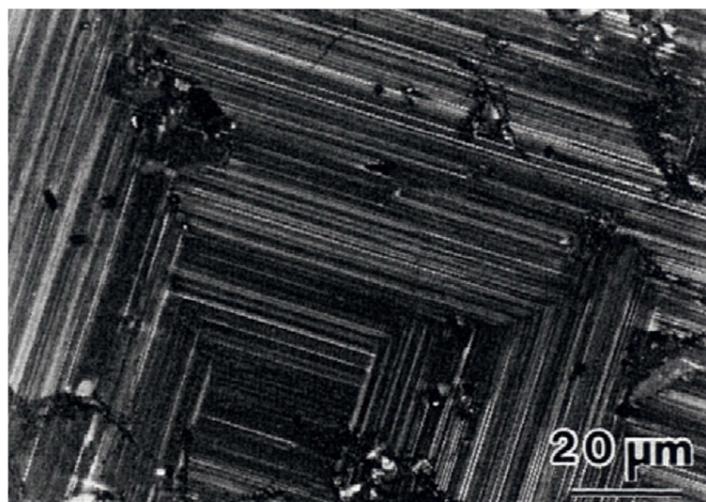


図 1.8 双晶界面[9]

## ② 転移

RE系コート線材はスパイラル成長により形成されている。スパイラル成長したRE系コート線材の結晶粒にはらせん転移が結晶軸の $c$ 軸方向に存在している。このらせん転移は密度としては非常に低いものの電流が迂回して流れる原因になると考えられる。また、RE系コート線材は多くの結晶粒から作られるため、結晶方向が数度程度傾いた小傾角粒界を形成し刃状転移ができる。刃状転移の模式図を図1.9に示す。図1.9のように原子面が途中から抜けおちており、この結晶粒による界面は $c$ 軸方向のピンとして働くと考えられる。刃状転移はらせん転移に比べ、非常に多い転移であるため電流路を阻害する要因の1つであると言える。

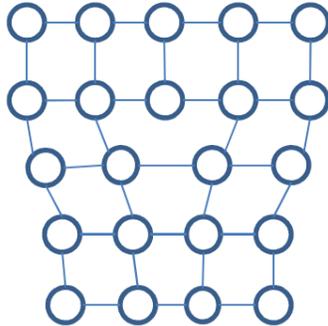


図 1.9 刃状転位の模式図

## ③ 常伝導析出物

RE系コート線材は作製時に析出する超伝導体ではない物質( $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{RE}_2\text{O}_3$ )を含む。これらの物質は常伝導析出物と呼ばれ、超伝導体内に点在している。

上記のようにRE系コート線材は、作製の過程で様々な欠陥が生じてしまう。この欠陥が要因となり、電流が直線的に流れないため、今までは縦磁界効果を観測することができなかった。しかし、RE系コート線材の $J_c$ 向上のため、薄膜作製技術に関する研究が今日まで進められており、これにより長尺化、高 $J_c$ 化を同時に実現するような高品質なRE系コート線材が作製可能となってきている。図1.10に近年作製されたRE系コート線材の $J_c$ の磁界依存性を示す。2008年に作製されたコート線材に比べて2011年に作製されたコート線材は $J_c$ が約3倍と上昇し、縦磁界下での磁界依存性が改善されていることがわかる。このことから現在作製されているコート線材は面内の配向が十分に高く、面内での電流方向は均一化されていると考えられ、RE系コート線材の作製時における欠陥の問題は解決されつつある。そのため、現在作製されているRE系コート線材の縦磁界を正確に測定するためには、自己磁界による影響を排除する必要がある。

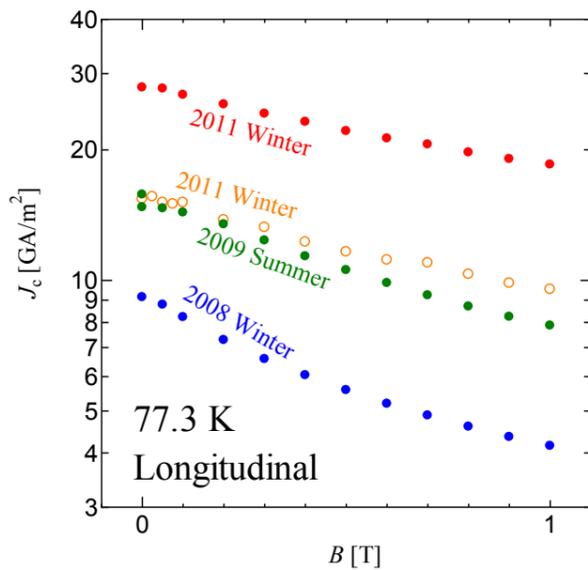


図 1.10 近年作製された RE 系コート線材の臨界電流密度の磁場依存性

## 1.5 有限要素法(FEM:Finite Element Method)

有限要素法は解析的に解くことの難しい方程式の近似解を数値的に得ることができる手法である。複雑な計算が必要な場合は対象物を単純な要素の集合体として要素ごとに方程式を作成する。その後、それぞれの要素で得られた方程式を全体の連立方程式として組み立て、計算を行うことで解を得ることができる。

本研究では株式会社フォトンが開発した有限要素法を用いた解析ソフトウェアを使用する。このソフトウェアでは作製した解析モデルに物性を与え、細かい要素に分割することで解析が可能となる。この際縦、横の辺の比を 1:1000 以下に設定することでより正確な計算が可能となる[10]。

### 1.5.1 超伝導体を対象とした FEM による電磁界解析

超伝導体の電界 - 電流密度特性は図 1.11 に示すような特性を持つ。このような非線形性を表す式として一般的に用いられる式として  $n$  値モデルが存在する。電界基準  $E_c$  における電流密度を  $J_c$  とすると発生する電界  $E$  は  $J$  の  $n$  乗に比例し

$$E = E_c \left( \frac{J}{J_c} \right)^n \quad (1.1)$$

電磁界に関する支配方程式は、透磁率を  $\mu$ 、導電率を  $\sigma$  とするとベクトルポテンシャル  $\mathbf{A}$  とスカラーポテンシャル  $\phi$  を用いて

$$\nabla \times \frac{1}{\mu} \nabla \times \mathbf{A} = -\sigma(\dot{\mathbf{A}} + \nabla\phi) \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \sigma(\dot{\mathbf{A}} + \nabla\phi) = 0 \quad (1.3)$$