TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo University of Marine Science and Technology (東京海洋大学)

複数種結晶成長による酸化物超伝導バルク体に関する研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-06-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 澤村, 充 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/2124

博士学位論文

複数種結晶成長による酸化物超伝導バルク体に関する研究

2020年度

（2021年3月）

東京海洋大学大学院

海洋科学技術研究科

応用環境システム学専攻

澤村　充

博士学位論文

複数種結晶成長による酸化物超伝導バルク体に関する研究

2020年度

（2021年3月）

東京海洋大学大学院

海洋科学技術研究科

応用環境システム学専攻

澤村　充

目次

要旨 1
第 1 章　本研究の背景および目的 3
　序論 4
第 2 章　酸化物超伝導バルク体作製技術 8
　2.1 序言 9
　2.2 バルク溶融結晶成長方法（改良 QMG 法） 10
　2.3 複数種結晶による結晶成長 14
　2.4 まとめ 17
　参考文献 18
第 3 章 新しい複数種結晶成長方法
　－*MUSLE*(MUlti-seed SeemLEss) Bulk－ 20
　3.1 序言 21
　3.2 偏析に関する基礎実験と考察 21
　3.3 新しい結晶成長方法(*MUSLE* 法) 25
　　3.3.1 実験 25
　　3.3.2 組織観察結果 28
　　3.3.3 結晶成長と偏析についての考察 31
　3.4 まとめ 34
　参考文献 35
第 4 章 MUSLE バルク体の超伝導特性評価 36
　4.1 序言 37
　4.2 実験方法 37
　　4.2.1 試料作製 37
　　4.2.2 捕捉磁界の測定方法 37
　　4.2.3 局所臨界電流密度の測定方法 39
　　4.2.4 領域間での結晶方位差測定 39
　4.3 実験結果 40
　　4.3.1 作製試料の外観 40
　　4.3.2 捕捉磁束密度分布の結果 40
　　4.3.3 局所臨界電流密度の測定結果 40
　　4.3.4 結晶領域間での結晶方位差 44
　4.4 実験結果からの考察 45
　4.5 まとめ 48
　参考文献 49

第 5 章 数値解析による複数種成長領域間の結合影響 50
5.1 序言 51
5.2 電磁界数値解析技術 51
5.3 電磁界数値解析の解析条件 56
5.4 磁気浮上力 57
5.4.1 磁気浮上力解析について 57
5.4.2 磁気浮上力の解析結果と考察 60
5.5 捕捉磁束密度分布 70
5.5.1 捕捉磁束密度分布解析について 70
5.5.2 捕捉磁束密度分布の解析結果と考察 70
5.6 磁気浮上力および捕捉磁束密度分布の比較 78
5.7 まとめ 81
参考文献 83
第 6 章 結論 84
謝辞 87
List of Publication 88
List of Presentation 90
特許 92

要旨

本研究の目的は、従来の複数種結晶による超伝導特性低下の抑制を実現する新たな複数種付け結晶成長方法を確立し、その効果を検証することにある。

本論文は 6 章から構成されている。また、図 1 に本論文の構成を示す。

第 1 章では、序論として本研究の背景および目的について述べた。

第 2 章では、開発当時の酸化物超伝導バルク体作製技術について述べた。まず、バルク体の基本作製技術（改良 QMG. 法）について説明している。更に、本研究対象である複数種結晶による結晶成長技術について述べ、バルク材料の特徴をまとめた。特にこれまでの複数種付け方法での課題、つまり各々の種結晶から成長した結晶領域の間の超伝導特性が著しく低下し、捕捉磁束分布では各々の種結晶から成長した結晶領域に対応する複数の分割ピークが観測される点が共通している点や、 各種結晶から成長した結晶領域の間の超伝導特性の低下について、結晶領域間に存在する非超伝導相の偏析が原因であることなどの報告を整理した。

第 3 章では、本研究で検討した新しい複数種結晶成長方法である *MUSLE* (MUlti-seed SeemLEss) 法について説明している。まず、結晶領域間に存在する非超伝導相の偏析の現象に関する基礎実験をおこなった。この実験で、非超伝導相の偏析が途中で消失する現象を確認した。この現象は結晶成長方向の対向部分を無くし、同一方向に揃えることによって生じるとの仮説に基づき、*MUSLE* 法の基本となる 2 段階の結晶成長を考案した。具体的には前駆体を包晶温度の異なる 2 種類以上の層で構成して結晶成長させ、その後、偏析が生じている包晶温度の高い層を切り離すことで偏析のないバルク材料を得る方法である。本方法を本研究では MUSLE(MUlti-seed SeemLEss)法と呼ぶこととした。この *MUSLE* 法で実際に様々なサイズで結晶成長をおこない、成長した結晶を光学顕微鏡と EPMA による元素マッピングを用いて観察し、結晶領域間に存在する非超伝導相の偏析が解消できることを確認した。

第 4 章では、MUSLE バルク体の超伝導特性評価について述べた。評価項目は局所臨界電流密度および直径 100 mm までの各サイズでの捕捉磁束密度分布である。また捕捉磁界のピーク値から数値解析により巨視的電流密度も評価し、単一種結晶バルク体との巨視的電流密度とも比較した。これにより MUSLE 法が、複数種結晶による結晶成長でありながら、偏析が解消し、結果として単一のピークを有する捕捉磁界分布が得られる効果的な方法であることが実証した。

第 5 章では、それぞれの種結晶から成長した結晶成長領域の間を跨いで流れる電流密度を変数として捕捉磁束密度や磁気浮上力などを電磁界数値解析によって算出した。 従来の複数種付け方法において存在していた非超伝導相の偏析によって、結晶成長領域の間を跨いで流れる臨界電流密度は結晶領域内の臨界電流密度に比べてほぼゼロとなるが、*MUSLE* 法による試料作成においては、 結晶成長領域の間を跨いで流れる臨界電流密度はほぼ結晶領域内の臨界電流密度と変わらない状態であることが第 4 章の実験で確認されている。よってこの結晶成長領域間の臨界電流密度が結晶領域内の臨界電流密度に比した変数として捕捉磁束密度や磁

気浮上力などへの影響を確認し、結晶領域間に存在する非超伝導相の偏析が解消する *MUSLE* 法による有効性を確認した。

第 6 章では、総括結論として、本論文で述べた *MUSLE* 法の有効性をまとめた。

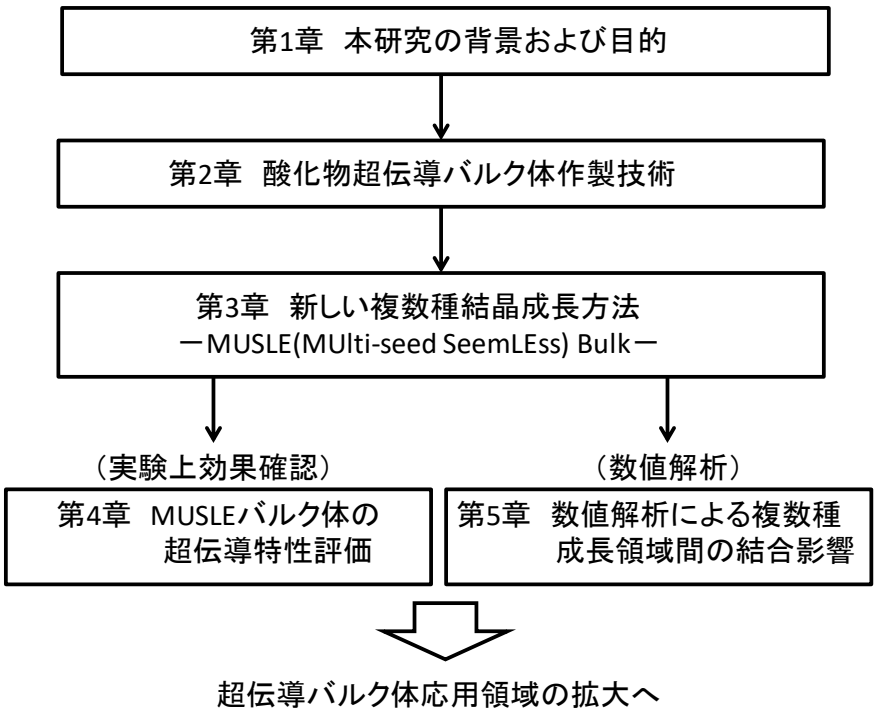


図 1 本論文の構成図

第 1 章
本研究の背景および目的

序論

超伝導現象は 1911 年の Kamerlingh Onnes [1]により極低温の金属の電気抵抗を測定している中で水銀において 4 K 近傍からそれ以下の低温での急激な電気抵抗の低下の測定をきっかけとして発見された。彼自身これを利用した高磁界発生を目的としたマグネットも検討したが失敗に終わっている 。初期に発見された金属超伝導体はそもそも超伝導体を保持できる臨界磁場が極めて低いためであった。そもそも超伝導体は 2 つに大別できる。1 つは type-I（第一種超伝導体）と呼ばれる低い臨界磁場（超伝導状態が破られる最小磁界）が極めて小さい超伝導体である。もう 1 つは type-II（第二種超伝導体）と呼ばれる高い磁場でも超伝導状態が残存する超伝導体[2,3]で、超伝導体の工業的な応用を可能にした物質／材料でもある。そのため 1960 年代の第二種超伝導体が発見されるまでマグネットのような高磁場応用を含めた工業的な超伝導応用には至らなかった。

超伝導状態が保持できる領域には 3 つの物理的指標が関係している。 1 つは臨界温度（T_c）、もう 1 つは臨界磁場（B_c）、最後に臨界電流密度（J_c）である。これら 3 つの指標を模式的に記載したものを Fig. 1-1 に記載する。超伝導状態はこれらの 3 つの指標の内側（臨界値以下）で発現する。一般にこれらの指標はその超伝導物質に関連しているが、type-II においては、超伝導体の組織制御により臨界電流密度（J_c）のみは工業的に改良改善できる点が特徴である。 これは type-II 超伝導体では超伝導体内部で量子化磁束となって存在するが、 電流が流れることで各量子化磁束に Lorentz 力が働き、 量子化磁束の移動を引き起こすことでエネルギー散逸（つまり電気抵抗がゼロでなくなる）が生じる。 この様子を Fig. 1-2 にその概略図を示している。しかしながら超伝導組織内に非超伝導相を人工的に導入することで磁束のピン止め効果（磁束が非超伝導相を貫通する方がエネルギー的に有利であることに由来する）を用いて量子化磁束の移動抑制をもたらし、 結果的にエネルギーの散逸なく大きな電流を流すこと、つまり高い臨界電流値の実現が可能となる。 このように磁束のピン止め点としての非超伝導相人工的導入といった超伝導体の組織制御を上手に用いることで工業的に重要な高い臨界電流密度（J_c）が得られる。

以上のことから、 より大きな臨界磁場（B_c）をもつ物質と高い臨界電流密度（J_c）とを組み合わせることで超伝導応用上魅力的な分野の 1 つであるマグネット応用への展開が期待される。中でも、RE-Ba-Cu-O（RE は Y および希土類元素)のバルク材料は、高い臨界電流密度を獲得した工業材料の 1 つである。 バルクはその名の通り、他の線材や薄膜形状と異なり超伝導材料の体積が桁違いに大きく、高い J_c 値との相乗効果で、取り扱いが簡便な液体窒素の温度領域 (77 K)でも kg. ｵｰﾀﾞｰの磁気浮上力や Tesla ｵｰﾀﾞｰの捕捉磁界能力が簡単に発現することができる。この特徴を活かした応用開発は、ｺﾝﾊﾟｸﾄ磁石応用、モーター応用、永久磁石との組み合わせによる磁気浮上応用および kA ｵｰﾀﾞｰの大電流の運用が可能な通電応用(電流リードや限流素子)などに向けて様々な取り組みがおこなわれている。

これら磁石応用や浮上応用では、超伝導バルクのサイズや特性の向上が、捕捉磁界の高さや浮上力の大きさに反映されることから、その性能や設計自由度を増すために“より大きな体格の材料”が望まれる。しかし、RE-Ba-Cu-O のバルク材料では安定した結晶配向を実現するためには、結晶成長時の過冷却温度をある範囲に制限する必要がある。このため過冷却温度の関数として表わされる結晶成長速度がおのずと限定されることから、結果として大型試料では結晶成長に極めて長時間を必要とするなど実用上大きな課題が残されていた。

この結晶成長時間の長時間化への有効な対策として複数種付け方法が挙げられる。複数種付け法の利点は各々の種結晶から結晶成長するため、各々の結晶が成長する距離を短く、成長領域を小さくすることで短時間に体格の大きな結晶成長が可能となる点にある。しかしながら、これまでの複数種付け法では各々の種結晶から成長した結晶領域の間の超伝導特性が著しく低下し、捕捉磁束密度（捕捉磁場）分布では各々の種結晶から成長した結晶領域に対応する複数の分割ピークが観測される。結果として大型化に期待される超伝導特性とは程遠い状況であった。このようなことから、複数種付け法での結晶領域の間の超伝導特性低下の抑制が可能になれば、大型試料作製の大きな制限を克服することができる点で開発の方向性の 1 つとなりうる。

本研究の目的は、従来の複数種結晶による超伝導特性低下の抑制を実現する新たな複数種付け結晶成長方法を確立し、 その効果を検証することにある。

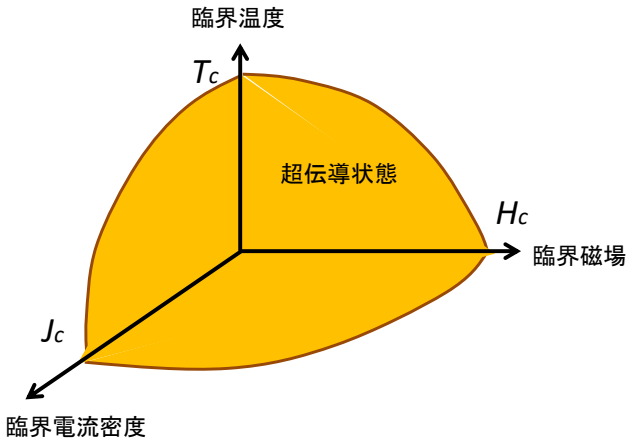


Fig. 1-1 ：超伝導領域と臨界指標の概略図

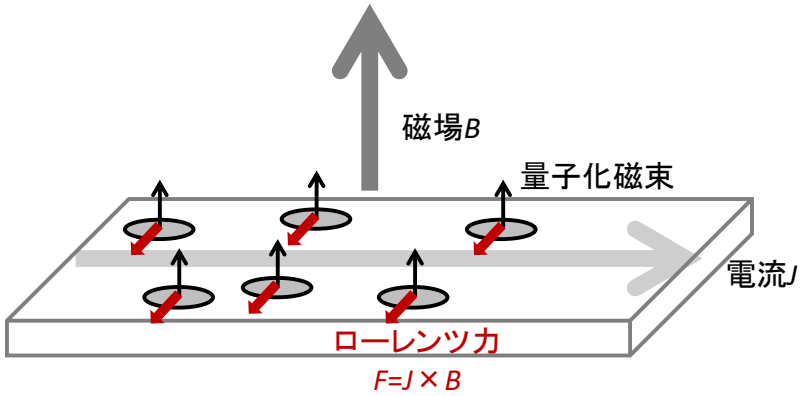


Fig. 1-2　：Type-II（第二種超伝導体）において磁場中通電した場合の概略図

参考文献

[1] Kamerlingh Onnes H, Leiden.Comm. 120b, 122b, 124c, 1911.

[2] De Gennes P.G, “Superconductivity of Metals and Alloys”, W. A. Benjamin, Inc.,1966.

[3] Tinkham M, “Introduction to Superconductivity”, McGraw-Hill, Inc., 1975.

第２章
酸化物超伝導バルク体作製技術

2.1　序言

1986 年に Bednorz と Muller により 30K で超伝導状態（ T_c～30 K）になる La-Ba-Cu-O 系が発見[1]されたことをきっかけに、結晶構造として酸素欠乏型を含むペロブスカイト型の構造をもつ様々な酸化物高温超伝導材料が発見されてきた。まず Y-Ba-Cu-O 系(T_c ~ 90 K)材料[2]から始まり、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系(T_c ~ 110 K)材料[3]、Tl-Sr-Ca-Cu-O 系(T_c ~ 120 K)材料[4]および Hg-Ba-Ca-Cu-O 系(T_c ~ 130 K)材料[5]など液体窒素の沸点温度(77 K)を超える T_c の材料が確認された。これらの材料は、その後に発見された MgB_2 (T_c ~ 39 K)材料[6]や $LaFeAs(O_{1-x}F_x)$ (T_c ~ 26 K)材料[7]などと異なり、CuO_2 面を保有し、異方性（2 次元性）が高い共通した構造的な特徴をもつ。ここでは、本論文で扱う Y-Ba-Cu-O（RE-Ba-Cu-O）系についての結晶構造($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; δ =0~1）を Fig. 2-1 に示す。酸素欠乏状態により結晶構造は正方晶である $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (δ =0.6~1)から斜方晶である $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (δ <0.6)へと変化し、Fig.2-1 の CuO 鎖部分に酸素が入り、T_c おいても 90K 級と変化する

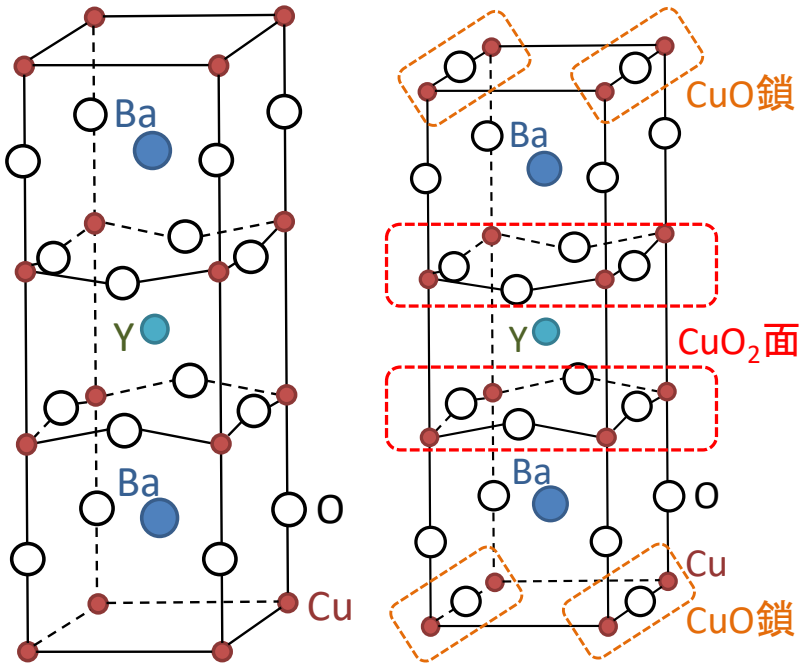


Fig. 2-1　: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; δ =0~1 の構造（左 : 正方晶　δ =0.6~1、右 : および斜方晶（ δ <0.6)）

2.2　バルク溶融結晶成長方法（改良 QMG 法）

Y-Ba-Cu-O 系酸化物高温超伝導の研究はプロセスとして容易に焼結のみで作製できることもあり、焼結体材料として研究が始まった。その後、工業的に重要な価値を持つ臨界電流密度（J_c）は焼結材料では極めて低く、高磁界で J_c の低下をもたらすことから、配向していない結晶粒の存在、つまり結晶粒界によるものと考えられた。実際に単結晶材料での測定で多結晶材料に比べて桁違いに高い J_c が確認されていた。Dimos 他[8]は隣り合う粒界の傾角の大きさにより、大きく J_c が低下することを示し、大傾角粒界は本質的に J_c が低下する弱結合(Weak links)となることを明らかにした。

そこで、このような大傾角粒界の課題に対して溶融方法に結晶成長と核生成を制限する種結晶を用いたプロセスが開発され（TSMG；Top Seeding Melt Growth 法）、Y-Ba-Cu-O 系材料が工業的な材料として大きな進歩を遂げることになった。このプロセスの 1 つとして改良 QMG 法[9-11]が上げられる。

この改良 QMG 法による RE-Ba-Cu-O 超伝導バルク材料は高い J_c をもつ点に特徴をもつ。RE-Ba-Cu-O の物質がこの高い J_C 特性を発揮できるようにするために、大きく分けて 2 つのプロセス技術が用いられている。1 つは種結晶による結晶方位制御技術であり、もう 1 つは組織制御技術である。

種結晶による結晶法制御技術は、結晶粒界（大傾角粒界）で大きく超伝導電流が抑制される点を踏まえ、結晶粒界（大傾角粒界）を極力少なくなるよう種結晶の方位を反映した結晶成長領域を拡大させることと同時に、望まない結晶核生成を抑制する結晶成長・方位制御方法である（Fig. 2-2）。これにより Fig. 2-3 のように中心部の種結晶から成長した結晶成長領域が外観からも見て取れる超伝導バルク材料が得られる。

組織制御技術は、超伝導物質（$REBa_2Cu_3O_x$；123 相）に非超伝導物質（RE_2BaCuO_5；211 相）を仕込み段階で添加し、組織内に微細に分散させることで超伝導体におけるﾋﾟﾝ止め効果を発現させて、超伝導電流が流れる際の有限の抵抗値として観測される散逸を抑制することができ、より高磁界でも高い J_C が得られる材料とすることができる。

Fig. 2-4 は Y-Ba-Cu-O 系材料における Y_2BaCuO_5－$YBa_2Cu_3O_x$－($3BaCuO_2$＋$2CuO$)断面での状態図である。上記のような 2 つの制御技術を発現するため、 123 相だけでなく 211 相を含む組成において結晶配向するように種結晶を配置して徐冷却する図中の矢印のようなプロセスをおこなっている。また、この図は Y 以外にも多くの希土類元素(RE)に置き換えても同様な状態図になることが知られている。さらに RE のイオン半径の大きさの順で

$$Yb < Er < Ho < Y < Dy < Gd < Sm < Nd$$

123 相の溶融温度；mp(123) がより高温になることが知られている[12]。後述する *MUSLE* 方法はこの材料の結晶成長開始温度の違いを利用して結晶成長順を制御することで 2 段階の結晶成長を実現している。

以上のように2つの制御技術により、RE-Ba-Cu-Oの物質から工業的に利用できるRE-Ba-Cu-O機能性材料を生むことができるプロセス技術が開発された。この材料を用いて、様々な形状（リング形状、六角形、四角形上、扇形状、ジグザグ形状など；Fig. 2-5参照）の目的の応用形態にあった形状への加工もおこなわれており、そのサイズも直径100 mm以上の材料が作製可能になっている[13]。

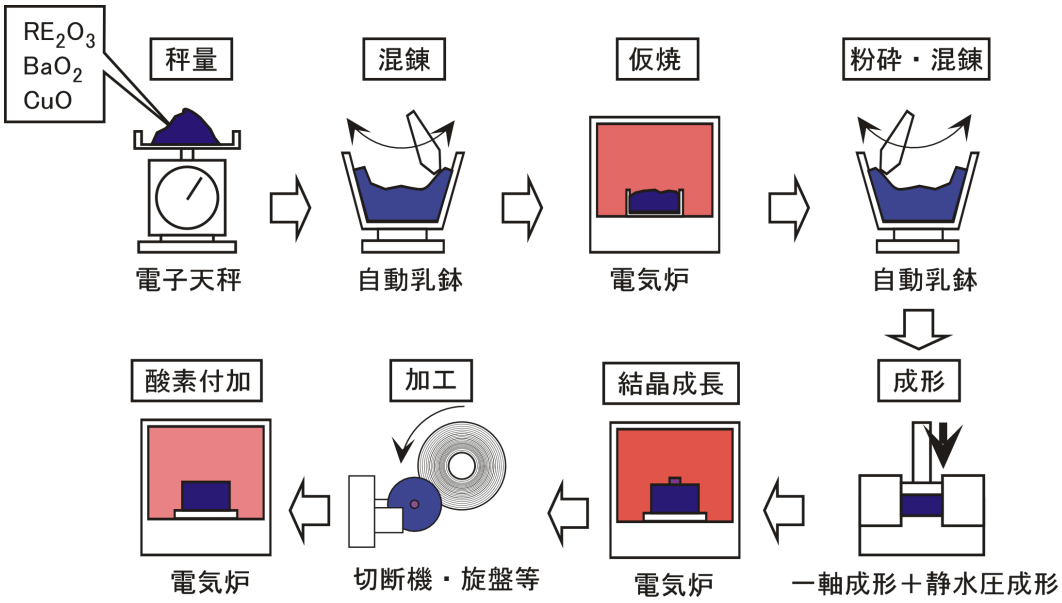


Fig. 2-2 : RE-Ba-Cu-O バルク超伝導体の作製方法

Fig. 2-3 :　Y-Ba-Cu-O バルク超伝導体の外観

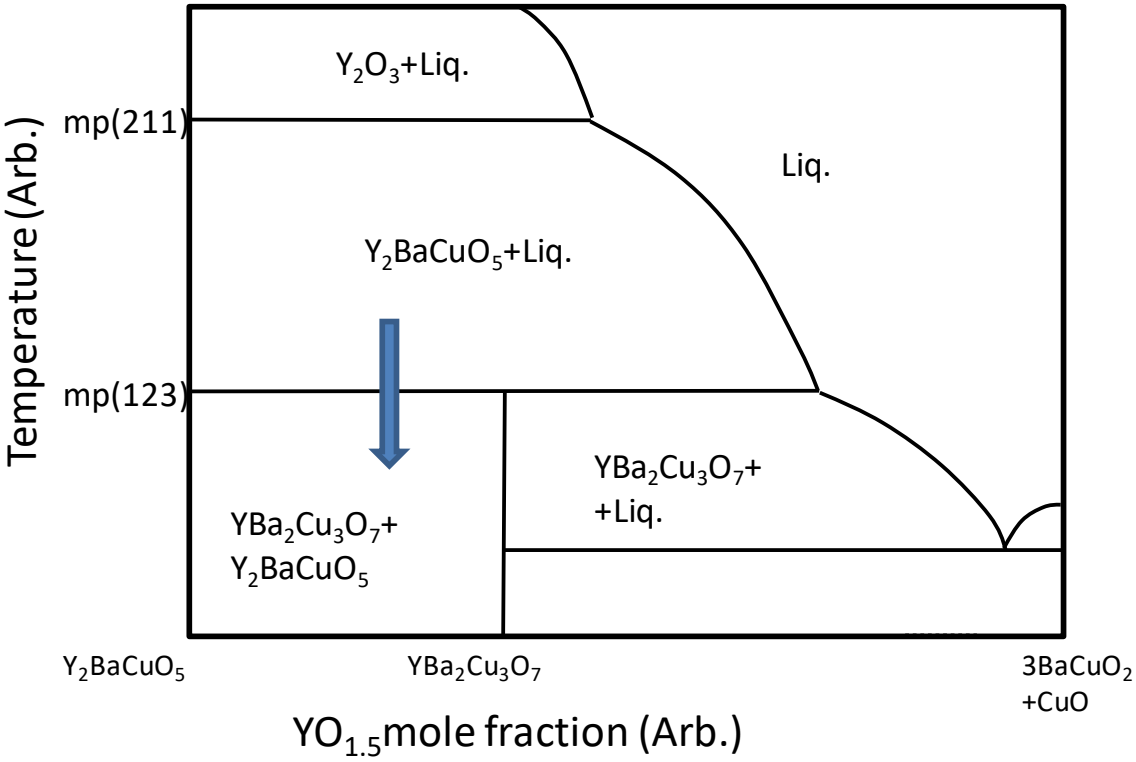


Fig 2-4. : Y-Ba-Cu-O バルク超伝導体の状態図

Fig. 2-5 : バルク超伝導体の様々な形状例

2.3　複数種結晶による結晶成長

バルク結晶成長方法で述べたようにバルク作製技術の向上により直径 100 mm 超の試料も作製可能となっている。前述の TSMG (Top Seeding Melt Growth) 法による結晶成長の場合、一般に徐冷却によって結晶成長させることを鑑みるとバルク体の結晶成長開始温度（mp123）からの過冷却度（$\triangle T$）に応じて、その結晶成長速度はおのずと限定されることが知られている[11] 。一方、過冷却度もあまり大きく取り過ぎた場合、結晶核生成頻度が急激に高くなるため多結晶化しやすくなり、結果的には種結晶方位を反映しない結晶成長領域を生み、大傾角粒界により高い J_c が得られなくなる不具合が生じやすくなる。よって適切な過冷却度の範囲となるため、限定された結晶成長速度となり、特に大型試料では結晶成長に長時間を要してしまうバルク作製上の課題が残されることになる。

そこで、バルク超伝導材料の大型化を目的に複数の種結晶を用いる方法、つまり複数種利用技術(マルチシード法)の研究が数多くおこなわれている[14-29]。これらは、単一の種結晶から超伝導バルク体全体を結晶成長するのではなく、複数個の種結晶を用いることでそれぞれの種結晶から成長すべき距離を相対的に短縮させることにより、成長時間もこれに応じて短縮することが期待される成長方法である。しかしながら、これまでのマルチシード法では各々の種結晶から成長した結晶領域を反映して、マルチシード法を用いた作製試料の着磁における捕捉磁束密度分布では複数のピークが観測される報告があった。この現象は各々の種結晶から成長した結晶領域を跨いで流れる超伝導電流特性は著しく低下することを示唆しており、これが通常のマルチシード法における最大の難点であった。つまり、バルク体としてはつながっているが、超伝導状態としては、各々の種結晶から成長した結晶領域を組み合わせただけの状態にほぼ等価になっている。これでは、各種結晶に応じた結晶成長領域内において十分な J_c を有したとしても、その結晶領域間を跨ぐ J_c が大きく制限されてしまうためバルクのサイズが大きくなることによる捕捉磁界の増加などの期待される効果は得られず、通常のマルチシード法では本当の意味でのバルクの大型化にはつながらなかった。

一方、大傾角粒界にならないように種結晶の方位をほぼ同一になるように配置したとしても各々の種結晶から成長した結晶領域を跨いで流れる超伝導電流特性の著しく低下が生じることから、これが何からもたらされるか、どのような条件であれば解消されるかについても様々な検討がなされてきたが領域間に偏析した非超伝導相(RE_2BaCuO_5 および CuO)が原因で、結晶領域間の超伝導結合を著しく低下させていたことがあきらかになった[14,15]。

この点を改善すべく、配置した種結晶間の距離を極端に短くする方法(種結晶の近接配置)[16,30,34]や、種結晶の方位を考慮した配置［(110)/(110)結合］[30-32,35]が検討されてきた。種結晶の近接(配置)効果とは、同一方位に揃えて配置した２個の種結晶間の距離を短くすることで、種結晶から結晶成長した結晶領域間に偏析した非超伝導相が減少し(参照

Fig. 2-6)、結果として結晶領域間の超伝導結合が改善し、捕捉磁界密度分布は複数ピークから単一ピークに近い分布になる効果をもたらす[31]。また種結晶の(110)/(110)配置は、種結晶の配置を Fig. 2-7 のように配置することで、やはり種結晶から結晶成長した結晶領域間に偏析した非超伝導相が減少するとの報告がなされている[30-32,35]。しかし、このような種結晶の近接配置では種結晶をほぼ結晶成長させたいと考えている試料の表面一面に配置する必要があるなど工業的な観点では実用的でなくなってしまう難点がある。また、(110)/(110)配置においては線上に配置した場合は効果があるものの、面上配置においては、非超伝導相の取り除く効果が十分ではなく、結果として捕捉磁束分布では複数のピークが現れる点など十分な効果を得るには至っていない。

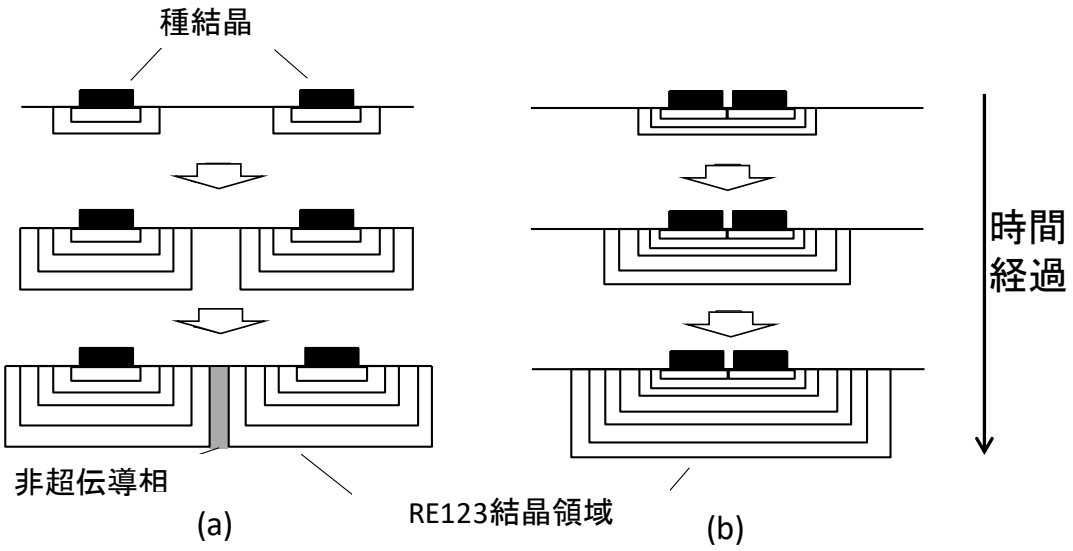


Fig. 2-6 : 結晶成長領域の変化に関する概略図
(a)種結晶間に距離がある場合、(b) 種結晶間が近接している場合。

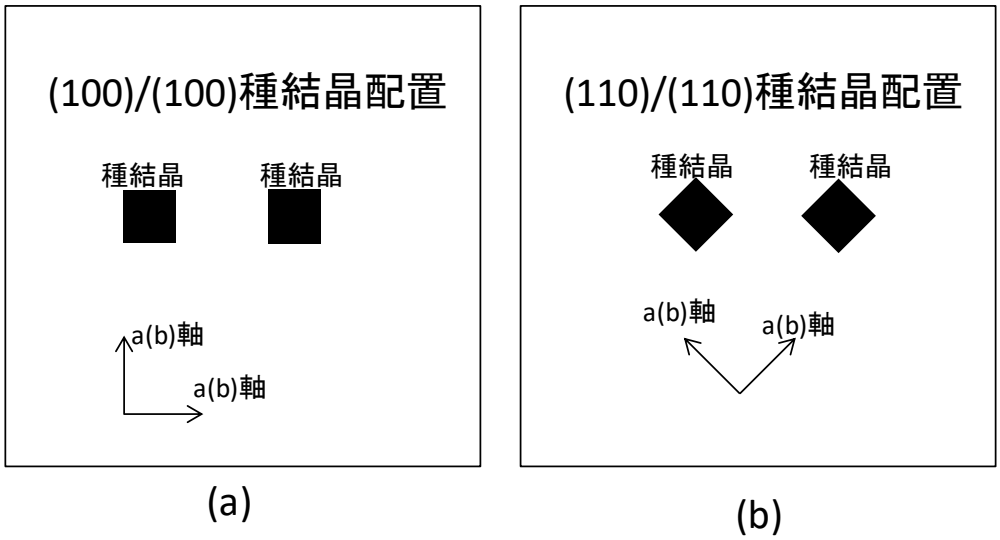


Fig. 2-7 : 種結晶の配置に関する概略図
(a) 種結晶配置が(100)/(100)の場合、および(b)種結晶配置が(110)/(110)の場合。

2.4　まとめ

・酸化物超伝導バルク体作製技術として TSMG(Top Seeding Melt Growth)法である改良 QMG 法を用いることで、RE-Ba-Cu-O 超伝導バルク材料は高い J_c が得られる。

・改良 QMG 法には大きく分けて 2 つのプロセス技術が用いられている。1 つは種結晶による結晶方位制御技術であり、もう 1 つは組織制御技術である。

・種結晶による結晶方位制御技術により結晶粒界（大傾角粒界）を極力少なくし、本質的に J_c が低下する弱結合(Weak links)を排除した。

・組織制御技術は、超伝導物質（$REBa_2Cu_3O_x$；123 相）に非超伝導物質（RE_2BaCuO_5；211 相）を仕込み段階で添加し、超伝導体におけるﾋﾟﾝ止め効果を発現させて、より高磁界でも高い J_C を得ている。

・Y や希土類元素のイオン半径の大きさの順で 123 相の溶融温度；mp(123) は高くなることが知られているが、本論文で扱う *MUSLE* 法は、この結晶成長開始温度の違いを利用し、結晶成長順を制御することで 2 段階の結晶成長を実現している。

・TSMG(Top Seeding Melt Growth)法では、結晶が成長する過冷却度は制約されるため、限定された結晶成長速度となり、特に大型試料では結晶成長に長時間を要する。

・バルク超伝導材料の大型化製造時間の短縮を目的として複数種利用技術(マルチシード法)の研究が数多くおこなわれてきたが、各々の種結晶から成長した結晶領域を反映して、着磁の際の捕捉磁束密度分布上も複数のピークが観測されてしまう問題があった。

・捕捉磁束分布上の複数ピークは、結晶成長領域間に偏析した非超伝導相(RE_2BaCuO_5およびCuO)が原因で、結晶領域間の超伝導結合を著しく低下させていた。

・結晶成長領域間に偏析した非超伝導相を解消する方法として、種結晶の配置を工夫（近接配置した種結晶や(110)/(110)方位の組み合わせなど）が検討されてきたが、汎用性／実用性に乏しい方法であった。

参考文献

[1] Bednorz JG, Muller KA, Z. Phys. B Condensed Matter. **64,** pp.189,1986.

[2] Wu MK, Ashburn JR, Torng CJ, Hor PH, Meng RL, Gao L, Huang ZJ, Wang YQ, Chu CW, Phys. Rev. Lett, **58**, pp.908, 1987.

[3] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T, Jpn. J. Appl. Phys .**27** L209, 1988.

[4] Sheng ZZ, Hermann AM, Nature **332** pp.138, 1988.

[5] Schilling A, Cantoni M, Guo JD, Ott HR, Nature **363** pp.56, 1993.

[6] Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J, Nature **410** , pp.63, 2001.

[7] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H, J. Am. Chem. Soc, **130**, pp. 3296, 2008.

[8] Dimos D, Chaudhari P, Mannhardt J, Phys. Rev. B **41**, pp.4038, 1990.

[9]Morita M, Takebayashi S, Tanaka M, Kimura K, Miyamoto K, Sawano K, Advanced in Superconductivity III 733, 1991.

[10] Sawano K, Morita M, Tanaka M, Sasaki T, Kimura K, Takebayashi S, Kimura M, Miyamoto K, Jpn. J. Appl. Phys. **30** L1157, 1991.

[11] Murakami M, Sakai N, Higuchi T, Yoo S. I, Supercond. Sci. Technol. **9**, pp.1015, 1996.

[12] Shiohara Y, Endo A, Mater. Sci. Eng. R19, pp.1, 1997.

[13] Fujimoto T, Morita M, Masahashi N, Kaneko T, Inst. Phys. Conf. Ser. **167** pp.79, 2000.

[14] Schätzle P, Krabbes G, Stöver, Fuchs G, Schläfer D, Supercond. Sci. Technol. **12** pp.69, 1999.

[15] Jee Y A. Jee, Kim C-J, Sung T-H, Hong G.-W, Supercond. Sci. Technol. **13** pp.195, 2000.

[16] Kim C-J, Kim H J, Joo J H, Hong G W, Han S-C, Han Y H, Sung T. H, Kim S. J, Physica C **336** pp.233, 2000.

[17] Hari Babu N, Withnell T. Iida K, Cardwell D A, IEEE Trans. Appl. Supercond. **17** pp.2949, 2007.

[18] Choi J S, Park S D, Jun B H, Han Y H, Jeong N H, Kim B G, Sohn J M, Kim C J, Physica C **468** pp.1473, 2008.

[19] Shi Y, Hari Babu N, Iida K, Yeoh W. K, Dennis A. R, Pathak S. K, Cardwell D. A, Physica C **470** pp.685, 2010.

[20] Deng Z, Miki M, Felder B, Tsuzuki K, Shinohara N, Hara S, Uetake T and Izumi M, Physica C **471** pp.504, 2011.

[21] Werfel F. N, Floegel-Delor U, Riedel T, Goebel B, Rothfeld R, Schirrmeister P and Wippich D, Physica C **484** pp.6, 2013.

[22] Cheng L, Guo L. S, Wua Y S, Yao X, Cardwell D A, Journal of Crystal Growth **366** pp.1, 2013.

[23] Tanga, Tian-wei, Wua Dong-jie, Wub Xing-da, Xu Ke-Xi, Physica C **519** pp.159, 2015.

[24] Ozturk K, Guner S. B, Abdioglu M, Demirci M, Celik S, Cansiz A, Journal of Alloys and Compounds 805 pp.1208, 2019.

[25] Shi Y, Dennis A. R, Huang K, Zhou D, Durrell J. H and Cardwell D. A, Supercond. Sci. Technol. **31** 095008, 2018.

[26] Deng Z, Miki M, Felder B, Tsuzuki K, Shinohara N, Hara S, Uetake T, Izumi M, Physica C **471** pp.504, 2011.

[27] Werfel F. N, Floegel-Delor U, Riedel T, Goebel B, Rothfeld R, Schirrmeister P, Wippich D, Physica C **484** pp.6, 2013.

[28] Cheng L, Guo L.S, Wua Y.S, Yao X, Cardwell D.A, Journal of Crystal Growth **366** pp.1, 2013.

[29] Tian-weiTanga, Dong-jieWua, Xing-daWub, Ke-Xi Xu, Physica C **519** pp.159, 2015.

[30] Jee Y.A, Kim C.-J, Sung T.-H, Hong G.-W, Supercond. Sci. Technol. **13** pp.195, 2000.

[31] Kim C.-J, Kim H.-J, Jee Y.A, Hong G.-W, Joo J.-H, Han S.-C, Han Y.-H, Sung T.-H, Kim S.-J, Physica C **338** pp.205, 2000.

[33] Kim C.-J, Kim H.-J, Joo J.-H, Hong G.-W, Physica C **354** pp.384, 2001.

[34] Kim C.-J, Kim H.-J, Joo J.-H, Hong G.-W, Physica C **354** pp.899, 2001.

[35] Kim H.-J, Kim C.-J, Joo J.-H, Fuchs G, Hong G.-W, Physica C **357-360** pp.635, 2001.

第 3 章

新しい複数種結晶成長方法

－*MUSLE*(MUlti-seed SeemLEss) Bulk－

3.1　序言

本論文では、まず”種結晶の近接効果”についての検討に取り組み、実験および考察をおこなった。この実験から RE-Ba-Cu-O 系の結晶成長においては”結晶成長における自己修復”と呼べる現象が確認され、この現象と結晶成長との関係を考察した．更にこの考察結果をもとに、マルチシード法による新しい結晶成長方法(*MUSLE* 法:*MUlti-Seeded seamLEss bulk*)を考案した。この *MUSLE* 法の効果を検証するべく、直径 46 mm サイズで種結晶 4 個載置した試料を作製した。

3.2　偏析に関する基礎実験と考察[1]

ここでは、種結晶の近接効果について (100)/(100)配置の場合に限って考える。ちなみに(110)/(110)配置に関しては、前章で触れたマルチシード法[2-5]および接合において飯田ら[6]、吉岡ら[7]による報告は大変興味深い知見を与えている。

前章で述べたように種結晶の近接効果（種結晶同士の距離が近い場合）についての結晶成長状態の観察をおこなうべく、種結晶の方位のズレを考慮しなくてすむように複数の種結晶を用いない後述のような実験をおこなった。その方法とは、種結晶を複数個用いたものではなく、結晶成長前にあらかじめ、孔加工を施した前駆体試料を準備しておく。Fig. 3-1 は前駆体と種結晶の概略図である。ここでの実験に用いた前駆体の組成としては、0.5 wt% Pt を添加した $DyBa_2Cu_3O_x$: Dy_2BaCuO_5 = 0.75 : 0.25 のモル比の粉体を用いている。種結晶を 1 ではあるが種結晶から結晶成長が進行していく際に加工した孔で、いったん左右に結晶成長領域が分かれるものの、結晶成長が進行するに従い、加工した孔を越えたところで再度合流する状態となる。このように一度穴の左右に分かれることで、方位の良く揃った（同一種結晶からの成長ゆえ）種結晶から成長した領域と同じ状況にすることができる。この場合、孔径が 1 mm の場合は、種結晶同士の距離が 1 mm とした場合の実験に相当する。

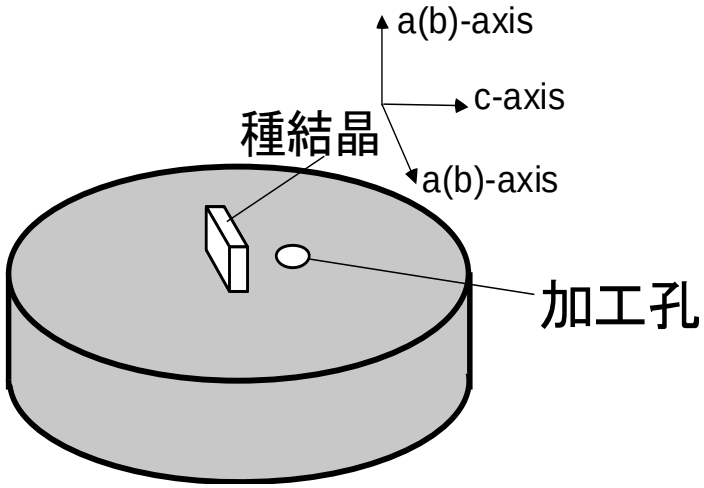


Fig. 3-1 : 加工孔部の存在する結晶成長実験（種結晶の近接効果）の概略図

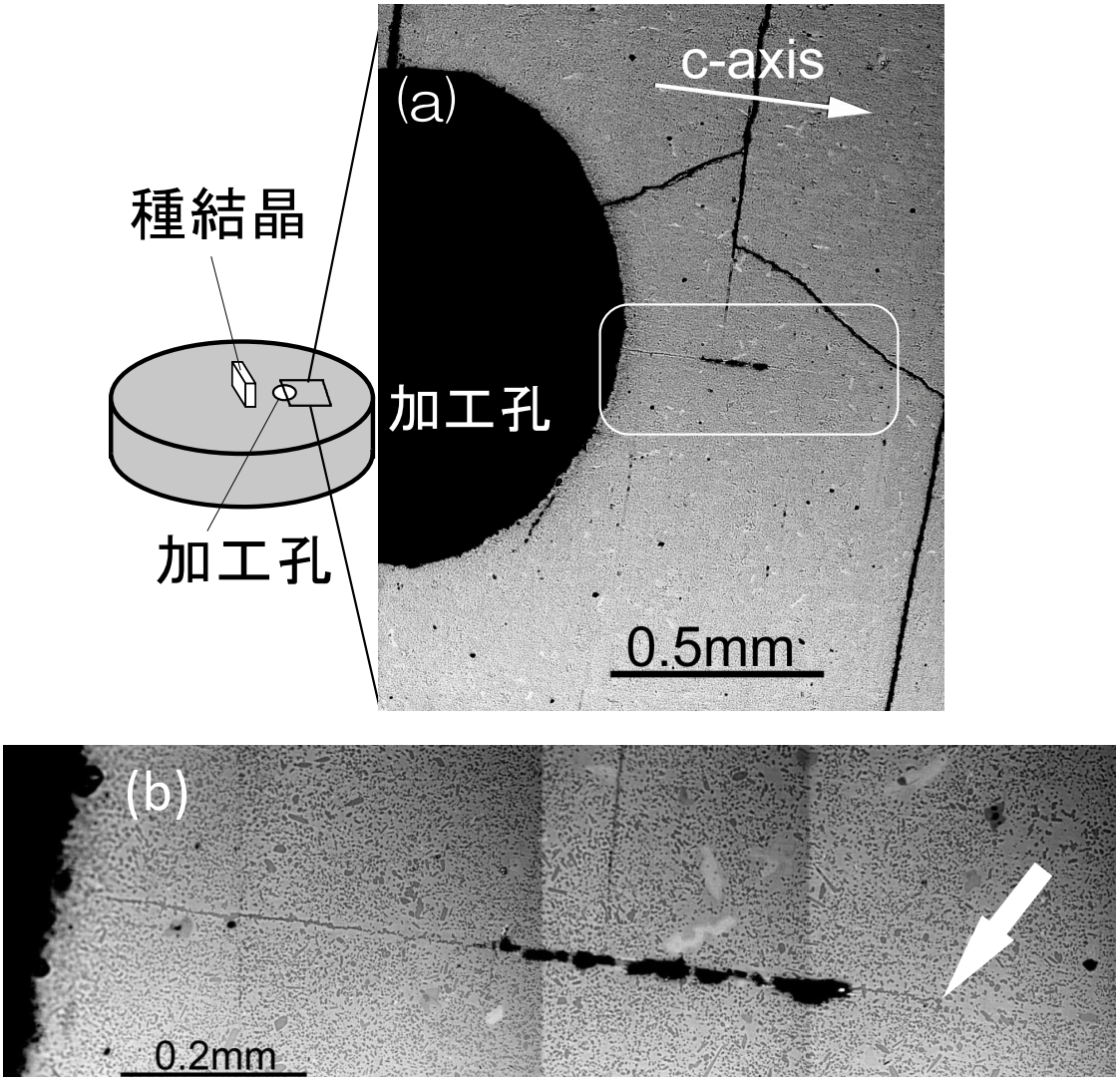


Fig. 3-2 : 種結晶から加工孔部通過して結晶成長した加工孔近傍の光学顕微鏡写真
(a)は撮影位置と加工孔近傍の写真。白枠部分を(b)拡大写真として記載。
(b)では線上の偏析部分が確認され、矢印部分で偏析消失が確認できる 。

この前駆体を結晶成長させ、加工孔の周りの組織観察をおこなった。光学顕微鏡による組織写真(加工孔径が約 1 mm の場合)を Fig. 3-2 に示す。非超伝導相は加工孔からみて種結晶と反対側に偏析しており、さらにこの偏析は、図中の白矢印のように途中で消失していることがわかる。このような偏析が途中で消失する現象を、ここでは”結晶成長における自己修復現象”と呼ぶこととする。この自己修復現象は、今回のような c 軸方向への結晶成長の場合だけに限らず、ab 面方向への結晶成長においても同様な実験をおこない確認している。近接種結晶を模擬したこのような実験において、加工孔の周辺組織では線状の偏析の発生と、その後の偏析の消失、つまり”結晶成長における自己修復現象”が生じていることが確認できる。

そこで結晶成長の観点から次に、この”結晶成長における自己修復現象”を検討してみた。一定程度の距離を有する複数種結晶からの結晶形成の進行は前章における Fig. 2-6 に模式的に示したように進行すると考えられる。種結晶間を結ぶ領域においては結晶成長が ab 軸方向に対向して進行するが、従来のマルチシード法での問題点であったように対向方向に結晶成長が進んだ領域では結晶成長面に非超伝導相の偏析が生じていた。

しかし、相互に対向する方向の結晶成長が完了すると、次に結晶成長は c 軸方向への結晶成長に移行する。結晶成長が同じ向きになることで、非超伝導相の偏析は同一方向に向かって進み、形成された結晶内には CuO などの非超伝導相が偏析されることなく試料の外側に向かって排斥されていくと考えられる。このような同一方向への結晶成長が生じることで、結果的に結晶領域間には非超伝導相の偏析が抑制されると考えている。言い換えれば対向方向の結晶成長が終了し、同一方向への結晶成長することで先述の”結晶成長における自己修復現象”が生じると考えることができる。

3.3　新しい結晶成長方法(*MUSLE* 法)

“近接種結晶”による結晶成長では”結晶成長における自己修復現象”が確認でき、この自己修復現象は同一方向への結晶成長によって生じたと考えることができた。この結果を踏まえると、複数個の種結晶から結晶成長させた場合でも、それぞれの種結晶から結晶成長が進行していく際に成長方向を同一方向にすることで、従来のマルチシード法での問題点であった非超伝導相の偏析を無くすことができると考えられる。このような現象をもとにマルチシード法における新しい結晶成長方法(*MUSLE* 法:*MUlti-Seeded seamLEss bulk*)を考案した。

この方法は前項で述べた”結晶成長における自己修復現象”を利用することで結晶領域間の非超伝導相の偏析を低減もしくは消失させることが可能となる。結果として着磁後の捕捉磁束密度分布では単一ピークが得られると期待される。そのためには本来、対向して結晶成長が進行するものを同一方向に変化させる必要があるが、結晶成長方向の変化を生むために、包晶温度（つまり結晶成長開始温度；mp123）の異なる組成を利用している点に特徴をもつ。この基本概念は、前駆体を包晶温度の異なる 2 種類以上の層で構成し、結晶成長後、包晶温度の高い層を切り離し、包晶温度の低い層のバルク材料を用いる点にある。以下にその期待される効果とその検証を目的に *MUSLE* 法に関する実験、組織観察、結晶成長および捕捉磁界について報告する。

3.3.1　実験

結晶成長後の直径が 46 mm 試料について、実験に使用した前駆体の概略図を Fig. 3-3 に示す。試料は各層(A 層と B 層)の断面観察用と、捕捉磁束分布測定用の２つを作製した。A 層に用いた粉体は、Dy_2O_3、Gd_2O_3、BaO_2、CuO を用いて Dy:Gd:Ba:Cu =3.75:1.25:7:10 のモル比となるよう秤量し、更に 0.5wt%の Pt を添加し、混練、仮焼して作製した。またＢ層に用いた粉体は、Dy_2O_3、BaO_2、CuO を用いて Dy:Ba:Cu=5:7:10 のモル比となるよう秤量し、更に 0.5wt%の Pt を添加し、混練、仮焼して作製した。

種結晶には(Sm, Nd)-Ba-Cu-O 系種結晶を各種結晶から成長した結晶領域が(100)方位で結合するように Fig. 3-3 のように前駆体上に配置をおこなった。前駆体は 1060℃まで昇温後、4 時間保持し、1020℃まで冷却した。その後、各層の結晶成長の為に、990℃までを 0.1℃～2.0℃で徐冷し、室温まで冷却した。捕捉磁束分布測定用試料は A 層と B 層とを切り離し、酸素気流中にて 450℃ 100 時間酸素富化処理をおない作製した。

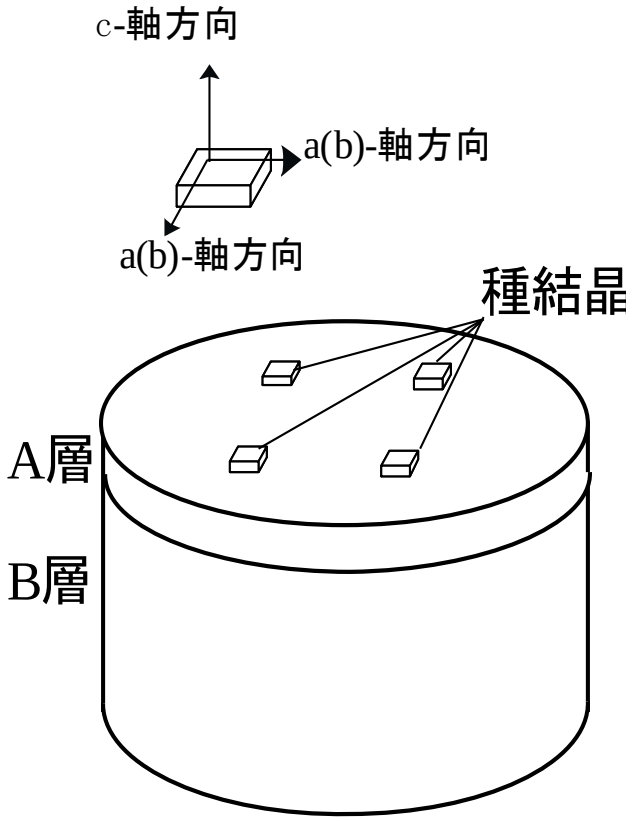


Fig. 3-3 : 結晶成長に使った前駆体および種結晶の配置。

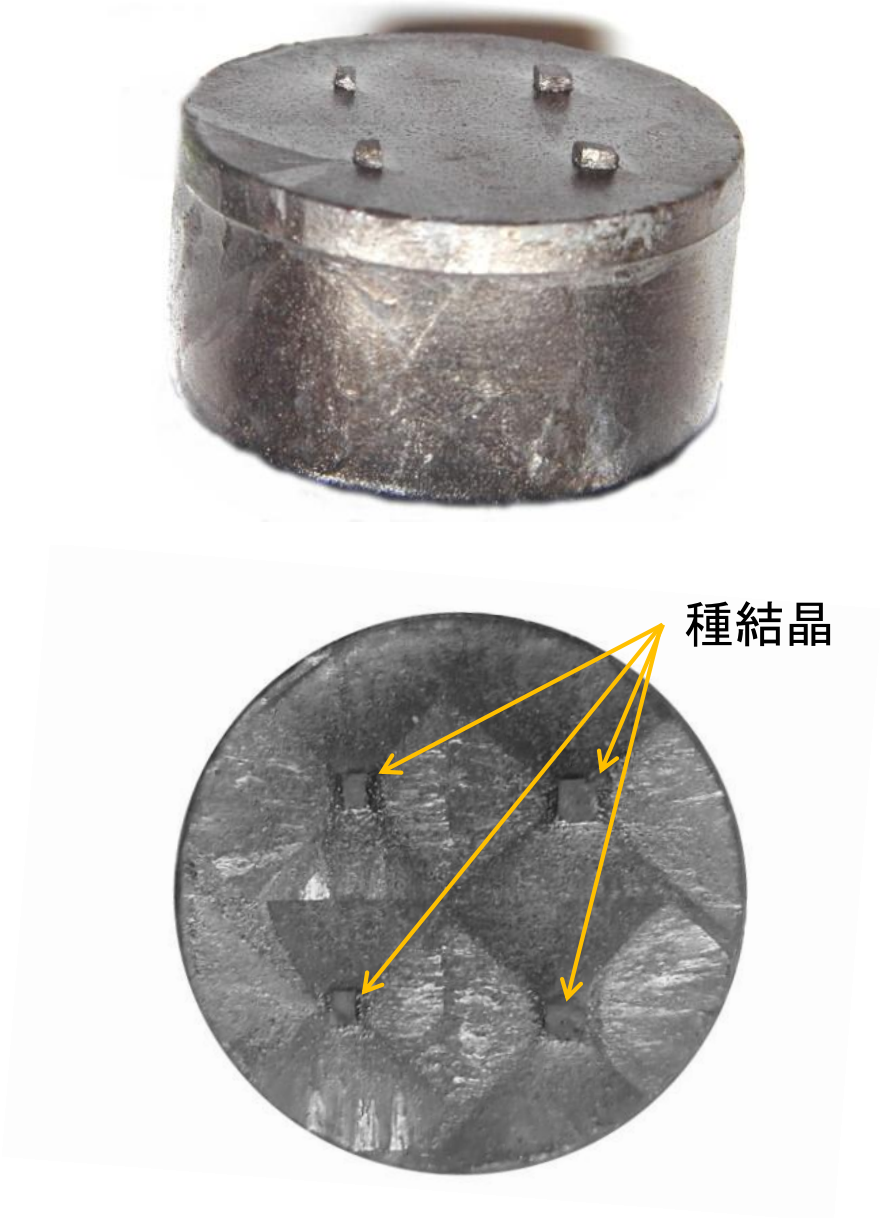


Fig.3-4 : *MUSLE* 法を用いて結晶成長させた直径 46mm 試料の外観写真。

捕捉磁束分布測定は最大磁界 1.7 T を印加し、各試料を液体窒素に浸漬し、磁場中冷却した後、減磁し、超伝導試料が捕捉した磁界をホール素子にて試料表面から 1 mm の高さで測定した。

3.3.2　組織観察結果

結晶成長後の試料写真を Fig. 3-4 に示す。各種結晶から成長した４つの結晶領域がみえる。多結晶化の領域が一部あるものの、ほぼ試料表面全体４つの結晶領域で覆っている。種結晶の距離は約 15 mm である。試料断面観察では、まず A 層と B 層の境界を明らかにするために､A 層には Gd 元素を含むが B 層では含まない点を利用して、あらかじめ Gd 元素の電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer；EPMA）ライン分析から境界線を決定しておいた。Fig. 3-5 および Fig. 3-6 に、A 層および A 層/B 層境界付近の光学顕微鏡写真および EPMA 面分析の測定結果を示す。A 層内の結晶領域間には線状（幅 10～120μm）の偏析が観察できる。これらの EPMA 分析から偏析相は RE_2BaCuO_5 や CuO であることが確認できる。また､A 層 / B 層境界付近でも A 層側には偏析相の存在が確認できるが、B 層側では結晶領域間に偏析はほぼ解消していることも確認できた。これは、明らかに従来のマルチシード方法ではみられなかった現象であり、A 層と B 層との境界が、ほぼ偏析の有無の境界に対応することが明らかとなった。

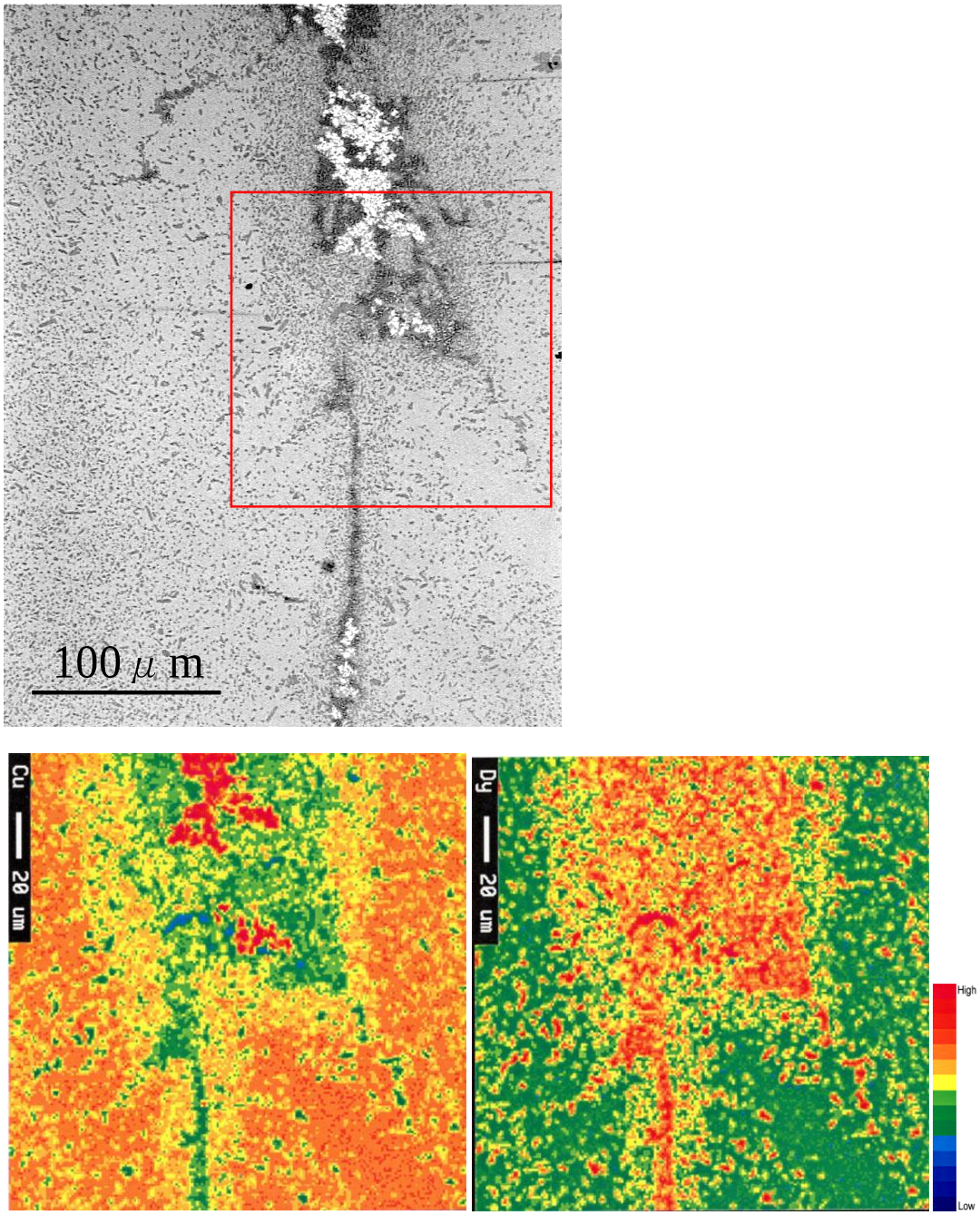


Fig. 3-5 : A 層 における垂直断面
（上図）光顕写真　(赤枠は EPMA(electron probe microscopic analyzer) マップ域)
（左図） EPMA マップ図(Cu 元素)
（右図） EPMA マップ図 (Dy 元素)

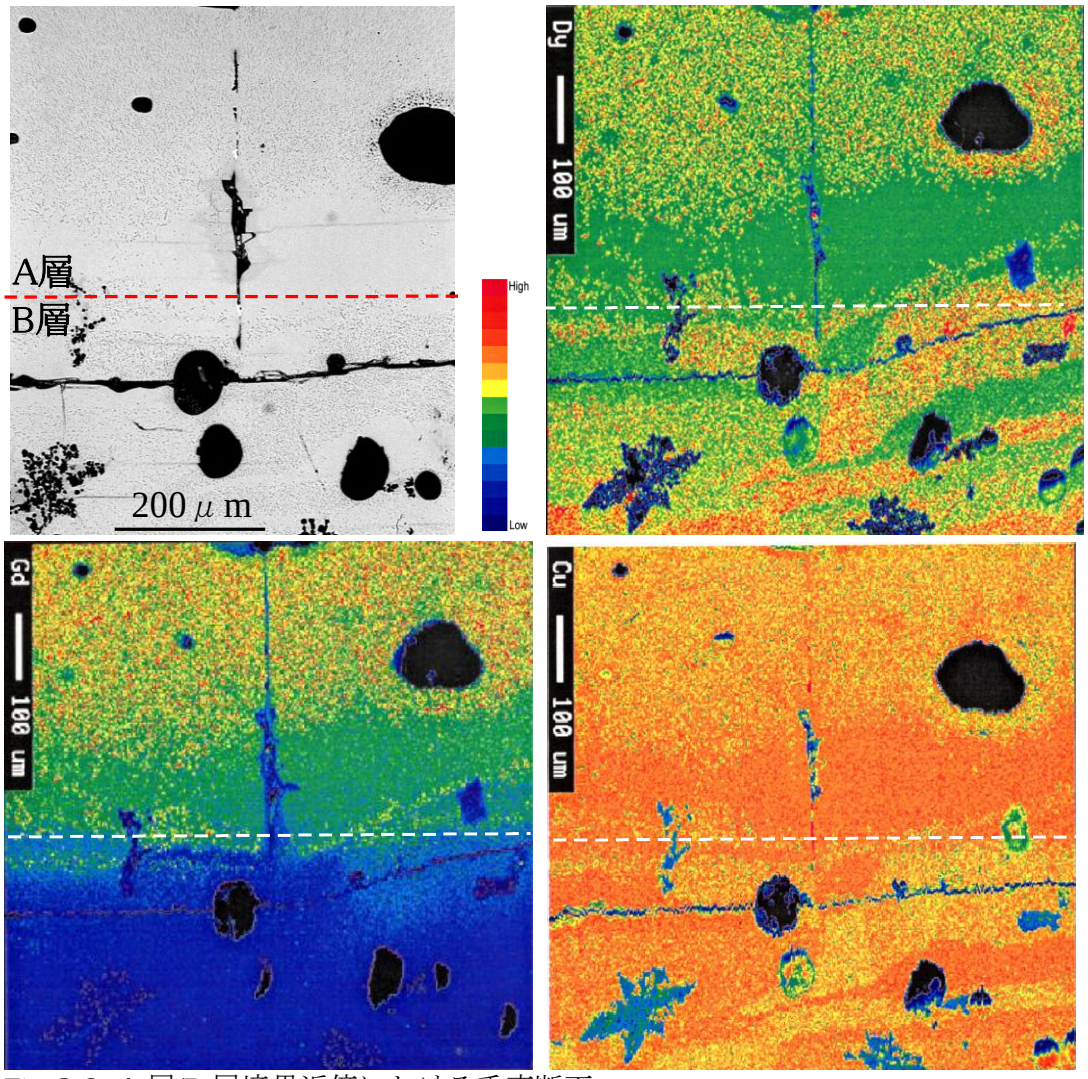


Fig. 3-6 : A 層/B 層境界近傍における垂直断面
（左上図） 光顕写真
（右上図） EPMA マップ図(Dy 元素)
（左下図） EPMA マップ図(Gd 元素)
（右下図） EPMA マップ図(Cu 元素)

3.3.3　結晶成長と偏析についての考察

断面観察結果から考えられる *MUSLE* 法における結晶成長と非超伝導相の関係について Fig. 3-7 にまとめた。まず A 層から結晶成長が進行した後に、B 層の結晶成長が進行するが、A 層では従来のマルチシード法に見られるように、非超伝導相が偏析するものの、B 層では各種結晶からの結晶成長方向が同一となり偏析が現れなくなった。この現象は”結晶成長における自己修復現象”もしくは“種結晶の近接効果”で説明ができる。

B 層の結晶成長時の状況を検討することとする。この時点では既に A 層は結晶成長が終了している。B 層の結晶成長を考えると、”結晶成長における自己修復現象”の観点からは、あらかじめ A 層が結晶成長することで B 層では結晶成長は同一方向に進行することができ、その結果”結晶成長における自己修復現象”がおこなわれたと考えられる。この現象を“種結晶の近接効果”の観点から考えると B 層にとっては、A 層の結晶領域が“種結晶”として働き、A 層の非超伝導相の偏析幅（10～120μm）が、種結晶の近接効果での種結晶の間隔に対応すると考えられる。つまり、A 層が B 層に対してあたかも極めて狭い間隔の種結晶の配置を提供することになり、B 層は種結晶の近接効果で偏析が生じなくなったとも考えることができる（Fig. 3-8）。このように *MUSLE* 法では、あらかじめ包晶温度の異なる層を２層以上で前駆体を構成することで、超伝導体を２段階で結晶成長させ、１段目(A 層)の結晶成長により次の層では結晶成長は同一方向に進行することが可能となり２段目(B 層)では、”結晶成長における自己修復現象”が生じて、非超伝導相の偏析が無い超伝導バルク層が得られる。この点が *MUSLE* 法と従来のマルチシード法と大きく異なる点である。

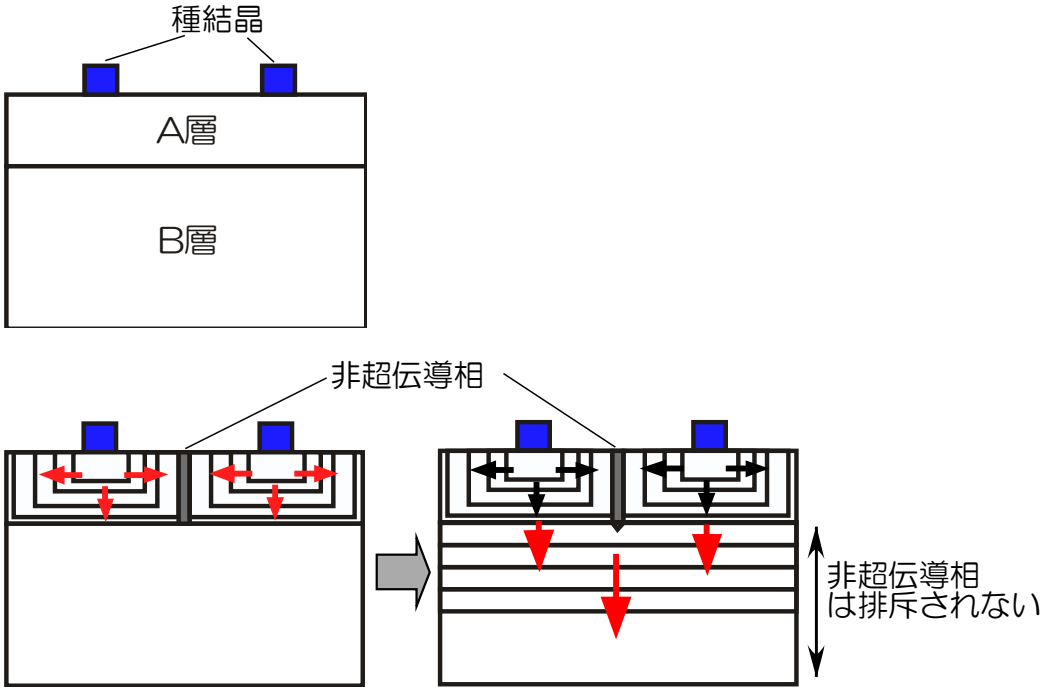


Fig. 3-7： *MUSLE* 法における構成例とその結晶成長順
（上） *MUSLE* 法の構成概略図
（左） A 層の結晶成長概略図
（右） B 層の結晶成長概略図

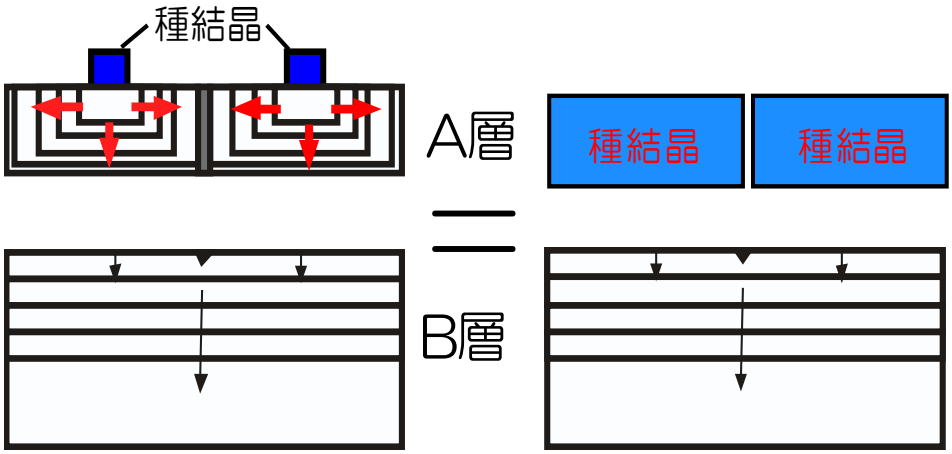


Fig. 3-8： B 層にとっての A 層の役割を示した概略図
（B 層にとって A 層は近接した種結晶として作用することになる）

3.4　まとめ

・近接した種結晶からの結晶成長後の偏析状態を確認するために、穿孔加工を施した前駆体試料による結晶成長実験をおこなった。種結晶は１つだが穴を介して左右に結晶成長領域が分かれて結晶成長が進行し、穴を越えたところで再度合流する。

・これは一度穴の左右に分かれることで、いわば方位の良く揃った種結晶から成長した領域と同じ状況にすることができる。この場合、穴径が 1 mm の場合は、種結晶間の距離を 1 mm とした場合の実験に相当する。

・光学顕微鏡による組織写真から非超伝導相は穴を中心にして種結晶と反対側に偏析しており、さらに偏析は途中で消失していた。このような偏析が途中で消失する現象”結晶成長における自己修復現象”が生じることが確認できた。

・穴を越えた後の同一方向への結晶成長が始まることで、結果的に結晶領域間には非超伝導相の偏析が抑制される。同一方向への結晶成長がおこなわれることで先述の”結晶成長における自己修復現象”が生じると考えることができる。

・上記結果を踏まえると、複数個の種結晶から結晶成長させた場合でも、その結晶成長方向が同一方向にすることで非超伝導相の偏析を無くすことができると考え(*MUSLE*法:MUlti-Seeded seamLEss bulk法考案)に至った。

・*MUSLE*法では、あらかじめ包晶温度の異なる層を２層以上で前駆体を構成することで、超伝導体を２段階で結晶成長させ、１段目(A層)の結晶成長により次の層では結晶成長は同一方向に進行することが可能となり２段目(B層)では、”結晶成長における自己修復現象”が生じ、非超伝導相の偏析が無い超伝導バルク層が得られる方法である。

・考案した方法を実験的に確認すべく各層(A層、B層)で構成される46 mmφ(結晶成長後サイズ)試料を作製した。

・この試料において種結晶間の偏析について確認した。A層 / B層境界付近でもA層側には偏析相の存在が確認されたが、一方、B層側では結晶領域間に偏析はほぼ解消していることが確認できた。これは、従来のマルチシード方法ではみられなかった現象であり、A層とB層との境界の近傍では、ほぼ偏析の有無の境界に対応している。

参考文献

[1] 澤村　充、森田　充、平野 芳生, 「新しい複数種利用バルク作製技術(MUSLE 法)」低温工学Vol.37, No.11 629-636　2002.

[2] Jee Y A. Jee, Kim C-J, Sung T-H, Hong G.-W., Supercond. Sci. Technol. **13** pp.195, 2000.

[3] Kim C.-J, Kim H.-J, Jee Y.A, Hong G.-W, Joo J.-H, Han S.-C, Han Y.-H, Sung T.-H, Kim S.-J,　Physica C **338** pp.205, 2000.

[4] Kim C.-J, Kim H.-J, Joo J.-H, Hong G.-W, Physica C **354** pp.384, 2001.

[5] Kim H.-J, Kim C.-J, Joo J.-H, Fuchs G, Hong G.-W, Physica C **357-360** pp.635, 2001.

[6] Iida K, Yoshioka J, Sakai N, Murakami M, Physica C **370**　pp.53, 2002.

[7] Yoshioka J, Iida K, Negichi T, Sakai N, Noto K, Murakami M, Supercond. Sci. Technol. **15** pp.71, 2002.

第 4 章
MUSLE バルク体の超伝導特性評価

4.1　序言

複数種結晶成長法の１つである *MUSLE* 法は複数の包晶温度をもつ層を用いることで結晶成長を二段階でおこなう工夫をすることで、一段階目の結晶成長で領域間に非超伝導相が生じても、二段階目の結晶成長で非超伝導相が生じなくなること（種結晶の近接効果）を活用して、一段階目の結晶成長領域を切断などにより重要な二段階目の結晶領域から分離することで、懸念であった領域間の非超伝導相（211 相や CuO 相など）の偏析が解消した領域のみとなり、単一種結晶での結晶成長のように捕捉磁界分布における単一のピークを実現できることが明らかになった（前章にて）。

本章は *MUSLE* 方法で実際に作成した試料で特性調査をおこなった。まず、種結晶４個（直径 46 mm）で実際に作成した試料において、まず領域間での結晶方位差(c 軸方位の違い)について確認し、加えて結晶領域内の J_c と領域間の J_c とを比較することで、前章で確認した領域間の非超伝導相の偏析解消以外の具体的な特性について確認をおこなった。

更に種結晶を前章の 4 個以外に 2〜9 個の範囲で調査した。その際、バルクサイズも種結晶個数に応じて、異なった直径 28 mm から 100 mm までの試料について作製し個々の捕捉磁場分布において単一ピークが実現されているかを確認した。最後に、様々なサイズにおける捕捉磁界からマクロな J_c を算出し、通常の単一種結晶からの結晶成長でのマクロ J_c と、*MUSLE* 法によるマクロ J_c とを比較することで、*MUSLE* 法の特徴について議論した[1,2]。

4.2 実験方法

4.2.1 試料作製

試料は前章で述べたとおり２種類（Layer-A，Layer-B）で構成して概略図 Fig. 4-1（種結晶４個の場合）に示すように作製した。各サイズにおける試料組成は Table 4-1 の組成で前駆体を作成し、溶融結晶成長させる前に粒界方位が(100)/(100) となるようにあらかじめ (Sm，Nd)-Ba-Cu-O 種結晶を Layer-A に載置しておいた。結晶成長のため炉内にいれ、1060 ℃まで昇温後 4 時間保持した後、 1020 ℃まで冷却後、結晶成長のため 970 ℃ まで 0.1~2.0 ℃/時 で徐冷し室温まで冷却している。結晶成長後に Layer-A と Layer-B とを切断で分離し、酸素気流中を 450 ℃で 100 時間保持して酸素アニールをおこなった。

4.2.2 捕捉磁界の測定方法

それぞれのサイズの Layer-B について着磁後の捕捉磁界分布測定を実施した。液体窒素浸漬（77 K）による磁場中冷却した状態のバルク試料表面から 1.2 mm 上を、Hall 素子によって、走査することで捕捉磁場分布を測定した。

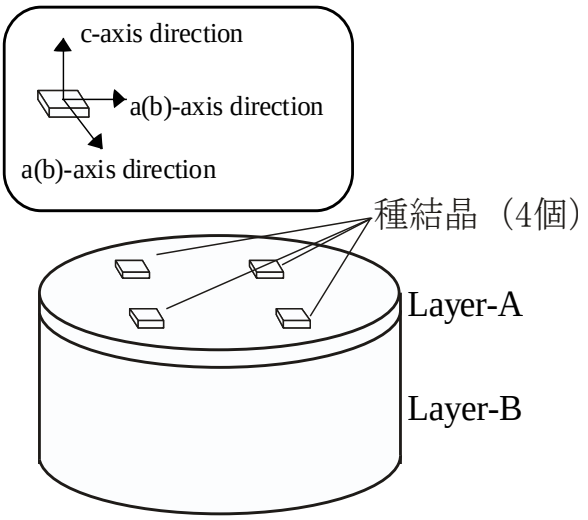


Fig. 4-1：作製試料の概略図（種結晶 4 個の場合）

Table 4-1：作製試料のサイズ、各層の組成および包晶温度

Diameter	Layer	Composition	Peritectic temperature
28 mm & 100 mm	A	$DyBa_2Cu_3O_x$: Dy_2BaCuO_5 = 3 : 1 in molar ratio with 0.5 wt% Pt	1010 ℃
	B	$HoBa_2Cu_3O_x$: Ho_2BaCuO_5 = 3 : 1 in molar ratio with 0.5 wt% Pt	990 ℃
46 mm	A	$Dy_{0.75}Ho_{0.25}Ba_2Cu_3O_x$: $Dy_{1.5}Ho_{0.5}BaCuO_5$ = 3 : 1 in molar ratio with 0.5 wt% Pt	1017 ℃
	B	$DyBa_2Cu_3O_x$: Dy_2BaCuO_5 = 3 : 1 in molar ratio with 0.5 wt% Pt	1010 ℃
65 mm	A	$DyBa_2Cu_3O_x$: Dy_2BaCuO_5 = 3 : 1 in molar ratio with 0.5 wt% Pt	1010 ℃
	B	$Dy_{0.5}Ho_{0.5}Ba_2Cu_3O_x$: $DyHoBaCuO_5$ = 3 : 1 in molar ratio with 0.5 wt% Pt	1000 ℃

4.2.3 局所臨界電流密度の測定方法

作製した試料のうち、直径 46 mm（種結晶 4 個、すなわち結晶成長領域が 4 領域存在）の試料で評価をおこなった。ただし、上述の捕捉磁界測定に用いた直径 46 mm 試料とは別に同じ製法にて作製した別試料での評価としている。 ab 面が 1 x 2 mm 面に相当するように 1 x 2 x 2.5 mm サイズの試料を Fig.4-2 に記載の場所（結晶成長領域内から 2 カ所[青色]および結晶領域間から 3 カ所[赤色]から切り出し、それぞれの種結晶から成長した結晶領域内の J_c と領域間の J_c とを比較することを目的として、77 K で VSM（Vibrating Sample Magnetometer）による磁化から各印加磁界(B)における J_c（B）を求めた。

4.2.4 領域間での結晶方位差測定

作製した試料のうち、直径 46 mm（種結晶 4 個、すなわち成長領域が 4 領域存在）を評価した。c 軸方位をそれぞれ 4 つの結晶領域毎に(003)の X 線ロッキングカーブ測定にて評価し、隣接する成長領域との c 軸の方位差を算出した。

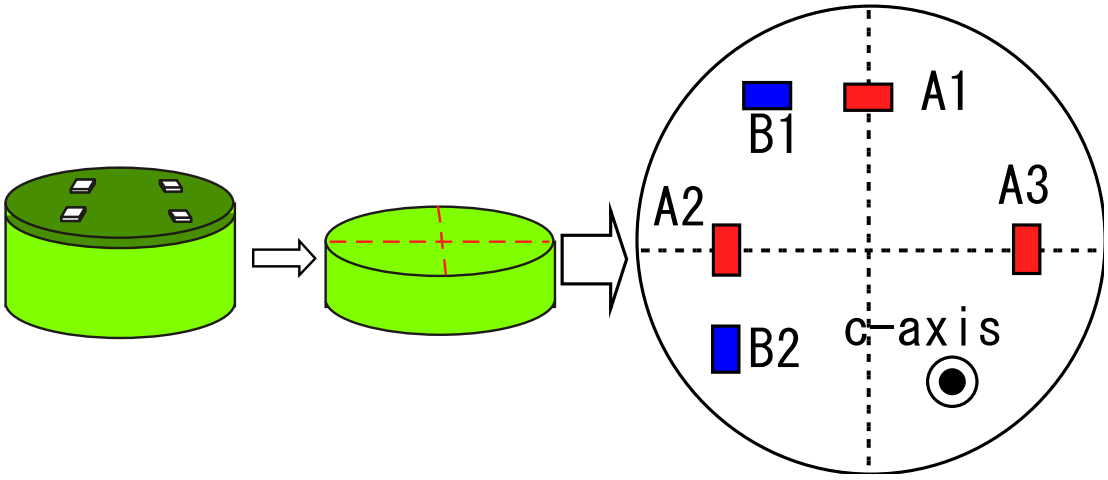


Fig. 4-2：J_c測定用 VSM サンプルの採取位置

4.3 実験結果

4.3.1 作製試料の外観

作製した試料の外観写真を Fig. 4-3 に記載する。いずれも各種結晶から多結晶化することなく結晶成長が良好におこなわれていることが確認できる。直径 28 mm の試料では種結晶が 2 個、直径 46 mm の試料では種結晶 4 個、直径 65 mm および直径 100 mm の試料では種結晶 9 個から結晶成長させており、それらの結晶成長領域は試料面全体をカバーしている。また、いずれの試料においても種結晶の配置を反映して(100)/(100)方位の結晶粒界を形成している。

4.3.2 捕捉磁束密度分布の結果

異なった直径の試料（直径 28 mm, 46 mm, 65 mm, 100 mm）において、77 K の磁場中冷却での捕捉磁界分布を Fig. 4-4 に示す。いずれの試料も捕捉磁界分布では単一ピークを示すことが確認できた。このことは第 2 章および第 3 章で記載したように、それぞれの種結晶から結晶成長した領域との間に、低い臨界電流密度となる超伝導弱結合(weak link)や絶縁となる排斥物(211 相や CuO 相など)が存在せず、良好な超伝導結合が実現できていることを示唆している。つまり、従来の複数種結晶によって結晶成長させたマルチシード法による捕捉磁界分布でみられる種結晶ごとの結晶成長領域に（例えば、種結晶個数が 2, 4, 9 個の場合は、その種結晶個数分に）捕捉磁場の極大が観測されることなく、様々なサイズや種結晶個数の試料において個々の領域を越えて捕捉磁界分布上に単一ピークが観測されている点は、特筆すべき点であり、この研究の狙いが達成されていることを示している。

4.2.3 局所臨界電流密度の測定結果

それぞれの種結晶から成長した結晶領域内の J_c と領域間の J_c との比較を目的として、測定した直径 46 mm 試料の $J_c(B)$曲線を Fig.4-5 に示す。測定に用いた直径 46 mm 試料の捕捉磁界分布と試料の採取位置も合わせてグラフ内に記載している。プロット実線は領域間の $J_c(B)$であり、プロット破線は領域内の $J_c(B)$を示しているが、いずれの採取位置もほぼ同じ水準の $J_c(B)$であることが確認できる。つまり、従来の複数種結晶によって結晶成長させた場合に生じていた、（それぞれの種結晶から結晶成長した）結晶領域間も良好な超伝導結合が実現できていることを示している。Bean 則に従えば、結晶粒界で超伝導輸送電流に制限が加わらなければ、結晶粒界で捕捉磁界分布が低下することはないことから、捕捉磁界の結果とも整合することがわかる。

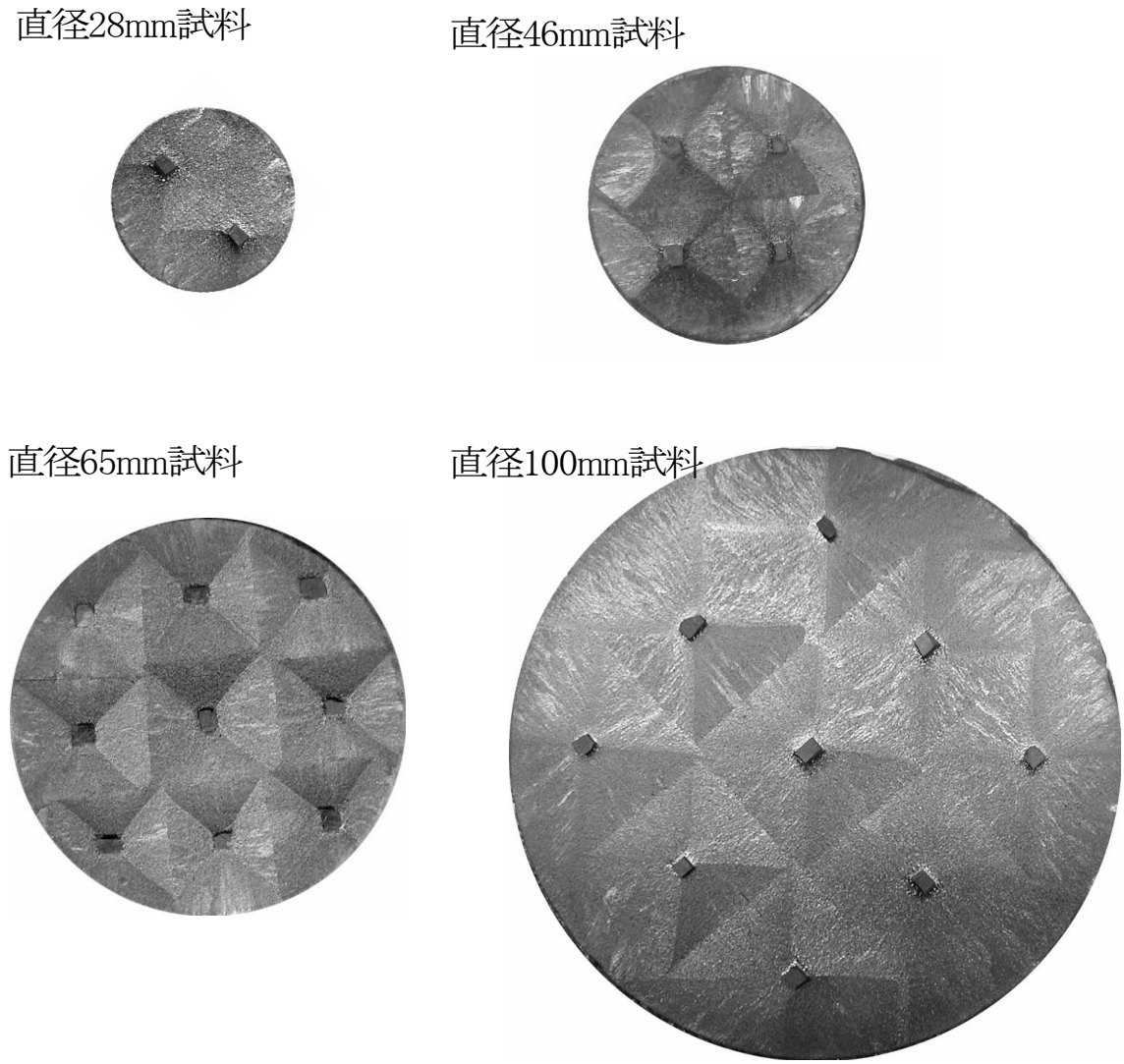


Fig. 4-3：*MUSLE* 法で作製した各サイズ試料の外観写真

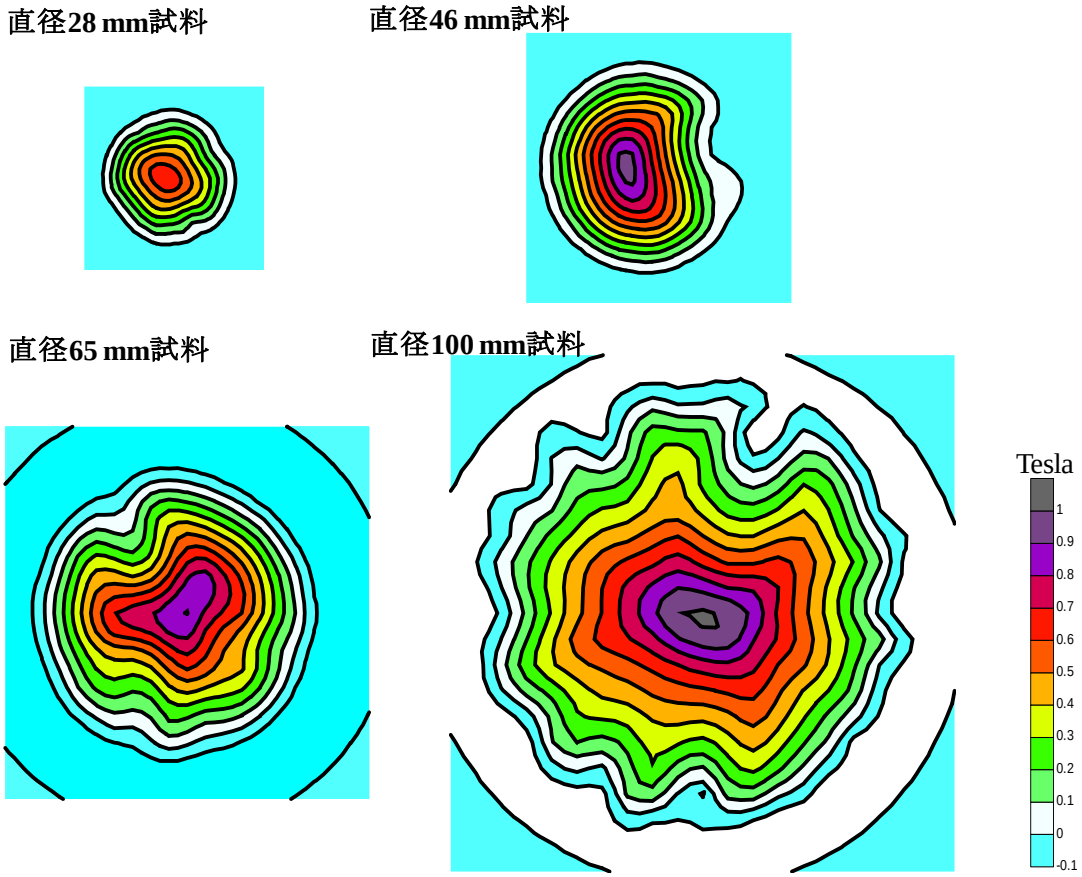


Fig. 4-4：各試料サイズの Layer-B の捕捉磁場分布図

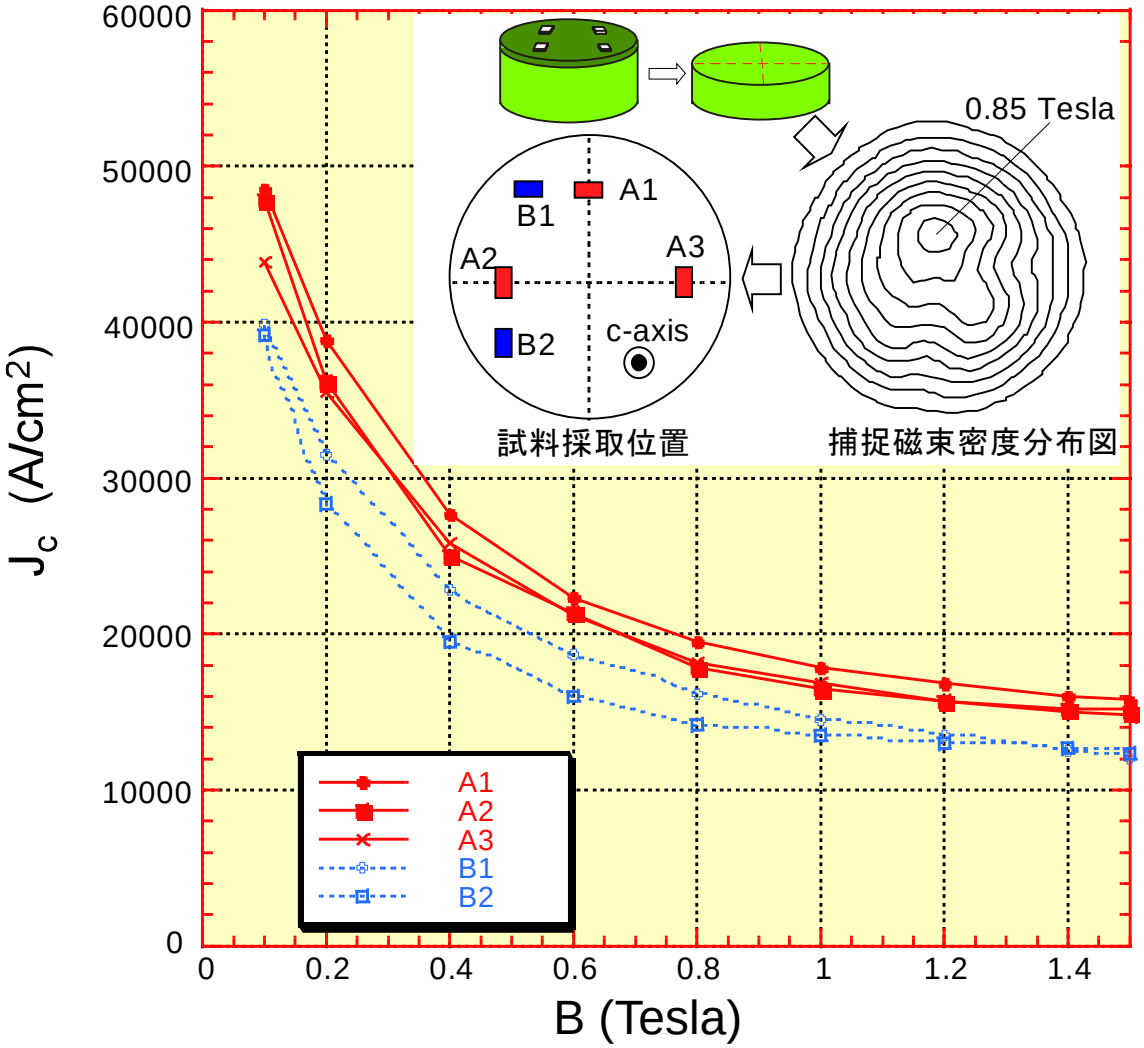


Fig. 4-5：直径 46 mm の試料の様々な位置（結晶領域間の試料[A1-A3]と領域内の試料[B1-B2]）から採取した試料の $J_c(B)$曲線。グラフ内には当該バルクからの採取位置とバルクの捕捉磁界分布を図示している。

4.3.4 結晶領域間での結晶方位差

上記 $J_c(B)$測定に用いた 46 mm 直径試料における 4 つの結晶領域（種結晶 4 個からの成長領域）の結晶 c 軸方位差を Fig. 4-6 に示す。結晶方位 c 軸の不整合角度はおおよそ 3 °～7 °程度であることが分かる。通常は、不整合により超伝導結合に影響すると考えられるが、今回の結果からは先述のように結晶領域間の $J_c(B)$値の方が、領域内の $J_c(B)$値と同程度であり、バルク体において、この程度の不整合は影響しないようにも見えるが、今後、不整合角度と $J_c(B)$との関係は詳細な検討が必要と考える。

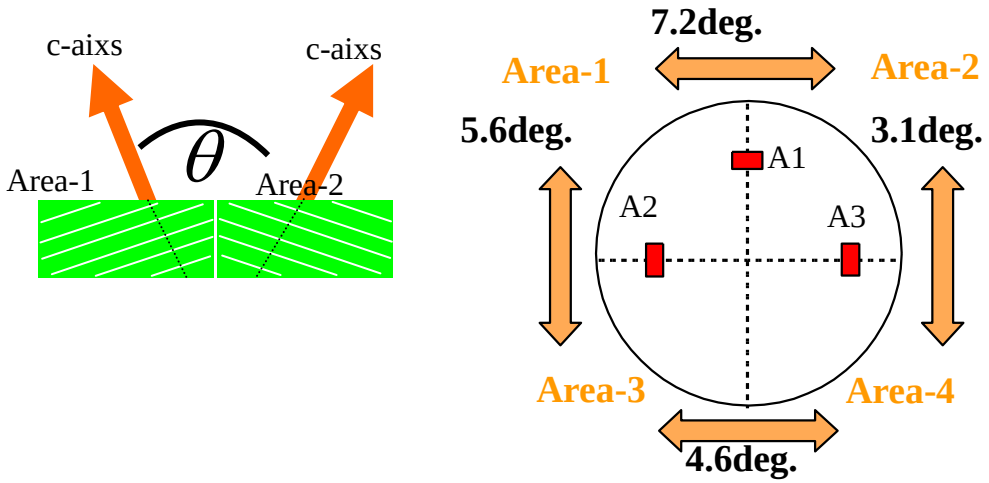


Fig. 4-6：それぞれの種結晶から成長した結晶領域の間の c 軸方位差
部分ごとの J_c を測定した試料の採取位置も合わせて図示している

4.4 実験結果からの考察

～単一種結晶と *MUSLE* バルク体とのマクロ J_c 比較～

更に捕捉磁界の最大値と試料サイズからバルク全体のマクロ J_c を見積もってみた。算出には、円柱形状での中心軸上（z）の磁場 $B_z(z)$分布の解析式を用いた。解析式は円柱形状の超伝導体の直径を $2R$, 厚みを D とした場合，均一の電流密度 J_c を仮定すると以下のように表記できる[1]。

$$\mathbf{B_z}(z) = \frac{\mu_0 J_c}{2}\left((z+D)ln\frac{R+\sqrt{R^2+(z+D)^2}}{z+D} - zln\frac{R+\sqrt{R^2+z^2}}{z}\right)$$

この計算式から表面磁界と試料サイズを元にマクロ J_c が算出できる。

今回、通常の単一種結晶で成長させた場合のマクロ J_c と *MUSLE* 法で成長させた場合のマクロ Jc とを試料直径で比較した。Fig. 4-7 に結果を示す。

試料サイズが小さい場合は、マクロ J_c はほぼ同じ水準にあるが、サイズが大きくなるにつれ、通常の単一種結晶で成長させた場合のマクロ J_c は低下する一方で、*MUSLE* 法で成長させた場合のマクロ J_c は大きさに依らずほぼ一定であることが分かる。また直径 65 mm のサイズ以上になれば *MUSLE* 法で成長させた場合のマクロ J_c の方が上回る傾向も読み取れる。

これは種結晶からの結晶成長を考えたとき、その成長距離が長くなるに従い、成長過程で比較的不整合角度の大きいサブグレインを内包する傾向がある。つまり成長距離が長いほど、不整合角度の大きいサブグレインを含む確率が相対的に高くなると考えることができる（Fig. 4-8）。この影響は超伝導状態が弱結合をもたらし、結果的にマクロ上の J_c を制限する可能性を示唆する。この点を踏まえると以下のように言い換えることができる。単一の種結晶によるバルク結晶成長の場合、試料サイズに比例して必要な成長距離が大きくなる一方、*MUSLE* 法においては、種結晶個数によるが、今回の実験で試みたケースでは、結晶成長距離はおおよそ 10~20 mm 程度に留まることになる。この違いが Fig. 4-7 のマクロ J_c のサイズ依存性の違いとして現れたと考えることができる。

このように、*MUSLE* 法は大型材作成方法としてはマクロ J_c も確保できる点で優れた方法であることが分かる。

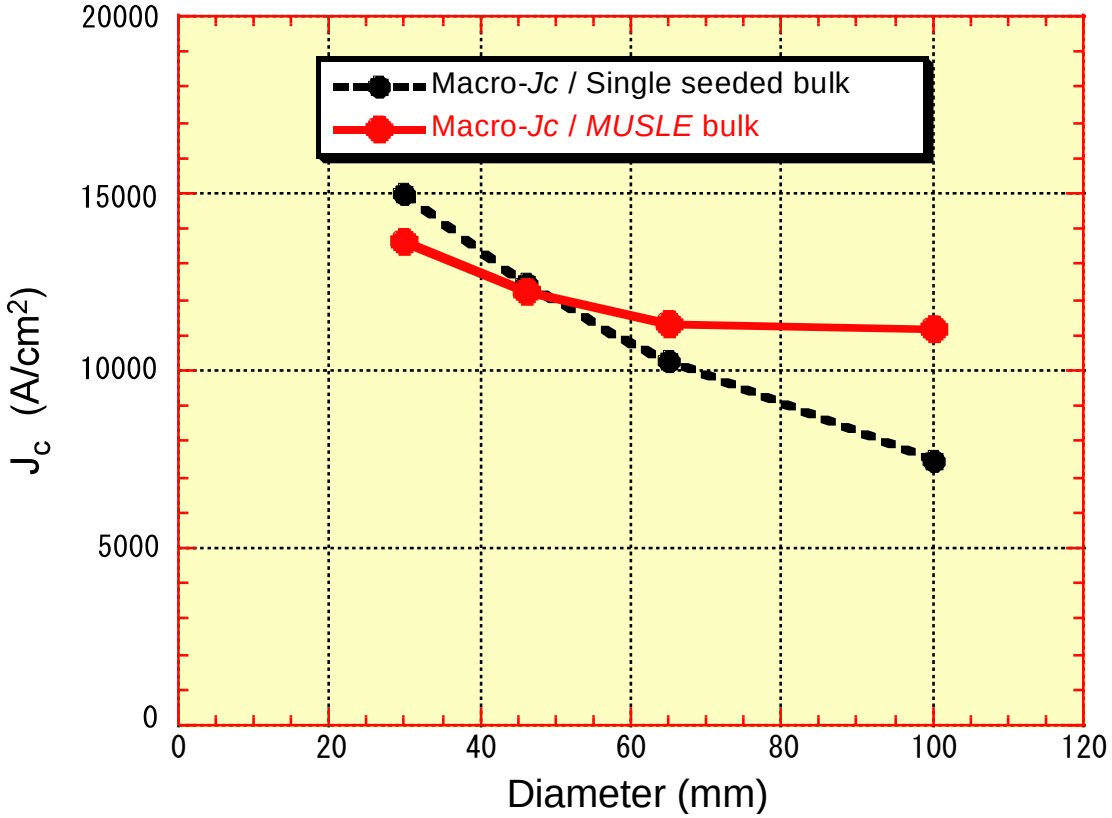


Fig. 4-7：通常の単一種結晶からの成長方法と *MUSLE* 法におけるマクロ J_c のサイズ依存性

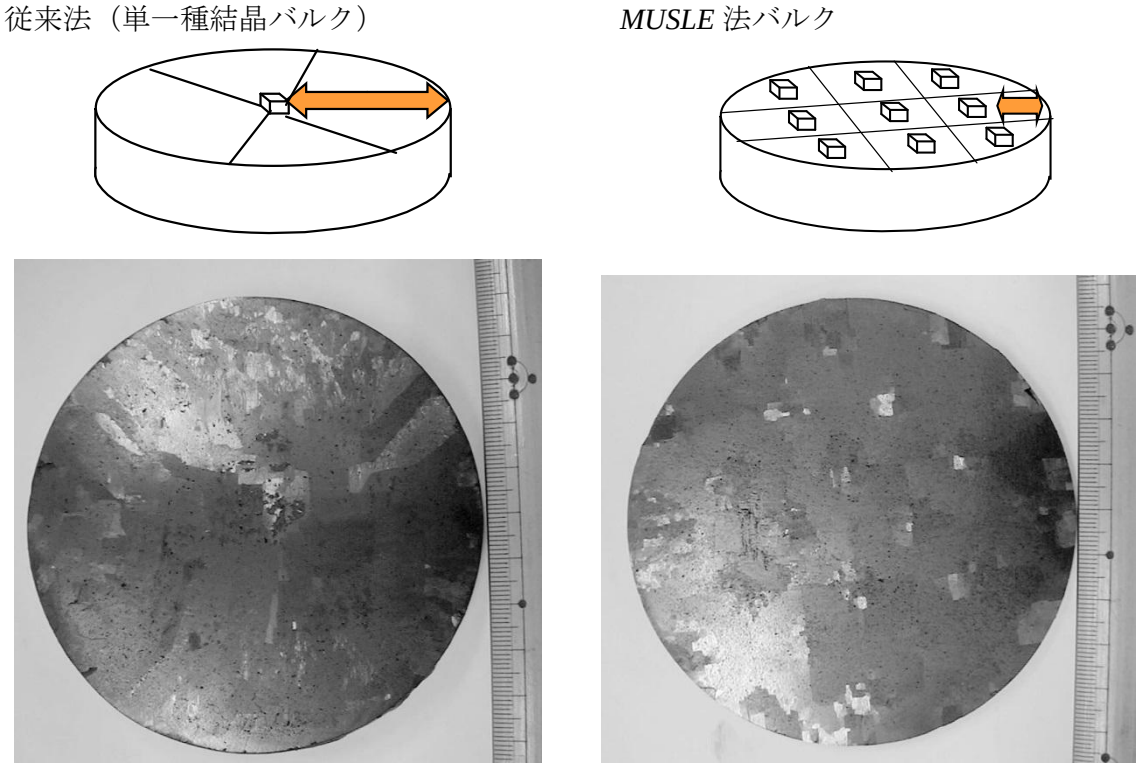


Fig. 4-8：従来法（単一種結晶バルク）と *MUSLE* 法の結晶成長距離の概念図（上）と試料表面写真（いずれも直径 100 mm 試料）
（結晶の乱れ方が光の反射から判断できる。従来法は外周に向かって結晶方位を反映して光る領域サイズが大きいことが見て取れる）

4.5　まとめ

・ここでは、*MUSLE* 法を適用して、実際に試料作製し、超伝導特性について調査した。

・直径 46 mm の種結晶 4 個の場合で作成した試料を用いて、領域間での結晶方位差(c 軸方位の違い)について確認し、いずれも数度以内の傾角の小さい状態であることを確認した。

・上記と同じ試料にて結晶領域内の J_c と領域間の J_c とを比較し、小傾角の粒界でありながらも、前章で確認したような結晶領域間に非超伝導相が存在しないことにより、結晶領域内 J_c と同水準であることが確認できた。

・更に種結晶 4 個以外に 2～9 個の範囲でバルクサイズも種結晶個数に応じて、直径 28 mm から 100　mm までを *MUSLE* 方法により試料を作製した。

・それぞれの試料サイズ（28 mm, 46 mm, 65 mm, 100 mm 直径）において、77 K の磁場中冷却での捕捉磁界分布を測定した。その結果、従来の複数種結晶によって結晶成長させた（マルチシード法での）捕捉磁界分布のように、それぞれの種結晶から結晶成長した領域毎に（例えば、種結晶個数が 2, 4, 9 個の場合は、その種結晶個数分に）捕捉磁場のピークがあらわれることなく、*MUSLE* 法による試料の捕捉磁界分布では単一のピークをもつことを確認した。

・このことは第 2 章および第 3 章で記載したように、それぞれの種結晶から結晶成長した領域との間に、好ましくない超伝導弱結合(weak link)や絶縁となる排斥物(211 相や CuO 相など)が存在せず、良好な超伝導結合が実現できていることを示しており、本論文の最大の成果である。

・更に捕捉磁界の最大値と試料サイズからバルク全体のマクロ J_c を算出した。通常の単一種結晶で成長させた場合のマクロ J_c は低下する一方で、*MUSLE* 法で成長させた場合のマクロ J_c は大きさに依らずほぼ一定であることが示された。より大型のサイズでもマクロ J_c が低下しにくい特徴も明らかになった。

・これは種結晶からの結晶成長を考えたとき、その成長距離が長くなるに従い、成長過程で比較的不整合角度の大きいサブグレインを内包する傾向で説明できると推察される。つまり成長距離が長いほど、不整合角度の大きいサブグレインを含む確率が相対的に高くなり、そのため通常の単一種結晶ではマクロ J_c は低下すると考えることができる。

参考文献

[1] Sawamura M, Morita M, Hirano H, Physica C C392-396 pp.441, 2003.
[2] Sawamura M, Morita M, Hirano H, Supercond. Sci. Technol. Vol. 17 pp.418, 2004.

第 5 章
数値解析による
複数種成長領域間の結合影響

5.1　序言

前章までに、単純な複数種結晶成長法（マルチシーディング法）においては、それぞれの種結晶から成長した領域内の超伝導臨界電流密度 J_c は良好であっても、領域間には、非超伝導相（211 相や CuO 相など）が偏析することにより、領域間を越えての超伝導電流密度 J_c は著しく低下する問題があることを述べた（第２章）。一方、筆者が開発した複数種結晶成長法の１つである *MUSLE* 法は複数の包晶温度をもつ層を用いることで結晶成長を二段階でおこなう工夫をすることで、一段階目の結晶成長で領域間に非超伝導相が生じても、二段階目の結晶成長で非超伝導相が生じなくなること（種結晶の近接効果）を活用して、一段階目の結晶成長領域を切断などにより重要な二段階目の結晶領域から分離することで、懸念であった領域間の非超伝導相（211 相や CuO 相など）の偏析が解消した領域のみとなり（第３章）、領域間（つまり領域境界；Grain Boundary[G.B.]）を越えての超伝導臨界電流密度 J_c は領域間の J_c と同水準となることや、捕捉磁界も単一種結晶から成長したものと同様に単一ピークとなることを確認してきた（第４章）。

ここでは、電磁界数値解析技術をもちいて、複数種結晶成長したバルク体を対象に結晶成長領域間の超伝導結合を仮想的に変化させた場合、つまり超伝導結合が結晶領域内の J_c と比べて 0 %～100 %とした場合の磁気浮上力や捕捉磁界への影響について検討した。更に、領域間に偏析した非超伝導相（この場合は超伝導結合が 0 %、すなわち絶縁状態）の深さが変わった場合の磁気浮上力や捕捉磁界への影響についてもあわせて検討した。

5.2　電磁界数値解析技術

今回の磁気浮上力や捕捉磁界分布などの電磁界数値解析には、超伝導体の電磁解析でも実績のある有限要素回路法[1]を採用した。後述するが解析に用いた電磁場を司る変数は、この有限要素回路法においては電流ベクトルポテンシャル（$\boldsymbol{V}$）をもちいることになるが、超伝導相である 123 相は二次元性が強いことから ab 面のみに超伝導電流が流れると仮定した薄板近似を採用可能であり、結果的にはスカラー量として扱うことができる。以下は、簡単に Maxwell 方程式から、本解析に用いた(支配)方程式について述べる[2-6]。

まず、基本方程式となる Maxwell Equation は

$$rot\boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \quad rot\boldsymbol{B} = \mu_0 \boldsymbol{J} \quad \boldsymbol{J} = \boldsymbol{J_0} + \boldsymbol{J}_{sc}$$

ただし、

$\boldsymbol{E}$:electric field, $\boldsymbol{B}$: magnetic field , μ_0:permeability, $\boldsymbol{j}$:current density

である。ここで有限要素法の定式化をもとに、誘導磁界変位を $\delta\boldsymbol{H_{sc}}$ と記述するとその変位と Maxwell 方程式の内積から以下のように記述することができる。

$$\int_V \left(\delta\boldsymbol{H}_{sc}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}+\delta\boldsymbol{H}_{sc}\cdot\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{E}\right)dV=0,\qquad \boldsymbol{B}=\boldsymbol{B}_{sc}+\boldsymbol{B}_{ex}$$

ここで $\boldsymbol{B_{sc}}$ および $\boldsymbol{B_{ex}}$ は誘導磁場および外部磁場である。
さらに先述の薄板近似として遮蔽電流密度 $\boldsymbol{J}_{sc}$ で記述すると、Maxwell 方程式を踏まえて変形すると

$$\int_V \left(\delta\boldsymbol{H}_{sc}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}_{sc}}{\partial t}+\delta\boldsymbol{H}_{sc}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{B}_{ex}}{\partial t}+\boldsymbol{E}\cdot\delta\boldsymbol{J}_{sc}\right)dV=0$$

と表記される。
ここで、いったん以下のような磁場エネルギーおよび電流エネルギーに関係する 2 つの項を考える。

$$L=\frac{1}{2}\int_V (\boldsymbol{H}_{sc}+\boldsymbol{H}_{ex})(\boldsymbol{B}_{sc}+\boldsymbol{B}_{ex})dV$$

$$R=\frac{1}{2}\int_V (\boldsymbol{J}_{sc}\cdot\boldsymbol{E})dV=\frac{1}{2}\int_V \left(\frac{1}{\sigma}|\boldsymbol{J}_{sc}|^2\right)dV$$

ここで σ は電気伝導率である。これらエネルギー項の変位を考えると

$$\delta L=\int_V (\delta\boldsymbol{H}_{sc}\cdot\boldsymbol{B}_{sc})dV+\int_V (\delta\boldsymbol{H}_{sc}\cdot\boldsymbol{B}_{ex})dV$$

$$\delta R=\int_V \left(\frac{1}{\sigma}\boldsymbol{J}_{sc}\cdot\delta\boldsymbol{J}_{sc}\right)dV$$

と記述できることから、考慮すべき Maxwell 方程式は δL および δR を使って次のように表せる。

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial V}+\frac{\partial R}{\partial V}=0$$

次に、電流 $\boldsymbol{J}$ 自体は本来、電流ベクトルポテンシャル（$\boldsymbol{V}$）を用いて表すと

$$\boldsymbol{J}=grad\boldsymbol{V}\times n$$

と書けるが、ここでは薄板近似であることから、スカラー量で記載でき、遮蔽電流 $\boldsymbol{J}$sc は

$$\boldsymbol{J}_{sc}=\nabla\varphi\times\boldsymbol{n}$$

と記述される。ゆえに、支配方程式は

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \varphi}+\frac{\partial R}{\partial \varphi}=0$$

となり、エネルギー最小化の方程式となる。詳細な記述をおこなうと

$$L=U_m+U_n$$

$$U_m=\frac{h}{2}\frac{\mu_0}{4\pi}\iint_{s,s'}\frac{\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{j}'(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}dSdS'$$

$$U_n=h\int_s A_0\cdot j\,(\boldsymbol{r})dS$$

$$R=\frac{h}{2}\int_s \rho\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})^2dS$$

となり、有限要素法に離散化した表記に帰着させると

$$h^2\overleftrightarrow{\boldsymbol{M}}\frac{d\vec{\boldsymbol{V}}}{dt}+h\overrightarrow{\boldsymbol{R}}\overrightarrow{\boldsymbol{V}}=-\boldsymbol{h}\frac{d\vec{\boldsymbol{E}}}{dt}$$

$$\frac{\partial U_m}{\partial V_i}=h^2\sum_j^n M_{i,j}V_j$$

$$\frac{\partial U_n}{\partial V_i}=hE_i$$

$$\frac{\partial R}{\partial V_i} = h\sum_{j}^{n} R_{ij}V_j$$

となる。これが支配方程式として各要素の $\boldsymbol{V}$を求めることとなる。
一方 Jc は各要素に印可される磁場の強さや方向によって変わる点（J_cの磁場依存性および磁場角度依存性）を考慮して下記のように記述した[3-5]。

$$J_c(B,\theta) = J_c(B)\cdot F(\theta),\ \ J_c(B) = J_{c0}\frac{B_0}{B_0+|B|} + J_c{}',\ \ F(\theta) = (\alpha\sin^2\theta + \cos^2\theta)^{-0.75}$$

…Equation (1)

ここで θ は、薄板近似した有限要素の表面（つまり超伝導電流が流れる面）とその有限要素における磁場 $\boldsymbol{B}$ とのなす角度を指す。
$\boldsymbol{J_c}$（Base $\boldsymbol{J_c}$）には Y 系バルク材で一般的な 77 K での値[10]を用いた（Fig. 5-1）。
このように、Jc として磁場の方向や大きさで数値上制限されることを意味するため、

$$\rho_{new} = \rho_{old}\cdot\frac{|\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r})|}{J_c}$$

により、個々の超伝導体要素においては電流密度が J_c に収斂するよう自己無撞着（セルフコンシステント）に収束計算をおこなっている。

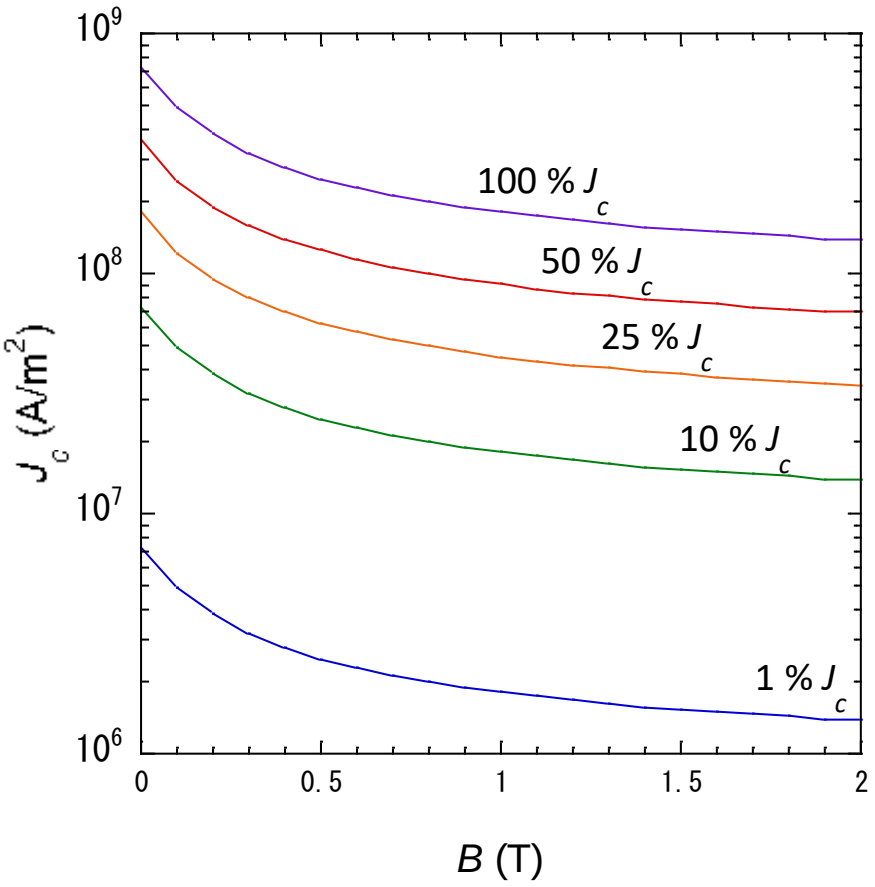


Fig. 5-1 ： 解析に用いた臨界電流密度 J_c（θ =90 ° ）

5.3　電磁界数値解析の解析条件

前述の電磁界解析方法を用いて、磁気浮上力および捕捉磁界について解析をおこなった。両者とも種結晶 4 個を想定したものとし、各領域間の超伝導結合状態は、以下の2つの視点で解析した。1つは結晶領域間、つまり結晶領域境界(G.B.)での J_c 影響（母材 J_c に対し結晶領域間の J_c を 0 ～100 %の範囲で変化させた場合）である（これを Case A とする）。もう1つは領域間に形成した絶縁相 [0 %J_c]の深さ影響である（これを Case B とする）。

解析条件（磁気浮上力および捕捉磁界解析で共通）をまとめたものを Table 5-1 に示す。

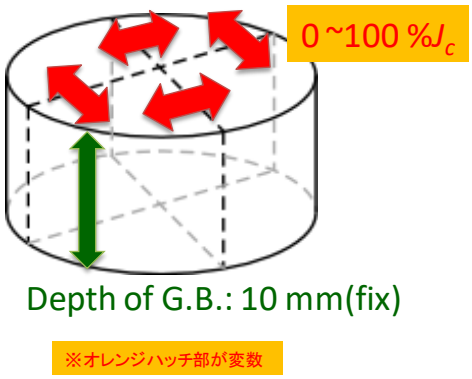
次項以降では、磁気浮上力および捕捉磁界解析それぞれについての解析条件及び結果、考察を記載する。

Table 5-1 ： 解析条件
（下に Case A, CaseB の条件相当の概略図を記載）

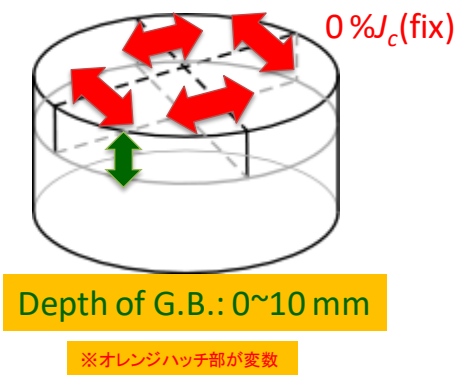
Conditions		Base J_c	J_c at G.B.	Depth of G.B.	Note
Case A	no.1	・J_{c0} = 6.35x10^8 (A/m^2) ・B_0 = 0.17 (Tesla) ・J_c' = 6.35x10^8 (A/m^2) ・α = 0.446 in Equation (1)	100 % (base) J_c	10 mm	The same as no G.B. condition.
	no.2		50 % (base) J_c		
	no.3		25 % (base) J_c		
	no.4		10 % (base) J_c		
	no.5		1 % (base) J_c		
	no.6		0 % (base) J_c*		
Case B	no.7		0 % (base) J_c*	0 mm	The same as conditon no.1
	no.8			1 mm	
	no.9			2 mm	
	no.10			3 mm	
	no.11			5 mm	
	no.12			10 mm	The same as conditon no.6

*:non-superconducting junction

CaseA: J_c level at G.B.(weak link)



CaseB: Depth of G.B. with 0 %J_c



5.4　磁気浮上力

5.4.1 磁気浮上力解析について

解析形状は Fig. 5-2 に示すように、種結晶 4 個を想定したものである。バルク体はゼロ磁場冷却（ZFC; zero field cooling）した後、同軸上に永久磁石(表面磁界 0.47 Tesla)を配し、遠方から近接させ、反発力(バルク体全体で各要素に働くローレンツ力を体積積分して算出)を浮上力として解析した。ここで用いた有限要素数は 9976 個、うちバルク超伝導体に 9720 個、永久磁石に 256 個とした。

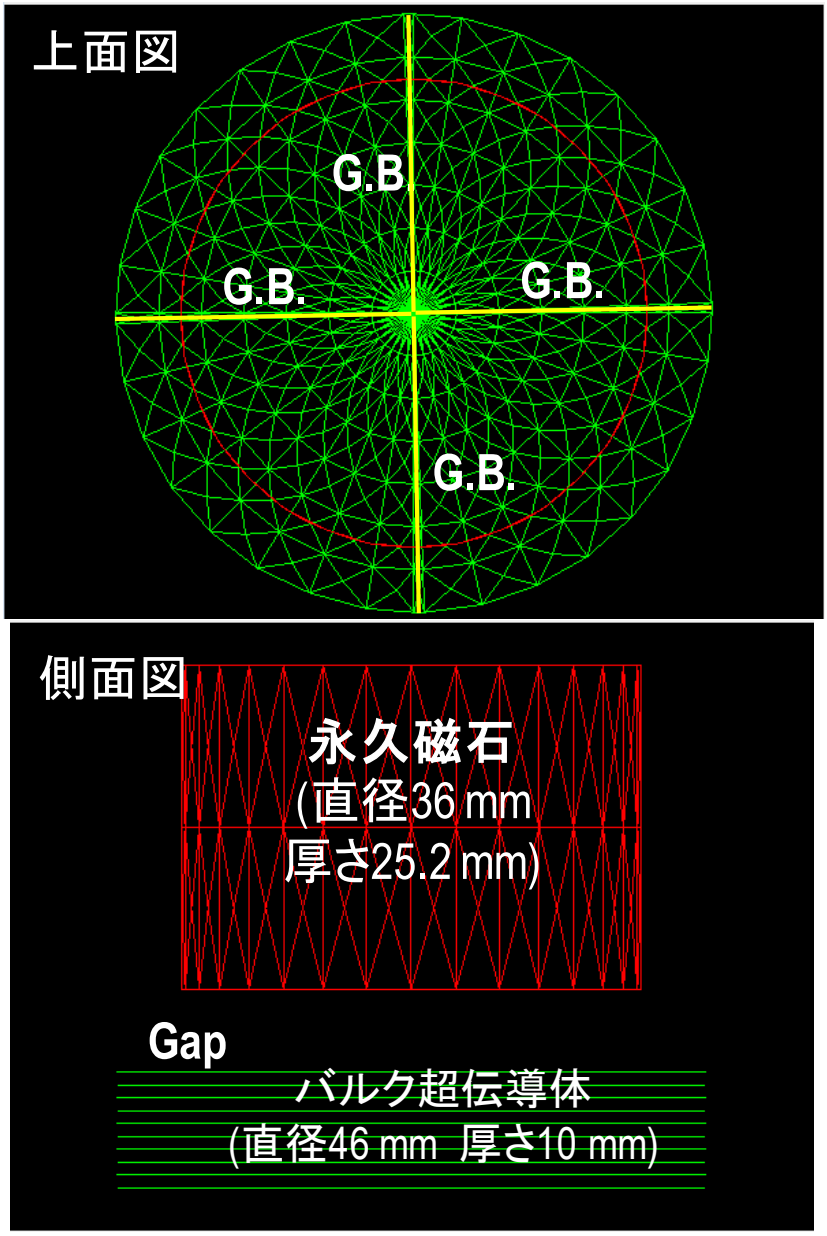


Fig. 5-2 ： 磁気浮上解析のマグネット、バルク形状およびG.B.位置

Fig. 5-3には数値解析例を示す。永久磁石は実際には円柱形だが、(発生磁場と等価な円環電流部分のみ必要ゆえ)円筒形状でメッシュ分割している。

また、磁気浮上力の実験結果と解析結果との比較をFig. 5-4に示す。実験値と本解析値とは非常によい一致を確認しており、本解析の妥当性を示すものと考える。

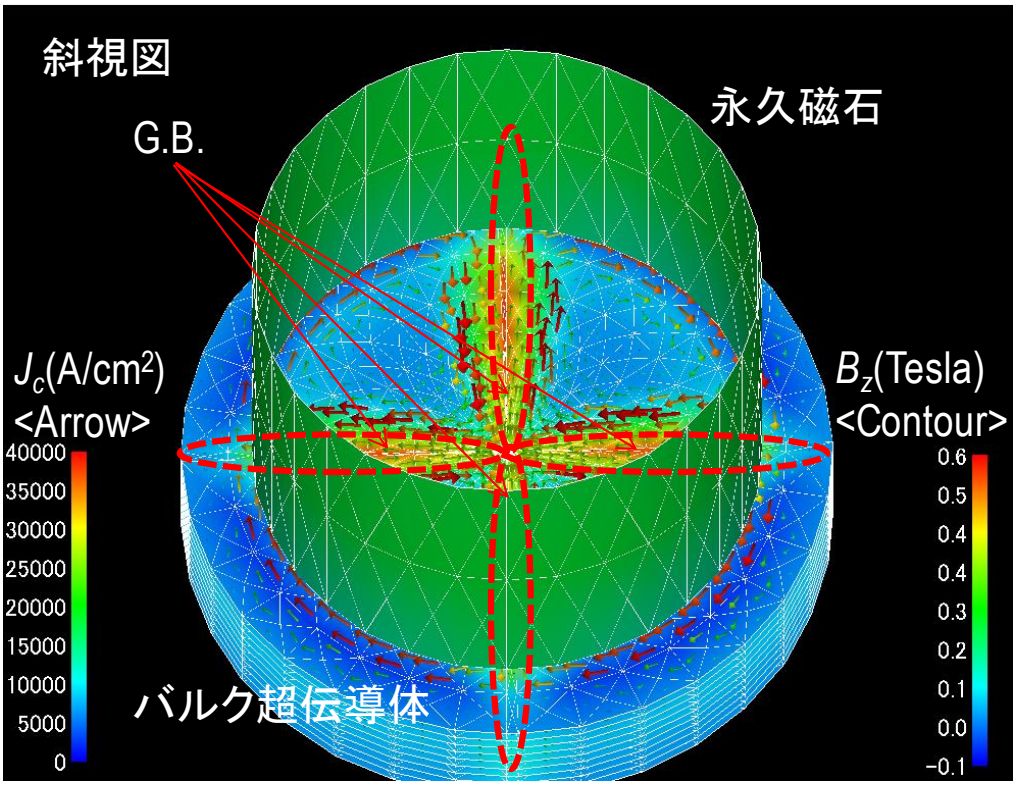


Fig. 5-3 ： 数値解析例(図中のカラー矢印およびカラーマップはそれぞれバルクの磁場および超伝導電流を示す)

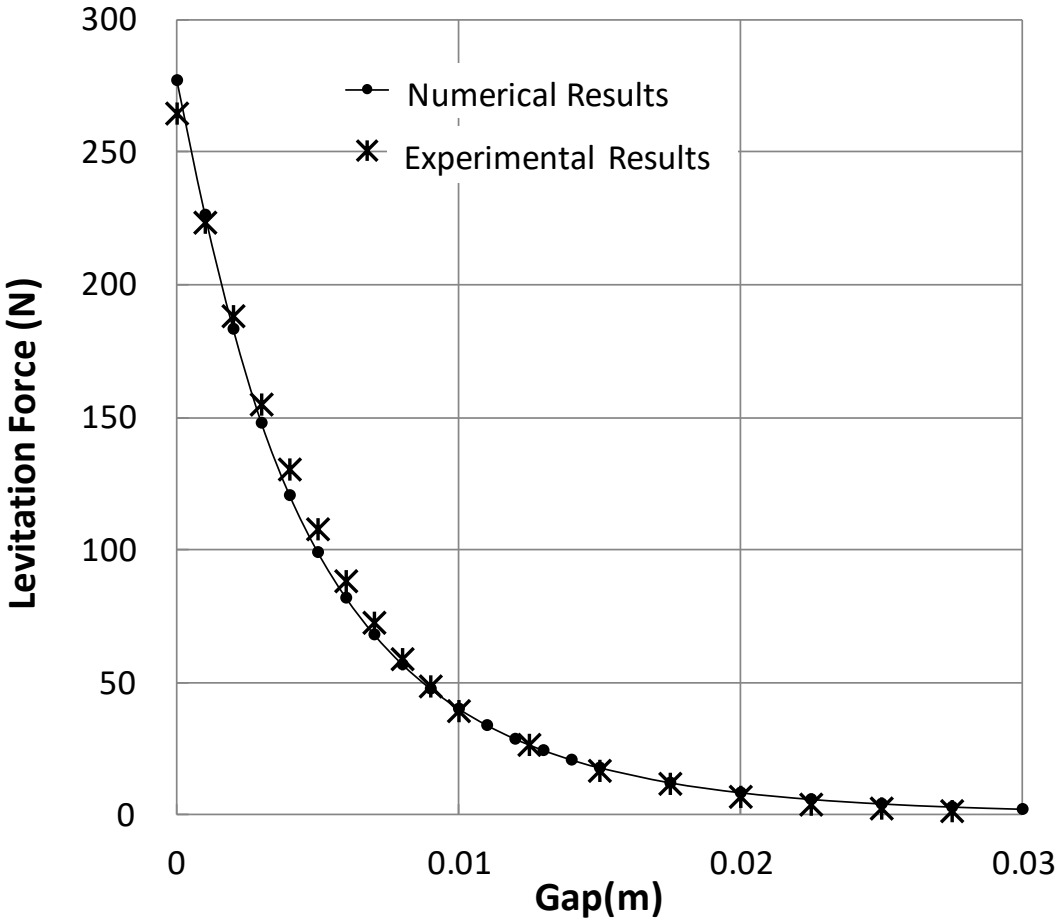


Fig. 5-4 ： 本解析と実験との磁気浮上力の比較

5.4.2 磁気浮上力の解析結果と考察

はじめに、結晶領域間のJ_c影響(G.B.深さは10 mm固定)について解析した。Fig. 5-5に母材J_cを100%とした場合0～100 %の範囲で結晶領域間のJ_cを変化させた場合の超伝導電流Jの分布(カラー矢印)および磁界強度B_z(コンター図)を示す。表示は表面（第一層）から見た表示で、永久磁石が最もバルク体に近接した状態(Gap 0 mm)を表示している。まず100 % J_cから見ていくと、バルク体の内周および永久磁石位置相当で大きな電流密度の円環電流(赤い矢印)が流れていることが分かる。ここから結晶領域間の超伝導結合状態が低下（100 %J_c→0 % J_c） するに従い、結晶領域間を横切る電流が制約を受けてバルク全体の円形状から次第に扇形状(円4分割)に遷移している状態がわかる。またこれに伴い、結晶領域間に永久磁石からの磁界B_zが侵入していく様子が見て取れる。結晶領域間近傍での位置での超伝導電流密度よりも少し磁界が緩和した位置での超伝導電流密度の方が高い(赤く太い矢印)のはこの磁界の影響で臨界電流密度が磁場強度や角度依存性が影響したためである。

更に、結晶領域間（G.B.）の異なったJ_cの影響による各Gap（バルク体と永久磁石との距離）での磁気浮上力をFig. 5-6にプロットした。バルク体に永久磁石が近づくにつれ、いずれの条件でも磁気浮上力が増加していきGap 0 mmで最大値をとる。この最大磁気浮上力を結晶領域間の超伝導結合性（母材J_c比）で整理したプロットをFig 5-7に示す。母材J_c比100 %から50 %までは相対的に緩やかに浮上力は低下するが、0 %に近づくにつれ磁気浮上力の低下は大きくなる傾向が見て取れる。また4分割された扇型4個でも一定の浮上力(150N程度)は得られるがバルク全体を巡る円形状電流の場合に比べて半分程度(約55 %)に低下する。

次に領域間に形成した絶縁相 [0 %J_c]の深さ影響についても同様に解析した。Fig. 5-8はFig. 5-6と同様に縦軸に磁気浮上力を横軸にGap（バルク体と永久磁石との距離）のプロットである。絶縁層深さが増すに従い磁気浮上力は相対的に減少している。Gap 0 mmでの最大磁気浮上力を絶縁層深さで整理したプロットをFig. 5-9に示す。絶縁層深さが浅い場合は最大磁気浮上力の低下は相対的に大きく、絶縁層深さ3 mmを越えて深くなると低下は緩やかになる。このようにFig. 5-7からは、結晶領域間の超伝導結合はJ_c比50 %を越えてしまうと磁気浮上力は大きく低下し、Fig. 5-9からは結晶領域間の絶縁相はわずかな存在でも影響が大きいことが分かる。

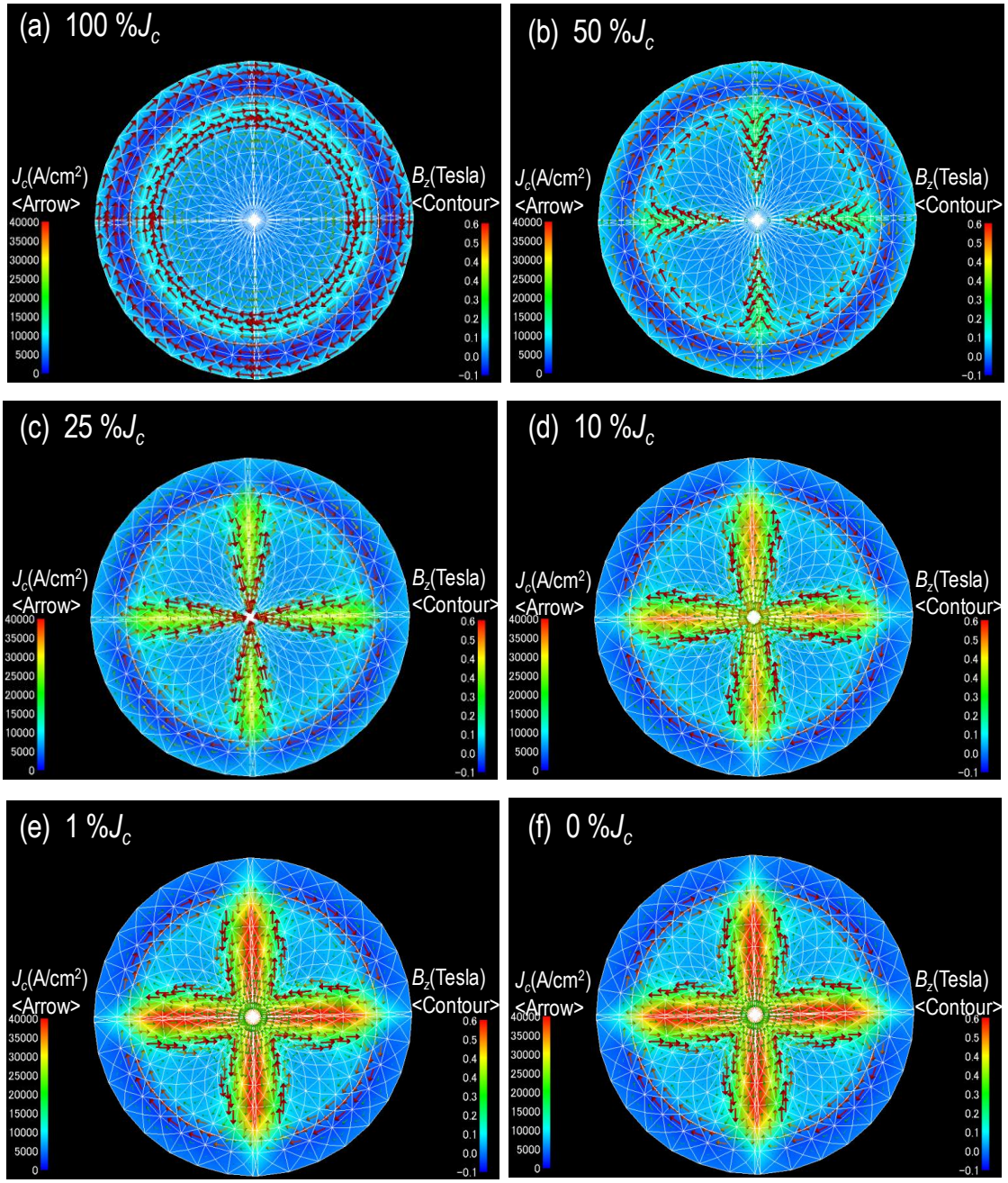


Fig. 5-5 ： 超伝導電流 J 分布(color arrows) およびz方向(紙面に垂直)磁界 B_z(color contour)
(a) 100 %J_c, (b) 50 %J_c, (c)25 %J_c, (d)10 %J_c, (e) 1 %J_cおよび(f) 0 %J_c

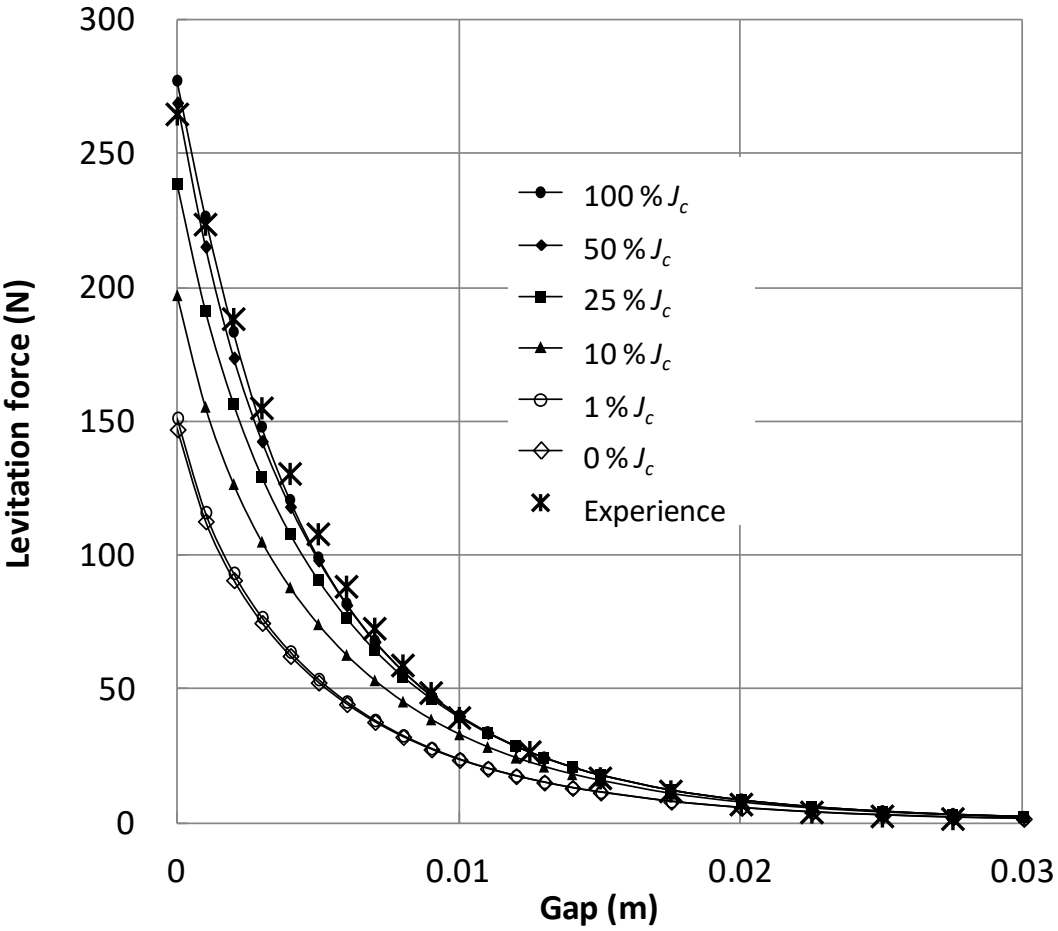


Fig. 5-6 ： 各条件での磁気浮上力のGap依存性
（結晶領域間のJ_cの影響(G.B.の深さは10 mmに固定)）

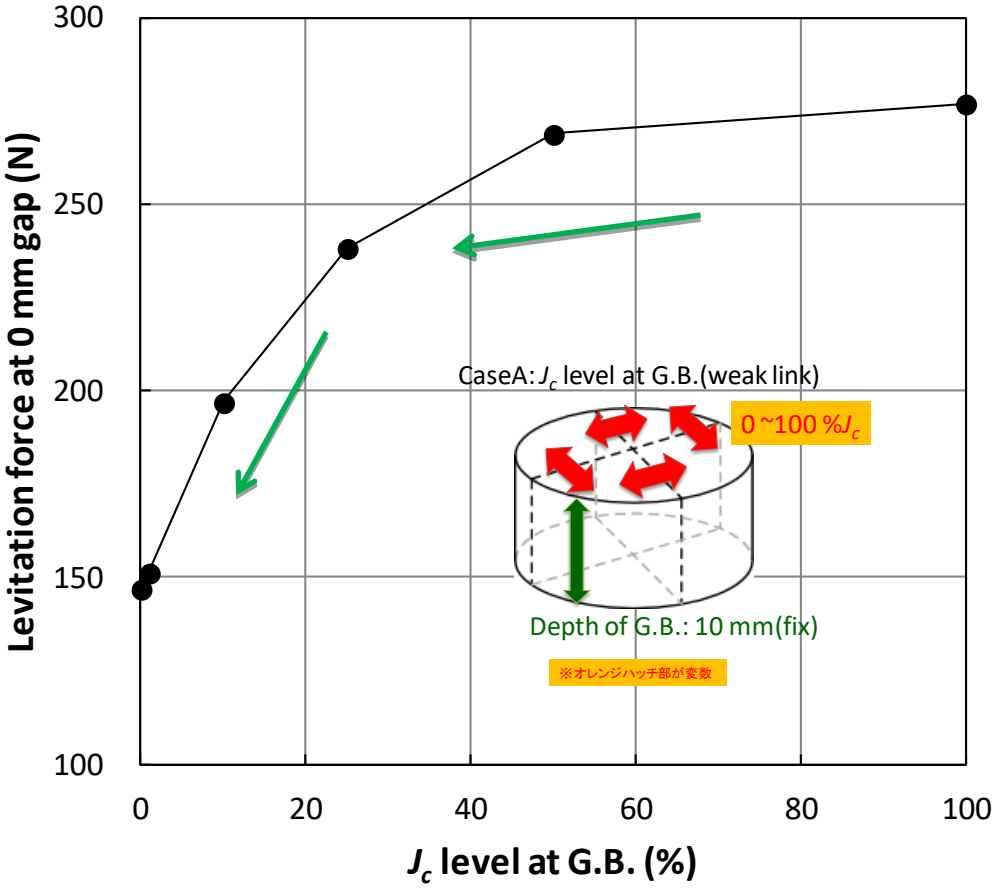


Fig. 5-7 ： 磁気浮上力と超伝導結合状態の関係
（結晶領域間のJ_cの影響(G.B.の深さは10 mmに固定)）

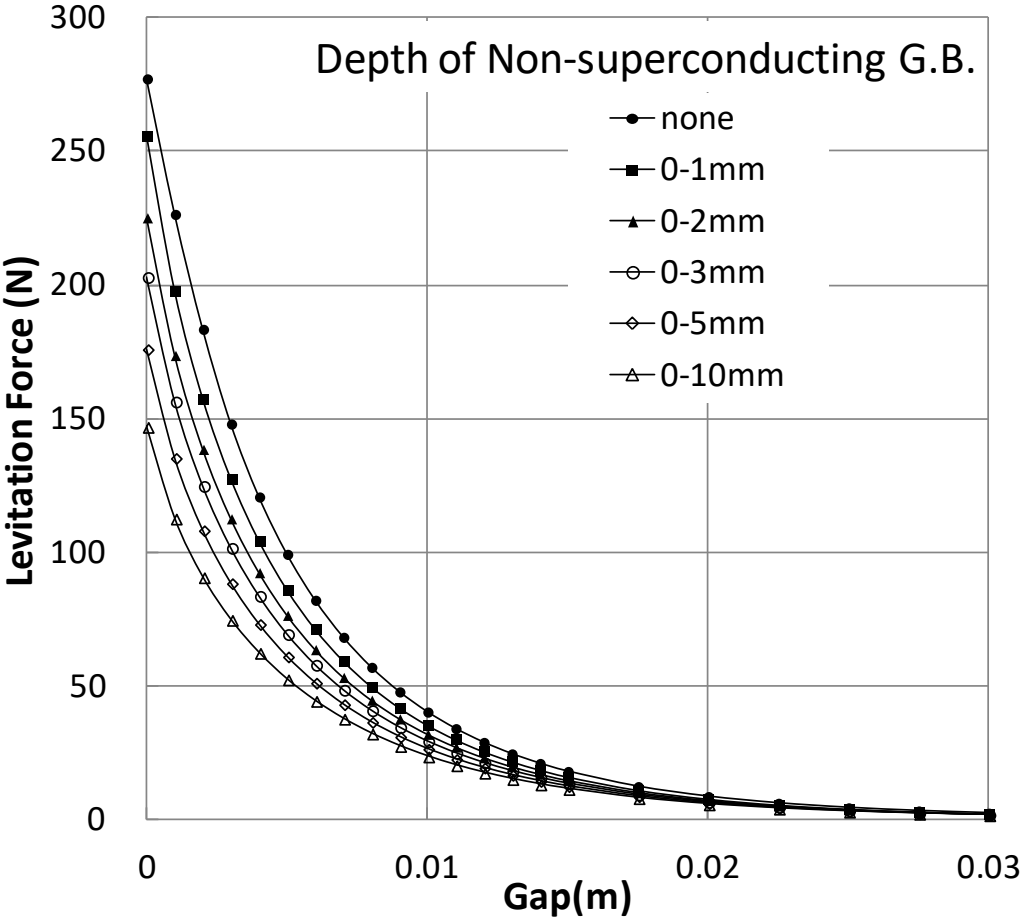


Fig. 5-8 ： 各条件での磁気浮上力のGap依存性
（絶縁相の深さ影響）

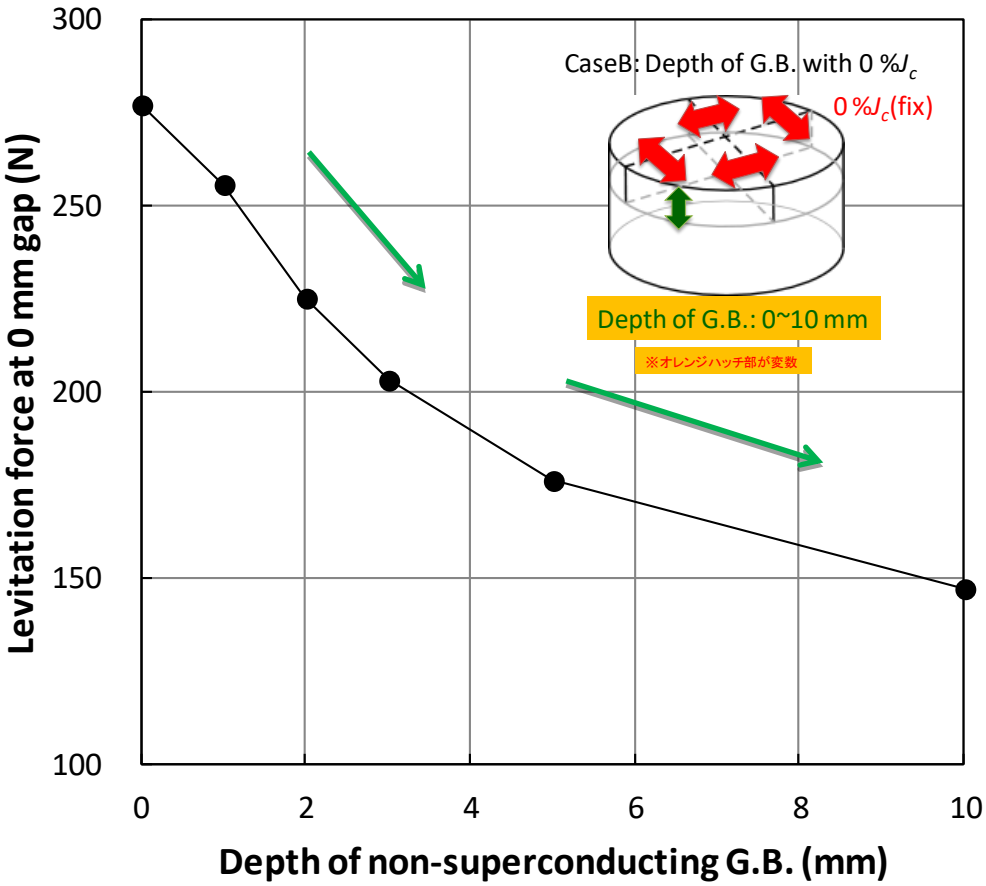


Fig. 5-9 ：磁気浮上力と絶縁相の深さの影響
（絶縁相の深さ影響）

最後にバルク体の厚さ位置での磁気浮上力への寄与について検討した。算出にはバルク体の厚さを1 mm毎に区切った各層の磁気浮上力(寄与)を算出した。まず、結晶領域間のJ_c影響(G.B.深さは10 mm固定)について解析した。Fig. 5-10は各層の磁気浮上力を、結晶領域間の超伝導結合状態(母相J_c比)で分類したものである。母相のJ_cと同じ100 %J_cの場合、磁気浮上力はほぼ第一層（0~1 mm）で担っていることが分かる。結晶領域間の超伝導結合状態の低下(25 %J_c~0 %J_c)に従い、より深い層も磁気浮上力への寄与が現れる。一方、第一層（0~1 mm）は磁気浮上力の大半を担うものの、1 %J_cで磁気浮上力の低下はほぼ飽和していくことがわかる。

次に結晶領域間における絶縁相深さ毎の各層磁気浮上力(寄与)の解析結果をFig. 5-11に示す。一見複雑な傾向に見えるが，絶縁相の深さを境に磁気浮上力寄与が変わる点が特徴である。絶縁相深さ2 mmを例にすると、2 mmまでの各相について着目すると第一層（0~1 mm）では磁気浮上力寄与が大きく、第二層（1~2 mm）では磁気浮上力寄与は大きくない。一方、2 mmを越えた層では、前述の傾向とは異なり、絶縁層の厚さ直下の層（つまり第三層（2~3 mm））では磁気浮上力寄与が（再び）大きくなり、それより下層（つまり第四層以降（3 mm~））では磁気浮上力寄与は再び低下している。加えて第一層（0~1 mm）と絶縁層厚さ直下の層での磁気浮上力の寄与は絶縁層厚さが大きくなるにつれ絶縁層厚さ直下の層の方が寄与は小さくなる。これは結晶領域間では絶縁相深さまでB_z方向の磁界が侵入し、絶縁層厚さ直下の層で磁界が侵入できず磁気浮上力が大きく発現すること、および永久磁石に近い方が磁気浮上力は大きくなること、との重畳した現象として説明できる(Fig. 5-12)。

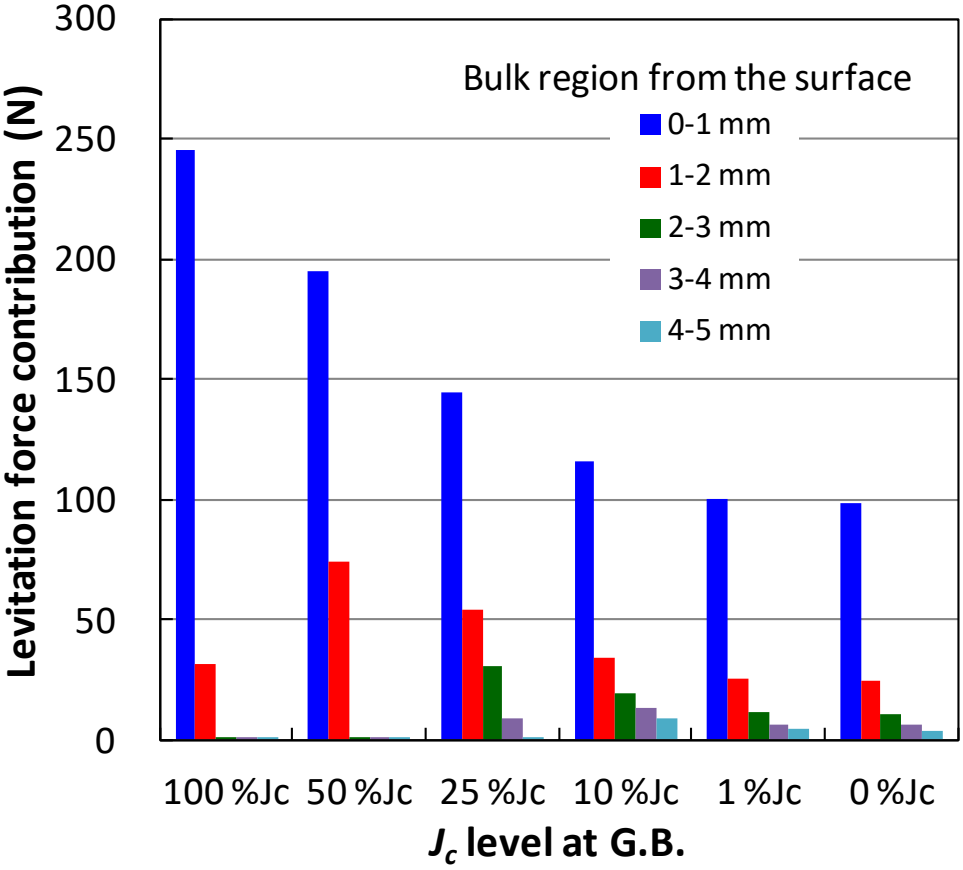


Fig. 5-10 ： 各条件でのバルク体厚さ位置での磁気浮上力寄与
（結晶領域間のJ_cの影響(G.B.の深さは10 mmに固定)）

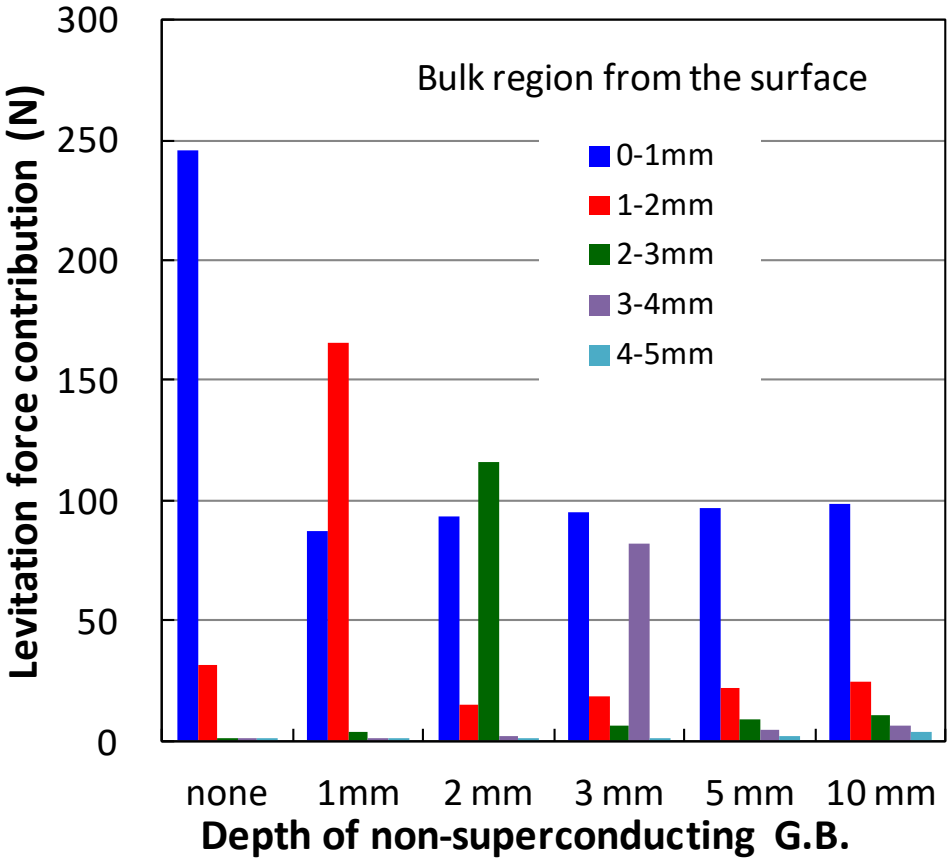


Fig. 5-11 ： 各条件でのバルク体厚さ位置での磁気浮上力寄与
（絶縁相の深さ影響）

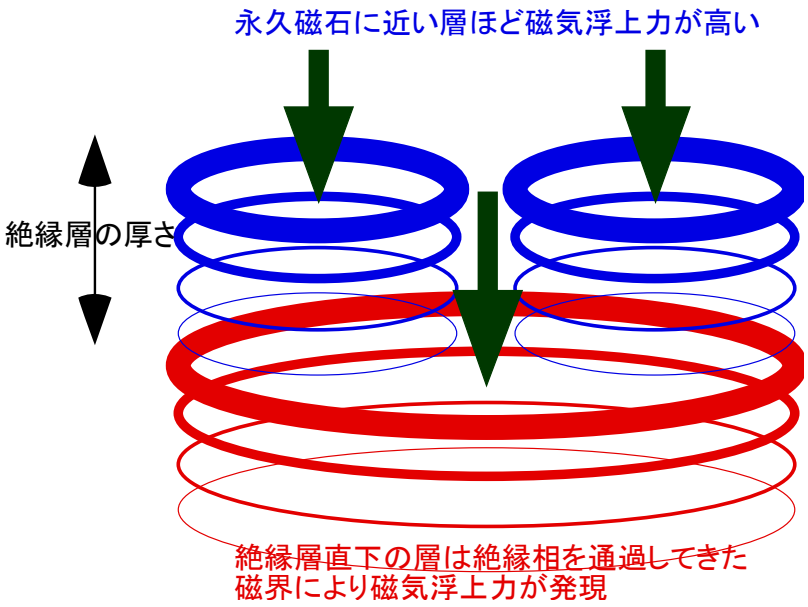


Fig.5-12 ： 絶縁相深さ毎の磁気浮上力寄与の概説図
（リングは超伝導電流が流れるエリアを，太さは電流密度の大きさを表現）

5.5　捕捉磁束密度分布

5.5.1 捕捉磁束密度分布解析について

次に捕捉磁界の解析を検討した。捕捉磁界の解析形状は磁気浮上力の解析でのバルク形状と同じ形状として Fig. 5-13 に示すように、種結晶 4 個を想定したものである。初期に着磁外部磁界 3 Tesla として磁場中冷却（FC; field cooling）し、外部磁界ゼロにした後の捕捉磁界を解析している。ここで用いた有限要素数は 5.4　磁気浮上力の解析と同じく 9720 個とした。

また Fig. 5-14 には数値解析例（発生磁界をカラー矢印に、バルク体の超伝導電流密度をコンターとして表示）を示す。

5.5.2捕捉磁束密度分布の解析結果と考察

はじめに、結晶領域間のJ_c影響(G.B.深さは10 mm固定)の場合について解析した。　Fig. 5-15に領域内J_cを100 %とした場合0～100 %の範囲で結晶領域間のJ_cを変化させた場合の超伝導電流J分布(カラー矢印)および磁界B_zを示す。表示は表面（第一層）から見た表示である。Fig. 5-15から分かるように結合状態の低下に応じて結晶領域間を跨ぐ箇所で超伝導電流の方向が大きくかえられ、相対的に捕捉磁界も低下していく。特に25 %J_c以下では結晶領域間(G.B.)を跨ぐ電流は顕著に減少し、領域に沿って電流が流れる傾向が見て取れる。次にFig. 5-16に縦軸に捕捉磁界強度B_zを横軸に位置(X, Y)の分布図を示す。50 % J_c以下の超伝導結合状態では捕捉磁界ピークは分割され、複数に分かれたピークとなる。逆に捕捉磁界が単一ピークであることは、結晶領域間の結合状態は50 %J_c超が必要であることがわかる。

次に結晶領域間におけるG.B.深さ影響（絶縁相 [0 %J_c]に固定した場合）についても同様に解析した。この場合の図4に相当する超伝導電流分布図は表面（第一層）から見た表示であるため、絶縁層が0 mm以外は第一層には必ず絶縁層を挟む条件のため超伝導電流は、ほぼ類似した表示になるため割愛する。Fig. 5-17はFig. 5-16と同様に縦軸に捕捉磁界強度B_zを横軸に位置(X,Y)の分布図を示す。絶縁層深さが2 mmまでは単一ピークの捕捉磁界分布をもち、絶縁層深さ3 mm以上で複数ピークをもつことがわかる。逆に捕捉磁界が単一ピークであることは、絶縁層は表面から2 mm以下であることを意味する。

これら2条件について捕捉磁界ピーク値をまとめた図が、Fig. 5-18、 Fig. 5-19である。Fig. 5-18は結晶領域間（G.B.）の超伝導結合状態が母相J_cに比した値(0 %～100 %J_c)を横軸に、Fig. 5-19では絶縁層の深さを横軸にプロットし、図内に捕捉磁界が単一／複数ピークの情報も付記している。このように単一捕捉磁界となるには結晶領域間の結合は母相J_cに比して50 %J_c以上もしくは絶縁層深さであれば2 mm以下である必要があり、良好な超伝導結合でなければ実現しないことが分かる。一方、これまで複数種結晶(4個以上)による結晶成長方法で実際のバルク捕捉磁界が単一なケースは*MUSLE*法のみであり、このような単一ピークは、少なくとも先述の水準のような良好な超伝導結合が実現していることを示唆している。

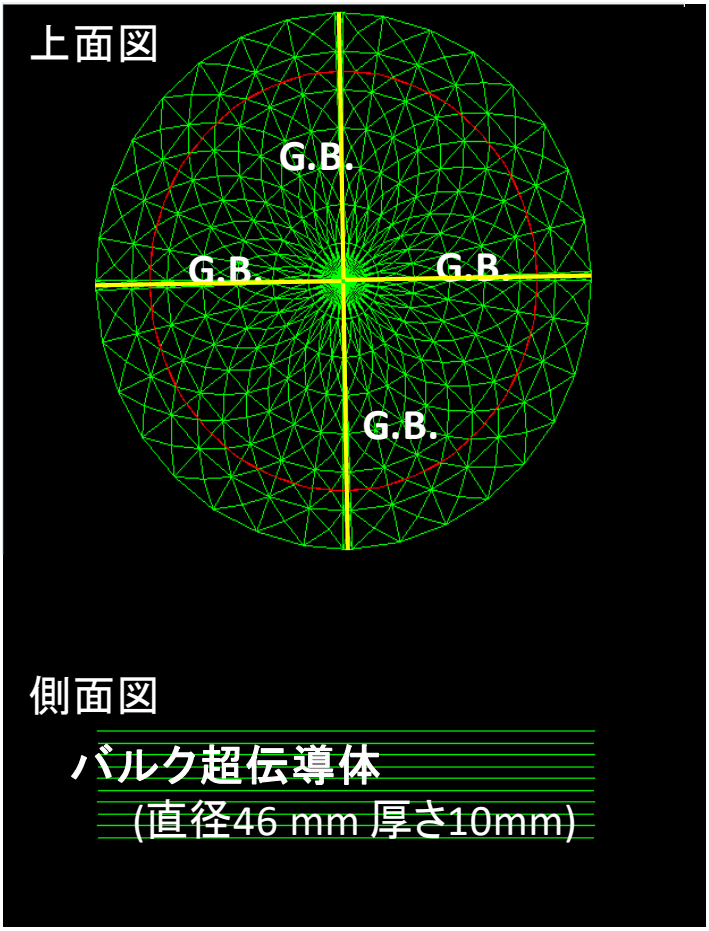


Fig. 5-13 ： 解析バルク形状と G.B.位置

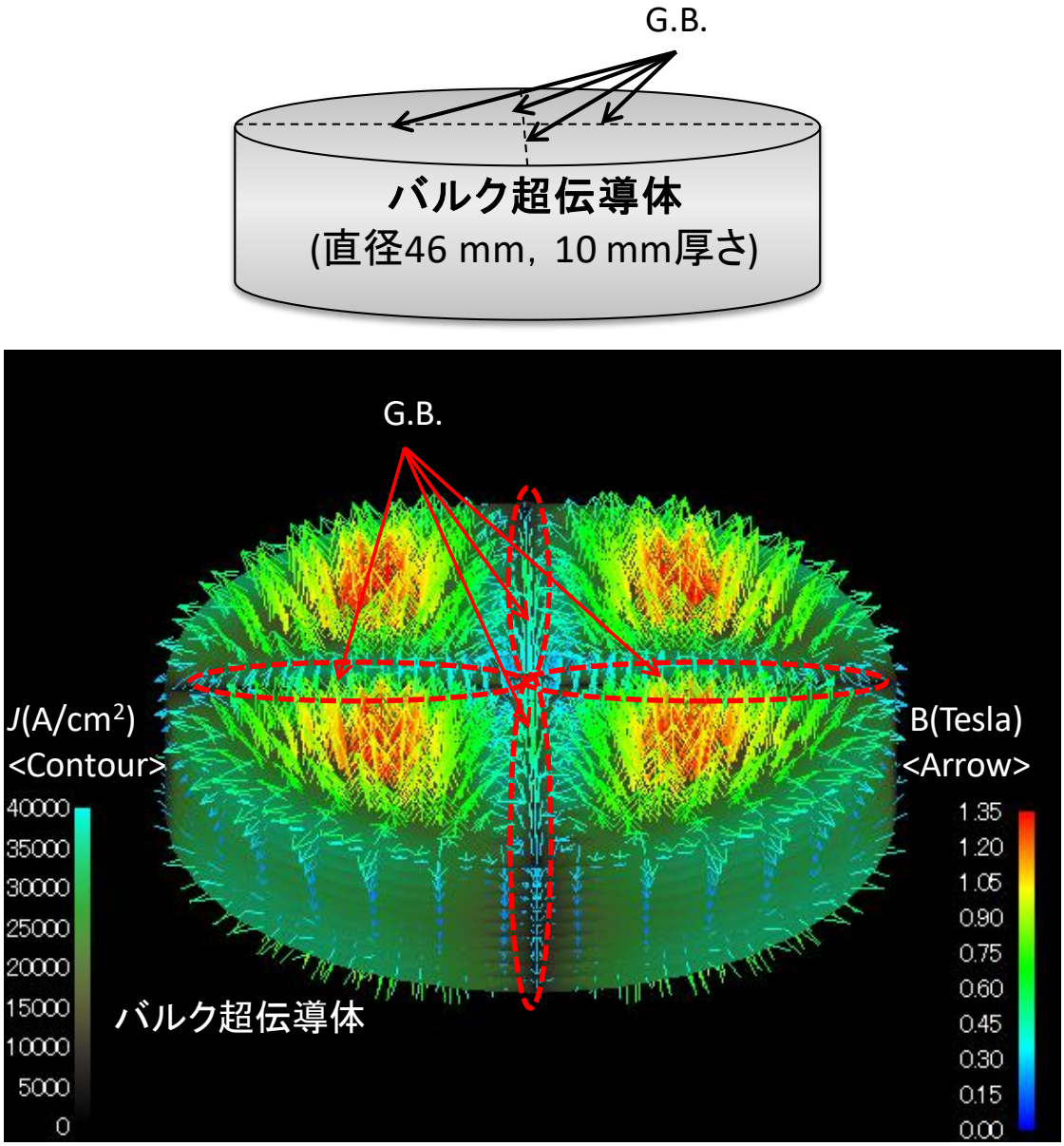


Fig. 5-14 ： 数値解析例(図中のカラー矢印およびカラーマップは
それぞれバルクの磁場および超伝導電流を示す)

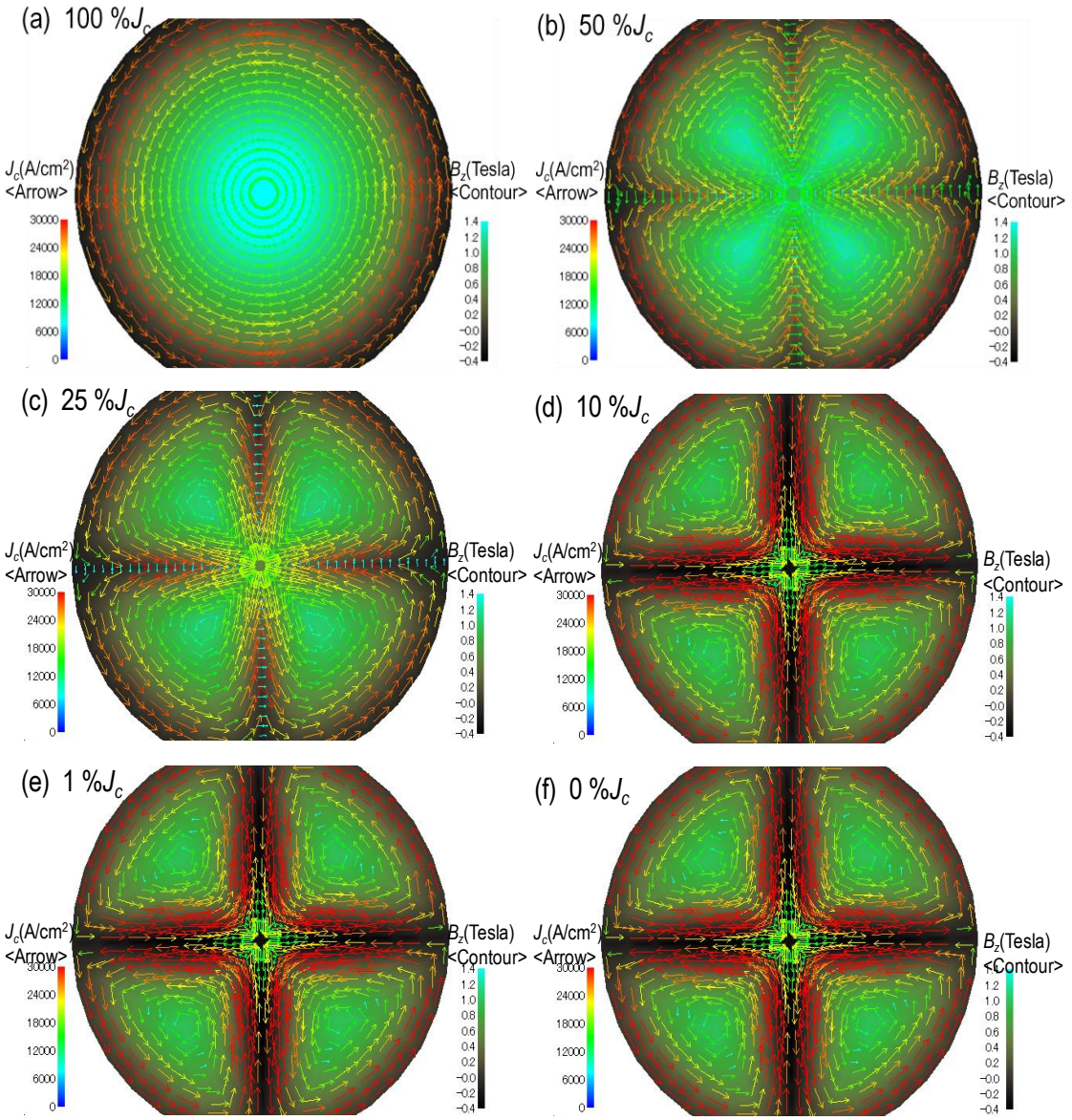


Fig. 5-15 ： 超伝導電流J分布(color arrows) およびz方向(紙面に垂直)磁界B_z(color contour)
(a) 100 %J_c, (b) 50 %J_c, (c)25 %J_c, (d)10 %J_c, (e) 1 %J_c および (f) 0 %J_c

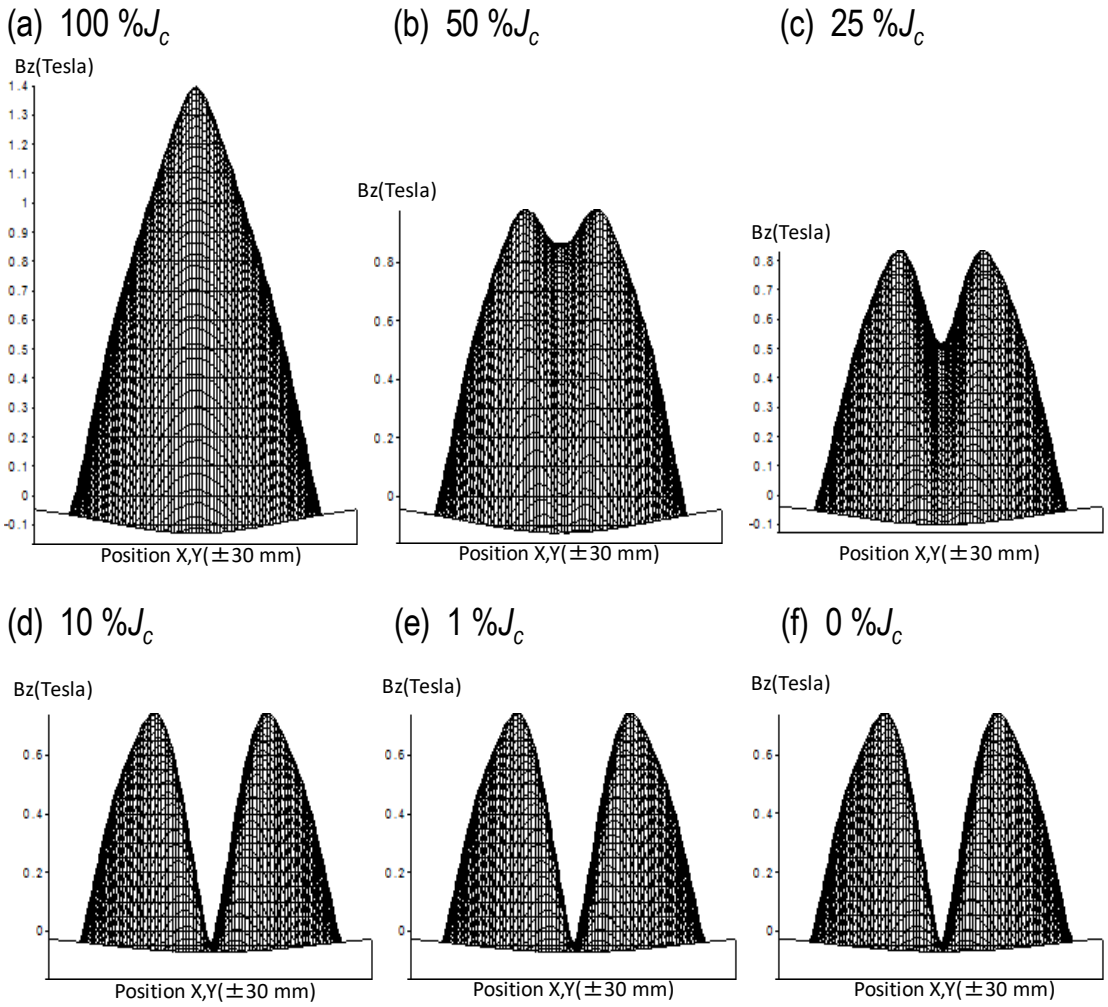


Fig. 5-16 ： 各条件での捕捉磁界B_z分布

（結晶領域間の超伝導結合を母相のJ_cに比して100 %J_c~0 %J_cで変化した場合）

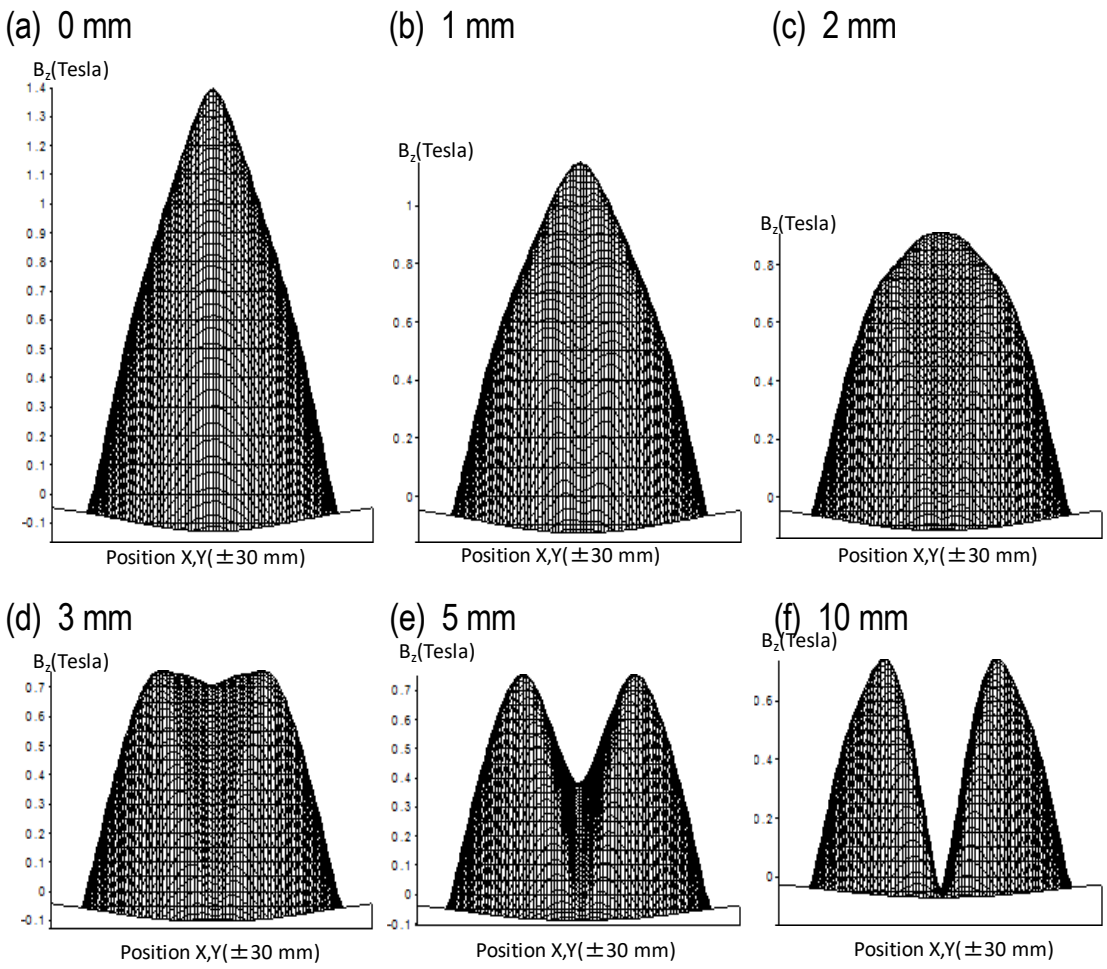


Fig. 5-17 ： 各条件での捕捉磁界B_z分布

（結晶領域間におけるG.B.深さ[0 mm~10 mm]を変化した場合（絶縁相 [0 %J_c]に固定））

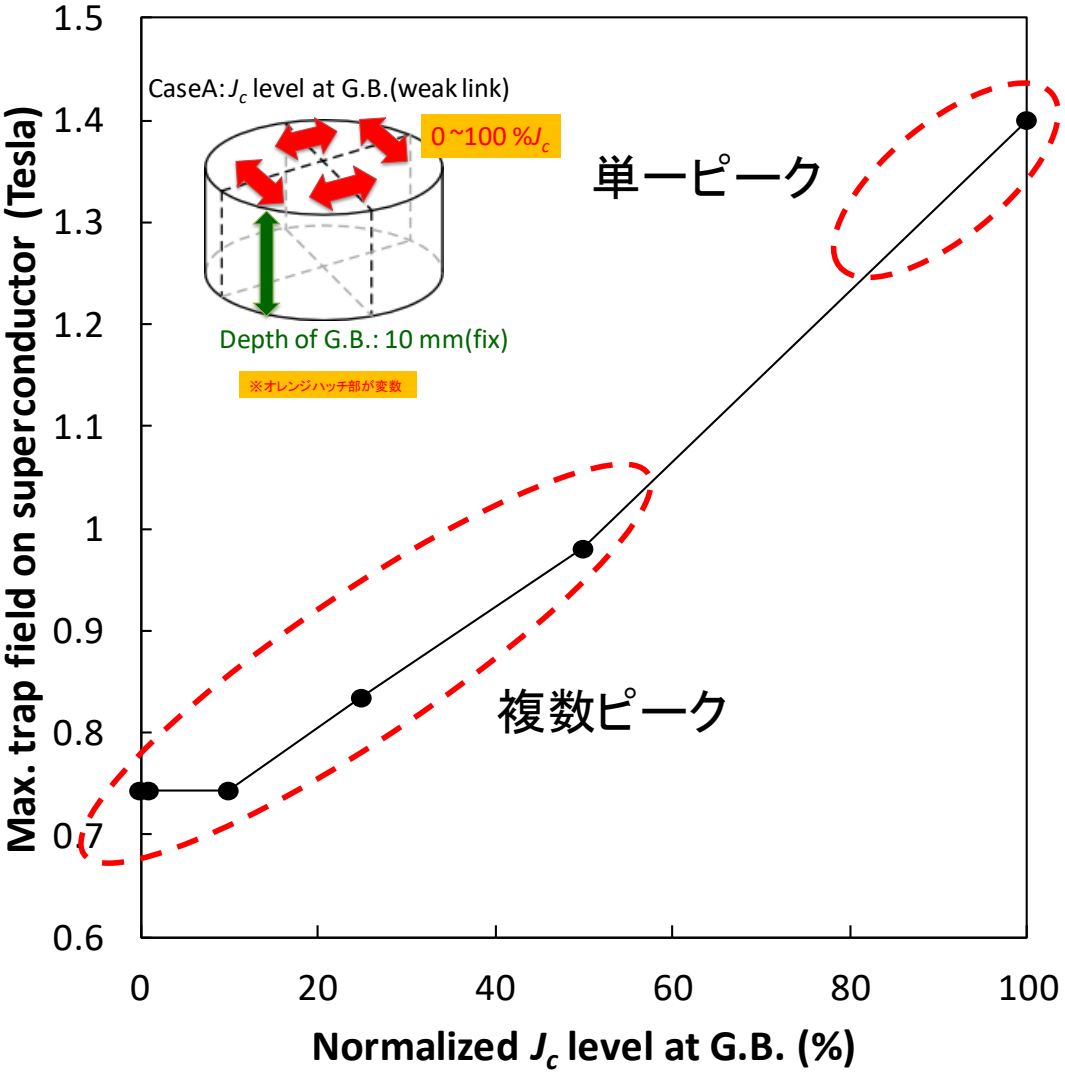


Fig. 5-18 ： 各条件での最大捕捉磁界B_z分布
（超伝導結合を母相のJ_cに比して100 %~0 %で変えた場合）

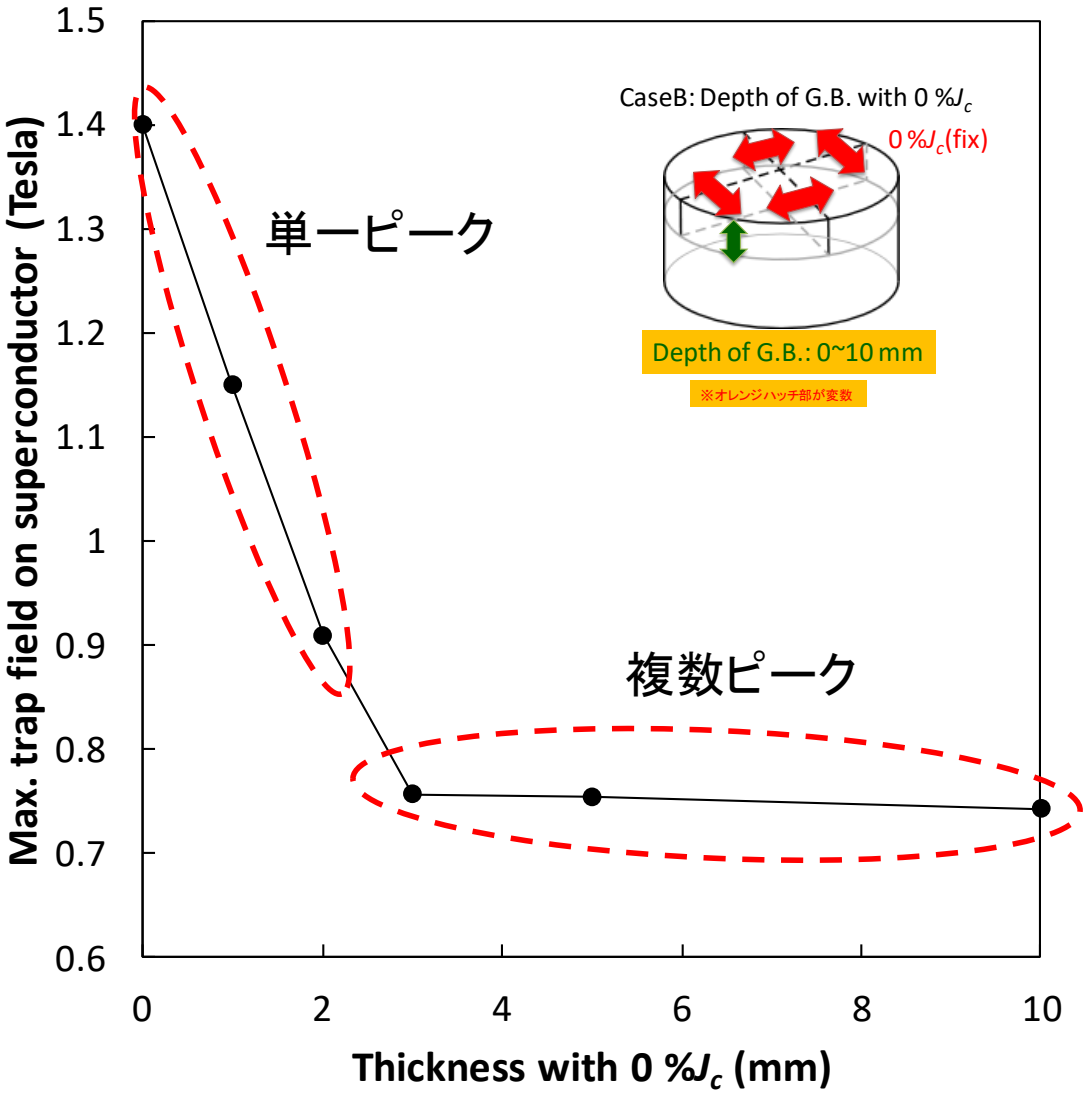


Fig. 5-19 ： 各条件での最大捕捉磁界B_z分布
（結晶領域間における絶縁相深さ影響）

5.6　磁気浮上力および捕捉磁束密度分布の比較

これまでに 5.4 節では磁気浮上力について、5.5 節では捕捉磁束密度分布について、5.3 節で示したような種結晶 4 個想定した各結晶成長領域境界（G.B.）上の超伝導結合状態を2つの視点で電磁界数値解析をおこなった。1つは G.B.での J_c 影響（母材 J_c に対し結晶領域間の J_c を 0 ～100 %の範囲で変化させた場合；Case A）、もう1つは G.B.上に絶縁相 [0 %J_c]が形成された前提で、その深さ影響；Case B）である。いずれも仮想的条件ではあるものの、Case A、Case B は、従来の複数種結晶成長方法では十分生じるケースであり、*MUSLE* 法においても種結晶が(100)/(100)配置からの結晶方位不整合（ミスオリエンテーション）なども考慮すれば十分生じうるケースであると考えている。

今回、仮想的に G.B.上の超伝導結合を変えることで、実際のバルク超伝導応用にどのような影響を与えるかを、バルク超伝導体のサイズおよび特性／条件は、共通条件として、主要なバルク応用である磁気浮上応用および磁石応用（捕捉磁束密度分布）において比較した。磁気浮上応用では、Gap が 0 mm での磁気浮上力を、磁石応用（捕捉磁束密度分布）では最大磁束密度を、機能性指標として比較した。そこで、様々な条件を課したバルク超伝導体を共通として、磁気浮上力応用に用いた場合、もしくは磁石応用（捕捉磁束密度分布）に用いた場合でのそれぞれの機能性指標を直接比較した。バルクの状態を分けて、Fig.5-20 には Case A、Fig.5-21 に Case B の結果を示している。

いずれも G.B.上の超伝導結合状態が悪くなる、もしくは絶縁層が深くなるに従い、まず最大捕捉磁界に大きく影響してくることがわかる。その後に、結合状態が相当悪い場合、もしくは絶縁層が相当深くなる場合に浮上力特性が低下することが見て取れる。今回、確かにある限定モデル（永久磁石のサイズや磁場強度など）ではあるが、一般化するには、さらなる検討が必要と考えるが、複数種結晶を用いた結晶成長バルク（*MUSLE* 法を含む）を採用する場合、浮上力による把握よりも、捕捉磁束密度分布（最大磁束密度）をきちんと把握しておくことは、いずれの応用においても重要ではあると考えることができる。また磁気浮上力については Case B の絶縁層の深さ影響が、Case A よりも 大きいことから、バルク超伝導体の表面状態に配慮の必要があると考えることができる。いずれにしても、G.B.上の超伝導結合状態は十分良好であることは好ましく、その実現方法の 1 つとして *MUSLE* 法は重要な製造技術であると言える。

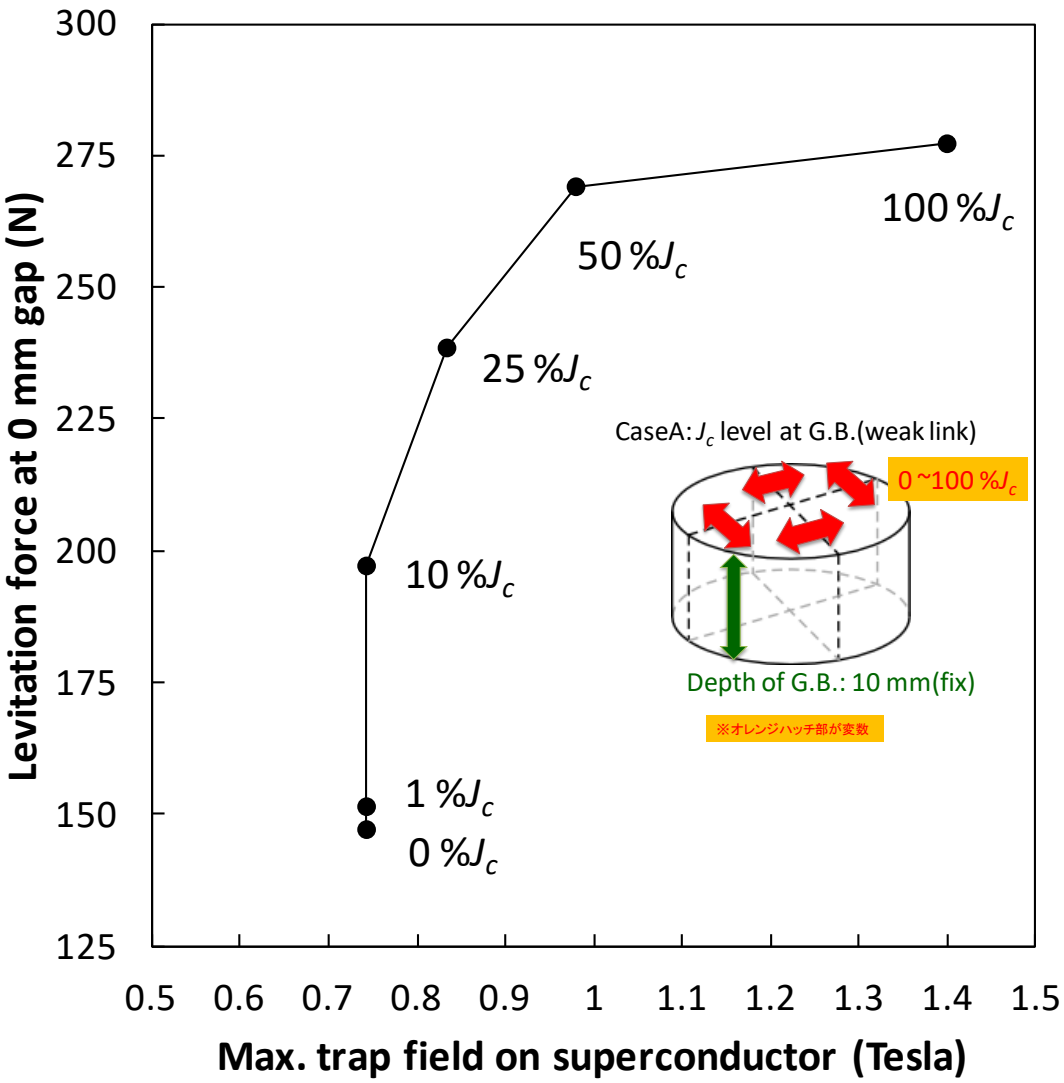


Fig. 5-20 ：最大捕捉磁界B_zと磁気浮上力の関係

（超伝導結合を母相のJ_cに比して100 %~0 %で変えた場合;Case A）

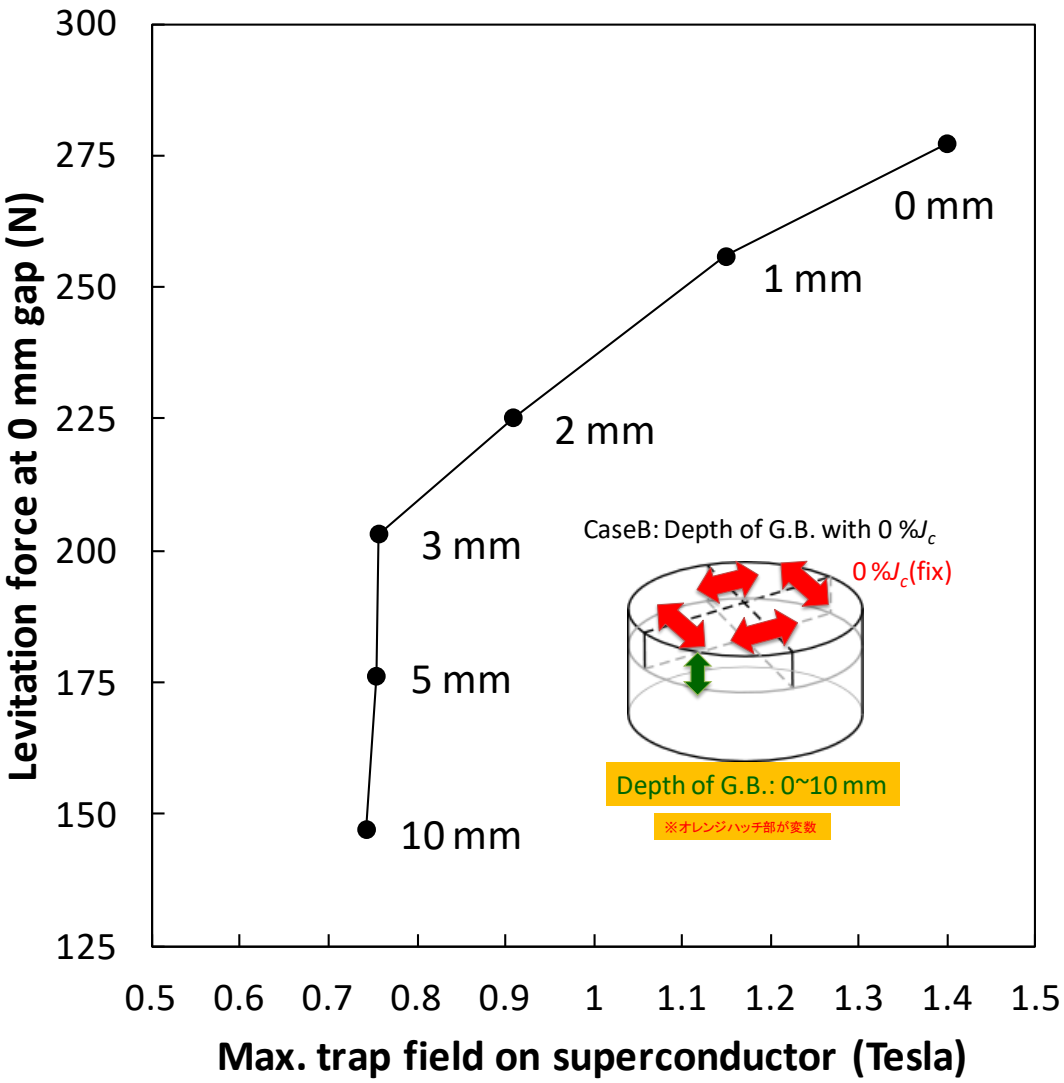


Fig. 5-21 ：最大捕捉磁界B_zと磁気浮上力の関係
（結晶領域間における絶縁相深さ影響;Case B）

5.7　まとめ

今回、複数種付け(4つの種結晶)を想定し、磁気浮上力および捕捉磁界について、数値解析条件として各領域間の超伝導結合状態を下記の2つの視点

① 結晶領域間のJ_c影響（母材J_cに対し結晶領域間のJ_cを0 ～100 %の範囲で変化させた場合）;Case A

② 領域間に形成した絶縁相 [0 %J_c]の深さ影響 ;Case B

で変化させて解析した。

●磁気浮上力

条件①では

- 結晶領域間の超伝導結合はJ_c比 50%J_cを越えてしまうと磁気浮上力は大きく低下。
- 100 %J_cの場合、磁気浮上力はほぼ第一層（0~1 mm）で担っているが超伝導結合状態の低下(25 %J_c~0 %J_c)で、より深い層も磁気浮上力への寄与が現れる。

条件②では

- 結晶領域間の絶縁相はわずかな存在でも影響が大きい。
- 絶縁相の深さを境に上層、下層でバルク(厚さ1 mm毎の)各層での磁気浮上力寄与は変わる。

が明らかになった。

●捕捉磁界分布

条件①では

- 捕捉磁界の最大値（ピーク磁界）はG.B.上の超伝導結合状態により大きく変化
- G.B.上の超伝導結合状態が領域内J_c に比して50 %超で単一ピークとなる。

条件②では

- G.B.上の非超伝導相の存在によって捕捉磁界は著しく低下する。
- 非超伝導相の深さが2 mm以内であれば、単一ピークとなる。

が明らかになった。

●磁気浮上力と捕捉磁界分布の比較

バルク超伝導体を共通として、磁気浮上力応用に用いた場合、もしくは磁石応用（捕捉磁束密度分布）に用いた場合でのそれぞれの機能性指標を直接比較（条件①、②）

- いずれの条件でも、G.B.の結合状態が悪くなるにつれてまず最大捕捉磁界に大きく影響し、その後に浮上力特性が低下する

- 一般化するには、さらなる検討が必要と考えるが、複数種結晶を用いた結晶成長バルク（*MUSLE* 法を含む）を採用する場合、捕捉磁束密度分布（最大磁束密度）をきちんと把握しておくことは、いずれの応用においても重要である
- 磁気浮上力については Case B の絶縁層の深さ影響が、Case A よりも　大きいことから、バルク超伝導体の表面状態に配慮の必要があると考えることができる。
- いずれにしても、G.B.上の超伝導結合状態は十分良好であることは好ましく、*MUSLE* 法はその実現方法の 1 つである。

参考文献

[1] Kameari A, J. Comput. Phys., **42**, pp.124, 1981.

[2] Sugiura T, Hashizume H, Miya K, Int. J. Appl. Electromagn. in Materials,**2**, pp.183, 1991.

[3] Hashizume H, Sugiura T, Miya K, Ando Y, Akita S, Torii S, Kubota Y, Ogasawara T, Cryogenics,**31**, pp.601, 1991.

[4] Uesaka M, Yoshida Y, Takeda N, Miya K, Int. J. Appl. Electromagn. in Materials,**4**, pp.13, 1993.

[5] Tsuchimoto M, Honma T, Takeda N, Uesaka M, Miya K, Eng. Analysis with Boundary Elements,**11**, pp.171, 1993.

[6] Sawamura M, Tsuchimoto M, Jpn. J. Ind. Appl. Math. **17** pp.199, 2000.

[7] Kim Y.B, Hemptead C.F, Strnad A.R, Phys. Rev. Lett.,**9**, pp.305, 1962.

[8] Morris R.C, Coleman R.V, Bhandari R, Phys. Rev. B, **5**, pp.895, 1972.

[9] Kramer E.J, J. Appl. Phys.,**44**, pp.1360, 1973.

[10]Sawamura M, Teshima H , Tsuchimoto M, Advances in Superconductivity X pp. 1345, 1998.

第 6 章
結論

RE-Ba-Cu-O(RE:Yおよび希土類元素)のバルク試料作製にはTSMG；Top Seeding Melt Growth法により、種結晶から結晶成長させて、当該材料の欠点ともいえるJ_cが低下する弱結合(Weak links)を抑制する方法が用いられてきた。近年の作製技術の向上により100 mmや150 mm超の試料も作製可能となってきており、さらなるバルク材料の応用にも期待されるところである。しかし本論第2章でも確認したように結晶成長速度は過冷却度の関数として表され、その結晶成長速度にも限界があることから、結果として特に大型サイズのバルク材料の結晶成長には相当な長時間を要してしまう工業的な課題が残されていた。

一方、このような問題を解消すべく種結晶を複数個使用した溶融複数種付け法の研究がおこなわれてきた。この複数種付け法の利点は各々の種結晶からそれぞれ結晶成長するため、複数の種結晶を用いることで、結晶成長すべき距離を短く設定することで、短時間にも関わらず大型材料の結晶成長が可能となる点があげられる。しかしながら、単純な複数種付け方法の適用では各々の種結晶から結晶成長した結晶領域の間の超伝導特性が著しく低下し、捕捉磁束分布では複数のピークが観測されてしまい、大型のサイズで期待される捕捉磁界強度より大幅に低下してしまう結果が複数報告されてきた。この原因は結晶成長領域間に排斥され、取り残された非超伝導相(RE_2BaCuO_5，CuO)が原因で、結晶成長領域間の超伝導結合を著しく低下させてしまい、あたかも複数の分離したバルクを寄せ集めたような状態となっていた。このような望まない非超伝導相の排斥を改善する為、種結晶間の距離を短く配置する方法(種結晶の近接配置)や、種結晶の方位を考慮した配置((110)/(110)結合)が検討されてきたが、工業的な観点から、大型材への適用上、前者は相当数の種結晶を準備する必要や、後者では個数2個での配置のみ実現し、2個を超えての適用は原理上難しいなど実用的でない点や捕捉磁束分布では複数のﾋﾟｰｸが現れる点など十分な効果を得るには至っていなかった。

そこで本論で記載したような複数種付けによる新しい結晶成長方法(*MUSLE*法:MUlti-Seeded seamLEss bulk)を考案した。本方法は結晶領域の間に排斥された非超伝導相を低減もしくはなくすことができ、捕捉磁束分布では単一ピークが得られるなどの優れた特徴をもつ。この基本概念は、前駆体を結晶成長開始温度の異なる2種類以上の層で構成し、結晶成長後、結晶成長開始温度の高い層を切り離し、結晶成長開始温度の低い層のバルク材料のみを用いる方法である。これは異なる結晶成長開始を用いることで2段階の結晶成長を実現し、結晶成長開始温度の低い層にとって結晶成長開始温度の高い結晶成長した層が、あたかも近接した種結晶のような役割を果たすことにある。

本論では第3章では、*MUSLE*方法による効果、つまり結晶成長領域間の排斥相が結晶成長開始温度の高い層には存在するものの、結晶成長開始温度の低い層には消失している点を確認した。第4章では、*MUSLE*方法を実際に適用した試料の超伝導特性を確認し、通常の複数種結晶方法で懸念／排除できなかった結晶成長領域間の超伝導結合が極めて優れ

ていることを確認し、更に捕捉磁界分布は、この特性を反映して単一ピークを持つことを確認した。また、種結晶の数やバルクの大きさに対しても柔軟に適用できる方法であることも確認できた。 *MUSLE*方法が実験的に適用された場合は十分な結晶成長領域間の超伝導結合状態であった点を踏まえて、最後に第5章では電磁界数値解析により仮想的に結晶成長領域間の超伝導結合状態を変えることで、バルク超伝導体の応用として多い、磁気浮上力および捕捉磁界分布について解析評価し、超伝導結合状態の影響を確認した。特に捕捉磁界分布で単一ピークを持つことは、相当の結晶成長領域間の超伝導結合状態でなければ実現できないことなどが改めて確認することができた。

謝辞

本博士学位論文を結ぶにあたり、本研究の遂行と本論文の作成において、終始ご指導を賜りました東京海洋大学 学術研究院海洋資源エネルギー学部門 和泉充教授に心より感謝いたします。
本論文に纏めるにあたり東京海洋大学大学院後期博士課程への入学を快諾していただき、学位取得に関し多大なご支援を頂きました日本製鉄株式会社 技術開発企画部長児島明彦博士、本博士課程後期での活動をご支援いただいた日本製鉄株式会社 技術開発本部　先端技術研究所 新材料研究部長 柳原勝幸博士、新材料研究部　主幹研究員 楠　一彦博士には心より感謝いたします。
酸化物超伝導バルク材料の開発で入社時からご指導いただいた日本製鉄株式会社　新材料研究部 森田充博士、日鉄総研株式会社　テクニカルインフォメーションセンター長 平野芳生氏には本研究開発において様々な有益な議論および支援いただき心より感謝します。日本製鉄株式会社 技術開発企画部主幹　手嶋 英一博士、同社 先端技術研究所 新材料研究部 主幹研究員 成木紳也博士、同研究部 主幹研究員 木村圭一博士には本研究が遂行に様々な面でご支援いただきましたことと併せて感謝します。
また電磁界解析全般にわたってご指導いただいた北海道工業大学・槌本昌則教授には北海道大学への研修時期も含めて大変お世話になりました点感謝いたしますとともに、早すぎるご逝去に心よりご冥福をお祈りいたします。
また、実際の試験試料作製や実験環境のご支援いただいた、旧新日鉄テクノリサーチ株式会社・中村氏、知里氏、および日鉄テクノロジーズ株式会社　中木村班長、貞刈氏、武田氏、福田氏のご支援に心から感謝します。
最後に、陰なら笑顔で支えてくれた妻 由理、息子 駿と聡、父 佳治と母 由紀子の理解と協力に感謝します。

List of Publications

1. Mitsuru Sawamura, Takako Sasaki, and Norio Kobayashi, “Thermomagnetic effect of QMG-YBa2Cu3Ox in magnetic fields up to 14 T”, Physica B Condensed Matter, Vol. 194-196 pp.1853-1854 (1994).

2. Mitsuru Sawamura, Hidekazu Teshima and Masanori Tsuchimoto, “Numerical analysis on levitation force of Y-Ba-Cu-O bulk superconductor” Advances in superconductivity Vol.10 p.1345-1348（1997）.

3. Mitsuru Sawamura and Masanori Tsuchimoto, “Numerical analysis for superconductor in sheet and bulk form” Japan Journal of industrial and Applied mathematics No.17, No2 p.199-208(1999).

4. Mitsuru Sawamura and Mitsuru Morita, “A Hybrid-type Bulk Magnet Combining Sm-Ba-Cu-O and Y-Ba-Cu-O Superconductors” Physica C357-360 892-895 (2001).

5. Mitsuru Sawamura and Mitsuru Morita, “The magnetic levitation forces for single-grain bulks of Y-Ba-Cu-O and LRE-Ba-Cu-O/Ag with LRE=Sm, Gd”, Supercond. Sci. Technol. Vol. 15 pp. 774-777 (2002).

6. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano, “New Multi-seeding Method of RE-Ba-Cu-O Superconductor” Physica C C378-381 617-621(2002).

7. 澤村　充、森田　充、平野 芳生, 「新しい複数種利用バルク作製技術(MUSLE 法)」低温工学 Vol.37, No.11 629-636(2002).

8. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano, “Enlargement of the Bulk Superconductor by the MUSLE Technique” Physica C C392-396 441-445（2003）.

9. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano, “Magnetic Properties of Ag-added Gd-Ba-Cu-O Superconductor” Physica C C392-396 531-534（2003）.

10. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano, “New Multi-seeding Method of RE-Ba-Cu-O Superconductor” Supercond. Sci. Technol. Vol. 17 418-421(2004).

11. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Izumi,” Numerical analysis of magnetic levitation forces for bulk superconductors with different superconducting junctions between multiple-seed -growth domains”, Supercond. Sci. Technol. Submitted October 30, 2020.

List of Presentations

1. Mitsuru Sawamura, Hidekazu Teshima and Masanori Tsuchimoto
"Numerical Analysis on levitation force of Y-Ba-Cu-O Bulk superconductor"
ISS1997 International Symposium on Superconductivity, Gifu Japan, October 1997.

2. Mitsuru Sawamura and Mitsuru Morita
A New Designed Hybrid-type Bulk Magnet Combining Sm-Ba-Cu-O and Y-Ba-Cu-O Superconductors, ISS2000 13th International Symposium on superconductivity, Tokyo Japan, October 2000.

3. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita, and Housei Hirano, The magnetic levitation forces for single-grain bulks of Y-Ba-Cu-O and LRE-Ba-Cu-O / Ag with LRE=Sm, Gd, PASREG2001 PASREG3 Seattle, USA, July 2001.

4. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano,
"New Multi-seeding Method of RE-Ba-Cu-O Superconductor", ISS2001 14th International Symposium on superconductivity, Kobe Japan, September 2001.

5. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano,
"Enlargement of the Bulk Superconductor by the MUSLE Technique", ISS2002 15th International Symposium on superconductivity, Yokohama Japan 2002.11.11-13.

6. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano,
" Magnetic Properties of Ag-added Gd-Ba-Cu-O Superconductor" ISS2002 15th International Symposium on superconductivity, Yokohama, Japan, November 2002.

7. Mitsuru Sawamura, Mitsuru Morita and Housei Hirano,
"New Multi-seeding Method of RE-Ba-Cu-O Superconductor", EUCAS2004 Sorrento, Italy September 2004.

8. Mitsuru Sawamura and Mitsuru Izumi,
"Numerical analysis of magnetic levitation forces for bulk superconductor with weak or insulated junctions between multiple-seed-growth domains" ISS2018 31st International Symposium on Superconductivity, Tsukuba Japan, December 2018.

9. Mitsuru Sawamura and Mitsuru Izumi,
"Numerical analysis of magnetic trapped fields for bulk superconductor with weak or insulated junctions between multiple-seed-growth domains" ISS2018 31st International Symposium on Superconductivity, Tsukuba Japan, December 2018.

特許

1. 澤村　充、橋本　操、眞鍋　豊孝、伊藤 郁夫
磁界発生源の超電導磁気シールド体　1995 年　登録番号 3474659

2. 澤村　充、大塚　広明
筒型超電導マグネツト及びその着磁方法　1995 年　登録番号 3670708

3. 澤村　充、伊藤郁夫、大塚　広明、橋本　操
超電導磁気シールド体及び超電導マグネツト体　1995 年　登録番号 3452707

4. 澤村　充、平野　芳生、槌本　昌則
超電導体の電磁界シミユレーシヨン方法　1996 年　登録番号 3704195

5. 澤村　充、木村　圭一、手嶋 英一、森田　充
超電導導体　1997 年　登録番号 3943652

6. 澤村　充、森田　充
酸化物超電導材料の種結晶及びこれを用いた酸化物超電導材料の製造方法
2000 年　登録番号 4153651

7. 澤村　充、森田　充
大型超電導体およびその作製方法　2000 年　登録番号 4109409
(関連海外特許)

8. 澤村　充、平野　芳生
大型超電導中間体と大型超電導体およびそれらの作製方法
2002 年　登録番号 410588