

広域電界領域における **RABiTS** 法
YBCO-coated 線材の臨界電流特性

池田 達徳

平成 18 年 2 月 24 日

電子情報工学科

目次

第 1 章	序章	1
1.1	はじめに	1
1.2	ピンニング	3
1.3	不可逆曲線	3
1.4	磁束クリープ	4
1.4.1	磁束クリープによる電界	4
1.4.2	磁束クリープと磁束フローによる電界	7
1.4.3	見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^*	8
1.4.4	ピン・ポテンシャル・エネルギー	10
1.4.5	磁束クリープ・フローモデルによる E - J 曲線の評価法	11
1.5	n 値	12
1.6	二軸配向方法	12
1.7	研究の目的	14
第 2 章	測定	15
2.1	試料	15
2.2	試料の作成方法	15
2.2.1	超伝導層の作成法	16
2.3	測定方法	18
2.3.1	四端子法による測定	18
2.3.2	SQUID 磁力計による磁化測定	18
2.3.3	SQUID 磁力計による磁化緩和測定	20
第 3 章	測定結果および検討	23
3.1	J_c - B 特性測定結果	23
3.2	E - J 特性測定結果	23

3.3	磁束クリーブ・フローモデルの理論値との比較	29
3.4	不可逆磁界	31
3.5	n 値	31
第 4 章	結論	35
4.1	まとめ	35
参考文献		38

表目次

2.1	IBAD 試料の諸元	16
3.1	調整パラメータ	29

図目次

1.1	様々な超伝導体線材の特性比較	2
1.2	温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$	3
1.3	磁束バンドルの位置 x とエネルギー $F(x)$ の関係	5
1.4	エネルギー・バリア U と規格化電流密度 j の関係	8
1.5	縦方向の磁束バンドルサイズ L と超伝導体の厚さ d の関係の 模式図。	10
2.1	RABiTS 法による YBCO-coated 線材の構造	16
2.2	四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微 小幅 dx の帯に囲まれた領域。	19
2.3	四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程 (下) と減磁過程 (上) における磁束密度の空間分布。	20
2.4	測定時の c 軸方向の磁束の分布。	21
3.1	SQUID を用いた RABITS 試料の J_c - B 特性	24
3.2	RABiTS 試料と IBAD 試料との 75K における J_c - B 特性の比較	24
3.3	四端子法を用いた RABIT 試料の J_c - B 特性の評価	25
3.4	RABiTS 試料と IBAD 試料との 77.3K における J_c - B 特性の比較	25
3.5	RABiTS 試料と IBAD 試料との 80K における J_c - B 特性の比較	26
3.6	SQUID を用いた同じ膜厚の RABiTS 線材と IBAD 線材の J_c - B 特性の比較	26
3.7	四端子法を用いた RABiTS 試料の E - J 特性の評価	27
3.8	四端子法を用いた IBAD 試料 1 の E - J 特性の評価	27
3.9	4 端子法を用いた IBAD 試料 2 の E - J 特性の評価	28
3.10	RABiTS 線材の 70K, 77.3K における E - J 特性の実験値と理 論値の比較	30
3.11	SQUID を用いた RABiTS 線材の J_c - B 特性の実験値と理論値 の比較	30

3.12 SQUID を用いた RABiTS 試料と IBAD 試料の不可逆曲線の比較	32
3.13 4 端子法を用いた RABiTS 試料と IBAD 試料の不可逆曲線の比較	32
3.14 SQUID を用いた RABiTS 試料の 70K, 77.3K における n 値 .	33
3.15 四端子法を用いた RABiTS 試料の 70K, 77.3K における n 値 .	33
3.16 四端子法による RABiRS 試料と IBAD 試料との 77.3K での n 値の比較	34

第 1 章 序章

1.1 はじめに

超伝導は1911年に Kamaerlingh-Onnes によって初めて水銀で発見された。超伝導とはある温度（臨界温度）以下で電気抵抗が消失する現象である。この電気抵抗がゼロであるという現象は、超伝導体が完全反磁性であることに由来する。すなわち、磁束の存在そのものを受け入れないということで、これをマイスナー効果という。このマイスナー効果は完全反磁性の限界である臨界磁界 H_c まで持続し H_c で完全反磁性が破れるとともに常伝導へ戻る。ただし、本研究で用いた YBCO を含む第二種超伝導体と呼ばれる種類の物質では完全反磁性が破れた後も磁界と超伝導が共存した混合状態と呼ばれる状態になり高い磁界まで超伝導状態が持続する。1986年 Bednorz と Müller により、金属系超伝導体より高い臨界温度を持つ La 系銅酸化物超伝導体が発見され、これをきっかけにさらに高臨界温度の Y 系、Bi 系、Tl 系、Hg 系、など、多くの超伝導体が発見された。液体窒素温度以上の臨界温度を持つ超伝導体 (Y-Ba-Cu-O、Bi-Sr-Ca-Cu-O など) も発見され高温超伝導体には大きな期待が寄せられることとなった。これらの超伝導発生の基本機構はまだ分かっていないが、巨視的な電気的特性は金属系超伝導体と同様に熱力学的に記述されると見てよいと考えられている。

現在、液体窒素温度以上の臨界温度を持つ高温超伝導体のうち利用可能な超伝導体として考えられているものは主に Y 系と Bi 系の 2 種類がある。このうち Bi 系の超伝導体は実際に km オーダーの線材が作られ、それを使用した超伝導マグネットなども製作されている。これは、Bi 系の超伝導体が圧延などの既存の技術で容易に線材化できるからである。一方の Y 系超伝導体は Bi 系超伝導体に比べるとブロック層の厚みが小さく、そのために異方性が小さく、また超伝導特性が良い。超伝導体の特性評価の指標の一つとして臨界電流密度がある。臨界電流密度とは、単位面積当たりの

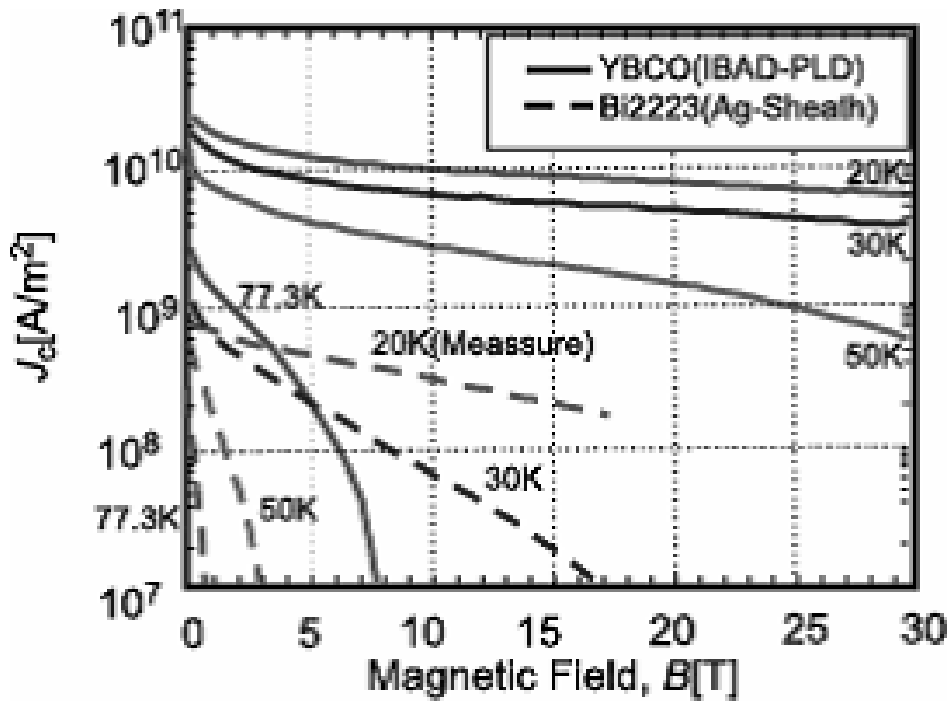


図 1.1 様々な超伝導体線材の特性比較

超伝導体に抵抗ゼロで流すことのできる最大の電流値のことである。この値が高いほど抵抗ゼロで大電流を流せるため、超伝導にとって実用上、最も重要な特性である。Y系の超伝導体はBi系に比べて高磁界中での臨界電流密度特性が優れている。しかし、その製作には特殊な製法が必要となる。このため、長尺化が困難で製作にも非常に高いコストがかかるなどの問題があった。しかし、近年技術の進歩によって高い特性を持ったY系の長尺線材が作られ始めている。図 1.1はすでに実用化されているNb₃SnとBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y(Bi-2223)、そしてYBa₂Cu₃O_y(YBCO)の線材特性をそれぞれ比較したものであるが、この図から明らかのように液体窒素温度下での特性はBi-2223のそれを大きく上回っていることが分かる。このようなことから次世代線材として期待されているYBCO線材である。コスト以外にも厚膜化など課題も多いが物質そのもののポテンシャルは高く、今後の研究の進展が期待される。

1.2 ピンニング

超伝導体に磁場を印加すると、磁束が量子化されて超伝導体内部に侵入する。この状態で超伝導体に電流を流すと、量子化磁束にローレンツ力が働く。このローレンツ力により磁束が運動すれば電磁誘導により電圧が発生してしまう。電圧が発生するということは損失、すなわち抵抗が発生することを意味する。この抵抗の発生を防ぐにはローレンツ力に対抗して、磁束の動きを止める必要がある。この磁束の動きを止める作用のことを磁束のピンニングという。

1.3 不可逆曲線

一般に超伝導体は、第1種と第2種に分類され、現在の実用超伝導体及び酸化物超伝導体は、超伝導状態が高磁界下まで存続出来る第2種超伝導体である。ピンニング相互作用は超伝導状態が消失する上部臨界磁界 B_{c2} まで存在すると考えられるので、不可逆性も B_{c2} まで存在すると思われるが、実際には B_{c2} の近くではピンニングが有効でなくなり、磁化は可逆となる。この $J_c = 0$ と $J_c \neq 0$ の境界の磁界を不可逆磁界といい、図1.2に示すように、磁界-温度平面上において不可逆磁界を連ねた曲線 $B_i(T)$ 不可逆曲線 (irreversibility line) と呼ぶ。なお、ピンニングが有効な時に超伝導体の磁化が不可逆となるのは、磁束がピン止めによって常に Lorentz 力とは反対向きに力を受けることによる。

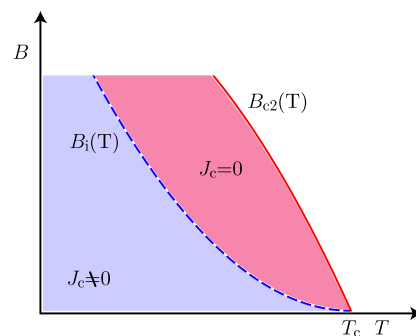


図 1.2 温度 - 磁界平面上の相境界 $B_{c2}(T)$ と不可逆曲線 $B_i(T)$

1.4 磁束クリープ

電流を抵抗無しで流せることが超伝導体の大きな特徴の一つである。しかし例えば、実際に超伝導試料の直流磁化を長時間観測してみるとわずかながら減衰する。これは遮蔽電流密度が時間とともに減衰している。つまりピンニングに基づく超伝導電流が真の永久電流ではないことを示している。これは、熱揺動によってピン止めされた磁束バンドルがピンから外れてしまうからで、この現象を磁束クリープと呼ぶ。¹⁾

1.4.1 磁束クリープによる電界

いま、電流が流れている状態でひとつの磁束バンドルを考える。図1.3は、磁束バンドルの位置に対するエネルギーの変化を簡単に表したものである。Lorentz力による仕事を考慮したため全体としては右下がりとなっている。熱揺動がないと仮定した場合、この状態のまま磁束バンドルは安定で、電流密度がさらに大きくなっても動き出さない。電流密度が大きくなるにつれてエネルギー・バリア U は小さくなっていき、 $U = 0$ となって理想的な臨界状態となる。図1.3の状態において磁束バンドルがピンから外れるためには、エネルギー・バリア U を超える必要があり、このバリアを超える確率は Arrhenius の式 $\exp(-U/k_B T)$ で与えられる。ここで、 k_B はボルツマン定数である。磁束バンドルの振動周波数を ν_0 、磁束クリープで一度に飛び距離を磁束線格子間隔 a_f 程度とすると、その積 $a_f \nu_0 \exp(-U/k_B T)$ が単位時間当たりの移動距離、つまり速度を与える。これより、エネルギー・バリア U を超えるときに発生する電界 E_1 は

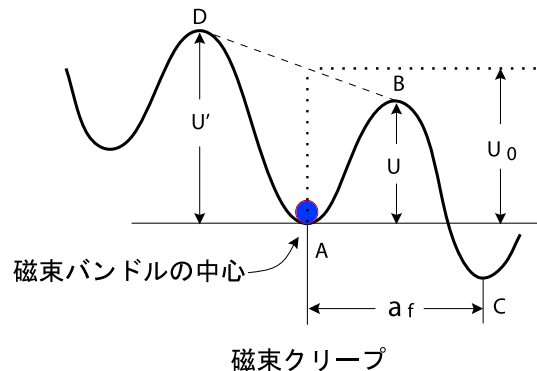


図 1.3 磁束バンドルの位置 x とエネルギー $F(x)$ の関係

$$E_1 = Ba_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (1.1)$$

で与えられる。一方、ローレンツ力と反対側へのエネルギー・バリア U' を超えるときに発生する電界 E_2 は

$$E_2 = -Ba_f \nu_0 \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

で与えられる。したがって、磁束クリープによって生じる電界の大きさは (1.1) 式、(1.2) 式を足しあわせて

$$E = Ba_f \nu_0 \left[\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{U'}{k_B T}\right) \right] \quad (1.3)$$

でとなる。ここで、図 1.3 のポテンシャルを

$$F(x) = \frac{U_0}{2} \sin \frac{2\pi}{a_f} x - fx \quad (1.4)$$

のように正弦波的なものと仮定する。ここで x は磁束バンドルの位置であり、 $f = JB/V$ で V は磁束バンドルの体積である。すると (1.3) 式は以下に示すようにして

$$E = Ba_f \nu_0 \exp\left[-\frac{U(j)}{k_B T}\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T}\right) \right] \quad (1.5)$$

という形に変形出来る。

この (1.5) 式は次のようにして導出できる。磁束バンドルが平衡位置にあるときを $x = -x_0$ とすると $x = x_0$ のときエネルギーは極大となり、それぞれの場所でのポテンシャルの変化、つまり $F'(x)$ は 0 となる。これより

$$x_0 = \frac{a_f}{2\pi} \cos^{-1}\left(\frac{fa_f}{U_0\pi}\right) \quad (1.6)$$

が求まる。図 1.3 から明らかなようにエネルギー・バリア U は $U = F(x_0) - F(-x_0)$ で与えられるので

$$\begin{aligned}
U &= U_0 \sin \left[\cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \right] - \frac{fa_f}{\pi} \cos^{-1} \left(\frac{fa_f}{U_0\pi} \right) \\
&= U_0 \left[\left\{ 1 - \left(\frac{2f}{U_0k} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} - \frac{2f}{U_0k} \cos^{-1} \left(\frac{2f}{U_0k} \right) \right] \quad (1.7)
\end{aligned}$$

となる。ただし、ここで $\sin(\cos^{-1}(x)) = \sqrt{1-x^2}$ を用い、また $k = a_f/2\pi$ と置いた。熱揺動が無いと仮定すると、電流密度 J が磁束クリープがないと仮定したときの仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を取るとき、理想的な臨界状態 $U = 0$ が達成される。このためには $2f/U_0k = 2J_{c0}BV/U_0k = 1$ となる必要があり、これより

$$\left(\frac{2f}{U_0k} \right) = \frac{J}{J_{c0}} \equiv j \quad (1.8)$$

を得る。よって(1.7)式は

$$U(j) = U_0[(1-j^2)^{1/2} - j\cos^{-1}j] \quad (1.9)$$

となる(図1.4参照)。また、

$$U' \simeq U + fa_f = U + \pi U_0 \frac{J}{J_{c0}} \quad (1.10)$$

の関係が得られ、これより(1.5)式が導かれる。なお(1.10)式からも $j = 1$ のときは理想的な臨界状態となりエネルギー・バリア U は0、 $j = 0$ のときは真のピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 となることが分かる。

1.4.2 磁束クリープと磁束フローによる電界

電流が流れているときに発生する電界は磁束クリープによる電界と磁束フローによる電界が考えられる。磁束フローとは電流密度が臨界電流密度を越えたときに磁束線が一気に運動を始める現象のことである。前にも述べたように磁束クリープによって発生する電界は(1.5)式で与えられる。そこで、磁束フロー状態か否かで次の二つの式で与えられると仮定する。一つは磁束フロー状態で無い場合、つまり規格化電流密度 j が $j < 1$ の場合に磁束クリープによって発生する電界。二つ目が磁束フロー状態、つまり $j \geq 1$ の場合に磁束クリープによる電界である。

$$\begin{aligned}
E_{\text{cr}} &= Ba_f \nu_0 \exp \left[-\frac{U(j)}{k_B T} \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0 j}{k_B T} \right) \right]; & j < 1 \\
&= Ba_f \nu_0 \left[1 - \exp \left(-\frac{\pi U_0}{k_B T} \right) \right]; & j \geq 1
\end{aligned} \tag{1.11}$$

一方、磁束フローによる電界成分は

$$\begin{aligned}
E_{\text{ff}} &= 0; & j < 1 \\
&= \rho_f (J - J_{c0}); & j \geq 1
\end{aligned} \tag{1.12}$$

で与えられる。ここで ρ_f はフロー比抵抗である。 $j < 1$ では全体で発生する電界は磁束クリープによるもののみとなるが、 $j \gg 1$ では磁束フローによる電界が支配的となると思われる。そこで、全体の電界は

$$E = (E_{\text{cr}}^2 + E_{\text{ff}}^2)^{1/2} \tag{1.13}$$

のように、近似して与えられるものとする。

1.4.3 見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^*

(1.10) 式の U と j の関係を図 1.4 に示す (曲線)。この図 1.4 から明らかなように、 j が大きくなるにつれて U は減少する。そこでここでは、仮想的な臨界状態に近く、超伝導電流の緩和が小さい場合を考え $U = U_0^* - sJ$ と置く事にする。 U_0^* は $J \rightarrow 0$ としたときのエネルギー・バリアの値で見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー²⁾ と言う。この場合、つまり $U \ll U'$ の場合、電流密度の対数緩和率と U_0^* の間には

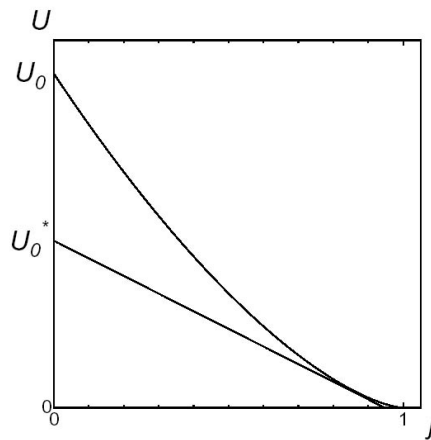


図 1.4 エネルギー・バリア U と規格化電流密度 j の関係

$$-\frac{d}{d\log t} \left(\frac{J}{J_{c0}} \right) = \frac{k_B T}{U_0^*} \quad (1.14)$$

のような関係があり、これより見かけのピン・ポテンシャル・エネルギー U_0^* が求まる。電流密度 J が磁気モーメント m に比例することから、 U_0^* は磁気モーメントの緩和率の測定から評価するのが一般的である。この U_0^* は真のピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 とは異なり、図1.4のように U_0^* は U_0 より小さい。つまり、磁化の緩和の実験から求められるピン・ポテンシャル・エネルギーは実際の値より過小評価になっている。

(1.14) 式は次のようにして導かれる。今、大きな超伝導平板 ($0 \leq x \leq 2d$) を考え、これに対して磁界を z 軸方向に平行に加える。対称性より半分 ($0 \leq x \leq d$) のみを取り扱えばよい。増磁の場合、電流は y 軸の正方向、磁束クリープによる磁束バンドルの運動は x 軸の正方向である。平均の電流密度を J とすると磁束密度は $B = \mu_0 (H_e - Jx)$ で与えられ、超伝導体表面での電界は Maxwell 方程式より、その平均値 $\langle B \rangle$ を用いて

$$E = \frac{\partial d \langle B \rangle}{\partial t} = -\frac{\mu_0 d^2}{2} \cdot \frac{\partial J}{\partial t} \quad (1.15)$$

となる。この関係を (1.3) 式の左辺に代入し、 U および U' を J の関数として与えれば、超伝導電流の時間的緩和を導くことが出来る。ここでは仮想的な臨界状態に近く超伝導電流の緩和が小さい場合を考えているので、前述のように $U \ll U'$ であり、(1.3) 式の第二項は無視できる。電流密度 J が臨界電流密度 J_{c0} の時、理想的な臨界状態 $U = 0$ であると考えられることから、 $U = U_0^* - sJ$ より $s = U_0^*/J_{c0}$ とでき

$$U = U_0^* \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \quad (1.16)$$

を得る。これより電流密度の時間変化を記述する式は

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{2Ba_f\nu_0}{\mu_0 d^2} \exp \left[-\frac{U_0^*}{k_B T} \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \right] \quad (1.17)$$

となる。この方程式を $t = 0$ で、 $J = J_{c0}$ という初期条件のもとで解くと

$$\frac{J}{J_{c0}} = 1 - \frac{k_B T}{U_0^*} \log \left(\frac{2Ba_f\nu_0 U_0^* t}{\mu_0 d^2 k_B T J_{c0}} + 1 \right) \quad (1.18)$$

を得る。十分な時間の後には (1.18) 式の対数の中の 1 が無視できる。この対数緩和率が (1.14) 式である。

また、Welch³⁾ の理論結果によれば、washboard ポテンシャルの場合 U_0 と U_0^* の間には

$$U_0^* = 1.65(k_B T U_0^2)^{1/3} \quad (1.19)$$

という関係がある。

1.4.4 ピン・ポテンシャル・エネルギー

磁束クリーブによる超伝導電流の緩和率や、不可逆曲線を決定する上で重要なピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 は磁束バンドルの体積 V を用いて次のように表される。

$$U_0 = \frac{1}{2\zeta} J_{c0} B a_f V \quad (1.20)$$

ここで ζ はピンの種類に依存した定数で、例えば点状のピンでは $\zeta \simeq 2\pi$ となる。また a_f は ϕ_0 を磁束量子として $(2\phi_0/\sqrt{3}B)^{1/2}$ となる。この (1.20) 式から、磁束バンドルの体積が、ピン・ポテンシャル・エネルギーを決定する上で非常に重要なことが分かる。ここで、磁束バンドルを図 1.5 のようなモデルで考える。縦方向のサイズを L 、横方向のサイズを R 、超伝導体の厚さを d とすると、 L と d の大小関係によって磁束バンドルのサイズ V が異なる値をとる。それぞれの場合に応じて L 、 R 、 d を与えることで、対応したピン・ポテンシャル・エネルギーを理論的に計算することが出来、以下のようになる。十分大きな超伝導体では L 、 R はそれぞれ

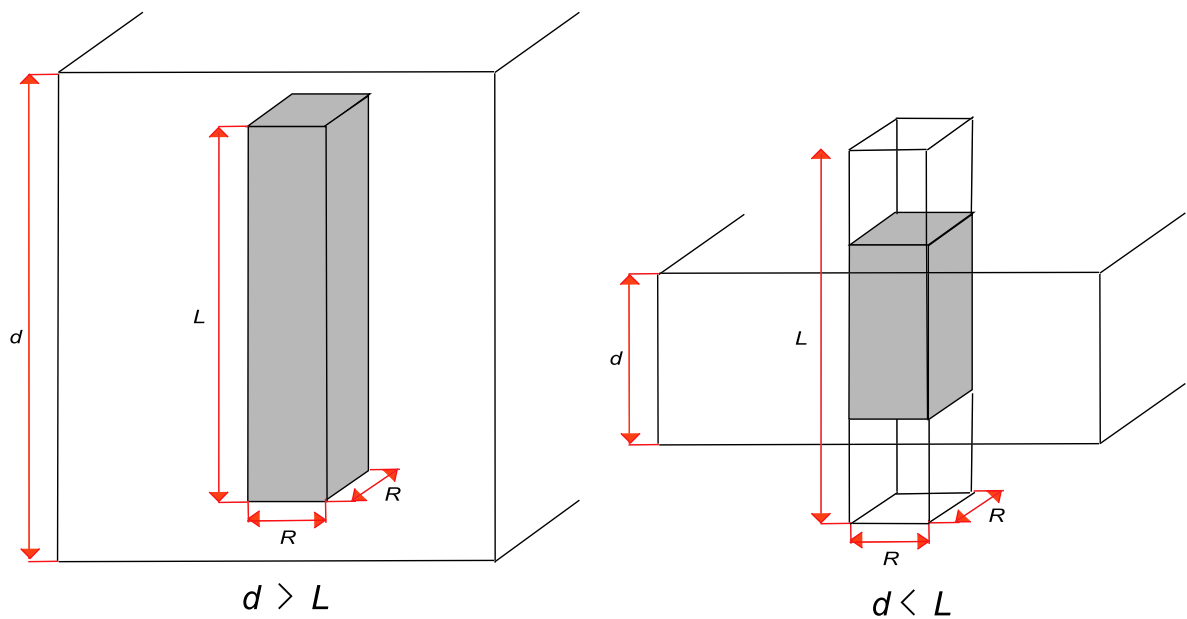


図 1.5 縦方向の磁束バンドルサイズ L と超伝導体の厚さ d の関係の模式図。

$$R = ga_f \quad (1.21)$$

$$L = \left(\frac{Ba_f}{\zeta\mu_0 J_{c0}} \right)^{1/2} \quad (1.22)$$

で与えられる。ただし g^2 は磁束バンドル中の磁束の本数である。ピン・ポテンシャル・エネルギーは、超伝導体の厚さ d がこの縦方向の磁束バンドルサイズ L より大きい場合

$$U_0 = \frac{0.835g^2 k_B J_{c0}^{1/2}}{\zeta^{3/2} B^{1/4}} \quad (1.23)$$

となり、 d が L より小さい場合

$$U_0 = \frac{4.23g^2 k_B J_{c0} d}{\zeta B^{1/2}} \quad (1.24)$$

となる。

1.4.5 磁束クリープ・フローモデルによる E - J 曲線の評価法

仮想的な臨界電流密度 J_{c0} を与えると、(1.23) または (1.24) 式よりピン・ポテンシャル・エネルギー U_0 が求まる。さらに、磁束クリープと磁束フローによる電界も求まり (1.13) 式より全体の電界を得ることが出来る。ここで J_{c0} は、

$$J_{c0} = A \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]^m B^{\gamma-1} \left(1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^\delta \quad (1.25)$$

のようなスケール側で与えられるとする。 A 、 m 、 γ 、 δ はピンニングパラメーターである。一般に酸化物超伝導体は内部が不均一であり、また弱結合などもあって実質的なピン力の大きさも広く分布していると思われる。そこでここでは、ピン力の強さを示す A が以下のような分布を持つと仮定する。

$$f(A) = K \exp \left[-\frac{(\log A - \log A_m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.26)$$

K は規格化定数、 σ^2 は分布の広がりを表すパラメーター、 A_m は A の最頻値である。このような A の分布を考慮に入れると、全体の電界は

$$E(J) = \int_0^\infty E f(A) dA \quad (1.27)$$

で与えられる。このように、各パラメーターを与えることで、 E - J 曲線を評価することが出来る。

1.5 n 値

n 値とは電流 - 電圧特性 (E - J 特性) の非線形性の強さを示すパラメータで、値が大きいほど E - J 特性の立ち上がりが急になることを示している。具体的には E - J 特性を

$$E \propto J^n \quad (1.28)$$

のように表したときの指数 n のことである。 n 値が大きい線材は E - J 特性の立ち上がりが非常に急であるため、流す電流を少し小さくするだけで発生する電圧を急速に下げることができる。このため、一般に実用超伝導線材では n 値が大きいほど優れているとされ、その実用超伝導線材においては n 値は 50 以上の値を持つ。この n 値を決定する E - J 特性は、ピン・ポテンシャル場内での磁束線運動の非線形性などの微視的な物から超伝導線材内の臨界電流密度の空間的な不均一さや、ソーセージングなどの巨視的な物まで様々な要因によって影響される。このため、 n 値を直接物理的な量として導くことは難しく、 n 値はあくまで実用上の便宜的なパラメータである。

1.6 二軸配向方法

セラミックである高温酸化物超伝導体において、線材を作るためにはそれ自体での長尺化が困難であるため、金属テープもしくはパイプの使用が必要となる。例えば Bi 系線材の場合、銀パイプに充填した材料を圧延加工することにより、配向化、緻密化を図る手法を用いている。しかし、Y 系の線材の作製にはこのような方法は容易ではなく、他の手法が作製に用いられている。Y 系線材における典型的な構造で、基板、中間層、超伝導層と層を成す構造を "Coated Conductor" と呼ぶ。この Coated 線材において高特性を実現するには結晶粒界の弱結合に起因した特性劣化をなくす必要がある。そのためには超伝導体結晶の高配向性が必要であり、結晶の高配向性を得るにはより良い配向基板が必要である。Y 系の超伝導線材では超伝導層と基板の間にある中間層を配向させその上に超伝導層を成膜している。中間層は元々、基板中の成分が超伝導体中に拡散するのを防ぐことのために使われていたものであるが、Y 系の超伝導線材ではこの中間層や基板を配向させることでよく配向した超伝導層を実現している。この配向技術には

さまざまな手法があり、例えば中間層を配向する方法としてはIBAD法、ISD法など、基板そのものを配向する方法としてはRABiTS法、SOE法などがある。

IBAD 法

IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)法は基板上の中間層を成膜する際に、テープ基板に対して特定の方向よりイオンビームを照射することで、中間層の結晶を単結晶のように全面にわたって配向させる手法である。IBAD法開発当初は、製造速度が遅いうえに設備メンテナンスに手間がかかるなど、長尺線材化は疑問視されることが多かった。しかし、技術水準の向上とともに製造速度も向上し、30 mの全長において81万 A/cm²(77 K)と実用レベルである100万 A/cm²に近い J_c 特性を持つYBCO-coated線材の開発もされている。

ISD 法

ISD(Inclined Substrate Deposition)法は、物理蒸着法において、中間層を成膜する際に基板を傾けることで結晶を配向させる手法である。配向が容易に行えるため長尺化がしやすくまた作製速度も高速であるという特徴を持つ。しかし、その製法に由来した基板法線に対する結晶配向方向のずれ、やや大きい面内配向性などの問題もある。このため、結晶配向性は高いとは言えず、 J_c もIBAD法によるものより低い値となっている(6 mテープの中央5 m(77 K)で 1×10^5 A/cm²)。しかし、RISD(Reverse ISD)法などこれらの問題点を低減する技術も開発されており、今後の特性の向上が期待される。

RABiTS 法

RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate)法は、圧延と熱処理によって冶金的に二軸配向した純Niテープを製作し、その上に中間層とYBCO膜を成膜する手法である。IBAD法と比較して長尺の試料での特性はIBAD法より劣り、基板自体を配向させる必要があるため使用できる基板の種類が限られる、また、結晶粒が大きく単結晶に近いなどの問題もあるが、個々のプロセスが簡単なためIBAD法より低コストで済むにもかかわらず、短尺の試料ではIBAD法に匹敵する J_c 特性が得られている。ま

た、近年研究も進み、短尺での高い J_c が得られているなどこれからの期待が高い作製法である。

SOE 法

SOE(Surface-Oxidation Epitaxy: 表面酸化エピタキシー) 法は、二軸配向した Ni テープ基板を表面酸化することでテープ面に二軸配向した NiO を形成し、その上に YBCO などの超伝導層を成膜する手法である。Ni テープの二軸配向は圧延と熱処理で行うことができ、また二軸配向した中間層も金属表面の酸化で実現できるため基板の長尺化、低コスト化に有効である。臨界電流密度も数十万 A/cm^2 (77 K) と実用的な値に達しており 100 万 A/cm^2 を超える J_c も期待されている。

1.7 研究の目的

液体窒素温度で現在実用的な超伝導体として Bi 系と Y 系の超伝導体があげられる。Y 系超伝導体は、Bi 系の超伝導体と比較して特に高温(液体窒素温度付近)、高磁界中での特性が優れているという特徴がある。本研究では近年応用が期待されている RABiTS 法を用いて製造した YBCO-coated 線材を低電界、超低電界で、YBCO-coated 線材の試料の製造法の一つである IBAD 法を用いた線材との比較評価を行い、 J_c - B 特性の比較、 E - J 特性の比較、不可逆曲線の比較、 n 値の比較をし、特性を評価する。

第 2 章 測定

2.1 試料

本実験で用いた試料は RABiTS 法を用いて基板を配向した YBCO-coated 線材で、SQUID では $T_c=88.6$ K、四端子法では $T_c=88.51$ K、YBCO 膜の厚さ $d=0.5$ μm である。

2.2 試料の作成方法

良好な特性を得るためには、できるだけ結晶の向きをそろえれば良いことが経験的に知られている。結晶が二次元的な Bi 系の超伝導体では圧延などの機械的な応力によって容易に配向することができるため、容易に長尺化することが出来る。

一方、結晶構造が三次元的な Y 系超伝導体では機械的な応力ではほとんど配向しない、また、現時点では実用レベル (km オーダー) の線材化には至っておらず、さらなる研究開発が必要である。

今回使用した試料は、RABiTS 法で作製された YBCO-coated 線材であり、その構造は図 2.1 のようになっている。RABiTS 法線材では基板に冶金的に二軸配向した Ni テープを作製し、その上に中間層と YBCO 膜を成膜している。また、比較に用いた IBAD 法で作製された試料は超伝導層作成に PLD 法を利用している。

また比較に用いた試料は、SRL-名古屋が IBAD/PLD 法により製作した膜厚の異なる YBCO-coated 線材であり、ハステロイ基盤の厚さは 100 μm である。試料の諸元を表 2.1 に示す。

表 2.1 IBAD 試料の諸元

試料	$d(\mu\text{m})$	T_c -SQUID (K)	T_c -4probe (K)
#1	0.5	88.4	87.1
#2	1.5	88.4	87.9

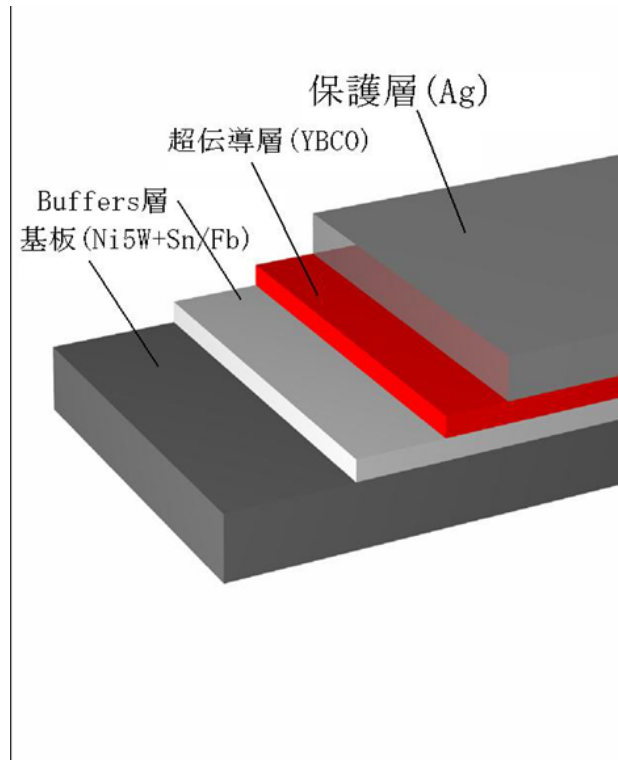


図 2.1 RABiTS 法による YBCO-coated 線材の構造

2.2.1 超伝導層の作成法

TFA-MOD 法

TFA-MOD(trifluoroacetate-metal organic deposition) 法は Y,Ba,Cu のトリフルオロ酢酸塩原料液を基板上に塗布して、水蒸気雰囲気中、700-800℃程度で熱処理して、超伝導膜を得る手法である。これまで、Y系超伝導線材を作製するには PLD 法などが用いられてきたが、この TFA-MOD 法の場合真空装置がいらず、またプロセスも原料液を塗って焼くだけであるために非常に低コストである。もともと、膜を厚くすることが困難であったため高い I_c を得ることが出来なかった。しかし近年、電流特性を下げるこ

となく数回の膜塗布を繰り返すことが可能となり、150 A以上という大きな電流密度も得られている。Y系超伝導テープ線材は高温高磁界でも特性が優れているが、一方で特性を落とすことなく厚膜化することが困難とされている。このため、高い J_c に対して I_c があまり高くできないという欠点がある。TFA-MOD法での繰り返し塗布はこういった欠点を補う可能性を持っており、注目すべき製法であるといえる。

LPE 法

LPE(Liquid Phase Epitaxy: 液層エピタキシャル成長)法は溶液または融液から基板上に結晶を成長させる手法である。SOE法で作製した基板上(NiO/Ni)にPLD法でYBCOの種膜を作製しその上にLPE法で超伝導層を成膜している。特徴としては比較的成膜速度が速いこと、超伝導層の厚膜かが容易なことが上げられる。LPE法に用いる溶液は反応性が高いため、NiO上で高い臨界電流密度を実現するにはNiO上に薄いMgO層やCeO₂層等をコートしておく必要がある。非真空系プロセスのため低コスト化にも有効だと思われる。

CVD 法

CVD(Chemical Vapor deposition: 化学気相蒸着法)法は気体原料から化学反応を経て、薄膜など合成する手法である。超伝導以外にもさまざまな用途で利用されている。基板には二軸配向させたYSZ中間層を形成したハステロイテープやAgなどが用いられている。特にAgは超伝導材料と反応性が小さいことなどから高特性の超伝導膜を中間層を介さないで直接形成することが出来る。大面積への薄膜形成が可能で、また装置もシンプルであるため長尺化に有利な手法である。特性もハステロイ基板を用いたもので J_c が 10^5 A/cm²以上と高い特性を得ることが出来ている。線材の作製速度が十分でないという欠点があったが高速化する技術も開発されつつある。

PLD 法

PLD(Pulsed Laser Deposition: レーザー蒸着法)法はターゲットと呼ばれる塊にパルスレーザーを断続的に照射し、その表面を急激に加熱し光化学反応を起こさせることで成分を爆発的に気化させ、飛散した分子をターゲットと対向して配置した基板の上に堆積させることによって薄膜を得る手法

である。超伝導体ではターゲットに超伝導体の塊を用い、基板に配向性を導入したものをを用いることでその上に二軸配向した超伝導層を成膜できる。本研究で比較に用いた IBAD 試料では超伝導作製の際にこの PLD 法を用いている。

2.3 測定方法

本実験では、RABiTS 法を用いた YBCO-coated 線材の広範囲電界領域での J_c - B 特性、 E - J 特性、不可逆磁界、 n 値を評価するために $10^{-3} \sim 10^{-1}$ V/m 付近の低電界領域は四端子法から、 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ V/m 付近の超低電界領域は SQUID による磁化緩和測定からそれぞれの特性の評価を行った。

2.3.1 四端子法による測定

四端子法は、試料の E - J 特性を測定する手法の一つで、試料の両端から直接電流を通電し、試料中央部の端子間の電圧を測定することで E - J 特性を評価する手法である。実験装置が比較的簡単で、測定時間も比較的短くてすむなどの特徴をもつ。今回の測定では電界基準を $E_c = 1.0 \times 10^{-4}$ V/m として J_c を定義した。また、 n 値は $E = 1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ V/m で決定し、不可逆磁界 B_i は $J_c = 1.0 \times 10^8$ A/m² となる磁界で定義した。

2.3.2 SQUID 磁力計による磁化測定

直流磁化測定では、ある一定温度で試料の広い面に垂直すなわち c 軸に平行に外部磁界を最初に -7 T を印加し、 0 T から 7 T まで増磁する。そして、 7 T から 0 T まで減磁して、直流磁化を測定することにより、ヒステリシス曲線を得る。ある磁界におけるヒステリシスの幅 ΔM [emu] が臨界電流密度に比例する事から、このヒステリシス曲線から測定温度下における臨界電流密度の外部磁界依存性 (J_c - B) が求まる。

ここで長さ l 、幅 w の平板状超伝導体 ($l > w$) の試料の広い面に垂直に磁界を加えた場合について考える。試料に座標を設け、試料の幅方向を x 軸、長さ方向を y 軸、広い面に垂直な方向を z 軸とし、試料の中心を原点とする。四方向から試料へ磁束が侵入し、これを遮蔽する電流は、臨界電流密度が等方的ならば、Bean モデルを仮定すると図 2.2 の斜線部分を流れる環状電流となる。この微小幅 dx に流れる微小電流を dI_c とする。この細

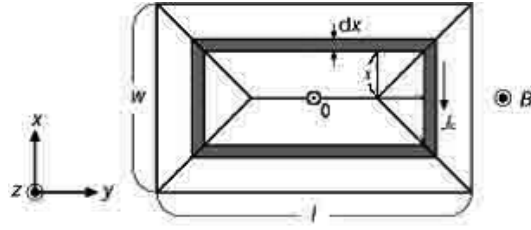


図 2.2 四方向から磁束線が侵入した場合の流れ方と電流が流れる微小幅 dx の帯に囲まれた領域。

い電流路の z 軸方向のサイズを dz とすると $dI_c = J_c dx dz$ である。さらに幅 dx の帯に囲まれた領域の面積を S とすると、 S は x のみの関数と表され

$$\begin{aligned} S &= 4x \left(x + \frac{l-w}{2} \right) \\ &= 4x^2 + 2x(l-w) \end{aligned} \quad (2.1)$$

となる。

また、この微小電流により発生する磁気モーメントは $dm = S dI_c$ となる。これより試料全体の磁気モーメントは

$$\begin{aligned} m &= \int dm \\ &= \int \int S(x) J_c dx dz \\ &= J_c d \int S(x) dx \end{aligned} \quad (2.2)$$

となる。ただし、 d は磁界の方向の試料の厚みである。これを計算すると

$$m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \quad (2.3)$$

となる。

図 2.3 (b) の下半分は増磁過程の磁束密度の空間分布で上半分は減磁過程の磁束密度の空間分布となっている。したがって超伝導体の磁化のヒステリシスの幅 ΔM に相当する磁気モーメント Δm は、式 (2.3) より、

$$\Delta m = \frac{J_c w^2}{12} (3l - w) d \quad (2.4)$$

となる。したがって磁化のヒステリシスは Δm を超伝導体の体積で割って

$$\Delta M = \frac{J_c w}{12l}(3l - w) \quad (2.5)$$

となり、臨界電流密度は

$$J_c = \frac{6l}{w(3l - w)} \Delta M \quad (2.6)$$

から評価される。なお、SQUID 磁力計から得られる磁化の測定値は [emu] であるので、これを SI 単位系に換算するために以下の式を用いた。また、試料は幅が 4 mm から 5 mm、長さが 5 mm 程度のものを使用している。

$$\Delta M[\text{A/m}] = \Delta M[\text{emu}] \times 10^3 \quad (2.7)$$

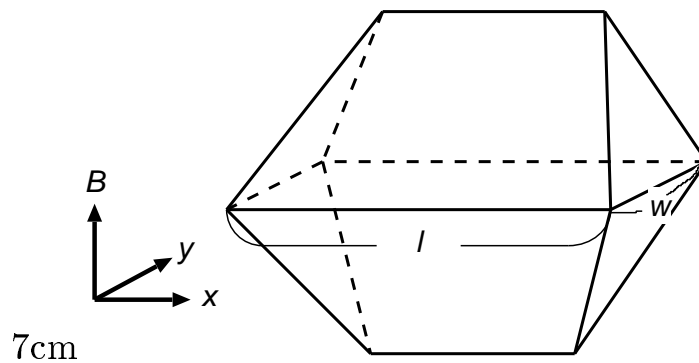


図 2.3 四方向から磁束線が侵入した場合の増磁過程(下)と減磁過程(上)における磁束密度の空間分布。

2.3.3 SQUID 磁力計による磁化緩和測定

一方磁化緩和測定では、試料に対して十分大きな磁界を加え、それから目的とする磁界まで下げる。これは試料に磁束を十分トラップさせた臨界状態にするためである。この操作により試料は内部の磁束を保とうとして永久的に一定の遮蔽電流を流し続けようとする。しかしながら、実際には時間に対して対数的に遮蔽電流の減衰が起きる。この遮蔽電流は磁化から求めることができ、また Maxwell の方程式と磁化の時間変化から電界を求めることができる。以上のことから、磁化の緩和測定から E - J 曲線を得ることができる。ここでの電界領域は約 1.0×10^{-8} V/m 以下の超低電界領域である。

まず、電流密度 J は、式(2.3)より、

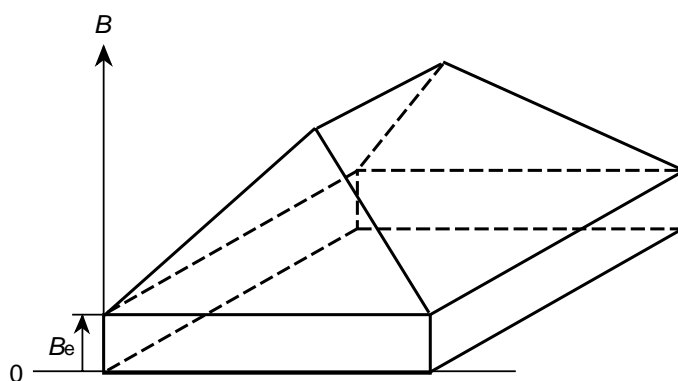


図 2.4 測定時の c 軸方向の磁束の分布。

$$J = \frac{12m}{w^2 d(3l - w)} \quad (2.8)$$

となる。

ここで試料の形状が磁界方向に沿って無限に長い場合を考える。四方向から磁束が侵入した場合、試料内の磁束の分布は図 2.4 のようになっており、このとき試料に侵入した磁束 Φ は

$$\Phi = wlB_e + \frac{\mu_0 m}{d} \quad (2.9)$$

で表される。

一方、Faraday の法則により、試料内の電界 E は、

$$E = -\frac{1}{2(l+w)} \cdot \frac{d\Phi}{dt} \quad (2.10)$$

で表される。

しかしながら、今回用いている試料は磁界の方向に対しても薄いため、このままでは E が過大評価されてしまう。そのため、この形状の影響を考慮しその補正係数を G とすると、式 (2.9)、式 (2.10) 式より電界 E は次のように表すことができる。

$$E = -\frac{\mu_0 G}{2d(l+w)} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2.11)$$

この補正係数 G は、近似的に直径 d のワイヤーからつくった直径 l の一巻きのコイルによる自己インダクタンス $L_1 = (\mu_0 l / 2) \log(8l/d) \Omega$ と厚さ d , 直径 l の長い中空円柱の自己インダクタンス $L_2 = \pi \mu_0 l^2 / 4d \Omega$ の比で与えられ、 $G = L_1 / L_2$ を見積もることができる。

以上、式 (2.8), 式 (2.11) を用いて SQUID 磁力計による磁化の緩和測定より E - J 曲線が評価される。また、 n 値は $E = 1.0 \times 10^{-8} \sim 1.0 \times 10^{-9} \text{ V/m}^2$ で決定し、不可逆磁界 B_i は $J_c = 1.0 \times 10^8 \text{ A/m}^2$ となる磁界で定義した。ここで、磁化の緩和より評価された E - J 曲線において各試料で違いはあるが、緩和開始位置で発生する電界を電界基準 E_c に設定し、そこで J_c を決めた場合、磁化のヒステリシスから評価された J_c と磁化緩和測定から評価された J_c は一致した。これは磁化のヒステリシスと緩和の開始位置が同じことから理解できるが、これより磁化のヒステリシスから評価される J_c と磁化緩和測定から評価される J_c との対応関係がなりたっていることが分かる。なお、そのときの電界レベルはおよそ $E \simeq 1 \times 10^{-8} \text{ V/m}$ である。

第 3 章 測定結果および検討

3.1 J_c - B 特性測定結果

今回用いた RABiTS 線材の SQUID 磁力計を用いた J_c - B 特性を図 3.1 に、四端子法を用いた結果を図 3.3 に示す。四端子法を用いた 75K, 77.3K, 80K における、RABiTS 線材と IBAD 線材との J_c 特性の比較をそれぞれ図 3.2, 3.4, 3.5 に示す。また、SQUID 磁力計を用いた同じ膜厚の RABiTS 線材と IBAD 線材の各温度での J_c 特性の比較を図 3.6 に示す。図を見てみると、低温において J_c は磁界に対して依存性は少ないが、高温になるにつれて J_c の磁界依存性は大きく、 J_c の値は著しく減少していることがわかる。これは高温になると磁束ピンニングが弱くなるのに加えて磁束クリープの影響を顕著に受けるためである。図 3.6 を見ると低磁界高磁界ともに IBAD 線材の方が J_c が高かった。一方、高温では低磁界において RABiTS 線材の方が高かったが、高磁界では IBAD 線材の方が高くなった。これは、RABiTS 線材の方が YBCO の結晶粒が IBAD 線材よりも大きいことから、低磁界では単結晶と同様な特性である一方、高磁界ではピンとして作用する結晶界面が少ないためであると考えられる。

3.2 E - J 特性測定結果

図 3.7, 3.8, 3.9 にそれぞれ RABiTS 試料、IBAD 試料の E - J 特性を示す。図を見ると、低磁界での特性は IBAD 試料よりも良いが高磁界では IBAD 試料の方が良い特性が出ている。 E - J 曲線は外部磁界を増加させると傾きが小さくなっている。これは磁束クリープのためである。

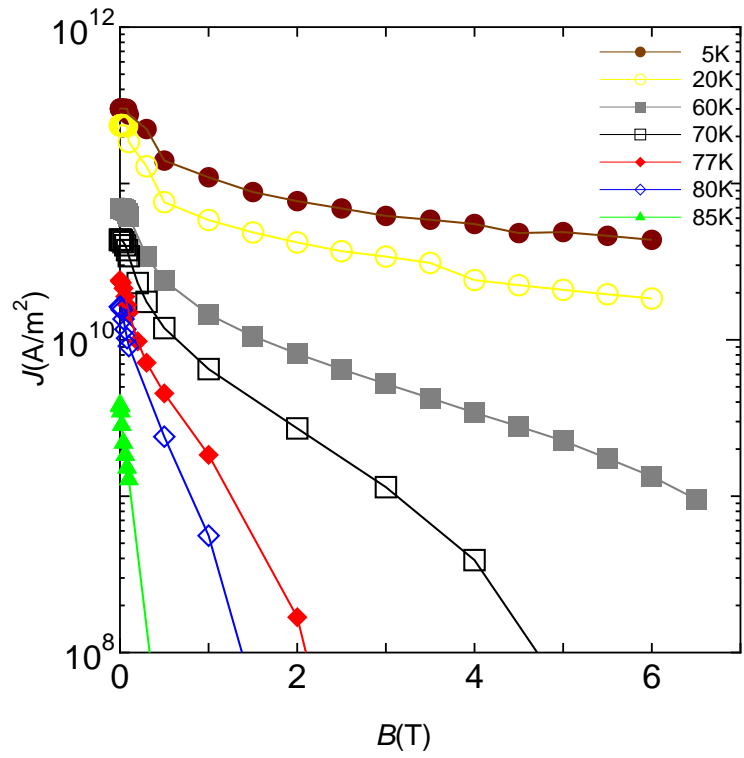


図 3.1 SQUID を用いた RABiTS 試料の J_c - B 特性

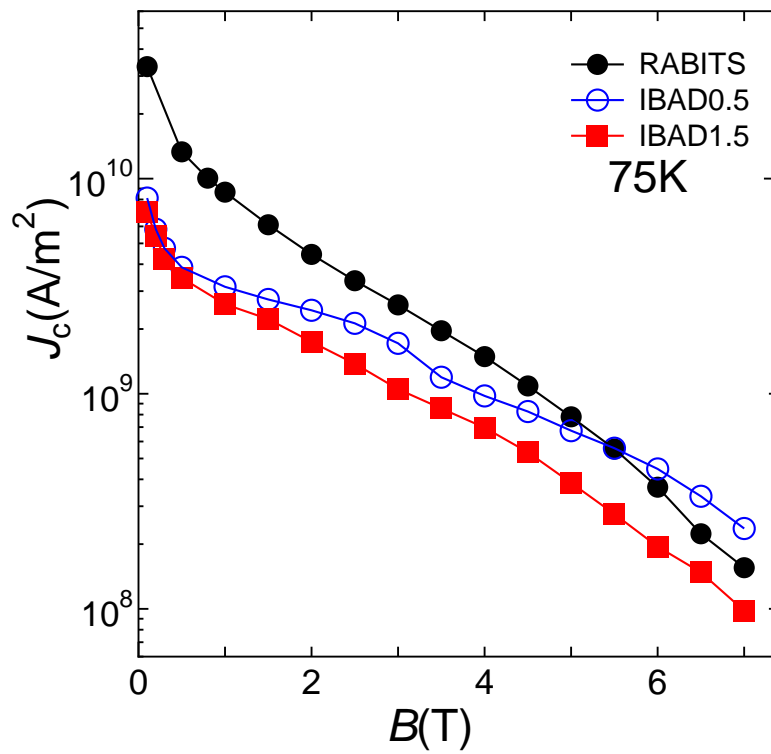


図 3.2 RABiTS 試料と IBAD 試料との 75K における J_c - B 特性の比較

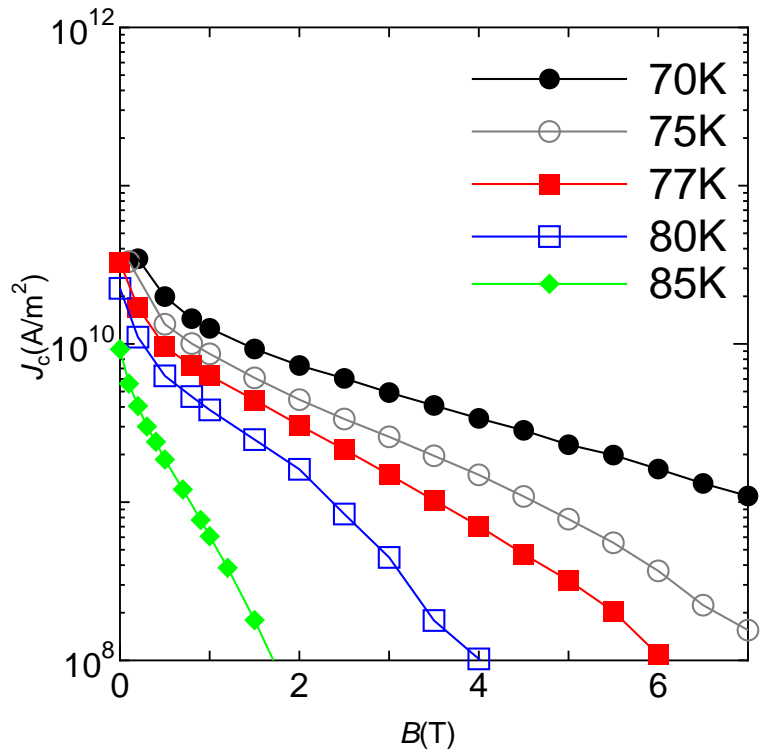


図 3.3 四端子法を用いた RABiTS 試料の J_c - B 特性の評価

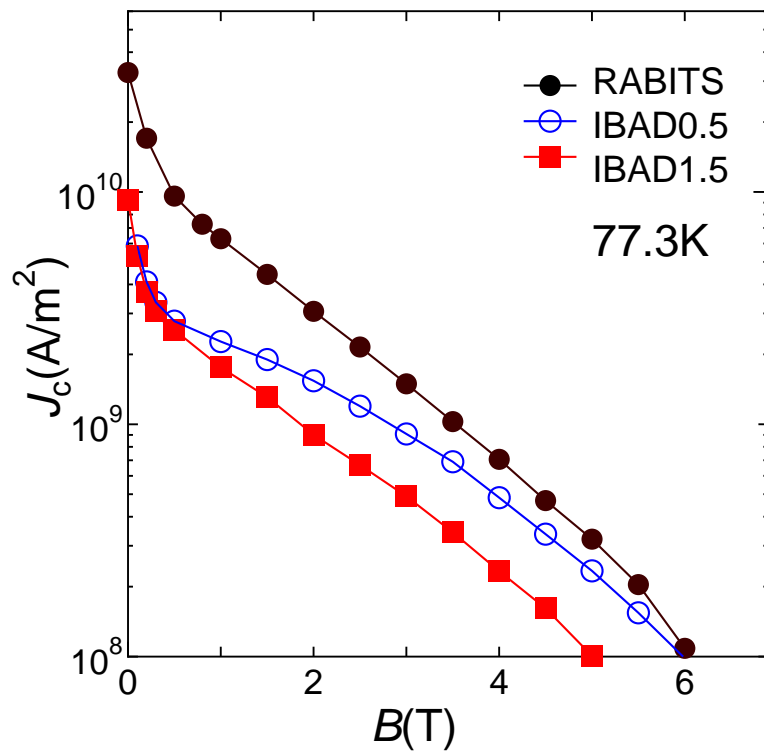


図 3.4 RABiTS 試料と IBAD 試料との 77.3K における J_c - B 特性の比較

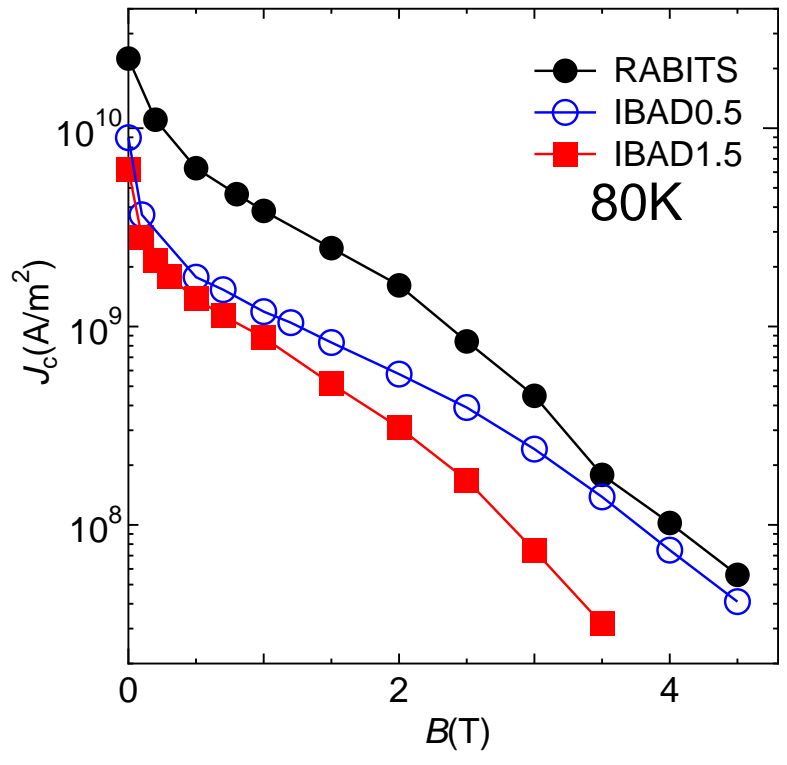


図 3.5 RABiTS 試料と IBAD 試料との 80K における J_c - B 特性の比較

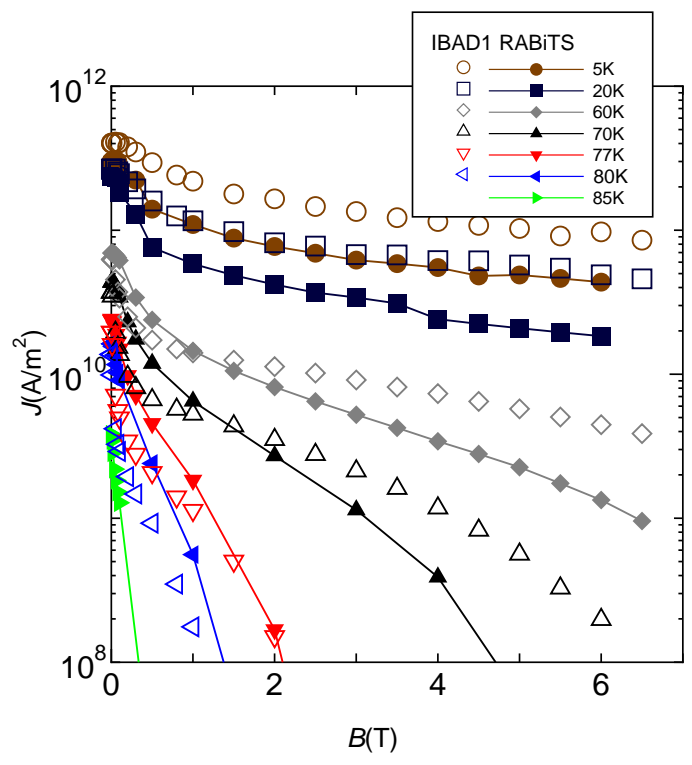


図 3.6 SQUID を用いた同じ膜厚の RABiTS 線材と IBAD 線材の J_c - B 特性の比較

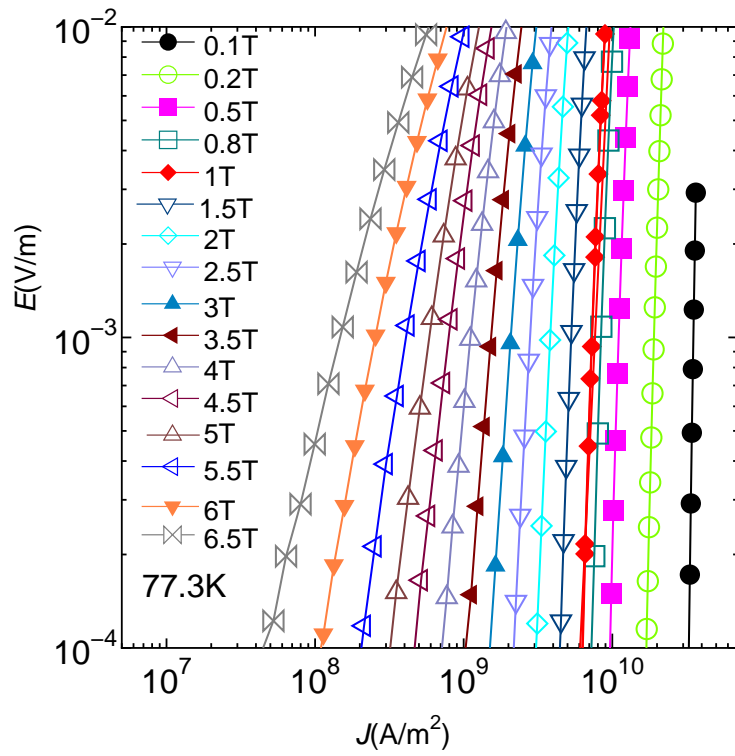


図 3.7 四端子法を用いた RABiTS 試料の E - J 特性の評価

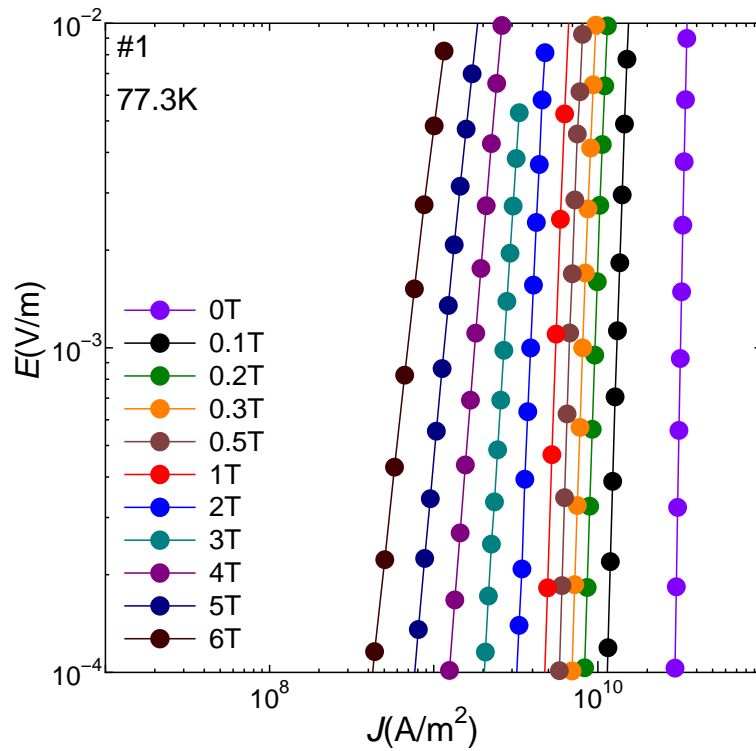


図 3.8 四端子法を用いた IBAAD 試料 1 の E - J 特性の評価

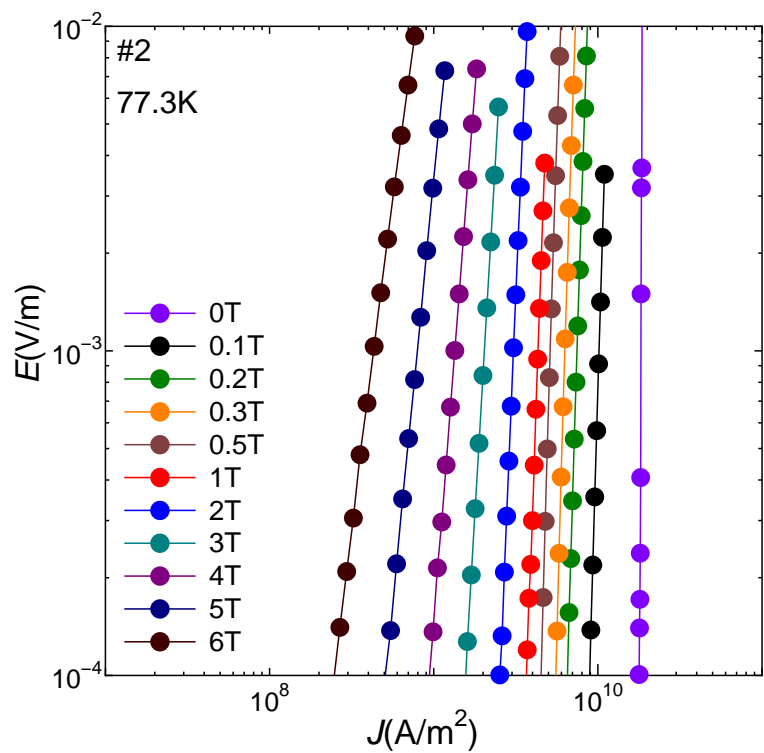


図 3.9 4 端子法を用いた IBCO 試料 2 の E - J 特性の評価

3.3 磁束クリープ・フローモデルの理論値との比較

図 3.10は RABiTS 線材の 70K, 77.3K における直流四端子法と磁化緩和法での広電界域での E - J 特性を示している。磁束クリープ・フローモデルによる理論値と実験値を比較した J_c - B 特性を図 3.11に示す。ここで、シンボルが実験値であり、実線が理論値を表している。このとき用いた調整パラメータは表 3.1に示すとおりである。

ここで、パラメータ m 、 γ はそれぞれ温度依存性、磁界依存性を表している。 A_m と σ^2 はそれぞれピンの強さ、ピン力の分布幅を表している。図 3.10、を見ると、磁化緩和法による超低電界、四端子法による低電解ともに理論値とよく一致している。また、図 3.11を見ると J_c 特性ともよく一致している。このことにより磁束クリープ理論での広域電界領域での特性が説明可能であることがわかる。

表 3.1 調整パラメータ

試料	A_m	σ^2	m	γ	g^2
RABiTS	9.0×10^{11}	0.023	1.6	0.43	3.16

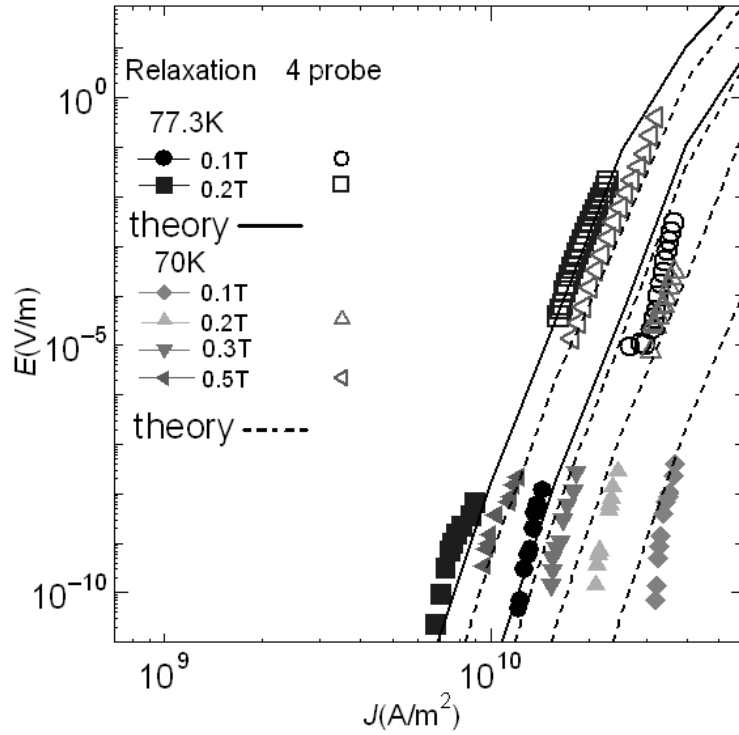


図 3.10 RABiTS 線材の 70K, 77.3K における E - J 特性の実験値と理論値の比較

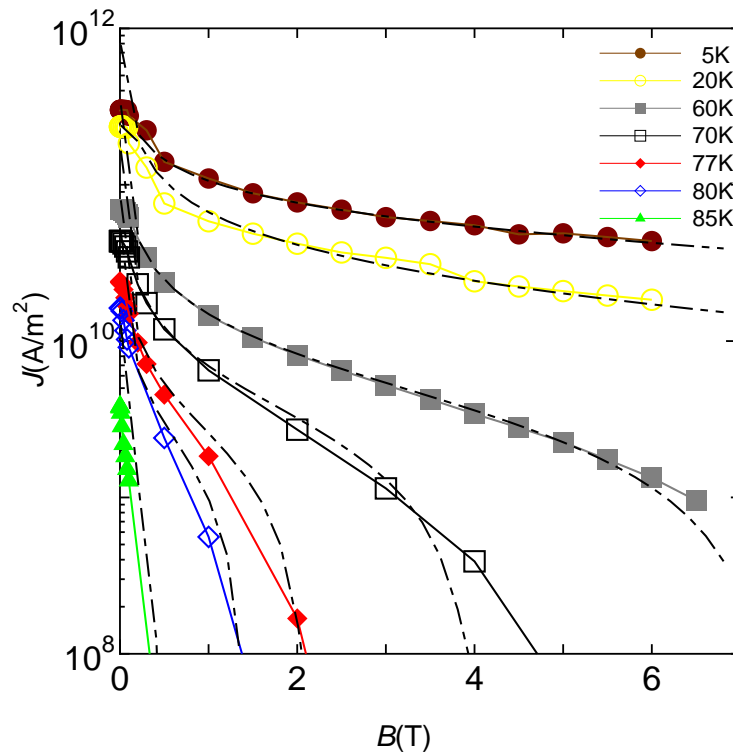


図 3.11 SQUID を用いた RABiTS 線材の J_c - B 特性の実験値と理論値の比較

3.4 不可逆磁界

RABiTS法を用いた試料とIBAD法を用いた試料との B_i の温度依存性の比較を図3.12,3.13に示す。 J_c はRABiTS試料、IBAD試料1、IBAD試料2の順で高かったが、 B_i においては、四端子法でIBAD試料1、RABiTS試料、IBAD試料2の順で高くなっている。また、SQUIDではIBAD試料2が高い。これは g^2 の変化量が関係している。

3.5 n 値

SQUIDによる超低電界領域と四端子法による低電界領域での n 値を70K, 77.3K, 85Kで求めた。

SQUIDによる70K, 77.3Kの測定結果を図3.14に、四端子法による70K, 77.3Kの測定結果を図3.15に示す。また、四端子法によるRABiTS試料とIBAD試料1の77.3Kにおける比較をそれぞれ図3.16に示す。 n 値が最も大きいのは超低電界領域の70K, 0.1Tの場合でその値はおよそ41程度で温度、磁界が上がるにしたがって大きく低下している。これは、この領域での臨界電流密度のバラツキがその平均値に対して相対的に大きくなるからである。この低下は非常に大きく実用的には多少厳しいといえる。IBAD試料との比較では、4Tを越える高磁界側ではわずかにIBAD試料の方が n 値が高い。しかし、低磁界側、特に0T付近ではIBAD試料を大きく上回っている。

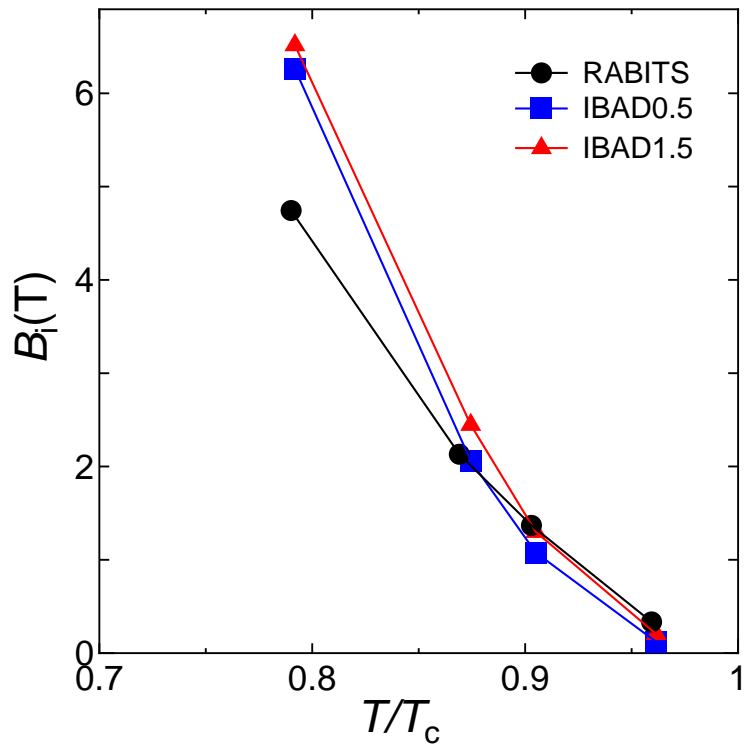


図 3.12 SQUID を用いた RABiTS 試料と IBAD 試料の不可逆曲線の比較

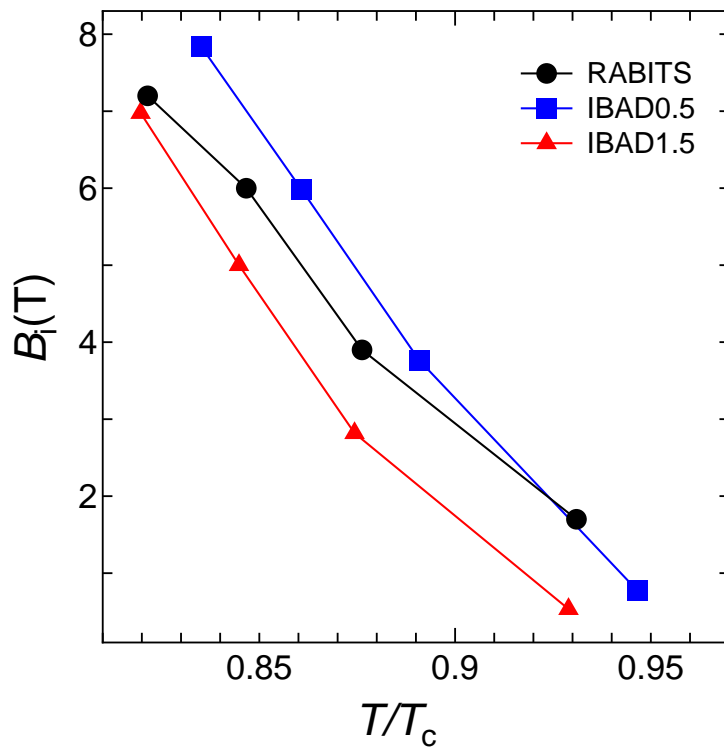


図 3.13 4 端子法を用いた RABiTS 試料と IBAD 試料の不可逆曲線の比較

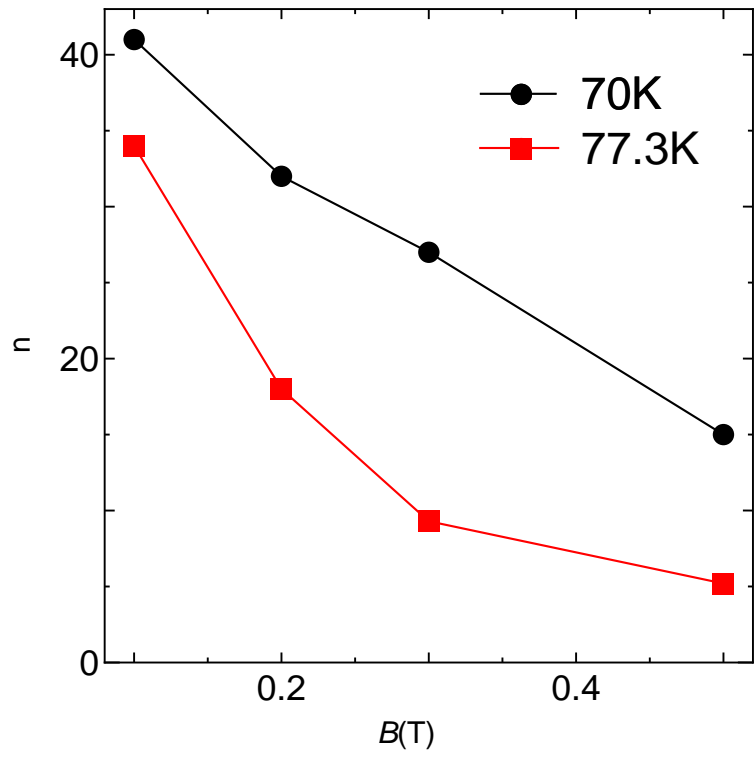


図 3.14 SQUID を用いた RABiTS 試料の 70K, 77.3K における n 値

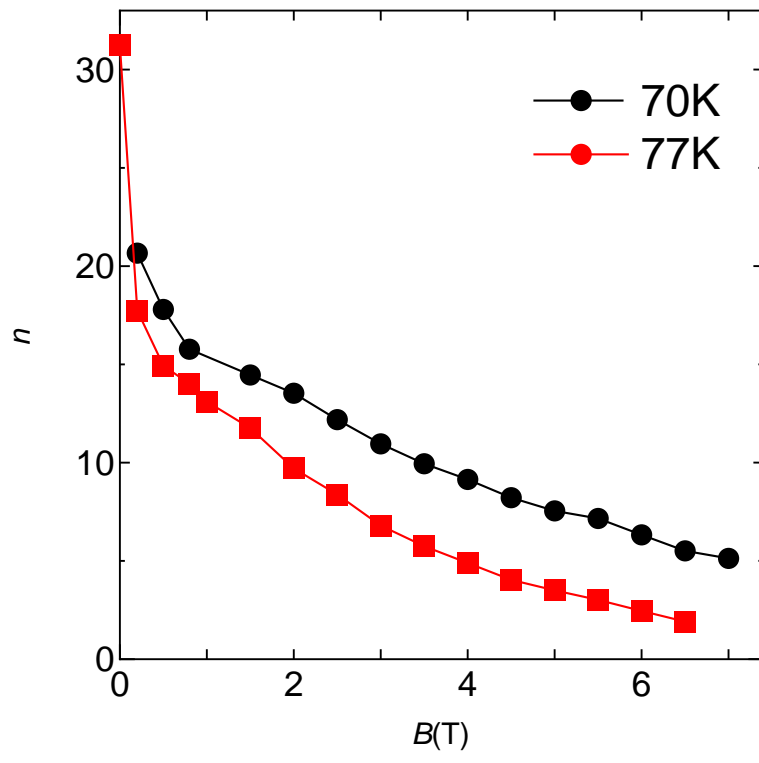


図 3.15 四端子法を用いた RABiTS 試料の 70K, 77.3K における n 値

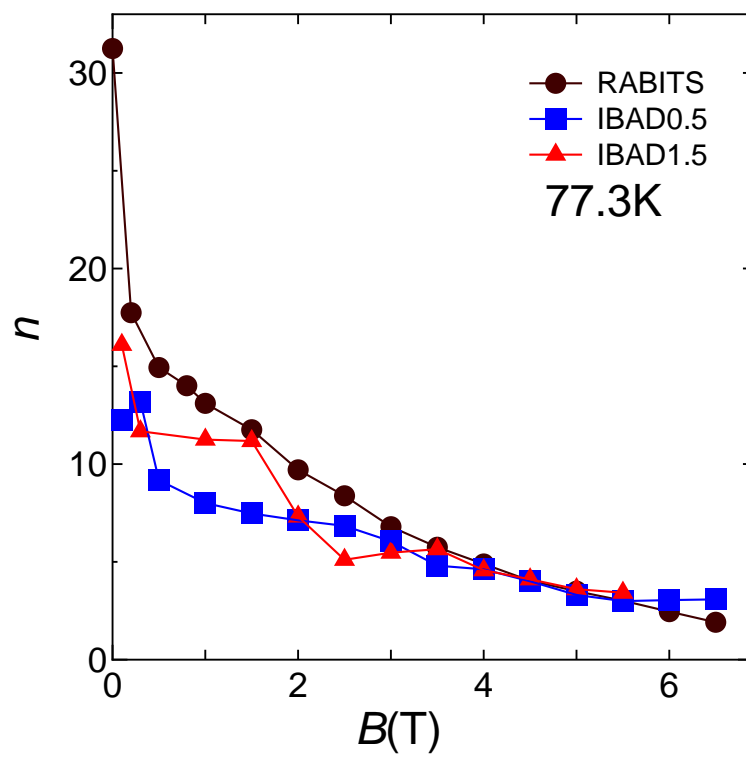


図 3.16 四端子法による RABiRS 試料と IBAD 試料との 77.3K での n 値の比較

第 4 章 結論

4.1 まとめ

本研究で、RABiTS法を用いたYBCO-coated線材の J_c - B 特性、 E - J 特性、不可逆磁界、 n 値の評価、磁束クリープ理論による理論値との比較を行った。また、IBAD法を用いたYBCO-coated線材との特性の比較も行った。その結果を示す。

- J_c - B 特性においては、IBAD線材と比較して、低温では全磁界領域でIBAD線材の方が J_c が高い。一方、高温・低磁界においてはRABiTS線材の方が高い。また、磁界依存性をIBAD線材と比較すると、磁界の増加に伴う J_c の低下が大きい。こうした磁界・温度依存性になるのは結晶粒が大きく単結晶に近いためで、低磁界では界面の弱結合による低下が少なく J_c が高く、高磁界で低いのはピンとして作用する結晶界面が少ないためである。
- E - J 特性における n 値については、低磁界ではRABiTS線材の方がIBAD線材よりも良い特性を示した。しかし、高磁界では磁束クリープによる劣化の影響が大きく、IBAD線材の方が大きくなる。 n 値は超低電界領域の70Kでの41が最大であった。この低下の大きさは実用的には多少厳しいといえる。
- B_i においては、四端子法でIBAD線材1、RABiTS線材、IBAD線材2の順で高くなっている。
- 磁束クリープ理論の理論値との比較においては、 E - J の低電界、超電界においてよく一致している。また、 J_c - B においてもよく一致している。これより磁束クリープ理論による広域電界領域での特性が説明可能であることが分かる。磁束クリープ理論のパラメータの A_m , m , σ^2 , γ を比較

すると、 A_m は RABiTS 線材が 9.0×10^{11} 、IBAD 線材 1 が 2.5×10^{12} 、 m は RABiTS 線材が 1.5、IBAD 線材 1 が 2.0、 γ は、RABiTS 線材が 0.40、IBAD 線材が 0.83 であった。IBAD 線材の方がピン力、温度依存性、磁界依存性が高い。実験結果の J_c 特性を見ると、高温で特性が良い。これはパラメータの温度依存性が低いことと一致する。また、高磁界で J_c が低いのもピン力、磁界依存性が低いことと一致する。

これらの結果をまとめると、RABiTS 線材は結晶粒が大きく単結晶に近いいため低磁界での特性は高いが、高磁界では劣化の影響を大きく特性はあまりよくない。よって高温・低磁界での利用に適していると言える。

謝辞

本研究を行うにあたり、多大な御指導、助言を頂いた松下照男教授に深く感謝致します。また、非常に有益なご指導、助言を頂いた小田部荘司助教授、木内勝助手、その他の松下、小田部研究室の皆様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 松下照男 著：磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- 2) 松下照男 著：磁束ピンニングと電磁現象 (産業図書)
- 3) Welch DO:IEEE Trans.Magn .**27** (1991) 1133.
- 4) 木内勝:Bi系 2223 超伝導テープ線材の磁束ピンニング特性 [九州工業大学修士論文 平成7年]
- 5) 木内勝:Bi系酸化物超伝導体におけるピン止めされた磁束線の挙動に関する研究
- 6) T. Kodama, M. Fukuda, K. Shiraishi, S. Nishimura, E. S. Otabe, M. Kiuchi, T. Kiss, T. Matsushita, K. Itoh: Physica C **357-360** (2001) 582.
- 7) E.S. Otabe, T. Matsushita, J. Fujikami, K. Ohmatsu: Supercond.Sci.Technol.12 (1999) 1112-1115.