Bi-2223 高温超電導テープ材臨界電流密度の磁場方向依存性

吉田 義勝, Michal RABARA, 宮 健三

東京大学工学部附属原子力工学研究施設 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-22

(1997 年 7 月 24 日受理)

Angular Dependence of Critical Current Density of Bi-2223
High- T_c Superconducting Tape

Yoshikatsu YOSHIDA, Michal RABARA and Kenzo MIYA

Nuclear Engineering Research Laboratory, The University of Tokyo,
2-22 Shirane Shirakata, Tokai, Naka-gun, Ibaraki 319-1106

(Received July 24, 1997)

Synopsis:

Dependence of the critical current density of Bi-2223 superconducting tape on the angle of external magnetic field is investigated theoretically and experimentally. The model proposed here is based on an effective coherence tensor model which can deal with the anisotropy of the coherence length, and has been derived so as to be applicable for the arbitrary angle of the external field. The resulting mathematical expression of the angular dependence of the critical current density shows that the critical current density is dependent only on the normal component of the magnetic field to the tape surface (i.e., the component perpendicular to the ab plane). The measurements of critical current density were made based on the four-point DC method, and the results show the validity of the theoretical considerations.

Keywords: Bi-2223 superconducting tape, critical current density, angular dependence, coherence length tensor, four-point DC method

1. はじめに

近年、銅酸化物高温超電導体はその材料特性の向上とともに工学的応用に大きな期待が寄せられている。高温超電導に関する研究開発は着実に発展し、高温超電導の応用はさまざまな工学分野において案出されている。電力貯蔵、マグネット、磁気遮蔽、ケーブル、電流リードなどはその代表的な例であり、これらの実用化を考える際、超電導体の電磁的材料特性を解明・把握することは必要不可欠である。

全ての銅酸化物超電導体に共通する重要な性質は、Cu と O からなる特徴的な二次元正方格子 (CuO_2 面) を持っており、超電導キャリアは CuO_2 面を伝導していることである。Cu イオンはこの正方格子の頂点、O イオンは辺の midpoint に位置する。キャリアがドーピングされていないときには、Cu イオンは +2 価をとり、O

イオンは -2 価をとる。この場合、単位胞には 1 個の Cu イオンと 2 個の O イオンが含まれ、 CuO_2 面は -2 価になっている。実際の結晶では電気的中性条件が保たなければならないので、 CuO_2 面は上下を正に帯電したブロックに挟み込まれている。この CuO_2 面が高温超電導を担う伝導面となっていることは逆に、 CuO_2 面に垂直な方向には半導体的または絶縁的な中間層が存在し電気伝導性に劣る。

以上のような結晶構造はペロブスカイト型と呼ばれるが、この異方的結晶構造に起因して銅酸化物超電導体はコヒーレンス長や上部臨界磁場等の異方性を示す。コヒーレンス長の異方性は磁束のピン止め特性と密接な関係があり、したがって、臨界電流密度が磁場の方向に依存するという異方性を示すことになる。このような Bi 系超電導体の異方性に関する研究としては、Bi-2212 単結晶を用いて電流方向と垂直な面内で

磁場方向を変化させて臨界電流密度の磁場方向依存性を報告した例¹⁾、Bi-2223 銀被覆テープ材を用いて c 軸方向と垂直及び平行に磁場（電流と磁場は常に垂直）を印加し臨界電流密度を測定しスケリング則を提案した報告²⁾、同じく垂直・平行の2方向に関して臨界電流密度と不可逆磁場の異方性を測定した例³⁾ 等がある。しかしながら、以上の例ではいずれも外部磁界の印加方向が限られており、また、異方性を説明する理論モデルの構築は十分にはなされていない。そこで本研究では、銀被覆 BSCCO-2223 線材を取り上げ、臨界電流密度の磁場方向に対する異方性を説明・評価することを目的とし、超電導体を均質・異方性材料として取り扱う理論モデルを検討し、さらに、直流4端子法による臨界電流密度測定実験を実施した。

2. Bi-2223 テープ材

銅酸化物超電導体は基本的にセラミックスであるため、金属系超電導体と比較して線材化が困難な材料である。現在、最も線材化研究が進展し実用化に近い材料は、Bi-2223、Bi-2212 に代表される Bi 系超電導体である。

超電導線材の実用化のためには、長尺にわたって高い臨界電流密度が均一に確保され、応力や歪みに対して強い機械特性が要求される。現在、線材化の対象として研究が進められている材料としては Bi 系の他に、Y 系 (Y-123)、Tl 系 (Tl-1223, Tl-2223) 等がある。これらの材料において高 J_c の線材を得るためには、有効なピン止めセンターの導入や結晶粒界面での弱結合の改善等の他に、結晶粒の軸を揃えることが有効とされている。Bi 系材料は結晶の二次元性が強く ab 面内での二次元的成長のため比較的容易に板状結晶が得られ、結晶軸を配向させやすいという特長を有する。その反面、 J_c の異方性が強く、高温強磁場下での J_c の低下も大きい。一方、Y 系材料は、高温での J_c 特性は最も良好であるが、Bi 系と比較すると三次元的に結晶成長するため長尺に組織配向を得るのは難しい。

以上のような理由により、現段階では Bi 系の線材化研究が最も進んでいるわけであるが、本研究ではこの Bi 系材料のうち、パウダーインチューブ法 (PIT 法) によって作製された Bi-2223 銀被覆テープ材⁴⁾ を対象とする。このテープ材は、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の原料粉末を混合し、数回の仮焼結と粉碎を施した後、銀パイプ中に入れて伸線し

Fig. 1 Schematic view of Ag-sheathed Bi-2223 superconducting tape, where c axis of superconducting crystals is oriented perpendicular to the surface of the tape.

単芯線を作り、これをさらに大きな銀パイプ中に複数挿入し、かん合、伸線、圧延した後、焼結するというプロセスで製作される。全工程でテープへの圧延加工と熱処理を2回繰り返すことにより、超電導体を緻密化し、結晶の c 軸配向性を向上させている。PIT 法によって製作されたテープ材の模式図を Fig. 1 に示す。

超電導体の臨界電流密度はピン止め特性によって決定されるが、Bi-2223 超電導体ではピン止めセンターとして、点欠陥、転位、Pb 添加による微細な CaCuO_3 や $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ 等の常電導析出物の分散等が考えられる。これらは等方的なピン止めセンターとして機能すると考えられるが、この他に、先に説明した積層構造に由来する固有ピン止めも考えられる。しかしながら、Bi 系のピン止め特性に関しては、明らかにピン止め中心として働く不均質部が同定されていないこと、組織形成に関わる反応が複雑であること、状態図がよくわかっていないこと、類似構造の超電導相が3種あること等により、Bi 系材料はでは Y 系材料ほど組織について制御されておらず、ピン止め特性に関しても解明されていない所が大きい。

3. 有効コヒーレンス長モデル

ここでは Bi 系超電導体を均質かつ二次元的異方性を有する物質として取り扱い、コヒーレンス長の異方性から臨界電流密度の磁場方向依存性を説明する理論モデルの構築を試みる。以下、磁束線の常電導核とは、磁束線に垂直な面内で磁束線の中心から半径がコヒーレンス長さ ξ の領域内を指すものとする。

Fig. 2 Definition of coordinates system.

Fig. 2 に示すような座標系を考える。ここで z 軸は結晶構造の c 軸と平行、 xy 平面は ab 面に平行であるとする。 ab 面内のコヒーレンス長を ξ_{ab} 、 c 軸方向のコヒーレンス長を ξ_c と書くことにすると、コヒーレンス長テンソル $\bar{\xi}$ は次のように与えられる⁵⁾。

$$\bar{\xi} = \xi_{ab} \hat{x}\hat{x} + \xi_{ab} \hat{y}\hat{y} + \xi_c \hat{z}\hat{z} \quad (1)$$

但し、 $\hat{x}$, $\hat{y}$, $\hat{z}$ はデカルト座標系の基底ベクトルである。したがって、Fig. 2 に示されたベクトル r 方向のコヒーレンス長ベクトルは $\bar{\xi} \cdot r / |r|$ となり、この方向のコヒーレンス長の絶対値は

$$\xi = (\xi_{ab}^2 \sin^2 \theta' + \xi_c^2 \cos^2 \theta')^{1/2} \quad (2)$$

と書くことができる。

Fig. 3 に示したように、外部磁場の方向を (φ, θ) 、輸送電流の方向を x 軸方向と仮定する。輸送電流密度と外部磁束密度の絶対値をそれぞれ J_c , B とすると、輸送電流密度ベクトルおよび外部磁束密度ベクトルは

Fig. 3 Directions of transport current and applied magnetic field. Here, the xy plane is parallel to the ab plane of the grain structure.

$$\mathbf{J} = J \hat{x}$$

$$\mathbf{B} = B \sin \theta \cos \varphi \hat{x} + B \sin \theta \sin \varphi \hat{y} + B \cos \theta \hat{z}$$

と書けるので、Lorentz 力は次のようになる。

$$\mathbf{J} \times \mathbf{B} = -JB \cos \theta \hat{y} + JB \sin \theta \sin \varphi \hat{z} \quad (3)$$

明らかに Lorentz 力は yz 面に平行である。この Lorentz 力と z 軸のなす角を θ' と定義すると (Fig. 3 参照)、これは次式で与えられる。

$$\theta' = \cos^{-1} \left(\frac{\sin \theta \sin \varphi}{\sqrt{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi}} \right) \quad (4)$$

(2), (4) 式より、 yz 面内における Lorentz 力の方向の常電導核の半径 a (Fig. 4 参照) は次のように書ける。

$$a = (\xi_{ab}^2 \sin^2 \theta' + \xi_c^2 \cos^2 \theta')^{1/2} \\ = \left(\frac{\xi_{ab}^2 \cos^2 \theta + \xi_c^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi}{\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \sin^2 \varphi} \right)^{1/2} \quad (5)$$

また、Lorentz 力が yz 面内の力であることから、Lorentz 力の方向と z 軸のなす角度 θ' を用いて、常電導核の y 軸方向の大きさ R (Fig. 4 参照) は $R = a / \sin \theta'$ となる。ここで、 $a = \xi_{ab} g(\varphi, \theta)$ となる関数 g を定義しておく。

続いて、ピン止め力と Lorentz 力の釣り合いについて考える。Lorentz 力とピン止め力がベクトルの釣り合っている状態においては、各成分も平衡状態にある。したがって便宜上ここでは Lorentz 力の方向の釣り合いではなく、超電導層内 (ab 面内) での釣り合いについて考えることにする。ピン止めポテンシャルを U_p とすると超電導層内における要素ピン止め力 f_p は

$$f_p = \frac{U_p}{R} = \frac{U_p \sin \theta'}{\xi_{ab} g(\varphi, \theta)} \quad (6)$$

となる。ここで、ピン止め力密度 F_p は超電導層における磁束密度と要素ピン止め力の関数であると仮定する。すなわち、

Fig. 4 Definition of the size of normal core in the yz plane.

$$F_p = F_p(f_p, B \cos \theta) \quad (7)$$

と考える。但し、ここでは F_p の具体的な関数形を与えることはできない。さらに、ピン止め力と Lorentz 力の平衡条件より

$$J_c B \cos \theta = F_p \quad (8)$$

以上の式をまとめると臨界電流密度に関する次の表現式を得る。

$$J_c = \frac{F_p(U_p \sin \theta' / \xi_{ab} g(\varphi, \theta), B \cos \theta)}{B \cos \theta} \quad (9)$$

ここで問題となるのは、ピン止め力密度の要素ピン止め力に対する依存性の部分であるが、

$$\frac{\sin \theta'}{g(\varphi, \theta)} = \left(\frac{\cos^2 \theta}{\cos^2 \theta + (\xi_c / \xi_{ab})^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi} \right)^{1/2} \quad (10)$$

が成立することより、 $\xi_c / \xi_{ab} \ll 1$ の場合には、 $\theta = \pi/2$ の近傍を除いて、

$$J_c \simeq \frac{F_p(U_p / \xi_{ab}, B \cos \theta)}{B \cos \theta} \quad (11)$$

が成立することになる。

Bi-2223 超電導体の場合、コヒーレンス長は $\xi_{ab} = 2.57$ nm、 $\xi_c = 0.13$ nm であり⁶⁾、 $\xi_c / \xi_{ab} \ll 1$ の条件は満たされている。したがって以上のように、臨界電流密度は磁場の方向に対して $\cos \theta$ で表現される依存性を示すことが分かる。換言すれば、磁場の垂直成分のみによって臨界電流密度は決まると言える。以下、具体的な2ケースについて臨界電流密度の磁場方向依存性を調べてみる。

まず始めに、印加磁場が xz 平面に平行な場合 ($\varphi = 0$) の場合について考える。 $\varphi = 0$ および (4) 式により、

Fig. 5 Comparison of the function $g(\pi/2, \theta)$ with $\cos \theta$.

$\theta' = \pm \pi/2$ となる。従って、(9)式から

$$J_c = \frac{F_p(U_p / \xi_{ab}, B \cos \theta)}{B \cos \theta} \quad (12)$$

となり、明らかに磁束密度の c 軸方向成分のみに依存する。

次に、印加磁場が yz 平面に平行な場合 ($\varphi = \pi/2$) の場合について考えよう。 $\varphi = \pi/2$ および (4) 式により、 $\theta' = \pi/2 - \theta$ となる。従って、(9)式から

$$J_c = \frac{F_p(U_p \cos \theta / \xi_{ab} g(\pi/2, \theta), B \cos \theta)}{B \cos \theta} \quad (13)$$

となる。ここで $\cos \theta$ と $g(\pi/2, \theta)$ を比較してプロットすると、Fig. 5 のようになり、 $\theta > 80$ 度のわずかな領域を除いてほぼ $\cos \theta \simeq g(\pi/2, \theta)$ が成立している。結局、この場合にも臨界電流密度は磁場の c 軸方向成分のみに依存することになり、これは (11) 式と矛盾しない。

以上の理論はコヒーレンス長さの異方性により臨界電流密度の異方性が説明されるとする従来の理論⁷⁾と本質的に等価ではあるが、磁束線の方向が任意の場合に適用可能である汎用的な数学モデルに基づくものである。

4. 実 験

上述の理論的考察の妥当性を検証し、臨界電流密度の磁場方向依存性を評価するために、直流4端子法による臨界電流密度測定実験を行った。本実験で使用する BSCCO 超電導体試料は PIT 法によって作製された銀被覆線材 (61 芯線、断面 3.417 mm $\times$ 0.24 mm、銀比 2.5) である。この材料はテープ面に対する垂直方向と c 軸方向が平行になるよう結晶配向されている (Fig. 1 参照)。

外部磁場印加用の円筒形コイルの諸元を Table 1

Table 1 Parameters of exciting coil.

Winding material	Copper
Thickness of wire	1.5 mm
Inner radius	80 mm
Outer radius	140 mm
Coil height	150 mm
Maximum current	15.0 A
Maximum field	0.20 T
Number of turns	1,705 turns
Winding method	Layer winding
Self inductance	0.141 H

(a) Definition of angle θ_T in the experiment "1"

(b) Definition of angle θ_L in the experiment "2"

Fig. 6 Definition of the direction of applied field to superconducting tape.

に示す。発生磁場はコイル中心部で最大 0.2 T である。実際の 4 端子法測定前にホールセンサを用いてこの励磁コイルの発生磁場の較正を行った。励磁コイルに流す定電流は、ファンクション・シンセサイザーを介し、電源増幅器によって増幅される。回路内のシャント抵抗 (0.7 mΩ) の両端電圧をオシロスコープで測定することによって磁場強度を求める。

以上の励磁コイルを用いて外部磁場を超電導体に印加するが、磁場の印加方向については、Fig. 6 に示したような 2 通りの方法を採用した。Fig. 6 (a) には輸送電流と外部磁場が常に垂直になるように外部磁場の向きを変化させた場合を示している (前節における $\varphi = \pi/2$ の場合)。これを以下、実験 1 と呼び、この時のテープ面の垂直方向と外部磁場のなす角を θ_T とする。一方、Fig. 6 (b) は輸送電流の方向とテープ面に垂直な方向の作る平面内で磁場を印加する向きを変化させた場合を表す (前節の $\varphi = 0$ の場合)。これを以下、実験 2 と呼ぶ。また、この場合のテープ面垂直方向と外部磁場のなす角度を θ_L と定義する。

臨界電流密度 J_c の測定には直流 4 端子法を用いた。4 端子法は、超電導体に輸送電流を加えて電圧端子間の電圧降下を測定し、その電圧-電流特性曲線から臨界電流密度を決定するものである。 J_c の決定にはオフセット法を用いた。また、実験は、クライオスタット内部中央に励磁コイルを配置して、液体窒素中で 4 端子法の測定を行った (Fig. 7 参照)。

Fig. 7 Experimental system.

(a) Relation between the applied field (absolute value) and the critical current density.

(b) Relation between the applied field (normal component) and the critical current density.

Fig. 8 Experimental results (experiment "1").

5. 結果と考察

Fig. 8 (a)に実験 1 において印加磁界の方向を変えた 6 ケース ($\theta_r=0, 30, 60, 70, 80, 90$ 度) の場合の臨界電流密度 J_c の磁場依存性の実験結果を示す。ここで横軸は印加磁場の絶対値 $|\mathbf{B}|$ である。印加磁場の角度 θ が 60 度よりも小さい場合には、臨界電流密度はほとんど角度依存性を示さないが、磁場の方向が 60 度よりも大きくなると、著しい方向依存性を示すようになり、角度が小さい場合に比べて臨界電流密度値が大きくなること分かる。

次に、Fig. 8 (b)に実験 1 における臨界電流密度の印加磁場の c 軸方向成分、すなわち、 $|\mathbf{B}| \cos \theta_r$ に対する依存性を示した。先の理論モデルから予測できるように、この結果から、臨界電流密度は磁場の c 軸方

(a) Relation between the applied field (absolute value) and the critical current density.

(b) Relation between the applied field (normal component) and the critical current density.

Fig. 9 Experimental results (experiment "2").

向成分のみに依存しており、平行成分は寄与していないことが分かる。またここでは、文献 8) の方法で結晶配向のばらつきを考慮しているため、 $\theta_r=90$ 度の場合にも磁場の垂直成分は 0 となっていない。

同様に、Fig. 9 (a)に実験 2 において印加磁界の方向を変えた 6 ケース ($\theta_r=0, 30, 60, 70, 80, 90$ 度) の場合の臨界電流密度 J_c の磁場依存性の実験結果を、Fig. 9 (b)に印加磁場のテープ面に対する垂直成分と臨界電流密度の関係を示す。実験 1 の場合と同様に、臨界電流密度は磁場の垂直成分のみに依存していることが分かる。

等方的な金属系超電導体では、電流と磁場が同方向である場合、臨界電流密度が増加するという縦磁場効果が見られる。しかし、Fig. 9 の結果においては縦磁場効果は見られなかった。この理由としては、銅酸化

物超電導体の異方性が考えられる。等方的な材料の場合、縦磁場効果は force-free モデルなどによって説明できる。この場合超電導フィラメント中で螺旋上の磁力線が生じ、結果として電流と磁場の方向がほぼ等しくなる“force free”の状態が生じる。これが縦磁場効果の原因であるが、銅酸化物高温超電導体のように絶縁層を交互に重ねたような結晶構造をもつ超電導体では、電流が螺旋状に絶縁層を越えて流れるようなことはできないので、縦磁場効果は生じないと考えられる。

先の理論的考察においては、ピン止め力密度 F_p の関数形を明らかにしなかったが、ここでは Kobayashi らによって実験的に得られたスケーリング則を適

用しよう。具体的な関数形は次の通りである。

$$J_c = \alpha - \beta \log B$$

このスケーリング則は Bi-2223 超電導体を対象としたもので、結晶間臨界電流密度の影響が大きい低磁場領域から、結晶内臨界電流密度が支配的な高磁場領域までの広い磁場領域で成立することが報告されている²⁾。ここでは Fig. 8 (b), Fig. 9 (b)の結果に基づいて、 B は磁場の c 軸方向成分とする。上式に基づいて実験結果から α および β を決定すると、実験 1 の場合には $\alpha=0.602$, $\beta=0.665$, 実験 2 の場合には $\alpha=0.539$, $\beta=0.567$ となった。この磁場依存性を表す式を測定結果とともにプロットすると、Fig. 10 のようになる。結局、臨界電流密度の磁場の強さと方向に対する依存性をまとめて、

$$J_c = \alpha - \beta \log (B \cos \theta) \quad (14)$$

と書くことができる。実験 1 と実験 2 で α , β の値が異なるのは、超電導体サンプル間のばらつきや自己磁場の影響と考えられ今後の検討課題の 1 つであるが、(14) 式自体は臨界電流密度の磁場方向および磁場強度に対する依存性を正確に表現しているといえる。

6. 結 論

Bi-2223 系高温超電導テープ材の臨界電流密度の磁場方向依存性を有効コヒーレンス長を用いた理論モデルにより説明した。ここで導出した理論モデルは、コヒーレンス長の異方性により臨界電流密度の異方性が説明されるという従来の理論と本質的に等価ではあるが、外部磁場の方向が任意の場合に適用し得る一般性のあるモデルとなっている。この結果から、任意の方向の外部磁場のもとで、臨界電流密度はテープ面に垂直な磁場成分のみによって決定されると予測され、直流 4 端子法による臨界電流密度測定実験によってこの妥当性も検証された。今後、同様な理論モデルを異方性が弱い Y 系超電導体等に適用する際には、ピン止め力密度を要素ピン止め力の関数として表現する時に、超電導層間の相互作用の項を付け加えることが必要と考えられ、今後の重要な課題の 1 つである。

本研究を実施するにあたって Bi 系超電導体試料を提供して頂いた住友電気工業(株)、および、実験遂行にあたって助力頂いた品川亮介氏に、感謝を申し上げます。

(a) Experiment "1"

(b) Experiment "2"

Fig. 10 Comparison of magnetic field dependence of the critical current density between measurements and the scaling law.

参 考 文 献

- 1) N. Nakamura, G.D. Gu and N. Koshizuma : Physica C **225** (1994) 65
- 2) S. Kobayashi, T. Kaneko, T. Kato, J. Fujikami and K. Sato : Physica C **258** (1996) 336
- 3) L. Martini, A. Gandini, L. Rossi, V. Ottoboni and S. Zannella : Physica C **261** (1996) 196
- 4) 向井英仁, 大倉健吾, 渋谷信宏, 日方 威, 上山宗譜, 加藤武志, 藤上 純, 村中康二, 佐藤謙一: 住友電気 143 号 (1993) 67
- 5) R.C. Morris, R.V. Coleman and R. Bhandari: Phys. Rev. B **5** (1972) 895
- 6) 松下照男: 磁束ピンニングと電磁現象, 産業図書, 東京, 1994
- 7) T. Matsushita: Physica C **205** (1993) 289
- 8) T. Kaneko, Y. Torii, H. Takei, K. Tada and K. Sato: Adv. Supercond. VI, Proc. 6th Int. Symp. Supercond. (1993) 761