スクリーン印刷銀被覆 Bi2223 超伝導テープにおける 粒内臨界電流密度

河野 健二, 福田 一夫, 太田 昭男, 樋口 天光*, 藤本 浩之*

豊橋技術科学大学電気・電子工学系 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

* 財団法人鉄道総合技術研究所 国分寺市光町 2-8-38

(1998 年 12 月 24 日受理)

Intragranular Critical Current Density of Superconductor Grain in Screen-printed Ag-Bi2223 Tape

Kenji KAWANO, Kazuo FUKUTA, Akio OOTA,
Takamitsu HIGUTI* and Hiroyuki FUJIMOTO*

Department of Electrical & Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology,
1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

* Railway Technical Research Institute, 2-8-38 Hikari-cho, Kokubunji 185-8540

(Received December 24, 1998)

Synopsis:

Transport critical current density J_c^J is investigated as a function of the external magnetic field perpendicular to a sample surface, and the trapped magnetic field and magnetization in a remanent state after removal of external field are also investigated at 77 K on screen-printed Ag-Bi2223 composite tape. The hysteresis behavior in J_c^J between increasing and decreasing fields is observed in a zero-field-cooled sample and explained by the influence of trapped magnetic flux in the grains on intergranular (transport) current. Such hysteresis in J_c^J causes decreases in the trapped field and in magnetization with increasing B_{ex}^* , defined as the maximum field in a field loop for measuring J_c^J values. The experimental results give the full flux penetration field B_p for the grains to be nearly equal to 9 mT. The use of a critical state model and the value of $B_p = 9$ mT results in the intragranular critical current density J_c^G being $\sim 5,000$ A/mm², which is about 50 times higher than the transport critical current density (~ 85 A/mm² at 77 K and self-field) of the sample. The study shows that strong pinning in the grains does not lead to a high transport critical current density unless further improvements for grain connectivity are made.

Keywords: screen-printed Ag-Bi2223 tape, intergranular current, intragranular current, history effect, critical state model

1. はじめに

酸化物超伝導体の発見以後、液体窒素温度 (77 K) における高磁界・大容量応用に向けて、パウダーインチューブ法を基本プロセスとする銀シース (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi2223) テープの開発が精力的に進められている。銀シース Bi2223 テープを利用した超伝導技術の実用化には、テープの電流容量の向上

が不可欠である。これまでの研究において、不純物の低減や結晶配向性の改善等によって粒界結合性の強化がはかられ、77 K、零磁場中の臨界電流密度は約 800 A/mm² まで向上した¹⁾。今後の技術革新において、電流容量がどこまで向上するかを明らかにすることは、実用化を目指す研究開発にとって重要である。

銀シース Bi2223 テープは多結晶体であり、試料内には多くの結晶粒界が存在する。結晶粒界により、試

料内を流れる電流は粒内電流 (intragranular current) と粒間電流 (intergranular current) に分類される²⁾。前者は結晶粒内に局在する電流で、後者は粒内電流の一部がジョセフソン効果によって粒界をまたがって流れる電流である。通電法で測定される臨界電流密度 (以下 J_c^J とする) は粒間電流が支配していることから、 J_c^J の上限は粒内臨界電流密度 (以下 J_c^G とする) によって制限される。したがって、いかなる状況においても J_c^J の値は J_c^G を上回ることはなく、 J_c^J の上限を知る上でも J_c^G の評価はきわめて重要である。

Müller ら²⁾は、銀シース Bi2223 テープの残留磁化の振る舞いから、 J_c^G の値は J_c^J よりも大きいことを示し、これより、 J_c^J が粒内のピンニング特性を反映していないことを明らかにした。また、Koblishka ら³⁾はテープの磁化曲線を測定し、 J_c^G が J_c^J と比べて 100 倍以上になる可能性を示した。これらの研究で用いられているテープの J_c^J は超伝導体内で分布しており (テープ内での偏流現象)、これは粒間結合性の分布が原因であることが知られている^{4,5)}。偏流現象は J_c^G の誤差原因となることから、偏流現象のない試料を用いて評価する必要がある。

スクリーン印刷法で作製される銀被覆 Bi2223 超伝導テープでは偏流現象がなく、結晶粒の大きさも均一であることが知られており⁶⁾、 J_c^G を評価するのに適した試料である。本研究ではスクリーン印刷銀被覆 Bi2223 超伝導テープを試料として、直流 4 端子法による J_c^J の磁場依存性の測定、走査型ホール素子法を用いた残留磁場分布の測定、および振動試料磁束計 (VSM) を用いた磁化測定を行った。磁場に対する J_c^J の履歴に基づいて残留磁場および残留磁化を議論し、臨界状態モデル⁷⁾を用いて J_c^G を評価した。

2. 実験方法

スクリーン印刷法を用いて銀被覆 Bi2223 超伝導テープを作製した。銀テープの片面に超伝導ペーストをスクリーン印刷し、印刷した 2 枚をペースト部が向かい合うように張り合わせる。その後、一軸プレス加工 (2.0 GPa) と焼結 (850°C) を数回繰り返し試料とした⁶⁾。銀を含む試料形状は 32 mm × 12 mm × 0.21 mm である。

77 K における J_c^J の磁場依存性は、試料面に対して垂直な外部磁場 (垂直磁場) を印加した状態で直流 4 端子法で測定した。 J_c^J の値は 1×10^{-4} V/m の電界基準を用いて決定した。磁場および電流・電圧の増減を

自動制御し、 J_c^J の値は 0.5 A/mm² の誤差内で決定した。

走査型ホール素子法を用いた残留磁場分布測定は次のような手順で行った⁸⁾。まず、零磁場下で試料を液体窒素で冷却し、冷却後に垂直磁場を印加する。その後、ゆっくりと磁場を取り去り、零磁場下で試料が捕捉した磁場をホール素子走査により測定した。実験では感磁面積 50 μm × 50 μm のマイクロホール素子を用い、試料面に対して垂直な残留磁場の成分を測定した。試料面からホール素子までの間隔は約 0.7 mm であった。

テープから 4 mm × 6 mm の小片を切り出し、VSM を用いて 77 K での磁化測定を行った。零磁場冷却後に、垂直磁場下での磁化曲線と消磁後の残留磁化を測定した。また、磁化測定後に、試料を直径 7 mm のマンドリルを用いて曲げ、曲げ後の試料の磁化も測定した。

3. 実験結果

3.1 J_c^J の外部磁場依存性

Fig. 1 に零磁場冷却後の垂直磁場下での J_c^J の外部磁場依存性を示す。図より、 J_c^J は外部磁場に対して履歴的に振る舞い、減磁過程での測定値 (白丸) は増磁過程での測定値 (黒丸) より大きい⁹⁾。零磁場では大小関係は逆転し、磁場印加後の値 (J_c^{J*}) は印加前の値 (85 A/mm²) より小さい。一連の磁場のサイクルの中で、外部磁場の最大値を B_{ex}^* と定義する。 J_c^{J*}

Fig. 1 Hysteresis behavior of transport critical current density J_c^J at 77 K between increasing (solid circles) and decreasing field (open circles), perpendicular to a sample surface.

Fig. 2 Transport critical current density J_c^{J*} in a remanent state after a field cycle up to the maximum field B_{ex}^* .

と B_{ex}^* の関係を明らかにするために、零磁場冷却後に B_{ex}^* を徐々に増加させて J_c^{J*} を測定し、その結果を Fig. 2 に示す。 J_c^{J*} は B_{ex}^* の増加とともに減少し、約 18 mT 以上ではほぼ一定の値 (68 A/mm²) を示した。

このような J_c^J の磁場に対する履歴現象は、粒界に加わる磁場の大きさが増磁過程と減磁過程で異なることが原因だと考えられている¹⁰⁾。零磁場冷却後に外部磁場を印加すると超伝導結晶粒に磁束が侵入し、粒界に加わる磁場は外部磁場と結晶粒からの磁場の足し合わせとして理解される。結晶粒の表面における磁場の分布は形状効果の影響を強く受け、粒界に加わる磁場のうち結晶粒からの磁場は、零磁場冷却後の増磁過程では外部磁場と同じ向きであるが、減磁過程では反対の向きとなる。外部磁場の増減過程で結晶粒が捕捉した磁場の外部磁場に対する向きが異なることから、粒界に加わる磁場は両過程で異なり、異なった大きさの磁場を粒間電流が感じることで履歴現象を説明できる。また、 J_c^{J*} が磁場印加前の値よりも小さいのは、磁場を印加した後に外部磁場を零としても結晶粒からの磁場が粒界に存在することが原因である。

3.2 残留磁場分布

Fig. 3 (a) に走査型ホール素子法で測定した試料表面上の残留磁場分布を示す^{8,11)}。この磁場分布は 60 mT の外部磁場を印加した後に消磁し、零磁場下で測定したものである。磁場分布は試料形状を反映したほぼ対称的なものであり、試料内にマクロなクラック等がないことがわかる。様々な外部磁場印加後 (この値は Fig. 2 で定義した B_{ex}^* と等しい) に、Fig. 3 (a) 中

(a)

(b)

Fig. 3 (a) Two-dimensional trapped field distribution in a remanent state after removal of $B_{ex}=60$ mT perpendicular to the sample surface and (b) line profiles of trapped field along a width direction in the middle part of the sample. Note that the profile in (b) is obtained from the distribution along line 1 in (a).

Fig. 4 Maximum value of trapped field along a width direction in the middle part of the sample in a remanent state after removal of external magnetic field B_{ex}^* . Note that measurements were made with increasing B_{ex}^* .

の Line 1 上において測定された磁場の線分布を Fig. 3 (b) に示す。磁場の線分布は粒間電流が作る磁場として理解され、試料内に分布する電流は粒間電流が支配的であることがわかる⁸⁾。

線分布から得られた残留磁場の最大値を、 B_{ex}^* をパラメータとして Fig. 4 に示す。 B_{ex}^* が 4 mT 以下で、 B_{ex}^* とともに残留磁場が急激に増加するのは、磁束の侵入につれて粒間電流が分布する領域が広がるためである。残留磁場は $B_{ex}^* \approx 4$ mT 付近でピーク値をとり、その後 B_{ex}^* の増加につれて減少し、 $B_{ex}^* \geq 18$ mT で一定値を示す。走査型ホール素子法により、ピーク後の残留磁場の低下が測定されたのは本研究がはじめてであり、この残留磁場の振る舞いについては第 4 章で議論する。

3.3 残留磁化

Fig. 5 に垂直磁場下での磁化曲線を示す。黒丸が曲げ前の結果で、白丸が曲げ後の結果である。図が示すように、曲げによって磁化の値は非常に小さくなるが、これは曲げにより粒界の結合が切れ粒間電流が分布できないことに起因する。すなわち、曲げ前の磁化は粒間電流および粒内電流が作る磁化の重ね合わせであり、曲げ後は粒内電流のみからの寄与として理解できる。

最近、Brandt ら¹²⁾によって垂直磁場中の磁化は解析的に求められ、臨界電流密度の評価に用いられている。しかしながら、Brandt らのモデルは単結晶のように粒界がない試料には適用可能であるが、銀被覆

Fig. 5 A change in magnetization curves because of a bend by a mandril with 7 mm in diameter.

Fig. 6 A change in remanent magnetization after a field cycle up to the maximum field B_{ex}^* , because of a bend by a mandril with 7 mm in diameter.

Bi2223 超伝導テープのように多結晶体で試料内に粒間電流と粒内電流が混在している場合には、両者を分離することはできない。従って、磁化の値から J_c^I 、 J_c^G を評価することは困難である。

Fig. 6 に、様々な B_{ex}^* 印加後に消磁し、零磁場下で測定した残留磁化を示す。Fig. 4 に示す残留磁場の振る舞いと同様に、曲げ前の残留磁化は B_{ex}^* の増加とともに急激に増加するが、ピーク値をとった後に緩やかに減少し、 $B_{ex}^* \geq 18$ mT で一定値を示す。残留磁場と残留磁化の両者が一定となる B_{ex}^* の値 (約 18 mT) は 2 つの実験でよく一致する。曲げ前の残留磁化の振る舞いとは異なり、曲げ後の残留磁化は、低下することなく B_{ex}^* が約 18 mT 以上でほぼ飽和する。

臨界状態モデル⁷⁾によれば、磁束が試料の中心に到達する磁場 (B_p) の 2 倍以上の外部磁場を印加すれば、残留磁化は磁場によらず一定となる。従って、曲

げ後の残留磁化が B_{ex}^* の増加とともに単調に増加し、約 18 mT 以上で一定値となることは、超伝導結晶粒の $2B_p$ の値が約 18 mT に相当していることを意味している。

4. 考 察

4.1 残留磁場下での臨界電流密度

本節では、残留磁場および残留磁化の振る舞いをもとに、Fig. 2 で示した J_c^* の B_{ex}^* 依存性について議論する¹³⁾。Fig. 7 は消磁後の結晶粒に流れる粒内電流と粒間電流を模式的に示す。 B_{ex}^* が増加する状態を (a) → (b) → (c) の順で示し、(c) は $2B_p$ 以上の B_{ex}^* 印加後の状態である。外部磁場を印加すると結晶粒に磁束が侵入し粒内電流が分布する。消磁後も結晶粒には捕捉された粒内電流が存在し、これにより結晶粒界に内部磁場が発生し、粒間電流が抑制され J_c^* が低下する。粒内電流の増加につれて内部磁場も増加し、それとともに J_c^* も低下する。さらに B_{ex}^* を増加させ、 $B_{ex}^* \geq 2B_p$ とすると、結晶粒からの内部磁場も飽和し J_c^* も一定となる。粒間電流による残留磁場と曲げ前の残留磁化が B_{ex}^* の増加につれて低下したのは、内部磁場

Fig. 7 Schematic diagram for trapped magnetic flux in grains and intergranular transport current at different stages with increasing B_{ex}^* . Note that an increase in B_{ex}^* increases the trapped field and reduces the intergranular transport current.

の増加とともに粒間電流が抑制されたことが原因である。以上の考察により、銀被覆 Bi2223 超伝導テープの結晶粒の B_p は 77 K において約 9 mT ($2B_p \approx 18$ mT) と決定できる。

4.2 粒内臨界電流密度

前節で述べたように、結晶粒の B_p は約 9 mT である。この事実より J_c^* を数値計算により求める。SEM 観察より、結晶粒の形状を $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の直方体に近似し、この直方体中に等しい電流値 I を持つ電流経路を仮定する (Fig. 8)。電流経路は 1 つの平面内に 40,000 本を配置し、これを厚み方向に 200 層積層させた。電流値 I を変化させて Biot-Savart の法則より Fig. 8 に示す Line A 上での磁場

Fig. 8 Schematic diagram for current distribution, using $40,000 \times 200$ current loops in the grains in the calculation procedure.

Fig. 9 Calculated field profile on grain surface with $J_c^* \approx 5,000 \text{ A/mm}^2$.

の垂直成分を計算する。直方体の中心点(O)での値が9 mTになるような電流値 I を決定した。得られた電流値を、1本の電流経路が占める断面積で割ることにより、 J_c^c の値は約5,000 A/mm²と算出された。この時の磁場の線分布を Fig. 9 に示す。

計算で求めた J_c^c の値は、通電法で測定された J_c^J の値 (85 A/mm²) より50倍以上大きい。この値は銀シース Bi2223 線材の J_c^c の値ともよく一致し¹⁴⁾、さらにこれまでに報告されている J_c^J の最高値 (約800 A/mm²) よりも6倍程度大きい¹⁾。この結果は、通電法で測定される臨界電流密度が粒界によって抑制されていることを示している。

5. ま と め

スクリーン印刷法で作製された銀被覆 Bi 2223 超伝導テープを試料として、直流4端子法による J_c^J の磁場依存性、ホール素子法を用いた残留磁場、またVSMを用いた磁化の測定を行った。 J_c^J は外部磁場に対して履歴的に振る舞い、消磁後に測定された J_c^J は印加した磁場の増加にともない減少し、約18 mT以上では一定値となった。同様の振る舞いは残留磁場および磁化測定でも確認された。また、試料を曲げた後の磁化測定から、結晶粒の $2B_p$ は約18 mTに相当する。外部磁場印加後の J_c^J の減少は、粒内電流の増加にともない粒間に加わる内部磁場が増加し、粒間電流が抑制されるのが原因である。外部磁場が $2B_p$ 以上になれば、粒内電流も飽和し J_c^J も一定値をとる。 $2B_p \approx 18$ mTを用いて J_c^c を数値計算より算出し、 J_c^J は約5,000 A/mm²であり、 J_c^J よりも50倍以上大きいことが示された。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金萌芽の研究

(09875080)によって実施されたものである。

参 考 文 献

- 1) Th. Schuster, H. Kuhn, A. Weißhardt, H. Kronmüller, B. Roas, O. Eibl, M. Leghissa and H.-W. Neumüller : Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1954
- 2) K.-H. Müller, C. Andrikidis, H.K. Liu and S.X. Dou : Phys. Rev. **B50** (1994) 10218
- 3) M.R. Koblishka, L. Pust, A. Galkin and P. Nálevka : Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 514
- 4) A.E. Pashitski, A. Polyanskii, A. Gurevich, J.A. Parrell and D.C. Larbalestier : Physica C **246** (1995) 133
- 5) G. Grasso, B. Hensel, A. Jeremie and R. Flükiger : Physica C **241** (1995) 45
- 6) A. Oota, K. Ogawa, J. Maeda and K. Shibata : Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 854
- 7) F. Irie and K. Yamafuji : J. Phys. Soc. Jpn. **23** (1967) 255
- 8) K. Kawano and A. Oota : Physica C **275** (1997) 1
- 9) A. Oota and M. Tanaka : Physica C **268** (1996) 295
- 10) J.E. Evetts and B.A. Glowacki : Cryogenics **28** (1988) 641
- 11) A. Oota, K. Kawano, K. Fujikawa and H. Fujimoto : Supercond. Sci. Technol. **11** (1998) 399
- 12) E.H. Brandt and M. Indenbom : Phys. Rev. **B48** (1993) 12893
- 13) T. Matsushita, B. Ni, K. Yamafuji, K. Watanabe, K. Noto, H. Morita, H. Fujimori and Y. Muto : Advances in Superconductivity, Springer-Verlag, Tokyo (1989) 393
- 14) K. Kawano, K. Fukuta and A. Oota : Advances in Superconductivity X, No.2, Springer-Verlag, Tokyo (1998) 775