研究速報

 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 多結晶体の磁気特性

同和鉱業(株) 中央研究所 石川 雄一, 小嶋 正大, 小早志秀一,
真島 泰子, 吉澤 秀二

Yuuichi Ishikawa, Masahiro Kojima, Shuichi Kohayashi, Yasuko Mashima, and Shuji Yoshizawa : Properties of Polycrystal YBaCuO and its Relation with Shielding Effect.

The magnetic and electrical properties of polycrystalline YBaCuO prepared by sintering various size of powders were examined by DC four-probe method and vibrating sample magnetometer (VSM). As magnetic properties, initial magnetic curves and hysteresis curves were measured and gradients of initial magnetic curves were calculated. Effects of shielding magnetic field were studied with YBaCuO pellets of 1 inch in diameter and 1 mm in thickness by hall generator (F.W. BELL) at DC magnetic field below 200 gauss. Increasing magnetic field, shielding was broken at about 20 gauss and transmitted magnetic field was constantly from 20 to 30 gauss less than applied magnetic field above 20 gauss. But transmitted magnetic field decreased as the value of magnetization increased. It may be concluded that shielding effect is dependent on magnetization rather than critical current density at low magnetic field.

(Received June 12, 1990)

1 緒言

酸化物超電導材料の応用として磁気シールドが研究されている。磁気シールドは大別してリニアモーターカー、MRI等の比較的強い磁場のシールドと精度の高い磁気測定に必要な微弱な磁場をシールドするものがある。特に弱磁場では強磁場シールド程、臨界電流値や下部臨界磁場が問題となることがないために比較的に生産性に重点を置いた製造技術開発に力が入られてきた。現在Y系やBi系の超伝導材料を用いて溶射法やペースト塗布、薄板の焼結体等を作製しシールド材料が開発されている。一般にこれらの方法で作製された試料は多結晶体で単結晶よりも密度や臨界電流値が低い上に弱結合 (weak-link) も多い。弱磁場でのシールド特性は一般的に数十ガウスを越えるとシールドが壊れ、その後外部磁場の強さに対してほぼ比例して磁場が抜けていくことはよく知られている。また試料によっては臨界電流値が高くてもシールド特性が悪いものもあり、単純に臨界電流値がシールドの目安とすることはできない。したがってこうしたシールド特性を向上するには特性に関係のあるパラメーターとして試料の厚みとの関係や、材料の特性として下部臨界磁場や臨界電流値との関係、更にその超電導体の磁気特性との関係を明確にすることが重要である。そこで本報では振動試料型磁力計によりY1Ba2Cu3O7-xの多結晶試料を用いて試料の初磁化曲線、ヒステリシスとシールド特性の関係を調べ、更に付随して試料の厚みといったパラメーターとの関係を調べた。

2 実験方法

原料粉 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO を混合した後、900℃-20H焼成後粉碎した。次に結晶の粒成長を変えるために950℃にて40から100H焼成時間を変えて焼成した後に粉碎し結晶粒の異なるY1Ba2Cu3O7-xの粗粉を作製した。次にこの粗粉をボールミルで4H粉碎し平均粒径5から20μmの微粉を作製した。この焼成時間を変えた微粉5gを用いて1inchの金型で全圧5tonで成型した。また同様な条件で粉の量を1, 5, 10, 15gにし厚みを変えたものを作製した。これを酸素中で950℃-30H焼成した。

作製された焼結体を4端子法で臨界電流値を測定し、振動試料型磁力計 (VSM) で初磁化曲線、ヒステリシスを測定した。シールド測定は下記の図に示すような液体窒素下で電磁石に流す電流を制御し印加磁場を変え、超電導体から透過する磁場をホール素子 (BHT-921 F. W. Bell製) で計測した。

3 実験結果及び考察

3.1 磁気特性とシールドの関係

VSMの磁化測定では初磁化曲線から求められる体積率 (Volume Fraction) とヒステリシスループの ΔM からBean-London Modelにより臨界電流値が得られる。初磁化曲線は超伝導体の場合、傾き $-1 \cdot V/4\pi(1-N)$ の直線が得られる。 N は反磁場係数、 V は体積率である。試料内の有効磁場は反磁場が外部の磁場と同方向に働くために薄いものほど顕著に効果が現れ、実際の外部磁場よりも有効磁場は強くなる。したがって外部磁場が下部臨界磁場にならない場合でも、有効磁場が下部臨界磁場よりも大きくなった段階で試料内に磁束が侵入した状態になる。また試料の超伝導相の体積率が低いと試料を通過する磁束があり、この場合VSMでは超伝導体の磁化として測定するために通過磁束を計測することはできない。この体積率を減少させている原因として非超伝導相や空隙がある。これらの透過磁束がシールドの際に問題となる。前者の下部臨界磁場を越えて磁束が通過することは材料の物性として変えることは難しいために後者の体積率の向上が必要となる。

YBaCuOの多結晶試料のシールド特性を測定した結果をFig. 1に示す。この結果では印加磁場が20 Gを越えたところで磁場が抜け、その後印加磁場と透過磁場がほとんど直線的になっていることが分かる。

シールド特性の向上としてはこの直線の傾きを下げることが必要となるために、4端子測定で臨界電流値と50 Gでのシールド効率(Htr/Hex Htr:透過磁場, Hex:印加磁場)との関係を調べた結果をFig. 2に示した。この結果から傾向として臨界電流値を上げることがシールド効率を上げることはなっていない。

Fig. 1

Relation between transmitted magnetic field and applied field.

Fig. 2

Shielding effects dependence on critical current density at applied field 50 G.

臨界電流値 300 A/cm^2 程度の試料を用いて、4端子法による電流密度を固定し初磁化曲線とヒステリシスループを調べた結果をFig. 3, Fig. 4に示す。ヒステリシスループの ΔM が大きいものはSEMやXRDから結晶粒が大きい。この結果では臨界電流値が一定でも磁気特性には異なっている。

Fig. 3

Initial magnetic curves for various specimens of same critical current density.

Fig. 4

Hysteresis loop for various specimens of same critical current density.

次に外部磁場70 Oeでの磁化 $4\pi I$ と70 Gでのシールド効率との関係をFig. 5に示す。この結果から70 Oeでの磁化 $4\pi I$ が大きいほどシールド効率が向上していることが分かる。

Fig. 5

Shielding effect at 70 G dependence on magnetization at 70 Oe.

Bean-Londonの J_c ではヒステリシスの ΔM と臨界電流値に $J = A \cdot \Delta M \cdot D$ (A : 定数, ΔM : ヒステリシスの厚み, D : 試料の厚み) の関係があるためにこの70 Oeでの ΔM と70 Gでのシールド効率との関係をFig. 6に示す。この結果では ΔM とシールド効率には相関が見られる。 ΔM から臨界電流値を求めると数百A/cm²以上になるが、印加磁場70 Gでの4端子 J_c が100 A/cm²程度である。この理由として試料のヒステリシスの ΔM が試料の厚みに依存しない為にBean-Londonの式にあてはまらないことによる。ヒステリシスの ΔM が粒内のShielding電流と粒界間のTransporting電流が

考えられ、この場合磁化が粒内のShielding電流に依存し、試料全体に流れるTransporting電流からの寄与が小さいためであると考えられる。しかし試料全体にはShielding電流が流れにくい、ミクロなサイズでループ電流が流れているため、シールド効果があると考えられる。

Fig. 6

Shielding effect at 70 G dependence on ΔM at 70 Oe.

透過磁束が現れる印加磁場と初磁化曲線で直線近似ができなくなる磁界強度の関係をFig. 7に示した。この結果から直線近似できる磁界強度が大きいほど完全にシールドできる印加磁場は大きくなることが分かる。しかし完全にシールドできる印加磁場の範囲は下部臨界磁場までなので温度を変えない限りシールドができる範囲は限定される。

H_0 : 傾きが直線から外れた磁場

$H_{max} (H_{tr}=0)$: 透過磁束が0ではなくなる磁場

Fig. 7

Relation between initial magnetic curves and critical field of breaking magnetic shield.

3. 2 試料の厚みとシールド特性

臨界電流値 250 A/cm^2 で一定にしペレットの厚みのみを変えて、シールド効率と厚みの関係を調べた結果を Fig. 8 に示す。この結果から厚みがあるほど、低磁場側でシールド効率が若干良くなっていることが分かる。しかし厚みが増えることにより反磁場係数が減少するために薄いものに比較し有効磁場が小さくなることを考慮して、偏平楕円体近似でペレットの径と厚みで下記の式で各厚みの反磁場を求めて有効磁場とシールド効率の関係を Fig. 9 に示す。この結果から厚みにより反磁場が小さくなるが、有効磁場にした場合シールド効率が劣化している。この原因として印加した磁場を有効磁場に置き換えると 200 Oe を越えるため、反磁場係数を形状だけで求めることはできないことが考えられる。

$$N = 4\pi r^2 \cdot (1 - \sqrt{1/(r^2 - 1)}) \cdot \sin^{-1} \sqrt{r^2 - 1} / r / (r^2 - 1)$$

$r = c/a$ a : 厚みの $1/2$ c : ペレットの半径

Fig. 8

Shielding effect dependence on the depth of specimens.

Fig. 9

Shielding effect dependence on the depth of specimens by using demagnetizing factors.