

Bi系超電導体における添加物の臨界電流密度に与える効果

中村 光寿*, 井戸 敏之**, 寺田 弘**, 後藤 英雄**

Effects of Impurities on Critical Current Density
in Bi-System SuperconductorsMitsuhisa NAKAMURA*, Toshiyuki IDO**, Hiroshi TERADA**
and Hideo GOTO**

(Received June 11, 1998)

The effects of impurities on the critical current density (J_c) in Bi-2223 superconductors were investigated. Samples were prepared by the sintering method. Impurities were BN, Fe and Fe_2B . XRD, SEM, ESCA, measurement system of electrical resistance and magnetic susceptibility and VSM were used for the characterizations. In the case of BN, J_c increased with doping and had the maximum value, at 0.7wt%, which was 1.8 times larger than in undoped samples. On the other hand, in the cases of Fe and Fe_2B , J_c decreased with doping. It seems that BN is effective for the pinning center and that Fe and Fe_2B degrade the superconducting properties with their magnetic properties.

Keywords : Bi-2223 superconductor, critical current, impurity doping, pinning center

1. 緒 言

Bi系超電導体は、臨界温度が110Kと高く、冷媒として液体窒素を使用することができるなどの利点を有しており、実用化が期待されている材料の一つである。また、Bi系は二次元性の強い層状構造を持っているので、作成時に圧延加工により配向性を高めると同時に、結晶粒界の結合を強くすることができ、臨界電流密度(J_c)を向上させることが期待される。しかしながら、Bi系は約40K以下の低温では大きな J_c を有するが、液体窒素温度付近での J_c はあまり大きくなく、現状では実用に適さない。そのため、 J_c の向上をはかるため、効果的なピン止め点の導入方法として、高エネルギーの重イオン¹⁾や中性子²⁾の照射やカーボンナノチューブの埋め込み³⁾等が試みられている。実用化の点から

は、重イオンなどの照射に比べて簡便な方法が望ましい。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超電導体では、その作成過程で原料を溶融することにより生成される絶縁物相の Y_2BaCuO_5 が試料中に微細に散在することにより、それがピン止め点として働き J_c の向上に寄与していることが知られている⁴⁾。そこで本研究では、Bi系超電導体のバルクに微量の絶縁物を添加することにより、ピン止め点として働くことを期待してBNを添加し、超電導特性などに与える影響を実験的に調べた。さらに、絶縁物の代わりに磁性体粉末を添加することにより、積極的なピン止め点の導入を試みて同様に実験を行った。

2. 実験方法

Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の各高純度粉末を用いて、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.76:0.44:2:2:3になるように秤量する。自動乳鉢で6時間混合する。混

*シーキューブ㈱ (C-Cube Co.,Ltd.)

**電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

合した粉末をプレス圧 $0.5\text{t}/\text{cm}^2$ で直径 $30\text{mm}\phi\times$ 厚み 2mm の円柱状試料を作成する。電気炉にて $800^\circ\text{C}\times 20\text{h}$ 大気中で仮焼成し、その後焼成した試料を微粉末に粉碎して高純度BNを添加する。 J_c を最大にする最適添加量を探るため、添加する量は、無添加の原料粉末 0.2g を基準として、それぞれ $0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8\text{wt}\%$ である。BNを添加した粉末を 0.2g ずつ秤量し、プレス圧 $5\text{t}/\text{cm}^2$ で直径 $9\text{mm}\phi\times$ 厚み 0.65mm のペレットを作成した後、電気炉にて $860^\circ\text{C}\times 100\text{h}$ 大気中で本焼成した。

また、磁性体粉末Fe, Fe_2B を添加する場合には、BN添加の場合と同様に原料粉末を仮焼成した後粉碎し、その中にFe, Fe_2B を単独にそれぞれ $0.01, 0.10\text{wt}\%$ 添加した。本焼成は電気炉にて $865^\circ\text{C}\times 100\text{h}$ 大気中で行った。

超電導体の結晶構造をX線回折装置により解析し、超電導相の同定を行った。表面結晶組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。結晶表面の結合状

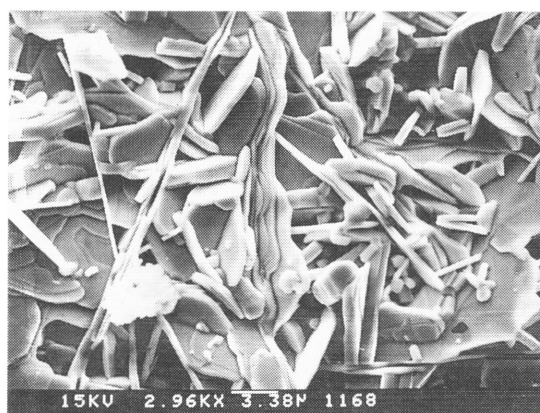
態は光電子分光法 (ESCA) により調べた。帯磁率および電気抵抗の温度依存性は、超電導物性測定装置により $20\sim 200\text{K}$ の温度範囲で測定した。 J_c は、振動試料型磁力計 (VSM) を用いて 77K における磁化曲線を測定し、Bean-Londonモデル⁵⁾により算出した。

3. 実験結果および考察

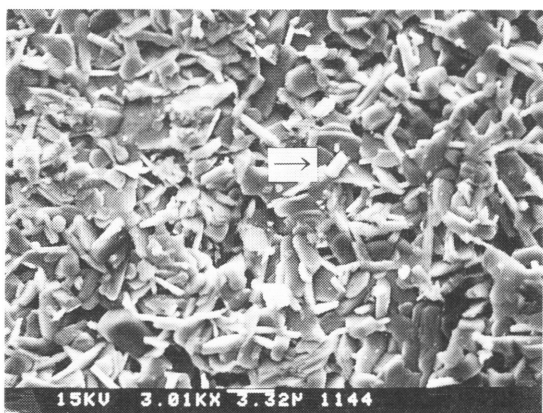
図1に、無添加、BN $0.8\text{wt}\%$ 添加、Feおよび Fe_2B を $0.1\text{wt}\%$ 添加した場合の試料表面のSEM写真を示す。すべての試料において、Bi系超電導体に特徴的なc面が発達した板状結晶であり、結晶の厚さは $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ である。板状の結晶は、BN添加量が増加するに従って多くなり、また結晶が大きくなっている。結晶のサイズはBN添加量が増加するに従って大きくなり、その平均サイズは無添加の試料で約 $5.91\mu\text{m}$ 、BN $0.8\text{wt}\%$ の試料で約 $7.84\mu\text{m}$ であった。しかし、表面に垂直な方向に立っている結晶もかなり認められ、無秩序に成長しており、試料内部に大きな隙間が生じている



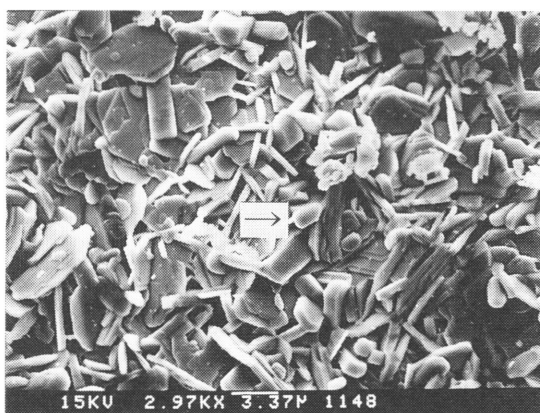
(a) 無添加



(b) BN $0.8\text{wt}\%$



(c) Fe $0.1\text{wt}\%$



(d) Fe_2B $0.1\text{wt}\%$

図1 各種試料表面のSEM写真

ことが分かる。銀パイプに詰めて圧延した場合⁶⁾に比べるとかなり配向性が悪い。また、無添加の試料では直径4 μm 以下の細かな結晶粒が多くみられるが、BN添加量が増加するに従って少なくなる。

図1(c)および(d)に示すFeおよびFe₂Bを添加した場合には、結晶の大きさは無添加と比べて大きな差が認められない。これはBNに比べて添加量が少ないためと考えられる。また図中に矢印で示すように超電導体ではない不純物と思われるものが一部析出している。

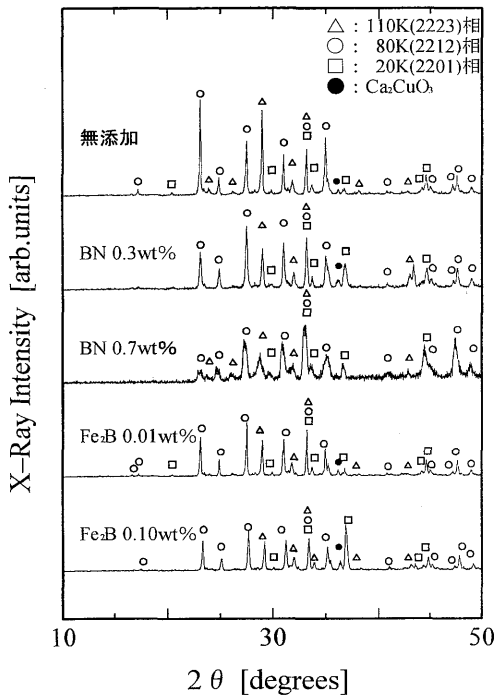


図2 無添加, BNおよびFe₂B添加の各試料のX線回折パターン

図2に、無添加, BN0.3wt%および0.7wt%, Fe₂B 0.01wt%および0.1wt%添加した試料のX線回折パターンを示す。添加物の種類や添加量に関わらず、いずれの試料においても110K相, 80K相および20K相のピークがみられ、混相であることがわかる。BN添加においては、0.7wt%ではピークの半値幅が増大している点を除き、大きな差は認められない。一方、Fe₂B添加では、添加量が多い方が36.8°の20K相のピークが大きくなることがわかる。また、36.1°のCa₂CuO₃の不純物ピークが大きくなる。

図3に、原料BN中およびBN1.0wt%添加した超電導体中のBおよびNの光電子スペクトルを示す。束縛エネルギーの校正は、Cの束縛エネルギーを同時に測定

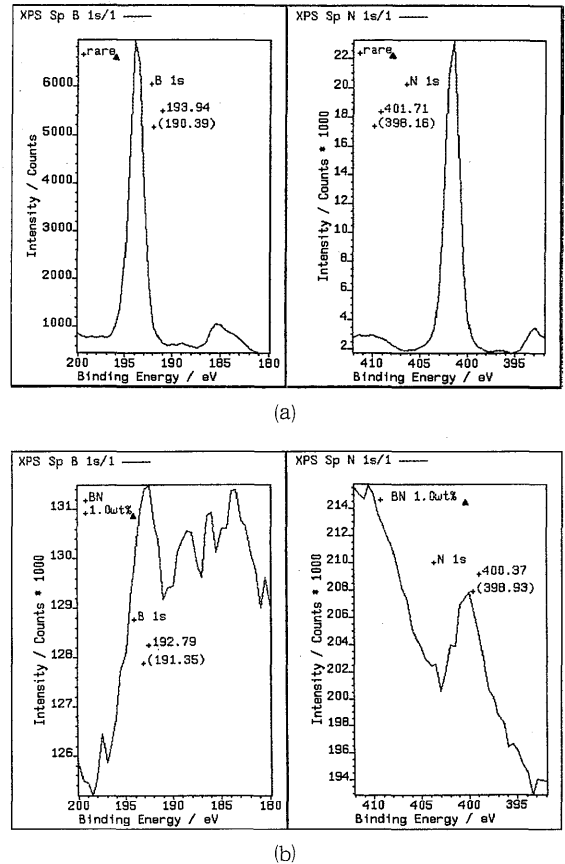
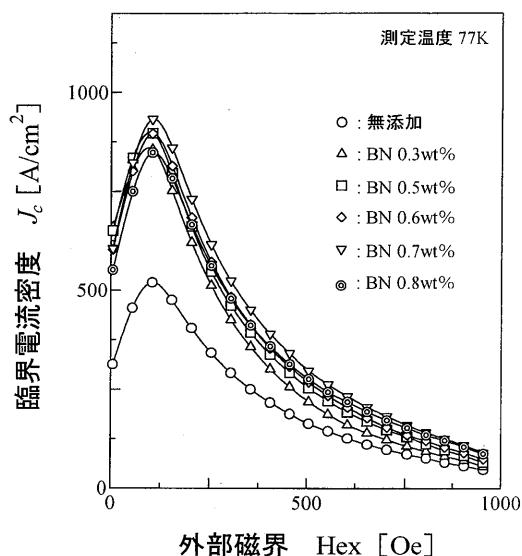


図3 (a)原料BN中および(b)BN1.0wt%添加超電導体中のBおよびNの光電子スペクトル

して行った。原料BN粉末の束縛エネルギーは、B 1sで190.39eV, N 1sで398.16eVであり、超電導体中のBおよびNの束縛エネルギーは、B 1sで191.35eV, N 1sで398.93eVである。したがって化学シフトは、B 1sで0.96eV, N 1sで0.77eVである。一般的に、0.1eV以下の差であれば原子間の結合に変化が認められないと考え、また、1.0eV以上の差があれば変化が認められると考えられている。ここではその中間であるので判定できないが、超電導特性が改善されることなどを考慮すると、添加したBNの多くは結晶格子に取り込まれることなくBNのままで存在していると考えられる。

電気抵抗の測定は、4端子法により行った。零抵抗温度は、無添加の試料では104Kであり、BNを添加すると若干上昇し、105~107Kになった。一方磁性体粉末添加では、Fe0.1wt%では99Kに、Fe₂B0.1wt%では103Kと低下する。また帯磁率の温度依存性においても、BN添加では立ち上がりが急峻になるのに対し、磁性体粉末添加では、立ち上がりが緩やかになり、

図4 BN添加した試料の J_c の磁界依存性

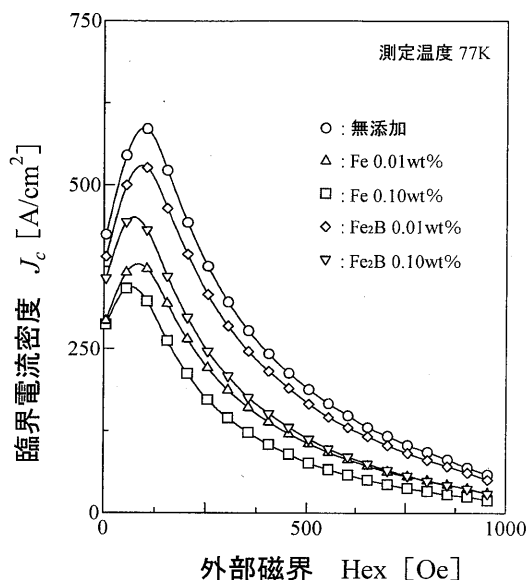
高Tc相の減少を示している。

図4に、BNを添加した試料の77Kにおける J_c の磁界依存性を示す。 J_c は磁界が100 Oe付近で無添加の試料では520 A/cm²であり、BNを0.7wt%添加した試料では930 A/cm²であった。BNを添加することにより J_c の向上がみられ、0.7wt%のときが最も良い特性を示した。この場合無添加の試料に対し、1.8倍の値が得られた。

図5に、磁性体粉末を添加した試料の77Kにおける J_c の磁界依存性を示す。 J_c は磁界が100 Oe付近で無添加の試料では590 A/cm²であり、Feを0.10wt%添加した試料では320 A/cm²であった。また、Fe₂Bを0.10wt%添加した試料では430 A/cm²であった。磁性体粉末を添加することにより、ピン止め点の効果を期待したが、磁性を持つため超電導特性を劣化させていると考えられる。しかしながら、FeとFe₂BではFe₂Bの場合の方が超電導特性に与える影響は少なく、Feでは結晶格子に取り込まれる割合が高く、化合物であるFe₂Bでは結晶格子に取り込まれないで析出した状態で存在するためと考えられる。

4. まとめ

臨界電流密度を向上させるためにはピン止め点の導入が必要であり、本研究では、絶縁物と磁性体粉末を添加し、臨界電流密度の向上を試みた。結晶性、電気的特性など種々の角度から実験的に検討した。絶縁物

図4 FeおよびFe₂B添加した試料の J_c の磁界依存性

BNを添加することにより、臨界電流密度を無添加の場合に比べて1.8倍向上させることができた。また添加量の最適値が0.7wt%であることがわかった。また磁性体粉末FeおよびFe₂Bにおいては、自らが持つ磁性のため超電導特性が劣化し、臨界電流密度が低下した。

ESCA測定でお世話になりました本学工業化学科高橋誠助教授に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. Kumahira, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, S. Okayasu and Y. Kazumata : J. Appl. Phys. **74** (1993) 451.
- 2) J. Schwartz and S. Wu : J. Appl. Phys. **73** (1993) 1343.
- 3) K. Fossheim, D.E. Tuset, J. Schwartz, W. T. Ebbesen and J.M.M. Treacy : Physica C, **248** (1995) 195.
- 4) M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto : Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) 1189.
- 5) C. P. Bean : Phys. Rev. Lett. **8** (1962) 250.
- 6) 水谷力矢 : 中部大学大学院修士論文「絶縁物添加によるBi系超電導体の J_c の向上に関する研究」(1995) p.38.