科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号: 5 5 1 0 1 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2014~2016

課題番号: 26820119

研究課題名(和文)全方向からの磁場に強いBi系高温超伝導材料の創成:組成制御と光電子分光法の協奏

研究課題名(英文)Preparation of Bi-baed high temperature superconductor with high performance aginst magnetic field applied from every angle--collaboration of element raio and photoemssion spectroscopy

研究代表者

田中 博美 (Tanaka, Hiromi)

米子工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号:60511491

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究はBi系高温超伝導材料の臨界電流密度(Jc)および、その異方性(:磁場によるJcの低下)を改善し、Bi系高温超伝導材料の実用化を促進することを目的とした。特にBi系超伝導材料におけるJc異方性の改善に取り組んだ。具体的には、Jc異方性の改善に効果的な3次元的な構造歪を導入するため、Bi系超伝導材料にMgを添加する手法を提案した。実験結果から、Bi系超伝導材料の表面にMg(5%)を400~500 で熱拡散させると、Jc異方性のパラメータ が最高で1/7に改善されることが分かった。熱拡散温度やMg添加量等を更に最適化することでJc異方性が一層改善できるものと期待される。

研究成果の概要(英文): We investigated effects of Mg impurity doping on Bi2Sr2CaCu2Oy high-temperature superconductor (Bi-2212 HTS). We used Bi-2212 HTS whisker as a sample and tried to improve its anisotropy of critical current density (Jc). For the Mg-doping, we adopted thermal diffusion process. In the process, non-superconducting phase is expected to appear on the surface of the whisker. From experimental results, we found that the anisotropy parameter of Jc can be improved from 13.8 to 1.89 by doping Mg impurity with 400 °C annealing.

研究分野: 材料合成、分析科学

キーワード: 電気材料 分析・評価

1.研究開始当初の背景

高温超伝導体は、究極の省エネルギー材料として再び注目を集めている。しかしながら、実用化のためには J_c および異方性パラメータ (γ) の改善が必須となっている。この問題解決のため、ナノサイズの転位や不純物相等(磁束捕捉中心)を人工的に導入する試みが盛んに行われている(K.Yamada et al., APL, 92, 112503 (2008), A. Hu et al., APL, 86, 92505 (2005))。これは、ナノスケールの磁束捕捉中心が、磁束を強く捕捉し J_c 増大に大変有効に働くからである。このナノスケール磁束捕捉中心は Y 系高温超伝導体では有効なものが多く見付かっている。一方で、Bi 系高温超伝導体では実用化に適した磁束捕捉中心の導入方法は皆無である。

そこで本研究では、Bi 系高温超伝導体において開発が不十分である"磁束捕捉中心"に関して新たな知見を得る。そして、Bi 系高温超伝導体を用いた電力ケーブルや電磁石が一層普及するために必要な、電気的特性の改善法を明らかにする。

2.研究の目的

本研究は Bi 系高温超伝導材料の臨界電流 密度(J_c)および、その異方性(γ:磁場による J_c の低下)を改善し、Bi 系高温超伝導材料の実 用化を促進することを目的とする。具体的に は以下の点について検討を行う。

Bi 系高温超伝導材料中に構造歪を積極的に導入する。構造歪はバッファー層(SrO)にイオン半径の異なる元素(Ca, Mg)を置換して導入する。これにより磁束が安定して存在できる非/弱超伝導相が形成され J。性能(絶対値・異方性)の改善が期待される。

また、研究対象には電気的特性が結晶粒界の影響を受けない完全針状結晶を採用する。

3.研究の方法

Bi 系高温超伝導材料における J。性能(絶対値・異方性)を改善するため、元素置換による構造歪の導入を行う。 具体的には、以下の2点について取り組む。

バッファー層である SrO 面に、イオン半 径が異なる Ca 等の元素を添加する。添加量を増加することにより、格子不整合に起因した構造歪を誘起し、J。値の改善に繋がるかどうか調べる。

J。が c 軸平行磁場により、大きく低下する問題(J。異方性)を改善するため、Mg の同時置換を行う。Mg 添加は Cu1234 系での実績が報告されているが、Bi 系にも適用できるか明らかにする。

そして、異種元素添加量の増加により、格子不整合に起因した構造歪がより多く誘起され、J。値や異方性の改善に繋がるかどうか調べた。

4. 研究成果

Bi 系超伝導材料における J。特性改善を行うため、Bi 系超伝導材料における J。増大(Ca 添加および Sr 組成の低減)に取り組んだ。これまでの我々の研究により、Bi 系超伝導材料における J。値の改善には、バッファー層(SrO 面)にイオン半径が異なる Ca 元素を添加することが効果的であることが分かってきた。そこで、Ca 添加量の一層の増大を試みた。

具体的には、母材であるガラス急冷体の組成 Bi: Sr: Ca: Cu=2: x: y: 2y における Ca 組成比 y を $y=2\sim5$ の範囲で増加させた。加えて、Ca の置換先である Sr の組成 x を $x=2\sim0.5$ に減らすことで、Ca の置換を起こり易くさせた。

その結果、Ca 置換量(Ca/Sr 置換量)が $\sim 50\%$ の範囲では J_c が改善されることが分かった。一方で、Ca/Sr 置換量が 55%以上は、Bi 系高温超伝導ウィスカーのサイズおよび J_c が共に減少した。このことから、固溶限界は 55%付近であることが分かった。

また、Bi 系超伝導材料における J。特性改善を行うため、Bi 系超伝導材料における J。異方性の改善に取り組んだ。 具体的には、 J。 異方性の改善に効果的な 3 次元的な構造歪(ピンニングセンター)を導入するため、 Bi 系超伝導材料に Mg を添加する手法を提案した。

実験結果から、Bi 系超伝導材料の表面に Mg(5%)を $400\sim500$ で熱拡散させると、 J_c 異方性のパラメータ γ が最高で 1/7 に改善されることが分かった。熱拡散温度や Mg 添加量等を更に最適化することで J_c 異方性が一層 改善できるものと期待される。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

[雑誌論文](計 13 件)

Hideki Yoshikawa, Kazuhiro Yoshihara, Daisuke Watanabe, <u>Hiromi Tanaka</u>, and Sigeo Tanuma;

"Proposal of Common Data Transfer Format for Simulation Softwares used in Surface Electron Spectroscopies": Surface and Interface Analysis, Vol.46, no.10-11, pp.931-935 (2014).

Yuichi Araki, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda, Go Kawamura, and Hiroyasu Tamai:

"Effect of Catalyzer Replenishment in Growth of Bi-based High-Temperature Superconducting Whisker": Proceedings of International Symposium on Technology for Sustainability 3, 122(1-4) (2013).

Ryo Matsumoto, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma, and Kazuhiro Yoshihara;

"Software Development for X-ray

Photoelectron Spectroscopy in Surface Analysis": Proceedings of International Symposium on Technology for Sustainability 4, 108(1-4) (2014).

<u>Hiromi Tanaka</u>, Yuichi Araki, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"Anisotropy Improvement of Critical Current Density in Bi-based Superconductor by Mg Impurity Doping": IEEE Trans. Appl. Supercond., Vol. 25, no.3 (2015) pp.6400604(1-4).

Masashi Seki, <u>Hiromi Tanaka</u>, Noriyuki Kataoka, and Satoru Kishida;

"XPS analysis of BaTiO₃ single crystal cleaned by Ar gas cluster ion beam":

Journal of Surface Analysis, Vol.22, No.2 (2015) pp.104-110.

Yoshihiro Irie, <u>Hiromi Tanaka</u>, Kentaro Kinoshita, and Satoru Kishida;

"Studies on interface of Cu/Al and Al/SiO₂/Si": Procedia Engineering, 75 (2015) pp.192-196.

Ryo Matsumoto, Yugo Nishizawa, Noriyuki Kataoka, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, Sigeo Tanuma, Kazuhiro Yoshihara;

"Reproducibility of XPS Analysis for Film Thickness of SiO₂/Si by Active Shirley Method": Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena Vol.207 (2016) pp.55-59.

<u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida:

"Characteristics Improvement of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker by Control of Nano-sized Structural Defects": Journal of the Ceramic Society of Japan Vol.51 No.5 (2016) pp.296-299.

Ryo Matsumoto, Yugo Nishizawa, Kataoka Noriyuki, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma, Kazuhiro Yoshihara;

"Automatic Background Estimation and Quantitative Analysis for XPS Spectrum by Active Shirley Method":

Journal of Surface Analysis, Vol.22, No.3 (2016) pp.155-167.

Masanori Nagao, Masashi Tanaka, Ryo Matsumoto, <u>Hiromi Tanaka</u>, Satoshi Watauchi, Yoshihiko Takano, and Isao Tanaka:

"Growth and Structure of $Ce(O,F)SbS_2$ Single Crystals":

Crystal Growth & Design, Vol.16, (2016) pp.3037–3042.

Yugo Nishizawa, Ryo Matsumoto, Kataoka Noriyuki, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma, Kazuhiro Yoshihara; "Automatic estimation of XPS spectrum's background using active Shirley method improved by auto-tuning function of initial endpoint":

Journal of Surface Analysis (accepted).

Sayaka Yamamoto and Hiromi Tanaka;

"Size Improvement of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker for Application of Zero-Loss Conductor": Proceedings of International Symposium on Technology for Sustainability, 7, 147-150 (2017).

Dai Oikawa, <u>Hiromi Tanaka</u>, K. Tsuzuki, H. Andoh, T. Sugiura and T. Tsukamoto;

"Experimental Evaluation of Self-heating Effect in Intrinsic Josephson Junctions using Pulse Current Measurement": IEEE Trans. Appl. Supercond., (accepted).

[学会発表](計 22 件)

<u>Hiromi Tanaka,</u> Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"Advanced Process for Fabricating Intrinsic Josephson Junction using Hydrogen- Atmosphere Treatment": International Union of Materials Research Society-International Conference on Electronic Materials 2014 (IUMRS-ICEM2014), Abstracts, (2014) B2-P-0709.

[June 10-14, 2014, Taipei World Trade Center Nangang (Taipei, Taiwan)]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Yuichi Araki, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"Anisotropy improvement of critical current density in Bi-based superconductor by Mg impurity doping": Applied Superconductivity Conference, (2014).

[Aug.10-15, 2014, the Charlotte Convention Center (Charlotte, North Carolina, U.S.A)]

<u>Hiromi Tanaka,</u> Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"New Process for Fabricating Intrinsic Josephson Junction using Hydrogen-Atmosphere Treatment": The 15th IUMRS-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2014), Abstracts, (2014) C8-P28-008.

[Aug. 24-30, 2014, Fukuoka University (Fukuoka, Japan)]

Tomomi Nishio, Nana Konishi, Ryo Matsumoto, <u>Hiromi Tanaka</u>, Yuichi Araki, and Satoru Kishida;

"Effect of Catalyzer Addition in Growth of Bi-based High-Temperature Superconducting Whisker": International Conference on Information Systems and Computing Technology (ISCT 2014), Abstracts, (2014) [Oct.4-5, 2014, Tottori University (Tottori, Japan)]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"Fabrication of Magnetic Sensor by Using Resistance Control in High-Temperature Superconductor": Second International Conference of Young Researchers on Advanced Materials. (2014).

[Oct.24-27, 2014, Hainan International Convention & Exhibition Center (Haikou, China)]

Ryo Matsumoto, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hideki Yoshikawa, Shigeo Tanuma, Kazuhiro Yoshihara; "Automatic Background Estimation of XPS spectrum using Dynamic Shirley method": The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), (2014).

[Nov.2-6, 2014, Kunibiki Messe (Matsue, Japan)]

Tomomi Nishio, Noriyuki Kataoka, Ryo Matsumoto, Hiromi Tanaka;

"XPS Study of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker Grown by Vapor–Liquid Hybrid Growth Method": The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), (2014).

[Nov.2-6, 2014, Kunibiki Messe (Matsue, Japan)]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Yuichi Araki, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"Improvement of Electrical Anisotropy in Bi-based Superconductor by Mg Doping": International Conference on Materials for Advanced Technologies, Symposium 2015, BB-PO3-8, ICMAT15-A-2257.

[Suntec city, Singapore, Jun. 27-Jul.5, 2015.]

Y. Irie, <u>Hiromi Tanaka</u>, Kentarou Kinoshita, and Satoru Kishida;

"Studies on interface of Cu/Al and Al/SiO₂/Si": International Conference on Materials for Advanced Technologies, Symposium 2015, Z-PO3-13, ICMAT15-A-2267

[Suntec city, Singapore, Jun. 27-Jul.5, 2015]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Ryou Matsumoto, Yugo Nishizawa, Hideki Yoshikawa, Sigeo Tanuma, Kazuhiro Yoshihara;

"Automatic Background Estimation for Highly-Reproducible XPS Analysis by using Active Shirley Method" : Atomic Level Characterization 2015.

[Matsue, Oct.25-30 (2015).]

Noriyuki Kataoka, <u>Hiromi Tanaka</u>, Yuichi Araki, Yugo Nishizawa, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

"XPS Characterization of Mg-Doped Bi-2212 High Temperature Superconducting Whisker": Atomic Level Characterization 2015.
[Matsue, Oct.25-30 (2015).]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Yuichi Araki, and Satoru Kishida;

"Improvement of Electrical Anisotropy in Bi-based Superconductor by Mg Doping": 25th Symposium of Materials Research Society of Japan (International Session).

[Yokohama City Port Opening Memorial Hall, Dec. 8-10, 2015]

<u>Hiromi Tanaka,</u> Yuichi Araki, Noriyuki Kataoka, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda, and Go Kawamura;

"Improvement of Electrical Anisotropy in Bi-2212 High Temperature Superconductor" : The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology.

[Penang, Malaysia, Jan. 27-29, 2016]

Kippei Tanaka, Sayaka Yamamoto, Akihide Nakagawa, <u>Hiromi Tanaka</u>, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda, and Go Kawamura;

"Enhancement of Critical Current Density in Bi-based Superconductor by Inducing Nano-sized Structural Defects": The 3rd International Conference of Global Network for Innovative Technology.

[Penang, Malaysia, Jan. 27-29, 2016]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Seiya Tanaka, and Hideki Yoshikawa:

"Novel Method to Fabricate Ultra-high Sensitive Magnetic Sensor by Using Water-treatment Process": International Union of Materials Research Society-International Conference on Electronic Materials 2016 (IUMRS-ICEM2016), Abstracts, (2016) E7-A-0637.

[July 4-8, 2016, Suntec city (Singapore)]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Noriyuki Kataoka, and Satoru Kishida;

"XPS Study of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker Grown by Vapor–Liquid Hybrid Growth Method": the 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Abstracts, (2016) ASS-P1-021.

[Aug. 21-26, 2016, BEXICO (Busan, Korea)]

Tsuguhiro Tago, <u>Hiromi Tanaka</u>, Noriyuki Kataoka, Satoru Kishida, and Kunio Ichino; "Chemical State Analysis of Al₂O₃ single crystal by X-ray photoelectron spectroscopy": the 20th International Vacuum Congress (IVC-20), Abstracts, (2016) ASS-P1-006.

[Aug. 21-26, 2016, BEXICO (Busan, Korea)]

Sayaka Yamamoto and <u>Hiromi Tanaka</u>; "Size Improvement of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker for Application of Zero-Loss Conductor": International Symposium on Technology for Sustainability 6, 108 (1-4) (2016). (ISTS 2016)].

[Oct. 5-12, 2016 @ Indolux Hotel, Yogyakarta, Indonesia]

Yutaka Sonobayashi, Hideki Yoshikawa Midori Takano, Daisuke Watanabe, <u>Hiromi</u> <u>Tanaka</u>, Hiroshi Oji, Yuri Katsumi, Masahiro Kimura, and Kazuhiro Yoshihara;

"Activity Report of XPS Database Working Group at Surface Analysis Society of Japan": 7th International Symposium on Practical Surface Analysis (PSA-16), P-15.

[Oct. 16-21, 2016, Hotel ICC (Daejeon, Korea)]

<u>Hiromi Tanaka</u>, Sayaka Yamamoto, Noriyuki Kataoka, Ryo Matsumoto, and Satoru Kishida;

"Growth and Characterization of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker": 26th Symposium of Materials Research Society of Japan (International Session), A3-122-001.

[Yokohama City Port Opening Memorial Hall, Dec. 19-22, 2016]

② Sayaka Yamamoto, <u>Hiromi Tanaka</u>, Ryo Matsumoto, and Yoshihiko Takano;

"Size Improvement of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker by Vapor-Liquid Hybrid method": International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016 (IWSRFM2016). [Dec. 20-21, 2016, NIMS, Tsukuba]

22 Noriyuki Kataoka, Yuichi Araki, <u>Hiromi Tanaka</u>, Ryo Matsumoto, and Yoshihiko Takano; "Improvement of Magnetic-field property in Bi-based High Temperature Superconducting Whisker": International Workshop on Superconductivity and Related Functional Materials 2016 (IWSRFM2016).

[Dec. 20-21, 2016, NIMS, Tsukuba]

6.研究組織

(1)研究代表者

田中 博美 (Hiromi Tanaka)

米子工業高等専門学校・電気情報工学科・ 准教授

研究者番号:60511491

- (2)研究分担者 なし
- (3)連携研究者 なし
- (4)研究協力者