

平成 22 年 6 月 7 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007-2009

課題番号：19360293

研究課題名（和文）固体化学的手法による実用超伝導体の臨界温度上限の探究

研究課題名（英文）Research on Upper Limits of Critical Temperature of Practical Superconductors by Solid-State Chemistry

研究代表者

下山 淳一 (SHIMOYAMA JUN-ICHI)

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：20251366

研究成果の概要（和文）：高い臨界温度(T_c)を持つ様々な実用超伝導体について、固体化学的手法によって精密に化学組成を制御しさらに T_c を高めることを目指した。Bi 系酸化物では Bi(Pb)2223 線材において良好な結晶間の結合を保ちながら T_c を 116 K にまで上昇させることに成功し、希土類 123 系酸化物では Y123 や重希土類 123 における不定比金属組成の存在を発見し、その T_c や臨界電流特性への深刻な影響を明らかにした。この知見は材料の高特性化に向けての新たな指針を与えた。

研究成果の概要（英文）：Enhancement of critical temperatures (T_c) of practical superconductors with high T_c has been attempted by precise control of their chemical compositions. For Bi-based oxide superconductors, T_c of Bi(Pb)2223 tapes was successfully enhanced up to 116 K with maintaining strong grain coupling. On the other hand, nonstoichiometry in cation compositions of Y123 and heavy-RE123 oxide was discovered. The cation nonstoichiometry was found to seriously degrade superconducting properties, such as T_c and critical current properties. This new knowledge gave a new guideline to develop high performance materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
19 年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
20 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
21 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	15,800,000	4,740,000	20,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料、物性

キーワード：超伝導、化学組成、臨界温度

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体には数百種の化合物があり、うち希土類 123 [RE123: REBa₂Cu₃O_y]、Bi 系超伝導体[Bi(Pb)2223:

(Bi,Pb)_zSr₂Ca₂Cu₃O_y], Bi2212: Bi₂Sr₂CaCu₂O_y]が線材などとして実用材料化され始めている。銅酸化物超伝導体に共通する特徴は構成元素が多いことと化学組成

に不定比性があることであり、これら実用材料においても化学組成が精密に制御されているとはいえない。たとえば、発見以後 15 年以上臨界温度 T_c が 110 K と信じられていた Bi(Pb)2223 については、我々が結晶の c 軸長が長くなる、つまり金属組成が変化する熱処理条件を発見、適用したところ約 118 K まで T_c が上昇した。この知見をもとに、工業的に生産された実用 Bi(Pb)2223 線材においては、 T_c が 3 K 程度上昇しただけではあるが臨界電流密度は 50% 以上上昇した。この事実は Bi(Pb)2223 における従来の T_c が本来の値より抑制されており、これの改善が劇的な臨界電流特性の向上をもたらすことを意味している。同様な T_c の改善による材料特性の改善は RE123 系などにも十分期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、実用超伝導体の T_c の上昇を通じて、様々な材料特性を飛躍的に向上させることを目指した。実用超伝導体の多くは化学組成が理想組成からずれていることから、 T_c 上昇の余地が大きく、固体化学的な手法で理想組成に近付けることを進めた。対象とする物質は銅酸化物超伝導体である RE123 系と Bi 系 2223 相、Bi 系 2212 相、および二ホウ化マグネシウムである。 T_c の上昇は凝縮エネルギーの増大を通じ、臨界電流特性の改善を間接的にもたらす。この T_c 上昇の効果による実用超伝導体の高機能化を目指したほか、 T_c が金属組成ずれによって低下しうる可能性を明らかにすることも実用材料特性制御には重要であり、本研究ではこれも並行して進めた。

3. 研究の方法

全ての試料の作製は固相反応法により行い、仕込組成における金属組成比、さらに合成条件、後熱処理条件を変えることによって試料の金属組成を制御した。得られた試料の構成相、結晶構造、格子定数は X 線回折測定により、超伝導特性は SQUID 磁束計を用いた磁化測定より評価した。

4. 研究成果

以下に Bi 系超伝導体、RE123 系、その他の順に研究成果を示す。

(1) Bi 系超伝導体の T_c 向上

本研究開始前に Bi(Pb)2223 において T_c が 118 K まで上昇していたが、これを実現する熱処理過程では不純物相、特に Pb3221 相と呼ばれる物質の結晶析出が起これ、Bi(Pb)2223 結晶間の結合を弱め臨界電流特性を大きく劣化させるため実用的な方法ではなかった。一方、このような不純物の生成を抑えた条件下で実現していた T_c は onset で 113~114 K、転移の midpoint では

111~112 K でしかなかった。そこで本研究では様々な仕込金属組成の焼結体および線材試料について、Pb3221 相の生成を伴わない条件(還元雰囲気下 or 高温)での熱処理による高 T_c 化を図った。定比金属組成周辺で組成を変え、様々な長時間熱処理を行った Bi(Pb)2223 焼結体の T_c と c 軸長の分布を図 1 に示す。

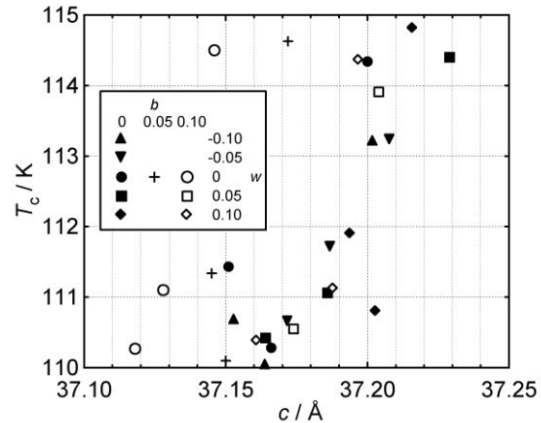


図 1. Bi_{1.70+b}Pb_{0.35}Sr_{2+w}Ca_{2-w}Cu₃O_y 焼結体における c 軸長と T_c の関係。

広い c 軸長の範囲で T_c が 114 K を超えること、即ち、高い T_c を示す Bi(Pb)2223 相の化学組成範囲が意外に広いことがわかった。逆に従来の 110 K 級の Bi(Pb)2223 相では実際の結晶中の金属組成が定比組成より大きくずれていたことが示唆された。この知見をもとに定比金属組成近傍の式見組成より作製した線材においても熱処理条件の最適化による T_c の改善を図った。線材においては結晶の粒成長を避けるため、高 T_c 化のための後熱処理を 700°C 台、0.5~1% 酸素残留中の弱還元雰囲気下で長時間行ったところ、 T_c は onset で最高 116 K、良好な粒間結合に関連する意味で重要な midpoint で図 2 に示したように 113 K まで上昇した。これらの値は

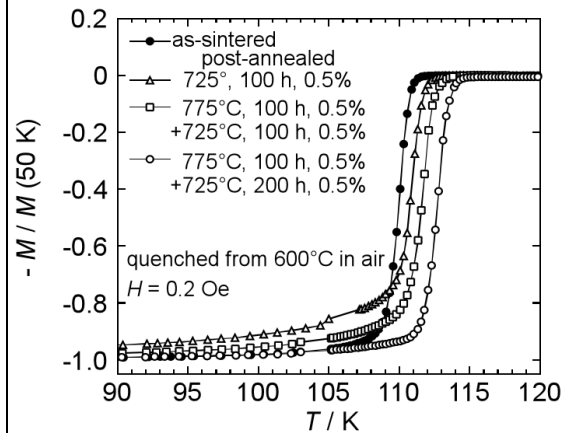


図 2. Bi_{1.70}Pb_{0.35}Sr₂Ca₂Cu₃O_y 線材における還元アニールによる T_c の改善。

Pb3221 相の生成を伴わない、即ち良好な粒間結合を損なわない条件で達成された最高の値であり、今後、実用線材開発の一層の高性能化の可能性を示すものである。なお、定比金属組成からずらして作製した線材では同様な熱処理を行っても顕著な T_c の上昇は認められない。このほか、金属組成を定比に近づける効果は T_c だけでなく磁束ピン止め力の向上に現われることを、希薄不純物ドーブした Bi(Pb)2223 の c 軸配向焼結体、さらに電子線照射を行った Bi2212 単結晶においても見出すことができた。

(2) RE123 系超伝導体の T_c に関する研究

RE123 については、結晶構造中の CuO_2 面の平坦性の実現が高 T_c 化に有効であるという指針が既にわかっており、Ba サイトへの RE の固溶を抑制することが具体的な手段となる。

本研究ではまず RE として最もイオン半径が大きく CuO_2 面の平坦化が期待できる La123 について高 T_c 化の追究を行った。この物質では La と Ba のイオン半径が近いことから La の Ba サイトへの固溶が起こりやすく、それを抑制したことによって 98 K という高い T_c が実現したという報告があるものの再現性に乏しく、より実質的な手法による高 T_c 化を目指した。

図3に様々な方法で作製した La123 の斜方晶性と T_c の関係を示した。なお、斜方晶性が大きいということは La の Ba サイトへの固溶量が小さいことを意味する。斜方晶性と T_c には明瞭な相関があるが、本研究では 95 K 以上の T_c を実現することはできなかった。しかしながら、従来の還元雰囲気下焼成法ではなく、高温焼成による高結晶性の実現と BaCuO_2 の微量添加が再現性良く高い T_c を発現させるのに有効であることを見出した。

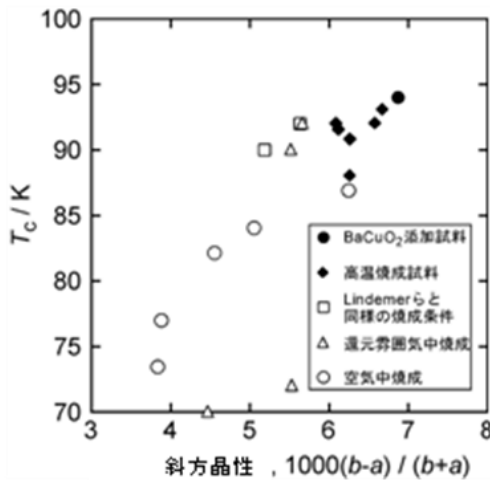


図3. $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 焼結体における斜方晶性の増大による T_c の改善。

一方、Y123 や重希土 RE123 においては Y や RE のイオンが Ba イオンよりもかなり小さいことから、固溶の問題は無いとされてきた。しかし、薄膜においてはしばしば本来の 90 K よりはるかに低い T_c が観測されたり、大型のバルク結晶においては結晶育成後期の部分の T_c が低くなる傾向にあることがわかってきた。本研究において、Y123, Ho123, Er123 焼結体を数気圧の酸素雰囲気下で合成したところ、初めて Y, Ho, Er が Ba サイトへに固溶できることを構造解析から証明でき、固溶が起こった場合には深刻な超伝導特性の劣化を招くことを見出した。例えば Y123 においては Y が Ba サイトのわずか 1% を置換するだけで T_c が約 20 K も低下し、臨界電流密度に比例する磁化ヒステリシスの幅 ΔM も図 4 に示したように桁違いに小さくなる。

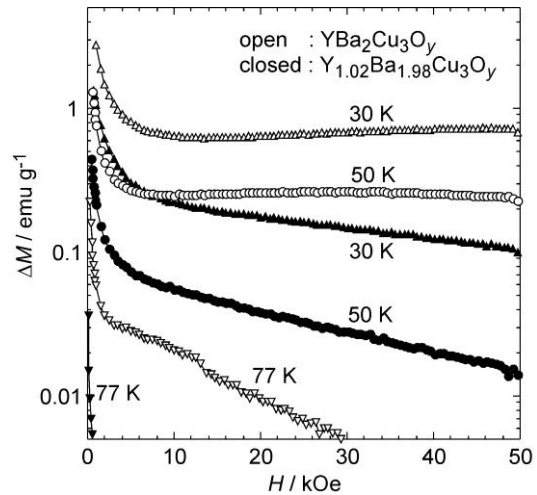


図4. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ および $\text{Y}_{1.02}\text{Ba}_{1.98}\text{Cu}_3\text{O}_y$ 焼結体粉末の磁化ヒステリシスの幅。

この Y123 や重希土 RE123 の不定比金属組成の存在の発見は、逆にこれらの物質の材料開発において、高特性化のためには金属組成を精密に制御する技術が実は非常に重要であることを示唆するものである。実際、強力磁石となる大型の Y123 溶融凝固バルク作製において、Y の Ba サイトへの固溶を抑制する還元雰囲気下での熱処理プロセスを追加したところ結晶成長後期の部位における T_c の低下が抑制でき、捕捉磁場特性も 2 割以上向上することを確認した。さらに興味深い成果としては、Y123 と Gd123 単結晶の臨界電流特性を広い温度範囲で調べたところ、 T_c が若干高く液体窒素冷却(77 K)下での臨界電流密度に優れていた Gd123 は温度低下によるその上昇度が小さく、50 K 以下では明らかに Y123 の方が特性に優れることが見出された。これは Gd123 における Gd の Ba サイトへの固溶が温度低下に伴う超伝導凝縮エネ

ルギーの増加を抑制し、ピン止め力が相対的に弱められた結果である。RE123 材料の応用は 4.2~77 K の温度範囲で検討されているが、低温応用においては、Ba サイトへの固溶が小さい希土類元素の 123 化合物を選択すべき、ということがはっきりした。これは T_c がやや高い中軽希土 123 の方が材料化に有利であるという、従来の考え方と逆のものである。また、意図的に微量の不純物をドーピングしピン止め力を改善する手法（科研費基盤研究(B)2004-2006 年度、「化学的希薄ドーピングによる高機能層状超伝導体の創出」、研究代表者：下山淳一）を適用する場合にも、希土類元素の Ba サイトへの固溶量が小さい場合に特に有効であることをも確認できた。

これら本研究で得られた成果・知見は、現在、実用材料開発が急速に進められている RE123 系線材にも展開されるべきものであり、高特性化に貢献するものと信じている。

(3) その他の成果

これまでに記してきた Bi 系、RE123 系の銅酸化物超伝導体のほか、本研究では金属系超伝導体の中で最高の T_c を有する 2 ホウ化マグネシウム(MgB₂)も研究対象として、 T_c の上昇を図った。しかし、この 2 元かつ不定比組成を持たない物質においては、 T_c を上昇させることはできなかった。但し、線材など材料化プロセスにおいて歪みの発生などによる T_c の低下が 900°C 以上の高温熱処理によって回避できること、さらに磁場を用いた結晶配向と高温 HIP 処理(高压焼成)を組み合わせることによって、 T_c がバルク、線材として最高の 39 K に近くかつ、市販材料よりも 5 倍程度高い臨界電流密度が実現することを見出した。この技術は、今後の MgB₂ 材料の高機能化に極めて有効なものとなる可能性が高い。

(4) 本研究全体の成果

本研究では実用超伝導体の高 T_c 化を目指した。結果として T_c の最高記録を大幅に更新するような成果は得られなかったが、Bi(Pb)2223 線材における実用的な組織を維持したうえで最高の T_c が実現でき、La123 では再現性高く高い T_c を有する試料の調製方法が開発できた。さらに Y123、重希土 123 においては金属組成の不定比性が超伝導特性に大きく影響することを発見した。これらからは、高特性の高温超伝導材料開発において、金属組成の定比組成からのずれを常に意識し、定比組成に近付くような、つまり理想的な結晶構造を一様に持つ超伝導マトリックスを材料内に形成することが、本質的に重要である、という提案ができる。

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 6 件)

- ① T. Asanuma, J. Shimoyama, T. Nakashima, H. Ogino, S. Horii and K. Kishio, Systematic Studies on T_c of La123 at Carrier Optimally-Doped State, *J. Phys. Conf. Ser.*, 査読有, Vol. 97 (2008) 012151.
- ② A. Tanimoto, J. Shimoyama, S. Horii and K. Kishio, Enhanced T_c of Bi(Pb)2223 Sintered Bulks up to 115 K, *J. Phys. Conf. Ser.*, 査読有, Vol. 97 (2008) 012146.
- ③ K. Takimoto, J. Shimoyama, Y. Kageshima, H. Ogino, S. Horii, K. Kishio, Improved Flux Pinning Properties of Bi-Based Superconductors by Dilute RE-Doping, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 査読有, Vol. 19 (2009) 3080-3083.
- ④ Y. Ishii, Y. Yamazaki, T. Akasaka, H. Ogino, S. Horii, J. Shimoyama, K. Kishio, Excellent Critical Current Properties of Dilute Sr-Doped Dy123 Melt-Solidified Bulks at Low Temperatures, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 査読有, Vol. 19 (2009) 3487-3490.
- ⑤ Y. Kageshima, J. Shimoyama, H. Ogino, S. Horii and K. Kishio, Excellent Critical Current Properties of Cation and Oxygen Composition Controlled Bi2212 Single Crystals, *J. Phys. Conf. Ser.*, 査読有, 印刷中.
- ⑥ T. Mochizuki, J. Shimoyama, H. Ogino, S. Horii, Y. Yamada and K. Kishio, Synthesis of c-axis oriented MgB₂ bulks by magneto-scientific method, *J. Phys. Conf. Ser.*, 査読有, 印刷中.

[学会発表] (計 12 件)

- ① J. Shimoyama, Derivable potential of cuprates, pnictide oxides and MgB₂ for advanced superconducting materials (招待講演), 14th US-Japan Conference on Advanced Superconductivity, 2009/12/14, 米国、タラハシー
- ② J. Shimoyama, H. Kaku, Y. Ishii, H. Ogino, S. Horii and K. Kishio, Serious Effects of Cation Nonstoichiometry on Superconducting Properties of Y123, European Conference on Applied Superconductivity2009, 2009/9/16, ドイツ、ドレスデン

- ③ J. Shimoyama, H. Kaku, H. Ogino, S. Horii and K. Kishio, Cation Nonstoichiometry of Y123, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, 2009/9/8, 東京
- ④ 下山淳一、加來宏一、佐藤伸也、荻野拓、岸尾光二、堀井滋, RE系超伝導体における金属不定比性と超伝導特性, 2009年春季低温工学・超電導学会, 2009/5/14, 東京
- ⑤ 下山淳一、加來宏一、佐藤伸也、石井悠衣、山崎裕也、荻野拓、堀井滋、岸尾光二, Y123における金属不定比性, 2009年春季応用物理学会, 2009/3/31, つくば
- ⑥ J. Shimoyama, H. Ogino, S. Horii, Y. Yamazaki, H. Kaku, Y. Ishii, Y. Katsura and K. Kishio, Important issues from uncontrolled cation nonstoichiometry in well-known cuprates, American Physica Society 2009 March Meeting, 2009/3/16, 米国、ピッツバーグ
- ⑦ J. Shimoyama, K. Takimoto, Y. Kageshima, M. Watanabe, H. Ogino, S. Horii and K. Kishio, International Symposium on Superconductivity (ISS 2008), 2008/10/28, つくば
- ⑧ J. Shimoyama, Effective chemical doping for excellent J_c - B characteristics of HTSCs and MgB_2 (招待講演), IUMRS-ICEM 2008, 2008/7/28, 豪州、シドニー
- ⑨ J. Shimoyama, Chemical Techniques for Improving T_c and J_c of HTSC Materials, 4th CREST Nano-Virtual-Labs Joint Workshop on Superconductivity: Critical Current(招待講演), 2007/12/17, 北九州
- ⑩ 谷本 亮, 下山淳一, 滝本 孝太, 影島 慶明, 荻野拓, 堀井滋, 岸尾光二, 小林 慎一, 綾井 直樹, 不定比金属組成制御による Bi2223 の高 T_c 化, 2007年度秋季低温工学・超電導学会, 2007/11/20, 仙台
- ⑪ 下山淳一, 浅沼 匠, 谷本 亮, 荻野拓, 堀井滋, 岸尾光二, RE123、Bi系超伝導体における最適キャリアドーピング状態, 2007年度秋季低温工学・超電導学会, 2007/11/20, 仙台
- ⑫ J. Shimoyama, Optimization of Superconducting Properties of Bi-Based Cuprates by Control of Chemical Composition, The 13th Japan-US Workshop on Advanced Superconductors(招待講演), 2007/11/10, 岐阜

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

下山 淳一 (SHIMOYAMA JUN-ICHI)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：20251366

(2)研究分担者

岸尾 光二 (KISHIO KOHJI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：50143392
荻野 拓 (OGINO HIRAKU)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：70359545
堀井 滋 (HORII SHIGERU)
東京大学・大学院工学系研究科・助教
研究者番号：80323533
(平成 19~20 年度：研究分担者)

(3)連携研究者

なし