

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19560317

研究課題名(和文) Bi-2223 超伝導体における臨界電流特性の支配因子の解明と特性向上の試み

研究課題名(英文) Improvement of characteristic of critical current density in Bi-2223 superconductor

研究代表者

小田部 荘司 (OTABE EDMUND SOJI)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授

研究者番号：30231236

研究成果の概要(和文)：ビスマス Bi-2223 超伝導体において臨界電流特性を決定している凝縮エネルギー密度を測定し、Bi-2223 超伝導体の将来性について議論をおこなった。その結果、同じように実用材料とされている希土類-123 超伝導体と比べて低温では同程度の潜在能力があることがわかった。また実際に液体窒素中で動作する超伝導磁石を製作し、1.30 T の磁束密度を発生させることができることを確認した。

研究成果の概要(英文)：The condensation energy density of Bi-2223 superconductor, which determined the property of the critical current, was measured and the possibility of superconductor was discussed. It was found that Bi-2223 superconductor had potential equal to the practical rare earth-123 superconductor at low temperatures. In addition, the superconducting magnet working at liquid nitrogen was fabricated and magnetic field of 1.3 T was successfully generated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	900,000	270,000	1,170,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：超伝導材料

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子電気材料工学

キーワード：超伝導体、Bi-2223、臨界電流、凝縮エネルギー密度、異方性

1. 研究開始当初の背景

1986 年に銅酸化物超伝導体が発見された。すぐに超伝導を示すようになる臨界温度が液体窒素温度の 77 K を超えることが分かり、一大ブームになった。その後数多くの種類の

銅酸化物超伝導体が発見されたが、25 年が経とうという現在のところ、実際に実用に使われようとしているのは希土類 RE-123 系とビスマス Bi-2223 系のみである。RE-123 系はコート材として開発が急速に進み、臨界電流は 300 A 程度、長さは 1 km 程度のテープ状

の線材ができるところまできた。一方で Bi-2223 系は発見から数年で銀シース法が開発されてこれが改良され続けてきた。特に 2004 年に加圧焼結法という方法が住友電工で導入されて、臨界電流は 200 A を超え、長さも 1.5 km 程度が製作できるようになった。

研究開始当初では特に RE-123 系に日米の研究のほぼ全勢力がつき込まれて、次世代線材として開発されることが決定していた。これに対して、本研究では Bi-2223 系の真のポテンシャルを引き出す事を目的に、臨界電流特性の支配要因の解明と特性向上の試みをおこなうことにした。

2. 研究の目的

背景で述べたように、Bi-2223 系酸化物超伝導体は加圧焼結法という方法により、従来よりも極端に性能が上がった。しかしどのくらい臨界電流特性を上げることができるのかということや、何が臨界電流特性を支配しているのかということが明らかでなかった。そこで、本研究ではさまざまな方法により Bi-2223 系の臨界電流特性を測定し、その特性を決定している要因を明らかにし、特性向上の試みをおこなうことを研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 単結晶試料の作製

連携研究者である本橋（当時は東京工業大学助手、現在は北海道大学准教授）は KCl フラックス法を用いて比較的大きな Bi-2223 単結晶を作製することができる。大きさは $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 程度である。これを 100

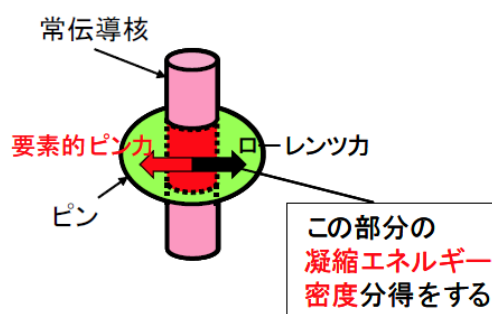


図 1 凝縮エネルギー密度とピン力の関係。量子化磁束の常伝導核がピンと相互作用するとき、鎖交している体積かける凝縮エネルギー密度分だけエネルギー的に得をし、ピン力となる。ピン力は臨界電流密度に比例する。したがって臨界電流密度を向上させるためには凝縮エネルギー密度の評価が欠かせない。

個程度拾い集めて、4 mm 角のアルミ基板の上を集めて SQUID で超伝導特性を測定できるようにする。KCl フラックス法で作った Bi-2223 系超伝導体は酸素アニールをおこなうことにより特性を改善できる可能性がある。Bi-2212 系では大きく特性が変化するが、Bi-2223 系ではその変化は少ないと予想される。しかし、臨界電流特性を改善する方法としては注目されるので本研究では酸素分圧を 10atm 程度まで、また逆に酸素を抜くことを目的に窒素中において 350°C 程度 2 日くらいでアニールをおこなった。

(2) 凝縮エネルギー密度の評価

臨界電流特性は超伝導体内でのピンニング特性により決定する。これは量子化磁束の常伝導核が超伝導体内の不均質部分などにピンニング（ピン）されることにより固定され、ローレンツ力による運動を妨げられるため、ピンニング力（ピン力）とローレンツ力が釣り合うところまで電流を流すことができるためである。このピンニング力は超伝導状態と常伝導状態のエネルギーの差である、凝縮エネルギーと強く関連している。つまり凝縮エネルギーが大きければ、ピンニング力が大きく、臨界電流特性は向上すると言える。

（図 1 参照）したがって、単位体積あたりの凝縮エネルギー密度を正確に評価することにより、理想的な臨界電流特性を予想することができるようになる。

本研究では、重イオン照射によりまず超伝導体に人工的に円柱状の欠陥を作り、このときの臨界電流特性を測定することにより凝縮エネルギー密度を評価するという方法を用いた。つまり人工的な欠陥は強いピンとして働き、かつ直径や密度がはっきりとわかるので、理論的にどのようなピン力を発揮するかが分かる。これを利用して逆に凝縮エネルギー密度を評価することができる。

(3) 臨界電流特性の評価

臨界電流特性の評価には SQUID 磁力計を用いる。最近では商用の SQUID があり、広く物性特性に使われるようになった。さまざまな温度や磁界中において磁気モーメントを測定することにより、臨界電流特性を評価することができる。

(4) 臨界電流特性の向上の試み

2006 年に東京大学の下山准教授らのグループは Bi-2223 系超伝導体において臨界温度が従来の 110 K から 115 K と 5 K も向上する

ことを発見した。これは超伝導を担っている、酸化銅(CuO)面がより平坦になったと説明されている。このように臨界温度が少しでも高くなると凝縮エネルギー密度が向上するために、臨界電流特性は大きく向上する。したがって、実際の実用線材において臨界温度を向上させることが重要である。これについては住友電工が実際に加圧焼結法において一部実現しており、112 K に臨界温度が向上することが確認されている。

次に超伝導体の改質が考えられる。資料の作成のところで述べたように、酸素アニールは改質に効果があると期待される。これはCuO面から一部の酸素が抜けてしまっ、化学量論的組成比からずれてしまい、超伝導特性が劣化していることが指摘されており、酸素をあとから酸素アニールにより補うことで特性を改善できることが指摘されている。本研究では実際に酸素量をコントロールするアニールをおこなう。

(5) 液体窒素中で動作する超伝導磁石の開発

さまざまな方法で改良したBi-2223系超伝導線材を用いて実際に液体窒素中で動作する超伝導磁石の開発をおこなう。液体窒素中で150 A程度の臨界電流があると、1 Tに近い磁束密度を発生させることが可能となる。実際にこのような超伝導磁石を開発することにより、今まで実現できなかった応用に展開することが期待できる。

4. 研究成果

(1) アニールと超伝導特性の関係

図2にアニール条件を変化させたときの臨界温度の様子を示す。ここでN450は窒素中で

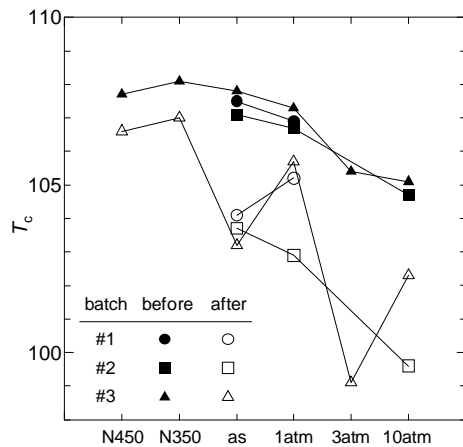


図2 さまざまなアニール条件における臨界温度 T_c の関係。

450°C、N350は窒素中で350°Cにてアニールしたことを示す。asはas-grownである。また1atm, 10atmはそれぞれ酸素1気圧、10気圧350°Cでアニールしたものである。これを3バッチ行い、比較している。これによればもっとも臨界温度が高いのはN350であり、若干酸素を抜いたアンダードープ状態の資料がもっともよいということがわかる。

これに対して凝縮エネルギー密度の結果を図3に示す。これによると最も高い凝縮エネルギー密度は酸素1気圧の時に得られていることが分かる。つまり臨界温度の結果とは異なっていて若干オーバードープさせた資料の時に最も凝縮エネルギー密度が高いことが分かる。この原因として、臨界温度にはCuO面のキャリア密度が主に影響を与えるのに対して、凝縮エネルギー密度の場合にはCuO面とブロック層の両方の影響があり、これらが総合的に反映されているためであると推測される。

次に図4にさまざまなアニール条件における臨界電流密度の関係を示す。これによれば

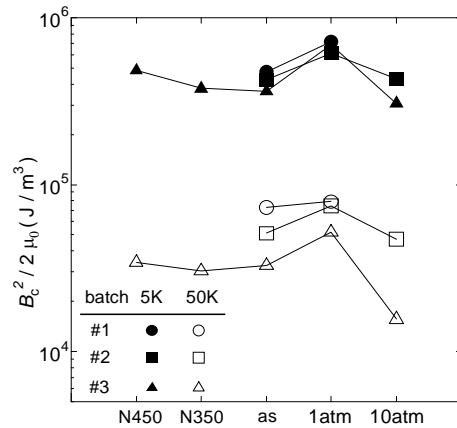


図3 さまざまなアニール条件における凝縮エネルギー密度の関係。

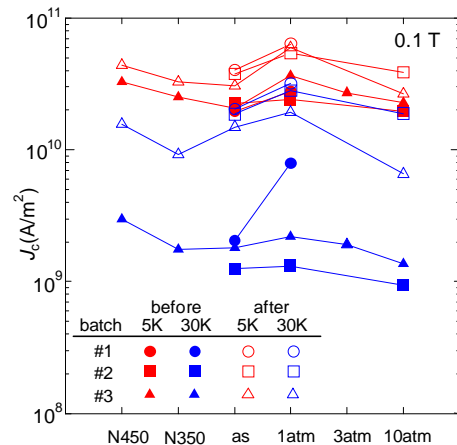


図4 さまざまなアニール条件における臨界電流密度の関係。



図5 液体窒素中で動作する超伝導磁石。
77 K で 0.70 T、減圧液体窒素中(65 K)に
おいて、1.30 T を発生できる。

酸素1気圧でアニールした資料が最もよい特性を示している。つまり凝縮エネルギー密度の結果と一致している。

これらの結果を希土類 RE-123 に比較してみると、臨界温度付近の高温では凝縮エネルギー密度は低いものの、低温では Bi-2223 系は RE-123 系と同程度であることが分かった。つまり適切なピンを導入することによりさらに臨界電流特性を向上させることができる余地が残っていることがわかった。

(2) 超伝導磁石の開発

図5に液体窒素中で動作する Bi-2223 系超伝導線材を用いた超伝導磁石を示す。大きさは高さ 120 mm でボア径は 54 mm であり、重さは約 3 kg である。これを減圧窒素中(65 K)において 1.30 T 発生させることに成功した。

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 4 件) (すべて査読有り)

- ① E. S. Otabe, M. Kiuchi, T. Matsushita, K. Fujino, K. Ohmatsu, B. Ni, “Fabrication of a working Bi-2223 superconducting magnet cooled by liquid nitrogen” *Cryogenics*, vol. 49, pp. 267-270, (2009)
- ② E. S. Otabe, M. Kiuchi, T. Matsushita, T. Hayashi, K. Ohmatsu, B. Ni, “Bi-2223 superconducting magnet working in sub cooled liquid nitrogen”, *Proceedings of the Twenty-Second International Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference 2008*, pp. 889--894, (2009)
- ③ S. Kawai, E. S. Otabe, M. Kiuchi, T.

Matsushita, T. Nomura, H. Yamauchi, T. Motohashi, S. Okayasu, “Superconducting characteristics of (Bi, Pb)-2223 single crystals with controlled oxygen-content” *Physica C* vol. 469 pp. 1224--1228, (2009)

- ④ S. Ueno, S. Takayama, M. Kiuchi, E. S. Otabe, T. Matsushita, N. Ayai, M. Kikuchi, K. Hayashi, K. Sato, “Evaluation of critical current density in multifilamentary Bi-2223 tapes with different lead compositions”, *Physica C* vol. 469 pp. 1485--1487 (2009)

[学会発表] (計 19 件) 下記は主なもの

- ① S. Ueno, S. Yamashita, M. Kiuchi, S. E. Otabe, T. Matsushita, N. Ayai, M. Kikuchi, K. Hayashi, K. Sato, “EFFECT OF NUMBER OF FILAMENTS ON THE CRITICAL CURRENT DENSITY IN MULTIFILAMENTARY Bi-2223 TAPE”, 22nd INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCONDUCTIVITY, WTP-17 p220, ISS 2009 (November2-4, 2009) Tsukuba, Japan
- ② E. S. Otabe, “Bi-2223 Superconducting Magnet Generating over 1T in Liquid Nitrogen”, 9th European Conference on Applied Superconductivity, P-244 p94, EUCAS '09 (September13-17, 2009) Dresden, Germany
- ③ 小田部 荘司、根本 慎司、木内 勝、松下 照男、林 敏広、藤野 剛三、倪 宝栄、“液体窒素中で 1 T を超える磁場を発生する Bi-2223 超電導マグネット”、2009 年(平成 21 年) 第 80 回春季低温工学・超電導学会、1P-p24 p100, 2009(平成 21 年 5 月 13 日～5 月 15 日)早稲田大学 国際会議場
- ④ 上野 俊輔、山下 翔平、木内 勝、小田部 荘司、松下 照男、綾井 直樹、菊地 昌志、林 和彦、佐藤 謙一、“Bi-2223 多芯テープ線材の臨界電流特性に及ぼす芯数の効果”、2009 年(平成 21 年) 第 80 回春季低温工学・超電導学会、1P-p10 p86, 2009(平成 21 年 5 月 13 日～5 月 15 日)早稲田大学 国際会議場
- ⑤ 上野 俊輔、山下 翔平、木内 勝、小田部 荘司、松下 照男、綾井 直樹、菊地 昌志、林 和彦、佐藤 謙一、“Pb 組成を変えた Bi-2223 多芯テープの臨界電流密度の磁界角度異方性の評価”、2009 年(平成 21 年) 春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会、1a-F-7 p312, 2009(平成 21 年 3 月 30 日～4 月 2 日)筑波大学 筑波キャンパス

- ⑥ 小田部 莊司、根本 慎司、木内 勝、松下 照男、林敏 広、藤野 剛三、倪宝 栄、“液体窒素中で動作する Bi-2223 超伝導マグネットの改良”、第 79 回 2008 年度秋季 低温工学・超伝導学会、1B-p02 p31, 2008(平成 20 年 11 月 12 日～14 日)高知工科大学
- ⑦ 河合 真司、小田部 莊司、木内 勝、松下 照男、野村 朋哉、山内 尚雄、本橋 輝樹、岡安 悟、“酸素量を制御した (Bi, Pb)-2223 相単結晶の超伝導特性の評価”、第 79 回 2008 年度秋季 低温工学・超伝導学会、1A-a05 p5, 2008(平成 20 年 11 月 12 日～14 日)高知工科大学
- ⑧ S. Ueno, S. Takayama, M. Kiuchi, E. S. Otabe, T. Matsushita, N. Ayai, M. Kikuchi, K. Hayashi, K. Sato, ” EVALUATION OF CRITICAL CURRENT DENSITY IN MULTIFILAMENTARY Bi-2223 TAPES WITH DIFFERENT LEAD COMPOSITIONS ” , 21st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCONDUCTIVITY (ISS2008), WTP-43 p255, Tsukuba, Japan(October 27-29, 2008)
- ⑨ S. Kawai, E. S. Otabe, M. Kiuchi, T. Matsushita, T. Nomura, M. Karppinen, H. Yamauchi, T. Motohashi, S. Okayasu, ” SUPERCONDUCTING CHARACTERISTICS OF (Bi, Pb)-2223 SINGLE CRYSTALS WITH CONTROLLED OXYGEN-CONTENT ” , 21st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUPERCONDUCTIVITY (ISS2008), BLP-31 p228, Tsukuba, Japan(October 27-29, 2008)
- ⑩ 河合 真司、小田部 莊司、木内 勝、松下 照男、野村 朋哉、本橋 輝樹、マーリット カルピネン、山内 尚雄、岡安 悟、“酸素量を制御した (Bi, Pb)-2223 相単結晶の超伝導特性”、2008 年(平成 20 年)秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会、4a-G-13 p246, 2008(平成 20 年 9 月 2 日～5 日)中部大学
- ⑪ Edmund Soji OTABE, Masaru KIUCHI, Teruo MATSUSHITA, Kousou FUJINO, Kazuya OHMATSU, ” Bi-2223 SUPERCONDUCTING MAGNET WORKING IN SUBCOOLED LIQUID NITROGEN ” , International Cryogenic Engineering Conference 22 and International Cryogenic Materials Conference 2008 (ICEC22-ICMC2008 Program and Abstracts), TH-C4-B01 p115, COEX Convention & Exhibition Center Seoul, Korea (July 21-25, 2008)
- ⑫ 小田部 莊司、木内 勝、松下 照男、林敏 広、大松一也、倪宝 栄、“サブクール液体窒素中における Bi-2223 超伝導マグネットの特性”、第 78 回春季低温工学・超伝導学会、2P-p19 p171, 2008(平成 20 年 5 月 26～28 日)明星大学
- ⑬ 河合 真司、木内 勝、小田部 莊司、松下 照男、“酸素量を制御した (Bi, Pb)-2223 相単結晶の超伝導特性”、1Ep-3 p91, 2007(平成 19 年 12 月 1 日～2 日), 応用物理学会 九州工業大学工学部(戸畑キャンパス)
- ⑭ E. S. Otabe, M. Kiuchi, T. Matsushita, “ Fabrication of Bi-2223 Superconducting Magnet Working at 77K ” , p. 40 P23, Asian Conference on Applied Superconductivity and Cryogenics, Dec. 2-4, 2007, Xian, China
- ⑮ 小田部 莊司、木内 勝、松下 照男、藤野 剛三、大松一也、倪 宝 栄、“液体窒素中で動作する Bi-2223 超伝導マグネット”、第 77 回低温工学・超伝導学会、3B-a09 p225, 2007(平成 19 年 11 月 20～22 日) 仙台・宮城県民会館

[その他]

ホームページ等

<http://aquarius20.cse.kyutech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小田部 莊司 (OTABE EDMUND SOJI)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授

研究者番号：30231236

(2) 研究分担者

木内 勝 (KIUCHI MASARU)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・准教授

研究者番号：90304758

(3) 連携研究者

本橋 輝樹 (MOTOHASHI TERUKI)

北海道大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：00323840