

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：55101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760031

研究課題名(和文) 自己組織化2次元ナノ平面ピンニングセンタによる高温超伝導体の粒内臨界電流密度増大

研究課題名(英文) Improvement of Intragrain Critical Current Density in High-Temperature Superconductor by Self-Assembled Two-Dimensional Nanoplane Pinning Centers

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

研究成果の概要(和文)： ASGQP 法を用いて種々の組成を有する急冷体から Bi 系超伝導ウィスカーの育成を行った。その結果、Sr サイトへの Ca 置換量を系統的に変化させた Bi 系超伝導ウィスカーが得られることが分かった。そして、Sr サイトへの Ca 置換量が約 25% と大きい場合にのみ 10^5A/cm^2 オーダーの高い臨界電流密度(J_c)が実現できることが分かった。

又、as-grown Bi 系超伝導ウィスカーの化学結合状態を、光電子分光(XPS)により厳密に明らかにした。その結果、表面汚染の影響を避けて観測した Ca-2p XPS スペクトルにおいても Ca-2p_{3/2,1/2}それぞれのピークの高束縛エネルギー側に Ca が Sr サイトに置換することにより生じるピークが観測され、Sr→Ca 固溶置換が実際に生じていることが確かめられた。

又、Ca が Sr サイトに置換することによる J_c 増加の起源を探る為、ウィスカーの局所構造を、高分解能透過型電子顕微鏡を用いた直接観察により明らかにした。その結果、イオン半径がより小さな Ca が Sr サイトを過剰に占有する事で CuO₂ 面と、それに隣接する SrO 面との間の格子不整合が強まることが分かった。これにより、Bi 系高温超伝導体に固有である modulation の周期が約 20% 短くなった短周期変調構造が混在するようになった。この部分的に歪んだ構造が多数存在することで、ピンニングセンターとして機能し J_c 増加につながったものと考えられる。

研究成果の概要(英文)： We synthesized Bi-based superconducting whiskers with various substitution ratio of Ca²⁺ ions for Sr²⁺ sites by an Al₂O₃-seeded glassy quenched platelet method. We found that Bi-based superconducting whiskers whose Sr²⁺ sites of 25% were occupied by Ca²⁺ ions showed a high critical current density(J_c) in the order of 10^5A/cm^2 .

We clarified chemical bond nature of as-grown Bi-based superconducting whiskers by X-ray photoemission spectroscopy (XPS). Therefore, we confirmed that Ca²⁺ ions actually occupied Sr²⁺ sites by existence of another XPS peak at higher binding energy of each Ca-2p_{3/2,1/2} XPS spectrum.

To clarify an origin of the J_c enhancement, we observed local structures of Bi-based superconducting whiskers by high-resolution transmission electron microscopy. Therefore, we found that strains which were come from a smaller ion radius of Ca²⁺ ion compared with one of Sr²⁺ ion. The strains affected a lattice mismatch between CuO₂ plane and SrO plane in Bi-based superconductor and they forced to change modulation lengths in some unit cells. These strains seem to have worked as effective pinning centers in Bi-based superconducting whiskers.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目： 応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード： 電子・電気材料

1. 研究開始当初の背景

超伝導体は通電時の熱損失がゼロであるため“究極の省エネルギー材料”として注目を集めている。特に高温超伝導体は臨界温度が高く液体窒素温度で使用可能である。そのため、電力ケーブルや電気自動車用モータなど線材を用いた応用が期待されている。

現在、高温超伝導線材の開発分野においては $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y 系) 高温超伝導体が盛んに行われている。これは、臨界電流密度(J_c)の磁場・温度特性が良いためである。しかしながら、実際の作製においては多くの問題点を抱えている。一方、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1-3$) (Bi 系) 高温超伝導体は作製が非常に容易である。また、レアアースを含まないため、資源上の問題も少ない。しかしながら J_c 特性が不十分であり、応用範囲が限定されている。そこで、Bi 系高温超伝導体の J_c 特性を改善するための研究を行う。

本研究では特に、Bi 系高温超伝導体が“本来持つ J_c ”の向上を目的とする。“本来持つ J_c ”とは、結晶粒界を含まない領域での J_c 特性であり、いわゆる“粒内 J_c ”のことである。この粒内 J_c についての厳密な知見を得るためには、単結晶を用いた実験が必要である。そこで、我々はウィスカーに着目した。

ウィスカーは完全結晶として知られており、 J_c 特性が粒界の影響を受けない。そのため粒内 J_c に関する研究対象としては最適である。粒内 J_c の増大は、高温超伝導線材の最小構成単位である単結晶粒の J_c 増大とイコールであり線材 J_c の改善に大きく寄与できる。従って、本研究で得られた知見を Bi 系超伝導線材作製に応用することで、高温超伝導体の実用化を一層促進できる。

また、ウィスカーの作製には我々独自の手法である“(固溶置換法を利用した)自己組織化ピンニングセンター形成法”を用いる。これにより固溶置換に起因した、局所的な構造歪を誘起できる可能性が高い。併せて、作製したウィスカーについて、その結晶構造・化学結合状態を、最先端の分析手法を駆使して詳細に調べる。これにより、更なる高 J_c 化にフィードバック可能な知見を得る。

2. 研究の目的

本研究は Bi 系高温超伝導材料の粒内 J_c を改善し、実用化を一層促進することを目的とする。そのために、申請者独自の手法である、(触媒活性型-固溶置換法を巧みに利用した)精密組成制御技術を用いる。これにより“自己組織化 2D ナノ平面ピンニングセンター

(2D-NPPC)”を導入し J_c 増大を試みる。また、 J_c 増大のメカニズムを明らかにし、更なる高 J_c 化を目指す。その為に、最先端の分析手法を駆使して、結晶構造・化学結合状態の観点から詳細に調べる。

3. 研究の方法

Bi 系超伝導材料の粒内 J_c 改善のため、以下の3点に取り組む。

① Bi 系超伝導ウィスカーにおける粒内 J_c の増大

まず、Ca 不純物の添加量を 25~40% と一層増加させた Bi 系超伝導ウィスカーを“自己組織化ピンニングセンター形成法”により育成する。そして、育成した Bi 系超伝導ウィスカーの J_c を測定し、過剰 Ca 量と J_c の相関を調べる。また、添加する Ca 不純物の粒径を $10\mu\text{m}\sim 500\text{nm}$ と変えた時の効果も確認する。

② 自己組織化 2D-NPPC 導入による粒内 J_c の異方性改善

①で育成したウィスカーに磁場を印加しながら J_c を測定し、異方性改善への効果を明らかにする。磁場の印加角度は通電方向(a 軸) 周りに $\theta = 0\sim 180^\circ$ とする。

③ J_c 増大メカニズムの解明

“自己組織化ピンニングセンター形成法”を用いて育成した Bi 系超伝導ウィスカーの内、特に J_c が高いものについて、X 線光電子分光(XPS) 測定を行う。XPS 測定により、過剰 Ca の所在を明らかにすると共に、従来型の Bi 系超伝導体と電子構造的に何が異なっているかを突き止める。

また、実空間で直接に局所構造歪を観察できる超高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM) 観察を行う。これにより“自己組織化 2D-NPPC の起源”を直接的に明らかにできると期待される。

4. 研究成果

① Bi 系超伝導ウィスカーにおける粒内 J_c の増大

Bi 系超伝導材料の粒内 J_c 改善のため、Ca 不純物の添加量を 25~40% と一層増加させた Bi 系超伝導ウィスカーを育成した。得られた Bi 系超伝導ウィスカーにおいて EPMA 等を用いて組成分析を行った結果、Ca 不純物の過剰添加を行うと Ca/Sr 置換を促進できることが分かった。

育成した Bi 系超伝導 whisker の J_c を測定し、Ca/Sr 置換量と J_c の相関を調べた。その結果、Ca 不純物の添加量が 25% の時、 J_c 値が 10^5 A/cm^2 オーダーと最大になることが分かった。また、Ca 不純物の添加量が 30% を越えると、得られる Bi 系超伝導 whisker の J_c が減少することが分かった。

また、Bi 系高温超伝導材料の粒内 J_c 改善のため、Ca 不純物の粒径を $10 \mu\text{m} \sim 500 \text{ nm}$ と種々に変えながら Bi 系高温超伝導 whisker の育成を行った。その結果、得られた Bi 系高温超伝導 whisker の J_c と Ca 不純物粒径に強い相関はみられなかった。従って、Ca 不純物そのもの自体はピンニングセンターとしては機能している訳ではなく、構造歪を誘起するトリガー的な役割をしていることが示唆された。

② 自己組織化 2D-NPPC 導入による粒内 J_c の異方性改善

Bi 系高温超伝導材料の J_c 異方性改善効果を明かにした。そのため、Bi 系超伝導 whisker に磁場を印加しながら J_c を測定した。磁場の印加角度は通電方向 (a 軸) 周りに $\theta = 0 \sim 180^\circ$ とした。その結果、得られた Bi 系高温超伝導 whisker の J_c 異方性と Ca 不純物添加量に強い相関はみられなかった。従って、Ca 不純物添加によって誘起されたピンニングセンターは、ピン留め力が弱い方向 (H/c) には存在していない可能性がある。

また、当初の計画では予定していなかったが“Bi 系高温超伝導 whisker の新しい作製法の考案”にも成功した。具体的には“熱応力”のみで作製する方法 (TMPC 法) である。この TMPC 法は従来の触媒法とは成長機構が全く異なる。この TMPC 法と従来法とを組み合わせることで、高 J_c -Bi 系高温超伝導 whisker の大型化が期待できる。

③ J_c 増大メカニズムの解明

得られた Bi 系高温超伝導 whisker における化学結合状態の変化を詳細に調べるため、XPS 測定を行った。その結果、過剰に添加した Ca^{2+} イオンは全て Sr^{2+} サイトに置換されていることが明らかとなった。これは、Ca-2p の光電子スペクトルにおいて高束縛エネルギー側に観測された第 2 ピークの存在から突き止めた。 Ca^{2+} イオンのイオン半径は Sr^{2+} イオンに比べて 10% 以上、小さい。そのため、上記の置換によって Bi 系高温超伝導 whisker 中に局所的な構造歪が誘起され、高 J_c につながっていることが予想される。

また、“自己組織化ピンニングセンター形成法”を用いて育成した Bi 系超伝導 whisker の中でも、特に J_c が高いものについて、実空間で直接的に局所構造歪を観察できる HRTEM 観察を行った。その結果、高 J_c -Bi

系超伝導 whisker 中には、変調構造周期が通常の Bi 系高温超伝導体 ($b=2.7 \text{ nm}$) より約 20% 短くなった“短周期変調構造歪”が存在することが明らかとなった。また、この構造歪の起源は Sr^{2+} サイトへの Ca^{2+} イオン置換であることも明らかとなった。Sr-O 面は Bi 系高温超伝導体の結晶構造においてバッファー層的な役割を果たしている。そのため、Sr-O 面の格子定数が元素置換により変化すると、層間の格子不整合が大きくなる。従って、この格子不整合を緩和するために、変調構造周期が短くなったと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Masahiro Kimura, Chusei Tsuruta, Sei Fukushima, Yoshio Matsui, Shingo Nakagawa, Kentaro Kinoshita, and Satoru Kishida;

“Synthesis and Precise Analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Whiskers” : *Advances in Science and Technology*, 75 (2010) pp.192-196.

② Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;

“Enhancement of Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor by Substitutional Structural Defects” : *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 21 (2011) pp.3203-3205.

③ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;

“Precise Analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Whiskers by SR-XPS and HR-TEM” : *Materials Science and Engineering*, 18 (2011) 052005 (1-4).

④ Yuichi Araki, Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;

“Novel Method to Enhance Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor” : *Proceedings of International Symposium on Technology for Sustainability*, 2 (2012) pp. 317-320.

⑤ 荒木 優一, 田中 博美;

“Bi 系高温超伝導 whisker 育成における触媒補充効果” : 日本高専学会 (accepted).

⑥ 富谷 真吾, 田中 博美;

“高温前処理法による Bi 系高温超伝導 whisker の育成と評価” : 日本高専学会 (accepted).

[学会発表] (計 10 件)

① Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Masahiro Kimura, Chusei Tsuruta, Sei Fukushima, Yoshio Matsui, Shingo Nakagawa, Kentaro Kinoshita, and Satoru Kishida;

“Synthesis and Precise Analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Whiskers” : 12th International Conference on Modern Materials and Technologies, abstract, 5 (2010) 119.
[Jun. 13-18, 2010, Montecatini Terme (Tuscany, Italy)]

② Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Enhancement of intragrain critical current density in Bi-based superconductor by self-assembled two-dimensional nanoplane defects” : Applied Superconductivity Conference, (2010) 231.
[Aug. 1-6, 2010, the Omni Shoreham Hotel (Washington D.C., U.S.A.)]

③ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Precise Analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Superconducting Whiskers by SR-XPS and HR-TEM” : 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), (2010) 1266.
[Nov. 14-18, 2010, Osaka International Convention Center (Osaka, Japan.)]

④ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Novel Method to Enhance Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor” : International Conference on Materials for Advanced Technologies(ICMAT2011), Symposium B Abstracts, (2011) 76.
[Jun. 26-Jul.1, 2011, Suntec Singapore International Convention & Exhibition Centre (Singapore)]

⑤ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, and Yoshio Matsui;
“Growth of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker with High Critical Current Density” : 9th European Conference on Applied Superconductivity (EUCAS2011), Abstracts, (2011).
[Sep. 18-23, 2011, the World Forum Conference Centre (Hague, Netherlands)]

⑥ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Chusei Tsuruta, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Enhancement of Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor” : 21st Symposium of Materials Research Society of

Japan (21st MRS-J) (International Session), Abstracts, 21 (2012) ABSD29.
[Dec. 19-21, 2011, Yokohama City Port Opening Memorial Hall (Yokohama, Japan)]

⑦ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Synthesis of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker with High Critical Current Density” : 24th International Cryogenic Engineering Conference - International Cryogenic Materials Conference (ICEC24-ICMC2012), Abstracts, 24 (2012) 112.
[May 14-18, 2012, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka, Japan)]

⑧ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, and Satoru Kishida;
“Growth of High Temperature Superconducting Single Crystal with High-Performance Controlling Nanosized Structural Defect” : International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM2012), Abstracts, (2012) EM2-W-P36.
[July 1-6, 2012, MATRIX Building, Biopolis Shared Facilities (Singapore)]

⑨ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Enhancement of intragrain critical current density in Bi-based superconductor by self-assembled two-dimensional nanoplane defects” : International Union of Materials Research Society-International Conference in Asia 2012 (IUMRS-ICA2012), Abstracts, (2012) TuP609.
[August 26-31, 2012, BEXCO (Busan, Korea)]

⑩ Hiromi Tanaka, Hideki Yoshikawa, Yoshio Matsui, and Satoru Kishida;
“Improvement of intragrain critical current density in Bi-based superconductor by self-assembled two-dimensional nanoplane defects” : International Union of Materials Research Society-International Conference on Electronic Materials 2012 (IUMRS-ICEM2012), Abstracts, (2012) A-9-P26-006.
[Sept. 23-28, 2012, Pacifico Yokohama (Yokohama, Japan)]

〔産業財産権〕

○取得状況（計 1 件）

名称： 高温超伝導単結晶上での面内型ジョ
セフソン接合形成法

発明者： 田中 博美, 吉川 英樹

権利者： 独立行政法人物質・材料研究機構

種類： 特許

番号： 第 5207271 号

取得年月日： 平成 25 年 3 月 1 日

国内外の別： 国内

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

吉川 英樹 (Hideki Yoshikawa)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計
測センター・主幹研究員

研究者番号： 20354409

岸田 悟 (Satoru Kishida)

鳥取大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号： 30112105