

研究成果報告書

研 究 題 目		Bi 系高温超電導材料における 粒内臨界電流密度の増大	実 施 年 度 平成 22 年度
代 表 研 究 者	所 属	米子工業高等専門学校 電気情報工学科	
	氏 名	田 中 博 美	印
1. 研究の目的・背景			
【研究の目的】			
<p>高温超電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”として知られている。そのため、電力ケーブルや電気自動車用モータへの応用が期待されている。しかしながら、流せる電流値の上限である臨界電流密度(J_c)が低いため、実用化の大きな妨げとなっている。</p> <p>本研究では特に、$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$($n=1-3$)(: Bi 系)高温超電導体が“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、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、我々はウイスキーに着目した。ウイスキ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。また、ウイスキ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。</p> <p>併せて、我々独自の手法である“自己組織化ピンニングセンター形成法”で作製したウイスキーについて、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 化を目指す。</p>			
【研究の学術的背景・特色】			
<p>現在、高温超電導材料を用いた線材の開発分野においては $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$(: Y 系)超電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、Bi 系超電導体は作製が非常に容易である。また、レアメタルを含まない為、資源上の問題も少ない。しかしながら、『磁場下で J_c が大きく低減する』といった弱点を持っている。そこで、本研究ではこの Bi 系超電導体の弱点を克服するための研究を行う。</p>			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

《研究成果》

我々独自の組成制御技術を用いることで、 J_c 値を改善することに成功した。具体的には、Ca 添加量を 25% 過剰にした時、 $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ と高い J_c 値を実現できた。また、更なる高 J_c 化を目指して作製したウイスカーにおいて、 J_c が増大するメカニズムの解明に取り組んだ。具体的には、種々の先端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た。その結果、硬 X 線励起光電子分光測定により、添加 Ca が Sr サイトを過剰に占有していることが明らかとなった。

また、Bi 系超電導ウイスカーの局所的構造の変化を、超高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) により観察した。観察条件は、加速電圧:800 kV (空間分解能: 0.14nm) であった。この HRTEM による直接観察により、ナノメートルサイズの 2 次元(2D)形状をした局所構造歪が存在していることが分かった(図 1)。

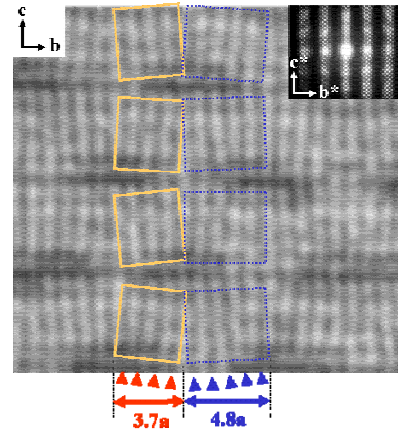


図1 bc面のHRTEM格子像
(挿入図: b^* - c^* 軸の電子線回折パターン)。

《考察》

Ca 不純物の添加量が 25% の時、 J_c 値が最大になる一方で、添加量が 30% を越えると、得られる Bi 系超電導ウイスカーの J_c および最大結晶サイズが共に減少することが明らかとなった。この J_c 低下が、Bi 系超電導ウイスカーのサイズ効果によるものかどうかは不明である。今後、検討を重ねていく必要がある。

また、最近の研究でナノサイズの不純物や構造歪が J_c 増大に有効であることが指摘されている。我々が発見した J_c 増大は固溶置換法によるものである為、その J_c 増大メカニズムもナノサイズの局所的な構造歪に起因している可能性が高い。従って我々の提案する手法を、更に発展させることで J_c を一層増大できると期待できる。

《目標達成度》

申請時の計画に対する達成度は 70% 程度である。これは、計画していた高 J_c 化を概ね実現出来たためである。また、最先端の分析手法を駆使した J_c 増大メカニズムの解明についても、2D ナノサイズ局所構造歪の導入が起源であることを突き止めた。一方で、異方性の改善については、計画通りには進まず、今後も引き続き検討が必要である。以上のことから、達成度は 70% 程度であると考えられる。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

	計画	実績	(単位：千円)
設備備品費	270	359	
消耗品費	50	21	
・ 試薬	50	11	
・ 試薬以外		10	
旅 費	180	0	
間接経費		20	
計	500	400	

(※)研究を進める過程で、電極-試料間の接触抵抗を完全に取り除く必要が出てきた。そのため、接触抵抗の低減に効果が期待される金蒸着装置が至急必要となった。従って、設備備品費および旅費を金蒸着装置(スパッタリング装置)の購入に充てた。なお当初、予定していた電気炉購入費および出張旅費は別予算を活用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究では Bi 系高温超電導体の粒内 J_c を改善する方法について検討した。その結果、 J_c を $2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ まで向上させることに成功した。

また、最先端分析手法による評価により、我々が発見した J_c 増大はナノサイズの局所的な構造歪に起因していることが分かった。従って、我々の提案する手法を、更に発展させることで J_c を一層増大できると期待できる。

また今後は、開発した高 J_c -高温超電導材料と金属導線とを複合化することで高 J_c 線材の作製を試みる。これにより、電気自動車用モータをはじめとする各種電動機器および送電線の省エネルギー化に貢献でき、エネルギー分野において幅広い実用化が見込める。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

<原著論文>（査読有）

1) H. Tanaka, H. Yoshikawa, M. Kimura, C. Tsuruta, S. Fukushima, Y. Matsui, S. Nakagawa, K. Kinoshita, and S. 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) 192.

2) H. Tanaka, H. Yoshikawa, C. Tsuruta, Y. Matsui, and S. Kishida; Enhancement of Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor by Self-Assembled Two-Dimensional Nanoplane Defects: IEEE Trans. Appl. Supercond., (accepted).

<学会発表>

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, 2010年6月, Tuscany, Italy.

2) 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, 2010年11月, Osaka, Japan.

3) 田中 博美, 吉川 英樹, 鶴田 忠正, 松井 良夫, 岸田 悟; “自己組織化2次元ナノ平面ピンニングセンターによる高温超伝導体の粒内臨界電流密度増大”: 平成22年度日本結晶学会年会 -60周年記念年会-, 2010年12月, 大阪大学コンベンションセンター.

4) 田中 博美, 吉川 英樹, 松井 良夫, 岸田 悟; “ナノ構造欠陥制御による高機能性高温超伝導単結晶の作製”: 第58回応用物理学関係連合講演会, 2011年3月, 神奈川工科大学.

5) 田中 博美, 吉川 英樹, 松井 良夫, 岸田 悟; “高分解能透過型電子顕微鏡による高温超伝導体の臨界電流密度増大メカニズム解明”: 平成23年度日本顕微鏡学会第67回学術講演会, 2011年5月, 福岡国際会議場.

6) 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, 2011年6月, Singapore (予定).

7) 田中 博美, 吉川 英樹, 鶴田 忠正, 松井 良夫, 岸田 悟;

“局所構造歪制御による高温超伝導単結晶の高機能化”: 2011 年秋季第 72 回応用物理学学会学術講演会, 2011 年 8 月, 山形大学(予定).

8) 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, 2011 年 9 月, Hague, Netherlands (予定).

<受賞>

1. 平成22年 日本結晶学会年会 優秀ポスター賞