

省エネルギー型電気自動車モータへの応用を目指した 高機能性高温超伝導線材の創製

Creation of high-temperature superconducting wires with high-performance for energy-saving motor of electric vehicle

米子工業高等専門学校電気情報工学科 准教授 田中 博美

Department of Electrical and Information Engineering, Yonago National College of Technology,

Hiromi Tanaka

1. はじめに

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、我々はウイスカーに着目した。

ウイ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、ウイ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、作製したウイスカーについて、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. 実験方法

Bi系高温超伝導ウイスカーの作製には ASGQP 法 (an Al_2O_3 -seeded glassy quenched platelet method) [1,2] を用いた。この手法では母材であるガラス急冷体の表面に Al_2O_3 触媒を散布し、成長効率を高める。

本研究では特にガラス急冷体の仕込組成を $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu} = 2:2:x:y$ ($x=1 \sim 2$, $y=2 \sim 4$) と変えたものを作製し、それらを管状炉中でアニールすることにより、ウイスカーの育成を行った。この時、各育成条件は、育成温度:約 880°C 、育成時間:約 50h、酸素流量:120ml/min であった。

育成したウイスカーの評価は抵抗-温度 (R-T) 特性、電流-電圧特性、電子線プローブ微小部分分析 (EPMA)、高エネルギー放射光を用

いた光電子分光 (SR-XPS)、超高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) などにより行った。特に SR-XPS 測定は、SPring-8 物材機構ビームライン BL15XU において角度分解 XPS 装置を用いて行った。励起エネルギーとしては、 $h\nu = 4750\text{eV}$ の高エネルギーを採用した。この時、測定系の分解能を示す $\text{Ag-3d}_{5/2}$ ピークの半値幅は Pass Energy:23.5eV において約 0.7eV[3] であった。又、測定時の真空度は $3 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 以下であった。更に、ウイスキー XPS データとの比較を行う為、高真空 ($3.5 \times 10^{-6}\text{Pa}$) 中劈開により表面清浄化を行った Bi-2212 超伝導単結晶についても同様の測定を行った。Bi-2212 単結晶としては改良垂直ブリッジマン法 [4] により育成した高品質単結晶を用いた。

又、HRTEM 観察は物材機構、超高压電子顕微鏡ステーションにおいて超高压超高分解能電子顕微鏡 (H-1500、Hitachi 製) を用いて行った。尚、実際の観察は加速電圧:800kV で行い、その時の点分解能は 1.4\AA 程度であった。

3. 実験結果

図1に ASGQP 法で得られた Bi 系超伝導ウイスキーの光学写真および SEM 像を示す。

この図から、母材であるガラス急冷体から針状の結晶が成長していることが分かる。又、SEM 像からウイスキーは母材表面に散布した Al_2O_3 触媒粒子から成長していることが分かる。

図2に種々の組成の急冷体を用いて育成した Bi 系超伝導ウイスキーにおける EPMA 組成分析の結果を示す。この図から Sr サイトへの Ca

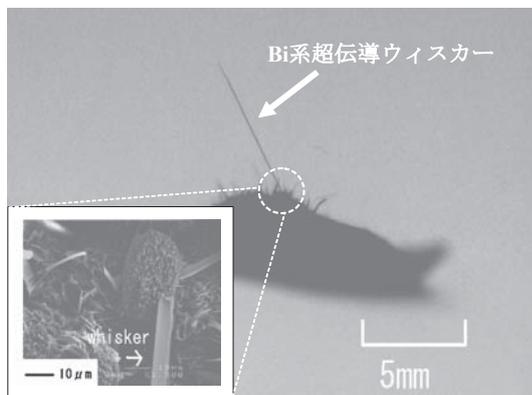


図1 Al_2O_3 粒子から成長した Bi 系超伝導ウイスキーの光学写真および SEM 像

置換量 (以降、Ca/Sr 置換量) を系統的に変化させた Bi 系超伝導ウイスキーが得られていることが分かった。

そして、これらのウイスキーにおいて超伝導臨界電流密度 (J_c) を測定した結果、図3に示すように Ca/Sr 置換量が大きくなるのに伴って J_c が増加することが分かる。そして、置換量が

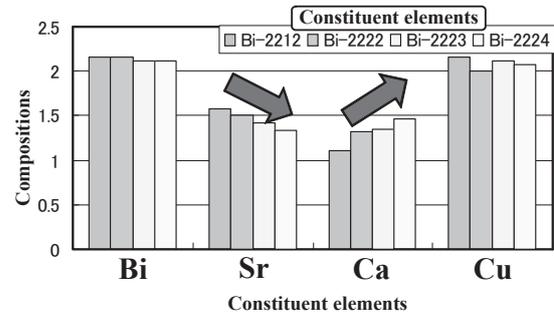


図2 ASGQP 法により育成されたウイスキーの組成 (EPMA 分析結果)

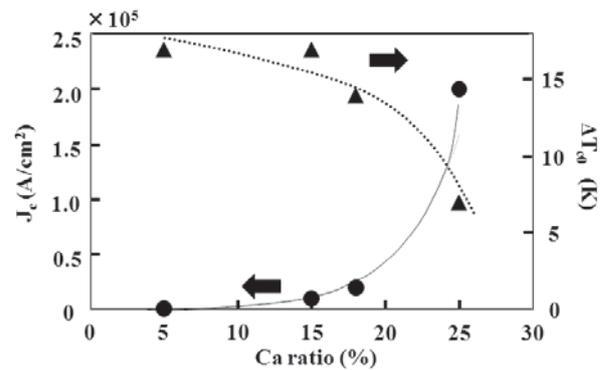


図3 Bi 系超伝導ウイスキーにおける J_c , ΔT_c と Ca/Sr 置換量の関係

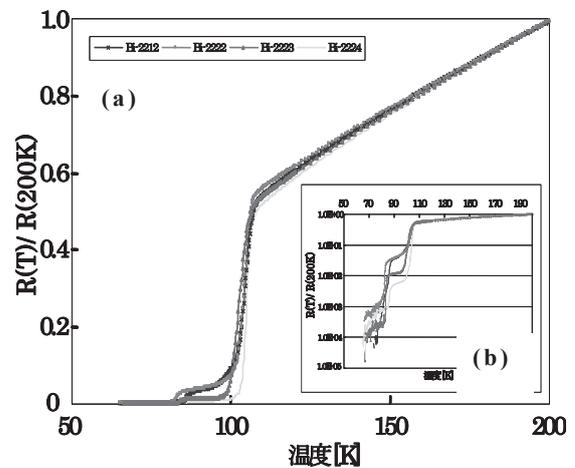


図4 種々の組成の急冷体から育成したウイスキーの R-T 特性 (印可磁場 $H = 1\text{T}$)

約 25% の時には $J_c = 2 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ にまで達することが分かった。この結果は、磁場印加下 ($H=1\text{T}$, $H \parallel c$ 軸) での R-T 特性における T_c の減少量 (ΔT_c) が、Ca/Sr 置換量が大きいほど小さいという結果と矛盾しない (図 4)。磁場印加による ΔT_c が小さいことは、ピン止め力が強くフラックスリープが起こり難いことを示す。

尚、実際に Sr \rightarrow Ca 固溶置換が生じていることは SR-XPS を用いた化学状態分析より明らかにした。SR-XPS を用いた理由は、Mg 管球 ($h\nu = 1253.6\text{eV}$) を用いた XPS では as-grown Bi 系超伝導 whisker 表面が多数のカーボン不純物の吸着・付着により非常に汚染されているためである。そのため、Ca-2p XPS スペクトルでピークのブロードニングが観測される。このブロードニングは「Ca/Sr 固溶置換によるもの [5]」か「二酸化炭素や炭酸塩などの不純物吸着に起因したもの」のどちらか判別できなかった。一般に、このようなサンプルは表面清浄化を行って表面の二酸化炭素や炭酸塩などを除去すれば良い。しかしながら、Bi 系超伝導 whisker は微小な酸化物結晶であり、真空中での研磨・劈開・加熱などの表面清浄化法の適用が極めて困難である。従って、X 線管球を用いた実験室レベルの XPS 測定では Ca の Sr サイトへの置換の様子を明らかにできなかった。そこで、この Ca の XPS スペクトルに関する詳細な議論を可能にするために、SR-XPS による測定を行った。SR-XPS はサンプルの表面清浄化を行わなくとも表面汚染の影響を避けることができ、Bi 系超伝導 whisker が本来有する化学結合状態を観測できる。

その結果、Mg 管球を励起源とした (表面敏感な) 測定を行ったときに C-1s XPS スペクトルにおいて束縛エネルギー (E_b) = 289eV 付近に観測されていた「OH $^-$ が吸着した炭酸塩によるピーク」が観測されなくなった。更には、 $E_b = 286\text{eV}$ 付近の C 不純物ピークも非常に小さくなった。このことから、高エネルギー放射光を用いることにより、表面清浄化が困難なサンプルにおいても表面汚染の影響を抑えた XPS

測定が可能になっていることが分かる。

また、図 5 に as-grown Bi 系超伝導 whisker と $3.5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 中劈開した Bi-2212 単結晶表面から観測された Ca-2p SR-XPS スペクトルを示す。図から as-grown Bi 系超伝導 whisker 表面から観測された Ca-2p SR-XPS ピークは Bi-2212 単結晶表面から観測されたものに形状が近いことが分かった。励起エネルギーが小さく、より表面敏感である Mg 管球による測定で得られた Ca-2p XPS スペクトルが、これらのスペクトルに比べて非常にブロードである。このことを考慮すると as-grown Bi 系超伝導 whisker の表面近傍に存在する Ca は不純物吸着の影響を著しく受けていることが分かる。ただ、図に示されるように高エネルギー励起により、表面汚染の影響を避けて観測した Ca-2p SR-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 E_b 側に別のピークが存在していることが分かる。これは、S.Kohiki らの報告 [6] を考慮すると Ca の Sr サイトへの固溶置換によるものであると考えられる。従って、EPMA の結果および XPS スペクトルの面積比から見積った Bi 系超伝導 whisker 表面近傍層の Ca 過剰、Sr 不足は Sr \rightarrow Ca 固溶置換に起因するものであることが示された。具体的な組成比は Bi:Sr:Ca:Cu = 2.0:1.4:1.6:2.0 等であった。

又、図 3 において Ca の Sr サイトへの置換量を変えることにより J_c が増加することを示

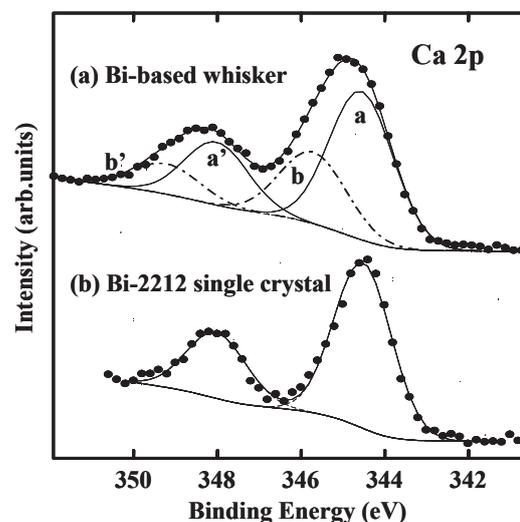


図 5 Bi 系超伝導 whisker および Bi-2212 超伝導単結晶の Ca-2p XPS スペクトル ($h\nu = 4750\text{eV}$)。

したが、その J_c 増加のメカニズムに関する詳細な議論は行えていなかった。そこで、HRTEM を用いて Bi 超伝導系ウイスカー局所構造の直接観察を行い、新たな知見を得ようと試みた。

Bi 超伝導系ウイスカーの bc 面を HRTEM により観察した。観察された HRTEM 像を丹念に調べた結果、modulation 周期が通常の「サブセルの約 5 倍 ($b=5a \approx 27 \text{ \AA}$)」から「サブセルの約 4 倍 ($b=4a \approx 22 \text{ \AA}$)」に変化している部分が多数していることが分かった。この modulation 周期の変化は以下のように説明できると考えられる。

Bi 系超伝導ウイスカーでは Sr サイトに Ca が過剰に置換していることを SR-XPS の結果より示した。この Sr \rightarrow Ca 置換によりイオン半径が小さい Ca イオン (イオン半径: 0.99 \AA) が Sr (イオン半径: 1.13 \AA) サイトを過剰に占有する。これにより、CuO₂ 面と比較的格子不整合が少なかった SrO 面 (Sr-O 距離: 2.5 \AA) との間の不整合が強まり、この歪を緩和するために modulation 周期が短くなった。ちなみにペロブスカイト構造ユニット [Cu-O 距離: 1.9 \AA] と積層する岩塩構造ブロックの理想的な M-O 距離は $(2)^{1/2} \times 1.9 \text{ \AA} = 2.7 \text{ \AA}$ である。

又、この周期の短くなった構造 (歪) の割合を TEM の実空間像から求めると、約 25% と、EPMA の結果が示す Ca/Sr 置換量と同程度であった。従って、Bi 系超伝導ウイスカーで生じている Sr \rightarrow Ca 固溶置換の現象を、定性的にも定量的にも説明できることが分かった。

従って、以上の結果から Sr サイトに置換された過剰 Ca により誘起された局所的な構造歪が、 J_c を増大させ得る有効なピンニングセンターとして機能し得ることが明らかにされた。

4. まとめ

ASGQP 法を用いて種々の組成を有する急冷体から Bi 系超伝導ウイ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 系超伝導ウイ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 10^5 A/cm^2 オーダーの高い J_c が実現できることが分かった。

又、as-grown Bi 系超伝導ウイスカーの化学結合状態を、SR-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 SR-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 E_b 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 \rightarrow 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、ウイスカーの局所構造を、HRTEM 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り、Bi 系高温超伝導体に固有である modulation の周期 (通常 a 軸長さの約 5 倍周期: $5a \approx 27 \text{ \AA}$) が 4 倍周期 ($4a \approx 22 \text{ \AA}$) に変化し、部分的に歪んだ構造が多数存在して、ピンニングセンターとして機能するようになったことが J_c 増加の直接的な起源であることが分かった。

5. 参考文献

- [1] H.Uemoto, H.Tanaka, T.Hirao, S.Kishida, S-J.Kim and T.Yamashita, Physica C, 378-381 (2002) 303.
- [2] H.Uemoto, M.Mizutani, S.Kishida, T.Yamashita, Physica C, 392-396 (2003) 512.
- [3] H.Yoshikawa, Y.Kita, K.Watanabe, A.Tanaka, M.Kimura, A.Nisawa, V.A.Mihai, M.Kitamura, N.Yagi, M.Okui, M.Taguchi, R.Oiwa, S.Fukushima, J.Surf.Anal. 9 (2002) 374.
- [4] H.Tanaka, S.Kishida, J.Cryst.Growth, 237-239 (2002) 749.
- [5] S.Kohiki, T.Wada, S.Kawashima, H.Takagi, S.Uchida, S.Tanaka, Phys. Rev. B 38 (1988) 7051.

[6] S.Kohiki, T.Wada, S.Kawashima, H.Takagi, S.Uchida, S.Tanaka, Phys.Rev. B 38 (1988) 8868.

6. 研究成果発表

- 1) H. Tanaka, H. Yoshikawa, C. Tsuruta, Y. Matsui, and S. 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, (accepted).
- 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., 21 (2011) 3203.

- 3) H. Tanaka, H. Yoshikawa, C. Tsuruta, Y. Matsui, and S. Kishida; “Enhancement of Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor” : 21st Symposium of Materials Research Society of Japan (International Session).
- 4) H. Tanaka, H. Yoshikawa, and Y. Matsui; “Growth of Bi-based High Temperature Superconducting Whisker with High Critical Current Density” : 9th European Conference on Applied Superconductivity.
- 5) H. Tanaka, H. Yoshikawa, C. Tsuruta, Y. Matsui, and S. Kishida; “Novel Method to Enhance Intragrain Critical Current Density in Bi-based Superconductor”: International Conference on Materials for Advanced Technologies, Symposium B Abstracts, (2011) 76.