研 究

Bi 系銅酸化物超伝導体におけるカーボンナノチューブ混合による相構成の変化と電気伝導性への影響

岡野 佑輔, 櫻井 宏樹, 中村 寿樹, 大橋憲太郎

金沢工業大学, 〒 921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1.

The Change of Assembly and the Effect of Carbon-Nano-Tube Mixing on the Electric Conductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductors

Yusuke Okano, Hiroki Sakurai, Toshiki Nakamura and Kentaro Ohhashi

Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921-8501, Japan.

Received September 19, 2006

SYNOPSIS

In order to improve pinning properties of bulk $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2223) materials, samples of both pure Bi-2223 and Bi2223 with carbon nanotubes (CNT) embedded have been prepared by solid state reaction method. The parent samples mixed with 0~5 wt% of CNT were heated at 800 °C for 24 h in air or N_2 atmosphere. We could not find any great improvement of critical current density J_c due to reduction property of CNT.

KEY WORDS

Bi-2223 high- T_c superconductor, Carbon nanotube, critical current density

1 緒 言

超伝導体には、弱い磁場で超伝導体が壊れてしまう第一種超伝導体と磁場とうまく共存できる第二種超伝導体が存在する。第一種超伝導体は臨界磁場 H_c の値が小さいため、超伝導磁石のコイルとしての利用には不適切である。第2種超伝導体は、磁場が小さいところではマイスナー効果を示すがある磁場以上になると磁場の侵入を許し、磁化を減少させる。磁場が侵入した部分の超伝導は壊れるが、そのまわりは壊れずに超伝導を維持する。第二種超伝導体は臨界磁場が比較的大きく電気的性質は不純物の量や加工方法によって大きく変化させることができ、超伝導磁石、超伝導送電、高周波材料などに幅広く応用できる。本研究で使用する酸化物超伝導体は第二種に分類される。

Bi 系銅酸化物超伝導体の中で代表的なものは、組成式を $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1, 2, 3$) で表し、それぞれ 2201 相 ($n=1$)、2212 相 ($n=2$)、2223 相 ($n=3$) と呼ばれる。Bi 系銅酸化物超伝導体の電気伝導は CuO_2 面が担っており、 BiO 面間にある CuO_2 面の枚数によって臨界温度 T_c が異なる。 CuO_2 面が1枚の2201相は極低温相 $T_c=4\sim 20\text{ K}$ 、2枚の2212相は低温相 $T_c=80\sim 90\text{ K}$ 、3枚の2223相は高温相 $T_c=100\sim 110\text{ K}$ と呼ぶ。初期の研究では、含まれる CuO_2 面の面数が増えることにより臨界温度 T_c の上昇が期待されたが、それには限度があることがわ

かり、現在までの CuO_2 面を5枚持つ物質が合成されているが、 CuO_2 面が3枚のもので臨界温度 T_c がピークに達する¹⁾。

Bi系銅酸化物超伝導体は変形ペロブスカイト構造を持つ正方晶系の層状物質であり、重なり合ったBi-O面における層の重なりに不整が存在し、c軸に沿って繰り返す周期は長くなっていく。格子定数 $a=b\approx 0.54\text{ nm}$ 、 $c\approx 2.4\text{ nm}$ (2201相)、 $c\approx 3.1\text{ nm}$ (2212相)、 $c\approx 3.7\text{ nm}$ (2223相)である。

超伝導体にはゼロ抵抗、ジョセフソン効果、マイスナー効果の3つの特徴がある。第2種超伝導体を磁場中に置くとマイスナー効果により磁場は超伝導体から排除されるが下部臨界磁場を越える磁場中に置くと磁束は渦糸状態で磁束線として超伝導体内に浸入する。超伝導材料は不純物や結晶粒界などにより磁束線を留め、このことをピン止めと呼ぶ。ピンニング強さが弱いと上部臨界磁場が低くなり超伝導体材料として使用できる範囲が狭くなる。超伝導体のピンニング強化として酸素欠損の結晶構造での原子レベル欠陥、重イオン照射による柱状欠陥が有効であり²⁾、カーボンナノチューブを混入させた部分溶融焼結体で、同様の効果を得る事ができ、Bi2212超伝導体においてピンニング作用が強化されたとの報告がある³⁾。またPbを高ドーピングした単結晶の報告もある⁴⁾。一方、炭素が超伝導体に対して否定的な影響を有していることが、Tenbrink et al.⁵⁾、Seibt et al.⁶⁾、および Zhang et al.⁷⁾によつ

てBi2212およびBi2223銀シーステップを用いた研究で報告されている。

本研究では第2種超伝導体の類であるBi系銅酸化物超伝導体を用い、固相法による多結晶Bi2223超伝導体に対して、カーボンナノチューブ(Carbon-Nano-Tube: 以下CNTと略す)を混入し、熱処理した試料において超伝導体内に空洞または他の拡大された欠陥を形成することによりピンニング作用が強化されるかをどうか調べた。

CNTを混入することによって、CNTの還元力により超伝導体内の酸素が炭素と共に引き抜かれ、高温相が低温相や極低温相に分解し、窒素気流中で十分な時間で熱処理することにより金属銅まで還元するという結果を得たので報告する。

2 実験方法

本研究では高温相のBi2223超伝導体を親試料として作製し、使用した。原料粉は酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化鉛(PbO)、炭酸ストロンチウム(SrO_3)、炭酸カルシウム(CaCO_3)および酸化銅(CuO)で、純度は99%以上のものを使用した。上記の原料粉を金属イオンモル比 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.85:0.35:1.9:2:3.1$ で、質量5gになるように電子天秤を用いて秤量した。Bi2223単相のみを得るのは非常に困難であるため、上記の通り酸化鉛を入れることによりBi2223相を得やすくした。秤量した原料粉をメノウ乳鉢および遊量型微粒粉碎機(P-7フリッチェ社製)ボールミルで粉碎混合した。ボールミルで粉碎混合するには容器にそれぞれの原料粉とアセトンとを原料粉が浸る程度入れ、アルミナボール(約5mmφ)を5個で、3時間混合した後、100℃の乾燥機でアセトンを蒸発させた。

乾燥した原料粉末を1次焼成するために金製の器に移しアルミナ製の土台と板を重ね、その上に粉末の入った金の器を載せ、耐火レンガ上に置いた状態で電気炉の中に入れる。炉内の温度制御はコンピュータのプログラムで制御し、800℃で20時間焼成し100℃まで徐冷したのち室温で放冷した。1次焼成後メノウ乳鉢で粉碎し試料を0.5gずつ秤量する。その後

粉碎試料を12mmφの金型でペレット状にし、プレス機を用いて30MPa、90秒で1軸加圧成型した。2次焼成のためにペレットを約15mm四方の金製の板に載せ、耐火レンガに置く。これを電気炉で最高温度850℃の状態に120時間焼成した。その後500℃で炉から取り出し大気中で急冷させた。

このBi2223超伝導体を親試料として、メノウ乳鉢で粉碎し、親試料に対して0~5wt%のCNTをそれぞれ秤量した。秤量後、それを親試料粉末があるメノウ乳鉢に移し、再度粉碎混合した。混合粉末を12mmφ金型に入れ40MPaで90秒1軸加圧成型した。ペレット化した試料を約15mm四方の金製の板に載せ耐火レンガに置き、これを管状炉で大気雰囲気、窒素雰囲気中でそれぞれ800℃で24時間熱処理した。

CNTはHyperion Catalysis社、単繊維長=10μm、純度≥90%のものを使用し、試料の評価は、X線回折測定によって結晶相の同定および電気特性の測定として4端子法を使用した抵抗率温度依存測定と臨界電流密度 J_c 測定を零磁場、77Kおよび65Kで測定を行なった。

3 実験結果および考察

初めに、各条件で得られたCNT試料と比較・検討するためにBi2223親試料についてX線回折測定、抵抗率温度依存測定、臨界電流密度測定を行った。Fig.1にX線回折測定の結果を示す。Bi2223親試料ではPbOを入れることにより高温相が安定化されて入るが、Bi2223単相だけ得る事は非常に困難であった。低温相と高温相の共存割合は1:2.5と高温相が多く、PbOを含むことによって Ca_2PbO_4 が検出される場合が多いがこの試料では検出されなかった。試料の c 軸長は $C=30.8\text{ nm}$ (低温相)および $C=36.9\text{ nm}$ (高温相)であった。Fig.2はBi2223親試料の抵抗率温度依存測定の結果を示す。Bi2223親試料の転移開始温度 $T_{c\text{onset}}$ (ここでは電気抵抗が下がり始めたときの温度とする)が104 K、転移終了温度 $T_{c\text{offset}}$ (ここでは電気抵抗が1μΩ以下となったときの温度とする)は95 Kであった。273 Kの抵抗率は3 mΩcmである。Fig.3では零磁場下・液体

Fig.1 XRD pattern of Bi2223 sample.

Fig.2 Temperature dependence of resistivity for Bi2223 sample.

窒素温度77 Kでの臨界電流密度 J_c 測定を行った。臨界電流以上を流すと電気抵抗が生じるので臨界磁場を越え超伝導体ではなくなる。電流密度は $2\mu\text{V}/\text{cm}$ の電界が生じたときの電流密度を J_c として、ここでは $J_c=23.5\text{ A}/\text{cm}^2$ であった。

次に試料にCNTを加え大気雰囲気中で熱処理したものをFig.4でX線回折、Fig.5で抵抗率温度依存測定の結果を示す。Fig.4では、○が高温相、●が低温相であり、CNT0wt%混合し24時間熱処理を施したものは、低温相と高温相を比較したとき共存割合が1:1.85と高温相が多くを占めており、親試料と比較しても遜色ないことから熱処理のみによる影響はないといえる。CNTを0.1 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 5 wt%と加えていくことによってX線回折は、高温相が少なくなり代わりに低温相が多くを占めてくる。特に 29° 付近にある高温相の(0012)割合が徐々に減少し、 27° 付近にある低温相の(115)が増加しているのがわかる。Fig.5では、CNT0wt%試料の $T_{c_{\text{offset}}}$ が94 Kと親試料に近いが、それに対してCNTを加えていったもの

は、CNT混合量を増やしていくことによって $T_{c_{\text{offset}}}$ が減少していく。これはX線回折から高温相が減少して低温相が増加していることと一致している。

次に試料にCNTを加え窒素雰囲気中で熱処理したものをFig.6でX線回折、Fig.7で抵抗率温度依存測定の結果を示す。X線回折測定から、CNT0wt%試料が窒素雰囲気中で熱処理することによって、CNTの有無にかかわらず高温相が破壊され大半を低温相が占めるようになり更には極低温相までもが見られるようになった。CNT混合量を増やしていくことで低温相は少なくなり極低温相が多くを占めるようになる。それは0 wt%, 0.5 wt%の 27° 付近の低温相で確認できたものが、1 wt%, 5 wt%では確認できなくなり、 29° 付近にある極低温相が大きく出てくることからわかる。抵抗率温度依存測定では、CNT0wt%で $T_{c_{\text{offset}}}$ が69 KとCNTを混合していなくても、窒素雰囲気中で熱処理を行っただけで $T_{c_{\text{offset}}}$ は低下した。

Fig.3 Electric field vs current density curve at 77 K for Bi2223 sample.

Fig.5 Resistivity vs temperature curves of CNT embedded samples heated in air atmosphere.

Fig.4 XRD patterns of CNT embedded samples heated in air atmosphere. Open circles are high T_c phase. Solid circles are low T_c phase.

Fig.6 XRD patterns of CNT embedded samples heated in N_2 atmosphere. Solid circles are low T_c phase. Open squares are very low T_c phase. Open triangles are CuO .

Fig. 7 Resistivity vs temperature curves of CNT embedded samples heated in N_2 atmosphere.

Fig. 8 XRD pattern of sample at N_2 atmosphere.

CNT 混合量を増加させることによって、0 wt% の $T_{c,offset}$ よりも低下している。このことはX線回折から、低温相が減少し、極低温相が増加することと一致している。窒素雰囲気中で超伝導体の質が落ちる理由として、大気中の酸素と反応できないために、CNTは超伝導体内で反応し、超伝導体構造が破壊されるためだと予測される。

CNTを混合し窒素雰囲気中で熱処理することで、X線回折測定や抵抗率温度依存測定の結果が悪くなるのは次のことからいえる。Fig. 8で示すX線のピークは試料にCNTを5 wt% 混合して窒素雰囲気中で熱処理した時に得られたX線回折測定の結果である。もともとBi2223超伝導体であったものが別のものに変わっているのがわかる。このピークを調べたところ金属銅のピークと一致した。このことからCNTを混合し窒素雰囲気中で熱処理をおこなうと、CNTが強い還元剤の役割をしてBi2223超伝導体中の銅を金属銅にまで還元してしまう場合があることがわかった。同じCNTを5 wt% 混合し、窒素雰囲気中で熱処理をおこなったものが一方では金属銅まで還元したのは、窒素の流量が原因である。窒素の流量が多かつ

Fig. 9 Electric field vs current density curves at 77 K and 65 K of air and N_2 atmosphere samples.

たために、試料中の銅の多くが還元し、同じ条件であっても窒素の流量によって違いが生じた。

最後に臨界電流密度測定の結果を Fig. 9 に示す。CNTを混合したことによって超伝導体が破壊され、臨界電流密度測定の測定温度以上で超伝導体にならないものもあったため測定できたものだけを比較した。大気雰囲気中と窒素雰囲気中とでは、大気雰囲気中の臨界電流密度のほうが高い値を示した。また大気雰囲気中と窒素雰囲気中の両方で、CNTを混合した(b)と(d)の方が臨界電流密度が混合していない(a)と(c)に比べ上昇している。このことからCNTを混合することによってピンニング作用の強化がおり、超伝導体の磁束密度が上昇する。しかしながら、CNTを混合したことによって超伝導体が破壊され、臨界温度は低下しており、測定できないものもあったことから、ピンニング作用の強化はおこるが超伝導体材料としては質の悪いものになる。

CNTは超伝導体試料と混合する際に、超音波などを用いて超伝導体試料全体にCNTを分散させる必要がある。CNTは超伝導試料に混合し熱処理するときに酸素と反応させることで、CNTを少量消費して試料中に空洞や拡大された欠陥を形成させるが、このときCNTの分散が不十分な場合、試料中の一部に空洞や欠陥が偏るため、超伝導体の破壊を引き起こす原因となったと考えられる³⁾。

4 結 言

Bi系銅酸化物超伝導体Bi2223にCNTを埋め込むことによって、超伝導体の臨界電流密度が上昇するという報告を受け研究を行った。大気雰囲気中でCNTを埋め込むことによって超伝導体内中の銅と反応し、臨界温度 T_c が低下するが、臨界電流密度 J_c は埋め込んだことによってピンニングが強化され上昇する。しかし臨界温度 T_c は低下し、臨界電流密度 J_c を測定できないものもあり、超伝導体としては質のよいものではない。窒素雰囲気中では、CNTを埋め込んだことによって

Bi 超伝導体中の酸素と反応し酸化銅が金属銅にまで還元され、Bi2223相が著しく破壊され高い臨界温度を維持できなくなるほどであった。このことから大気雰囲気中および窒素雰囲気中でCNTを埋め込むことでピンニングは強化され超伝導体の臨界電流密度が上昇するが、その一方、CNTを埋め込むと、超伝導中の銅を金属銅にまで還元してしまうという大変強い還元剤として作用することを示した。

文 献

- 1) For example ed. by M.Tachiki and T.Hujita: SCIENCE OF HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY, SHOKABO, (1999).
- 2) W.Gerhauser et al.: "Flux-Line Pinning in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ Crystals: Interplay of Intrinsic 2D Behavior and Irradiation-Induced Columnar Defects", Phys. Rev. Lett., **68**(6)(1992)879-882.
- 3) Sun-Li Huang et al.: "Microstructure and flux distribution in both pure and carbon-nanotube-embedded $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductors", Physica C, **311**(1999)172-186.
- 4) I.Chong et al.: "High critical-Current Density in the Heavily Pb-Doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ Superconductor: Generation of Efficient Pinning Centers", Science, **276**(1997)770-773.
- 5) J.Tenbring et al.: "DEVELOPMENT OF High-Tc SUPERCONDUCTOR WIRES FOR MAGNET APPLICATIONS", IEEE TRANSACTION ON MAGNETIC, **27**(2)(1991)1239-1246.
- 6) E.W.Seibt: "Effects of carbon impurities in high Tc superconducting tapes using Auger electron spectroscopy", Thin Solid Films, **228**(1993)196-200.
- 7) W.Zhang et al.: "The influence of carbon on melt processing Ag sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ tape", Physica C, **234**(1994)137-145.