

溶液法による YBCO 超伝導薄膜中への人工ピン導入

Addition of pinning centers for YBCO films grown by metal organic deposition

九州大・工 寺西 亮, 宮長 裕二, 森 信幸, 向田 昌志
東北大・金研 難波 雅史, 淡路 智, 渡辺 和雄

R. Teranishi¹, Y. Miyanaga¹, N. Mori¹, M. Mukaida¹, M. Namba², S. Awaji² and K. Watanabe²

¹ Faculty of Engineering, Kyushu University

² Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) は優れた超伝導特性を有するため薄膜化によるテープ線材応用が期待されている[1]。薄膜化の手法としては、コストの観点から溶液法が注目されており、原料に三フッ化酢酸塩を用いた金属有機酸塩堆積法(TFA-MOD)による YBCO 膜において高い超伝導特性が得られている。同材料の線材応用には磁場中での臨界電流密度(J_c)の低下が課題の1つとなっており、膜中にピン止め中心を導入する方法による特性改善が進められている[2-4]。

本研究では、磁場中での J_c 特性向上を目的とし、TFA-MOD 法によりスズ化合物をピン止め中心として添加した YBCO 膜を作製し、添加方法に対する組織及び超伝導特性への効果を調査した。

2. 実験方法

YBCO 薄膜の原料として Y, Ba (三フッ化酢酸塩)、Cu(ナフテン酸塩) / 有機溶媒の原料溶液を用いた。本研究では、ピン止め中心の材料となるスズ化合物を2つの手法により YBCO 膜中に導入した。1つは、酸化スズのナノ粒子を上記原料溶液中に分散させる手法であり、他方はアセチルアセトナート-スズを原料溶液中に溶解させる手法である。上記それぞれにより準備した出発原料溶液を LaAlO₃ 単結晶基板(100)上にスピコーティングし、水蒸気を含んだ酸素雰囲気中にて 400 °C で仮焼することにより前駆体膜を作製した。次に、水蒸気を含む Ar-0.1%O₂ 雰囲気中において 760 °C で結晶化し、その後、酸素雰囲気中でアニールを行うことにより YBCO 超伝導膜を得た。得られた膜の J_c 特性は、四端子法により評価した。また、走査型及び透過型電子顕微鏡により組織観察を行った。

尚、本報告の図中においては、ピン止め中心を添加しない YBCO 膜を pure-YBCO、酸化スズ及びアセチルアセトナート-スズを添加した膜をそれぞれ YBCO+SnO₂ 及び YBCO+tin salt と表記する。

3. 結果と考察

上述したいずれの添加方法で作製した薄膜におい

ても、XRD の $\theta/2$ 測定で YBCO の 00/ピークが確認され、c 軸配向膜であることが示された。自己磁場下における J_c 値は、ピン止め中心を添加しない YBCO 膜の 2.3MA/cm² に対して、アセチルアセトナート-スズを 1mol%添加した膜においては 3.5MA/cm² と特性が向上し、SnO₂ を 5mol%添加した膜においては 1.1MA/cm² へと特性が低下した。また、磁場中における J_c を測定した結果を図 1 に示す。磁場(B)を YBCO の c 軸に平行に掛けた条件(B//c-axis)において、磁場強度 1T における J_c 値を自己磁場下での J_c で割ることにより規格化し比較した結果、pure-YBCO 膜で 0.09 に対して、SnO₂ を 5mol%添加した膜で 0.15、アセチルアセトナート-スズを 1mol%添加した膜で 0.13 となり、スズ化合物を添加したいずれの YBCO 膜においても磁場中 J_c 特性が向上した(ピン止めの効果が認められた)。

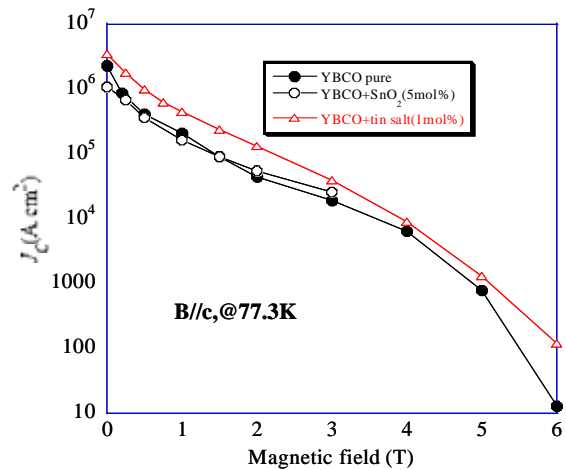


Fig.1 J_c properties of YBCO films with pinning centers.

TEM により薄膜の断面組織観察を行った。Fig.2 及び Fig.3 に示すように、SnO₂ 添加膜、及び Tin salt 添加膜の双方において 20 ~ 30nm 程度のスズ化合物粒子(白の矢印)が観察された。これらのスズ化合物粒子がピン止め点として機能したものと考えられる。

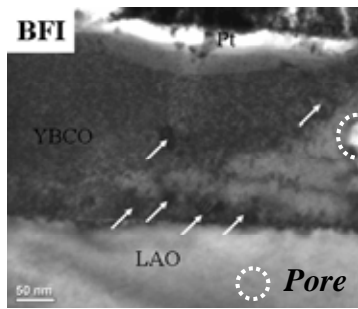


Fig.2 Cross-sectional TEM image of SnO₂ 2mol% added YBCO film

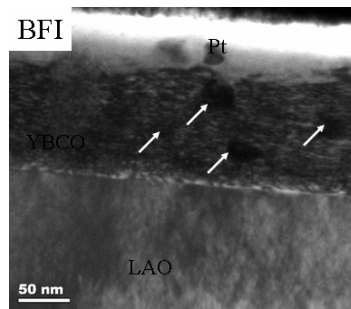


Fig.3 Cross-sectional TEM image of Tin salt 2mol% added YBCO film

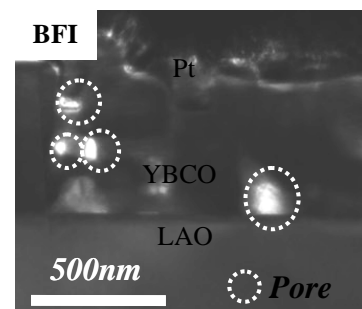


Fig.4 Cross-sectional TEM image of pure-YBCO film

Tin salt 添加膜に析出した粒子について回折像から軸長を計算した結果、BaSnO₃ であると考えられる。また、Fig.4 に示す添加なしの YBCO 膜に比べて Tin salt 添加膜では空隙が観察されていない。このことから、自己磁場下で高い J_c 特性が得られた要因として、ピン止め点導入の効果に加えて薄膜内の組織改善が挙げられる。一方、SnO₂ 添加膜の表面組織を SEM により観察した結果、a 軸粒の生成が認められたことから、添加なしに比べて J_c が低下した原因は a 軸粒の増大が主要因と考えられる (Fig.2 のように析出粒子の膜底部への偏析も一部で観察された)。更なる高特性化には a 軸粒の低減や粒子の偏析を抑えることが重要である。

4.まとめ

三フッ化酢酸塩の出発原料を用いた金属有機酸塩堆積法によりスズ化合物のピン止め点を YBCO 膜中に導入し、組織及び超伝導特性への効果を検討した。スズ化合物のナノ粒子を出発原料中に分散させる手法、及びスズ化合物塩を原料中に溶解させる手法のいずれにおいても、c 軸配向した YBCO 膜中にピン止め点を導入することができた。特に、塩 (アセチルアセトナト-スズ) を原料に溶解させて成膜することにより、ピン止め点となる第 2 相粒子を膜中に比較的均一に分散でき、添加による YBCO の結晶性低下 (a, b 軸粒生成) の影響も小さいことが示された。組織観察からは、Ba-deficient 溶液による YBCO 膜で観察される挙動 (空隙の低減、表面での Cu 化合物の析出) に類似した組織が観察されたことから、第 2 相析出物の BaSnO₃ が膜内で生成したことにより Ba の組成ズレが起こったことが示唆された。SnO₂ ナノ粒子を分散させた溶液による YBCO 膜では、添加濃度の増大により a, b 軸配向粒が増大し、添加前に比べて J_c が大きく低下した。また、組織観察の結果、析出粒子の膜底部への偏析も一部で観察されたことから、高特性化には a 軸粒の低減や粒子の偏析を抑えることが重要である。

【謝辞】

本研究は、イットリウム系超電導電力機器技術開発の一環として、(財)国際超電導産業技術研究センター (ISTEC) を通じて新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託により実施したものであります。また、電子顕微鏡による組織観察では本学超高压電子顕微鏡室、及び材料工学部門金子賢治准教授、山田和広技術専門職員のご協力を賜りました。

参考文献

- [1] Y. Shiohara, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Yamada, *PhysicaC* 468 (2008) 1498.
- [2] K. Matsumoto, T. Horide, K. Osamura, M. Mukaida, Y. Yoshida, A. Ichinose, S. Horii, *PhysicaC* 412-414 (2004) 1267.
- [3] J. L. MacManus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Civale, B. Maiorov, M. E. Hawley, M. P. Maley, D. E. Peterson, *Nature Mater.* 3 (2004) 439.
- [4] J. Gutierrez, A. Llodes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, *Nature Materials* 6 (2007) 367.