

TFA-MOD 法により BaZrO₃ 粒状ピン止め点を導入した YBCO 膜の電流特性

Flux pinning properties of YBCO films with BaZrO₃ pinning centers by TFA-MOD method

寺西 亮¹、紺屋和樹¹、山田和広¹、金子賢治¹、木須隆暢¹、吉積正晃²、和泉輝郎²、淡路智³、渡辺和雄³

¹九州大・工, ²超電導工学研究所, ³東北大・金研

R. Teranishi¹, K. Konya¹, K. Yamada¹, K. Kaneko¹, T. Kiss¹, M. Yoshizumi², T. Izumi², S. Awaji³ and K. Watanabe³

¹ Faculty of Engineering, Kyushu University

² Superconductivity Research Laboratory-ISTEC

³ Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

Y 系薄膜線材は電力エネルギー輸送やパワーエレクトロニクス等への応用が期待されており、超伝導薄膜の作製法として溶液塗布熱分解(MOD)法はレーザー蒸着法や化学気相法に比べて量産性やコストの観点で優位性が高く、線材化プロセスとして期待されている[1-3]。一方、線材実用化には磁場中での電流特性を改善することが求められており、YBa₂Cu₃O_y(YBCO)膜中にナノサイズの BaZrO₃(BZO)などを磁束ピン止め点として人工的に導入することによる高特化研究が進められている[4]。これまでに報告されている BZO 粒子の直径は約 20 nm であり[5]、ピン止め点としての機能を向上させる為には、より微細な BZO 粒子を膜中に多数分散させることが有効であると考えられる。

そこで、本研究では MOD 法を用いて YBCO 膜中に BZO ピン止め点を導入する際の膜の結晶化過程を調査し、熱処理条件を制御することにより BZO 粒を膜中に微細化し、磁場中の電流特性の高性能化を試みた。

2. 実験方法

Y 及び Ba の三フッ化酢酸(TFA)塩と Cu のオクチル酸塩を金属モル比が Y:Ba:Cu = 1:1.5:3 となるように有機溶媒に溶解させた溶液に、Zr 塩溶液{ナフテン酸 or ビス(2-エチルヘキサン酸)酸化ジルコニウム(IV)ミネラルスピリット溶液}を添加したものを原料溶液とした。この溶液を金属基板(CeO₂/MgO/Hastelloy)にスピコートした後、水蒸気を含む O₂ ガス中で 430 °C まで仮焼し、更に塗布と仮焼を2回繰り返すことにより前駆体膜を厚膜化した。その後、水蒸気を含む Ar/O₂ ガス中で 5°C/min で 780°C まで昇温し、150 分間本焼して YBCO 膜を得た(YBCO 膜厚は約 0.6µm)。

本研究では結晶化熱処理における昇温過程において各温度で試料を急冷し、X 線回折(XRD)を用いて生成相の調査を行った。また、電子顕微鏡により微細組織観察を行ない、4 端子法により磁場中での臨界電流密度(Jc)を評価した。

3. 結果および考察

3.1 結晶化過程における生成相の調査

Fig.1 に結晶化熱処理において各温度で急冷した試料の XRD-θ/2θ 測定結果を示す。図中●印で示すように 700 °C 以上の温度から急冷した試料において BZO の 110 ピークが観察され、700°C では YBCO に起因す

るピークが観察されなかった。これらのことから、本実験条件では BZO は YBCO の結晶化温度より低温の 700°C 付近で生成すると考えられる。また、780°C 以下のいずれの急冷試料において BaF₂ の 111 ピークが観察されたことから、BZO は YBCO の前駆体である BaF₂ の生成温度に近い温度域で生成することが示された。

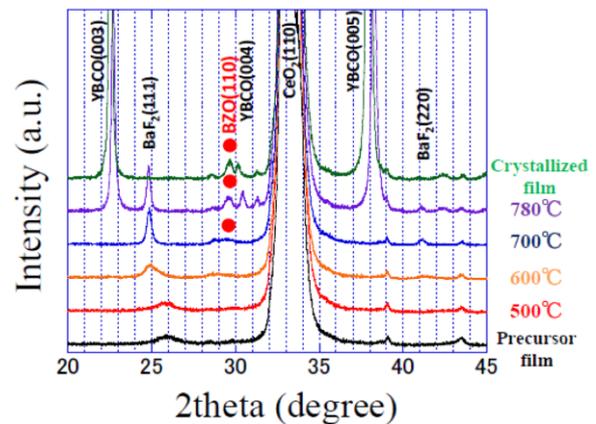
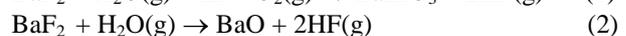
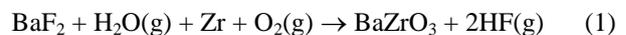


Fig.1 XRD θ-2θ scan results of BZO doped YBCO films quenched at each temperature.

3.2 温度保持が前駆体膜に及ぼす影響

3.1 での急冷試料の観察結果をもとに、膜中にて BZO の生成を促進させる目的で YBCO の結晶化温度より低温の 600°C にて温度保持を行なった。0、60、180、及び 540 分の各時間で保持した試料の XRD-θ/2θ scan 結果を Fig.2 に示す。同図上段の BZO においては、長時間保持することによりピーク強度が増大していることから、600°C において BZO が生成し、結晶化していることが分かった。一方、下段の BaF₂ においてはピーク強度が保持時間の増加とともに減少していることから、水蒸気を含んだガス中にて温度保持を行うことにより BaF₂ の分解が進み、その一部が BZO の生成に寄与したと考えられる。温度保持により BZO が生成する際に考えられる反応式として以下が挙げられる[6]。



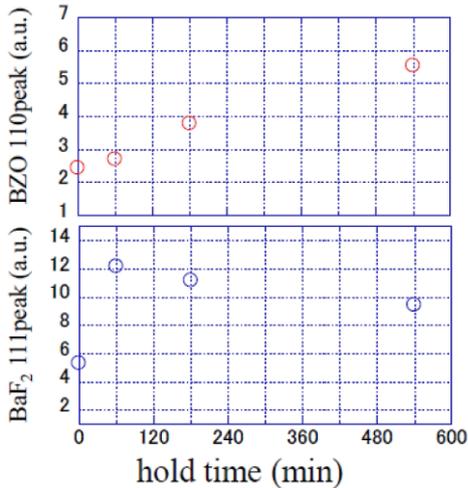


Fig.2 Dependences of peak intensity of BZO and BaF₂ on holding time at 600°C.

3.3 温度保持が電流特性に及ぼす影響

3.2 までの調査により、600°C で 180 分以上温度保持を行なうことによって前駆体膜中にて BaF₂ の分解及び BZO の生成が生じていることが示された。そこで、試料に温度保持を施すことによる電流特性への影響を調査するために、600°C において 180 分保持した後 YBCO を結晶化した試料を作製し、電流特性を評価した。Fig.3(a)に、YBCO 結晶化前に温度保持を施した試

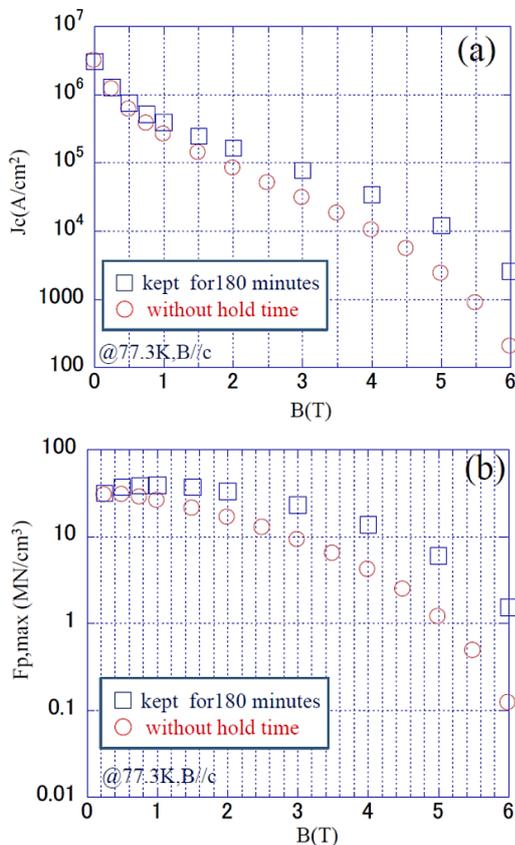


Fig.3 Field dependences of Jc (a) and pinning force (b) in fields parallel to c-axis of YBCO film.

料と温度保持しない試料の磁場中での電流特性を示す。外部磁場(B)を YBCO の c-軸方向に平行に印加した状態で電流を流し、約 1 μV/cm の電圧が発生した電流値を臨界電流値として Jc 換算した。3T の外部磁場に対して、温度保持を施した試料の Jc は 7.8 x10⁴ A/cm² となり、温度保持を施さない試料の Jc (3.0 x10⁴ A/cm²) に比べて高い値を示した。また、得られた Jc を元に $F_p = J_c(B) \times B$ 式を用いて磁束ピンニング力 (Fp,max) を算出した。Fig.3(b) に示した結果より、温度保持を施した試料は、温度保持しない試料に比べて高磁場において高い磁束ピンニング力を示すことがわかった。これらの結果から、温度保持を行なうことにより膜中に微細な BZO ナノ粒子が析出し、これら微粒子が磁束ピン止め点として効果的に機能したことが推察される。

4. 結論

膜の結晶化過程の調査から BZO は YBCO より低温で生成することが判明した。YBCO の結晶化前に BZO の生成温度付近にて温度保持を行なうことにより、膜中に BZO を多数析出させることが可能となり、これら BZO は磁束ピン止め点として機能することが分かった。本結果は、熱処理条件の制御により膜の組織および磁束ピン止め特性を制御できる可能性を示すものであり、今後の条件適正化による電流特性の向上に期待される。

5. 謝辞

本研究は(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)の委託により実地したものである。また、電流特性の評価は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターにて行った。

参考文献

- [1]T. Izumi, Y. Shiohara, PhysicaC 470 (2010) 967.
- [2]D.E.Wesolowski, M.Yoshizumi, M.J.Cima, IEEE Trans. Super., Vol.17 no.2 (2007) 3351.
- [3]A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2077.
- [4]J. Gutierrez, A. Llodes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Nature Mater 6 (2007)367.
- [5]M. Miura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, Supercond. Sci. Technol. 23, 1 (2010) 14013.
- [6]M.Yoshizumi, D.Wesolowski, M.J.Cima, Physica C 423 (2005) 75.