

TFA-MOD 法により粒状の磁束ピン止めセンターを導入した YBCO 膜の電流特性

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

寺西 亮¹、梶田靖人¹、山田和広¹、宗藤伸治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, Y. Masuda¹, K. Yamada¹, S. Munetoh¹, 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

イットリウム系酸化物超伝導体 REBa₂Cu₃O_y (REBCO, RE:Y や希土類元素)の薄膜テープ線材開発における近年の進展はめざましく、同線材の電力機器への応用が期待されている[1-3]。同線材の超伝導層の作製方法としては、簡便性や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等を用いた塗布熱分解法により高い臨界電流密度(J_c)を有する薄膜線材が得られている[4-7]。しかしながら、磁場環境下での線材応用を考慮すると、磁場中における J_c 特性の改善が依然として開発課題の一つとなっており、超伝導膜中へ結晶欠陥や析出物などの磁束ピン止め点を人工的に導入する手法による特性の改善が盛んに行なわれている。これまで、レーザー法や溶液法にて柱状あるいは粒状の Ba 複合酸化物からなる第二相析出物を膜中にナノレベルで導入することにより、磁場中での J_c 特性が向上することが多数報告されている[8-10]。溶液法については、ピン止め点の原料を超伝導膜の原料溶液中に添加し、基板に塗布して結晶化を行なうことにより、膜中に粒状のピン止め点が導入される。これまで、ピン止め点の原料塩を溶解させた出発溶液にて成膜することにより、直径 20-30nm 程度の BaZrO₃ や BaSnO₃ 粒子が膜中に導入され、特性が改善されている[10-13]。しかし、レーザー法により得られる膜に比べて、溶液法にて作製した膜の磁場中 J_c は一般的に低く、粒状ピン止め点の数密度の増大や微細化などがその改善策の 1 つと考えられている。

本研究では、より微細なピン止め点を膜中に導入することを目的として、ピン止め点として膜中に導入したい材料の微細粒をあらかじめ出発溶液中に分散させる手法を用いて、これら微細粒の膜中での挙動や磁束ピン止め点としての効果を調査した。

2. 実験方法

YBCO 膜は、三フッ化酢酸塩(TFA)を用いた溶液塗布(MOD)法にて作製した。Y および Cu のオクチル酸塩と Ba の三フッ化酢酸塩からなる原料溶液(全金属イオン濃度:1.3 mol/l)に、ピン止め点として膜中に導入したい 2 種類の微細粒子を分散させたものを出発溶液とした。一方の添加粒子は粒径が 15-25nm の SnO₂、他方は粒径が約 8nm の ZrO₂ (YSZ)であり、これらの粒子を 2mol%の濃度で原料溶液に分散させた(出発溶液中の金属モル比は Y: Ba: Cu: M (M: Sn, Zr) = 1 : 1.5 : 3 :

0.11)。出発溶液を CeO₂/Gd₂Zr₂O₇/Hastelloy 基材上に 3000 rpm で 120 s の条件にて塗布し、その後 2 段階の熱処理を施した。第一の熱処理は、2 vol.%の水蒸気を含んだ酸素中にて 5°C /min の温度勾配で 430°C まで昇温した。得られた仮焼膜を、10 vol.%の水蒸気と 0.1%の酸素を含んだアルゴンガス中にて 5°C /min の勾配にて 780°C まで昇温し、この温度で 100 min 保持することにより YBCO 膜を得た。本研究では、溶液塗布と仮焼を 3 回繰り返したのち、結晶化熱処理した(YBCO 膜厚は約 600nm)。

作製した YBCO 膜の結晶配向性は X 線回折(XRD)の $\theta/2\theta$ -scan により評価し、膜の表面組織は走査型電子顕微鏡(SEM)と SEM にエネルギー分散型 X 線分光器が装備された装置(SEM-EDX)を用いて評価した。超伝導特性は、直流 4 端子法により測定を行なった。

3. 結果および考察

3.1 YBCO 膜の結晶性

得られた YBCO 膜および微細粒子を添加した YBCO 膜それぞれの XRD $\theta/2\theta$ -scan 結果を Fig 1 に示す。図の縦軸のピーク強度は、それぞれの試料での CeO₂ 基板の 200 ピーク強度値に対して規格化した値としてある。いずれの膜においても YBCO の 00 l に起因するピークが認められることから、c 軸配向膜が得られていることが示される。また、SnO₂ 粒子を添加した溶液にて作製した YBCO 膜では、SnO₂(110)、BaSnO₃ (110)、BaSnO₃ (200)に起因したピークが 26.5°、30°、42.5°付近に、

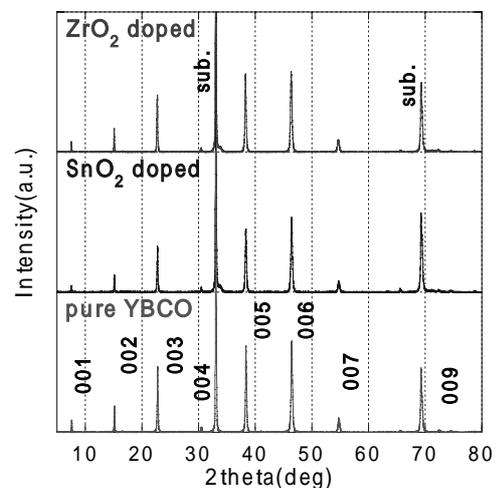


Fig. 1. XRD $\theta/2\theta$ scan results of YBCO films with 2 mol% SnO₂ and ZrO₂ addition.

ZrO₂ 粒子添加溶液にて作製した YBCO 膜では、ZrO₂ (111)、BaZrO₃ (200) に起因するピークが 30°、43°付近にそれぞれ観察され、また双方の膜において Y₂Cu₂O₅ (211) と CuO (111) に起因するピークが 31° と 35°付近に観察された。

それぞれの膜における生成相をもう少し詳しく調べる目的から、より高濃度で微粒子を添加した出発溶液を用いて膜を作製した。Fig.2(a)に 2 mol%および 8 mol% で SnO₂ を添加した YBCO 膜の、Fig.2(b)には ZrO₂ を同様の濃度で添加した膜の XRD 測定結果を示す。Fig.2(a)については、高濃度添加した膜においても SnO₂、BaSnO₃、Y₂Cu₂O₅、CuO に起因するピークが検出された。また、BaSnO₃、Y₂Cu₂O₅、CuO のピーク強度が増大したのに対して SnO₂ のピーク強度の増加は観察されなかった。このことから、添加した SnO₂ 粒子のほとんどは熱処理中に Ba と反応して BaSnO₃ に変化することが示唆される。一方、Fig 2(b)においては、高濃度添加した膜で ZrO₂、BaZrO₃、Y₂Cu₂O₅、CuO に起因するピークが見られ、添加濃度の増加に従い ZrO₂ のピーク強度が大きく増大(Y₂Cu₂O₅ と CuO は僅かに増大)したのに対して、BaZrO₃ のピーク強度には大きな変化は認

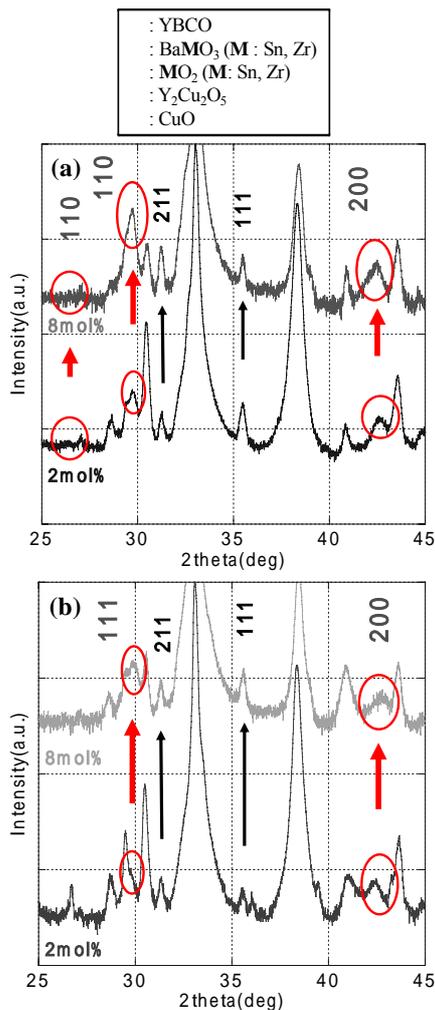


Fig. 2. XRD $\theta/2\theta$ scan of YBCO films with 8 mol% (a) SnO₂ and (b) ZrO₂ addition.

められなかった。このことは、ZrO₂ を添加した YBCO 膜中には熱処理後も微細な ZrO₂ 粒子が存在していることを示唆するものである。

3.2 YBCO 膜の組織観察

作製した YBCO 膜の表面組織を SEM により観察した。Fig.3(a)は微粒子を添加していない pure-YBCO 膜、Fig.3(b)および(c)は SnO₂ および ZrO₂ 粒子を 2mol% 添加したそれぞれの溶液にて作製した膜の観察結果である。Fig.3(a)では c 軸配向した YBCO が観察される。Fig.3(b)の SnO₂ 添加膜では、矢印で示したように直径が約 1 μ m の析出物が表面に存在している。一方、Fig.3(c) の ZrO₂ を添加した膜では、析出物はほとんど観察されなかった。

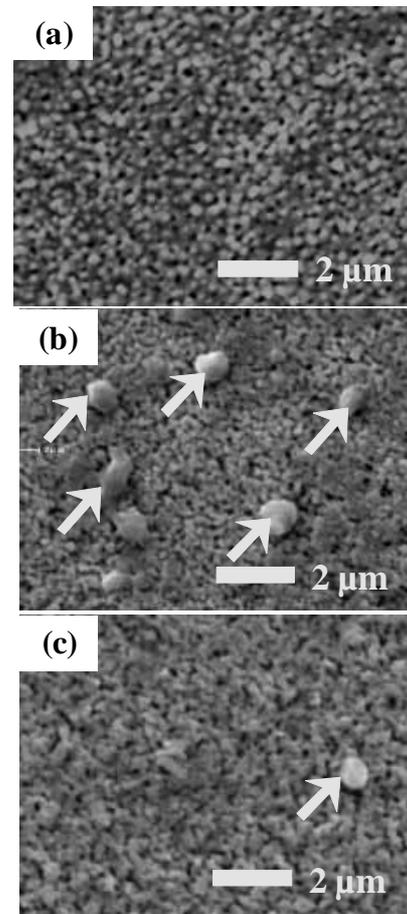


Fig. 3. SEM images of film surface. (a) pure YBCO, (b) YBCO with SnO₂ addition, (c) YBCO with ZrO₂ addition.

Fig.3(b)および(c)において観察された析出物の構成元素を同定するために、それぞれの膜の SEM-EDX 分析を行なった。Fig.4(a)に SnO₂ 添加膜、Fig.4(b)に ZrO₂ 添加膜のそれぞれの観察結果を示す。観察組織からは、いずれの膜においても表面の析出物に Cu と O が含まれることが示され、Fig.3 にて観察された析出物は Cu の酸化物であることがわかった。特に、Fig.4(a)の SnO₂ 添

加膜においては多数の析出物が存在していることが示された。Fig.(2)、(3)、(4)の結果から、SnO₂ 添加膜では結晶化熱処理中に SnO₂ と Ba との反応により BaSnO₃ が膜中に生成し、その結果、組成ずれが生じた Cu が酸化物として膜表面に析出したと考えられる。一方で、ZrO₂ 添加膜では BaZrO₃ はあまり生成していないことから、組成ずれの影響が小さいことが推察される。

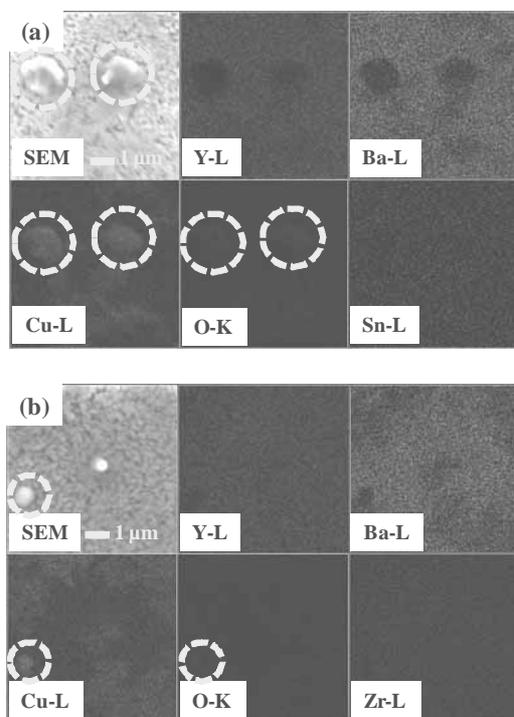


Fig. 4. SEM-EDX mapping images of YBCO films.
(a) SnO₂ 2 mol% addition
(b) ZrO₂ 2 mol% addition.

3.3 YBCO 膜の超伝導特性

得られた膜の T_c は、pure-YBCO 膜で 91.8 K、2 mol%で SnO₂ および ZrO₂ 粒子を添加したそれぞれの溶液にて作製した膜ではそれぞれ 90.7 K および 91.5 K となり、2mol%程度の添加濃度では T_c の大きな低下は認められなかった。これらの膜の磁場中での J_c 特性(77K、磁場印加方向は YBCO の c 軸方向と平行)を Fig. 5 に示す。自己磁場での J_c は、pure-YBCO 膜で 4.5 MA/cm²、SnO₂ および ZrO₂ 添加膜でそれぞれ 2.9 MA/cm² および 3.6 MA/cm² であった。微粒子を添加した膜におけるわずかな低下は、T_c のわずかな低下が原因のひとつと考えられる。また、磁場強度 3 T における J_c は、SnO₂ 添加膜で 0.14 MA/cm²、ZrO₂ 添加膜で 0.07 MA/cm² となり、いずれの膜においても微粒子を添加していない膜に比べて高い値を示した。しかしながら、ZrO₂ 添加膜では、磁場強度の増加に従って J_c は大きく低下し、YBCO 膜に比べて不可逆磁場が低下する結果となった。これに対して、SnO₂ 添加膜においてはいずれの磁場強度においても YBCO 膜より高い J_c を示し、不

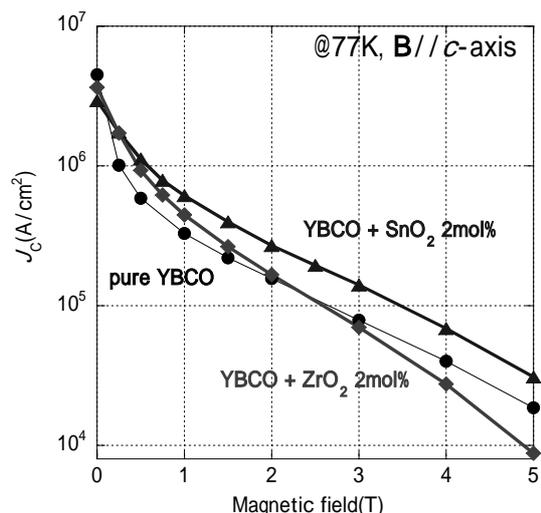


Fig. 5. J_c in magnetic fields at 77 K in B//c-axis.

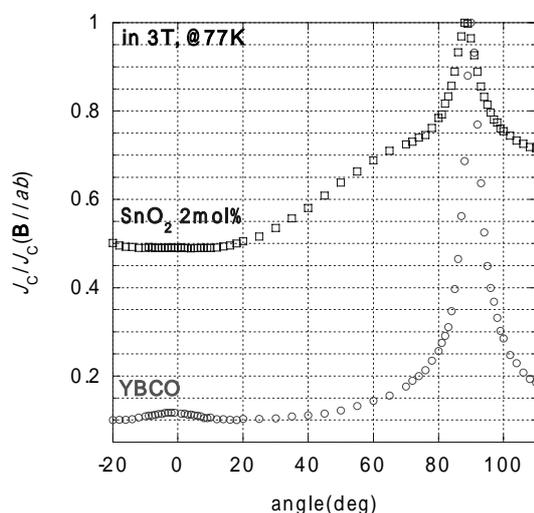


Fig. 6. Dependences of J_c on magnetic field angle at 77 K in 3T.

可逆磁場の向上が見られた。このことから、SnO₂ 添加膜では膜中に有効なピン止め点が導入されたと考えられる。pure-YBCO 膜および 2mol% SnO₂ 添加膜の 77K、3T における J_c について、磁場角度依存性を規格化して比較した結果では、Fig.6 のように広い角度範囲において SnO₂ 添加膜の J_c が高く、磁場の角度依存性の改善にも効果を示すことがわかった。20° から 70° 付近での J_c の向上は、粒状のピン止め点の生成によるものと考えられる。今後、膜の断面組織の観察を行なうことにより、詳しく分析する予定である。

3.4 YBCO 膜の成長過程

これまでの溶液法によるピン止め点導入の報告 [10-14]からは、おおよそ 30nm 程度の粒子が膜中に生成する。このことから、ナノサイズの微細な SnO₂ 粒子は膜の結晶化熱処理中に一度溶解し、その後、Ba と反応して BaSnO₃ が生成することが推測され、より粒径の小さい ZrO₂ 粒子においても同様の現象が生じる(Ba と反応

して BaZrO₃ が生成する)と予測された。しかしながら、Fig.3 および Fig. 4 の結果から、ZrO₂ 添加膜においては添加した多くの ZrO₂ が BaZrO₃ とはならないことが示され、このことから、SnO₂ 添加膜においても SnO₂ の溶解を経るプロセスではなく SnO₂ と Ba とが包晶反応のようなプロセスにより BaSnO₃ が生成することが示唆される。しかしながら、磁場中特性の観点からは、ZrO₂ は有効な磁束ピン止め点として機能せず、その原因としては SnO₂(BaSnO₃) に比べ粒径が非常に小さいことから出発溶液の作製段階あるいは基板への塗布の段階で ZrO₂ が凝集し、その結果、YBCO 膜中に比較的大きなサイズで存在していることが考えられる。今後は、TEM 等による詳細な組織観察にて調査を進める必要がある。

4. まとめ

TFA-MOD 法において、SnO₂ や ZrO₂ の微細粒子を出発溶液に分散させた溶液を用いて YBCO 膜中に微細なピン止め点を導入することを検討した。いずれの膜においても YBCO の結晶化熱処理の際に Ba と反応して BaSnO₃ あるいは BaZrO₃ となり、特に SnO₂ 添加膜ではその反応が進むことが示された。磁場中での電流特性では、SnO₂ 分散溶液にて作製した YBCO 膜中に析出した第二相粒子は磁束ピン止め点として機能することが示されたが、ピン止め点の微細化の観点からは本手法では原料溶液に添加したピン止め材料と同一のものを膜中に導入することは難しいことがわかった。本法による微細粒の導入には、熱処理の工夫による膜の構成元素との反応の抑制、あるいは膜の構成元素と反応しないピン止め材料の選定が重要となることが示された。

謝辞

本研究は、イットリウム系超伝導電力機器技術開発の一環として(財)国際超伝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る。

参考文献

- [1] T. Izumi, Y. Shiohara, *PhysicaC* 470 (2010) 967.
- [2] V. Selvamanickam, Y. Chen, X. Xiong, Y. Xie, X. Zhang, A. Rar, M. Martchevskii, R. Schmidt, K. Lenseth, J. Herrin, *PhysicaC* 468 (2008) 1504.
- [3] M. Igarashi, K. Kakimoto, S. Hanyu, C. Tashita, T. Hayashida, Y. Hanada, S. Fujita, K. Morita, N. Nakamura, Y. Sutoh, H. Kutami, Y. Iijima, T. Saitoh, *J. Phys. : Conf. Ser.* 234, 2 (2010) 22016.
- [4] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 2077.
- [5] P. C. McIntyre, M. J. Cima, M. F. Ng, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4183
- [6] P. C. McIntyre, M. J. Cima, J. A. Smith Jr., R. B. Hallock, M. P. Siegal, J. M. Philips, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1868.
- [7] T. Araki, K. Yamagiwa, K. Suzuki, I. Hirabayashi, S. Tanaka, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) L21.
- [8] P. Mele, K. Matsumoto, A. Ichinose, M. Mukaida, Y.

- Yoshida, S. Horii, R. Kita, *PhysicaC* 469 (2009) 1380.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] M. Miura, M. Yoshizumi, T. Izumi, Y. Shiohara, *Supercond. Sci. Technol.* 23, 1 (2010) 14013.
- [12] M. Miura, T. Kato, M. Yoshizumi, Y. Yamada, T. Izumi, T. Hirayama, Y. Shiohara, *Applied Physics Express* 2 (2009) 023002.
- [13] R. Teranishi, Y. Miyanaga, K. Yamada, N. Mori, M. Mukaida, M. Miura, M. Yoshizumi, T. Izumi, M. Namba, S. Awaji, K. Watanabe, *PhysicaC* 470 (2010) 1246.
- [14] Y. Miyanaga, R. Teranishi, K. Yamada, N. Mori, M. Mukaida, T. Kiss, et al, *PhysicaC* 469 (2009) 1418-1421