TFA-MOD 法による $YBa_2Cu_3O_y$ 膜中の $BaHfO_3$ 粒状ピンの粒径微細化

Minimization of $BaHfO_3$ flux pinning centers in $YBa_2Cu_3O_y$ films by TFA-MOD method

九大工[1], 超電導工研[2] ○寺西 亮[1], 堀田宏志[1], 山田和広[1], 金子賢治[1], 和泉輝郎[2]
Kyushu Univ.[1], SRL-ISTEC[2], ○Ryo Teranishi[1], Hiroshi Horita[1], Kazuhiro Yamada[1],
Kenji Kaneko[1], Teruo Izumi[2]
E-mail: teranishi@zaiko.kyushu-u.ac.jp

1.はじめに

三フッ化酢酸塩(TFA)を用いた溶液塗布熱分解(MOD)法による Y 系薄膜線材の開発が進められている。磁場中での臨界電流密度(Jc)を向上させるために膜中に $BaZrO_3$ 等の磁束ピン止め点を導入し[1]、更に仮焼と本焼の間に中間熱処理として低温保持を施すことでピン止め点を微細化し、Jc を向上させることに成功している[2]。更なる高 Jc 化のためには、中間熱処理条件がピン止め点の形態へ与える影響を明らかにする必要がある。本研究では、中間熱処理として冷却過程を導入し、そのプロセスがピン止め点の粒径微細化へ与える影響を検討した。

2.実験方法

Y 及び Ba の三フッ化酢酸塩と Cu のオクチル酸塩を金属モル比 Y : Ba : Cu = 1 : 1.5 : 3 で混合した溶液に Hf 塩(高純度化学製コート材)を 1 mol%添加した出発溶液を、CeO_2/MgO/Hastelloy 基板にスピンコートし、水蒸気を含んだ酸素中にて最高温度 430℃で仮焼した。その後、水蒸気を含んだ低酸素雰囲気下にて、中間熱処理として 550℃まで昇温したのち一旦約 250℃まで冷却し、その後 780℃まで昇温して 150 min 本焼して、ピン止め点として $BaHfO_3$(BHO) を導入した $YBa_2Cu_3O_y$(YBCO)膜を得た（膜厚約 0.6 μm)。試料は 4 端子法にて Tc および磁場中 Jc(@液体窒素温度)を評価し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて断面像を観察して、冷却過程を導入した試料(Sample A)と導入せずに 550℃で 180min 温度保持した従来試料(Sample B)との比較検討を行った。

3.結果と考察

Fig.1 に、Sample A と B それぞれについて TEM 観察から求められた BHO の粒径分布を示す。Sample A においては直径が 10～20 nm の粒子が全体の約 7 割を占め、Sample B と比較して 20～30 nm の粒子の割合が減少し 15 nm 以下の粒子の割合が顕著に増加することが分った。TEM 観察から計測した BHO の平均粒径および数密度は、Sample A で 15.1 nm および 9.0×10^{21} m^{-3}、Sample B で 17.6 nm および 7.7×10^{21} m^{-3} となり、冷却過程の導入により粒子が微細化し、数密度が増加することが示された。これまでの知見[3]から、中間熱処理の温度保持過程で BHO 粒子が成長すると考えられることから、冷却過程を導入することで BHO の粒成長が抑制されたと推察される。

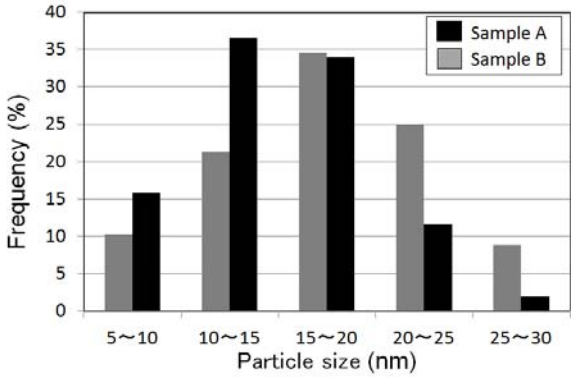

Fig.1 Particle size distribution of BHO in YBCO films with/w.o. low temperature holding process.

Sample A および B の磁場中 Jc(@5T, B//c)を測定した結果、それぞれ 3.0×10^4 A/cm^2 および 2.4×10^4 A/cm^2 であった。両者の Tc は同等（91 K）であることから、冷却過程を導入した Sample A の Jc の向上は平均粒径が微細化し微細な BHO の数が増加したことが要因と考えられる。

[1] J.Gutierrez, et al.: *Nat.Mater.* 6 (2007) 367
[2] K.Kimura, et al, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* (2013) 6601704
[3] K.Otaguro, et al, *J. Cryo and Supercond. Soc. Jpn*, 49, 3 (2014) 145-149

謝辞：本研究は高温超電導コイル基盤技術開発プロジェクトの一環として経済産業省の委託により実施した。また、磁場中 Jc は東北大金属材料研究所強磁場センターにて測定させて頂いた。

© 2015年 応用物理学会