

エアロゾルデポジションによる酸化物高温超伝導体 YBa₂Cu_xO_{7-δ} 薄膜の作製と評価に関する研究

Study on Fabrication and Evaluation of Oxide High Temperature Superconductors

YBa₂Cu_xO_{7-δ} Thin Films by Aerosol Deposition

°西岡 大輝、金谷 康平、佐藤 祐喜、吉門 進三 (同志社大院理工)

°Hiroki Nishioka, Kohei Kanetani, Yuuki Sato, Shinzo Yoshikado (Doshisha Univ.)

E-mail: syoshika@mail.doshisha.ac.jp

【要旨】 酸化物高温超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(YBCO)は超伝導転移温度 (T_c) が液体窒素の沸点温度 (77 K) を上回り、冷却に液体ヘリウムを使用しないため低コストおよび装置の小型化が可能である。また、構成元素数が少ないために比較的単純な結晶構造をもち作製が容易である。さらに第二種超伝導体であるために臨界磁場が高く大電流が流せるため線材や素子分野で応用が期待されている。現在、線材を作製する場合リボン上基体上に超伝導体が付着したものが提案されているが、本研究では常温で高密度な膜の堆積可能、かつ原料の結晶構造を維持した膜を作製することが可能なエアロゾルデポジション (AD) に着目し、YBCO 薄膜を直接基体上に成膜し、特性を評価している。AD は結晶性微粒子を出発原料とし、ガスと混合してエアロゾル化し、ノズルを通して基体上に噴射・衝突させ成膜する技術であり、スパッタリング法や真空蒸着等のように高真空を必要とせず、成膜速度が大きい利点を有している。そのため成膜時間の短縮が可能であり量産性が高い。前回、構成元素組成が Y : Ba : Cu = 1:2:3 の試料では薄膜が YBa₂Cu₃O_{6.8} と酸素欠損が生じた YBa₂Cu₃O₅ 等が直列に接続して構成されていることが示唆され、 T_c が 90 K よりも約 40K 程度低かった。また電気抵抗率の温度依存性を改善するために成膜後 900°C 程度で熱処理が必要であることが分かった。今回、熱処理温度の低減および T_c の改善を目的としての Y : Ba : Cu の比率を変化させて成膜を行ったので報告する。

【実験方法】 酸化イットリウム (Y₂O₃)、炭酸バリウム (BaCO₃)、酸化銅 (CuO) をモル比 Y : Ba : Cu = 1:2:x (0 ≤ x ≤ 3.5) となるように計量し、アルミナ乳鉢・乳棒を用いて乾式粉碎・混合してペレット状に成型後、空気中で 925°C、10 h 焼成後、500°C、2 時間熱処理し炉冷した。ペレットを粗粉碎後、遊星型ボールミル (ジルコニアボール) を用いて 600 rpm で 2 h ミリングし数 μm の粒径まで微粒化させた。粒径の測定を行い再現性の確保を図った。キャリアガスとして窒素ガス (N₂) あるいは酸素ガス (O₂) を用い、10L/min の流速でエアロゾル化させた微粒子を成膜室に送り込み口径 7×0.3 mm² のノズルから音速程度の流速で基板に向けて噴出し、基板位置を複数回往復移動させてその上に均一に成膜した。誘導性結合プラズマをノズル近傍に発生させた成膜も行った。基板には、MgO 単結晶 ((001)面, 20×20 mm²) を使用した。基板温度を常温~300°C とした。成膜後、空気中で 500~950°C、1~2 h 加熱し、その後 500°C で、熱処理を施した。段差計による膜厚測定、走査型電子顕微鏡 (SEM) による膜表面形状観察、X 線回折 (XRD) による結晶構造解析、4 探針法による抵抗の温度特性測定を行った。

【実験結果・考察】 ミリング処理後の原料微粒子の平均粒径は銅の比率が増すほど大きくなる傾向があることが分かった。これは銅の比率が増加すると粒子の硬度が増加するためである。逐次粒径測定を行うことにより平均粒径の均一化を図った。XRD による結晶構造解析より、熱処理前は銅の比率が増加するにしたがい回折ピーク強度が小さく、ピーク幅が大きくなった。熱処理後は回折ピーク幅が小さくなり、原料の結晶構造を概ね維持していることが確認された。Fig.1 に N₂ を用い基板温度 200°C、基板を 5 回往復移動させて作製し、その後 875°C で 2 h 熱処理した各組成の薄膜の抵抗率の温度依存性を示す。1:2:3 組成 (x=3) を除いて温度変化に対して抵抗率にヒステリシスが見られ、x が増加するにしたがってヒステリシスが顕著となった。x=3.125, 3.25 で完全に超伝導状態になる T_{cend} は約 40K となり最も高くなった。また x=3.125~3.50 で超伝導状態になり始める T_{cstart} は約 85K となり 90K に近い値が得られた。925°C 以上で熱処理をする T_{cend} は低くなり、現在のところ T_{cend} が最も高くなる熱処理温度は 925°C 程度であることが分かった。他の結果については講演当日報告する。

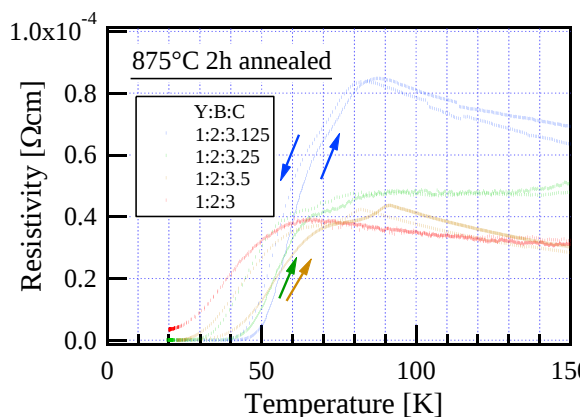


Fig.1. Temperature dependence of resistivity of YBa₂Cu_{3+x}O_{7-δ} thin films annealed at 875°C for 2h.