エアロゾルデポジションによる酸化物高温超伝導体 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 薄膜の作製と評価

Fabrication and Evaluation of High Temperature Oxide Superconductors $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ Thin Films by Aerosol Deposition

○奥村 優一，佐藤 祐喜，吉門 進三（同志社大院理工）
○Yuichi Okumura, Yuuki Sato, Shinzo Yoshikado (Doshisha Univ.)
E-mail: syoshika@mail.doshisha.ac.jp

【はじめに】 酸化物高温超伝導体（OHSC）には超伝導転移温度 (T_c) が液体窒素の沸点温度(77 K) を上回るものがあり，液体窒素で冷却できる。また第 2 種超伝導体であるため臨界磁場が高く大電流が流せるため送電用線材への応用が期待されている。本研究では常温で高密度な膜が堆積可能かつ原料の結晶構造を維持した膜を作製可能なエアロゾルデポジション (AD) に着目し，OHSC の 1 つである $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ (Bi2223)を直接基体上に成膜し，Bi2223 が示す高い T_c の薄膜を作製することを目的としてきた。AD は結晶性微粒子を基板上に噴射・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。また長い金属リボン上への成膜が可能であるため成膜時間の短縮が可能であり量産性が高いと考えられる。前回までに，鉛(Pb)を添加した Bi2223 作製用の仮焼成粉末を AD の出発原料とし，Ag 基板上に基板温度 200°C で成膜し種々の温度で熱処理を行ったが Bi2223 単相が得られず Bi2212 との混合層となり，T_c も最高約 68 K にとどまった。そこで仮焼成粉末を空気中で焼成したものを出発原料としたが，白金シート上での焼成時に下部に不純物層が析出することが判明した。そこで今回は焼成条件を見直し Bi2223 単相を得て，AD による薄膜の T_c の向上を図ったので報告する。

【実験方法】 Bi2223 超伝導仮焼成粉末（TEP 製）および原料炭酸塩中に含まれる炭素および Pb が及ぼす影響を調べるために， Bi_2O_3，PbO，SrO，CaO，CuO（ﾚｱﾒﾀﾘｯｸ製）粉末を所定の化学量論比で配合した独自の混合粉末をペレット状に加圧成型後 Pt シートで焼成温度を 840℃，焼成時間を最長 480h 空気中で焼成を行った。その際，粉砕・成型を適宜行った。焼成したペレットの結晶構造解析を X 線回折（XRD）を用いて行った。また銀基板上に AD で成膜を行い結晶構造解析および抵抗の温度特性を評価した。

【実験結果・考察】 TEP 製粉末を用いたペレットを Pt 上で 240h 焼成した後では，茶色の析出物がペレットと Pt 板との接触面に析出した。これは，反応速度が極端に遅いために焼成中に Pb が下部に沈降したためであると考えられ，焼成されたペレットを粉砕･混合しさらに 240h 焼成するとこの析出物の量は激減した。焼成後 Pt 板と接していない面に結晶構造解析を行ったところ 1 回目の 240h 焼成した試料で観測された 2θ=40 以下にみられる Bi2212 のピークが 2 回目の焼成により劇的に小さくなっていることが確認された(Fig.1)。従って再度粉砕・混合・焼成することで，未反応だった物質の偏りが改善され，反応が均一化されたと考えられる。また，2 回焼成により Bi2223 の収率が約 90%以上となった。

炭酸塩中の炭素が Bi2223 の焼成に及ぼす影響については，焼成後のペレットには析出物が確認されたが，その量は 1 回目の本焼成時点で TEP 製の本焼成 2 回目程度の Bi2223 の収率を達成された。これは炭酸塩を含まないことで，焼成中に生じる炭酸塩の CO_2 脱離の必要が無く，試料内での各元素の不均一が少なくなることで Bi2223 の収率が向上したと考えられる。また，焼成後の結晶構造解析の結果，焼成後のペレットは TEP 製のものを使用した場とほぼ同じ回折ピークが確認された。このことから，酸化物を用いた原料を使用することで，純度の高い試料が効率的に得られることが示唆された。

また、焼成した Bi2223 を AD 用の原料粉末として Ag 基板上に成膜した薄膜の結晶構造解析の結果、Bi2223 の主要なピークが確認された。講演当日は薄膜の抵抗ー温度特性についても発表する予定である。

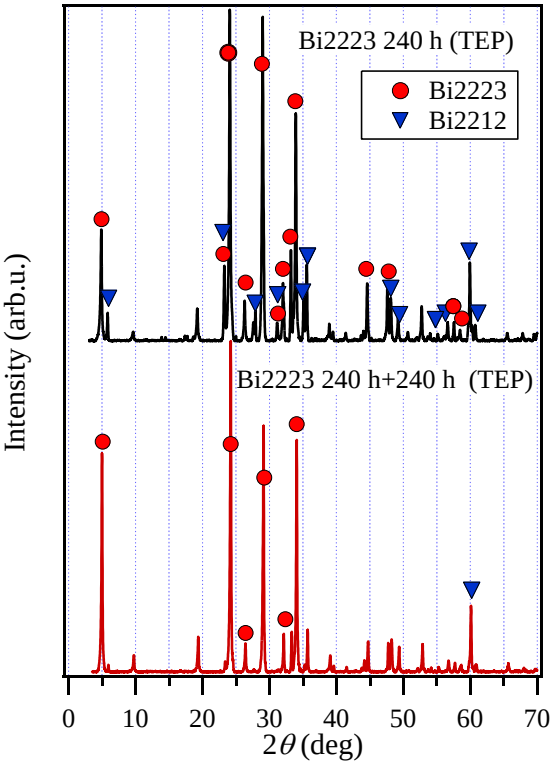

Fig.1 XRD patterns of samples sintered on Pt sheet for 240 h.

© 2021年 応用物理学会