スプレー塗布法による銀基板上 Bi-2212 超伝導厚膜の 臨界電流密度 (J_c) の向上

長谷山秀悦^{1,*} 吉澤秀治² 村上法史¹

¹同和鉱業株式会社 FPT 事業部超伝導材料グループ

²明星大学理工学部化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 66, No. 7 (2002), pp. 723-727

© 2002 The Japan Institute of Metals

Improvement of J_c of Thick Bi-2212 Film Spray-painted on an Ag Substrate

Shuetsu Haseyama^{1,*}, Shuji Yoshizawa² and Norifumi Murakami¹

¹Superconducting Materials Group, Dowa Mining Co., Ltd., Hachioji 192-001

²Department of Chemistry, Meisei University, Hino 191-8506

Thick $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212) films prepared by partial melting is widely used with cables, magnetic shields, *etc.* as their critical current density (J_c) is very high. The samples were prepared by spraying Bi-2212 paste on Ag substrata, and then by partially melting these to the thickness of 50 μm . During production, optimum atmospheric pressure, heat treatment, cooling speed and annealing time had to be applied to obtain high J_c values and critical temperature. As the best condition for heating the samples in optimum oxygen concentration, the samples were melted for 600 s at 1163 K in oxygen, and then cooled by the rate of 0.2 K/min. The highest J_c so far was obtained with these samples and T_c also increased to 91 K. When the sample was heat treated for 54 ks at 773 K in nitrogen, J_c improved to 120 A/mm² at 77 K and 0 T.

(Received November 12, 2001; Accepted May 20, 2002)

Keywords: Bi-2212, thick film, silver substrate, spray painting method

1. 緒 言

Bi 系超伝導体は二次元性が強く平板状になりやすいため、基板上で焼結すると結晶軸がそろった多結晶体をつくりやすい。さらに機械的にローラーをかけて再び加熱する等の工程でさらに弱結合を改善することができる¹⁾。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 系超伝導体においては、部分熔融法と呼ばれる製法が確立され、結晶間の弱結合が改善することができるようになった¹⁾。部分熔融法とは Bi-2212 相が分解熔融する温度の直上まで加熱し、そこから徐冷し、結晶を成長させる方法である。この方法では Bi-2212 相の板状結晶が基板に平行に整列しながら析出するため強い c 軸配向が得られ結晶粒間の結合が改善され、高い臨界電流密度 (J_c) が得られる¹⁾。そのため、部分熔融法による Bi-2212 相超伝導体を用いた応用が進んでいる。Bi-2212 線材の作製プロセスの一つとして塗布法がある。塗布法の一つであるディップコート法により作製された線材は高磁場下において 10³ A/mm² (4.2 K, 30 T) 程度の高い J_c が得られている^{2,3)}。さらに、PAIR (Pre-Annealing and Intermediate Rolling) 法を適用すると、5.0 × 10³ A/mm² (4.2 K, 10 T) 以上の J_c 値が得られている⁴⁾。

Bi-2212 超伝導体の線材への応用以外にも、生体磁気を測定するための磁気シールド体として、Ag 基板上に Bi-2212 相厚膜を形成した磁気シールド体が報告されている⁵⁾。

前報において、Bi-2212 相の厚膜を用いて環境磁場を遮蔽することができる磁気シールド体を作製し、数 mT の磁場の遮蔽が可能なことを報告した⁶⁻⁸⁾。このシールド体は、厚さ 5 mm の Ni 金属上に厚さ 50 μm の Ag 箔を張り付けて、Bi-2212 厚膜が成膜されている構成になっている。我々は液体窒素温度以上での応用を目的として、さらに J_c の向上を試みた。厚膜作製条件の最適化を図った結果、Ag 基板上に膜厚約 50 μm の Bi-2212 相厚膜を作製し、120 A/mm² (77 K, 0 T) の J_c を有する高品質の Bi-2212 相厚膜を得ることができたので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 仮焼粉の作製

出発原料として純度 99.9% の Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO を用いて、組成比が Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2 となるように秤量し、混合した。混合粉を 1073 K で 36 ks, 大気中にて焼成した。この焼成粉を粉碎後、1123 K で 180 ks, 大気中にてさらに焼成を行った。この試料を再び粉碎し、Bi-2212 仮焼粉とした。この仮焼粉の粒径は平均 3 μm 程度であった。

* 現在：株式会社豊島製作所 (Present address: Toshima Mfg. Co., Ltd.)

Fig. 1 Flow chart fabricating Bi-2212 thick film.

2.2 厚膜の作製

超伝導ペーストと超伝導厚膜の作製工程を Fig. 1 に示す。Bi-2212 仮焼粉と有機ビヒクルを混合し、超伝導ペーストを作製した。有機ビヒクルは、結合材のポリビニルブチラル(PVB)と溶剤のトルエンを 20 : 80 の質量比で混合したものである。仮焼粉と有機ビヒクルの混合比は 3 : 1 とした。このペーストに 10 : 1 の質量比で希釈剤(酢酸ブチル)を添加してスプレーガンで塗布が可能となる濃度とした。これを 10 mm × 10 mm、厚さ 1 mm の多結晶 MgO 基板、多結晶 Al₂O₃ 基板および Ag 基板にそれぞれスプレー塗布、乾燥を繰り返して成膜した。基板への塗布回数は 6 回とし、乾燥条件は 393 K、18 ks とした。熱処理前の膜厚は 200 μm 程度となった。部分熔融処理前に結合材の PVB を除去するため、873 K まで 36 ks かけて昇温を行った。この脱処理後、部分熔融処理を行った。試料はそれぞれ、熱処理のピーク温度(以下 T_m)を 1153 ~ 1173 K、 T_m での保持時間(以下 t_m)を 300 ~ 1200 s、徐冷速度($T_m - 60$ K の温度範囲)を 0.1 ~ 1.0 K/min と変えて作製した。このままでは試料中の酸素が過剰なため⁹⁾、結晶成長させた試料を窒素ガス中でアニールを行った。アニール条件を検討するために、アニール温度とアニール時間を変えた試料を作製し超伝導特性を評価した。

得られた試料は切断機により基板ごと 5 mm 幅に切断し、結晶構造は X 線回折法(XRD)および高温 X 線回折装置により、 T_c 、 J_c は直流四端子法により評価した。試料表面の熔融状態は高温顕微鏡により直接観察した。

2.3 部分熔融雰囲気の検討

部分熔融時の雰囲気は臨界電流密度 J_c に与える影響¹⁰⁾を明らかにするため以下の試験を行った。Ag 基板を用いて、部分熔融時の雰囲気を大気、窒素および酸素雰囲気と変えて

Fig. 2 T_m dependence of J_c of Bi-2212 thick film fabricated in air on various substrates. ▲; Ag substrate, ◆; MgO substrate, ■; Al₂O₃ substrate.

前節の試験と同じ方法で厚膜試料を作製した。それぞれの雰囲気中で T_m , t_m , 徐冷速度, アニール温度, アニール時間を変えて J_c が最大となる条件を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 Bi-2212 相結晶の成長

熱処理後の Bi-2212 厚膜の膜厚はいずれも 50 μm となっていた。

大気中において、作製条件を t_m : 900 s、徐冷速度 : 0.4 K/min、窒素中アニール温度 : 873 K、アニール時間 : 36 ks として、 T_m を変えた試料の J_c 測定結果を Fig. 2 に示す。多結晶 MgO 基板および多結晶 Al₂O₃ 基板では 1158 K から熔融が始まることが熱処理および高温顕微鏡による直接観察よりわかった。Ag 基板では 5 K 低い 1153 K から熔融が始まっている。そしていずれの試料も T_m が高くなると、急激に J_c 特性は低下している。

Ag 基板を用いた試料では、 T_m がセラミックス基板より 5 K 低下しているが、これは Ag と接触していることにより熔融開始温度が低下したためと考えられる。 T_m が高すぎると一度生成された不純物相は消失せず、残留し Bi-2212 単相にならないためと考えられる^{11,12)}。また、温度が高くなるに従い基板との反応性が高くなることも、超伝導特性劣化の要因と思われる。以上の結果から J_c 特性は熔融開始温度の直上の温度が最適であることがわかった。

Al₂O₃、MgO 基板試料を比較すると J_c は MgO 基板の方が高い。試料断面の電子線プローブマイクロアナライザー(EPMA)分析結果から、Mg は界面付近まで、Al は厚膜の半分の厚みまで拡がっていることが報告されている¹³⁾。Mg は Cu と置換し、Al は Bi と反応してそれぞれ非超伝導相になってしまう。

したがって、MgO 基板の方が超伝導相への拡散の影響が少ないため、 J_c は MgO 基板の方が高いと考えられる。逆に Al₂O₃ 基板の方が超伝導相との反応が激しく、Al の拡散が

Fig. 3 XRD pattern of Bi-2212 thick film fabricated in air on Ag substrate.

多いために特性が低下すると考えられる。

どの条件においても Ag 基板試料の J_c は MgO, Al₂O₃ 基板よりも高い。この原因としては以下の理由が考えられる。

① 熔融状態から結晶化への変化は試料表面から始まり、内部へと進行する。Ag 基板と厚膜との界面では Ag との接触から熔融開始温度が低下するために最後に結晶化する。そのため、試料表面から徐々に結晶化が行われることによって、結晶の配向性がセラミックス基板よりも良好となる。

② Ag 基板と厚膜との界面には分析結果から、わずかではあるが Ag が拡散していることが判明している。Mg, Al 等の元素は Cu と置換してしまうことにより T_c , J_c の低下などの悪影響を及ぼすが、Ag は超伝導体と置換せず、特性低下を引き起こさない。

Ag 基板を用い大気中において熱処理を行った厚膜試料の XRD パターンを Fig. 3 に示す。(001)面が強く配向した c 軸配向ピークが観察される。ほぼ Bi-2212 単相であるが、Bi-free 相や Cu-free 相の不純物相による小さなピークも観察されている。これらの異相は高温 X 線回折により Bi-free 相や Cu-free 相であることを確認した。

Bi-2212 相の板状結晶が Ag 基板に平行に整列しながら結晶成長し、強い c 軸配向結晶となり、結晶粒間の結合が改善されて高い J_c が得られたと考えられる。

3.2 部分熔融雰囲気中の検討

Ag 基板を用いて、種々のガス雰囲気中で T_m を変えた試料の J_c 測定結果を Fig. 4 に示す。 t_m は 600 s とした。窒素中では大気中で作製した試料よりも J_c 特性は低下している。また、熔融開始温度も 25 K 低下している。酸素中試料では J_c 特性が大幅に向上する結果となり、熔融開始温度も 5 K 上昇している。

窒素中では酸素が存在しないため熔融開始温度が下がり、酸素中では酸素分圧が上昇したために熔融開始温度が上昇したと考えられる¹⁴⁾。この結果から、以降の試験において T_m は、酸素中では 1163 K、大気中では 1153 K、窒素中では 1133 K とした。

t_m を変えた試料の J_c 測定結果を Fig. 5 に示す。いずれの雰囲気においても $t_m : 600$ s が J_c のピークとなっている。

雰囲気にかかわらず t_m が長くなると不純物相が増加する

Fig. 4 T_m dependence of J_c of Bi-2212 thick film fabricated in air on various atmosphere. ●; in O₂, ▲; in air, ■; in N₂.

Fig. 5 t_m dependence of J_c of Bi-2212 thick film fabricated in air on various atmosphere. ●; at 1163 K in O₂, ▲; at 1153 K in air, ■; at 1133 K in N₂.

Fig. 6 Cooling rate dependence of J_c of Bi-2212 thick film fabricated in various atmosphere. ●; melted at 1163 K in O₂, ▲; at 1153 K in air, ■; at 1133 K in N₂.

Fig. 7 XRD pattern of Bi-2212 thick film fabricated in O_2 on Ag substrate.

Fig. 8 SEM image of surface of Bi-2212 thick film fabricated on Ag substrate. (a) fabricated in air and (b) in O_2 .

ためと考えられる。また、 t_m が短いと溶融が不十分となり、B-2212 相の生成が進まないと思われる。

徐冷速度を変えた試料の J_c 測定結果を Fig. 6 に示す。いずれの試料も 0.2 K/min でピークとなる結果となった。

徐冷速度が速いと結晶化の反応が進まず、不純物相が残存するためと考えられる。また、徐冷速度が遅いと、高温状態が持続されるため、不純物相が残ってしまうと考えられる。酸素雰囲気中で作製した試料の XRD パターンを Fig. 7 に示す。大気中で作製した試料の Fig. 3 と比較すると (001) 面

Fig. 9 N_2 -annealing temperature dependence of J_c of Bi-2212 thick film fabricated in various atmosphere. ●; in O_2 , ▲; in air, ■; in N_2 .

Fig. 10 N_2 -annealing time dependence of T_c of Bi-2212 thick film fabricated in various atmosphere. ●; in O_2 , ▲; in air, ■; in N_2 .

配向していないピークも見られるが、酸素中での結晶成長により不純物相が消失、または小さくなっていることがわかる。

大気中および酸素中で作製した厚膜試料の表面写真を Fig. 8 に示す。(a)の大気中で作製した試料では Bi-2201 相や Bi-free 相や Cu-free 相の不純物相が数多く見られる。これに対して(b)の酸素中で作製した試料では、不純物相がまだ一部残っているが、大気中試料よりも大幅に改善されていることがわかる。

XRD パターンや写真の結果から、酸素雰囲気中で溶融することにより、2201 相から 2212 相への成長が促進され、かつ不純物相の生成が抑制されたためと考えられる^{11,12)}。

アニール温度を変えた試料の J_c 測定結果を Fig. 9 に示す。いずれの試料も 773 K で最大の J_c 値を示している。823 K 以上になると特性は低下している。

アニール温度が高くなると最適酸素量からずれていくためと思われる。

アニール時間を変えた試料の T_c 測定結果を Fig. 10 に示

Fig. 11 N_2 -annealing time dependence of J_c of Bi-2212 thick film fabricated in various atmosphere. ●; in O_2 , ▲; in air, ■; in N_2 .

す。酸素中雰囲気で作製した試料はいずれも他の試料よりも数 K 高い結果となり、 T_c は 720 ks で最大 91 K を示した。

これは酸素中で作製することにより、試料中の酸素量が安定し、酸素量制御が容易になったためと考えられる。また、窒素中作製した試料が最も低くなっているが、これは試料中の酸素量が低下しすぎためと思われる。

アニール時間を変えた試料の J_c 測定結果を Fig. 11 に示す。いずれの試料も 54～72 ks で最大の J_c 値を示している。窒素中 773 K で 54 ks のアニールを行った試料では 120 A/mm² (77 K, 0 T) の J_c 値が得られた。

90 ks 以上になると特性は低下し始めており、最適酸素量から減少したためと考えられる。

4. ま と め

(1) 部分熔融法により Bi-2212 相超伝導厚膜を作製した。大気中で Ag 基板を用いた試料では 77 K における J_c は

80 A/mm² (77 K, 0 T) 以上となった。多結晶 MgO 基板、 Al_2O_3 基板では基板からの反応が J_c を低下させることが判明した。

(2) Ag 基板を用い、部分熔融時の雰囲気酸素にすることにより、Bi-free 相や Cu-free 相等の不純物相の生成が抑制され 77 K における J_c が向上した。

酸素中: T_m : 1163 K, t_m : 600 s, 徐冷速度: 0.2 K/min の溶融条件および窒素中: 773 K で 54 ks のアニール条件で作製した試料で最大 J_c : 120 A/mm² (77 K, 0 T) の値が得られた。

文 献

- 1) K. Togano, H. Kumakura, H. Shimizu, N. Irisawa and T. Morimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 193.
- 2) M. Okada, K. Tanaka, N. Inoue, J. Satoh, H. Kitaguchi, H. Kumakura, T. Kiyoshi, K. Inoue and K. Togano: Jpn. J. Appl. Phys. **34** (1995) L981.
- 3) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, T. Morimoto, K. Nomura and M. Seido: *Advances in Superconductivity IV*, (Springer-Verlag, 1992) pp. 547-552.
- 4) H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi: Physica C **303** (1998) 81-90.
- 5) H. Matsuba: Cryogenic Engi. **30** (1995) 2-8.
- 6) S. Haseyama, M. Kojima, S. Yoshizawa, S. Mukoyama, S. Shibuya and N. Ishikawa: *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, 1995) 1301-1304.
- 7) S. Haseyama, M. Kojima, M. Satoh, S. Yoshizawa, S. Shibuya, G. Kajiwarra, N. Ishikawa and K. Morino: *Advances in Superconductivity IX*, (Springer-Verlag, 1997) pp. 1447-1450.
- 8) S. Haseyama, M. Kojima, S. Shibuya, H. Nakane and S. Yoshizawa: IEEE Trans. Appl. Superconductivity, **9**, (1999) pp. 3700-3703.
- 9) Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi and T. Fukase: Physica C **159** (1989) 105.
- 10) E. E. Hellstrom and W. Zhang: *Advances in Superconductivity VI*, (Springer-Verlag, 1994) pp. 615-620.
- 11) H. Kumakura, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kitaguchi, K. Togano and H. Maeda: Adv. Cryo. Eng. **40** (1994) 1.
- 12) K. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and N. Sugiyama: J. Appl. Phys. **80** (1996) 5162-5168.
- 13) K. Michishita, N. Shimizu, Y. Higashida, H. Yokoyama, Y. Hayami, T. Tsunooka, E. Inukai, Y. Kudo, A. Saji, N. Kuroda and H. Yoshida: *Advances in Superconductivity II*, (Springer-Verlag, 1990) pp. 273-276.
- 14) T. Nishizaki, A. Hane and K. Hoshino: J. Jpn. Soc. of Powder and Powder metallurgy **41** (1994) 777.