研 究

ゾル・ゲル法による Bi 系銅酸化物超伝導膜の水、有機溶媒、酸の影響 II

坪田 崇^{☆1}, 石川 敏章^{☆1}大橋憲太郎^{☆1}, 高畠 進義^{☆2}^{☆1} 金沢工業大学工学部, 〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1.^{☆2} 石川県立工業高等学校, 〒920 金沢市本多町2-3-6.

Effect of Water, Acetone or Acids on Bi-System Superconducting Film prepared by Use of Sol-Gel Method II

Takashi Tsubota^{☆1}, Toshiaki Ishikawa^{☆1}Kentaro Ohhashi^{☆1} and Nobuyoshi Takabatake^{☆2}^{☆1} Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921.^{☆2} Ishikawa Technical High School, 2-3-6 Honda-machi, Kanazawa 920.

Received August 1, 1994

We prepared Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconducting films on single crystal MgO substrate by sol-gel method. As the starting solution, we used the propionic or butyric acid solution prepared by solving acetates or 2223 phase powder. MgO substrate was coated with the starting solution using a spin coater and heated for 30min at 700°C. This process was repeated several times and the film was heated at 855°C for less than 24h. The film samples obtained from acetates-solute butyric acid were soaked in water or acetone in order to study their effect on T_{c0} . The T_{c0} of sample soaked for 24h in water was lower by 5K than that of sample before soaking ($T_{c0}=77K$). For the films obtained from 2223 oxide-solute propionic acid, the percent of 2223 phase increased from 0 to 30% when the sintering duration at 855°C increased from 1 to 12h.

1 緒 言

超伝導膜をデバイス化する過程で、試料の洗浄等に用いられる有機溶剤及び水分が超伝導特性に影響を与える可能性がある。我々は前報^{1,2)}で、Bi系超伝導膜を酢酸塩とプロピオン酸を用いたゾル・ゲル法により作製し、膜をアセトンあるいは水に浸漬して臨界温度(T_c)の変化を観測した。本研究ではプロピオン酸(C_2H_5COOH)に炭化水素基 CH_3 を増やした酪酸(C_3H_7COOH)、あるいはpH及び粘度調整のためアンモニア水を添加した酪酸を溶

媒として膜作製を行い、水及び有機溶剤が及ぼす T_c への影響を見るために浸漬実験を行った。

我々は前報²⁾にて、Bi系超伝導膜のプロピオン酸への完全溶解が10分間という短時間で起こることを見だしている。そこで本研究では2223相(高 T_c 相)単相粉末をプロピオン酸に溶解させた溶液を用いて膜作製を行った。作製した膜の相同定をX線回折(XRD)で、超伝導特性を直流四端子法による電気抵抗の温度依存性測定より求め、酢酸塩を用いて作製した膜と比較検討した。

2 実験方法

2.1 出発溶液の作製及び成膜

溶質に酢酸塩 BiOCH_3COO , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, 溶媒にはプロピオン酸及び酪酸を用いた。組成を $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=2.2:0.4:2.0:2.2:3.2$ となるように秤量し、溶液の総金属イオン濃度が 1.0mol/l 及び 1.5mol/l となるようにプロピオン酸及び酪酸に溶解させた。pH及び粘度の調整のため 1.5mol/l の溶液にはアンモニア水を加えた。Table 1 に作製した溶液の種類を示す。

Table 1 Starting solution

No.	solvent	molarity [mol/l]	volume% of aqueous ammonia [vol%]
①	propionic acid	1.0	0
②	propionic acid	1.5	20
③	butyric acid	1.0	0
④	butyric acid	1.5	6

単結晶 $\text{MgO}(10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.5\text{mm})$ (フルウチ化学製) 基板上に、スピンコート装置で溶液の塗布を行い、 105°C , 30分で乾燥後、 700°C , 30分で熱分解を行った。塗布・熱分解の操作を数回繰り返した後、 855°C , 30分-24時間で焼成を行った。熱分解及び焼成での昇温、降温速度は毎分 2.5°C である。

2.2 最適焼成時間の検討

溶液①を2回塗布した上に溶液②を1回塗布した試料を 855°C , 30分-24時間で焼成をし、その膜の電気抵抗測定及びXRDを行い、最適焼成時間を検討した。

2.3 水及びアセトンへの浸漬

電気抵抗測定の結果、溶媒に酪酸を用いた膜でのみ T_{c0} が確認できたため³⁾、浸漬実験には溶液③及び④を使用して作製した膜を使用した。溶液③を1回塗布した上に溶液④を2回塗布し、それを 855°C , 12時間で焼成し、水及びアセトンにそれぞれ24-48時間、6-18時間浸漬し、浸漬前後の T_c を比較した。

2.4 超伝導体粉末を溶解した溶液による膜の作製

超伝導体粉末 ($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$, 戸田工業製) 5g をプロピオン酸に溶解し、全量 50ml の溶液とし、基板上への塗布処理を10回繰り返した後、 855°C で、1時間及び12時間焼成を行った。作製した試料は電気抵抗測定及びXRDにより評価を行った。

3 実験結果

3.1 最適焼成時間の決定

2.2の試料を 855°C で焼成したときの、焼成時間による2223相、2212相及び2201相の割合をFig.1に示す。各相

の割合はXRDによる(002)回折線の強度比より見積もった。焼成時間を長くするにつれ2223相の割合が増加し、12時間を境に減少していることが分かる。これらの試料の電気抵抗-温度曲線をFig.2に示す。どの試料においても電気抵抗ゼロは得られなかったが、65 K (使用した測定機器での最終到達温度) での抵抗値は焼成時間12時間のときに最も低かったので最適焼成時間を12時間と判断した。

Fig.1 Sintering time vs. volume ratio of 2223, 2212 and 2201 phase.
○ : 2223 phase △ : 2201 phase
● : 2212 phase

Fig.2 Temperature dependence of resistance.
Sintering time :
(a) 30 min. (d) 18 h.
(b) 6 h. (e) 24 h.
(c) 12 h.

3.2 水及びアセトンによる影響

Fig.3に浸漬前と水に24時間浸漬した後の電気抵抗-温度曲線を示す。浸漬前では T_{c0} (電気抵抗が $10^{-6}\Omega$ に達し

Fig.3 Temperature dependence of resistance for the samples soaked in water.

Soaking time: ● 0 h. ○ 24 h.

Fig.4 XRD patterns for film samples prepared by heated oxide films obtained from 2223 oxide-solute propionic acid for (a) 1 h, (b) 12h at 855°C and (c) for starting powder.

○ : 2223 phase △ : 2201 phase
● : 2212 phase A-D : unknown phase

た時の温度を T_{c0} とした)が77Kであったが、浸漬後は72 Kと劣化が見られた。水に36時間及び48時間浸漬した試料においては、 T_{c0} は確認されず、いずれも65Kにおける抵抗値は $10^3 \Omega$ オーダーであった。

アセトンには6, 12, 18時間浸漬を行った試料全てにおいて抵抗値は 1Ω オーダーであった。

3.3 超伝導粉末を溶解した溶液を用いた膜の特性

Fig.4に(a)1時間焼成した試料, (b)12時間焼成した試

Fig.5 Temperature dependence of resistance for films (a) and (b) in Fig.4.

Fig.6 XRD patterns for film samples prepared using (a) 2223 oxide- and (b) acetate-solute solution.

料, (c)2223原料粉末のXRD図を示す。焼成時間1時間の試料では大部分が2212相であり2223相及び2201相は確認されない。未知相B, Cは、それぞれ Bi_2O_3 , Ca_2PbO_4 であると推測される。焼成時間12時間では2223相が生成しているが微量であり、2201相が多く見られるようになった。どちらの焼成時間においても原料粉末がほぼ2223相単相であったのとは比べて、明らかに悪くなっていることが分かる。

Fig.5に1時間及び12時間焼成した試料の電気抵抗-温度

曲線を示す。12時間焼成の試料では2223相による110 K付近での落ち込みと、2212相による80 K付近での落ち込みが見られたが、抵抗ゼロには至らなかった。1時間焼成の試料は半導体的挙動を示した。

原料に(a)酢酸塩、(b)超伝導体粉末を溶かした溶液を用いて作製した膜のXRDをFig. 6に示す。焼成条件は共に855°C、12時間である。(002)回折線の強度比から計算した2223相の割合は、それぞれ40%、30%であった。

4 まとめ

1. 作製した膜を、水及びアセトンに浸漬することにより電気抵抗への影響が見られた。水に24時間浸漬した試料の、 T_c 値は浸漬前と比べて5 K低下した。36時間以上水に浸漬した試料では、測定範囲内(65 K以上)で T_c を示さなくなった。アセトンに浸漬した試料では、6時間以上の浸漬で T_c を示さなくなった。

2. 超伝導粉末を溶解した溶液を用いて作製した膜では、焼成時間を1時間から12時間へ増加させたとき、2223相割合が0%から30%へと増加した。

謝 辞

戸田工業(株)製高Tc相粉末試料を御提供して下さいました岡山大学高田潤教授、XRD測定に御協力頂いた石川県工業試験場中村静夫氏、宮本正規氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 田中, 坪田, 石川, 大橋, 高畠: 粉体および粉末冶金, **41**(1944)416-419.
- 2) 高畠, 田中, 坪田, 石川, 大橋: 粉体および粉末冶金, **41**(1994)420-423.
- 3) 高畠, 坪田, 石川, 大橋: 粉体および粉末冶金, **41**(1994).