琉球大学学術リポジトリ

Y-Ba-Cu-O系高温超伝導体の電気的特性の格子定数および成形圧依存性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 琉球大学工学部 公開日: 2008-04-01 キーワード (Ja): キーワード (En): high-Tc superconducting oxide, Y-Ba-Cu-O system, forming pressure, annealing, electrical resistivity, oxygen deficiency, X-ray diffraction pattern, SEM 作成者: 渡久地, 實, 比嘉, 晃, 屋良, 卓也, 新垣, 修, 山下, 崇, Toguchi, Minoru, Higa, Akira, Yara, Takuya, Arakaki, Osamu, Yamashita, Takashi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/5509

Y−Ba−Cu−O 系高温超伝導体の電気的特性の格子定数および成形圧依存性

渡久地　實*　比嘉　晃**　屋良卓也**
新垣　修**　山下　崇*

Effect of Forming Pressure and Lattice Constant on the Superconductivity of Y−Ba−Cu−O Compound

Minoru TOGUCHI*, Akira HIGA**, Takuya YARA**, Osamu ARAKAKI** and Takashi YAMASHITA*

Abstract

High Tc Y−Ba−Cu−O superconductors were prepared by conventional sintering and annealing technique from calcined pellets which formed under pressure of 1, 2, 3, 4 ton/cm². It is found that the critical temperatures Tc of the specimens sintered in air are independent on the forming pressure but dependent on the lattice constant c. The lattice constants a and b are very stable under any preparated condition. And it is found by micrograph observation that the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ specimen include many piller shaped single crystals is the high Tc (> 90 K) superconductor. Discussions are also given for the annealing treatment to the poor superconducting samples.

Key Words: high−Tc superconducting oxide, Y−Ba−Cu−O system, forming pressure, annealing, electrical resistivity, oxygen deficiency, X−ray diffraction pattern, SEM.

1．まえがき

1911年にライデン大学の K. Onnes によって発見された超伝導現象は，完全導電性，完全反磁性という特異な現象を示す，全く新しい物理現象であった。

その後数々の金属および金属化合物の超伝導物質が次々と発見されたが，その臨界温度は Nb_3Ge の23.5K以降13年間上昇せず，かつまたBCS理論を中心とした理論，実験の双方の面から，臨界温度の上限は高々40Kと推定されていた。従って超伝導体の活用は液体ヘリウムを冷媒として用いることが前提となり，その応用分野は非常に限られていた。しかし1986年4月に J. G. Bednorz と K. A. Müller[1] によって発見された酸化物超伝導体 [$(LaBa)_2CuO_4$] は約30Kで超伝導転移が起こることを示唆し，金属および金属化合物以外のセラミックスでも超伝導現象が起こることを示した。その後 Y−Ba−Cu−O 系の発見[2)3)]により，液体窒素温度（77K）より高い温度（90K以上）で超伝導状態を得ることが可能となり，超伝導応用がより実用性の高いものとなった。

受付：1989年5月15日
＊工学部電気工学科
Depertment of Electrical Engineering, Faculty of Engineering
＊＊Graduate Student, Electrical and Information Engineering

本論文では固相反応法によりYBaCuO酸化物超伝導体を作製し，その抵抗率の温度依存性を調べ，同時に，表面の光学顕微鏡およびSEMによる観察，X線回折による結晶の分析を行なった結果，試料の成形圧や試料中の結晶の格子定数の変化によるその超伝導特性への影響についていくつかの知見を得たので報告する。

2．実験装置および実験手順

YBaCuO系酸化物超伝導体の作製法とその分析について説明する。

試料の作製は，固相反応法を用いた。

出発材料は純度99.99％のY_2O_3, $BaCO_3$, CuO粉末を用い，Y: Ba: Cu＝1：2：3（モル比）となるようにそれぞれの試薬を計量する。YBaCuO系は水分により劣化するので，試薬を混合する前に各々電気炉で，120℃で乾燥させる，そして，粒相互の接触をよくするためメノウ製乳鉢で粒形ができるだけ小さくかつ均一になるように充分混合する。

混合後粉末試料を蒸発皿に移し，電気炉で900℃20時間の仮焼を行なう。仮焼物を再び乳鉢ですり潰し，直径25mmのステンレス製金型に入れ油圧プレス(SHIMAZU RH-50)で加圧して，1，2，3，4 ton/cm²でペレット状に成形する。得られたペレットを920℃～950℃10時間焼結した後，炉を2℃/minで400℃まで冷却し，400℃4時間アニールして試料を作製した。

抵抗率の温度依存性の測定系をFig.1に示す。

試料冷却には，クライオスタットを用いる。Fig.2に示すように試料を取り付けロータリーポンプを用いてクライオスタット内を10^{-3} Torr台まで排気した後低温ヘリウムガスを循環させるコンプレッサーによって冷却を開始する。この冷却システムの冷却能力は2.5Wであり，試料装着時の到達温度は12Kである。

クライオスタット内には温度センサー（Siダイオード），抵抗測定用リード線が取り付けてある。これらはそれぞれ，温度コントローラ，ディジタルマルチメータに配線され，温度および試料の抵抗値を測定する。

測定した温度および抵抗のデータは，パソコンに読み込まれ，それぞれのデータはX－Yプロッタによってリアルタイムで処理される。各装置間のイン

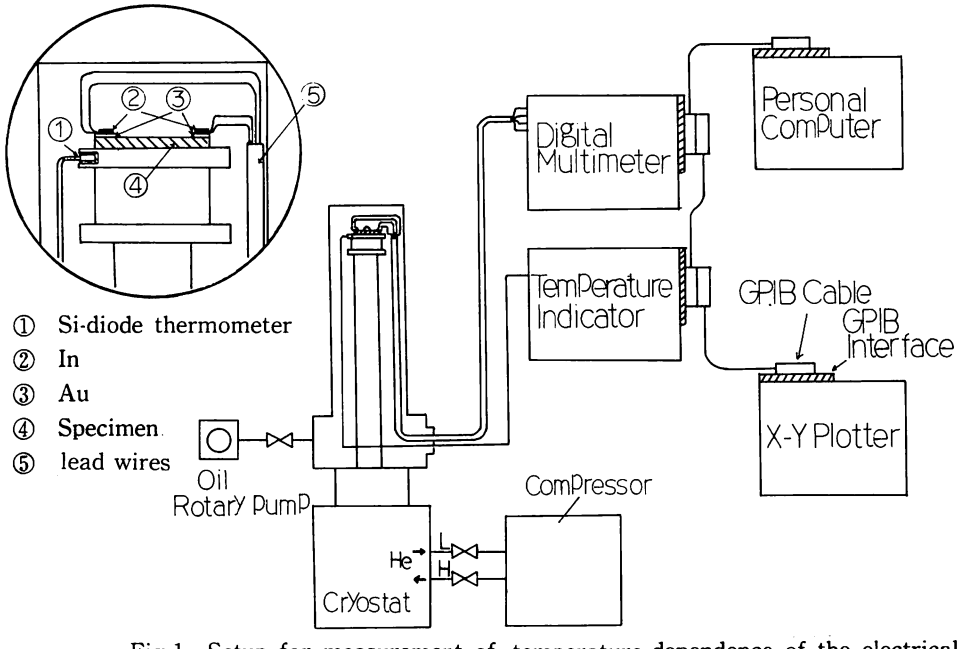


Fig.1　Setup for measurement of temperature dependence of the electrical resistivity of high Tc Superconductor.

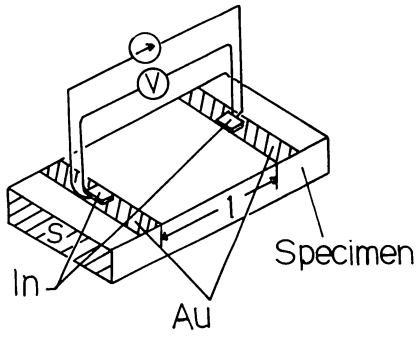


Fig.2 Arrangement of the resistivity measurement.

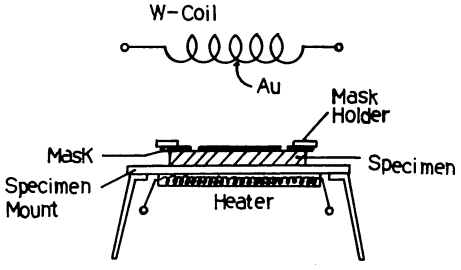


Fig.3 Evaporation System of electrode for resistivity measurement.

タフェースにはGPIBを用いている。

抵抗率測定用試料は，作製したバルクより短冊状の小片に切り出し，試料表面に真空蒸着法を用いて金電極を作製した。一般にバルクの抵抗率ρは，四端子法による測定を行ない$\rho=(V/I)\cdot(S/\ell)$の式を用いて算出される。ここで，Sは断面積，ℓは電極間距離である。しかし実際には測定試料が小さいことから両端に電極を設けるとリード線を取り付けることが困難となる。そこで我々はFig.2のようにして試料の上面に電圧端子と電流端子を共通にして抵抗率測定を行なった。

次に抵抗率測定用試料の切り出しとその電極付けについて述べる。

ペレットから抵抗率測定用試料を約1.2×2×1.5mmの短冊状に切り出し，表面をエメリー紙の500番，1200番，2000番を用いて研磨し，メタノールで15分間超音波洗浄を行なう。その後Fig.3に示した状態で試料とマスクを試料台に置き，真空槽内にセットする。真空槽内を5×10^{-6} Torrまで排気した後，蒸着を行なった。蒸発源にはW製ヘリカルコイルを用い，電極材料には金（18～30mg）を用いる。蒸着の際には，試料と金電極のなじみをよくするために，試料を約130℃に保って蒸着を行なった。リード線は金線を用い，インジウム圧着法によって電極上に取り付けた。

なお，作製した試料の表面状態を調べるため，光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）により観察を行なった。

3．結果および考察

3．1　$YBa_2Cu_3O_{7-x}$試料の作製

原料のY_2O_3, $BaCO_3$およびCuOを調合して乳鉢で充分混合すると全体の色は白っぽい灰色となる。これを蒸発皿に移し，電気炉で900℃20時間仮焼した仮焼粉は，粗粒化または凝集化している。この時全体の色は濃緑色または黒色である。

仮焼後もう一度乳鉢で充分粉砕混合すると粒子は非常に粘度が低いさらさらした状態になる。この時の色は黒色である。しかし，仮焼が十分でない場合は，濃緑色となることがある。

試料は成形圧を1，2，3，4 ton/cm²としたとき，成形圧が高くなるに従って硬度は高くなる。このことから，成形圧が超伝導特性になんらかの影響を与えることが考えられる。このことについては3.2節で詳しく述べる。

成形したペレットを電気炉で，920℃～950℃で10時間焼結した後炉内を2℃/minで冷却し400℃で4時間アニールした試料は，灰色に近い黒色で，黒い斑点が見られる。斑点の部分は表面観察の結果，化学量論比が不完全な部分であることがわかった。

3．2　超伝導特性の成形圧依存性

成形圧の違いによって作製したペレットの硬度が異なることから我々は，成形圧によって超伝導特性および試料の結晶構造に変化が現われるのではないかと考え，成形圧をパラメータにとり，試料を作製し，粉末X線回折法によってその結晶構造を，さらに抵抗率の温度依存性によってその超伝導特性を調べた。試料を仮焼900℃20時間，成形圧1，2，3，4 ton/cm²，焼結920℃10時間＋400℃4時間の条件で作製し，抵抗率の温度依存性を調べたところTable1に示す測定結果を得た。

Table 1　Relation of forming pressure to temperature dependence of the resistivity.

Forming pressure [ton/cm²]	T_{con} [K]	T_{coff} [K]	ρ_{zero} [mΩ・cm]	α [μΩ・cm/K]
1	94.8	86.6	0.308	2.00
2	87.6	83.8	0.327	2.01
3	83.8	80.9	0.384	1.92
4	92.5	87.5	0.286	1.94

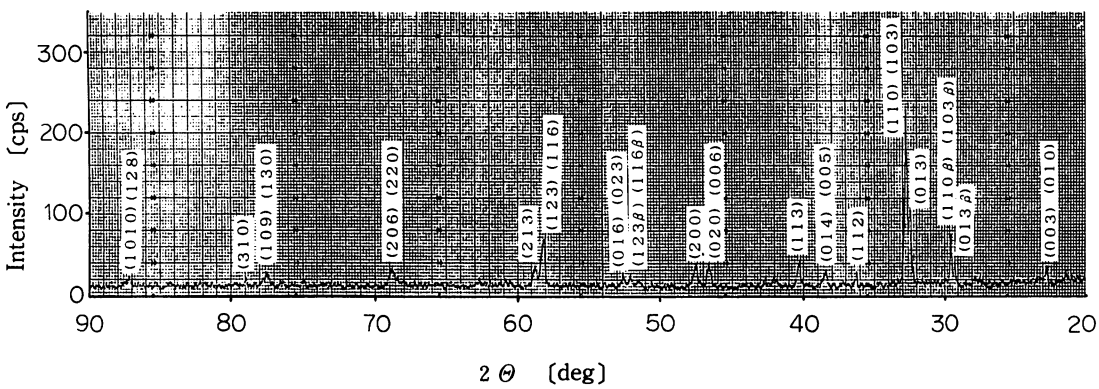


Fig.4　X－ray diffraction pattern of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ formed under pressure of 3 ton/cm².

Table 1より，試料の各測定値が近接していることがわかる。転移温度は，低い順に3，2，1，4 ton/cm²であった。この実験と同じ条件でもう一度実験を行なったところ今度は，転移温度の低い順に2，1，3，4 ton/cm²となり先の実験と傾向が異なる。このことから，この成形圧の範囲では，転移温度と成形圧の両者には大きな相関がないものと考えられる。

Fig.4は，成形圧3 ton/cm²の試料の粉末X線回折パターンである。図中には各面指数が示してある。これを見ると，(110) (103) 面からの回折線強度が最大ピーク示している。これは，バルクの $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超伝導体において最も顕著に現われる回折ピークである。また，(103) と (013)，(200) と (020)，(213) と (123) の回折ピークがそれぞれはっきり分離しているのがわかる。これは，a，b軸の格子定数が異なるために起こるもので，このことから，この試料は斜方晶の $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超伝導体であると考えられる。この粉末X線回折パターンより格子定数を算出し，格子定数と成形圧および転移温度との関係を調べた。Fig.5は，格子定数と成形圧の関係を示している。この図からわかるようにa,b軸はc軸に比べ変動が少なく安定である。しかし，a，b，c軸いずれの格子定数においても成形圧との相関は見られなかった。

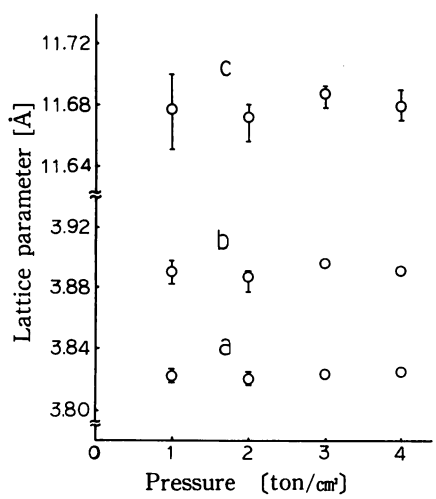


Fig.5　Orthorhombic lattice parameters a, b and c versus forming pressure.

また，光学顕微鏡およびSEMによる試料の表面

観察の結果からも，成形圧による結晶状態の変化は見られなかった。

これらのことから，成形圧（1～4 ton/cm²）が，超伝導特性および結晶構造に与える影響はかなり低いものであると考えられる。

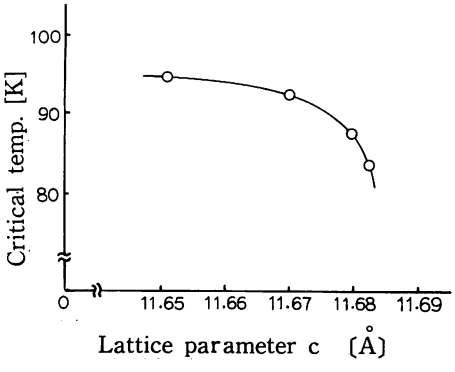


Fig.6 Lattice parameter c versus critical temperature

次に，c 軸の格子定数と転移温度との関係を Fig.6に示す。この図より，転移温度の上昇とともに c 軸が短くなるのがわかる。$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ において，酸素欠損量 x が大きくなると転移温度が下がることが報告されている[4)]。Fig.7 に示した $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の結晶構造において Ba–Ba 間の Cu–O 面の O 1 サイトの酸素，つまり負イオンが抜けていくと，それに隣接する Ba イオンがマーデルング力によって図の破線の円で示したように c 軸にそって，相互に遠ざかるように変位し，それに伴って c 軸が伸びると考えられる。Fig.6は，c 軸の伸張に伴って転移温度が低下することを明確に示している。

3．3　焼結温度と抵抗率の温度依存性

焼結時に試料を Fig.8のように炉内に配置し，920℃10時間＋400℃ 4 時間で焼結した実験では，試料の抵抗率の温度依存性が，Fig.9のグラフのような特性となった。パラメータには成形時の圧力をとっている。

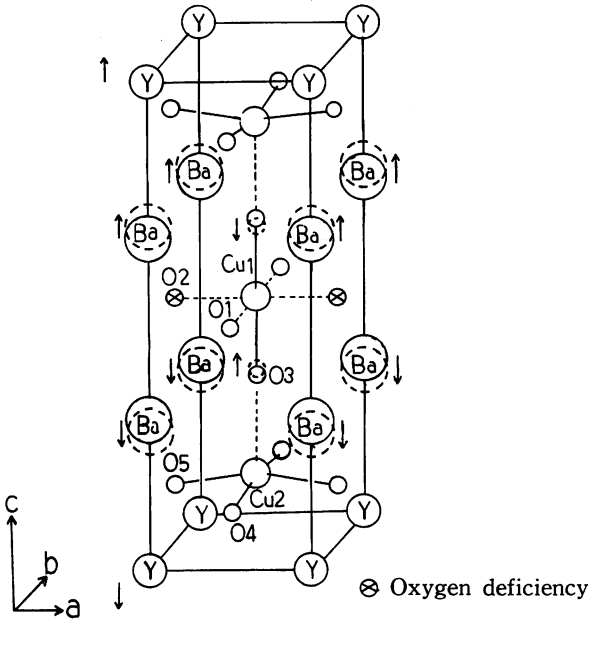


Fig.7 Orthorhombic structure for $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Dashed circles indicate the displacement between ions along the c-axis by deficiency of oxygen on O1 site. [5)]

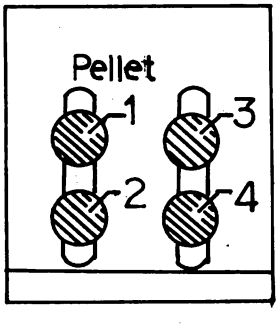


Fig.8 Location of the specimen pellets in furnace for sintering. Numbers in this figure mean forming pressure of 1, 2, 3, 4 ton/cm²

この実験では，成形圧の異なる 4 つの試料を同時に焼結したが炉の奥にあった成形圧 1 ton/cm²と 3 ton/cm²の試料が金属的特性を示し，炉の手前にあった 2 ton/cm²と 4 ton/cm²の試料が半導体的特性を示した。このように特性が二つのグループにわかれた原因は炉内の温度分布にあると考えられる。実験に使用した電気炉は，炉の奥にある熱電対の測定値をフィードバックして温度を制御するので，熱電対の近傍に配置した試料付近の温度は設定値とほぼ等しいが，手前にある試料では設定値より温度が低く

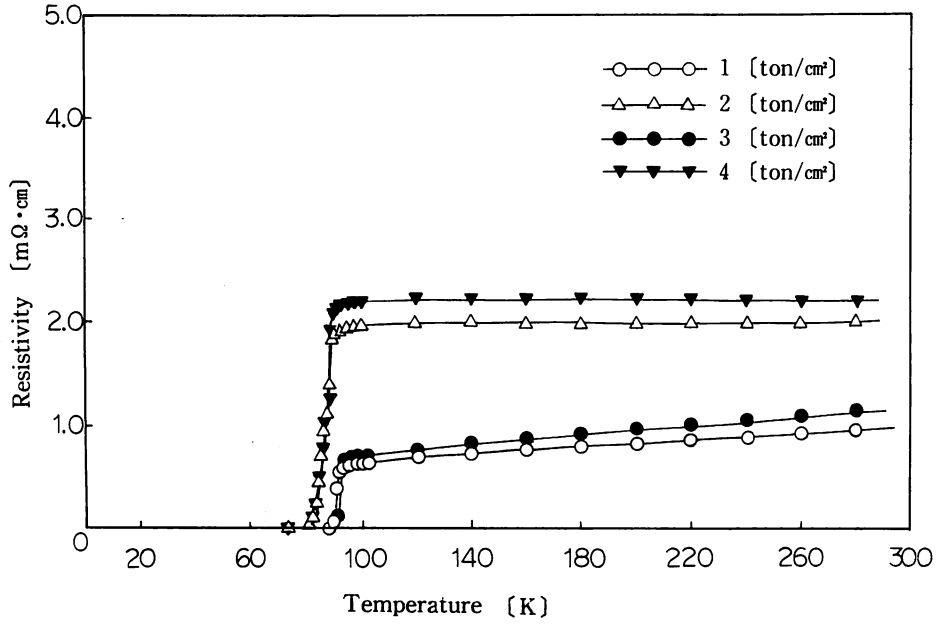


Fig.9 Temperature dependence of the resistivity for the specimens sintered at each positions indicated in fig.8.

なっているものと考えられる。そのため，その温度差が試料の諸特性に大きく影響をあたえたと考えられる。このことから複数の試料を焼結する時は焼結の温度が偏らないような状態で焼結を行なうべきであることがわかった。またこのことから920℃より低い温度で焼結した試料は，半導体的な特性を示すことがわかった。

そこで試料の焼結を確実に行なうため焼結温度Ts を920℃から950℃にあげて試料を作製した。その結果 Ts＝920℃の時の特性に比べ転移温度が約4K上昇した。このことから950℃は，焼結温度として有効であるといえる。

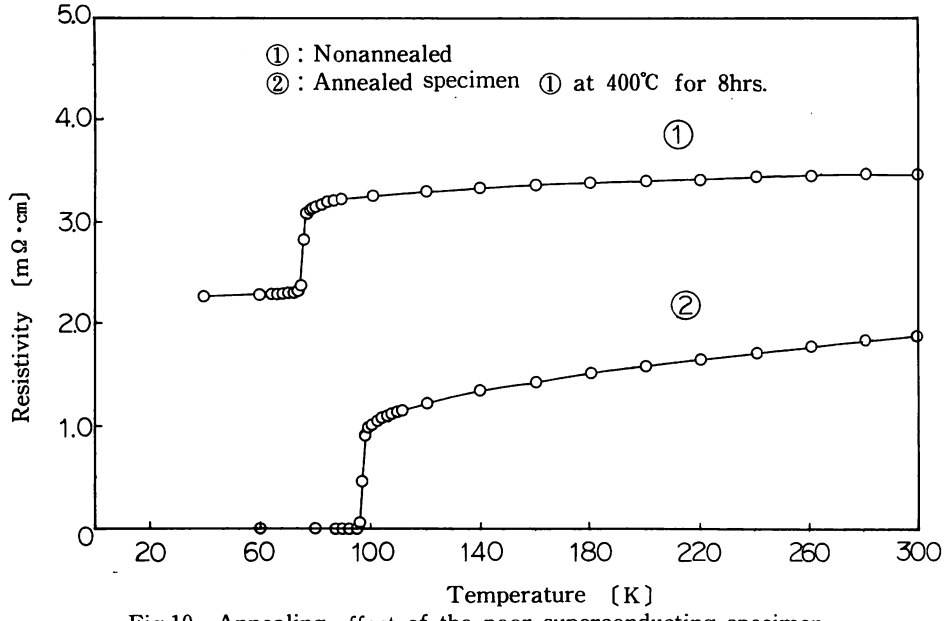


Fig.10 Annealing effect of the poor superconducting specimen.

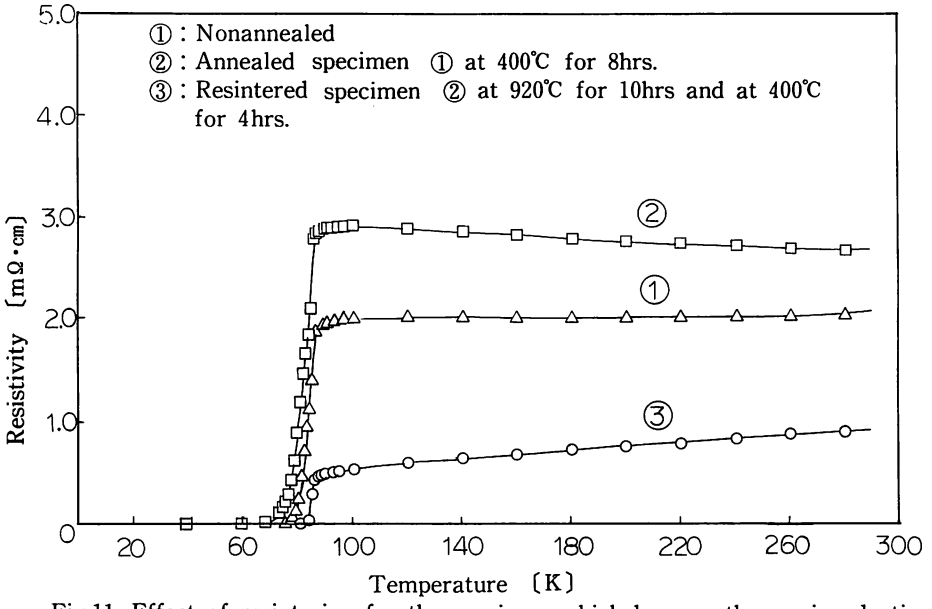


Fig.11 Effect of resintering for the specimen which became the semiconductive temperature dependence by annealing at 400℃ for 8hrs.

これらの実験結果から試料の超伝導特性は焼結温度に大きく左右されることがわかった。

作製した試料の中には，Fig.10の試料（試料ａ）①に示されるように抵抗の急激な変化は見られたもののゼロ抵抗が得られなかった試料や，Fig.11の試料（試料ｂ）①のように抵抗率の温度係数が小さく，やや半導体的特性を示すものなどもあった。そこで，試料ａ,ｂに対し，再度400℃，８時間の熱処理を試みた。

試料ａにおいては①から②のように変化し，抵抗率は小さくなり，転移温度も上昇し特性の改善が見られた。しかし，試料ｂについては抵抗率は大きくなり，温度係数が負となって半導体的特性が助長され，転移温度もわずかながら抵下し特性は逆に劣化した（Fig.11②）。そこで，試料ｂに対し今度は，焼結条件（920℃10時間＋400℃４時間）で再度熱処理を行なったところ，Fig.11③に見られるように抵抗率は小さく金属的特性を示すようになり，また転移温度も上昇した。この結果から，抵抗率の温度特性の改善には熱処理が有効であることがわかった。しかし，有効な熱処理条件（温度，時間等）は試料作製時に得られた特性により異なる。試料ａのようにゼロ抵抗が得られなくとも超伝導転移が見られ，抵抗率が金属的特性であれば，400℃，数時間で十分特性が改善される。また試料ｂのように抵抗率が半導体的特性を示すものには，再焼結を行なうのが有効であることがわかった。

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ は，酸素欠損量ｘが大きくなると転移温度が90Ｋ級で抵抗率が金属的特性を示す斜方晶相（オルソⅠ相）から，転移温度が50～60Ｋ級で抵抗率が半導体的性質を示す別の斜方晶相（オルソⅡ相）と，超伝導を示さない正方晶相（テトラ相）が生じるという報告がある。[6] この三種類の結晶状態のモデルから，熱処理によって試料に生じた現象を考察すると次のように考えられる。

試料ａは①状態において，オルソⅡ相とテトラ相が多く存在するためにオルソⅡ相による急激な抵抗低下を示したもののテトラ相によりゼロ抵抗に達しなかったと考えられる。この状態の試料に対し400℃８時間の熱処理を行なったところテトラ相，オルソⅡ相に酸素が供給され，オルソⅠ相への相転移が多く生じ，特性が改善されたと考えられる（②の状態）。試料ｂ①の場合ゼロ抵抗を示していることから，テトラ相は少なく，オルソⅡ相とオルソⅠ相とが均衡して存在すると考えられる。この場合，400℃８時間の熱処理において酸素の供給がなされず，逆にオルソⅠ相の酸素欠損が生じオルソⅡ相が増加したものと考えられる。そのため，②に見られるように，

半導体的特性がより顕著に現われ，特性が劣化している。

②状態から再焼結により③状態に変化した理由は，試料が融点付近まで加熱され，再結晶化によりオルソⅠ相の比率が増加した結果と考えられる。

作製した試料の光学顕微鏡およびSEMによる観察の結果，結晶はFig.12Aに示す直方体状の柱状構造の単結晶とFig.13Bに示す多角形多面体のブロック状構造の単結晶の二種類が見られた。

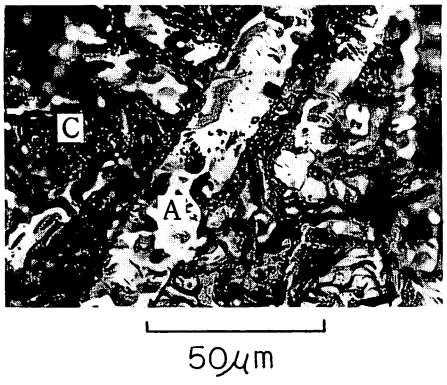


Fig.12 Micrograph of the pillar shaped $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystal.

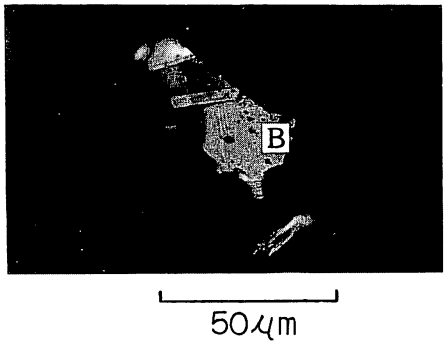
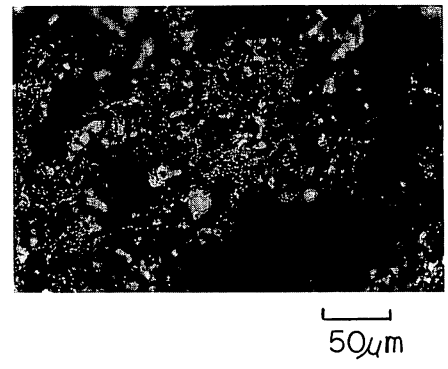


Fig.13 Micrograph of the block-like $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystal.

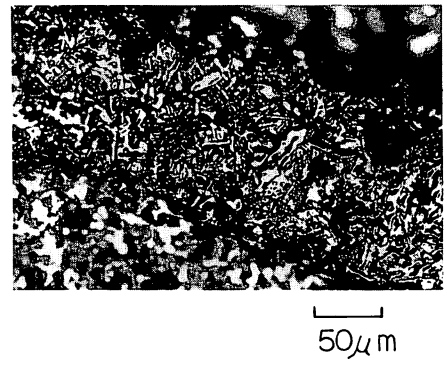
Aの柱状構造は長軸が数μm～100μm，短軸が数μm～十数μmであり，その特徴として表面が波打ち，成長は長軸方向に促進されることが挙げられる。また柱状構造では，結晶同士が密接して団塊を形成したり，近接する結晶が融合して100μm台の大きな融合結晶を形成することが多い。

Bのブロック状構造は最長辺が数十μmのものが多いが最大の結晶では，最長辺が約170μmのものも観測されている。ブロック状結晶の特徴は表面が滑らかで双晶が見られ，ペレット表面から垂直に約10μm成長することが特徴である。ブロック状結晶は単独で成長し，結晶同士の密集状態は見られない。

A，Bどちらの結晶状態でもない部分は，金属光沢を持たない微粒子状の構造物である（Fig.12Cの部分）。これは，化学量論比が不完全な部分で非超伝導物質と考えられる。



a. Semiconductor-like specimen.



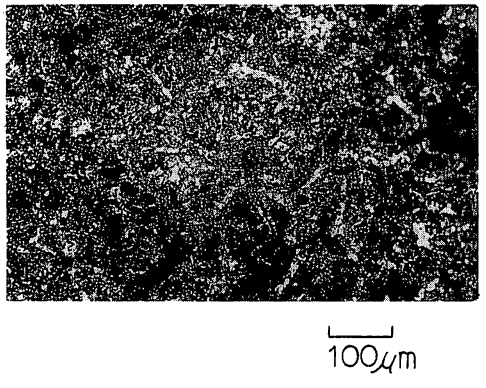
b. After resintering at 920℃ for 10hrs and at 400℃ for 4hrs.

Fig.14 Change in the surface condition of the specimen by resintering.

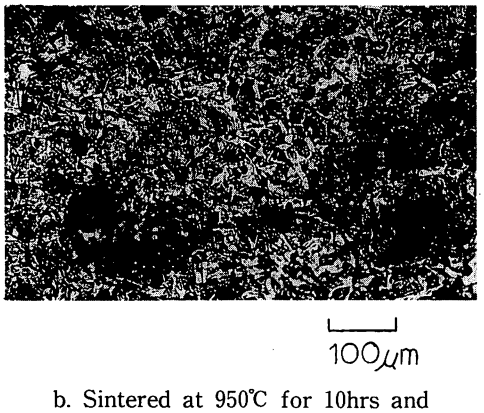
熱処理によって半導体的特性から金属的特性に改善された試料の表面写真をFig.14a，bに示す。Fig.14aからわかるように半導体的な特性の場合には，柱状結晶の密集部がほとんど見られないが，再焼結による熱処理の結果Fig.14bのように柱状結晶が一面に拡り，ひとつひとつの結晶の大きさが大きくなっていることがわかる。

多くの試料の観察の結果，金属的特性を示す試料においては，柱状結晶の集合体が多く見られる。一

方半導体的特性を示す試料においては，柱状結晶の密集部分があまり存在せず，微粒子状構造物が全体を覆い，所々にブロック状結晶と微小な柱状結晶が存在するという状態であることがわかった。このことから柱状結晶は，超伝導特性を示す斜方晶単結晶であると考えられる。よって柱状結晶のしめる割合を増やすことができれば超伝導特性の改善がはかれるものと考えられる。



a. Sintered at 920℃ for 10hrs and annealed at 400℃ for 4hrs.



b. Sintered at 950℃ for 10hrs and annealed at 400℃ for 4hrs.

Fig.15 Micrograph of the surface of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ specimen.

Fig.15 a，b に焼結温度 Ts がそれぞれ920℃と950℃で処理された試料の表面観察写真を示す。図の比較から温度 Ts をあげることにより，柱状結晶の割合が増加していることがわかる。また実際に転移温度も Ts＝920℃の時には，Tc off＝約89 K であったが，Ts＝950℃で処理した時には Tc off ＝ 93.3 K まで上昇した。

このように柱状単結晶の比率と超伝導特性には相関があり，柱状単結晶の観察により良好な超伝導特性の作製条件を同定することができる。

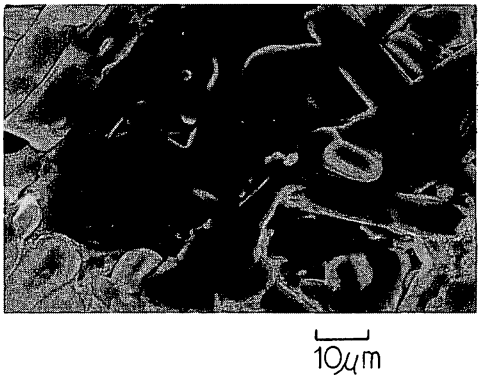


Fig.16 SEM photograph of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Specimen which include many piller shaped single crystals.

Fig.16に SEM による表面観察写真を示す。写真の部分は，柱状結晶の密集が見られるところである。結晶中のいくつかの部分に年輪状の積層構造が見られ，結晶成長が層を積み重ねるように進むことが考えられる。

4　まとめ

作製した超伝導体 $YB_{a2}Cu_3O_{7-x}$ の各特性を測定した結果次のことがわかった。

1．成分比 Y：Ba：Cu＝1：2：3，仮焼900℃，20時間成形圧 1 ～ 4 ton/cm²，焼結920℃～950℃10時間＋400℃ 4 時間の条件で90 K 級の超伝導バルクを得た。
2．超伝導特性の成形圧依存性を抵抗率の温度依存性，表面観察，およびX線回折による格子定数の測定によって調べた結果，超伝導特性の成形圧依存性は 1 ～ 4 ton/cm²の範囲で相関が低いことがわかった。
3．ゼロ抵抗が得られない試料および半導体特性になった試料に対して，熱処理は，特性の改善に有効であることがわかった。しかし，熱処理条件は，作製時に得られた試料の特性により異なることがわかった。
4．抵抗率の温度特性が，金属的となる試料には柱状の結晶体が密集してみられることから，この柱状結晶が超伝導特性を示す斜方晶であると考えられる。また，試料表面に見られる黒い斑点状の部分は，超伝導特性を示さない

微粒子の集合物と考えられる。

5．焼結温度を920℃から950℃に上げたところ，柱状結晶の密集度が上がり，試料の特性が向上した。このことから，焼結温度として，950℃が有効な温度であることがわかった。

6．転移温度と格子定数 c とは相関があることがわかった。c 軸が長くなると転移温度が低くなる傾向が見られた。試料の酸素欠損量が大きくなると転移温度が低くなるが[4]，この時 c 軸方向に並んでいる Ba イオン同士のマーデルング力により c 軸が伸びるものと考えられるので，われわれの結果はそのことをよく説明している。

試料の成形には本学部機械工学科の油圧試験機を用いた。

参考文献

(1) J. G. Bednorz and K. A. Müller :Z. Phys. B64, 189 (1986) .

(2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu :Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).

(3) S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima :Jpn. J. Appl. Phys. 26, 314 (1987).

(4) E. Takayama–Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato :Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1156 (1987).

(5) H. Oyanagi, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1233 (1987) .

(6) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, H. Takeya, T. Shibuya and K. Terakura: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L682 (1987).