

超伝導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の熱履歴と電気特性の相関Relationship between thermal history and electrical property in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高 橋 裕\*・森 実\*・石 田 洋 一\*  
Yutaka TAKAHASHI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

## 1. は じ め に

超伝導酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の超伝導特性は合成の熱履歴に敏感である。その原因としては

- (1) 液相から合成した場合 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ が初晶として析出し、包晶点が約 $1050^\circ\text{C}$ で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が析出する<sup>1)</sup>。
- (2) 約 $950^\circ\text{C}$ 付近に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ と $\text{BaO} \cdot n\text{CuO}$ の共晶点を持つ<sup>2)</sup>。
- (3)  $550 \sim 700^\circ\text{C}$ で酸素原子の規則化による正方晶→斜方晶変態を起こす<sup>3)-6)</sup>。
- (4) (3)の反応は焼成雰囲気中の $\text{O}_2$ の分圧に依存する<sup>7)</sup>。などの要因により、組織的に(電気的にも)不均一になりやすいためである。このように繊細な材料であるにもかかわらず、かなりの組成のずれ<sup>8)</sup>や焼成条件が不完全な試料に対しても一応超伝導特性を示すのは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 自身が優れた特性を持っているためであり、多段階の熱処理を施すことにより特性が大幅に改善される可能性がある。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の結晶構造は酸素欠損形ペロブスカイト構造である。高温( $900^\circ\text{C}$ 以上)においては反応および拡散は活発におこるが欠損量 $x$ が大きく、高温相(正方晶)は半導体である<sup>9)</sup>。この試料を冷却すると酸素が $b$ 軸方向に規則化することによる斜方晶への変態が起こり超伝導特性を示すようになる。この反応は酸素の吸収・拡散を伴った変態である。したがって低温( $500 \sim 700^\circ\text{C}$ )における拡散定数は高温のそれと比較して著しく小さいため、低温域での熱処理は十分にゆっくり行わなければ平衡状態に達しないと考えられる。

このような低温域において酸素の吸収は連続的であるが、正方晶→斜方晶変態点直下の温度領域は特に重要である。つまりこの変態は格子歪を伴っているため、低温域で十分長時間保持することによる歪緩和を行わないと酸素の規則化が促進されないと考えられるからである。

\*東京大学生産技術研究所 第4部

本報では電気抵抗測定から変態点下の $500^\circ\text{C}$ での長時間焼鈍の有効性を示す。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 試料作製

試料作製は固相反応法により行った。

- (1)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ を $[\text{Y}]:[\text{Ba}]:[\text{Cu}]=1:2:3$ の比で秤量、混合する。
- (2) アルミナボート上で空气中 $920^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$ →空冷の条件で仮焼結する。
- (3) (2)の粉体を破碎し、直径 $10\text{mm}$ 厚さ約 $1\text{mm}$ のディスク状に成形する。
- (4) アルミナボート上で空气中 $1000^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ →アルミナボート上で空冷の条件で本焼結する(試料1)。

試料1を特徴付けるため、

試料2: アルミナボート上で空气中 $1000^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ →アルミニウム箔上で空冷

3: アルミナボート上で空气中 $1000^\circ\text{C} \times 40\text{min}$ →液体窒素中に急冷

との比較を行った。

(1)~(4)の過程を経た試料1を $900^\circ\text{C}$ から表1の条件で再熱処理を行った。(ただし試料Gは $500^\circ\text{C}$ のみで再熱処理した)

試料A:  $500^\circ\text{C}$ で長時間保持→炉冷

B:  $500^\circ\text{C}$ で長時間保持→空冷

C:  $500^\circ\text{C}$ で長時間保持→液体窒素中に急冷

D:  $500^\circ\text{C}$ で5時間保持→液体窒素中に急冷

E:  $500^\circ\text{C}$ で1/4時間保持→液体窒素中に急冷

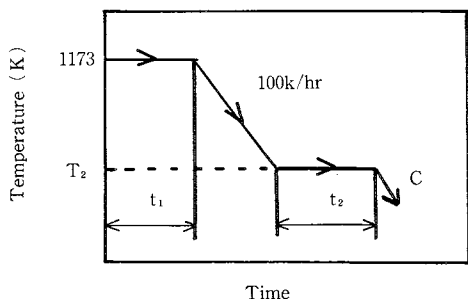
F:  $600^\circ\text{C}$ で長時間保持→液体窒素中に急冷

G:  $500^\circ\text{C}$ のみで再焼鈍→液体窒素中に急冷

試料A, B, Cは $500^\circ\text{C}$ における平衡状態に達しており、これらを比較することにより $500^\circ\text{C}$ 以下の冷却速度が超伝導特性に及ぼす影響がわかる。試料D, Eは低温域

表 1 試料の再熱処理条件

試料	保持温度 (K)	保持時間 (ks)		冷却条件
		$t_1$	$t_2$	
A	773	71.4	75.6	炉 冷
B	773	91.8	164.4	空 冷
C	773	57.0	81.0	急 冷
D	773	67.8	16.8	急 冷
E	773	40.8	0.9	急 冷
F	873	90.2	169.2	急 冷
G	773	—	255.6	急 冷



(700~500°C)を比較的速度で冷却した試料で、試料Cと比較することにより低温域の冷却速度依存性がわかる。試料Fを試料Cと比較することにより500°Cと600°Cの平衡相の特性の差がわかる。試料Gは500°Cのみで再焼鈍を行った試料で、この結果から高温域での再熱処理の必要性を判定することができる。

試料B~Gは所定の温度から室温までの冷却速度を速くした。冷却中の酸素の吸収を低減して高温相を凍結するためである。試料Bは試料を炉から出した後、直ちにアルミニウム箔の上に取り出して冷却した。これはアルミナポート上での冷却では十分な冷却速度が得られないためである。試料C~Gにおける急冷は液体窒素中にアルミナポートと共に急冷した。液体窒素中での冷却速度はそれほど速くはないが、冷却直後に試料表面に窒素気体のフィルムが形成されるため酸素の供給は断たれる。急冷後、液体窒素容器を真空槽に移して室温までもどした。これは冷却による霜からの水分による特性劣化<sup>(10)(11)</sup>を防ぐためである。

## 2.2 電気抵抗測定装置

小型冷凍装置SRD-204 (住友重機製) に試料ステージと真空容器を敷設した低温用電気抵抗測定装置を試作した。約3時間で15Kまで、最低到達温度は12Kの性能を持つ。

電気抵抗測定は4端子法を用いた。ペレットにヤスリで傷を付け割ることにより矩形に成形した (10×3×1 mm)。新生面にAgを真空蒸着して電極を形成した。導線

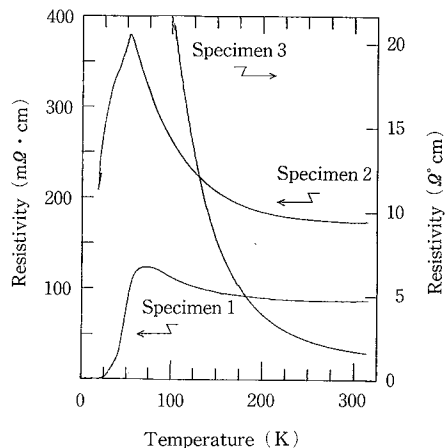


図 1 1000°C×40minの試料の抵抗率の温度依存性  
試料1：アルミナボード上で空冷 (左のスケール)  
試料2：アルミニウム箔上で空冷 (左のスケール)  
試料3：液体窒素中で急冷 (右のスケール)

との接続は銀ペーストを用いた。

試料温度は液体窒素で校正したAu+0.07%Fe-Chromel熱電対で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 試料1 (1000°C×40min→空冷) の電気特性

1000°C×40minの本焼結後の冷却速度を変えた試料 (試料1~3) の電気抵抗特性を図1に掲げる。液体窒素中に急冷して酸素の供給をたった試料3では室温における抵抗率が約1桁高く、半導体的特性を示す。

これに対して試料2 (アルミニウム箔上で空冷) した試料では50K付近で抵抗率の低下を示すようになる。このことは空冷中に酸素の拡散・吸収が生じたことを示す。高温域 (1000~700°C) では酸素の拡散が速く一部にTc=50Kの超伝導相が形成されていることを意味する。また抵抗率の減少が緩やかなのは表面層と試料中心では酸素濃度 (すなわち電気特性) に差があり不均一であることを示している。

さらに冷却速度が遅い試料1 (ボード上で空冷) では酸素の吸収が促進される。60K付近から抵抗が減少し20K付近で零抵抗を示す。試料2と同様に遷移は緩やかである。この試料を再熱処理して特性を向上させた結果を以下に示す。

### 3.2 500°C以下の冷却速度依存性

図2に500°C以下の冷却速度を変えた試料A, B, Cの電気抵抗の温度依存性を示す。冷却速度が速い試料B, Cは遷移開始温度 ( $T_c^{on}$ ) および零抵抗を示す温度 ( $T_c^{off}$ )

## 研 究 速 報

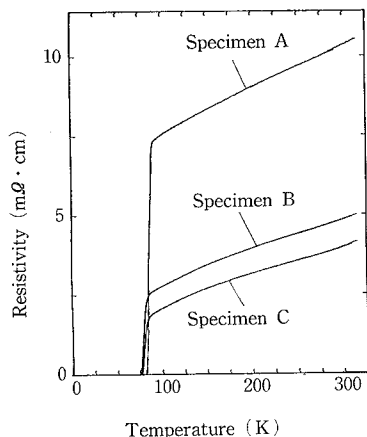


図 2 500°C以下の冷却速度と抵抗率の関係  
試料 A: 炉冷, B: 空冷, C: 急冷

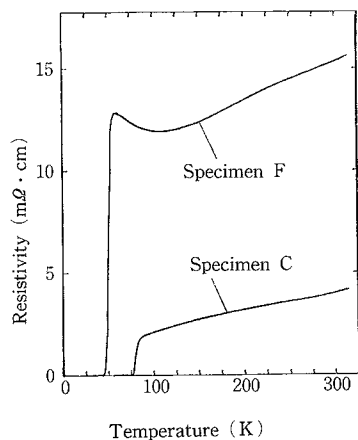


図 4 試料 C (500°C急冷) と試料 F (600°C急冷) の電気特性の差

はほぼ一致しており常伝導領域における挙動も一致していることから実験精度内で差はないといえる (抵抗値を抵抗率に換算する時の形状因子が 0.5~2 倍程度の誤差を含む)。

これに対して炉冷した試料 A では  $T_c^{on}$  および  $T_c^{off}$  はいくぶん高くなっており、常伝導領域においては直線的である。しかし試料 B, C との差はわずかで 500°C 以下の冷却速度依存性は小さいことがわかる。

この原因としてはすでに 500°C の平衡相が室温における平衡相とほぼ同じ特性を持つためであると考えられる。大気中 500°C における欠損量は  $x=0.12$  である<sup>7)</sup>。  $x=0 \sim 0.2$  の領域は一般に Ortho (I) 相<sup>12)13)</sup> と呼ばれ  $T_c$  は約 90 K で  $x$  に対する依存性は小さい。したがって 500°C における平衡相は Ortho (I) 領域に存在するため室温平衡相

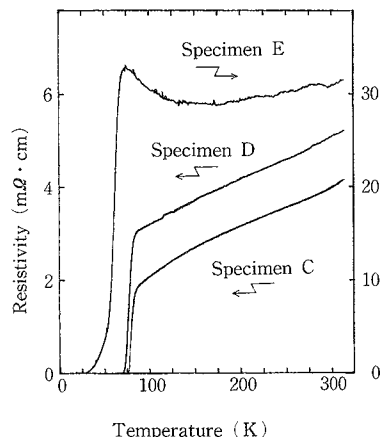


図 3 500°C における保持時間と抵抗率の関係  
試料 C: 22 時間保持 (右のスケール)  
試料 D: 5 時間保持 (左のスケール)  
試料 E: 15 分保持 (左のスケール)

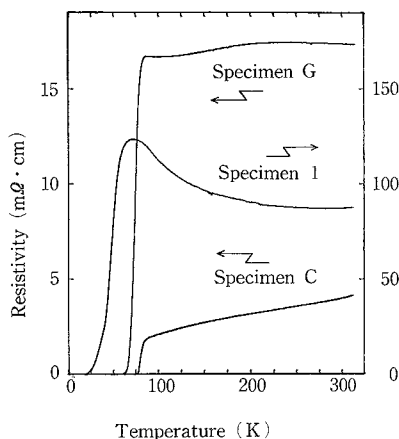


図 5 500°C のみでの再熱処理効果  
試料 G: 500°C のみ (左のスケール)  
試料 1: as-grown (右のスケール)  
試料 C: 900→500°C (左のスケール)

とほぼ同じ特性を示すと考えられる。

### 3.3 500°C での保持時間依存性

図 3 に 500°C での保持時間を変えた試料 C, D, E の電気抵抗特性を示す。保持時間が長くなるにつれて  $T_c^{on}$  および  $T_c^{off}$  は上昇するが、 $T_c^{off}$  の保持時間依存性のほうが  $T_c^{on}$  のそれより大きいことがわかる。このことは保持時間が長くなるにつれて抵抗の落ち方が鋭くなり試料が均質化していることを示している。

ところがこの変化は時間に対して緩やかであり、試料 1~3 の結果とは対照的である。これは 500°C における酸素の拡散定数が小さく、前述の作製条件では最低 1 日は

研究速報

保持しないと均質にならないためである。

### 3.4 500°Cと600°Cの急冷相の差

図4に試料C (500°C急冷)と試料F (600°C急冷)の電気抵抗特性を示す。両者とも落ち方が鋭く均質な試料であると考えられるが $T_c^{on}$ および $T_c^{off}$ が著しく異なる。

このことは600°Cでの酸素欠損量が $x=0.27$ であることから説明される<sup>7)</sup>。 $x=0.25\sim0.5$ はOrtho (II)相と呼ばれ $T_c$ はおおよそ50Kで $x$ 依存性が小さい領域である<sup>12)13)</sup>。試料Fはこの領域に属し、試料C (Ortho (I)相)と比較して $T_c$ は約40K低い。Ortho (II)相からOrtho (I)相への遷移は $x=0.1$ 程度であるが $T_c$ の上昇は著しい。したがって600°C (以上)の平衡相を500°C (以下)の相に変えることが超伝導特性を著しく向上させることにつながる。

### 3.5 500°Cのみで再熱処理した試料の特性

図5に試料G (500°Cのみで再熱処理)と試料1 (as-grown), 試料C (900→500°Cで再熱処理)の電気抵抗特性を比較した結果を掲げる。試料1と比較すると室温における抵抗率が約1桁小さくなり $T_c^{on}$ および $T_c^{off}$ が向上していることから500°Cのみの熱処理でも特性は大幅に改善されることがわかる。ところが試料Cと比べると低温側にずれていることから500°Cでの平衡状態に達していない。

十分に長い時間500°Cで保持したのにもかかわらず平衡状態が得られないのは歪の影響であると考えられる。もとの試料1は速い速度で冷却したため内部に歪が存在する。これを高温で焼き戻し、歪の緩和を行いながら酸素の吸収を行った試料では500°Cでの平衡相が出現する(試料C)。ところが500°Cのみの熱処理では歪緩和が不十分で酸素の吸収および規則化があるところで停滞してしまうため完全な平衡状態が得られないと考えられる。したがって500°Cでの平衡相を得るためには高温から焼き戻す必要があると結論される。

## 4. ま と め

超伝導酸化物 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ は欠損量 $x$ が小さいほど特性が向上する。高温では酸素の拡散は活発であるが平衡状態で欠損量が多い。これに対して低温では拡散が悪くなり吸収が起こりにくい。このため両者の中間に最適の焼鈍温度が存在する。

500°Cにおける長時間焼鈍は特性改善に有効である。

この原因として

- (1) 大気と平衡状態を保つ欠損量は $x=0.12$ でありOrtho (I)領域である。
- (2) 斜方晶→正方晶変態による歪場の解消を行い酸素の規則化を促進している。

ためであると考えられる。

謝辞 電気抵抗測定装置の設計、製作に便宜をはかっていただいた住友重機械工業株式会社精密事業本部の方々に感謝します。測定回路設計を指導していただいた本学・工学部 鈴木泰之助手および実験を手つだっていただいた芝浦工大・卒論生 中井俊哉君に感謝します。

本研究は本研究所・選定研究費によりなされたものであり、ここに記して感謝の意を表します。

(1988年4月1日受理)

## 参考文献

- 1) H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Takahashi, T. Sasaki, T. Hirooka, T. Suzuki, T. Cizer and S. K. Deb: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L2007.
- 2) F. Takei: private communication (O. Fukunaga: Proc. International Sympo. on Fine Ceramics Arita, (1987), 33.).
- 3) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L665.
- 4) S. Sueno, I. Nakai, F.P. Okamura and A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L842.
- 5) A. Ono, M. Kobayashi, H. Nozaki and Y. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1987), L48.
- 6) I.K. Schuller, D.G. Hinks, M.A. Beno, D.W. Cappone II, L. Soderholm, J. -P. Lacquet, Y. Bruynseraede, C.U. Seger and K. Zhang: Solid State Commun., **63** (1987), 385.
- 7) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L1228.
- 8) D.G. Hinks, L. Soderholm, D.W. Cappone II, J. D. Jorgensen, Ivan K. Schuller, C.U. Seger, K. Zhang and J.D. Grace: Appl. Phys. Lett., **50** (1987), 1688.
- 9) T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L721.
- 10) B.G. Hyde, J.G. Thompson, R.L. Withers, J.G. FitzGerald, A.M. Stewart, D.J.M. Bevan, J.S. Anderson, J. Bimead and M.S. Paterson: Nature, **327** (1987), 402.
- 11) K. Kitazawa, K. Kishio, T. Hasegawa, O. Nakamura, J. Shimoyama, N. Sugii, A. Ohtomo, S. Yaegashi and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L1979.
- 12) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, H. Takeya, T. Shibuya, K. Terakura and F. Takei: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L682.
- 13) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, K. Koga and K. Terauchi: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L796.