YBa₂Cu₃O_x セラミックスにおける超伝導特性に及ぼす粒界構造の影響

稲田健志・桑原 誠

九州工業大学物質工学科, 804 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1

Influence of Grain Boundary Morphology on Superconducting Properties in YBa₂Cu₃O_x Ceramics

Takeshi INADA and Makoto KUWABARA

Department of Applied Chemistry, Kyushu Institute of Technology, 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804

[Received November 14, 1994; Accepted February 21, 1995]

The critical current density (J_c) in small-grained YBa₂Cu₃O_x ceramics with varied sintered densities has been found to show characteristic behavior with a peak around a relative sintered density (R.D.) of 90%. This characteristic behavior of J_c in the materials has been investigated from the view points of the changes of both their grain morphologies and grain boundary dislocation structures (GBD) associated with sintered density. GBD networks occurred to relax the localized strain at the grain boundaries regardless the degree of lattice matching thereof, which was estimated using a coincidence-site-lattice (CSL) model. The GBD networks existing at the boundaries were found to reduce the J_c of the materials. The width (δ) of GBD in the materials, determined by transmission electron microscopy, was found to increase rapidly above 90% R.D. The increase in δ is explained in terms of accumulated internal stresses at the grain boundaries, which are assumed to originate from an increase in the aspect ratio of the ceramic grains.

Key-words: YBa₂Cu₃O_x ceramics, Critical current density, Grain boundary morphology, Aspect ratio, Grain boundary dislocations, Coincidence site lattice

1. 緒 言

超伝導体 YBa₂Cu₃O_x (YBCO) セラミックスにおける臨界電流密度 J_c は、粒界部の構造に大きく依存する^{1),2)}ことが知られている。Dimos ら³⁾は SrTiO₃ のバイクリスタル上の (001) 面に YBCO の結晶を成長させることによって、結晶の接合角 θ と J_c との関係について定量的な評価を行った結果、 θ の増大に伴い結晶界面における J_c が減少することを示している。配向性を持たない YBCO セラミックスにおける多くの粒界は、 θ の大きな大傾角粒界である。また、(001) 面に対して平行な粒界は、全粒界数の過半数を占める⁴⁾と考えられている。この粒界は、Basal-Plane-Faced (BPF) 粒界と呼ばれ、この面を通過する超伝導電流は、そのコヒーレンス長 (ξ) が短い ($\xi_{\perp c} = 2 \sim 3$ nm, [001] に垂直; $\xi_{\parallel c} = 0.5$ nm, [001] に平行) ために、他の粒界と比べ非常に小さいとされる。また、無配向性 YBCO セラミックスにおける粒界には、焼成時の相転移に伴う応力が蓄積されており、粒界転位構造 (Grain

Boundary-Dislocation; GBD)⁵⁾が多数観察されている。そして GBD の幅は 10~100 nm に達するため、超伝導特性に大きな影響を及ぼすと考えられている。

一方、小粒径 YBCO セラミックスにおける J_c 値は、粒径に依存しており、平均粒径 1 μ m 付近でピークを示す⁶⁾ことが見いだされている。このことは、無配向性 YBCO セラミックスにおいて、高 J_c 化に対する臨界粒径が存在することを示唆している。このような現象は、粒界部に蓄積された応力及び GBD の発生と密接に関係していると考えられるものの、いまだにその機構について明らかにされていない。

一般に、粒界部に外部刺激のない場合、GBD の発生は粒界における結晶の整合性 (粒界整合性) に依存する⁷⁾ことが知られている。その依存性は、粒界整合性を表す有効な方法の一つである Coincidence-Site-Lattice (CSL) モデル⁸⁾によって説明することができる。これは、隣接する結晶の共有する結晶軸に対する両結晶の回転角度を基に、互いに一致する格子点の密度のパラメーター (Σ) を算出することによって、格子の整合性の度合いを評価する方法である。CSL モデルにおいて、整合性の高い場合、低い Σ (low- Σ) 値を与えるとされ、low- Σ ($\Sigma < 25$) のとき GBD が観察される。これは、粒界に発生する GBD の幅が接合界面における格子点の幾何学的配置と密接に関係している⁹⁾ためである。粒界整合性の超伝導特性に及ぼす影響について調べることは、YBCO セラミックスにおける組織と超伝導特性との本質的な関連を見いだすうえで極めて重要である。しかしながら、粒界整合性と粒界における超伝導特性との関連について定量的に解析した報告はこれまであまり見当たらない。

本実験では、YBCO セラミックスにおける J_c と相対理論密度 (R.D.) の関係に着目して、 J_c に及ぼす組織の影響についての詳細な検討を目的とした。そして、透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察、コンピューターによる超伝導転移温度 (T_c) 近傍における抵抗率-温度特性のシミュレーション解析¹⁰⁾及び CSL モデルによる粒界整合性の解析を通して、YBCO セラミックスにおける J_c に及ぼす粒界構造の影響についての定量的な評価を行った。

2. 実験方法

出発原料として、 Y_2O_3 、 $BaCu_2O_4 \cdot H_2O$ 及び $CuC_2O_4 \cdot 1/2H_2O$ (関東化学工業製, 特級試薬) を用いた。各原料をボールミルによって十分に混合, 粉碎した後, 酸素気流中で 1173 K, 3h の仮焼成を行い, YBCO 単一相の粉体を得た。得られた粉体について, ペレット状に成形した後, 酸素気流中で 1193~1223 K, 2~7 h の本焼成を行い, 平均粒径及び相対密度の異なる焼結体を得た。

ペレットを $8.0 \times 0.7 \times 0.2 \text{ mm}^3$ に切り出した後, 銀ペーストを電極として通常の 4 端子法による電気的測定により各試料の T_c 及び J_c を求めた。 J_c の測定については, パルスオシレーター (ヒューレットパッカード製, HP-6060B) を用い, 40~90 K の範囲で測定を行った。組織の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM; JEOL, JSM-T300) を用い, 粒界近傍の結晶構造及び GBD の観察には, 透過型電子顕微鏡 (TEM; Hitachi, H-9000NAR) を用いた。また, 相の同定には X 線回折 (XRD; Rigaku, Geigerflex 2013) を用い, 格子内における酸素量の定量には, 酸素-窒素量分析装置 (Leco, TC-436) を用いた。

平均粒径の測定にはインターセプト法¹¹⁾を用いた。また, 粒界整合性については, 得られた電子線回折パターンにより粒界近傍における結晶の方位を求めた後, CSL モデルを用いたコンピューター解析によって行った。

3. 結果及び考察

表 1 に本実験で得られた試料のいくつかについて, 各特性値を示す。各試料における R.D. は 82~94%, 平均粒径 (d) は $0.8 \sim 8.3 \mu\text{m}$ であった。これらの試料における超伝導転移温度 (T_c^{end}) は 86.7~90.1 K に, また, J_c は $30 \sim 1100 \text{ A/cm}^2$ の範囲に分布した値が得られた。このことにより, 超伝導特性と試料の組織とが密接に関連していることが分かる。

77 K における J_c の R.D. に対する変化を図 1 に示す。この図より, この材料の J_c は R.D. 90% 付近で急激に減少

Fig. 1. Variations of J_c with relative sintered density (R.D.) obtained for the present $YBa_2Cu_3O_x$ materials.

する特徴的な挙動を示すことが分かる。これは, J_c に対して極大値を与える臨界粒径の存在と同様に, R.D. についても臨界値が存在することを示している。一方, 格子内の酸素量 (x) は, 全試料において 6.8~7.0 であったことから, この J_c 値の変化は酸素量の不足によって生じるものではないことが確認された。

J_c の R.D. 依存性を粒界構造の観点から解明するために, 特徴的な J_c 値を示した試料 J-5, J-8 及び J-9 (図 1 に ● で示した) における粒界近傍の TEM 観察を行った。その結果, いずれの試料においても粒界に沿って転位が連続して現れている GBD 構造の存在が確認された。J-5 では十数 nm 程度の比較的幅の狭い GBD を持つ粒界がほとんどであったのに対し, J-8 ではその幅が約 50 nm に及ぶ粒界が数多く存在することが分かった。また, J-9 においては, 多くの粒界でマイクロクラックが観察された。それらの特徴的な粒界を図 2 に示す。電子線回折パターンの解析から, 図 2 に示した粒界はすべて, (001) 面に対してほぼ平行な粒界, 即ち, BPF 粒界であることが分かった。一般に BPF 粒界は, 整合性の低い粒界 (high- Σ 粒界) であるために, 双晶の存在によって応力緩和のためのねじれ転位が導入されない限り, GBD の発生する幅は TEM の分解能以下¹²⁾とされる。次に, 粒界の整合性 (Σ) の観点

Table 1. Specifications of Some of the Samples Used in This Study

Samples	R.D. (%) ^a	d (μm) ^b	T_c^{end} (K)	ρ_i ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) ^c	ρ_g ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$) ^c	J_c (A/cm^2) ^d	z ^e	x ^f
J-1	82.0	0.8	88.8	0.61	0.52	230	1.9	7.0
J-2	84.4	1.0	89.0	0.62	0.34	340	1.9	6.9
J-3	87.6	1.1	89.9	0.50	0.19	740	2.0	6.9
J-4	89.1	1.2	89.9	0.41	0.22	950	2.1	7.0
J-5	89.7	1.2	90.1	0.49	0.10	1100	2.1	7.0
J-6	89.9	1.2	90.0	0.33	0.26	1100	2.2	7.0
J-7	90.8	1.2	87.4	0.38	0.65	50	2.4	6.8
J-8	92.3	1.3	86.7	0.59	1.06	30	2.8	6.8
J-9	93.2	7.7	89.0	0.76	0.38	130	2.7	6.9
J-10	94.0	8.3	88.9	0.87	0.40	200	2.7	6.9

^a Relative sintered density.

^b Average grain size (by the intercept method).

^c Apparent intragrain and grain boundary resistivities at 100K obtained by a simulation method.

^d At 77K and 0T.

^e Aspect ratio.

^f Oxygen content x in $YBa_2Cu_3O_x$.

Fig. 2. TEM images of grain boundary regions for samples J-5, J-8 and J-9. Distinct GBD structure can be seen at the grain boundary in sample J-8.

から、図2における粒界構造の違いについて、CSLモデルを用いて解析した結果を示す。

図2におけるJ-5の晶帯軸（電子ビームに対して平行な軸）は、結晶I，IIに対し、おのおの $[100]_I$ 及び $[6132]_II$ であった。この粒界の Σ 値を、格子定数をおおの $a=0.382$ nm, $b=0.389$ nm 及び $c=1.168$ nm として、near-CSL (NCSL) 法を用いて求めた。NCSLは、 Σ -CSLを与える角度（整合角） θ からの擦れ角 $\Delta\theta$ ($|\Delta\theta| < \Delta\theta_{\max}$) で生じる Σ -CSLと等価な整合性を表す。 $\Delta\theta_{\max}$ は次式で表される。

$$\Delta\theta_{\max} = \theta_0 \Sigma^{-2/3} \quad (1)$$

ここで、粒界における整合性が低い場合 ($\Sigma > 50$)、 θ_0 は $49 \sim 85^\circ$ の値をとる¹³⁾とされている。回折パターンの解析によって、図2における粒界J-5は、 $[049]$ を軸として互いに 86.3° 回転した状態であることが分かった。このとき、 $\Sigma 206$ CSLを与える角度 θ は 85.9° 、擦れ角 $\Delta\theta$ が 0.4° であったことから、その整合性として $\Sigma 206$ NCSL/ $[049]$ 86.3° が得られた。以下同様に、粒界の整合性を計算した結果、J-8及びJ-9についておのおの $\Sigma 373$ NCSL/ $[117]$ 25.6° , $\Sigma 114$ NCSL/ $[0 2 13]$ 67.3° が得られ、図2の粒界はすべて整合性の低いことが分かった。 $\Sigma > 25$ を与える粒界では、外部刺激のない自然状態でGBDの発生は極めてわずかであり、TEMの分解能以下であるとされることから、図2の粒界J-8におけるGBDの発生は、粒界面の格子の整合性に起因するものではないと考えられる。一方、粒界J-9に見られるマイクロクラックは粒界部に蓄積された応力に起因すると考えられる。以上のことから、図2に見られる各試料における粒界構造の違いの源は、格子の整合性ではなく組織の緻密化に伴って発生する粒界部に蓄積された応力と密接に関連していると結論される。

図3にR.D.に対するGBDの幅(δ)の変化を示す。 δ 値はR.D.が90%付近で急激に増大し、マイクロクラックの発生とともに減少した。マイクロクラックの発生は粒界部における内部応力の蓄積に伴う歪と密接に関連していることから、 δ のR.D.に対するこのような依存性は粒界部における格子の整合性よりむしろ、内部応力の蓄積に起因していると推測される。そして、この特異な δ -R.D.特性が J_c のR.D.に対する特徴的な変化を与えていると考えられる。次に、シミュレーション法によって得られた100 Kにおける粒内及び粒界部の抵抗率のR.D.に対する変化に

ついて検討を行った。粒内及び粒界部の見掛けの抵抗率(ρ_i, ρ_g)は、粒内の抵抗率 ρ_i^* 及び粒界部の抵抗率 ρ_g^* (GBD部が粒界抵抗を与えると仮定した場合)を用いて以下のように表される。

$$\rho_i = \frac{S}{t} R_i = \frac{S}{t} \times \frac{(d-\delta)(t/d)}{S} \rho_i^* = \frac{d-\delta}{d} \rho_i^* \quad (2)$$

$$\rho_g = \frac{S}{t} R_g = \frac{S}{t} \times \frac{\delta(t/d)}{S} \rho_g^* = \frac{\delta}{d} \rho_g^* \quad (3)$$

ここで、 R_i, R_g は粒内及び粒界1枚当たりの抵抗、 S, t は試料の断面積及び長さ、 d は平均粒径、そして δ はGBD幅の平均値である。図4にR.D.に対する100 Kにおける ρ_i^* 及び ρ_g^* の変化を示す。この図から、 ρ_i^* はこの範囲に

Fig. 3. The width (δ) of GBD obtained for selected samples, plotted as a function of their R.D.

Fig. 4. Bulk (ρ_i^*) and grain boundary (ρ_g^*) resistivities for all the present materials, plotted as a function of R.D.

における R.D. に対して一定値を示し、 ρ_g^* はマイクロクラックが生じた試料を除き一定となることが分かる。なお、 ρ_g^* の急激な増大は、(3)式における ρ_g の増大に起因しており、これは粒界部の見掛けの抵抗率にマイクロクラックの発生に伴う高抵抗成分が含まれていることを示している。このことから、マイクロクラックの発生した試料の ρ_g^* は、図 4 中の破線で示した値（マイクロクラックの発生していない試料における ρ_g^* の平均値； $\rho_{g,ave}^*$ ）程度になると予想される。これらのことから、 ρ_i^* 及び ρ_g^* は（わずかながら酸素量 x の影響を受けているものの）、R.D. の影響を受けていないと考えられる。それと同時に、これらは J_c の R.D. 依存性を決定する直接的な要因ではないと思われる。また、 ρ_g^* は $20 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 前後の値を示し、 ρ_i^* のおよそ 30 倍の値となった。このように、YBCO セラミックスには 2 種類の抵抗層が存在すると考えることは妥当であることが分かる。

YBCO セラミックスにおいて J_c を決定する要因は、次式に示す単位面積の粒界 1 枚当たりの抵抗 R_g^* と考えられる。

$$R_g^* = d\rho_g \quad (4)$$

これは、(2)式の $d\rho_g = \delta\rho_g^*$ なる関係によって導出される。 R_g^* は $\delta\rho_g^*$ を用いても表されるが、その評価の妥当性はマイクロクラックの発生していない組織の ρ_g^* を用いたときに限られる。ここでは、マイクロクラックの発生した二つの試料（これら二つについては $\delta\rho_{g,ave}^*$ を用いた）を除いて、すべて d 及び ρ_g を用いて R_g^* を算出した。その結果を図 5 に示す。この図から分かるように、 R_g^* -R.D. プロットは図 4 に示した δ -R.D. プロットにその特性が非常に良く似ている。これは、 R_g^* によって決定される J_c が、主に粒界における GBD 幅 δ によって決定されることを示唆している。この観点から考えると、図 1 における J_c -R.D. 特性について、まず、R.D. の増加に伴って粒界部の接合面積が増大することで J_c が改善され、そして、R.D. 90% 付近での δ の増大が J_c の急激な減少を招いたと解釈することができる。

実用的な観点から、より低温部における GBD 幅 δ の J_c

Fig. 5. Variations of R_g^* ($=d\rho_g$: resistance per unit area per grain boundary, where d is average grain size and ρ_g is apparent grain boundary resistivity) with R.D. for the present $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ materials. For the materials with the highest two values of R.D. R_g^* is given by $\delta\rho_{g,ave}^*$; see text for the details.

に及ぼす影響を知ることは重要である。図 6 に 40~90 K の範囲における異なる δ 値を持つ試料についての J_c -温度 (T) プロットを示す。最も δ 値の大きな GBD を持つ J-8 が、40 K 付近において最も低い J_c 値を示していることから、GBD の J_c に及ぼす影響が 40 K においても減少していないことが分かる。以上のことから、 δ 値は YBCO セラミックスにおける J_c を決定付ける最も重要な要因であると考えられる。

更に、興味深いことに、本実験における $\log J_c(77 \text{ K})$ - $\log R_g^*$ プロットは図 7 に示すように直線的となることが分かった。その関係は次のように表される。

$$J_c^{-0.5} \propto R_g^* \quad (5)$$

このようなスケーリング則は、ジョセフソン接合における J_c と常伝導面積抵抗率 ρ_N との関係^{(14)~(16)}にも見いだされている。そして、超伝導/常伝導/超伝導 (SNS) 接合における J_c と ρ_N との関係が $J_c^{-0.5} \propto \rho_N$ で表されることが知られており、現在得られている多くの SNS 接合がその関係に従うことが分かっている⁽¹⁷⁾。このことから、YBCO セラミックスにおける粒界に蓄積された応力に起因する GBD は、SNS 接合に類似した超伝導特性を粒界部に与えると考えられる。このために、YBCO セラミックスにおいてより高い J_c を得るためには、GBD を抑え、かつ、高

Fig. 6. The temperature dependence of J_c obtained for selected samples between 40 K and their T_c^{end} .

Fig. 7. A $\log J_c$ vs. $\log R_g^*$ plot for the present $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ materials, revealing that there exists a linear relationship in this plot.

Fig. 8. Change of the aspect ratio (z) of grains in the present materials, plotted as a function of their R.D., showing a rapid increase in z above 90% R.D.

い配向性を組織に持たせることが必要である。高配向性の組織が得られる溶融法^{18),19)}では $10^4 \sim 10^5$ A/cm²の高い J_c を示す試料が得られることが、そのことを裏付けている。

粒界部に GBD を発生させる要因として、YBCO セラミックスにおける粒子のアスペクト比が考えられる。それは、高いアスペクト比を持つ緻密な組織ほど、粒界部に発生する応力が大きいと考えられるからである。図 8 に、YBCO セラミックスにおける粒子の平均アスペクト比 (z) と R.D. との関係を示す。この図から、R.D. 90% 付近での急激な z 値の増大は、図 3 における δ 値の増大と良く一致する。また、 z 値の増大は、BPF 粒界数の増加を意味することから、先の δ の発生に伴う weak-link と BPF 粒界によるそれとの相乗的な作用によって J_c の急激な減少が生じると考えることができる。以上のことから、より高い J_c 値を与える YBCO セラミックスを得るためには、組織の配向度を高めるだけでなく、アスペクト比及び粒径を小さくする必要があると考えられる。

4. 総 括

小粒径 YBCO セラミックスにおいて、R.D. が 90% 付近にピークを持つ J_c -R.D. 特性が観察された。この特徴的な J_c の R.D. 依存性を粒界部に発生する GBD の観点から説明した。TEM を用いた粒界部の観察によって、GBD の幅 δ と J_c とが R.D. が 90% 付近においてそれぞれ特徴的な依存性を示し、 J_c 値の変化は GBD の発生と密接に関連していることを見いだした。更に、CSL を用いた粒界面格子の整合性の解析によって、 δ 値の増大は格子の整合性よりは、むしろ粒界に蓄積された応力に起因していることが示唆された。これより、GBD の幅 δ は、粒界に蓄積された応力が増大する R.D. 90% 付近で急激に増大し、この δ

値の増大が YBCO セラミックスにおける特異な J_c の R.D. 依存性を決定付けていると考えられる。そして、 J_c と単位面積の粒界一枚当たりの抵抗 R_g^* との関係から、GBD の発生によって与えられる粒界部の超伝導特性は、SNS 接合のそれに類似していることが示唆された。更に、粒界部に発生する GBD は結晶粒子の平均アスペクト比 z と密接に関連していると考えられ、 z 値の増大によって、粒界部に蓄積される応力に伴う GBD 幅 δ の増大と BPF 粒界数の増加が起こり、その結果、それら二つの要因の相乗的な作用によって R.D. 90% 付近の J_c の急激な減少が起こると結論される。以上のことから、より高い J_c 値を示す YBCO セラミックスを得るには組織の配向性を高め、かつ、アスペクト比の小さな粒子からなるセラミックスを作製する必要があると考えられる。

文 献

- 1) S. E. Babcock, *MRS Bull.*, **17**, 20-25 (1992).
- 2) D. Shi, *Applied Superconductivity*, **1**, 61-70 (1993).
- 3) D. B. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 219-22 (1988).
- 4) J. M. Seuntjens and D. C. Larbalestier, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2007-16 (1990).
- 5) S. E. Babcock, *J. Mater. Res.*, **5**, 919-28 (1990).
- 6) M. Kuwabara and H. Shimooka, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 2781-83 (1989).
- 7) R. W. Balluffi, P. D. Bristowe and C. P. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 23-34 (1981).
- 8) A. P. Sutton and V. Vitek, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A309**, 37-68 (1983).
- 9) A. Brokman and R. W. Balluffi, *Acta Metall.*, **29**, 1703-19 (1981).
- 10) S. Takahashi, T. Inada and M. Kuwabara, *Phase Transitions*, **41**, 223-29 (1993).
- 11) E. E. Underwood, A. R. Colcord and R. C. Waugh, "Ceramic Microstructures", Ed. by R. M. Fulrath and J. A. Pask, Wiley, New York (1968) p. 25.
- 12) 藤本正之, 川田幸広, "フロンティアセラミックスの研究", フロンティアセラミックス研究会 (1994) p. 15.
- 13) H. Jang and D. Farkas, *J. Mater. Res.*, **7**, 1707-17 (1992).
- 14) R. Gross, P. Chaudhari, M. Kawasaki and A. Gupta, *Phys. Rev. B*, **42**, 10735-37 (1990).
- 15) D. Dimos, P. Chaudhari and J. Mannhart, *Phys. Rev. B*, **41**, 4038-49 (1990).
- 16) P. Chaudhari, J. Mannhart, D. Dimos, C. C. Tsuei, J. Chi, M. M. Opreysko and M. Scheuermann, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1653-56 (1988).
- 17) 赤穂博司, 佐藤 弘, 応用物理, **63**, 378-81 (1994).
- 18) D. F. Lee, V. Selvamanickam and K. Salama, *Physica C*, **202**, 83-96 (1992).
- 19) T. Izumi, Y. Nakamura, T. Sung and Y. Shiohara, *J. Mater. Res.*, **7**, 801-07 (1992).