YBa₂Cu₃O_{7-x} のフッ素処理

吉村 昌弘・石川 陽一・井上 誠二・宗宮 重行

(東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259)

Effects of Fluorine Treatment of YBa₂Cu₃O_{7-x}

Masahiro YOSHIMURA, Yōichi ISHIKAWA, Seiji INOUE

and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology,)
(4259, Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama-shi 227)

Effects of fluorine treatment of YBa₂Cu₃O_{7-x} were investigated. The T_c was increased about 2 degrees by fleon treatment at 400°C. The T_c , however, was dropped about 2 degrees in a day of exposure in air at a room temperature into similar values for the sample without fleon treatment. The fluorine-doping to YBa₂Cu₃O_{7-x} have also been examined, but did not yield any higher T_c phases. Since the doped fluorides were hydrolyzed by H₂O contained in air at high temperature, the contents of fluorine in Y-Ba-Cu-O phase were gradually decreased during reaction, sintering, and/or annealing, and would become very small.

[Received November 20, 1987; Accepted February 23, 1988]

Key-words : Superconductor, YBa₂Cu₃O_{7-x}, T_c , Fluorine doping, Fleon treatment, Hydrolysis

1. 緒 言

超伝導セラミックス YBa₂Cu₃O_{7-x} の化学的、物理的安定性は、もっとも重要な特性の一つである。YBa₂Cu₃O_{7-x} は不安定で、特に水による分解や劣化が指摘されてきたが^{1), 2)}, そのメカニズムはまだよく分かっていない。われわれも YBa₂Cu₃O_{7-x} が常温あるいは高温の水によって分解することを報告した³⁾。また、酸素欠陥をもつ Y₂O₃-doped-ZrO₂ (Y-TZP) が格子に OH⁻ イオンを取り込むことによって劣化することを明らかにし、この OH⁻ と F⁻ を置換することによって、耐水性、熱的安定性を増すことができることを報告した⁴⁾。そこで、本実験では、やはり酸素欠陥をもつ YBa₂Cu₃O_{7-x} をフッ素処理し、 T_c の変化及び室温保存時における経時変化について検討を行った。

また、YBa₂Cu₃O_{7-x} に F を添加することによって 90 K を超える T_c を得たという報告がある^{5)~7)} ので、フッ素処理に伴う T_c の変化をしらべ、さらに高い T_c をもつための最適な条件を探るために、出発原料にフッ化物を加えて水蒸気雰囲気中で焼成し、過剰のフッ化物を加水分解することも合わせて試みた。

2. 実験方法

Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 の比に調製した Y₂O₃, Ba(NO₃)₂, CuO を空气中、900°C で 10 時間焼成した。これを炉冷したものを 1 時間粉碎し、空气中、900°C で 15 時間焼結した後、200°C/h で 250°C まで徐冷し、以下は放冷した。こうして得られた YBa₂Cu₃O_{7-x} を、室

温から所定の温度までフロンガス (CF₄) 気流中で昇温して、1 時間保持した。その後、液体窒素で水分をトラップした乾燥酸素に切り替えてから 400°C まで徐冷し、その温度で 1 時間保持して、以後炉冷を行った。フロン処理温度が 400°C 以下の場合は、400°C での酸素アニールを省略した。 T_c を求めるために、抵抗率の温度依存性を、直流四端子法で測定した。

次に、YBa₂Cu₃O_{7-x} を別の条件で合成した。Y₂O₃, Ba(NO₃)₂, CuO の混合粉末を、空气中 900°C で 25 時間焼成、200°C/h で 700°C まで冷却した後、酸素気流中で 10 時間アニールし、そのまま炉冷したものを 350°C、CF₄ 気流中で 1 時間処理した。得られた試料を室温で空气中に放置し、所定の期間の後、 T_c を測定した。350°C でのフッ素処理を省いた試料も同様に T_c を測定し、比較した。

さらに、Y₂O₃, YF₃, Ba(NO₃)₂, CuO から YBa₂Cu₃F₂O₇ の組成で固相反応を行った。混合粉末を、空气中、900°C で焼結した後、40°C の水中をバブリングさせた酸素気流中、900°C でそれぞれ、1, 3, 17 時間のアニールを施した。こうして得られた試料について、X 線回折 (CuK α) によって、含まれる相を同定した。また、それぞれの T_c を測定した。

3. 結果と考察

350°~800°C のフロンガス中で処理した YBa₂Cu₃O_{7-x} の抵抗率-温度特性を図 1 に示す。ここで、 T_c は、温度の昇降によって少なくとも数回以上再現された。 T_c は、

Fig. 1 Resistivity vs. temperature for YBa₂Cu₃O_{7-x} treated in CF₄ at indicated temperature.

Fig. 2 T_c of YBa₂Cu₃O_{7-x} treated in CF₄ vs. exposure duration in air at room temperature.

400°Cでフッ素処理した時のみ上昇したが、それ以外の温度では変化しないか、やや降下した。同様な T_c の上昇は別に合成した YBa₂Cu₃O_{7-x} を 350°C でフッ素処理した試料 (図 2) でも観察された。しかし、室温の空气中に放置すると、一日で、フッ素処理した試料の T_c は急に降下し、二日目以降は処理していない試料 (図 2 中, in O₂) と同レベルになり、緩やかに降下した。表面にフッ素が存在することは ESCA により確かめられたが、その量は Ar⁺ の照射により急速に低下した。

出発試料にフッ素を添加することによって、90 K をはるかに超える高い T_c をもつ物質が得られたという例が、いくつか報告されているが、フッ化物は一般に、水蒸気と反応して高温で次式のように加水分解されることが知られている⁸⁾。

したがって、高い T_c が得られた試料においても、出発試料に添加したほどは、フッ素含有量は高くはないものと思われ、真のフッ素含有量は、空気中の水蒸気の量や温度、焼成時間などのパラメーターで様々に変化するものと思われる。これが、これまで報告されてきた結果に再

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for YBa₂Cu₃F_{0.2}O_y after sintering at 900°C in air for 10 h (a), 15 h (b), and 20 h (c).

現性が乏しい原因であろう。

本実験では、高 T_c に最適なフッ素含有量を得るために、水蒸気を含んだ酸素中で処理し、加水分解と同時に合成を試みた。出発原料は、YBa₂Cu₃F₂O_y の組成で調製し、空气中、900°C で 10 時間焼成した。生成物中には、YBa₂Cu₃O_{7-x} 相のほかに、Y₂BaCuO₅、CuO、および BaF₂ が同定された。BaF₂ は YF₃ と Ba(NO₃)₂ とから 500°C 程度の低温でも生成することが認められた。この試料は、77 K 以上で超伝導を示さなかったが、水蒸気を含んだ酸素気流中、900°C でアニールすると超伝導が現れ、 T_c は、1 時間の処理後に 79 K、3 時間以上で 85 K まで上昇した。処理時間の延長につれて、BaF₂ のピーク強度はやや弱くなった。

一方、YBa₂Cu₃F_{0.2}O_y の組成で合成した試料は 84.5 K の T_c を示した。ここでもわずかの BaF₂ が共存したが、空气中でアニールすることによって、BaF₂ のピークは弱くなり、20 時間の処理後には消滅し、YBa₂Cu₃O_{7-x} 相と Y₂BaCuO₅ 相の混合物となった (図 3)。 T_c はアニール時間によって若干上昇したが、ほとんど変化しなかった。上記の配合組成の混合物が、YBa₂Cu₃O_{7-x} 相、少量の Y₂BaCuO₅ および BaF₂ を生成する反応は、たとえば下式で表されるが、わずか 1/15 モルの YF₃ を添加しただけであるのに BaF₂、Y₂BaCuO₅ が生成した結果をみると、非化学量論組成をもつ YBa₂Cu₃O_{7-x} 相にフッ素あるいはフッ化物が固溶するとしてもその量は極めて少量であると推定される。

本研究ではその量は決定できなかった。これまでフッ化物を添加した、あるいはフッ素が入った Y-Ba-Cu-O 相が合成されたという報告は少なくないが^{(5)~(7), (9)}、フッ素イオンが確実に格子内に入っているという証拠は提出されていない。むしろ、原料中に添加したフッ化物は前述の (1) 式のように高温で水蒸気によって加水分解されることにより BaO になり、 $Y_2O_3(Y_2BaCuO_5)$ や CuO と再び反応して Y-Ba-Cu-O 相になると考えた方がよい。図 3 に見られるように、水蒸気を含んだ酸素気流中の焼成時間が延びると BaF_2 量が減少すると共に Y_2BaCuO_5 の生成量が減少していることも、これを裏付けている。また、フッ化物が加水分解することは、流出ガスをトラップした溶液中に $HF(F^- \text{イオン})$ が検出されたことから確認されている。このようなフッ化物の加水分解については、従来の研究ではほとんど注意がはられていないが^{(5)~(7), (9)}、生成相中のフッ素量を規定するには、焼成時の温度や時間ばかりでなく、焼成雰囲気中の水蒸気量(濃度や流量)にも注意しなければならない。本研究では生成物が単一相ではなかったため、Y-Ba-Cu-O 相中のフッ素量の定量はできなかったが、雰囲気中の水分による加水分解による効果は確認された。雰囲気中の水分は Y-Ba-Cu-O 相の劣化(分解)にも関係するので今後詳細に検討したい。

4. 総 括

(1) $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を $350^\circ \sim 400^\circ C$ でフロン処理す

ることによって、 T_c が 2 K 程度上昇することが確認された。

(2) 表面のフロン処理によって $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の空气中放置による T_c の低下を防止することはできなかった。

(3) 原料中に添加されたフッ化物は、雰囲気中の水蒸気と反応して加水分解する。

謝 辞 ESCA による分析で御世話になった、本学、大西孝治教授、丸谷健一博士に感謝致します。

文 献

- 1) M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Bryan, Jr., P.K. Gallagher, R.C. Sherwood and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 532-34 (1987).
- 2) R.L. Barns and R.A. Laudise, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1373-75 (1987).
- 3) 吉村昌弘他, 昭和 62 年 5 月窯業協会年会で発表。粉体および粉末冶金, **34**, 659-62 (1987).
- 4) 吉村昌弘, 川端勝一, 野間竜男, 中島紀一, 宗宮重行, 昭和 62 年窯業協会年會要旨集 II, 225-6.
- 5) S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred, G. Demaggio and G.A. Van der Leeden, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2579-81 (1987).
- 6) 松岡 大, 岡田益雄, 本間基文, 日本金属学会秋期大会講演概要('87 年 10 月) p. 232.
- 7) 大西忠一, 藤村紀文, 伊東太一郎, 日本金属学会秋期大会講演概要('87 年 10 月) p. 235.
- 8) "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie", Vol. 8-30, Barium Erg., Gmelin-Institut, Verlag Chemie (1960) p. 322.
- 9) D.K. Davies, J.A. Stuart, D. White, C. Lee, P.M. Chaikin, M.J. Naughton, R.C. Yuang and R.L. Enrenkauffer, *Solid State Commun.*, **64**, 1441-44 (1987).