Y-Ba-Cu-O-F 系超伝導体の作製と評価

横山 侑子・奥村 知之*・杉瀬 良二**・松原 俊哉***・腰塚 直己・
平林 正之・寺田 教男・伊原 英雄

(電子技術総合研究所, 305 つくば市梅園
* コスモ ティーエムイー(株), 193 八王子市長房町
** 宇部興産(株), 755 宇部市小串
*** 旭硝子(株), 221 横浜市神奈川区羽沢町)

Preparation and Characterization of Y-Ba-Cu-O-F Superconductors

Yuko YOKOYAMA, Tomoyuki OKUMURA*, Ryoji SUGISE**, Toshiya MATSUBARA***,
Naoki KOSHIZUKA, Masayuki HIRABAYASHI, Norio TERADA and Hideo IHARA

(Electrotechnical Laboratory, Umezono, Tsukuba-shi 305
* Cosmo TME Co., Ltd., Nagafusa-cho, Hachioji-shi 193
** Ube Industries Ltd., Kogushi, Ube-shi 755
*** Asahi Glass Co., Ltd., Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221)

Fluorine (F) substitution effects on the superconducting properties are investigated with $YBa_2Cu_3O_xF_y$ prepared by two different methods. At first, the sintered samples were prepared with the appropriate mixture of Y_2O_3 , Ba_2O_3 , CuO and several fluorides. Since the samples had strong peaks of BaF_2 phase together with the perovskite one in the X-ray diffraction patterns, it was difficult to obtain information on the F-substitution effects on the physical properties. Next, the samples were prepared by annealing $YBa_2Cu_3O_x$ sintered pellets and CoF_3 powder in a sealed quartz tube. In this case, the crystalline state was a single phase of the orthorhombic perovskite structure. It was found that the diamagnetic susceptibility χ decreased concurrently to the increase of the F content and the temperature dependence of χ was similar regardless of the presence of F-substitution. This indicates that the volume fraction of the superconductor phase decreased. In the resistivity measurement, the superconductivity was not observed down to 4.2 K. These results suggest that the F atoms enter the crystalline grains from the surfaces and change the superconductivity state into a normal one in the vicinity of the crystalline grain surfaces.

[Received November 24, 1987; Accepted January 22, 1988]

Key-words : Fluorine substitution effects, High T_c superconductor, Y-Ba-Cu-O-F system

1. 緒 言

$YBa_2Cu_3O_x$ 超伝導体へのフッ素の導入により, 超伝導転移温度 T_c の高温化が可能であることが, Ovshinsky ら¹⁾および Xian-Ren ら²⁾によって報告されている。Ovshinsky らは出発原料として Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , BaF_2 を用い, $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ と $YBa_2Cu_3O_{4.5}F_4$ を焼成し, これらの混合物を焼結することにより, $YBa_2Cu_3O_xF_y$ ($y=1\sim4$) 試料を作製している。彼等はこれらの試料において $T_c=168\text{K}$ と報告している。X線回折の結果は, 試料がペロブスカイト単相ではなく, BaF_2 , CuO , Y_2BaCuO_y (F) 相などが混在していることを示している。また Xian-Ren らは, $YBa_2Cu_3O_x$ にフッ素イオンを注入した後, Ar 中で熱処理することにより, $YBa_2Cu_3O_xF_y$ 試料を作製し, $T_c=148.5\text{K}$ を得ている。しかし構造についての報告はない。

本研究では, $YBa_2Cu_3O_xF_y$ 超伝導体におけるフッ素の役割を明らかにするため, (1) 原料として CuF_2 などフッ化物を用いて焼成する粉末合成法および, (2)

$YBa_2Cu_3O_x$ をフッ素中で熱処理する方法により試料を作製し, その構造, 磁気特性, および電気伝導性を調べた。

2. 実験結果および考察

2.1 粉末混合法によるフッ化物超伝導体

試料は, $BaCO_3$, Y_2O_3 , CuO と CuF_2 などのフッ化物を $YBa_2Cu_3O_xF_y$ ($y=0.5\sim2$) となるように混合し, 880°C で 5 時間仮焼きを行った。これを $10\text{mm}\phi$, 約 0.5g のペレットに成形し, 930°C で 5 時間焼結することにより焼結体試料を得た。これらの試料をさらに O_2 中 400°C で 4 時間熱処理したものを測定用試料とした。

フッ化物として BaF_2 , YF_3 , CuF_2 を用いたときの $y=0.5$ の試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。図には, 斜方晶ペロブスカイト相と BaF_2 相による回折が見られる。フッ化物の種類によらずこのように強い BaF_2 相が生成されることは, この方法によりペロブスカイト単相試料を得ることが難しいことを示している。

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ sintered samples prepared by using CaF_2 , YF_3 and CuF_2 as fluorides.

これらの試料の抵抗を4端子法により測定した結果、超伝導転移温度 T_c は $80 \sim 90 \text{ K}$ であり試料依存性およびフッ素導入の効果は観測されなかった。

これらの試料は図1に示したようにペロブスカイト単相とはなっていないため、ペロブスカイト相へのフッ素導入の有無を分析により確認することはできない。さらに、得られた T_c からフッ素導入の効果を議論することも不可能である。

2.2 フッ素中熱処理によるフッ化物超伝導体

ペロブスカイト単相である試料を得るために、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結体をフッ素中で熱処理することによるフッ素の導入を試みた。試料は 930°C から急冷したペレット状 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結体 1 モルと CoF_3 0.5 モルを石英管に真空封入し熱処理することにより作製した。 CoF_3 からフッ素を完全に放出させるためには、約 600°C 以上とする必要があることから、石英管の一端を 600°C とし、そこに CoF_3 を置き、他端を熱処理温度 T_A として焼結体を置き、4時間の熱処理を行った。これらの試料に、さらに O_2 中 400°C で24時間の熱処理を施したものを測定用試料とした。

図2にフッ素中熱処理温度 $T_A = 400^\circ\text{C}$ で処理した試料のX線回折パターンを示す。回折パターンは試料がほぼ斜方晶ペロブスカイト単相であることを示しているが、非常に弱い BaF_2 の回折線も存在する。この回折線は、 CoF_3 量を減らすと消滅する。

試料断面の分析はEPMA (Electron Probe Microanalysis) によりビーム径 $20 \mu\text{m}$ として行った。フッ素は

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ samples prepared by F_2 -annealing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Fig. 3. Content of fluorine in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ vs. annealing temperature T_A in F_2 -atmosphere.

断面全体にわたってほぼ均一に導入されていた。図3にフッ素量と熱処理温度 T_A の関係を示す。 T_A の増加と共に導入されるフッ素量が減少する傾向は、 O_2 中熱処理における酸素欠損量と熱処理温度の関係によく似ている。図3は、 $T_A = 400^\circ\text{C}$ の試料において CoF_3 のフッ素の約80%が焼結体に導入されたことを示している。ここで示したフッ素の導入量と熱処理温度 T_A との関係は、仕込みフッ素量 $y = 1.5$ の結果である。仕込みフッ素量が $y = 0.2$ 以下の場合、 $T_A = 400 \sim 600^\circ\text{C}$ で全てのフッ素が焼結体に導入される。

試料の磁化を振動試料型磁力計を用いて 4.2 K から室温の範囲で測定した。 200 Oe の磁場中で室温から冷却した場合の 4.2 K における $y = 0$ の試料の磁化 M は、 $M = -4.18 \text{ emu/g}$ であるのに対し、 $y = 1.3$ の試料では $M = -0.02 \text{ emu/g}$ 、 $y = 0.24$ の試料では $M = -0.11 \text{ emu/g}$ であった。これからフッ素の導入が超伝導相の体積率を著しく減少させることが分かる。

図4には 4.2 K での磁化履歴曲線を、図5には 4.2 K において 18 kOe の逆向き磁場を印加した後、 200 Oe の

Fig. 4. Magnetic hysteresis curves of several $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ samples at 4.2 K.

Fig. 5. Magnetization of several $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ samples in $H = 200$ Oe vs. temperature.

一定磁場中で温度を上昇させたときの磁化の変化を示す。図4および図5からこれらの試料では磁化 M は異なるものの、磁場および温度変化に対する振舞いは本質的に同一と見なすことができる。すなわち、フッ素の導入により超伝導相はその体積のみが表面あるいは粒界から減少してゆき、結晶粒内部では T_c は変化していない。

これらのフッ素導入試料の抵抗を4端子法により測定した。試料はいずれも絶縁体あるいは半導体的振舞いを示し、4.2 K までも超伝導は観測されなかった。このこ

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{F}_y$ samples in the range between $2\theta = 45$ and 48 deg.

とは結晶粒表面近傍の超伝導相がフッ素の導入により、常伝導相に変化するためにフッ素の少ない場合においてさえ、超伝導性を示さなかったものと考えられる。

図6にフッ素量 $y=0$ および 1.2 の試料の $2\theta = 45 \sim 48$ deg のX線回折パターンを示す。この図で見られる回折線は、斜方晶ペロプスカイト相の(006), (200), (020)面によるものである。フッ素を導入した試料において、回折線の幅が広がっているため各回折線のピークの位置は明らかではないが、回折線の形から(020)線は(200)線に接近していると見なすことができる。 $2\theta = 10 \sim 60$ deg の回折線より求めた格子定数 a , b の比は、 $y=0$ の試料において $a/b=1.018$ であるのに対して $y=0.24$ の試料では $a/b=1.013$ であった。これらのことは、フッ素導入により結晶構造は斜方晶から正方晶に近付いたことを示している。

3. 結 言

粉末合成法およびフッ素中熱処理法で作製した試料において、これまでのところ Ovshinsky らにより報告されているような超伝導転移温度を得ることはできなかった。逆にフッ素の導入は超伝導相の大幅な減少をもたらすことを見いだした。フッ素の導入が高い T_c の達成に関して直接的な役割を演じているとは考えにくく、高い T_c はフッ素の導入やイオン打込み後の熱処理により生じた酸素長距離秩序相に原因があるように思われる。

文 献

- 1) S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred, G. DeMaggio and G.A. Van der leeden, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2579 (1987).
- 2) Meng Xian-Ren, Ren Yan-Ru, Lin Ming-Zhu, Tu Qing-Yun, Lin Zhen-Jin, Sang Li-Hua, Ding Wei-Qing, Fu Min-Hua, Meng Qing-Yun, Li Chang-Jiang, Li Xiu-Hai, Qiu Guan-Liang and Chen Mou-Yuan, *Solid State Commun.*, **64**, 325 (1987).