論文

塗布熱分解法による BYCO 超伝導膜の合成における
膜と YSZ 基板との反応

真部 高明・熊谷 俊弥・南上 英博*・中村 進・水田 進

(化学技術研究所, 305 茨城県つくば市東 1-1)
(* 日本化学産業, 110 東京都台東区下谷 2-20)Reaction between Films and YSZ Substrates during Preparation of
 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductor Films by the Dipping-Pyrolysis ProcessTakaaki MANABE, Toshiya KUMAGAI, Hidehiro MINAMIUE*, Susumu NAKAMURA
and Susumu MIZUTA(National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Tsukuba-shi 305)
(* Nihon Kagaku Sangyo Co., 2-20, Shitaya, Taito-ku, Tokyo 110)

The reaction between films and substrates was investigated by ICP-AES, SEM and XRD analyses, during the preparation of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (BYCO) superconductor films from the precursor ($\text{BaCO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CuO}$) films coated on the yttria-stabilized zirconia (YSZ) substrates by the dipping-pyrolysis process. The reaction of the films with the YSZ substrates resulted in the formation of BaZrO_3 inside the substrates. Their reactivity increased (1) as the atmosphere was changed as: $\text{Ar} < \text{O}_2 < \text{air}$, and (2) as the reaction temperature was raised. With the heat treatment above 900°C in air or O_2 , the formation of BaZrO_3 caused the depletion of Ba in the films, giving rise to the changes in film phases on the substrates as: $\text{BYCO} \rightarrow \text{BaY}_2\text{CuO}_5 + \text{CuO} \rightarrow \text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 + \text{CuO}$. On the other hand, poor reactivity between the films and the substrates was observed during the heat treatment in Ar at 930°C or below. However, films heated at 950°C resulted in BaZrO_3 and the mixture of Y_2O_3 and Cu_2O , inside and on the YSZ substrates, respectively. [Received July 25, 1989; Accepted September 18, 1989]

Key-words : Dipping-pyrolysis process, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor, Thin films, YSZ substrate, Reaction

1. 緒 言

金属有機化合物の溶液を基板上に塗布したのち、加熱・分解させることにより酸化物膜を合成する塗布熱分解法は、プロセスが簡便で、組成制御が容易であり、また複雑な形状の基板に対しても膜が作製できる等の特徴を持つため、酸化物超伝導体膜の製造法として広く注目を集めている。これまで既にこの方法により焼結体に匹敵するようなゼロ抵抗温度 ($T_{c, \text{zero}}$) = 90 K を有する $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (BYCO) 膜の合成が報告されてきている^{1)~4)}。

金属ナフテン酸塩やアセチルアセトナートの塗布熱分解による BYCO 膜の合成において、その超伝導特性は熱処理条件に強く依存しており、超伝導特性を向上させるためには融点直下の高温 ($950^\circ\text{C} \sim 970^\circ\text{C}$) で熱処理を行い、仮焼成膜 ($\text{BaCO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 混合物) の固相反応により BYCO を生成させるとともに、この BYCO 一次粒子の成長と膜のち密化を促進させることが望ましい²⁾。しかし、このような高温では BYCO 膜と基板と

の反応による膜の劣化が激しく、これを緩和するため、膜厚を増加させたり、高温での保持時間を短縮したり、あるいは合成温度の低温化を図ることにより、BYCO 膜と基板との反応を極力抑制しなければならない。

以上のような相反する要請のもとで熱処理条件の最適化を図るためには、BYCO 膜と基板との反応について基礎的な情報を得る必要があるが、代表的な支持基板であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) と BYCO との反応性に関する報告は少ない^{5)~7)}。また、前述したように塗布熱分解法の場合には初めに仮焼成膜として存在するのは $\text{BaCO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ の混合物であり、これらの間の固相反応によって BYCO 膜が生成するのと並行して膜と基板との反応が起こるわけであるので、単なる BYCO と YSZ との反応を検討した従来研究とも条件が異なり、状況がより一層複雑となっている。ここでは塗布熱分解法により YSZ 基板上に BYCO 膜を作製する際に、各種の熱処理条件下で膜と基板がどのような反応を行うか、ICP 発光分析 (ICP-AES) による組成分析

を中心に検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 塗布溶液の作製

日本化学産業製バリウムアセチルアセトナート、イットリウムアセチルアセトナート、銅アセチルアセトナートを原料として、前報^{1),2)}の方法により Ba:Y:Cu=2:1:3 のモル比の塗布溶液を作製した。

2.2 溶液の塗布及び仮焼成

2.1 節で作製した塗布溶液を YSZ (東ソー製, ZYM-3, Y_2O_3 : 3 mol%, $25 \times 25 \times 0.7$ mm) 焼結体基板にスピンコート法 (2000 rpm, 5 s) により塗布し、空气中 500°C で 10 min 仮焼成する塗布-仮焼成プロセスを数回繰り返して、膜厚約 2.5 μ m の ($BaCO_3$ - Y_2O_3 -CuO) 混合物膜を作製し、以下の熱処理 (本焼成) を行った。前報^{1),2)}と比べ膜厚をやや薄くしたのは、膜組成の変化とともに膜の生成相の変化を鋭敏に検知するためである。

2.3 薄膜の本焼成

2.2 節で作製した仮焼成膜のついた基板を約 $12 \times 12 \times 0.7$ mm の大きさに切断した後、酸素 (一般ガス)、空気 (一般ガス) 及びアルゴン (高純度ガス (>99.9995%)) を流通させ雰囲気制御した管状炉中で熱処理を行った。すなわち、基板を熱容量の小さな白金ボート上にのせて、各種雰囲気中の所定温度、(i) 酸素中 800°, 850°, 900°, 950°, 970°C, (ii) 空气中 800°, 850°, 900°, 930°, 950°C, (iii) アルゴン中 850°, 900°, 930°, 950°C, に保持した石英管中に挿入し、一定時間 (0.5 h, 1 h 及び 2 h) 焼成したのち炉外に引き出して急冷し、その雰囲気中で室温まで放冷した。この方法は室温までの冷却到達時間はやや長い後述するように 900°C 以上での薄膜と基板との反応を十分凍結させることができ、しかも薄膜が基板から剝離することもないため本研究の目的に十分合致する操作と考えた。

2.4 薄膜の ICP-AES, XRD, SEM 観察

2.3 節で得られた薄膜について、薄膜の組成の変動を調べるため ICP-AES による元素分析を行った。試料溶液は、薄膜の付いた基板を 0.1 N HNO_3 水溶液 10 ml に室温で 24 h 浸漬して膜を溶解させたのち溶液を 100 ml に定容して調製し、島津製作所製 ICP 発光分析装置 ICPS-1000 II 及び高周波電源 ICPS-2H と分光器 CTM-100 とを組み合わせた装置で定量した。その測定条件、分析線を表 1 に示す。溶解条件に関する予備実験 (0.1 N, 0.3 N, 1.0 N; 室温, 50°C, 70°C; 24 h, 72 h, 216 h と変化させた) より 0.1 N, 室温, 24 h での溶解条件では YSZ 基板からのイットリウム及びジルコニウムの溶解は無視できることが確認されており、ここでは 0.1 N HNO_3 溶液への溶解成分を薄膜成分として分析を

Table 1. Operating conditions and analytical lines of ICP-AES.

R. F. power	1.2 kW
Plasma gas	12 L/min
Auxiliary gas	1.2 L/min
Carrier gas	1.0 L/min
Sample uptake rate	2.2 mL/min
Observation height	15 mm above the coil
Element and wavelength (nm)	
	Ba 455.4
	Y 371.0
	Cu 324.8
	Zr 343.8

行うこととした。またこれと並行して、X線回折 (XRD) により熱処理直後の薄膜生成相全体の同定を行うとともに、膜を溶解後の残渣と基板表面に対しても XRD と走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行い不溶成分を同定した。

3. 結 果

3.1 ICP-AES による薄膜の組成分析

本焼成時間を 2 h とし、各種条件下で熱処理して得られた試料を 0.1 N HNO_3 水溶液 10 ml に 24 h 浸漬して薄膜を溶解させ、ICP-AES により、Ba, Y, Cu, Zr の量を求めた結果を表 2 に示す。表から明らかなように酸素中 970°C, 950°C, 空气中 950°C, 930°C, アルゴン中 930°C で 2 h 熱処理を行って作製した薄膜について溶液中の Y 成分の回収率 (熱処理した膜に見出された金属成分量 (実験値)/前駆体膜中の金属成分量 (計算値)) は実験の精度からしてほぼ満足すべき (88~109%) 値であるのに対し、Ba 成分はいずれも大きく減少し、また、いくつかの試料では Cu 成分の減少が見られた。一方、アルゴン中 950°C で 2 h 熱処理した薄膜では Ba 成分のみならず Y 成分の回収率の低下が見られたが、これは後で述べるように不溶性の Y_2O_3 の析出によるもので

Table 2. Analytical results of heat-treated films by ICP-AES.

Atmosphere	Temp. (°C)	Time (h)	M found/M pre			Zr found/Ba pre
			Ba	Y	Cu	
O ₂	970	2	0.05	0.88	0.70	0.00
O ₂	950	2	0.23	1.06	0.95	0.00
air	950	2	0.07	1.09	0.72	0.00
air	930	2	0.07	0.88	0.74	0.00
Ar	950	2	0.04	0.55	0.96	0.00
Ar	930	2	0.63	0.95	0.95	0.05

M found : Amount of metal contained in the heat-treated film
(in mol) soluble to 0.1N HNO_3 at room temperature
for 24h.

M pre : Amount of metal contained in the preheated film (in mol).

Fig. 1. Analytical results of the films heat-treated in oxygen by ICP-AES.

Fig. 2. Analytical results of the films heat-treated in air by ICP-AES.

ある。ちなみに Zr 成分は 0.1 N HNO_3 溶液中での浸漬では溶出しないが、再度 1 N HNO_3 溶液に浸漬すると、このときの更なる Ba の溶解に随伴して、これとはほぼ同量の Zr 成分の溶出が認められた。次に、同一熱処理条件下における各金属成分の回収率のばらつきを調べたところ、Ba, Y, Cu 成分ともほぼ同様なばらつき傾向がみられた。このため、これらのばらつきは膜組成の変動というよりもむしろ塗布膜の不均一性や膜重量の算定の際の誤差等に起因するものと考えられたため、今後相対比 (Ba/Y), (Cu/Y) をとることにより組成変動を評価することとした。

そこで次に、酸素、空気、アルゴン各雰囲気下で焼成した薄膜の溶解成分の金属組成比を求めたところ、図 1～3 に示すような結果がそれぞれ得られた。ここで、各図の横軸は焼成時間、縦軸は (Ba/Y), (Cu/Y) の相対モル濃度比で表してある。なお、アルゴン中 (図 3) で 950°C の値を削除したのは、組成の基準となるべき Y がこの条件で不溶性の Y_2O_3 として析出し、回収率が著しく低下したためである。

まず、酸素中で本焼成して得られた膜の場合 (図 1), 800～850°C では焼成時間が 2 h までであれば (Ba/Y)

Fig. 3. Analytical results of the films heat-treated in argon by ICP-AES.

の値の出発組成からのずれは小さいが、900°C では焼成時間の増加とともに (Ba/Y) の減少が見られ、2 h の焼成時間で (Ba/Y)=1.6 となった。更に 950～970°C では (Ba/Y) の著しい減少が起こり 0.5 h の焼成時間で、既に膜中の半分以上の Ba が失われ焼成時間 2 h では (Ba/Y)=0.1～0.4 という値が得られた。これに対し (Cu/Y) については 800～950°C, 0～2 h ではほぼ一定の値を示し組成のずれは小さいといえるが 970°C, 0.5～2 h の焼成ではいずれも (Cu/Y)=2.0 まで減少した。

次に空气中で焼成した場合 (図 2), (Ba/Y) は酸素中での熱処理と同様に 800～850°C では焼成時間 0～2 h の範囲でほぼ一定値であり、900°C では焼成時間の増加とともに (Ba/Y) は減少するが、その減少率は酸素中焼成の場合より大きく 2 h の焼成で (Ba/Y)=0.8 が得られた。930°C, 950°C では更に (Ba/Y) の著しい減少が起こったが、これらの減少率は酸素中 950°C, 970°C で処理した場合とほぼ同様であった。一方 (Cu/Y) については 800～900°C の範囲でほぼ一定値をとったが、930°, 950°C の焼成で漸次減少する傾向を示した。

最後にアルゴン中で焼成した場合 (図 3), (Ba/Y) は 900°C, 2 h までの熱処理ではそれほど減少せず、930°C 処理で酸素中 900°C と同様の減少率を示した。また (Cu/Y) も 930°C, 2 h までの熱処理では出発組成からのずれはほとんどなかった。

3.2 XRD による生成相の同定

3.1 節と並行して、2.3 節で述べた各種の熱処理条件下で本焼成を行って得られた薄膜の生成相を XRD により同定したところ表 3 に示すような結果が得られた。まず酸素中で焼成した場合、850～900°C (A1) で熱処理すると BYCO 単相 (及び 900°C では痕跡の BaZrO_3) が得られたが、930°C, 1 h (A2) では BYCO, BaZrO_3 , BaY_2CuO_5 の混合相が、950°C, 1 h (A3) では BYCO は消失して BaY_2CuO_5 , BaZrO_3 , CuO の混合相が、970°C (A4) では BaY_2CuO_5 , BaZrO_3 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$,

Table 3. Detected phases (except YSZ) of as-heat-treated films and substrates by XRD before and after film dissolution by 0.1 N HNO₃ for 24 h at room temperature.

Atmosphere	Firing temp.(°C)	Firing time (h)	Detected phases (XRD)		
			before dissolution		after dissolution
O ₂	850	0.5~2	BYCO	-	A1
	900	0.5~1	BYCO	-	
		2	BYCO, BaZrO ₃	BaZrO ₃	
	930	1	BYCO, BaZrO ₃ , BaY ₂ CuO ₅	BaZrO ₃	A2
	950	1	BaY ₂ CuO ₅ , BaZrO ₃ , CuO	BaZrO ₃	A3
	970	0.5~2	BaY ₂ CuO ₅ , BaZrO ₃ , Y ₂ Cu ₂ O ₅ , CuO	BaZrO ₃ , CuO	A4
air	850	0.5~2	BYCO	-	B1
	900	1	BYCO	-	
	930	0.5~1	BaY ₂ CuO ₅ , BaZrO ₃ , CuO	BaZrO ₃	B2
	950	0.5~2	Y ₂ Cu ₂ O ₅ , BaZrO ₃ , CuO	BaZrO ₃ , CuO	B3
Ar	850	0.5~2	BYCO	-	C1
	900	0.5~2	BaY ₂ O ₄ , Unknown phase	-	C2
	930	0.5~2	Unknown phase	-	C3
	950	1~2	BaZrO ₃ , Y ₂ O ₃ , Cu ₂ O	BaZrO ₃ , Y ₂ O ₃	C4

CuO の混合相がそれぞれ得られた。このとき Y₂Cu₂O₅ は (001) 面が基板に垂直に配向していた。

次に空気中で焼成した薄膜の場合は、850°~900°C (B1) では酸素中と同様 BYCO の単相が得られたが、930°C (B2) では BYCO は消失して BaY₂CuO₅, BaZrO₃, CuO の混合物が、950°C (B3) では BaY₂CuO₅ も消失して Y₂Cu₂O₅, BaZrO₃, CuO の混合相が得られた。(B3) の場合も Y₂Cu₂O₅ は (001) 面が基板に垂直に配向していた。

最後にアルゴン中で焼成した薄膜の場合は、850°C 焼成 (C1) で BYCO 単相が得られ、900°C (C2) では、薄膜は灰色を呈し BaY₂O₄ と未知物質の混合相であった。930°C (C3) では灰色の未知物質が、950°C (C4) では BaZrO₃, Y₂O₃, Cu₂O の混合相が得られた。

3.3 硝酸水溶液による薄膜溶解後の基板の XRD, SEM 観察

生成膜を 0.1 N HNO₃ 水溶液に溶解した後の残渣と基板を XRD により調べたところ、YSZ 以外のピークが見いだされた。これら不溶成分は表 3 中に記したように BaZrO₃, CuO (A4, B3) 及び Y₂O₃ であり、BYCO, BaY₂CuO₅, Y₂Cu₂O₅, CuO (A3, B2), Cu₂O 並びに未知物質は 0.1 N HNO₃ (室温 24 h) に溶解することが分かる。また、これら不溶成分が見いだされた基板の表面を SEM 観察した結果を図 4(a)~(c) に示した。(i) XRD で BaZrO₃ のみの生成が見られた (A2), (A3), (B2) では図 4(a) のように表面は未塗布の YSZ 基板同様平滑であり、(ii) BaZrO₃ と CuO の見いだされた (A4), (B3) では図 4(b) のように CuO の針状結晶が、また (iii) BaZrO₃ と Y₂O₃ が見いだされた (C4) では図 4(c) のように Y₂O₃ の島状粒子が観察された。

4. 考 察

4.1 膜と YSZ 基板との反応

3.1~3.3 節の結果より、焼成条件を変えて本焼成を行ったとき、膜の生成相やその金属組成が変化する様子は、酸素中及び空気中では類似しているが、アルゴン中では若干様相が異なっていることが分かる。

まず酸素及び空気雰囲気中での焼成の場合、焼成温度の上昇とともに、生成する BYCO 量の減少と、BaZrO₃, CuO, BaY₂CuO₅, Y₂Cu₂O₅ などの生成が認められ、これに伴って、ICP-AES より求めた膜中の (Ba/Y) 比や (Cu/Y) 比が減少している。また、膜を希硝酸にて溶解後の基板の XRD 及び SEM 観察から、BaZrO₃ のみが希硝酸への不溶相であるときには基板表面はもとの YSZ 基板同様に平滑であるのに対し、BaZrO₃ と CuO が不溶相として存在するときには、CuO が針状結晶として発達していることが観察された。これらの結果は焼成膜中の Ba²⁺ が基板中へ拡散する形で ZrO₂ と反応して BaZrO₃ が生成し、その結果膜中の Ba²⁺ の減少につれて基板上の焼成膜の生成相が BYCO → BaY₂CuO₅ + CuO → Y₂Cu₂O₅ + CuO のように変化するためであるとして説明することができる。これに対し、Y を含む化合物は希硝酸に溶解するため、図 1, 2 における (Ba/Y), (Cu/Y) の減少量はそれぞれ基板中の BaZrO₃ 及び基板上の CuO 針状結晶の生成量を表しているといえる。

ここで表 3 及び図 4 から、CuO は BaY₂CuO₅ が共存するとき 0.1 N HNO₃ 溶液に溶解する (A3, B2) のに対し、Y₂Cu₂O₅ と共存するとき針状結晶として発達し不溶性となる (A4, B3) ように見受けられる。この CuO 針状結晶の生成及び不溶性に関し、より詳しい知見を得るため、Cu アセチルアセトナートのみを含む溶液を用いて塗布熱分解法により CuO 膜を作製し、これ

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the surfaces of substrates after the dissolution of the films heated under the following conditions : (a) in O_2 at $950^\circ C$ for 1 h ((A3) in Table 3), (b) in air at $950^\circ C$ for 1 h (B3), (c) in Ar at $950^\circ C$ for 2 h (C4).

を上記の $Y_2Cu_2O_5 + CuO$ が生成する条件 (酸素中 $970^\circ C$ で 2 h, 空气中 $950^\circ C$ で 2 h) で熱処理を行い, CuO が針状結晶として発達し希硝酸に対し不溶性となるかどうか調べた. その結果, このいずれの条件で焼成した膜についても CuO の針状結晶の発達はみられず, また得られた CuO 膜も希硝酸水溶液にほとんど溶解したため, CuO の針状結晶が生成するのは熱処理条件にのみよるのではなく, BYCO が $BaY_2CuO_5 + CuO$ を経て $Y_2Cu_2O_5 + CuO$ に変化する反応過程が関与していることが明らかとなった. また, このようにして生成した CuO 針状結晶の希硝酸に対する不溶性については, 希硝酸に対して可溶性である $Y_2Cu_2O_5$ が CuO の溶解性に影響を及ぼしているというよりも, 高温で焼成した CuO は一種の不動態化し, 熱い高濃度の酸に対しても溶解速度が小さいことが知られており⁸⁾, 針状結晶として基板上に発達した CuO は 0.1 N HNO_3 溶液に室温で 24 h 浸出しただけでは溶解しないようになるためであると推察される.

以上を整理すると, 図 5 に模式的に示したようになり, 空气中焼成の方が Ba^{2+} の基板との反応がより低温で進行していることが分かる. また, これらの結果や考察は, Tabuchi ら⁹⁾ による BYCO 粉末をスクリーン印刷で YSZ 基板上に塗布したのち酸素中 $970^\circ \sim 990^\circ C$ で熱処理を行ったとき XRD により BaY_2CuO_5 や $BaZrO_3$ が検出され, また断面の SEM-EDX により Ba の基板への拡散が観察された結果とは整合性を保っているが, Shibata ら⁵⁾ によるアルコキシドの加水分解により酸化物微粉末のペーストを作製しスクリーン印刷後熱処理を行った研究とは若干挙動が異なっている. すなわち彼らは空气中 $500^\circ, 800^\circ, 950^\circ C$ で焼成した膜の金属組成を蛍光 X 線分析によって調べたところ高温で熱処理を行った膜ほど Cu 成分が Ba や Y 成分より減少するという結果を

得ている. また, Chen ら⁷⁾ は反応性イオンビーム蒸着 (RIBC) で単結晶 ZrO_2 (YSZ : Y ~ 17 wt%) 上に BYCO 膜を作製したのち $900^\circ \sim 920^\circ C$ で熱処理したところ, XRD により Cu, CuO, BaY_2CuO_5 ピークを, SEM-Cu 像により Cu 成分の $10\mu m \times 5\mu m$ の針状結晶を, オージェ発光分析により Ba, Y, Cu 各成分の基板中への拡散を, それぞれ観察している.

一方, アルゴン中で本焼成を行った場合, 焼成条件により膜の生成相は複雑に変化するが, 膜と基板との反応という点にのみ着目すると, 酸素中や空气中での本焼成のときと比較して, $930^\circ C$ までの熱処理では Ba^{2+} の基板中への拡散 (すなわち $BaZrO_3$ の生成) は緩慢であり, Cu の減少も認められなかった. しかし本焼成を $950^\circ C$

Fig. 5. Schematic reaction process between films and substrates in air or O_2 .

で行ったときには、Ba, Y の減少が明らかとなった (表 2)。Ba と Y の減少はそれぞれ基板中での BaZrO₃ の生成、及び基板上での Y₂O₃ 島状粒子の析出と対応づけられる (BaY₂CuO₅ や Y₂Cu₂O₅ は見いだされなかった)。

4.2 膜と基板との反応に及ぼす焼成雰囲気の影響

次に、各雰囲気下で本焼成したときの膜と基板との反応性を BaZrO₃ の生成量と比較すると、見掛け上、空气中 > 酸素中 > アルゴン中となり、単なる酸素分圧の順にはなっていないことが分かる。

緒言で述べたように、塗布熱分解法による BYCO 膜合成の場合、仮焼成した膜中に最初に存在するのは BaCO₃-Y₂O₃-CuO 混合物であるが上述したように焼成雰囲気が膜と基板との反応に顕著な影響を及ぼしていることから BaZrO₃ の生成は BaCO₃ と YSZ 基板との直接的な反応：

によるのではなく、BaCO₃-Y₂O₃-CuO 混合物から BYCO を生成する固相反応：

及び、BYCO (あるいは中間生成物) 膜と基板との反応：

が並行して進行するためと考察される。ここで、反応 (2), (3) 式における中間生成物としては Ba₃YCu₂O₉ や BaY₂CuO₅⁹⁾ あるいは Ba-Y-Cu-O-CO₂ 系における低共融点の液相¹⁰⁾等が考えられる。実際、YSZ 基板上に塗布熱分解法によって BaCO₃ 膜のみを作製し、空气中 950°C で 2h 反応させたが BaZrO₃ の生成量はわずかであり、大部分は BaCO₃ のまま残存していた。反応 (2) の最終生成物である BYCO は酸素分圧の低下に伴って、酸素含有量 (7-δ) や融点が低下することが知られており¹¹⁾、また反応の中間生成物についてもこれと同様の挙動を示す可能性がある。このとき、反応 (3) の進行度は、反応 (2) の進行度と BYCO (又は中間生成物) の安定性の両者から決定され、雰囲気の影響を大きく受けることになるが、その詳細な検討は今後の課題である。BYCO 膜の合成における膜と基板と

の反応を解析するためにも、Ba-Y-Cu-O-CO₂ 系に関する平衡及び熱力学的データの蓄積が望まれる。

5. 結 言

塗布熱分解法により YSZ 基板上に作製した BYCO 前駆体 (BaCO₃-Y₂O₃-CuO) 膜について、種々の焼成条件下 (雰囲気, 温度, 時間) で熱処理を行い、YSZ 基板との反応性を調べたところ、以下のような知見が得られた。

(1) 膜と基板との反応の結果、BaZrO₃ が基板中に生成した。両者の反応性はアルゴン中 < 酸素中 < 空气中の順に増大し、各雰囲気中での BaZrO₃ の生成量は焼成温度が高くなるにつれ、また焼成時間が長くなるにつれ増大した。

(2) BaZrO₃ の生成に伴い、膜中の Ba 成分が欠損するため、酸素及び空気中では膜生成相が、BYCO → BaY₂CuO₅ + CuO → Y₂Cu₂O₅ + CuO と変化した。また、アルゴン中では 930°C 以下では Ba と基板との反応は少なかったが、950°C の焼成で BaZrO₃ と Y₂O₃ の生成が見られた。

文 献

- 1) T. Kumagai, W. Kondo, H. Yokota, H. Minamiue and S. Mizuta, *Chem. Lett.*, 1988, 551-52.
- 2) 熊谷俊弥, 近藤和吉, 横田 洋, 南上英博, 水田 進, セラミックス論文誌, 97, 454-60 (1989).
- 3) M. Tatsumisago, H. Sato and T. Minami, *Chem. Express*, 3, 311-14 (1988).
- 4) A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman and B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 2077-79 (1988).
- 5) S. Shibata, T. Kitagawa, H. Okazaki and T. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 646-48 (1988).
- 6) J. Tabuchi, Y. Shimakawa, A. Ochi and K. Utsumi, "Ceramic Superconductors II", Ed. by M. F. Yan, Am. Ceram. Soc. (1988) pp. 464-73.
- 7) J. M. Chen, Y. Zheng, G. L. Chen, C. X. Ren, J. Yang, L. M. Xie and S. C. Zou, *Appl. Phys. A*, 48, 277-81 (1989).
- 8) "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", No. 60, Cu [B1] (1958) p. 93.
- 9) T. W. Huang, N. C. Chou, W. T. Lin, T. C. Wu and T. S. Chin, *J. Cryst. Growth*, 91, 402-09 (1988).
- 10) R. S. Roth, C. J. Rawn, F. Beech, J. D. Whittler and J. O. Anderson, "Ceramic Superconductors II", Ed. by M. F. Yan, Am. Ceram. Soc. (1988) pp. 13-26.
- 11) P. K. Gallagher, *Adv. Ceram. Mater.*, 2, 3B, 632-39 (1987).