総 説

化学液相法による Y 系超伝導体の作製方法

村上 裕彦・西野 順也・八重樫誠司・塩 原 融

(超電導工学研究所, 135 東京都江東区東雲 1-10-13)

Preparation of Y-Ba-Cu-O Superconductors by Chemical Solution Processes

Hirohiko MURAKAMI, Junya NISHINO, Seiji YAEGASHI and Yuh SHIOHARA

(Superconductivity Research Laboratory, ISTE, 1-10-13, Shinonome, Koto-ku, Tokyo 135)

The characteristics of three chemical solution processes, evaporation and spray pyrolysis method, co-precipitation method and sol-gel method, were discussed in the preparation of raw materials for oxide superconductors. There were two ways to produce superconductors: one involves the formation of barium carbonate in the course of producing superconductors, while the other does not. In the latter path, the temperature to form superconductors is about 200°C lower than in the former. In order to prevent formation of barium carbonate, it is important that barium nitrates or their similar salts are used as precursors. Synthesis of 123 and 124 by the sol-gel method at low temperatures demonstrated the following points concerning the formation and phase stability of these superconductors. At lower temperatures, 124 is more stable than tetragonal 123. Orthorhombic 123 is a meta-stable phase and is produced through tetragonal 123 formed at temperature high enough to transform to orthorhombic phase.

[Received February 5, 1990; Accepted April 13, 1990]

Key-words: Superconductor, Chemical solution process, Sol-gel method, Y-Ba-Cu-O

1. はじめに

酸化物超伝導体の発見以来3年余り経過し、騒ぎも鎮静化しつつあるが、その間の超伝導材料の性能の向上は目覚ましく、原料の作製及び加工・焼成技術が着実に進歩してきていることを物語っている。そのなかで化学液相法は、臨界電流密度 (J_c) 値からみれば他の方法に比べてかなり遅れている。その原因は均一で微細な試料はできるが、加工、焼成、焼結方法が超伝導体の作製条件に適合していない点にあるように思える。しかし、これまで化学液相法による超伝導体の作製方法に関して数多くの報告があり、均一な試料づくり及びその均一性を利用しての超伝導体の生成過程及び相平衡の研究での貢献は大きいものがある。

そこでY系超伝導体用原料の作製という立場から、化学液相法を分類し、その特徴を明らかにするとともに著者らが開発したゾルゲル法による合成法^{1),2)}を中心に紹介しながら、化学液相法におけるY系の出発物質と超伝導体の作製条件及びその生成過程に焦点をあて解説を試みた。

2. 化学液相法の分類

2.1 作製方法による分類

化学液相法とは超伝導体の各金属成分を含有した化合物を溶媒に溶解させた溶液(前駆体)から出発し、微細

で均一な超伝導粉末をあるいは加工プロセスと組み合わせ、液体の状態から直接バルク体、ファイバー及び膜を作製するプロセスである。

図1に化学液相法による超伝導体の作製プロセスを示す。前駆体の合成、ゲルの作製及び熱処理の三つの単位プロセスから構成されている。なお、高温超伝導体の分野では化学液相法の各用語について統一がとれていない。本解説では各金属成分を含有する化合物を溶媒に溶解させた溶液を前駆体、この前駆体から作製した固形物をすべてゲルと表現することにした。

Fig. 1. Schematic representation of chemical solution process.

溶液の状態から出発する超伝導体の作製方法には、

①蒸発乾固、噴霧熱分解法^{21)~33)}、

②共沈法^{14)~20)}、

③ゾルゲル法^{1), 2), 21)~30)}、

④懸濁法³¹⁾、

⑤含浸法³²⁾、

⑥水熱法³³⁾、がある。通常、化学液相法として扱われるのは、①蒸発乾固、噴霧熱分解法、②共沈法、③ゾルゲル法の三種類であり、ここでもこれらの方法について解説する。

蒸発乾固、噴霧熱分解法は単に金属化合物を溶媒に溶解させて前駆体を作製し、その溶媒を蒸発させて粉末あるいは膜などのゲルを得る方法である。

共沈法は金属化合物を溶媒に溶解させて得た前駆体に第三物質を溶媒に添加して、溶解度を変化させ粉末のゲルを得る方法である。

ゾルゲル法は金属化合物を溶媒に溶解させた前駆体中で、金属化合物同士が加水分解・重縮合反応を起こして、酸素-金属-酸素-金属-構造の高分子ゾルをあるいは溶媒分子のキレート配位結合を介して各金属同士を結びつけ前駆体に粘性を持たせたゾルを作製し、ゾル中の溶媒を除くことにより粉末あるいはバルク体、ファイバー、膜などのゲルを得る方法である。

これらの三つの方法に共通した特徴は前駆体の高度の均質性である。ゲルの均質性はゲル化過程の違いからゾルゲル法が最も高く、共沈法、蒸発乾固、噴霧熱分解法の順となる。更に、得られる粉末は微細であり、バルク、ファイバー、膜も比表面積が大きく高焼結性である。一般には高密度のセラミックスが作製できる。このほか、高純度の物を得やすく、プロセスに応用した場合、粉末を扱うプロセスに比べてハンドリングが容易であるなどの利点がある。一方、前駆体からゲル及びゲルの焼成時の体積収縮率が大きい欠点があり、バルク、ファイバー及び膜など直接成形して作製した超伝導体の性能が悪い原因の一つとなっている。

化学液相法を用いてゲルを、更に超伝導体を作製する場合、最も重要なのは出発物質及び溶媒の選定である。出発物質選定の条件としては以下の項目が挙げられる。

①前駆体の偏析が起きない。

②多成分系が相互に溶解し、前駆体中に不要の反応が起きない。

③前駆体が均一、

④前駆体がマイルドに分解、

⑤ゲル体のストイキオメトリーの確保が容易である、

⑥膜の場合、基板とのぬれ性が良く基板との反応変質が起きない。

酸化物超伝導体の場合、三ないし四成分の金属化合物を均一に溶解させることが大きな問題となり、出発物質

と溶媒の組み合わせが限定される。特に、銅化合物の溶解度が低く、銅化合物を溶解させるために複数の溶媒を使用している例もみられ、前駆体中の金属濃度は銅により制限されている場合が多い。

出発物質及び溶媒の組み合わせは溶媒に水又は酸を使う水溶液系とアルコール、トルエン等の有機溶媒を使用する非水溶液系とに分けられ、水溶液系の場合、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩及び酸化物が、非水溶液系の場合、カルボン酸塩、アセチルアセトン塩及び金属アルコキシドが多く用いられている。水溶液系、非水溶液系の選択は、ゲルの作製過程全体の構成に影響するばかりでなく、ゲルの分解過程や不純物の残留、ひいては超伝導体の性能に影響する。特に非水溶液系の場合、炭酸塩の生成や残留炭素の問題が生じ、作製した超伝導体の電気特性を悪くする原因となる³⁴⁾。

均質な前駆体から出発して作製した超伝導体の均質性が低下する原因は二つある。一つは、前駆体中の溶媒を除去する際、各金属化合物の溶解度及び析出速度の違いのため偏析が生じること、一つは、ゲルを分解する際、各金属化合物の分解温度及び分解速度が異なるために生じる均質性の低下である。これらを防止するために、前駆体を噴霧し偏析の起こる体積をできるだけ小さくする試みや⁵⁾、前駆体の粘度を高くする工夫³⁵⁾がなされている。また、ゲルの熱分解特性も熱分析測定等により詳細に検討されている例³⁶⁾が多く、できるだけマイルドに分解する出発物質の選定に注意が払われている。

2.1.1 蒸発乾固、噴霧熱分解法

この方法は前駆体の噴霧及び基板への塗布により、粉末、薄膜及び厚膜のゲルを作製する。この方法は他の共沈法及びゾルゲル法に比べてゲルの均質性では劣るが、プロセスが簡単であるという利点がある。表1に蒸発乾固、噴霧熱分解法による超伝導体の作製例を示す。前駆体を基板に塗布し、膜を作製している例が多い。膜の場合、溶媒の蒸発時に塩が偏析したりゲルの熱分解時に発泡や割れが生じやすい。これらの欠点を防止するため、前駆体を高温にした基板上に噴霧したり^{5), 37)}、前駆体中の金属化合物濃度を薄くして、塗布及び熱分解の工程を何回も繰り返す方法がとられている^{8)~12)}。噴霧熱分解法では噴霧熱分解工程と焼成工程とを連結し、噴霧熱分解で生成した微粉末をそのまま気流中で焼成工程に運び基板上に膜を形成するなど⁵⁾、プロセスとしてさまざまな組み合わせが試みられている。

2.1.2 共沈法

この方法は固相法及び気相法の出発原料の作製に多く用いられている一般的な粉末の作製方法である。表2に共沈法による超伝導体の作製例を示す。使用する出発物質及び溶媒、共沈剤により炭酸塩法、クエン酸法、シュウ酸法がある¹⁸⁾。微細で均質なゲルが得られるが各塩の

溶解度差を利用しているため組成ずれが起こりやすい欠点がある。また、超伝導体を構成する複数の金属のうち一部を共沈法で作製する部分共沈法も試みられている¹⁶⁾。そのほか、水溶液中に溶解させた塩をアルコール中に噴霧して微細なゲルを得る方法もある²⁰⁾。

2.1.3 ゾルゲル法

この方法は前駆体中での各金属化合物の化学反応を利用

してゾルを合成し、ゾル中の溶媒を除去してゲルを作製する方法である。ゾルの合成方法には各金属化合物間に加水分解・重縮合反応を起こさせる方法と、溶媒分子のキレート配位を利用する方法とがある。理想的には前者が望ましいが、超伝導体の複数の金属を均一に重縮合させる方法はいまだ確立されていない。表3にゾルゲル法による超伝導体の作製例を示す。ゾルゲル法では金属

Table 1. Preparation of Y-Ba-Cu-O superconductors by evaporation and spray pyrolysis methods.

Starting material	Solvent	Process	Form & Size (μm)	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	T c (K)	J c (A/cm ²) (at 77K)	Ref.
<u>1 2 3</u>							
Nitrates	Water	Spray pyrolysis	Powder (0.5)	900-1000 O ₂	90		3
Nitrates	Water	Spray pyrolysis Freezed dry	Powder (0.2-0.3)	900-950 O ₂	92.4		4
Nitrates	Water	Spray pyrolysis	Film(YSZ) (5)	1000 O ₂	80		5
Nitrates	Water	Spray pyrolysis	Powder (0.1-0.6)	950-1100 O ₂ , Ar, N ₂	90		6
Naphthanates Acetylacetonates	Toluene Butanol	Spin coating	Film(YSZ) (5-10)	950-970 O ₂	91		7
2-Ethylhexanates	Chloroform	Spin coating	Film(ZrO ₂ , MgO) (0.5)	900-990 O ₂	77	10 ⁴ (65K)	8
2-Ethylhexanates	Toluene	Spin coating	Film (1)	900-950 O ₂	90		9
Neodecanates Trimethylammonium- neodecanates	Xylene Pyridine	Spin coating	Film(SrTiO ₃) (0.5)	RAT920 (30s) 850-880 O ₂	86		10
Neodecanates	Tetrahydrofuran Pyridine	Spin coating	Film(Si-ZrO ₂) (1.2)	850 O ₂	75		11
Neodecanates	Xylene Pyridine	Spin coating	Film(SrTiO ₃) (1.5)	830(30s) ●920(60s)	90		12
<u>1 2 4</u>							
(Y, Ba)-acetates Cu-nitrate	Water	Spray pyrolysis Press		800 O ₂	72		13

アルコキシドを出発原料に利用する例が多い。しかし、銅アルコキシドの溶解度が低く前駆体中の金属濃度がその銅アルコキシドにより制限されるため薄く、加水分解・重縮合反応によるゾル化が極めて起こりにくい。このアルコキシドの溶解度を高めるためにエーテル類やアミン類を添加している例が多い^{(22), (23), (26)~(28)}。この場合、水の添加により必ずしも加水分解が生じるとは限らない。むしろ、これらの添加物による多座配位により粘性のあるゾルが生成している。このゾルは適当な条件下でファイバー、テープあるいは膜への加工が可能である。

このほか、アルコキシドを使用せず酢酸あるいはクエン酸による多座配位の効果を利用して粘性のあるゾルを合成し、ファイバー、テープ及び膜などを作製している例もみられる^{(24), (29), (30)}。いずれの場合も、配位結合により金属同士が連結されているため、単なる蒸発乾固法に比べて作製したゲルの均質性は向上する。

2.2 超伝導体の生成過程による分類

化学液相法による超伝導体の作製をプロセスの構成単位ごとに分類すると前述したように(図1)三つの単位から構成されている。超伝導体を直接作製しているプロセスは熱処理工程であるが、前述のように熱処理による超伝導体の生成工程は前駆体に大きく依存する。そこで各々の金属化合物の溶解方法をまとめてみると次の四つ

の方法に分類される。

- ①無機塩の水溶液、
- ②カルボン酸塩として有機溶媒中に溶解、
- ③アミン類、エーテル類の金属原子に対するキレート配位あるいはアルコールの水に対するキレート配位効果を利用して溶解、
- ④金属アルコキシドとしてアルコール中に溶解。

前駆体は①~④の組み合わせにより合成されている。

Y系超伝導体の場合、構成金属成分の中にアルカリ土類が含まれている。アルカリ土類金属は二酸化炭素と反応しやすく炭酸塩を生成する。上記の②~④の組み合わせで合成された前駆体を熱処理するとほとんどの場合、アルカリ土類は炭酸塩になり、その炭酸塩が分解して他の金属と反応して超伝導体を生成する。①の場合も、大気中で前駆体を合成、熱処理すると大気中の二酸化炭素と反応して炭酸塩を生成する。

同時に、アルカリ土類金属化合物は超伝導体を構成する金属の中で一番分解温度が高い。したがって、ゲルの熱処理温度はアルカリ土類金属炭酸塩の分解温度に大きく依存することになる。Y系の場合、炭酸バリウムの熱分解は常圧で800°C以上であり⁽³⁸⁾、超伝導体を作製するためにはこの温度以上での熱処理が必要となる。炭酸バリウムを経由しないY系超伝導体の作製例はこれまで

Table 2. Preparation of Y-Ba-Cu-O superconductors by co-precipitation methods.

Starting material	Solvent	Size (μm)	Temperature (°C)	T _c (K)	J _c (A/cm ²) (at 77K)	Ref.
<u>1 2 3</u> Nitrates	Water	1	1000-1040 O ₂	92		14
Nitrates	Water	<0.5	960 Air	90	200	15
Y-oxide Ba-carbonate Cu-nitrate	Water Ethanol Oxalic acid	<0.4	780-850 Air	88-103.5		16
Nitrates	Water		950	90	175	17
Nitrates	Water Citric acid		950 O ₂ , Air	91-93		18
Nitrates	Water Triethylamine Oxalic acid (Et ₃ NH) ₂ C ₂ O ₄	0.1	700-900 Air	91		19
(Y,Cu)-nitrates Ba-carbonate	Water Citric acid	<0.5	950 O ₂	88		20

二、三の報告例しかない^{1), 2), 13), 39)}。いずれの場合も、前駆体の合成過程でバリウムの硝酸塩あるいはこれに類似の塩が生成していると推定される。硝酸バリウムの分解温度は常圧で約 600°C であり³⁸⁾、炭酸塩を経由する反応に比べて約 200°C 低い。以上のように、炭酸塩を経由する超伝導体の生成過程と経由しない過程の二つに分類される。

3. ギルゲル法を用いた Y 系超伝導体の作製方法

3.1 金属アルコキシドを用いた超伝導体作製の現状

ギルゲル法はその出発溶液として安定なゾル溶液をいかに作製するかとその苦勞の大半があるといえる。特に Y 系超伝導体の作製では、以下のアルコキシドの溶解性の問題により理想的なギルゲル法と言う意味では現時点での成功例は見当たらない。

① イットリウムアルコキシド⁴⁰⁾

Table 3. Preparation of Y-Ba-Cu-O superconductors by sol-gel methods.

Starting material	Solvent	Form & Size (μm)	Temperature (°C)	T _c (K)	J _c (A/cm ²) (at 77K)	Ref.
<u>1 2 3</u>						
Butoxides	Butanol	Film(YSZ) (5-10)	950 O ₂	90		21
Y-butoxide (Ba, Cu)methoxides	Methanol Triethanolamine	Fiber	800 O ₂	56		22
(Y, Ba)-metals Cu-ethoxide	Methoxyethanol	Film(SrTiO ₃) (0.1)	850 O ₂	45	10 ²	23
Ethoxides	Diethylenetriamine Water	Fiber	950 O ₂	84		24
Ethoxides	Ethanol Organic additives	Film(YSZ, MgO) (5-10)	950 O ₂	90		25
Y-butoxide Ba-ethoxide Cu-nitrate	Xylene Ethanol	Powder (0.05)	650 Vac.	70		1
Y-butoxide Ba-metal Cu-acetate +123powder	Propionic acid Isopropylamine Xylene	Fiber	910- 940 O ₂	90	2020	26
Y ₅ O(0Pr) ₁₃ Ba-propoxide Cu-acetylacetonate	Isopropanol Tetrahydrofuran	Powder	850 Air			27
(Y, Cu)-acetate Ba-propoxide	Methoxyethanol	Powder	930 O ₂	90		28
Acetates	Water Ammonia	Fiber	910 air			29
(Y, Ba)-hydroxides Cu-acetylacetonate	Acetic acid	Powder	800 O ₂	89		30
<u>1 2 4</u>						
Y-butoxide Ba-ethoxide Cu-nitrate	Xylene Ethanol	Powder	780 O ₂	80		2

メトキシド、エトキシドともに通常溶媒では、溶かすことはできないようである。より立体的にかさ高いプロポキシドは、プロパノール、ベンゼン、トルエン等に若干溶解する。また、更にかさ高いブトキシドはブタノールに数 mM/L 溶け、キシレンには数百 mM/L 溶かすことが可能である。

②バリウムアルコキシド

溶解性には特に問題なく、アルコールに容易に溶かすことができる。

③銅アルコキシド^{40), 41)}

メトキシド、エトキシド、プロポキシドともに通常の溶媒では溶かすことはできない。ブトキシドはブタノールに数十 mM/L 溶かすことができる。

このようにイットリウム、銅のアルコキシドの難溶性のため実験者によりさまざまな溶媒が利用されているのが現状である。ここでは報告されているゾルゲル法を使用している溶媒で大きく以下の五つの方法に分けて考える。

- ①アルコールのみを使用した理想的な系、
- ②エーテル酸素を持つ溶媒を使用した系、
- ③アミン基を持つ溶媒を使用した系、
- ④酸を溶媒にした系、
- ⑤出発原料の一部にアルコキシド以外の塩を利用した系。

①のような理想的なゾルゲル法の可能性は、前述したように金属ブトキシドとブタノールの組み合わせに限る。そこで、著者らも安定なゾルの作製を試みたが、その溶解度があまりに小さく成功しなかった。このような理想系に近い状態は、ただ一例のみ報告されている²¹⁾。ただしこの場合、その溶解度から考えて均一なゾルではなく、不均一な混合物のまま加水分解が行われていると考えられる。しかし結果的には、ゾルゲル法を利用した方法のなかでも良質でしかも配向性のある厚膜 (5~10 μm) が得られている。ただし、この場合でも十分に加水分解、重縮合反応は進行しておらず、焼成には 900°C 以上の高温を要している。

②の方法は、溶媒にメトキシエタノールあるいはエトキシエタノールが利用される。ただし、この場合も銅の溶解度には問題が残る、報告者によりそれぞれ工夫が見られる。アルコキシド法の中では小さいながらこの方法でのみ J_c が報告されている²³⁾。しかし、 T_c (end) が 90 K 級の超伝導体はいまだ得られていない。

③の方法はアミン基の銅への配位が強く前二者に比べ、溶解度は十分に取ることができる。この方法では、ファイバー、膜、粉末と種々の形状の超伝導体が報告されており、 T_c も比較的高いものも得られている。ただしこの場合、著者らも種々のアミン類を利用したが、アミン基の銅への配位が強く必ずしも均一な加水分解・重

縮合反応が起こらない。

④の方法は、イットリウムや銅の溶解度の問題を解決し、同時にファイバーや膜形成を可能にする粘度と 2 次元的なネットワークの形成を容易にする。反面、アルコキシド原料の加水分解・重縮合反応の完結を困難にし、しかも酢酸を使用した場合、炭酸バリウムを生成させるおそれが生じる。

⑤の方法は金属-酸素結合の生成より、イットリウムや銅塩の溶解に重点を置いた方法といえる。この方法ではあらかじめアルコールに溶解する原料を選択できるので、他の方法に比べ溶媒の選択やプロセスが容易になる。著者らが行った超微粒子合成の方法が唯一報告されている^{1), 2)}。この方法については 3.3 節で述べる。

3.2 ゾルゲル反応と出発物質の選定^{42)~45)}

ゾルゲル反応は金属アルコキシドから不安定中間体をへて安定ゾルへの加水分解反応 (1) と、安定ゾルからゲルへの重縮合反応 (2) の混合反応と考えられ、特に (1) の反応がその系が粉末になるか繊維、あるいは塊状になるかを決定する。この反応のデザインは通常①~⑦の条件を変えることにより制御することができる。

- ①出発物質の立体障害性及び会合度、
- ②出発物質の濃度、
- ③ $H_2O/M(OR)_n$ モル比、
- ④触媒 (酸、塩基)、
- ⑤溶媒の選択、
- ⑥反応温度、
- ⑦キレート化、エステル化、アシレート化、及びアミド化剤の選択。

以下、①~⑦の条件と Y 系超伝導材料の関係について述べる。

①の条件は溶解度と加水分解に直接関係する重要な因子である。一般には同一炭素数ならば立体障害性が高いほど、また同一構造ならばアルキル基が小さいほど加水分解反応は起こりやすい。また、アルキル基の立体障害性が会合度を低下させ溶解度を増加させる。アルコキシドの会合は次式のようにアルコキシ基の酸素の他の金属への配位により起こり、配位数を拡張できる第三周期以後の元素で電気陰性度が低く、共有結合半径の大きな元素ほど高くなる。

今のところこの種の定量的な実験は超伝導材料については見当たらないが、特にイットリウムと銅のアルコキシドが、通常の有機溶媒にはほとんど溶解しないことを考慮すると、もっとこの種の基礎データを整える必要がある。

②については、①で述べたようにイットリウムと銅についてはその濃度を調整するという状況ではなく、溶解させるのがやっとというのが現状である。

③の条件は最も検討を要するものである。通常、この値で曳糸性の有無、すなわちファイバーや膜あるいは微粒子になるかを決定する重要な条件である。しかしながら、この条件の報告も数件あるが、出発物質が研究者により異なり、必ずしも統一はとれていない^{46), 47)}。

④Y系超伝導材のアルコキシドでは、加水分解速度が速いので特に必要はない。ただし酸（特に硝酸）は触媒としてではなく、前述したように炭酸塩を生成させない溶媒としてより重要な意味をもつ。

⑤通常ゾルゲル反応では、エタノールが用いられるが①で述べた理由から、プロパノールやブタノールも利用されている。ただし、ブタノールの使用には銅イオンがアルコキシドイオン $C_4H_9O^-$ の攻撃を受け、銅のブトキサイドが析出するという報告があるので注意して使用することが必要である⁴⁵⁾。

⑥室温から約 70°C 程度の温度である。

⑦付加体の形成は、より高い配位数をもつ安定な化合物をつくり、会合度を下げ、加水分解安定性も高くなる。それゆえ、難溶性の銅アルコキシドの溶解には種々の添加剤が利用されている。特に酢酸でアシレートした場合、カルボキシル基による金属イオン間の結合は、ファイバー化を可能にする。また銅塩のアミド化は溶解度を向上させるので、アミン基をもつ溶媒の選択は重要であると思われる。しかしながら、このような付加体による銅アルコキシドの溶解度の改善は、また逆に均一な加水分解反応を困難にする場合があるので注意する必要がある。

もちろん、このような条件をすべて制御することは非常に困難であるうえ、Y系超伝導体の作製には三種類の金属アルコキシドが含まれる。このような場合、混合物を加水分解する方法は均質なゲルを合成するには適切な方法とは言えないが、もし仮に、規則正しく均一な重合体が得られるならば、このようなゲルからY系超伝導体への変換は付加的な結合と余分なアルコールの除去のための低温での熱処理だけで良いと考えられる。

3.3 Y系超伝導体の作製方法^{1), 2)}

図2に著者らが行ったY系超伝導体の試料調製の模式図を示す。イットリウム及びバリウムの金属アルコキシドをそれぞれキシレン及びエタノールに溶解させ、窒素気流中で混合した。十分に混合したのち、エタノールに溶解させた硝酸銅を加え、60°C 窒素気流中で 24 時間還流した。その後、アルコールを蒸発し超微粉末のゲルを得た。このゲルを 150°C で真空乾燥し、残留している硝酸を十分に取り除いた。

123の超伝導体を作製する場合、得られたゲルを

650°C、数 Pa 程度の真空中で 10 時間焼成し、650°C 酸素気流中、更に 500°C 酸素気流中で数十時間から数百時間焼鈍し超伝導粉末を得た。得られた超伝導粉末は一次粒径が約 0.05 μm 以下の超微粒子であった。

124の超伝導体を作製する場合、酸素気流中でゲルをゆっくり昇温し、780°C で 10 時間焼成して超伝導粉末を得た。

図3及び4に磁化率測定の結果を、図5及び6に両者

Fig. 2. Flow diagram of preparation by sol-gel method.

Fig. 3. Change of the a.c. susceptibility for 123.

Fig. 4. Change of the a.c. susceptibility for 124.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of 123.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 124. 124 peaks are indexed and impurity peaks are marked with crosses. (a) starting composition of Y/Ba/Cu=1/2/4, (b) starting composition of Y/Ba/Cu=1/2/3.

のX線回折パターンを示す。124の場合、 T_c は80 Kと高圧処理したものと同程度のものが得られているが、123の場合、 T_c は70 Kしか得られなかった。この理由については、後述する(4章)が低温のため正方晶から斜方晶への変態が十分に起こらなかったためと考えている。

4. Y系超伝導体の相図と作製条件^{1), 2)}

これまで高圧下でしか合成できなかった124が常圧で合成できたことは、Y系超伝導体の作製方法、特に相図との関係を検討するうえで大きなヒントを与えてくれた。図7はKarpinskiらが報告した123, 124及び123.5の相関係の図⁴⁸⁾を著者らの結果を入れて低圧側に拡大したものである。124は常圧では123の低温側に位置している低温安定相であることが分かる。123の超伝導相(斜方晶)はこの図には現れてこない。図8に124

の熱分析結果を示す。124は常圧酸素中で900°Cまで昇温していくと800°C付近より分解し、酸素を放出して123+CuOに分解する(図8(b))。更に、降温していくと酸素を吸収し重量が増加していくが、もとの重量にもどらず123+CuOのままであることが分かる。これに対し124を800°C以下で昇降温の熱測定を行うともとの重量にもどり、124のままであることが分かる。図6(b)は、123の出発組成で合成したゲルを780°C酸素気流中で焼成したときのX線回折パターンである。124が生成していることが分かる。したがって、123の超伝導相は高温で生成した123の正方晶が降温の際、124に相変態できずに酸素のみを吸収して斜方晶へ相変態した(すなわち、123構造が凍結した)準安定相であることが分かる。

したがって、123の超伝導相(90 K相)を作製するためには123の正方晶を作製することがまず第一であり、

Fig. 7. Phase diagram of the 124, 123.5 and 123 phases.

Fig. 8. Thermogravimetric curves for 124 powder. Heating and cooling rates were 5°C/min.
(a) 124-oxygen content remains nearly constant at <800°C,
(b) Thermal decomposition of the 124 phase to 123 + CuO.

更に正方晶から斜方晶への変態が十分に起こりうる高温で作製する必要があるといえる。

5. あとがき

Y系超伝導体を中心に超伝導体用原料の作製という立

場から化学液相法を概観し、超伝導体の生成過程により出発物質及び前駆体を分類してみた。Y系の場合にはこの分類をもとに超伝導体の作製温度の低温化が図られ、Y系の相関係が明らかとなり超伝導体の作製条件が相図の上からも確立できたように思う。

しかし、超伝導体の実用化のためには J_c 値を向上させる必要があり、化学液相法による超伝導体原料の作製プロセスあるいはファイバーや膜などの直接加工プロセスと J_c との関係性を明らかにし、その中での化学液相法の特徴を今後明確にしていける必要があるであろう。

なお本文中で使用したデータの一部は、次世代産業技術開発の一環として NEDO から委託を受けて実施したものを引用した。

文 献

- 1) 村上裕彦, 西野順也, 八重樫誠司, 塩原 融, 田中昭二, 粉体および粉末冶金 (印刷中).
H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara and S. Tanaka, Proc. ISS'89, Springer-Verlag (1990) in press.
- 2) H. Murakami, S. Yaegashi, J. Nishino, Y. Shiohara and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, submitted.
- 3) T. T. Kodas, E. M. Engler, V. Y. Lee, R. Jacowitz, T. H. Baum, K. Roche and S. S. P. Parkin, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1622-24 (1988).
- 4) I. Nakagawa, K. Yasuda, H. Matsui and S. Ito, Proc. ISS'88, Springer-Verlag (1989) pp. 293-98.
- 5) 山田誠之, 小川隆雄, 三木 健, 立木秀康, 角田範義, 上野晃史, 鈴木康司, 小山晋之, 野口精一郎, 山田 守, 粉体および粉末冶金, 35, 861-64 (1988).
- 6) M. Awano and H. Takagi, Proc. ISS'89, Springer-Verlag (1990) in press.
- 7) 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).
- 8) M. E. Gross, M. Hong, S. H. Liou, P. K. Gallagher and J. Kwo, *Appl. Phys. Lett.*, 52, 160-62 (1988).
- 9) 那須弘行, 井村 健, 蒔田聖吾, 大坂之雄, 表面化学, 9, 530-34 (1988).
- 10) Y. L. Chen, J. V. Mantese, A. H. Hamdi and A. L. Micheli, *J. Mater. Res.*, 4, 1064-71 (1989).
- 11) W. W. Davison, S. G. Shyu, R. D. Roseman and R. C. Buchanan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 121, 797-802 (1988).
- 12) J. V. Mantese, A. B. Catalan, A. M. Manse, A. H. Hamdi, A. L. Micheli, J. A. Sell and M. S. Meyer, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 1335-37 (1988).
- 13) K. Kourtakis, M. Robbins, P. K. Gallagher and T. Tiefel, *J. Mater. Res.*, 4, 1289-91 (1989).
- 14) 山本龍也, 古沢孝幸, 朴 慶浩, M. L. Green, 桑原和幸, 大庭直樹, 長谷川哲也, 岸尾光二, 北沢宏一, 粉体および粉末冶金, 35, 841-46 (1988).
- 15) Y. Yoshisato, T. Yokoo, I. Ikemachi and Y. Kuwano, *Seramikkusu Ronbunshi*, 96, 459-62 (1988).
- 16) 山本 孝, 上山 守, 岡崎 清, 照井義一, 新原皓一, セラミックス論文誌, 96, 383-89 (1988).
- 17) J. Huang, T. Li, X. Xie, J. Zhang, T. Chen and T. Wu, *Mat. Lett.*, 6, 222-24 (1987).
- 18) 平林正之, 化学と工業, 40, 992-95 (1987).
- 19) M. H. Kayser, B. Borglum, G. Antony, S. G. Shyu and R. C. Buchanan, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 99, 159-64 (1988).
- 20) J.-H. Jean, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 751-52 (1989).

- 21) S. Shibata, T. Kitagawa, H. Okazaki, T. Kimura and T. Murakami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 53-54 (1988).
- 22) T. Monde, H. Kozuka and S. Sakka, *Chem. Lett.*, 287-90 (1988).
- 23) S. A. Kramer, G. Kordas, J. MacMillan, G. C. Hilton and D. J. VanHarligen, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 156-58 (1988).
- 24) F. Uchikawa and J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **4**, 787-94 (1989).
- 25) M. Tatsumisago, H. Sato and T. Minami, *Chem. Express*, **3**, 311-14 (1988).
- 26) R. Enomoto, M. Tamaki, S. Ohno, M. Fuwa and H. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 1207-09 (1989).
- 27) N. EL Khokh, R. Papiernik and L. G. Hubert-Pfalzgraf *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 762-64 (1989).
- 28) P. Ravindranathan, S. Komarneni, A. Bhalla, R. Roy and L. E. Cross, *J. Mater. Res.*, **3**, 810-12 (1988).
- 29) S. Sakka, H. Kozuka and T. Umeda, *Seramikkusu Ronbunshi*, **96**, 468-70 (1988).
- 30) P. Barboux, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull and B. G. Bagley, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2725-29 (1988).
- 31) S. Yamada, H. Kuwajima, T. Ashizawa, S. Shimoda, K. Sumiya, T. Kosugi and T. Kamo, Proc. ISS'88, Springer-Verlag (1989) pp.305-07.
Y. Tanaka, *ibid.*, 241-46 (1989);
K. Tagano, H. Kumakura, H. Shimizu, N. Irisawa and T. Morimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 45-47 (1988);
T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 1402-04 (1989).
- 32) H. Konishi, T. Takamura, H. Kaga and K. Katsuse, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 241-43 (1989).
- 33) S. Hirano and S. Takahashi, *J. Crystal Growth*, **85**, 602-06 (1987).
- 34) 増田喜男, 健石 剛, 粉体および粉末冶金, **36**, 501-05 (1989).
- 35) S. L. Furcone and Y.-M. Chiang, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2180-82 (1988).
- 36) 淡野正信, 谷川 満, 高木弘義, 鳥居保良, 都築明博, 村上宣光, 石井英一, セラミックス論文誌, **96**, 426-32 (1988);
S. J. Keating, I.-W. Chen and T. Y. Tien, "Ceramic Superconductors II Research Update 1988", Ed. by M. Yan, The Am. Ceram. Soc. (1988) pp.43-45.
- 37) H. Nobusawa, K. Shimizu, T. Arima, K. Matsumura, Y. Kitano and T. Kawai, Proc. ISS'88, Springer-Verlag (1989) pp.335-40.
- 38) 成 台鉉, 高橋克則, 大矢 豊, 高木喜樹, 中川善兵衛, 中村哲郎, 齊藤安俊, セラミックス論文誌, **97**, 1039-43 (1989).
- 39) H. S. Horowitz, S. J. McLain, A. W. Sleight, J. D. Druliner, P. L. Gai, M. J. VanKavelear, J. L. Wagner, B. D. Biggs and S. J. Poon, *Science*, **243**, 66-69 (1989).
- 40) H. Zheng, M. W. Colby and J. D. Mackenzie, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 537-40 (1988).
- 41) S. Hirano, T. Hayashi, M. Miura and H. Tomonaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 888-92 (1989).
- 42) 山根正之, "ゾルゲル反応 (泉谷徹郎監修: 新しいガラスとその物性)", 経営システム研究所 (1984) pp.679-721.
- 43) 作花済夫, "ゾルゲル法の科学", アグネ承風社 (1988).
- 44) 山根正之監著, "ゾルゲル法によるガラス・セラミックスの製造技術とその応用", 応用技術出版 (1989).
- 45) 幸塚広光, 作花済夫, 日本金属学会会報, **27**, 784-88 (1988).
- 46) S. Kramer, K. Wu and G. Kordas, *J. Electr. Mater.*, **17**, 135-37 (1988).
- 47) S. Hirano, T. Hayashi, R. H. Baney, M. Miura and H. Tomonaga, *Chem. Lett.*, 665-68 (1988).
- 48) J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Bucher and E. Jilek, *Physica C*, **160**, 449-57 (1989).