レーザー顕微鏡を用いた低酸素分圧下における Nd-Ba-Cu-O 系状態図研究

坂西 聡^{*1,*4}, 長部 吾郎^{*2,*4}, 坂井 直道^{*4},
吉澤 秀二^{*3}, 大塚 正久^{*1}, 村上 雅人^{*4}

^{*1} 芝浦工業大学 東京都港区芝浦 3-9-14

^{*2} 日本大学理工学部 東京都千代田区駿河台神田 1-8-14

^{*3} 明星大学理工学部 東京都日野市程久保 2-1-1

^{*4} 超電導工学研究所 東京都港区芝浦 1-16-25

(1999 年 6 月 29 日受理)

Phase Diagram of Nd-Ba-Cu-O System in a Reduced Oxygen Atmosphere Studied by Laser Scanning Microscopy

Satoru BANZAI,^{*1,*4} Goro OSABE,^{*2,*4} Naomichi SAKAI,^{*4} Shuji YOSHIZAWA,^{*3}
Masahisa OTSUKA^{*1} and Masato MURAKAMI^{*4}

^{*1} Shibaura Institute of Technology Japan, 3-9-14 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-0023

^{*2} Nihon University Japan, 1-18-14 Kanda, Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

^{*3} Meisei University Japan, 2-1-1 Hodokubo, Hino-shi, Tokyo 191-8506

^{*4} Superconductivity Research Laboratory, ISTEC, 1-16-25 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-0023

(Received June 29, 1999)

Synopsis:

We have studied the quasi-binary phase diagram along the line of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and BaCuO_2 in $1\%\text{O}_2+\text{Ar}$. In this study, the nucleation and melt of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ in Ba-rich solvent were observed in situ using a laser-scanning microscope under $1\%\text{O}_2+\text{Ar}$. The liquidus and solidus lines of nearly stoichiometric Nd123 were constructed. Phase identification has been performed on the samples quenched from the reaction temperatures determined by differential thermal analyses through X-ray powder diffraction measurements and scanning electron microscopy.

Keywords: Nd123, phase diagram, in-situ observation, liquidus line, peritectic reaction

1. はじめに

Nd-Ba-Cu-O 系超電導体は、低酸素分圧下で熔融凝固させることにより高い T_c を示すことが知られている¹⁻⁴⁾。また、初期組成を Ba 過剰側にずらす事も T_c の向上に有効であることが明らかとなっている⁵⁾。これらは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Nd123)結晶中の Ba サイトへの Nd イオンの置換を抑制していることに起因しており、いかに結晶組成を Nd:Ba:Cu=1:2:3 に近づけるかが、良質の超電導材料を作製する鍵となっている。

バルク超電導体作製に伴う結晶成長を取り扱う上で、成長雰囲気における相の溶解度および安定性の温度、組成依存性を知ることは重要である。しかしながら、希土類(RE)イオンの Ba-Cu-O 溶液への溶解度は非常に小さく、拡散に律速される。

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123)結晶の成長過程⁶⁻⁸⁾や溶解の、系全体に及ぼす熱的、組成的影響は非常に小さい。また、示差熱分析(DTA)や急冷実験と X 線回折分析(XRD)などによる三元系状態図、および種々の液相成分における擬二元系状態図に関する研究により、Nd123 の結晶

構造は結晶化する際の外的条件や溶媒組成に依存し、その分解点は結晶構造および雰囲気中に強く依存する事が報告されている⁹⁻¹¹⁾。したがって、特に液相線近傍の正確な系の状態を、DTA や急冷実験などの間接的手法で決定することは非常に困難である。一方、これとは異なる手法として液相の組成分析を行い、Nd 溶解度の温度依存性から、液相線を決定するという手法も行われている¹²⁾。この場合、液相線はそれまでの報告と比較して勾配が急峻であり、かつ液相に対する溶質の溶解度が小さい。以上の相違は、前者は結晶を、後者は液相を分析することによる評価対象の違いに起因していると考えられる。

よって本研究では、Nd-Ba-Cu-O 系超電導体の結晶成長プロセスパターン最適条件を検討するため、定比組成に近い Nd123 が生成する上記の手法¹⁻³⁾に基づいた、1%O₂+Ar 雰囲気における Nd123-BaCuO₂(011)擬二元系状態図に関する研究を行った。また、系の外的条件を変化させずに直接分析を行うため、高温における解像度の高いレーザー顕微鏡を用いて、結晶生成分解過程を「その場観察」することにより、液相線および固相線の決定、反応の観察を行った。また、安定相の同定は、DTA 測定で反応が生じていると判断される温度前後から急冷した試料の、XRD 測定および走査型電子顕微鏡観察などにより行った。

2. 実験方法

Nd₂O₃・BaCO₃・CuO の各粉末を NdBa₂Cu₃O₇-BaCuO₂ 擬二元系における種々の組成に秤量し、大気中 1,153 K で 24 時間の仮焼を 3 回施した後、1%O₂+Ar 雰囲気において 1,093 K で 50 時間熱処理し供試材とした。これら供試材の相転移温度を DTA (マックスサイエンス社製 TG-DTA2000S) によって測定した。また、DTA によって測定した吸熱反応前後から急冷実験を行い、XRD (マックスサイエンス社製:M18HF-SRA)、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製:JSM-5800LV) による微細構造観察とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS, Oxford Link ISIS EDS システム) による組成分析により相の同定を行った。

各組成における融点 (液相線) および相転移温度 (固相線) の決定は、温度制御装置とレーザー顕微鏡を用いたその場観察法によって行った。この実験装置の概略図を Fig.1 に示す。顕微鏡用加熱装置 (ジャパンハイテック社製 TH1500) により試料の温度制御が可能になっており、1%O₂+Ar を流入することにより、

本研究における任意の外的条件を設定し、レーザー顕微鏡 (オリンパス社製 OLS1000) により状態変化を観察した。

液相線は、完全熔融状態から晶出した結晶の分解温度として決定した。これは、低酸素分圧下において Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O₇ の置換量 x は生成する温度や、溶媒組成に強く依存することから Ba 過剰組成側の溶媒から晶出させることが定比組成の Nd123 を観察することに有効であると考えられる。また、晶出温度では核生成による臨界過飽和の影響等により、実際の融点と誤差が生じてしまい、測定が困難となる。

試料 (<1 mg) を MgO 単結晶の (100) 面上に載せ、顕微鏡用加熱装置を使用して、完全熔融状態になるまで加熱する。試料からの酸素ガス発生による雰囲気変化の影響を避け、1%O₂+Ar 雰囲気における平衡状態にするため、この状態で 30 分間保持した。次に 10 K/min の速度で温度を下げ、結晶を晶出させる。結晶の晶出を確認したら、再び温度を上昇させる。この時、温度 1 K 上昇に対し 15 分間保持する操作を行い、結晶が溶解する温度をその組成における融点とした。さらに、溶解温度で 30 分間保持し、温度を下げても過飽和により結晶が晶出しないことを確認した。各組成に対し 3 回以上の測定を行い、結晶の同定は SEM-EDS により行った。

その場観察法による固相線の測定は、DTA によって得られた反応温度より 10 K 低い温度から 1 K 上昇に対し 30 分間保持する操作を行い、液相生成および Nd123 結晶の分解点を観察した。

Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus used for in-situ observation.

Fig. 2 Differential thermal analysis (DTA) curves of the samples along Nd123-BaCuO₂ heated at a rate of 5 K/min. The sample weight was 10 mg.

3. 結果および考察

3.1 安定相の決定および微細構造観察

各組成の昇温時における DTA 曲線を Fig.2 に示す。(供試材の組成は BaCuO₂ モル濃度で表し 011 モル濃度が 10 mol% で Nd123 が 90 mol% の試料は 011-10 のように簡易的に表記した。)

図に示したように、P(1)および P(2)の吸熱反応が観測される。これら 2 種類の吸熱反応に対応した反応相を解析するため、それぞれ反応前と反応後の試料を急冷し観察を行った。Fig.3 に急冷実験終了後における試料表面の SEM 写真を示す。それぞれ 1,173 K、1,273 K、1,373 K の温度で 3 時間保持後、急冷した試料である。1,173 K から急冷した試料は、供試材と同様の組織が観察され、XRD 測定においても Nd123 と BaCuO₂ の 2 相が確認できる。よって、この温度では反応が生じていないことが分かる。

次に、反応 P(1)後の 1,273 K から急冷した試料においては、結晶(A)のような板状結晶が観察され組織変化が確認できる。また、反応 P(2)後の 1,373 K から急冷した試料においては結晶(B)のような針状結晶が観察された。結晶(A)と結晶(B)を EDS によって組成分

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the 011-50 samples quenched at various temperatures.

析すると、それぞれ Nd123 と Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ (Nd422)であり、XRD 測定により結晶構造を定性分析した結果と一致した。よって、2 種類の吸熱反応は、次の相転移に対応していると考えられる。

3.2 その場観察法による反応系の観察と固相線の決定

Fig.4 に 011-88 の試料を昇温したときの、反応 P(1)、P(2)および融解過程におけるレーザー顕微鏡(LSM)写真を示す。写真はそれぞれ、(a)反応 P(1)の起こった温度、(b)温度を P(2)以下で上下させさせた時、(c)反応

Fig. 4 Laser scanning microscopic observations of the melting of 011-88 sample.

P(2)の起こった温度、(d)完全熔融状態における LSM 像である。写真(a)は BaCuO_2 の融点あるいは Nd123 との調和融解点を示しており温度は 1,223 K であった。写真(b)は反応 P(2)付近の温度から液相をもう一度凝固させ、溶解させたときの状態を示している。この時

Fig. 5 Laser scanning micrographs showing the crystallization of Nd123.

の分解は広い温度範囲を持ち、1,160 K 付近から始まり Fig.4.(a)と同様の 1,223 K 付近まで続き、分解点を決定することはできなかった。これは液相が固化する際、組成ずれが生じたからであると考えられる。よって、反応 P(1)の温度は最初の融解によって決定した。

また, Fig.4(a)に比べて Fig.4(b)の Nd123 結晶の方が粗大化している。これは, Nd123 が溶解凝固していることに起因している。

Nd123 分解反応 P(2)温度の決定は, P(1)の測定とは異なり, Fig.4(b)ような温度の上下によって一度結晶を成長させてから行う手法を用いた。これは, Nd422 相が Nd123-011 の平衡線(tie-line)上にない化合物であるので, その生成とともに液相組成が変わることから, Nd123 と Nd422 が共存する領域の存在や, 観察している Nd123 が固溶体である可能性があるからである。Fig.4(c)は Nd123 の分解反応中における LSM 写真である。この手法を用いることで, 反応 P(2)は比較的容易に一点の温度で完結することが分かった。しかしながら, Nd123 濃度が 20 mol%よりも多い組成の試料については, Nd422 結晶の粗大化により反応の終点は観察できなかった。

さらに温度を上昇させると, Fig.4(d)に示す完全熔融状態になる。この状態から温度を 10 K/min の速度で冷却し, 包晶反応を観察したときの LSM 写真を Fig.5 に示す。それぞれ (a) 1,313 K, (b)(c)(d) 1,300 K において LSM によって観察される結晶である。まず Fig.5(a)のような針状の結晶が晶出し, 1,313 K においては写真に見られるように大きく成長した。さらに冷却すると 1,300 K 付近において, 針状結晶は短くなり, Fig.5(b)に見られるように微細な結晶が生成する。Fig.5(c)は 60 分間保持した時の状態である。全てが微細な結晶となった。この状態から, 温度を 1,223 K と 1,316 K の間で上下させると, Fig.5(d)のように結晶は大きく成長した。このことから, Nd123 結晶は粗大化した Nd422 からは大きくなりづらいが, 自らの溶解, 凝固反応によっては, 比較的大きく成長することが観察された。

3.3 その場観察法による液相線の決定

各組成において, 完全熔融状態から冷却させ, 初晶として晶出した結晶を観察した。晶出する結晶は Nd123 濃度によって 3 種類観察された。Fig.6(a)のような針状結晶は 011 が 93 mol%の試料より Nd123 濃度が高い領域において晶出した。結晶は温度上昇と共に小さくなり, 特に反応が起こらないまま溶解する。この針状結晶を素早く冷却し EDS によって組成分析を行うと Nd422 相と同定された。また, Fig.6(b)板状結晶は, 011-94 から 011-98 の組成領域において晶出した。この板状結晶を EDS によって組成分析すると Nd123 であった。011-99,011-100 組成の試料にお

Fig. 6 Laser scanning micrographs showing the melting of the samples: (a) 011-85; (b) 011-94; and (c) 011-99.

いては, Fig.6(c)に示すような特定のファセット面を持たない結晶が晶出した。この生成物は, 1,123 K から融点近傍においては, 一定温度であっても不安定であり, 成長, 溶解を繰り返し, 保持時間を 3 時間とっても, 同様の状態が続いた。この生成物の EDS による元素分析をすると, Nd は検出されず, Ba と Cu のピークが得られた。よって, 共晶反応で生成した Ba-Cu-O 系化合物であると考えられる。

3.4 擬二元系状態図

Fig.7 に本実験のデータをもとに作製した Nd123-BaCuO₂ 擬二元系状態図を示す。図の固相線, 液相線は, DTA および急冷実験の結果と, その場観察法から決定した。011-93 組成の溶解点近傍で液相線に屈

Fig. 7 Quasi-binary phase diagram along the tie line of Nd123 and BaCuO₂ in 1%O₂+Ar. Cross, open square, and circle are the data of rapid quenching experiments, DTA measurements, and in-situ observation, respectively.

曲が見られる。これは、011-93 組成における初晶は Nd422 であり、011-94 組成の初晶が Nd123 であることから、熱力学的安定相の変化に対応していると考えられる。本実験より、Nd123 と BaCuO₂ との共晶反応により、Nd123 より Ba-Cu-O 系の化合物が先に晶出する領域の存在が観察された。この領域は Kuroda ら¹¹⁾や Aswal ら¹³⁾により以前報告された低酸素分圧下における Nd123-Ba₂Cu₁₀O₁₃ 系擬二元系状態図では観測されていない。また、Nd123 が初晶として晶出する温度および組成領域にも相異が見られる。これは、液相の組成が CuO 過剰側へずれることによる BaCuO₂ と CuO との共晶反応に起因する溶媒の凝固点降下、および Nd123 が組成的に固溶体として存在し易く、三元系状態図¹⁰⁾によると種々の tie-line が存在することによる相違であると考えられる。また、Nd123 の分解温度についても Aswal らにより報告された 1%O₂+Ar 雰囲気における状態図と本研究の状態図とは異なる結果が得られた。しかしながら、この相違は Izumi ら⁸⁾により液相線勾配の屈曲点から測定された Nd123 の分解温度が本研究の結果とほぼ等しいことから、測定温度プロセスの違いにより生じていると考えられる。Osamura ら¹⁴⁾により報告されている同系の大気中における状態図と、本研究の低酸素分圧下における状態図は類似点もあるが、低酸素分圧下

において Nd123 の初晶範囲が存在するという点が大きく異なる。

3.5 熱力学的考察

本実験は、擬二元系を想定しているが、実際の三次元系状態図では、2 相間の断面が tie-line 上にならない場合がある。本状態図においても、Nd422 相が安定な領域では、液相の組成が tie-line 上から外れることになる。よって、Nd422 の液相線勾配は、Nd422 の溶解エンタルピー以外に、液相の組成変化による混合エンタルピーの影響も受けることになる。しかしながら、Nd123 の液相線は結晶が定比組成であり、溶液の過剰エンタルピーは無視できないが、過剰エントロピーは無視できる程小さいと考えられる。この時、次式から直線近似することが可能となり、その傾きから Nd123 の溶解エンタルピー (ΔH^{diss}) を求めることができる^{12,15,16)}。

$$x(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H^{\text{diss}}}{RT}\right) \quad (3)$$

ここで $x(T)$ は溶質濃度である。実験データのアレニウスプロットより最小二乗法により

$$\ln x_{\text{Nd123}} = 16.14 - 1.98 \times 10^4/T \quad (4)$$

が得られる。この式から Nd123 溶解点の組成依存性のグラフを作ることによって液相線モデルを作製した。この液相線を、その場観察法による実験データと比較してプロットした結果を Fig.8 に示す。実験データと良い一致を示すことが分かる。この式にその場観察法で決定した Nd123 の包晶温度を代入し、Nd 濃度を計算すると、2.94 mol% で組成に換算すると 011-93.3 となり、状態図における液相線の屈曲点と良

Fig. 8 The liquidus lines for the Nd123-BaCuO₂ system in 1%O₂+Ar

い一致を示すことが分かった。さらに、式を展開して、溶解エンタルピーを求めると、165 kJ/mol という値が得られた。

4. 結 論

従来から状態図の決定に使用されている手法である、DTA と急冷実験による組成分析に加えて、昇温および降温過程で直接観察できる「その場観察法」を用いることによって、Nd123 結晶周辺の相転移に関する研究を行い、これまで報告例のなかった、1%O₂+Ar 雰囲気中での NdBa₂Cu₃O_{7-x}-BaCuO₂ 擬二元系状態図を作製した。この結果、この系においてはNd123 の初晶領域が存在することが明らかになった。また、Ba-Cu-O 系化合物が Nd123 より高い溶解温度を持つ組成の存在から、この系において共晶反応が生じることも明らかにした。

この系のように、間接的分析法による状態図作製が困難な系に関しては、「その場観察」実験が有効であると考えられる。

また、本実験で得られた結果は、Nd 系超電導体において結晶成長条件を最適化する際の有効な基礎データになるものと思われる。

本研究は、通商産業省工業技術院のニューサンシャイン計画のもと超電導応用基盤技術研究体の研究として、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託を受けて実施したものである。

参 考 文 献

- 1) S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami: Appl. Phys. Lett. **65**(1994)633
- 2) M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka: Jpn. Appl. Phys. **33**(1994)L715
- 3) S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **33**(1994)L1000
- 4) M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, M. Watahiki, N. Koshizuka, and S. Tanaka: Physica C **235** (1994)2781
- 5) H. Kojo, S. I. Yoo and M. Murakami: Physica C **289**(1997)85
- 6) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **7**(1992)1621
- 7) Y. Nakamura, T. Izumi and Y. Shiohara: J. Jpn. Inst. Metals **56**(1992)810
- 8) T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara: J. Cryst. Growth **128**(1993)757
- 9) K. Oka, M. Saiou, M. Ito, K. Murata, Y. Nishihata and H. Unoki: Jpn. J. Appl. Phys. **28**(1989)L219
- 10) S. I. Yoo and R. W. McCallum: Physica C **227**(1994)77
- 11) K. Kuroda, K. Itoi, J. Okano, S. Segawa, K. Abe, I. Choi, H. Unoki and N. Koshizuka: Jpn. J. Appl. Phys. **36**(1997)6730
- 12) M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara, T. Umeda: Physica C **275**(1997)127
- 13) D. K. Aswal, M. Shinmura, Y. Hayakawa, M. Kumagawa: J. Cryst. Growth **200**(1999)427
- 14) K. Osamura and W. Zhang: Z. Metallkd. **84**(1994)522
- 15) 田上 稔, C. Krauns, 住田雅樹, 中村 優, 山田容士, 梅田高照, 塩原 融: 日本金属学会誌 **60**(1996)353
- 16) M. Nakamura, M. Kambara, T. Umeda, Y. Shiohara: Physica C **266**(1996)178