熱処理中における $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ の 固相変態挙動^{*1}

吉 積 正 晃^{1,*2}   中 村 雄 一²   和 泉 輝 郎²   塩 原   融²
幾 原 雄 一¹   佐 久 間 健 人¹

¹東京大学工学部材料工学科

²財団法人国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 3 (2001), pp. 139-142

© 2001 The Japan Institute of Metals

Solid State Phase Transformation of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ During Annealing Processing

Masateru Yoshizumi^{1,*2}, Yuichi Nakamura², Teruo Izumi², Yuh Shiohara²,
Yuichi Ikuhara¹ and Taketo Sakuma¹

¹Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

²Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity Technology Center, Tokyo 135-0062

In order to investigate solid state phase transformation in solid, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ powders with different compositions were annealed under different annealing conditions. The temperature-substitution ratio-oxygen content phase diagram of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ solid solution was constructed. The condition to occur Nd123ss phase separation was clarified by investigating the compositional fluctuation, XRD pattern, the time dependences of T_c properties and oxygen content. Solid state phase transformation of Nd123ss advances with two steps. Tetragonal orthorhombic phase transition due to oxygen introduction occurs at first, and then the orthorhombic phase with small x decomposes to the two phases by spinodal decomposition.

(Received November 1, 2000; Accepted December 1, 2000)

Keywords: $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$, solid solution, phase diagram, phase separation

1. 緒 言

酸化物高温超伝導体の一種、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ は高い超伝導臨界温度 (T_c : 96 K), 超伝導臨界電流密度 (J_c) を有し、さらに同種の結晶構造を有する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ とは異なり 77 K において高磁場中で J_c 値がピークを持つ (ピーク効果) ため、特に高磁場中での応用に有利であると考えられている有望な材料の一つであり、主としてバルク、線材、デバイスなどの形態で様々な分野における実用化が期待されている。

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ は Nd イオンが Ba イオンサイトを置換することにより容易に固溶体 $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (Nd123ss: $0 \leq x \leq 1$) を形成する¹⁻³⁾。これにより Nd123ss の超伝導特性は大きく影響を受け、この置換量 x の増加に伴い Nd123ss の臨界温度は低下し、 $x > 0.4$ では常電導体となる⁴⁾。そこで Nd123ss は超伝導体としてのみならず、常電導体組成において超伝導体の基板材料としての利用にも期待がもたれている。

一般に酸化物高温超伝導体の超伝導特性発現のためには、as-grown の酸化物中への熱処理による酸素の導入が必要で

ある。この時の熱処理条件に左右される酸素量を含め、超伝導体の T_c 特性はその組成により決定される物理特性である。この熱処理時に Nd123ss は酸素の導入により正方晶-斜方晶相転移するが、この相境界は酸素のみに依存せず、置換量によっても変化する^{5,6)}。

また、Nd123ss はある熱処理条件において高 Nd 領域と低 Nd 領域とに相分離し、低 T_c 領域である高 Nd 領域が極微細に分散しピーク効果をもたらす磁束のピン止め点となるとの報告もなされている^{7,8)}。従って良好な超伝導特性の発現と Nd123ss の実用化を目指す上で熱処理条件の最適化による相分離の制御は不可欠であるが、その発現条件・発現機構などについてはほとんど明らかにされていない。

そこで、本研究では雰囲気酸素分圧、組成、温度を変化因子として置換量が異なる Nd123ss の粉末を作製して様々な条件下において熱処理を施し、 T_c 特性、微細構造の変化を調べることで Nd123ss の相分離発生条件およびその機構を含めた Nd123 の相変態挙動を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

Nd_2O_3 , BaCO_3 , CuO の各原料 (純度 99.9%) を $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ($0.01 < x < 0.9$) の種々の組成になるよう秤量し、混

^{*1} 2000年10月2日日本金属学会秋期大会において発表

^{*2} 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

合, 1173 K での仮焼, 粉碎を繰り返した後 1273 K において 70 h 焼成, 液体窒素中に急冷し, Nd123ss の試料粉末(平均粒径; ~約百ミクロン)を作製した. この Nd123ss 粉末を酸素雰囲気 ($P_{\text{ox}} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$), 大気雰囲気 ($P_{\text{ox}} = 2.1 \times 10^4 \text{ Pa}$), 低酸素雰囲気 (1%酸素+アルゴン; $P_{\text{ox}} = 1 \times 10^3 \text{ Pa}$) の各雰囲気下(全圧 $= 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) において 573–973 K の各温度で 30–1000 h 熱処理し, 液体窒素中に急冷した.

得られた試料について X 線回折装置(XRD)により相同定を, 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)により陽イオン組成を, 超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いて T_c 特性を, それぞれ測定した. また, 透過電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法(TEM-EDS)を用いて各試料の微小領域組成分布を観察することにより併せて相分離の発生領域について調査した.

3. 実験結果および考察

まず相分離の発生報告がなされている酸素雰囲気, 773 K, 100 h 熱処理した試料について TEM-EDS を用いた微小領域における組成分布観察結果を Fig. 1 に示す. まず, 平均組成 $x=0.2$ の Nd123ss についてはこれまでに報告されているような平均組成を大きく逸脱した組成変動が観察された. これは相分離により均一なマトリックス中から Nd-rich 領域とそれに対応して Nd-poor 領域が発生したことによる組成変化を示している. 一方, 平均組成 $x=0.3$ の Nd123ss については同様の熱処理を施したにも拘わらず組成変動は確認されず, 熱処理後においても試料内部はほぼ均一組成を保っていたことから, この試料中においては相分離が起こらな

かったものと考えられる.

ここで, 出発組成の影響を明らかにするために異なる平均組成粉末の熱処理時間による T_c 特性の変化を測定した. 573 K, 773 K での酸素雰囲気熱処理による onset T_c 特性の熱処理時間依存性をそれぞれ Fig. 2(a), (b) に示す. まず 573 K での熱処理においては全ての組成において 30 h から 300 h まで T_c 特性に変化がなく, 置換量 0.1 の組成の T_c が 90 K 以上と高いことから, 酸素は 30 h ですでに十分導入されており, 平衡状態に達しているものと考えられる. これに対して 773 K においては 100 h から 1000 h まで徐々に T_c が上昇する傾向が確認される.

低温 573 K での熱処理において酸素は 30 h で十分拡散していると考えられることから, より高速での拡散が予測される 773 K における保持時間の増加に伴う T_c の上昇は酸素の拡散による影響とは考えられない. T_c 特性は組成のみに依存する物理特性であることから, この T_c の上昇は陽イオンの移動による高 T_c 相の出現によるものであり, Nd123–Nd213 相分離を検出したものと考えられる. しかし, 初期(30 h 熱処理時)に非超伝導相であった $x \geq 0.3$ の領域では長時間熱処理(~1000 h)においても超伝導領域の出現は確認されなかった.

TEM-EDS を用いた相分離観察では $x \geq 0.3$ の長時間熱処理熱処理においておよび, 相分離による組成変動が確認された酸素中 773 K 熱処理の条件下で平均組成 $x = 0.2$ の Nd123ss においても 30 h の短時間熱処理においては組成変動はみられず, T_c 測定による結果と一致していた. ここで酸素は前述したように 30 h で十分拡散し, 平衡状態に達しているとみなされることから, 30 h という熱処理時間は酸素の拡散については十分行われており, かつ相分離の影響をほとんど受けていない状態であると思われる. そこで, 酸素

Fig. 1 Compositional distribution of Nd123ss with (a) $x=0.2$ and (b) $x=0.3$ annealed at 773 K in oxygen atmosphere for 100 h.

Fig. 2 Time dependence of onset T_c values of Nd123ss annealed at (a) 573 K and (b) 773 K in oxygen atmosphere.

の拡散のみによる安定相の変化を調査するため熱処理時間 30 h として存在相の同定と酸素量の測定を行い、各雰囲気における相図を作成した。Fig. 3 に酸素中における相図を示す。安定相は正方晶相および斜方晶相であり、斜方晶相領域は低置換量領域と高置換量領域に別れて存在していた。より多くの酸素が導入される低温、高酸素分圧雰囲気においてはこれらの正方晶領域の拡大が確認された。このうち低置換量側に存在する斜方晶相は全て超伝導相であったが、高置換量側の斜方晶相領域は酸素の導入によっても超伝導特性を示さない非超伝導斜方晶であった。また、正方晶 + 斜方晶 2 相共存領域は確認されなかった。

前述の T_c 測定および TEM-EDS 観察による相分離検出法を用いて得られた相分離の発生領域と相図の作成により得られた相境界とを併せて Fig. 4 に示す。相分離の発生領域は 723 K 以上であり、平均組成が低置換量側の斜方晶領域に限定されていることが分かる。相分離の発生領域は温度、雰囲気中の酸素分圧により変化する斜方晶領域とともに変化し、高温、低酸素分圧雰囲気では減少し、低温、高酸素分圧雰囲気においては増加した。

Fig. 1 より相分離により発生する組成変動の振幅はおおよそ $0 < x < 0.7$ 程度であり、正方晶安定領域を越えて斜方晶安定領域にまでわたっているが、試料中に正方晶領域の存在は確認されなかった。これらは、これまでの報告^{5,7)}とも一致しており、Nd123ss の相分離の特徴であると考えられる。酸素の拡散係数は陽イオンの拡散係数に比して数桁程度大きい⁹⁾ことから、Nd123ss の相分離を含む相変態過程は以下のような 2 段階の相変態により進行するものと考えられる。まず酸素の導入により低置換量、高置換量領域で正方晶-斜方晶相転移が起こり、その後低置換量を有する斜方晶 Nd123ss が相分離する。

ここで相分離機構について考えてみると、析出とスピノーダル分解の 2 種類が考えられる。まず、析出について考えると、 n 個の原子を有する β 相が α 相中から析出した場合の自由エネルギー変化は次式で表される。

$$\Delta G = n \cdot (g^\beta - g^\alpha) + n \cdot \Delta g_s + S \cdot \sigma \quad (1)$$

ここで、 g^β , g^α , Δg_s , S , σ はそれぞれ 1 原子あたりの β 相の自由エネルギー、 α 相の自由エネルギー、歪みエネルギー、核の表面積および界面エネルギーである。式中の全ての変数は正の値をとるため、歪みエネルギーおよび界面エネルギーは反応の進行を妨げる障壁として作用する。組成変化を伴う析出の場合には式(1)の各項に組成変化の影響が追加されるのみならず、濃度勾配の存在による項が加わる。

一方、スピノーダル分解は組成揺らぎの増幅により相分離が進行するものであり、Cahn により組成揺らぎの発生による自由エネルギー変化は次式のように求められている¹⁰⁾。

$$\Delta G = \int [g'(c^*)] dV - V \cdot g(c_0) + \int [\varepsilon^2 \{Y/(1-v)\} (c^* - c_0)^2 + K(\nabla c)^2] dV \quad (2)$$

ここで、 c^* , c_0 , ε , Y , v , V はそれぞれ各地点の組成、初期(平均)組成、単位体積あたりの歪み、ヤング率、ポアソン比、想定領域の体積である。式(2)における第 1 項、第 2 項は式(1)の第 1 項に対応し、その差は反応の進行のための駆動力となる。また、式(2)の第 3 項は歪みエネルギー、第 4 項は濃度勾配の存在によるエネルギー増加であり、反応の進行に対する障壁として作用する。式(1), (2)の比較により析出とスピノーダルの自由エネルギー変化を比較すると、まずスピノーダルでは同一相のまま分解していくため式(1)における界面エネルギー項がなく、加えて歪みエネルギーについても、同一相であるのでその起源は組成変化に伴う結晶

Fig. 3 Temperature-substitution ratio-oxygen content phase diagram of Nd123ss in oxygen atmosphere.

Fig. 4 Effect of temperature and substitution ratio on the Nd123ss phase separation region in (a) $P_{\text{ox}} = 1 \times 10^5$ Pa, (b) $P_{\text{ox}} = 2.1 \times 10^4$ Pa, (c) $P_{\text{ox}} = 1 \times 10^3$ Pa where the phase separation region is marked by circles. Tetragonal/orthorhombic phase boundaries are also indicated in this diagram.

Fig. 5 Schematic free energy-composition diagram in Nd123ss system.

格子変化のみとなり、連続的な組成変化を有するスピノーダル分解においては、特に初期の組成揺らぎ時にはその影響は小さいと考えられる。ここで本実験結果において正方晶中からの斜方晶の出現および斜方晶中からの正方晶の出現がともに確認されなかったことを考えると、Nd123ss においては析出に伴う歪みおよび界面エネルギー障壁が大きく、相分離はスピノーダル分解によるものと考えられる。

この考えに基づき Nd123ss の自由エネルギー-組成図を用いて実験で得られた相変態挙動の説明を試みる。酸素量を考慮しない Nd123-Nd213 擬二元系自由エネルギー-組成図を Fig. 5 のように考えた。図中のスピノーダル点およびバイノーダル点はそれぞれ自由エネルギー曲線の変曲点、2つの下部に接する共通接線の接点である。スピノーダル分解はスピノーダル点の内側で起こり、最終的にはバイノーダル点の組成を有する2相に分離していく。実際には組成変化に伴う結晶格子変化に起因する歪みエネルギーの影響によりスピノーダル点のさらに内側に存在する整合スピノーダル点の内側で分離するが、その差はそれほど大きなものではない。また、スピノーダル点の外側、バイノーダル点の内側は析出により分離し得る。Nd123-Nd213 の場合には中程に正方晶安定領域が存在しており、この領域も析出による相分離が可能である。平衡状態では正方晶、斜方晶単相領域のみならず、単相領域に挟まれる部分にそれぞれの一部が析出により分解して達成される正方晶+斜方晶2相共存領域が存在するはずであるが、上述の通り、本系では大きな組成変化に伴う析出が困難であることから2相共存領域は発生せず単相のみが確認されたと考えられる。しかしながら、大きな組成変化を伴わない、酸素導入に伴う正方晶-斜方晶相転移は T_0 点の外側で可能となる。従って、Nd123ss の相分離領域は図では自由エネルギー曲線の交点で表される正方晶-斜方晶の T_0 点とスピノーダル点の間に限られることになる。この相

分離条件の熱処理条件依存性を考えると、高温、低酸素分圧雰囲気下では正方晶の自由エネルギー曲線が低下し、 T_0 点は外側に移動、スピノーダル点も内側へ移動するため相分離領域は減少し、スピノーダル点が T_0 点よりも内側に入ると相分離を起こさなくなる。低温、高酸素分圧雰囲気下では逆になるため相分離領域は増加する。さらに、高置換量側の斜方晶 Nd123ss については本実験の熱処理条件ではスピノーダル点が正方晶安定領域中に存在しているものと考えると全ての実験結果を矛盾なく説明できる。

以上のことから Nd123ss の固相変態は、まず酸素の拡散により低置換量領域および高置換量領域において正方晶-斜方晶相転移が起こり、その後低置換量を有する斜方晶 Nd123ss がスピノーダル分解により2相に分離する、というプロセスで進行すると考えられる。

4. 結 言

Nd123ss の温度-酸素量-置換量に関する相図を作成した。また、Nd123-Nd213 相分離の発生条件を調査した結果、相分離領域は低置換量を有する斜方晶 Nd123ss に限られていた。Nd123ss の相変態挙動は、まず酸素の拡散により低置換量領域および高置換量領域において正方晶-斜方晶相転移が起こり、その後低置換量を有する斜方晶 Nd123ss がスピノーダル分解により2相に分離する、というプロセスで進行すると考えられる。

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。

文 献

- 1) M. Yoshizumi, M. Kambara, Y. Shiohara and T. Umeda: *Physica C* **334**(2000) pp. 77-86.
- 2) M. Kambara, X. Yao, M. Tagami, E. A. Goodilin, Y. Shiohara and T. Umeda: *J. Amer. Ceram. Soc.* **81**(1998) pp. 2116-2124.
- 3) E. A. Goodilin, N. N. Oleynikov, E. V. Antipov, R. V. Shpanchenko, G. Y. Popov, V. G. Balakirev and Y. D. Tretyakov: *Physica C* **272**(1996) pp. 65-78.
- 4) K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**(1988) pp. L57-L60.
- 5) E. A. Goodilin, M. Limonov, A. Panfilov, N. Khasanova, A. Oka, S. Tajima and Y. Shiohara: *Physica C* **300**(1998) pp. 250-269.
- 6) S. Li, E. A. Hayri, K. V. Ramanujachary and M. Greenblatt: *Phys. Rev. B* **38**(1988) pp. 2450-2456.
- 7) M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara and S. Tanaka: *Physica C* **259**(1996) pp. 295-299.
- 8) T. Hirayama, M. Nakamura, Y. Yamada, Y. Shiohara and Y. Ikuhara: *J. Mater. Res.* **12**(1997) pp. 293-295.
- 9) N. Chen, S. J. Rothman, J. L. Routbort and K. C. Goretta: *J. Mater. Res.* **7**(1992) pp. 2308-2316.
- 10) J. W. Cahn: *Acta Metall.* **9**(1961) pp. 795-801.