研 究

YBa₂Cu₃O_yの高温相平衡に及ぼす酸素分圧の影響

大阪大学 工学部 永井 宏, 横田 勝, 真島一彦
大学院 大林 健

Hiroshi Nagai, Masaru Yokota, Kazuhiko Majima and Ken Ohobayashi : Effect of Oxygen Partial Pressure on the Phase Equilibria of YBa₂Cu₃O_y at High Temperature.

Effect of oxygen partial pressure on the phase equilibria of YBa₂Cu₃O_y at high temperature was investigated solely by electrical conductivity measurements and X-ray diffraction. Arrhenius plots of the electrical conductivities of YBa₂Cu₃O_y measured under various oxygen pressures consisted of five straight lines, whose slopes were almost the same independent of P_{O₂}. The temperatures at which the straight lines intersected corresponded to the phase transition temperatures determined by X-ray diffraction analyses and agreed with those reported by other researchers. These results suggested that the electrical conductivity measurement might be very useful to detect the phase transition temperatures of this material at high temperature.

(Received December 3, 1987)

1. 緒言

酸化物超電導物質YBa₂Cu₃O_yは酸素欠損型ペロブスカイト構造を有しており、その酸素欠損量によって超電導遷移温度など超電導特性が、大きく影響されることは良く知られている。また、この酸素欠損量が、製造条件や熱処理条件によって著しく変化するため、焼結温度、雰囲気、冷却速度等の制御が極めて重要であることも明かにされてきている。⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾ しかしながら、それらの基礎となる高温での相平衡、すなわち変態温度やそれに及ぼす雰囲気の影響などについては、いまだ不明な点が多い。本研究では、これらの点を明かにするためYBa₂Cu₃O_y (以下YBCと記す)の相平衡に及ぼす雰囲気の影響を中心に検討した。

2. 実験方法

試料は、Y₂O₃, BaCO₃, CuOを原料とし、十分に混合した後、1 t/cm²で圧縮成形したものを、大気中、900℃で24時間焼結し、室温まで炉冷した。このようにして作製した試料は、密度約70%でほぼOrthorhombic単相であり、T_cは約90 Kであった。これを出発試料として、種々の酸素分圧のもとでの高温相平衡を、主に電気伝導度測定およびX線回折によって検討した。雰囲気は、酸素、空気およびAr/O₂混合ガスとし、その酸素分圧をZrO₂固体電解質を用いて制御と測定を行なった。高温における電気伝導度は、直流4端子法によって2℃/min以下の速度で昇温および降温過程を繰り返して測定した。電気伝導度の測定に際しては、電流の方向を変化させ、また再現性を確認するため昇降温を繰り返して測定した。また、高温における相変化を明かにするため、種々の温度に4-20時間保持した後、液体窒素中に焼入れた試料の結晶構造および格子定数をX線ディフラクトメーターによって決定した。

3. 結果および考察

Fig. 1に、一例として900℃での酸素分圧P_{O₂}変化に伴うYBCの電気抵抗変化を示す。図より明かなように、電気抵抗はP_{O₂}の変化に伴って極めて再現性良く変化しており、熱天秤に

よる重量変化と良い対応を示した。この結果は、高温での電気抵抗測定によって、試料の酸素濃度変化を測定し得ることを示唆している。Fig. 2に、種々の P_{O_2} におけるYBCの室温から900℃までの昇温および降温過程での電気抵抗変化を示す。電気抵抗は約400℃付近から急激に増大し、 P_{O_2} が小さい程その増加量は大きくなると同時により低温から増大する。この傾向は、熱天秤による重量変化より求めた酸素欠損量の温度依存性と極めて良く一致した傾向を示した。⁽⁹⁾ 電気抵抗の温度依存性は、極めて再現性が良く、900℃までの昇降温過程を繰り返しても、殆どヒステリシスは見られない。一方、900~1050℃まで昇温すると、電気抵抗の温度依存性は複雑な変化を示し、昇降温過程で明確なヒステリシスが見られ、相の分解が起こっていることを示している。Fig. 2の電気抵抗の温度依存性には、550~730℃の温度範囲に明確な屈折点が見られ、大気中での屈折点温度(670℃)は、高温X線⁽⁶⁾⁽¹⁰⁾および重量変化⁽¹⁰⁾で求められたOrthorhombic-Tetragonal 変態温度と極めて良い一致を示しており、電気抵抗の測定によって、YBCの相変態を明確にとらえ得ることが分かる。Fig. 2には、上記の屈折点の他に、いくつかの屈折点が見られるが、いずれも不明確である。しかしながら、これらの点は、Fig. 3に示すように、電気伝導度を $1/T$ に対してプロットすると、極めて明確となる。図中矢印の屈折点は、Fig. 2における明確な屈折点(Orthorhombic-Tetragonal変態)に相当する。図より明かなように、電気伝導度の温度依存性は、いずれの P_{O_2} においても数本の直線部分からなっており、直線部分の勾配は P_{O_2} を変化させてもほぼ等しい値を示し、その温度範囲では同一相であることを示唆している。したがって、これらの屈折点の温度と P_{O_2} とをFig. 4にプロットした。上述のように、Fig. 4中の各線に挟まれた領域内では同一相であると考えられるので、それをX線回折によって確認した。一例として、 $P_{O_2} = 2.1 \times 10^{-4}$ Pa (air)において同図中の各領域[A] - [E]の種々の温度から液体窒素中に焼入した試料のX線回折図形をFig. 5に示す。領域[A]では、典型的なOrthorhombicのパターンを示しており、この領域から焼入れした試料の T_c は全て約90Kで、液体窒素温度で明確なマイルスナー効果を示しており、Orthorhombic (I) に相当すると考えられる。領域[B]の構造はOrthorhombicであるが、液体窒素温度でマイルスナー効果も零抵抗も示さない。領域[C]から焼入れた試料もOrthorhombic構造のパターンを示すが、そのパターンはすでに報告されているOrthorhombic (II) 相のそれと同じものである。⁽¹¹⁾ したがって、上記の領域[B]はOrtho(I)とOrtho(II)の中間領域に相当するが、(I)から(II)へどのように変化するか、現時点では明かではない。領域[D]の構造はTetragonalであり、領域[C]と領域[D]の境界は、Fig. 2に見られる明確な屈折点すなわちOrthorhombicからTetragonalへの変態点に相当する。領域[C]から[D]への変態は規則-不規則変態であると言う報告があるので、⁽¹²⁾ 今後詳細な検討が必要である。領域[E]では、完全に典型的なTetragonal構造となる。Fig. 3に見られる各屈折点の温度と P_{O_2} を、岸尾ら⁽¹³⁾のP-C-T曲線上にプロットして各点におけるYBCの酸素欠損量を求めた結果をFig. 6に示す。同図中には、Oyanagi らによる酸素欠損量と相変化との関係を破線で示した。⁽¹⁴⁾ Oyanagi らは、 $y = 6.7 - 6.8$ においてOrtho I (90K) からOrtho II (60K) へ、また $y = 6.4$ でTetragonalへ変化すると報告している。領域[A]と[B]の境界に相当する酸素欠損量には若干差が見られるが、 $T_c = 60$ KおよびTetragonalへ変化する酸素欠損量の値は良く一致しており、電気伝導度測定によってYBCの相変化を感度良く捕らえ得ることが分かる。最後に、試料を提供頂いた日本イットリウム(株)に深く感謝致します。

Fig. 1 Electrical resistivity in various oxygen pressures vs time at 900°C.

Fig. 2 Resistivity of YBa₂Cu₃O_y as a function of temperature in various oxygen pressures.

Fig. 3 Electrical conductivity of YBa₂Cu₃O_y as a function of $1/T$ in various oxygen pressures.

Fig. 4 Phase equilibria for YBa₂Cu₃O_y under various oxygen pressures.

Fig.5 X-ray diffraction patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ quenched from various temperatures.

Fig.6 The value of y in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ as a function of oxygen pressure.

文献

- (1) T.Hatano et al. : Jpn.J.Appl.Phys.**26** (1987),L721.
- (2) Y.Kubo et al. : ibid. **26** (1987),L768.
- (3) M.Oda et al.: ibid.**26**(1987),L804.
- (4) E.Takayama-Muromachi et al. : ibid.**26**(1987),L665.
- (5) K.Nakamura et al. : ibid.**26**(1987),L791.
- (6) K.Yukino et al. : ibid.**26**(1987),L869.
- (7) M.Kikuchi et al. : ibid.**26** (1987),L1066.
- (8) S.Leng et al. : ibid.**26**(1987),L1394.
- (9) P.Strobel et al. : Nature **327**(1987),306.
- (10) 上田ら：粉体粉末冶金協会，S 6 2 年秋期大会講演概要集Ⅱ，3-15，p 60.
- (11) Y.Nakazawa et al. : Jpn.J.Appl.Phys.**26**(1987),L796.
- (12) 小川：日本金属学会報，**26**(1987),962.
- (13) K.Kishio et al. : Jpn.J.Appl.Phys.**26**(1987),L1228.
- (14) H.Oyanagi et al. : ibid.**26**(1987),L1561.