YBa₂Cu₃O_x 酸化物超電導材料の諸特性

新日本製鐵(株)第一技術研究所 松田昭一

Shoichi Matsuda : Properties of Superconducting YBa₂Cu₃O_x .

The transport J_c of YBa₂Cu₃O_x increased with sintering temperature and after a maximum of 1100 A/cm² turned to decrease. Microcracks and second phases such as BaCuO₂ and CuO along grain boundaries were observed. Magnetization measurement showed that single crystalline YBa₂Cu₃O_x made by a melt technique was almost free from weak links as differed from sintered samples. Clear specific heat jump at T_c was observed for YBa₂Cu₃O_x giving about ($\Delta C_p/T_c$) of 52 mJ/mole·K². Cu 2p core-level XPS spectra of YBa₂Cu₃O_x exhibited a two peak structure. The higher (satellite) and lower (main) binding energy corresponded respectively to $2p3d^9$ and $2p3d^{10}$ L final-state configurations.

(Received June 18, 1988)

1. はじめに

YBa₂Cu₃O_x 酸化物超電導材料について、この一年の間に構造、特性などに関してかなり多くのことが明らかになった。その中で金属系超電導材料に比べて臨界電流密度(J_c)の極めて低く、実用化に際して最大の障壁になることがわかってきた。

本研究では、YBa₂Cu₃O_x 焼結体の支配因子、臨界温度(T_c)と酸素量との関係、XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy)、XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) によるCuの価電子状態について検討した結果を報告する。

2. J_c 支配因子

YBa₂Cu₃O_x 焼結体の J_c および密度と焼結温度の関係を図1に示す。密度は焼結温度の上昇に比例して高くなるが、 J_c は920~930℃で最大値を示し、それ以上の温度になると急激に低下する。この傾向は混練法、共沈法ともほぼ同じであり、 J_c の最大値は1038~1050 A/cm²、1130~1190 A/cm²であった。

光学顕微鏡組織をみると、高温焼結試料には粒界クラックや第二相が観察される。二次元EPMAマッピングや破面のEDXなどから、第二相はYが欠乏したBaCuO₂、CuOなどの低融点化合物であろうと考えられる。AESの測定結果では、焼結温度に関係なく粒界Cの偏析は認められなかった。

Fig. 1 Density and transport J_c of YBa₂Cu₃O_x samples sintered at various temperatures.

図2、3は、メルト法(YBa₂Cu₃O_x: CuO=1:1)で作製した単結晶の光学顕微鏡組織と77Kで測定した磁化曲線を示したものである。完全な単結晶ではなく123相以外に211相も混在する。磁化曲線の面積は測定試料のサイズに依存し、サイズが小さくなるほど面積は減少する。一方、焼結体の磁化曲線は、試料サイズを変えてもほとんど変化しない。これらの結果から、YBa₂Cu₃O_x焼結体は、結晶粒界がウィークリンクになっていることが考えられ、J_cの向上には、粒界をできるだけ少なくすることが極めて重要であることを示唆している。

Fig. 2 Optical micrograph of single crystalline YBa₂Cu₃O_x.

Fig. 3 Magnetization curves for single crystalline YBa₂Cu₃O_x with different sample size.

3. J_cと酸素量

YBa₂Cu₃O_xは酸素量極めて敏感であることが知られている。¹⁾ 図4はアニール温度と冷却速度を変えて酸素量を制御した試料の格子定数と酸素量との関係を示したものである。x=6.65近傍で斜方晶と正方晶とが共存し、Rietveld解析の結果、両者の割合は、7:3であった。この場合の斜方晶は単一相の斜方晶に比べてa、bの差が小さく、c軸が長い。斜方晶にortho I、ortho IIの二つのタイプがあることがすでに報告されているが、斜方晶の格子定数はほぼ連続的に変化することが考えられる。ちなみに、斜方晶、正方晶共存試料のT_cは38Kであった。

4. 比熱測定

比熱に関するデータは数多く報告されている。²⁾ T_cでの比熱のとびΔC_pから電子比熱係数(γ)、フェルミ面近傍の電子状態密度(N(0))を見積ることが可能である。YBa₂Cu₃O_xの比熱データかを図5に示す。(ΔC_p/T_c)は図5から、52mJ/mole·K²となる。

Fig. 4 Oxygen content dependence of lattice parameters for Ba-Y-Cu oxides. Solid square and lozenge stand for a single phase of tetragonal and orthorhombic and half-solid marks for a mixed phase of tetragonal and orthorhombic.

BCSモデルを仮定すると（BCS以外のメカニズムも関与するといわれている）、 γ 、 $N(0)$ はそれぞれ $36 \text{ mJ/mole} \cdot \text{K}^2$ 、 $5.1 \text{ states/eVCu-atom}$ となる。Yを他の希土類元素に置換した場合も ほぼ同様の値が得られた。

5. Cuの電子状態

図6に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ のCu2p XPSスペクトルを示す。Cu2pスペクトルにおいて、 $2p_{3/2}$ 、 $2p_{1/2}$ メインピークの他に各々の高エネルギー側に現れる強いサテライトピークの存在は、Cuの酸化数のほとんどが2価であることを示唆している。サテライトピークの出現は、d軌道不対電子と放出電子との間の交換相互作用などの効果が考えられ、金属Cuや1価のCuでは現れない。したがってこのピークは $2p3d^9$ （アンダーラインはホールを表す。）終状態によるものである。一方メインピークは配位子である酸素の2p準位から3d軌道への電荷移動により生成した終状態によるもので $2p3d^{10}\underline{L}$ （Lのアンダーラインは酸素の価電子帯におけるホール）と表すことができる。正方晶は斜方晶に比べてメインピークが 0.3 eV 低結合側にシフトし、サテライトとメインピークの強度比も減少していることがあげられ、酸素濃度の減少とともに、Cuの酸化数が2価から減少していることが考えられる。

XANESから推定したCuの価電子状態はXPSの場合とほぼ同様であり、吸収端の位置はCu0（Cuの酸化数は2価）に近い。しかし、微細構造の中でもっとも特徴的な8975eVから8990eVの領域にみられるピークの解析から、正方晶になるとCu1価が増加していることが考えられる。

参考文献

- 1) 内田慎一：未踏科学技術 No. 10, 21(1987)
- 2) 石川征靖：パリティ、No. 2, 49(1988)

Fig. 5 Specific heat vs. temperature in Cp/T for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Fig. 6 Cu2p core-level XPS spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.