研究速報

ゾルーゲル法による酸化物超伝導体の作製

京都大学化学研究所・(株)ネオス中央研究所*

作花済夫、幸塚広光、梅田鉄、門出孝志*、金基孫

Sumio Sakka, Hiromitsu Kozuka, Tetsu Umeda, Takashi Monde and Jisun Jin: Preparation of Superconducting Oxide by Sol-Gel Method.

Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ fibers and coating films have been prepared using sol-gel method. Homogeneous viscous sol was prepared by concentrating an aqueous solution of metal acetates. Gel fibers of $5\mu\text{m} - 2\text{mm}$ in diameter and of more than 50 cm in length could be drawn from the sol. Heat-treated fibers had a hollow structure and were fragile, but showed superconductivity of $T_c(\text{end})$ at 73 K. For preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coating films, metal alkoxide solution was prepared using triethanolamine to dissolve copper alkoxide. Repeated application of the solution on a zirconia substrate and heat treatment in O_2 resulted in the formation of a superconducting coating film of $1.5\mu\text{m}$ in thickness having $T_c(\text{end})$ at 56 K. Factors affecting the properties of the fibers and coating films have been discussed. (Received June 1, 1988)

1. 緒言

高温超伝導体酸化物のデバイス化のためには、ファイバーやコーティング膜の作製法の開発が不可欠であり、これまでに種々の方法が検討されている。ゾルーゲル法は一般に均一性の高いセラミックスの低温合成を可能にするため注目されている。この方法によれば室温でゲルファイバーやゲル膜を作製し、ゲルの熱処理によってセラミックファイバーやコーティング膜を作製することができるため、ゾルーゲル法はこれら成形体の合成のための有力な方法と考えられている。現在のところ室温付近の温度で作製された前駆体の熱処理による超伝導ファイバーの作製例としてUchikawaら[1]による金属アルコキシド溶液からのファイバーの紡糸が報告されている。また、コーティング膜の作製例として熊谷ら[2]およびNasuら[3]による有機酸塩塗布熱分解法、Shibataら[4]によるアルコキシド法が挙げられる。筆者らはpHを調製した金属酢酸塩水溶液を濃縮することによって生成するゾルからのゲルファイバーの紡糸を行い、ゲルファイバーの熱処理によって超伝導ファイバーが生成することを見出した[5-7]。また、アルコールに不溶である銅アルコキシドを溶解させるためにトリエタノールアミンを使用し、アルコキシド溶液の熱分解によって超伝導コーティング膜を作製した[8]。

2. ファイバーの作製

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.12g、 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 3.20gおよび $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 3.41gを蒸留水100mlにとかしたのちアンモニア水を加えてpHを6に調製した溶液を、100mlビーカー中60℃で放置し濃縮すると、高粘性ゾル状態を経たのちゲルが生成する。ゾルは良好な曳糸性を示す。

表1に示すように、熱処理時のゲルからの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の析出は CuO 、 BaCO_3 および Y_2O_3 の生成と

Table 1 Phases identified by X-ray diffraction analysis for gel-derived products heated at a rate of 5 °C/min.

Temp./°C	Phases
90	Amorphous
230	Cu, Cu ₂ O
340	Cu, Cu ₂ O, Ba(OH) ₂
450	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃
600	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃
750	CuO, BaCO ₃ , Y ₂ O ₃ , YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}
910	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}

反応を介しておこるが、すでに750℃で

YBa₂Cu₃O_{7-x}相の析出が観察される。また、空气中910℃、5hの熱処理でT_c(end)=93Kの超伝導体を得られる(図1)。このことはゲルからの超伝導相の生成が極めて容易におこることを示している。

ゲル化前的高粘性ゾルにガラス棒を浸し、引き上げることによって直径5μm-2mmのゲルファイバーを紡糸することができる。50cm以上の長さをもつファイバーの紡糸が可能である。図2(a)に示すようにゲルファイバーは円形の断面をもつ滑らかな外観をもつ。しかし、これを熱処理すると溶媒成分の揮発によって200℃付近で発泡がおこり、これによって生成する中空構造が900℃以上の高い温度まで残る(図2(b))。

Fig. 1. Resistance vs. temperature curve for the gel-derived bulk product heated at a rate of 5 °C/min to 910 °C, kept for 5 h, and cooled down in the furnace.

Fig. 2. Scanning electron micrographs of the gel fibers(a), and the gel-derived fibers heated at a rate of 5 °C/min to 900 °C(b) and to 950 °C(c).

直径1-1.5 μm の焼成ファイバーについて、直流電気抵抗の温度変化を1mAの測定電流を使用して調べた結果を図3に示す。熱処理温度を900°Cから950°Cに上げると $T_c(\text{end})$ が62Kから73Kに上昇する。図2(b)および(c)に見られるとおり、熱処理温度の上昇によって数 μm までの粒子の成長がおこっており、粒成長の進んだファイバーでより高い T_c が観測されることがわかる。しかし、いずれの場合にも T_c 以上の抵抗変化は半導体的であり、また超伝導転移の巾は広い。

3. コーティング膜の作製

銅のアルコキシドは、アルコールに不溶であるが、トリエタノールアミンを加えることによって可溶となる。メタノール38mlとトリエタノールアミン5mlからなる溶媒に0.44ml/l $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ キシレン溶液（北興化学社製）7.26mlを加えたのち、 N_2 気流中メタノール100mlに金属Ba 0.866gを溶解させて作製した $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$ を加え、さらに $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ 1.199gをこれにとかすことによってモル比で $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ のアルコキシド溶液を作製することができる。

この溶液0.2mlを21mm x 21mm x 0.5mmのYSZ基板上に滴下し、ホットプレート上で乾燥してゲル膜としたものを800°Cで加熱すると、10 min以内の加熱により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相が生成する。しかしこの操作1回分で生成する膜の厚さは充分でないため、基板とのあいだの反応がおこり、超伝導性をもつ膜の形成が妨げられる。したがって、超伝導を示す膜を作るためには滴下・乾燥・焼成からなる操作を繰り返して膜厚を大きくすることが必要である。図4に焼成を800°C, 5minとした場合のこの操作の繰り返し回数と生成膜の室温抵抗の関係を示す。膜生成の操作を1回から3回にふやすことによって抵抗が著しく減少することがわかる。

Fig. 3. Resistance vs. temperature for the fiber of 1 - 1.5 mm in diameter, heated at a rate of 5 °C/min, kept at 900 °C (—) or 950 °C (---) for 8 h in air, and cooled down in the furnace.

Fig. 4. Dependence of resistance at room temperature of coating films on the number of application of the alkoxidesolution.

膜と基板との反応による不純物相の生成は焼成温度の上昇によってもおこる。図5に示すように、900℃で焼成した膜にはBaZrO₃の生成が見られる。

800℃, 5minの焼成条件で上記操作を5回繰り返したのち、800℃酸素気流中で80hアニールし、炉中放冷した膜は、Tc(onset)=98K、Tc(end)=56Kの超伝導転移を示した(図6)。図7に示すように、この膜は1-2μmの大きさの結晶粒子からなる厚さ1.5μmの膜であった。

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the coating films heated at 900 °C or 800 °C for 10 min. The number of solution application is one.

Fig. 6. Resistance vs. temperature curve for the coating film annealed at 800 °C in O₂ for 80 h and cooled down in the furnace. The number of solution application is 5.

Fig. 7. Scanning electron micrograph of the coating film annealed at 800 °C in O₂ for 80 h and cooled down in the furnace. The number of solution application is 5.

4. 結言

金属酢酸塩水溶液および金属アルコキシド溶液を出発物質として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導ファイバーならびにコーティング膜の作製を試みた。ファイバー、コーティング膜双方についてより高い転移温度をもたせるために、今後熱処理のための温度、時間、雰囲気などについて最適条件を見つけ出す必要がある。とくにファイバーについては、加熱による中空構造の形成を防ぎ、より密な、強度の大きいファイバーを作るための工夫が必要である。

文献

- 1) F.Uchikawa, H.Zheng, K.C.Chen and J.D.Mackenzie, in "High Temperature Superconductors II", ed. by D.W.Capone II, W.H.Butler, B.Batlogg and C.W.Chu, Materials Research Society, Pittsburg, 1988, p.89.
- 2) 熊谷俊弥、横田洋、川口建二、近藤和吉、水田進、日本セラミックス協会学術論文誌、98[4] (1988) 417.
- 3) H.Nasu, S.Makida, T.Imura and Y.Osaka, in "High Temperature Superconductors II", ed. by D.W.Capone II, W.H.Butler, B.Batlogg and C.W.Chu, Materials Research Society, Pittsburg, 1988, p.101.
- 4) S.Shibata, T.Kitazawa, H.Okazaki, T.Miura and T.Murakami, Jpn.J.Appl.Phys., 27 [1] (1988) L53.
- 5) S.Sakka, H.Kozuka and T.Umeda, J.Ceram.Soc.Jpn, 96 [4] (1988) 468.
- 6) T.Umeda, H.Kozuka and S.Sakka, J.Amer.Ceram.Soc., in press.
- 7) H.Kozuka, T.Umeda, J.S.Jin and S.Sakka, paper presented at Materials Research Society 1988 Spring Meeting, Reno, Nevada, April 5-9, 1988.
- 8) T.Monde, H.Kozuka and S.Sakka, Chem.Lett.,1988 (1988) 287.