研 究

ホットプレスした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ セラミックスの超伝導特性と酸素拡散

防衛大学校 電気工学教室 永田 邦裕, 岩井 孝彦
タムラ製作所 中央研究所 清田 達也

Kunihiro Nagata, Takahiko Iwai and Tatsuya Kiyota: Superconducting Properties and Oxygen Diffusion of Hot-pressed $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Ceramics.

We have studied that the characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconducting ceramics with hot-pressed in air and oxygen atmosphere was affected by the oxygen diffusion. In the hot-pressed samples in air, since absorbed about 40% oxygen compare that a ordinary sintered methods, it's structure indicated either the tetragonal or the orthorhombic close to tetragonal, besides superconducting did not show until near 77K in spite densification. While the hot-pressed samples in 2-3atm. of oxygen with adding 1-10wt% Ag_2O not only indicated the orthorhombic phase but also showed superconducting at 91K regardless of densification, since it was to promote a high oxygen content within material during a sintering process. Therefore we believed that a superconducting and crystal structure of sample was affected by sensitive changes in oxygen content.

(Received June 1, 1988)

I まえがき

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系超伝導セラミックスの特性改善のための研究が活発に行われている。その一つに、セラミックスを緻密化し、電流密度など超伝導特性を向上させる研究がある¹⁾。筆者らも各種雰囲気でのホットプレス法で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導セラミックスを作製し、その諸特性について検討してきた²⁾。その中で、大気中でのホットプレス法により緻密化した試料は液体窒素温度でも超伝導体にならなかった。しかし、 Ag_2O などの酸化物を 1~10wt% 添加し、2~3気圧の酸素中でホットプレスした試料は、緻密であるにもかかわらず 91K で超伝導体になった³⁾。これらの相違を検討すると、酸素の取り込み量により結晶構造が異なっていることがわかった。すなわち、焼結後の冷却過程で酸素を十分に吸収した試料の結晶構造は斜方晶系であるが、酸素を十分に吸収できなかった試料は正方晶系あるいはそれにちかい斜方晶系であり、77K で超伝導体にならなかった。本論文は、TGAを用いて各種雰囲気でのホットプレスした試料の、酸素放出および吸収特性を測定し、酸素量が超伝導特性に及ぼす影響について検討した。

II 試料の作製および測定法

1. 試料の作製

99.9%以上のフルウチ化学製超伝導用粉末 Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO を用い、それらが、モル比で 1/2:2:3 になるように調合した。これを乾式電動播潰機で 30 分間混合した後、大気中で 900℃ - 20 時間仮焼成した。それに Ag_2O などの酸化物を 1~10wt% 添加(酸素中ホットプレスする試料のみ)し、ボールミルで 16 時間粉砕した。それを乾燥後、バインダーを加え、直径 20mm、厚さ 4~10mm の円板状に、1ton/cm² の圧力でプレス成形した。成形した試料を常圧焼成およびホットプレスした。焼成条件は 930~950℃, 10~20 時間である。常圧焼成は三菱鉱業セメント製の MgO のるつばにいれ大気中で行い、ホットプレスは Al_2O_3 の型を用いて大気中と酸素中で、圧力を 200kg/cm² 印加して行った。昇温および冷却速度は 100℃/h とした。

本研究で検討した試料の密度は、常圧焼成試料が 5.80~5.90g/cm³ で、各種雰囲気でのホットプレスした

試料は $6.05 \sim 6.10 \text{ g/cm}^3$ であった。また、常圧焼成試料の空孔は、吸水率より求めると、そのほとんどがオープン空孔であったが、ホットプレス試料は約1/3がクローズ空孔であった。

2, 抵抗率-温度特性の測定

抵抗率-温度特性は、横浜タン・モリ研究所製の簡易装置で測定した。試料は直径約17mm、厚さ2~3mmの円板状試料を用いた。その試料の裏面中心部を銅板に半田付けし、銅板を装置の基盤部にネジ止めた。温度の変化は装置を液体窒素中に徐々に浸しながら行った。

試料に半田付けした四端子の間隔(a)は5mmであり、電流(I)は50mA一定とし、電圧(V)はエレクトロ・メータで測定した。抵抗率は次式より求めた。

$$\rho = \frac{2\pi a V}{I} \quad \dots \dots (1)$$

3, 臨界電流密度の測定

臨界電流密度の測定は、断面が $3 \times 1.5 \text{ mm}$ 、長さが約15mmの角柱状試料を用いて行った。試料の電流および電圧端子の間隔はそれぞれ5mmである。それらの四端子からリード線を引出し、試料を直接液体窒素中に浸し測定した。電流は分流器を、電圧はエレクトロ・メータをそれぞれ介して、X-Yレコーダに接続し、電流を徐々に増加させながら電圧を測定し、電圧-電流特性を求めた。電圧端子に現れる電圧が、 $1 \mu\text{V}$ になった時の電流密度を臨界電流密度とした。

III 実験結果

1, 抵抗率-温度特性

常圧焼成および各種雰囲気中でホットプレスした試料の抵抗率-温度特性を図1に示す。無添加で常圧焼成した試料および Ag_2O を添加し酸素雰囲気中でホットプレスした試料の室温での抵抗率は、他の試料に比べ低くなっていた。特にホットプレス試料は、 $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ と非常に低かった。また常圧焼成と酸素雰囲気ホットプレス試料の抵抗率は、93Kと91K以下でそれぞれ零になった。

しかし、大気中ホットプレス試料の抵抗率は、95K付近で急激に低下したが、77Kの温度でも零にはならなかった。この試料を酸素雰囲気中で930℃-10時間アニーリングした試料の抵抗率は、アニーリング前の試料よりもかなり低下したが、77Kで零にはならなかった。

2, X線回折パターン

図2に各種試料のX線回折パターンを示す。常圧焼成および酸素雰囲気ホットプレス試料の結晶構造は斜方晶系であったが、大気中ホットプレス試料は正方晶系であった。また、大気中ホットプレス試料をアニ

Fig.1 Temperature dependence of resistivity for ordinary-sintered and hot-pressed samples.

ーリングした試料でも、斜方晶系のピークがいくぶん現れるが、それほど強くなかった。またこの試料の表面を約0.2mm削り取ると、斜方晶系のピークは消滅した。このことより、アニーリングすることで表面層は斜方晶系になるが、内部は正方晶系のままであることがわかった。

3. 臨界電流密度

常圧焼成および Ag_2O 添加で酸素雰囲気ホットプレスした試料の電圧-電流密度特性を図3に示す。ホットプレス試料の臨界電流密度は約 $115\text{A}/\text{cm}^2$ であり、常圧焼成試料の約 $75\text{A}/\text{cm}^2$ の約1.5倍であった。これはホットプレス試料の密度が常圧焼成試料よりも、大きかったためであろう。これら値は、報告されている常圧焼成した試料の値よりもいくらか小さかった。この理由としては、臨界電流密度は測定する小断面の角柱試料を加工する方法に大きく依存しているものと考えられる。本実験では前述したように、測定用試料は円板試料よりダイヤモンドカッターで切り出したが、カッターの精度や切断後の表面仕上げるのときに、受ける加工応力あるいは水分の影響で、結晶粒子間の結合が弱くなったためと推測される。

4. TGA特性

次に、常圧焼成およびホットプレス試料のTGAにより、測定した重量変化より酸素の放出および吸収特性を検討する。TGAの測定は、大気中で、室温から 800°C までを昇温時および降温時について行った。図4は常圧焼成および大気中ホットプレスした試料を、塊状と粉末状にした場合のTGA特性である。ここでの塊状とは焼成したセラミックスを軽く壊し、約 $3\times 3\text{mm}$ の小片にしたもので、粉末状とはセラミックスを粉砕し、 $100\mu\text{m}$ 程度の粉末状にしたものである。

常圧焼成試料の場合、塊状および粉末状ともに、室温から 800°C までの昇温時の重量減は約1.2%であり、降温時に同じ量の重量増加があった。昇温時に放出した酸素量を降温時に同量ほど吸収していた。一方、大気中ホットプレス試料の場合、塊状の重量減および増加は約0.5%でしかなかったが、粉末状にすると約0.8%になり、塊状の変化量の約2倍になった。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ordinary and hot-pressed samples.

Fig. 3 Voltage vs. current for ordinary-sintered and hot-pressed samples.

Fig.4 TGA curves in air for ordinary-sintered and hot-pressed samples.

すなわち、常圧焼成試料では試料内部まで酸素の出入りが迅速で且つ可能であったが、ホットプレス試料では、塊状で常圧焼成試料の約40%しか酸素が出入りできず、また粉末状にしても常圧焼成試料の約80%しか酸素が出入りができないことがわかった。

しかし、酸素雰囲気中でホットプレスした試料は図5に示すように、昇温時に0.8%の酸素放出があったが、降温時には0.55%しか吸収せず、昇温前の重量には戻らなかった。この特性は大気中ホットプレスの場合といくぶん異なっていた。これは焼成時に取り入れた酸素を、昇温時には放出できたが、TGA測定程度の酸素雰囲気と降温速度では、大気中ホットプレス試料と同様に十分に酸素を吸収できなかったためであろう。また、この試料も粉末状にしTGAを測定すると、昇温時に0.9%の酸素を放出した。

IV 考察

この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 系超伝導セラミクスは、約600°C以上で正方晶系であるが、それ以下の温度では酸素を吸収し斜方晶系になる材料である⁴⁾。この場合、酸素を十分に吸収できた斜方晶系の結晶は約93Kで超伝導になるが、吸収できた酸素量が少ない斜方晶系とさらに酸素量が少ない正方晶系の結晶は約70K以下でしか、超伝導体にならないと報告されている⁵⁾

図1および図2の結果より、常圧焼成および酸素

Fig.5 TGA curves in air for hot-pressed sample in oxygen.

雰囲気ホットプレス試料の結晶構造は斜方晶系であり、93 Kと91 Kで超伝導体になっていたが、大気中ホットプレス試料は、表面層のみがいくらか斜方晶系であるが、大部分は正方晶系であることから、抵抗率は95 K付近で一旦減少するが、77 Kでも零にはならなかった。

これは、大気中ホットプレス試料の相対密度は約97%であるが、常圧焼成試料の相対密度は約85%である。そのため、緻密に焼結しているホットプレス試料は、約600℃以下で酸素を吸収する場合、オープンな空孔がなく、酸素の拡散が表面層のみで止まり、内部は酸素欠陥の多い斜方晶系あるいは正方晶系のまま留まったものと考えられる。このことは、大気中でホットプレスした試料を酸素中でアニーリングした場合でも、表面層のみしか斜方晶系に変化しなかったように、一旦緻密に焼成した試料では、焼成後の酸素拡散は非常に遅いと推測できる。

一方、酸素雰囲気でホットプレスした試料は、高圧酸素雰囲気中で焼成しているため、試料内部の空孔に多くの高圧酸素を取り入れておくことができ、かつ添加した酸化物が粒界に析出し酸素の拡散を容易にしているため、多くの酸素を吸収することができ斜方晶系になったものと考えられる。

図4および図5の結果より、常圧焼成した(多空孔) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 試料の酸素量を $x=6.9$ とすると、無添加大気中ホットプレス試料では $x=6.72$ にしかならないと推測できる。そのため無添加ホットプレス試料は77 Kでも超伝導体にならなかったのであろう。一方、酸素中ホットプレス試料の場合は、酸素を十分に吸収することができたと考えられ、酸素量は約 $x=6.80$ であり、91 K以下で超伝導体になった。しかし、一度800℃まで昇温すると、吸収していた酸素を放出してしまい、降温時にそれと同量の酸素を吸収することができず、臨界温度が低下することがわかった。

V むすび

各種雰囲気中ホットプレスした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導セラミックスの超伝導特性と酸素の拡散について検討した。それらをまとめる、次のようになる。

大気中ホットプレス法により緻密化した試料は77 Kでも超伝導体にならなかった。しかし、 Ag_2O などの酸化物を1~10wt%添加し、2~3気圧の酸素中でホットプレスした試料は、緻密であるにもかかわらず91 Kで超伝導体になった。

これらの相違を検討すると、酸素の取り込み量により結晶構造が異なっていた。すなわち、大気中ホットプレス試料では、常圧焼成試料(多空孔試料)の約65%しか酸素を吸収しておらず、結晶構造が正方晶系にちかい斜方晶系であった。しかし、酸素雰囲気中ホットプレスした試料は、焼成中に試料内部に取り入れた酸素を吸収し(多空孔試料の約75%)、結晶構造が斜方晶系になっており、91 Kで超伝導体になったものと推測できる。

参考文献

- 1) 津田, 鯉沼, 室井, 向江, 石田: 第7回窯業協会電子材料研究討論会, A-7 (1987)。
- 2) 永田, 岩井, 岡崎: 第7回窯業協会電子材料研究討論会, A-4 (1987)。
- 3) 永田, 岩井, 岡崎: 第7回窯業協会電子材料研究討論会, A-5 (1987)。
- 4) A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1223 (1987)。
- 5) H. Oyanagi, H. Ihara, T. Matsubara, M. Tokumoto, T. Matsushita, M. Hirabayashi, K. Murata, N. Terada, H. Iwasaki and Y. Kimura: Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1561 (1987)。