研 究

正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$ の構造および物性に与える 酸素アニールの効果

(株)神戸製鋼所 材料研究所 岡田 広, 日下 貞司
 京都大学 化学研究所 広井 善二, 高野 幹夫
 三重大学 工学部 武田 保雄

Hiroshi Okada, Teiji Kusaka, Zenji Hiroi, Mikio Takano, Yasuo Takeda:

Effect of Oxygen-Annealing on Structure and Properties for Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$.

The phase change of the non-superconducting tetragonal-I' phase ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$) by annealing in oxygen atmosphere was studied. Tetragonal-III ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.06}$) and Orthorhombic-III ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.11}$) are formed under the annealing conditions: ① $900^\circ\text{C} \times 2\text{hr} + 400^\circ\text{C} \times 10\text{hr}$ and ② $400^\circ\text{C} \times 100\text{hr}$, respectively. Examination with a high resolution electron microscope revealed that T-I' has homogeneous tetragonal structure without any microdomain structure. However T-III has partial inhomogeneity which is caused by microdomain structure or twinning. O-III has homogeneous orthorhombic structure with slightly different a and b axes. T-III and O-III show the superconducting transition at 92K and 60K, respectively as obtained by magnetic susceptibility measurements. The set of results supports the importance of ordering of oxygen in the Cu(1)-O chain site for the occurrence of the high temperature superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system.

(Received November 30, 1988)

1. 緒言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下YBCO)において、低温合成時あるいは加圧酸素雰囲気下での合成時に出現する正方晶の非超電導相 (T-I 相)の存在が知られている。¹⁾木下ら²⁾によれば、T-I 相は単一相として得られず、 BaCuO_2 を第二相として含むことより、T-I 相の構造として、 $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の組成を持つ固溶体であるとしている。また、池田ら³⁾もT-I 相がY-リッチおよび酸素数 >7 の相であり、かつ、TEM観察の結果、数10~1000Åのマイクロドメイン構造を有することより、木下らと同様に Ba^{2+} サイトに Y^{3+} が入った不規則構造で、しかもその過剰の Y^{3+} と O^{2-} がマイクロドメインの境界に局在したモデルを提案している。著者ら⁴⁾は、これに対しYBCOをカプセルHIP処理することにより得られる焼結体がT-I 類似の単一相 (T-I' 相)よりなることを見出した。本研究では、T-I' 相を酸素アニール処理した場合の構造変化、およびその超電導特性について調査することによりYBCOにおける高温超電導発現機構解明のための基礎データを得ることを目的とした。

2. 実験

既報のとおり、出発原料として $Y_{1.00}Ba_{2.00}Cu_{3.02}O_x$ の組成を持つ斜方晶YBCOを用いガラスカプセル法により、温度900℃、圧力150MPa、保持時間3時間のHIP処理をした。得られたT-I'相を粉砕した後、酸素気流中、以下の2つの異なる条件でアニールした。

- ① 900℃×2hr + 400℃×10hr ② 400℃×100hr

得られた試料につき、X線回折による構造の同定、不活性ガス融解IR吸収法による酸素分析、SQUID帯磁率計による磁気測定および高分解能TEMによる観察を行なった。

3. 実験結果

アニール条件①により、T-I'相は酸素量7.06まで酸素を吸収するとともにa軸の膨張およびc軸の収縮を伴い、新しい正方晶系の変態相（以下T-III相）に変化した。T-III相においては、 $c/3 = a$ の関係がある。

アニール条件②の場合、T-I'相は酸素量7.11まで酸素を吸収し、斜方晶の変態相（以下O-III相）に変化した。O-III相の格子定数は、超電導斜方晶であるO-I相のそれに比較してa, b軸長の差が小さいという特徴を持っている。

これらT-III、O-III両相の粉末X線回折パターンを図1に示した。

Fig.1 X-ray diffraction patterns for YBCO metamorphic phases.

YBCOのc軸長と酸素量との間には、良い直線関係が得られることが報告されている。⁵⁾T-III相および0-III相が、0-I超電導相と比較して短いc軸を持つということは、これらの両相の酸素量が7以上の値を持つことと矛盾しないものと考えられる。

T-III相および0-III相の帯磁率測定結果を図2に示した。T-III相では92K、0-III相では約60Kより低温側で超電導転移によるものと思われる反磁性が観測された。さらに、各試料の高分解能TEM観察（電子線はc軸に平行に入射）の結果、T-I'相では、図3に示したとおり均一な正方晶の構造が認められ、マイクロドメイン等の微構造を持っていないことが判明した。これに対し、T-III相では、試料の一部に図4に示したようなツイードパターンが見られ、電子線回折からも、マイクロドメイン構造の存在が明らかである。さらに、双晶が観察される部分もわずかながら認められた。一方、0-III相では、T-III相で見られたような明確な構造変化は観察されず、比較的均一な組織よりなっていた。

以上の実験結果を、表1にまとめて示した。

Fig.2 Temperature dependence of susceptibility for YBCO metamorphic phases.

Table 1 Effect of oxygen annealing for T-I' phase ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$).

	Prior to Annealing	Annealing Conditions	
		900°C × 2hr + 400°C × 10hr	400°C × 100hr
y in O_y	6.76	7.06	7.11
Structure	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Lattice Constant (Å)	a = 3.866 c = 11.67	a = 3.872 c = 11.61	a = 3.850 b = 3.877 c = 11.65
T _c (K)	—	92	60

Fig. 3 (a) TEM micrographs of T-I' phase with an incident electron beam along the $[001]$ direction.
 (b) Enlarged image for (a)
 (c) E. D. -pattern for (a)

Fig. 4 (a) TEM micrographs of T-III phase.
 (b) E. D. -pattern for (a)

4. 考察

T-I' 相は、従来より知られている酸素数 <6.5 の正方晶 (T-II相) と異なり、酸素含有量が高く、またマイクロドメイン構造を持たないことより、構造としてBa-O層間の酸素イオンがdisorder状態のものを考えることができる。その成因としては、T-I' 相がカプセルHIP法を用いて合成されるものであり、カプセル内部には高酸素圧かつ高温の条件が生成していると考えられることよりT-I' 相は、その合成条件に対応した構造である高酸素含有量および酸素イオンのdisorder状態がクエンチされたものであると解釈できる。

T-III相は、T-I' 相に酸素がさらに導入されたものであり、TEM観察の結果試料の大部分がそうであったように、基本的にはT-I' 相と同様にBa-O層間の酸素イオンがdisorder状態にある正方晶と考えられる。また、T-III相において、TEM観察で見られる斜方晶の双晶組織は、900℃アニール処理時に、T-I' $\rightarrow$ T-II、それに引続く400℃アニール処理時に、T-II $\rightarrow$ 0-Iの相変化がそれぞれ起こった結果、生成したものであろう。このような相変化は、試料の一部のみに見られる。このことよりT-III相における92Kの T_c は、部分的に生成した0-I相によるものであり、T-III相は本質的には非超電導相であると考えられる。

一方、0-III相は均一な斜方晶組織を持つが、酸素数 ≈ 7 のものに比べ、a, b軸長の差が小さい。これについては、Ba-O層間Cu-O鎖間に過剰の酸素が入りこむことによりa軸長が伸びる、あるいはCu-O鎖の配列が部分的に乱れているなどの原因が考えられる。

今回の実験結果より、YBCO系における超電導発現に関しては、Cuイオンの平均価数のみでは説明できず、Cu-O鎖の規則性が非常に重要な意味を持っているといえる。

5. 結言

カプセル法HIP処理により生成したYBCO系変態相 (T-I' 相) の酸素アニール実験に関し、以下の結果を得た。

- (1) 非超電導T-I' 相 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.76}$) の酸素アニールにより、酸素含有量 >7 の新たな相 (T-III, 0-III) が生成した。
- (2) T-I' 相は均一なTetragonal相構造を示し、マイクロドメイン等の微構造をもたない。
- (3) T-I' 相はBa-O層間の酸素イオンがdisorderした構造を持つと考えられ、高酸素圧、高温下での合成条件に対応した構造 (高酸素量, disorder状態) がクエンチされたものと解釈できる。
- (4) T-III相および0-III相は、それぞれ $T_c=92\text{K}$, 60K の超電導を示した。
- (5) T-III相では、一部にマイクロドメイン、双晶等の生成が見られ、高温処理による0-I相 (超電導相) 化が起こっている。
- (6) 0-III相では、比較的均一なOrthorhombic相構造よりなる組織が観察された。
- (7) YBCO系における超電導発現に関しては、Cuイオンの平均価数のみでは説明できず、Cu-O鎖の規則性が非常に重要な意味を持っているといえる。

文献

- 1) Y.Nakazawa,M.Ishikawa,T.takabatake,K.Koga and K.Terakura:Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987), L796.
- 2) K.Kinoshita,A.Matsuda,T.Ishii,N.Suzuki,H.Shibata,T.Watanabe and T.yamada:Jpn.J.Appl.Phys.,27(1988),L795.
- 3) 池田靖訓,大植康司,広井善二,高野幹夫,坂東尚周:日本化学会昭和63年予稿集(1988)
- 4) 岡田 広,宮武孝之,日下貞司,藤川隆男:日本セラミックス協会昭和63年年会予稿集(1988),139.
- 5) A.Ono:Jpn.J.Appl.Phys.,26(1987),L1223.