Ba-Y-Cu 系酸化物における超伝導体の作成と安定性

Preparation and Stability of Ba-Y-Cu Oxide Superconductors

尾野幹也・越村正己・阿部政利・松島秀直・倉沢耕一・和田秀晃・高橋 実
三菱鉱業セメント(株)セラミックス研究所, 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2270 (☎368)

M. Ono, M. Koshimura, M. Abe, H. Matsushima, K. Kurasawa, H. Wada and M. Takahashi

R & D Center Ceramics, Mitsubishi Mining & Cement Co., Ltd., 2270, Yokoze, Yokoze-cho, Chichibu-gun, Saitama, 368

Structural, electric and magnetic properties for samples in the Ba-Y-Cu oxide systems fabricated by a conventional ceramic mixing technique have been investigated. Superconductors were obtained in the compositions around Ba : Y : Cu = 2 : 1 : 3 (atomic ratio) and the sintering temperature range, 850~1000°C. The composition and temperature ranges corresponded to the formation of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ compound in this system. The superconductors were decomposed into BaCO_3 , BaY_2CuO_5 and CuO by absorbing water. The sample, which had been aged at room temperature for several tens of days, exhibited a remarkable change in electric resistivity, while it showed only a slight change in the magnetization curve and X-ray diffraction pattern. This change is thought possibly due to the absorption of water into the grain boundaries. Similarly, the change was also observed in the specimen aged at 200°C.

1. はじめに

Ba-Y-Cu 系酸化物は, 93K 以上に転移点を持つ超伝導体を始め, さらに高温の超伝導体の存在の可能性が指摘されている興味深い材料系である.

しかしながら, この系の超伝導体の生成に関して, 組成と結晶構造ならびに電気, 磁気的性質とを系統的に調べた報告は少ない^{1)~3)}. そこで, この系の種々の組成の試料について焼成温度を変えて試料を作製し, 結晶構造, 電気抵抗, 磁化特性を調べ, 超伝導体の生成条件を検討することとした.

さらに, 93K 前後に転移点を持つ $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物超伝導体の生成と関連して, 水の影響による安定性が重要な問題として指摘されている^{4), 5)}うえに, 200K 以上に転移点を持つ超伝導体の不安定性も, この点と何らかの関連があるとも考えられている. そこで, 水分吸着による超伝導体特性の劣化と, 室温放置及び最近報告⁶⁾された低温熱処理による特性の変化について併せて検討することとした.

2. 実験方法

超伝導体の生成に関する組成実験においては, 出発原料として BaCO_3 , Y_2O_3 , CuO を用い, 秤量, 混合, 仮焼, 粉碎, 成形, 焼成の手順で焼結体 (約 $8\phi \times 1$ mm 厚) を作製した. 組成は Ba, Y, Cu 原子のモル比が $n:m:6-n-m$ (n, m ; 整数) で表せる 27 組成とした. 仮焼は 950°C で 10 時間行ったが, Ba-Cu 二元系酸化物では溶融現象がみられたので仮焼温度を 900°C とした. 焼成は 850~1100°C の各温度で 10 時間行い, 冷却速度を 50°C/h とした. 仮焼, 焼成はいずれも空気中で行った.

焼結体の結晶構造の同定は, X 線回折により行った. 電気抵抗は, 抵抗率が $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の場合は 4 端子により, $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ から $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の場合には 2 端子によりデジタルマルチメーターを用い, $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の測定には 2 端子法により絶縁計を用いて測定した. 磁化特性の評価は, VSM による磁化曲線の測定とブリッジ法による交流磁化率の測定によって行った.

安定性の実験に用いた試料は, Ba, Y, Cu 原子のモル比が 2:1:3 の組成となるように秤量し, 上述した手順で作製した. ただし, 仮焼, 焼成は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物が十分生成するように, 900°C で 20 時間行った. 水分吸着による試料の安定性は, 仮焼により得られた $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物粉末及び焼結体に蒸留水を吸着させ, 構造などの変化を調べ, また常温放置及び低温熱処理による安定性は, 大気中及び 200°C の乾燥器内に焼結体を所定時間放置し, その前後の構造解析と, 電気抵抗, 磁化特性の測定を行うことにより検討した.

3. 実験結果と考察

3.1 Ba-Y-Cu 系酸化物の結晶相と電気・磁気的性質

3.1.1 結晶相の同定

Fig. 1 に, 一例として Ba, Y, Cu 原子のモル比が 2:1:3 の組成 (以下 213 組成と呼ぶ) について, 焼成温度を

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of the $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ sintered at various temperatures.

変えて作製した試料の X 線回折パターンを示す。図にみるように 850~950°C の温度範囲で焼成した試料の回折パターンはそれぞれ同じで、斜方晶の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物であることが分かった。この化合物は作製条件によって酸素量 (7-y) が変動し、酸素量の増加とともに a, b 軸長の差が大きくなる⁷⁾。図中の (103) と (013) 結晶面などの回折位置から格子定数を求めた結果、焼成温度の上昇とともに a, b 軸長の差がわずかに大きくなり、酸素量が増加したことが分かった。1000°C の焼成では、 $\text{BaY}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 化合物が現れる。

各組成の 900°C 焼成体の X 線回折パターンより求めた相図を Fig. 2 に示す。ただし、900°C で焼成した場合、Ba-Y 側では未焼結に近く BaCO_3 が未分解で残り、Ba-Cu 側では溶融した。生成化合物は、相図の各辺の二元系で BaY_2O_4 , $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{O}_7$, BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, 三元系で BaY_2CuO_5 , $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_7$, $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ であった。なお、焼成温度が 900°C より低い場合には Ba_2CuO_3 化合物、高い場合には $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$, Cu_2O などの化合物の生成がみられた。Ba-Y 側の化合物は白色、 BaY_2CuO_5 , Y_2CuO_5 化合物は緑色、Ba-Cu 側に近い化合物は黒色であった。

3.1.2 電気抵抗の組成依存性

Fig. 3 に種々の組成の 900°C 焼結体の常温における抵抗率の組成依存性を示す。抵抗率は Cu 側で小さく、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物が得られる 213 組成付近 (図中の

Fig. 2 Phase diagram of Ba-Y-Cu-O system after sintered at 900°C. ●: compositions for each compound.

黒印) で $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の最少値をとる。一方、Ba-Y 側では $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗となり、213 組成から連続的に抵抗値が 10 けた以上変化する。Fig. 4 には、それぞれ Y, Cu の組成を一定とした場合の抵抗率の組成依存性 (Fig. 3 の点線) を示した。(a) は Ba:Y:Cu 比が 5-X:1:X, (b) は Ba:Y:Cu 比が 3-X:X:3 として X を変えた場合であるが、いずれの場合にも 213 組成で極小を示しその両側で急激に変化している。焼成温度が 850, 900°C の場合にはほぼ同じ組成依存性を示すが、1000°C で焼成すると抵抗値は 1 けた以上増加し、その変化高は 213 組成で最も顕著であった。この抵抗増加を 3.1.1 節の Fig. 1 に示した回折パターンの変化と比較してみると、この増加は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物の減少と BaY_2CuO_5 化合物の生成によるものと考えられる。

900°C 焼結体の抵抗値の温度変化は、室温で抵抗が最小となった 213 組成とそれに隣り合った 114 組成の焼結体が金属的な変化を示し、93K で抵抗値が急激に減少し始め 91~92K で零となった。一方、これらの組成を取り巻く組成域の試料は、いずれも温度の低下とともに抵抗が指数関数的に増加し、半導体的な温度変化を示した。温度に対する変化高は常温の抵抗率が大きいほど大であった。

3.1.3 磁化率の組成依存性

900°C 焼結体の、常温で測定した磁化曲線 (最大磁場 5 kOe) より求めた磁化率の組成依存性を Fig. 5 に示す。図にみるように、磁化率は Ba-Y 側で小さく Cu 側で大きくなる傾向を示し、213 組成付近に一つの谷が存在する。Fig. 6 には、Y, Cu を一定として組成を変えた

Fig. 3 Diagram of the resistivity ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) at R. T. in the Ba-Y-Cu-O system after sintered at 900°C. ●: (213), (114) compositions. ///: (semi-conductive).

Fig. 5 Diagram of the susceptibility χ (10^{-6} emu/g) at R.T. in the Ba-Y-Cu-O system after sintered at 900°C. ●: (213), (114), (123) compositions.

時 (Fig. 5 の点線) の磁化率の変化を示した。(a) は Ba:Y:Cu 比が 5-X:1:X, (b) は Ba:Y:Cu 比が 3-X:X:3 の場合である。いずれの場合も、磁化率は 213 組成で極小となっている。しかも抵抗率の焼成温度依存性と同様、焼成温度が 1000°C になると磁化率は増加し、(a) においては極小がみられなくなる。213, 114, 123 組成の 77K における磁化曲線は、第 2 種の超伝導体に特徴的な反磁性ヒステリシス曲線が得られた。電気抵抗で超伝導体の転移がみられた 213, 114 組成以外に 123 組成で 213 組成の 1/200 の小さな負の磁化率を持った反磁性のヒステリシス曲線が観測されたことは、試料のごく一部だけが超伝導状態になったためと考えられる。77 K で反磁性を示したこれらの試料の磁化率は 95K 以上

では温度変化を示さずパウリ常磁性的な挙動を示した。一方、これらの組成を取りまく組成域では、Ba-Y 側の組成試料を除き 77K における磁化率はいずれも常温のそれに比べ 3~5 倍程度大きくなり、その温度変化はキュリー・ワイス型の常磁性を示した。

3.1.4 超伝導体の生成領域

850 から 1000°C の各温度で焼成した試料の電気抵抗、磁化率の測定結果をもとに作製した、超伝導体の生成領域及び各組成点の超伝導体の体積比 (77K において超伝導状態になっている部分の試料全体に対する体積割合) の焼成温度依存性を Fig. 7 に示した。なお、体積比の算出に当たっては 77K における磁化曲線で、約 100 Oe 以下の直線部分の傾きから磁化率を求め、試料が完全反磁性である時の磁化率 $-1/4\pi\rho_s$ との比を体積比とした。ただし、この場合の密度 ρ_s は、213 化合物の

Fig. 4 Resistivity change at R.T. versus the composition X in Ba:Y:Cu=5-X:1:X, (a), and 3-X:X:3, (b).

Fig. 6 Susceptibility change at R.T. versus the composition X in Ba:Y:Cu=5-X:1:X, (a), and 3-X:X:3, (b).

Fig. 7 Formation region of the superconductor in the Ba-Y-Cu-O system. Insert figures show the sintering temperature dependence of the volume fraction of superconductor.

X線密度 6.4 を用いた。

図にみるように、黒丸で示した外組成の試料中に含まれる超伝導体の体積比は、Cu側では900℃、Ba側では950～1000℃焼成で最大となっている。すなわち、焼成温度の上昇とともに超伝導体の生成領域は、213組成を中心にCu側からBa側へと移動している。そこで、この超伝導体の生成領域の変化をX線回折パターンに現れる $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物の回折強度から求めた体積比と比較した。その結果、超伝導体とこの化合物の生成がおおよそ対応していることが分かった。

3.2 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体の安定性

3.2.1 水分吸着による分解

Fig. 8に、900℃で焼成した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体化合物を、約1週間水に浸した場合の試料形態変化を写真で示した。写真から分かるように、酸化物超伝導体は水分の影響が著しい。そこで比表面積の大きい粉末試料を用いて、この水分の影響を調べた。

Fig. 9(a)には900℃で仮焼した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物粉末、(b)にはそれに約15wt%水を吸着させ10分放置したもの、(c)には(b)を125℃で5時間乾燥した後の77Kにおける磁化曲線を示した。Fig. 9(a)にみるように、900℃で仮焼したままの粉末は第2種の超伝導体の特性を示している。そこで磁化曲線から超伝導体の体積比を算出した結果約40%であった。これに水分を吸着させると図(b)にみるようにヒステリシスは小さくなり、超伝導体の体積比は(a)状態の1/5となった。こ

Fig. 8 Water interactions with the superconducting $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ sample.

れを125℃で乾燥させると、(c)にみるように常磁性的な磁化曲線となり、超伝導特性が消失した。

Fig. 10に水分吸着による $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 粉末のX線回折パターンの変化を示した。図の(a), (b), (c), (d)は上述の処理を施した試料の回折パターンである。図にみるように水分の吸着により、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体の結晶構造(斜方晶: $a=3.89, b=3.83, c=11.69\text{\AA}$)に対応する回折線のうち、c面の回折強度が弱くなり、(103), (013)などの回折線の分離が不明りょうとなっている。一方、水分吸着により最初矢印で示した $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と黒印で示した BaCO_3 の回折線が現れ、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ の回折線が消失し逆に BaCO_3 の回折強度が著しく増大した(Fig. 10(b), (c)). 125℃で乾燥した試料には新たに BaY_2CuO_5 とCuOの生成がみられた。

これらの結果は、水分吸着により斜方晶の

Fig. 9 Changes in magnetic hysteresis loops at 77K for $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ powdered sample with absorbed water.

Fig. 10 Changes in X-ray diffraction spectra for $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ powdered samples with absorbed water.

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ の a, b 軸長の差が小さくなり、正方晶へと近づくことを示している。また水分吸着前後の SEM 観察から、結晶粒が板状に分解していることが分かった。したがって (002), (003), (005), (006) などの c 面の回折線の強度が強くなっていることは、水分吸着により c 面に沿って分解が進行すると考えられる。

3.2.2 常温大気中放置による特性劣化

Fig. 11 に $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 焼結体の常温大気中放置による 77K の磁化曲線の経時変化を示す。ただし、この場合の相対湿度は約 85% であった。なお測定には、粉碎時間を短くして焼結体の密度を理論密度の約 60% まで低下させた空孔の多い試料を用いた。

図から分かるように、ヒステリシスは経時日数の増加とともに小さくなり、初期には超伝導体の体積比がほぼ 100% の試料でも 84 日後には 50% まで減少する。

X 線回折の結果、84 日後の試料表面に BaCO_3 の生成が強く認められた。しかし、試料表面をエメリー紙 (#600) によって約 0.1 mm 研磨すると、 BaCO_3 の回折パターンはほぼ消失した。なお、研磨前後で磁化特性、電気抵抗に顕著な差は見られなかった。このことから、大気中放置による特性の変化は、試料表面からの水分吸着によるものであると考えられた。

一方、電気抵抗は Fig. 12 に示したように、試料作製

Fig. 11 Changes in magnetic hysteresis loops at 77K for $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ sintered samples after aging at R.T. for 84 days.

Fig. 12 Temperature dependence of the resistivity for $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ after aging at R.T. for 84 days.

直後では 93K で典型的な超伝導転移を示したのに対して、放置後においては $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ と極めて大きくなり、その温度変化は半導体的となった。この抵抗値の増大は、磁化測定、X 線回折の結果を考え合わせると、単に超伝導体の体積割合が減少したことによるものではなく、電極間の電流パスが切られた結果によるものと考えられる。すなわち、表面、結晶粒界に水分を吸着することにより $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物が一部分解し、 BaCO_3 あるいは BaY_2CuO_5 化合物などの高低抗相が生成した結果によるものと推定される。

なお、焼結体にパラフィン、樹脂などのコーティング

Fig. 13 Temperature dependence of the resistivity for $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ after aging at 200°C for 92 hours.

を施した場合には、上述のような劣化現象はみられなかった。

3.2.3 低温熱処理による特性劣化

200°C の低温熱処理による電気抵抗の温度依存性の变化の例を Fig. 13 に示す (測定に用いた試料の焼結密度は理論密度の 90%)。挿入図にみるように、92 時間熱処理した後の室温における電気抵抗は、処理前の $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ となり、約 40 倍も大きくなった。さらに、その温度変化は金属的であったものが半導体的な振舞いに変化している。また、超伝導転移開始温度は処理前と同じ 93 K 付近で変わらないが、77 K まで冷却しても抵抗は零にならない。

一方、磁化曲線から求めた超伝導体の体積比は、最初の 100% に近い状態から 80% 程度まで減少した。

なお、処理後の試料の X 線回折の結果、表面と内部いずれにも新しい結晶相の析出は認められなかった。しかし、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 化合物の回折パターンは、各回折線の半値幅がわずかに広がる傾向を示した。したがって、低温熱処理による電気抵抗の増大は単に超伝導体の体積割合が減少した結果によるのではなく、試料表面や結晶粒界の構造が変化したことによって高抵抗化したためと考えられる。

低温熱処理における特性劣化の原因は明らかでないが、常温における大気中放置の実験結果を考慮すると大気中に含まれた、あるいは結晶水などの形で取り込まれた水分が何らかの寄与をしていることも考えられる。

4. ま と め

Ba-Y-Cu 系酸化物について次の結果が得られた。

(1) 本系の酸化物で得られる結晶相は、Ba-Y, Ba-Cu, Y-Cu の二元系で生成する酸化物化合物と $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ (以下 213 化合物と略)、 $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_x$, BaY_2CuO_5 の三元系化合物である。

(2) 電気抵抗の温度変化は、213 化合物の生成する組成領域で金属的、これより Cu 側で半導体、Ba, Y 側で半導体から絶縁体へと変化する。この材料系における常温の抵抗率は $10^{-3} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上まで連続的に変化する。

(3) 超伝導特性を示す 213 化合物組成の転移点以上の磁化率及びその温度変化は小さく、パウリ常磁性的な挙動を示した。

(4) 超伝導体の生成領域は、213 化合物の得られる組成域でのみ確認された。

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体の安定性について次の結果を得た。

(1) 水分吸着により $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体はまず $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を生成し、ついで BaCO_3 へ移行すると同時に新たに $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_5$, CuO を析出しながら分解する。

(2) 分解の中間過程で $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ は斜方晶から正方晶へ近づき、その分解は c 面に沿って進行する。

(3) 常温放置による特性劣化は、結晶粒界に水分が吸着することによるものと思われる。この劣化は、樹脂などのコーティングにより防止することができた。

(4) 200°C の低温熱処理による電気抵抗の変化は著しいが、磁化曲線や構造の変化は顕著ではない。

文 献

- 1) M. Murakami, H. Teshima, M. Morita and S. Matsuda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L785 (1987).
- 2) R. S. Roth, K. L. Davis and J. R. Dennis: *Advanced Ceramic Materials*, **2**, 307 (1987).
- 3) 大島, 遠藤, 佐藤, 脇山: 第 48 回応用物理学会, 17a-E-6 (1987).
- 4) I. Nakada, S. Sato, Y. Oda and T. Kohara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L697 (1987).
- 5) M. F. Yan, R. L. Barns, H. M. O'Bryan, Jr., P. K. Gallagher, R. C. Sherwood and S. Jin: *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 532 (1987).
- 6) 北沢: 第 48 回応用物理学会, 18a-A-1 (1987).
- 7) 伊原, 平林, 寺田, 城, 松原, 杉瀬: 第 48 回応用物理学会, 17p-D-8 (1987).

1987 年 12 月 10 日受理, 1988 年 2 月 12 日採録