Effect of Cooling Rate on T_c and J_c in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ after sintering

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の T_c と J_c におよぼす熱処理時の冷却速度の影響

Yuichiro KITA**, Yoshitake NISHI*, Akira IGARASHI**, Shigeki TOKUNAGA**, Mamoru KAWAKAMI*

* Department of Materials Science, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12, JAPAN; ** Graduate School of Tokai University

(Received 1, March 1990, Accepted 31, May 1990)

The oxygen concentration in Y-Ba-Cu-O is one of the dominant factors to control the superconducting properties. Since oxygen concentration is controlled by the cooling rate, the cooling rate affects the superconducting properties. The lattice constant of the c-axis is related to oxygen concentration. Thus, we undertook to obtain the change of superconducting properties (T_c and J_c) and the lattice constant of the c-axis with the cooling rate in Y-Ba-Cu-O. The cooling curves were dominated Newton analysis.

Based on the relaxation theory, we showed the existence of an approximately linear relationship between the lattice constant of the c-axis and the cooling rate, between T_c and the cooling rate and between J_c at 15K and the cooling rate. We conclude that the relaxation theory can be explained by oxygen concentration change in oxygen-deficient perovskite of Y-Ba-Cu-O.

The abnormal J_c change is found from 45 to 65K for slow cooled specimen. The probable explanation is discussed by two phases. The slow cooled specimen has the ortho-I(matrix) and the ortho-II, the ortho-II can be the pinning site and then causes the abnormal J_c change.

key words: superconductor, Y-Ba-Cu-O, cooling rate, relaxation theory, T_c , J_c , heat treatment

1. はじめに

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ は史上初の液体窒素沸点温度 (77.3K) 以上の T_c を示す超電導体として発見されて以来(Ref. 1)、物性面、材料面、理論面から非常に多くの研究が行われていることは周知の通りである。作製法も種々の方法が提案されているが、焼結法は製作工程が簡単であり、かつ再現性もよいため、多くの研究に採用されている。しかし、焼結法を用いて試料を作製する場合は、熱処理条件が重要な問題となる。特に、焼結後の冷却速度を変化させると、結晶中の酸素量を連続的に制御することが可能であり、これにともない超電導特性が変化する。この過程は、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の結晶構造に起因している。

2. 結晶構造と酸素量

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の結晶構造の解明は、単結晶 X 線回折(Refs. 2, 3)、粉末 X 線回折(Ref. 4)、高分解能粉末中性子線回折(Refs. 5-9)、超高压電子顕微鏡観察(Ref. 10)などによって行われ、酸素欠陥を有し、CuO 層 3 層

のペロブスカイト構造であることが明らかにされた。Fig. 1 に $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の結晶構造を示す 11)。Y 原子を含む面上には O 原子は存在しない。面上の O 原子は、a 軸上の (1/2, 0, 0) に位置する O(4) を主として占有し、(0, 1/2, 0) に位置する O(5) の占有率はほぼゼロである。このため、a 軸の方が b 軸よりもやや長い斜方晶構造をとる。結晶中の酸素量 (7-y) は、熱処理温度の上昇により減少する。この挙動に関与する O 原子は Fig. 10 の (4) と O(5) である。温度の上昇とともに O(4) の占有率は減少し、逆に O(5) の占有率は増加する 11)。その結果、a, b 両軸の長さは接近し、転移温度では O(4)、O(5) の占有率が等しくなるため、正方晶となる。転移温度以上では、O(4)、O(5) 双方から O 原子が等量ずつ抜け出すため、正方晶のまま酸素量が単調に減少する。したがって、高温において安定な相は正方晶であり、焼結時にまず生成される結晶は正方晶となる。また、この変態は可逆的に起こるため、冷却に際しては結晶中に酸素を取り込み、正方晶から斜方晶へ変態する。この変態にともなう歪は、双晶を導入することにより緩和される 12)。なお、高温から急冷すると酸素を取り込む間がないため、正方晶、あるいは酸素量の少ない斜方晶のまま固定される。

YBa₂Cu₃O_{7-y}は結晶中の酸素量により超電導特性に大きな影響をおよぼす(13-17)。酸素量の増加は、キャリア濃度を増大させ、T_cやJ_cの増加の原因となり得る。またNakazawaらは、酸素量が多く90K級のT_cをもつ斜方晶をortho-I相、酸素量が少なく80K級のT_cをもつ斜方晶をortho-II相として区別した(18,19)。

Fig. 1 Crystal structure of YBa₂Cu₃O_{7-y}. (Ref.11) O(1),O(2),O(3),O(4) and show oxygen atoms, respectively.

Fig. 2に冷却速度を制御し酸素量を変化させた、YBa₂Cu₃O_{7-y}の電気抵抗率の温度変化を示す。ortho-I相は、温度の低下とともに電気抵抗率が金属的に低下する。これに対し、ortho-II相は110Kで極小値を示した後、上昇する傾向に転じ、80Kで超電導遷移を生じる。酸素量の少ない正方晶では、ortho-I相に比べ電気抵抗率が5桁も高く、かつ温度の低下とともに半導体的に抵抗率が上昇し超電導は得られない(20)。

以上の条件から、YBa₂Cu₃O_{7-y}の焼結後の冷却速度を変化させると、O(4)に入るO原子の量が変わり、超電導特性を決定する重要な因子のひとつとなることがわかる。この過程は、空孔の減少過程とみることができる。すなわち、焼結後の冷却速度が速いと酸素が入りにくく空孔が抜けないが、逆に冷却速度が遅いと酸素が充分に入り空孔が抜けると考えられる。したがって、結晶中の酸素量の変化は結晶における空孔の消滅と同様に、緩和過程に支配されると仮定することができる。

そこで、我々はYBa₂Cu₃O_{7-y}の焼結後の冷却速度の変化にともなう酸素量の変化およびT_cについて検討した。また、J_cについても興味ある結果が得られたので、あわせて紹介する。

Fig. 2 Temperature dependence on electrical resistivity of YBa₂Cu₃O_{7-y} at different phases.

3. 実験方法

試料の作製プロセスをFig. 3に示す。試料の出発組成はYBa₂Cu₃O_{7-y}とした。原料粉にはY₂O₃ (純度4N)、BaCO₃ (純度3N)、CuO (純度3N)を用いた。原料粉は

十分に混練を行った後、1200Kで2hr、空气中で仮焼した。仮焼粉は再度、粉碎、混練し、圧粉成形した。本焼結は1200Kで8hr、空气中で行い、その後、種々の冷却速度で試料を冷却した。試料の冷却に際しては、ニュートンの冷却条件に従うように制御した 21)。

Fig. 3 Flowchart of the sample preparation.

試料の電気抵抗率 (ρ) および臨界温度 (T_c) の測定には、通常の直流四端子法を用い、端子間電圧はKeithley181ナノボルトメーター (分解能10nV) を用いて測定した。試料の温度は熱漏れ法によって制御し、Au-Fe-クロメル熱電対を試料表面に密着させて測定した 22)。

試料の構造は、X線回折 (Cu-K α) を用いて調べた。

4. 結果および考察

4. 1 冷却条件

本焼結後の試料の冷却に際しては、ニュートンの冷却条件に従うように制御した。ニュートンの冷却条件もとで、温度 (T) における冷却速度 (R ; dT/dt) は次式によって与えられる 21,23)。

$$R = dT/dt = -Co (T - Ta) \quad (1)$$

ここで、 Co は炉の熱容量に関するパラメーターであり、 Ta は冷却後の試料の温度を示している。Fig. 4に焼結後の試料の冷却曲線を示す。冷却速度は Co と Ta を制御することによって変化させた。この冷却曲線がニュートンの冷却条件に適合する場合、 Co は温度 T に依存しない値である。(1)式より(2)式を得る。

$$\log Tr = -Co t / 2.303 \quad (2)$$

ここで、 Tr は(3)式に示す温度パラメーターであり、次式で与えられる。

$$Tr = (Te - Ta) / (To - Ta) \quad (3)$$

ここで、 To は冷却開始前 ($t=0$) の焼結温度 (1200K)、 Te は冷却時間 t における温度である。(1)、(2)式より次式を得る。

$$dT/dt = -2.303 (T - Ta) d \log Tr / dt \quad (4)$$

冷却曲線がニュートンの冷却条件に適合する場合には、各温度における正確な冷却速度は、(4)式から得られる。また、 $\log Tr$ と t の間に直線関係が得られるなら、ニュートンの冷却条件に適合していることがわかる。Fig. 5は冷却時間 (t) に対する温度パラメーター (Tr) の変化を示している。図中、 t に対し Tr の対数が直線関係を示しており、本研究における試料は、ニュートンの冷却条件に従って冷却されたことを示す。

Fig. 4 Change in temperature (T) against logarithmic cooling time ($\log t$) at different cooling conditions for $YBa_2Cu_3O_{7-y}$.

Fig. 5 Change in logarithmic reduced temperature (log Tr) against cooling time (t) at different cooling conditions for YBa₂Cu₃O_{7-y}.

4. 2 冷却速度とc軸の格子定数

YBa₂Cu₃O_{7-y}の結晶のc軸の格子定数は、酸素量(7-y)によって変化し、Onoにより(5)式に示すような直線関係が報告されている(24)。

$$(7-y) = -5.454 c + 70.512 \quad (5)$$

そこで、冷却速度(R)とc軸の格子定数(c)の間に緩和関数が成立すると仮定すると、次式が成立する。

$$X = \{(c - {}^0c) / ({}^rc - {}^0c)\} = \exp(-k_1/R) \quad (6)$$

ここで、Xは物性の変化率であり、⁰cの物理的意味は緩和過程より導出される冷却速度が限りなく遅いときのc軸の格子定数、^rcは逆に冷却速度が限りなく速いときのc軸の格子定数を示している。(6)式を変形すると次式を得る。

$$\log(c - {}^0c) = -k_1/2.303R + \log({}^rc - {}^0c) \quad (7)$$

したがって緩和過程に従うなら、(7)式の左辺と1/Rの間には直線関係が成立する。そこで、Fig. 6に⁰cの値を変化させ、(7)式におけるc軸の格子定数の実測値の相関係数(F)の変化を調べた結果を示す。この結果より、相関係数が最も良くなる値を⁰cとし、

⁰c=11.6740 (Å)を得た。

Fig. 7に、⁰c=11.6740 (Å)における(7)式の左辺と1/Rの関係を示す。このようにc軸の格子定数と冷却速度の間には次式に示す緩和関数が成立することがわかる。

$$\begin{aligned} \log(c - {}^0c) &= -k_1/2.303R + \log({}^rc - {}^0c) \\ &= -1.391 \times 10^{-1}/R - 1.495 \end{aligned} \quad (8)$$

また、(8)式より^rc=11.7058 (Å)が得られる。

以上の結果から、Fig. 8に示すような冷却速度とc軸の格子定数の関係が得られる。図中実線は、(8)式の緩和関数を示している。

Fig. 6 Change in correlation coefficient (F) with the lattice constant of c-axis (c). When cooling rate is very slow, c approaches to ⁰c.

Fig. 7 Linear plot between $(c - {}^0c)$ and reciprocal cooling rate (1/R) of YBa₂Cu₃O_{7-y}. c is the lattice constant of c-axis. When R is very slow, c approaches to ⁰c.

Fig. 8 Change in the lattice constant of c-axis (c) against cooling rate (R). Solid line is calculated by eq.(8). When R is very slow, c approaches 0c . When R is very fast, c approaches to rc .

4. 3 冷却速度と T_c

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ は結晶中の酸素量によって T_c が変化する(13-16)。したがって、 T_c の変化も c 軸の格子定数と同様に、緩和過程に支配されるのではないかと考えられる。そこで、ortho-I相における冷却速度(R)と $T_{c_{mid}}$ の間に緩和関数が成立すると仮定すると、(9)式が成立すると考えられる。

$$\log(^0T_{c_{mid}} - T_{c_{mid}}) = -k_2/2.303R + \log(^0T_{c_{mid}} - ^rT_{c_{mid}}) \quad (9)$$

ここで、 $^0T_{c_{mid}}$ の物理的意味は緩和過程より導出される冷却速度が限りなく小さいときの $T_{c_{mid}}$ を示しており、 c 軸の格子定数同様、各 $T_{c_{mid}}$ の実測値の相関係数が最も良くなる値とした。Fig. 9に $^0T_{c_{mid}}$ の値を変化させ、(9)式における $T_{c_{mid}}$ の実測値の相関係数(F)の変化を調べた結果を示す。この結果より、 $^0T_{c_{mid}} = 93.87$ (K)とした。また、 $^rT_{c_{mid}}$ は逆に冷却速度が限りなく大きいときの $T_{c_{mid}}$ を示している。

Fig. 10に(9)式の左辺と $1/R$ の関係を示す。図中実線は(10)式の緩和関数を示しており、 $T_{c_{mid}}$ の実測値がいずれも緩和関数で整理しうることがわかる。

$$\begin{aligned} \log(^0T_{c_{mid}} - T_{c_{mid}}) &= -k_2/2.303R + \log(^0T_{c_{mid}} - ^rT_{c_{mid}}) \\ &= -9.211 \times 10^{-2}/R + 0.9945 \end{aligned} \quad (10)$$

また、(10)式より $^rT_{c_{mid}} = 83.99$ (K)が得られる。

以上の結果から、Fig. 11に示すようなortho-I相の冷却速度と $T_{c_{mid}}$ の関係が得られる。なお、黒丸で示されるさらに冷却速度の速い試料は、ortho-II相の試料を示しており、(10)式に示すortho-I相の緩和過程とは異なっていることがわかる。

Fig. 9 Change in correlation coefficient (F) with midpoint temperature of superconducting transition ($T_{c_{mid}}$). When cooling rate is very slow, $T_{c_{mid}}$ approaches to $^0T_{c_{mid}}$.

Fig. 10 Linear plot between $(^0T_{c_{mid}} - T_{c_{mid}})$ and reciprocal cooling rate ($1/R$) of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. $T_{c_{mid}}$ is midpoint temperature of superconducting transition. When R is very slow, $T_{c_{mid}}$ approaches to $^0T_{c_{mid}}$.

4.4 冷却速度と J_c

Fig.11 Change in midpoint temperature of superconducting transition ($T_{c\text{mid}}$) against cooling rate ($1/R$). Solid line is calculated by eq.(10). When R is very slow, $T_{c\text{mid}}$ approaches to ${}^0T_{c\text{mid}}$. When R is very fast, $T_{c\text{mid}}$ approaches to ${}^rT_{c\text{mid}}$.

Fig.12に冷却速度の異なる試料の J_c の温度依存性を示す。冷却速度の速い試料では J_c は小さく、温度の低下にともない J_c が単調に増加する、一般的な傾向を示した。これに対し冷却速度の遅い試料では、 J_c は大きく、65K付近で J_c の異常な増加がみられた。また、この J_c の異常は、冷却速度の遅い試料ほど著しくなっていることがわかる。

これは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の超電導相が90K級の高 T_c を示すortho-I相と、60K級の低 T_c を示すortho-II相の2相から構成されているためではないかと考えられる。すなわち、冷却速度の遅い試料はortho-I相のマトリックスにortho-II相が分散しているため、65K付近では常電導相であるortho-II相がピンニングサイトとしての効果を示し、 J_c の変則的な上昇がみられたのではないかと考えられる(25)。

15Kにおける J_c (J_{c15K}) は冷却速度 (R) を制御することによって変化する、 R と J_{c15K} の間に緩和関数が成立すると仮定すると次式が成立する。

$$\log(\log^0 J_{c15K} - \log J_{c15K}) = -k_3 / 2.303R + \log(\log^0 J_{c15K} - \log^r J_{c15K}) \quad (11)$$

Fig.12 Temperature dependence on J_c of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ at different cooling rates.

ここで、 ${}^0J_{c15K}$ の物理的意味は緩和過程より導出される冷却速度が限りなく小さいときの J_{c15K} を示しており、c軸の格子定数および T_{cmid} と同様、各 J_{c15K} の実測値の相関係数が最も良くなる値とした。Fig. 13に ${}^0J_{c15K}$ の値を変化させ、(11)式における J_{c15K} の実測値の相関係数(F)の変化を調べた結果を示す。この結果より、 ${}^0J_{c15K}=1.13\times 10^6$ (A/mm²)とした。また、 ${}^rJ_{c15K}$ は逆に冷却速度が限りなく大きいときの J_{c15K} を示している。

Fig. 14に(11)式の左辺と $1/R$ の関係を示す。図中実線は(12)式の緩和関数を示しており、 J_{c15K} の実測値がいずれも緩和関数で整理しうることがわかる(26)。

$$\begin{aligned} & \log (\log {}^0J_{c15K}-\log J_{c15K}) \\ & =-1.955\times 10^{-1} / R-3.006\times 10^{-2} \end{aligned} \quad (12)$$

また、(12)式より ${}^rJ_{c15K}=1.32\times 10^5$ (A/m²)が得られる。以上の結果から、Fig. 15に示すような冷却速度と J_{c15K} の関係が得られる。

Fig.13 Change in correlation coefficient (F) with superconducting critical current densities at 15K (J_{c15K}). When cooling rate is very slow, J_{c15K} approaches to ${}^0J_{c15K}$.

Fig.14 Linear plot between $(\log {}^0J_{c15K}-\log J_{c15K})$ and reciprocal cooling rate ($1/R$) of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. J_{c15K} is superconducting critical current densities at 15K. When J_{c15K} is very slow, J_{c15K} approaches to ${}^0J_{c15K}$.

Fig.15 Change in superconducting critical current densities at 15K (J_{c15K}) against cooling rate ($1/R$). Solid line is calculated by eq.(12). When R is very slow, J_{c15K} approaches to ${}^0J_{c15K}$. When R is very fast, J_{c15K} approaches to ${}^rJ_{c15K}$.

5. おわりに

YBa₂Cu₃O_{7-y}の超電導特性におよぼす焼結後の冷却速度の影響について検討を行った。焼結後の冷却速度を制御することによって、結晶のc軸の格子定数、T_c、J_cが変化することが明らかになった。冷却速度に対しc軸の格子定数、T_cmid、15KにおけるJ_cの値はいずれも緩和関数で整理しうることが確認された。冷却速度の遅い焼結体において、65K付近でJ_cの異常な増加がみられた。この現象は、冷却速度が遅い試料ほど著しくなっていることがわかった。

References

- 1) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu: Phys.Rev.Lett., 58(1987),908.
- 2) T.Siegrist, S.Sunshine, D.W.Murphy, R.J.Cava and S.M.Zahurak: Phys.Rev., B35(1987),7137.
- 3) P.F.Okamura, S.Sueno, I.Nakai and A.Ono: Mater.Res.Bull., 22(1987),1081.
- 4) F.Izumi, H.Asano, T.Ishigaki, A.Ono and F.P.Okamura: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L611.
- 5) M.A.Beno, L.Soderholm, D.W.Capone II, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre and K.Zhang: Appl.Phys.Lett., 51(1987),57.
- 6) F.Izumi, H.Asano, T.Ishigaki, E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, N.Watanabe and T.Nishikawa: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L649.
- 7) W.I.F.David, W.T.A.Harrison, J.M.F.Gunn, O.Moze, A.K.Soper, P.Day, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, M.A.Beno, L.Soderholm, D.W.Capone II, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang and J.D.Grace: Nature, 327(1987),310.
- 8) J.J.Capponi, C.Chailout, A.W.Hewat, P.Lejay, M.Marezio, N.Nguyen, B.Raveau, J.L.Soubeyroux, J.L.Tholence and R.Tournier: Europhys.Lett., 3(1987),1301.
- 9) H.You, R.K.McMullan, J.D.Axe, D.E.Cox, J.Z.Liu, G.W.Crabtree and D.J.Jam: Solid State Commun., 62(1987),479.
- 10) K.Hiraga, D.Shindo, M.Hirabayashi, M.Kikuchi, K.Oh-ishi and Y.Syono: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L1071.
- 11) J.D.Jorgensen, M.A.Beno, D.G.Hinks, L.Soderholm, K.J.Volin, R.L.Hitterman, J.D.Grace, I.K.Schuller, C.U.Segre, K.Zhang and M.S.Kleefisch: Phys.Rev., B36(1987),3608.
- 12) Y.Syono, M.Kikuchi, K.Oh-ishi, K.Hiraga, H.Arai, Y.Matsui, N.Kobayashi, T.Sasaoka and Y.Muto: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L498.
- 13) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, M.Ishii, T.Tanaka and K.Kato: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L1156.
- 14) H.Oyanagi, H.Ihara, T.Matsubara, M.Tokumoto, T.Matsushita, M.Hirabayashi, K.Murata, N.Terada, T.Yao, H.Iwasaki and Y.Kimura: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L1561.
- 15) M.Tokumoto, H.Ihara, T.Matsubara, M.Hirabayashi, N.Terada, H.Oyanagi, K.Murata and Y.Kimura: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L1565.
- 16) P.Monod, N.Ribault, F.D'Yvoir, J.Jegoudez, G.Collin and A.Revcolevschi: J.Phys., 48(1987),1369.
- 17) N.M.Alford, W.J.Clegg, M.A.Harmer, J.D.Birchall, K.Kendall and D.H.Jones: Nature, 332(1988),58.
- 18) Y.Nakazawa, M.Ishikawa, T.Takabatake, H.Takeya, T.Shibuya, K.Terakura and F.Takei: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L682.
- 19) Y.Nakazawa, M.Ishikawa, T.Takabatake, K.Koga and K.Terakura: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L796.
- 20) T.Hatano, A.Mutsushita, K.Nakamura, Y.Sakka, T.Matsumoto and K.Ogawa: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L721.
- 21) Y.Nishi, Y.Kita, A.Igarashi and S.Tokunaga, J.Mater.Sci.Lett., 7(1988),279.
- 22) L.L.Sparks and R.L.Powell, J.Research N.B.S., 76A(1972),263.
- 23) P.Predecki, A.W.Mullendore and N.J.Grant, Trans.Met.Soc.AIME., 233(1965),1581.
- 24) A.Ono: Jpn.J.Appl.Phys., 26(1987),L1223.
- 25) Y.Nishi, S.Tokunaga, A.Kakiuchi and T.Toyama, Phys. Lett. A128 (1988),100.
- 26) Y.Nishi, Y.Kita, A.Igarashi, Tokunaga, J.Mater.Sci.Lett., 8(1989),503.