

セラミックス超伝導体の線材化 及び薄膜化の基礎的研究

明治大学工学部機械工学科
教授 大野 恭男
(昭和62年度研究開発助成 AF-87014)

1. 研究の目的

液体窒素の沸点以上で超伝導性を示す Y-Ba-Cu-O 系のセラミックス超伝導体が発見^{1,2)}されて以来、世界の多くの研究者によって精力的に、その機構の解明及びその応用への研究が行われてきた。しかしながら、未だにこの酸化物超伝導体の全体像が必ずしも明確にされたとは言えない。

透過電子顕微鏡によるセラミックス超伝導体の微細組織の観察は、焼結体の微細組織と超伝導の性質との関係を明らかにするための有効な手段であるが、日本では多くの場合、超伝導体を粉砕した後の粉末内部を観察するという安易な手法が行われている。³⁾しかし筆者らは、焼結体を粉砕することなく、その内部を観察したいので、試片を薄くするのに大変な時間を要するのであるが、あえて焼結体をそのまま Ion milling 法により薄くした。これによって透過電子顕微鏡で焼結体そのままの状態を観察することが可能になった。

X線回折および電気抵抗率の測定結果と透過電子顕微鏡による観察を比較検討して、超伝導物質を薄膜化ならびに線材化するための基礎的知識とを得ようとした。

2. 実験方法

出発原料として試薬の Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO を用いた。目的の組成に応じて1回につき約10g秤量した後、メノウ乳鉢により充分混合した。ときには本研究室で共沈法で製作した粉も使用した。

空気中で得られた粉末を仮焼し、粉砕した後、金型を用いて直径10mm、厚さ約

1.5mm のペレット状に乾式一軸成型した。横型の電気炉中で白金やアルミナの皿を使用して成型体を焼結した。焼結及び冷却は空気中で行った。

粉末X線回折法 (Cu-K α) により、焼結体の結晶相のidentificationならびに格子定数の測定を行った。

銀ペーストを使用して端子を試片に接着し、その試片の極低温の測定には、金+0.07%鉄 対 クロメル熱電対を使用した。液体窒素の沸点 (77K) から室温までの温度範囲の、電気抵抗率を直流4端子法により測定した。

試片を機械的に研磨した後、Ion millingにより薄片とし、透過電子顕微鏡 (TEM) により焼結体そのままの状態の微細構造を観察した。

3. 結果および考察

1. 主として Y-Ba-Cu-O 系について実験を進めた。

2. TEM 用試片の製作法

(2.1) 焼結体を4分割した後に機械的研磨を行った。この際、厚い試片では Ion milling の通電時間を長引かせる結果となる。それで、通電時間の節約のために、前処理段階で粒径 3 μ m のダイヤモンド粒子 (SLURRY DIAMOND COMPOUNDS, ENGIS CORPORATION 社製) を使用して、機械的に研磨して約30 μ mの薄さにした。

(2.2) 機械的に余りに薄くすると、かえって研磨に伴って生じたキズがTEM像に現れることがあるので、機械的研磨によって約30 μ mにするのが適切であった。

(2.3) 機械的研磨の後に Ion milling によりさらに研磨して TEM観察用の薄い試片を得た。その Ion milling の条件は、イオンビームが試片に与えるダメージを避けるために、Ion milling の条件を印加電圧 3.5KV、放電電流 0.5mAと比較的低い値に設定するのが適切であった。

(2.4) また、イオンビームと試片面との傾斜角度も10°位の浅い角度で行った方がより効果的であった。

(2.5) このような条件によって Ion milling で TEM観察用の1つの試片を得るためには約90時間を必要とした。

3. 仮焼条件の設定

(3.1) 仮焼温度の違いによる X線回折 (以降 XRD と表現する) の測定結果を Fig. 1 に示す。仮焼温度が $870^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間の低い場合には、図中の (a) に示されるように、超伝導相である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相の他に Other phase として矢印で表される BaCuO_2 相が現れる。また、未反応成分がごく微量残っているのが分かる。

仮焼温度が $900^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間と高い場合には、(b) に示されるように $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相のみが得られる。

(3.2) 仮焼温度が異なった前記の粉を、同じ条件 ($945^{\circ}\text{C} \times 45$ 時間) で焼結した。室温から液体窒素の沸点 (77K) までの、それらの試片の電気抵抗率の測定結果を Fig. 2 (a)、(b) に示す。仮焼温度が 900°C と高い場合の (b) の変化は、仮焼温度が 870°C と低い場合の (a) に示される変化と比較して、よ

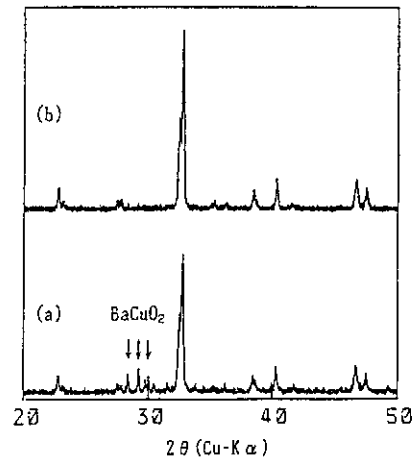


Fig. 1 仮焼温度の違いによるXRDの違い
(a): $870^{\circ}\text{C} \times 16\text{h}$, (b): $900^{\circ}\text{C} \times 16\text{h}$

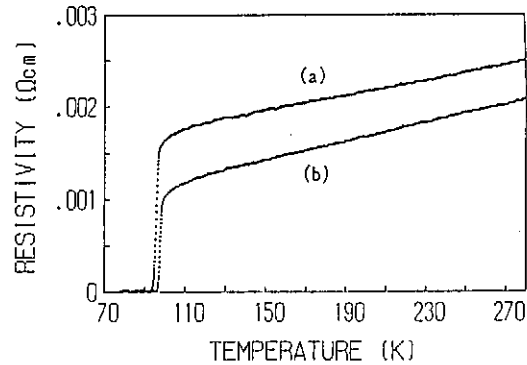


Fig2. 仮焼温度の違いによる電気抵抗の違い
(a): $870^{\circ}\text{C} \times 16\text{h}$, (b): $900^{\circ}\text{C} \times 16\text{h}$
(焼結温度: $945^{\circ}\text{C} \times 45\text{h}$)

り金属的な変化を示している。臨界温度についても、900℃の仮焼を行った試片の方が約 2.7K高い。

従って、良質な超伝導体を作製するためには、適切な仮焼が不可欠の条件である。

(3.3) 仮焼を 900℃ × 16時間

と充分に行った粉を使用して、焼結温度を変えたときの電気抵抗率の測定結果を Fig. 3に示す。図中の (a) は 900℃ × 45時間時間の焼結、(b) はより高温の 945℃ × 45時間の焼結の場合の結果である。(a) は焼結温度が 900℃と低いにもかかわらず、温度の低下とともに金属的な抵抗率の変化を示した後、超伝導状態になる。仮焼を充分に

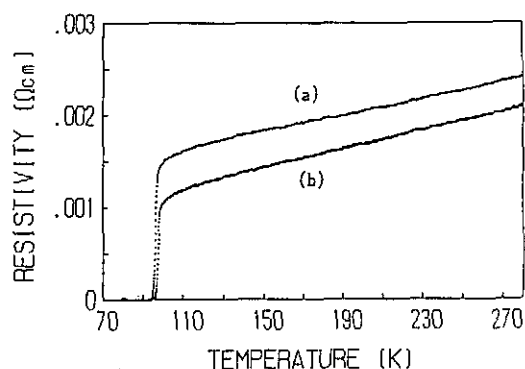


Fig3. 仮焼温度の違いによる電気抵抗
(a):900℃ × 45h, (b):945℃ × 45h

行えば、900℃という低い温度でも焼結できる。焼結温度がより高温の 945℃の (b)の方が 900℃の (a)と比較して抵抗率がわずかに低く、かつ臨界温度が約 2K 高い。

これらの結果より、焼結よりむしろ仮焼が超伝導の性質に大きな影響を及ぼすことが分かった。従って、仮焼は慎重に行わなければならない。

4. 焼結条件の設定

YBa₂Cu₃O_{7-δ}の焼結温度を 945℃と 960℃とにしたときの TEM 像を Photo.1 に示す。

(4.1) 焼結が低温、短時間(945°C × 16時間) の場合

Photo.1 の (a) からわかるように945°C × 16時間の焼結では TEM 像で格子像に乱れが多く観察された。

室温から液体窒素の沸点 (77K) までの、この試片の電気抵抗率の測定結果を Fig. 4(a)

に示す。この場合、Fig. 2 の (b) に示されているものより焼結時間が短いにもかかわらず、なお金属的な電気抵抗率の変化を示し、かつ超伝導状態を示す。

しかし臨界温度は、後に述べる焼結時間の長い試片が示す格子像の乱れの少ないものよりは劣る。

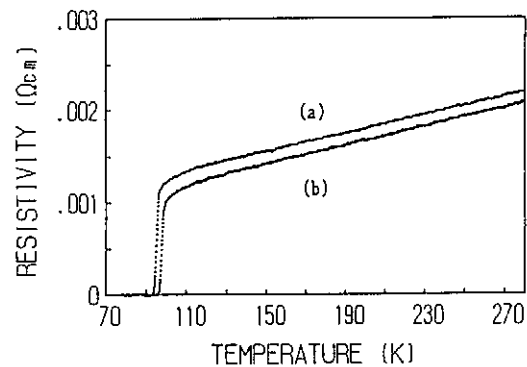
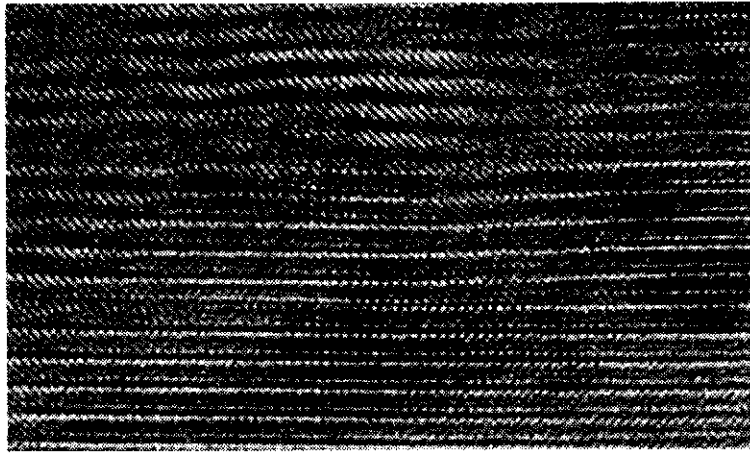


Fig4. 仮焼時間の違いによる電気抵抗
(a):945°C × 16h, (b):945°C × 45h

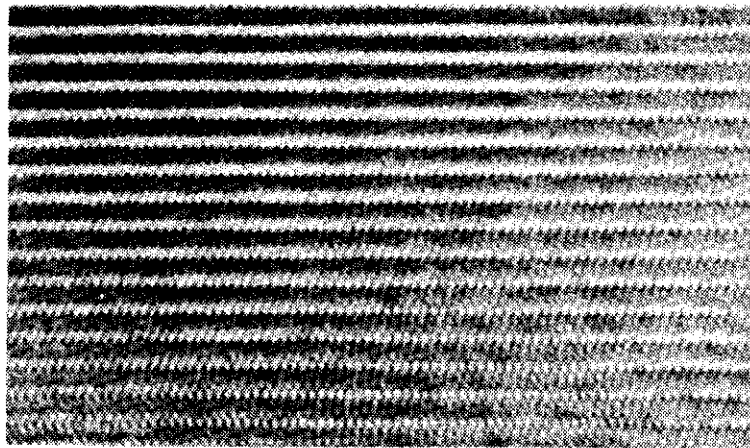
(4.2) 焼結が低温、長時間(945°C × 45~65時間) の場合

Photo.1 の (b) に見られるように格子像には短時間の場合のような乱れは観察されなくなる。電気抵抗率は Fig. 4の (b) に表されるように温度の低下と共に金属的に低下した後、超伝導状態を示す。

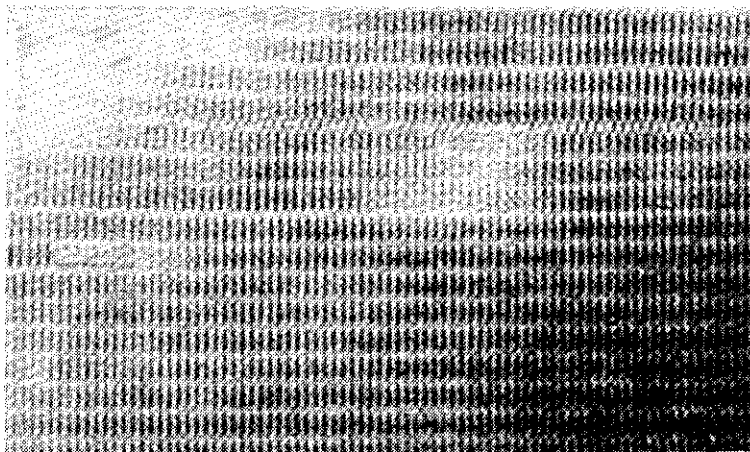
この試片の臨界温度は前項、すなわち 945°C × 16時間の短時間焼結をした試片の臨界温度より 2.9K 高い値となった。TEM 像に見られる格子の乱れの多少が、このように臨界温度の差に反映していると考えられる。



(a):945°C × 16h



(b):945°C × 65h



(c):960°C × 45h

Photo.1 焼結条件の異なる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-s}$ の格子像

(4.3) 焼結が高温、長時間 (960°C × 45~70時間) の場合

960°C × 70時間焼結した後の試片表面と、表面を削った試片内部とのXRDによる結果を Fig. 5に示す。焼結が高温になりすぎると Fig. 5 の (a) の矢印に表されるように、表面相に BaCuO₂ が現れる。しかし Fig. 5 の (b) に示されるように、この表面を削った試片には BaCuO₂ は認められなくなる。従って YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単相となっている。

Photo. 1 の (c) からは、多くの領域で整然とした格子像が観察される。しかし、上記の 945°C × 45~65時間の適切と考えられる焼

結条件のときにはみられなかった積層欠陥や格子のズレ (乱れと異なる) がみられる箇所がごくわずかではあるが存在するようになる。

この格子像の欠陥は高分解能による観察でも確認された。

(4.4) YBa₂Cu₃O_{7-δ}において、以上のような格子像の乱れや欠陥の影響は、XRDでは感知されない。

TEM 観察により、整然とした格子像がみられる 945°Cでの長時間焼結が試片作製条件には適切であると言える。

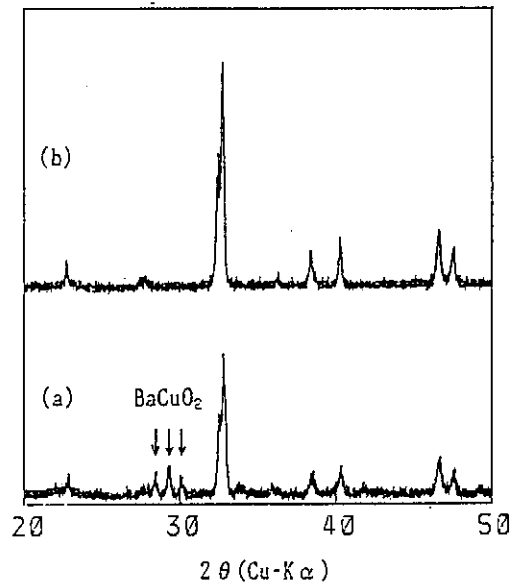


Fig. 5 試片表面と内部の XRD
(a):試片表面、(b):試片内部

5. Y 成分の変化の超伝導性への影響と TEM 像との関係

(5.1) Fig. 6 で示される (Y,Ba):Cu=1:1 において Y が増えたときはごく微量の CuO の他に other phase として Y_2BaCuO_5 相が現れる。Y が増えたときの焼結温度は少し高温にした。

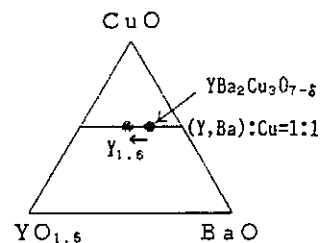


Fig. 6 Y-Ba-Cu-O 系の相図

(Y,Ba):Cu=1:1 において Y を増加させ $960^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間の焼結を行ったときの XRD のそれぞれの測定結果を Fig. 7 の(a)に示す。それと対応させて、室温から液体

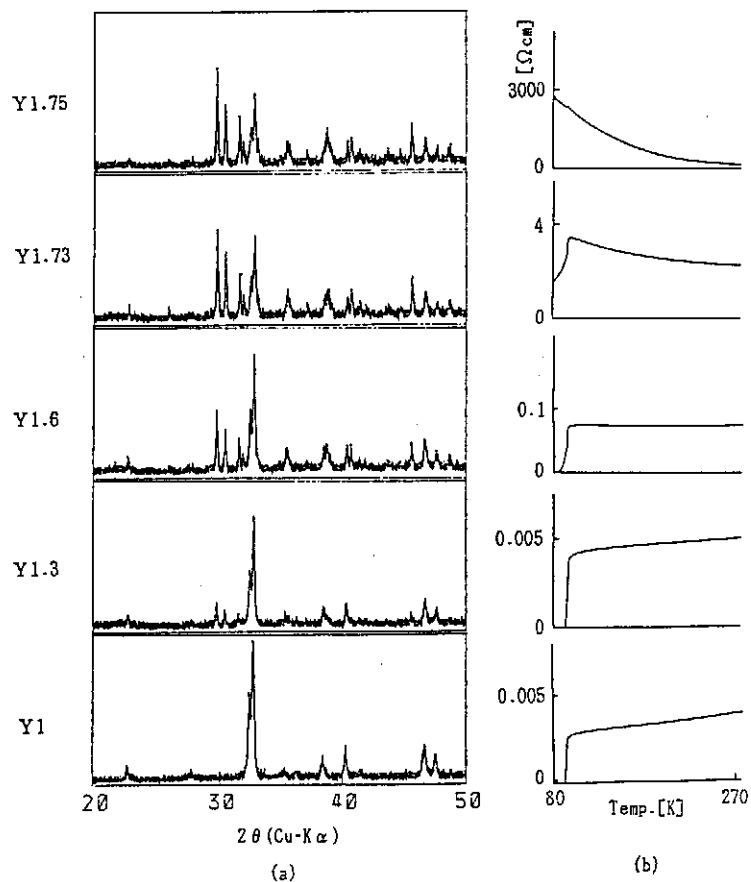


Fig. 7 成分の変化に伴う XRD と電気抵抗の関係
 $\{(Y, Ba):Cu=1:1, Y+Ba=3\}$

窒素の沸点(77K)までの電気抵抗率の測定結果を (b) に示した。図中(a) の XRD から分かるように、Yが増えると other phase は増加する。図中の(b)から抵抗率も増加するのが分かる。Y が 1.6 以上になると other phase が増加するために電気抵抗率は液体窒素の沸点(77K)でも zero を示さなくなった。測定温度の低下と共に抵抗率が増加するのは、 Y_2BaCuO_5 相の半導体的傾向(低温になるにつれて電気抵抗率が高くなる)が強くなるためと考えられる。other phase が共存していても、超伝導性を示す試片は、超伝導相である $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ の働きで94K 付近で抵抗率の低下がある。

(5.2) $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 相と Y_2BaCuO_5 相とが共存する場合の $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 相の格子定数 a, b, c の値を Fig. 8 に示す。格子定数 a, b, c の値は Y の増加とは関係なく一定である。従って、この場合 Y_2BaCuO_5 相が共存していても、超伝導相である $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 相自体には何等の変化も生じないものと考えられる。

(5.3) Photo. 2 は $Y_{1.6}Ba_{1.4}Cu_3O_y$ の、Photo. 3 は $Y_{1.8}Ba_{1.4}Cu_3O_y$ の TEM 像である。Photo. 2 に示されている試片は、超伝導相である $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 相が other phase を取り囲むように連続している。これに対し、Y が増えすぎると、Photo. 3 に示めされるように、超伝導相である $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ 相を other phase が取り囲んでいる。

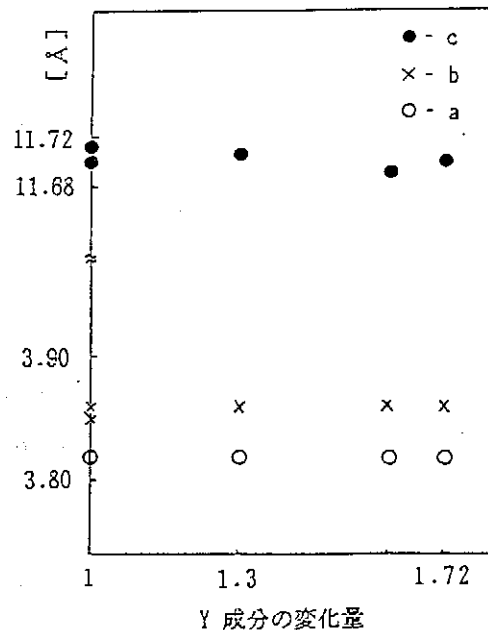


Fig. 8 Y成分の変化と格子定数との関係
{(Y, Ba):Cu=1:1, Y+Ba=3}

このように、超伝導相が連続していると超伝導性を示し、超伝導相が点在するよ
うな形として超伝導相同士のつながりが断ち切られているようになると、当然の結
果として超伝導性が失われる。



Photo. 2 $Y_{1.6}Ba_{1.4}Cu_3O_y$ のTEM像



Photo. 3 $Y_{1.8}Ba_{1.4}Cu_3O_y$ のTEM像

(5.4) Y_2BaCuO_5 相は、その量が少ないと grain boundary に存在し、電気抵抗率を僅かではあるが増加させると考えられる。

先に(4.3)項で触れた $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 組成で焼結温度が高すぎた際に生ずる $BaCuO_2$ 相が、電気抵抗率を増加させたり超伝導の臨界温度を低下させたりしているのは、僅かの $BaCuO_2$ 相が grain boundary に存在しているためであると考えられる。即ち焼結に際しては高温にし過ぎないように十分な注意が必要である。

6. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の酸素吸入のための熱処理

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ を焼結し炉冷した後、酸素吸入のために空气中 350℃で加熱した。熱処理時間と超伝導相である $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 相の格子定数 a、b、cの値との関係を Fig. 9 に示す。熱処理時間が長くなるに従い、a及びbの値にはほとんど変化はみられないが、cの値が減少している。これは、注目値するところで unit cellのc軸が収縮したことを表していると考えられる。従って、焼結後の炉冷のままでは、酸素が僅かではあるが不足していたと考えられるので、炉冷後酸素吸入をするか炉冷の速度を極めて遅くするのが望ましい。

それ故、良質な超伝導体を得るためには、仮焼、焼結の他、酸素の吸入に充分注意しなければならない。

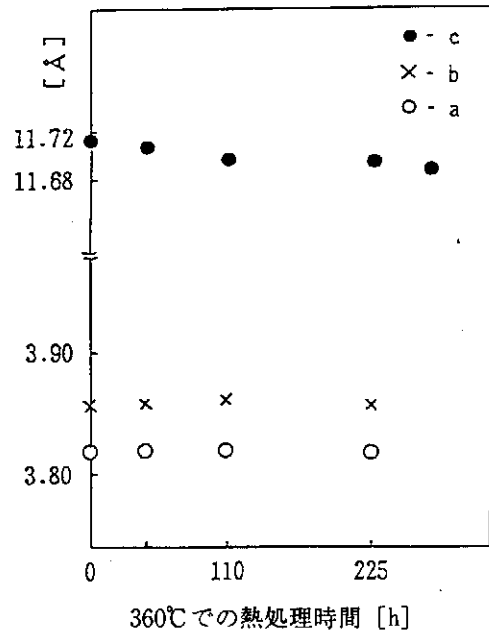


Fig. 9 熱処理時間と格子定数との関係

4. 結論

1) TEM 観察のための薄片を作製する手段としての Ion milling の適切な条件が求められた。

2) 極めて良質な焼結体を得るためには仮焼条件の設定を慎重にしなければならないこと、焼結を適切な条件にすること、及び酸素吸入のために焼結後の冷却は極めて慎重にする必要があることなどが明らかになった。

3) ここで、Y 系超伝導体（第2世代）は、仮焼、焼結を余り慎重にせずとも超伝導を示す製作の容易な超伝導物質であると考えられている。しかし熱処理を慎重にすると、上に述べたように、臨界温度などで示される数字では僅かであるが、より良質な超伝導体を得られる。

4) 将来 La 系の $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ あるいは第3世代の超伝導体を製作することになると、この慎重な熱処理が行われないと、超伝導性を示さない場合が多いと想像される。

それ故、製作の容易な Y 系の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ についての、この最適な熱処理条件の探索は、将来の超伝導体の線材化及び薄膜化に際しての極めて重要な情報を提供することになると考えられる。

5. おわりに

本研究は財団に示した研究実施計画に基づいて行い、上述の成果が得られた。これもひとえに天田金属加工機械技術振興財団からの研究費の助成によるところが大きく、実験を進める過程において逡巡することなく取り組めたことをここに述べ御礼に返える次第である。

なお、本報告は、1988年4月に Cincinnati で行われた The American Ceramic Society の 90th Annual Meeting 及び1988年10月に富山で行われた第49回応用物理学会学術講演会において、口頭発表したものを基にまとめたものである。

参考文献

- 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 , " Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure," Phys. Rev. Lett. , 58, 908(1987).
- 2) P. H. Hor , L. Gao , R. L. Meng , Z. J. Huang , Y. Q. Wang , K. Forster , J. Vassilious , C. W. Chu , M. K. Wu , J. R. Ashburn , and C. J. Torng , "High-Pressure Study of the New Y-Ba-Cu-O Superconducting Compound System," Phys. Rev. Lett. , 58, 911(1987).
- 3) Y. Muto , N. Kobayashi , " PRESENT STATUS OF HIGH T_c OXIDE SUPERCONDUCTIVITY STUDIES AT TOHOKU UNIVERSITY , "787 in" NOVEL SUPERCONDUCTIVITY , " Edited by S. A. Wolf and V. Z. Kresin , " Proceedings of the International Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity , held june 22-26 , 1987 , in Berkeley , California , " Plenum Press, New York, 1987.