

## Y-Ba-Cu-O 系セラミックス超電導体の作製

澤木直人\*・内田悦行・赤尾保男

### Fabrication of the High Temperature Superconductor Y-Ba-Cu-O System

Naoto SAWAKI, Yoshiyuki UCHIDA and Yasuo AKAO

The zero resistance and the complete Meissner effect of the Y-Ba-Cu-O ceramics superconductor have been observed. The zero resistance critical temperature about 90 K has been measured by the conventional four-probe technique. The specimen of the superconductor has been fabricated as follows. Powder materials of  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  and CuO are mixed and calcined at 950 °C for 5 hours in air. The powder is grinded and pressed into a pellet by 1.5 t/cm<sup>2</sup>. The pellet is sintered at 950 °C for 5 hours in air and after that it is furnace-cooled to room temperature or annealed in oxygen atmosphere. The sample size is 10 mm diameter and 1 mm thickness after the sintering. The structure has been analysed with thermogravimetric analyser, X-ray diffraction and scanning electron microscope. The crystal structure has been confirmed to be essentially of a layered orthorhombic perovskite type.

#### 1. はじめに

水銀で超電導現象が1911年に発見されて以来、種々の金属化合物について研究がなされ、1973年臨界温度として23K が達成された。しかし、応用するには液体ヘリウム温度に冷さなければならないという制限があった。1986年 J. G. Bednorz と K. A. Müller<sup>1)</sup>によって、液体水素温度以上の臨界温度をもつ La-Ba-Cu-O 系の酸化物高温超電導体の存在の可能性が示された。1987年には M. K. Wu ら<sup>2)</sup>が、液体窒素温度以上の臨界温度をもつ Y-Ba-Cu-O 系の酸化物高温超電導体を発見した。それ以来、酸化物高温超電導体の高臨界温度化への研究も勢力的になされている。また、液体窒素温度で超電導特性が得られるので、実用化の研究が急速に進められている。

著者ら<sup>3)</sup>は、これまで超電導体の素子化について検討してきた。超電導体では、その作製条件が特性に大きな影響を及ぼす。本報告では、セラミックス超電導体  $YBa_2Cu_3O_y$  の作製条件を熱分析、X線回折、SEM観察データなどから明らかにした。

#### 2. 固相反応法

##### 2・1 作製方法

超電導体の作製には、固相反応法、共沈法、クエン酸塩法、アルコキッド法などの方法が用いられている<sup>4)</sup>。ここでは固相反応法による超電導体の作製手順についてまとめる。図1に示すように、酸化粉末を所定の組成になるように乳鉢混合し、その混合粉体を電気炉にて煅焼する。煅焼後、粉碎、整粒をして、ペレット状に成型し、焼結する。焼結後の試料は、炉冷又は  $O_2$  アニールにて処理し、酸素の欠乏を補う。

##### 2・2 粉体の合成と煅焼

粉体の合成には、粒径 1  $\mu\text{m}$  程度の酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ , 4N)、炭酸バリウム ( $BaCO_3$ , 3N) 及び酸化銅 (CuO, 3N) (いずれもフルウチ化学製) を用いる。原料粉体を、試料焼結後で  $YBa_2Cu_3O_y$  となるように秤量し、アルミナ製自動乳鉢で 2~3 時間混合する。粉体は硬いため、磁製乳鉢やボールミルはさけ、アルミナ、ジルコニア、メノウ等の乳鉢を使用する。均一な組成に仕上げるために、粉体の合

\*大学院生

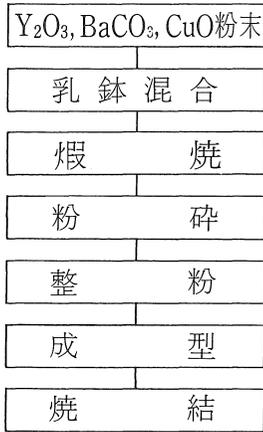


図1. 超電導体の作製工程図

成を充分に行う必要がある。

混合粉体は、アルミナ製るつぼに入れ、プログラマブル電気炉を用いて室温から所定の温度まで徐々に加熱し、一定時間保持した後、炉内で放冷する。焼成温度を830℃から10℃の間隔で1000℃まで変化させ、1時間、5時間、30時間の3種の焼成時間で実験する。本実験試料をX線回折実験及びSEM観察することにより、950℃、5時間の煨焼条件を選択した。

### 2・3 粉碎と成型

煨焼後の試料を粉碎し、成型する。アルミナ製自動乳鉢で2～3時間均一組成となるよう粉碎混合する。粉碎後の粉体は、200メッシュのふるいにかけて粒径74μm以下に整粒する。プレスジャッキでφ10厚み1mm程度のペレット状に粉体を成型する。

成型圧力を500kg/cm<sup>2</sup>～3t/cm<sup>2</sup>としたところ、500kg/cm<sup>2</sup>では割れが生じ成型できないことがあった。成型圧力3t/cm<sup>2</sup>では成型はできるものの、焼結時に層状の亀裂を生じた。またSEM観察からなめらかな試料表面が得られる成型圧力として1t/cm<sup>2</sup>～1.5t/cm<sup>2</sup>を選択した。

### 2・4 焼結

粉体成型したペレット状の試料を、電気炉で焼結する。成型した試料をアルミナ製基板にのせ、室温から950℃まで徐々に加熱して5時間保持した後、炉内で放冷する。炉内で放冷後、一部の試料にはさらに酸素雰囲気中600℃、2時間のアニール処理を施す。

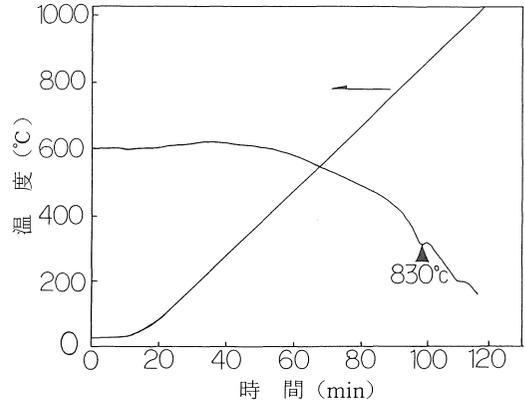


図2. 粉体の示差熱分析データ

### 2・5 クエンチとO<sub>2</sub>アニール

超電導体は、600℃付近における酸素吸収域と、900℃付近における酸素放出域をもつ。したがって、成型試料を、焼成後炉内で放冷をせずクエンチ（急冷）すると、焼成温度で酸素を放出した試料がクエンチすることにより、酸素欠乏状態で常温域に達することになる。そして結晶構造は炉冷すると斜方晶であるが、クエンチすることにより正方晶となり、酸素が欠乏し超電導現象を起こさなくなる。焼成後の炉冷が有効なのは、徐々に冷却されるため酸素吸収域での時間が長いからである。クエンチ等により酸素欠乏状態となっている試料も、O<sub>2</sub>雰囲気中でのアニールにより酸素を吸収させ、超電導特性を向上させることができる。試料中の酸素量の制御は、特性向上に有効である。

## 3. 結晶の同定と結晶観察

結晶相の同定には、X線回折装置（理学電機製RAD-Cシステム）を使用し、X線回折法で行う。X線出力を30kV—50mAとして、2θ=0.02°の間隔でステップ走査を行い、各ピークの積分反射強度を測定する。

結晶観察は、走査型電子顕微鏡（SEM：日立製作所製S-450型）で行う。観察試料には、白金を薄く真空蒸着する。

粉体合成した原料の示差熱分析計（島津製作所製DTAシステム）による熱分析データを図2に示す。830℃付近にBaCO<sub>3</sub>の分解によるCO<sub>2</sub>の発生が認められる。したがって、固相反応はこの温度以上で起

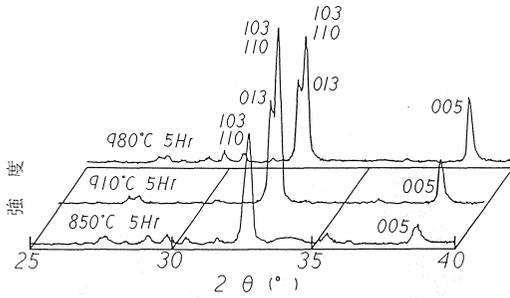


図3. 焼結5時間の粉末のX線回折パターン

こるといえる。図3に850°C, 910°C, 980°Cの各温度で5時間焼成した粉末のX線回折パターンを示す。850°CではY-Ba-Cu-O系の結晶生成が認められる。910°Cでは、32.5°に明瞭なピークが認められる。このピークは斜方晶の(0 1 3)面からの回折に帰属し、この温度で超電導体形成に必要な結晶が得られたことになる。910°Cより高温で焼成した試料は全て斜方晶の回折パターンを示し、その相対的なピーク強度もほとんど変化していない。しかし、焼成温度を900°Cに下げると、30時間焼成しなければ斜方晶構造が認められなかった。

焼結した超電導体の結晶は、図4に示す層状ペロブスカイト型構造の斜方晶であると解析されている<sup>5)</sup>。

焼成工程において焼成した試料のSEM写真を図5に示す。焼成温度が880°Cより低いと、形状にはほとんど変化が見られなかった。890°Cで焼成した試料には、粒子間での結合が見られた(図5 a)。したがって、この温度で $YBa_2Cu_3O_7$ 相が生成すると考えられる。また、910°Cでは角柱状の結晶が観察された(図5 b)。この結晶は、X線回折結果から斜方晶結晶と考えられる。焼成温度を上げると、粒成長が促進され、950°Cでは100 $\mu\text{m}$ の粒径が観察された(図5 c)。また、1000°C以上になると、結晶の熔融が見られた(図5 d)。

セラミックス超電導体は、焼成した粉末を粉砕し成型した後、焼結して作製される。超電導相のみからなる緻密な焼結体を作るためには、焼成時の粒成長をできるだけ抑制する必要がある。実験の結果、このような焼成粉末を得るための焼成温度は、920~950°Cが適当であるといえる。

焼結体と焼成粉末は、ほぼ同じX線回折パターンを示しているため、焼成工程において超電導に必要

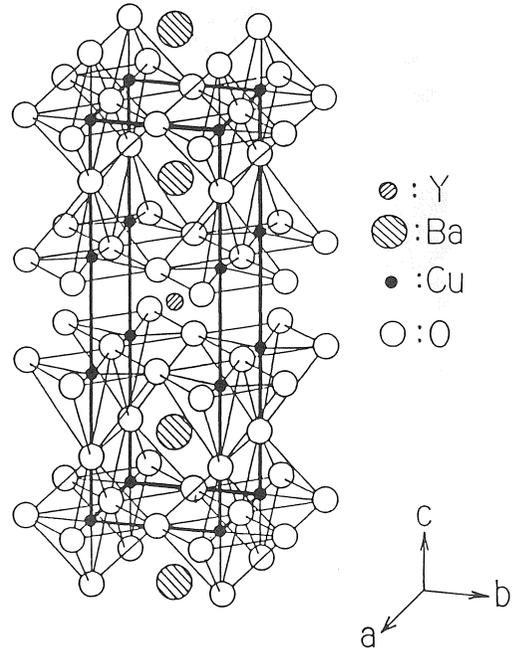


図4.  $YBa_2Cu_3O_y$  ペロブスカイト型構造

な結晶が生成されているといえる。また焼結工程における結晶の粒成長は、焼成工程の場合ときわめて類似している。したがって粒成長不足や高温による結晶の熔融を考慮し、950°C, 5時間の焼成を選択した。

#### 4. 超電導特性

##### 4・1 四端子測定法による零抵抗測定

零抵抗の測定法には、二端子測定法と四端子測定法とがある。二端子測定法では接触抵抗等を検出しやすいので、精度の良い四端子測定法を採用する。

焼結したペレット状の試料に、金線をインジウムで圧着することにより端子を取りつけ、液体窒素で冷却して測定する。クライオスタットによる測定結果を図6に示す。90K以上で零抵抗を示している。

##### 4・2 マイスナー効果

マイスナー効果とは超電導状態において、その超電導体が完全反磁性体となることをいう。

マイスナー効果の確認はリアクタンスの変化から求める誘導法による測定と磁気浮上実験とで行った。試料がほぼ液体窒素温度に冷却されている間は、磁石が図7のように浮上している。

$O_2$ アニール処理した試料と、処理しない試料でリ

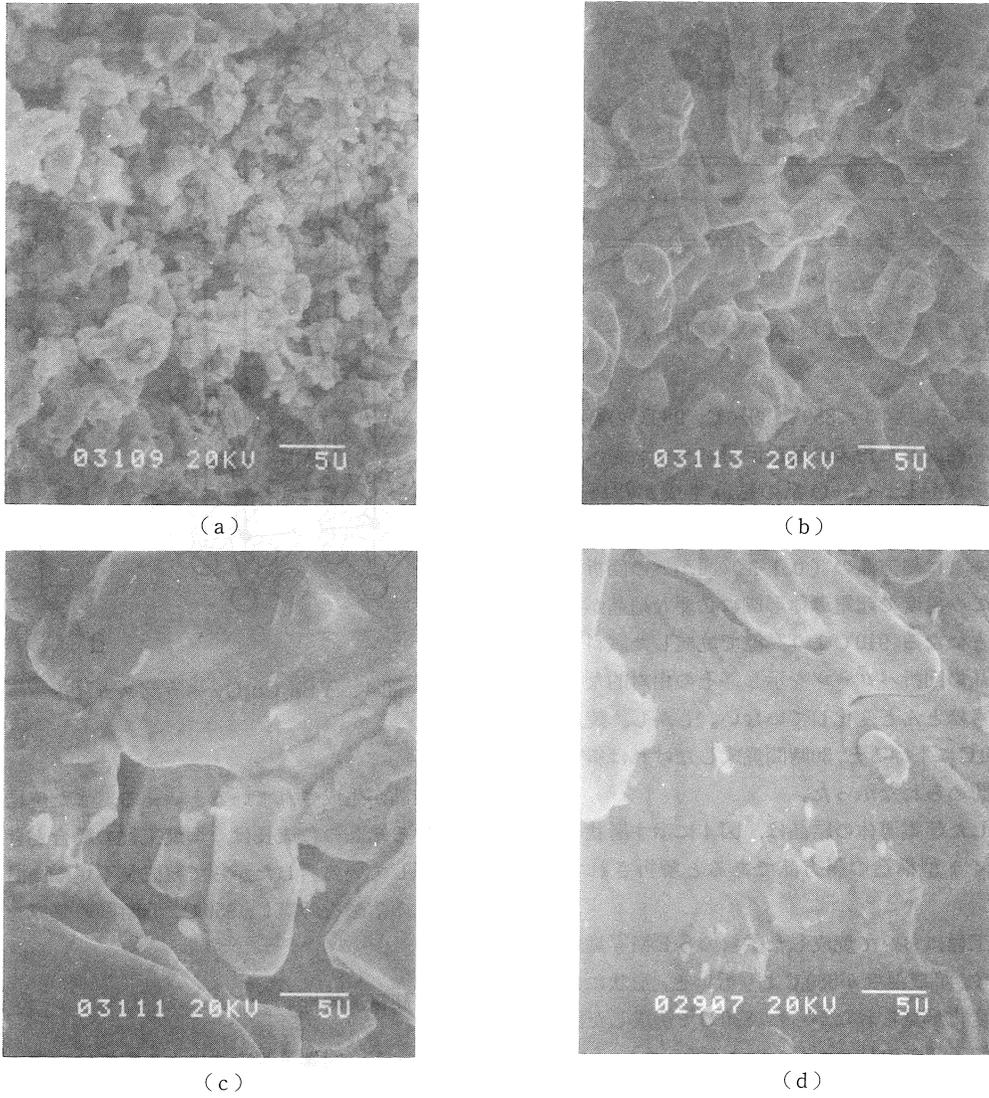


図5. 煅焼5時間の粉体のSEM写真  
煅焼温度(a)890°C, (b)910°C, (c)950°C, (d)1000°C

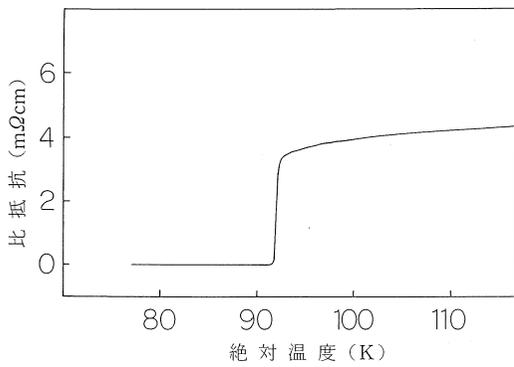


図6. 四端子法による抵抗—温度特性

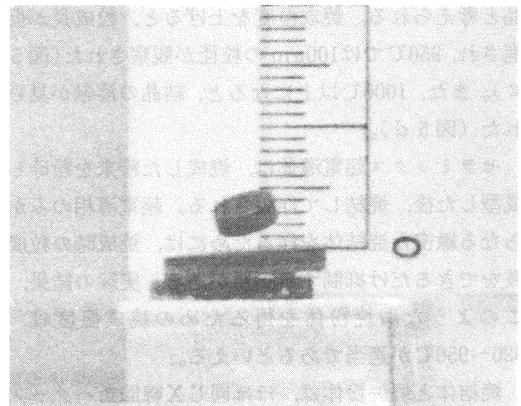


図7. 液体窒素冷却による磁気浮上実験

アクタンスの変化を比べると、処理した試料の方がリアクタンスの変化分が大きく、 $O_2$ アニールの効果を確認された。

#### 5. おわりに

本実験で得られた結果をまとめる。

(1) Y-Ba-Cu-O 系セラミックス超電導体の作製条件を熱分析、X線回折、SEM観察データなどから明らかにした。

(2) 作製したセラミックス超電導体の結晶構造は $YBa_2Cu_3O_y$ の層状ペロブスカイト型構造斜方晶系であった。

(3) 四端子測定法により、零抵抗を示す臨界温度が90K以上で測定された。

(4) 誘導法ならびに磁気浮上実験により、マイスナー効果が確認された。

#### 謝辞

本報告は、澤木が修士論文として愛知工業大学大学院において行っている研究の一部である。

X線回折実験において、応用化学科工学博士野上正行助教授に懇切な指導をいただいた。SEM観察では、土木工学科森野奎二教授にご協力いただいた。電子工学科卒研究生橋本朋浩君には、実験に協力していただいた。

#### 参考文献

- 1) J. G. Bednorz, K. A. Muller: Possible High Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, *Z. Phys.*, B64, 189-193, 1986.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu: Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908-910, 1987.
- 3) 澤木直人, 内田悦行: セラミックス超電導体素子の研究, 昭和62年度電気関係学会東海支部連合大会講演論文集, 239, 1987.
- 4) 平林正之, 金子啓二, 伊原英雄, 寺田教男, 城昌利, 坂本龍二:  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  微粉体の作製, 第48回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 44, 1987.
- 5) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono, F. P. Okamura: Crystal Structure of a Ba-Y-Cu-O Superconductor as Revealed by Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Data, *Japanese J. Appl. Phys.*, 26, L611-L612, 1987.  
(受理 昭和63年1月25日)