

焼結法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の 酸化物超伝導材料の作製

稲岡 紀子生*・友田 進**

Preparation of Oxide Superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$) by Sintering method

Kimio Inaoka* and Susumu Tomoda**

1. はじめに

酸化物超伝導材料については、1986年にペドノルツとミューラーらによって臨界温度30Kの $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の酸化物超伝導材料が発見され、つづいて液体窒素の沸点77K(-196)より高い90Kの臨界温度をもつ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ が発見され、さらに、臨界温度が100KのBi-Sr-Ca-Cu系や120KのTl-Ba-Ca-Cu系などがつぎつぎと報告された^{1,2,3)}。

これらの酸化物はペロブスカイト構造(ABO_3)を持ち、超伝導性の出現の有無が、銅(Cu)と酸素(O)の配位数に依存することなどが報告されている⁴⁾。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (以下Y123と表す)における酸素の添え字($7-y$)によって、ペロブスカイト構造上の酸素の量に対する化学量論的な酸素量の欠損状態にあることが示されている。酸素欠損濃度は超伝導材料の作製時における焼きなまし処理の温度などの作製条件に依存することが報告されている⁵⁾。

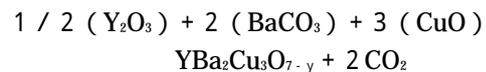
本研究の目的は、液体窒素を用いて超伝導状態を実現できるY123の超伝導材料を焼結法を用いて作製すること、そして超伝導状態において磁石の浮上現象を学生に見せることのできる超伝導材料を作製することである。作製した超伝導材料の特性を明らかにするために、破断面の走査電子顕微鏡(以下SEMと表す)による形態観察、X線回折装置によるX線回折像、超伝導状態における磁石の浮上現象(マイスナ効果)の確認と四端子法による温度に対する電気抵抗特性(臨界温度 T_c)などの測定を行った。これらについて報告する。

2. 実験方法

2.1 超伝導材料(Y123)の作製法

超伝導材料の作製法として、われわれは、山香らの固

相反法(焼結法:sintering method)による作製⁶⁾を参考にした。Y123超伝導材料の原料は酸化イットリウム(Y_2O_3)、炭酸バリウム(BaCO_3)、酸化銅(CuO)で、純度はそれぞれ99.9%のものを用いる。下記の反応式に従ってY:Ba:Cuのモル比が1:2:3になる所定の量を混合し、これを電気炉で加熱して反応させる。



ここでは、酸化イットリウムを11.3g、炭酸バリウムを39.5g、酸化銅を23.9gを計量し、自動乳鉢(メノウ製)で1時間粉碎混合する。まず、仮焼きとして電気炉の温度を約5時間で900℃まで上昇させ、2時間保持した後室温に戻す。電気炉の温度の昇降と保持は電気炉内蔵のダイヤグラムとしてプログラミングした。

つぎに、仮焼きによって得られた混合物を自動乳鉢で

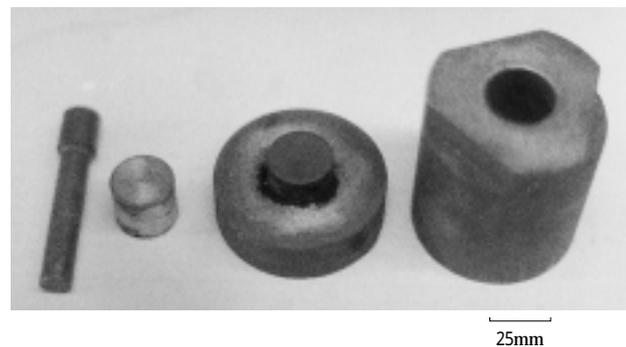


図1 加圧容器の概要

左から芯抜き用治具、スペーサ、蓋、容器
容器は外径80mm、長さ85mmのSC材の中央部に直径27mm、深さ25mmの底付き穴をあけ、さらに、直径15mmのペレット押し出し用通し穴を底部にあげたもの。

* 電子機械工学科

** 商船学科

1時間粉碎混合する。粉碎混合された仮焼き粉体を手作りの加圧容器に入れ、圧力 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ で、ペレットに成形する。ペレットは芯抜き用治具によって加圧容器から押し出す。ペレットの厚みはスペーサの厚さと入れる粉体の量で決まる。加圧容器の概要を図1に示す。加圧には主に空気圧縮機を用いるが、圧力依存性を調べる時は、万能材料試験器を加圧用として利用する。

加圧成形したペレットを電気炉で本焼きする。本焼きの時間経過は、まず、約8時間かけて、 930°C まで上げる。そのまま、 930°C で15時間保持する。つぎに、1時間で 870°C まで下げた後、室温に戻す。これらの作業はすべて大気中で行い、電気炉への酸素の導入は行わなかった。この過程によって得られたペレットについて、超伝導状態を示すかどうか、その形態や特性等を調べる。

2.2 ペレットの形態と特性の測定

得られたペレットの形態観察には、SEMを用いた。ペレットを破断し、その清浄な破断面を、金などの表面コーティングすることなしに、観察する。

結晶構造を調べるために、ペレットを粉体化し、X線ディフラクトメータを用いて、X線回折像を得る。X線は銅の $K\alpha$ 線(波長 $\lambda=1.54\text{\AA}$)である。管電圧は 30kV 、管電流は 10mA とする。

超伝導状態を確認するために、ペレットを液体窒素で冷却し、磁石の浮上現象(マイスナ効果)を観察する。磁石は直径 10mm 、厚さ 1mm 、質量 0.5g のものを使用する。磁石浮上の高さやペレット成形時に加えられる圧力との関係性を調べる。

電気抵抗特性は四端子法を用い、大気中で行った。ペ

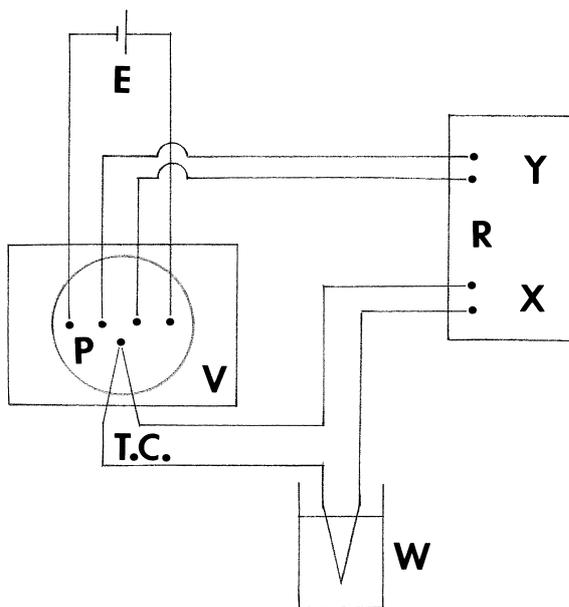


図2 四端子法の回路図

P: ペレット, V: 液体窒素容器, E: 直流電源
T.C.: 熱電対, W: 氷水, R: X-Y 記録計

レットにドリルで5個の穴をあけ、4つを四端子法に、残り1つは温度測定のための熱電対用とした。熱電対には比較的安価な銅コンスタンタンを用いた。ペレット温度をより正確に指示させるために銅コンスタンタンの接点を穴の中に埋め込み、それぞれの端子を銀ペーストで接着し、さらに樹脂で固定する。図2に四端子法の回路図を示す。4つの端子の外側の2つに直流電源から 1A を流し、オームの法則($R=V/I$)から内側の2つの端子に現れる電圧値が抵抗値になることを利用する。内側の2つの端子をX-YレコーダーのY端子に、熱電対の電極をX端子に接続し、温度に対する電気抵抗曲線を記録する。

3. 結果と考察

3.1 ペレットの形態とX線回折像

加圧成形後のペレットは外径 27.0mm 、厚さ約 5mm の形状であるが、本焼き後は、ほとんどが収縮しており、ときには 20% も小さくなるがあった。得られたペレットの写真を図3に示す。ペレットは黒色で、堅いセラ

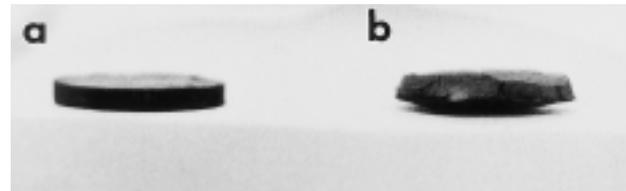


図3 典型的なペレットの写真
a: 本焼き前(直径 27mm), b: 本焼き後

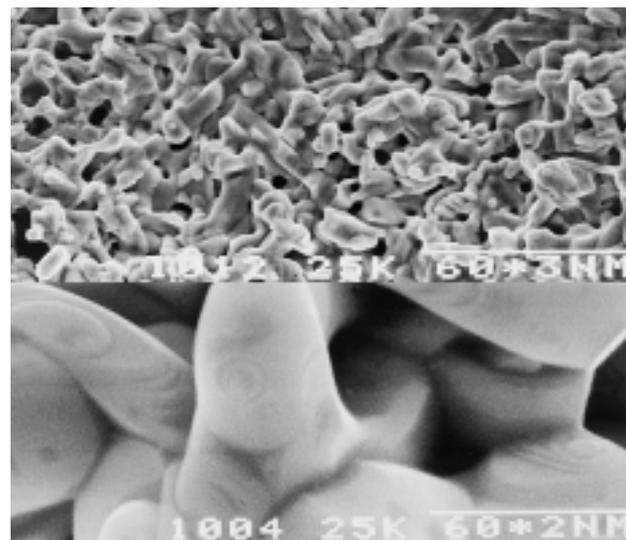


図4 ペレット破断面の典型的なSEM像
a: 広視野像, b: 拡大像(数 μm の粒表面にステップが見られる)

四桁の数は撮影番号, 25K は電子の加速電圧(25kV), $60 \times 3\text{NM}$ はスケールバーの長さが $60 \times 10^3\text{nm}$ であることを示す。

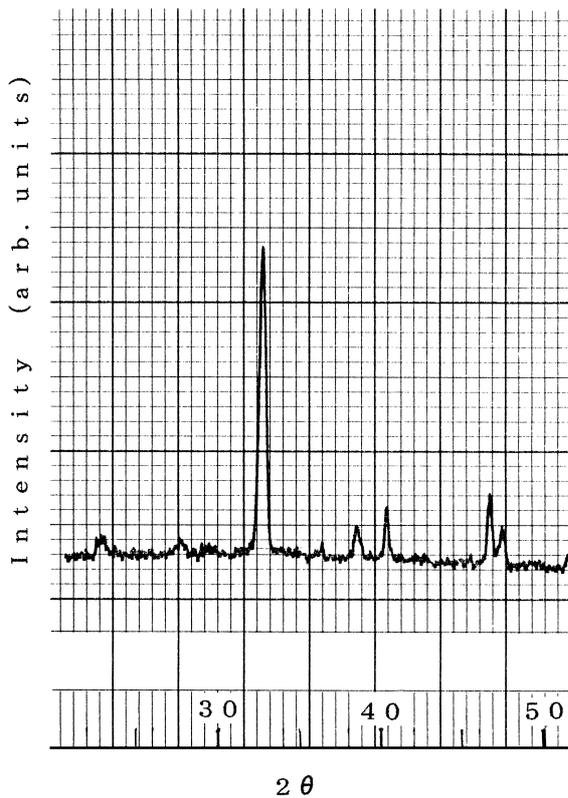


図5 本焼き後の粉碎粉の X 線回折像

ミックス状であった。

本焼きして得られたペレットを破断し、その破断面を SEM で観察した典型的な像が図4である。図4aに見られるようにペレットの表面形態は、焼結によってマイクロオーダーの大きさの粒が接合し合っていることがわかる。すでに報告されている Y123 の表面形態⁷⁾ とほぼ同様な形態をしている。図4bに見られるように、拡大像には、それぞれの粒に段 (ステップ) のような模様が現れている。この模様は結晶成長の時に現れるステップであると推測する。このことから焼結によって数マイクロオーダーの粒状結晶が形成されていると推定される。

つぎに、ペレットを粉体化して、得られた X 線回折像を図5に示す。2θ で33.0度の付近に高いピークが見られ、酸化物高温超伝導体 (Y123) として報告された回折像⁸⁾ とよく似ている。よって、マイクロオーダーの粒が接合した状態で、ペロブスカイト構造の Y123 が得られたと考える。

3.2 磁石の浮上 (マイスナ効果の確認)

室温の状態ではペレットの上に磁石を置くと当然ながら磁石の浮上は見られない。発泡スチロールの容器内にペレットを置き、液体窒素を注ぐと、ペレット付近から激しく気泡が発生する。ペレットが液体窒素温度付近まで冷却されると、気泡の発生が少なくなり、ペレット上の磁石が数 mm ほど浮上することが確認できた。図6に磁石浮上の様子を示す。浮いた磁石に回転力を加えると、

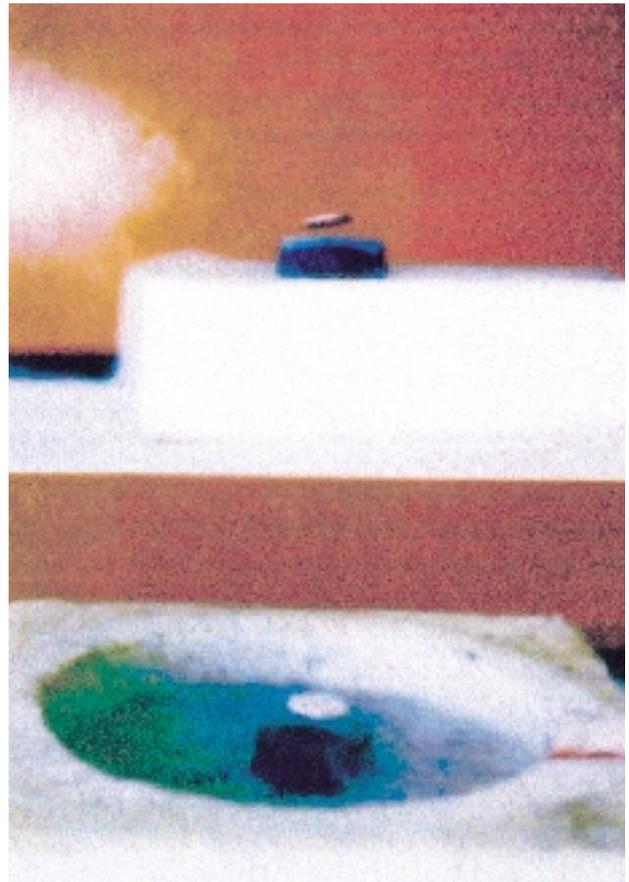


図6 磁石の浮上

a : 側面から見た像, b : 上部から見た像

磁石は回わり、しばらく回転し続ける様子が観察された。磁石の浮上する高さが4 mm から7 mm 程度の比較的浮上力の強いペレットも得られた。磁石の浮上はマイスナ効果といわれ、超伝導状態における完全反磁性によるものである。よって、磁石の浮上の高さは反磁性の強さによると推測される。そこで、ペレット成形時の圧力と反磁性の強さとの関係を調べてみる。

ペレット成形時の圧力が、それぞれ500, 1000, 1500, 2000 kg/cm² について磁石浮上の高さを調べた結果が表1である。表1から磁石浮上の高さは、ペレット成形時の圧力にはほとんど依存しないことがわかる。よって、反磁性の強さはペレット成形時の圧力には依存しないものと推測する。

マイスナ効果を示したペレットが、ペレット作製後、大気中で1年ほどの時間経過によってマイスナ効果 (磁石の浮上) を示さなくなる傾向が見られた。このような経年変化はペレットの形態変化にも見られた。作製時からの経過時間が1年など長くなると、ペレットが膨張し

表1 ペレット成形時の圧力と磁石浮上の高さ

圧力 (kg/cm ²)	500	1000	1500	2000
高さ (mm)	6.0	5.0	7.0	4.0

たり、ひびが入ったり、割れるものもあった。Y123の材料は長時間の保存が難しいことがわかった。

3.3 ペレットの電気抵抗曲線

四端子法によって得られた、温度に対する電気抵抗曲線を図7に示す。端子を取り付けたペレットを液体窒素で十分冷却した後、電流1Aの通電状態において、磁石の浮上が見られた。つまり、通電状態でもペレットは超伝導状態にあることを示した。つぎに、ペレットを液体窒素中から取り出し温度を上昇させる。図7は横軸が銅コンスタンタン熱電対の起電力から推定される温度を表し、液体窒素温度(77K)から上昇すると共に電気抵抗が増加する様子を記録したものである。

温度の上昇と共に突然の電気抵抗の上昇が見られる。また、電気抵抗が上昇すると同時に、磁石が落下した。よって、電気抵抗の上昇と超伝導状態の消失がほぼ同時であることが確認できた。超伝導状態から常伝導状態にかわる温度つまり臨界温度 T_c はこの付近にあることがわかる。

臨界温度の測定は正確ではないが、電気抵抗値の立ち上がり温度をこのペレットの T_c と見なし、文献⁹⁾から、得られたペレットは91.3Kの臨界温度を有するY123の斜方晶相であると推測する。

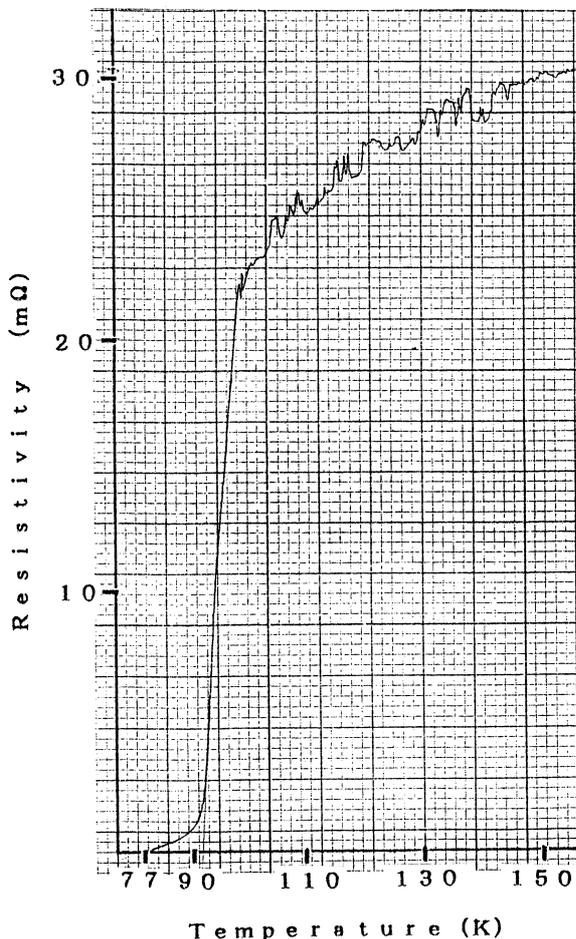


図7 ペレットの電気抵抗曲線

4.まとめ

本研究でY123の超伝導材料を作製することができた。得られたY123の材料(ペレット)の形態と特性などを以下にまとめる。

- 1) ペレット断面のSEM像は報告されている $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ のSEM像とよく一致した。
- 2) ペレットの粉碎粉のX線回折像は報告されている $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ のX線回折像とよく一致した。
- 3) 本報告の焼結方法で、特に酸素の導入なしに、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の超伝導材料が得られることがわかった。
- 4) ペレットを液体窒素で冷却することによってマイスナ効果(磁石の浮上現象)を発現したことから、液体窒素によって超伝導現象を発現するY123の超伝導材料を作製することができることを確認できた。
- 5) 磁石浮上の高さは、ペレット成形時に加えた圧力500から2000kg/cm²の範囲において、成形圧力に対する明確な依存性は見られなかった。
- 6) 四端子法を用いて、温度の上昇に対する突然の電気抵抗の上昇と超伝導状態の消失がほぼ同時であることが確認できた。

謝 辞

加圧容器の工作において本校の山下敏久技官の協力を頂いたことに感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 北沢宏一, 岸尾光二, 長谷川哲也, 笛木和雄: 応用物理 56 (1987) p. 605.
- 2) 北沢宏一: 新超伝導体 (1987, 日経マクロデバイス) p. 133.
- 3) 山香英三, 太刀川恭治, 一ノ瀬昇: 高温超伝導入門 (1989, オーム社) p. 14.
- 4) 井原英雄: 新超伝導体 (1987, 日経マクロデバイス) p. 52.
- 5) 笛木和雄: 新超伝導体 (1987, 日経マクロデバイス) p. 40.
- 6) 山香英三, 太刀川恭治, 一ノ瀬昇: 高温超伝導入門 (1989, オーム社) p. 85.
- 7) 山香英三, 太刀川恭治, 一ノ瀬昇: 高温超伝導入門 (1989, オーム社) p. 107.
- 8) 山香英三, 太刀川恭治, 一ノ瀬昇: 高温超伝導入門 (1989, オーム社) p. 90.
- 9) 武藤芳雄: 新高温超伝導体の物性探訪と材料化への期待: 新超伝導体 (日経マクロウヒル社, 1987年) p. 80.