

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

低酸素濃度気流中におけるY, Ba, Cu硝酸塩混合粉末の焼成

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-02-25 キーワード (Ja): キーワード (En): YBCO-nitrates, flowing gas containing 1% oxygen, crystallization, sintering in the lower temperature, 123 phase, 211 phase, BaCuO ₂ , CuO 作成者: 野田, 稔 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001658

低酸素濃度気流中における Y, Ba, Cu 硝酸塩混合粉末の焼成

野 田 稔 (電子工学科)

Sintering of Mixed Powder of Y-, Ba- and Cu-Nitrates in Flowing Gas Containing Small Amount of Oxygen

Minoru NODA (Department of Electronics)

Abstract

Mixed powders of Y-, Ba-, and Cu-nitrates were sintered at various temperatures in flowing argon gas containing oxygen of about 1% concentration. X-ray diffraction studies revealed that the crystallization of so-called "123 phase" of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) superconductors begins at 600~650°C and grows up to the maximum level at 750°C under this mixed argon gas flow, and that this growing range of the crystallization is about 100°C lower than that for using air flow. BaCuO_2 and CuO , which are produced after thermal decomposition of nitrates, seem to behave in strong correlation with 123 phase in the whole process of sintering. At a temperature higher than 750°C, a greenish insulating region appeared in a boundary layer of samples contacting with a combustion boat. This crystal was assigned to "211 phase" of YBCO, which degrades the 123-crystallinity of the main part of the sample and also deteriorates its superconducting properties.

Key words: YBCO-nitrates, flowing gas containing 1% oxygen, crystallization, sintering in the lower temperature, 123 phase, 211 phase, BaCuO_2 , CuO

1. はじめに

代表的な超伝導材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (以下 YBCO と記す。) の厚膜作製に用いられるスプレー熱分解法では、出発原料として金属 Y, Ba, Cu それぞれの硝酸塩粉末を使い、これらを化学量論比 1 : 2 : 3 で混練した粉末を蒸留水に溶かしてスプレー水溶液を作る¹⁻⁶⁾。

(バルク作製で最も一般的に用いられる Y_2O_3 ,

BaCO_3 , CuO は、水やアルコールに溶けないので、スプレー法では懸濁液としてしか利用できないが、膜粒子の細かさで比べると、水溶液にはかなわない⁷⁻⁸⁾。)

基板上にスプレーされた膜は、電気炉で 900~950°C の高温焼成すると、固相反応によって YBCO の 123 相 (Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3) を持つ正方晶 (テトラ) へ結晶化し、その後の徐冷過程で酸素を吸い込んで、超伝導相である斜方晶 (オルソ) へ転換する。

通常、空気もしくは酸素気流中で高温におかれた膜は、123 相の結晶化とは別に基板との反応が起これ、その影響で超伝導性が劣化し、かつ、高温ほど顕著な膜物質の蒸発が起これやすくなる傾向を生じていた⁶⁻⁷⁾。

焼成温度をもっと低くすれば、膜蒸発も少なく、基板との相互作用も防げるが、123相の結晶化が進まない恐れがある。両方の要求を満足できる条件として、焼成時の炉中雰囲気酸素濃度を低めることが考えられる。それは YBCO 結晶の熱平衡相図によると、低圧で温度が低い所に正方晶(テトラ)の安定な領域があるからである⁹⁾。

そこで、本研究では、アルゴンに約1%の酸素を入れた混合気流中に YBC 硝酸塩混合粉末試料を置いて、広い温度範囲で焼成を行い、粉末X線回折(XRD)によって、その結晶化の進行度合いを調査した。スプレー膜ではなく、“粉末”を試料に用いたのは、膜と基板の相互作用で生じる異物質がX線回折データに入ることを排除するためである。

本稿では、低酸素濃度気流中における YBC 硝酸塩粉末の焼成過程で起こる熱分解と結晶化について、検討を行った結果をまとめ、スプレー膜作成に必要な知見を与えている。

2. 試料の作製

試料の焼成中の雰囲気として、空気気流とアルゴン・酸素混合気流の2種類を採用する。空気は標準的な試料作成に用いる環境で、約20%の酸素を含む。一方、酸素を約1%程度しか含まない気流を作るため、基本ガスとしてアルゴンを使うことにした。それぞれの試料作成について、以下に記述する。

(1) 空気気流中の焼成粉末試料

Y : Ba : Cu の原子量比が 1 : 2 : 3 となるように、硝酸イットリウム水和物 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 粉末を 3.52 g、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 粉末を 4.80 g、硝酸銅水和物 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 粉末を 6.67 g、それぞれ秤量してアルミナ乳鉢で細かくし、その後これらを混ぜてよく練って、青色ペースト 15 g を得た。

このペーストをピーカーに入れて、バーナーの炎でゆっくりと熱すると、ペーストは緑色の液体状になり、ついで泡立ちのある泥状となった。この状態で 400°C の小型電気炉中に挿入すると、緑色の泥状試料は徐々に黒くなり、数分して刺激臭のある濃い褐色の煙が出てきた。おそらく、熱分解による硝酸系のガスの排出が起こっているものと思われる。電気炉の温度を 500°C まで上げると、煙は薄くなり、試料は黒から灰色がかかったガラ状の固体になった。さらに、550°C まで昇

温し、約2時間保持したのち、炉冷して取り出した。

ガラは非常にもろく、中に空洞が出来ていて、つくとすぐに壊れた。これをメノウ乳鉢に入れて粉碎し、細かな粉状にした。できた粉末 6.7 g を小分けして、温度を変えて焼成するための元試料とした。試料粉末を燃焼用磁器ボートに乗せて、環状電気炉中央部に挿入し、最高温度で5時間の焼成を行い、その後、200~300°C/h の比較的速い速度で冷却した。焼成中、炉端から約1.5m離れた位置からドライヤーで弱い熱風を吹き付け、炉心管中に新鮮な空気が供給されるようにした。焼成最高温度は700~950°Cの範囲で50°Cずつ変え、合計6個の試料が得られた。

(2) アルゴン・酸素混合気流中の焼成粉末試料

上記(1)とは別に、出発原料の混合粉末青色ペースト 20 g を用意し、小型電気中 550°C で焼いて出来たガラ状の固体 8.5 g を、メノウ乳鉢で粉碎細粉化した。最終的に 45 μ m メッシュのふるいを通った微粉末 7.7 g を小分けして、温度を変化させて焼成する元試料とした。環状電気炉が 550°C の状態にあるとき、試料粉末を燃焼用磁器ボートに乗せて、環状ガラス炉心管中央部に挿入し、アルゴン・酸素混合気体を流しながら、最高温度で2時間の焼成を行った。最高温度は600~950°Cの範囲で50°Cずつ変え、合計8個の試料を作成した。焼成後の試料の冷却は、炉心管から直接ボートを室温へ引き出す「急冷法」で行った。本研究では結晶化の調査を目的とするので、急冷によって正方晶(テトラ)相が観測されることを予期している。

この焼成では、アルゴンと酸素の混合気体(以下 $Ar+O_2$ と記す。)を流すために、炉心管両端に導路管付きガラス・キャップをつけた。アルゴンの流量は 495 sccm、酸素の流量は 5 sccm となるように流量調節器で設定した。調節器の誤差が 1~2 sccm はあるので、酸素含有量は正確ではないが、気流全体の 1% 程度になっているものと考えられる。

3. 実験結果と分析

主に、粉末X線回折(XRD)によってデータの評価をおこなった。一部の試料について、エネルギー分散型分光分析(EDS)による組成分析を行った。

3.1 硝酸塩粉末のX線回折

まず、出発試料として硝酸塩粉末3種類そのものの

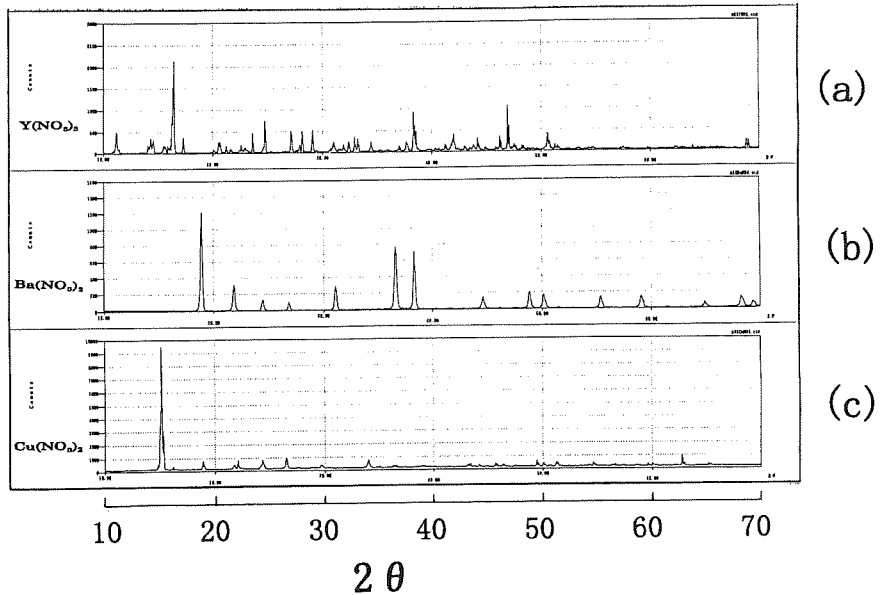


図1 Y, Ba, Cuそれぞれの硝酸塩粉末のX線回折パターン。横軸はX線の入射角と反射角の開き 2θ 、縦軸はX線出力強度である。図(a)は $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 粉末、(b)は硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 粉末、(c)は硝酸銅水和物 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 粉末のデータ。

X線回折結果を、図1に示す。横軸はX線の入射角と反射角の開き 2θ 、縦軸はX線出力強度である。図(a)は $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 粉末、(b)は硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 粉末、(c)は硝酸銅水和物 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 粉末のデータを示す。最大強度のピークはそれぞれ、 $2\theta = 16.4^\circ$ 、 18.88° 、 15.08° の低い位置にある。

3.2 アルゴン・酸素混合気流中焼成試料のX線回折

次に、アルゴン・酸素混合($Ar+O_2$)気流中で焼成した試料群のX線回折結果を図2に示す。但し、図(a)は前節で述べた原料粉末の初段階焼きを空气中 $550^\circ C$ で行った試料であり、 $Ar+O_2$ 中の処理ではない。次の図(b)は $600^\circ C$ 、更に(c) $650^\circ C$ 、(d) $700^\circ C$ 、(e) $750^\circ C$ 、(f) $800^\circ C$ 、(g) $850^\circ C$ 、(h) $700^\circ C$ 、(i) $950^\circ C$ の各温度で $Ar+O_2$ 気流中の焼成を行った試料のX線データである。

図2(a)には、図1(a)、(c)の最大ピーク($2\theta = 16.4^\circ$ 、 $2\theta = 15.08^\circ$)の痕跡が全く残っていないが、図1(b)のピークはすべて含まれていることがわかる。更に、その他に余分なピークが観測され、それらには矢印をつけて示している。この矢印の上に“C”と記したピークは、酸化銅 CuO と同定できる。また、矢印の上に“B”と記したピークは、その角度付近で図2(b)、(c)、(d)と

下にたどると、温度が上がるにつれて急速に成長する物質の先駆けであることがわかる。この物質は、図2(d)に矢印で示した数本のピーク群から判断して、 $BaCuO_2$ と同定できる。

すなわち、 $550^\circ C$ 焼の試料は、出発原料粉のうち、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ だけがまだ残っており、他のYとCuの硝酸塩はすでに熱分解してしまって、硝酸銅塩 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ は酸化銅 CuO に転換してしまっていることがわかる。硝酸イットリウム塩も脱硝化が済んで、おそらくX線回折にかからないようなアモルファス化しているものと思われる。

図2(b)の $600^\circ C$ 試料になると、全く硝酸バリウムの痕跡が消えて、別の相が成長しだした様子がみえる。すなわち、 $550^\circ C \sim 600^\circ C$ の間で硝酸バリウムも熱分解過程を終えることが分かった。脱硝化が済めば、Baは酸化されて酸化バリウム BaO になるのではないかと、いう単純な予想は当たらず、 BaO の最大ピーク位置 $2\theta = 41.16^\circ$ には何もピークはでていない。その代わりに、上述の $BaCuO_2$ という物質が急速に成長している。

図2(c)の $650^\circ C$ 試料になると、Y-Ba-Cu-O系の123相(Y:Ba:Cu=1:2:3)が早々と生まれて

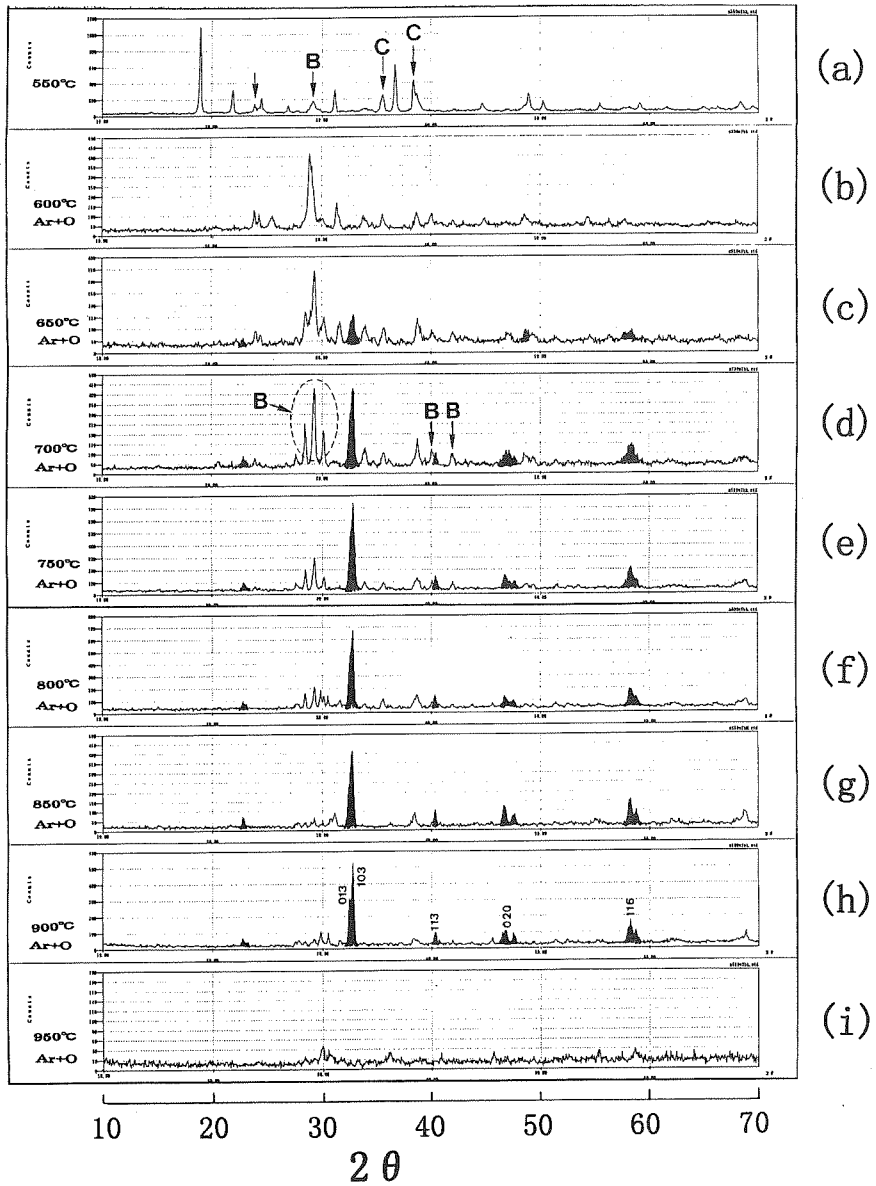


図2 Ar+1% O₂気流中で焼成した試料群のX線回折結果。但し図(a)のみは550°Cの空气中焼成試料のもの(最大目盛1200cps)。図(b)は600°C, 最大目盛500cps, 図(c)は650°C, 400cps, 図(d)は700°C, 500cps, 図(e)は750°C, 800cps, 図(f)は800°C, 800cps, 図(g)は850°C, 500cps, 図(h)は900°C, 600cps, 図(i)は950°C, 200cps。図(a)中で文字“C”が付いた矢印のピークはCuO, 単なる矢印のピークはBaCO₃である。図(a)と図(d)中で文字“B”を付けた矢印のピークはBaCuO₂である。図(c)~(h)中で, 黒く塗りつぶしたピークはYBCOの123相である。

いるのが確認できる。この123相に属するピークを図(c)~(h)中で黒く塗りつぶして示している。最大ピークは、 $2\theta=32.7\sim 32.8^\circ$ 付近にあるミラー指数 $(hkl)=(103)$ のピークであり、それらを図3にまとめている。

図3のピークをよく見ると、左側曲線の肩で小さな枝分かれをしているのが判別できる。この枝分かれは750~900°Cの範囲の試料すべてに生じている。枝別れた小ピークは、 $(hkl)=(103)$ に相当し、結晶軸のa軸とb軸が殆ど同じで、ほんのわずかなずれていること、すなわち「正方晶(テトラ)」に非常に近い「斜方晶(オルソ)」になったことを意味する。斜方晶(オルソ)が超伝導となる相である。

Ar+O₂中焼成後に試料を引き出し急冷すると、引き出す前の状態(テトラ相)が固定されることを予期していたが、引き出しても赤熱されたボート上の試料が冷えるのにはやはり少し時間がかかるため、酸素を吸ってオルソに変化したものと解釈できる。

図2(i)は、950°C試料では殆ど結晶性がなくなったということを示している。この試料は、炉より取り出した時、赤熱の液状に溶けており、それが冷えて固まった状態では、燃えつきた灰色のガラのような非常に固い物質になって、ボートに癒着していた。その破片を削りとって破碎し、粒状にしてX線回折にかけたのである。液から溶けた物体が結晶になることを期待していたが、全く正反対になった。考えられることは、Ar+O₂中の焼成では、950°C以上でYBCOは完全分解して、アモルファス化するのだらうということである。

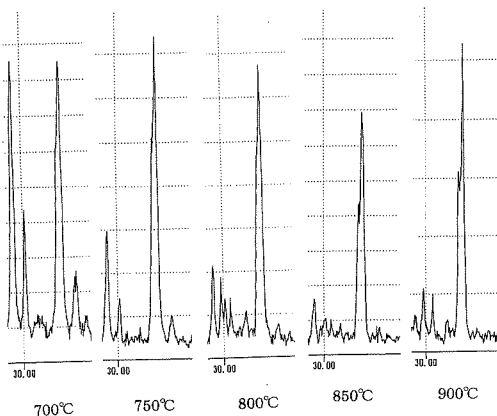


図3 図2に示すYBCOの123相の最大ピーク $(hkl)=(103)$ の波形を焼成温度毎に並べたものの。

図4は、BaCuO₂の最大ピーク ($2\theta=29.3^\circ$) CuOの最大ピーク ($2\theta=35.5^\circ$)、およびYBCOの123相の最大ピークである $(hkl)=(103)$ のピーク高さを、それぞれ焼成温度に対してプロットしたものである。

550°C~600°C範囲に注目すると、BaCuO₂の急増とCuOの急減が同時に起こっていることがわかる。これはこの温度範囲におけるBa硝酸塩の熱分解に対応しており、分解した後のBaはCuOと化学結合して、BaCuO₂へ転換していったと考えられる。

CuOは、600°Cから750°Cまで漸減傾向のほぼ一定値をとり、850°C以上では消滅してしまう。一方、BaCuO₂は、700°Cの値を別にすれば、やはり600°Cから750°Cまで漸減傾向のほぼ一定値をとると解釈でき、それ以上の温度では急速に減少していき、850°C以上では微量が残留するだけになってしまう。700°Cでの急増は、これを生じるためのCuをどこから取りこんだのか疑問が残り、今のところ説明ができない。

YBCOの123相の(103)ピークは、600~650°C間で生まれ、そこから750°C付近まで急激に増加し、750°C付近を越えると減少しだして、900°C~950°Cの範囲で急減し消滅する形になっている。

600~750°C間のYBCO(103)ピークの急増は、温度上昇と共に起こる123相の結晶成長を示唆している。この温度600~750°Cの範囲で、BaCuO₂とCuOは上

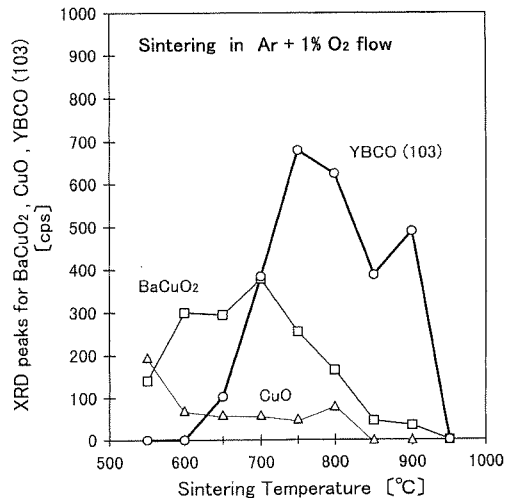


図4 Ar+O₂気流中焼成試料についての、BaCuO₂の最大ピーク ($2\theta=29.3^\circ$)、CuOの最大ピーク ($2\theta=35.5^\circ$)、およびYBCOの123相の最大ピーク(103)それぞれのピーク高さの焼成温度依存性。

記のように漸減傾向のほぼ一定値をとる (少なくとも大きな減少はない) ことと, 123相の急成長との関連について考察が必要である。

また, 750~900°C間で, 温度上昇とともに YBCO (103) ピークが減少する原因や, 特に850°Cで大きな凹部が出来ている件について, 3節で考察する。同じ温度間で, BaCuO₂ や CuO も減少している事との関連も考察が必要である。

3. 3 空気気流中焼成試料のX線回折

図2に対応するX線回折の生データ結果は省略し, 図4に対応する結果を図5に示す。図5は, 空気気流中焼成試料における BaCuO₂, CuO, YBCO 123相のそれぞれのピーク高さを, 焼成温度に対してプロットしたものである。空気中での焼成における結晶化はかなり高い温度で進行するので, 測定温度範囲は700~950°Cに限っており, 600°Cと650°Cのデータがないので, 点線で補間して示している。

700°Cから850°Cにかけて, 123相の急速な成長が見られる。この範囲で BaCuO₂, CuO はやや減少するものの, それほど劇的な変化ではない。850°C以上950°Cの範囲で, 123相は横這いまたは漸減となり, BaCuO₂, CuO は700°Cと同程度に残っていて, Ar+O₂中のように急減するようではない。

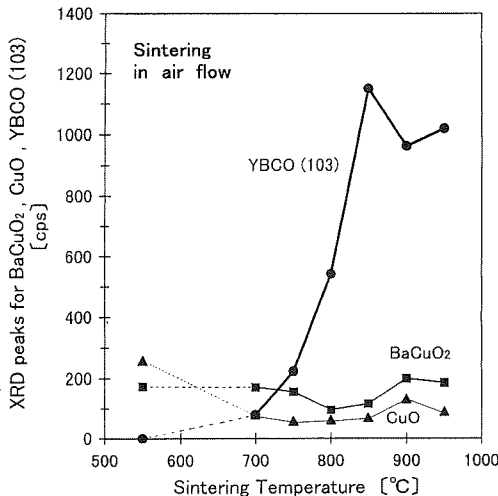


図5 空気気流中焼成試料についての, BaCuO₂の最大ピーク ($2\theta=29.3^\circ$), CuOの最大ピーク ($2\theta=35.5^\circ$), および YBCO の123相の最大ピーク (103) それぞれのピーク高さの焼成温度依存性。

また, 図3のような枝分かかれは, 空気中焼成では観測できなかった。Ar+O₂中よりも空気中の焼成後冷却速度が遅いにもかかわらず, 前者ではオルソになり, 後者ではテトラを得たことになる。その理由は現在のところ不明である。

3. 4 気流の違いによる結果の比較分析

図6は, YBCO (103)のピークを, Ar+O₂気流中 (白丸印) と空気気流中 (黒丸印) の場合について, 図4と図5から抜き出して一緒に描いたものである。

焼成温度の増加に伴う123相の急成長を表す曲線部分は, Ar+O₂中の方が空気中より約100°C低い温度領域で立ち上がるが, 曲線の形は良く似ている。Ar+O₂中のデータの最高点は750°Cで, 空気中のそれは850°Cであり, 後者の高さは前者の1.7倍ある。最高点より右側の曲線の推移も, 両者とも漸減的とみれば, おおまかに似ている。YBCOの空気中の完全分解点は1017°C付近であることが知られているので, 空気気流中のデータ曲線は, 950°C以上で下がっていくであろう。したがって, 総体的に2つの曲線は似ており, Ar+O₂中の方が低温側にシフトした形の特徴を持つことがわかる。

すなわち, 低酸素濃度を持つ気流中の方が, 低温度環境で123相の結晶成長が進むという結論が得られた。空気中の酸素濃度を1/5とすると, Ar+1% O₂気体は空気の1/20であり, この場合約100°C低温側へシフトするという目安が得られた。

スプレー製膜の場合には, 高温焼成での問題点を避

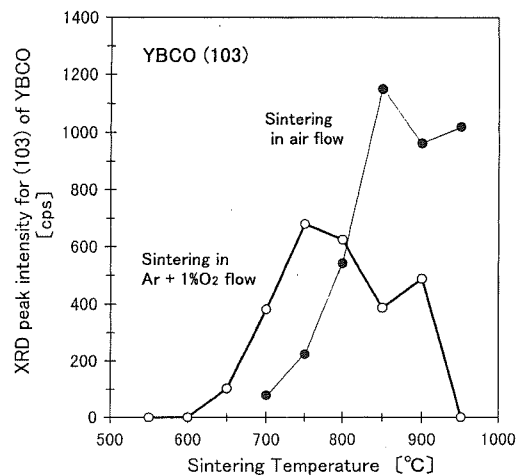


図6 YBCO123相ピーク (103) の Ar+O₂気流中と空気気流中焼成における焼成温度依存性の相違。

けるため、なるべく低温側で焼成することが望ましいが、上の結論より、Ar+1% O₂中での焼成はたいへん有望と考えられる。現段階で図4より判断すると、750°Cの焼成温度が一番有力だが、BaCuO₂やCuOなどの第2相がかなり残っており、これらは超伝導電流の妨げになる要素なので、もっと減った状態のやや高温側である800°C付近が最適と思われる。

4 考 察

(1) 低酸素濃度で結晶成長が早まる理由について：

1%の酸素しか含まない気流中での焼成の方が、結晶成長が進む理由は、次のように考えられる。温度がある程度高くなると、テトラ相の結晶を構成しやすくするために、結晶格子内のCu₁-O層の酸素欠陥が増大する傾向が出る。格子内から出た酸素は試料の外に出ざるをえないが、もし外部環境で酸素が充満していれば、非常に出ていく。低濃度の酸素しかなければ、排出はすみやかに行われるであろう。一方、酸素は陰イオンなので、それが欠けると金属陽イオンどおしは離れ、格子体積が増大する。すると、格子内の金属イオンの拡散移動が容易になり、結晶化が促進されることになる⁽¹⁰⁾。

(2) YBCO123相の結晶成長について：

図6におけるYBCO(103)ピークの急増曲線部分は、温度上昇と共に起こる123相の段階的な結晶成長を示唆しており、ある一つの温度で一挙に試料全体の結晶化が起こるわけではないようである。

この場合、一つの解釈として、結晶化開始温度付近で生じた123相の結晶の核部分が、温度上昇と共に周囲へ広がり、試料内の部分的体積を占めると考えれば、単純で理解しやすい。しかしながら、温度が均一な試料内で、なぜ部分領域内に限定されるのか理由は説明できない。

また、YBCO123相が周囲に広がるにあたり、その場所のBaやCu原子を取り込みながら結晶化を進めていくとすれば、BaやCu原子を供給する物体は何かという疑問が生じる。なぜなら、図4のAr+O₂中での焼成の場合、(103)ピーク急増曲線の温度範囲600~750°Cにおいて、BaCuO₂とCuOは前記のように漸減傾向のほぼ一定値をとると解釈できるし、少なくとも大きな減少はないので、BaCuO₂とCuOは、BaやCu原子の供給体でありえない。図5の空気中での

焼成の場合でも、123相の急増に見合うようなBaCuO₂とCuOの急激な減少はみられない。

BaCuO₂とCuOとYBCO123相は、焼成温度依存性からみても、深い相関があると思われるが、その内容は明確でなく、調査は今後の課題である。

(3) 高温側における結晶性の低下について：

図6において、空気中での焼成試料の(103)ピーク急増曲線の最高点がAr+O₂中のそれよりも1.7倍高い結果がでているが、これは同じ試料量でX線回折にかけられていることを考えると、Ar+O₂の試料の方が結晶性が相対的に悪いと解釈できる。この結晶性の低下を起こす原因を取り除けば、Ar+O₂中の試料の(103)ピーク急増曲線は750°Cよりもっと高温側に伸びるかもしれない。

図4において、750°Cより高温側で(103)ピーク曲線が減少する原因を考察してみる。まず、この温度領域でBaCuO₂が急激に減少し、850°C以上ではCuOも消滅する点に注目すると、何らかの化学反応が生じて、新しい相が生まれ、その影響が123相に及んだと考えられる。

このことに関連して、Ar+O₂中で800°Cと850°Cの2つで見つかった特徴的な現象について述べる。これらの試料の焼成後に炉から取り出して、燃焼ボートに入っている状態を観察すると、他の試料と変化なく、黒ずんだ粉末の焼き塊にみえた。ところが、この黒い試料をひっくり返してみると、ボートに接触していた部分が緑色になっていた。800°C焼成試料の緑色は薄く、接触界面の薄い表層だけに変色が見られた。一方、850°C焼成試料の緑色は濃く、試料の厚み4mmに対し、接触界面側の表層1mmくらいの変色領域が出来ており、ボート側の試料との接触部も灰色に変色して化合した形跡が見られた。

800°C焼成試料の方は、緑層を含めて全体を砕き、粉末状にしてX線にかけた。その結果、図4に示すように、(103)ピーク値が750°Cよりやや減少するデータを得た。

一方、850°C焼成試料については、緑部分をカッター刃で削り取り、残りの黒い部分と別々にして、X線回折にかけた。その結果を図7に示す。図7(a)が黒色の部分、(b)が緑色の部分のX線データである。図7(a)は、図2(b)のパターンと基本的に変わらず、超伝導123相主体の結果を示しているが、これは図2(b)も、実は同じ手順で作った別個の850°C試料の緑部分を削り落と

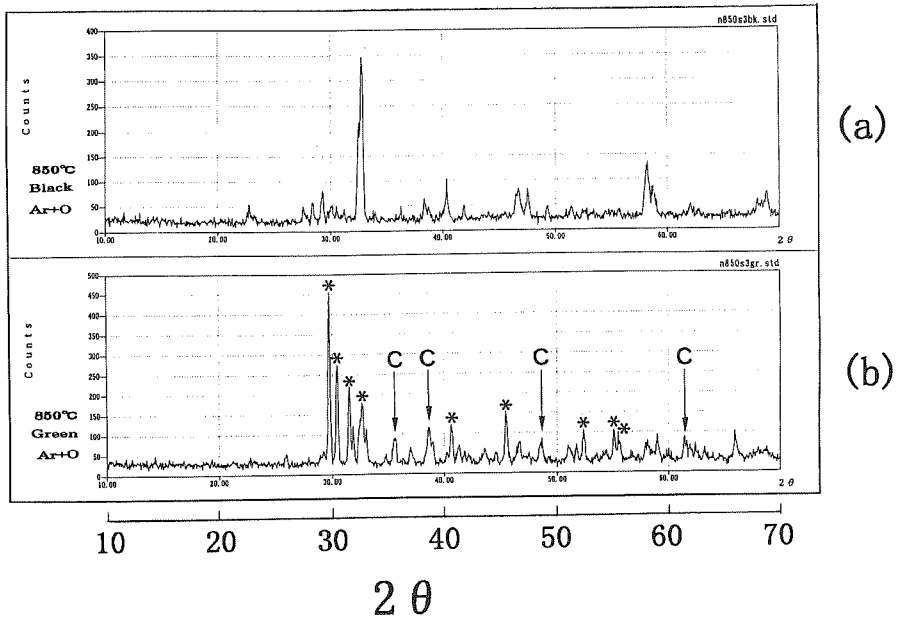


図7 Ar+O₂気流中850°C焼成試料の黒色部分(a)と緑色部分(b)のX線回折パターン。図(b)中で文字“C”が付いた矢印のピークはCuOである。その他のピークのうち*印のついたものは、YBCOの211相を表す。

して黒い部分だけ測ったものだからである。その(103)ピークが、図4において、850°Cの所で陥没するデータ点を与えているのである。

図7(b)は、(a)と全く異なるパターンをしており、これを分析すると、矢印の上に“C”と記したピークは酸化銅CuOであり、*印を付けたピーク群はYBCOの211相(Y:Ba:Cu=2:1:1)であることがわかった。211相は絶縁体であって、123相と共存できること、空気中では約1000°Cで123相から211相へ移ることなどが知られている。Ar+O₂中では、1000°Cよりもっと低く、900~950°Cの範囲で211相の形成が進むのではないかと予想される。

念のため、緑色部分をEDSで組成分析した結果、緑色部分はY:Ba:Cu=2.1:1:5.3となった。211相とCuOが混在すれば、こういう結果になるのも納得できる。

211相を生じた原因は、試料内の熱の不均一分布にあると考えられる。試料入りのボートは環状ガラス炉心管の上に置かれ、周囲から熱せられるが、試料上側の自由表面はアルゴン気流のために熱がこもることはない。しかしながら、試料下部はボートに接触しているから、磁器製のボートを経た伝導熱が入り込み、試

料自身の熱伝導性での排出が遅れば、熱はそこに溜まる一方になる。よって、電気炉温度は平均的に850°Cでも、局所的にもっと高い温度が実現され、その結果211相を生じ、ボートとの反応を引き起こしたものと思われる。

緑色部分が試料全体の体積の1/4も占めれば、それを作るために黒色部分から抜き出されたY, Ba, Cu原子の量と互いの割合の変化も大きくなり、その結果、BaCuO₂の減少や、123組成を保ったままの領域の減少をもたらすであろう。その影響が、図4において、Ar+O₂中焼成の曲線が、850°Cの所で陥没する結果を生み出したと考えられる。

このような現象は、スプレー膜を基板上に形成し、高温で焼成するときにも、同様に生じるであろう。ボートが基板に変わったただけだから、基板との接触面に緑色の211相を生じ、膜が薄ければ薄いほど、その影響は大きく現れ、超伝導性は劣化する。

実際、これまでに我々は数多くのスプレー膜を作ってきたが、完全に抵抗ゼロを示す膜を再現性良く作ることはできなかった。今回の結果よりわかることは、これまでに、空気中または、それよりも厳しい条件となる多量の酸素中での焼成を実行していたため、膜が

分解して蒸発し、薄くなり、基板との相互作用で界面にできた緑の層が、薄い試料層の超伝導特性を更に悪化していたことが原因であると確信できた。

終わりに、緑色の試料部分は Ar+O₂中900°Cの焼成では見出せなかった。一方、空気中焼成では、800°C~950°C以上すべてに青緑色がでて、高温ほど青緑色が鮮やかだった。これらの解釈は、今後の検討課題とする。

5 ま と め

YBC 硝酸塩粉末を、1%の微量酸素を含むアルゴン気流中で焼成し、X線回折によりその結晶化の程度を分析して、空気気流中焼成の結果と比較した。その結果、次のことがわかった。

(1) 低酸素濃度を持つ気流中の方が、低温度環境で YBCO 123相の結晶成長が進む。空気気流中よりも1%の酸素を含むアルゴン気流中での焼成の方が、およそ100°C低い温度で123相の結晶化を進行させうる。

(2) Ar+1% O₂中では750°C付近で結晶化の最大点があるが、それ以上の温度では結晶性は劣化していく。

(3) 結晶性劣化の原因の一つは、試料内熱分布の不均一性に基づく第2相の形成であり、800~850°Cで見られたポートとの接触部の試料の緑色変化は、絶縁体である YBCO の211相の形成によるものである。

(3) 焼成過程で、硝酸塩から生じた BaCuO₂と CuO が123相の形成と重要な関わりを持つとみられる。前者は550~600°Cでの硝酸バリウムの脱硝化に伴って、CuO と結合しながら急速に成長し、600~750°C間で123相の急激な成長が起こる時にはあまり変化をおこさず、750~900°C間で123相の減少が起こると共に急速に減少して、850°C以上で非常に小さくなる。

以上より、基板を使うスプレー製膜の場合への提言として、Ar+1% O₂中での焼成は、空気中より低温側で結晶化が進められる点でたいへん有望であり、123相の成長度合いと、BaCuO₂や CuO などの残存相、お

よび211相の出現を考慮すれば、800°C付近の焼成が最適と思われる。

本研究の遂行にあたり、平成10年度電子工学科4年次卒業研究生諸君(辻喜俊、太田賢一、久田繁、佐々木進、西村卓、羽瀬教之、羽根一宏、養田貴宏、宮川裕弘)および修士大学院生金倉太吉君の大きな助力を得たことを感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) M. Kawai, T. Kawai, H. Masuhira and M. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys., **26** [10] (1987) pp. L1740-L1742.
- 2) A. Gupta, G. Koren, E.A. Gress, N.R. Moore, E. J.M. O'Sullivan and E.I. Cooper: Appl. Phys. Lett., **52** [2] (1988) pp. L163-L165.
- 3) W. Kula, R. Sobolewski, P. Gierlowski, S.J. Lewandowski, J. Konopka and A. Graczyk: Supercond. Sci. Technol., **1** (1988) pp. 145-147.
- 4) 野田稔, 神田豊: 福岡工業大学エレクトロニクス研究所所報, 第9巻, pp. 39-44, 1992.
- 5) 森貞智文, 河野敦美, 野田稔: 福岡工業大学研究論集, 第27巻, 第1号, pp. 21-30, 1994.
- 6) 河野敦美, 森貞智文, 野田稔: 福岡工業大学研究論集, 第28巻, 第1号, pp. 75-82, 1995.
- 7) 野田稔, 金倉太吉: 福岡工業大学研究論集, 第30巻, 第2号, pp. 305-311, 1998.
- 8) 野田稔, 金倉太吉: 福岡工業大学研究論集, 第31巻, 第1号, pp. 117-121, 1998.
- 9) R.H. Hammond and R. Bormann: Proc. of International Conference, Materials and Mechanisms of Superconductivity, High-Temperature Superconductors (Stanford Univ., July, 1989).
- 10) E. Ruckenstein and C.T. Cheung: Supercond. Sci. Technol., **4** (1991) pp. 183-187.