

YBa₂Cu₃O_xの大気環境下における 超伝導特性の安定性

北海道職業能力開発促進センター
北海道職業能力開発大学校

北海道大学工学部量子物理工学専攻

江戸昇 市
福地正明
小林一介
中根義人
高間俊彦

Stability of superconductivity in YBa₂Cu₃O_x under atmosphere

Shoichi EDO, Masaaki FUKUCHI, Kazuyoshi KOBAYASHI,
Yoshihito NAKANE, Toshihiko TAKAMA

要約 大気中における高温超伝導体YBa₂Cu₃O_x ($6 < x < 7$) の電気的性質および結晶構造の安定性を電気抵抗測定、交流磁化率測定および粉末X線回折法によって調べた。酸素濃度を減少させた試料を大気中で加熱すると、電気抵抗が異常に増加し、約573Kにピークを示して減少した。大気中、室温～473Kにおいて10～30時間恒温加熱すると、加熱温度の上昇に伴って金属的な性質をもつ超伝導体から半導体性質をもつ常伝導体へと変化した。この超伝導特性の変化は異常に大きな面間隔をもつ結晶構造の生成および重量増加を伴っていた。

大気の成分である酸素、窒素、水蒸気中での加熱が結晶構造に及ぼす影響を調べた結果、水蒸気中において吸水による重量増加および大気中加熱で観察されたのと同様の結晶構造変化を起こし、常伝導体に変化することがわかった。本物質の実用化においては、大気に含まれる水蒸気を遮蔽する技術の確立が不可欠である。

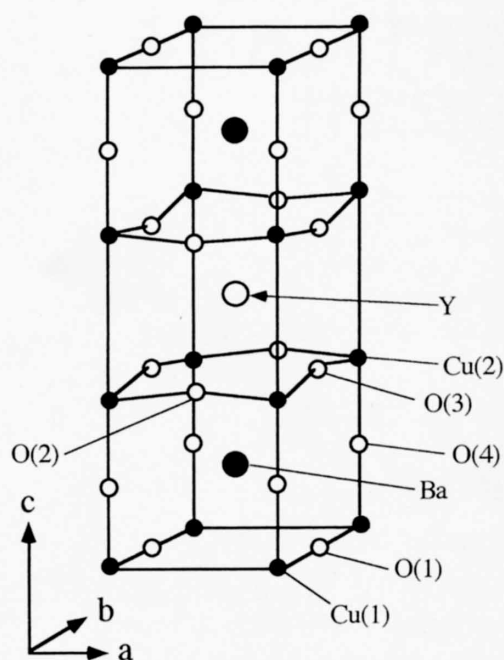
I はじめに

1-2-3系のYBa₂Cu₃O₇ (YBCOと略す) は、超伝導遷移温度T_cが90K付近の高温超伝導体である。この物質は、1987年にC. W. Chuら^(1,2)によって発見されたが、以後高温超伝導メカニズムの解明、および量子干渉デバイス(SQUID)、フライホイール、磁気軸受け等への応用を目指して広く研究対象とされてきた。

YBCOは、雰囲気温度および酸素分圧に依存して酸素濃度xが6から7の間で変化し、xの減少に伴って斜方晶から正方晶への構造相転移をx=6.15付近で起こす⁽³⁻⁵⁾。酸素濃度の変化は、図1に示す単位胞中のCu-O基底面上の酸素が担い、他のサイトにある原子の占有率は変化しない。一方、T_cは、90K ($7 > x > 6.8$)、

60K ($6.7 > x > 6.5$) にプラトー (平坦領域) を示して、常伝導体に遷移するユニークな性質をもっている^(3,4)。また、Y原子をPrを除くランタノイド元素で置換した場合 (LnBCOと略す) にも、x=7付近においてT_c=90K付近の超伝導体になり、T_cおよび結晶構造の酸素濃度依存性は、YBCOにおいて観察されるものと基本的に同様である^(6,7)。T_cの酸素濃度依存性は、酸素濃度によってT_cを制御できることを示しており、将来温度検出型電子デバイス等への応用が期待される。しかし、酸素欠損試料は熱力学的に非平衡状態にあるので、その工業利用においては大気環境下での物性安定性を把握しておくことが不可欠になるものと考えられる。

本研究では、最初に酸素濃度を減少させたYBCO試料について、室温以上での電気抵抗の温度依存性の

図1 YBa₂Cu₃O₇の単位胞

測定を大気中で行ってみた。一般的に、電気抵抗は組成や結晶構造の変化などの相変化に敏感である。測定の結果、異常な抵抗変化が観察され、大気環境下で物性に何らかの著しい変化が起こっていることがわかった。本報文では、抵抗異常の原因および大気中加熱が電気的性質や結晶構造に及ぼす影響について調べた結果について述べる。

II 実験方法

1. 試料の作製

多結晶 YBCO を固相反応法によって作製した。作製工程を以下に述べる。1) 純度 99.99% の Y₂O₃、BaCO₃、CuO 粉末を電子天秤（精度 10 μg）を用いて Y:Ba:Cu = 1:2:3 の割合に秤量する。2) メノウ乳鉢で良く混合する。3) 図 2 に示すスチール製の金型に混合粉末を 2.5g 入れ、油圧プレスによって 300MPa の圧力を加えて円盤状に圧粉成型する。4) 図 3 に示す熱処理工程で大気中 1203K、1213K において固相反応によって焼結する。5) 冷却速度 1K/min で室温まで冷却し、酸素濃度 7 付近まで十分に酸化させる。

作製した試料の形状は、直径約 16mm、厚み約 1mm であった。数点の試料について、試料形状（体積）と重量から密度を求め、平均値で 5.4g/cm³ であった。この値は単結晶の密度の 85% であり、試料が多孔質体であることを示している。

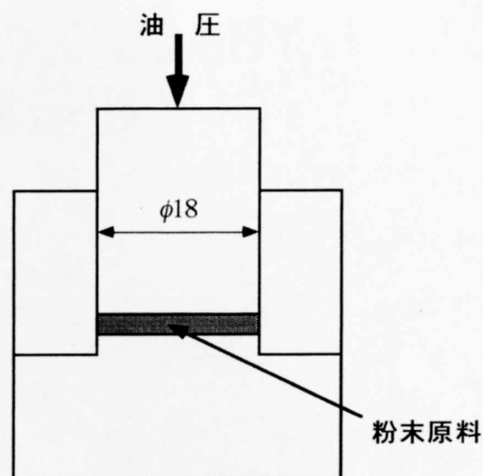


図2 金型による圧粉成型

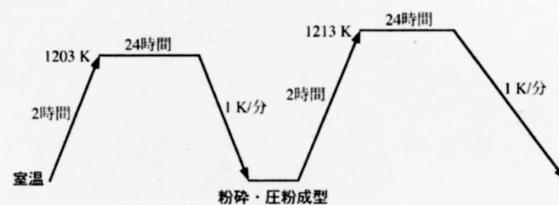


図3 熱処理工程

2. 酸素濃度の測定

作製した試料の酸素濃度を水素還元法を用いて測定した。図 4 に熱重量分析計を中心とする測定系を示す。白金容器に粉末化した試料を 200mg 入れ、これを天秤の試料ホルダーに載せた。還元ガスは、Ar-20%H₂ を用い、120ml/min の流速で試料室に流し、5K/min で還元終点である 1173K 付近まで加熱した。天秤室内には保護のためにアルゴンガスを流した。1 モルの YBCO の水素による還元反応式は次式で与えられる⁽⁸⁾。

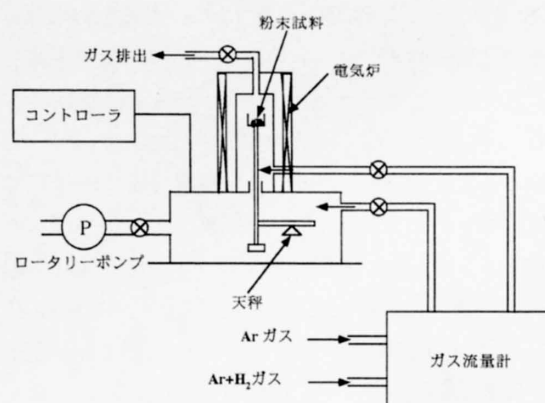
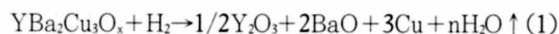


図4 熱重量分析計



この還元式から酸素濃度 x は、

$$(W_i - W_f)/W_i = (M_i - M_f)/M_i \quad (2)$$

の関係式を用いて求められる。ここで、 W_i 、 W_f は還元反応前後の重量、 M_i は還元反応前のYBCOの分子量 $16x + 554.2$ 、 M_f は還元による分解生成物 Y_2O_3 、 BaO 、および Cu の分子量の合計 610.2 である。

図5に測定結果の一例を示す。493K付近で還元反応が始まり、1173K付近で終了しているのがわかる。還元前後における重量を(2)式に代入して酸素濃度を求め、 $x = 6.95$ であった。同じ測定を数点の試料に対して行い、平均値も6.95であった。なお、 CuO 粉末の還元実験では酸素濃度が1.001と求まることから、本装置の測定精度は十分なものであると判断した。

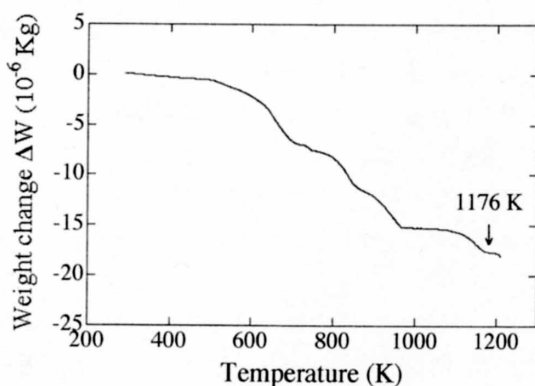


図5 YBCOの水素還元曲線

3. 酸素濃度の制御

縦型電気炉を用い、作製した試料を大気中、823～1198Kの温度で6時間保持した後、電気炉の下方に置いた液体窒素中に落下させて急冷した。これらの熱処理によって酸素濃度 $6.09 < x < 6.71$ の試料を多数用意した。酸素濃度は初期の酸素濃度6.95と熱処理前後の重量減少量から算出した。なお、急冷した試料の表面付近は液体窒素中で還元されて酸素濃度が試料内部より小さくなっている⁽⁵⁾ので、この部分はサンドペーパーによって除去した。電気抵抗測定用の試料は、自作のダイヤモンドソーを用いて約 $15 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ のサイズに切り出した。本研究では急冷後の試料を粉碎した粉末試料も用いた。

4. 超伝導特性の測定

超伝導特性は、直流四端子法を用いた抵抗測定、およびHartshornブリッジ回路を用いた交流磁化率測定によって調べた。電気抵抗の測定は、高温の大気中(温度 $T \leq 1023\text{K}$) および室温以下の低温で行った。高温での測定においては、直径0.3mmの白金線と金ペーストを用いて各端子を形成した。低温での測定では同径の銅線を用いて端子を形成した。測定電流は10 mAとし、測定毎に電流方向を逆転させて2回測定し、測定回路中の熱起電力の影響を除去するようにした。

交流磁化率は図6に示すように、Hartshornブリッジ回路および2位相ロックインアンプを用いて測定した。各コイルは、ベークライト製のボビンに直径0.2 mmの被覆銅線を巻いて作製した。この際、巻数をカウントできる自作の巻き上げ装置を使用した。磁場コイルは1000ターンとし、試料コイル、補償コイルは各500ターンとして逆接続した。試料を試料コイルの中心部分に置き、粉末試料の場合は、ベークライト製の容器に詰めてからセットした。ロックインアンプの内部発振器から500Hz、2.2mAの交流電流を1次コイルに流し、79.6A/m($=10\text{e}$)の交流磁界を試料に印可した。逆接続したコイル両端の電圧信号をロックインアンプで解析して複素磁化率 $x = x' - ix''$ を求めた。

バルク試料の低温における測定では、電気抵抗および交流磁化率の温度依存性を同時に測定した。ただし、一方を測定する時には、電磁リレーを用いて他方の入力電流はOFFとし、互いに影響しないようにした。試料温度の制御は、冷却を極低温冷凍機を用いて行い、冷凍機の冷却ステージ側面に巻付けたリボンヒーターへの電流をプログラム温調計で制御することによって行った。ヒーター用電源は自作し、温調計からのPID信号

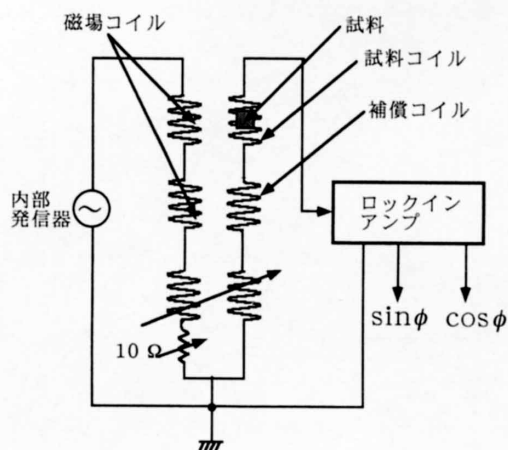


図6 交流磁化率測定系

(4-20mA)で制御するようにした。低温での電気抵抗および交流磁化率の測定はヘリウムガス雰囲気において1K/minの冷却速度で行い、これらの温度依存性を測定した。測定は、ワークステーション(HP9000)および自作のBASICプログラムを用いてすべて自動化し、周辺機器との接続はGP-IBおよびRS232Cによった。

5. 結晶構造

大気中加熱による結晶構造の変化を粉末X線回折法によって調べた。用いた線源はCuK α 線(波長 $\lambda = 0.15406\text{nm}$)である。X線の単色化は、Niフィルターあるいは単結晶グラファイトモノクロメータをシンチレーションカウンタの前方に置いて行った。

III 結果と考察

図7は、酸素濃度6.4のYBCOを大気中において加熱・冷却したときの電気抵抗率 ρ および重量変化 Δw の温度依存性である。重量変化は熱重量分析計を用いて測定した。加熱過程において電気抵抗率は、573K付近にピークをもつ異常な増加、減少を示している。抵抗が増加する温度範囲において重量は緩やかに増加している。この重量増加は酸素の吸収による可能性があるが、酸素濃度の増加は、電気抵抗を低下させることがわかっている^(9,10)ので異常の原因とは考え難い。加熱過程の約773K以上に見られる電気抵抗率の増加は、酸素濃度の減少に伴うものである。これは重量曲線の示す著しい重量減少から明らかである。上記の電気抵抗率の異常な増加は、図8に示すように酸素濃度 $x = 6.24, 6.32$ の試料においても同様に観察された。

573K付近までの異常な抵抗増加が超伝導性に及ぼす影響を調べるため、酸素濃度6.4のYBCOを大気中、

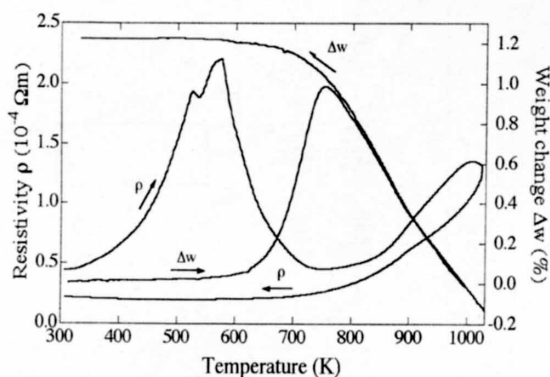


図7 YBa₂Cu₃O_{6.4}の大気中での電気抵抗率 ρ および重量変化 Δw の温度依存性

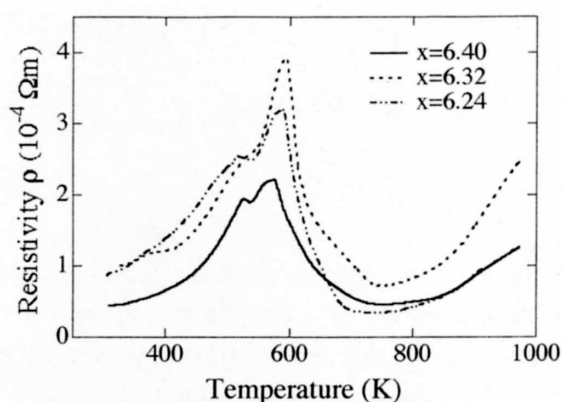


図8 酸素濃度6.24、6.32、6.40のYBCOにおける大気中加熱に伴う電気抵抗率 ρ の変化

373~523Kで各10時間加熱した後の電気抵抗および交流磁化率の低温における温度依存性を測定した。図9に大気中加熱前後の試料における電気抵抗率 ρ の温度依存性を示す。急冷直後のaでは、冷却に伴って ρ は正の温度勾配を示して金属的に変化し、約57Kで超伝導状態に移移している。大気中で加熱すると、加熱温度の上昇に伴って電気抵抗率が著しく増加し、 ρ は負の温度係数を示すようになり、半導体的な性質に著しく変化していることがわかる。また、473K以上の加熱後には、45K以下に超伝導遷移によると思われる ρ の大きな減少が観察されるが、ゼロ抵抗を示さなくなっている。

図10は、図9に示した試料の交流磁化率の温度依存性である。急冷直後のaでは、57K付近で反磁性磁化を示して超伝導状態に移移している。大気中での加熱後には、加熱温度の上昇に伴って磁化率が大幅に減少している。10Kにおける磁化率の大きさを比較すると、473Kでの加熱後には初期の約75%まで減少している。この減少は、大気中での加熱によって超伝導相の体積

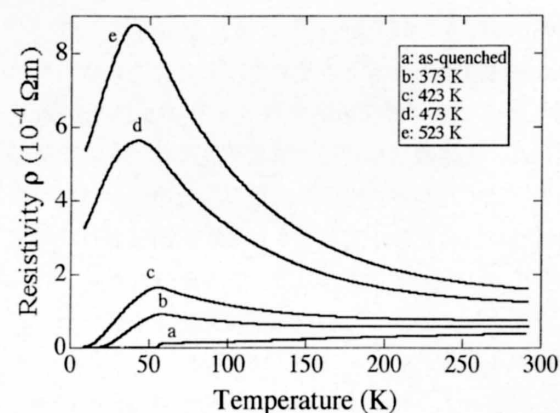


図9 大気中で加熱後のYBa₂Cu₃O_{6.4}における電気抵抗率 ρ の温度依存性

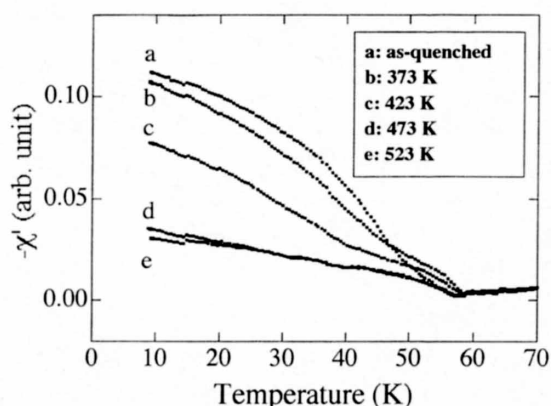


図10 大気中で加熱後のYBa₂Cu₃O_{6.4}における交流磁化率の実数成分 χ' の温度依存性

分率が減少したことを示している。磁化率の著しい変化に対して、超伝導遷移温度 T_c は数Kしか変化していないことが注目される。この現象については後に考察する。

図11は、酸素濃度6.4のYBCOを大気中、348~473Kで各30時間加熱した後の室温におけるX線回折プロファイルである。加熱前の回折プロファイルを解析した結果、試料はほぼ単相の斜方晶（格子定数 $a=0.384\text{nm}$, $b=0.388\text{nm}$, $c=1.175\text{nm}$ ）であった。図中の面指数はこの斜方晶に対して付している。大気中で加熱するとプロファイル上に幾つの特徴的な変化が観察される。すなわち、加熱温度の上昇につれて、001反射や002反射の強度が減少し、これらの反射の底角側に新たな反射が生じて、その強度が増加している。005反射や113反射は473Kでは消失しており、これは元の斜方晶相が他の構造に変化したことを意味している。また、 $2\theta=20\sim45^\circ$ には多数の新たな反射が現れているのが観察される。これらの回折プロファイルの変化を詳細に調べた結果、格子定数の関係が $a \approx b$ で、約1.29nmの異常に大きな面間隔を有する結晶構造に変化している

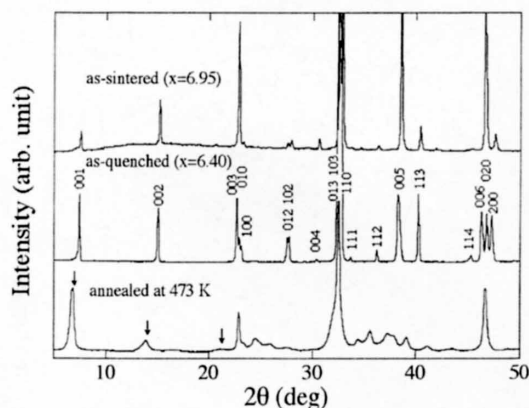


図11 大気中で加熱前後のX線回折プロファイルの比較

ことが明らかになった。この面間隔は大気中加熱前の格子定数 c より9.8%大きい。473Kでの加熱後に約2%の重量増加が観察された。この重量増加は、加熱中に組成変化が起こったことを示しているが、観察された構造変化は酸素濃度の増加だけでは全く説明がつかない。なぜなら、 $6 < x < 7$ の酸素濃度変化に対して、格子定数の変化は1%程度である⁽⁴⁾。

観察された構造異常や抵抗異常が組成変化とどう関係しているのかを究明する必要がある。ここでは、大気中加熱における重量増加の原因を特定するため、試料を大気成分である酸素、窒素および水蒸気の各雰囲気中、473Kにおいて恒温加熱し、X線回折プロファイルの変化を調べた。水蒸気雰囲気は、図12に示すようにパイレックスガラス管の底部に純水を入れ、石英容器に入れたYBCO粉末を上方に置いて、約1気圧のアルゴンガスで封入することによって作った。加熱時には純水部分を電気炉の外に置いて室温に保持した。これにより、室温の飽和水蒸気圧 (2.3kPa) 付近でアニールを行った。

図13に各雰囲気中、473Kで恒温加熱した後のX線回折プロファイルを示す。図11で示した大気中で加熱

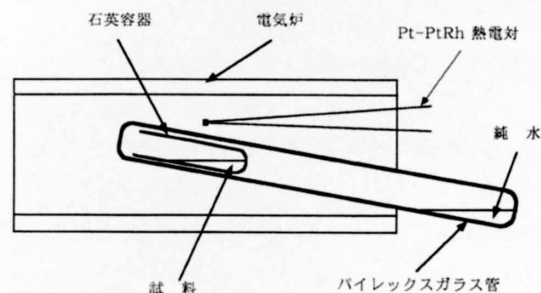


図12 水蒸気雰囲気における加熱方法

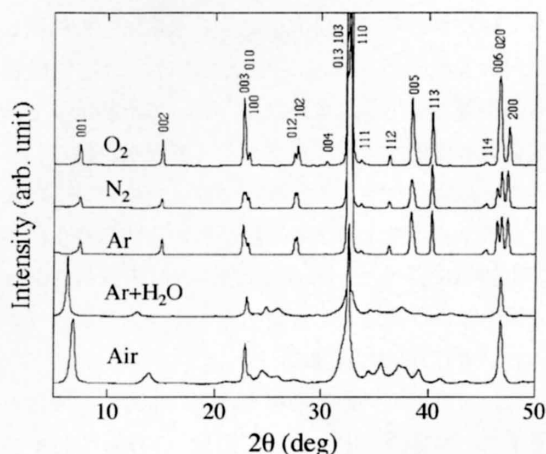
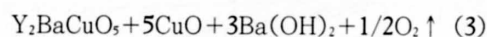
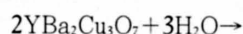


図13 種々の雰囲気中で加熱後のX線回折プロファイルの比較

後の回折プロファイルおよびアルゴンガス中で加熱後の回折プロファイルも比較のために示した。水蒸気中において加熱した後の回折プロファイルは、元の構造からの反射が消失して、(001)反射の低角側および20～45°に新たな反射が出現し、(020)反射と(200)反射が重なるなど、大気中で観察されたものと基本的に同様な変化を示している。2θ=6.5°付近の反射は、面間隔1.39nmをもつ構造の生成を示している。これは、加熱前の格子定数cより約18%も大きな値である。また、水の吸収によって試料重量が3.1%増加し、磁化率の測定では試料全体が常伝導体に変化していた。

酸素雰囲気では酸素を吸収して0.78%の重量増加が観察され、酸素濃度は6.40から6.73まで増加した。この酸素濃度の増加によってT_cは、急冷直後の41Kから88Kに上昇した。水蒸気および酸素以外の雰囲気では酸素濃度がほとんど変化せず、回折プロファイルから求めた格子定数の変化も小さかった。以上の実験事実から、大気中での加熱後に観察された結晶構造と電気的性質の変化は、大気中の水蒸気を吸収することによって生じていることが明らかになった。

YBCOは水中において水と激しく反応し、次式に従って分解することが知られている⁽¹¹⁾。



Ba(OH)₂は、さらに大気中の二酸化炭素と反応して



となる。これらの分解反応は、YBCOを水中に浸した場合に観察される。本研究における水蒸気中で加熱した試料のX線回折プロファイル上には、分解生成物からの反射は検出されなかった。従って水蒸気中では上記の分解反応とは異なるプロセスで吸水が起こっていることは明らかである。吸水プロセスについての知見を得るため、吸水による重量増加の時間的变化について実験的に調べた。酸素濃度6.4の粉末試料200mgを大気中および前述した水蒸気とアルゴンの混合ガス中において473Kで恒温加熱した。

図14に観察された重量増加を時間の平方根の関数として示す。両雰囲気中において重量は約100時間まで直線的に増加している。これは、YBCOが拡散過程によって水を吸収していることを強く示唆している。重

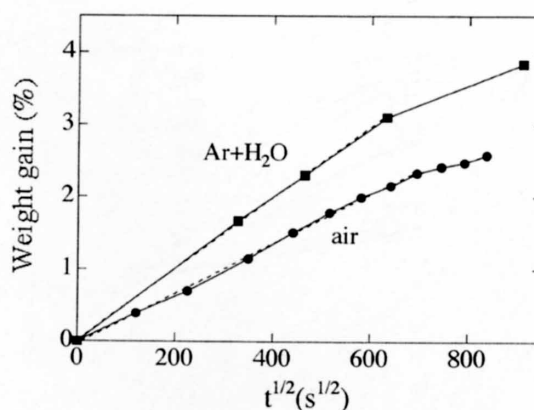


図14 YBa₂Cu₃O_{6.4}の大気中および水蒸気とアルゴンガスの混合ガス中、473Kにおける重量変化

量変化率が大気中に比較して混合ガス中で大きいのは、水蒸気圧が大気中よりも高いためと考えられる。

水の拡散に基づいて本研究で観察されたYBCOの電気的性質、結晶構造の異常な変化を考察する。試料の結晶粒を球体と仮定する。図15に示すように、1個の結晶粒において水が点線で示す深さまで拡散しているとする。水が拡散した部分は大きな面間隔をもつ未知の構造の常伝導体に変化し、水が拡散していない点線の内側の領域は、元の超伝導相である。拡散現象は熱活性化過程で起こるので、温度上昇あるいは時間の経過と共に水の拡散する深さが増加して常伝導相の体積が増加し、超伝導相の体積は減少する。この超伝導相の体積減少は、図10で観察された反磁性磁化率の減少をもたらす。一方、水が未拡散の内部領域では結晶構造、電気的性質はほとんど変化しないため、図10で指摘したように超伝導遷移温度T_cの変は小さい。

一般的に水分子が結晶格子中に直接入ることは分子サイズから考え難い。現段階では、水分子が試料表面

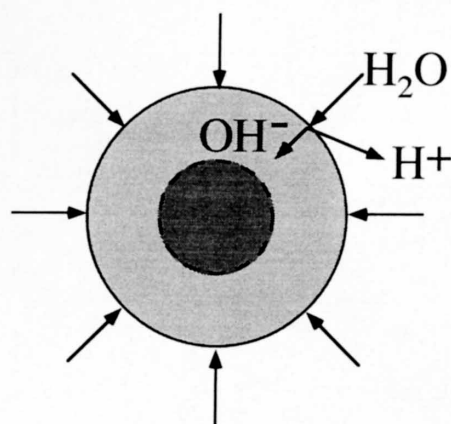


図15 YBCO結晶粒における水の拡散モデル

でH⁺とOH⁻に解離し、後者が結晶格子中に吸収されていると考えている。酸素が負のイオンO²⁻としてCu-O基底面上の酸素空孔を占有することとの類似性から、OH⁻も酸素空孔に入っている可能性がある。実際、Quiら⁽¹²⁾は、光電子分光法によって酸素空孔位置にOH⁻の存在を観察している。

本研究によって、YBCOが水蒸気中で極めて不安定な性質を持っていることが明らかになった。拡散過程による吸水は熱活性化過程で起こるため、大気環境下においても長期の間にゆっくりと吸水が進行して超伝導性が徐々に劣化するものと考えられる。このため工業利用においては、水蒸気の遮蔽技術の確立が不可欠となる。

IV おわりに

本研究は、主に北海道職業能力開発短期大学校における卒業研究によって解明されたものである。卒業研究を通して、学生は多くの実験装置や試料の製作を行い、超伝導特性等の計測技術における具体的方法、およびコンピュータによる自動計測技術、計測データ処理技術を体験的に修得することができた。これらの意味において教育訓練上、有効かつ一貫性のある課題であったと考えている。本報告では、教育訓練においても、今後の学生の理解の助けになるよう実験方法を詳しく説明した。

研究内容においてはYBCOに対する水の影響について多くのことを明らかにすることができた。現在まで、吸水したYBCOが高温において脱水し、その超伝導性を回復することを明らかにしている⁽¹³⁾。これらの変化は、Yをランタノイドで置換したLnBCOにおいても同様に観察されている⁽¹⁴⁾。また、YBCO単結晶を用いた実験によって、異常に大きな面間隔を持つ結晶構造の生成は、吸水によって結晶格子が斜方晶のc軸方向に膨張したことによるものであることを確認している⁽¹⁵⁾。これらの内容については、次回以降に報告する予定である。

【参考文献】

- (1) C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and Y. Q. Wang, Phys. Rev. Lett. 58, 405 (1987).
- (2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- (3) Y. Ueda and K. Kosuge, Physica C 156, 281 (1988).
- (4) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, Phys. Rev. B 41, 1863 (1990).
- (5) S. Edo and T. Takama, Phys. Rev. B 50, 3302 (1994).
- (6) P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 1891 (1987).
- (7) T. Kaneko, H. Toyoda, H. Fujita, Y. Oda, T. Kohara, K. Ueda, Y. Yamada, I. Nakada and K. Asayama, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1956 (1987).
- (8) M. Kikuchi and K. Ohishi, Oyo Buturi 59, 86 (1990).
- (9) P. P. Freitas and T. S. Plakett, Phys. Rev. B 36, 5723 (1987).
- (10) A. T. Fiory, M. Gurvitch, R. J. Cava, and G. P. Espinosa, Phys. Rev. B 36, 7262 (1987).
- (11) M. F. Yan, R. L. Barns, H. M. O'Bryan, Jr., P. K. Gallagher, R. C. Sherwood, and S. Jin, Appl. Phys. Lett. 51, 532 (1987).
- (12) S. L. Qui, M. W. Ruckman, N. B. Brookes, P. D. Johnson, J. Chen, C. L. Lin, M. Strongin, B. Sinkovic, J. E. Crow, and C. Jee, Phys. Rev. B 37, 3747 (1988).
- (13) S. Edo and T. Takama, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 5853 (1999).
- (14) S. Edo and T. Takama, Advances in Superconductivity X (Springer), 331 (1998).
- (15) S. Edo and T. Takama, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1394 (1999).