

その場加熱による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 線材の内部摩擦と酸素緩和の測定

小澤正邦・稲垣雅彦

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29 ozawa@nitech.ac.jp

Internal Friction and oxygen relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wire ceramic under in situ cyclic heat process

Masakuni Ozawa, Masahiko Inagaki

Nagoya Institute of Technology, CRL,
Asahigaoka 10-6-29 Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

Abstract

The internal friction and Young's modulus of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ceramic wires at 200kHz were examined at 30-1050K under direct heating cyclic condition of samples without a buffer part. Novel behavior was observed for polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ wires showed anelastic behavior as well as orthorhombic-to-tetragonal (O-T) phase transition within present temperature range after several heat treatment. There appeared a strong internal friction peak below the O-T transition temperature, corresponding to the atomic site relaxation between oxygen and a vacancy in the Cu-O plane of oxygen defective $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. A novel peak was observed after the cyclic heat treatments at around 700K, which was attributed to the hopping movement of oxygen in the defective local structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

1 はじめに

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO)系などの高温超伝導をセラミックスは線材や膜等として様々な応用的な研究、実用化試行がなされてきた。機能性セラミックスとしてすぐれた可能性を持っているにもかかわらず、組成変動による特性の変化、またその特性自体の不安定に問題があるため、安定した材料を製作するためには、焼結過程やその後の熱処理など、プロセスが複雑となる問題がある。これらの複合酸化物において共通にみられる問題あるいは結晶の制御因子の1つとして酸素欠陥導入がある。YBCO系超伝導体では、酸素欠陥量と J_c 、 T_c の変化の関係が実験上のテーマとして多くの報告があり、また理論的にも検討されている。著者らは、以前から、金属酸化物中の酸素欠陥の擬弾性緩和現象について研究してきた。数百kHz域での擬弾性緩和測定に適した方法として、圧電複合振動子法を提案し、高温域での測定のための新しい測定装置を試作した。本研究では、この方法を、YBCO系線材の高温アニール時の弾性、内部摩擦測定に適用する。YBCO系セラミックスは空气中熱処理によって、酸素欠陥がすみやかに生成し、その物性が変わる。本研究では、空气中熱処理時に、弾性率を測定し、その酸素緩和現象について追跡する。

2 実験

2.1 弾性測定方法

高温での弾性率と内部摩擦の同時測定実験を、自作の LiNbO_3 圧電複合振動子法装置によって行った。この装置は、縦振動励起 LiNbO_3 結晶振動子、インピーダンスアナライザ (HP4192A)、コントローラー PC、自作プログラム、試料セル、温度制御付電気炉よりなる。詳細は別報に述べているが、簡単に原理を説明すると、以下のようである。縦振動を励起する LiNbO_3 結晶に金電極をほどこし振動数 200kHz の LiNbO_3 を研究室内で自作した。この LiNbO_3 振動子は、900℃ まで良好な振動検出用圧電素子としても動作し、励振と同時に試料の振動を検出する。試料を振動子の片端に無機接着剤を用いて接合した。これをインピーダンスアナライザを用いて共振周波数付近で周波数走査測定し、アドミッタンス円による解析で正確な共振周波数を測定後、試料との複合の場合の圧電振動子を相殺し、試料のみの固有振動数と共振の Q を測定する。この場合、ヤング率 E は、試料の長さ l 、密度 ρ 、固有周波数 f_0 として、式 (1) により計算される。また、内部摩擦 Q_{-1} は試料の換算 Q から直接測定される。

$$E=(2f_0l)^2\rho \quad (1)$$

2.2 試料作製

YBCO セラミックス線材は、固相反応により合成した YBCO 原料を用いて、押し出し成形により作製した。3 回の焼結、酸素中アニール、粉碎のプロセスを経た YBCO 粉から作製した試料は 77K で良好な超伝導特性を示した。押し出し成形では、まず加熱セル中ミルでポリエチレンと粉体を十分混合した。冷却後、プレス機を改造した自作押し出し成形機に投入し、直径 1mm の円孔から、一定速度で押し出し、長さ 30cm の線材を作製した。成形体を空气中で 700℃ までゆっくり加熱し、有機物を燃焼後、大気中で 920℃、15 時間加熱し、焼結体を得た。焼結体の一部は、酸素気流中で、550℃、15 時間熱処理した。

2.3 物性測定と熱サイクル測定

低温での抵抗測定を DC4 端子法で行った。自作セル内に試料に電極を施した状態で置き、いったん真空引きしヘリウムガスで置換後、液体窒素中に浸漬した。温度を試料近傍の熱電対で測定し、温度に対する抵抗特性を測定した。弾性測定では、上記複合振動子を加熱炉内に設置し、大気中で室温から 850℃ までの温度まで、昇温速度 2.5K/分 で昇温し、これを室温まで放冷した。試料を複合振動子の状態としたのまま、このサイクルを 2 回から 5 回繰り返す、弾性率と内部摩擦を連続的に測定し、空气中でのアニールによる弾性物性変化をモニターした。熱膨張係数を、機械熱分析装置により行った。ヨードメトリ法により酸素量を決定した試料を基準に熱天秤を用いて酸素欠陥量を測定した。また粉末 X 線回折法による回折図形から、相変化を調べた。

3 結果と考察

3.1 高温ピーク

図 1 に YBa₂Cu₃O_{6+x} (x = 0.75) のヤング率と内部摩擦の温度変化の測定結果例を示す。860K 付近に内部摩

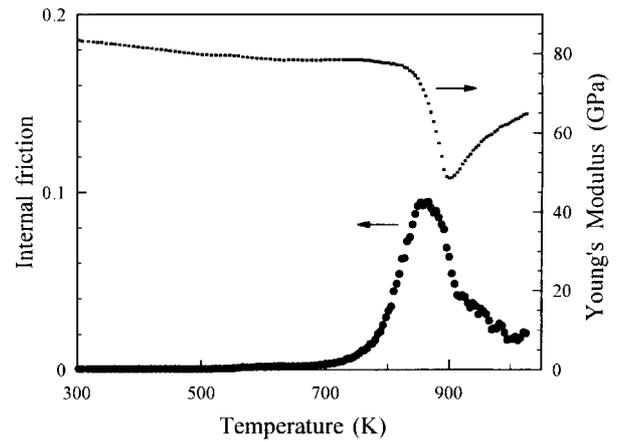


図 1 YBa₂Cu₃O_{6+x}(x=0.75、焼結体)のヤング率(右)と内部摩擦(左)(1回目測定)

擦ピークが観測された。この内部摩擦ピークは、式(2)(3)で示すデバイ型緩和に一致するピーク形状を持っていたが、その高温側に、さらに内部摩擦強度があることも分かったので、これを除外する操作(ピーク分離)により、デバイ型緩和としてフィットした。結果を、表 1 に示す。デバイ型ピークは、ピーク温度 T_p 、緩和時間 τ (T_p における)、緩和強度 A 、活性化エンタルピー H_a (各周波数での単一緩和を仮定した場合)で特徴付けられる。

まず、今回の測定では、ヤング率の変化と内部摩擦強度の対応が高温側のデータでされていないことがわかった。これは、このピークに隣接して、高温側に正方晶-菱面体晶の相転移があり、弾性率のソフト化が観測されるためである。ヤング率の極小値を相転移点として、表 1 に掲載した。今回の測定では、相転移点から内部摩擦ピーク温度との差は、約 30℃であった。なお、これに関連する現象については別報で議論した。すなわち、正方晶-菱面体晶の相転移(O-T相転移)に酸素緩和が重畳する共鳴緩和現象の可能性がある。

表 1

(a) Peak A					
Sample/ Cycle	T_p (K)	τ (sec)	A	H_a (eV)	$T_{O-\tau}$ (K)
As-sintered/ 1st	863 ± 5	8.7 × 10 ⁻⁷	0.19	1.4	897 ± 3
3rd	864 ± 5	8.7 × 10 ⁻⁷	0.19	1.3	897 ± 3
Oxygenated/ 1st	869 ± 3	8.4 × 10 ⁻⁷	0.16	1.9	902 ± 3
3rd	868 ± 5	8.4 × 10 ⁻⁷	0.17	1.4	899 ± 3
(b) Peak B					
Sample/ Cycle	T_p (K)	τ (sec)	A	H_a (eV)	
As-sintered/ 3rd	710 ± 16	8.8 × 10 ⁻⁷	0.02	0.7	
Oxygenated/ 3rd	650 ± 40	8.4 × 10 ⁻⁷	<0.005	—	

つぎに、表1で、焼結体とそれを酸素アニールした試料のデータを比較する。大気中焼結体は $x=0.75$ 、酸素アニール試料は $x=0.87$ で、酸素処理で酸素欠陥が減少している。内部摩擦の特徴は、酸素アニールにより、緩和がわずかに遅くなり、また緩和強度が減少することである。すなわち、酸素欠陥の減少により、緩和できるサイトが減り、移動酸素量が減る。また結晶の完全性が高まると、局所的に存在する酸素サイト間距離が近くなるあるいはパスが短くなる可能性がある。この際にはわずかに緩和速度は遅くなることが示唆される。

著者らの別の研究で、1から10Hzの低周波での内部摩擦測定では、この緩和は低い温度で観測され、実験データによる周波数依存性は1Hzから100kHzの6桁におよぶ広い範囲で、アレニウス型の温度依存性を示した。この結果は、他の研究者のデータとも一致している（後述）。YBCO系結晶内のこの内部摩擦は、 K_2NiF_4 型構造の酸素-欠陥緩和の可能性がもっとも起こりやすいCuO面のO(1)-O(5)間で熱的にされたサイト間緩和であるとする研究者の大勢である。 x 値により完全に酸素が満たされない結晶では、本来は空位でない酸素位置にも酸素欠陥があり、緩和はこれらの欠陥と酸素間で移動が可能な酸素について起こる。この付随的な酸素欠陥量の緩和への影響は、単純でなく、量的な関係についても、統計力学的なモデルに依存し、一致した結論は出ていない。また、表1におけるHの値は、デバイ型単一緩和においてピーク幅から算出された値を記している。上記、広範囲の周波数の測定から実験的に求められているH（後述）に比べると、半値幅換算で1.6倍大きく（ピークが幅広く）、この緩和がエンタルピーとしては分布をもった現象であることを示している。このため、サイト間障壁については今回詳細な議論は行わない。

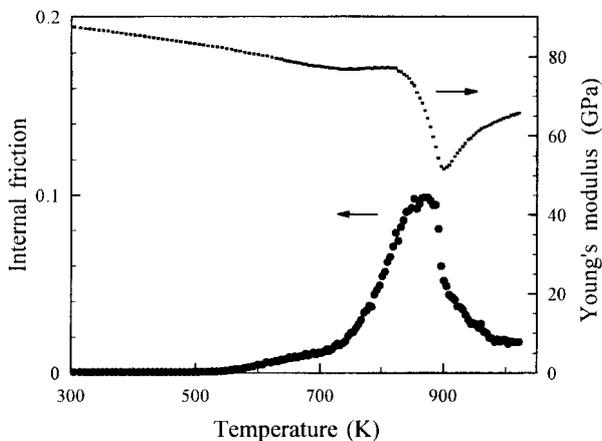


図2 YBa₂Cu₃O_{6+x}($x=0.75$ 、焼結体)のヤング率(右)と内部摩擦(左)、室温から1020Kまで空気中にて昇温冷却サイクル2回後測定(3回目)

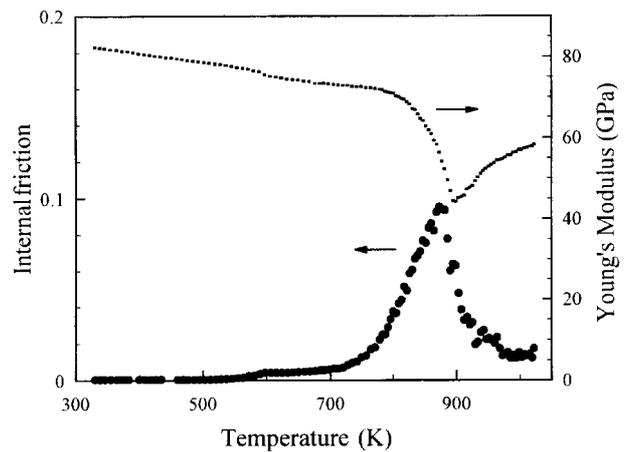


図3 823Kで酸素アニール後のYBa₂Cu₃O_{6+x}($x=0.87$)のヤング率(右)と内部摩擦(左)、室温から1020Kまで空気中にて昇温冷却サイクル2回後測定(3回目)

3.2 熱サイクルによるピーク

図2に、焼結体を750°Cまで2回測定後にさらに、昇温して測定した時のヤング率と内部摩擦のデータを示す。サンプルは、連続的に炉内に複合振動子を形成したままの状態測定されている。700K付近に新しい内部摩擦ピークとこれに対応するヤング率の変化が見られる。デバイ型緩和としてフィットした結果を表1に示す。緩和強度は小さく 10^{-2} 程度で、Hは0.7eVで、ピークは幅広く分布が大きいことを示唆する。緩和強度からこのとき移動する酸素量は全体の10%程度関与するものと推察される。図3に、酸素アニール後で $x=0.87$ のサンプルを同様に熱サイクルを与え、3度目の測定データを示す。特徴としては、860Kの高温ピークが図1、2に比較して鋭く、欠陥-酸素の配列構造内の動的緩和の均一性(分布が少ない)を示唆している。また、熱サイクルで、600K付近に鋭い小さい内部摩擦があらわれた。酸素アニール後の試料は、欠陥が少なく酸素の配列がより整った状態であるため、高温、低温ピークとも分布の小さい鋭い形となったと考えられる。

3.3 酸素緩和

今回の内部摩擦測定での緩和は、200kHz付近のデータであり従来からこの条件での測定装置に欠けるため(市販品がない)、データの少ない周波数域でのものである。図4に、これまでのデータと今回の測定データをあわせて緩和時間対温度の関係プロットした。ここで図1~3などに示される高温ピークは、8桁以上にわたり直線で示されるアレニウスプロット上で、従来データと一致する。すなわち、CuO面のO(1)-O(5)間でおこる熱的にされたサイト間緩和に相当し、上記のように酸素中アニールによりピークが鋭くなるため、CuO面のO(1)とO(5)の配列の乱れが解消されることが示唆される。こ

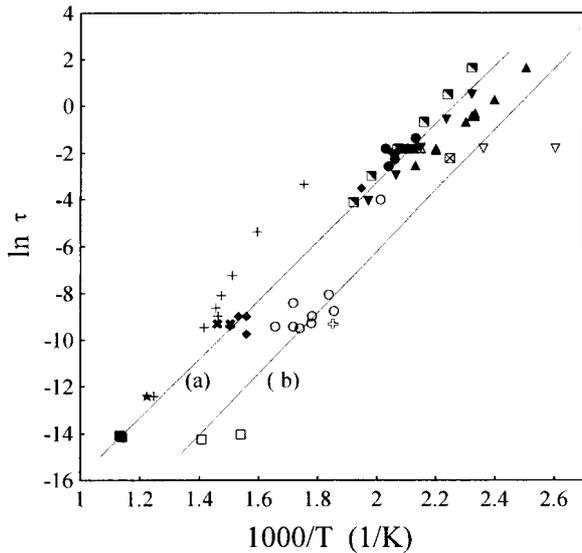


図4 内部摩擦ピーク温度の逆数と緩和時間のアレニウスプロット (a) 高温ピーク、(b) 低温ピーク

■、□；本研究での測定値、他は文献による

れらから、活性化エンタルピー $H=1.07\pm 0.03\text{eV}$ 、 $\tau_0=7.1\times 10^{-13}\text{sec}$ が求められる (線 (a))。このうち、Bonetti らや Woirgard らのデータが除外される。今回の当データは、転移直下の温度で測定された唯一でもっとも高温高周波データである。これ以上では、ピーク温度が相転移点を超えるため、このデータが緩和時間も短い唯一のデータとなる。以上のように低周波測定から、この酸素緩和が従来に一致する内部摩擦ピークに相当することが結論付けられている。

一方、少数の研究者は、CuO 面の O(1)-O(5) 間とは違う内部摩擦ピークを観測している。しかし、データは再現性がないことや試料間の違いが指摘されていた。今回の測定によれば、同じ試料で熱サイクルをかけると低温に別の内部摩擦が観測される。すなわち、新ピークは、空气中アニールによって新たに生成するものである。このデータを従来データ上でプロットすると、図4の線 (b) のように、従来データとほぼ一致する。緩和時間の6桁の範囲のアレニウスプロットから、 $H=1.1\pm 0.1\text{ eV}$ 、 $\tau_0=1.7\times 10^{-14}$ であった。活性化エネルギーはほぼ同じだが、緩和時間の短い新しい緩和の存在を示すと考えられそれは空气中アニールにより生成することがわかった。

別に、YBCO系の空气中でのアニールによる酸素量変化を熱重量分析で調べた。YBCO($x=0.90$)の試料を加熱すると、700Kで $x=0.84$ 、1100Kで $x=0.5$ となった。焼結体では、測定中に図1から図2に対応して、 $x=0.75$ から $x=0.5$ に変化している。この酸素欠陥量の変化に相当する結晶構造は一般に菱面体晶から正方晶への変化を誘起するとされている。実験的には確認されていないが、計算機実験では、O-T相転移に加えて600K付近で

$x=0.25-0.75$ の結晶では菱面体晶内に酸素の規則化が観測された。この構造は、O相の酸素充填層が二重となっており、酸素欠陥は軸方向に配列している。この相はバルク試料では検出できていないが、透過電子顕微鏡内で局所的に規則化を示す回折像が得られることから、実在するO_{II}相として知られている。O_{II}相がバルクで検出されないのはドメインが小さいためであると考えられている。本実験でも、XRDによって特に規則化は観測されなかった。このO_{II}は、酸素欠陥量の増加によって生ずる局所的な安定相に相当する。もし、このドメインが、結晶内に生成すると、酸素と欠陥の配位はバルクとは異なり、Cuを囲む酸素空位が多いため、かなり緩和が起りやすいものとなる。今回測定の結果は、空气中での変化はこのような局所的なドメイン生成による酸素の可動性の増加を示唆している。

3.4 超伝導特性

図5に、試料の抵抗-温度特性を示す。焼結体と酸素アニール後試料では、超伝導相への転移がみられる。酸素アニール試料の熱サイクル測定後の試料では、超伝導相転移に加え高抵抗相の残存が見られる。また焼結体試料の熱サイクル後では、77Kまでは超伝導相転移には至らなかった。これらの現象は酸素量減少による超伝導性の劣化に対応している。酸素アニール試料では、新ピークは鋭く量も少ないので、欠陥増加にともなう局所配位構造は、その構造としては規則的なものであることを示唆する。これに対して、焼結体において非常に幅広の緩和となることからこの結晶内部の欠陥周辺の無秩序性が大きく不安定で空气中アニールによる酸素脱離も起りやすい。抵抗-温度特性は、組織やXRDの相変化でな

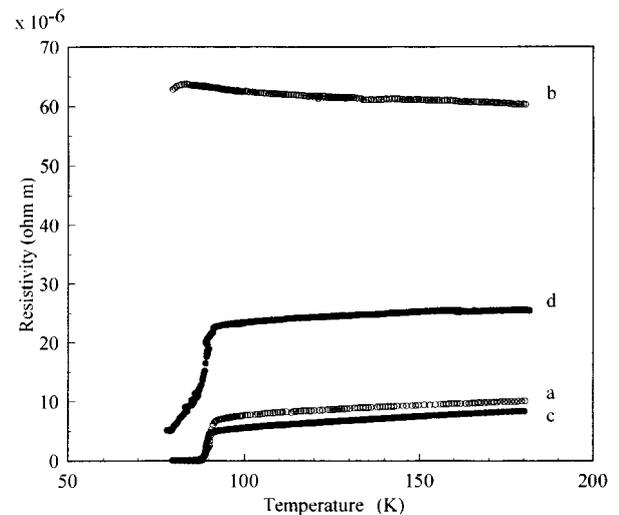


図5 YBa₂Cu₃O_{6+x} 試料の抵抗対温度特性 (a) 焼結体、(b) 酸素アニール試料、(c) 焼結体の3回測定後、(d) 酸素アニール試料の3回測定後

見られない、このような局所構造の変化およびその起こりやすさに対応したものであることを示唆する。

4 まとめ

本研究で行った内部摩擦測定による結晶内の酸素緩和検出法では、簡単（安価）な測定装置にもかかわらず、力学物性のデータ収集に加えて、上記のような各種物性に影響する局所緩和の情報を与える。本 YBCO 系ではアニールによる劣化が見られており、特性改善にはいたっていないが、他の手法では考察できにくい現象を解析する方法として有効である。著者の開発したその場測定高温圧電振動子法は、他と相補的な周波数域かつ広い高低温の温度域をカバーできる。結論は以下のようである。

- (1) 圧電複合振動子法を高温超伝導体のその場加熱誘起現象の解析に適用した。室温から 1100K の繰り返し測定に対応して、試料の微小な変化を検出できた。
- (2) YBCO 系試料の焼結体と酸素アニールによる、CuO 面の O(1)-O(5) 間の緩和ピークを検出した、酸素アニールによりピークはするどくなり結晶内の配列性の向上が動的に緩和から示唆された。
- (3) その場熱サイクルにおける弾性（ヤング率）・内部摩擦測定を行い、結晶相変化にはあらわれない酸素緩和現象を検出し、その特性データを提供した。内部摩擦測定は、局所的に生成するドメインや配位構造変化を動的現象として検出する方法として有用である。

文献

- 1 M.Ozawa, M.Inagaki, and S.Suzuki, *Rev.Sci.Instrum.* 67, 2419 (1996)
- 2 D.B.Fraser and A.W.Warner, *J.Appl.Phys.* 37, 3853 (1966)
- 3 A.W.Warner, M.Onoe and G.A.Cooquin, *J.Acoust.Soc.Amer.* 42, 1223 (1968)
- 4 R.T.Smith and F.S.Welsh, *J.Appl.Phys.* 42, 2219 (1971)
- 5 J.W.Burgess and M.C.L.Hales, *Proc.IEEE* 123, 499 (1976)
- 6 H.M.Ledbetter, M.Lei, and M.W.Austin, *J.Appl.Phys.* 59, 1972 (1986)
- 7 S.Kudo and M.Ozawa, *Jpn.J.Appl.Phys.* 28-su2, 184 (1989)
- 8 A.S.Nowick and B.S.Berry, "Anelastic relaxation in crystalline solids", pp614 (Academic press, NY, 1972)
- 9 B.S.Berry, *Bull.Am.Phys.Soc.*, 33, 512 (1988)
- 10 J.L.Tallon, A.H.Schitema and N.E.Tapp, *Appl.Phys.Lett.* 52, 507 (1988)
- 11 J.L.Tallon, M.P.Staines, *J.Appl.Phys.*, 68, 3998 (1990)
- 12 J.L.Tallon and B.-E.Mellander, *Science* 258, 781 (1992)
- 13 J.X.Zhang, G.M.Lin, Z.C.Lin, K.F.Liang, P.C.W.Fung and G.G.Siu, *J.Phys.:Condens. Matter* 1, 6939 (1989)
- 14 J.R.Cost and J.T.Stanley, *J.Mater.Res.* 6, 232 (1991)
- 15 X.M.Xie, T.G.Chen and Z.L.Wu, *Phys.Rev.B* 40, 4549 (1989)
- 16 X.M.Xie and T.G.Chen, *Supercond.Sci.Tech.* 5, 290 (1992)
- 17 E.Bonetti, E.G.Campari, and S.Mantovani, *Physica C* 196, 7 (1992)
- 18 E.Bonetti, E.G.Campari, V.Luprano, S.Mantovani, S.Casagrande and S.Mantovani, *Mater.Sci.Forum*, v.119-121, 689 (1993)
- 19 E.Bonetti, E.G.Campari, P.Mattioli and A.Zingaro, *J.Alloy Compd.* 211/212, 314 (1994)
- 20 G.Cannelli, R.Cantelli, F.Cordero, F.Trequeatrini, and M.Ferretti, *Soild Stat.Comm.* 82, 433 (1992)
- 21 Y.Mi, R.Scaller and W.Benoit, *J.Alloy Compd.* 211/212 (1994) 283
- 22 J.Woigard, P.Gadaud, A.Riviere and B.Kaya, *Mater.Sci.Forum*, v.119-121, 719 (1993)
- 23 P.Gardud and B.Kaya, *J.Alloy Compd.* 211/212 (1994) 296
- 24 M.Ozawa, M.Inagaki, and S.Suzuki, *Jpn,J.Appl.Phys.*, 35, L1353 (1996)
- 25 M.Inagaki, M.Ozawa, and S.Suzuki, *Zairyou (J.Soc.Mater.Sci.)*, 47, 550 (1996)
- 26 J.L.Roubort and S.J.Rothman, *J.Appl.Phys.* 76, 5615 (1994)
- 27 D.deFontaine, G.Ceder, M.Asta, *Nature*, 343, 544 (1990)
- 28 G.Ceder, *Molecular Simulation*, v.12, 141 (1994)
- 29 R.Beyer et al, *Nature* 340, 619 (1989)
- 30 J.Reyes-Gasga et al, *Physica C* 159, 831 (1989)