

溶融 KOH からの Y123-Y124 相の生成相関係

Formation relations of Y123 and Y124 phases from molten KOH

島根大総理工 [○]山田 容士, 船木 修平, 中山 文也

Shimane Univ., [○]Yasuji Yamada, Shuhei Funaki, Fumiya Nakayama

E-mail: yamadaya@riko.shimane-u.ac.jp

【はじめに】 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) の結晶は、溶融 KOH (水酸化カリウム) をフラックスとして用いることで大気雰囲気中で形成できるが知られていたが、私たちは雰囲気を低酸素分圧とすることで、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (Y124) 結晶も KOH フラックスから形成できることを見いだした。その生成温度は 600°C 程度と従来のどの方法よりも低温であった。低温での Y123 結晶成長技術は、線材や電子デバイスへの応用において、基板材料の選択性拡大やプロセス技術の許容性増大など、適用効果大きい。そこで、溶融 KOH 法による Y123/Y124 結晶形成技術を確認し、基礎的な作製条件を把握するため、超伝導相形成にかかわる温度と雰囲気との関係を詳細に調べた。

【実験方法】 出発原料として Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO を用い、Y:Ba:Cu の比が 1:2:4 となるように秤量した。それに 100w% の KOH を加え、大気下、および、管状炉を用いた N_2 - O_2 混合ガス気流中で 12 時間の加熱を行なった。酸素分圧は加熱中の雰囲気ガスを酸素濃度計により測定した。室温冷却後、エタノールと水を用いた洗浄によりフラックス成分を除去した。相の同定はエックス線回折により行ない、洗浄による分解生成物が生じる可能性に留意して、特に超伝導相の相関係を評価した。また、SQUID により超伝導性を評価した。

【結果・考察】 温度と酸素分圧に応じてかなり明確に Y123 相と Y124 相の形成領域が分かれていることが確認された。得られた Y123-Y124 生成相関係を図 1 に示す。Y123 相 (●) は Y124 相 (○) よりも高温・低酸素分圧下において安定であるという Y_2O_3 -BaO-CuO 系で報告された相関係と一致しているが、KOH を用いることで相境界が低温側 (高酸素分圧側) に移動していることが特徴である。また、Y123 相と Y124 相にはさまれた条件で Y247 相の形成 (灰丸) が確認された。温度が低いと超伝導相は形成されず (×), また、高温では 211 相の存在 (□) が確認された。今回の実験では BaCO_3 を出発原料に使っているので、フラックス成分としては KOH- K_2CO_3 と考えるのが妥当かもしれないが、KOH を用いた場合の Y:Ba:Cu=1:2:4 組成での Y123 と Y124 の生成領域を知ることができた。

溶融 KOH 法により得られた Y123 相は、フェーズの発達した形状をしており、適切なアニールにより 90K 以上の転移温度を示した。このことは、 500°C 台という低温で超伝導性の Y123 結晶の液相成長が可能となることを示している。

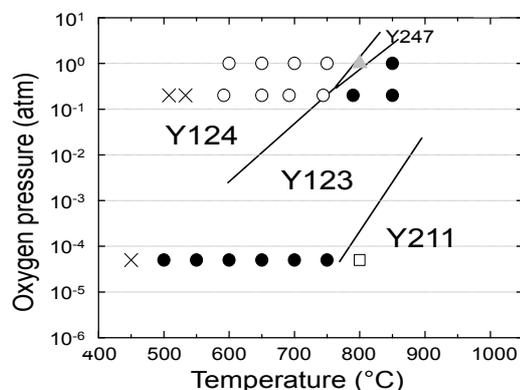


Fig. 1 Formation phases from KOH solution depending on temperature and oxygen pressure.