

R_{Ba}2Cu₃O_{7- γ} (R: 希土類金属) の超伝導特性に関する研究

池部研究室

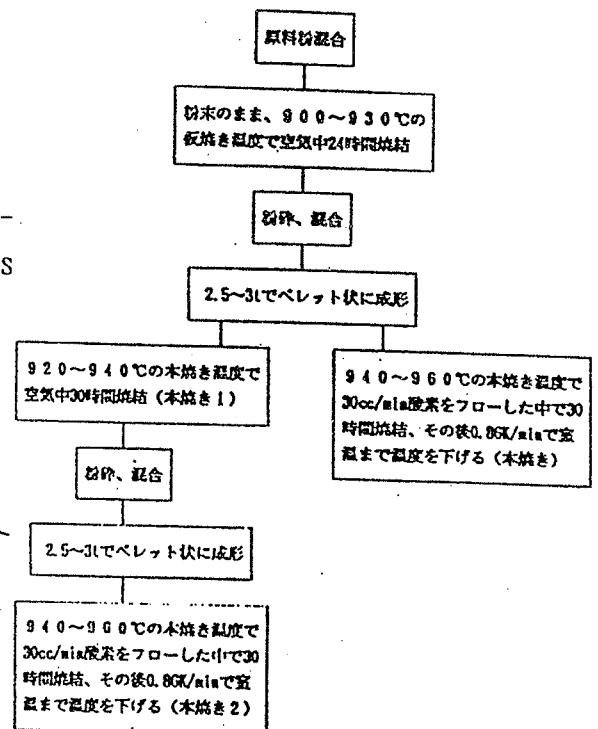
野沢 孝紀

1. 序論

酸化物超伝導体発見以来、これまで様々な製法の研究や、その評価が試みられてきた。その中でもいわゆる(1-2-3)相と呼ばれるYBa₂Cu₃O_{7- γ} は転移温度T_c≒90Kであるが、Yを希土類元素で置換してもT_c≒90Kになる超伝導体ができることが報告されている。本研究では、希土類系酸化物超伝導体の中から、作製条件のそれぞれ異なる焼結法でR_{Ba}2Cu₃O_{7- γ} (R=Dy, Gd)酸化物超伝導体を作製し、電気抵抗率の温度特性や熱伝導率などの測定から、R=Dyについてのそれぞれの試料を評価した上で、最も適切な焼結法による作製条件を検討した。

2. 試料の作製

Dy:Ba:Cu=1:2:3となるように、和光純薬製のDy₂O₃ (純度99.5%)と同和鉱業製のBaCO₃、CuOの原料粉 (共に純度99.9%)を十分に混合した。Sample A-seriesには平均粒径1.2 μ mのCuO原料粉を、Sample B-seriesには平均粒径0.2 μ mの微粉末CuO原料粉を用いた。混合したものを粉末のまま900~940 $^{\circ}$ Cの仮焼き温度で24時間空气中で焼結し、それを粉碎してよく混合する。それをペレット状に成形し、空气中または酸素中で30時間940~950 $^{\circ}$ Cの本焼き温度で焼結を行った。本焼きを空气中で行ったものをさらに粉碎し、成形して940~950 $^{\circ}$ Cの本焼き温度で酸素中において30時間焼結し、その後0.86K/min.の冷却温度でゆっくりと温度を下げていった。それぞれの最終焼結温度によって、sample A-940, 945, 950, sample B-940, 945, 950と試料に名前を与える。fig. 1に作製手順を示す。

fig. 1 DyBa₂Cu₃O_{7- γ} の焼結法による試料の作製手順

3. 試料の評価

(a) 直流4端子法による電気抵抗率 ρ の温度依存性

作製した超伝導体の超伝導特性(転移温度T_cなど)を調べるため、直流4端子法において電気抵抗率の温度依存性を測定した。fig. 2にsample A-945、B-940の測定結果を示す。どの試料も、T_cは92~94Kの間で、常伝導状態では微粉末CuO原料粉を用いないsample B-seriesの方が低い電気抵抗率を示すことがわかる。250K(常伝導状態)でのそれぞれの試料の電気抵抗率($\rho_{(250)}$)をtable 1に示す。

sample	T_c (K)	ρ_{300K} ($\mu\Omega\text{cm}$)	密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
A series			
A-940	92.8	6.37	5.4888
A-945	91.9	5.59	5.4935
A-950	91.8	5.62	5.5226
B series			
B-940	94.0	6.95	6.0768
B-945	93.7	1.00	6.2068
B-950	94.4	1.77	5.7343

Table1 試料の焼結条件の違いによる転移温度、常伝導状態での電気抵抗率、及び密度の比較

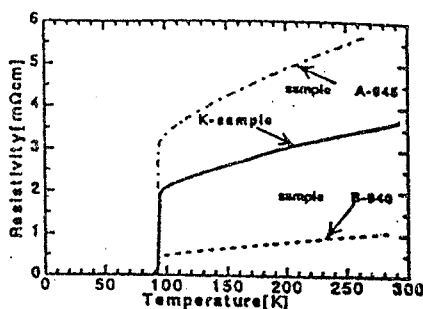


fig.2 sample A-945, B-940及び熱伝導率測定試料の電気抵抗率の温度依存性

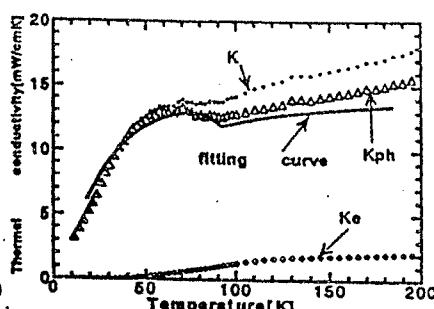


fig.3 熱伝導率の温度依存性

(b) 密度の測定

常伝導状態での電気抵抗率と密度の関係を知るために、それぞれの試料の密度を測定した。その結果をtable1に示す。今回の研究では、焼結温度に対しての電気抵抗率や密度に大きな違いはなかったが、大粒径のCuO原料粉を用いた場合は密度が高くなり、その結果、電気抵抗率も常伝導状態ではかなり低くなったことがわかる。

(c) 定常熱流法による熱伝導率 κ の温度依存性

前出の試料ではないが、sample B-940と同じ条件で作製した試料を用いて、定常熱流法による熱伝導率 κ の温度依存性を測定した。この試料の電気抵抗率の温度依存性の測定結果はfig.2の実線で示す。またfig.3に測定した熱伝導率 κ と、 T_c 以上ではWiedemann-Franz則より、 T_c 以下ではKadanoffの式より求めた電子熱伝導率 κ_e 、及び $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$ から算出したフォノン熱伝導率 κ_{ph} を示す。常伝導状態における κ_e は200Kで2.1mW/cmKとなり、全熱伝導率に対する電子熱伝導率の割合は約12%であった。超伝導特性の優れた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の熱伝導率測定では、酸化物超伝導体特有の T_c 以下で κ が大きくエンハンスする現象が見られるが、測定した試料ではそれが大きくは見られなかった。また全体的に κ が比較的小さいものとなっていることがわかった。フォノン熱伝導率に対し、層状欠陥、点欠陥、電子（超伝導状態では準粒子）による緩和時間近似を用いて解析した結果、常伝導状態において電子散乱が少ないことがわかった。その様子をfig.3の実線で示す。また、解析結果より、フォノン-電子結合定数 λ は0.23で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の $\lambda = 0.42$ よりかなり低い値であることがわかった。

4. まとめ

電気抵抗率の温度依存性の測定結果、また密度と常伝導状態での電気抵抗率の比較により、平均粒径 $1.2\mu\text{m}$ のCuO原料粉を用いた方が焼結時の密度を高め、常伝導状態での電気抵抗率が低くなることがわかった。また、密度を高めるには仮焼き時にあまり高すぎない温度（900から920℃の間）で行い、本焼きは1回または2回で、最後の焼結では940から950℃の間で充分焼結したあと、酸素をできるだけ含有させるため、ゆっくりと室温まで下げていく必要があることがわかった。さらに密度が高く、電気抵抗率の低い試料が作製できれば、全体的に熱伝導率の高い、また T_c 以下で大きく熱伝導率がエンハンスするよう、すなわち λ の大きな測定結果が得られると考えられる。