

1. 研究目的

酸化物超伝導体の発現メカニズムを検討するうえで、元素置換と超伝導特性の関係を調べることは有益な情報を与える。(1-2-3)相と呼ばれるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.6</sub>は転移温度Tc≒90Kであるが、Yサイトを様々な希土類元素(Nd,Gdなど)で置換した場合でもTc≒90Kとなる超伝導体が出来ることが報告されている。また、3価のYイオンを2価のCaイオンで置換することによりホールドーピングの可能性が示されている。よって本研究ではYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.6</sub>系酸化物超伝導体のYサイトをCaおよびNdで様々な割合に置換した試料を焼結法により作製し、電気抵抗率や熱伝導率などの測定を行い特にYサイト置換と熱伝導率の関係について検討した。

2. 試料作製

試料は固相反応法により作製した。(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.6</sub>のYサイトのCa置換についてはxを0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3とした割合で同和鉱業製のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuO、フルウチ化学製のCaCO<sub>3</sub>を十分混合し、粉末のまま空气中で24時間910℃で仮焼き、その後、粉碎・混合してペレット状に成形し、酸素中で30時間960℃で本焼きを行い試料を作製した。

(Y<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.6</sub>のYサイトのNd置換についてはxを0.5, 0.8, 0.9とした割合で同和鉱業製のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CuO、和光純薬製のNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を十分混合し、粉末のまま空气中で24時間910℃で仮焼き、その後、粉碎・混合してペレット状に成形し、酸素中で30時間950℃・960℃・970℃で本焼きを行い、計9種類の試料を作製し、電気抵抗率が最小となる温度を検討した。

3. 試料の評価

A. (Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7.6</sub> YサイトのCa置換について

1) 直流4端子法による電気抵抗率の測定(77K~300K)

作製した試料の超伝導特性(電気抵抗率ρ、転移温度Tcなど)を調べるため、直流4端子法により電気抵抗率の温度依存性を測定した。図1に電気抵抗率の温度依存性を、図2に置換量に対しての転移温度を示す。常伝導状態での電気抵抗率はx=0とx=0.1が低く、x=0.05,0.2,0.3では徐々に高くなっている。転移温度はx=0からx=0.2までは置換量と共に低くなっている。x=0.3で僅かに上昇しているが、置換量が増えるとともに低くなる傾向が見られる。

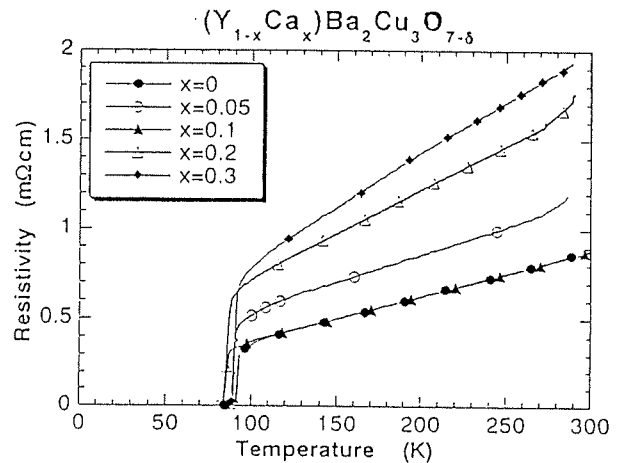


図1 電気抵抗率

2) 密度の測定

充填率は置換量と共に高くなり、89.4~95.9%となった。

またX線回折では置換量に関わらず(1-2-3)相であることが確認できた。

3) 定常熱流法による熱伝導率、任意加熱法による熱拡散率の測定、及び比熱の算出(C=κ/α)

図3に熱伝導率、図4に熱拡散率、

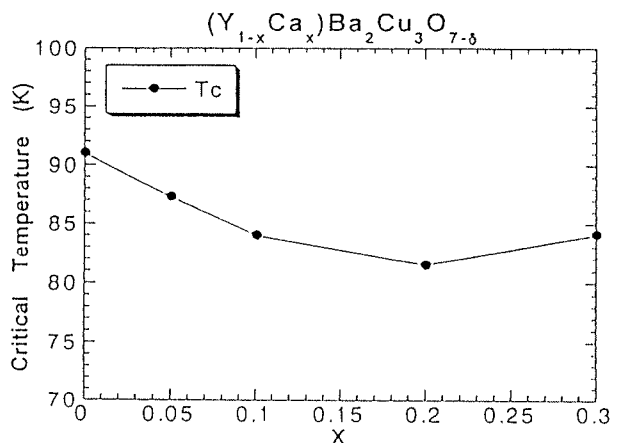


図2 転移温度

図5に比熱それぞれの温度依存性を示す。熱伝導率は $x=0$ の試料が常に大きく、 $T_c$ 以下のエンハンスも大きく見られる。その他の試料は、わずか $x=0.05$ の置換によりエンハンスが急激に小さくなり、全体を通して置換量の増加と共に熱伝導率が低くなっている。熱拡散率も熱伝導率と同じ様に置換量の増加と共に低くなっている。比熱は、ばらつきがあるが全体を通してほぼデバイの理論式に従っておりデバイ温度はおよそ400Kと見積もられた。

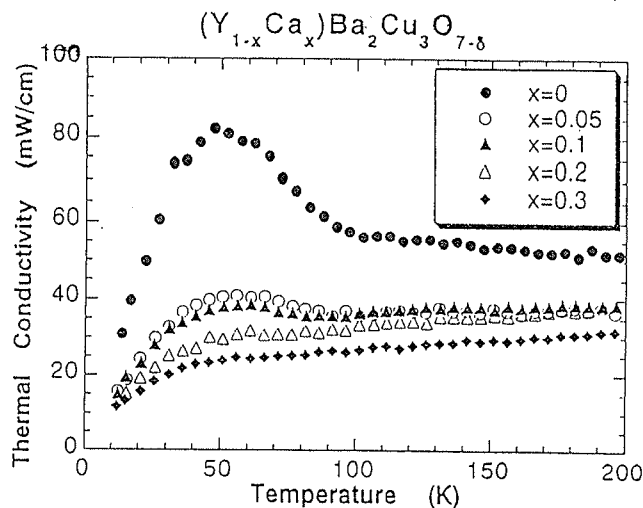


図3 熱伝導率

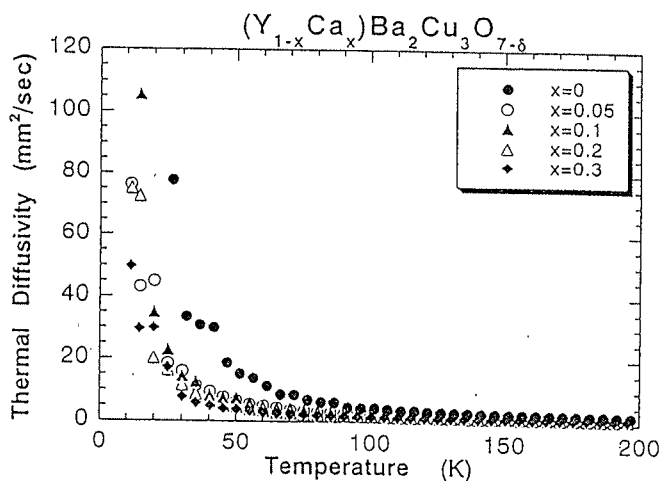


図4 熱拡散率

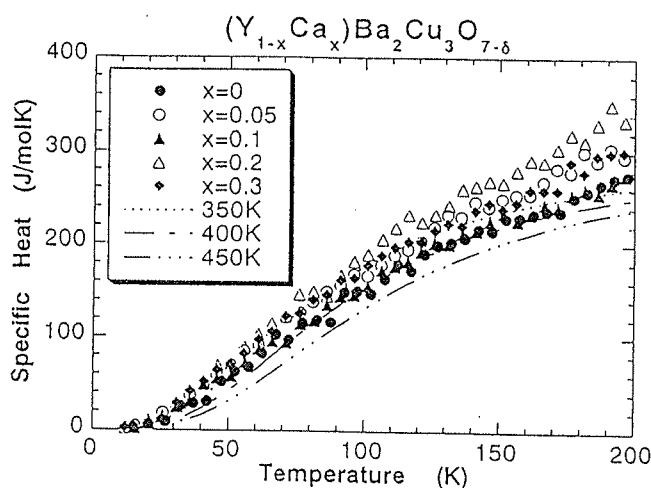


図5 比熱

#### B. $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-δ}$ YサイトのNd置換について

1) 直流4端子法による電気抵抗率の測定 (77K~300K)

Ca置換と同様に測定した。図6に焼結温度の違いによる250Kでの電気抵抗率の変化を示す。 $x=0.5$ と $x=0.8$ の試料が焼結温度に関わらず近い値を取っていて、焼結温度が低い950℃で電気抵抗率が低くなっている。 $x=0.9$ の試料は、逆に焼結温度が高い970℃で電気抵抗率が低くなっている。

2) 密度の測定

充填率は焼結温度の上昇と共に高くなる。

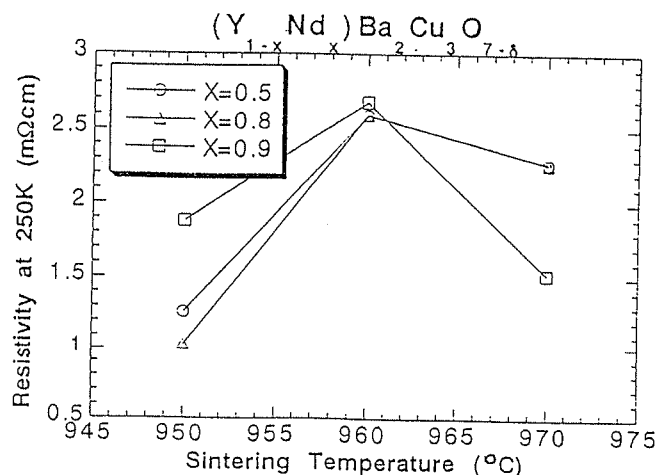


図6 焼結温度の違いによる250Kでの電気抵抗率の変化

#### 4.まとめ

Ca置換に関しては、YサイトにCaを置換することにより $T_c$ が僅かではあるが定量的に下がっている。また、熱伝導率のエンハンスが僅か $x=0.05$ の置換でほとんどなくなっている。

Nd置換に関しては、研究がまだ不十分で今後の検討が必要だが、現時点で作製した試料の中では $x=0.5$ と $x=0.8$ を、焼結温度950℃で作製したものが超伝導特性が優れていると言える。