

標題 Ag + YBCO 複合材料の熱起電力から見たパーコレーション

電子材料学講座 池部研究室 片桐洋一

<序論>

YBaCuO 酸化物超伝導体 (以後 YBCO という) は酸素欠損型の斜方晶ペロブスカイト構造である。YBCO の特徴として超伝導臨界温度 T_c は約 90 K であり、機械的に弱く、耐水性が無いと言われている。高温酸化物超伝導体に銀を添加すると、超伝導性は壊すことなく超伝導体の機械的強度が増し、耐水性もよくなる。また、銀の添加は電気伝導率にも変化を与える。つまり、銀のパーコレーション転移によって電気伝導率が高くなる。一方、YBCO 酸化物超伝導体は、高温からクエンチし結晶内の酸素を減少させると、超伝導性が失われ、ゼーベック係数の著しい増加がみられる。

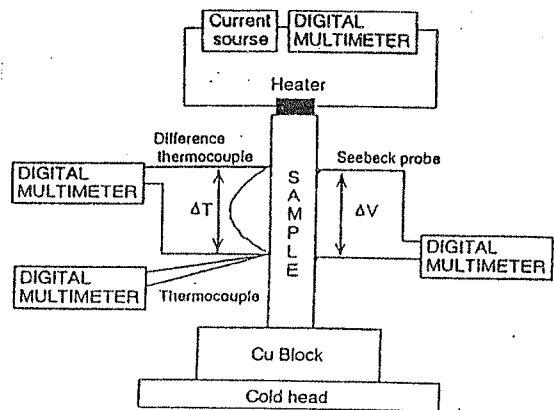
これまで池部研究室では Ag + YBCO 系のパーコレーション伝導について、800℃ 以下の温度からクエンチした試料について電気伝導率、熱伝導率について解析を行ってきた。今回の研究は、YBCO に銀を 0 ~ 40 wt% ($f_{Ag} = 0 \sim 26.8 \text{ vol\%}$) の範囲で添加した 900℃ からクエンチした場合の、ゼーベック係数、熱伝導率を測定することによって銀の添加によるパーコレーション伝導を検討した。また、これらの結果をパーコレーション理論を用いて解析した。

<実験方法>

ゼーベック係数と熱伝導率はヘリウム冷凍機を用い、自動計測により同時に測定できる。試料の上端のヒーターから cold head 側の他端への熱流 Q を定常的に流し、試料の温度勾配が一定になったときの端子間の温度差 ΔT と生じた熱起電力 ΔV を測定した。ゼーベック係数はこれらの値を用いて $\Delta V / \Delta T$ とした求まるが、この測定結果はデジタルマルチメーターにつながる銅線の熱起電力も含んでいるため、測定結果 S_{exp} から銅線の熱起電力 S_{cu} を差し引いた値を真のゼーベック係数 S とした。すなわち $\Delta V / \Delta T = S_{exp} = S_{cu} + S$ であるため $S = S_{exp} - S_{cu}$ として求める。熱伝導率 κ の値は温度差 ΔT と Q を測定することにより次式によって示される。

$$\kappa = QL / \Delta TS$$

(ただし、 L は端子間距離、 S は試料の断面積である。)



熱伝導率、ゼーベック係数測定のための試料セッティング図

<結果と考察>

図1に100Kと150Kにおけるゼーベック係数の銀含有量依存性の900℃クエンチと以前池部研究室で測定された800℃クエンチとの比較、図2に100Kと150Kにおける熱伝導率の銀含有量依存性を示す。図1, 2よりAg添加量とともにゼーベック係数が減少し熱伝導率は増加している。ゼーベック係数の減少や熱伝導率の増加は、銀の添加量とともにYBCO中のAg粒子がお互いにつながりあいAgのpathができることによりAgの特性が現れてきたためだと考えられる。またAg含有量が約15{vol%}付近で急激にゼーベック係数は減少し、熱伝導率は増加した。この絶対値の変化はパーコレーション転移が起こっているためだと考えられる。またパーコレーション理論によれば、伝導率は

$$\sigma \propto (f_{Ag} - f_c)^t \quad (f_{Ag} > f_c) \quad \dots \text{式1}$$

$$\sigma \propto (f_c - f_{Ag})^{-s} \quad (f_{Ag} < f_c) \quad \dots \text{式2}$$

の関係に従う。tとsは臨界指数と呼ばれ、混合物の構成要素の伝導率の差に依存する値である。実験値が式1や式2の関係に従うようなゼーベック係数と熱伝導率におけるAgの臨界濃度 f_c を計算し、そのときのtとsの値も求めた。その結果を表1に示す。またゼーベック係数と熱伝導率それぞれの $|f_{Ag} - f_c|$ 依存性を図3, 4に示す。その結果臨界濃度 f_c は15{vol%}と見積もられ、以前測定された800℃クエンチの値15.7{vol%}とほぼ一致する。またゼーベック係数と熱伝導率の臨界濃度 f_c の値は一致した。熱伝導率のtとsは理論値 $t = 2.0$ $s = 0.7$ に一致しなかった。

この原因はYBCOとAgの熱伝導率の比が有限であるためと考えられる。

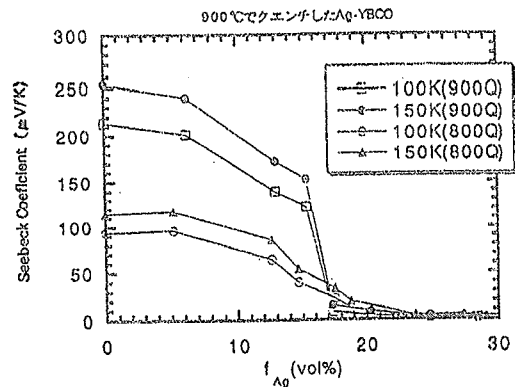


図1 ゼーベック係数の銀含有量依存性

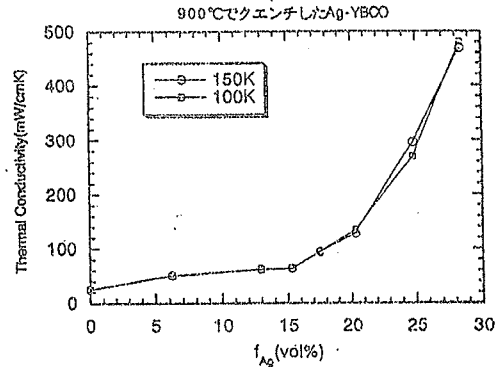


図2 熱伝導率の銀含有量依存性

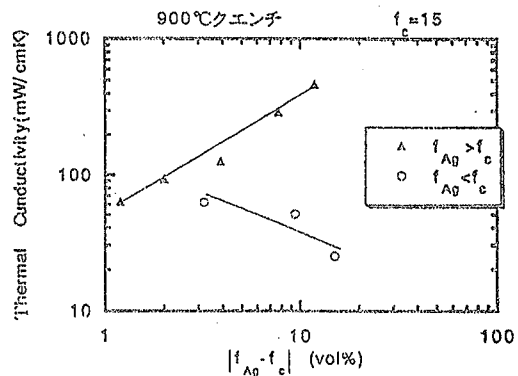


図3 ゼーベック係数の $|f_{Ag} - f_c|$ 依存性

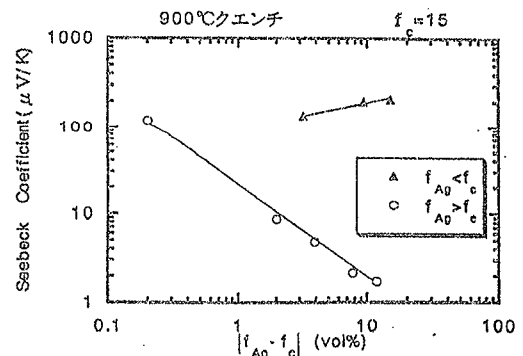


図4 熱伝導率の $|f_{Ag} - f_c|$ 依存性

	f_c {vol%}	t	s
熱伝導率	15,0	0.87	0.52

表1 臨界指数値