

Bi-2223 酸化物超伝導体の同一セッティングによる 熱拡散率・熱伝導率測定

藤代 博之, 池部 學
内藤 智之, 松川 倫明, 能登 宏七

岩手大学工学部材料物性工学科 盛岡市上田 4-3-5

(1993年5月12日受理)

Thermal Diffusivity and Conductivity Measurements of Bi-2223 Oxide
Superconductor under an Identical Experimental Setup

Hiroyuki FUJISHIRO, Manabu IKEBE,
Tomoyuki NAITO, Michiaki MATSUKAWA and Koshichi NOTO

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka 020

(Received May 12, 1993)

Synopsis:

The thermal diffusivity (α) and the conductivity (κ) of Bi-2223 sintered material was measured between 12 and 200 K under an identical experimental setup using a closed cycle helium refrigerator. The electronic contribution to the thermal conductivity was calculated by Wiedemann-Franz law above the critical temperature (T_c) and by Kadanoff's expression below T_c , respectively. The electronic component was subtracted from the total thermal conductivity in order to derive the phonon thermal conductivity. The phonon thermal conductivity was analyzed using the theory by Tewordt & Wölkhausen. The contributions of phonons to α were separated out by use of the simultaneously obtained κ data.

1. はじめに

酸化物超伝導体の熱物性値である熱拡散率 α , 熱伝導率 κ , 比熱 C は, 超伝導転移温度 (T_c) 以下の温度においても測定できる物理量であり, 超伝導現象のメカニズムを解明する上で重要な物性値である。同時に応用面において, 超伝導体の熱的安定性を議論する際に重要なパラメータである。これらの物性値の間には, $\kappa = \rho \cdot C \cdot \alpha$ (ρ は密度) という関係があり, また α は熱キャリアがフォノンのみである場合, $\alpha = v \cdot l / 3$ という関係でフォノンの速度 (音速) v とフォノンの平均自由行程 l と関係している。したがって, 音速 v が温度によらず一定である場合には, α を測定することによって l を求めることができる。しかし, 酸化物超伝導体の熱拡散率, 熱伝導率には, フォノンのほかに無

視できない量の電子の寄与も存在しており, 各熱キャリアからの寄与を分離して議論しなければならない。

酸化物超伝導体の熱伝導率 κ は現在まで多くの研究が行われ, T_c 以下における熱伝導率の増大と散乱機構との関係や, 単結晶における異方的熱伝導性について議論されてきた^{1,2)}。これらの研究から酸化物超伝導体の電子熱伝導成分の割合は, 通常 20~30% 以下であり, 材料や試料の作成条件の違いによって大きく変化すると考えられている。また, 酸化物超伝導体の低温における比熱も多くの研究が行われ, T_c 近傍での電子比熱の不連続の大きさは通常 2~3% 程度以下であると報告されている^{3,4)}。

一方, 酸化物超伝導体の熱拡散率 α は, 熱伝導率や比熱に比べると報告例は少ない。Onuki らは赤外線によるステップ加熱法を用いて Y 系, Bi 系焼結体の熱拡

散率の温度依存性を測定し、 T_c 付近での α の傾きが変化することを報告している^{5,6)}。また、彼らは他で報告されている熱伝導率の値を用いて、熱キャリアがすべてフォノンであると仮定して散乱機構の解析を行っている。Isaac らは、光音響法を用いて YBCO 焼結体の熱拡散率を測定し、 T_c 以下で α が増大することを報告している⁷⁾。また Peralta らは、インパルス応答による光焦電分光法を開発し、YBCO 焼結体の熱拡散率と熱伝導率の同時測定を行った⁸⁾。しかし測定温度間隔が大きく測定値のばらつきが大きいので、 T_c 近傍の構造を議論する結果とはなっていない。また Marinelli らは、光焦電分光法を用いて比熱、熱伝導率、熱拡散率の同時測定装置を開発し、YBCO 焼結体の測定を行った⁹⁾。その結果、 T_c 近傍における比熱および熱拡散率の不連続を観測している。以上のような報告例は、いずれも輻射パルス光を熱源に用いており、試料の厚さ方向の熱拡散率や試料全体の平均的な熱拡散率を測定する方法であった。

我々はこれまで、ヘリウム冷凍機を用いて 10~200 K の温度範囲での熱伝導率 κ の完全自動測定装置の開発¹⁰⁾や、熱拡散率 α を熱伝導率 κ と同一セッティングで測定するシステムの開発を行った¹¹⁾。この測定システムは、微小な金属皮膜抵抗ヒータを熱源に用い、低温において輻射損失の原因になる光学窓をなくした。オーステナイト系ステンレス標準試料 (SRM 1460) やパイレックスガラス (Corning #7740) などを用いて、測定誤差、精度の検討を行った結果、酸化物超伝導体の熱伝導率のオーダー (10~100 mW/cmK) で測定誤差が約 2% 以内、熱拡散率のオーダー (0.01~0.1 cm²/s) でばらつきが 3% 以内、絶対精度 10% 以内で測定が可能であることを確認した¹¹⁾。また、種々の酸化物超伝導体の熱伝導率を測定し、散乱機構の解析を行っている^{12,13)}。

本研究では、この熱拡散率と熱伝導率を同一セッティングで測定するシステムを用いて、Bi-2223 焼結結晶の測定を行った。測定結果に対して、熱キャリアとしてフォノンと電子の両方を考慮し、Tewordt & Wölkhausen (T-W) 理論¹⁴⁾を用いてフォノンの散乱機構を解明した。また、電子とフォノンの熱拡散率 α に対する寄与を検討した。

2. 実験方法

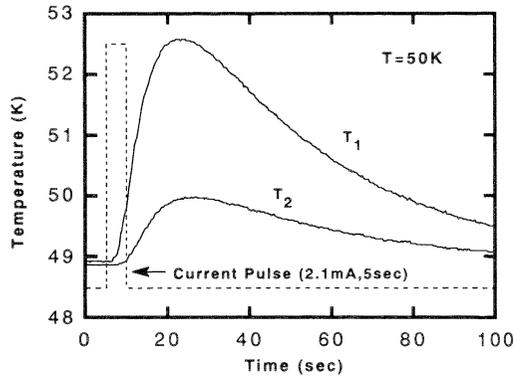
測定した Bi-2223 焼結体は、同和鉱業 (株) 製の Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.90}Ca_{2.05}Cu_{3.05}O_x(Bi-2223) 仮焼粉 (DSC-

04302) をペレット状に加圧、成形し、840 °C、50 時間、空气中で焼結した。得られた焼結ペレット (密度: 3.494 g/cm³) から、2.8 mm × 1.9 mm × 12.3 mm の棒状試料を切り出し測定した。試料の一端をヘリウム冷凍機の cold head に熱的に接触させ、他端に熱源となる金属皮膜チップ抵抗ヒータ (10 kΩ) を GE 7031 ワニスを用いて接着した。cold head 側の測定点 (P_2) の温度 T_2 は Au+0.07 at. % Fe・クロメル熱電対 (直径 73 μm) を用いて測定し、 P_2 点より距離 L (=6.8 mm) だけ離れたヒータ側の測定点 (P_1) の温度 T_1 は、温度差測定用の差動熱電対により測定した 2 点間の温度差 ΔT を用いて、 $T_1 = T_2 + \Delta T$ により決定した。熱拡散率の測定は、測定温度を安定させた後、ヒータに 5 秒から 10 秒の電流パルスを加え、その後の T_1 , T_2 の時間変化を記録するという非定常熱流法により行った。この結果を、一次元の熱拡散方程式の数値解析の結果¹¹⁾と比較することにより熱拡散率 α を求めた。これは、熱拡散方程式の境界条件として実験で求められた P_1 点の温度変化 $T_1(t)$ を代入し、距離 L だけ離れた P_2 点の温度変化 $T_2'(t)$ を任意の α に対して数値計算して、実験値 $T_2(t)$ と一致する α の値を決定するという方法である。熱伝導率 κ は、熱拡散率を測定した後、ヒータに 2 点間の温度差 ΔT が約 1 K となるように一定の電流を流し、 $\kappa = Q \cdot L / (\Delta T \cdot S)$ (ただし、 Q は熱量、 S は試料の断面積) を用いて定常熱流法によって求めた。試料の電気抵抗率は、直流 4 端子法により、同じくヘリウム冷凍機を用いて測定した。

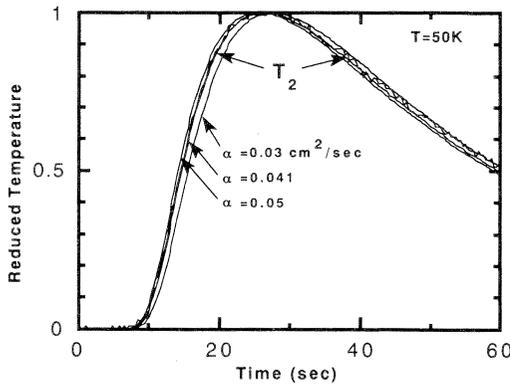
3. 結果および考察

Fig. 1(a) に 50 K において、Bi-2223 焼結体に 5 秒間、2.1 mA の電流パルスを印加した場合の $T_1(t)$, $T_2(t)$ の温度変化を示す。また Fig. 1(b) に、 $T_1(t)$ を熱拡散方程式の境界条件として代入し、種々の α に対して計算した温度変化 $T_2'(t)$ と測定された $T_2(t)$ のフィッティングの様子を、最大温度変化が 1 になるように規格化して示す。この図において、温度変化の立ち上がりの 10% から 90% までの 80 点の温度について $T_2'(t)$ と $T_2(t)$ の時間のずれ Δt の平均自乗和が最小になるように α を決定した。その結果、50 K における α の値は、 $(4.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$ cm²/s と誤差 2.5% 以内で決定できた。

Fig. 2 に Bi-2223 焼結体の電気抵抗率の温度依存性を示し、Fig. 3 に熱伝導率 κ の温度依存性の測定結果



(a)



(b)

Fig.1 The method of determination of thermal diffusivity. (a) the temperature changes (T_1 , T_2) of the two measuring points of the sample after the current pulse at 50 K. (b) the comparison of the measured temperature change (T_2) with the calculated temperature change (T_2') for various thermal diffusivity α . The experimental setup was shown in Ref. 11).

を示す。測定された熱伝導率 κ は 200 K から T_c (105 K) 付近まで温度の低下とともに徐々に減少し、 T_c 以下で急激に増加した。さらに約 60 K で極大となり、その後温度の低下とともに急激に減少した。測定された熱伝導率 κ はフォノンと電子の寄与の和と考えられ、次式のように書き表すことができる。

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad (1)$$

ただし、 κ_{ph} はフォノン熱伝導率であり、 κ_e は電子熱伝導率である。常伝導状態における電子熱伝導率 (κ_{en}) は、Fig. 2 の電気抵抗率の値から Wiedemann-Franz 則 (W-F 則) を用いて算出すると 200 K で 4.0 mW/cmK となり、全熱伝導率に対する電子熱伝導率の割

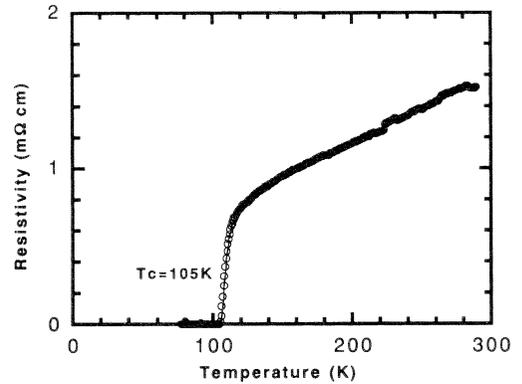


Fig.2 Temperature dependence of the electric resistivity of the Bi-2223 sintered sample. T_c was found to be 105 K.

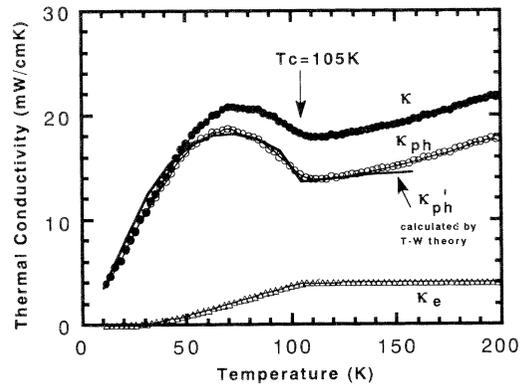


Fig.3 Temperature dependence of the thermal conductivity (κ) of the Bi-2223 sintered sample. The electronic thermal conductivity (κ_e) calculated by W-F law above T_c and by Kadanoff's expression below T_c , respectively, and the phonon thermal conductivity ($\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$) are also shown. The solid line shows the theoretical curve due to T-W theory with the parameters, $A=2,370$ mW/cmK, $B=150$, $C=20$ and $D=100$, respectively.

合は約 20% であった。また、超伝導状態における電子熱伝導率は (κ_{es}) は、次式に示す Kadanoff の式¹⁵⁾ を用いて算出することができる。

$$\frac{\kappa_{es}}{\kappa_{en}} = \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^2 \operatorname{sech}^2 \left\{ \frac{1}{2} [\varepsilon^2 + (\beta A)^2]^{\frac{1}{2}} \right\} \frac{1 + a \frac{T}{T_c}}{[\varepsilon^2 + (\beta A)^2]^{\frac{1}{2}} + a \frac{T}{T_c}} \quad (2)$$

ここで、 a は T_c における不純物散乱による電子の熱

抵抗と格子散乱による電子の熱抵抗との比を表し、 $\beta\Delta$ は BCS ギャップの還元エネルギーを表す。Fig. 3 中には T_c 以上では W-F 則、 T_c 以下では Kadanoff の式を用いて計算した電子熱伝導率 κ_e を示した。また、フォノン熱伝導率は、(1) 式より $\kappa_{ph} = \kappa - \kappa_e$ の関係を用いて Fig. 3 中に示した。一方 κ_{ph} は Tewordt & Wölkhausen 理論に従い、次式の緩和時間近似によって計算することができる¹⁶⁾。

$$\kappa_{ph} = AT^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \frac{\tau}{\tau_b} dx \quad (3)$$

ここで、 A は境界散乱を繰り返込んだ比例定数であり、 θ はデバイ温度、 x は還元フォノン周波数 $\hbar\omega/k_B T$ 、 τ はフォノンの総緩和時間、 τ_b はグレインや試料表面等での境界散乱による緩和時間である。緩和時間 τ は、種々の散乱機構に対してマティーン則を仮定し、次式のように近似することができる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_{sh}} + \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_e} \quad (4)$$

ここで、 τ_{sh} 、 τ_p 、 τ_e はそれぞれ層状欠陥、点欠陥、電子(超伝導状態では準粒子)による緩和時間である。

(4) 式の近似を用い、各散乱に特徴的な温度依存性を考慮して、(3) 式は次のように書き換えられる。

$$\kappa_{ph} = AT^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \times \frac{1}{1 + B(tx)^2 + C(tx)^4 + Dtxg(x, y)} dx \quad (5)$$

ここで t は還元温度 (T/T_c) を表し、 B 、 C 、 D はそれぞれ境界散乱に対して相対的な、層状欠陥によるフォノン散乱の強さ、点欠陥によるフォノン散乱の強さ、電子によるフォノン散乱の強さを表すパラメータである。関数 $g(x, y)$ は常伝導状態と超伝導状態での電子散乱緩和時間の比 τ_{en}/τ_{es} であり、パラメータ $y = \Delta(t)/k_B T$ によってエネルギーギャップ Δ と温度 T に関する¹⁶⁾。実験的に分離されたフォノンの熱伝導率 κ_{ph} を、(5) 式を数値計算することにより解析した。Fig. 3 中に、 $\theta = 220$ K¹⁷⁾、 $A = 2,370$ mW/cmK、 $B = 150$ 、 $C = 20$ 、 $D = 100$ の場合の計算されたフォノンの熱伝導率 κ_{ph}' を実線で示した。理論曲線は実験値 κ_{ph} とよい一致を示した。よく知られた式、 $\kappa_{ph} = C_{ph} \cdot v \cdot l_{ph} / 3$ と音速 $v = 2.9 \times 10^5$ cm/s¹⁸⁾ を用いると、計算に使用した A の値から境界散乱によるフォノンの平均自由行程 l_b は、約 $0.7 \mu\text{m}$ と見積もられる。この小さな l_b の値は測定された Bi-2223 試料が小さなグレインからなる多結晶焼結体であることに対応してい

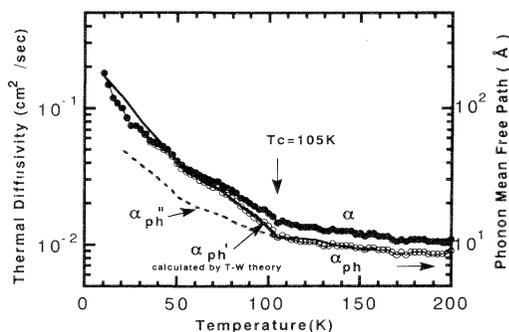


Fig. 4 Temperature dependence of the thermal diffusivity (α) of the Bi-2223 sintered sample is shown by solid circles. The estimated phonon contribution (α_{ph}) to the measured α by using the W-F law and Kadanoff's formula is shown by open circles. The ordinate on the right shows the phonon mean free path corresponding to α_{ph} . The solid line α_{ph}' is the theoretical curve based on T-W theory with the same parameter values as in Fig. 3. The dotted line α_{ph}'' is the estimated curve when the phonon scattering by electron is not quenched.

る。また、一般に層状酸化物超伝導体の熱伝導率は、 ab 面と c 軸方向で $6 \sim 8$ 倍 ($\kappa_{ab}/\kappa_c \approx 6 \sim 8$) の異方性があり、 T_c 直下での κ の増大は ab 面のみで顕著であることが実験的に知られている^{19,20)}。Fig. 3 中に見られる κ の増大は、 ab 面の性質に起因していると考えられ、測定された Bi-2223 焼結体の熱伝導率は主として ab 面の熱伝導率を反映していると考えられる。

Fig. 4 に、熱伝導率と同時に測定された熱拡散率 α の温度依存性を示す。200 K から T_c までの常伝導状態では温度の低下とともに非常に僅かの傾きを持って熱拡散率は増加するが、 T_c 付近で傾きが増大し、温度の低下とともにさらに熱拡散率は増加した。40 K 以下でさらに熱拡散率の増加率が大きくなった。 T_c 付近で熱拡散率の温度依存性の傾きが変化することは、他の報告例^{5,7,9)}と一致し、測定された熱拡散率の絶対値は Onuki らの結果とほぼ一致した。フォノンと電子の両方の寄与がある場合、測定される熱拡散率 α は次式で表される。

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho \cdot C} = \frac{(\kappa_{ph} + \kappa_e)}{\rho(C_{ph} + C_e)} \quad (6)$$

ここで C_{ph} 、 C_e は比熱に対するフォノンと電子の寄与である。我々は、フォノンによる熱拡散率 α_{ph} を次式で定義する。

$$\alpha_{ph} = \frac{\kappa_{ph}}{\rho \cdot C_{ph}} = \frac{1}{3} v \cdot l \quad (7)$$

実験的に確かめられているように、酸化物超伝導体の電子比熱 C_e は C に比べ非常に小さい(数%以下)と考えられ³⁾, C_e を無視し $C \approx C_{ph}$ で近似する。 κ_{ph} が κ_e と分離して求められるので(7)式を用いて α_{ph} を得ることができる。Fig. 4 中に α_{ph} も同時に図示した。このように、 α_{ph} は熱伝導率と熱拡散率が得られ、かつ電子熱伝導率成分が分離できて初めて求めることができる量である。Fig. 3 中に示した T-W 理論から求められたフォノンの熱伝導率 κ_{ph}' を用いれば、T-W 理論から求められるフォノンの熱拡散率 α_{ph}' は、 $\alpha_{ph}' = \kappa_{ph}' / (\rho \cdot C_{ph})$ と表すことができるので、これを Fig. 4 中に太い実線で示した。実験的に求めた α_{ph} と、T-W 理論から求めた α_{ph}' は非常によい一致を示した。また、(5)式において電子によるフォノン散乱が T_e 以下でもクエンチされないと仮定した場合に(全温度領域で、 $g(x, y) = 1$) 見積られる熱拡散率 α_{ph}'' を Fig. 4 中に太い点線で示した。この場合、熱拡散率は低温では 1/3 以下になり、仮にこの試料が常伝導状態にとどまるとすれば、低温では電子によるフォノン散乱が支配的になると推定される。

また、(7)式からフォノンの平均自由行程 l は、音速 $v = 2.9 \times 10^5$ cm/s を用いて $l = 3\alpha_{ph}/v$ と表すことができるので、Fig. 4 の右軸に l の値も示した。この結果より、常伝導状態においてフォノンの l はおよそ 8.6 \AA (緩和時間 $\tau = 3.0 \times 10^{-13}$ s) であることがわかった。

Fig. 3, Fig. 4 の κ, α の測定結果から比熱 C を計算した。その結果、100 K における比熱は約 $350 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ であり、温度の低下とともに C はゼロに向かって減少した。Bi-2223 焼結体の比熱の温度依存性は、*ac* カロリメトリ法で Okazaki らが測定し²¹⁾, 100 K で約 $207 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ と報告している。また定常加熱法で Gordon らが測定し、100 K で $210 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ と報告している²²⁾。計算した比熱 C は、これらの報告例に比べて 1.5 倍程度大きい結果となったが、この原因は、本研究で用いた試料の長さが短く、熱電対の接点間距離 L を長くとることができず、また接点をワニスで接着しなければならなかったため、 κ の測定や α の決定において生じた L の不確定誤差のためと考えている。 κ と α の同時測定は、異なった試料や異なった実験から生じる誤差を少なくし、比熱 C を精度よく算出できる利点を持っており、長さ 25 mm 以上の試料について測

定すれば κ や α の絶対値の信頼性が向上し、比熱 C の計算結果の信頼性も向上するものと思われる。

4. ま と め

ヘリウム冷凍機を用いた固体の熱拡散率 α を熱伝導率 κ と同時に測定する装置を使って、酸化物超伝導体 Bi-2223 焼結体の α と κ の測定を 12~200 K の温度範囲で行った。熱キャリアとしてフォノンと電子を考え、 α と κ に対して各熱キャリアの寄与を検討した。その結果、次のようなことが明らかになった。

- 1) 測定した Bi-2223 焼結体の電子熱伝導率 κ_e は、常伝導状態で W-F 則を用いて計算すると 200 K で 4.0 mW/cmK であり、全熱伝導率の約 20% であった。したがって、この試料においてもフォノン熱伝導率が優勢である。
- 2) T-W 理論は、実験的に求められたフォノンの熱伝導率の解析に有効であり、両者は非常によく一致した。
- 3) 電子比熱 C_e が非常に小さいと仮定し、フォノンの熱拡散率を $\alpha_{ph} = \alpha \cdot \kappa_{ph} / \kappa$ と近似することにより、測定された熱拡散率 α のうちフォノンの寄与を見積もることができた。その結果、常伝導状態の α_{ph} は測定された α の約 80% であり、低温になるにつれてその割合が増加した。
- 4) 実験的に求めた α_{ph} と、T-W 理論から求めた α_{ph}' は非常によい一致を示した。
- 5) α_{ph} を用いてフォノンの平均自由行程 l を求めた結果、200 K で約 8.6 \AA (緩和時間 $\tau = 3.0 \times 10^{-13}$ s) であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) A. Jezowski, J. Mucha, K. Rogacki, R. Horyn, Z. Bukovski and M. Horobiowski: Phys. Lett. **A122** (1987) 431
- 2) S. J. Hagen, Z. Z. Wang and N. P. Ong: Phys. Rev. **B 40** (1989) 9389
- 3) H. E. Fisher, S. K. Watson and D. G. Cahill: Comment on Condensed Matter Physics **14** (1988) 65
- 4) E. Braun, et al.: Z. Phys. B-Condensed Matter **84** (1991) 333
- 5) M. Onuki, T. Higashi, S. Ishii and H. Kubota: Proc. 4th Asia Pacific Phys. Conf. **1** (1990) 689
- 6) T. Higashi, M. Onuki, S. Ishii, H. Kubota and T. Fujiyoshi: Physica **C 185-189** (1991) 1257

- 7) J. Isaac, J. Philip and B. K. Chaudhuri : Pramana-J. Phys. **32** (1989) L 167
- 8) S. B. Peralta, Z. H. Chen and A. Mandelis : Appl. Phys. **A 52** (1991) 289
- 9) M. Marinelli, F. Murtas, M. G. Mecozzi, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, S. Martellucci and M. Marinelli : Appl. Phys. **A 51** (1990) 387
- 10) 保原, 松川, 松浦, 藤代, 能登 : 低温工学 **28** (1993) 印刷中
- 11) 藤代, 内藤, 池部, 能登 : 低温工学 **28** (1993) 533
- 12) K. Noto, M. Matsukawa, K. Mori, Y. Ogiso and K. Sato : Cryogenics **30** (1990) 868
- 13) M. Matsukawa, K. Noto, M. Ikebe and K. Mori : Proc. 7th US-Workshop on High Field Superconducting Materials, Wire and Conductors and Standardizing Properties for HTSC Wires Testing (1991) 159
- 14) L. Tewordt and T. Wölkhausen : Solid State Commun. **70** (1989) 839
- 15) L. P. Kadanoff and P. C. Martin : Phys. Rev. **124** (1962) 670
- 16) J. Bardeen, G. Rckayzen and L. Tewordt : Phys. Rev. **113** (1959) 982
- 17) K. Mori, M. Sasakawa, T. Igarashi, Y. Ishikawa, K. Sato, K. Noto and Y. Muto : Physica **C 162-164** (1989) 512
- 18) H. Yusheng, L. Sihan, X. Jiong, H. Aisheng, Z. Jincang, C. Fanggao, W. Chongde, S. Zhaohui, H. Jiankai and Z. Qianlin : J. Phys. Condens. Matter **2** (1990) 1841
- 19) M. F. Crommie and A. Zettl : Phys. Rev. **B 43** (1991) 408
- 20) M. Sera, S. Shamoto, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima and K. Kumagai : Solid State Commun. **74** (1990) 951
- 21) N. Okazaki, T. Hasegawa, K. Kishino, K. Kitazawa, A. Kishi, Y. Ikeda, M. Takano, K. Oda, H. Kitaguchi, J. Takada and Y. Miura : Phys. Rev. **B 41** (1990) 4296
- 22) J. E. Gordon, S. Prigge, S. J. Collocott and R. Driver : Physica **C 185-189** (1991) 1351