

GdBaCuO 系バルク超伝導体の熱的性質 —YBaCuO 系との比較—

藤代 博之[†], 池部 學, 能登 宏七, 手嶋 英一*, 澤村 充*

岩手大学工学部 盛岡市上田 4-3-5 ([†]E-mail: fujishiro@iwate-u.ac.jp)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 千葉県富津市新富 20-1

(2002 年 6 月 28 日受理)

Thermal Properties of GdBaCuO Bulk Superconductors — Comparison with YBaCuO Bulk Crystals —

Hiroyuki FUJISHIRO, Manabu IKEBE, Koshichi NOTO,
Hidekazu TESHIMA* and Mitsuru SAWAMURA*

Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka 020-8551

* Advanced Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, 20-1 Shintomi, Futtsu, Chiba 293-8511

(Received June 28, 2002)

Synopsis: The thermal properties (thermal conductivity $\kappa(T)$, thermal diffusivity $\alpha(T)$, thermoelectric power $S(T)$ and thermal expansion $dL(T)/L$) of melt-processed Gd-based bulk superconductors are measured in the ab-plane and along the c-direction and compared with those of the Y-based system. The ab-plane $\kappa_{ab}(T)$ values of the Gd-based system show a characteristic large enhancement below the superconducting transition temperature T_c , which is suppressed by the magnetic field up to 10T applied perpendicular to the ab-plane. The results on the thermal properties suggest that GdBaCuO bulk crystals make a clean system similar to the Y-based system and are in marked contrast to the Sm-based system, where Sm-Ba substitution occurs.

Keywords: GdBaCuO superconductor, thermal conductivity, thermal diffusivity, thermoelectric power, thermal expansion

1. はじめに

超伝導転移温度 T_c が 90K を超える REBaCuO 系高配向溶融体試料は、主として RE=Y 系で研究が進められてきた。Pt 等の微量添加によって YBa₂Cu₃O_{7- δ} (Y123)超伝導マトリクス内に Y₂BaCuO₅(Y211)非超伝導相が均一に微細分散し、この Y211 相が磁束線のピンニング中心として働き、高い臨界電流密度 J_c を実現している¹⁾。一方、RE=Nd, Sm 系では RE と Ba のイオン半径がほぼ等しいため、Nd, Sm が Ba サイトを置換した低 T_c (または常伝導) 相がピンニング中心として働き、Y 系を凌ぐ特性を示す²⁾。また、RE=Gd 系

では RE=Nd, Sm 系と同様に Gd の一部が Ba サイトを置換することが知られているが、大気中で作製しても固溶幅が小さいため Nd, Sm 系で見られるような大幅な特性の劣化は起こらず高特性のバルクが得られている³⁾。さらに、RE=(Sm,Gd)系⁴⁾、(Nd,Eu,Gd)系⁵⁾など、特性向上の検討が盛んに行われている。これらのバルク超伝導体を強力バルク磁石や電流リード等へ応用する場合には、電磁気学的特性はもとより機械的特性や熱的特性が重要になる。通常、バルク超伝導体は熱応力や電磁力に耐えるために FRP やエポキシ樹脂などにより補強されるが、これらの材料の低温での熱的性質(熱伝導率 κ , 比熱 C , 熱膨張 dL/L など)は、低温

装置の設計、製作において重要なパラメータとなる。FRP やエポキシ樹脂の熱的性質はこれまでも報告されているが⁸⁾、REBaCuO 系バルク材の熱的性質は一部の試料にしか報告例がなく、系統的な測定結果は存在しなかった。REBaCuO 系バルク材料は RE123 超伝導相、RE211 非超伝導相、Ag, Pt などからなる複合材料であり、その熱的性質は RE123 相の超伝導性や配向性、その他の相の含有量や分散状態などにより、すなわち試料作製条件により大きく異なる。著者らは Sm 系⁷⁾、Y 系⁸⁾、(Nd, Eu, Gd) 系⁹⁾ バルク材の熱伝導率や熱拡散率についてはすでに報告しており、各々の系の熱伝導率は特徴的な温度依存性を示した。また熱伝導率 κ 、熱拡散率 α などの熱輸送係数は、フォノンに対する散乱の原因の違いによりその温度依存性（すなわち周波数依存性）が異なるため、解析により RE123 相の結晶性やその他の相の分散状態を推定することが可能である。

本研究では Ag 添加した Gd 系バルク超伝導体の熱輸送特性（熱伝導率 κ 、熱拡散率 α 、熱起電力 S 、熱膨張 dL/L ）を ab-plane 内と c-axis 方向について測定した。この結果を Y 系バルク結晶と比較することで、熱輸送特性から見た Gd 系バルク超伝導体の性質について議論する。

2. 実験方法

RE-Ba-Cu-O (RE : Gd, Y) 系バルク超伝導体は改良型 QMG 法で作製した^{10,11)}。GdBaCuO 系バルク超伝導体では原料粉体から $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x : \text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ のモル比が 100-Z : Z (Z=28.7, 33) となるようにそれぞれ調粉し、更に 10wt% の Ag_2O および 0.5 wt% の Pt を添加し、混練して粉体を作製した。この粉体を用いて作製した前駆体を大気中に 1150℃ まで昇温後、40 分間保持し、1035℃ まで降温後、(Sm, Nd) 系種結晶を配置し、975℃ まで徐冷を行うことで結晶成長させた。結晶成長した試料を各測定サイズ ($3 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$) に加工後、酸素気流中にて 400℃、100 時間の酸素富化処理を行った。YBaCuO 系バルク超伝導体では、原料粉体を調粉し、0.5 wt% の Pt を添加後、仮焼作製した。この前駆体を大気中にて 1150℃ まで昇温後、40 分間保持し、1040℃ まで降温後、(Sm, Nd) 系種結晶を配置し、970℃ まで徐冷を行うことで結晶成長させた。成長試料を各測定サイズに加工後、酸素気流中にて 450℃、100 時間の酸素富化処理を行った。

測定した試料は以上の作製プロセスで作製した Ag

添加 Gd 系および Ag 無添加 Y 系高配向溶融体で、Gd211 相が 28.7mol.% 添加の ab-plane 試料（以下、Gd28ab 試料）、28.7mol.% 添加の c-axis 試料（Gd28c）および 33mol.% 添加の ab-plane 試料（Gd33ab）、さらに Y 系溶融体は、Y211 相を 25mol.% 添加の ab-plane 試料（Y25ab）および c-axis 試料（Y25c）である。各 ab-plane 試料は $\langle 100 \rangle$ 方向に切り出した。いずれの試料も 211 相の平均粒径は約 $1 \mu\text{m}$ であった。

熱伝導率 $\kappa(T)$ 、熱起電力 $S(T)$ は定常熱流法で、熱拡散率 $\alpha(T)$ は同一セッティングで任意加熱法による非定常法で測定した^{12,13)}。熱膨張 $dL(T)/L$ はストレインゲージ法で測定した。比熱 $C(T)$ は $C = \kappa/\alpha$ の関係から、測定した κ 、 α を用いて算出した。以上の測定は、Gifford-McMahon (GM) タイプのヘリウム冷凍機の cold stage 上に試料をセットして 5~300K の温度範囲で行った。また磁場中熱伝導率は、上述の試料周辺部を伝導冷却型超伝導マグネット（最高磁場 10 Tesla : ボア内径 $100 \text{ mm}\phi$ ）に挿入し測定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に本研究で熱物性測定を行った試料の電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ を示す。Gd 系試料の ab-plane の電気抵抗率 $\rho_{ab}(T)$ は 300K で約 $0.6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ 程度で、Gd211 相の添加量にはほとんど依存せず、Y 系試料（Y25ab）より低い値を示した。これは Ag 添加の有無が原因の一つと考えられる。超伝導転移温度 T_c は Gd 系で 92.8K、Y 系で 90.0K を示した。

Fig.2 にゼロ磁場での熱伝導率 $\kappa(T)$ の温度依存性を

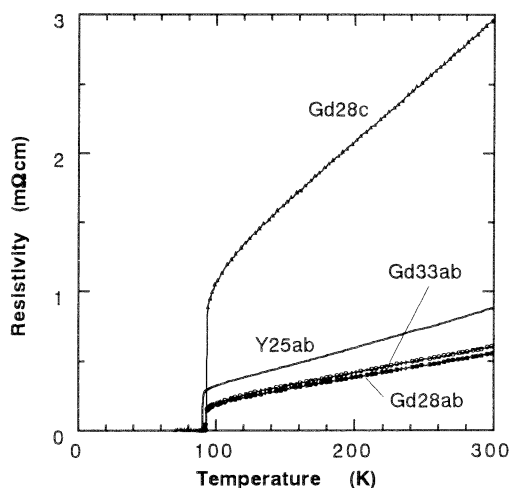


Fig.1 The temperature dependence of electrical resistivity $\rho(T)$ for Gd- and Y-based systems.

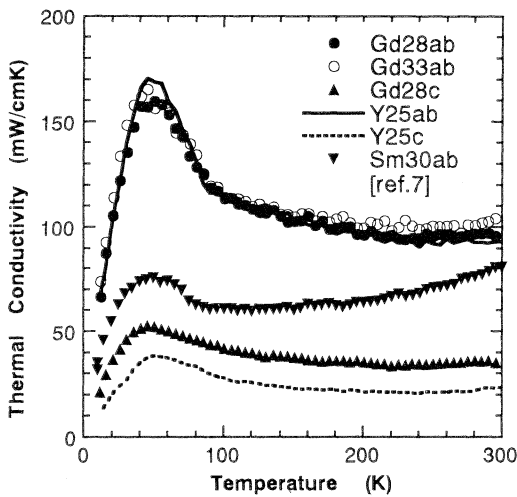


Fig.2 The temperature dependence of thermal conductivity $\kappa(T)$ for Gd- and Y-based systems. $\kappa(T)$ for the Sm-based system (Ref.7) is also shown.

示す。Gd 系の ab-plane の熱伝導率 $\kappa_{ab}(T)$ は Gd28ab, Gd33ab 試料ともほぼ同じ温度依存性を示し、 T_c 以下で超伝導状態特有の熱伝導率 κ の増大 (エンハンス) を示す。これらの結果は、Ag 無添加 Y 系 (Y25ab) の結果と絶対値、温度依存性ともほとんど一致した。通常は熱伝導の良い Ag の添加により試料の熱伝導率は増大するので⁷⁾、Ag 無添加の Gd 系試料が作製できればその熱伝導率は Gd28ab よりも低下すると推定される。一般に固体の熱伝導率 κ は、フォノン成分 κ_{ph} と電子成分 κ_e の和で表され、超伝導体の場合 T_c 以下での熱伝導率の増大の起源は、電子がクーパー対を形成することにより電子に対するフォノンの散乱が減少する (すなわちフォノンの平均自由行程が増大する) ためとするフォノン説¹⁴⁾と、 T_c 以下で電子の平均自由行程が増大するためとする電子説¹⁵⁾が提唱されている。Fig.1 の電気抵抗率から Wiedemann-Franz 則を用いて算出した Gd28ab の電子成分 κ_e は、300K で約 22 mW/cmK であり全熱伝導率の約 25% となる。これまでの著者らが行ってきた種々の酸化物超伝導体の熱伝導率の解析から考えると、Fig.2 の Gd 系、Y 系の熱伝導率のエンハンスの起源は大部分がフォノンによるものと考えられる¹³⁾。Fig.2 中には、比較のため文献 7 に示されている Sm 系バルク (Sm211 含有量 30mol%, Ag10wt.% 添加) の ab 面内の熱伝導率を示した⁷⁾。Sm 系バルクの ab-plane の熱伝導率 κ_{ab} は、Ba-Sm 置換効

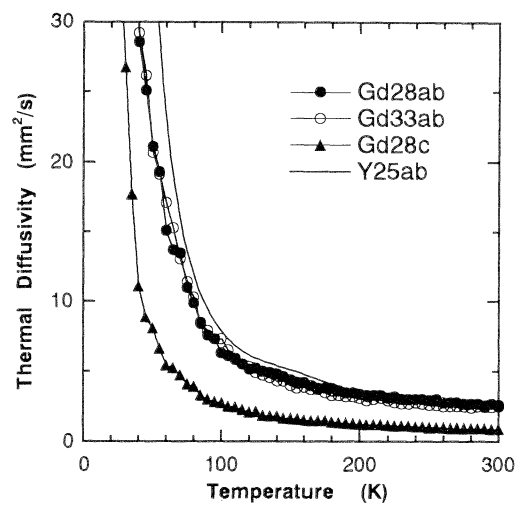


Fig.3 The temperature dependence of thermal diffusivity $\alpha(T)$ for the Gd- and Y-based systems.

果と低熱伝導の Sm211 相の体積分率の増加のために、Sm211 相の増加とともに κ_{ab} の絶対値や T_c 以下でのエンハンスがともに抑制されるが、Gd 系では Y 系と同程度の κ_{ab} のエンハンスが T_c 以下で存在しており、Ba サイトへの Gd の置換はほとんど起らず結晶性が高いことが示唆される。Gd 系の c-axis 方向の熱伝導率 $\kappa_c(T)$ は T_c 以下での増大は見られず、Y 系の測定結果と同様である。Gd 系の熱伝導率の異方性比 κ_{ab}/κ_c は 300K で約 2.7 であり、電気抵抗率の異方性比 $\rho_c/\rho_{ab}=6.0$ よりも小さいことが分かった。また Gd 系の κ_{ab}/κ_c が Ag 無添加 Y 系の値 (=3.0) よりも小さいのは、熱伝導特性に優れた添加 Ag の 3 次元的な分布や、Ag 添加によるマイクロクラックの減少の効果によると考えることができる。

Fig.3 に熱拡散率 $\alpha(T)$ の温度依存性を示す。熱伝導率の測定結果と同様に、Gd 系の ab-plane の熱拡散率 $\alpha_{ab}(T)$ は Gd28ab, Gd33ab 試料ともほぼ同じ温度依存性を示し、 T_c 以下で急激に増大する。この結果は Bi 系や Y 系でも確認されている¹³⁾。Gd 系の $\alpha_{ab}(T)$ は Ag 無添加 Y 系 (Y25ab) の結果と絶対値、温度依存性ともほとんど一致した。一方、Gd 系 c-axis 試料 (Gd28c) の $\alpha_c(T)$ の絶対値は ab-plane 試料よりかなり小さい値を示した。

Fig.4 に測定された熱伝導率 $\kappa(T)$ と熱拡散率 $\alpha(T)$ の比から算出した比熱 $C(T)=(\kappa(T)/\alpha(T))$ の温度依存性を示す。この方法で算出した比熱は、 $\kappa(T)$ と $\alpha(T)$ の両方の

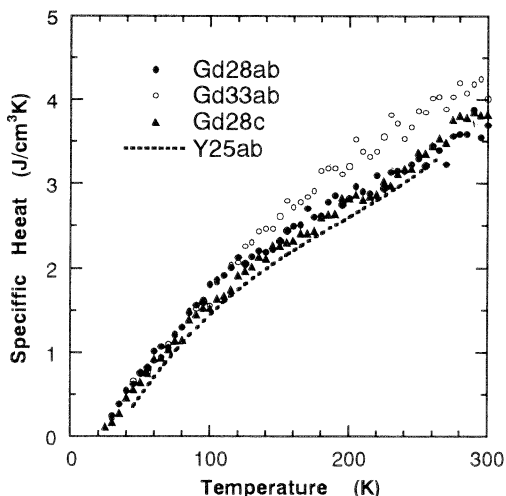


Fig.4 The calculated specific heat $C(T)$ of the Gd- and Y-based systems using $C(T) = \kappa(T)/\alpha(T)$.

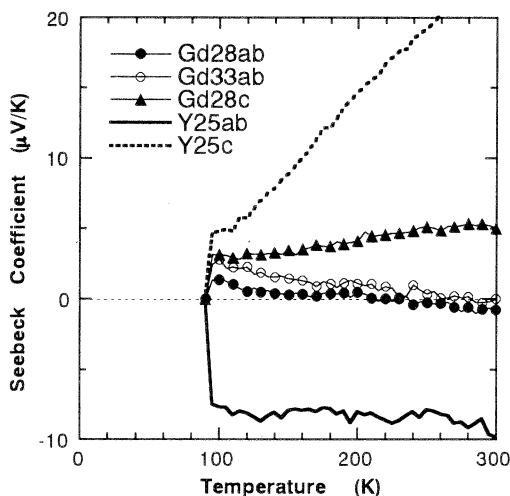


Fig.5 The temperature dependence of thermoelectric power $S(T)$ for the Gd- and Y-based systems.

測定誤差を含むため、比熱の一般的な測定方法である断熱法や熱緩和法ほどの精度はなく、 T_c 近傍の比熱の飛びは観測されない。しかし、同一バルクから切り出した Gd28ab と Gd28c の比熱はほぼ一致しており $C(T)$ の絶対値および温度依存性は信頼できると考えている。Gd28 試料と Gd33 や Y25 試料との比熱の違いが存在するかについては現段階では誤差が大きく不明である。

Fig.5 に Gd 系、Y 系の熱起電力 $S(T)$ の温度依存性を示す。一般に超伝導体の熱起電力は T_c 以下でク

ーパー対を形成するためゼロになることが知られている。Y25ab の $S(T)$ は常伝導状態で負の値を示し、Y25c は正の値を示した。YBa₂Cu₃O_{7-x} 系の T_c 以上での $S(T)$ は、酸素量 7-δ が 7.0 に近い overdoped 領域の負から、7.0 より小さい underdoped 領域の正へ連続的に変化することが知られており¹⁶⁾、その結果を用いると Y25ab 試料の酸素量は 7.0 程度と見積もられる。Gd 系の $S(T)$ の絶対値が小さいのは、添加した Ag の熱起電力の絶対値が非常に小さく、Gd123 相における熱起電力発生の経路を電氣的に短絡しているためである。RE211 相は絶縁体であるため試料の熱起電力には影響していないと考えられる。

Fig.6 に各試料の熱膨張 $dL(T)/L = (L(300K) - L(T))/L(300K)$ の温度依存性を示す。 $dL(T)/L$ は 300K での試料の長さに対する相対的な長さの変化で表す。300K に対する 20K での熱膨張は Gd 系、Y 系とも ab-plane で約 0.0017、c-axis 方向で約 0.0035 と約 2 倍の異方性が存在する。Sm 系においては Sm123 相に比べて Sm211 相の熱膨張は小さく、また Ag の熱膨張は大きいことに対応してバルク超伝導体の熱膨張が系統的に変化することが明らかにされ¹⁷⁾、本研究の Gd 系や Y 系でも同様の振る舞いは起こっていると予想される。

Fig.7 に Gd28ab 試料の (a) 磁場中熱伝導率 $\kappa_{ab}(T)$ と、(b) 磁場中電気抵抗率 $\rho_{ab}(T)$ の温度依存性を示す。磁場印加方向は ab-plane に対して垂直 ($B \perp ab\text{-plane}$) であり、熱流 Q 及び電流 I は ab-plane に対して平行である。測

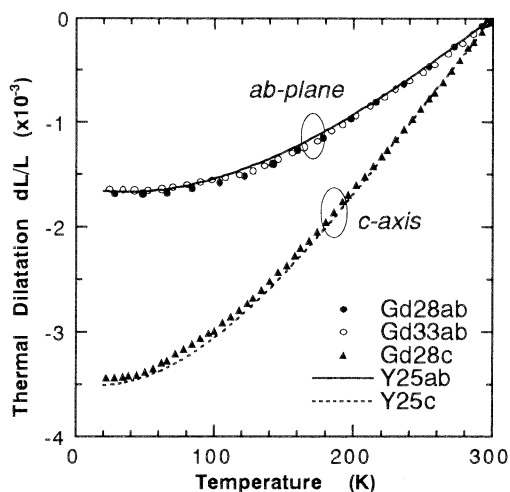


Fig.6 The temperature dependence of thermal expansion $dL(T)/L$ for the Gd- and Y-based systems.

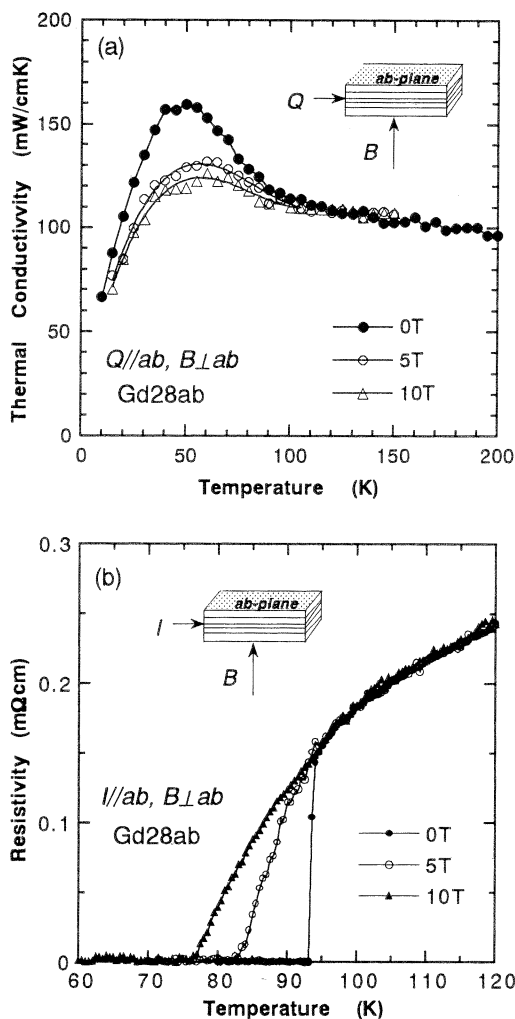


Fig.7 (a) The thermal conductivity $\kappa_{ab}(T)$ and (b) electrical resistivity $\rho_{ab}(T)$ of the Gd28ab sample under an applied field.

定は磁場中冷却(Field cooling; FC)で行った。Fig.7(a)において熱伝導率は T_c 以下での κ_{ab} のエンハンスが磁場印加で抑制され、特に 5 T 以下の低磁場での抑制が顕著であった。この原因は T_c 以下で侵入した量子化磁束によるフォノン散乱の増加で説明できる。同様の κ_{ab} のエンハンスの磁場による抑制は Sm 系バルク⁷⁾や Y 系単結晶でも観測されている一般的な現象であるが、特に Sm 系バルクの結果と比べて顕著な違いは観測されなかった。Y 系バルクの磁場中熱伝導率の、特に Y211 粒子のサイズとの関係については、現在論文を執筆中である。

4. まとめ

Gd 系バルク超伝導体の ab-plane 内と c-axis 方向の熱輸送特性(熱伝導率 κ , 熱拡散率 α , 熱起電力 S , 熱膨張 dL/L)を測定し、Ag 無添加の Y 系バルクの測定結果と比較した。特に熱伝導率から見た Gd 系の超伝導特性は Y 系とほぼ同等であり、Sm 系バルクで見られた RE-Ba イオンの相互置換による T_c 以下での κ_{ab} のエンハンスの低下は Gd 系ではほとんど起こっていないことが明らかになった。また今回測定した Gd 系バルクは Ag(10wt.%)添加試料のため、Ag 無添加 Y 試料と比較すると熱伝導率の異方性 κ_{ab}/κ_c や熱起電力 S の絶対値などに Ag 添加の効果が見られたが、熱拡散率 $\alpha(T)$, 磁場中熱伝導率 $\kappa_{ab}(B)$, 熱膨張 $dL(T)/L$ には顕著な違いは見られなかった。これらの熱的性質はバルク超伝導体の応用にとって重要なデータとなると考えている。

本研究の一部は、科学技術振興事業団岩手県地域結集型共同研究事業「生活・地域への磁気活用技術の開発」の一環として行われたことを記して、関係者への謝辞とする。

参 考 文 献

- 1) S.I. Yoo and M. Murakami: Recent Res. Devel. Cryog. **29** (1996) 226
- 2) S.I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 633
- 3) M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi, and S.I. Yoo: Supercond. Sci. Technol. **9** (1996) 1015
- 4) 徐 石宗, 成木紳也, 坂井直道, 村上雅人: 低温工学 **34** (1999) 603
- 5) M. Muralidhar, M.R. Koblischha, T. Saito and M. Murakami: Supercond. Sci. Technol. **11** (1999) 1349
- 6) 低温工学協会編: 超電導・低温工学ハンドブック, オーム社 (1993)
- 7) H. Fujishiro and S. Kohayashi: IEEE Trans. Supercond. **12** (2002) 1124
- 8) H. Fujishiro, M. Ikebe, T. Naito and K. Noto: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) 4965
- 9) 能登宏七ら: 低温工学 **34** (1999) 621
- 10) M. Morita *et al.*: Physica C **235-240** (1994) 209
- 11) M. Sawamura *et al.*: Supercond. Sci. Technol. **15** (2002) 774
- 12) 藤代博之, 内藤智之, 池部 學, 能登宏七: 低温工学 **28** (1993) 533
- 13) M. Ikebe, H. Fujishiro, T. Naito and K. Noto: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3107

- 14) L. Tewordt and Th. Wolkhausen: Solid State Commun. **74** (1990) 515
- 15) R.C. Yu, M.B. Salamon, J.P. Li and W.C. Lee: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1431
- 16) P.J. Ouseph and M. Ray O'Bryan: Phys. Rev. B **41** (1990) 4123
- 17) H. Fujishiro, S. Kohayashi, M. Ikebe, K. Noto and K. Yokoyama: submitted to Cryogenics