

Y-Ba-Cu-O 系超電導体の電気抵抗による臨界温度の測定

井戸 敏之*, 寺田 弘*, 武藤 三郎*

Measurement of Critical Temperature of Y-Ba-Cu-O Superconducting System from Electrical Resistivity

Toshiyuki IDO*, Hiroshi TERADA*, and Saburo MUTO*

(Received May 9, 1988)

The superconducting transition temperature has been investigated by measuring the electrical resistivity for Y-Ba-Cu-O system which was prepared by sintering method. The highest zero-resistance temperature is 95 K. The optimum preparation condition is as follows: Sintering was carried out in O₂ atmosphere at 980°C for 5 hrs. after pre-sintering at 900°C for 5 hrs. Both critical temperatures of YBa₅Cu₆O_y and YBa₉Cu₁₀O_y are lower than that of YBa₂Cu₃O_y. Systems of YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_y and YBa_{2-x}Ca_xCu₃O_y also have lower zero-resistance temperature than YBa₂Cu₃O_y.

1. まえがき

高温超電導体は、1986年4月ベドノルツら¹⁾により、その可能性が発表されたが、同年11月の田中ら²⁾による確認以来、非常に多くの研究がなされ、Y-Ba-Cu-O系では零抵抗温度が90 Kに達している。しかしながら超電導のメカニズムは勿論のこと、作成法もまだ十分確立されていない。粉末焼結法に限っても、最適焼成条件などまだよくわかっていないことが多い。本研究では、粉末焼結法により作成したY-Ba-Cu-O系超電導体の焼成条件による零抵抗温度の変化、外部磁界による臨界温度の変化、組成比およびBaの一部を他の元素で置換した場合の臨界温度に及ぼす影響について、電気抵抗を測定することにより、実験的に調べた結果について述べ、検討する。

2. 実験方法

試料は、表1に示す純度の原料粉末を用い、所定の混

合比によく混ぜ合せ仮焼成後、再び粉碎成形した後、本焼成を行った。詳細は別報に述べる³⁾。

表1 試料作成に用いた原料粉末

元素	原料粉末
Y	99.9% Y ₂ O ₃
Ba	99.9% BaCO ₃
Sr	99.5% SrCO ₃
Ca	99.9% CaCO ₃
Cu	99.9% CuO

抵抗率の測定は、直流4端子法を用いて行った。図1に示すように、試料表面に0.1 mmφの銅線を銀ペーストを用いて接着し電極とした。試料は極低温用クライオスタットに入れ、真空にした後、試料に10 mAの電流を流し、室温から12 Kまで降温しながら、電圧降下を温度の関数としてX-Yレコーダに記録した。

*電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

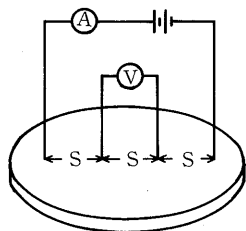


図1 直流4端子法による抵抗率測定の実験図

3. 実験結果および検討

抵抗率 ρ は, 図1において電流 I , 電圧 V , 針の間隔を S とすると, 無限に大きい試料では,

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot 2\pi S$$

と表わされる。しかしながら, 試料の大きさは, 直径 11 mm, 厚さ 2 ~ 3 mm の薄い円板であり, 試料の形状による補正を行い, 抵抗率を算出した⁴⁾。また試料の温度は, 金+0.07%鉄対クロメルを使用しており, 温度を降下させながら測定した曲線と, 温度を上昇させながら測定した曲線が, 0.1 K 以内で完全に一致しており, 実験より得られた零抵抗温度の測定誤差は, 温度計の精度 ± 0.3 K 以内と考えられる。

図2に酸素中 900°C で 5 時間仮焼成した後, 酸素中 980°C で 5 時間本焼成し, その後酸素中 400°C で 30 時間アニールした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗率の温度依存性を示す。室温における抵抗率は, 5 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ であり, 温度が下がると共に減少し金属と同じ振舞を示す。オンセットの温度および零抵抗温度は, それぞれ 97 K および 95 K であり, 作成した試料のうちで最も高い零抵抗温度を示した。

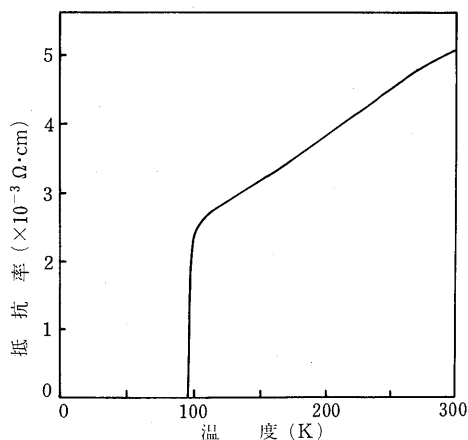
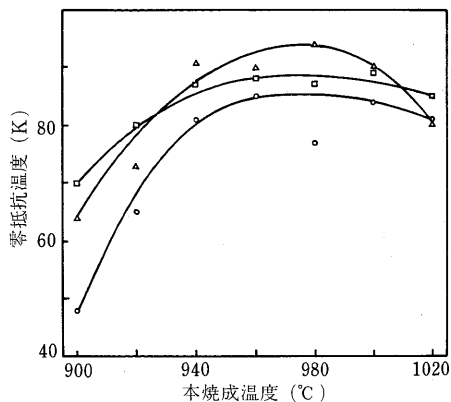
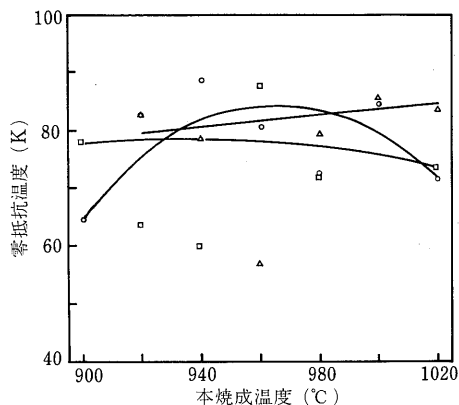


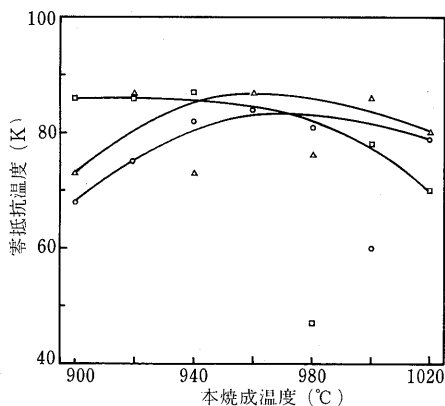
図2 仮焼成条件900°C 5時間, 本焼成条件980°C 5時間それぞれ酸素雰囲気中で行った後, 400°C 30時間酸素中でアニールした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗率-温度特性



(a)



(b)



(c)

図3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の零抵抗温度-本焼成温度特性

本焼成時間は(a)5時間, (b)20時間, (c)30時間であり, 仮焼成条件は, 5時間一定で, $\circ$ 850°C, $\triangle$ 900°C $\square$ 950°Cである。

次に仮焼成時間を 5 時間一定とし, 仮焼成温度をパラメータとして, 零抵抗温度の本焼成温度依存性を調べたのが, 図3である。本焼成時間は (a) が 5 時間, (b) が 20 時間, (c) が 30 時間である。図3 (a) では仮焼成温度に関係なく, 本焼成温度 980°C 付近で零抵抗温度が最も高く

なる。図 3 (b)では仮焼成温度が、850°C の場合には、960°C~980°C で最も高くなるが、他の仮焼成温度ではあまりはっきりとした依存性は見られなかった。本焼成温度が 30 時間では、仮焼成温度が 950°C の場合、本焼成温度が 900°C ですでに最も高いが、仮焼成温度が 850°C と 900°C では、960°C 付近で最も高くなる。この試料は、1000°C 以上では一部溶融しはじめ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の組成が、 Y_2BaCuO_5 +融液に変化する⁵⁾。 Y_2BaCuO_5 は緑色をした高抵抗体であり⁶⁾、そのため本焼成温度が 1000°C 以上では、臨界温度が低くなるものと考えられる。一方本焼成温度が低い場合には、各原料粉末が相互に十分固相拡散せず、未反応部分が残ると考えられる。また長時間焼成すると、原料の一部が炉心管の管壁に付着することから、組成比にずれを起すことも考えられる。したがって、最も適当な焼成時間が存在すると思われる。これは原料粉末の粒度に大きく依存し、粒径が小さい程短時間で均一な組成になると考えられる。本研究では、仮焼成温度 900°C 5 時間で、本焼成温度 980°C 5 時間で最もよい結果が得られた。

次に臨界温度の異なる試料に磁界を加えた場合の、抵抗率の温度変化を図 4 に示す。a は b に比べ抵抗率も 1

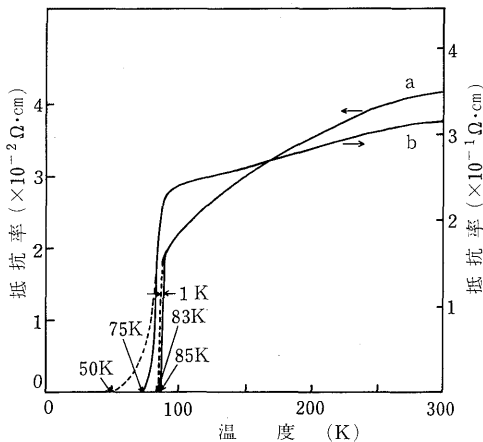


図 4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗率-温度特性の磁界依存性
実線は磁界のない場合、破線は 0.3 T の磁界を加えた場合。a は仮焼成条件 900°C 5 時間、本焼成条件 1000°C 5 時間、b は仮焼成 900°C 5 時間、本焼成 950°C 5 時間、それぞれ酸素雰囲気中で行った試料

桁も低く、磁界のない場合の臨界温度は、a では 85 K、b では 75 K である。これらの試料に 0.3 T の磁界を加えた場合、a では 1 K だけ低温側にずれるのに対し、b では低温側に大きく裾を引き、臨界温度は 50 K となり磁界のない場合に比べ 25 K も低くなる。ジョセフソン接合は外部の磁界に対して大きな影響を受けるため、b の試料では試料の一部がジョセフソン接合的になっている

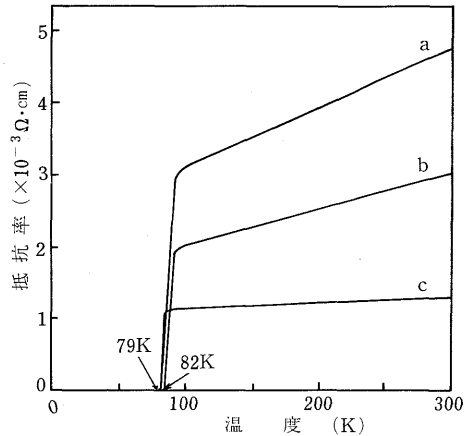


図 5 異なる組成比の Y-Ba-Cu-O 系の抵抗率-温度特性 a YBaCu_2O_y , b $\text{YBa}_5\text{Cu}_6\text{O}_y$, c $\text{YBa}_9\text{Cu}_{10}\text{O}_y$

と考えられる。すなわち、焼結によって多結晶ができているとすると、粒間又は粒内の不均質部分がジョセフソン接合的となり、大きな磁界依存性が現われると思われる。また抵抗率が a より b が大きい点も、粒界などの抵抗が影響しているものと考えられる。したがって a は b より均質な組成と考えられる。

図 5 は Y-Ba-Cu-O 系において、Y, Ba, Cu の比が a では 1 : 1 : 2, b では 1 : 5 : 6, c では 1 : 9 : 10 の組成である。1 : 5 : 6 は 155 K で⁷⁾、1 : 9 : 10 は 300 K で⁸⁾ほぼ抵抗が零になる組成比である。a と c では臨界温度は 79 K, b では 82 K であり、1 : 2 : 3 の比でなくても 80 K 位の臨界温度は得られるが、報告されているような高い臨界温度は認められなかった。この場合どちらの組成においても、1 2 3 組成と同様に (Y + Ba) : Cu = 1 : 1 となっており、ペロブスカイト構造

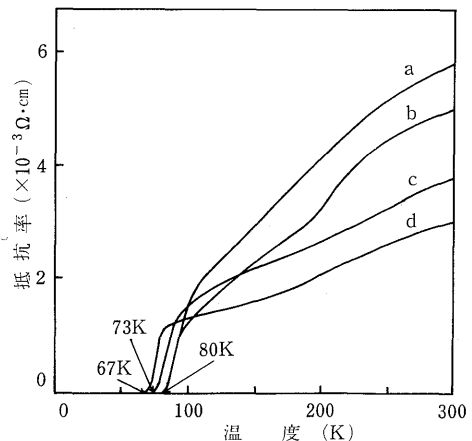


図 6 $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗率-温度特性 a $x=0.05$, b $x=0.1$, c $x=0.15$, d $x=0.2$

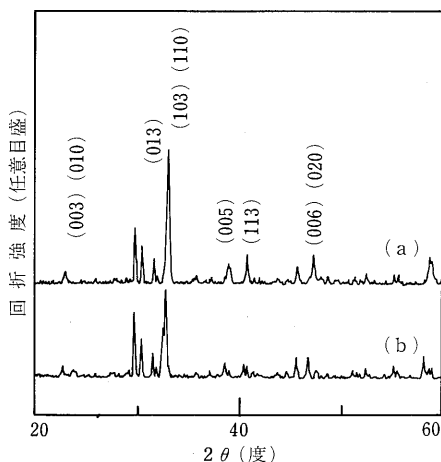


図7 (a)YBa_{1.8}Sr_{0.2}Cu₃O_yおよび(b)YBa₂Cu₃O_yの粉末X線回折パターン

は保たれていると考えられる。しかも、3価のYが2価のBaに比べて少なくなっており、CuとOの比が変化しなければCuの原子価が増えることになり、ホール濃度を増加させると考えられ、より高い臨界温度を期待したものと考えられる。しかしながら、原子間距離や原子の種類も超電導特性に大きな影響を与えたと考えられ、本研究ではその効果は認められなかった。

図6には、Baの一部をSrで置換した場合の抵抗率の温度特性を示す。Srが入ると共に臨界温度は低温側にずれる。BaおよびSrのイオン半径は、それぞれ1.35 Åおよび1.13 Åであり⁹⁾、図7に示すX線回折の結果からも格子定数が小さくなっていることがわかる。図8に示すYBa_{2-x}Ca_xCu₃O_yでは、 $x=0.1$ では90 Kで零抵抗を示す成分と80 Kで零抵抗になる成分が混在していると考えられるが、 $x=0.2$ および $x=1$ では80 Kとなる。Caのイオン半径は、0.99 Å⁹⁾とSrに比べさらに小さくなるが、臨界温度の低下はあまり大きくないので、格子定数だけでなく、原子の種類も臨界温度に大きく影響していると考えられる。

4. まとめ

Y-Ba-Cu-O系超電導体を粉末焼結法により作成し、抵抗率の温度特性を測定することにより、臨界温度を決定し試料の評価を行なった。最も高い臨界温度は95 K

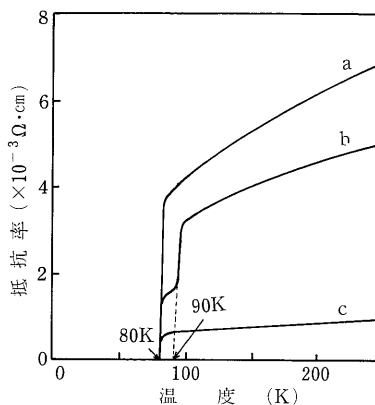


図8 YBa_{2-x}Ca_xCu₃O_yの抵抗率—温度特性 $a\ x=0.2$, $b\ x=0.1$, $c\ x=1$

が得られた。また仮焼成温度900°C 5時間で、本焼成温度980°C 5時間が最適の焼成条件である。YBa₅Cu₆O_yおよびYBa₉Cu₁₀O_yの異なる組成比においても、またBaの一部を他の元素で置換した場合においても、YBa₂Cu₃O_yに比べて高い臨界温度は得られなかった。

本研究を遂行するにあたり、X線回折装置の利用およびご指導いただきました本学工学部工業化学科渡辺 誠教授、実験の手助けをしていただいた電気工学科岡田 博氏、昭和62年度卒研究生に心より感謝の意を表します。なお本研究は、昭和62年度中部大学特定研究費によって行われたものであり、大学当局に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller: Z. Phys. B 64(1984)189.
- 2) S. Uchida *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1.
- 3) 寺田弘他: 中部大学工学部紀要 24(1988). p.27
- 4) 西沢潤一, 宮本信雄: 半導体材料学(近代科学社, 1968)p.60.
- 5) 高田潤他: 粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集II(昭和62年)p.34.
- 6) T. Iwata *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L647.
- 7) 宮崎信行: 日経マイクロデバイス 第26号(1987)p.46.
- 8) 内田慎一: 同上 第29号(1987)p.S2.
- 9) 宇野良清他訳: 固体物理学入門(丸善, 昭和41年)p.71.