

## 酸化物高温超伝導体 $Gd_x Y_{1-x} Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$ の転移温度

### Transition Temperature of the High - $T_c$ Oxide Superconductor $Gd_x Y_{1-x} Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$

田 中 稔次郎・倉 元 三七子

Toshijiro TANAKA and Minako KURAMOTO

(Received September 16, 1988)

The high -  $T_c$  superconductor  $Gd_x Y_{1-x} Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$  was prepared and characterized. Resistivity measurements were performed to determine the superconducting properties of the samples. Onset of superconductivity of  $YBa_2 Cu_3 O_{7-\delta}$  sample was found above 90K.

#### § 1 はじめに

スイスのIBMチューリッヒ研究所のBednorzeとMuller<sup>1)</sup>によるLa-Ba-Cu-O系の酸化物超伝導体の発見は、科学界だけでなく産業界も含めて科学史上空前の超伝導フィーバーを引き起こした<sup>2)</sup>。この物質は $(La_{1-x} Ba_x)_2 CuO_4$ で30K級の超伝導体である。さらに、90K級のY-Ba-Cu-O系超伝導体の発見<sup>3)</sup>によって液体窒素(77K)を冷却に使うことができるようになったため、高温超伝導の研究だけでなくその実用化に向けてのより優れた高温超伝導物質の探索が続けられている。従来の超伝導体の最高の臨界温度は $Nb_3 Ge$ の23.2Kで、実用材料では $Nb_3 Sn$ の17Kが最も高く、これらはいずれも液体ヘリウム(4.2K)による冷却を必要とした。

ところで、高温酸化物超伝導体は全てY, Laなど希土類元素を含んでいるが、ごく最近Maeda達<sup>4)</sup>によってBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物で100Kを超える超伝導性が発見され大きな反響をよんでいる。この超伝導物質は希土類元素を含まないという資源的な問題と水に強いことなど、その実用性の面でも非常に注目されている。高温超伝導の新物質の探索はY-Ba-Cu-O系やBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物<sup>5)</sup>などさまざまな方向に展開されているが、我々は高温超伝導のメカニズムの解明だけでなくより高い転移温度をもつ物質を求めて、 $YBa_2 Cu_3 O_{7-\delta}$ にGdなどをドーブした場合の超伝導転移温度 $T_c$ の変化を調べる。なお、これまでに発見された100K以上の $T_c$ をもつ酸化物高温超伝導体は、 $BiSrCaCu_2 O_x$ <sup>5)</sup>や $TlBa_2 Ca_3 Cu_4 O_y$ <sup>6)</sup>などである。§ 2では試料の製法について述べ、§ 3では電気抵抗の測定方法とその結果および転移温度について述べる。また最後の節では、実験結果の考察を行う。

## § 2 試料の作製法

Y - Ba - Cu - O 酸化物の試料作製法は固相反応法と共沈法があるが、ここでは固相反応法について我々の方法を述べる。酸化物超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の試料を作製する原料は  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  と  $\text{CuO}$  である。すなわち、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  および  $\text{CuO}$  を Y, Ba, Cu のモル比が 1 : 2 : 3 となるように秤量し、乳鉢で約 1 時間よく混合する。このとき原料はできるだけ粒径の小さい微粉末を使用するのが望ましい。混合された原料粉末を磁製のルツボかポートに入れ、電気炉内に熱電対といっしょにセットし、得られた焼成体は  $900\sim 930^\circ\text{C}$  の温度で 8 時間程度仮焼きする。仮焼きした原料は反応して黒色を示すが、これを再び乳鉢で十分粉碎混合（約 1 時間）し、直径 10mm, 厚さ 1 mm のペレット状に成型して、 $910\sim 930^\circ\text{C}$  で 3 時間程度焼結した。その後、ゆっくりと炉冷し、 $550\sim 580^\circ\text{C}$  で 10 時間程度熱処理すると試料が得られる。熱処理には酸素雰囲気が必要であり、そのため電気炉の中に空気を流すかあるいは  $\text{BaO}_2$ （過酸化バリウム）を原料と離して炉内に置き、酸素を放出させた。これは  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  が高温相の正方晶系（超伝導を示さない）から超伝導を示す斜方晶系へ構造転移をするときに酸素が必要になるからである。なお、電気炉内にアルメル・クロメル熱電対をセットし、サーモメータで炉内の温度を表示した。また、スライダックで電気炉の温度制御をすることにより、焼結条件を満たすようにした。試料を作製する場合の注意すべき点は、(1)均一なできるだけ微粉の原料を用い、十分混合すること、(2)焼結温度の管理をきちんと行うこと、(3)冷却時の熱処理を厳重にすること、である。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  は超伝導体の満たすべき基準、いわゆる“田中の基準”①電気抵抗がゼロ、②マイスナー効果の存在、③実験の再現性、④安定性をすべて満たす典型的な酸化物高温超伝導体である。そこで、この物質に Gd をドーブして  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  の試料を作り、超伝導転移温度  $T_c$  と Gd の濃度  $x$  との関係を調べる。

## § 3 電気抵抗の測定と臨界温度

試料の電気抵抗の温度変化を直流四端子法によって測定する。まず、試料  $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.5, 1.0$ ) のペレットをシリコングリースを用いてホームベース状の銅板の上に固定する。このペレット試料に直径 0.1mm 程度の銅線 4 本を銀ペーストを用いて接着し、これらを電流用 (A, B) および電圧測定用 (X, Y) の各 2 端子とする。また絶対温度計測用 IC の AD-590JH を銅板の試料のそばに接着し試料の温度を計測、そしてデジタルマルチメータで表示する。なお、この温度計測では数 K 程度の誤差をとる。電気抵抗の測定装置のブロック図を図 1 に示す。

測定方法は、4 端子のうち外側の 2 端子 (A, B) に 30mA 位の一定電流を流し、内側の 2 端子 (X, Y) 間の電位差をデジタルマルチメータ（直流測定範囲  $0.1\ \mu\text{V} \sim 1099.99\ \text{V}$ ）で測定

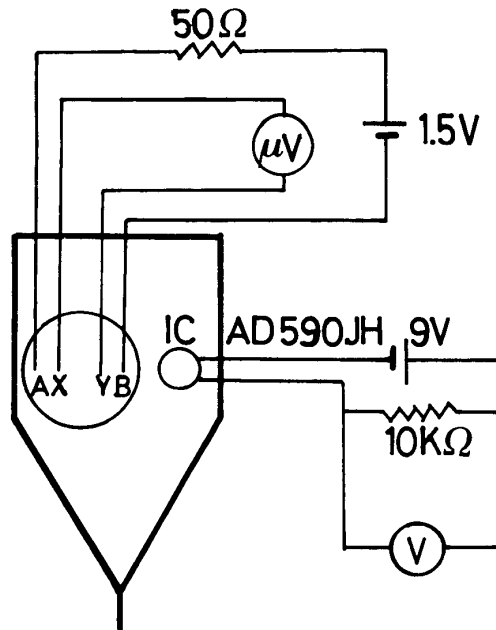
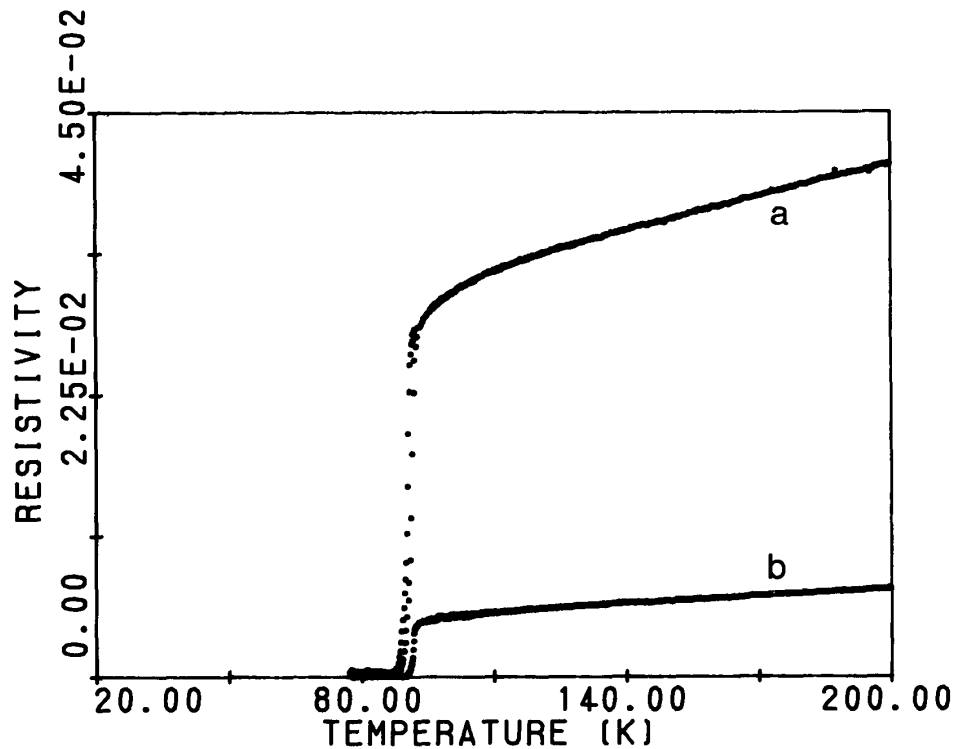


図1．電気抵抗および温度の測定回路

し、試料の抵抗を求める。試料をセットした銅板を液体窒素が入っているデュア一瓶の中に徐々に入れ、デジタル・マルチメータに表示された温度と電位差を読み取る。室温(300 K)から1, 2 K間隔で電位差を記録する。試料と銅板の温度が同じになるように、ラボジャッキを用いて非常にゆっくりとデュア一瓶を上昇させなければならない。温度を徐々に下げながら電位差を測定していくと、ある温度で電位差が突然、急激に減少し始める。この温度を  $T_{co}$  ( $T_c$  onset), さらに温度を下げると電位差がゼロまたは非常に小さくなってゼロのまわりでゆらぐが、この温度を  $T_{ce}$  ( $T_c$  end) といい、試料がバルク的に超伝導状態へと転移したことを示す転移温度(臨界温度)で、いわゆる  $T_c$  である。電気抵抗の絶対値は、オームの法則を用いて電位差と電流の値から簡単に求めることができるが、転移温度の決定に必要なので、電位差 (mV) のままで表示する。

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の組成をもつ典型的な酸化物高温超伝導体の電気抵抗-温度特性を図2に示す。二つの試料 a, b の電気抵抗の絶対値は異なるが、似たような温度依存性を示している。すなわち、室温から温度を下げていくと、それに従って徐々に抵抗が減少していき、通常の金属の振舞いと同じである。さらに低温にすると90 K近傍で抵抗は急激にゼロとなり、正常状態から超伝導状態へ転移したことがわかる。試料 a は  $T_{co}=92.0$  K,  $T_c=88.9$  K で、試料 b は  $T_{co}=91.8$  K,  $T_c=90.4$  K である。試料 a, b は同じ組成であっても電気炉内の温度分布が一様でないために、焼結条件が微妙に異なり、 $T_c$  の値や電気抵抗の温度変化に若干の差が生じるものと思われる。

我々の研究室でも  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  については  $T_c$  が90 K級の高温超伝導体を安定して作製できる。そこで典型的な  $T_c$  が90 K級の酸化物超伝導体  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  に、Y のかわりに Gd を混入

図2.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の電気抵抗の温度変化

しGdが転移温度にどのような効果をおよぼすか、すなわち、 $\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の電気抵抗—温度特性および $T_c$ の $x$ の依存性を調べた。この試料は§2の試料作製法に従って作製したもので、CuO 1 gに対してGd, Y, Ba, Cuのモル比が $x : (1-x) : 2 : 3$ となるように $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , CuOの原料を秤量し、試料を焼結した。GdはYと同様、希土類元素の一つであるが、その化合物の性質は、セリウム族化合物とイットリウム族化合物との中間にあり、イオン半径の違いからペロブスカイト型結晶構造に何らかの影響を及ぼし、それが転移温度 $T_c$ の向上に寄与することが期待された。しかしながら、Gdのドーピングは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の転移温度を著しく低下させるという結果になった。(また、Gdの濃度 $x$ の値によって電気抵抗の温度変化が著しく異なることもわかった。)焼結条件を変えて $T_c$ のGd依存性がどう変わるかを調べてみることは今後の課題である。

この測定方法では液体窒素温度(77K)までしか測定できないし、温度コントロールも手動のため正確さを欠くが、測定方法が非常に簡単のため物理教育の立場からは注目されている。温度計測を正確にするためには、熱電対にAuFe-クロメルまたはAuFe-Agを用いればよい。なお、試料全体のマイスナー効果を確認するために、試料を液体窒素で冷やし、強力なネオジム磁石の上に置いて反発または浮くかどうかを調べた。酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $T_c=90.4\text{K}$ )のマイスナー効果を写真1に示す。

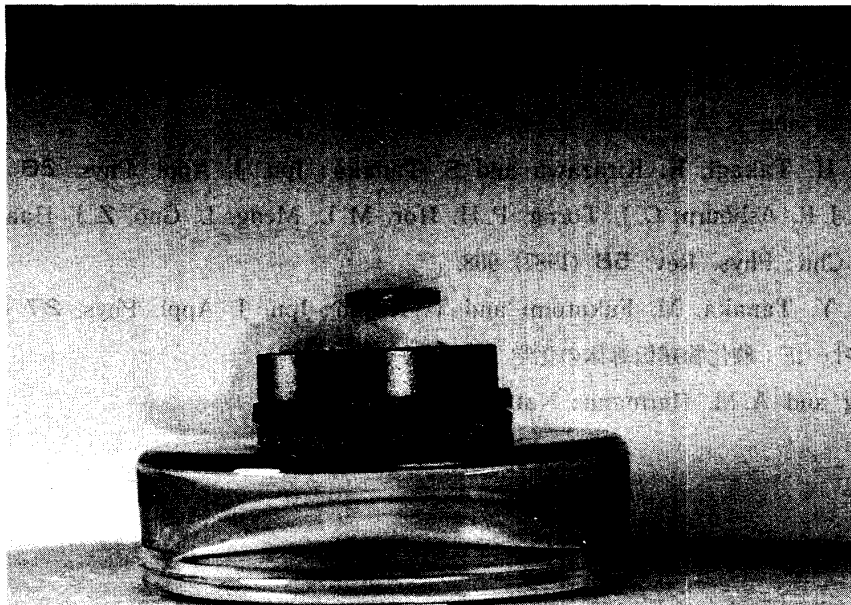


写真1  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の超伝導を確認するマイスナー効果  
下にあるのがネオジム磁石

#### § 4 おわりに

酸化物高温超伝導体  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の電気抵抗の温度変化および転移温度  $T_c$  の測定をした。また、より優れた酸化物超伝導物質の探索と高温超伝導メカニズム解析のためのデータを得る目的で、Gd を  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  にドーピングした  $Gd_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  の試料を作り、電気抵抗-温度特性を測定した。転移温度  $T_c$  に対する Gd の濃度  $x$  依存性は、 $T_c$  の向上は見られず、逆にかなり低下させる傾向さえ示した。試料作製の際の熱処理条件も各試料ごとに微妙に異なるので結論を早急に下すことは問題であるが、Gd をドーピングすることによる  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  の  $T_c$  の大幅な向上は困難のようである。しかし  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  は  $T_c$  が 90 K 級の代表的な酸化物高温超伝導体として作製法も確立してきたので、この物質をベースにしてより高い  $T_c$  の新物質の開発にアプローチしていくのも一つの方法であろう。現在では、新物質  $BiSrCaCu_2O_x$  などの  $T_c$  は 100 K を越えており、より高い転移温度をもつ超伝導体の探索は 90 K 級から 100 K 級の物質へとステージを変えている。いずれにせよ高温超伝導物質の研究は、新しい超伝導機構の解明とともに、常温超伝導をめざして今後ますます盛んになるものと思われる。

最後に、この研究についての有益な御助言を頂いた鹿児島大学理学部物理学教室の古川一男先生、工学部電子工学教室の住吉文夫先生、工学部工業物理学教室の小原幸三先生に深く感謝致します。また、鹿児島大学工学部電気工学教室の広岡繁先生には、高温超伝導のメカニズムについていろいろと議論して頂きました。ここに記して厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller: Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- 2) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1.
- 3) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, M. L. Meng, L. Gao, Z. J. Haang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. **58** (1987) 908.
- 4) H. Maede, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L209.
- 5) 前田弘, 戸叶一正: 酸化物超伝導体の化学, 講談社, 55 (1988).
- 6) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: Nature **332** (1988) 55.