

卒業論文

Bi-Sr-Ca-Cu-O の作成と電気抵抗測定

指導教官 毛利 信男 教授

2003 年 3 月

埼玉大学理学部物理学科

原 良平

1	序論.....	3
i	目的.....	3
ii	Bi-Sr-Ca-Cu-O 系について.....	3
2	実験.....	4
i	試料の作成.....	4
ii	電気抵抗測定.....	5
iii	粉末 X 線回折測定.....	6
3	結果.....	7
i	X 線回折による結晶評価.....	7
ii	電気抵抗測定.....	10
4	考察.....	13
5	今後の課題.....	15
6	参考文献.....	16
7	謝辞.....	17

1 序論

i 目的

本実験は Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の銅酸化物超伝導体を作成し、粉末 X 線回折測定、電気抵抗測定によって評価した。この研究を通し、高温超伝導体、サンプルの作成法、評価法を学び、今後の研究に活かすのが目的である。

ii Bi-Sr-Ca-Cu-O 系について

1988 年に前田氏[1]により Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の銅酸化物超伝導体が発見された。これは Bi 系、または BSCCO 系と呼ばれる物質群 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+y}$ 、で表せる。この銅酸化物超伝導体は超伝導体転移温度 $T_c=110\text{K}$ を示し、それまで発見されていた $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$ ($T_c=40\text{K}$) $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ ($T_c=94\text{K}$) より高い転移点であった。

本研究で主に作成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ は $n=2$ に対応しており、Bi2212 などと呼ばれる。n の違いは BiO 面間に挟まれる CuO_2 面の枚数に一致し、n の値を変えることによって T_c を変化させることができる。Bi2201($n=1$), Bi2212($n=2$), Bi2223($n=3$)相はそれぞれ約 20K、80K、110K である。

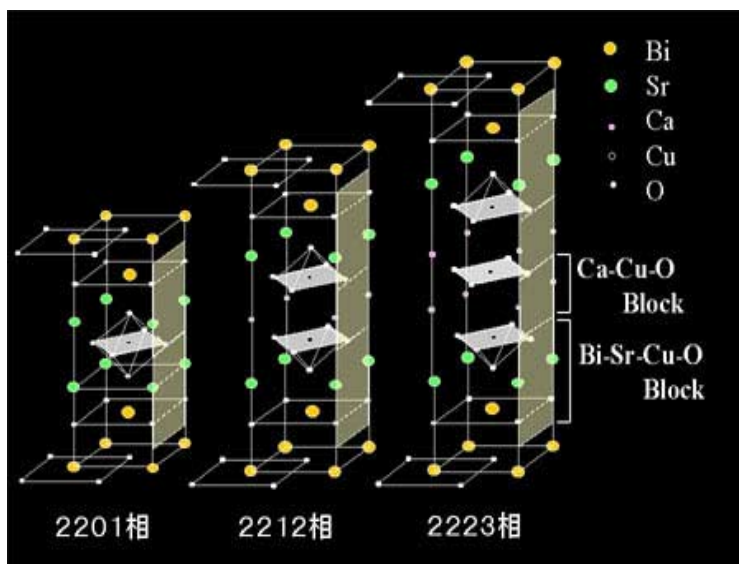


図 1 Bi 系超伝導体の結晶構造

2 実験

i 試料の作成

試料は2つのモル比のものを作った。一つは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ を作るために、高純度(99.9%)の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO をモル比 2:2:1:2 に混合したものである。もう一つは前田氏ら[2]により発表されたもっとも 110K 相ができやすいとされているモル比 1:1:1:2 に混合したものである。秤量する前に Bi_2O_3 は 500 で 4 時間、 SrCO_3 、 CaCO_3 は 400 で 3 時間、 CuO は 600 で 4 時間、電気炉に入れ、乾燥させた。余計な水分が含まれていないか X 線粉末回折によって確認した。 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO を混合し、乳鉢で 2 時間かき混ぜ、通常の高相反応法により合成した。かき混ぜたものを粉末のままアルミナ製のボートに乗せ、780 ~ 855、24 時間、仮焼成を行った。試料を電気炉から取り出し、再び乳鉢で 2 時間、粉砕した。粉砕した試料をプレス機(図 2 参照)の中に入れ、油圧ポンプで 1t の加重をかけ、12.6 のディスク状に成型した。再び成型した試料を電気炉に戻し、865 ~ 880 で 24 ~ 72 時間、本焼成を行った。その後、試料を様々な温度で大気中焼成、もしくは酸素雰囲気下焼成した。図 2 にそれぞれの焼成条件の詳細を示す。また、それぞれサンプルごとに焼成後には粉末 X 線回折測定を行った。

	混合したモル比	仮焼成	本焼成 1 回目	本焼成 2 回目	本焼成 3 回目
サンプル first	2:2:2:1	780°C 24h	880°C 24h	880°C 72h	400°C 20h
サンプル second	2:2:2:1	780°C 24h	880~°C、24h +330~°C、72h (※)		
サンプル third	1:1:1:2	855°C 24h	865°C 72h		

表 1 サンプルの焼成条件(上段が焼成温度、下段が焼成時間)

サンプル second は電気炉の不調のため正確な温度が不明であった。



図 2 プレス機

ii 電気抵抗測定

電気抵抗測定には Quantum Design 社製の PPMS(Physical Properties Measurement System)物性測定装置を用いた。測定時には電流を反転させて、サンプル上の温度勾配から生まれる熱起電力の影響を排除するため、交流 4 端子法で測定した。電流値は $100\ \mu\text{A}$ で測定をおこなった。全自動測定が可能であり、温度範囲 $2\text{K} \sim 300\text{K}$ で行った。

電気抵抗測定をするために試料をカッターの刃を用いて切り出し、800 番の紙やすりを用いて成形した。電気抵抗測定は図の 4 サンプルについて行った。

サンプル	焼成条件	試料のサイズ(mm ³)	端子間距離(mm)
A	first 本焼成 2 回目	2.50 × 2.20 × 9.50	3.6
B	first 本焼成 3 回目	2.40 × 1.85 × 6.40	1.85
C	second 本焼成 1 回目	1.45 × 1.20 × 5.50	0.65
D	third 本焼成 1 回目	2.05 × 1.10 × 7.70	2.4

表 2 各サンプルの焼成条件、試料サイズ、端子間距離

電気抵抗測定行うための試料への電極付けの準備について説明する。

- 1、 PPMS 専用の端子の基盤に、絶縁するためカプトンテープを貼り、さらに超伝導体を固定するために、両面テープを貼った。
- 2、 $50\ \mu$ のプラチナ線はライターの花であぶり、やわらかくしてから、スライドガラスの上に成形した超伝導体を置き、超伝導体をプラチナ線に接触させ、端を両面テープで止めた。同様の作業を 4 回繰り返し、図のように、酢酸ブチルで希釈した銀ペーストを盛った。

- 3、 30 分ほど乾燥させた後、プラチナ線の両端をカッターの刃で切り、PPMS 専用の端子の上に乗せた。
- 4、 電極に半田付けをして、測定準備完了である。

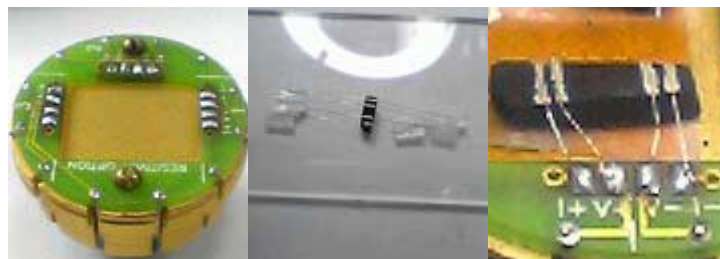


図 3 基盤の上に超伝導体をセッティングしたようす

iii 粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折装置の測定には、線源として Cu の K 線を用いた。

粉末 X 線回折測定を行うための準備を説明する。

- 1、 試料の一部を取り出し、メノウのすり鉢でアセトン、もしくはエタノールで 5 分程度湿式混合する。
- 2、 媒体が蒸発したら試料を専用ガラスに載せ、アセトン、もしくはエタノールでまんべんなく広げる。
- 3、 媒体が蒸発したら、粉末 X 線回折装置にセットし、準備完了である。

3 結果

i X線回折による結晶評価

各サンプルと Namgung 氏(青線) [3][4] (Orthorhombic $a=5.410$ 、 $c=30.84$)の粉末 X線回折パターンを示す。

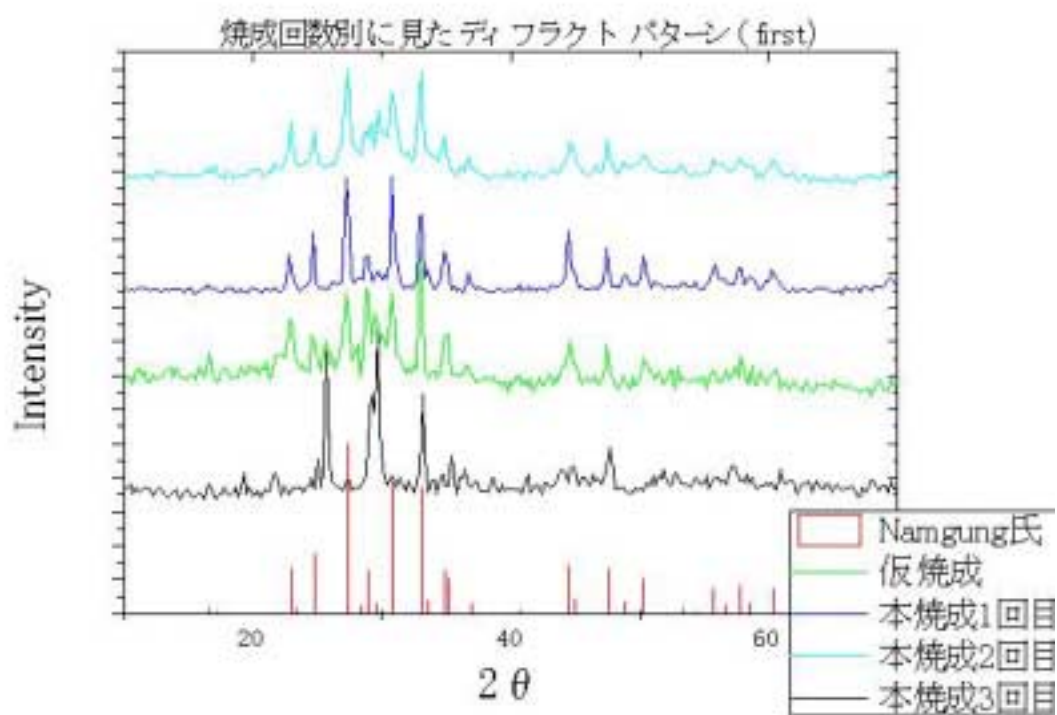


図 4 焼成回数別に見たディフラクトパターン(first)

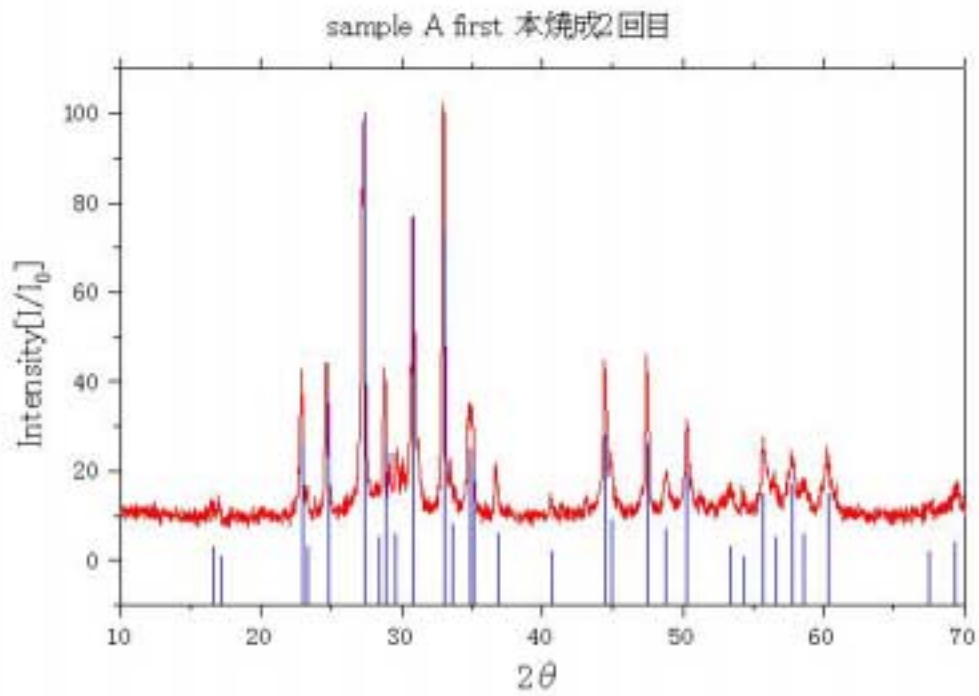


図 5 サンプル A(赤線)と Namgung 氏(青線) の粉末 X 線回折パターン。

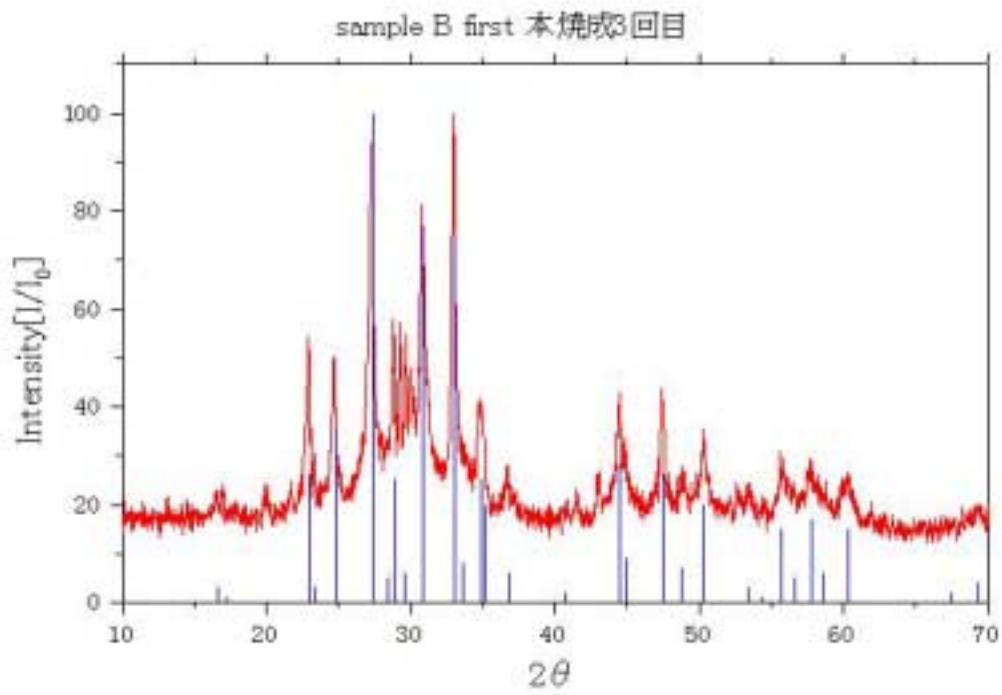


図 6 サンプル B (赤線)と Namgung 氏(青線) の粉末 X 線回折パターン。

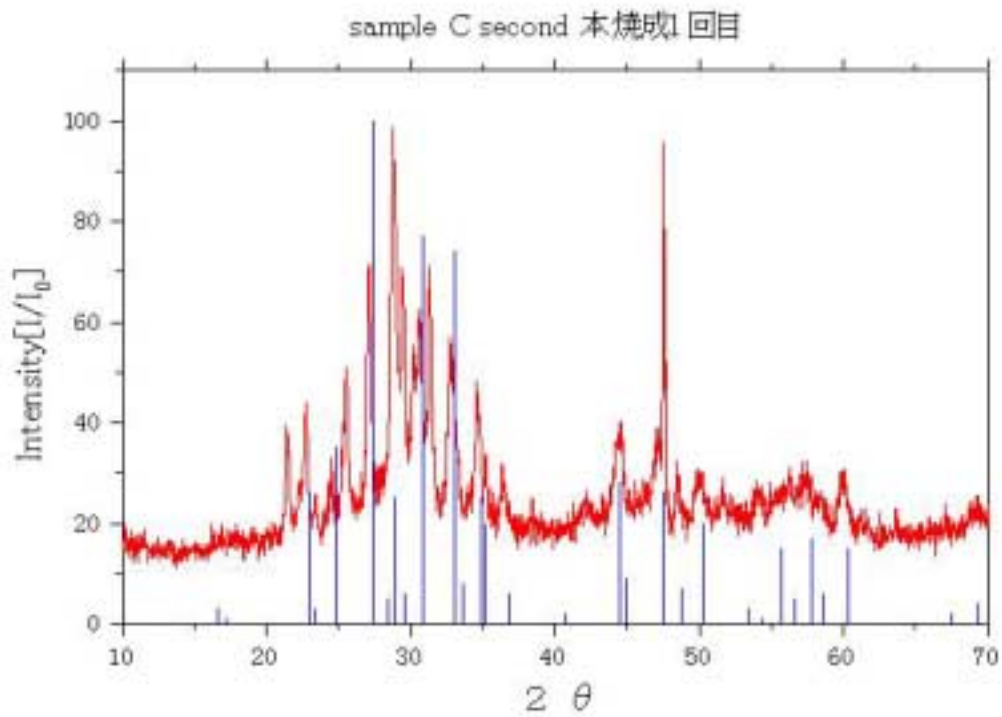


図 7 サンプル C(赤線)と Namgung 氏(青線) の粉末 X 線回折パターン。

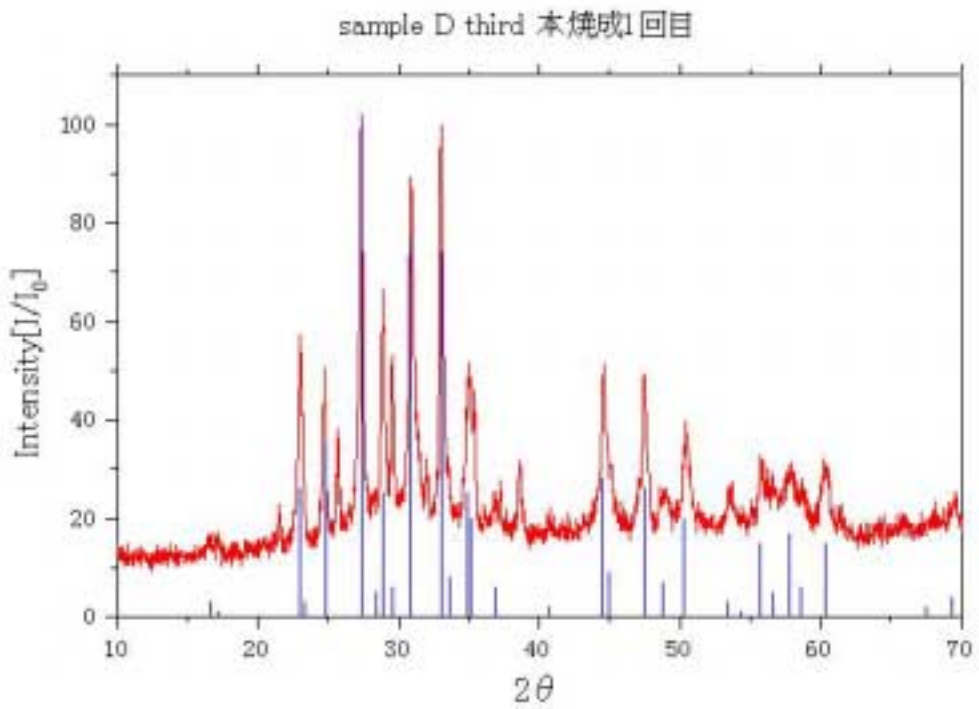


図 8 サンプル D (赤線)と Namgung 氏(青線) の粉末 X 線回折パターン。

ii 電気抵抗測定

各サンプルの電気抵抗率の温度依存性を示す。それぞれのサンプルについて 300K から 2 K の cooling 過程 (down) と 2K から 300K の heating 過程 (up) の結果を示す。

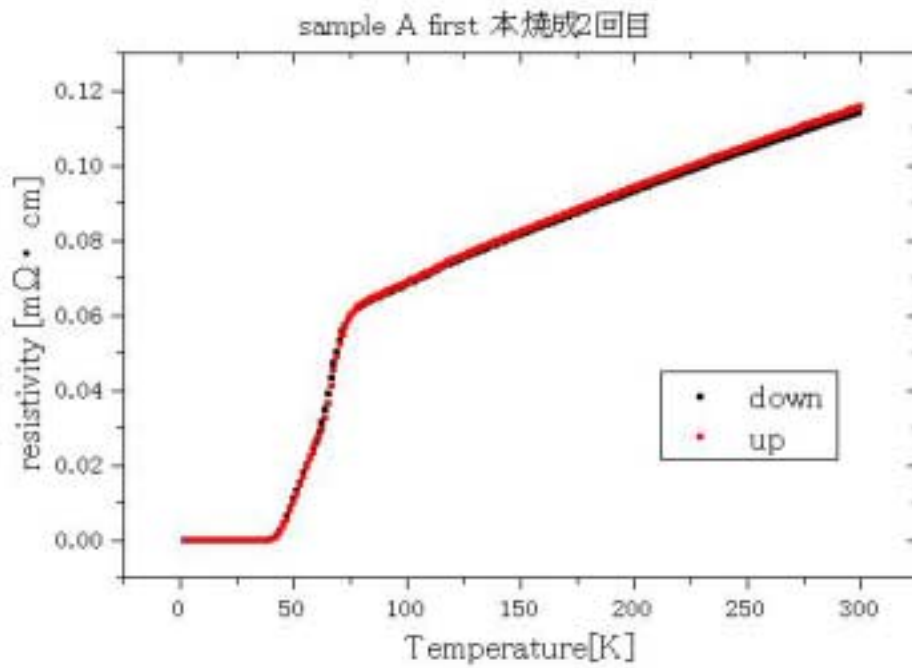


図 9 サンプル A の温度に対する電気抵抗率

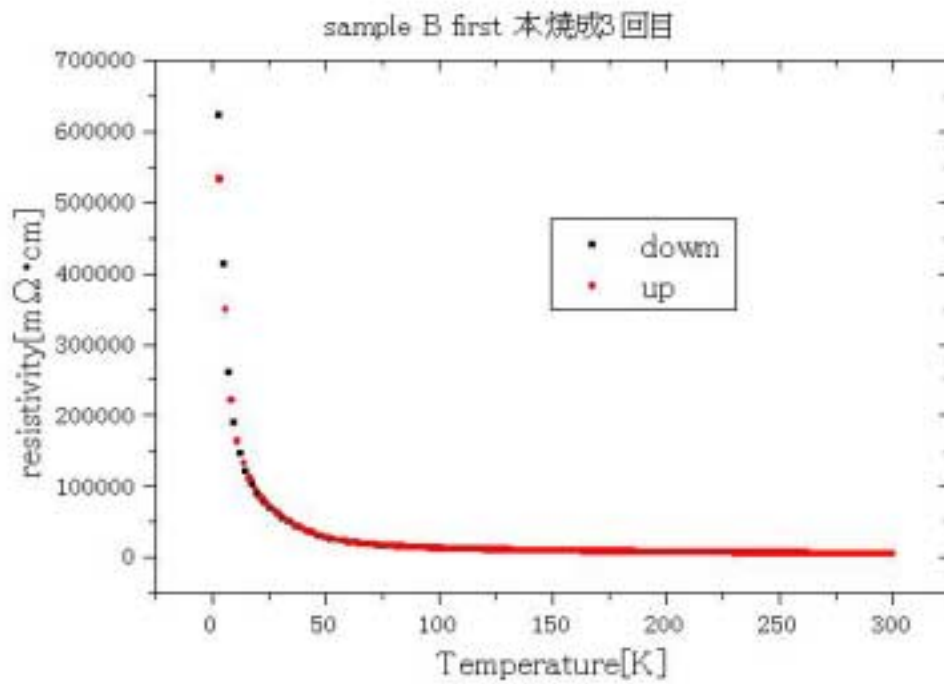


図 10 サンプル B の温度に対する電気抵抗率

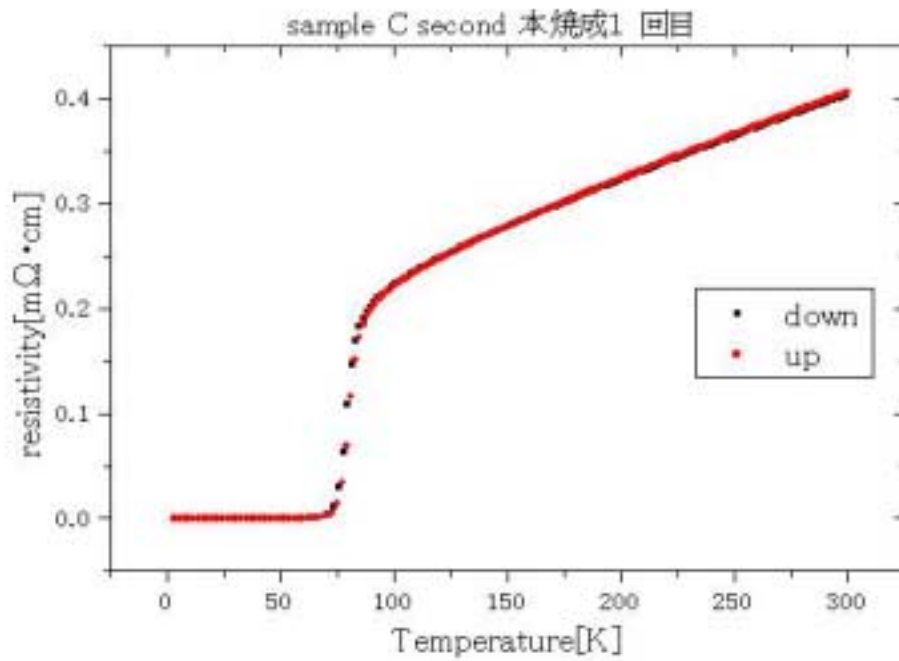


図 11 サンプル C の温度に対する電気抵抗率

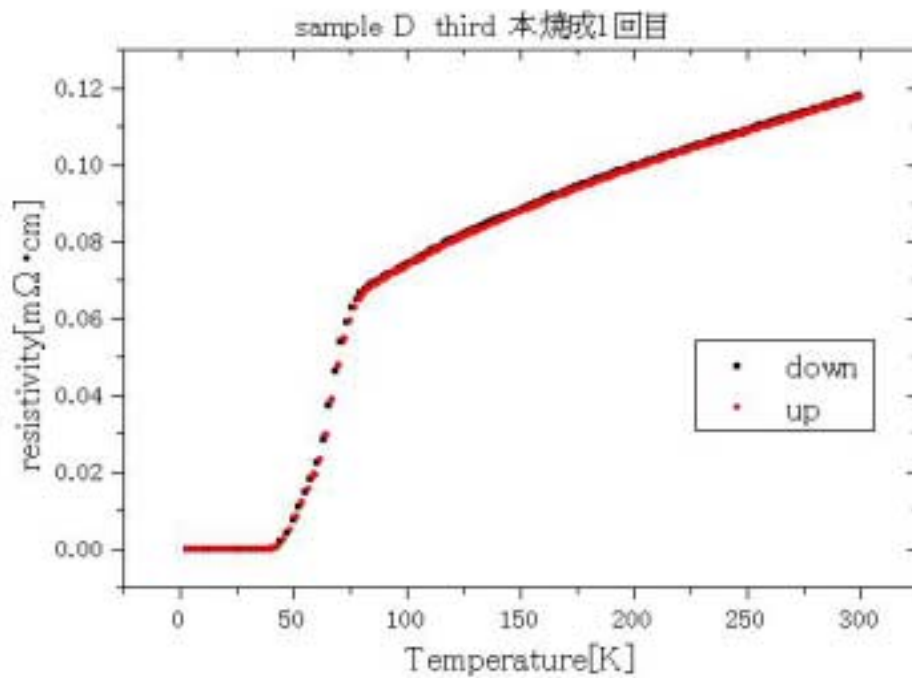


図 12 サンプル D の温度に対する電気抵抗率

4 考察

図 4 をみると、本焼成 2 回目までは順調に不純物ピークが抑えられており、本焼成 2 回目のサンプル A は Namgung 氏のディフラクトパターンと最も似たデータであった。しかし、同じ試料を 400 度でアニールした本焼成 3 回目のサンプル B は逆に不純物のピークが育ってきた。また、サンプル B は電気抵抗率も半導体的振る舞いを示すようになった。これらのことから低温アニールは Bi2212 相の形成に不利と考えられる。

サンプル C については図 4 の写真の示すとおり、炉の温度の不調から混合した粉末が溶けてしまっていた。金属光沢が見られる硬い部分と黒い粉末の部分に分かれていたため、ディフラクトパターンも Namgung 氏のデータと大きく異なっていた。しかし、電気抵抗測定では超伝導性を示した。サンプル A、D に比べ、C は電気抵抗率が 1 桁高い値を示した。電気抵抗率はサンプルの大きさによらず、電子密度 n に依存する量である。よって C は A、D に比べ、キャリアの密度が高いと考えられる。

サンプル D は混合するモル比を A、B、C とは違った比で混合したものだったが、前田氏の報告ではモル比 1:1:1:2 に混合したものは、もっとも 110K 相ができやすいとされていたが、そのように配合したサンプル D について 110K 相は確認できなかった。



図 13 サンプル C の様子

Bi系同属の化合物 Bi2201, Bi2212, Bi2223 相の T_c と y の関係を示す[5]。図 14 の示すように、超伝導転移温度 T_c は y に対してベル型の依存性を持つ。Bi2212 は金属組成に幅があるので、Cu リッチと Bi リッチの 2 組成について示した。同じ Bi2212 でも金属組成が違えば、 T_c - y の関係は著しく異なることがわかる。このように銅酸化物超伝導体は組成に非常に敏感である。表 3 の示すとおり、サンプル A, D が T_c を持つのは、 y が 0.20 ~ 0.25 程度の Bi2212 相がまんべんなくできているためと考えられる。それに対し、サンプル C の T_c は小さく、転移点も高いので y が 0.2 付近の Bi2212 相ができていると考えられる。

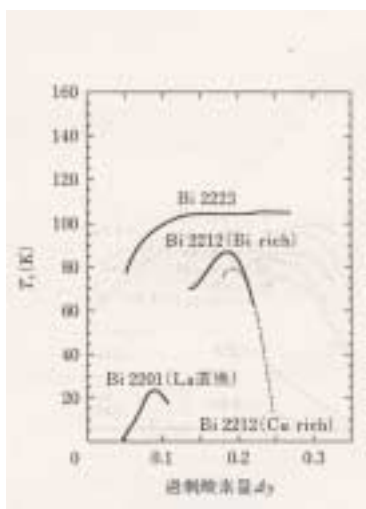


図 14 過剰酸素量 y に対する T_c

サンプル	焼成条件	T_{ON}	T_{OFF}	$\Delta T = T_{ON} - T_{OFF}$
A	first 本焼成 2 回目	80K	40K	40K
B	first 本焼成 3 回目	×	×	×
C	second 本焼成 1 回目	90K	70K	20K
D	third 本焼成 1 回目	80K	40K	40K

表 3 各サンプルについての T_c

T_{ON} は電気抵抗が下がり始める温度で、 T_{OFF} は電気抵抗が 0 になった温度を表す。

5 今後の課題

今回は電気抵抗測定を行ったが、超伝導体を SQUID で観測する方法も興味深い実験である。最近注目されている擬ギャップについても SQUID を用いて実験したい。

超伝導体の合成方法は他にも多数あり、酸素雰囲気での合成方法の手段もある。組成比、焼成条件を変え、狙い通りの組成比、過剰酸素量の BSCCO を作りたい。

電気抵抗率測定の際、試料の大きさや端子間の距離はそれぞれ同じ大きさを測るべきであった。というのは、毛利教授[6]によれば、電気抵抗率は試料が短く、厚い場合には一様な電流分布は実現しておらず、見かけの抵抗を凶っていることになるからである。

銀ペーストする際は焼き付けを行う方法もある。さらに銀ペーストを超伝導体に塗ってから、銀ペーストをすべきであった。

6 参考文献

- 1) H. Maeda , Y. Tnaka , M. Fukutomi . T, Asano : Jpn.J. Appl.Phys.27.No.2.L209.(1988)
- 2) K.Togano , H. Kumamura , H, Maeda : Jpn.J. Appl.Phys.27.No.3.L323.(1988)
- 3) C Namgung, J T S Irvine, E E Lachowski : Sppercond.Sci.Technol.2.140 (1989)
- 4) C Namgung, J T S Irvine, E E Lachowski : Sppercond.Sci.Technol.2.181 (1989)
- 5) 苗木 和夫、岸尾 光二 : 応用物理、第 66 卷、4 号 (1997)
- 6) 箕村 茂、毛利 信男 超高压 共立出版 p454 (1988)

7 謝辭