YBa₂Cu₃O_yの高温における電気抵抗と熱起電力

大阪大学 工学部 永井 宏, 横田 勝, 真島一彦 大学院 大林 健

Hiroshi Nagai, Masaru Yokota, Kazuhiko Majima and Ken Ohbayashi : Electrical Resistivity and Thermoelectric Power of YBa₂Cu₃O_y at High Temperature.

Effect of Fe substitution for Cu (up to 3at%) on the high temperature phase equilibria of YBa₂Cu₃O_y was investigated under various oxygen partial pressures by electrical conductivity, thermoelectric power measurements and X-ray diffraction. The YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y (x=0-0.03) had orthorhombic structure at room temperature. The electrical conductivity of YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y (x=0-0.03) increased abruptly at about 450°C and the temperature dependence of the resistivity showed a slope change at the temperature which corresponds to the orthorhombic-tetragonal transition. Arrhenius plots of the electrical conductivities of YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y measured under various Po₂ consisted of five straight lines. The temperatures at which the straight lines intersected were confirmed to correspond to the phase transition temperatures, which markedly decreased with increasing Fe content(x). The thermoelectric power of YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y (x=0-0.03) is negative across the entire temperature range and Po₂ range investigated, which indicates that YBa₂-(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y (x=0-0.03) is of n-type. The temperature dependence of the thermoelectric power was very similar to that of the electrical resistivity.

(Received May 27, 1988)

1. 緒言

酸化物超電導物質YBa₂Cu₃O_yのT_cを初めとする超電導特性が、製造条件すなわち熱処理温度、冷却速度、雰囲気中の酸素分圧などによって大きく影響されることは良く知られている。しかしながら、それらの基礎となる高温での相平衡、すなわち変態温度やそれに及ぼす雰囲気や添加元素の影響などについては、いまだ不明な点が多い。著者らは、前報[1]において、YBa₂Cu₃O_yの高温での相変態を、電気伝導度測定によって検出し得る可能性について報告した。本研究では、引き続き、YBa₂Cu₃O_yの相平衡に及ぼすFe添加の影響について、種々の酸素分圧の基で検討した。

2. 実験方法

試料は、Y₂O₃, BaCO₃, CuO, Fe₂O₃を原料とし、YBa₂Cu₃O_yおよびYBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_yの割合に配合し、仮焼(900°C, 24hr), 粉碎, 焼結(900°C, 24hr)した後、室温まで炉冷した。これを出発試料として、種々の酸素分圧のもとでの高温相平衡を、電気伝導度測定、熱起電力測定、熱天秤およびX線回折によって検討した。雰囲気は、酸素、空気およびAr/O₂混合ガスとし、その酸素分圧をZrO₂固体電解質を用いて制御と測定を行った。高温における電気伝導度は、直流4端子法によって、熱起電力は約1K/mmの温度勾配を与えて、長さ約10mm試料両端に発生する起電力を測定した。高温における相変化を明かにするため、種々の温度に4-20hr保持した後、液体窒素中に焼入れた試料の結晶構造および格子定数をX線ディフラクトメーターによって決定した。

3. 結果および考察

1) 高温電気抵抗

一例として, Fig. 1に, 種々の酸素分圧 P_{O_2} における YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y の Fe 置換量 $x=0.01$ について, 室温から 900℃ までの電気抵抗変化を示す。電気抵抗は 450℃ 付近から急激に増大し, 500~650℃ の温度範囲に屈折点が見られる。この傾向は, 前報 [1] の $x=0$ の場合と同様であるが, 屈折点の温度は x の増大にともなって低下すると同時に屈折点は不明瞭となる。前報において, YBa₂Cu₃O_y の電気伝導度を $1/T$ に対してプロットした場合, 数本の直線からなり, それらの交点が種々の相変態点に対応することを報告した。したがって, Cu の一部を Fe で置換した場合についても同様のプロットを行なった。Fig. 2に, 一例として種々の P_{O_2} における Fe 置換量 $x=0.01$ についての結果を示す。Fig. 2に見られるように, 電気伝導度の温度依存性は, いずれの P_{O_2} においても, 数本の直線部分からなっており直線部分の勾配は P_{O_2} を変化させてもほぼ等しい値を示し, その温度範囲では同一相であることを示唆している。したがって, これらの屈折点の温度と P_{O_2} とを, $x=0, 0.01, 0.02, 0.03$ について, Fig. 3 (a) (b) (c) (d) にプロットした。Fig. 3より明かなように, $x=0.03$ 以外は, A, B, C, D, E の領域からなっており, 各領域の境界温度は P_{O_2} の低下および x の増大にともなって急激に低下する。Fig. 4に, 大気中での各領域の境界温度を Fe 置換量 x に対してプロットし, 同時に各領域から液体窒素中に急冷した試料の結晶構造を示す。領域 C と D の境界が Orthorhombic-Tetragonal 変態点に相当し, 変態温度は x の増大にともなって急激に低下し, それとほぼ同様の傾向で他の境界温度も低下している。Maeno らは [2], 焼結後室温まで炉冷した YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y の場合, $x \geq 0.022$ では室温でも Tetragonal であったと報告している。一方, Noguchi らは [3], 焼結後, 室温まで冷却する途中で 550℃ および 350℃ で長時間約鈍した場合, $x \leq 0.035$ まで Orthorhombic であったと報告している。本実験においても, $x=0.03$ の試料を焼結後, そのまま室温まで炉冷した場合には, Orthorhombic 相と Tetragonal 相とからなっていたが, Fig. 4の B 領域に相当する 450℃ で 64 h r 保持後, 室温まで炉冷した場合には, Orthorhombic 単相となった。これは, Fig. 4に見られるように, $x=0.03$ での変態温度が 550℃ まで低下しているため, 焼結後に炉冷した場合には, 充分な酸素が供給されないために, 平衡に達していないものと考えられる。すなわち, 冷却条件に試料の特性が著しく依存することが分かる。

Fig.1 Electrical resistivity of YBa₂(Cu_{0.99}Fe_{0.01})₃O_y as a function of P_{O_2} .

Fig.2 Electrical conductivity of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_3\text{O}_y$ as a function of $1/T$ under various Po_2 .

Fig.3 Transition temperatures of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ as a function of Po_2 .

(A) $x=0$, (B) $x=0.01$, (C) $x=0.02$, (D) $x=0.03$

Fig.4 Transition temperatures of YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_y as a function of x.

2) YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_yの高温熱起電力

本実験では、YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_yの高温相変態に対して熱起電力がどのように変化するかを検討するため、900℃の熱起電力を種々の酸素分圧において測定した。Fig. 5および6に、x=0および0.01の熱起電力の温度依存性をそれぞれ示す。図より明らかなように、熱起電力の値は約450℃から急激に増大し、Orthorhombic-Tetragonal変態温度で屈折を示す。その温度依存性は、電気抵抗の温度依存性と極めて良く似た傾向を示すが、電気抵抗の場合には室温から900℃まで昇温した場合の電気抵抗の増加量が、xの増大にともなって増大するのに対して、熱起電力の場合にはその増加量が、xの増大にともなって減少しており、電気抵抗と完全には対応していない。また、熱起電力を1/Tに対してプロットすると、この場合にも、数本の直線部分からなり、その交点の温度は、電気伝導度の場合と一致した。熱起電力は、本実験条件下では、いずれも負の値を示しており、n-型であることを示している。YBa₂Cu₃O_yの熱起電力については、低温においても測定例は極めて少なく[4][5]、その符号においても一致していない。熱起電力の温度、酸素分圧、Fe置換量x依存性および符号については、さらに詳細な測定と検討が必要である。

Fig.5 Thermoelectric power of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ as a function of temperature.

Fig.6 Thermoelectric power of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$, $x=0.01$

4. 結言

1) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ の高温電気抵抗は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同様約 450°C から急激に増大し、Orthorhombic-Tetragonal 変態温度で屈曲し、変態温度は x の増大にともなって低下する。

2) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ の電気伝導度を $1/T$ にプロットすると、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同様数本の直線部分からなり、直線の交点の温度も、 x の増大にともなって低下した。

3) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ の Orthorhombic-Tetragonal 変態温度は x の増大にともなって低下し、 $x=0.03$ の場合 550°C となる。したがって、炉冷した状態では全て Orthorhombic 単相になり難いが、低温で充分焼鈍すれば Orthorhombic 単相となる。

4) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ の熱起電力は負の値をとり、その絶対値は 450°C 付近から急激に増大し、Orthorhombic-Tetragonal 変態温度で屈曲を示す。その温度依存性は、電気抵抗の温度依存性とよく似た傾向を示すが、その絶対値の x 依存性は電気抵抗の場合と完全には一致しない。

文献

- [1] 永井, 横田, 真島, 大林: 粉体および粉末冶金, 34(1987), 607.
- [2] Y.Maeno, T.Tomita, M.Kyogoku, S.Awaji, Y.Aoki, K.Hoshino, A.Minami and T.Fujita: Nature, 328(1987), 512.
- [3] S.Noguchi, J.Inoue, K.Okuda, Y.Maeno and T.Fujita: Jpn.J.Appl.Phys., 27(1988), L390
- [4] A.Mawdsley, H.J.Trodahl, J.Tallon and A.B.Kaiser: Nature, 328(1987), 233.
- [5] Z.G.Khim, S.C.Lee, B.J.Suh, Y.W.Park, C.Park, I.S.Yu and J.C.Park: Phys. Rev.B., 36(1987), 2305.