研 究

 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 酸化物超伝導体の高温電気抵抗に及ぼす水素の影響

真島 一彦, 坂本 俊悟
勝山 茂, 永井 宏

大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Effect of Hydrogen on the Resistivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ at High Temperature

Kazuhiko Majima, Shungo Sakamoto
Shigeru Katsuyama and Hiroshi Nagai

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka Suita 565.

Received September 26, 1991

The high temperature electrical resistivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ superconductor was studied in H_2 of 0.9atm or 2.0atm. Sudden increase of electrical resistivity was observed above 200°C during the heating process both in 0.9atm and 2.0atm H_2 gas, and it was confirmed that this phenomenon well corresponded to the distinct weight loss observed above about 200°C. An increase of $T_c(\text{on})$ was recognized for specimens heat-treated at 100°C or 150°C in H_2 gas. For example, the $T_c(\text{on})$ of the specimen heat-treated at 150°C in H_2 gas of 2.0atm was 93K which is higher by about 13K than that of the as-sintered specimen.

I 緒言

T_c 温度が液体窒素温度を越えるY系酸化物超伝導体¹⁾および T_c 温度がこれより高いBi系²⁾あるいはTl系³⁾酸化物超伝導体が発見されて以来、超伝導の発現機構の解明等の基礎研究ならびに実用化を目指した応用研究等、精力的な研究が行われている。このうち最近の話題の一つとして、上記のような酸化物超伝導体に対する水素の影響があげられる。これまでの報告⁴⁻⁹⁾によると、水素添加により超伝導特性が向上したり、劣下したり様々であり、水素の影響が明かにされたとは言い難い。この問題を解決するためには、水素中で熱処理した後の状態のみでなく、熱処

理中での挙動を追求する必要がある。

以上のようなことを踏まえた上で、本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の超伝導特性に及ぼす水素の影響を熱処理中における電気抵抗の変化を測定することにより検討した。

II 実験方法

Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 および CuO の各粉末を $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 組成になるよう秤量混合した後、800°Cで12hの仮焼を行い、再粉碎を施した後、1t/cm²の圧縮圧力で成形体を作製した。その後、860°C

で24 hの焼結を施した。このようにして得られた試料を各種の圧力下にある水素中において熱処理し、その温度における電気抵抗の変化を直流四端子法を用いて測定した。焼結したままの試料および上記のように水素中で熱処理した試料に関し、T_c温度の測定を行った。

Ⅲ 実験結果および考察

Fig. 1には、0.9 atmの水素中、2.5℃/minの加熱速度で230℃まで昇温し、その温度で2時間保持した過程での電気抵抗の変化を測定した結果を示す。約200℃までの昇温過程では、電気抵抗はほぼ直線的に増加するが、増加量はごくわずかであるのに対し、200℃を越えると、急な増加となり、特に約200℃以上では異常上昇となる。なお、試料ホルダーは高圧の水素に耐えるよう設計されているので、熱容量が大きくなっている。図中一旦230℃よりわずかに高い235℃となった後、230℃での恒温保持となっているのはこのためである。230℃で2時間の恒温保持の後の冷却過程における電気抵抗の変化はわずかな増加を辿り、室温に至る。

Fig.1 High temperature electrical resistivity of Ba₂Sr₂CaCu₂O_y during heating up to 230℃, holding for 7.2ks and cooling down to room temperature in H₂ gas of 0.9 atm.

以上のようなことより0.9 atmの水素中で、230℃まで昇温し、その温度で2時間保持した場合には、昇温過程では、金属的な電気抵抗の変化を、また冷却過程では半導体的な電気抵抗を示すことがわかる。最終的に室温に戻った時の電気抵抗の絶対値は約 $5 \times 10^{-1} \Omega \cdot m$ となり、当初の $1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ の約 3×10^3 倍と異常増加となっていることがわかる。なお、上記のような条件で水素中で処理した試料のT_c温度の測定を試みたが、測定不可能

であった。

Fig.2 High temperature electrical resistivity of Ba₂Sr₂CaCu₂O_y during heating up to 200℃ and cooling down to room temperature in H₂ gas of 0.9 atm.

Fig. 2には、Fig. 1の場合と同様の条件で200℃まで昇温し、その温度に達した後、恒温保持しないで、室温まで冷却した過程における電気抵抗の変化を示す。この場合もFig. 1の場合と同様、昇温過程では、温度の上昇とともに、電気抵抗がわずかに上昇し、約200℃に達するあたりから一段と増加する電気抵抗が観察される。また、200℃に達した後の冷却過程における電気抵抗の変化もFig. 1の場合と同様であり、冷却とともに電気抵抗は増加している。従って、この場合にも試料は昇温過程では金属的な電気抵抗の変化を、また、冷却過程では半導体的な電気抵抗の変化を示していることが確かめられた。なお、室温に戻った時の電気抵抗は約 $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ と高く、またFig. 1の場合と同様、T_c温度の測定は不可能であった。

Fig. 3には、150℃まで昇温した後、その温度で保持しないで冷却した場合の電気抵抗の変化を示す。昇温過程で温度の上昇とともに電気抵抗がわずかに上昇する点はFig. 1およびFig. 2と同様であるが、冷却過程では、Fig. 1およびFig. 2では、温度の低下とともに、電気抵抗が上昇したのに対し、この場合には冷却過程の初期、即ち、約150℃—130℃の期間では電気抵抗はわずかに上昇するが、それ以後は温度の低下とともに電気抵抗は減少し、室温に至る結果となっている。以上の様な電気抵抗の変化に左右されて、150℃に昇温した後、恒温保持しないで室温まで冷却した試料の電気抵抗は約 $0.65 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ と低く、実験初期の値、約 $0.45 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ に対しても、ごくわずかな増加となっている。なお、Fig. 1およびFig. 2の縦軸に対し、Fig.

3の縦軸は拡大されていることを付言しておく。

Fig. 3 High temperature electrical resistivity of $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_9$ during heating up to 150°C and cooling down to room temperature in H_2 gas of 0.9 atm.

Fig. 4 High temperature electrical resistivity of $\text{Ba}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_9$ during heating up to 100°C and cooling down to room temperature in H_2 gas of 0.9 atm.

Fig. 4は到達温度をさらに低くして 100°C まで昇温し、この場合も恒温保持しないで、冷却した場合の電気抵抗の変化を示す。当然のことながら、昇温過程ではFig. 3の場合と同様、 100°C までほぼ直線的にわずかな電気抵抗の変化を示す。冷却過程ではFig. 3の到達温度が 150°C の場合と異なり、冷却過程の初期に於いても電気抵抗の増大は殆ど認められず、昇温過程中の温度に対する電気抵抗の変化を示す曲線の勾配とほぼ同じ勾配を

有する直線にしたがって室温に至ることがわかる。室温に戻った時の電気抵抗の値は約 $0.49 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ であり、実験初期の値、 $0.46 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ と殆ど変わらず、したがって、電気抵抗の変化を示す曲線のヒステリシスはFig. 3の到達温度が 150°C の場合に比較して、一段と小さくなっていることがわかる。

以上は0.9 atmの水素中で行った実験結果であるが、2.0 atmの水素中での熱処理も行い、得られた試料の $T_c(\text{on})$ 温度と焼結したままの試料の $T_c(\text{on})$ 温度との差 ΔT を昇温過程における最高到達温度との関係のもとに図示するとFig. 5となる。実線で示す水素圧が0.9 atmの場合、および破線で示す水素が2.0 atmの場合とも、昇温過程での最高到達温度が 100°C の場合より、 150°C の場合の方が ΔT は大きくなり、また最高到達温度が同じ場合には、水素圧が高くなるほど ΔT が大きくなる傾向にあることがわかる。なお、本実験に使用した装置では数10気圧の水素中での電気抵抗の測定が可能であるので、今後さらに水素圧を上昇した場合についても同様の実験を行うとともに、最高到達温度の影響に関しても 150°C の上下でさらに詳細な検討を行う予定である。

Fig. 5 Relation between ΔT and the highest temperature reached during heating in H_2 gas. ΔT : $T_c(\text{on})$ temperature of the hydrogen doped sample minus that of as-prepared sample.

Fig. 6には、水素中において $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で 283°C まで昇温し、恒温保持しないで昇温速度と同様の $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で冷却した場合の熱重量変化を空気中の

場合と比較して示す。(b)で示す熱重量曲線から明かな

IV 結言

Fig.6 Atmosphere dependence of TG curve of Ba₂Sr₂CaCu₂O_y: (a) He gas, (b) air.

に、空気中での昇温過程では、温度の上昇とともにわずかな重量減少となり、これが最高到達温度の283℃まで続く。これに対し、水素中では(a)の曲線から明かな様に、昇温初期の約50℃まで重量増加となり、その後200℃までわずかな重量減少を示し、この温度を越えると大きな重量減少が認められ、双方の熱重量曲線に大きな違いがあることが確かめられた。空気中における熱重量曲線で昇温とともに重量減少となるのは温度の上昇とともに還元状態になるため、わずかな酸素が抜けでることに起因しているものと考えられる。水素中における熱重量曲線では、さらに還元状態になるため、本来、空気中の場合より大きな重量減少となるはずであるが、実際には上記の様に、特に最初の50℃位までは重量増加となっている。従って、水素は還元作用に供される以外に試料内部にドーピングされることが明かである。この約50℃を越えて約200℃付近までの熱重量曲線はわずかな重量減少となるが、双方の曲線を比較すると、減少する割合は空気中の場合より小さいことから、水素中の場合には、水素ドーピングによる重量増加と水素還元による重量減少が同時に進行しているものと理解される。さらに温度が上昇して、約200℃以上になると、急激な重量減少となり、この場合は、明かに水素による還元が優勢になったものと考えられる。

上記の様な熱重量測定の結果はFig. 1の電気抵抗曲線で、昇温での最高到達温度が200℃以上になると電気抵抗が異常に上昇する現象によく対応しているが、その場合、試料中に含有される水素の量、あるいは試料中でのホールの状態等、今後さらに検討すべき問題は多い。

本実験で得られた結果を要約すると以下の様になる。

- (1) 0.9 atmおよび2.0 atmの水素中で加熱速度2.5℃/minで昇温し、所定の温度に達した後、冷却する過程における電気抵抗を測定した結果、約200℃付近から電気抵抗が異常に増加する現象が認められた。
- (2) 上記の結果をもとに水素中、200℃に達するまでの100℃あるいは150℃の温度から炉冷した試料のT_c温度を測定した結果、いずれも焼結したままの試料より高くなっていることが確かめられた。また、このT_c温度は水素圧が0.9 atmの場合より2.0 atmと高くなる程上昇する傾向にあることが明かとなった。
- (3) 水素雰囲気中での昇温過程における重量変化をTG装置により測定した結果、約50℃付近までわずかな増加を示した後、約200℃までわずかな減少となり、200℃を越えると急激な重量減少を示すことが確かめられた。

文献

- 1) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58** (1987), 908.
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. Lett., **27** (1987), L209.
- 3) R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angle, C.T. Prewitt, N. L. Ross, C.G. Hadjidakos, P.J. Heaney, D.R. Veblen, Z. Z. Sheng, A.El. Ali and A.M. Hermann: Phys. Rev. Lett., **60** (1988), 1657.
- 4) M. Nicolas, J.N. Daou, I. Vedel, P. Vajda and J.P. Burger: Solid State Commun., **66** (1988), 1157.
- 5) J.J. Reilly, M. Suenaga, J.R. Johnson, P. Thompson and A.R. Moodenbaugh: Phys. Rev., **B36** (1987), 5694.
- 6) H. Fujii, T. Takahata, T. Kano, S. Orishige and T. Yuno: Abstract of J. Japan Inst. Metals, (1990, Apr.), 149.
- 7) J.M.D. Coey, X.Z. Wang, K. Donnelly and J.F. Lawler: J. Less-Common Met., **151** (1989), 195.
- 8) J.N. Daou, M. Nicolas, J.P. Burger and P. Vajda: J. Less-Common Met., **151** (1989), 183.
- 9) A. Maignan, C. Marin, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau: Physica, **C176** (1990), 350.