The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	セラミックスおよび金属間化合物の低温における電気抵抗に関する研究
Author(s)	高原, 渉
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065901
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

セラミックスおよび金属間化合物の低温における電気抵抗に関する研究

平成 5 年
(1993 年)

高原　渉

セラミックスおよび金属間化合物の低温における電気抵抗に関する研究

平成 5 年
(1993 年)

高原　渉

目 次

第 1 章　序 論　1

1-1　緒言　1

1-2　超伝導研究の現状と本論文の背景　4

1-3　本論文の内容　7

参考文献　(第1章)　7

第 2 章　$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の超伝導特性に及ぼす熱処理の影響　10

2-1　緒言　10

2-2　実験方法　11

2-3　実験結果　12

2-3-1　本焼結後の出発試料における超伝導特性と格子定数　12

2-3-2　焼鈍後空冷処理を行った場合の超伝導特性の変化　14

2-3-3　酸素欠損の超伝導特性に及ぼす影響　17

2-3-4　焼鈍後炉冷処理を行った場合の超伝導特性の変化　20

2-3-5　熱処理による磁場特性の変化　21

2-4　考察　23

2-4-1　$YBa_2Cu_3O_x$系化合物における酸素の影響について　23

2-4-2　炉冷処理における超伝導特性の変化について　23

2-4-3　熱処理による磁場特性の変化について　24

2-4-4　YのSm、Laによる部分置換について　25

2-5 結言 25
参考文献 (第2章) 26

第 3 章 レーザー照射による金属窒化物薄膜の形成とその特性 28
3-1 緒言 28
3-2 実験方法 29
3-3 実験結果 30
3-3-1 Nbへのレーザー照射 30
3-3-2 Vへのレーザー照射 36
3-3-3 Ti、Zrへのレーザー照射 38
3-3-4 Ni、Feへのレーザー照射 41
3-3-5 レーザー照射後の金属薄板の電気的性質 42
3-4 考察 43
3-4-1 レーザー照射による窒化物形成について 43
3-4-2 形成窒化物薄膜の超伝導特性について 45
3-5 結言 46
参考文献 (第3章) 47

第 4 章 $(Y.95Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$および$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の超伝導特性に及ぼすレーザー照射効果 49
4-1 緒言 49
4-2 実験方法 49
4-3 実験結果 50
4-3-1 照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の超伝導特性 50
4-3-2 照射後焼鈍した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の超伝導特性 55
4-3-3 照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の常伝導状

態の電気抵抗 56
4-3-4 T_c近傍の電気抵抗 59
4-3-5 未照射の$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の超伝導特性 60
4-3-6 照射した$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の超伝導特性 62
4-3-7 照射した$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の常伝導状態における電気抵抗 64
4-4 考察 64
4-4-1 レーザー照射による超伝導特性の変化について 64
4-4-2 他の照射との比較検討およびレーザー照射による電気抵抗変化について 65
4-5 結言 68
参考文献 (第4章) 69

第 5 章 A15型およびC15型金属間化合物超伝導材料の超伝導特性と常伝導状態における電気抵抗 71
5-1 緒言 71
5-2 実験方法 73
5-3 実験結果 74
5-3-1 作製試料のキャラクタリゼーション 74
5-3-2 V_3Siの電気抵抗 75
5-3-3 V_3Gaの電気抵抗 78
5-3-4 V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の電気抵抗 80
5-4 考察 84
5-4-1 圧縮変形したV_3Siの超伝導転移温度について 84

5-4-2　V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の超伝導特性および$\rho(T)$の異常について　85
5-4-3　圧縮変形したV_2Zrの$\rho(T)$の異常について　86
5-4-4　常伝導状態における電気抵抗の温度依存性について　87
5-5　結言　90
参考文献　(第5章)　91

第 6 章　総 括　94

謝 辞　97

本研究に関する投稿論文　98

第 1 章 序 論

1-1 緒言

超伝導材料は、低温において、直流に対する電気抵抗が零になるいわゆる完全導電性、等々の性質を持ち、超伝導送電、超伝導電力貯蔵、超伝導磁石、磁気シールド、磁気浮上、ジョセフソン素子としてのエレクトロニクス分野への利用、等様々な分野での実用化の拡大が期待されている[1]。高臨界温度、高臨界磁場、高電流密度の超伝導材料の探索とその実用化は、科学的、技術的な大きな課題となっている。超伝導は、1911年のOnnesによるHgでの発見[2]以降、単体金属、合金の他にも、NbC[3]、NbN[4]等のB1型化合物、V_3Si[5]等のA15型化合物、V_2Zr[6]等のラーベス相化合物、$PbMo_6S_8$[7]等のシェブレル相化合物、$Li_{1+x}Ti_{1-x}O_4$[8]、$BaPb_{1-x}Bi_xO_3$[9]等の酸化物、$(TMTSF)_2PF_6$[10]等の有機化合物、等々多くの物質で見いだされてきた。しかし、臨界温度T_cに関しては、1973年のA15型化合物Nb_3Geの約23K[11]以降約13年間、その上昇は見られなかった。ところが、1986年のBednorzとMüllerによるLa-Ba-Cu-O系でのT_c~30Kの超伝導体の発見[12]以降、超伝導材料の探索は、酸化物を中心として爆発的に行われ、WuらによるY-Ba-Cu-O系でのT_c~90Kの超伝導体の発見[13]により、液体窒素温度約77Kを越える超伝導材料が出現するに至った。その後、MaedaらによるBi-Sr-Cu-O系[14]、ShengらによるTl-Ba-Cu-O系[15]、TokuraらによるNd-Ce-Cu-O系[16]、MattheissらによるBa-K-Bi-O系[17]等数多くの酸化物超伝導体が発見されている。さらに、HebardらによるK_xC_{60}[18]等酸化物以外の高臨界温度超伝導体も見いだされている。

従来、超伝導は、Bardeen、Cooper、SchriefferによるBCS理論[19]により理解されてきた。BCS理論では、電子－格子相互作用による電子対(Cooper対)の形成が超伝導の原因であると説明している。1つの電子が格子と相互作用して、格子を歪ませる。第2の電子がこの格子の歪を感じて、それに応じて自身のエネルギーをなるべく低くするように振る舞う。こうして、格子変形を通して第2の電子が第1の電子と相互作用する。この相互作用により本来クーロン斥力が働いている電子間に引力が働く場合が生じ、これにより電子対の形成が起こる。そして、電子系において対凝縮が起こり、超伝導が出現することになる[20, 21]。一般に超伝導状態ではエネルギーギャップによってギャップの下の超伝導電子とギャップの上の常伝導電子とが隔てられている。エネルギーギャップは温度依存性を持

ち、超伝導臨界温度T_cはエネルギーギャップが零となる温度をとって次式のようになる。

$$T_c = 1.14\,\theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)\,V}\right) \tag{1-1}$$

ここで、θ_Dはデバイ温度であり、固体中のフォノンの平均的なエネルギーを温度に換算した定数である。N(0)は常伝導状態でのフェルミ面での電子のエネルギー状態密度で、これはあるエネルギー値の間に何個の状態が含まれているかを表す。Vは電子とフォノンとの相互作用により生ずる電子間の引力である。BCS理論では電子間引力相互作用Vの計算に現実の物質定数を含んでいないこと、電子・フォノン相互作用による電子の有効質量の増大の効果を考慮していないこと、遮断クーロン相互作用を独立して考慮していないことなどの欠点がある。Migdal[22]は電子がフォノンと相互作用をすることによって電子状態密度$N(E_F)$や電子の質量m、そしてフェルミ速度v_Fが電子・フォノン相互作用定数λの分だけ

$$N^*(E_F) = N(E_F)\,(1+\lambda) \tag{1-2}$$

$$m^* = m(1+\lambda) \tag{1-3}$$

$$v_F^* = \frac{v_F}{(1+\lambda)} \tag{1-4}$$

のようになることを示した[1]。式(1-3)、(1-4)は電子がフォノンとの相互作用により重くなることおよびフェルミ速度が遅くなる遅延効果をそれぞれ表している。固体中の電子はフォノンを身にまとったようになり、電子間の相互作用もフォノンの衣を着た電子間の相互作用として考慮する必要がある。こうしたλの効果を考慮してEliashberg[23]は超伝導のギャップ方程式を導きこれは超伝導の基本方程式として認識されている[1]。

BCSの式(1-1)はT_cが常伝導状態の物質の定数であるθ_D、N(0)、Vから原理的には決定できることを示している。しかしVについては定量的に求める方法は与えられていない。またBCSの式(1-1)は電子とフォノンの結合が比較的弱い$N(E_F)V<<1$という弱結合のときには適用できるがT_cが比較的高く電子・フォノン相互作用λが大きいときには使えない。現実の物質にはPb、Nbなど弱結合の条件が成り立たないものが多く存在し、そのときには理論式は改良される必要がある。T_cを常伝導状態の物質定数から求める方法について、

McMillan[24]はEliashbergの得た超伝導のギャップ方程式をもとにしてT_cを表す近似式を導いている。McMillanの式は

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45}\exp\{-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)}\} \tag{1-5}$$

と表される[1]。θ_Dはデバイ温度、そしてλとμ^*はそれぞれ無次元量の電子・フォノン結合定数および有効電子間クーロン反発力であり、

$$\lambda = 2\int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega)\,F(\omega)}{\omega}d\omega = \sum_i \frac{N(E_F)\langle I_i^2\rangle}{M_i\langle\omega^2\rangle} \tag{1-6}$$

$$\mu^* = \frac{\mu}{1+\mu\ln(E_F/h\omega_D)} \tag{1-7}$$

と表せる。ここで$\langle I^2\rangle$は原子の変位に伴う結晶ポテンシャルの変化量を表す電子・フォノン行列要素Iの自乗平均、Mは原子の質量、$\langle\omega^2\rangle$は格子振動数の自乗平均、μは電子間クーロン反発力、ω_Dはデバイ振動数であり、λは電子の寄与する分子とフォノンの寄与する分母に分けて表せる。そして、λは電子・フォノン相互作用の平均$\alpha^2(\omega)$とフォノンの状態密度$F(\omega)$によっても表すことができ、$\alpha^2(\omega)F(\omega)$は電子・フォノンスペクトル関数と呼ばれ、トンネル分光の実験から求めることができ、すなわちλがトンネル分光の実験から求められることになる。λはおおまかにみてBCS理論における$N(0)V$に対応している。McMillanの式(1-5)は、λ、μ^*を原子の質量、フォノンの振動数、電子とフォノンの結合で引き寄せられる原子の変位による位置のエネルギーの変化、フェルミエネルギー、フォノンの状態密度などから理論的に、または理論的に求めるのができないか困難なときは実験的、経験的に評価することによって、T_cを与える手段を提供している。McMillanの式は、BCS理論に比べてより広範囲の物質に対して適用できるように改良したものであり$\lambda<1.5$の範囲でよく利用される。また、より強結合の場合($1<<\lambda$)にも適用できるようにT_cの近似式を改良したものとしてAllen-Dynes[25]の式がある。T_cはどこまで高くなるかということについて、McMillan[24]は、式(1-5)、(1-6)でT_cがθ_Dと$\langle\omega^2\rangle$と格子振動に二重に依存していることからT_cには限界値があると考えた[1]。例えば$\langle\omega^2\rangle$が低下した場合はT_c

は上昇するが$<\omega^2>$が低下しすぎると格子不安定性が生じ相転移が起こるかもしくは物質としての存在が難しくなるか、たとえそれが起こらなくても式(1–5)のθ_Dも$<\omega>$が小さくなることにより小さくなるため、T_cはある程度以上には上がらない。また逆に$<\omega>$の増大によってT_cが上昇しても今度は$<\omega^2>$の増大によるT_cの低下も起こるから結局T_cには限界値があることになる。一方、AllenとDynes[25]はT_cは格子振動数によって制限されることはなく、式(1–6)での$N(E_F)<I^2>$という電子に関する項が重要な因子であるとした[1]。$<\omega^2>$の低下によるT_cの限界値はなく、T_cは共有結合性が高まるとともに上昇する。しかし共有結合性が強くなりすぎると電子とフォノンの結合は強くなるが電子の状態密度は減少し金属性を失ってしまい、やはりT_cには限界が生じると考えたのである。いずれにしろこういったことから電子と格子の相互作用をもとにした超伝導では、酸化物高温超伝導材料の出現以前には、T_cは30~40K以上にはならないだろうと考えられていた[1]。よって、酸化物高温酸化物超伝導材料の出現は、T_cの限界値やBCS理論の適用の当否といった発現機構に関する問題を含めて、超伝導材料の研究分野に大きなインパクトを与えることになった。

1–2　超伝導研究の現状と本論文の背景

高臨界温度の酸化物超伝導体の出現が人々に大きなインパクトを与えた点としては、T_cが高いということの他に、その高いT_cを持つものが酸化物から見いだされ、しかもそれらの物性が従来の金属とはかなり違う様相を呈している、ということにもある。なかには、こうした点を捉えて、酸化物高温超伝導体の出現によって金属状態という固体物理における基本的描像が根底から考え直されようとしている、という指摘すらある[26]。

超伝導材料の分野に限らず材料設計、材料開発においてはその設計指針、指導指針といったようなものが極めて重要である[1]。そのなかでも、理論的、第一原理的な評価および予測は重要な地位を占めている。超伝導材料の研究においては、BCS理論、McMillanの式によるT_cの導出といったような超伝導特性を理論的に評価、予測したものを材料設計、開発に利用することがこれにあたる。常伝導状態におけるデバイ温度、フェルミ面での電子状態密度、電子格子相互作用、電子間クーロン相互作用などを評価、予測することにより、より高いT_cを持った材料を探索するといったことが考えられる。しかしながら、常伝導状態における物性値、そしてその物性値をもとにした超伝導物性値の評価、予測が完全に確立されたわけではない。さらに、酸化物高温超伝導材料の出現[12,13]はそういっ

た評価、予測が完全ではない場合にはそれに縛られすぎることの弊害さえ示しているといえる。こういった状況においては研究の指導指針、設計思想として、経験則を確立し利用することもたいへん重要である[1]。経験則はたとえその理論的な根拠が確立されていないときでも材料の特性をうまく評価、予測できることがしばしばある。新超伝導材料の発見の歴史においてもその背景には膨大な試行錯誤の繰り返し、偶然的要素、そして経験則に基づいた研究者の直感的な閃きや勘といったような側面があることは否定できないであろう。さらに経験則には理論的解明にも大きな力となることもある。例えば超伝導における同位体効果に関する研究[27,28]が、格子振動の重要性を示す事実として理論的解明に大きな役割を果たしたことがよく知られている。経験則としてはMatthiasルール[29,30]もよく知られている。これは、特に遷移金属およびそれを多く含む合金、化合物に関して、T_cと一原子あたりの価電子数e/aには強い相関があり、e/aが4.7と6.7の近傍でT_cが極大となるというものである。これはバンド理論によってフェルミ面での状態密度$N(E_F)$の変化と対応しており、結合軌道と反結合軌道に分裂するd電子の状態密度に関係したものであるという電子構造からの解釈がなされている[1]。Matthias[31]は他にも、高いT_cを持つものは一般に電子と格子の相互作用が強く物質としては不安定なものであるという考えから、逆に元来不安定な物質、存在しにくい物質を合成することにより高いT_cを持ったものが作れるかもしれないと考え、固溶しあわない元素により化合物を作製することを提案するなどしている。この場合、合成が難しい非平衡化合物をいかにして作製するかが重要となる。他にもA15型化合物におけるDew-Hughesらの経験則[32,33]、B1型遷移金属化合物おける価電子密度とT_cの関係[34]などがあり、これら経験則とそして理論計算からもA15型化合物としてのNb_3SiあるいはNb_3Cの合成、B1型化合物としてMoNの合成などが高いT_cを持つ材料として提案されている[1]。そして酸化物超伝導材料においても結晶構造、構成元素のイオン半径に着目した物質合成[35]や積層酸化物平面の積み上げ[36]といった試みがなされている。

経験則は特定の結晶構造や周期律表における特定の範囲の元素同士の化合物といった比較的狭い範囲の物質を扱うときには大きな威力を発揮する反面、その範囲をはずれると全く無力となることもあり、より革新的な材料開発、材料設計を目指す場合にはより広い物質に対して適用できる結果的に物質の本質に迫るような経験則が望ましいと思われる。そのためには常伝導状態における物質の基本的な、そしてその物質の超伝導特性にも関連がありそうな物性やパラメーターに着目するのがよいと思われる。その可能性のあるものの

1つとして常伝導状態における電気抵抗が挙げられる[37,38]。電気抵抗は、材料の常伝導状態における基本的な物理量であり、超伝導の臨界温度T_cを調べるときにもよく測定されるものの1つである。電気抵抗と超伝導特性の関係についての例として、単体金属において、常伝導状態で電気抵抗の高い金属は超伝導になりやすく、逆にCu、Ag、Auやアルカリ金属のように電気抵抗の低い金属が超伝導に対しては不利であるということがあった。これは、電気抵抗の高いものは、電子と格子振動の相互作用が大きくよってクーパー対形成にも有利であり超伝導になりやすい、逆に抵抗の低いものは電子・フォノン相互作用が小さいということであり超伝導に対して不利であるというように、BCS理論によってうまく説明できるものの１つと考えられた[20,39]。また、単体金属以外の、A15型化合物をはじめとした多くの化合物超伝導材料においても、常伝導状態における電気抵抗、特にその温度依存性、と超伝導特性との相関関係の存在の有無について議論されており、臨界温度T_cの高いものと低いものでは、その電気抵抗の温度依存性にも違いがみられるという指摘がなされている[37,38,40,41]。こうした指摘は1つの結晶構造に限定されてではなく高いT_cを持った多くの化合物に対してなされており、これは常伝導状態における電気抵抗が超伝導材料の物性を考えるときあるいは材料の設計、探索を行う場合に、より広い範囲の化合物で適用可能な1つの重要な指針を与えるのではないかという可能性を示唆するものとして注目される。

酸化物超伝導材料においても常伝導状態における性質を理解することの重要性が超伝導特性とも関連して認識されており[42]、ここでも常伝導状態における電気抵抗、特にその温度依存性が注目されている[43]。これら酸化物は、たとえその電気抵抗が温度が上昇すれば増加するといういわゆる金属的である場合でも、その温度依存性は従来の金属とは著しく異なり、これがこれら材料を理解するときの1つの重要なポイントであるという指摘がある[43,44]。こうした酸化物における超伝導特性、電気抵抗をはじめとした常伝導状態における種々の物性の特異性といったようなものを考えるためには、これら酸化物との比較の意味でも、逆に過去に調べられた金属系をはじめとした他の超伝導材料についてもその特性をあらためてもう一度考え直すことが重要であると思われる。よって、酸化物高温超伝導材料が出現した現在においても、超伝導特性等については、その研究対象を酸化物に限定するのではなく金属間化合物をはじめとした各種化合物を含めて幅広く考察すべきであると思われる。K_xC_{60}等のいわゆるフラーレンからの高臨界温度超伝導体の出現[18]は、幅広い物質に対しての研究の重要性を特に示した出来事であったように思われる。

1-3　本論文の内容

本研究では、超伝導材料についての基礎的知見を得るために、酸化物、窒化物、A15、C15型金属間化合物を対象として、それら材料の作製や各種処理の超伝導特性への影響について調べた。そして、常伝導状態における電気抵抗についても、それと超伝導特性との関連性等について検討を行った。本論文は、これらの成果をまとめたもので、以下の6章から構成されている。

第1章は序論であり、超伝導研究の現状、本研究の背景及び目的について述べた。

第2章では、$YBa_2Cu_3O_x$を対象として、各種熱処理に対する超伝導特性の影響を、Yを他の元素で置換した試料について調べた。そして、超伝導特性の安定性に対する熱処理、元素置換の効果について考察した。

第3章では、超伝導材料実用化の観点からも重要な材料の薄膜形成プロセスについて、レーザー照射によるNbN等の金属窒化物薄膜の形成を試み、超伝導特性等に関する、形成薄膜のキャラクタリゼーションを行った。また、レーザー照射による金属窒化物薄膜の形成条件についても考察を行った。

第4章では、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$を対象として、大出力パルスレーザーの照射を行い、超伝導臨界温度T_cの変化等を調べ、超伝導特性に及ぼす照射効果について検討した。そして、T_c及び常伝導状態における電気抵抗の変化の照射強度依存性を調べた。

第5章では、金属間化合物超伝導材料として、A15型化合物及びC15型ラーベス相化合物をとりあげ、組成の変化、高温圧縮変形による超伝導特性および常伝導状態における電気抵抗の変化について調べた。また、電気抵抗の温度依存性と超伝導特性との関連についても検討した。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

参考文献　(第1章)

[1]　伊原英雄、戸叶一正 ： 超伝導材料　(堂山昌男、山本良一　編)、東京大学出版会 (1987).

[2]　K. K. Onnes : Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden **120**b, **122**b, **124**c (1911).

[3]　W. Meissner and H. Franz : Z. Physik **65**, 30 (1930).

[4]　G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi and J. Kramer : Z. Physik **42**, 349

(1941).

[5] G. Hardy and J. K. Hulm : Phys. Rev. **89**, 884 (1953).

[6] B. T. Matthias, V. B. Compton and E. Corenzwit : J. Phys. Chem. Solids **19**, 130 (1961).

[7] B. T. Matthias, M. Mareizo, E. Corenzwit, A. S. Cooper and H. Bartz : Science **175**, 1465 (1972).

[8] D. C. Johnston, H. Prakash, W. Zachariasen and R. Viswanathan : Mat. Rev. Bull. **8**, 777 (1973).

[9] A. W. Sleight, J. L. Gillson and P. E. Bierstedt : Solid State Commun. **17**, 27 (1975).

[10] D. Jerome, A. Mazand, M. Ribaut and K. Bechgaard : J. Phys. Lett. **41**, L95 (1980).

[11] J. R. Gavaler : Appl. Phys. Lett. **23**, 480 (1973).

[12] J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B **64**, 189 (1986).

[13] 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**, 908 (1987).

[14] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukumoto and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).

[15] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann : Nature **332**, 138 (1988).

[16] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida : Nature **337**, 345 (1989).

[17] L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy and D. W. Johnson, Jr. : Phys. Rev. B **37**, 3745 (1988).

[18] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan : Nature **350**, 600 (1991).

[19] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer : Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).

[20] Charles Kittel 著 宇野良清、津屋 昇、森田 章、山下次郎 共訳：固体物理学入門 第6版、丸善 (1988).

[21] 中島貞雄：超伝導入門、培風館 (1971).

[22] A. B. Migdal : Sov. Phys. -JETP **7**, 996 (1958).

[23] G. M. Eliashberg : Sov. Phys. -JETP **11**, 696 (1960).

[24] W. L. McMillan : Phys. Rev. **167**, 331 (1968).

[25] P. B. Allen and R. C. Dynes : Phys. Rev. B **12**, 905 (1975).

[26] 福山秀敏、石川征靖、武居文彦：セミナー高温超伝導、丸善 (1988).

[27] E. Maxwell : Phys. Rev. **78**, 477 (1950).

[28] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright and L. B. Nesbitt : Phys. Rev. **78**, 487 (1950).

[29] B. T. Matthias : Phys. Rev. **92**, 876 (1953).

[30] B. W. Robert : Intermetallic Compounds (edited by J. H. Westbrook), Wiley, New York (1967).

[31] B. T. Matthias : Critical Materials Problems in Energy Production (edited by C. Stein), Academic Press Inc., New York (1976).

[32] D. Dew-Hughes and V. G. Rivin : Nature **250**, 723 (1974).

[33] D. Dew-Hughes : Cryogenics **15**, 435 (1975)

[34] Z. You-Xiang and H. Shou-an : Solid State Commun. **45**, 281 (1983).

[35] 澤　博、秋光　純：日本金属学会会報　**29**, 678 (1990).

[36] 川合知二：日本金属学会会報　**29**, 733 (1990).

[37] Z. Fisk and A. C. Lawson : Solid State Commun. **13**, 277 (1973).

[38] Z. Fisk, R. Viswanathan and G. W. Webb : Solid State Commun. **15**, 1797 (1974).

[39] Gerald Burns 著　中村輝太郎、近　桂一郎、村田好正、寺内瞳　訳：固体物理学各論、東海大学出版会 (1991)

[40] M. Gurvitch, A. K. Ghosh, H. Lutz and M. Strongin : Phys. Rev. B **22**, 128 (1980)

[41] R. Caton and R. Viswanathan : Phys. Rev. B **25**, 179 (1982).

[42] P. W. Anderson and R. Schrieffer : Phys. Today **44**, No.6, 54 (1991).

[43] C. C. Tsuei, Physica A **168**, 238 (1990).

[44] J. C. Phillips : Phys. Rev. B **46**, 8542 (1992).

第 2 章　$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})$ $Ba_2Cu_3O_x$の超伝導特性に及ぼす熱処理の影響

2-1　緒言

$YBa_2Cu_3O_x$は、超伝導転移温度T_cが約90Kと液体窒素温度約77Kを越える高い値を持った酸化物超伝導材料である[1,2]。しかも0Kにおける上部臨界磁場H_{c2}の値が100T以上[3,4,5]と推定される非常に優れた磁場特性を有した第2種超伝導体である。この$YBa_2Cu_3O_x$の結晶構造をFig.2-1に示す[6]。$YBa_2Cu_3O_x$は酸素欠損型3層ペロブスカイト構造をとり、c軸方向にペロブスカイト構造の3倍の周期を持っている。YとBaイオンはBa-Y-Baの順に規則配列している。Yイオンを含むz=1/2の面上の酸素は存在せず、さらに底面の酸素イオンも半分以上欠落している。この底面における酸素の空孔子点の位置の偏りにともない、a軸とb軸の長さが変わり斜方晶となる[6]。酸素欠損量が増加していくと、底面のa、b軸上に少量の酸素が等確率で分布するかもしくは酸素が完全に抜けるようになり、結晶構造はa軸とb軸の長さの等しい正方晶となる。このとき$YBa_2Cu_3O_x$は超伝導を示さなくなる[7]。

Y : ◍, Ba : ⊜, Cu : ●, O : ○, ⊛

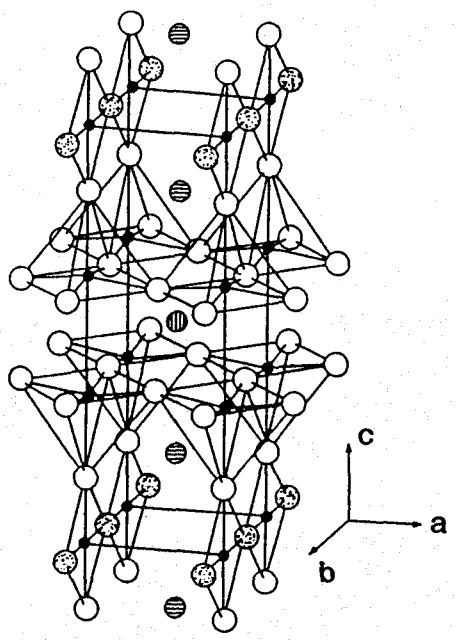


Fig.2-1　Crystal structure of $YBa_2Cu_3O_x$ [6].

$YBa_2Cu_3O_x$は大気中では650°C付近に正方晶－斜方晶の変態点を持ち[8,9]それより高温側は酸素が抜けて正方晶となる。通常の固相反応法により$YBa_2Cu_3O_x$の試料を作製する場合最初に合成されるのは高温側の正方晶相であり、その後の冷却過程において酸素を吸収して斜方晶相が得られることになる。この正方晶相から斜方晶相への変態では、変態にともなう弾性歪が双晶の導入[10,11]等により緩和される。$YBa_2Cu_3O_y$の物性は試料の作製条件に大きく依存することが知られているが、超伝導特性については高温の正方晶から斜方晶への変態の際に充分酸素が供給されるか否かが重要である。そして、酸素量、結晶構造の変化を伴う熱処理は、$YBa_2Cu_3O_y$の特性を大きく変化させることになる[12,13,14]。

一方、酸素量及び結晶構造の変化を伴わない熱処理によっても$YBa_2Cu_3O_x$の超伝導特性は変化し、これには変態の際に導入された試料内部の双晶等の格子欠陥の形態の変化が関係していると思われる[15]。格子欠陥の形成等に関しては、元素の置換がその形成挙動に対して影響を与えることが考えられる。

本章では、$YBa_2Cu_3O_x$において、Yの一部をLa、Smで置換した試料について熱処理条件を変えることにより、酸素欠損量、斜方晶中の双晶を含めた格子欠陥、および結晶構造を変化させ、これらが超伝導特性にどのような影響を与えるかについて検討した。

2-2　実験方法

原料粉末として、Y_2O_3(純度99.99%)、$BaCO_3$(99.9%)、CuO(99.9%)、Sm_2O_3(99.9%)、La_2O_3(99.99%)を用い、配合組成が$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$となるように秤量した後、乳鉢で十分粉砕、混合を行った。こうして得られた混合粉末を、圧力100MPaで、約2mm×5mm×20mmの形状にプレス成形した後、950°C、大気中で約12時間の仮焼結を行った。仮焼結後、再び乳鉢で粉砕、混合を行い、圧力100MPaで、約2mm×5mm×20mmの形状にプレス成形後、950°C、大気中で約24時間の本焼結を行い、その後室温まで炉冷した。こうして得られた焼結体を出発試料とした。そして、再び各種温度(300°C~950°C)で約1時間焼鈍し、その後、炉冷もしくは空冷を行った。炉冷および空冷処理における冷却速度は、空冷の場合は熱電対を試料に埋め込んで、冷却時の熱電対の熱起電力値の時間変化を測定することにより調べた。冷却速度は、炉冷、空冷の場合それぞれ約-90°C/時、-13°C/秒と推定される。

各種焼鈍後の試料の構造解析は、粉末X線回折により、CuK_α線を用いて室温で行った。

また、得られた回折線から格子定数の測定を行った。

焼鈍による酸素欠損については、焼鈍前後の試料の重量変化の測定と、さらに、熱重量測定(TG)による試料の重量変化により調べた。また、示差走査熱量測定(DSC)により試料の正方晶－斜方晶の変態温度を調べた。

電気抵抗の測定は通常の直流四端子法により行った。試料の電極端子の作製は、インジウムを圧着もしくは超音波はんだにより接合することにより行った。抵抗測定時の試料電流は10mAとした。測定には液体ヘリウムもしくは液体窒素を使用し、温度測定にはレークショア社のカーボングラス抵抗温度計を使用した。そして電気抵抗の温度依存性より超伝導転移温度T_cを決定した。

さらに、超伝導特性の磁場依存性を調べるため、磁場をかけたもとでの測定を行った。磁場の範囲を1~13Tとし、磁場下の電気抵抗の温度依存性を測定し、上部臨界磁界H_{c2}を決定した。高磁場下の測定は東北大学金属材料研究所付属超伝導材料開発施設のSM-13T超伝導マグネットを使用して行った。

2-3　実験結果

2-3-1　本焼結後の出発試料における超伝導特性と格子定数

Table2-1に$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の各種焼鈍を行う前の本焼結後炉冷した出発試料の超伝導転移温度T_cを示す。T_cは抵抗－温度曲線の抵抗が零となる状態の温度T_c(off-set)の値で示してある。超伝導－常伝導の転移幅は、抵抗－温度曲線で抵抗が鋭く減少しはじめる温度T_c(on-set)とT_c(off-set)の値の差でみた場合、どの試料も2~3K以内である。

Fig.2-2には$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の出発試料のX線プロファイルを示す。出発試料としてほぼ単相の斜方晶相が得られている。これは$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$についても同様である。Table2-2には$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$それぞれの出発試料の格子定数を示す。格子定数は$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$で最も大きくなっている。Y、Sm、Laのイオン半径は、Laが最も大きく次いでSm、Yの順番である。これを反映してLa置換の場合の格子定数が大きくなっているものと思われる。

Table 2-1 The off-set superconducting transition temperature T_c(off-set) (zero-resistance state) of virgin samples of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$.

sample	T_c(off-set) (K)
$YBa_2Cu_3O_x$	93.1
$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$	90.7
$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$	88.3

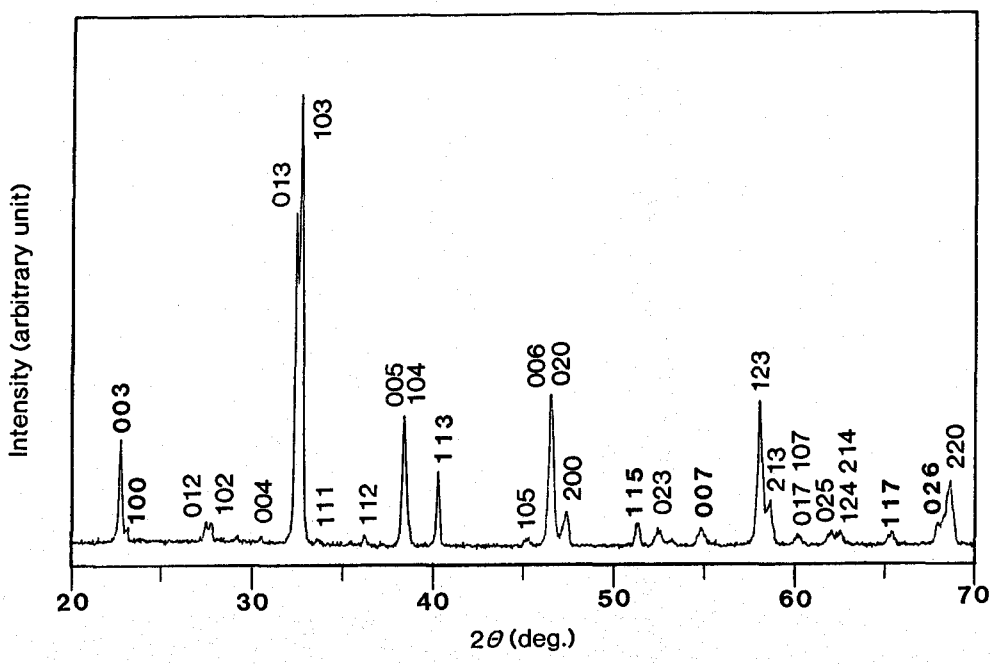


Fig.2-2 X-ray diffraction profile from virgin sample of $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$.

Table 2-2 Lattice constants of virgin samples of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$.

sample	a-axis (nm)	b-axis (nm)	c-axis (nm)
$YBa_2Cu_3O_x$	0.3824	0.3890	1.1683
$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$	0.3828	0.3890	1.1689
$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$	0.3834	0.3894	1.1702

2-3-2 焼鈍後空冷処理を行った場合の超伝導特性の変化

Fig.2-3に$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の各種焼鈍温度から空冷処理を行った場合の電気抵抗の温度依存性を出発試料とともに示す。焼鈍温度が高くなるとT_cは下がり超伝導－常伝導の転移幅が広がる。また常伝導状態の電気抵抗値も上昇する。800°Cより空冷した場合の電気抵抗の温度依存性はFig.2-4に示すがこの場合は4.2Kにおいても抵抗零を示さない。出発試料をはじめとしてT_cが比較的高い試料では常伝導状態における電気抵抗が温度が上昇するにつれて抵抗が上昇する金属的な挙動を示す。しかし700°Cもしくは800°Cより空冷した試料では温度が上昇すると抵抗が減少する半導体的な挙動も示すようになる。Fig.2-5には800°Cより空冷した$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$のX線プロファイルを示すが、この試料には正方晶が存在していることがわかる。DSC測定の結果では、$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$のどの試料についても斜方晶から正方晶への変態温度は650°C付近にある。よってこの変態温度より高い温度で焼鈍しその後空冷処理をした場合、高温相である正方晶相が試料内に存在する可能性がある。そしてこの正方晶の存在は超伝導特性は大きく劣化させると考えられる。Fig.2-6には$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$それぞれに対して、焼鈍温度を変えて空冷したときの$T_c$(off-set)値の変化を示す。どの試料でも焼鈍温度が高くなるとT_cの低下がめだつようになる。しかし、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の$T_c$の低下の度合いは、同じ焼鈍温度で比べた場合、$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の場合よりも少ない。

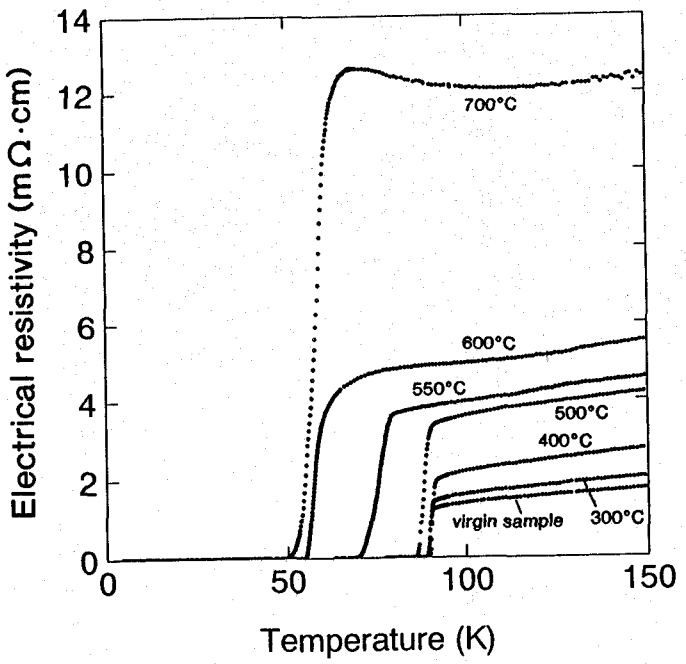


Fig.2–3 Temperature dependence of of the resistivity of $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ cooled in air from various annealing temperatures. The resistivity curve of virgin $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ is also represented.

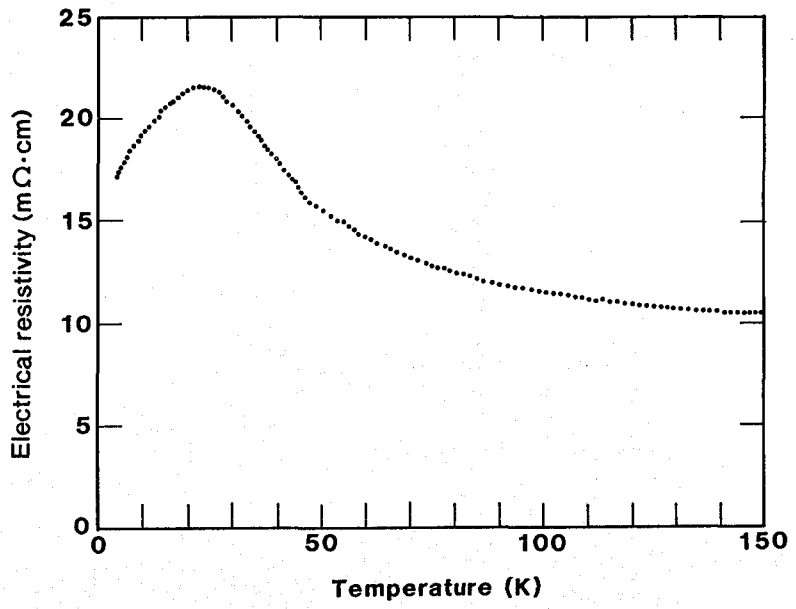


Fig.2–4 Temperature dependence of of the resistivity of $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ cooled in air after annealing at 800°C.

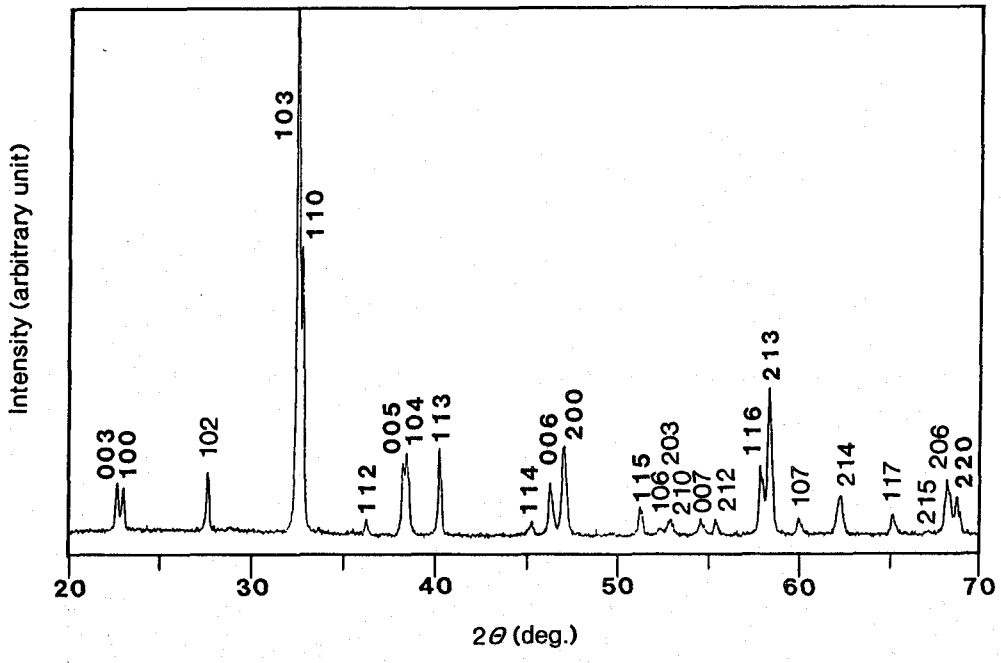


Fig.2-5 X-ray diffraction profile from $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ cooled in air after annealing at 800°C.

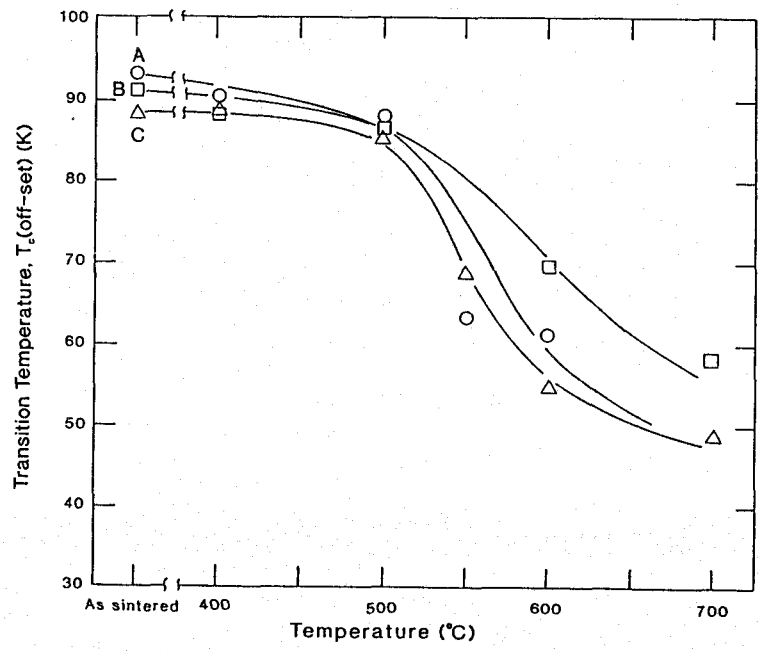


Fig.2-6 Transition temperature, T_c(off-set) as a function of annealing temperature. The samples were cooled in air from the indicated temperatures after annealing for 1h. A, B and C show the results of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$, respectively.

2-3-3　酸素欠損の超伝導特性に及ぼす影響

Fig.2-6には斜方晶－正方晶の変態温度約650°Cより低い温度で焼鈍して空冷した場合でもT_cの低下と転移幅の広がりが起こることが示されている。この場合には試料は斜方晶でありこれはX線回折からも確認できる。この場合のT_cの低下は正方晶の存在によるものではない。Fig.2-7に$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$それぞれに対する、約10°C/分での加熱および冷却過程における熱重量分析の結果を示す。およそ450°C以上での加熱および冷却でそれぞれ酸素の放出および吸収によると思われる重量変化が観察されることがわかる。これより、たとえ加熱、焼鈍によって酸素の放出が起こっても、その後ゆっくりと冷却した場合には再び酸素が吸収されることがわかる。Fig.2-8には各種温度で焼鈍後、炉冷もしくは空冷した場合の試料の重量減少の割合を示す。空冷処理の場合には、冷却速度が炉冷に比べてずっと速く酸素の再吸収は抑制され結果的に酸素の放出による重量減少が起こることがわかる。よって変態温度約650°C以下の温度から空冷した場合のT_cの低下と転移幅の広がりは主に斜方晶における酸素の欠損によると思われる。Fig.2-9は焼鈍後空冷した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$について、その重量減少の割合を横軸に、格子定数を縦軸にとってプロットした図である。約650°Cの変態温度以下で空冷処理を行ったときは、試料はなお斜方晶を保っているが、そのときでも酸素の放出によって斜方晶相中に酸素欠損による空孔が導入されその格子定数は変化することがわかる。この重量減少による格子定数の変化については、$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$でも同様の傾向を示している。酸素欠損による空孔が増えると斜方晶相のa軸とb軸の差は少なくなり、重量減少が1%近くにまでなった場合には正方晶に変態することになる。

Fig.2-10は重量減少を横軸としてT_c(off-set)の変化をプロットした図である。$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の全てに対して、酸素欠損の増加にしたがい$T_c$が低下していくことがわかる。しかし、Fig.2-6の焼鈍温度を横軸にして見た場合と同様に、この重量変化を横軸とした場合でも$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の$T_c$の低下の度合いは、$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$より少なくなっている。

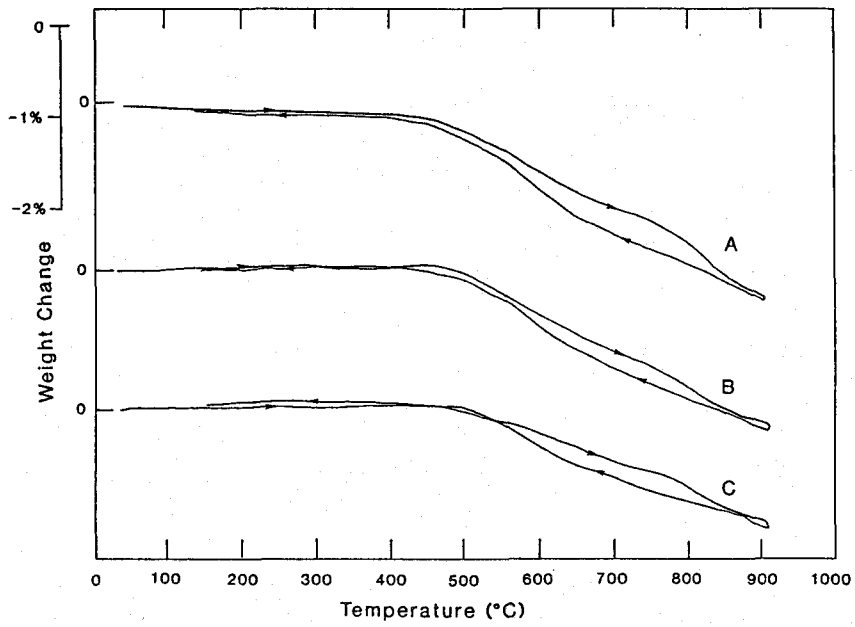


Fig.2-7 Weight change during heating and cooling by thermogravimetric analysis. The heating and cooling were carried out at a rate of 10°C min^{-1}. A, B and C represent the results of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$, respectively.

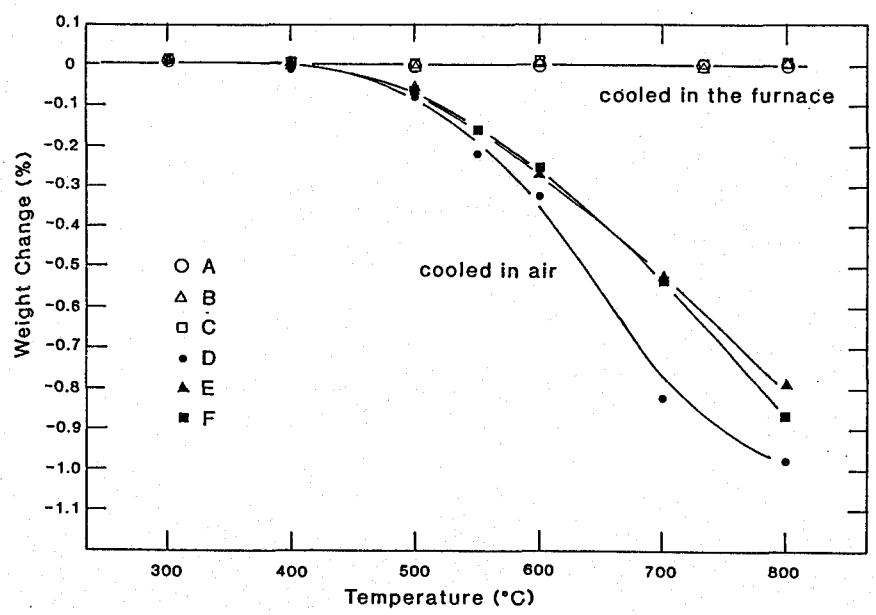


Fig.2-8 Weight change as a function of annealing temperature. The samples were cooled in air or in the furnace from various temperatures after annealing for 1h. A, B and C represent the results of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ cooled in the furnace, and D, E and F show the results of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ cooled in air, respectively.

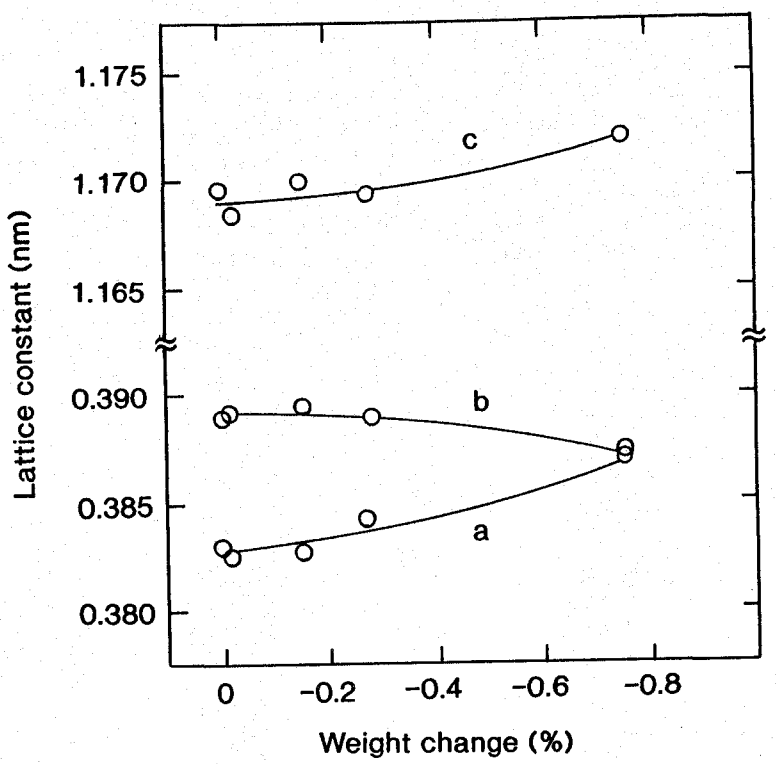


Fig.2-9 Lattice constants of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ as a function of weight change.

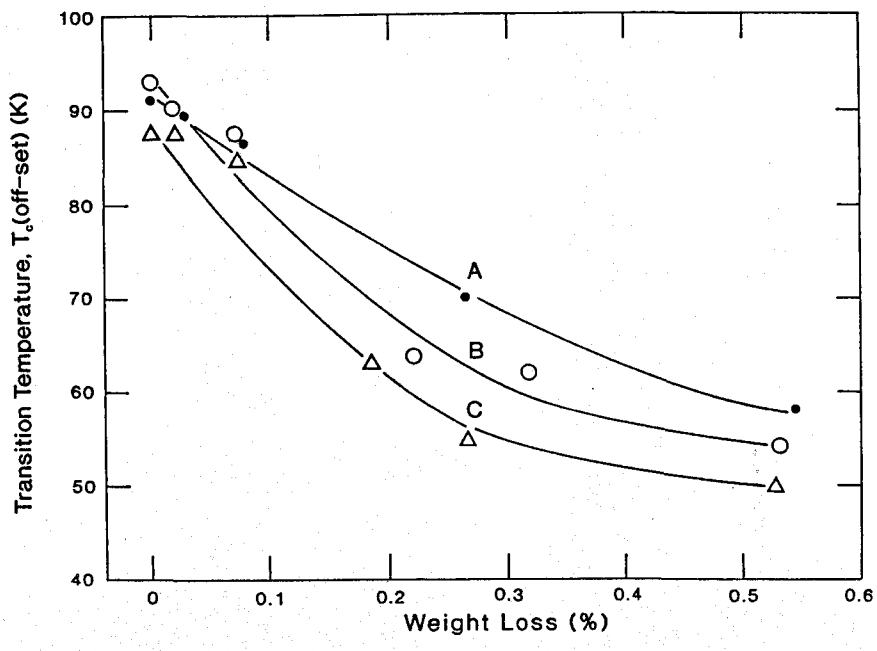


Fig.2-10 Variation of the transition temperature T_c(off-set) with the weight loss. A, B and C indicate the results of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$, $YBa_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$, respectively.

2-3-4　焼鈍後炉冷処理を行った場合の超伝導特性の変化

Fig.2-8では、空冷処理とは対照的に、炉冷の場合は試料の重量減少はほとんどないことがわかる。炉冷処理の場合、その冷却速度は空冷処理に比べて遅くたとえ焼鈍過程で酸素が放出してもその後の炉冷過程で酸素の再吸収が起こる。よって、試料の重量変化はほとんど起こらないことになる。またX線回折からも、炉冷の場合その格子定数は出発試料と変わらず、酸素量の変化は認められない。

各種温度で焼鈍後炉冷した場合の超伝導転移温度をT_c(off-set)値でFig.2-11に示す。約400°Cまでは焼鈍後炉冷しても転移温度は出発試料とほとんど変わらない。しかしながら、特に$YBa_2Cu_3O_x$において500~600°Cで焼鈍後炉冷した場合はT_cの低下が顕著にみられる。一方700°Cで焼鈍して炉冷した場合は、400°C以下の温度で焼鈍後炉冷した場合と同じく、そのT_cは出発試料とほとんど変わらない。

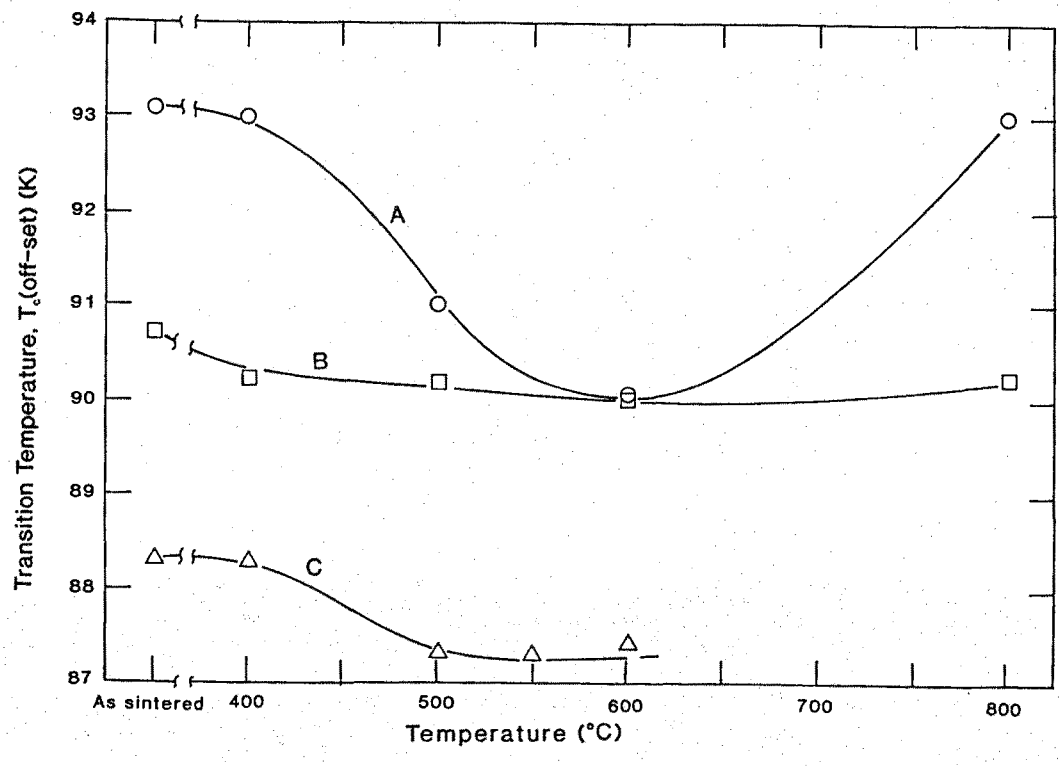


Fig.2-11　Variation of T_c(off-set) with the annealing temperature. The samples were cooled in the furnace after annealing at indicated temperatures for 1h. A, B and C represent the results of $YBa_2Cu_3O_x$, $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ and $(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$, respectively.

2-3-5　熱処理による磁場特性の変化

Fig.2-12に400°Cで焼鈍後炉冷した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$について磁場を1~13Tと変えたときの電気抵抗の温度依存性の測定結果を示す。磁場をかけると抵抗における超伝導－常伝導転移曲線は拡がる。転移の高温側は磁場をかけてもそれほど影響を受けないが、低温側は磁場に大きく影響される。転移温度は磁場が強くなると低温側にシフトしている。磁場が零のときT_c(off-set)は約90Kであるが1.0Tの磁場をかけると約78Kにまで下がり13Tでは約64Kとなる。400°Cで焼鈍後炉冷した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$について、Fig.2-12の磁場下でのoff-setの値より求めたH_{c2}の温度依存性をFig.2-13に示す。Fig.2-13には$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の出発試料についてもあわせて示してある。低磁場をかけることにより急速にoff-setの温度は低下する。その後H_{c2}-T曲線のH_{c2}は温度Tの低下にともなって直線的に増加する。0Kでの上部臨界磁場$H_{c2}(0)$について、第2種超伝導体におけるWerthamer-Helfand-Hohenberg(WHH)理論[16]が適用できると仮定して、dirty limitにおけるH_{c2}の温度依存性を適用して$H_{c2}(0)$を評価してみる。

$$H_{c2}(0) = -0.69\,T_c(dH_{c2}/dT)_{T_c} \qquad (2\text{-}1)$$

の関係式をH_{c2}-T曲線の直線部分に対して適用する。ただし$(dH_{c2}/dT)_{Tc}$は直線部分の傾き、T_cはこの直線部分を0Tへ外そうしたときの値とする。そうすると$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の出発試料と400°Cで焼鈍後炉冷した試料についてそれぞれ$H_{c2}(0)$は73T、54Tと求められる。$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の出発試料と400°Cで焼鈍後炉冷した試料の零磁場でのT_cはそれほど変わらない。しかし磁場をかけるとそれらの超伝導特性には顕著な差があるのが認められる。

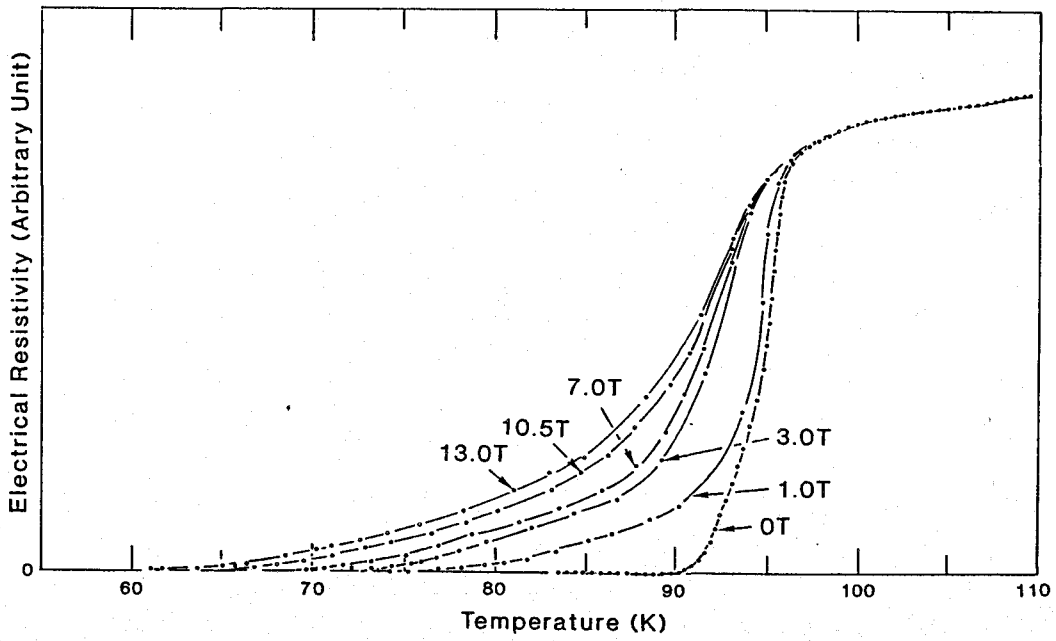


Fig.2–12 Temperature dependence of the resistivity of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ cooled in the furnace after annealing at 400°C for 1h in various magnetic field.

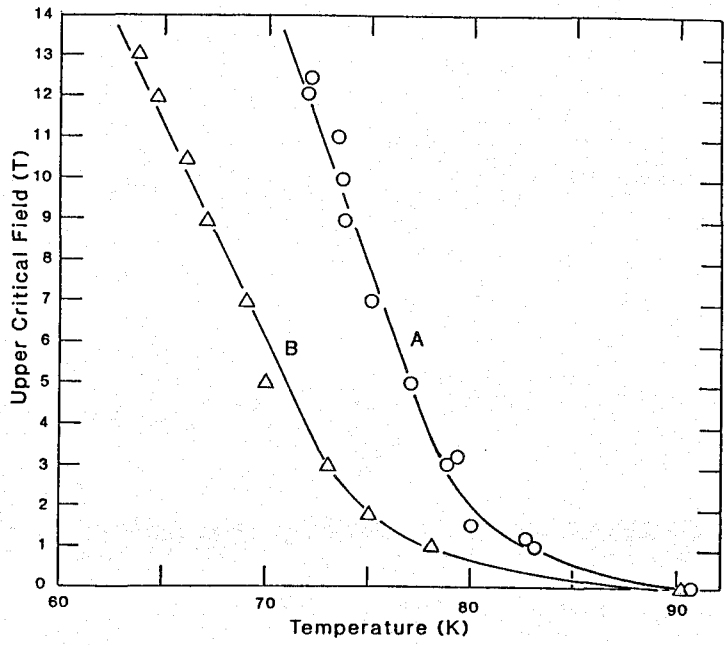


Fig.2–13 Temperature dependence of the upper critical magnetic field of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$. A and B show the results of the virgin sample and the sample cooled in the furnace after annealing at 400°C for 1h, respectively.

2-4 考察

2-4-1 $YBa_2Cu_3O_x$系化合物における酸素の影響について

$YBa_2Cu_3O_x$の構造、物性は酸素量により大きく変化する。xが6.8~7付近のときは斜方晶で金属的伝導を示し、T_cは約90Kである。xが6~6.3付近になると正方晶で半導体的もしくは絶縁体で超伝導は示さない。本実験における出発試料の酸素量は格子定数のデータ等より$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ともにxは6.8~6.9付近であると思われる。$T_c$については、特にxが6.4~6.6付近の中間的な値のときは、xの比較的広い範囲にわたってT_cが約60Kの平らな部分があることが報告されている[17]。しかし熱処理条件によりT_cが約60Kの平らな部分が明瞭に現れない場合も報告されており、このことに関してLevineとDäumling[18]は熱処理時の冷却速度の違いにより酸素の秩序化に差が生じこれによりT_cが変化するとしている。そして酸素の占める位置の違いにより生じる逆位相境界(antiphase-boundary,APB)に関連して、APD(antiphase-domain)のドメインサイズの大きさがT_cに影響を与えているとしている[18]。Fig.2-6およびFig.2-10では$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$における$T_c$の低下が、$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$と比較して、抑えられており、Sm置換により超伝導特性が安定化されている。APBエネルギーの大きさ、安定性は元素置換により変化する可能性があり、これにより超伝導特性の安定性に違いが生じていることも考えられる。

2-4-2 炉冷処理における超伝導特性の変化について

Fig.2-11では、400°C以上、変態点約650°C以下の温度範囲での焼鈍および炉冷処理により、$YBa_2Cu_3O_x$の転移温度が低下することが認められる。この処理は変態点以下の斜方晶が安定な温度での焼鈍であり、また炉冷過程で酸素の再吸収が起こるため酸素量の変化は起こらない。この場合の転移温度の低下は、空冷処理におけるT_cの低下の原因である高温相の正方晶の存在や酸素欠損によるものとは思われない。

$YBa_2Cu_3O_x$においては、焼結後に高温から冷却するとき、冷却にともなって正方晶から斜方晶への変態が起こり、この変態の際に斜方晶中に大量の双晶が形成される。ところが、このような変態時に導入される双晶とは違って、変態点約650°Cの直下の温度で焼鈍保持した場合には、新たにバンド状組織が認められるようになるという報告がIijimaら[19]によりなされている。このバンド状組織は、変態双晶を分断する形で導入され、結晶学的

に不完全な双晶構造を有すると考えられている。

$YBa_2Cu_3O_x$をはじめとする酸化物高温超伝導体ではコヒーレンス長が短いことが指摘されている。コヒーレンス長は、超伝導波動関数の空間的な長さ、すなわち減衰距離を表している。これは一つのクーパー対の平均的な大きさ、長さを意味している[20]。$YBa_2Cu_3O_x$のコヒーレンス長はc軸方向では約0.5nm、ab平面では約3nm程度で合金系の超伝導体の典型的なコヒーレンス長の値より1~2桁も小さいと報告されている[21]。コヒーレンス長が小さいということは、その超伝導体の性質が、小さいスケールの化学的、構造的欠陥に対して非常に敏感であるということを意味している[20]。$YBa_2Cu_3O_x$における変態点直下の焼鈍、炉冷によるT_cの低下も焼鈍により導入されるバンド状組織のような欠陥が原因であることが考えられる。

そして、変態点約650°C以上の焼鈍、炉冷ではT_cの顕著な低下が観察されないことについては、このときは焼鈍で斜方晶から正方晶に変態するが炉冷の際には焼結時と同様の熱履歴を経るため、バンド状組織が形成されるまでには至らず、双晶の形成のみとなる、よって焼結後の出発試料と比べてT_cの顕著な低下は起こらない、と考えられる。

2-4-3　熱処理による磁場特性の変化について

Fig.2-12、Fig.2-13には、熱処理をした試料では電気抵抗における超伝導－常伝導転移曲線が磁場をかけることによりブロードになり、わずかの磁場でもT_c(off-set)は急激に低下することが示されている。電気抵抗における超伝導－常伝導転移曲線が磁場をかけるとブロードになることについては単結晶の試料でも観測されており、ゆらぎや磁束についての考察がなされている[22,23]。多結晶の場合のFig.2-12、Fig.2-13における焼鈍による超伝導特性の劣化が磁場をかけたときに顕著に現れることについては、焼鈍によって導入される格子欠陥の影響が考えられる。焼鈍加熱時に試料から放出された酸素が冷却時に再吸収される時、酸素原子が同じサイト位置を占めず、この時に空孔、転位、積層欠陥等の格子欠陥が特に粒界や双晶界面部で形成される可能性がある。$YBa_2Cu_3O_x$のコヒーレンス長ξは短く、ξ程度もしくはそれ以上のスケールの欠陥により超伝導電子の波動関数の接続が弱くなる。こうして超伝導の弱結合[20]が、熱処理により形成されるバンド状組織をはじめとした種々の欠陥により特に粒界や双晶界面部で起こる[24、25、26]。そしてこの超伝導の弱結合は磁場に対して敏感であり、熱処理による超伝導特性の劣化が磁場下で特に顕著に現れるようになると考えられる。

2-4-4　YのSm、Laによる部分置換について

$YBa_2Cu_3O_x$ではYを他の希土類元素で置換しても多くの場合はほぼT_c~90Kの超伝導体が得られることが知られているが、希土類元素のイオン半径については、それとT_cとの関係が、Pr置換の場合の超伝導特性の劣化の問題等にも関連して、しばしば議論されている[27,28]。

本章においては、Fig.2-11から、空冷処理の場合と同様、炉冷処理の場合でも$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$では$T_c$の低下が抑えられていることがわかる。これは、$YBa_2Cu_3O_x$の超伝導特性の熱処理に対する安定性がSm置換により高まることを示している。これについては、熱処理により導入されるバンド状組織をはじめとした種々の欠陥について、その形成エネルギーや安定性が置換によって変化することが原因として考えられる。欠陥の形成エネルギー、安定性は、斜方晶と正方晶との格子の整合性等、局所的な歪に左右されると思われる。そして、置換における希土類元素のイオン半径の大小がそれらに大きな影響を与えることが考えられる。ただ、イオン半径の大小に関しては、Y、Sm、Laについて見れば、La>Sm>Yの順番である。本章におけるSm置換が超伝導特性の安定化に効果的であるという結果からは、熱処理に対する超伝導特性の安定性に関して、希土類元素のイオン半径の大小が直接的に超伝導特性の安定性に影響を与えているとは言えないものと思われる。

なお、超伝導特性の安定性は、超伝導材料の実用化を考える上で大きな問題となる。格子欠陥による超伝導の弱結合等についても、これを制御することが求められている。本章の結果は、こういった問題に対しては元素の部分的な置換が一つの有効な手段となることを示している。

2-5　結言

$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$について、焼結体試料を作製後各種温度で焼鈍後に空冷および炉冷処理を行い、熱処理の超伝導特性に及ぼす影響について調べた。得られた結果は以下の通りである。

1. 約400°C以上の温度で焼鈍後空冷処理をした場合には、酸素欠損が生じ超伝導特性は劣化する。
2. 焼鈍後炉冷処理を行い、酸素量の変化が認められないときでも、超伝導特性の劣化が認められる場合がある。これについては、バンド状組織をはじめとした種々の格

子欠陥が熱処理により形成され、これが超伝導特性に影響を与えていることが考えられる。

3. Yを部分的にSmで置換することで、格子欠陥に起因すると思われる超伝導特性の劣化を抑制することができる。

4. 熱処理による超伝導特性の劣化は、特にH_{c2}特性に関して顕著に現れる。磁場をかけたときに電気抵抗から見た超伝導－常伝導の転移曲線がブロードになる現象は、熱処理をすることでさらに顕著となる。

参考文献 (第2章)

[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**, 908 (1987).

[2] S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L314 (1987).

[3] N. Kobayashi, T. Sasaoka, K. Oh-ishi, M. Kikuchi, M. Furuyama, T. Sasaki, K. Noto, Y. Syono and Y. Muto : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L757 (1987).

[4] M. Nakao, M. Nemoto, R. Yuasa, H. Mukaiada, S. Terakado, K. Shikichi and A. Mizukami : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L794 (1987).

[5] T. Takabatake, M. Ishikawa, Y. Nakazawa, I. Oguro, T. Sakakibara and T. Goto : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L978 (1987).

[6] 浅野　肇、泉　富士夫：日本金属学会会報　**26**, 950 (1987).

[7] T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, Y. Sakka, T. Matsumoto and K. Ogawa : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L721 (1987).

[8] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1156 (1987).

[9] H. Sawada, T. Iwazumi, Y. Saito, Y. Abe, H. Ikeda and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1054 (1987).

[10] Y. Syono, M. Kikuchi, K. Oh-ishi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi, T. Sasaoka and Y. Muto : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L498 (1987).

[11] Y. Hirotsu, Y. Nakamura, Y. Murata, S. Nagakura, T. Nishihara and M. Takata : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1168 (1987).

[12] Y. Kubo, T. Yoshitake, J. Tabuchi, Y. Nakabayashi, A. Ochiai, K. Utsumi, H. Igarashi and M. Yonezawa : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L768 (1987).

[13] M. Kikuchi, Y. Syono, A. Tokiwa, K. Oh-ishi, H. Arai, K. Hiraga, N. Kobayashi, T. Sasaoka and Y. Muto : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1066 (1987).

[14] T. Wada, S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima and T. Mihara : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1475 (1987).

[15] Y. Umakoshi, K. Hamada and T. Yamane : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L387 (1988).

[16] N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg : Phys. Rev. **147**, 295 (1966).

[17] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder : Phys. Rev. B **36**, 5719 (1987).

[18] L. E. Levine and M. Däumling : Phys. Rev. B **45**, 8146 (1992).

[19] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Kubo and J. Tabuchi : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1790 (1987).

[20] Gerald Burns 著　中村輝太郎、近　桂一郎、村田好正、寺内瞳　訳：固体物理学各論、東海大学出版会 (1991).

[21] Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, A. Katsui, T. Murakami, N. Kobayashi and Y. Muto : Physica B **148**, 329 (1987).

[22] 恒藤敏彦、池田隆介、大見哲巨：固体物理　**25**, 747 (1990).

[23] 小林典男：固体物理　**25**, 755 (1990).

[24] G. Deutscher and P. G. de Gennes : Superconductivity (edited by R. D. Parks), Dekker, New York (1969).

[25] M. Nakao, M. Nemoto, R. Yuasa, H. Mukaiada, S. Terakado, K. Shikichi and A. Mizukami : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L794 (1987).

[26] R. Gross, P. Chaudhari, D. Dimos, A. Gupta and G. Koren : Phys. Rev. Lett. **64**, 228 (1990).

[27] R. Yosizaki, J. Fujikawa, T. Ishigaki and H. Asano : Physica C **171**, 315 (1990).

[28] Yunhui Xu and Weiyan Guan : Phys. Rev. B **45**, 3176 (1992).

第 3 章　レーザー照射による金属窒化物薄膜の形成とその特性

3-1　緒言

超伝導材料にはジョセフソン素子などのエレクトロニクス材料としての利用があり、薄膜形成は重要な位置を占めている。さらに薄膜形成は、単にデバイス作製という観点からだけではなく、非平衡相による高温超伝導体の実現、新機構、新機能超伝導体の発見といった新材料開発の手段としても期待されている[1]。薄膜形成プロセスとしては蒸着法、スパッタリング法、CVD法等があるが、近年レーザー光の利用による薄膜形成プロセスが注目されるようになってきている。レーザー光をターゲット材料に照射して材料を瞬間的に蒸発させこれを基板上に成膜させるといったようなレーザー蒸着法やレーザーアブレーション法の利用が酸化物超伝導材料の薄膜作製に対しても試みられている[2,3]。一方、レーザー光を照射したターゲット材料の表面では通常のプロセスでは得られない種々の環境が実現しており、これを利用してターゲット材料の表面そのものを合金化するといったようなLaser surface alloyingも注目されている[4]。

材料表面に大出力、短パルスレーザー光を照射した場合には、表面で瞬間的な溶融と超急冷が起こり、また、表面層の急激な蒸発、表面層からの物質の噴出も起こり、その反作用として衝撃波が発生し数十GPaにも達する超高圧状態が実現する[5,6]。こうした極限環境を利用することにより材料表面に非平衡化合物薄膜を形成することが可能となり、大気中、もしくは窒素中で金属表面に大出力パルスレーザーを照射した場合、雰囲気窒素ガスと下地金属との反応によりその表面に金属窒化物薄膜を形成させることができる[7]。金属窒化物はその電気的、機械的、光学的性質から種々の分野での応用が期待されている物質である。B1型窒化物についてみればそれは超伝導物質としても知られ、例えばMoNは高いT_cを持つ可能性のある材料として合成が試みられた材料である[1]。B1型MoNは平衡状態図上にはない非平衡化合物であり、スパッタリング法などにより合成されたという報告はあるが、期待されたほどのT_cを示すまでには至っていない[8]。

本章では大出力パルスレーザー光をNb等の各種金属に照射し、金属窒化物薄膜の形成を試みた。そして、窒化物薄膜形成に対するレーザー照射条件の影響および形成薄膜の特性について検討した。

3-2 実験方法

試料は、Nb(99.9%)、V(99.7%)、Ti(99.5%)、Zr(99.8%)、Ni(99.7%)、Fe(99.95%)の薄板である。試料の板厚は約0.05mmであり、試料表面は照射前にアセトンで脱脂した。レーザー照射は、大阪大学核融合研究センターのGEKKO-IV号のガラスレーザーシステムを用いて行った。Table3-1にレーザー照射条件を示す。試料は約1atmの窒素雰囲気チャンバー内にセットして、エネルギー密度が10^9~10^{12}W/cm^{2}となるようにして照射を行った。

Table 3-1 Laser energy parameters used in this work.

Wavelength	1.053μm
Energy per pulse	0.5~60J
Pulse width	300~500ps
Beam spot radius	2.5~5.0mm
Power density	1×10^9~1×10^{12}W/cm^2

照射表面部の観察はノマルスキー型干渉光学顕微鏡で行った。照射によって形成された化合物薄膜の物質同定はX線ディフラクトメーター、電子線回折によって行った。さらに、形成薄膜の組織観察を透過型電子顕微鏡(TEM)によって行った。また、再結晶薄板への照射では照射表面直下の転位組織観察もあわせて行った。TEM観察用試料は電解研磨法もしくはイオン研磨法によって作製した。そして、深さ方向分析をX線光電子分光法(XPS)により行った。

照射後の超伝導特性については、直流四端子法による電気抵抗測定を、零磁場および磁場下で行い、これにより超伝導転移温度T_cおよび上部臨界磁界H_{c2}を調べた。

3-3　実験結果

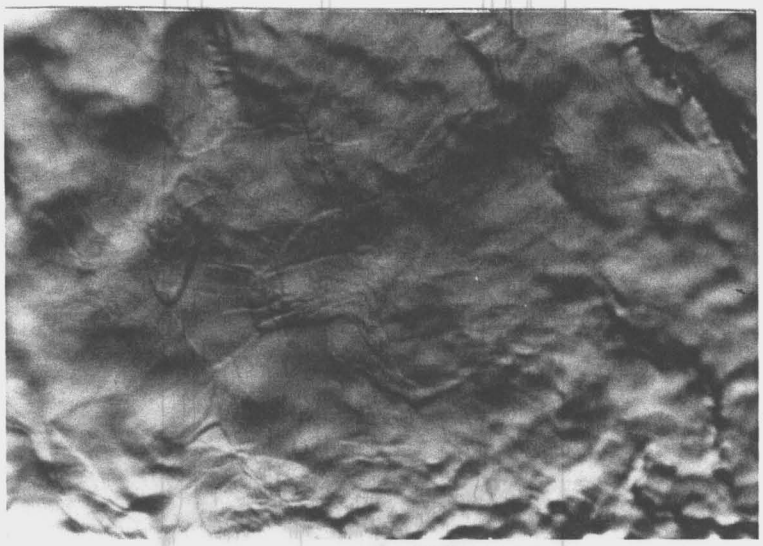
3-3-1　Nbへのレーザー照射

Fig.3-1は1.0×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したNb表面の光学顕微鏡写真である。(a)は照射部の中心付近、(b)は照射部の周辺を示している。同じ照射部でも中心から離れると波状の部分が目立つようになり、照射部周辺では(b)に示すように液滴が飛散した跡が見られる。

Fig.3-2には4.1×10^{10}、5.5×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したNb表面からのX線プロファイルを示す。ともに、β-Nb_2NとB1型NbNのピークが見られ、Nbの窒化物がレーザー照射により形成されたことを示している。しかし、9.0×10^{9}W/cm^{2}の強度で1回照射した場合は、その表面には照射によるダメージはあまり見受けられず、X線プロファイル上でも下地のNb以外のピークは認められない。このように窒化物薄膜の形成にはある臨界以上の照射強度が必要であり、Nbへの1回照射の場合、その臨界強度は約1×10^{10}W/cm^{2}と推定される。

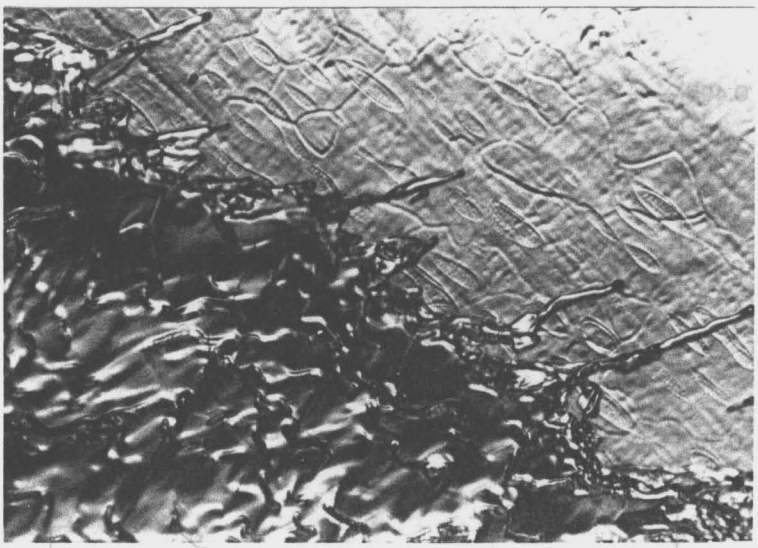
Fig.3-3は、種々の強度で1回照射したNb上に形成されたβ-Nb_2NのX線プロファイルより求められた格子定数を照射強度を横軸にしてプロットした図である。β-Nb_2Nの格子定数はa=0.30550nm、c=0.49481nmと報告されており[9]、本章の実験で得られた格子定数はこの報告値よりも小さい。この傾向はB1型NbNについても同様である。これは窒化物中の含有窒素量が化学量論組成のものよりかなり少ないことを示しており、レーザー照射により得られた窒化物は非平衡的に形成されたものであることを示唆している。照射強度を強くしていくと、形成される窒化物の格子定数はより大きくなっていき、これは固溶窒素量が増加していくことを示唆している。

Fig.3-4には10^{11}~10^{12}W/cm^{2}の強度で同じ場所に4回照射したNb表面からのX線プロファイルを示す。多重照射で形成されたNbNの格子定数は照射回数が多くなるほど増加していく傾向にあり、これは窒化物中の固溶窒素量がレーザー照射回数を多くすれば増加していくことを示している。そして、Fig.3-2と比べてみるとわかるように、Fig.3-4ではB1型NbNのピークがより顕著に観察されるようになっている。これは多重照射の場合には、β-Nb_2NよりもB1型NbNの形成がより顕著となることを示している。



50μm

(a) center



50μm

(b) boundary

Fig.3−1 Surface damege of Nb irradiated at 1.0×10^{11}W/cm^2.

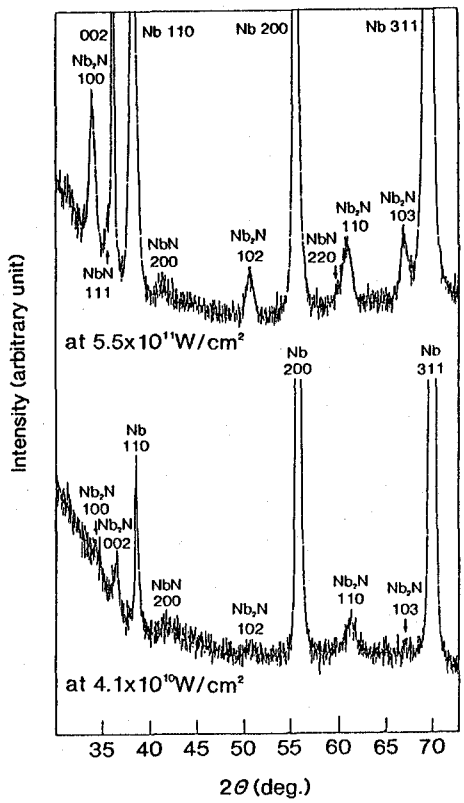


Fig.3-2 X-ray diffraction profiles from irradiated Nb.

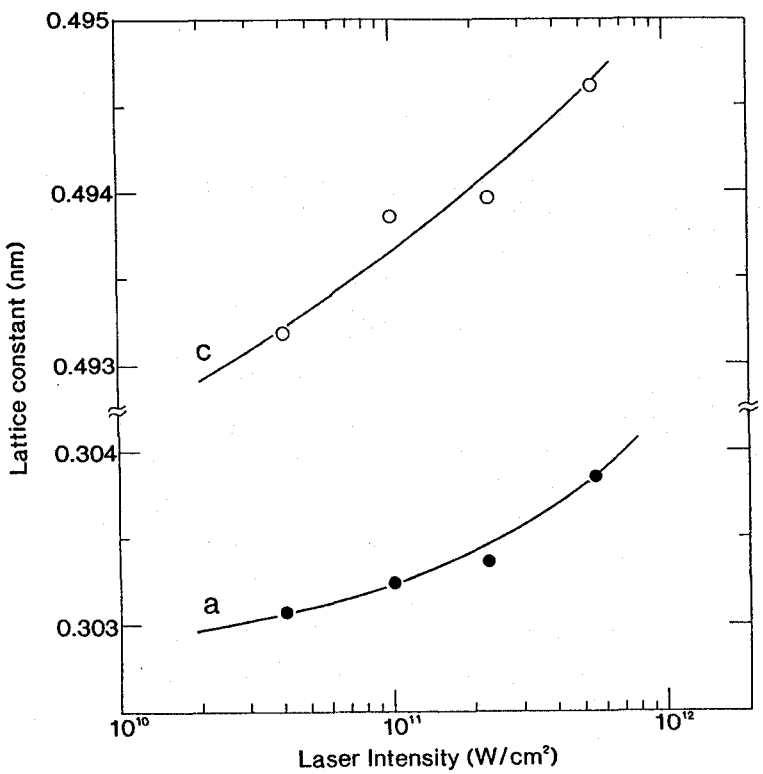


Fig.3-3 Dependence of lattice parameter of Nb_2N on the irradiation intensity.

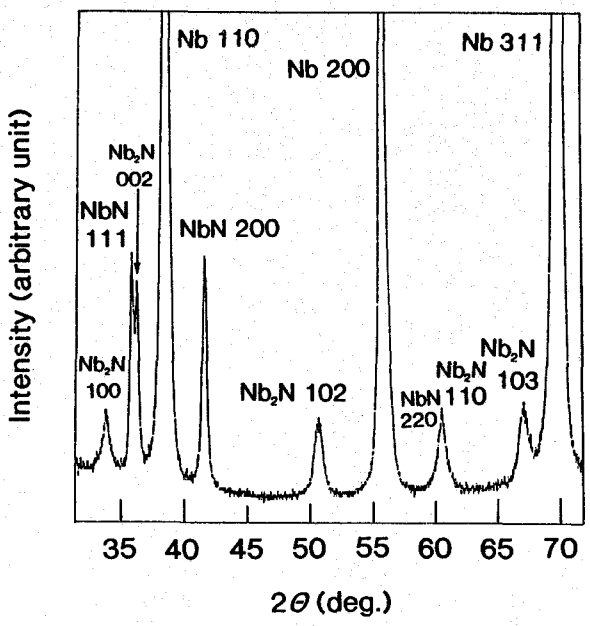
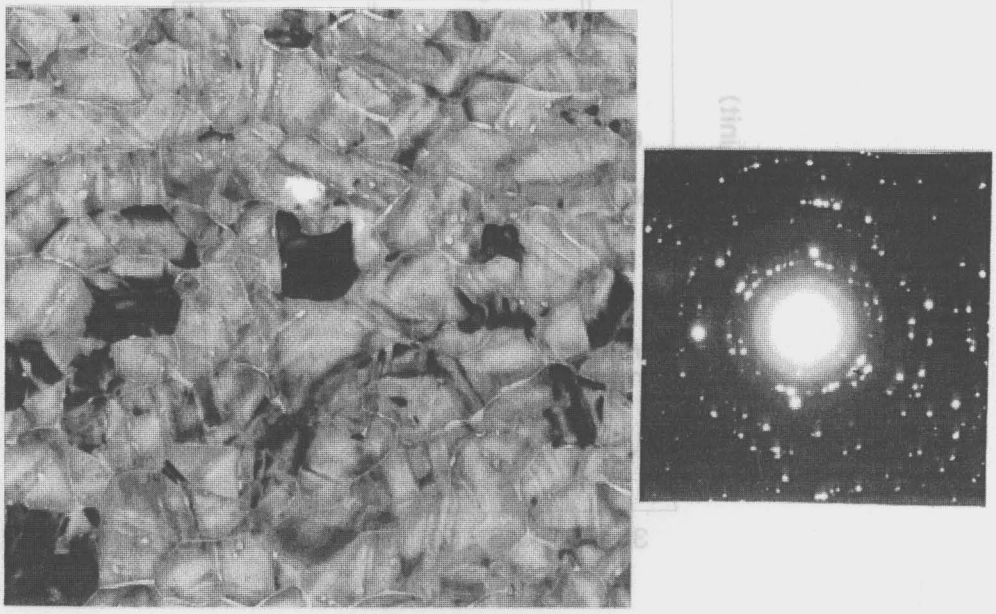


Fig.3-4 X-ray diffraction profile from Nb irradiated 4 times.

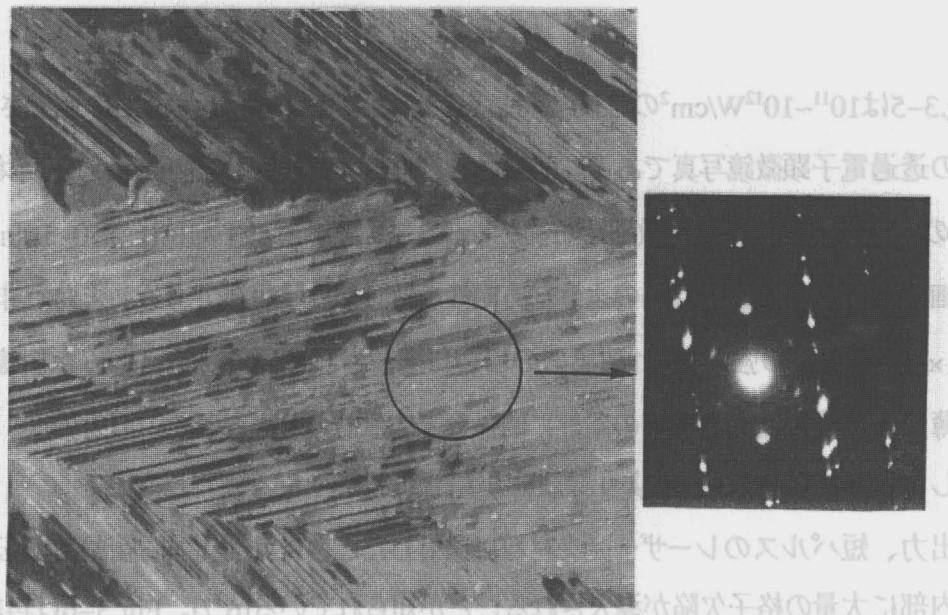
Fig.3-5は10^{11}~10^{12}W/cm^{2}の強度で同じ場所に4回照射したNb表面上に形成されたNbN薄膜の透過電子顕微鏡写真である。観察される組織には2つのパターンが認められる。1つは(a)のような方向性のない微細結晶粒からなる組織である。平均粒径は50~100nmと極めて微細である。もう1つは(b)のような方向性を持った柱状組織である。また、非晶質組織も約1×10^{11}W/cm^{2}の強度での1回照射の場合に観察されている。こういった組織形態の違いは薄膜形成時の冷却速度等の条件に関係しているものと思われる。照射強度、照射回数を増したときにはFig.3-5のような組織が顕著に観察されるようになる。

大出力、短パルスのレーザー光を材料に照射したときには発生する衝撃波の伝播により材料内部に大量の格子欠陥が導入されることが知られている[6,7]。Fig.3-6は再結晶Nbの薄板に、(a)9.2×10^9W/cm^{2}および(b)5.5×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したときに材料内部で観察される転位組織の透過電子顕微鏡写真である。多数の転位ループ等が見られ、照射強度が強くなるとより高密度の転位組織となる。より弱い(a)の9.2×10^9W/cm^{2}の強度の照射のときは特に、照射損傷組織は粒界近傍で観察されている。これはレーザーによるこうした照射損傷が粒界近傍で特に起こることを示唆している。



50nm

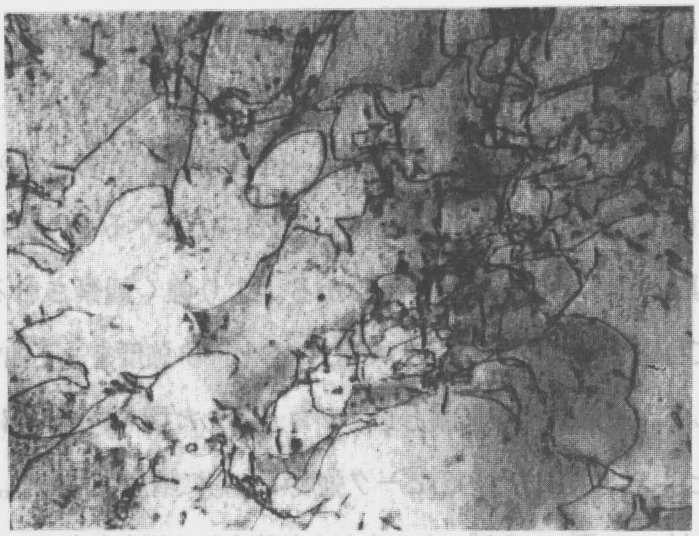
(a)



100nm

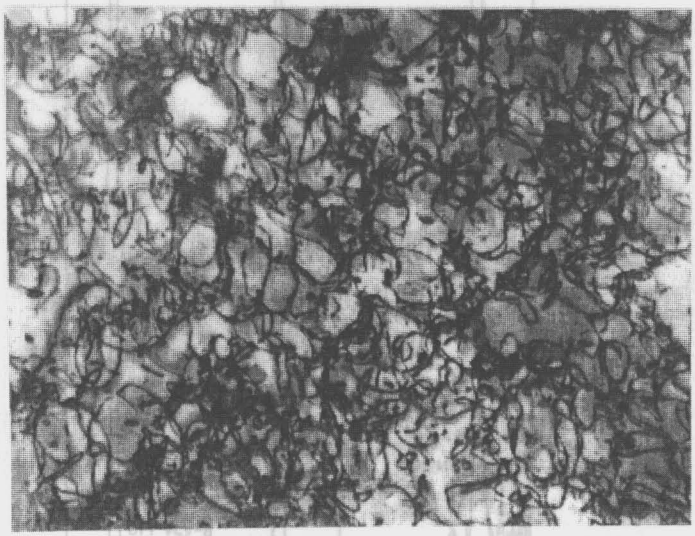
(b)

Fig.3–5 TEM image of nitride film produced on the surface of Nb irradiated 4 times.



300nm

(a) irradiated at 9.2×10^{9}W/cm^{2}



300nm

(b) irradiated at 5.5×10^{11}W/cm^{2}

Fig.3-6 Dislocation substructure observed in Nb irradiated at various laser intensity.

3-3-2　Vへのレーザー照射

Fig.3-7には1.0×10^{10}および5.3×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したV表面からのX線プロファイルを示す。Vの場合は、約10^{10}W/cm^{2}以上の強度でβ-V_2Nが、約10^{11}W/cm^{2}の強度でB1型VNが形成されるようになる。Fig.3-8には約5×10^{11}W/cm^{2}の強度で同じ場所に3回照射したV表面のX線プロファイルを示す。Fig.3-7と比べると、VNの200ピークが顕著に認められるようになっていることがわかる。より強く観察されるピークとして、β-V_2Nについては002、B1型VNについては200のピーク強度を、下地Vの最も強いピーク強度で規格化して、照射条件を横軸としてプロットした図をFig.3-9に示す。照射強度を強くしていくとβ-V_2N、B1型VNのピーク強度はともに増加していく。しかし、照射回数を多くしたときは、B1型VNのピークの方がより強くなる傾向があることがわかる。これは、照射回数を多くしたときは、B1型VNの形成がより顕著となることを示唆している。

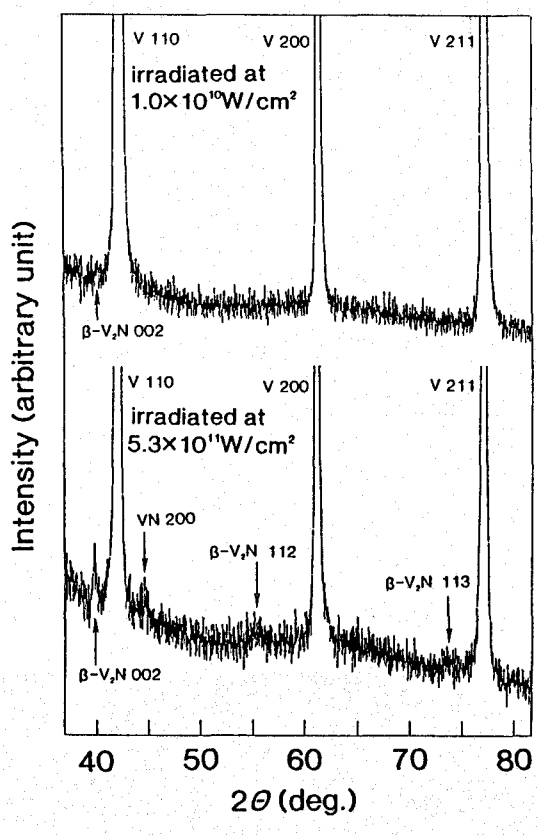


Fig.3-7　X-ray diffraction profiles from irradiated V.

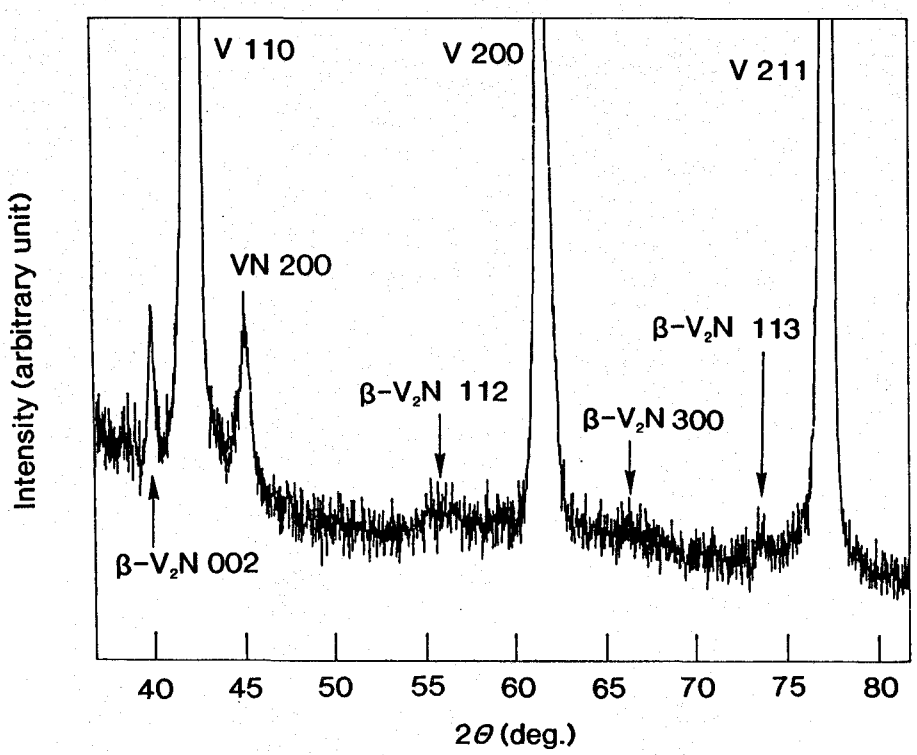


Fig.3-8 X-ray diffraction profile from irradiated V 3 times.

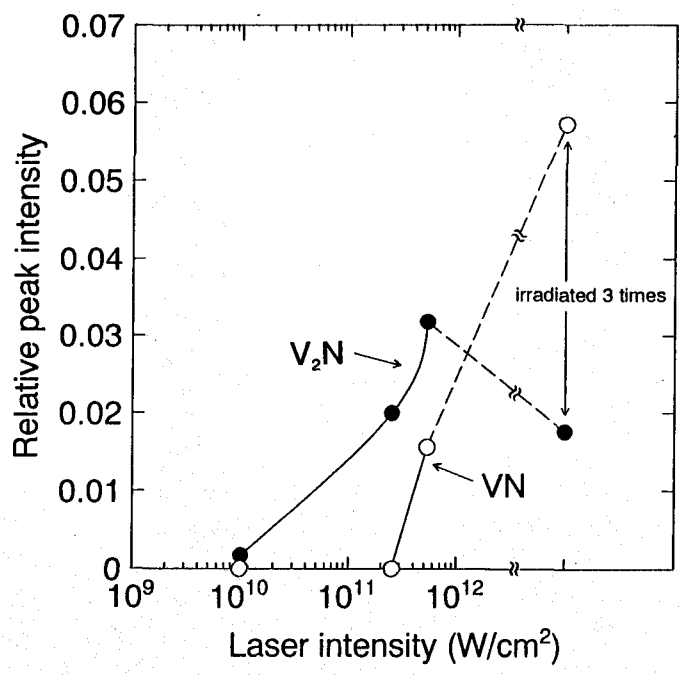


Fig.3-9 X-ray relative peak intensity of the V_2N 002 peak and VN 200 peak at various laser intensity.

3-3-3　Ti、Zrへのレーザー照射

Fig.3-10、Fig.3-11にはそれぞれ種々の強度で1回照射したTi、Zr表面からのX線プロファイルを示す。Ti、Zrの場合はともに約10^{10}W/cm^{2}以上の照射によりB1型TiN、ZrNが形成されるようになる。TiNおよびZrNについても、Fig.3-9のVの場合と同様に、最も強く観察される200のピーク強度を、下地金属の最も強いピーク強度で規格化して、各照射強度に対してプロットした図を、TiNについてはFig.3-12に、ZrNについてはFig.3-13に示す。TiN、ZrNの場合は、ともに照射強度が約1×10^{11}W/cm^{2}を越えるとピーク強度がむしろ減少する方向にあることを示している。

Fig.3-14は1.8×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したTiについて、Ti2p、N1s、O1s、C1sのスペクトルの面積より求めた深さ方向のXPSの濃度プロファイルである。500eVのArイオンによるエッチング速度を約0.067nm/秒として、表面からおよそ400nmまではOおよびCが多量に存在することになるが、これは照射時の雰囲気中の不純物O、Cの存在もしくは照射後の試料表面の酸化等が考えられる。そして、Nについては、XPSのピーク位置より判断しておよそ500nmまではTiNとして存在し、そして少なくとも約2.7μmまでは拡散等によりNが固溶して存在しているものと思われる。そして、Fig.3-14は、レーザー照射により形成される窒化物中の窒素量について、X線プロファイルのピーク位置より求めた格子定数から推測される窒素量は平均的なもので実際には深さ方向で窒素量の変化があることを示している。

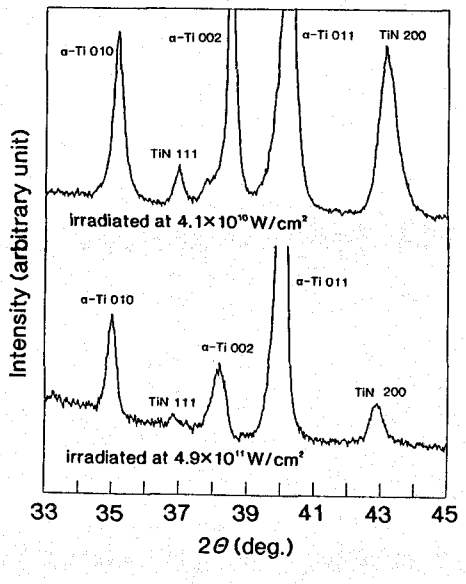


Fig.3-10　X-ray diffraction profiles from irradiated Ti.

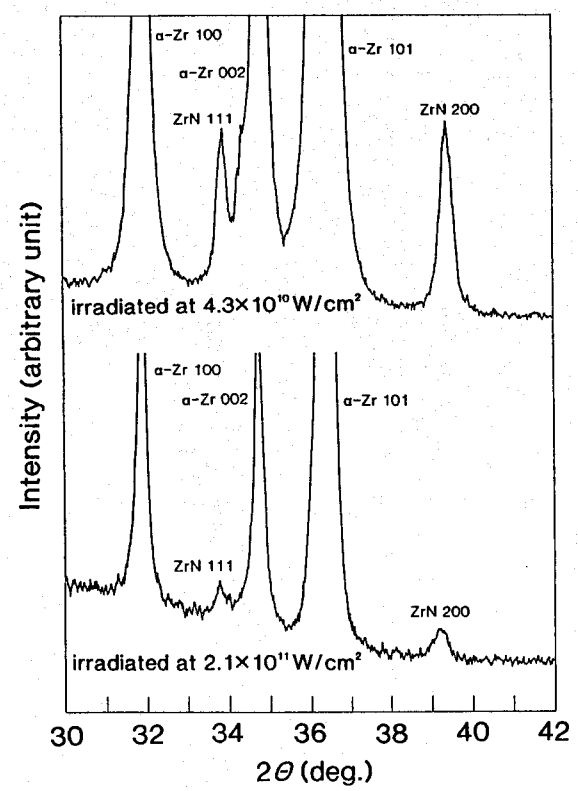


Fig.3–11 X–ray diffraction profiles from irradiated Zr.

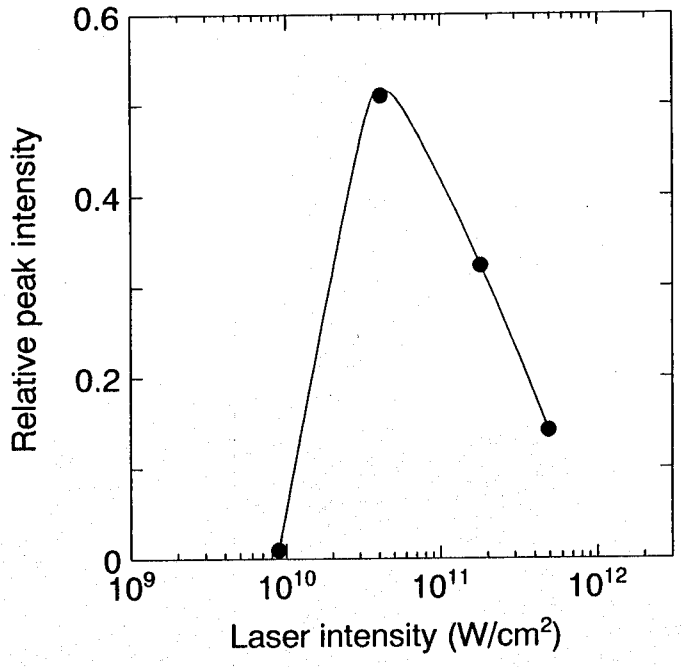


Fig.3–12 X–ray relative peak intensity of the TiN 200 peak at various laser intensity.

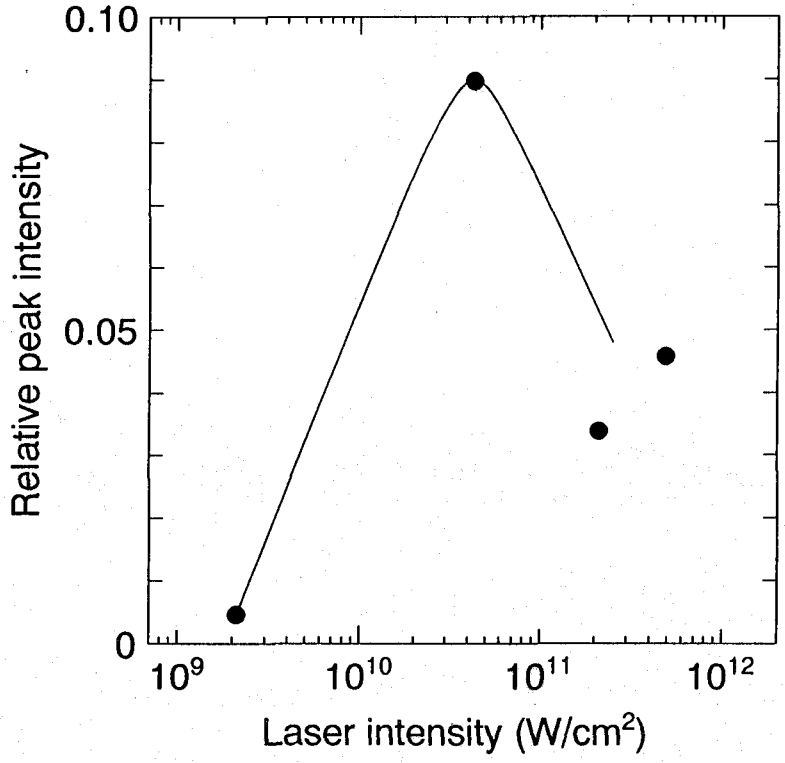


Fig.3-13 X-ray relative peak intensity of the ZrN 200 peak at various laser intensity.

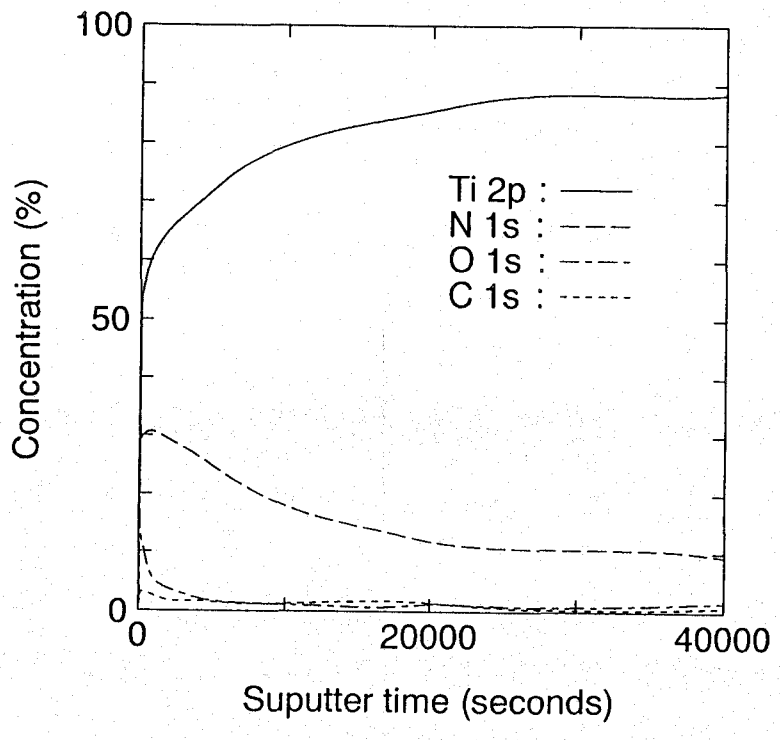


Fig.3-14 XPS depth profiles of Ti irradiated at 1.8×10^{11}W/cm^2.

3-3-4　Ni、Feへのレーザー照射

Fig.3-15に4.7×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したNi表面からのX線プロファイルを示す。下地Ni以外のピークは観察されず、窒化物形成は認められれない。

Fig.3-16には5.9×10^{11}W/cm^{2}の強度で1回照射したFe表面からのX線プロファイルを示す。ここでは下地のα-Fe以外にγ-Feのピークが観察される。さらに、ε-$Fe_{2-3}N$もしくはγ'-Fe_4Nに対応すると思われる位置にもピークが観察される。

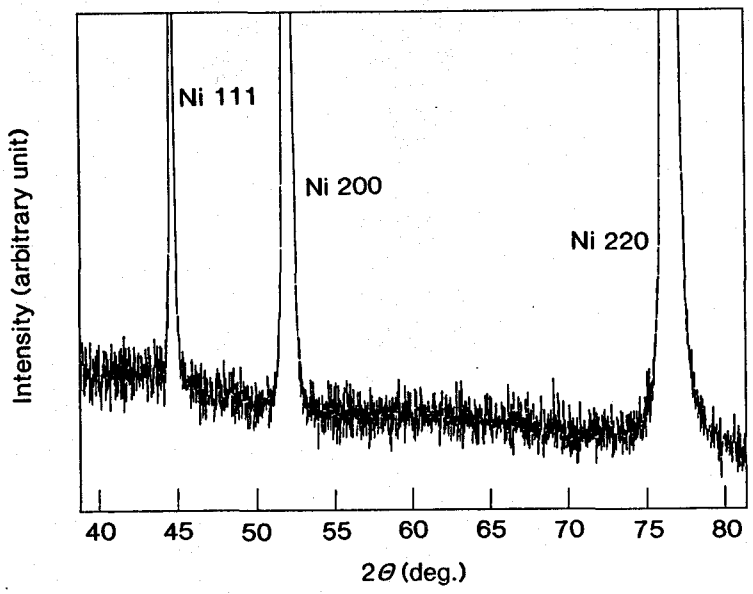


Fig.3-15　X-ray diffraction profile from irradiated Ni at 4.7×10^{11}W/cm^2.

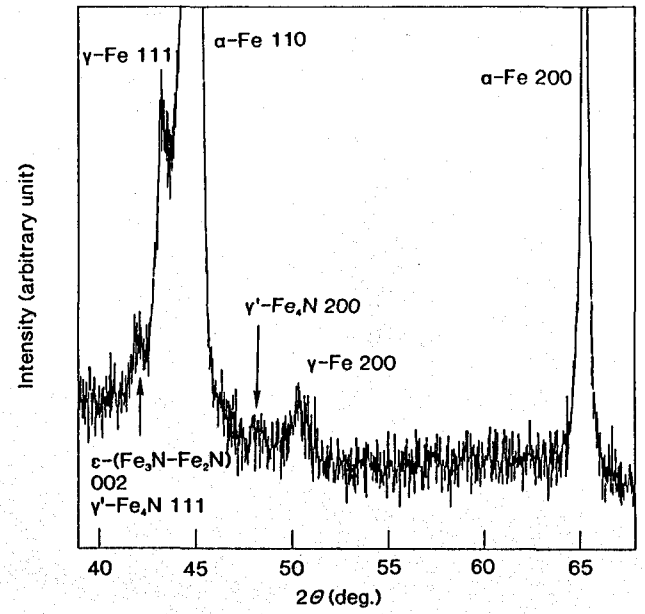


Fig.3-16　X-ray diffraction profile from irradiated Fe at 5.9×10^{11}W/cm^2.

3-3-5　レーザー照射後の金属薄板の電気的性質

Fig.3-17にNbの未照射の試料と10^{11}~10^{12}W/cm^{2}の強度で4回照射した試料の電気抵抗データを示す[10]。照射した試料では抵抗が落ちはじめる温度が未照射試料に比べて高温側にシフトしている。NbNは高いときでT_cが約15Kと報告されており[1]、ここでの高温側へのシフトは形成されたNbNによるものと思われる。Fig.3-18は照射したNb試料の上部臨界磁界H_{c2}を照射回数を横軸にしてプロットした図である[10]。NbNは磁場特性が比較的優れた材料であり、照射回数を増すとH_{c2}は増加していくのがわかる。Arガス中で照射したときにはH_{c2}の増加はほとんど認められずこれはArガス中での照射では窒化物形成が起こらないためであると思われる。

Nb以外の試料については、4.2K以上の電気抵抗測定からは窒化物形成によると思われる超伝導転移は検出できなかった。

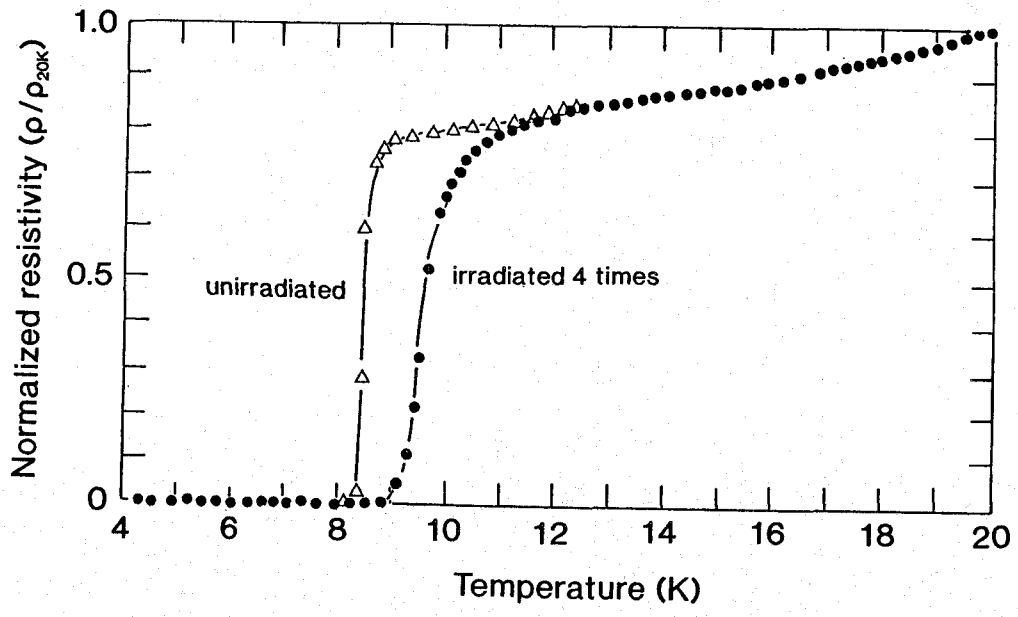


Fig.3-17　Temperature dependence of the electrical resistivity of irradiated and unirradiated Nb [10].

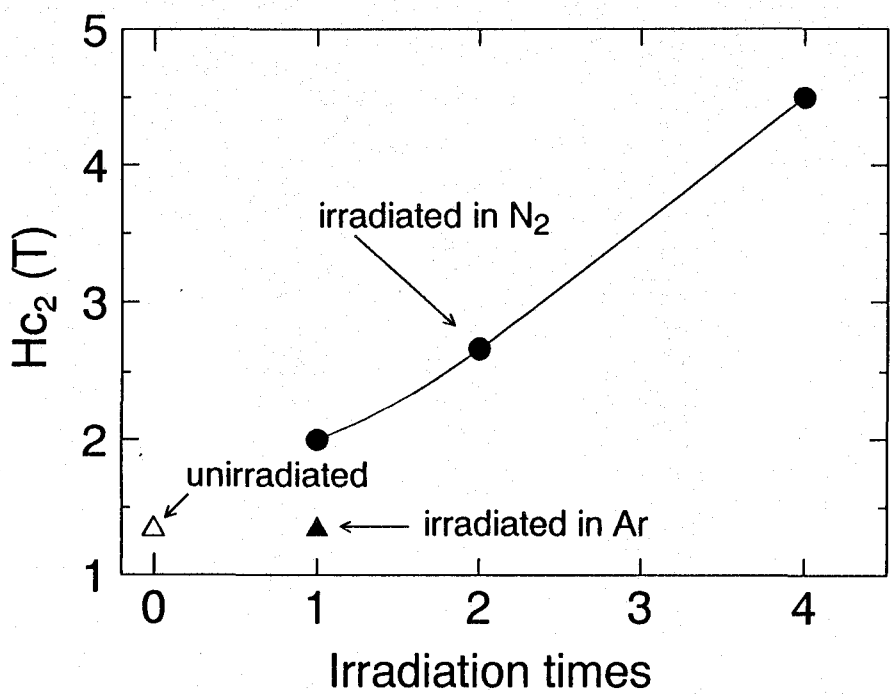


Fig.3-18 Dependence of H_{c2} of the irradiated Nb on the irradiation times [10].

3-4 考察

3-4-1 レーザー照射による窒化物形成について

窒化物薄膜形成の有無に対しては金属種による違いが明瞭に認められる。Niへの照射では窒化物の形成は認められい。窒化物が形成される場合でも、照射条件を変えたときの形成挙動は、金属、窒化物の種類によって異なっている。Nb、Vの場合、約10^{10}W/cm^{2}の照射強度においてβ-Nb_2N、β-V_2Nが形成される。照射強度を増すとB1型NbN、VNの形成も認められるようになる。窒化物の形成量ならびに含有窒素量は、照射強度、照射回数の増加に伴い増加する。しかし、照射強度、照射回数の増加による窒化物薄膜形成への効果についてはβ-Nb_2N、β-V_2NよりもB1型NbN、VNのほうにより顕著に現れる。一方、Ti、Zrの場合、照射によりB1型TiN、ZrNが形成されるが、そのX線プロファイルにおけ

るピーク強度は、照射強度の増加に対して単調には増加せず、約10^{11}W/cm^{2}の照射強度を越えるとむしろ低下する。これは、TiN、ZrNの薄膜形成のためには適正照射強度値が存在することを示唆しており、約4×10^{10}W/cm^{2}近傍の照射強度が窒化物薄膜形成に有利であると思われる。

どのようなレーザー照射条件のときにどのような化合物が形成するかを物質ごとに説明、予測するのは大変重要なことである。しかし、レーザー光と物質との相互作用は単なるターゲット物質の加熱、冷却のみならずプラズマの発生等をともなう大変複雑な現象であり[5]、レーザー加工条件の一般化は大変困難であると思われる。レーザー照射による金属窒化物、酸化物薄膜の形成について、Nisitaniら[11]は、薄膜形成には雰囲気ガスと溶融金属の気－液反応と、そして、照射強度が強くターゲット金属の蒸発が起こるときは雰囲気ガスと蒸発金属の気－気反応も関与し、気－液反応については金属溶液への雰囲気ガスの溶解度、化合物の固相域における組成幅が重要であり、気－気反応については高温における化合物形成エネルギーが重要であると指摘している。Fig.3-19は種々の金属窒化物の生成反応の等圧・等温ポテンシャルの温度依存性を示した図である[12]。

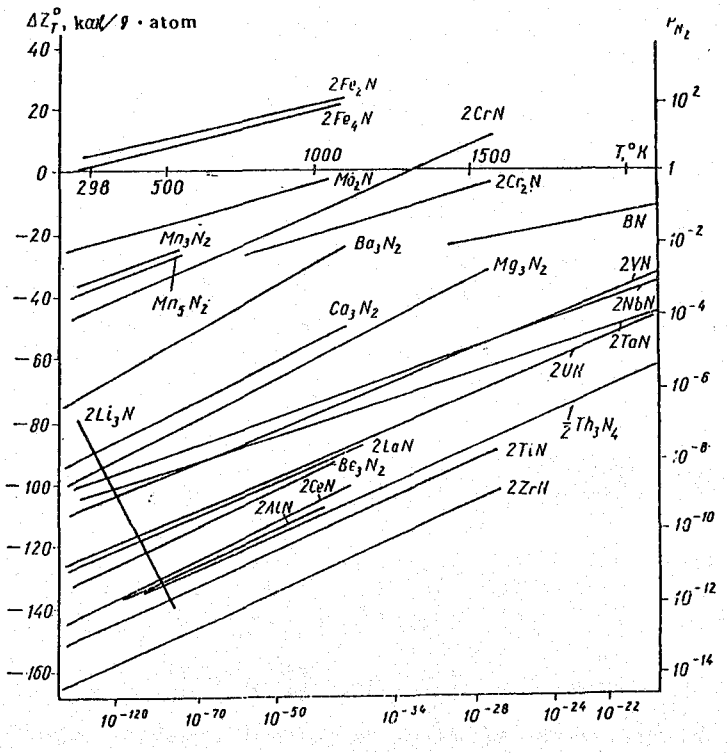


Fig.3-19 Free energy versus temperature diagram of various nitrides [12].

通常、窒化物の安定性はⅣ族から金属の原子番号が増加するにつれて減少し、最も安定なのはTiとZrの一窒化物TiN、ZrNである[12]。NiはⅧ族に属し、Niの窒化物が形成されなかったのはNiの窒化物がTi、Zrに比較して不安定なことに起因していることが考えられる。

約10^{11}W/cm^{2}以上の照射でNb、Vの窒化物ではX線プロファイルにおけるピーク強度がより増加していき、一方、Ti、Zrの窒化物の場合はピーク強度がむしろ減少する方向にいくことについて、Ti、ZrにおけるTiN、ZrNのピーク強度の減少はこれら形成窒化物の結晶性が悪くなっていることが考えられる。また、形成窒化物の飛散、分解も考えられる。生成自由エネルギーの観点からみた場合は、Fig.3-19から、照射強度が強くなるとより高温になりTiN、ZrNが分解する方向に転じることが考えられる。しかし、Fig.3-19からはTi、Zrの窒化物の方がNb、Vの窒化物より安定でむしろ分解しにくいと考えられ、約10^{11}W/cm^{2}以上の照射でNb、Vの窒化物のピーク強度が増加するのにTi、Zrの窒化物のピーク強度が減少することの説明は難しい。

さらに、Feへの5.9×10^{11}W/cm^{2}の強度での1回照射ではε-$Fe_{2\sim3}N$もしくはγ'-Fe_4Nの形成の可能性が示唆されているが、Feの窒化物は高温ではTi、ZrそしてNb、Vに比べてもかなり不安定であり、生成自由エネルギーからの解釈は困難であると考えられる。

大出力の短パルスレーザー光を金属に照射した場合、単なる温度上昇による金属の溶融、蒸発だけでなく様々な現象、例えば、高温、高圧下での雰囲気ガスのプラズマ化、ターゲット金属のイオン化、クラスター化が起こり得る[5,13]。特に約10^{11}W/cm^{2}以上の強度で金属に照射した場合、その表面ではターゲット金属および雰囲気窒素ガスの様々な励起状態が実現している可能性がある。本実験で観察された窒化物薄膜形成の傾向、特に約10^{11}W/cm^{2}以上の強度での照射による窒化物薄膜形成の金属種による傾向、例えば周期律表で同じ族に族するNb、VそしてTi、Zrのそれぞれの類似性等、については単なる熱的プロセスのみならず金属、雰囲気窒素両方の各種励起状態の関与した反応による影響が考えられる。

3-4-2　形成窒化物薄膜の超伝導特性について

NbNをはじめとするB1型窒化物は、比較的広い組成幅を持っており超伝導特性は組成に敏感でT_cは化学量論組成からずれると低下していくことが知られている[1]。レーザー照

射によってB1型窒化物が形成されるにもかかわらず電気抵抗データにその窒化物による超伝導転移がキャッチできないことについては、窒化物中の窒素量が化学量論組成よりも少ないこと、そして形成窒化物量が少なくて測定される電気抵抗に窒化物からの寄与がほどんど現れないことが考えられる。そして、Nbに対しての多重照射において超伝導特性向上の傾向が現われたのはB1型NbNの形成量が増したこととそのNbN窒化物中の窒素量が増したことによると思われる。そして、特に上部臨界磁界H_{c2}値について、これは材料の履歴にも依存し作製プロセスの工夫によって特性向上が期待できるものである[1]。NbNにおいても柱状晶構造を有した薄膜で優れたH_{c2}特性が報告されている[14,15,16]。Nbの多重照射でのH_{c2}特性向上についてもFig.3-5で示した微細粒組織や柱状晶組織による効果もあるものと思われる。よって今後Ti、V等も含めて、照射強度値、照射回数、雰囲気ガス等の照射条件の調整により、形成薄膜の窒素量、薄膜組織の結晶粒径や異方性の制御等により超伝導特性のさらなる向上が期待できるものと思われる。

3-5 結言

Nb、V、Ti、Zr、Ni、Feの金属薄板に対してレーザー照射を行い、ターゲット金属と雰囲気窒素ガスの反応による金属窒化物薄膜形成を試みた。そして、窒化物薄膜形成およびその特性に及ぼすレーザー照射条件の影響について検討した。得られた結果は以下の通りである。

1. 窒化物薄膜形成には照射強度の敷居値が存在する。Nbへの照射では約10^{10}W/cm^{2}以上の照射によりβ-Nb_2NおよびB1型NbNが形成される。これら形成薄膜中の窒素含有量は化学量論組成よりも少ない。照射強度、照射回数を増すと窒素量が増す。照射強度、照射回数の増加による窒化物薄膜の形成促進はβ-Nb_2NよりもB1型NbNについてより顕著に現れる。形成薄膜の形態も照射条件に依存し、照射強度の低い場合には非晶質の組織も観察されるが、照射強度、照射回数の増加にともない方向性のない微細結晶粒や方向性を持った柱状の微細結晶がより顕著に観察されるようになる。
2. Vへの照射では約10^{10}W/cm^{2}以上の強度でβ-V_2Nが、約10^{11}W/cm^{2}の強度でB1型VNが形成される。そして照射強度、照射回数を増加するとB1型VNの形成がより顕著となってくる。このようにVにおける窒化物薄膜形成はNbの場合とよく似た傾向を示す。

3. Ti、Zrの場合はともに10^9~10^{10}W/cm^{2}以上の照射によりB1型TiN、ZrNが形成される。TiN、ZrNのX線プロファイルにおけるピーク強度は、照射強度の増加に対して単調には増加せず、約10^{11}W/cm^{2}の照射強度を越えるとむしろ低下する。これはTi、Zrにおける窒化物薄膜形成には適正照射強度値が存在することを示唆しており、約4×10^{10}W/cm^{2}近傍の照射強度が窒化物薄膜形成に有利であると思われる。
4. Niへの照射では窒化物薄膜の形成は認められない。Feへの照射では5.9×10^{11}W/cm^{2}の強度の照射によりε-$Fe_{2-3}N$もしくはγ'-Fe_4Nが形成されることが示唆される。
5. レーザー照射による窒化物薄膜形成に関して、特に約10^{11}W/cm^{2}以上の強度のときの薄膜形成挙動には、単なる熱的プロセスのみならずターゲット金属、雰囲気窒素の種々の励起状態の関与した反応の影響が考えられる。
6. 超伝導特性の改善は照射強度、照射回数を増したNbの場合に認められる。これは、照射強度、照射回数の増加により形成窒化物中の窒素量が増したことおよびこのときの組織形態が特にH_{c2}特性に対して有利に働くことにあると思われる。

参考文献 (第3章)

[1] 伊原英雄、戸叶一正：超伝導材料、東京大学出版会 (1987).

[2] 川合知二：日本金属学会会報 **29**, 733 (1990).

[3] 糸崎秀夫：日本金属学会会報 **29**, 740 (1990).

[4] C. W. Draper and C. A. Ewing : J. Mater. Sci. **19**, 3815 (1984).

[5] 山中千代衛：レーザ工学、コロナ社 (1981).

[6] O. T. Inal and L. E. Murr : J. Appl. Phys. **49**, 2427 (1978).

[7] M. Yamaguchi, Y. Umakoshi, C. Yamanaka, T. Yamane, M. Nakatsuka, S. Sakabe and C. Yamanaka, Phil. Mag. A **53** (1986) 653.

[8] H. Ihara, Y. Kimura, K. Senzaki, H. Kezuka and M. Hirabayashi : Phys. Rev. B **131**, 3177 (1985).

[9] JCPDS : Powder Diffraction Data, 40-1274.

[10] Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, T. Yamane and M. Nakatsuka : Proceedings of JIMIS-5, Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Supplement to Trans. JIM, **29**, 339 (1988).

[11] S. R. Nishitani, S. Yoshimura, H. Kawata and M. Yamaguchi : J. Mater. Res. **7**, 725 (1992).

[12] エル・エフ・ヴ゛ォイトヴ゛ィチ　著　日・ソ通信社　訳: 難融性化合物便覧　ー熱力学特性ー、　日・ソ通信社 (1972).

[13] 西川幸男、田中邦生、吉田善一：日本金属学会誌 **56**, 430 (1992).

[14] J. R. Gavaler, A. T. Santhanam, A. I. Braginski, M. Ashkin and M. A. Janacko : Trans. Mag., MAG **17**, 573 (1981).

[15] J. R. Gavaler, J. Greggi, R. Wilmer and J. W. Ekin : IEEE Trans. Magn., MAG **19**, 418 (1983).

[16] M. Ashkin, J. R. Gavaler, J. Greggi and M. Decroux: J. Appl. Phys. **55**, 1044 (1984).

第 4 章 $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$および$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の超伝導特性に及ぼすレーザー照射効果

4-1 緒言

超伝導材料の期待される応用の一つとして核融合用の磁石材料としての利用がある。磁気閉じ込め方式の核融合炉では、より少ないエネルギー消費で高磁場を発生できるように超伝導磁石が使用される。このとき、その超伝導材料は、核融合反応により生じる高速中性子やγ線の照射を受ける。このような照射によって超伝導特性がどのように変化するかを知ることは炉の設計、維持をするうえに必要不可欠なことである。一方、超伝導特性に対する照射の影響という問題については、それ自身が超伝導発現機構をはじめとしたより基礎的な物性を探る上での一つの情報源であり、さらに、照射によってより高いT_cを持った材料を得ることができないかといったような興味もある。酸化物高温超伝導材料についても、電子線、γ線、中性子線、高速イオン等の高エネルギー粒子を照射したときの超伝導特性の変化についていくつかの報告がなされている[1~8]。一般に超伝導特性は照射によって劣化するようであるが、低温での中性子照射等では興味ある結果が報告されている[7,8]。照射によって導入される大量の格子欠陥が移動、合体等により非平衡的な状態をつくりこれが超伝導特性改善に寄与するようなるといったような可能性も考えられる。

材料表面に大出力の短パルスレーザーを照射した場合、その表面には超高温、超急冷、超高圧等の極限的環境が実現される。一方、照射により生じた衝撃波の伝播によって材料内部には大量の格子欠陥が導入される。本章では、このようなレーザー光の照射を$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$に対して行い、超伝導特性をはじめとする電気的特性がどのように変化するのかを調べた。

4-2 実験方法

試料は$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ともに通常の固相焼結法により作製した。$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$については、原料粉末として、$Y_2O_3$(純度99.99%)、$BaCO_3$(99.9%)、CuO(99.9%)、$Sm_2O_3$(99.9%)を用い配合組成が$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$となるように秤量し、粉砕、混合の後圧粉して、950°C、大気中で約12時間の仮焼結を行った。仮焼結後、再び粉砕、混合を行い、約1mm×5mm×20mmの形状にプレス成形後、950°C、

大気中で約24時間の本焼結を行い、その後室温まで炉冷した。$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$についてはBi$_2O_3$(99.9%)、Pb$_3O_4$(99.9%)、SrCO$_3$(99.5%)、CaCO$_3$(99.9%)、CuO(99.9%)を原料粉末として粉砕、混合し、約100MPaで圧粉した後に大気中で800°C、11時間の仮焼結を行う。その後再び粉砕、混合して約1mm×5mm×20mmの形状に圧粉後845°Cで約10時間および約100時間の2種類の時間で本焼結を行いその後炉冷した。炉冷速度はおよそ-100°C/時である。X線回折により試料相の同定を行った。

レーザー照射は、室温、大気中で、GEKKO-IV号ガラスレーザーシステムにより、波長1.053μm、パルス幅300ps、スポット径5~10mmで行なった。そして、照射強度の依存性を調べるためにエネルギー密度を1×10^9~5×10^{11}W/cm^{2}と変化させた。入射エネルギーは、各ショットごとにカロリーメーターで測定した。

電気抵抗の測定は、直流四端子法で、試料電流10mVで行なった。そして電気抵抗の温度依存性の測定結果より超伝導臨界温度T_cを決定した。試料の電極端子の作製は、インジウムを圧着もしくは超音波はんだにより接合することにより行った。

さらに磁場特性について調べるため磁場下の電気抵抗の温度依存性を測定し、これより上部臨界磁界H_{c2}を求めた。磁場下の測定は東北大学金属材料研究所付属超伝導材料開発施設のSM-13T超伝導マグネットを用いて1~13Tの範囲で行った。

4-3 実験結果

4-3-1 照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の超伝導特性

Fig.4-1に5.1×10^{11}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の超伝導－常伝導転移付近の電気抵抗の温度依存性を未照射試料とあわせて示す。未照射試料のT_c(off-set)値は約90Kである。照射後の抵抗が落ちはじめる温度T_c(on-set)の値は約91Kであり、T_c(on-set)については未照射試料とほとんど変わらない。一方、T_c(off-set)は約81Kと照射により低温側に大きくシフトしている。照射により超伝導－常伝導の転移温度は低下し、転移幅は大きく拡がるようになる。そして、常伝導状態の電気抵抗値が著しく増加しているのがわかる。

レーザー照射により試料表面は急熱、急冷され、表面部は瞬間的に溶融、蒸発する。しかし、EDX測定の結果では試料表面組成の$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$からの変化はほとんど認められない。

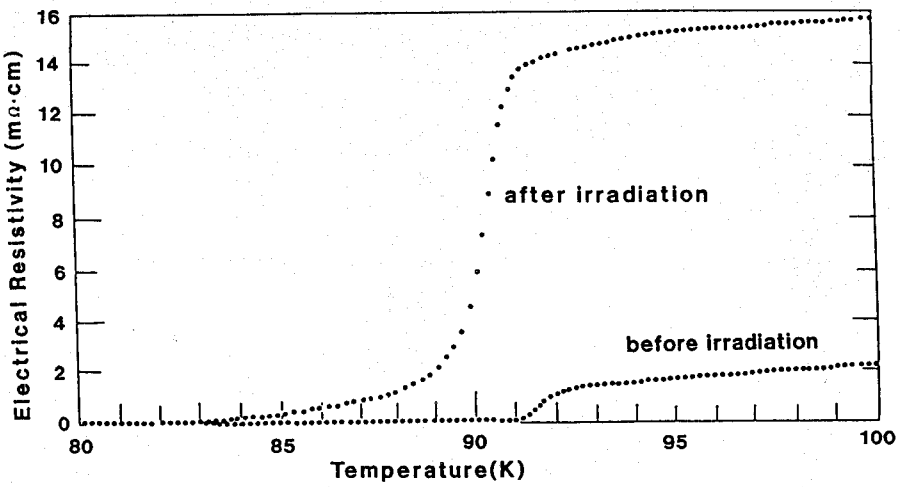


Fig.4-1　Temperature dependence of electrical resistivity of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ before irradiation and after irradiation at $5.1\times10^{11}W/cm^2$.

Fig.4-2に$5.1\times10^{11}W/cm^2$の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$のX線回折のプロファイルを未照射試料とあわせて示す。そして、Table4-1にそれより得られた格子定数の値を示す。　表にはa軸、b軸それぞれの値をつかって求めた格子定数の差b-aおよび200×(b-a)/(b+a)の値も示してある[9,10]。Fig.4-2から$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の結晶構造は照射後も斜方晶の酸素欠損型3層ペロブスカイト構造を保つことがわかる。しかし、回折ピークの半価幅は増加し、これは結晶中に大量の歪が導入されたことを示している。格子定数をみれば、c軸方向への格子の膨張が認められるが、a、b軸に関してはb-aもしくは200×(b-a)/(b+a)の値でみた場合、両者の間に大きな違いはなく、これはa、b軸でみた斜方歪、斜方晶度は照射によっても大きくは変化しないことを示唆している[9,10]。

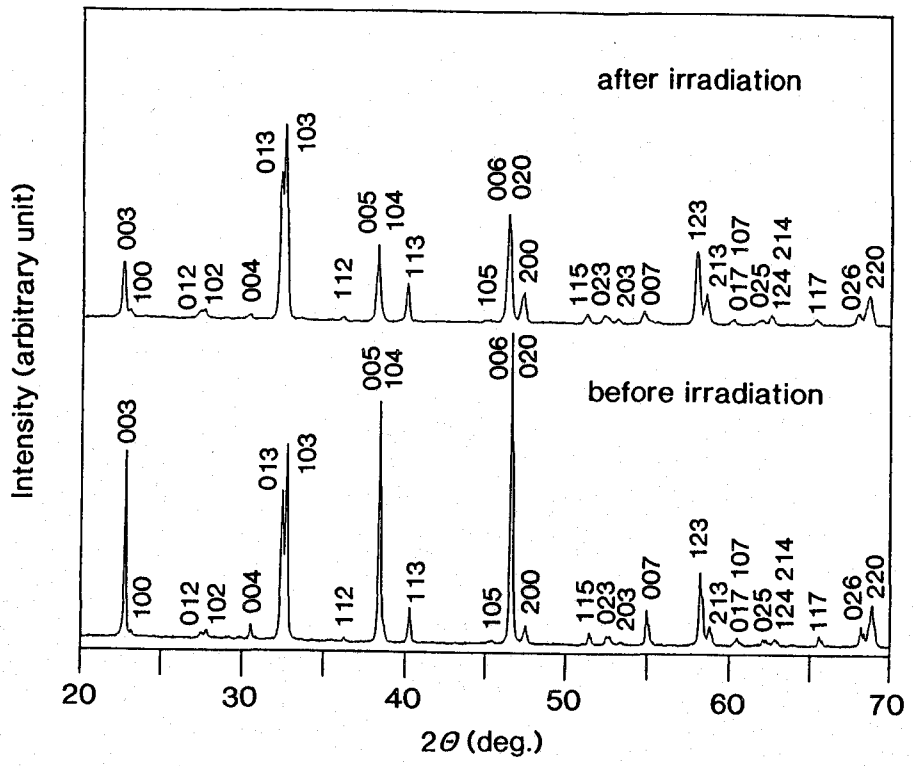


Fig.4-2 X-ray powder diffraction profiles of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ before irradiation and after irradiation at $5.1\times10^{11}W/cm^2$.

Table 4-1 Lattice parameters of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ before and after irradiation. Irradiation is carried out at $5.1\times10^{11}W/cm^2$.

sample	a-axis (nm)	b-axis (nm)	b-a (nm)	200×(b-a)/(b+a) (%)	c-axis (nm)
unirradiated	0.3828	0.3890	0.0062	1.61	1.1689
irradiated	0.3836	0.3902	0.0066	1.71	1.1735

Fig.4-3に5.1×10^{11}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の各種の磁場下の電気抵抗の温度依存性を示す。磁場をかけるとそれがわずかの磁場であってもT$_c$(off-set)は大きく低下し超伝導－常伝導転移幅はさらに大きく拡がるのがわかる。Fig.4-3の磁場下のT$_c$(off-set)の値より求めた、H$_{c2}$の温度依存性をFig.4-4に示す。低磁場をかけることにともない急速にoff-setの温度は低下する。その後H$_{c2}$は温度低下にともなって直線的に増加する。0Kでの上部臨界磁場H$_{c2}$(0)について、第2章と同様に

$$H_{c2}(0) = -0.69\,T_c(dH_{c2}/dT)_{T_c} \qquad (2\text{-}1)$$

を[11]適用してみると、出発試料、5.1×10^{11}W/cm^{2}で照射した試料それぞれについて73T、48Tとなる。レーザー照射による超伝導特性の劣化は磁場特性に対してより顕著に現れることがわかる。

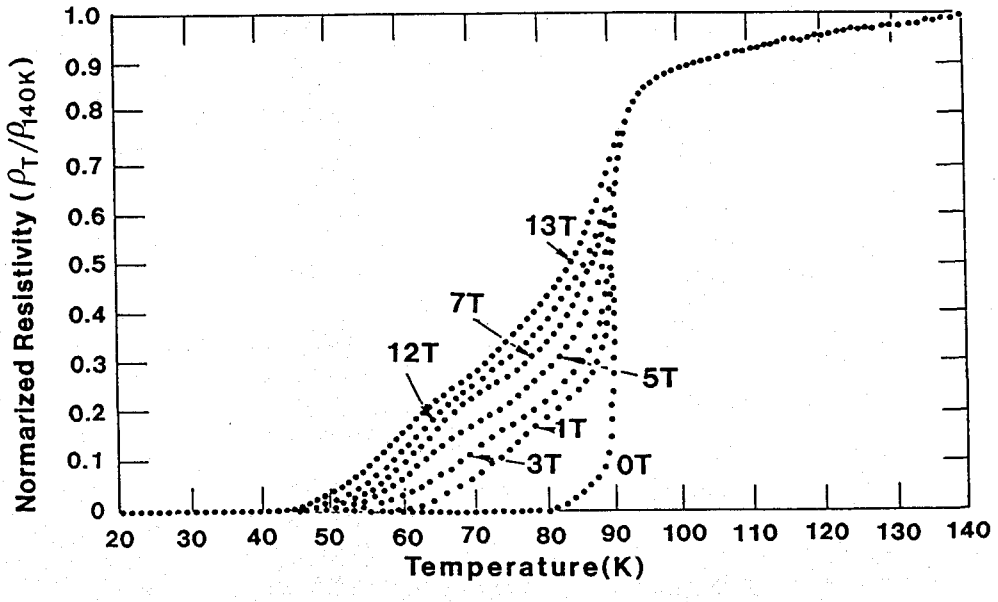


Fig.4-3 Temperature dependence of resistivity of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ irradiated at 5.1×10^{11}W/cm^2 in various magnetic field. The resistivity is normalized to the value at 140K.

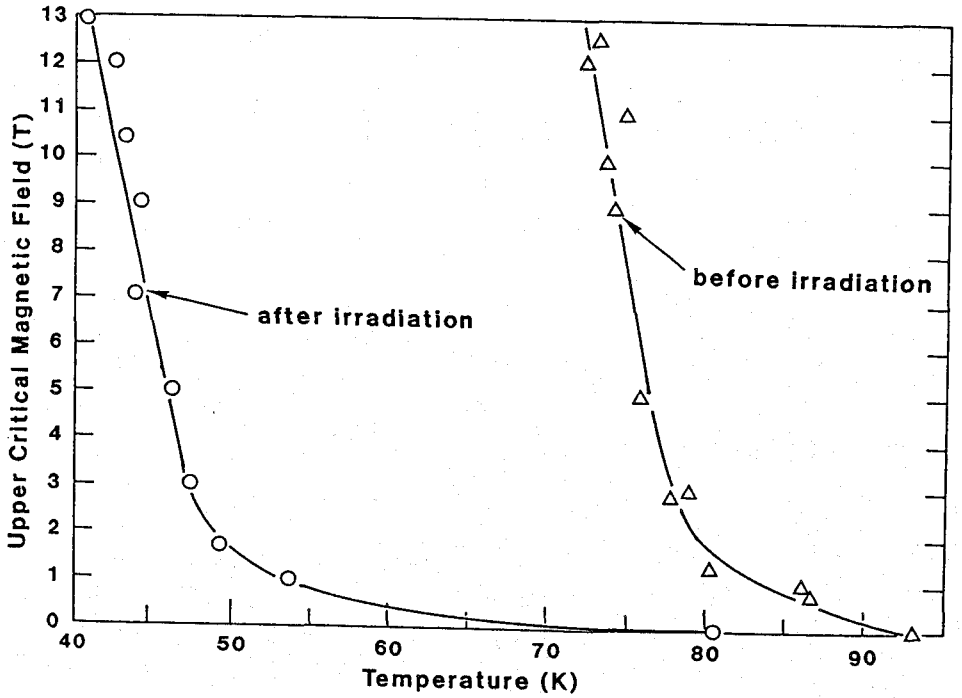


Fig.4-4 Temperature dependence of the upper critical magnetic field of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$: curves represent the results before and after irradiation at $5.1\times10^{11}W/cm^2$, respectively.

Fig.4-5は$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の未照射試料と照射試料の$T_c$(off-set)の値の差$\Delta T_c$と100Kでの電気抵抗値$\rho_{100K}$の照射強度に対する変化を示した図である。$\Delta T_c$および$\rho_{100K}$はともに照射強度が$1\times10^{11}W/cm^2$を越えると大きく変化し、レーザー照射強度について約$1\times10^{11}W/cm^2$に敷居値が存在するように思われる。$1\times10W/cm^2$以下の照射強度のときはそれほど超伝導特性は劣化しないが、それを越えると超伝導特性の劣化は顕著になる。

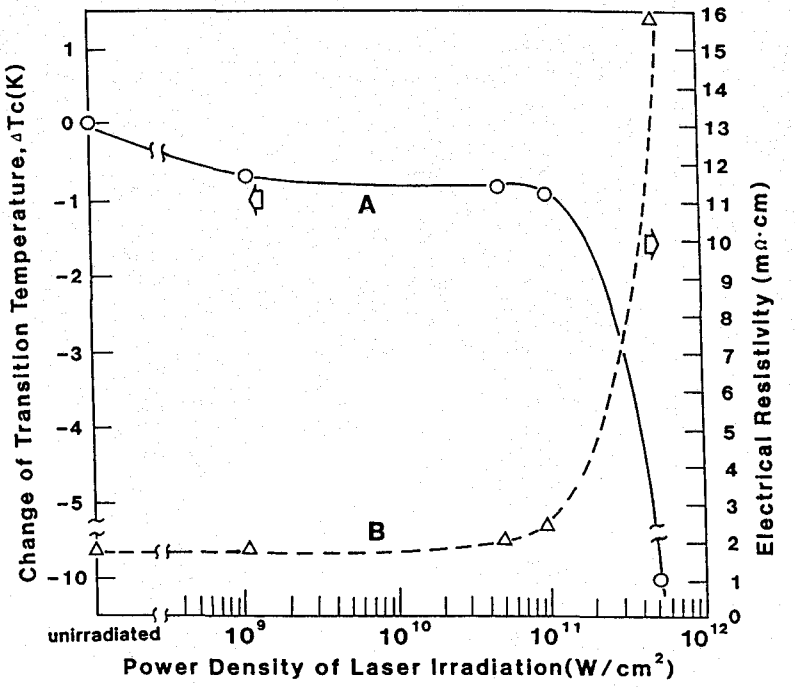


Fig.4-5 The change of T_c (offset) and electrical resistivity at 100K of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ as a function of power density of laser irradiation. The change of the offset temperature, ΔT_c is plotted as a difference of T_c before and after irradiation.

4-3-2 照射後焼鈍した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の超伝導特性

Table4-2に3.8×10^{10}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の試料およびその強度で照射した後に300°Cで1時間の焼鈍を行った試料の、未照射試料とのT_c(of-set)の差ΔT_cと100Kでの抵抗値ρ_{100K}を示す。表からわかるように、照射後に焼鈍しても、抵抗値がわずかに上昇するだけで、未照射のものよりもT_cの値が高くなるようなことにはなっていない。他の条件の照射の場合においても、その後の焼鈍によって照射をしないときよりもT_cの値が高くなるようなことは起こっていない。

Table 4-2 The change of T_c(off-set) temperature (= ΔTc(off-set)) from the virgin sample and the electrical resistivity at 100K (= ρ_{100K}) for the samples irradiated at 3.8×10^{10}W/cm^2 and annealed for 1hr after irradiation carried out at 3.8×10^{10}W/cm^2.

sample	ΔTc(off-set) (K)	ρ_{100K} (mΩ・cm)
irradiated at 3.8×10^{10}W/cm^2	-0.8	1.8
annealed at 300°C for 1hr after irradiation	-0.8	1.9

4-3-3 照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の常伝導状態の電気抵抗

Fig.4-6には9.6×10^{10}W/cm^{2}および5.1×10^{11}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の電気抵抗の温度依存性を未照射試料とあわせて示す。Fig.4-5でも述べたように敷居値1×10^{11}W/cm^{2}以上の強度で照射したものは、T_c(off-set)のみならず常伝導状態における電気抵抗も大きく変化していることがわかる。

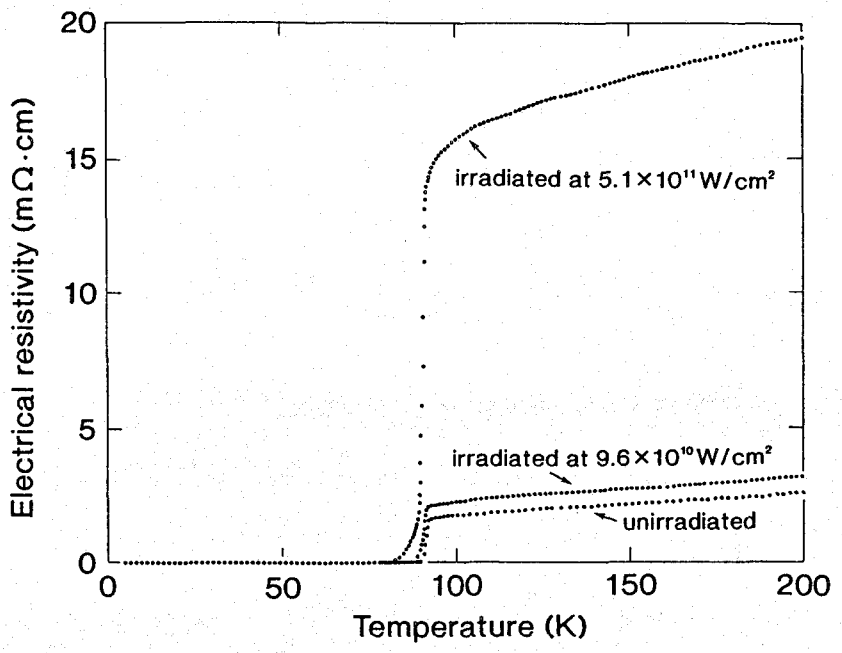


Fig.4-6 The temperature dependence of the electrical resistivity of unirradiated and irradiated $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$.

$YBa_2Cu_3O_x$系化合物に関しては常伝導状態における電気抵抗はT_c~90Kのときは金属的伝導を示し600°C付近の高温までほぼ温度Tに比例した温度依存性を示すことが知られている[12]。このとき温度Tに対する電気抵抗ρ(T)は

$$\rho(T) = \rho_0 + A\,T \tag{4-1}$$

と表せる。ここでρ_0、Aは定数であり、ρ_0は温度に依存しない残留抵抗を表している。Fig.4-6から$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$のρ(T)はレーザー照射した場合でも金属的であることがわかる。これらρ(T)について式(4-1)を適用してみる。150≲T≲200Kの温度範囲で最小自乗法によりFittingを行う。なおT_c近傍の温度ではもはやρ(T)は直線とはならないので、Fittingの温度範囲から除外している。このT_c近傍のρ(T)については後の4-3-4の項で述べる。

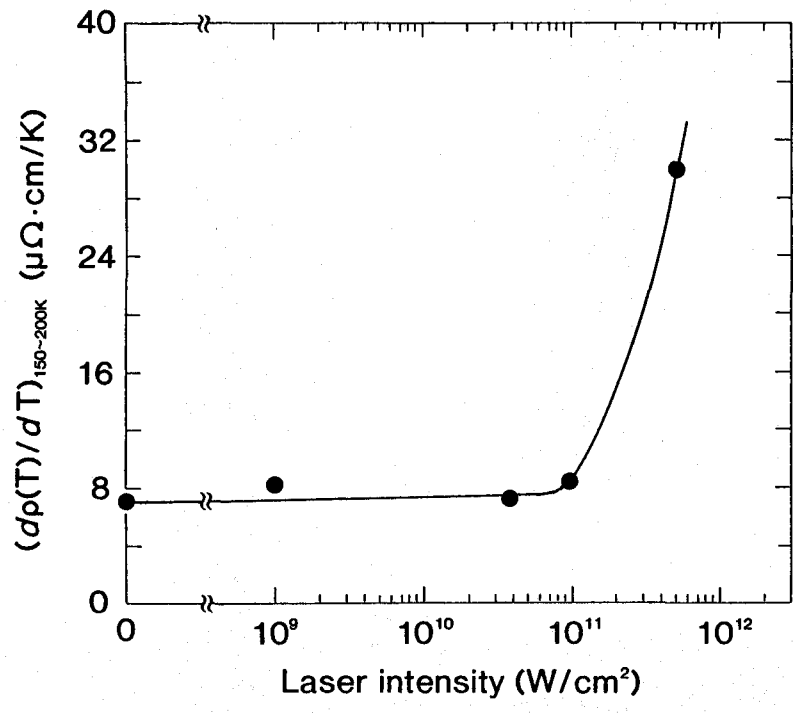


Fig.4-7 The change of the $(d\rho(T)/dT)_{150\text{-}200K}$ of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ as a function of laser intensity. The $(d\rho(T)/dT)_{150\text{-}200K}$ is obtained by fitting to equation (4-1) in the temperature range 150≲T≲200K, i.e. $(d\rho(T)/dT)_{150\text{-}200K}$ = A in equation (4-1).

各種強度で照射した試料についてFittingの結果より得られたAをその照射強度に対してプロットしたものをFig.4-7に示す。残留抵抗ρ_0については、その照射強度に対する変化の仕方はFig.4-6の100Kでの抵抗値ρ_{100K}の照射強度に対する変化の仕方とほぼ同様で、ρ_0は照射強度が敷居値1×10^{11}W/cm^{2}を越えると急激に増加する。よって照射による常伝導状態の電気抵抗値の上昇は主に残留抵抗値の上昇が原因であると考えられる。しかしFig.4-7をみると1×10^{11}W/cm^{2}以上の照射を行った場合は式(4-1)のAの値も変化していることがわかる。$\rho(T)$が式(4-1)に従うとしたとき式(4-1)のAは$\rho(T)$の傾き$d\rho(T)/dT$を表すことになる。すなわち1×10^{11}W/cm^{2}以上の照射強度のときは残留抵抗のみならず$d\rho(T)/dT$も変化していることになる。

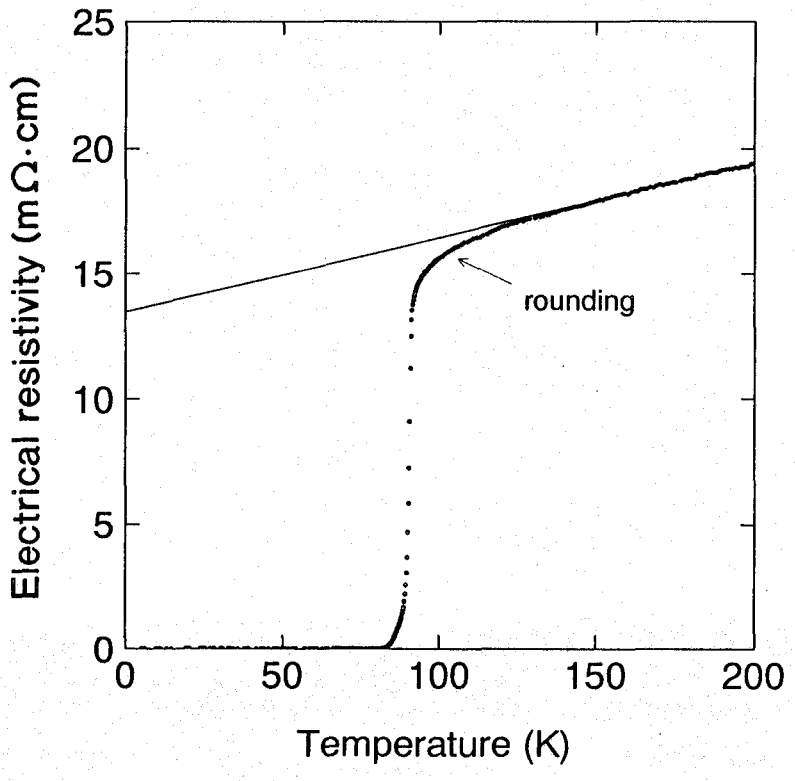


Fig.4-8 Temperature dependence of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ sample irradiated at 5.1×10^{11}W/cm^2. The fitting line to equation (4-1) in the temperature range $150\lesssim T\lesssim200$K is also represented.

4-3-4　T_c近傍の電気抵抗

Fig.4-8に5.1×10^{11}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$のρ(T)を、そのρ(T)のデータを150~200Kの温度範囲で式(4-1)にFittingさせた結果得られた直線とともに示す。図で"rounding"と記した部分のρ(T)はもはや高温部の1次近似で得られる直線では表現できないことがわかる。ここではρ(T)は湾曲して丸みを帯びたようになっている。このρ(T)のroundingは未照射試料でももともと見られるもので、T_c~90Kの$YBa_2Cu_3O_x$をはじめとしてBi-Sr-Ca-Cu-O系等の他の酸化物高温超伝導材料でも見られるものである。このρ(T)のroundingについては、相変態に関連した現象の可能性も指摘されてはいる[13]が、高い臨界温度、短いコヒーレンス長に起因する超伝導ゆらぎによる抵抗の減少と考えられており、超伝導ゆらぎによる余分の電気伝導度の温度依存性について調べられている[14,15]。ρ(T)のroundingは、Fig.4-8ではおよそ120K以下で顕著に現れているが、そのroundingに対する評価の一つとして、100Kでのdρ(T)/dTの値$(d\rho(T)/dT)_{100K}$を調べることが行われている。Vicheryら[1]は$YBa_2Cu_3O_x$に対する電子線照射で、照射量を増すと焼結試料、単結晶試料ともに$(d\rho(T)/dT)_{100K}$は減少する方向に変化することを報告している。また、Bariloら[16]も$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$単結晶試料への電子線照射で同様に$(d\rho(T)/dT)_{100K}$は照射により減少することを報告している。これは、照射によって、抵抗の減少の度合いが小さくなりρ(T)のroundingが消滅していくことを示している。単結晶においては照射によりゆらぎの効果が消滅したとみなされているが、多結晶については粒界に関係した現象と考えられている[1]。

レーザー照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$についても、照射による$(d\rho(T)/dT)_{100K}$の変化を調べてみる。ここでは、照射によりdρ(T)/dTが変化する場合もあるので、100Kでのdρ(T)/dT(=$(d\rho(T)/dT)_{100K}$)とより高温の150~200Kでのdρ(T)/dT(=$(d\rho(T)/dT)_{150\sim200K}$)の比をEとして、そのEの変化について調べることにする。Eは、

$$E = \frac{(d\rho(T)/dT)_{100K}}{(d\rho(T)/dT)_{150\sim200K}} \qquad (4\text{-}2)$$

と表され、$(d\rho(T)/dT)_{150\sim200K}$は式(4-1)の係数Aと等しいとする。Fig.4-9に各照射試料のEを未照射試料の$E(=E_0)$で割った値を、照射強度を横軸としてプロットした図を示す。これによると、はじめは照射により$(d\rho(T)/dT)_{100K}$は緩やかに減少する方向に向かう。しか

し、敷居値約1×10^{11}W/cm^{2}を越えた強度の照射では$(d\rho(T)/dT)_{100K}$はむしろ増加し、あたかも照射により$\rho(T)$のroundingが強まったようになっており、Vicheryらの報告[1]とは逆の傾向を示している。

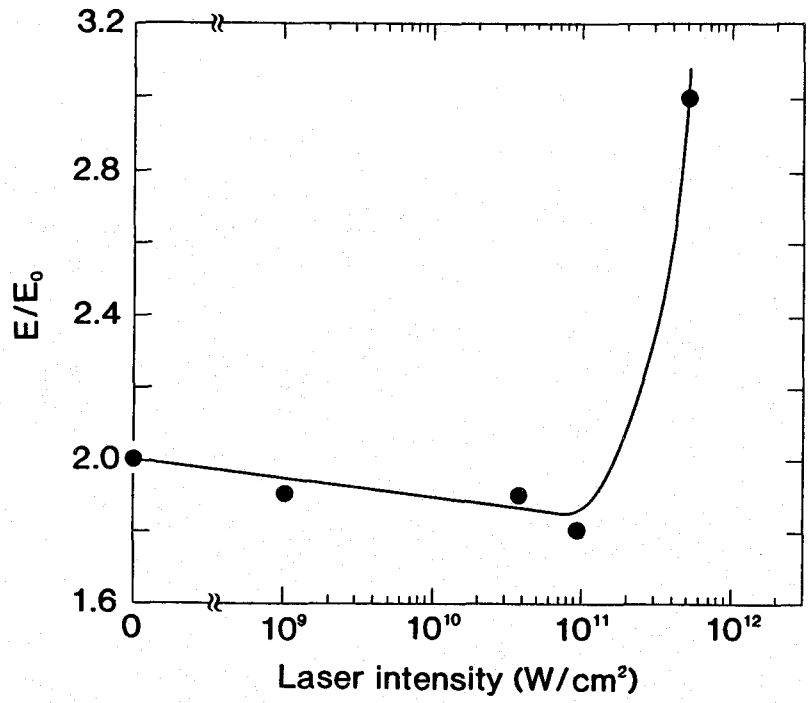


Fig.4-9 The change of the E/E_0 of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ as a function of laser intensity.

4-3-5 未照射の$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の超伝導特性

Fig.4-10に本焼結を10時間もしくは100時間行った$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の未照射試料の電気抵抗の温度依存性を示す。電気抵抗－温度曲線を見ると、70Kと105K付近にそれぞれ抵抗の落ちがあり、70K付近のところで抵抗が零の状態となっている。焼結を100時間と長くした電気抵抗－温度曲線は、焼結10時間のものに比べて105K付近の抵抗の落ちがより大きく明瞭に現れていることがわかる。X線回折の結果から、70K付近の抵抗の落ちは低-T_c相にあたるBi系の2212相によるもので、そして105K付近の抵抗の落ちは高-T_c相にあたるBi系の2223相によるもの[17~20]であると思われる。焼結10時間および焼結100時間の場合の、低-T_c相、高-T_c相それぞれの超伝導転移温度をTable4-3に示す。転移

温度は、低-T_c相についてはoff-setの温度T_{cl}(off-set)で、高-T_c相についてはmid-pointの温度T_{ch}(mid-point)で表してある。焼結時間を長くした試料の転移温度は、短いものより若干高くなっているのがわかる。

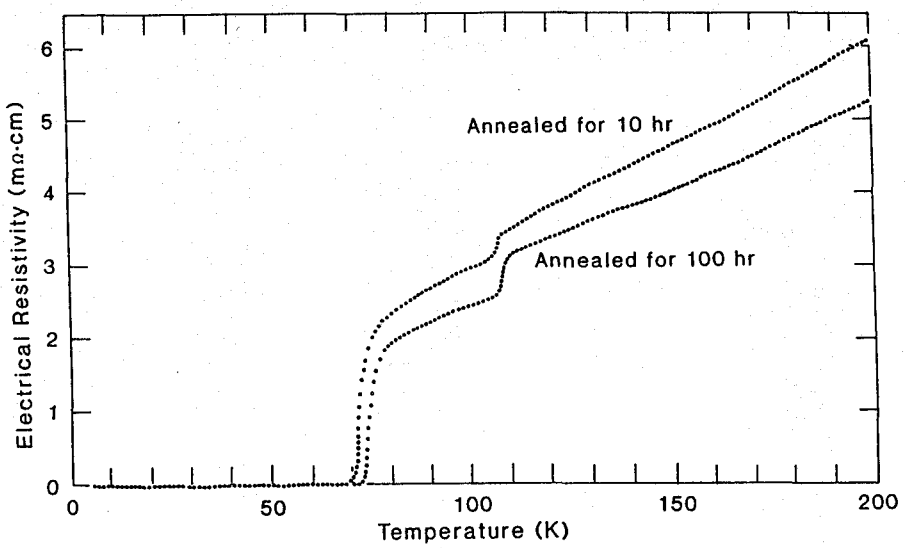


Fig.4-10 Temperature dependence of the electrical resistivity of $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ annealed at 845°C for 10hr and for 100hr.

Table 4-3 Superconducting transition temperatures of $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ annealed at 845°C for 10hr and for 100hr. T_{cl} and T_{ch} show the off-set transition temperature T_c(off-set) of Bi-2212 low-T_c phase and the mid-point transition temperature T_c(mid-point) of Bi-2223 high-T_c phase, respectively.

sample	T_{cl} (K)	T_{ch} (K)
annealed for 10hr	69.3	108.3
annealed for 100hr	71.8	108.4

4-3-6　照射した$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の超伝導特性

Fig.4-11に10時間焼結した$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の未照射と$4.2\times10^{10}W/cm^2$の強度で照射した試料の電気抵抗の温度依存性を示す。照射により常伝導状態の電気抵抗は著しく増加している。高-T_c相による抵抗－温度曲線における抵抗の落ちは、照射前に比べてその落ち方が小さくブロードになっている。

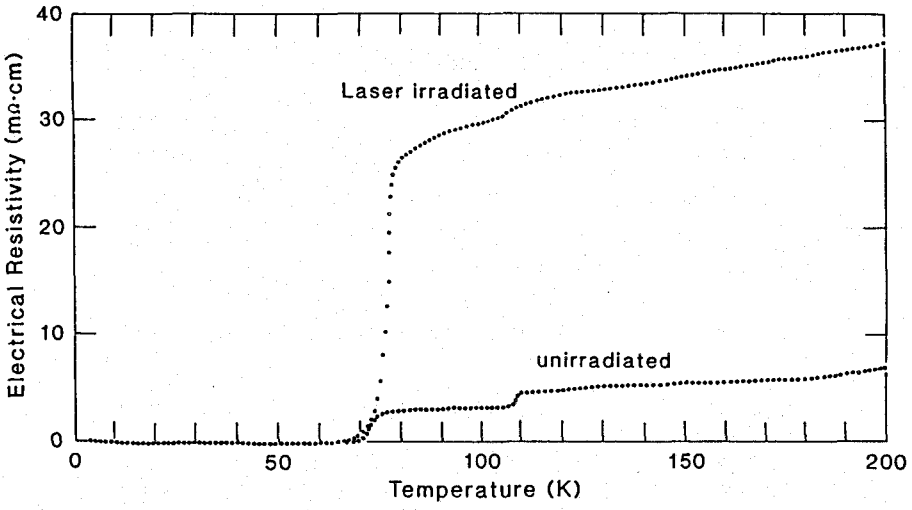


Fig.4-11　Temperature dependence of the electrical resistivity of the annealed and the laser irradiated $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$. The sample was annealed at 845°C for 10hr and the laser irradiation was carried out at $4.2\times10^{10}W/cm^2$ after annealing.

10時間もしくは100時間の焼結を行った$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$について、種々の強度で照射した後の超伝導転移温度を、低-T_c相はT_{cl}(off-set)でFig.12に、高-T_c相はT_{ch}(mid-point)でFig.4-13に示した。照射による超伝導転移温度の上昇は見られず、むしろ転移温度は低下する。Fig.4-12から、低-T_c相については、10時間焼鈍の場合、照射によるT_{cl}(off-set)の低下は照射強度が強くなるとより顕著になることがわかる。一方、100時間焼鈍の場合の低-T_c相の照射によるT_{cl}(off-set)の低下は、10時間焼鈍と比べると、わずかである。また、Fig.4-13の高-T_c相については、10時間もしくは100時間焼鈍のどちらの場合も、照射によるT_{ch}(mid-point)の低下は小さい。ただ、Fig.4-11で見たように、特に10時間焼鈍では高-T_c相による抵抗－温度曲線における抵抗の落ち方が小さくなっており、高-T_c超伝導相が照射によって部分的に破壊されていることを示唆している。

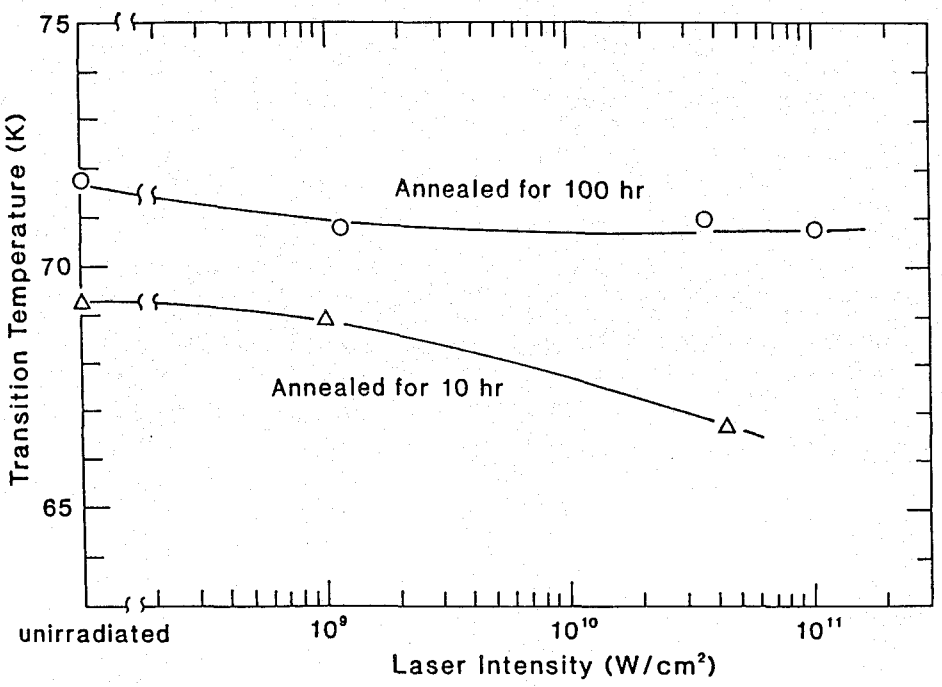


Fig.4-12 Variation of the transition temperature (offset) for the low-T_c phase of $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ annealed at 845°C for 10hr and for 100hr with the laser intensity.

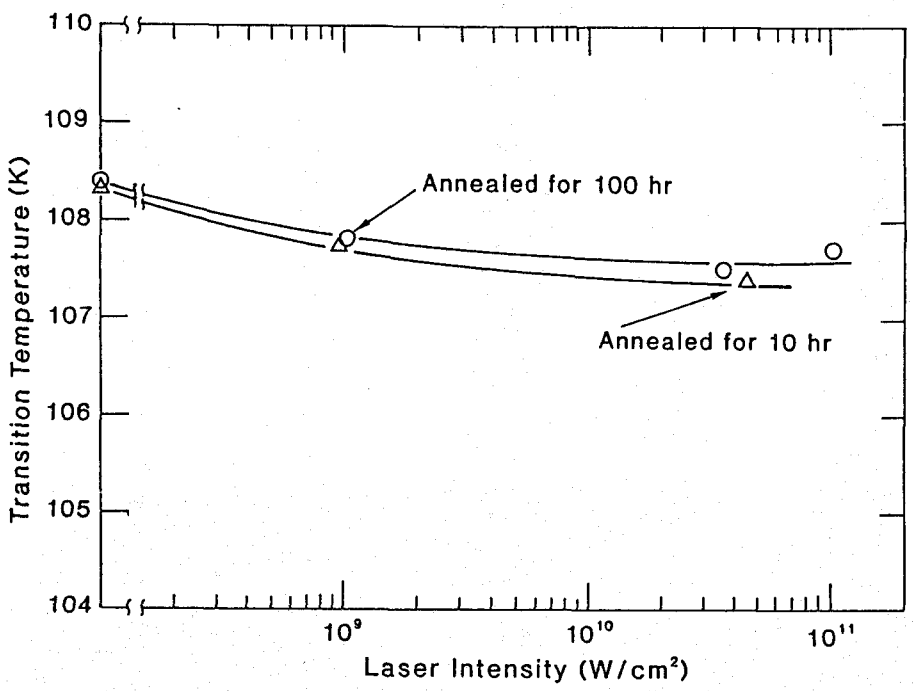


Fig.4-13 Variation of the transition temperature (mid-point) for the high-T_c phase of $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ annealed at 845°C for 10hr and for 100hr with the laser intensity.

4-3-7　照射した$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の常伝導状態における電気抵抗

Fig.4-14は、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の未照射および照射後の200Kでの電気抵抗値を、10時間もしくは100時間焼結した試料の両方の場合について、各種の照射強度に対してプロットした図である。10時間焼結の場合、比較的弱い約$1\times10^{10}W/cm^2$の強度で照射しても、抵抗値は未照射に比べて著しく増加しており、既に照射強度が敷居値を越えていることを示唆している。一方、100時間焼結の場合は、$1\times10^{10}W/cm^2$よりももっと強い強度で照射しないと抵抗値の大きな増加は起こらないことがわかる。

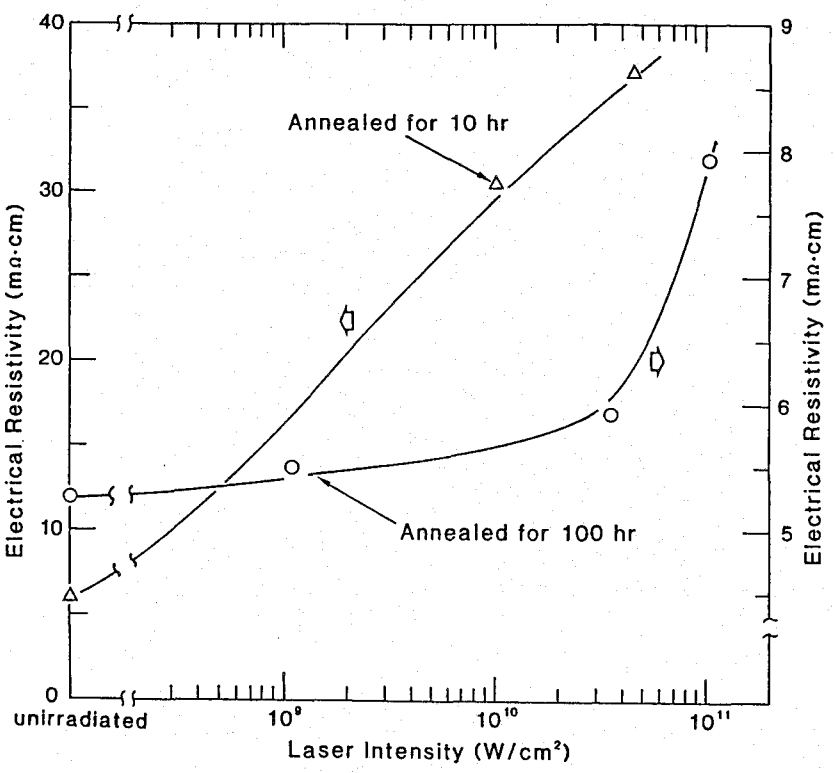


Fig.4-14　Variation of the electrical resistivity of $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ at 200K with the laser intensity. The samples were annealed at 845°C for 10hr and for 100hr.

4-4　考察

4-4-1　レーザー照射による超伝導特性の変化について

$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の両方とも、照射により超伝導転移温度は低下し、超伝導特性はレーザー照射により劣化する。

Fig.4-3、Fig.4-4における$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の照射による超伝導特性の劣化が特に磁場下で顕著となることについては、第2章における熱処理による超伝導特性の劣化の場合と同様であり、超伝導特性のレーザー照射に対する安定性は熱処理に対する安定性とよく似た傾向を示すように思われる。大出力のパルスレーザーを材料に照射したときは、第3章のNbの場合に見たように、照射により発生する衝撃波の伝播によって試料中に転位、空孔等の格子欠陥が大量に導入される。このような格子欠陥の導入は粒界や双晶界面付近で顕著に起こると思われる。こうした照射損傷部は超伝導に対して弱結合の働きをし、磁場に対して特に弱い部分となると思われる。

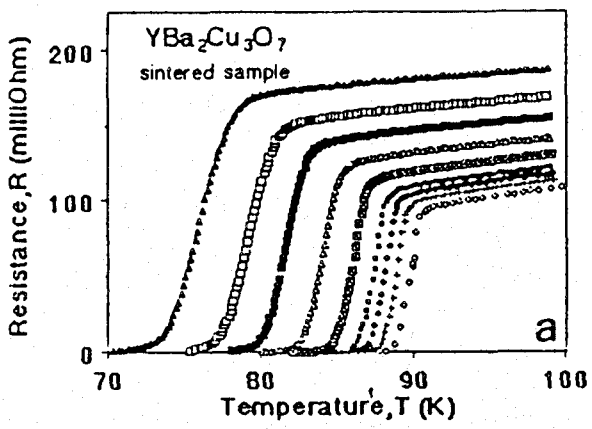
Fig.4-5からは$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$において$1\times10^{11}W/cm^2$以下の照射強度であっても$\Delta T_c$および$\rho_{100K}$はわずかに変化していることがわかる。実際、第3章のNbの照射損傷組織の結果でもわかるように金属や合金では$1\times10^{11}W/cm^2$以下の照射強度のときでも格子欠陥は粒界近傍等に試料内に不均一に導入される。そして、敷居値約$1\times10^{11}W/cm^2$以上の照射強度では、損傷がいっそう激しくなり超伝導特性も大きく変化するようになる。X線回折の結果では構造は斜方晶を保ちながらも回折ピークの半価幅は増大しており、これはレーザー照射による損傷が粒界や双晶界面等、局所的に起こっていることを示唆している。より激しい損傷を受けていると思われる粒界や双晶界面近傍で金属－酸素の結合状態の変化が起こり超伝導特性が大きく劣化するようになったと考えられる。

$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$では、照射による超伝導特性の劣化は焼結時間が10時間の場合と100時間の場合ではその様相が異なっている。焼結時間の長い100時間焼結の試料における超伝導特性の劣化の度合いは10時間焼結のものより小さい。Table4-3で見たように照射しない元々の試料においても100時間焼結の試料の超伝導転移温度は10時間焼結のものより若干高くなっている。これは焼結時間をより長くすれば、超伝導特性はより向上し、このときその超伝導特性はレーザー照射に対してもより安定となることを示している。

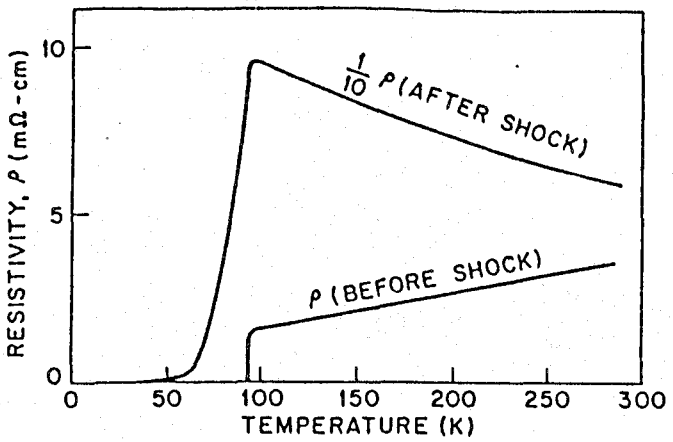
4-4-2　他の照射との比較検討およびレーザー照射による電気抵抗変化について

$YBa_2Cu_3O_x$化合物への照射について、Fig.4-15(a)にVicheryら[1]の$YBaCu_3O_x$の焼結試料への電子線照射の結果を示す。照射量を増すにしたがい、T_cの低下と抵抗値の上昇が起こる。T_cについては、on-setとoff-setの両方の温度が低下していく。抵抗－温度曲線の傾きは照射後もほとんど変わらずMatthiessenの規則[21]に従う。Fig.4-15(b)にはMurrら[22]

の衝撃圧縮した$YBa_2Cu_3O_x$の抵抗－温度曲線を示す。T_cの低下と抵抗の上昇が見られ抵抗は半導体的になっているが、T_c(on-set)はあまり変化していない。Murrらは、この特性変化は衝撃圧縮により導入された歪場をともなったクラスター状の欠陥の形成に原因があるのではないかと述べている[22,23]。



(a)



(b)

Fig.4-15 (a) Resistivity-temperature curves of $YBa_2Cu_3O_x$ irradiated by electrons for different 2.5Mev electron fluences. For increasing resistivity, the fluences also increase [1].

(b) Resistivity-temperature curves of $YBa_2Cu_3O_x$ before and after shock-wave loading. The resistivity of the shocked sample has been scaled down by a factor of 10 [22].

本章における$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$へのレーザー照射では、Fig.4-5、Fig.4-6で見たように臨界温度は低下し常伝導状態の電気抵抗は増加する。そして敷居値約1×10^{11}W/cm^{2}以上の強度の照射のときT_cの低下と抵抗の増加が顕著となる。ただ、照射後もT_c(on-set)はあまり変化せず、この点はFig.4-15(b)のMurrらの衝撃圧縮の結果と類似している。しかし、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$ではMurrらの場合のような半導体的なρ(T)は現れていない。$YBa_2Cu_3O_x$化合物におけるρ(T)の半導体的な挙動はT_cの低下が著しく起こるときによく現れる。$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$の$5.1\times10^{11}$W/cm^{2}の照射強度における、未照射試料からのT_c(off-set)値の低下分はおよそ10Kである。Fig.4-15(b)におけるMurrらの衝撃圧縮した$YBa_2Cu_3O_x$の低下分約50Kと比べると、超伝導特性の劣化はMurrらの場合ほどではなく、半導体的なρ(T)も現れないと考えられる。

照射後もρ(T)が金属的であるという点では、Fig.4-15(a)のVicheryらの電子線照射の場合と同様である。しかし、Vicheryらの場合にはT_c(on-set)もあわせて低下している。そして、Fig.4-6とFig.4-15(a)をみると、特に5.1×10^{11}W/cm^{2}のレーザー照射強度のときの照射による抵抗の増加が、Vicheryらの電子線照射の場合の抵抗の増加と比較して、照射によるT_c(off-set)の低下分が同じようにおよそ10Kのときであっても、大変大きいことがわかる。そして、この5.1×10^{11}W/cm^{2}の照射強度のときは、Fig.4-7で見たように、Vicheryらの場合と違ってρ(T)の傾きdρ/dTも変化している。この5.1×10^{11}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$については、Fig.4-9で見たように、ρ(T)のroundingについても、より弱い強度で照射した場合とは明らかに異なった傾向を示している。

$YBa_2Cu_3O_x$化合物においては、T_cが約90Kもしくはそれに近い値を示す多結晶試料のρ(T)は、単結晶におけるab面内でのρ(T)と同様の金属的伝導を示す。これは、多結晶でも、c軸方向に比べてより低い抵抗を示すと思われるab面のpathsによる電流が優先的に現れてくるためである[15]。しかし、双晶の存在によってρ(T)の傾きdρ(T)/dTが大きくなるという報告もあり[24]、また、粒界や双晶境界の抵抗への寄与とも関連して、c軸方向の抵抗が測定される全抵抗へ影響を与える場合もあるものと思われる[25]。5.1×10^{11}W/cm^{2}の強度で照射した$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$についても、照射損傷が特に激しく起こって格子欠陥が多く導入されたと思われる粒界や双晶界面近傍の抵抗への寄与によりρ(T)の変化が起こっているものと思われる。

$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$については、焼結時間が10時間の試料と100時間のものでは、照射による抵抗値の変化の仕方が違うのがわかる。Fig.4-14で見たように10時間焼結のものは、より低い強度で照射しても、すでに照射強度の敷居値を超えており、抵抗の顕著な増加が起こっている。一方、100時間焼結のものでは、より強い強度でないと抵抗の顕著な増加は起こらない。これは、レーザー照射による常伝導状態における抵抗の増加について着目した場合、そこには超伝導特性のレーザー照射に対する安定性と同じようなことが起こっていることを示唆している。すなわち、熱処理を長くしたときは、その超伝導特性はレーザー照射に対しても安定化され、またこのときはレーザー照射損傷による抵抗増加も抑制されている。酸化物高温超伝導材料への照射については、Vicheryらがより高いT_cを持ったものほど、照射によるT_cの低下は抑えられる傾向にあり、これはA15型化合物とは逆の傾向であることを指摘している[1]。第1章でもふれたように高い臨界温度を持つ超伝導材料については、超伝導が電子と格子の相互作用の強さに起因するという考えから、結晶的な不安定性と臨界温度との関係について、高い臨界温度を持つものほどそれは元来不安定な物質であるという考えがある。しかし本章の結果から、酸化物超伝導材料では、熱処理等によりそれを一度安定な状態にしてやれば、それは超伝導特性を含めて比較的安定な物質として存在し得ることを示唆している。

4-5 結言

$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$の焼結試料に対して、大出力の短パルスレーザー光を照射し、電気抵抗測定を行った。そして、レーザー照射の超伝導特性および常伝導状態における電気抵抗に及ぼす影響について調べた。得られた結果は以下の通りである。

1. 照射により超伝導特性は劣化し、超伝導－常伝導遷移はブロードになる。そして常伝導状態における電気抵抗値は増加する。
2. 超伝導特性の劣化は磁場をかけるとさらに顕著となる。磁場をかけると、電気抵抗から見た超伝導－常伝導転移曲線はさらにブロードになる。これは、第2章における熱処理による超伝導特性の結果とよく似ている。
3. レーザー照射強度には敷居値が存在し、敷居値以上の照射により、超伝導特性の劣化は顕著となる。このときは抵抗の増加も顕著であり、ρ(T)は敷居値以下の照射の場合とは違う傾向を示すようになる。

4. 超伝導特性の劣化とρ(T)の変化は、照射により発生した衝撃波の伝播により導入された大量の格子欠陥による可能性がある。照射損傷は特に粒界や双晶界面近傍で激しいと思われ、そこでは金属－酸素の結合状態の変化が起こっていることが考えられる。

5. 焼結時間を長くして超伝導特性をより良好にしたものは、レーザー照射に対してもより安定となり、超伝導特性の劣化が抑制される。

参考文献 (第4章)

[1] H. Vichery, F. Rullier-Albenque, H. Pascard, M. Konczykowski, R. Kormann, D. Favrot and G. Collin : Physica C **159**, 697 (1989).

[2] J. Bohandy, J. Suter, B. F. Kim, K. Moorjani and J. Adran : Appl. Phys. Lett. **51**, 2161 (1987).

[3] J. R. Cost, J. O. Willis, J. D. Thompson and D. E. Peterson : Phys. Rev. B **37**, 1567 (1988).

[4] P. Muller, H. Grestenberg, M. Fischer, W. Schindler, J. Strobel, G. Saemann-Ischenko and H. Kammermeier : Solid State Commun. **65**, 223 (1988).

[5] A. Wisniewski, M. Baran, P. Przysiupski, H. Syzmack and A. Pajaczkowska : Solid State Commun. **65**, 577 (1988).

[6] T. Kato, M. Watanabe, Y. Kazumata, H. Naramoto, T. Iwata, Y. Ikeda, H. Maekawa and T. Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2097 (1988).

[7] K. Atobe and H. Yoshida : Phys. Rev. B **36**, 7194 (1987).

[8] M. X. Ren, R. Y. Ru, L. M. Zhu, T. Q. Yun, L. Z. Jin, S. L. Hua, D. W. Quing, F. M. Hua, M. Q. Yun, L. C. Jiang, L. X. Hai, Q. G. Liang and C. M. Yuan : Solid State Commun. **64**, 325 (1987).

[9] 浅田雄司、中田悦夫、宮崎昭光、横川忠晴：日本金属学会誌 **55**, 105 (1991).

[10] T. Graf, G. Triscone and J. Muller : J. Less-Common Metals **159**, 349 (1990).

[11] N. R. Werthamer, E. Helfand and P. C. Hohenberg : Phys. Rev. **147**, 295 (1966).

[12] M. Gurvitch and A. T. Fiory : Phys. Rev. Lett. **59**, 1337 (1987).

[13] S. Bhattacharya, M. J. Higgins, D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. P. Stokes, D. P. Goshorn and J. T. Lewandowski : Phys. Rev. Lett. **60**, 1181 (1988).

[14] P. P. Freitas, C. C. Tsuei and T. S. Plaskett : Phys. Rev. B **36**, 833 (1987).

[15] M. P. Fontana, C. Paracchini, C. Paris De Renzi and P. Podini : Solid State Commun. **69**, 621 (1989).

[16] S. N. Barilo, V. I. Gatalskaya, G. V. Gatalskii, A. P. Ges, F. P. Korshunov, L. A. Kurochkin and D. I. Zhigunov : Phys. Stat. Sol. (a) **126**, K153 (1991).

[17] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukumoto and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1988).

[18] V. Seshu Bai, S. Ravi, T. Rajasekharan and R. Gopalan : J. Appl. Phys. **70**, 4378 (1991).

[19] K. Togano, H. Kumakura, H. Maeda, E. Yanagisawa and K. Takahashi : Appl. Phys. Lett. **53**, 1329 (1988).

[20] A. Maeda, K. Noda, K. Uchinokura and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L579 (1989).

[21] N. F. Mott and H. Jones : The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford (1936) ; reprinted by Dover Publications, New York (1958).

[22] L. E. Murr, C. S. Niou, S. Jin, T. H. Tiefel, A. C. W. P. James, R. C. Sherwood and T. Siegrist : Appl. Phys. Lett. **55**, 1575 (1989).

[23] L. E. Murr, C. S. Niou and M. Pradhan-Advani : Phys. Stat. Sol. (a) **123**, 507 (1991).

[24] Jin-Tae Kim, Dimitrios G. Xenikos, Ansgar Thorns and Thomas R. Lemberger : J. Appl. Phys. **72**, 803 (1992).

[25] N. Tomita, Y. Takahashi, M. Mori and Y. Ishida : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L942 (1992).

第 5 章　A15型およびC15型金属間化合物超伝導材料の超伝導特性と常伝導状態における電気抵抗

5-1　緒言

A15型化合物はFig.5-1に示すような構造をしており、この中には比較的高い超伝導転移温度T_cを持った化合物が多く存在している[1]。A15型化合物では温度Tに対する常伝導状態の電気抵抗ρ(T)が特異な温度依存性を示すことが知られている[2,3,4]。通常の金属では、デバイ温度θ_D以上の高温では抵抗は温度Tに比例しρ(T)∝T、T≲0.1θ_Dの低温ではρ(T)∝T^n(n=3~5)の温度依存性を示すことが知られている[5,6,7]。しかし、A15型化合物の場合、高温ではρ(T)は直線からずれて$d^2\rho(T)/dT^2<0$となり電気抵抗が飽和するような挙動を示す。そして低温では、超伝導転移温度T_cが15K以上の比較的高いものではρ(T)はT^2の温度依存性を示し、Mo_3GeやNb_3SbのようにT_cが低いものはより高次のべき乗のT^n(n=3~5)の温度依存性を示す[2,3,8,9]。このようなρ(T)の温度依存性については超伝導特性との関連性の有無を含めて注目されてきたが、特に低温での温度依存性についてはまだよく理解されていない状況にある[4,10]。

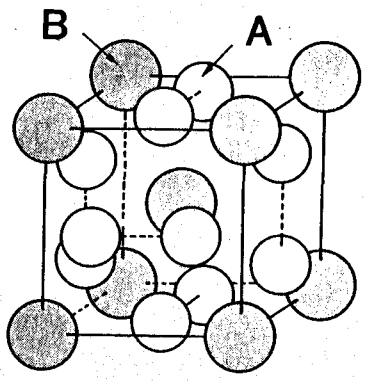


Fig.5-1　Crystal structure of A15 compound (A_3B).

なお、酸化物高温超伝導体ではρ(T)の温度依存性について、T_c~90Kの$YBa_2Cu_3O_x$をはじめとしたいくつかの酸化物で広い温度範囲にわたって、A15型化合物とは対称的に、あ

たかも通常の金属のように$\rho(T)\propto T$となることが観察されている[11,12]。そしてこのT-linearの依存性は、通常の金属であればより高次のべき乗のT^n(n=3~5)に従うようになる低温でも観察され、逆に"T-linear過ぎる"として注目されている[12,13,14]。ところが、T_c~60Kの$YBa_2Cu_3O_x$、$YBa_2Cu_4O_8$では高温で電気抵抗の飽和が、そして低温でT^2の温度依存性を示し、$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$、$Tl_2Ba_2CuO_{6-y}$でもA15型と同じように$\rho(T)\propto T^2$の温度依存性が観察されている[12,15]。これらのことは$\rho(T)$の挙動と超伝導特性の関係についてA15型における上記の問題をあらためて考えることの重要性を示唆している。

一方、C15型化合物はFig.5-2に示す構造を持っており、いわゆるLaves相化合物と呼ばれるもののなかの1つである。現在、数百におよぶLaves相化合物が知られており、このなかには特異な電気的、磁気的性質を示す化合物も存在している[16]。そして、C15型化合物には超伝導を示す化合物が多く存在している。この化合物はA15型、B1型など他の超伝導金属間化合物ほどには脆くなくそして中性子照射にたいしても比較的強いことが報告されている[17]。

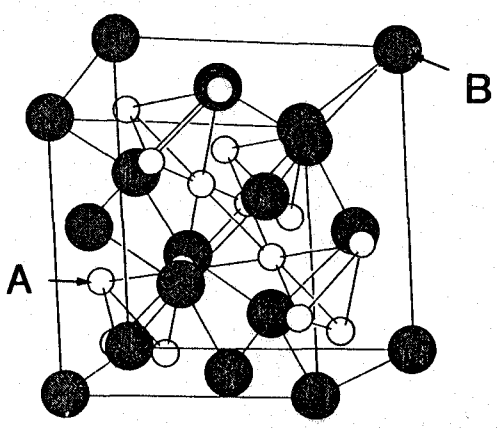


Fig.5-2 Crystal structure of C15 compound (A_2B).

本章では金属間化合物超伝導材料としてA15型化合物のV_3Si、V_3Ga、そしてC15型化合物のV_2Zrを取り上げる。A15型化合物ははじめに述べたように比較的高いT_cと特異な電気抵抗の温度依存性を持った化合物である。一方、C15型化合物V_2Zrは、比較的高いT_cとそしてT_cより高い温度の130K付近に立方晶－斜方面体晶の構造相転移に起因した電気抵抗

などの物性の異常な振る舞いが顕著に現れる化合物として知られている[18~27]。ここでは、上記化合物の組成の変化や高温圧縮によって超伝導特性およびρ(T)の挙動がどのように変化するかを調べることにする。

5-2 実験方法

V_3Siについては、V(99.7%)、Si(99.999%)を用い、プラズマ・アーク溶解によりV_3Si原料棒を溶製した。そこから直径約7mm、長さ約80mmの単結晶作製用原料棒を切り出し、赤外線加熱式浮遊帯域溶融法を用い、結晶の成長速度を約5mm/時として高純度Arガス気流中で単結晶の作製を行った。

V_3Gaについては、V(99.7%)、Ga(99.999%)を用い、プラズマ・アーク溶解によりGa濃度が違う2種類のV_3Gaを溶製した。その後、約1350°Cで約4時間の焼鈍を行った後に約750°Cで約200時間の焼鈍を行った。

V_2Zrについては、V(99.7%)、Zr(99.6%)、Cr(99.99%)を用い、プラズマ・アーク溶解によりV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$を溶製した。その後、約1000°Cで約100時間の焼鈍を行った。

作製した試料に対しては、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、エネルギー分散型X線(EDX)分析、X線回折を行った。V_3Si単結晶についてはX線背面反射ラウエ法により方位の決定を行った。

圧縮試験はV_3Si単結晶およびV_2Zr試料に対して行った。圧縮は真空中もしくはArガス気流中で歪速度約1.7×10^{-4}/秒で行った。圧縮試験片の切り出しは放電加工機を用いて行った。V_3Siについては[100]方位および[111]方位近傍に沿って試料サイズが約2mm×2mm×6mmとなるように切り出した。V_2Zrについては試料サイズ約3mm×3mm×8mmで切り出した。V_3Siの圧縮試験温度は1300°C、V_2Zrの圧縮試験温度は800°Cであった。試料に加えた塑性歪は、V_3Siについては[100]方位近傍の試料では約5%、[111]方位近傍の試料では約10%で、V_2Zrについては約10%であった。

電気抵抗の測定は通常の直流四端子法により行った。電気抵抗測定用試料は、放電加工機を用いて、作製した単結晶棒およびインゴット、そして圧縮後の試験片より切り出した。V_3Siの試料サイズは約0.5mm×0.5mm×6mm、V_3Gaは約0.5mm×0.5mm×10mm、V_2Zrおよび$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$は約0.5mm×0.5mm×8mmであった。抵抗測定時の試料電流は5~10mAとし、V_3Siについては圧縮前および圧縮後の試料ともに[100]および[111]方位近

傍に沿って測定した。測定には液体ヘリウムを使用し、温度測定にはレークショア社のカーボングラス抵抗温度計を使用した。そして電気抵抗の温度依存性より超伝導転移温度T_cを決定した。電極端子の作製は、インジウムを超音波はんだにより接合することにより行った。なお電気抵抗の絶対値については、針状のpin-pointの電極を用いた抵抗測定を室温で行うことによっても評価した。

5-3 実験結果

5-3-1 作製試料のキャラクタリゼーション

X線回折によりV_3Si、V_3Ga試料はA15型構造、V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$試料はC15型構造となっているのを確認した。V_3SiについてはV固溶体が、V_3GaについてはGa濃度の違う2つの試料ともにV_3GaO_xの酸化物がわずかに存在するのが認められたが抵抗測定に影響を及ぼす程ではないと思われる。V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$についてはV固溶体の他に$V_3Zr_3O_x$の酸化物が認められたが、母相はほぼV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の組成を保っていることが確認された。Table5-1に各試料について求められた格子定数と濃度のデータを示す。V_3Siは化学量論組成よりもV側の試料、V_3Gaについては化学量論組成よりややV側およびGa側の試料が得られている。$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の格子定数はV_2Zrより小さくなっておりこれはVのCrによる置換の影響が現れているものと思われる。

Table 5-1 Chemical composition and lattice constants of the samples studied.

Composition	Lattice constant (nm)
$V_{78}Si_{22}$	0.4731
$V_{76}Ga_{24}$	0.4816
$V_{72}Ga_{28}$	0.4822
$V_{67}Zr_{33}$	0.7441
$V_{60}Cr_7Zr_{33}$	0.7417

5-3-2 V_3Siの電気抵抗

Fig.5-3に[100]および[111]方位近傍に沿って測定した圧縮変形をしていない試料の電気抵抗の温度依存性を示す。Table 5-2は主なデータ値を表にして示したものである。

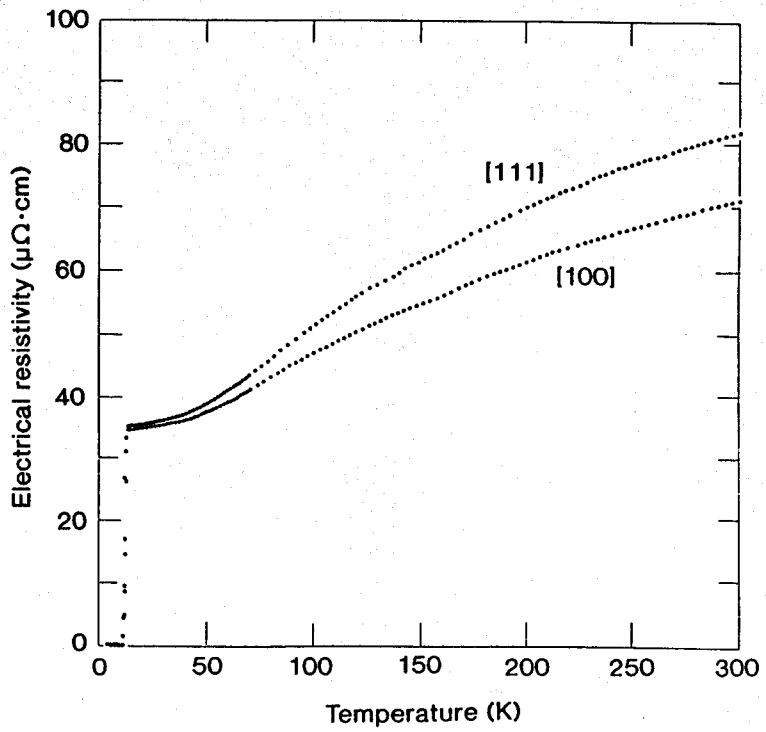


Fig.5-3 Resistivity of undeformed V-rich V_3Si as a function of temperature and crystallographic direction.

Table 5-2 The electrical parameters obtained from the resistivity measurements for V_3Si.

T_c (K)	$\rho(300)^*$ (μΩ·cm)		$\rho(300)/\rho(T_c)^*$	
	[100]	[111]	[100]	[111]
11.4	71	82	2.1	2.4

*$\rho(300)$ and $\rho(T_c)$ are the resistivities at 300K and just above T_c, respectively.

これら試料はT_c~11.4Kを示し常伝導状態のρ(T)がT>150Kの温度範囲で直線ではなく$d^2\rho(T)/dT^2<0$となっており抵抗の飽和が見られる。A15型化合物V_3SiはT_c以上の温度の21K付近で立方晶－正方晶の構造相転移を示すことがある[28]。しかし、V_3Siの構造相転移はT_cが約17Kと高くしかも残留抵抗比の大きい試料でないと起こらない[28]。A15型化合物の超伝導転移温度は化学量論組成からのずれに敏感で、ここでのT_c~11.4Kは化学量論組成での報告値16~17Kより低い値となっている[1]。これら試料では構造相転移は起こっていないと考えられ、実際低温部において構造相転移に起因するような抵抗の異常は認められていない。

Fig.5-3からは[111]方位の電気抵抗が[100]方位よりも若干高くなっているのがわかる。しかしながら、V_3Siは立方晶でありその場合電気抵抗はスカラー量となり方位には依存しないはずである。立方晶における電気抵抗の異方性はCo_2Si試料においても報告されている[29]が、Fig.5-3で見られる抵抗の異方性は本質的なものではないと思われる。Jurischらは単結晶試料には成長方向に沿って組成の変動が存在する可能性があることを指摘している[30]。EDX分析では顕著な組成の変動は認められなかったが、抵抗の異方性が結晶の組成変動に起因している可能性は捨てきれないと思われる。抵抗の異方性の外的要因についてさらに考えれば、Ullrichら[31]はV_3Si結晶の対称性が転位の存在により低くなることを述べている。また、Paüfler[32]らは作製した試料において針状のsubgrainが結晶の成長方向に対して平行に分布しているのを観察している。こういった転位の不均一な分布や化学量論組成からのずれによって生ずると思われる点欠陥等が抵抗の異方性に寄与している可能性もあるものと思われる。

Fig.5-4には圧縮変形した試料としていない試料の[100]方位近傍に沿って測定した電気抵抗の超伝導－常伝導遷移付近のデータを示す。T_c(off-set)は圧縮変形後もほとんど変化しない。これは常伝導状態のρ(T)の挙動も同様で変形後の顕著な変化は認められていない。しかし、超伝導－常伝導の遷移幅が広がりT_c(on-set)が高温側にシフトしているのが認められる。[111]方位近傍の試料についても圧縮変形後のT_c(on-set)の高温側への移動が観察されている。

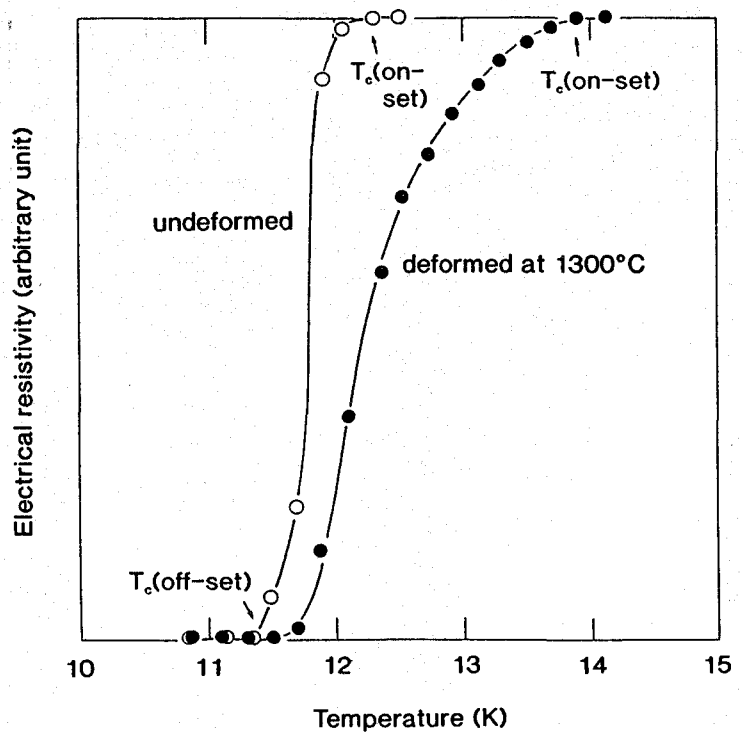


Fig.5-4 Normal-Superconducting transition behaviour of V-rich V_3Si before and after deformation for [100] direction.

低温での電気抵抗は

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^n \tag{5-1}$$

と表せる。ここでρ_0は0Kに外そうした残留抵抗であり、Aとnは定数である。Table5-3には[100]方位近傍に沿って測定した圧縮変形していない試料の$\rho(T)$のデータを$T_c<T \lesssim 40K$の温度範囲で式(5-1)にFittingさせた結果を示す。Fittingは最小自乗法により行われ、Table 5-3の各値は次式(5-2)のSを最小にするようにして求められた。Sは

$$S = \sum_{i=1}^{N} (\rho_i(T)_{meas} - \rho_i(T)_{fit})^2 \tag{5-2}$$

と表される。ここで、NはFittingの範囲におけるデータ点の数である。データのFittingの

度合いは次式(5-3)のパラメーターRで示されている。Rは

$$R = \{ S / \sum_{i=1}^{N} (\rho_i(T)_{meas})^2 \}^{1/2} \qquad (5\text{-}3)$$

と表される。Table5-3ではn~2.5となっている。n値については、圧縮変形の有無や方位にかかわらず他の試料でもn~2.5±0.2が得られている。このn値はT^2のn~2より若干高いといえる。

Table 5-3 Resistivity analysis of undeformed V-rich V_3Si single crystal for [100] direction in the temperature range $T_c<T\lesssim 40K$.

ρ_0 (μΩ・cm)	A (μΩ・cm/$K^{2.5}$)	n	S ((μΩ・cm)^2)	R
34	1.62×10^{-4}	2.5	1.50	0.00316

5-3-3 V_3Gaの電気抵抗

Fig.5-5およびTable5-4にV_3Gaのρ(T)のデータを示す。なお、Ga濃度が24%のV_3Ga試料をV-24Ga、Ga濃度が28%のV_3Ga試料をV-28Gaと表示する。超伝導転移温度はGa濃度によって変化する。表からはV-28Gaの超伝導転移温度のほうがV-24Gaに比べて低いことがわかる。どちらの試料もV_3Siと同様に高温部ではρ(T)が上に凸となっている。

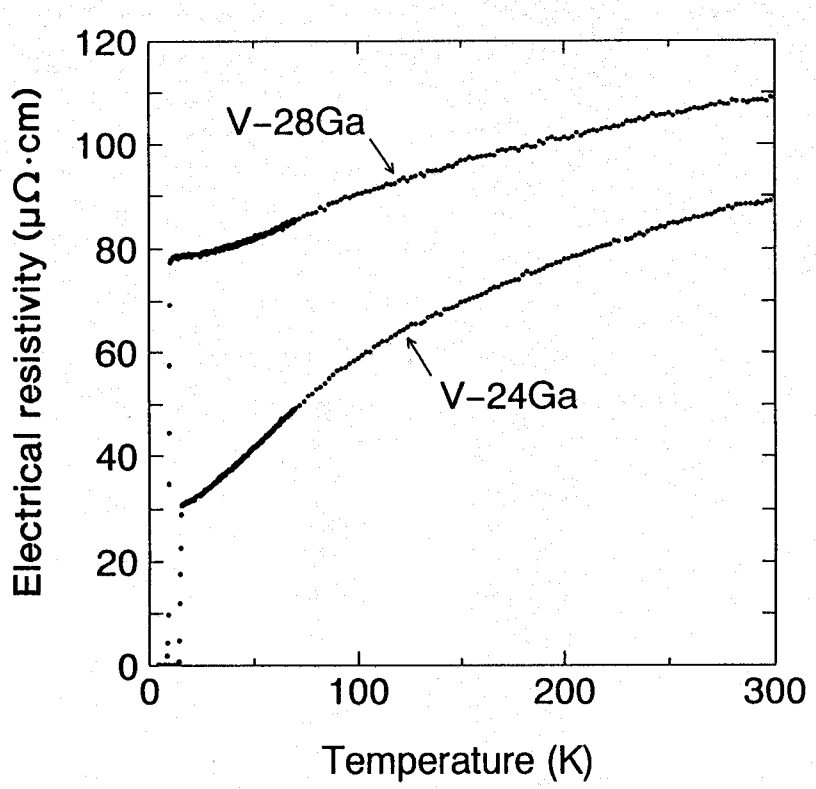


Fig.5-5 Temperature dependence of the electrical resistivity of V_3Ga compounds.

Table 5-4 The electrical parameters obtained from the resistivity measurements for V_3Ga.

Sample	T_c(off-set) (K)	$\rho(T_c)^*$ (μΩ·cm)	$\rho(300)^*$ (μΩ·cm)	$\rho(300)/\rho(T_c)^*$
V-24Ga	13.9	31	90	2.9
V-28Ga	8.1	78	109	1.4

*$\rho(300)$ and $\rho(T_c)$ are the resistivities at 300K and just above T_c, respectively.

V_3Siの場合と同様に低温部($T_c<T\lesssim35K$)のρ(T)のデータを式(5-1)にFittingさせた結果をTable5-5に示す。V-24Gaのρ(T)はT^2の依存性を示しているが、V-28Gaのρ(T)はn~2.7でnがT^2のn~2からより高い値にシフトしている。

Table 5-5　Resistivity analysis of V_3Ga in the temperature range $T_c<T\lesssim35K$.

sample	ρ_0 (μΩ・cm)	A (μΩ・cm/K^n)	n	S ($(\mu\Omega\cdot cm)^2$)	R
V-24Ga	30	5.57×10^{-3}	2.0	0.986	0.00378
V-28Ga	78	1.16×10^{-4}	2.7	2.42	0.00224

5-3-4　V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の電気抵抗

Table5-6にはV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の液体He温度から温度を上げていった加熱過程の電気抵抗の主なデータ値を示す。表には焼鈍をしていない鋳造のV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の試料と圧縮変形後のV_2Zrのデータもあわせて示してある。Fig.5-6には焼鈍後のV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の超伝導－常伝導遷移付近の電気抵抗データを示すが、Cr置換によりV_2Zrの超伝導転移温度は若干増加するのがわかる。Fig.5-7にはV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の昇温時の電気抵抗の温度依存性を示す。図にはV_2Zrの鋳造の試料のデータも載せてある。焼鈍したV_2Zrの抵抗曲線には130K近傍にρ(T)の異常が顕著に現れている。ここでは電気抵抗は温度が上昇すると逆に減少する。鋳造のV_2Zr試料ではρ(T)の異常は目立っては見られない。しかし、100K~130K近傍でρ(T)の異常の兆候がわずかに現れているのがわかる。一方、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の抵抗－温度曲線にはρ(T)の異常が全く現れていない。これはCr置換によりV_2Zrのρ(T)の異常が消滅することを示している。

Table 5-6 The electrical parameters obtained from the resistivity measurements for V_2Zr and $V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$.

Sample		T_c(off-set) (K)	$\rho(T_c)^*$ ($\mu\Omega \cdot cm$)	$\rho(270)^*$ ($\mu\Omega \cdot cm$)	$\rho(270)/\rho(T_c)^*$
V_2Zr	as-cast	7.6	34	66	1.9
V_2Zr	annealed	7.3	41	77	1.9
V_2Zr	deformed	7.3	47	79	1.7
$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$	as-cast	8.5	43	71	1.7
$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$	annealed	8.5	60	90	1.5

*$\rho(270)$ and $\rho(T_c)$ are the resistivities at 270K and just above T_c, respectively.

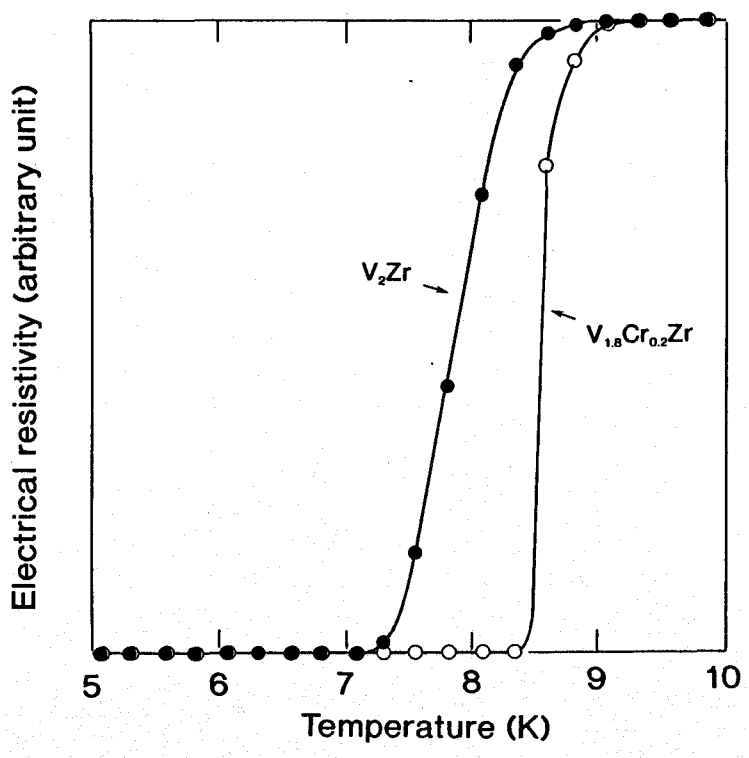


Fig.5-6 The temperature dependence of the electrical resistivity of V_2Zr, $V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$ around the normal-superconducting transition temperature.

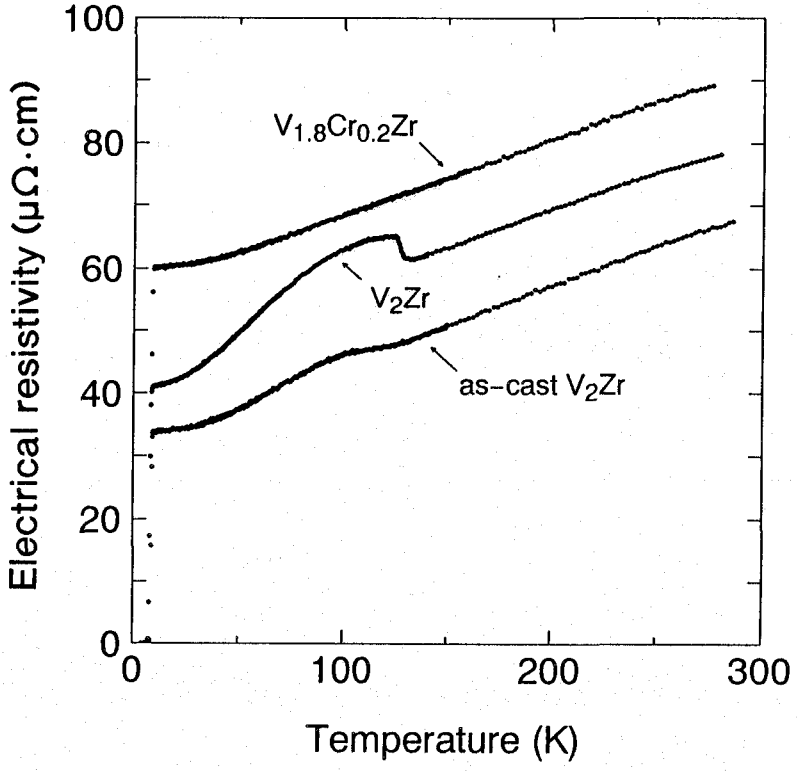


Fig.5-7 The temperature dependence of the electrical resistivity of V_2Zr, $V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$ and as-cast V_2Zr.

Fig.5-8には圧縮変形したV_2ZrとしていないV_2Zr試料の加熱過程の電気抵抗の温度依存性を示す。Table5-5に示したように圧縮変形しても超伝導転移温度は変化しない。常伝導状態のρ(T)については圧縮変形により残留抵抗$\rho(T_c)$が増加し、残留抵抗比$\rho(270)/\rho(T_c)$は小さくなる。Fig.5-9には、Fig.5-8で示した電気抵抗の、100K~150Kの温度範囲におけるデータを示す。圧縮変形後もV_2Zrのρ(T)の異常は見られるが、異常部分のρ(T)曲線は圧縮変形をしていない試料に比べてよりブロードになっている。Fig.5-10は圧縮変形前後のV_2Zrのρ(T)について冷却過程でのρ(T)曲線もあわせて示した図である。若干のヒステリシスが特に圧縮変形していない試料で見られるが、圧縮変形によるρ(T)の異常部分のブロード化は冷却過程でも同様に観察されるのがわかる。

なお焼鈍したV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$および圧縮変形したV_2Zr試料の低温部($10 \lesssim T \lesssim 35K$)のρ(T)のデータを式(5-1)にFittingさせるとn値としてそれぞれn~2.4、2.0および2.3が得られた。

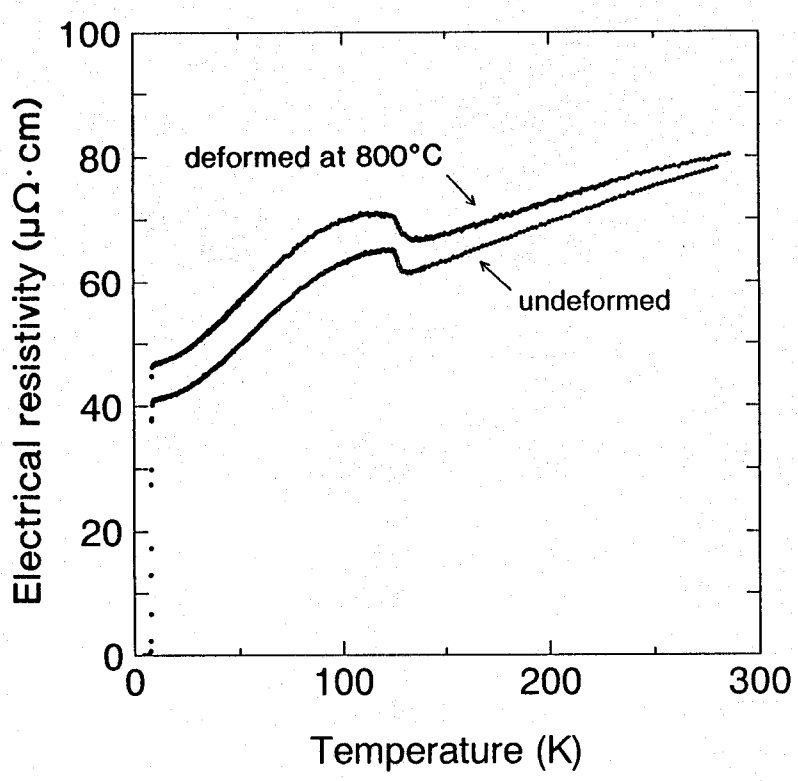


Fig.5–8 The temperature dependence of the electrical resistivity of plastically deformed and undeformed V_2Zr.

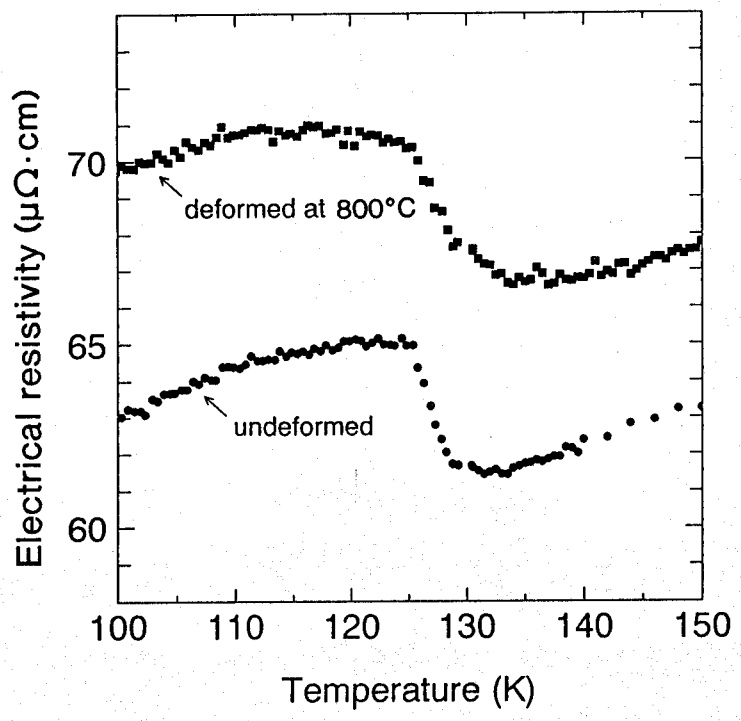


Fig.5–9 The temperature dependence of the electrical resistivity of plastically deformed and undeformed V_2Zr around the resistivity anomaly.

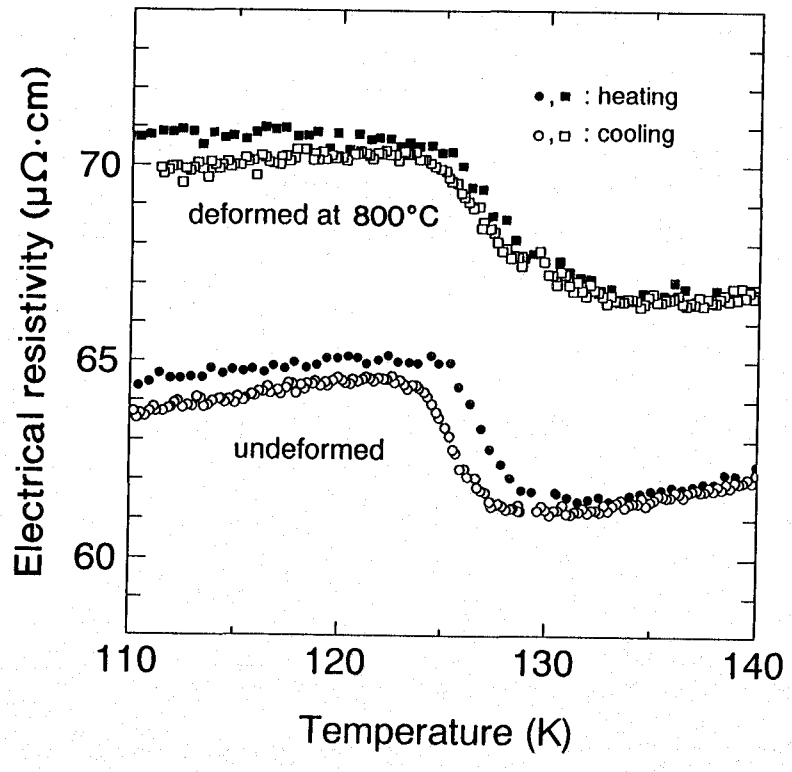


Fig.5-10 The temperature dependence of the electrical resistivity of plastically deformed and undeformed V_2Zr around the resistivity anomaly. The resistivity curve obtained in the cooling process are also represented.

5-4 考察

5-4-1 圧縮変形したV_3Siの超伝導転移温度について

1300°Cで圧縮変形したV_3Siの超伝導転移温度について、T_c(off-set)値は変わらないもののT_c(on-set)値が少し高くなっている。高温変形の超伝導転移温度に及ぼす影響について、Mahajanら[33]はV_3Siの[110]方向での高温圧縮の結果から高温での塑性変形は超伝導転移温度に影響を与えないことを報告している。A15型化合物のT_cは化学量論組成からのずれや原子配列の乱れに非常に敏感である。V_3Si結晶は{100}<010>で主に変形し、変形時に転位が結晶中を通過した後でも、その後の冷却過程で結晶中の応力の緩和や原子の再規則化が可能である。よってT_c(off-set)は高温で塑性変形させてもほとんど変化しないと考えられる。Quyenら[34]は、変形後のT_cの変化は組成依存性を持ち化学量論組成よりV過剰のときはT_cが下がりSi過剰のときはT_cが上がったと報告している。そしてこれは化学量論

組成からのずれにより生じた点欠陥に関係しているのではないかと述べている。本章においてはQuyenらの場合と違ってT_cの低下は観察されていない。これについて、転位が欠陥の消滅場所もしくは欠陥をトラップする場所として働き、化学量論組成からのV側へのずれによって生ずる欠陥の効果を抑制したことが考えられる。そして、転位の周囲での欠陥の消滅、原子の再配列により超伝導特性が部分的に改善されこれによりT_c(on-set)が少し高くなったものと思われる。

5-4-2　V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の超伝導特性およびρ(T)の異常について

V_2Zrの超伝導特性およびρ(T)の異常に及ぼす添加元素の影響について、Ootaら[26]は三元系化合物$Zr_{1-x}M_xV_2$(M=Y、Nb、La、Hf、Ta)での電気抵抗とX線回折の結果からρ(T)の異常は立方－斜方面体構造相転移が原因であり、構造相転移温度と超伝導転移温度の元素置換による変化は1原子あたりの価電子数e/aの変化と関係があると指摘している。Fig.5-11にOotaらの結果を示す。

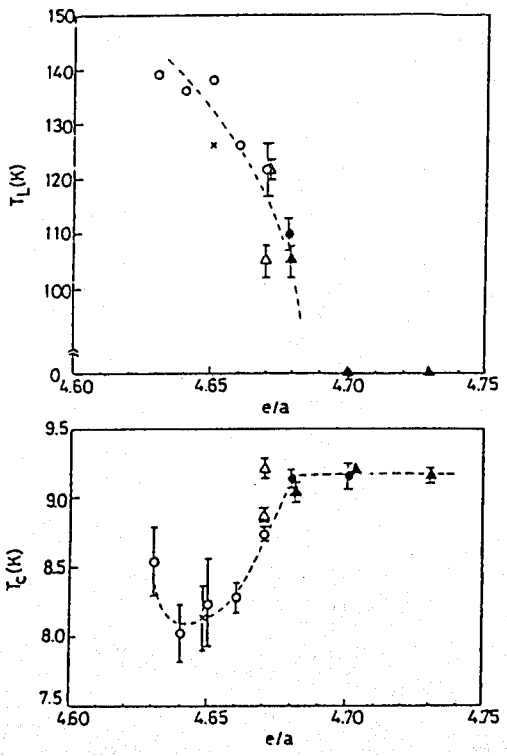


Fig.5-11　The structural transformation temperature T_L and the superconducting transition temperature T_c against electron-per atom ratio e/a for systems of $Z_{1-x}M_xV_2$ (M=Y, Nb, La, Hf, Ta) [26].

また、Roy[27]はVサイトの置換として$Zr(V_{1-x}TM_x)_2$(TM=Cr、Mn、Fe、Co)においてρ(T)の異常が元素置換により消滅していくことを報告している。そして$Zr(V_{0.9}Cr_{0.1})_2$ではρ(T)の異常は完全に消滅しT_cの上昇が観測されたと述べている。本章における$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の結果はこの点でRoyの結果とほぼ一致していると言える。V_2Zrの1原子あたりの価電子数e/aは約4.67、そして$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$のe/aは約4.73で、これをOotaらのFig.5-11にあてはめてみると、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$は立方晶が試験温度範囲で安定となる所にあり構造相転移は起こらずよってρ(T)の異常も起こらないことになる。また$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$のT_cはV_2Zrより上昇する部分にある。このように、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の超伝導転移温度の上昇およびρ(T)の異常の消滅は、e/a値の観点から見た場合、OotaらのZrサイトの置換の場合と同様の傾向を示していると言える。e/aとT_cとの関係については、C15型化合物ではMatthiasルールが成立していることが知られており、元素置換によるT_cの変化はMatthiasルールからも説明できるものと思われる。ただ、Royも指摘しているように、例えば$Zr(V_{0.98}Fe_{0.02})_2$でT_cの上昇が観察されること等は、磁性元素が存在するにもかかわらずT_cが低下せずにむしろ上昇することを示している[27]。磁性元素の存在にもかかわらずT_cの低下が見られないことは酸化物高温超伝導材料において非常に注目されたことである[35]が、C15型化合物でのこうした傾向は超伝導を考えるときには金属系を含めた物質にも充分に注意を払う必要があることをまさに示唆しているものとして興味深い。

常伝導状態の電気抵抗値については、Roy[27]の抵抗－温度曲線のデータでは$Zr(V_{0.9}Co_{0.1})_2$の抵抗値はZrV_2に比べて増加し逆に$Zr(V_{0.97}Cr_{0.03})_2$の抵抗値は減少している。本章ではFig.5-7の図からは$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の電気抵抗値はV_2Zrよりも若干増加している。$Zr(V_{0.9}Cr_{0.1})_2$の抵抗値についてはRoyのデータでは示されていない。しかし、Royの$Zr(V_{0.97}Cr_{0.03})_2$と比較した場合、Cr置換による抵抗値の変化はRoyの結果とは逆の傾向を示していると言える。

5-4-3　圧縮変形したV_2Zrのρ(T)の異常について

圧縮変形してもV_2Zrの超伝導転移温度は変化していない。C15型化合物はA15型化合物に比べて中性子照射による損傷にも強いことが報告されており[17]、原子配列の乱れがT_cにあまり大きな影響を与えないことが考えられる。よって、圧縮変形してもT_cはほとんど変化しないものと考えられる。一方、ρ(T)の異常については、異常部でのρ(T)曲線が圧

縮変形後ブロードになっている。Levinsonらは電子系の不安定性と局部的な歪場の両方が構造相転移に影響を与えていると述べている[36]。Fig.5-7における鋳造のV_2Zrの$\rho(T)$の異常が焼鈍した場合とは違った挙動を示していることについても、$\rho(T)$の異常がミクロ組織や格子の長距離秩序の違いに敏感であることを示唆している。Laves相化合物では{111}<110>すべり系もしくは{111}<112>双晶系により変形がおこると指摘されている[37]。$\rho(T)$の異常は電子的なもののみでなく局部的な歪場にも影響される。圧縮変形した試料における$\rho(T)$の異常のブロード化についても導入された格子欠陥による局部的な歪場が関係しているものと思われる。

5-4-4　常伝導状態における電気抵抗の温度依存性について

V_3Si、V_3Gaでは高温で抵抗の飽和が現れている。抵抗の飽和は、A15型化合物をはじめとしてChevrel相、シリサイドなど多くの化合物で見られている[38,39]。Fiskら[40,41]は多くの超伝導化合物で$\rho(T)$が飽和するような挙動を示し、しかもT_cの高いものほどこうした傾向にあることを指摘した。抵抗の飽和についてはしばしば抵抗の並列モデルで表現される[42]。測定される抵抗ρは$1/\rho=1/\rho_{max}+1/\rho_i$で表され、フォノン散乱による高温での通常の理想的な抵抗$\rho_i=\rho_{i0}+\rho_{i1}T$と飽和抵抗$\rho_{max}$が並列のようになって全体の抵抗が決まるとしている[42]。 ただし、$ZrC_{0.93}$で見られる抵抗の曲がりは並列モデルではうまく表現できないという報告もある[43]。抵抗が温度に比例するのは電子の平均自由行程が格子間隔に比べて十分に長いときに成立するのであって、平均自由行程が格子間隔のオーダーにまで短くなると抵抗は飽和してしまうと考えられている[14,44]。A15型をはじめとした超伝導化合物で抵抗の飽和がよく見られるのは、これらの電子－格子相互作用が強くよってフォノン散乱が強くてこのために電子の平均自由行程が短くなるためだと解釈されている[14]。C15型化合物においても抵抗の飽和はしばしば観察されている[20]。V_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$についてはFig.5-7で300K以下の温度では顕著な$\rho(T)$の曲がりは見られないことがわかる。しかし、OotaらはV_2Zr化合物の抵抗の飽和をもっと高い温度で観察している[20]。ただ、T_cの低いものや超伝導を示さないものでも抵抗の飽和は報告されており[38]、超伝導特性との関係についてその有無を含めて明確になっているとはいえない。

低温の$\rho(T)$の温度依存性については、T_c~11.4KのV_3Siでは$\rho(T)\propto T^n$(n~2.5)、そしてT_c~13.9KのV-24Gaではn~2.0、T_c~8.1KのV-28Gaではn~2.7が得られている。V-

24Gaの$\rho(T)$はT^2の依存性を示しているが、V_3SiおよびV-28Gaでは2よりもより高次のべき乗に従うような傾向がみられる。RamakrishnanらはT_c~14.5KのV_3Gaでn~2.0を報告している[4]。n値はこのように同じ化合物でも変化しているのがわかる。こうした低温での$\rho(T)$の振る舞いについて、Gurvitch[45,46]は、これは電子－格子相互作用の強い超伝導化合物一般に見られ、低温($T \lesssim 0.1\theta_D$)での$\rho(T)$の温度依存性は電子－格子相互作用の強さと格子の乱れの効果のかねあいにより決まると述べた。そして、電子－格子相互作用の強さを表すパラメーターとして本論文の第1章でもふれた電子・フォノン結合定数λ、それに格子の乱れを表すパラメーターとして残留抵抗$\rho(0)$を用いてT^nの温度依存性を表した$\rho(0)$-λの相図を提案した。Fig.5-12にその図を示す。

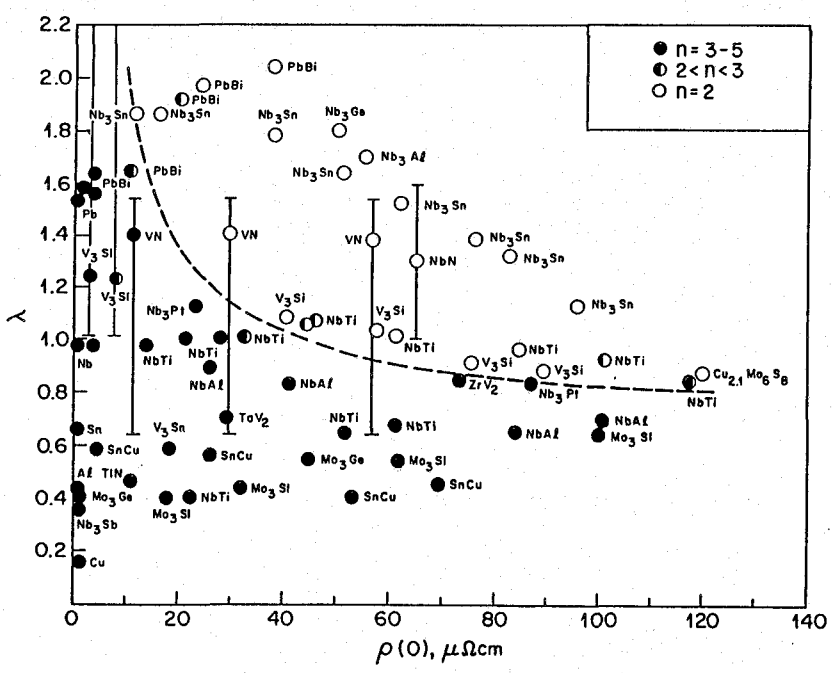


Fig.5-12 Universal $\rho(T)$-λ plot for the electron-phonon power-law resistivity behavior at low temperatures of various metals [45].

n値がどのようになるかは$\rho(0)$とλの2つの値より定まる位置からわかるとしている。そして逆にFig.5-12を使ってλの評価ができると述べている。Chiaraら[47]はT_c~16Kの化学量論組成のV_3Si薄膜の結果はGurvitchが提案したFig.5-12に従うことを報告している。また、ZasadzinskiらもVNでのn値がこの図により解釈できることを述べている[48]。本章で

得られたデータをFig.5-12にあてはめてみる。V_3Siについては$n\sim2.5$、$T_c\sim11.4K$、$\rho_0\sim34\mu\Omega\cdot cm$である。$n\sim2.5$はFig.5-12で波線で示される$T^3\sim T^2$の領域にあることを意味する。このことと$\rho_0\sim34\mu\Omega\cdot cm$を使うとおおまかにみて$\lambda\sim1$が得られる。$V_3Si$の$\lambda$値については$\lambda\sim1$か$\lambda\sim2$のどちらが正しいかという議論があり、Gurvitchは高温でのデータの計算およびFig.5-12をもとにした低温でのデータから$\lambda\sim2$を主張している[45,46]。ところが、本章におけるV_3SiではFig.5-12をつかった場合$\lambda\sim1$となる。ただ、本章におけるV_3SiはV過剰のV_3Siであり、$T_c\sim11.4K$は化学量論組成での高い値$T_c\sim17K$よりも低くなっている。よってこの場合λ値が2より低くなっていることも考えられ、本章のV_3SiのデータはFig.5-12とは矛盾していないといえる。次にV_3Gaについてみてみると、V-24Gaでは$n\sim2.0$、$T_c\sim13.9K$、$\rho_0\sim30\mu\Omega\cdot cm$、V-28Gaでは$n\sim2.7$、$T_c\sim8.1K$、$\rho_0\sim78\mu\Omega\cdot cm$である。V-28Gaの場合$T^3\sim T^2$の領域となるが、ここでも$V_3Si$の場合と同様に2つの試料で$\lambda$の変化があるとすればFig.5-12からの解釈は可能であると思われる。

焼鈍したV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$および圧縮変形したV_2Zr試料のn値としてはそれぞれ$n\sim2.4$、2.0および2.3が得られている。Laves相化合物の低温での$\rho(T)$については、Ootaら[20]、Roy[27]、そしてKimuraとUmeda[49]が報告している。KimuraとUmedaは$V_2(Hf,Zr)$において60K以下でT^2の温度依存性を報告している[49]。一方、OotaらはV_2Zr化合物の$\rho(T)$は35K以下でT^3の温度依存性を示すことを報告している[20]。n値についてはFittingの温度範囲の高温側を高く選んでしまうとn値がより低く見積もられる危険性がある。なぜなら、高温にいくほど$\rho(T)$は$\rho(T)\propto T$すなわち$n\sim1$の傾向を示すようになっていき、Fittingの温度範囲の高温側の温度を高く設定すると高温での$\rho(T)$の影響によりn値は減少していく。この場合、Fittingの温度範囲の高温側を低く選び直すと高温領域の影響が小さくなりn値が増加すると思われる。このことについて調べるため温度範囲の高温側を35Kから30Kとして$10\lesssim T\lesssim30K$でFittingを行ってみたがnの増加はみられないことが確認された。なお、高温側の温度を40Kとして$10\lesssim T\lesssim40K$でFittingを行うとn値が減少したが、これが高温の$\rho(T)$の影響によるものと思われる。本章におけるn値は$n\sim3$よりも小さくなっておりよりT^2の依存性により近い傾向を示している。これについてもFig.5-12のような変化が関係していることが考えられる。

しかしながら、Fig.5-12についてはそれに従わない例外もRamakrishanらによって指摘

されている[10]。低温での$\rho(T)$の挙動に関する別の提案として、KavehとWiserはT_cが高い超伝導化合物では電子・電子相互作用によるT^2の温度依存性が強く出現するようになるという考え方を述べ、これによりA15型化合物における$\rho(T)$は理解できるとしている[50]。また、重い電子系の化合物との類似も指摘されている[51]。しかし、KavehとWiserの考え方に対してもRamakrishanらは疑問を投げかけている[4]。さらにGurvitchはV_3Siにおいて試料がcleanで$\rho(0)$が小さいものはT^3に従うことを報告しておりこれがKavehとWiserの考え方で説明できるかどうかも疑問である。$\rho(T)$の挙動と超伝導特性との関係については例外の存在からその有無も決して明瞭ではない状態である。しかし、本章の結果では、特にV_3Gaにおいて化学量論組成からずれてT_cが低くなった試料では$\rho(T)$もT^2の依存性からずれてより高いべき乗に従うような方向へ変化している。これは$\rho(T)$の温度依存性がT_cの変化と連動していること示しており、$\rho(T)$と超伝導特性の関係を強く示唆する結果であるといえる。

5-5 結言

A15型化合物としてSiが22%のV_3Si単結晶、Gaが24%および28%のV_3Ga、そしてC15型化合物としてV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$を取り上げ、電気抵抗の温度依存性の測定から、組成の変化や高温圧縮が超伝導特性や$\rho(T)$の挙動にどのような影響を与えるかを調べた。得られた結果は以下の通りである。

1. V_3Siでは$\rho(T)$に異方性が見られ、[111]方位近傍に沿った$\rho(T)$は[100]方位に比べて少し高くなっているのが観察される。この異方性の原因としては組成の変動とそれに転位や化学量論組成からのずれにより生ずる点欠陥の不均一な分布も考えられる。
2. 圧縮変形したV_3Siでは$\rho(T)$とT_c(off-set)の変化はほとんど認められない。一方、T_c(on-set)は若干高くなるのが観察される。これはどちらの方位の試料でも認められる。T_c(on-set)の上昇については、転位の周囲で部分的に原子の再配列が起きこれによりT_cが部分的に高くなることが考えられる。
3. Cr置換によりV_2ZrのT_cは上昇し$\rho(T)$の異常は消滅する。これに対しては、他の元素置換の場合と同様、Cr置換によるe/aの変化としての説明が可能である。
4. 圧縮変形したV_2ZrではT_cの変化は認められない。しかし、$\rho(T)$の異常はブロードになる。これについては、導入された転位等による局所的な歪場が構造相転移に影響

を与えていることが考えられる。

5. 低温の$\rho(T)$は、特にV_3Gaについて、組成が変わりT_cが下がると、温度依存性がT^2からより高いべき乗へ変化するのが認められる。これは低温の$\rho(T)$挙動と超伝導特性との関連性の存在を強く示唆する結果であるといえる。

参考文献 (第5章)

[1] D. Dew-Hughes : Cryogenics **15**, 435 (1975).

[2] M. Gurvich, A. K. Ghosh, H. Lutz and M. Strongin : Phys. Rev. B **22**, 128 (1980).

[3] R. Caton and R. Viswanathan : Phys. Rev. B **25**, 179 (1982).

[4] S. Ramakrishnan, A. K. Nigam and Girish Candra : Phys. Rev. B **34**, 6166 (1986).

[5] N. F. Mott and H. Jones : The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford (1936) ; reprinted by Dover Publications, New York (1958).

[6] A. H. Wilson : The theory of metals, Cambridge (1937).

[7] J. M. Ziman : Electrons and Phonons, Oxford (1960).

[8] M. Gurvitch, A. K. Ghosh, B. L. Gyorffy, H. Lutz, O. F. Kammerer, J. S. Rosner and M. Strngin : Phys. Rev. Lett. **41**, 1616 (1978).

[9] G. W. Webb, Z. Fisk, J. E. Engelhardt and S. D. Bader : Phys. Rev. B **15**, 2624 (1977).

[10] S. Ramakrishnan and Girish Chandra : Phys. Rev. B **38**, 9245 (1988).

[11] M. Gurvitch and A. T. Fiory : Phys. Rev. Lett. **59**, 1337 (1987).

[12] C. C. Tsuei : Physica A **168**, 238 (1990).

[13] 家 泰弘 : 日本金属学会会報 **29**, 698 (1990).

[14] 高木英典 : 固体物理 **25**, 736 (1990).

[15] J. Schoenes, E. Kaldis and J. Karpinski : J. Less-Common Metals **164&165**, 50 (1990).

[16] 山口正治、馬越佑吉 : 金属間化合物、日刊工業新聞社 (1984).

[17] B. S. Brown, J. W. Hafstrom and T. E. Klippert : J. Appl. Phys. **48**, 1759 (1977).

[18] A. C. Lawson : Phys. Letters A **36**, 8 (1971).

[19] V. M. Pan, I. E. Bulakh, A. L. Kasatkin and A. D. Shevchenko : J. Less-Common Metals **62**, 157 (1978).

[20] A. Oota, Y. Kamatani and S. Noguchi : Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2411 (1981).

[21] D. E. Mocton : Solid State Commun. **13**, 1779 (1973).

[22] A. C. Lawson : Phys. Letters A **38**, 379 (1972).

[23] K. Inoue and K. Tachikawa : Jpn. J. Appl. Phys. **12**, 161 (1973).

[24] T. F. Smith, R. N. Shelton and A. C. Lawson : J. Phys. F **3**, 2157 (1973).

[25] J. W. Hafstrom, G. S. Knapp and A. T. Aldred : Phys. Rev. B **17**, 2892 (1978).

[26] A. Oota, Y. Kamatani and S. Noguchi : Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1400 (1982).

[27] S. B. Roy : Phil. Mag. B **65**, 1435 (1992).

[28] N. Toyota, T. Kobayashi, M. Kataoka, H. F. J. Watanabe, T. Fukasa, Y. Muto and F. Takei : J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 3089 (1988).

[29] T. Hirano and M. Kaise : J. Appl. Phys. **68**, 627 (1990).

[30] M. Jurisch, K. H. Berthel and H. J. Ullrich : Phys. Stat. Sol.(a) **44**, 277 (1977).

[31] H. J. Ullrich, U. Reinhold, S. Dabritz, P. Paufler, K. Kleinstuck and B. Pietrass : Phys. Stat. Sol.(a) **49**, 323 (1978).

[32] P. Paufler, E. Zedler, H. J. Ullrich, K. H. Berthel, U. Kramer, M. Jurisch, K. Richter and K. Eichler : Phys. Stat. Sol.(a) **44**, 499 (1977).

[33] S. Mahajan, J. H. Wernick, G. Y. Chin, S. Nakahara and T. H. Geballe : Appl. Phys. Lett. **33**, 972 (1978).

[34] N. H. Quyen, P. Paufler, K. H. Berthel, M. Bertram, U. Kramer, D. M. Nghiep, A. Sanmartin, A. Gladun and K. Kleinstuck : Phys. Stat. Sol.(a) **56**, 231 (1979).

[35] Gerald Burns 著　中村輝太郎、近　桂一郎、村田好正、寺内瞳　訳：固体物理学各論、東海大学出版会 (1991).

[36] M. Levinson, C. Zahradnik, R. Bergh, M. L. A. MacVicar and J. Bostock : Phys. Rev. Lett. **41**, 899 (1978).

[37] J. D. Livingston : Phys. Stat. Sol. (a) **131**, 415 (1992).

[38] F. Nava, O. Bisi and K. N. Tu : Phys. Rev. B **34**, 6143 (1986).

[39] C. S. Sunandana : J. Phys. C **12**, L165 (1979).

[40] Z. Fisk and A. C. Lawson : Solid State Commun. **13**, 277 (1973).

[41] Z. Fisk, R. Viswanathan and G. W. Webb : Solid State Commun. **15**, 1797 (1974).

[42] M. Gurvitch : Phys. Rev. B **24**, 7404 (1981).

[43] C. H. Hinrichs, M. H. Hinrichs and W. A. Mackie : J. Appl. Phys. **68**, 3401 (1990).

[44] N. F. Mott : Metal–Insulator Transitions, Second Edition, Taylor & Francis (1990).

[45] M. Gurvith : Phys. Rev. Lett. **56**, 647 (1986).

[46] M. Gurvich : Physica B **135**, 276 (1985).

[47] A. Di Chiara, U. Scotti Di Uccio, M. Senatore and L. Maritato : J. Low Temp. Phys. **62**, 385 (1986).

[48] J. F. Zasadzinski, A. Saggese, K. E. Gray, R. T. Kampwirth and R. Vaglio : Phys. Rev. B **38**, 5065 (1988).

[49] Y. Kimura and M. Umeda : Phys. Stat. Sol. (a) **47**, K111 (1978).

[50] M. Kaveh and N. Wiser : Adv. Phys. **33**, 257 (1984).

[51] K. Miyake and T. Matsuura : Solid State Commun. **71**, 1149 (1989).

第 6 章 総 括

超伝導材料の開発、設計に関する研究は高温酸化物超伝導材料の出現以降活発に行われている。しかし、超伝導材料に対する基本的な理解がなされないうちに新しい酸化物超伝導材料が次々と見つけられ、しかも、酸化物以外の新しい超伝導物質も出現するに至っている。こういった状況のなかでは、超伝導材料の設計、開発における指導指針、設計思想といったようなものが重要であり、それにはなるべく幅広い化合物に対して適用できるような、結果的に物質の本質に少しでも迫れる経験則を模索することも必要であると思われる。本研究では超伝導材料の基礎的知見を得るために、酸化物、窒化物、A15型およびC15型金属間化合物をとりあげ、それら材料の作製や各種処理の超伝導特性、常伝導状態における電気抵抗への影響について調べた。

本論文で得られた結果を要約すると以下のようになる。

第1章では超伝導材料開発の歴史、超伝導材料研究の現状と本研究の背景および目的について述べた。

第2章では、液体窒素温度を越える超伝導転移温度を持つ材料として$YBa_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$(Y_{0.95}La_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$について、その超伝導特性に及ぼす熱処理の影響について調べた。超伝導特性は、各種温度で焼鈍した後の空冷処理により酸素量、結晶構造が変化した試料では大きく劣化する。そして、結晶構造および酸素量の変化を伴わない炉冷処理をした試料でも、超伝導特性の劣化が認められる場合がある。こういった超伝導特性の劣化は、熱処理により形成されたバンド状組織をはじめとした種々の格子欠陥が原因であると思われる。熱処理による超伝導特性の劣化は特に上部臨界磁場H_{c2}特性に顕著に現れる。磁場をかけたときには電気抵抗における超伝導－常伝導転移曲線がブロードになる現象がさらに顕著に観察されるようになる。そして熱処理による超伝導特性の劣化はSm置換により抑制することが可能である。

第3章では、非平衡化合物の作製、超伝導材料の薄膜作製の観点からも重要な材料の薄膜形成プロセスについて、レーザー照射によって、Nb、V、Ti、Zr、Ni、Feの各ターゲット金属と雰囲気窒素ガスの反応による金属窒化物薄膜の形成を試みた。そして、レーザー照射による金属窒化物薄膜の形成条件、形成された窒化物薄膜の超伝導特性等について検討した。窒化物薄膜形成には照射強度の敷居値が存在する。そして、金属種によりその薄膜形成挙動は著しく異なる。Nbへの照射では約$10^{10}W/cm^2$以上の照射によりβ-Nb_2Nおよ

びB1型NbNが形成される。これら形成薄膜中の窒素含有量は化学量論組成よりも少ない。照射強度、照射回数を増すと窒素量が増す。照射強度、照射回数の増加による窒化物薄膜の形成促進はβ-Nb_2NよりもB1型NbNに対してより顕著に現れる。形成薄膜の形態も照射条件に依存し、照射強度の低い場合には非晶質の組織も観察されるが、照射強度、照射回数の増加にともない方向性のない微細結晶粒や方向性を持った柱状の微細結晶がより顕著に観察されるようになる。Vへの照射では約10^{10}W/cm^{2}以上の強度でβ-V_2Nが、約10^{11}W/cm^{2}の強度でB1型VNが形成される。そして照射強度、照射回数を増加するとB1型VNの形成がより顕著となってくる。このようにVにおける窒化物薄膜形成はNbの場合とよく似た傾向を示す。Ti、Zrの場合はともに10^9~10^{10}W/cm^{2}以上の照射によりB1型TiN、ZrNが形成される。TiN、ZrNのX線プロファイルにおけるピーク強度は、照射強度の増加に対して単調には増加せず、約10^{11}W/cm^{2}の照射強度を越えるとむしろ低下する。これはTi、Zrにおける窒化物薄膜形成には適正照射強度値が存在することを示唆しており、4×10^{10}W/cm^{2}近傍の照射強度が窒化物薄膜形成に有利であると思われる。Niへの照射では窒化物薄膜の形成は認められない。Feへの照射では5.9×10^{11}W/cm^{2}の強度の照射によりε-$Fe_{2\sim3}N$もしくはγ'-Fe_4Nが形成されることが示唆される。レーザー照射による窒化物薄膜形成に関して、特に10^{11}W/cm^{2}以上の強度のときの薄膜形成挙動には、単なる熱的プロセスのみならずターゲット金属、雰囲気窒素の種々の励起状態の関与した反応の影響が考えられる。超伝導特性の改善は照射強度、照射回数を増したNbの場合に認められる。これについては、照射強度、照射回数の増加により形成窒化物中の窒素量が増したことおよびこのときの組織形態が特にH_{c2}特性に対して有利に働くことが考えられる。

第4章では、$(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$、$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$に対して、大出力パルスレーザーの照射を行い、超伝導臨界温度T_cの変化等を調べ、超伝導特性および常伝導状態の電気抵抗に及ぼすレーザー照射の影響を調べた。照射により超伝導特性は劣化し、超伝導－常伝導遷移はブロードになる。そして常伝導状態における電気抵抗値は増加する。超伝導特性の劣化は磁場をかけるとさらに顕著となる。磁場をかけると、電気抵抗から見た超伝導－常伝導転移曲線はさらにブロードになる。これは、第2章における熱処理による超伝導特性の結果とよく似ている。レーザー照射強度には敷居値が存在し、敷居値以上の照射により、超伝導特性の劣化は顕著となる。このときは抵抗の増加も顕著であり、$\rho(T)$は敷居値以下の照射の場合とは違う傾向を示すようになる。超伝導特性の劣化と$\rho(T)$の変化

は、照射により発生した衝撃波の伝播により導入された大量の格子欠陥による可能性がある。照射損傷は特に粒界や双晶界面近傍で激しいと思われ、そこでは金属－酸素の結合状態の変化が起こっていることが考えられる。焼結時間を長くして超伝導特性をより良好にしたものは、レーザー照射に対してもより安定となり、超伝導特性の劣化が抑制される。

第5章では、金属間化合物超伝導材料に着目し、A15型化合物としてSiが22%のV_3Si単結晶、Gaが24%および28%のV_3Ga、そしてC15型化合物としてV_2Zr、$V_{1.8}Cr_{0.2}Zr$の各化合物について組成の変化、高温圧縮変形の超伝導特性および常伝導状態における電気抵抗の変化に及ぼす影響について調べた。また、電気抵抗の温度依存性と超伝導特性との関連についても検討した。作製したV_3Si単結晶では$\rho(T)$に異方性が見られ、[111]方位近傍に沿った$\rho(T)$は[100]方位に比べて少し高くなっているのが観察される。この異方性の原因としては組成変動の可能性とそれに転位や化学量論組成からのずれにより生ずる点欠陥の不均一な分布も考えられる。V_3Siに対して高温圧縮変形を行った場合、どちらの方位ともに、常伝導状態の電気抵抗挙動およびT_c(off-set)の変化はほとんど認められない。一方、T_c(on-set)は若干高くなるのが観察される。T_c(on-set)の上昇については、転位の周囲で部分的に原子の再配列が起きこれによりT_cが部分的に高くなることが考えられる。Cr置換によりV_2ZrのT_cは上昇し$\rho(T)$の異常は消滅する。これに対しては、他の元素置換の場合と同様、Cr置換によるe/aの変化としての説明が可能である。高温圧縮変形したV_2ZrではT_cの変化は認められない。しかし、$\rho(T)$の異常はブロードになる。これについては、導入された転位等による局所的な歪場が構造相転移に影響を与えていることが考えられる。低温における常伝導状態の電気抵抗の温度依存性は、組成が変わりT_cが下がると、温度依存性がT^2からより高いべき乗へ変化するのが認められる。これは低温の$\rho(T)$挙動と超伝導特性との関連性の存在を強く示唆する結果であるといえる。

特に低温の$\rho(T)$挙動と超伝導特性との関連性については、超伝導発現機構にも関係した事柄であると思われる。超伝導機構等については現在酸化物を中心に議論されているが、今後、酸化物以外の金属間化合物も含めた高温超伝導材料に対してのより包括的な議論が重要になってくるものと思われる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切な御指導、御鞭撻を賜りました大阪大学教授山根壽己博士に深甚なる謝意を表します。また、種々の御指導、御教示を賜りました大阪大学教授馬越佑吉博士に厚く御礼申し上げます。本論文をまとめるにあたり、御教示、御助言を賜りました大阪大学教授斎藤好弘博士、並びに、大阪大学教授川合知二博士に深く感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたり御教示、御助言を賜りました大阪大学教授山中龍彦博士に深く感謝の意を表します。

さらに、本研究の計画、遂行にあたり、御指導、御討論戴きました大阪大学助教授田中和夫博士に深く感謝いたします。

本研究に関する投稿論文

1. Effect of laser irradiation on superconductive properties of $(Y_{0.95}Sm_{0.05})Ba_2Cu_3O_x$
   Phys. Stat. Sol. (a) **116**, 787 (1989).

2. Radiation effect of $Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_{1.8}O_x$ irradiated by high-powered short-pulsed laser
   J. Less-Common Metals **155**, L25 (1989).

3. Effect of Sm and La substitution on stability of superconductive properties of $YBa_2Cu_3O_x$
   J. Mater. Sci. **26**, 393 (1991).

4. Temperature dependence of electrical resistivity of deformed and undeformed V-rich V_3Si single crystals
   J. Mater. Sci., 投稿中.