

## Pr 焼結体の超伝導特性, 検証報告

杉 本 光 毅

機械工学科

(1997年9月4日受理)

### Inspectional Report on the Superconductive Properties of Pr Sintered Conductor

Kouki SUGIMOTO

*Department of Mechanical Engineering*

(Received September 4, 1997)

The last papers reported that sintered conductors, which largely consist of Pr(140.9), demonstrate unique properties as superconductors. At the same time, the conductors demonstrated some strange properties in low ambient temperature environments. In this paper, I would like to examine this theme with its main purpose being to determine whether or not Pr sintered conductors operate like superconductors do at low temperature. The results of the experiment are detailed below.

- (1) Resistance values for Pr sintered conductors approach to zero at low ambient temperatures of approximately  $(- )178(^{\circ}\text{C})$ .
- (2) The Pr sintered conductors will float on the surface of another magnet as if it were gliding in midair. This gliding phenomenon has been proven to work over flat wood surfaces, as well, but with slightly different behavior characteristics than with the more conventional, magnet-to-conductors configuration, which is based on the property of like superconductors repelling each other. The question of whether or not the quick movements of the Pr sintered conductors in the magnet-to-conductors configuration is a byproduct of magnetic "floating" properties remains unsolved. Detailed investigation must be undertaken in the future.

## 1. 緒 言

Pr (140.9) を主成分とする焼結体の低温抵抗特性については、前報<sup>1)</sup>で報告するように、第2世代の超伝導体に特有の挙動を示すのが観測されることのほか、これまでには、報告された様子もないような、不審な挙動をふるまうのが観察されており、低温における物性には、依然として、不明確な部分が存在するようである。中でも、ゼロ抵抗状態に至るその経緯と、磁気浮上する状況については、Y系の超伝導体により報告されている例<sup>2)</sup>と比較し、かなり異なる挙動が観察されるようであり、現段階では、検証的な観点に立つ実験を実施することにより、まず、これら特異な現象が存在することを再確認した上で、検討を加えることが必要である。本研究によれば、この観点に立つ実験を実施するに際し、既に報告

する、試作検査装置の中枢部<sup>3)</sup>については、その有効利用が可能である。しかし、ゼロ抵抗に至る経緯を観測する際には、元々、これを伝達する信号電圧も僅かとなるので、従来型の記録計の使用については、少なからず、ノイズに影響されることが懸念される。そこで本研究では、ゼロ抵抗に至る過程で、検査装置の中枢部に発生する電圧の変化分を、一旦は増幅器に入力し、この出力電圧を【A/D】変換器に入力した後、これを介してPC画像の出力となるように、観測システムを変更することにした。したがって、このシステムによれば、ゼロ抵抗に至る経緯を、PCディスプレイ上の画像として、リアルタイム的に観測できることになり、従来型の記録計の使用を避けた上での同時観測が可能になる。本報では、このように一部変更したシステムを用いて、ゼロ抵抗に至る経緯を観測することとし、Y系超伝導体のそれと比

較することで、低温環境下でふるまうPr焼結体の不審な挙動を、検証的な観点から検討したので報告する。

## 2. 検討対象となる焼結体

本報で検討する対象試料は、Pr(140.9)を主成分とする焼結体である。この焼結体を検討対象とするのは、(1)高Tcの超伝導体に酷似する低温抵抗特性を示すこと、(2)超伝導体に特有の浮上現象が、通常認識される浮上とは異なること、(3)この焼結体についての報告例が本研究以外には見られず、その上、とくに低温での物性に不審な挙動が観察されること、等の理由によるが、これらは、焼結体の生成過程とも直接関与するものと考えられるところであり、本報での対象試料、Pr焼結体についても、先ず、その生成過程から検討されねばならない。さて、前報で報告のPr焼結体は、乾式法により、混合、仮焼、成形、焼結などの過程を経た後、入手されたものであるが、この手法は、焼結体が超伝導化するに要する条件を供えているようではあるものの、被検査体としての材料強度を得るには、必ずしも充分ではないようであり、例えば、前報におけるPr焼結体では、焼結処理後の、約10日前後の後には、全域に亀甲状の亀裂が入り、自然崩壊してゆくのが観察されている。従って、本報では、前報で報告されるのと、ほぼ同一の処理条件の下で、新たにPr焼結体を作製し、その検討対象にするが、成形に要する圧力に限っては、一層、高圧となる約79.6(MPa)に変更して、これを行うことにした。

### 2.1 比較基準とする焼結体

Pr焼結体の低温における挙動を検討する上で、その比較基準とするのは、Y系の超伝導体が、現段階では相応しい。これは(1)Tcが高く、低温抵抗特性が明確であること、(2)長期にわたり安定した低温特性を保持する様子がみられること、等の理由による。次に、本報で比較基準とする焼結体は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が標準組成となるように調合(モル比、1:4:6)され、これに以下のような処理を施した上で得られる超伝導体とする。即ち、(1)仮焼焼結処理、(2)粉碎・混合処理、(3)成形処理、(4)本焼結処理である。(1)の仮焼処理については、先ず、混合物粉体を電気炉内に敷いた炉床板の上にソフトな小山となるよう、静かにのせ、前報の表1で示す処理プログラム<sup>(1)</sup>を、そのまま再利用し、実施することとし、最高温度900℃を保持後のSEG(05)以後、処理終了に至るまでの間、平均 $9.8 \times 10^4$ (Pa)の $\text{O}_2$ ガスを炉内に供給し続け、酸素雰囲気の良い環境下における、処理の実施を心掛けたものである。又、(2)の粉碎・混合処理については、粉体状の試料であっても、仮焼処理の直後におい

ては、炉内に設置された小山の状態で、固形化するようすが見られるので、たとえ充分な混合がなされていても、実施されるべき処理としたものである。又、(3)の成形処理については、検討対象試料であるPr焼結体と同様、約79.6(MPa)に変更した高圧のもとで、行うこととし、成形用金型、バインダー、成形速度、離型操作などについては、前報(2.1)に記述する<sup>(1)</sup>と同様の手法で扱い、これを実施した。さらに、(4)の本焼結処理については、第3次焼結処理<sup>(1)</sup>に該当させ、195(h)に及ぶ連続処理として実施することにした。本報では、以上より得られる、Y系の焼結体を比較の基準として位置付け、室温以下におけるPr焼結体の低温抵抗特性を検討する。

### 2.2 第3次処理直後の焼結体

第3次焼結処理を終了した直後のPr焼結体は、本報での趣旨によれば、室温環境下で検討対象とされる試料に該当する。又、検討する内容は、超伝導に関わる物性的な視野に立つものであり、主として、試料をとりまく環境温度の低下に伴う、電気抵抗値の変化と、磁気浮上の現象的な確認、の二点である。第3次処理を終了した直後のPr焼結体は、通常、室温環境下にあり、この観点からすれば、以下のような状況が観察される。

- (1) 高い通電能力が存在することを示す応答がある。
- (2) 直径( $\phi 28$ )間の抵抗は、平均で200( $\Omega$ )位、数( $\Omega$ )以下を示す部分も存在する。
- (3) 濃厚な黒色を呈し、上下面とも、上方にやや反り返るようである(図1)。

又同様に、Y系の焼結体については、

- (1) 高い通電能力が存在することを示す応答がある。
- (2) 直径( $\phi 28$ )間の抵抗は、平均で30( $\Omega$ )位、数( $\Omega$ )以下を示す部分も存在する。
- (3) 全域とも濃厚な黒色を呈し、上下面が、上方にやや反り返るものとなるが、中には中心部付近に同心円状の、薄い緑色部分を残す焼結体もみられる。



Fig 1. Pr sintered conductors shortly after the tertiary sintering treatment.



### 3. 低温抵抗特性検査装置

温度が低下するに伴い、焼結体の抵抗値がどのように変わるか、その変化するようすは、これまでも、低温抵抗特性として、把握されてきたところであるが、とくに Pr 焼結体のそれについては、通常の超伝導体とは、やや認識の異なる挙動をふるまうのが観察されており<sup>(1)</sup>、慎重に検討されねばならないところである。この状況に対して、本研究では、従来の検査装置を構成するシステム要素のうち、とくに使用寿命を過ぎる記録部レコーダーについては、取り敢えずシステムから外すことにし、これに代わる機能を、PC 上の画像信号に求め、本報における、低温抵抗特性検査装置のシステムを構成することにした。従って、新システムによる低温抵抗特性検査装置は、(1)検査装置中枢部、(2)直流安定化電源、(3)直流増幅器、(4)センサー入力電圧の監視テスター、(5)電圧センサーユニット、(6) [A/D] 変換器、(7) PC 及び、電圧センサーファイル、などの要素で、構成される。(1)の検査装置中枢部については、試作の中枢部を従来通り使用する。又、検査端子部 (図2) における4端子のうち、a (+), d (-) は直流安定化電源からの (±) 出力端子であり、この端子間には通常一定の電流が流れるように設定される。従って、焼結体の低温抵抗特性を観測する際に

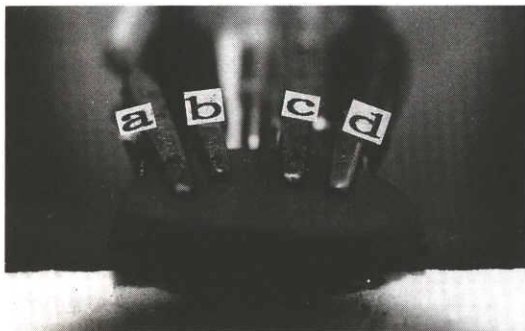


Fig 2. Terminal port to be inspected.

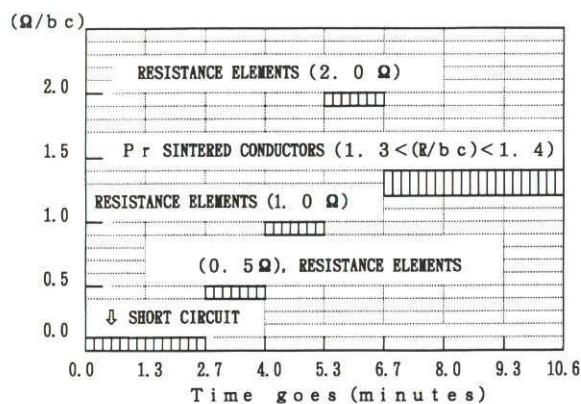


Fig 3. Inspection of resistance elements on the market and Pr sintered conductors at room temperature.

は、まず、装置中枢部の所定空間部に液体窒素が投入され、これにより、検査空間の温度が低下し、b(+), c(-) の各端子部周辺も徐々に低温環境下に置かれるようになり、被検査体として端子部に設置される焼結体も徐々に冷却されて行く。この徐冷に伴い、bc 端子間の抵抗 ( $R/bc$ ) も、その値を変化させることになるので、これに伴う bc 間の電圧の変化を観測することで、温度の低下に伴う、( $R/bc$ ) の特性を把握することができると考えられる。図3は、市販される抵抗素子 0 ( $\Omega$ ), 0.05 ( $\Omega$ ), 0.5 ( $\Omega$ ), 1.0 ( $\Omega$ ), 2.0 ( $\Omega$ ), 及び Pr 焼結体を、検査端子部に順次取り付け、室温下において、( $R/bc$ ) を変化させることにより、電圧センサーユニットに入力される bc 間の電圧が、PC 画像上でどの位置に記録されるか、その高さを観察したものである。ここに、( $R/bc$ ) が変わると、これに応じて bc 間の電圧も変わり、各抵抗素子とも合理的な位置に記録されていることが分かる。又、これより、以下の事項を観察することができる。

- (1) 市販の 0 ( $\Omega$ ) 素子が示す高さは、bc 端子間のショート (短絡) を示す位置より、若干高い位置となる。
- (2) 室温下における、Pr 焼結体の ( $R/bc$ ) は  $1 < (R/bc) < 2$  ( $\Omega$ ) の範囲にある。

#### 3.1 新システムによる、低温抵抗特性

室温環境下において、本報の趣旨とする物性調査を終えた後の Pr 焼結体は、新システムによる検査装置により、下記のように、その低温抵抗特性を調査することができる。

- (1) 先ず、第3次焼結処理直後の Pr 焼結体を検査端子部に設置する。このとき、4端子とも、単なる接触ではなく、圧着状態での接触又は、確実な固定がなされていること、4端子間及び Pr 焼結体との間に通電反応があること、検査対象となる  $\{R/bc(\Omega)\}$  のテスターによるチェック  $\{b(-), c(+)$  の極性逆|に留意|がなされていること、等が留意事項である。
- (2) 直流安定化電源の SW (POWER, OUTPUT) を ON にする。このとき、所定の定電流が、流れるのを、例えば、端子 ad 間 (テスターは、回路に直列挿入) で観測し、定電源の出力電流と一致すること、又 bc 端子間における電圧を観測し、定電源の出力電圧と一致すること、さらに、いったん定電源の OUTPUT・SW を OFF にし、焼結体の低温抵抗特性、観測開始の待機状態とすること、等が留意事項である。
- (3) 直流増幅器を作動状態に設定する。ここでは、定電源の OUTPUT・SW が ON の状態で、電圧センサーユニットに入力できる電圧の、上限を越えることがないように設定されねばならない。例えば、本報における、Pr 焼結体の低温抵抗特性を観測する際は、増幅器ゲ

インを100とすること、がその留意事項となる。

- (4) センサー入力電圧の、監視テスターをSW・ONにする。検査端子部のbc間に生じる電圧の、センサーユニットに入力される直前の値を監視すること、がこのテスターの役である。例えば、室温より温度が低下するのに伴い、 $(R/bc)$ も低下して行くと仮定される場合は、室温下において、センサーユニットに入力される直前の電圧が監視の対象になる。又、室温より温度が低下するのに伴い、 $(R/bc)$ が増加することが予想される場合(例えば、焼結体が、サーミスタのような半導体的物性を持つ場合)は、温度が低下するのに伴い、bc間に生じる電圧も増加するので、この電圧が、センサーユニットに入力される直前において、その許容値を越えることのないよう、監視されねばならないこと、等が留意事項となる。
- (5) 電圧センサーユニットに入力される電圧が、直流であること、又、その値が(A/D)変換器の許容入力電圧以内にあること等を確認する。前者については、センサー入力電圧監視テスターの極性(±)を逆に接触させることで、又、後者については、テスターによる直接表示で、各々、確認することが留意事項となる。
- (6) [A/D]変換器を経由後のデジタル信号を、予め固定ディスクにインストールした電圧センサーファイルを用い、PC上の画像に処理した上で、観測する。等である。従って、焼結体の低温抵抗特性の観測を開始するに際し、本報における確認事項は、
- (1) DOSシステム上の、電圧センサーファイルを起動し、観測実施中のモードに設定する。
  - (2) 焼結体を検査端子に取り付け、検査空間の所定位置に設置する。
  - (3) 待機状態にある、直流安定化電源のOUTPUT・SWをONにする。
- 等である。即ち、この順位によれば、第(3)項が、観測を開始するSW機能を持つのであり、その環境温度(室温)以下における、 $(R/bc)$ の挙動が観測されることになる。

#### 4. 結果と考察

前述するように、観測の待機状態におかれる検査システムにおいて、直流安定化電源のOUTPUT・SWをONにすると、予めDOSシステム上で観測実施中のモードで待機する、電圧センサーファイルにより、bc間電圧の挙動が、PCディスプレイ上で、同時に観測され始める。図4は検査対象となるPr焼結体について、これを観測した結果である。従って、[bc間電圧の挙動]は、[bc間抵抗 $(R/bc)$ の挙動]としても、みてとれることから、抵抗素子の観測結果(図3)に対応させることで、

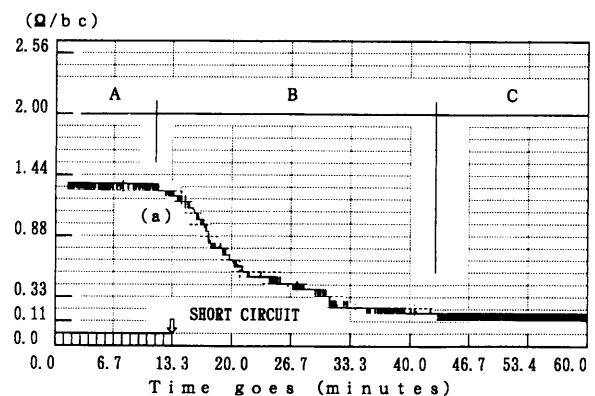


Fig 4. Low temperature resistance characteristics of Pr sintered conductors.

- A: The vessel around the inspection space is filled with liquid nitrogen.  
 B: Changes in the value of resistance between contact terminals of (b) and (c) on the Pr sintered conductors.  
 C:  $(R/bc)$  is approximately equal to zero.

図4において例えば、室温環境下における、Pr焼結体の $(R/bc)$ は、 $1.33 < (R/bc) < 1.44 (\Omega/bc)$ の範囲で、比較的安定した値をとるものと、みることができる。又、 $(R/bc)$ の挙動には、常に若干 $\{0.1(\Omega/bc)\}$ 前後の不安定要因が関与するように見受けられるが、これは検査装置を構成する各要素の分解能に一因があるものと見られ、例えば、本システムを構成する直流安定化電源の出力分解能は $\{6.3(mV)\}$ 、[A/D変換器]の出力分解能は $\{0.01(V)\}$ とされている。図4では又、室温環境下で $(R/bc)$ の挙動が、約10分間観測される後、図中(a)の付近で、検査空間を冷却する液体窒素(13ℓ)の投入を完了している。その後、室温環境下に見る、 $(R/bc)$ が不安定に変動する挙動は、液体窒素の投入を完了した約1分後に、殆どなくなり、一時的ではあるが、かなり安定した値 $(R/bc) \approx 1.33$ に落ち着く様子が見られる。しかし、この安定は、約0.7分間保持されるのみであり、その後は再び、 $1.28 \leq (R/bc) \leq 1.33$ 範囲で、変動を伴う挙動をふるまい、これが約1分間続くものとなる。このように、検査空間が冷却される初期的環境下にある $(R/bc)$ は、不安定な変動を繰り返しながら、一時的にその値を低下させ、より低い値に安定することで、徐々にその値を低下させて行くようである。この状況は、以後の低温域にも、同様の傾向が見られ、例えば、 $(- )3 < T(^{\circ}C) < (+)6$ では、 $(R/bc) \approx 1.28$ を0.24分間保持した後、 $1.22 < (R/bc) \leq 1.28$ の範囲で、0.57分間変動し、 $(R/bc) \approx 1.22$ へと、低下して行くように見られる。又、 $(- )73 \leq T(^{\circ}C) \leq (- )3$ の低温域でも、 $(R/bc)$ は、同様な経過を辿り、その値を低下させて行くように見られるが、この低温域では、前述の変動及び安定、に要する時間が短期に限られるようであり、かなり急激に、且つ



大きく低下して行くのが観測される。この傾向は、約  $(-73^{\circ}\text{C})$  付近の低温下に至り、一旦鈍る様相を示すものの、約 1 分後には再び、大きく低下しはじめ、例えば、 $(-115^{\circ}\text{C})$  付近の低温下に至ると、Pr 焼結体の  $(R/bc)$  は、 $(R/bc) \approx 0.5 (\Omega/bc)$  の極めて小さな低抵抗状態になるようである。さらに、 $(-160 \leq T (^{\circ}\text{C}) \leq -115)$  の低温環境下では、変動と安定を保持する時間が、増加する傾向にあり、このため、 $(R/bc)$  が急激に低下する状況も、やや緩慢となるが、 $(-160^{\circ}\text{C})$  付近の低温下に至る場合は、 $(R/bc) \approx 0.22$  となり、その値はさらに、極小的なものとなるようである。これは例えば、 $(R/bc)$  の監視テスターをショート (短絡) させる時の、ゼロ点誤差 ( $R_0 \leq 0.2$ )、に近い値であるともみられ、Pr 焼結体がゼロ抵抗状態、即ち、超伝導状態か、又はそれに極めて近い状態に置かれつつある時の、 $(R/bc)$  の値、であると考えられる。図 4 ではさらに、Pr 焼結体の冷却を進め、 $(-178^{\circ}\text{C})$  の低温下に至る  $(R/bc)$  の挙動を観測することができる。ここで、 $(-178 \leq T (^{\circ}\text{C}) \leq -168)$  の低温環境下においては、 $[(R/bc) \approx 0.11]$  と観測されるのであり、これは Pr 焼結体が超伝導状態にあることを示唆する値としても、注目すべき極小的な値であるように思われる。

#### 4.1 比較基準とする焼結体の低温抵抗特性

低温環境下における、Pr 焼結体の抵抗特性には、前述するように、本報の検査装置を使用して観測を行う場合でも、超伝導体を持つ、特有の抵抗特性に酷似する挙動が観測される。しかし、とくに「ゼロ抵抗状態」を示唆する  $(-180^{\circ}\text{C})$  付近の低温環境下に至る  $(R/bc)$  については、「ゼロに極めて近い状態になる」のを観測したのみに、留まるものであり、「ゼロに等しい状態」を観測したわけではないので、Pr 焼結体が、この低温下で超伝導状態に「なるか、否か」については、依然として不明である。そこで本報では、Y 系物質よりなる焼結体について、

- (1) 典型的な、超伝導体の低温特性を示す焼結体、
  - (2) 超伝導体と半導体の両特性を示す、焼結体、
- の両者を作成し、Pr 焼結体の低温抵抗特性を比較検討することにした。ただし、後者(2)については、この種の焼結体を報告する例がこれまでみられないことに関連し、呼称名が定まらず不便である。そこで、(2)に該当する焼結体を、本報では以後、「KOUKI, 1」と命名し、その便に供することにした。さて、先ず(1)に該当する焼結体を図 5 に示す。ここで、浮上しているのは、磁束密度  $0.15(\text{T})$  の磁石であり、その下でベースになっているのが、超伝導体特有の低温特性を示すとみられる焼結体(1) (=Y 系超伝導体)である。図 5 は又、焼結体(1)と磁石

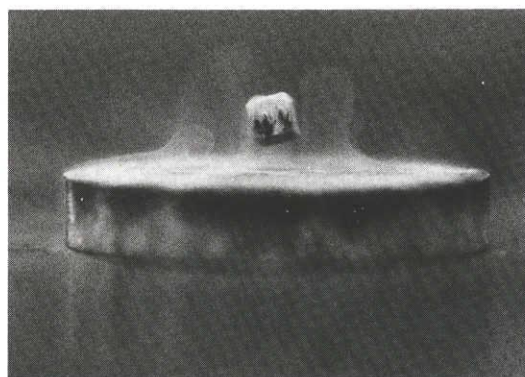


Fig 5. Superconductor to be compared with Pr sintered conductors.  
The magnet of magnetic flux density  $[0.15(\text{T})]$  floating.

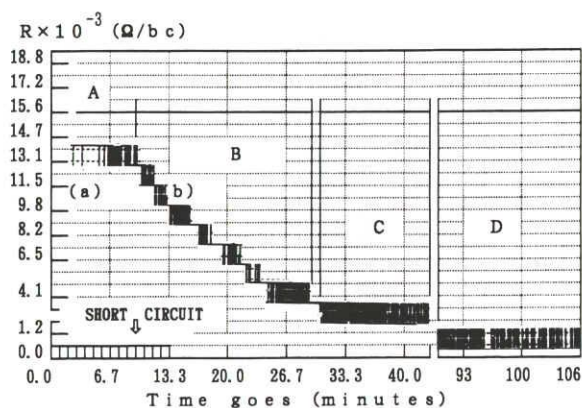


Fig 6. The low temperature resistance characteristics of Superconductors consisting primarily of yttrium.

- A: The vessel around the inspection space is filled with liquid nitrogen.
- B: Changes in the value of resistance between contact terminals of (b) and (c) on the superconductors ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ).
- C:  $(R/bc)$  approaches to the area of short circuit.
- D:  $(R/bc)$  is approximately equal to zero.

の両者をともに、直接、液体窒素に浸漬した後、液体窒素の沸騰がおさまるのを見はからい、焼結体(1)、に続いて磁石を室温空気中に取り出し、予め室温 (約  $25^{\circ}\text{C}$ ) 環境下に準備した木製の板の上に置いて、これを撮影したものである。故に、この焼結体の  $(T_c)$  は、少なくとも、液体窒素の沸点より高温であると言え、又、「ゼロ抵抗」と言われる<sup>4)</sup>状態も、その温度範囲に存在しなければならないことになる。図 6 は、Pr 焼結体の低温抵抗特性を観測したのと同様の方法 (3.1) により、焼結体(1)の低温抵抗特性を観測した結果である。ここで、室温 ( $25.1^{\circ}\text{C}$ ) 下における  $(R/bc)$  は約  $13 \times 10^{-3} (\Omega/bc)$  であり、図中(a)の付近で、検査装置の所定部に、液体窒素 (13 l) を投入することが完了していると見られ、その約 3 分後には、焼結体(1)の  $(R/bc)$  が  $11.8 \times 10^{-3}$

( $R/bc$ ) (以後単位を略) 位に低下し始めるようである。これはその後、約3.5分間、 $11.8 \leq (R/bc) \leq 13.1$  の範囲で変動を繰り返してから、約0.47分間安定し、( $R/bc$ )  $\doteq 11.8$  となるようである。その後は、再び  $10.5 \leq (R/bc) \leq 11.8$  の範囲で変動し始め、この変動を約1.4分間続けた後、( $R/bc$ )  $\doteq 10.5$  に低下する。又、一旦 ( $R/bc$ ) が低下する後は、一時的に安定した値を保持し、「安定・変動・安定」の形式的な過程を繰り返しながら、低下すると見られるが、例えば、( $R/bc$ ) が (10.5) から (9.2) に低下する ( $-15^\circ\text{C}$  付近の低温下では、 $R/bc \doteq 10.5$  に安定することなく、急激に低下するようすも見られる。このように、( $-15^\circ\text{C}$  付近における ( $R/bc$ ) は、常にその値を安定させることなく、変動的な値をとりながら、急速に低下して行くようであるが、( $-43^\circ\text{C}$  付近の低温下に至ると、一時的に ( $R/bc$ )  $\doteq 9.2 \times 10^{-3}$  の値で、再び安定するようすが見られる。しかし、この安定は、僅か15秒程の短いものであり、間もなく  $7.9 \times 10^{-3} \leq (R/bc) \leq 9.2 \times 10^{-3}$  の範囲で変動し始め、この変動を約2.35分間続けた後、一段階低い ( $R/bc$ )  $\doteq 7.9 \times 10^{-3}$  の値に、約30秒間、安定するようになる。従って、焼結体(1)が急速に冷却される、とみられる、この付近の低温域 ( $-15 \geq T(^{\circ}\text{C}) \geq (-)53$  では、「安定から変動ではなく、変動から安定」の順位に、( $R/bc$ ) の低下する形式が変わるとともに、安定する時間が徐々に長くなるように見られる。又、( $-53 > T(^{\circ}\text{C}) \geq (-)115$  の低温域では、さらに、この傾向が強まり、焼結体(1)の冷却が急速に進む状況下であっても、( $R/bc$ ) は、比較的安定した値を示しながら、段階的に低下して行き、( $R/bc$ )  $\doteq 4.0 \times 10^{-3}$  程度の、僅かな抵抗値を持つ状態、になると見られる。又、( $-115 > T(^{\circ}\text{C}) \geq (-)140$  付近の低温下では、( $R/bc$ ) がさらに僅かとなり、 $4.0 \times 10^{-3} > (R/bc) \geq 2.6 \times 10^{-3}$  範囲の値に低下するなど、徐々にゼロ抵抗状態に近づくように見られるが、これ以下の低温下、即ち、( $-140 > T(^{\circ}\text{C}) > (-)165$  では、 $2.6 \times 10^{-3} > (R/bc) \geq 1.2 \times 10^{-3}$  の僅かな範囲にある抵抗値が、例えば、( $R/bc$ )  $\doteq 1.2 \times 10^{-3}$  まで低下し、ほぼ安定した状態となるのに、約37分間を要しているものであり、( $R/bc$ ) の低下速度が、この付近の低温下では、かなり小さくなるようである。従って、( $R/bc$ )  $\doteq 1.2 \times 10^{-3}$  が、ゼロ抵抗 [bc 端子間をショート (短絡) する] 状態に至るには、さらに、約50分間の変動状態を経過した後のことであり、この変動期間内で、既にゼロ抵抗状態に達している、と見られる無数の ( $R/bc$ ) が観測されるので、この間に ( $R/bc$ ) は、ゼロ抵抗状態に達している、と見ることもできるが、( $R/bc$ ) が「変動から安定」の形式順位で、低下し、さらに安定し始める様子が、図中の(C)点付近に見られるので、(C)点以後において、ゼロ抵抗状態になる、と見

ることもできる。いずれにせよ、焼結体(1)の超伝導化遷移温度 ( $T_c$ ) は、( $-178 \geq T_c(^{\circ}\text{C}) > (-)181$  の範囲にあるとみられる。

#### 4.2 「KOUKI, 1」焼結体

「KOUKI, 1」焼結体は、Pr 焼結体の低温特性を、比較検討するために、本研究で、とくに試作したのであり、超伝導体と半導体の両特性を合わせ持つ、焼結体である。従って、低温下では磁石の浮上を、又、室温下では、( $R/bc$ ) が、殆どゼロ状態になるのを、それぞれ確認することができる。Pr 焼結体の低温特性を、検討するに際しては、このような中間的な焼結体が是非とも必要である、として試作したのであり、この種の特性を持つ、焼結体についての報告例が、これまでに全く見られないことから、「KOUKI, 1」と呼称することについては、前述 [(4.1(2))] したとおりである。さて、図7は、第3次焼結処理直後の、室温下でみる「KOUKI, 1」焼結体の形状 ( $\phi 28$ ,  $t 3$ ) を示すのであり、図8は、液体窒素を冷却媒体とする低温環境下で、磁束密度 [ $0.4(\text{T})$ ] の強力な磁石を浮上させる「KOUKI, 1」を撮影したものである。又、Pr 焼結体の場合と同様の方法 (3.1) により、「KOUKI, 1」焼結体の低温抵抗特性を検査したところ、図9に示す挙動が観測される。ここでは、まず、室温 ( $25.0^\circ\text{C}$ ) 環境下での、( $R/bc$ ) が、テスターにより、( $R/bc$ )  $\doteq 30$  と測定されることから、その挙動を検討することができる。即ち、検査を開始する初期において、図中(a)の付近で、液体窒素の投入がなされ、続いて検査空間が冷却され始めること、になるのであるが、この段階での ( $R/bc$ ) は、ジュール熱による、焼結体自身の発熱に影響されるようであり、冷却とは、全く異なる環境下で、( $R/bc$ ) が低下しているように見られる。その後間もなく、液体窒素による冷却作用が、「KOUKI, 1」焼結体まで及ぶに至ると、( $R/bc$ ) は、変動と安定を繰り返しながら、徐々に増加して行くようである。しかし、例えば、( $-120^\circ\text{C}$ ) 付近の低温下では、急激に増大し、いっきに、その値を増大することがある等、大きな変動を伴うのも観察され、決して単調に増加するようには、みられないが、定性的には従って、温度が低下するのに伴い、「KOUKI, 1」焼結体の ( $R/bc$ ) は増加する、と見られるのであり、これは、図6に示したY系超伝導体の低温抵抗特性と比べ、全く逆行するような挙動が、観察されていることになるのである。さて、以上は「温度が低下するのに伴う、抵抗特性」であるが、逆の経緯、即ち、「温度が上昇するのに伴う、(KOUKI, 1) の抵抗特性」を観測することも、重要である。そこで、検査を終えた直後の「KOUKI, 1」焼結体を、これが低温下の検査端子に設置されている状態で、



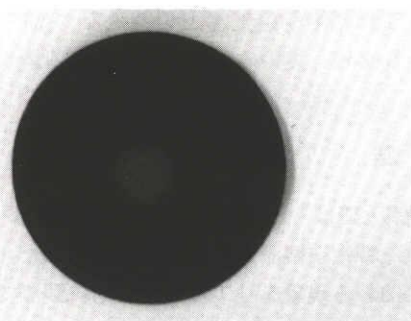


Fig 7. Sintered conductors with both superconductive and semiconductive characteristics.

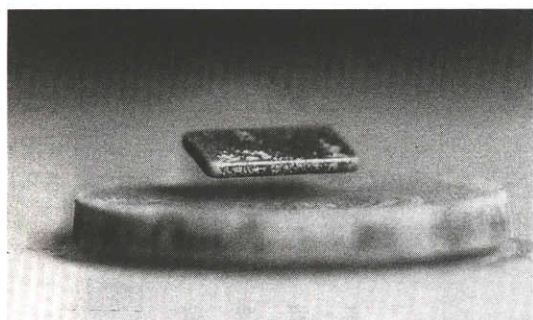


Fig 8. The magnet of magnetic flux density [0.4(T)] floating on the sintered conductor [Kouki, 1].

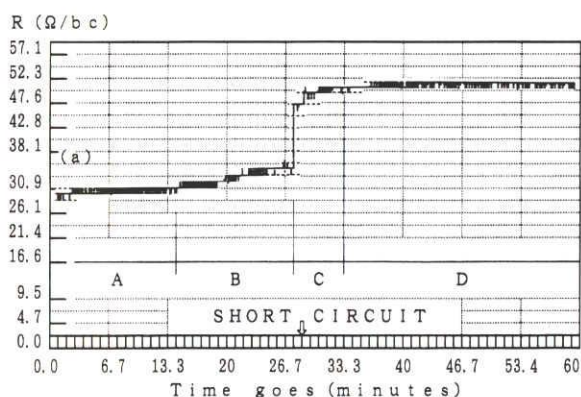


Fig 9. The low temperature resistance characteristics of sintered conductors with both superconductive and semiconductive one.

- A: The space around the inspection vessel is filled with liquid nitrogen.
- B: By reducing the temperature, (R/bc) increases gradually.
- C: (R/bc) suddenly increases greatly.
- D: (R/bc) reaches a constant when it reaches a certain value.

検査端子を固定する治具とともに、検査装置の中核部より、静かに取り出し、室温環境下に放置することで、「温度が上昇するに伴う、(KOUKI, 1) 焼結体の抵抗特性」を観測することにした。図10は従って、「KOUKI, 1」焼結体の昇温抵抗特性に該当するものであり、以下にこれを検討する。図10においては先ず、「KOUKI, 1」焼結体を、(−)180(℃)前後の低温環境

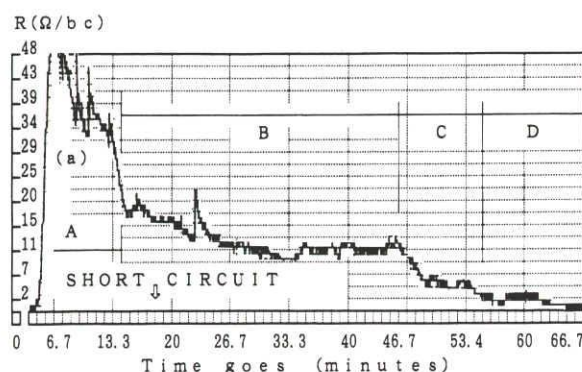


Fig 10. Resistance characteristics of sintered conductors [KOUKI, 1] when removed to the room at the temperature of 26(℃).

- A: (R/bc) suddenly decreases greatly.
- B: By raising the temperature, (R/bc) decreases gradually.
- C: (R/bc) approaches to the area of short circuit.
- D: (R/bc) is approximately equal to zero.

下から取り出し、室温(26℃)環境下に放置する当初の、(R/bc)の挙動が観測される。これは、図中(a)の付近における挙動に該当し、(R/bc)が激しく変動しながら、急激に低下して行く様子が見られるが、これは又、「KOUKI, 1」焼結体を、低温環境下にある検査空間から、室温環境下へ急に移動したことにより、影響される挙動とも見られ、急激な温度上昇に対し、(R/bc)が激しく変動しながら低下すると同時に、信号源となる(R/bc)の変化を受信するセンサー電圧が、激しく変動しながら低下して行くのが観測されている。従って、図10は「KOUKI, 1」焼結体の昇温特性を示すものとみられるが、これによれば、温度が上昇するに伴い、(R/bc)は、安定と変動を繰り返すものの、着実に低下して行く、というのであり、室温環境下に至る時は、殆ど「ゼロ抵抗状態」になるという、意外な挙動が観測されるのである。即ち、ゼロ抵抗状態が、Y系超伝導体の約(−)180(℃)付近で観測されるのに比較すると、「KOUKI, 1」焼結体では、それが、室温 {(+)26(℃)} 付近で観測される、ということであるから、意外と言うより、先ずは、観測システムの誤作動を疑いたいくらいである。しかし、観測システムの検定(例えば図3)は、観測する事前において、そのつど毎回実行しており、問題がないこと、また、Y系超伝導体(図5)の低温抵抗特性(図6)について、納得できる結果が得られていること、等を考慮すると、やはり「KOUKI, 1」焼結体が「ゼロ抵抗状態」となるのは、室温 {(+)26(℃)} 付近の、かなり高温環境下である、と観測するしかないのである。ところで、温度が上昇するに伴い、抵抗値が低下する例としては、半導体サーミスターがよく知られるが、これは、「KOUKI, 1」焼結体に観測される抵抗特性、即ち、「高温でゼロ抵抗状態となり、低温で磁気浮

上現象を示す」ものではなく、「KOUKI, 1」焼結体とは、温度の変化に対応して、抵抗が変化して行くようす（即ち、抵抗特性）が似ているだけであり、物性的には、全く異なる挙動を示しているようにも、みられるのである。

#### 4.3 Pr 焼結体との比較検討

Pr 焼結体、Y 系超伝導体、「KOUKI, 1」焼結体の、それぞれ、特異な物性をもつ焼結体について、磁気浮上、ゼロ抵抗、等の超伝導体が示す特有の現象にのみ、的を絞り、その比較検討を試みることは、低温環境下でみられる Pr 焼結体の「不審な挙動」を理解する上で、重要な暗示を呈するものとみられる。そこで、先ず、低温環境下でみられる Pr 焼結体の「不審な挙動」とは、どのようなものであるか、についてを要約すると、先ず、この現象は、Pr 焼結体自身の浮上に関するものであり、

- (1) 「ゼロ抵抗状態」が観測される低温下の磁石面上で、Pr 焼結体は、浮上して静止するのではなく、僅かに浮上して、滑空しながら移動する。
- (2) この、言わば「滑空現象」は、平滑面であれば、木製の板面上でも観測される。

等と、紹介できる不審な現象である。又、この滑空現象はゼロ抵抗状態が観測される（－）180(℃) 付近の低温下で、約10秒前後の短時間に限り観測されることから、マイスナー効果による磁気浮上によると、みられている<sup>1)</sup>が通常認識される磁気浮上（図5、図8）とは、趣の異なるものであり、これまでにも、不審な現象としての印象を残していた。しかし、本報における観測によれば、温度の低下に伴う Pr 焼結体の抵抗特性（図4）は、定性的に、

- (1) Y 系超伝導体の低温抵抗特性(図6)に酷似し、これと同様の「ゼロ抵抗状態」に至る。
  - (2) 「段階的に低下し、ゼロ抵抗状態に至る」とする経緯は、前報の観測結果とも一致する。
- 等、超伝導体に特有の挙動を呈示しており、「滑空現象」

は、これに伴う磁気浮上の特殊な CASE であるとする可能性を残しているようにもみられる。

## 5. 結 言

前報<sup>1)</sup>では、Pr 焼結体の超伝導性に関わる幾つかの重大な特性が観測されることを報告した。本報は、超伝導に関わる現象をリアルタイム的に観測できるよう、新たな観測システムを構築し、前報の報告結果に対する検証的な実験を試みたものである。その結果、

- (1) Pr 焼結体の低温抵抗特性については、前報に報告した結果に相違がないこと。
- (2) 本報で呼称する「KOUKI, 1」焼結体は、高い温度環境下で「ゼロ抵抗」状態になる可能性があること。等がわかった。しかしながら、この内とくに(2)については、今後も流動的な部分を多分に残しており、さらに慎重な検討を加えることが必要である。

## 参 考 文 献

- 1) 杉本光毅：連続長時間処理による Pr 焼結体の低温抵抗特性，名古屋工業大学紀要VOL48，p171-179 (1996)
- 2) M.Murakami: MELT PROCESS, FLUX PINNING AND LEVITATION, PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH-T<sub>c</sub> SUPERCONDUCTORS VOL.1, p213-p268(1992)
- 3) 杉本光毅：DOS 制御の処理環境下で得る Pr 焼結体の低温抵抗特性，名古屋工業大学紀要VOL47，p203-211(1995)
- 4) J.W.Ekin: PREPARATION OF LOW RESISTIVITY CONTACTS FOR HIGH-T<sub>c</sub> SUPERCONDUCTORS, PROCESSING AND PROPERTIES OF HIGH-T<sub>c</sub> SUPERCONDUCTORS VOL.1, p371-p405(1992)