

# A15 型 $Nb_3(Al, Ge)$ の超伝導臨界温度と格子定数<sup>\*1</sup>

阿部 聡子<sup>1</sup> 伊藤 孝<sup>2,\*2</sup> 篠田 哲守<sup>1</sup> 清宮 義博<sup>1</sup>

<sup>1</sup>明星大学先端材料研究開発センター

<sup>2</sup>明星大学理工学部機械工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 4 (2003), pp. 193-196

© 2003 The Japan Institute of Metals

## Superconducting Transition Temperature and Lattice Parameter of A15-Type $Nb_3(Al, Ge)$

Satoko Abe<sup>1</sup>, Takashi Itoh<sup>2,\*2</sup>, Tetsumori Shinoda<sup>1</sup> and Yoshihiro Oya-Seimiya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Advanced Materials Reserch and Development Center, Meisei University, Himo 191-8506

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Meisei University, Himo 191-8506

The dependence of the superconducting critical temperature  $T_c$  on composition has been investigated for A15-type  $Nb_3Al$  compounds. The  $T_c$  and the composition of the samples have been determined by the specific heat measurement and exactly by the electron probe microanalysis (EPMA) measurements, respectively. The  $T_c$  is determined, on the other hand, by the magnetic flux transmission ratio through the sample. The  $T_c$  dependence on the Al composition determined by the specific heat measurement is the same as that by the magnetic flux transmission measurement. The determination of  $T_c$  by the magnetic flux transmission give the macroscopic  $T_c$  of the samples where the composition and its distribution are certified by the EPMA measurements.

The superconducting critical temperature  $T_c$  and the lattice parameter are investigated for  $Nb_3(Al, Ge)$  compounds, whose Ge atoms go into the Al-site, in comparison with those of  $Nb_3Al$  compounds. The prepared samples  $Nb_{1-x}(Al, Ge)_x$  have the composition between  $0.22 \leq x \leq 0.26$ . The  $T_c$  is evaluated by the magnetic flux transmission ratio. The samples are characterized by the powder X-ray diffraction, and the lattice parameter is evaluated quantitatively by the Rietveld method. The  $T_c$  of  $Nb_3(Al, Ge)$  compounds shows above 18.0 K. The  $T_c = 18$  K of  $Nb_3(Al, Ge)$  compounds, which is equal to that of the stoichiometric composition of  $Nb_3Al$ , is strongly related to the Nb-ordering for the Nb-site. The ordering for the (Al, Ge)-site and the balance of among Nb, Al and Ge atoms in addition to the decrease of the lattice parameter is important to increase the  $T_c$  above 18 K. The solute region of A15-type  $Nb_3(Al, Ge)$  is larger than that of A15-type  $Nb_3Al$  at the side of the (Al, Ge)-rich composition.

(Received November 29, 2002; Accepted February 18, 2003)

**Keywords:** A15-type,  $Nb_3(Al, Ge)$ , superconducting transition temperature, magnetic flux transmission, specific heat, powder X-ray diffraction

## 1. 緒 言

化合物系超伝導体は、化学量論組成のときや長範囲規則度が高いときに、高い超伝導臨界温度( $T_c$ )を示す。A15型金属超伝導体についても同様の報告<sup>1-5)</sup>がなされており、化学量論組成が存在しない  $Nb_3Ge$  や、2273 K 近くの高温度でしか存在できない  $Nb_3Ga$  や  $Nb_3Al$  ほど高い  $T_c$  を示す傾向にある A15 型化合物を高い超伝導特性を有する実用材料に適用するときの問題点となっている。

A15 型  $A_3B$  では、A サイトは狭く、A 原子が形成する一次元鎖は共有結合性が高い<sup>9)</sup>と言われているのに対し、B サイトは非常に余裕のある空間が保たれている。環境に大きな差がある A サイトと B サイトでは、超伝導特性に対する役割にも違いがあることが推測される。このような基礎的知見を明確にすることは、材料創製に関して重要である。

我々は、これまで化学量論組成が安定に存在する  $V_3Ga$  に

関しては、V-rich 側組成域 (23~25 at% Ga) でも化学量論組成のときと同程度の高い  $T_c$  が保持され<sup>6,7)</sup>、 $Nb_3Al$  についても 22 at% Al 組成付近で化学量論組成に相当する高い  $T_c$  を示す<sup>8)</sup>ことを報告してきた。A15 型化合物が高い  $T_c$  を発現する要因は、主として A サイトの A の規則度が高いことにあると結論してきた。

本研究では、 $Nb_3Al$  化合物の  $T_c$  の組成依存性を透過磁束密度測定によって求め、比熱測定による結果と比較し、透過磁束密度測定の妥当性について議論した。次に、B サイトの役割を知るために、 $Nb_3Al$  の Al サイトに Ge 原子が置換している  $Nb_3(Al, Ge)$  化合物を作製し、 $T_c$  の組成依存性を調べた。 $Nb_3(Al, Ge)$  化合物は、非平衡条件下の作製法では 20 K を越える  $T_c$  が、平衡条件下では 18.6~19.4 K<sup>10)</sup> の  $T_c$  が報告されている。試料内の組成分布を調べるために EPMA を、格子定数を求めるために粉末 X 線回折を行った。その結果を  $Nb_3Al$  化合物と比較しながら、議論した。

\*1 2002 年 11 月 4 日日本金属学会秋期大会において発表

\*2 明星大学学生 (Undergraduate Student, Meisei University)

## 2. 実験方法

市販原料の Nb(99.9%), Al(99.999%), Ge(99.999%)を用いて、非消耗電極型アーク炉で化合物を作製した。その後、作製した試料を石英管に真空封入し、1373 K で 200 h の熱処理を行った。アーク溶解により作製した試料は、均質組成になりにくいいため、熱処理後に EPMA による組成分析を行った。100  $\mu\text{m}$  のビーム径を用い、無作為に 50 点分析位置を選択し分析を行った。分析範囲は、約 1.5 mm  $\times$  1.5 mm である。そして、組成分布が Gauss 分布を成している試料のみを取り上げ、その平均値を試料の組成値とし、以後の測定に使用した。

試料の評価と相の同定には、粉末 X 線回折(リガク社製 RINT2500, Cu-K $\alpha$ , 縦発散角 2.5 $^\circ$ ソーラスリット使用)を用いた。格子定数は、X 線プロファイルをリートベルト法(RIETAN-2000<sup>11</sup>)で解析することにより求めた。標準内部試料としては、CeO<sub>2</sub>(NIST 製 SRM674a)を用いた。

超伝導臨界温度 ( $T_c$ ) は、試料を透過する磁束密度を測定することによって求めた。透過磁束密度測定の模式図を Fig. 1 に示す。磁束の検出には縦型のホール素子を用い、検出面は磁束が試料を通過してくる側に直接接触するようにセットしている。ホール素子の磁束検出面積は 0.5 mm  $\times$  1.25 mm である。測定するとき試料に与える磁場は 100e とした。Nb<sub>0.780</sub>Al<sub>0.220</sub> (#0) の透過磁束密度を測定した結果を Fig. 2 (a) に示す。試料を透過する磁束密度は、マイスナー効果のため  $T_c$  より低い温度で減少する。 $T_c$  より高い温度での透過磁束密度を  $B_{\text{high}}$ ,  $T_c$  より低い温度での透過磁束密度を  $B_{\text{low}}$  とすると、磁束透過率  $\beta$  を  $(B - B_{\text{low}}) / (B_{\text{high}} - B_{\text{low}}) \times 100$  (%) と定義することができる。磁束透過率が低下し始める点を転移の開始点  $T_{\text{onset}}$ ,  $0.5\beta$  となった温度を  $T_c$  とした。

## 3. 実験結果・考察

### 3.1 超伝導臨界温度 $T_c$ の決定方法

超伝導臨界温度  $T_c$  の測定方法としては、四端子法や帯磁

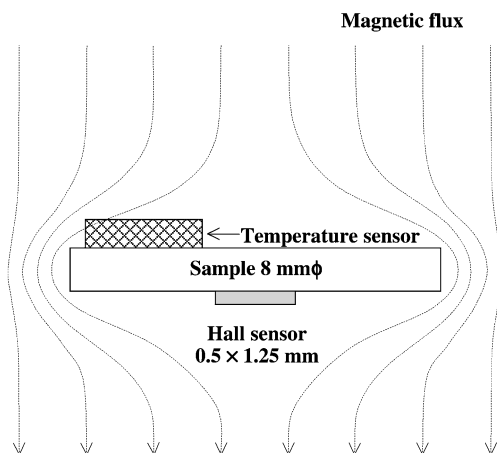


Fig. 1 Schematic diagram of magnetic flux density measurement.

率法, 比熱測定法がよく知られている。四端子法や磁化率法は、試料中の微粒子が原因となって起こる遮蔽効果を受けやすい。そのため、アーク溶解で作製したようなバルク試料の場合、四端子法や磁化率法では  $T_c$  を過大評価してしまう可能性が高く、最適な方法は比熱測定である<sup>5)</sup>。比熱は、遮蔽効果の影響を全く受けず、試料内の組成分布に対応した、バルク全体を代表する  $T_c$  を示すからである。そこで、Nb<sub>0.780</sub>Al<sub>0.220</sub> (#0) について、今回  $T_c$  を決定するために用いた透過磁束密度による測定結果を、比熱測定の結果と Fig. 2 (a) で比較した。比熱測定には PPMS (Quantum Design Inc., USA) を用い、試料のサイズは、2.5 mm  $\times$  2.5 mm, 厚さ 0.5 mm とした。Nb<sub>0.780</sub>Al<sub>0.220</sub> の転移の開始  $T_{\text{onset}}$  は、 $C/T$  がジャンプした温度 (= 18.4 K) である。また、転移による  $C/T$  ジャンプ前後の常伝導相と超伝導相の  $C/T$  曲線をそれぞれ外挿し、その外挿値と実際の  $C/T$  値との差の合計が常伝導相側と超伝導相側で等しくなる温度を  $T_c$  (= 17.9 K) とした<sup>7)</sup>。透過磁束密度測定から得られた  $T_{\text{onset}}$  は 18.3 K,  $T_c$  は 18.0 K であり、比熱測定により得られた値とほとんど一致した。

バルク試料の  $T_c$  を調べる際には、遮蔽効果の排除のため試料を粉末にして、磁化の変化から求める方法もよく利用されている。そこで、Nb<sub>0.780</sub>Al<sub>0.220</sub> を粉末にし、MPMS-5 (Quantum Design Inc., USA) を用いて磁化測定した結果を Fig. 2 (b) に示す。粉末試料に 100e の磁場をかけて測定を

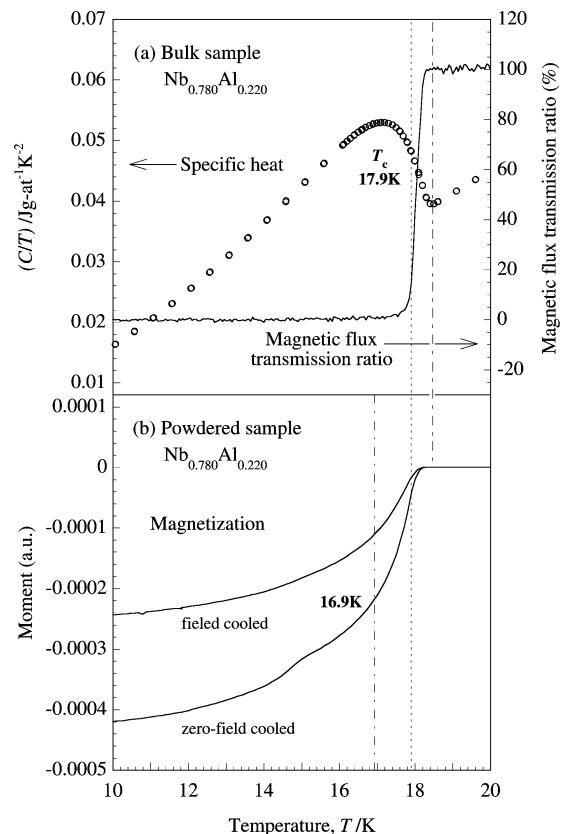


Fig. 2 Temperature dependence of (a) magnetic flux transmission ratio and specific heat: Bulk sample #0 in Table 1 (Nb<sub>0.780</sub>Al<sub>0.220</sub>).  $T_c$  is about 17.9 K. (b) magnetization: Powdered sample #0.  $T_c$  is about 16.9 K.

行った。磁化測定は比熱や透過磁束密度測定より感度が高いにもかかわらず、磁化が低下し始める転移開始点  $T_{onset}$  がわずかの差ではあるが最も低い。また最低磁化値の 1/2 の磁化を示した温度を  $T_c$  とすると 16.9 K となり、比熱や透過磁束密度測定の結果より約 1 K 低かった。  $T_c$  だけではなく  $T_{onset}$  も低下していたということから、粉末にする際に歪みが入ってしまったことが低下の原因ではないかと推測している。

他の組成の  $Nb_3Al$  化合物についても、比熱と透過磁束密度の測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。どの組成においても、  $T_c$  の値はほとんど一致した。 EPMA による詳細な分析の結果試料内の組成分布が Gauss 分布を成していると確認できたバルク試料に限れば、粉末にして磁化測定を行うより、透過磁束密度測定は十分に比熱測定に相当するバルク試料の  $T_c$  を与えることができると結論した。本実験では、  $Nb_3(Al, Ge)$  化合物の  $T_c$  を透過磁束密度測定から求め、その結果を  $Nb_3Al$  化合物と比較した。

### 3.2 $Nb_3(Al, Ge)$ の超伝導臨界温度 $T_c$ と格子定数

作製した  $Nb_3(Al, Ge)$  化合物 (sample #1~#5) の組成、  $T_{onset}$ ,  $T_c$ , 格子定数を、  $Nb_{0.780}Al_{0.220}$  (sample #0) とともに Table 1 にまとめた。

$Nb_3(Al, Ge)$  化合物の (Al, Ge) 組成に対する  $T_c$  の変化を、  $Nb_3Al$  化合物とともに Fig. 4 に示す。1373 K における

$Nb_3Al$  の固溶域は 18~22 at% Al である<sup>12)</sup> のに対して、今回は 22~26 at% (Al, Ge) 組成の  $Nb_3(Al, Ge)$  化合物を作製した。どの試料についても、  $Nb_{0.780}Al_{0.220}$  とほぼ同じかそれ以上の  $T_c$  を示した。  $Nb_{0.780}Al_{0.220}$  (#0),  $Nb_{0.780}Al_{0.149}Ge_{0.070}$  (#1) と  $Nb_{0.776}Al_{0.183}Ge_{0.041}$  (#2) は、ほぼ同じ約 18 K の  $T_c$  を示し、粉末 X 線回折から全て A15 相の単相であることを確認した。3 つの試料はともに約 22 at% (Al, Ge) であり、A サイトは Nb 原子で占められ、残り 3 at% の Nb 原子が B サイトに入っていると考えられる。Ge の組成が多いほど B サイトの規則度は低く、その結果全体の規則度も低くなるので、#1 試料の全体の規則度が最も低い。しかしながら、B サイトの規則度の低下に対して  $T_c$  の低下はわずかであり、18 K 近い値が保たれている。したがって、化学量論組成の  $Nb_3Al$  に匹敵する 18 K 程度の  $T_c$  は、Ge の存在に関係なく Nb の組成で決まり、B サイトの規則度はほとんど影響しないものと考えられる。

約 18.5 K の  $T_c$  を示した  $Nb_{0.762}Al_{0.210}Ge_{0.029}$  (#3) と  $Nb_{0.758}Al_{0.175}Ge_{0.067}$  (#4) の試料についても、同様のことが当てはまる。#3 と #4 の試料について、粉末 X 線回折の結果を Fig. 5 に示す。#3 の試料はほぼ A15 相の単相であるが、#4 の試料には  $2\theta$  が 35~45° の間にはっきりと  $\sigma$  相のピークが現われており、A15 相との二相共存状態にあることがわかる。ただし、#3 の試料にもわずかながら  $\sigma$  相のピークが現われているため、#3 の試料中の A15 相と #4 の

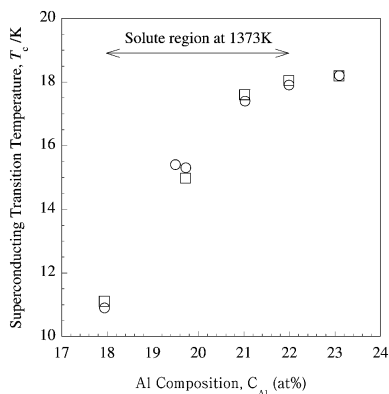


Fig. 3 Composition dependence of  $T_c$  in  $Nb_3Al$  compounds. Open square: determined by magnetic flux transmission ratio, circle: determined by specific heat.

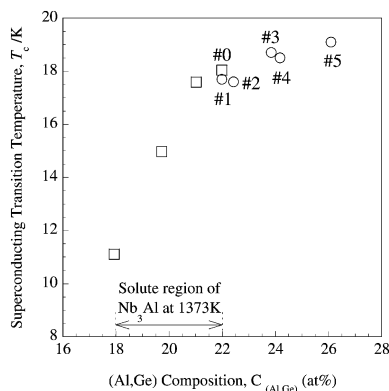


Fig. 4 Composition dependence of  $T_c$  in  $Nb_3(Al, Ge)$  compounds determined by magnetic flux transmission ratio compared with  $Nb_3Al$  compounds. Open circle:  $Nb_3(Al, Ge)$  compounds, square:  $Nb_3Al$  compounds.

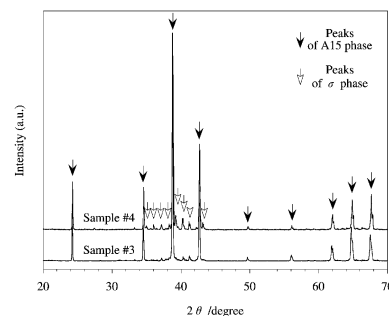


Fig. 5 Powder X-ray diffraction for  $Nb_{0.762}Al_{0.210}Ge_{0.029}$  (sample #3) and  $Nb_{0.758}Al_{0.175}Ge_{0.067}$  (sample #4).

Table 1. Nb composition  $C_{Nb}$ , Al composition  $C_{Al}$ , Ge composition  $C_{Ge}$ , (Al, Ge) composition  $C_{(Al, Ge)}$ , onset of superconducting transition  $T_{onset}$  and superconducting transition temperature  $T_c$  determined by magnetic flux transmission, and lattice parameter  $a$  of  $Nb_3(Al, Ge)$  compounds.

Sample #	$C_{Nb}$ (at% Nb)	$C_{Al}$ (at% Al)	$C_{Ge}$ (at% Ge)	$C_{(Al, Ge)}$ (at% (Al, Ge))	$T_{onset}/K$	$T_c/K$	$a/nm$
#0	78.0(4)	22.0(4)	0.0	22.0	18.3	18.0	0.518749(5)
#1	78.0(8)	14.9(5)	7.0(5)	22.0	19.0	17.7	0.51776(1)
#2	77.6(10)	18.3(7)	4.1(4)	22.4	18.9	17.6	0.51802(1)
#3	76.2(7)	21.0(6)	2.9(2)	23.8	19.1	18.7	0.518452(8)
#4	75.8(9)	17.5(6)	6.7(4)	24.2	19.5	18.5	0.51775(1)
#5	73.9(8)	19.5(6)	6.6(4)	26.1	19.5	19.1	0.51770(1)

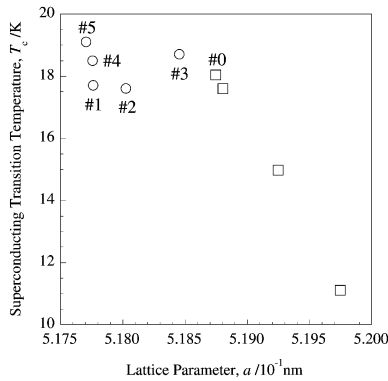


Fig. 6 Composition dependence of lattice parameter in  $\text{Nb}_3(\text{Al, Ge})$  compounds compared with  $\text{Nb}_3\text{Al}$  compounds. Open circle:  $\text{Nb}_3(\text{Al, Ge})$  compounds, square:  $\text{Nb}_3\text{Al}$  compounds.

試料中のそれとて、組成の差はわずかであると考えられる。したがって、同じ (Al, Ge) 組成でも、#4 の試料の方が Ge 組成が多い分 B サイトの規則度は低いはずだが、#3 と #4 の  $T_c$  の差はほとんどない。また、26 at% (Al, Ge) 付近の組成である  $\text{Nb}_{0.739}\text{Al}_{0.195}\text{Ge}_{0.066}$  (#5) 試料も、A15 相と  $\sigma$  相の二相共存状態にあった。Ge の組成を変化させて確認する必要があるものの、Ge を混ぜることにより A15 相の固溶域は化学量論組成側に 24 at% (Al, Ge) 組成付近まで広がる可能性があることを示している。100  $\mu\text{m}$  のビーム径で EPMA 分析した結果には、二相共存の状態は現われていないため、#4 と #5 試料中の  $\sigma$  相は 100  $\mu\text{m}$  よりかなり小さな微粒子の状態にあると考えられる。

次に、超伝導臨界温度  $T_c$  の格子定数依存性を Fig. 6 に示す。約 22 at% (Al, Ge) であった #0, #1 と #2 の試料については、Ge の組成が増えるに従い格子定数が大きく減少しても、 $T_c$  に変化がなかったことがわかった。#3 と #4 の試料についても同様に、Ge 組成が多い #4 試料の方が格子定数は非常に小さくなっているにも関わらず、 $T_c$  に大きな変化はない。それに対して、格子定数がほとんど同じである #1, #4 と #5 の試料では、 $T_c$  が上昇していた。3 つの試料における Ge の組成は、ほぼ同じ 7 at% Ge である。(Al, Ge) の組成が少ない試料から順に、#1, #4, 最も多いのが #5 となっている。つまり、#5 試料の Nb 組成が最も少なく、3 つの試料の中では B サイトの規則度が高く保たれている。#1 と #5 の試料では、1 K 以上の  $T_c$  の上昇が確認できた。#4 と #5 の試料はともに二相共存状態にあるので A15 相の組成は明確ではない。ただ、#5 試料の (Al, Ge) 組成は #4 試料より 2 at% 程度多いため、 $\sigma$  相の生成量が多い。そのため、#5 試料に見られる  $\sigma$  相のピーク強度は #4 試料のそれより 1.5 倍高くなっており、その組織の状態も  $T_c$  に影響している可能性がある。

一般的に、格子定数が小さいほど  $T_c$  は高くなることが知

られているが、18 K 以上の  $T_c$  を目指して  $\text{Nb}_3(\text{Al, Ge})$  化合物を作製するときには、単に格子定数が小さいだけでは不十分である。格子定数の減少とともに、B サイトの規則度を高く保つことができるよう、Al と Ge そして Nb のバランスを考慮することが重要である。また、今回作製した試料の  $T_c$  は、報告されている値より少し低めであるが、作製条件により  $T_{\text{onset}}$  値まで高くなる可能性が残っている。作製条件の考慮や、組成をさらに系統的に変化させていくことが今後必要であると考えている。

#### 4. 結 論

A15 型化合物超伝導体である  $\text{Nb}_3\text{Al}$  について、EPMA による詳細な組成分析と組み合わせたときに、透過磁束密度の測定から得られる  $T_c$  は、比熱測定から求めた結果とはほぼ一致することを示した。作製した試料  $\text{Nb}_{1-x}(\text{Al, Ge})_x$  ( $0.22 \leq x \leq 0.26$ ) について、透過磁束密度測定による  $T_c$  と格子定数を求めた。化学量論組成時の  $\text{Nb}_3\text{Al}$  の  $T_c$  値である 18 K までは、 $T_c$  は A サイトの A の規則度に強く依存し、Ge を含む含まないに関係なく Nb の組成で決まると考えられる。18 K 以上の  $T_c$  を求めて Ge を導入する場合、格子定数の減少だけではなく、B サイトの規則度を高く保つように、Al と Ge, Nb をバランスさせることが重要であると結論した。

本研究において、比熱測定をさせていただきました東京工業大学 伊藤 満教授、磁化測定をさせていただきました物質材料研究機構 菊池章弘博士に感謝いたします。また、透過磁束密度測定に関してサポートして下さいました明星大学 山口俊久教授、EPMA 分析に関しては明星大学 川島希世子氏に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) A. Junod, J.-L. Staudenmann, J. Müller and P. Spitzli: *J. Low Temp. Phys.* **5** (1971) 25-43.
- 2) R. Flukiger and J.-L. Staudenmann: *J. Less-Common Met.* **50** (1976) 253-273.
- 3) T. F. Smith, T. R. Finlayson and R. N. Shelton: *J. Less-Common Met.* **43** (1975) 21-32.
- 4) S. Moehlecke, A. R. Sweedler and D. E. Cox: *Phys. Rev. B* **21** (1980) 2712-2716.
- 5) R. Flukiger, J. L. Jorda, A. Junod and P. Fischer: *Appl. Phys. Commun.* **1** (1981) 9-30.
- 6) S. Abe, T. Kadokura, T. Shinoda and Y. Simiya: *J. Japan Inst. Metals* **65** (2001) 795-798.
- 7) S. Abe, T. Kadokura, T. Yamaguchi, T. Shinoda and Y. Seimiya: *J. Low Temp. Phys.* (to be published).
- 8) S. Abe, S. Noguchi, T. Shinoda and Y. Seimiya: *J. Japan Inst. Metals* **66** (2002) 893-896.
- 9) J.-L. Staudenmann, P. Coppens and J. Müller: *Solid State Commun.* **23** (1976) 29-33.
- 10) B. K. N. Christensen, S. E. Rasmussen and J. Thygesen: *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 108-110.
- 11) F. Izumi and T. Ikeda: *Mater. Sci. Forum* **198** (2000) 321-324.
- 12) J. L. Jorda, R. Flukiger and J. Müller: *J. Less-Common Met.* **75** (1980) 227-239.