

Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} 超伝導体の Cu サイト置換効果

電子材料学講座 池部研究室 川村 広貴

<序論>

高温酸化物超伝導体は複雑な結晶構造を持つが、共通の特徴として2次元的なCuO₂面を持つことが上げられる。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}はT'相構造と呼ばれる結晶構造を持つ。Nd₂CuO₄における+3価のNdを+4価のCeで置換することにより、CuO₂面の電荷が-2価から-3価の方にずれる。この-2価からのずれに対応する負電荷(電子)はCuO₂面を伝導するキャリアとしてふるまう。

CeをドーブしないNd₂CuO₄は半導体的な電気抵抗率の温度依存性を示すが、Ceをドーブすることで、電気抵抗率が減少するとともに低温での発散が弱まる。X=0.14付近で突然超伝導性が現れ、超伝導転移温度T_cは、Ce濃度X=0.15で最大値(約20K)をとり、X=0.18付近で超伝導が消失することが報告されている。このことは、本研究室の以前からの研究でも明らかになっている。又、この系のCuサイトを他の元素で置換し、超伝導性と種々の物理的性質の関係が数多く調べられている。

本研究は、超伝導転移温度(T_c)の最大値を与えるNd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ}においてCuサイトをZn、Niでそれぞれ0.5%~4%、Feで1%~10%の範囲で置換した試料を作製し、電気抵抗率と置換効果の関係を検討した。

<試料作製>

Nd₂O₃、CeO₂、CuO、ZnO、NiO、Fe₂O₃の原料粉をそれぞれの組成比で、約1時間混合した。この粉末を880°Cで18時間焼結し粉碎し、混合した後に、同じ焼結を再度行い、これを仮焼とした。次に仮焼した粉末を混合し、ペレット状に成形して空气中1100°Cで18時間焼結し、これを本焼とする(この過程までにできた試料を→as-sinterと呼ぶ)。次に、20cc/minのArガス中で18時間970°Cで還元熱処理(この過程をAnnealと呼ぶ)を行った。

<実験及び考察>

電気抵抗率測定は、4KGM冷凍機を用い直流四端子法で行った。Fig1、Fig2、Fig3にそれぞれ各Zn置換、Ni置換、Fe置換における電気抵抗率と温度の関係を示す。置換していない試料は、20KでT_cendを示した。Znで置換した系は、全ての濃度でT_consetを示し、0.5%~2%までは、T_cendを示し、4%では、T_cendは見られなかった。Zn濃度の増加に伴い、電気抵抗率の絶対値が増加する報告例があったが今回の検討では、そのような結果が得られなかった。しかし、T_cに関してはZn濃度の増加でT_conset、T_c2ndonset、T_cendの全ての値が減少、つまりT_cが抑制されていた。又、Ni

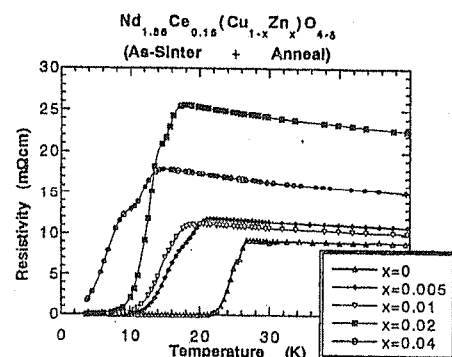


Fig.1 電気抵抗率-温度特性(Zn置換)

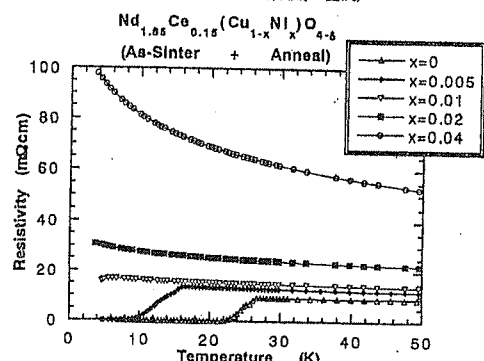


Fig.2 電気抵抗率-温度特性(Ni置換)

で置換した系は、0.5%、1%で $T_{c\text{onset}}$ を示し、0.5%以外では $T_{c\text{end}}$ は見られなかった。そして、Ni 濃度の増加に伴い、電気抵抗率の絶対値の増加が見られた。Ni 量 0.5%の $T_{c\text{end}}$ は、7Kでありこれは置換されていない $T_{c\text{end}20\text{K}}$ から非常に減少していることから Ni は非常に T_c を抑制することが分かった。次に Fe で置換した系では、1%~10%のすべてで $T_{c\text{onset}}$ そして $T_{c\text{end}}$ が見られた。Fe 濃度の増加に伴う電気抵抗率の絶対値は、2%、4%の試料を除けば増加した。又、 T_c に関しては、1%~4%では $T_{c\text{onset}}$ 、 $T_{c2\text{ndonset}}$ 、 $T_{c\text{end}}$ の抑制は、ほとんどされなかった。又、10%の試料でも $T_{c\text{end}}$ が 13K、と Fe は Zn、Ni に比べて非常に T_c が抑制されにくいのが分かった。次に Fig4 に $T_{c\text{onset}}$ の不純物濃度依存性について示す。Ni 置換が最も T_c を抑制したことが分かる。Zn 置換は、Ni 置換ほどではないが、確実に T_c を抑制した。そして、Fe 置換だが Fe 置換量 10%でも、置換量 0.5%の Ni、Zn より $T_{c\text{onset}}$ が高くなった。次に Fig5 は磁場中での電気抵抗率と温度の関係を示す。磁場による影響がでるのは、Nd 系にはジョセフソン接合があり、これは非常に弱い接合で非常に壊れやすい。よって、磁場中ではジョセフソン接合が破壊され、超伝導にはならない。つまり、磁場に影響されやすい。このように考えると、 $T_{c2\text{ndonset}}$ から電気抵抗率が下がらないのは、ジョセフソン接合による影響が関係しているからと考えられる。又、1T ではジョセフソン接合がほとんど破壊されていると考えられる。

<まとめ>

電気抵抗率の測定結果から、Cu サイトを Zn、Ni、Fe で置換することによって超伝導の抑制の度合いに違いはあるが T_c を下げた。これらの場合を比較すると、 T_c の抑制の度合いが高い順に Ni、Zn、Fe の順であった。Ni 置換の結果は、磁性不純物が T_c を低下させるという AG 理論に合致している。又、Zn 置換の結果では、非磁性不純物は T_c に大きな影響を与えないという Anderson の定理があるが、非磁性不純物 Zn はかなりの T_c 抑制効果を示した。そして、磁性不純物 Fe で置換した結果が、置換量 10%でも Ni、Zn の置換量 0.5%より T_c が高くなった。以上の結果は、YBCO 系とは異なる。YBCO 系に対しては、非磁性不純物の Zn が最も T_c を下げ、次に磁性不純物の Ni、そして Fe の順と報告されている。Fe 置換は YBCO 系でも T_c の抑制の度合いが低く、特に 3%までは、ほとんど T_c が下がらなかったと報告している。そして、Nd 系の 2 段転移についてだが、Fig5 の検討から、ジョセフソン接合が磁場中で影響を受けて、その影響が $T_{c2\text{ndonset}}$ に現れると考えられる。

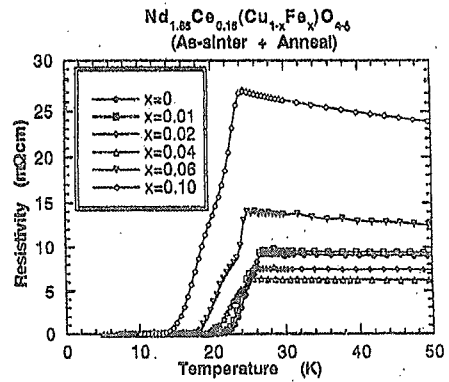


Fig.3 電気抵抗率-温度特性(Fe置換)

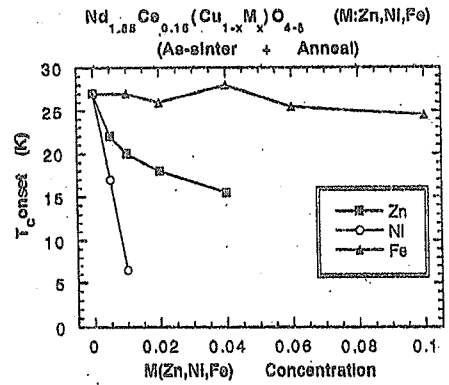


Fig.4 $T_{c\text{onset}}$ の不純物濃度依存性

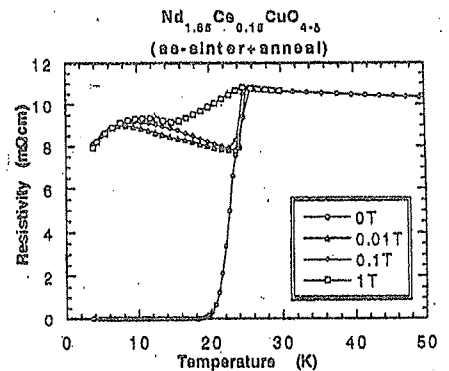


Fig.5 磁場中における電気抵抗率-温度特性