

1. 序論

1986年にBednorzとMullerが、La-Ba-Cu-O系で30Kを超える高温超伝導体を発見した。これらを引きかけに現在に至るまで、多くの研究者によって銅酸化物高温超伝導体に関する研究が進められてきた。

RE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (以下 RE214 : RE=希土類元素)は、T構造、T\*構造、T'構造の3種類の結晶構造をとる。T構造では、La214のLaサイトをAE(AE=Sr, Ba, Ca)で一部置換してホールドープ型高温超伝導体に、T'構造では、LN214(LN=La, Pr, Nd, Sm)のLNサイトをCe, Thで一部置換して電子ドープ型高温超伝導体、T\*構造では、Nd<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>のNdサイトをCeで、BaサイトをNaで一部置換してホールドープ型高温超伝導体になることが知られている。どの構造に安定化するかは、母物質RE214のREのイオン半径によって決まり、イオン半径の大きなLaではT構造が安定化し、イオン半径が小さな他のREではT'構造が安定化する。

現在のところ、母物質RE214系の物性評価に関する報告はあまり多くない。最近、T'構造のLN214(LN=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)の薄膜試料で超伝導を示すという報告や、T'構造のLa<sub>2</sub>RECuO<sub>4</sub> (RE=Y, Lu, Sm, Eu, Gd, Tb)の薄膜が作製され、キャリアドープがなくても超伝導を示すという報告がある。しかし、その超伝導発現の機構はまだ明らかになっていない。また、バルク試料での超伝導化に成功した例は存在しない。以上の背景をもとに本研究では、RE214系酸化物の焼結体を作製して物性評価を行い、RE214の熱的輸送特性や超伝導性について議論することを目的とする。

2. 実験方法

RE214焼結体は、市販の原料粉RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO粉末(ただし、Pr214の場合はPr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, CuO粉末)から固相反応法によって作製した。RE, Cuのモル比が2:1になるように原料粉を混合して焼結した。焼結の温度条件は、仮焼きはどのRE214も900℃で12時間行い、本焼きは、RE=La, Pr, Nd, Sm, Dyの場合は1150℃で72時間、RE=Gdの場合は1100℃で72時間それぞれ行った。粉末X線回折によって作製した試料の同定を行った。試料の電気抵抗率を直流四端子法によって300K~10Kまでの温度範囲で測定した。定常熱流法によって熱伝導率を、任意加熱法によって熱拡散率を300K~10Kまでの温度範囲で測定した。ただし、熱伝導率と熱拡散率の測定は同一セッティングで行った。

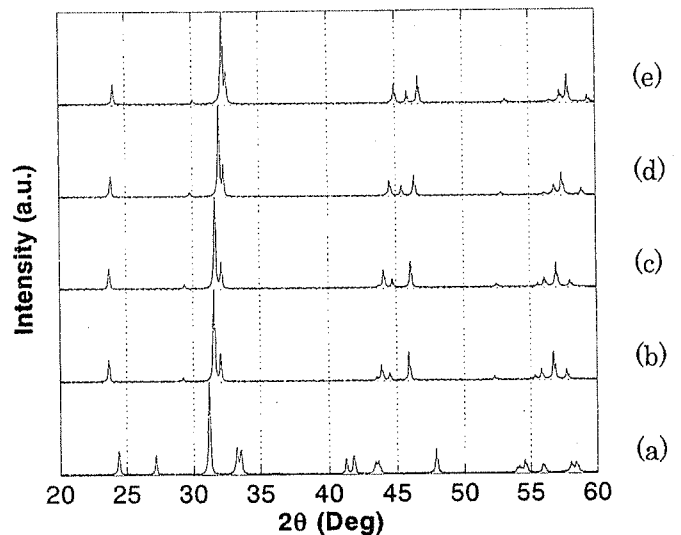


Fig.1 X-ray diffraction patterns of RE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>  
(a) La214 (b) Pr214 (c) Nd214  
(d) Sm214 (e) Gd214

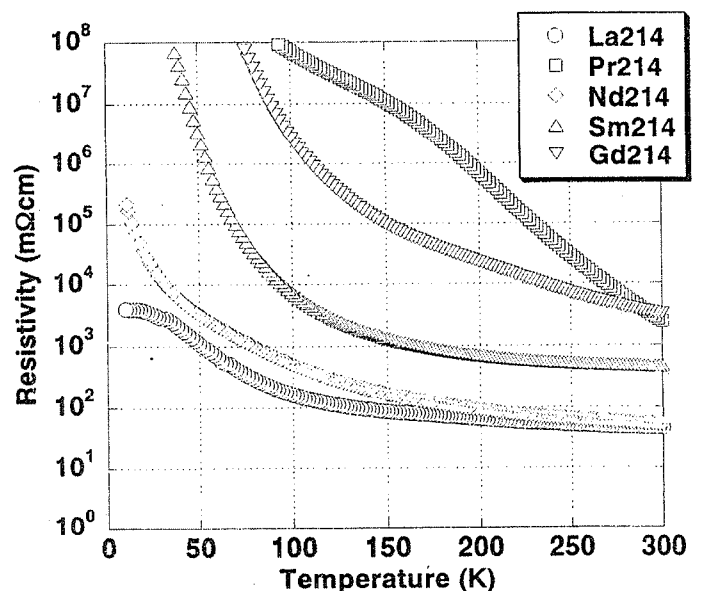


Fig.2 Resistivity of RE214

### 3. 結果

Fig.1 に固相反応法によって作製した試料の X 線回折パターンを示す。作製することができた単相 RE214 は、RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd の場合のみであった(但し、La は T 構造、その他は T'構造となっている)。Gd よりもイオン半径の小さい Dy の場合、X 線回折の結果から本焼きしても原料粉 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が残り、Dy<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> を作製することが出来なかった。

Fig.2 に T 構造 La214 と T'構造 RE214 (RE=Pr, Nd, Sm, Gd) の電気抵抗率の温度依存性を示す。Pr214 を除くと、イオン半径の増加に伴って抵抗率が減少するという結果が得られた。

Fig.3~5 に各 RE214 の熱伝導率、熱拡散率、比熱の温度依存性をそれぞれ示す。熱伝導率に関しては、どの試料も低温側でピークをもつのは共通だが、Sm214 においては、225K 付近に緩やかなピークが観測された。また、La214 においては、絶対値が小さく低温側ではあまり増加せず、300K~150K までは減少するという結果が得られた。熱拡散率に関しては、Sm214 を除く T'構造 RE214 において RE イオン半径が小さくなるにつれて熱拡散率は大きくなるという傾向が見られた。熱伝導率、熱拡散率ともに Gd214 が最も大きな値となった。比熱に関しては、La214, Pr214, Sm214 の比熱はほぼ同程度となった。300K~100K 付近までは Gd214 が最も大きく、Nd214 が最も小さくなった。100K より低温側の Nd214 と Gd214 の比熱は、La214, Pr214, Sm214 とほぼ同程度となった。

### 4. まとめ

RE214 系の熱輸送特性と超伝導性について議論する目的で、RE214 焼結体を作製し物性評価を行った。Gd よりイオン半径の小さい Dy では、Dy214 を作製できなかった。T 構造の La214 の熱伝導率や熱拡散率は T'構造の RE214 よりも小さく、電気抵抗率も小さくなるという性質がわかった。現時点では、T'構造を有する試料について、熱伝導率、熱拡散率の振る舞いと RE との間に相関は見出すことは出来なかった。今回作製した RE214 の酸素量制御は行っていないので、今後は還元処理によって酸素量を変化させることでどのような変化が起こるか検討していく必要があると思う。

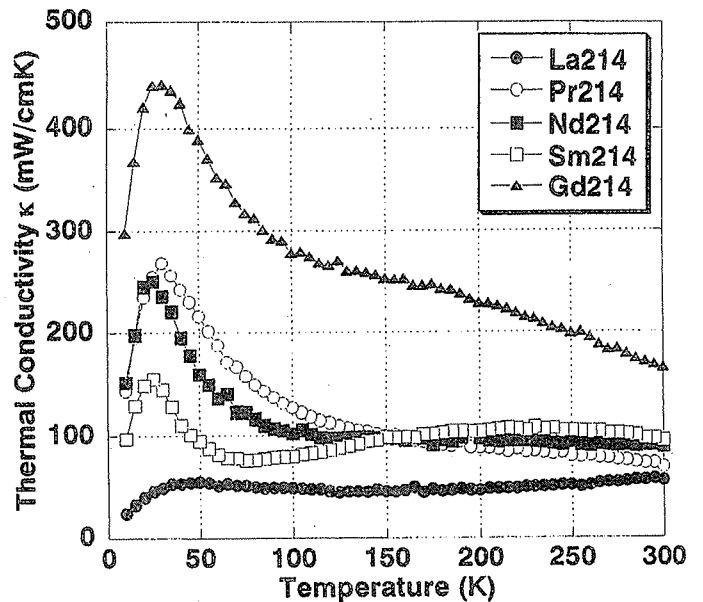


Fig.3 Thermal Conductivity of RE214

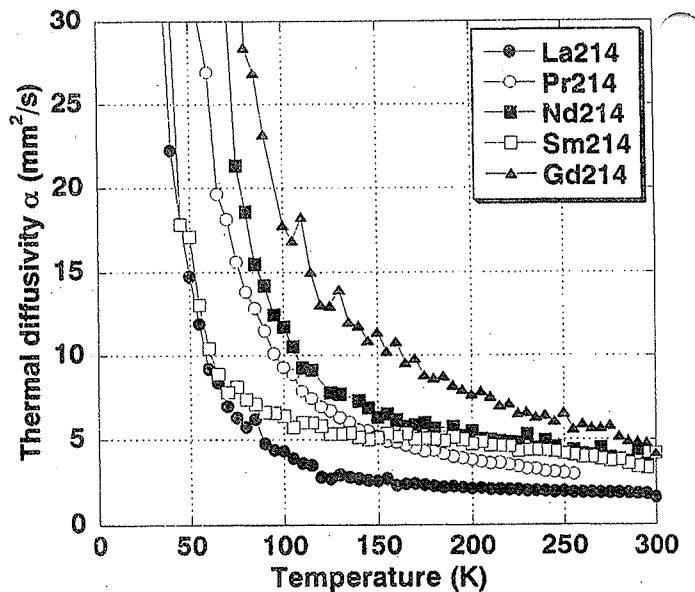


Fig.4 Thermal diffusivity of RE214

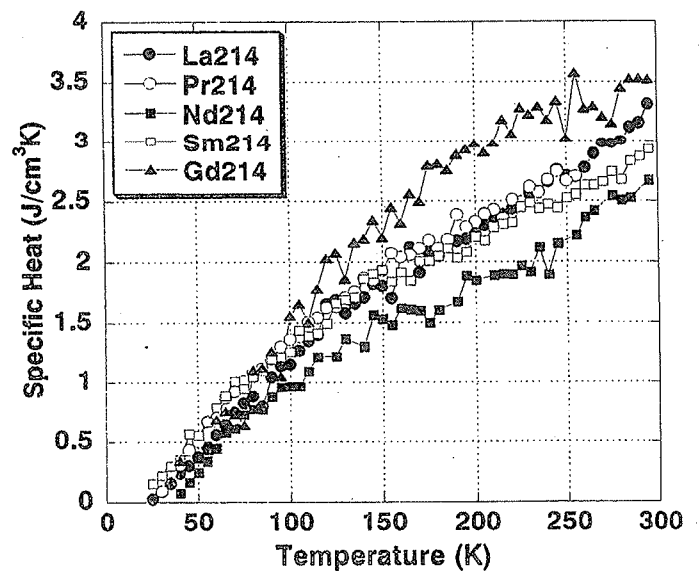


Fig.5 Specific Heat of RE214