

序論

Bi系酸化物超伝導体、 $(BiO)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}$ の $n = 1$ に対応する $Bi_2Sr_2CuO_6$ は T_c が10Kと低いため、フラックスクリープ等の熱的效果に妨げられず、基礎的超伝導性質研究に適していると考えられる。又、結晶構造はBi系で一番簡単であるが、CuO面をもつ層状構造は $n = 2, 3$ の高温超伝導体と共通していて、超伝導メカニズムも同一であろうと期待される。しかし、この相は T_c が低いのと単相試料の作製が難しいため詳しい研究はなされていない。今回の研究ではBi系 $n = 1$ 試料の作製を試みた。

試料の作製方法

今回の実験で作製した試料は、大きく2つに分類される。1つは、SrをLaで部分置換したもの、もう1つは、BiとSrの組成比を変えたものである。

(1) $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_y$

試料は、2段階によって合成した。まず、 Bi_2O_3 以外の必要成分の酸化物を秤量し、混合し、空气中において $920^\circ C$ で反応させて合成する。次に組成分だけの Bi_2O_3 を加え完全に混合し、 $900^\circ C$ で5分~10分、それが完全に黒くなるまで反応させる。成製物を粉碎し、混合し、ペレット状にし、空气中において $855^\circ C$ で20時間反応させてから、液体窒素中へクエンチする。

(2) $Bi_{2+x}Sr_{2-x}CuO_y$

組成分の Bi_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 CuO_2 を秤量し混合し、ペレット状にしてから仮焼きし、粉碎し、混合し、ペレット状にし、 $860^\circ C$ で24時間反応させる。

この試料と、さらにそれらを窒素処理した試料を作製した。窒素処理は、 $80cc/min$ の窒素中で、 $712^\circ C$ 、2時間反応させて、液体窒素中へクエンチして行った。

試料の評価

(1) X線回折装置による解析

それぞれの試料を粉末にし、X線回折を行い、そのパターンを指数付けし、C軸長を求めた。

(2) SQUIDによる測定

Laで部分置換した試料を、SQUIDを用い、50Gの磁場中において、直流磁化率-温度特性を測定した。

(3) 電気抵抗率-温度特性の測定

焼結したペレットから短冊状に切り出した試料に超音波はんだごてをもちいてインジュウムはんだで端子を取り付け、He冷凍機と液体窒素で、直流四端子法により測定した。He冷凍機は、能登研の装置を用いた。

結果

X線回折パターンは、La置換の有無で、かなり違ったスペクトルが記録された。不純物のピークも検出

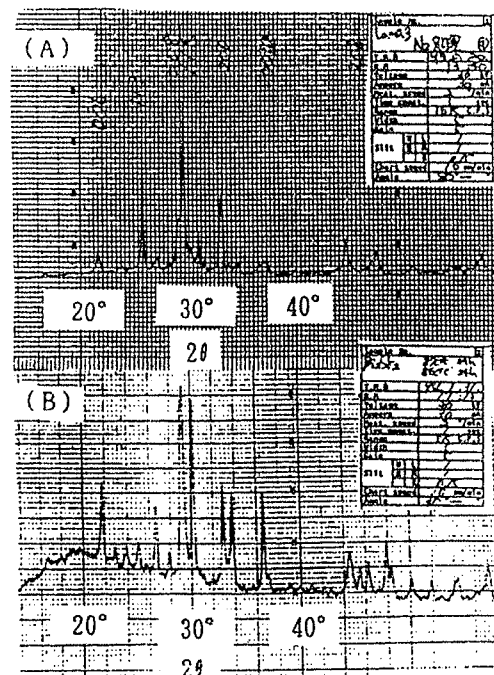


図1 X線回折パターン (A) $Bi_2Sr_{1.7}La_{0.3}CuO_y$, (B) $Bi_2Sr_2CuO_y$

され、単相ではない試料もあった。そのパターンを指数付けし、006ピークからC軸長を求めた。Laで部分置換している試料は、置換量が増えるに従い、C軸長が減少している。また、窒素処理している物の方が、処理していない物に比べ、C軸長が短かった。

Laで部分置換した試料を、SQUIDを用い、直流磁化率を測定したところ、35K付近から反磁性を示すシグナルが測定された。が、後に電気抵抗率を測定したところ、35K付近で抵抗率の低下はあるものの、全体的にオーダーが高く、半導体的な温度特性を持ち、超伝導とは言い難いものであることが分かった。

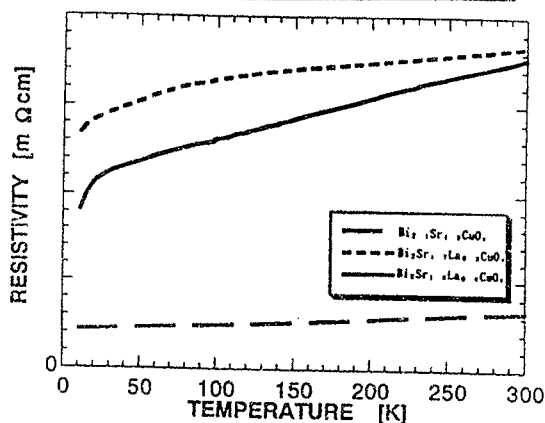
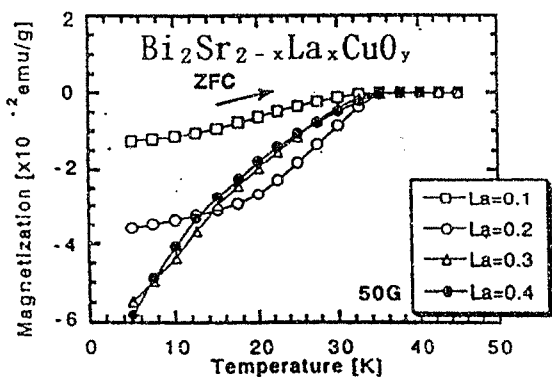
このような結果が得られたため、窒素クエンチと窒素処理しない試料をBiとSrの組成比を変えて作製することにした。このうち $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_y$ の試料において、仮焼の回数を増やしてみたところ、抵抗率が、 $\text{m}\Omega\text{cm}$ のオーダーで、温度低下に従い値が小さくなるものがあった。

このため、Laで部分置換した試料においても、窒素クエンチしない試料を作製することにした。試料は、以前、 855°C で、20時間反応させ、窒素クエンチした試料を、再び粉碎し、ペレット状にして空気中において 860°C で24時間反応させ、そのまま炉冷した。このうち、Laの置換量が0.4のもの0.3のものが、抵抗率が $10\text{m}\Omega\text{cm}$ のオーダーで、温度低下に従い値が小さくなった。

しかし、これらの試料も、10Kでは超伝導とはなっていない。

X線回折パターンによるC軸長

1、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$	格子定数 (C軸) [Å]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_y$	24.684
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{CuO}_y$	24.707
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_y$	24.718
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$	24.572
2、 $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$	格子定数 (C軸) [Å]
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CuO}_y$	24.534
$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_y$	24.538
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$	24.572



結論

今回作製した試料は、全体的に抵抗率のオーダーが高く、半導体的な温度特性をもつが多かった。そのうちの幾つかが、温度低下に従い、値が減少したが、これも10Kで超伝導となるものではなかった。これから、さらに、組成比や、処理条件を考えねばならないであろう。