

1. 序論

J. G. BedoruzとK. A. MullerによってLa-Ba-Cu-O系の超伝導性を30K付近で発見されて以来、様々な酸化物高温超伝導体が発見された。これらの酸化物は多様な結晶構造を持つが、共通の特徴として、CuとOによる八面体、ピラミッドあるいは正方形を単位とした二次元的な面を持つ層状化合物であることがあげられる。その中で2-1-4の組成を持つLa_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO₄及びNd_{2-x}Ce_xCuO₄は最もシンプルな結晶構造を持っており、La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO₄はK₂NiF₄型 (T構造)、Nd_{2-x}Ce_xCuO₄はNd₂CuO₄型 (T'構造)の結晶構造を持ち、それぞれ八面体、正方形を単位とした二次元面を持っている。本研究ではLa_{2-x}Ba_xCuO₄焼結体を種々のBa濃度 (0 ≤ X ≤ 0.3) で作製し、熱的、電氣的、結晶学的特性を評価した。

2. 試料の作製方法

La₂O₃, BaCO₃, CuOを組成比になるように秤量し、めのう乳鉢で均一になるように約1時間十分に混合し、粉末のまま空気中において880℃で12時間仮焼きを2回行った。仮焼き後の試料を約1時間かけて粉碎混合し、ペレット状に成形した後、空気中において1100℃で18時間焼結し、本焼きとした。最後に本焼きした試料を20 cc/minの酸素ガス中において800℃で24時間熱処理を行い、X=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3の6個の試料を作製した。

3. 実験と考察

(1) X線回折装置による解析

本研究では粉末法を用いて測定を行った。X=0, 0.15, 0.2の試料のX線回折パターンの測定結果は、全てT相構造を示し、不純物相は観察されなかった。また、そのパターンを指数付けして結晶構造を解析した。

(2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面構造の解析

SEMによる観察の結果は、X=0の表面構造は全体的に50 μm程度の大きな結晶粒が見られるが、Baを0.05入れるだけで結晶粒は10 μm程度のかかなり小さなものとなった。さらにBaを増やしていくと細くなり、X=0.3では5 μm程度の結晶粒が見られた。

(3) 密度の測定

本研究ではアルキメデス法を用いて測定を行った。X=0から0.3までの6個の試料の測定結果は、全てのBa濃度において約6.8 g/cm³であった。また、X線回折の結果を解析して充填率を求めた。その結果は全てのBa濃度で95%以上の高い充填率が得られた。図1に密度と充填率の結果を示す。

(4) 電気抵抗率の測定

測定は直流四端子法で行った。図2に電気抵抗率、図3にBa濃度に対するT_cの関係を示す。電気抵抗率の測定から、X=0の試料は他の試料と比べても絶対値が非常

に大きく半導体的な温度依存性を示したが、Baを0.05入れるだけで高温側では絶対値が非常に小さくなり金属的な温度依存性を示した。さらにBaを入れても同じような傾向が見られた。また、 T_c は $X=0.05$ では10 Kまでに T_c は見ることができなかったがBaを添加した試料の中では最も低く、0.05からさらにBaを入れると $X=0.15$ で最も高い $T_c=29$ Kをとり、それ以上Baを増やしても T_c は下がり $X=0.3$ では $T_c=16$ Kを示したが、 $X=0$ での $T_c=31$ Kが全試料の中では最も高かった。

(5) 熱伝導率の測定

測定は定常熱流法で行った。図4に熱伝導率の結果を示す。熱伝導率の測定から、 $X=0$ では絶対値が他の試料と比べ大きく、150 Kから低温側へ行くにつれて上昇していき、30 K付近でピークが見られ、30 Kから低温側では0に向かって減少した。このピークはフォノン-フォノン散乱からきていると思われる。Baを0.05入れるだけでこの30 K付近でのピークは見られなくなり、絶対値は $X=0$ の2/3程度となって、150 Kから低温側へ単調に減少した。さらにBaを増やしていても $X=0.05$ とほぼ同じような結果が見られた。全体を通して他の超伝導体で見られるような T_c 以下のエンハンスは確認されなかった。

4. まとめ

SEMによる結果ではBaを0.05入れるだけで結晶粒はかなり小さくなり、Ba添加量の増加とともに小さくなった。我々の研究室でのNd 214系の試料と比較すると全く反対の結果が得えた。また、電気抵抗率はBaを入れていくと絶対値は高温側では1桁も小さくなり、 T_c は $X=0.15$ が最も高かったが $X=0$ での T_c を越すことはなかった。熱伝導率はBaを入れていくと絶対値が小さくなり、 $X=0$ で見られたピークが、見られなくなり、低温側へ単調減少した。Nd 214系ではCeを添加してもピークは見られ、La 214系のように単調減少する現象は見られず、ここに大きな違いが見られた。今回の熱伝導率の結果はSEMによって観察された粒界のサイズの変化とBaを加えたことによる点欠陥によるフォノン散乱が影響していると思われる。

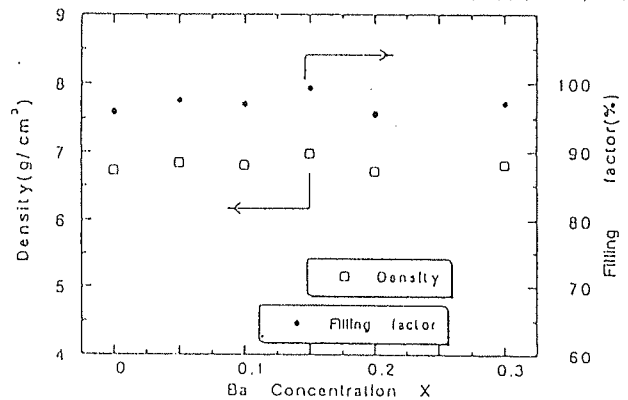


図1 密度と充填率のBa濃度特性

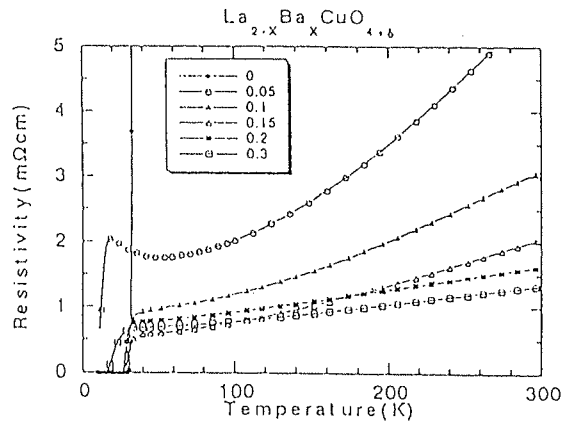


図2 電気抵抗率-温度特性

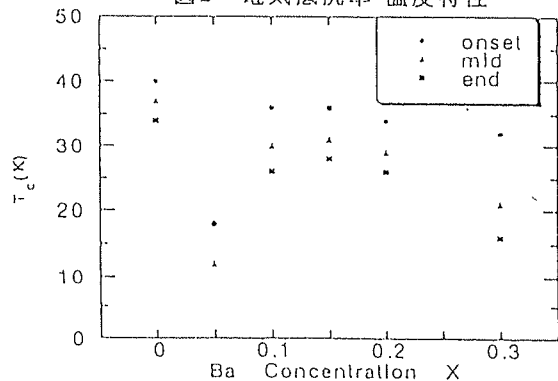


図3 Ba濃度Xに対する転移温度 T_c の関係

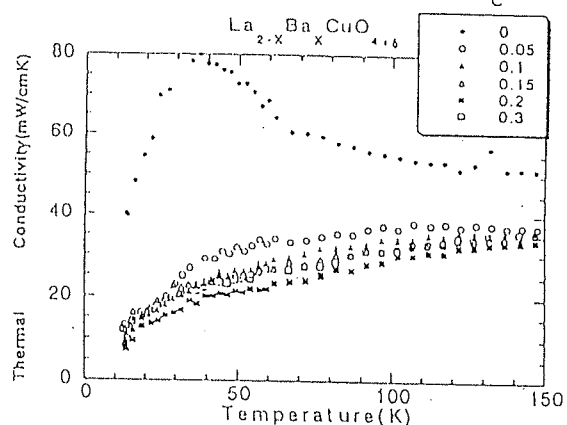


図4 熱伝導率-温度特性