

T*構造を有する214系酸化物超伝導体の作製と

熱伝導率に関する研究

池部研究室 松尾 昌宏

1. 序論

J.G.BednorzとK.A.MüllerによってLa-Ba-Cu-O系の超伝導体が発見されて以来、様々な銅酸化物超伝導体が発見された。高温酸化物超伝導体は、非常に複雑な構造を示すが、共通の特徴として、2次元的なCuO₂面を持つ層状化合物であることがあげられる。単位格子中に1枚のCuO₂面を持つ214系酸化物超伝導体の場合、このCuO₂面は上下に酸素が位置するか否かで3種類の構成要素があり、それぞれT相（八面体）、T'相（正方形）、T*相（ピラミッド型）と呼ばれる。結晶構造を図1に示す。T相とT'相に対しては、その超伝導及び物理学的特性が既に幅広く研究されている。本研究では、T*相の構造を持つ(Nd_{1-x-y}Ce_xSr_y)₂CuO₄を、(Nd_{0.7125}Ce_{0.0875}Sr_{0.2})₂CuO₄とし、焼結、熱処理をして試料を作製し、試料の熱的、電気的、結晶学的特性を評価した。

2. 試料の作製

Nd₂O₃, CeO₂, SrCO₃, 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時間混合する。粉末のまま900℃で12時間焼結し、粉碎、混合した後、同じ焼結を行い、計2回の仮焼きを行った。仮焼きした粉末を混合し、ペレット状に成形する。これを、空气中、MgO板の上で、1150℃で18時間焼結し、本焼きとし、本焼き後の試料は、20cc/minの酸素中、MgO板の上で1000℃~1210℃の各温度で24時間酸化熱処理を行った。

ここで、熱処理したものを“anneal”、しないものを“as-sinter”とする。

3. 試料の評価

(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。測定結果は図2に示す。as-sinterでは、不純物相が非常に多いが、熱処理温度が高くなるにつれて不純物相が減少し、1190℃以上の熱処理ではほぼT*構造となった。1210℃の熱処理では不純物相は観測されず、単相のT*相であることを確認した。

(2) 密度と充填率の測定

本研究ではアルキメデス法を用いて測定を行った。試料の密度は、熱処理温度が高くなるにつれて、減少し約6.4~5.9g/cm³程度の値を示した。

X線回折の結果を解析して充填率を求めた結果、約80~85%の充填率の試料が得られた。

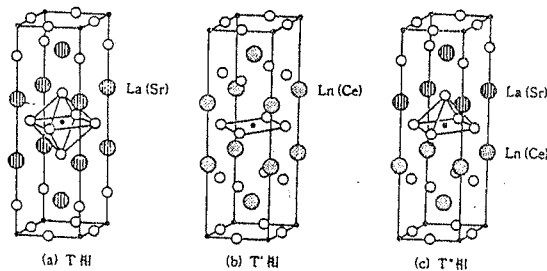


図1 単相CuO₂面を持つ“214”構造

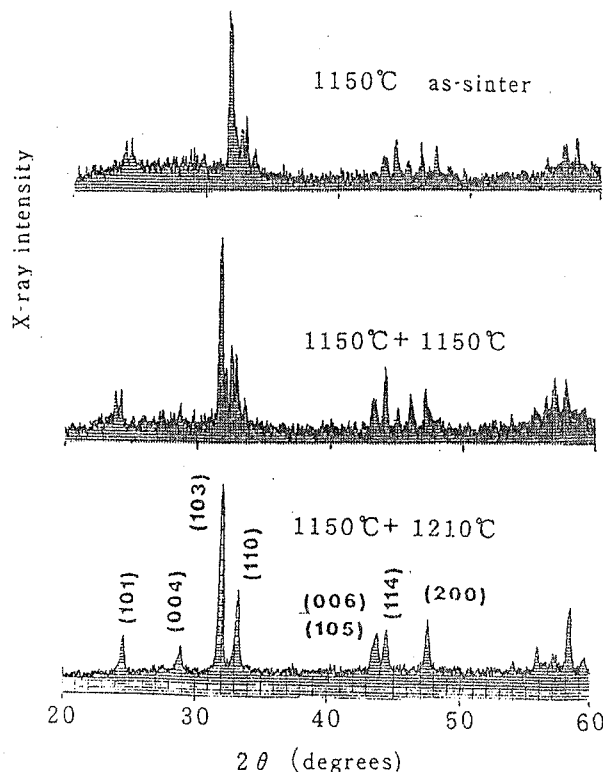


図2 熱処理温度とX線回折パターンとの関係

(3) 電気抵抗率の測定

測定は直流四端子法で行った。図3に電気抵抗率の温度依存性の測定結果を示す。

“as-sinter”では、電気抵抗率が非常に高く、30K付近で約500 mΩ cmで半導体的振る舞いを示したが、熱処理したものは超伝導転移が見られ、30K付近で約250 mΩ cmから低いもので約1.5 mΩ cmにまで下がった。熱処理温度が高くなるにつれて電気抵抗率は、低くなる傾向を示した。1170℃と1210℃で熱処理したものが超伝導を示し、転移温度 T_c は、1170℃のものは $T_{c_{onset}}$ が約24K、 $T_{c_{end}}$ が約11.5K、1210℃のものは $T_{c_{onset}}$ が約23K、 $T_{c_{end}}$ が約16Kを示した。

(4) 熱伝導率とSeebeck係数の測定

測定は、定常熱流法で行った。図5に熱伝導率の温度依存性の測定結果を示す。

1000℃で熱処理したものは、150Kから低温側へ行くにつれ上昇していき、30K付近でピークが見られ、30Kから低温では減少した。1150℃以上の熱処理では、絶対値は全体的に約1/2となり、ピークもほとんど見られなくなった。T構造、T'構造の熱伝導率の値と比較しても(図6に示す) T構造のものより絶対値は約2/3、T'構造のものより1桁も低い。Seebeck係数はプラスの値を示しキャリアがホール(正孔)であることがわかった。

4.まとめ

この研究では、熱処理温度を変化させて試料を作製したが、X線回折においては、熱処理温度が高くなるにつれて、不純物相が減少した。また、電気抵抗率の値も大幅に低くなった。いずれも熱処理の効果があつたといえる。熱伝導率の測定より熱処理温度を上げることで値が約1/2に下がり、また、超伝導転移温度付近での異常は、見られなかった。X線回折、Seebeck係数からT*構造の試料ができた事がわかった。

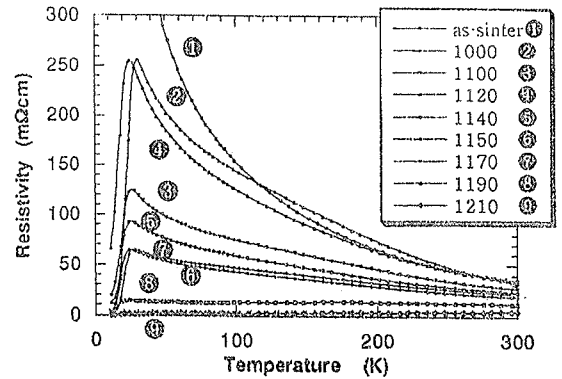


図3 電気抵抗率と温度の関係

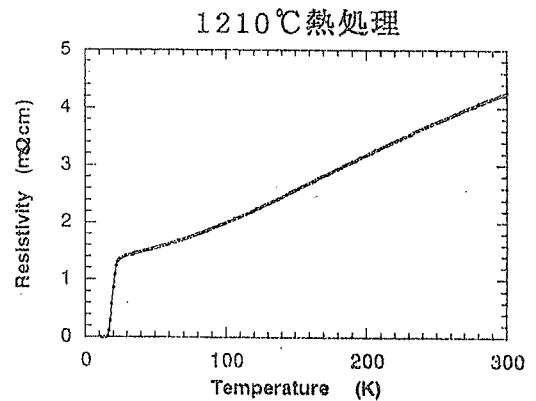


図4 電気抵抗率と温度の関係

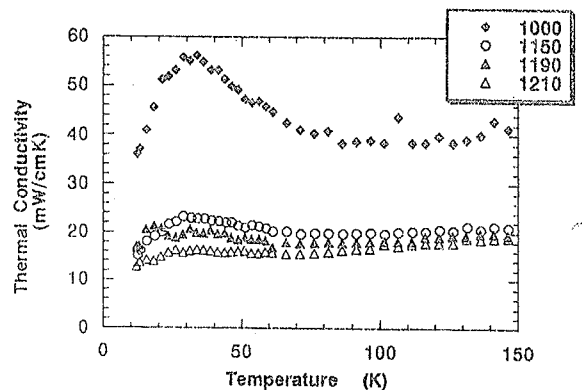


図5 熱伝導率と温度の関係

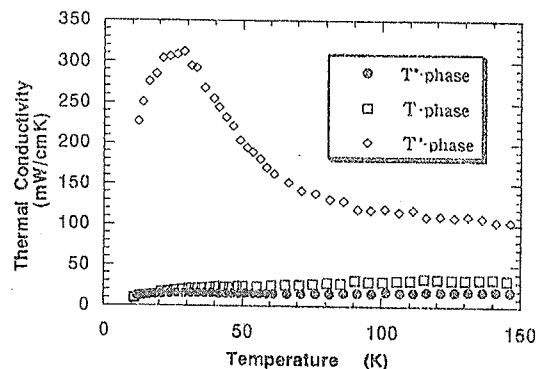


図6 214系試料の熱伝導率の比較