

SrCdCuO セラミックによる抵抗異常減少の探索と再現性の確立

Search for a resistance abnormality decrease with SrCdCuO ceramic and establishment of reproducibility

○小野隆之¹, 野呂田健人², 根本拓哉², 岩田展幸³, 山本寛³*Takashi Ono¹, Kento Norota², Takuya Memoto², Nobuyuki Iwata³, Hiroshi Yamamoto³

Abstract : In 1996 Prof. Murakami at Tokai University reported the anomalous decrease in resistivity at approximately 240 K in SrCaCuO ceramic with substitution Cd for Ca. In order to show reproducibility and investigate the origin of the anomalous in resistivity, the SrCdCuO ceramics were fabricated with different calcined temperature. and establishment of reproducibility. As the experimental methodology, it the powder mixed, it was temporary burnt, compressed, it was burnt, and did the oxidation treatment. It is burnt, and the result has not gone out yet a garish present stage. The resistive measurement and X-ray diffraction are done as soon as this scorch ends, and temperature conditions are optimized.

1. はじめに

現在、20 数種類の金属元素が超伝導体であり、多くの合金及び化合物超伝導体が発見されている。中でも銅酸化物群の超伝導転移温度(T_c)は他の金属や化合物が液体窒素の沸点である $T=77.3\text{K}$ で超伝導転移していないのに対し、銅酸化物は 2 倍以上の $T=150\text{K}$ 超にも達している。そのため、室温超伝導体の探索に向けて銅酸化物には何らかのヒントがあると考えられる。東海大学の村上教授らの研究では、 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ の Ca を Cd で置換してキャリア・ドープする実験において、アニール処理後の試料の表面に溶出が見られ、240K 付近で急激に電気抵抗が減少する現象が確認されている^[1](図 1)。

しかし、この現象は再現がとれていない。この物質が示す現象が再現できるのであれば、大気圧下で、超伝導転移温度 T_c が高いものとなる可能性がある。そこで、村上教授らの研究と同じ材料、同様の方法を用いて物質を作製することにした。その際、本焼後に見られる溶出量がセラミックの表面に留まる程度であることを受け、本焼温度をパラメータとし模索している。

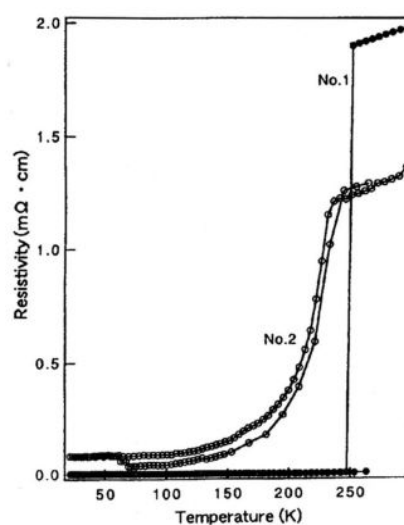


図 1 文献[1]の試料の抵抗温度依存特性

2. 目的

村上教授らの研究で抵抗異常減少が報告された化学式 $\text{Sr}_{0.14}\text{Cd}_{0.86}\text{CuO}_y$ のセラミックを圧縮圧力 600MPa 一定、本焼温度をパラメータとして作製し、再現性の確認、作製条件の最適化を行う。これより再現性の確立を目標とする。

3. 作製・評価方法

図 1 に示した No.1 の試料の化学式 $\text{Sr}_{0.14}\text{Cd}_{0.86}\text{CuO}_y$ のセラミックを作製した。粉末は SrCO_3 (フルウチ科学株式会社、型番 : SRC-68207A、純度 : 99.9%)、 CuO (フルイチ科学株式会社、型番 : CUC-26209A、純度 : 99.9%)、 CdO (高純度化学、型番 : CDO02PB、純度 : 99.99%、 $\text{mp} : 900\sim 1000^\circ\text{C}$)の三種類の粉末を使用した。これらを溶出した時と同じモル比 $\text{Sr} : \text{Cd} : \text{Cu} = 0.84 : 0.16 : 1$ となるように秤量し、乳棒、乳鉢で混合した。この混合した粉末を 930°C で 10 時間仮焼し、乳鉢で粉碎混合を行った。その後粉碎した粉末を 940°C で 10 時間仮焼し、乳鉢で粉碎、この工程を 6 回の計 7 回行った。これで粉末の完成とした。その後、粉末に流動パラフィン(和光純薬工業株式会社、型番 : 169-13275、 $\text{mp} : 44\sim 46^\circ\text{C}$)を少量加えた。これは圧縮する際試料が崩れにくくする目的で入れている。また、流動パラフィンは本焼の際酸化するため試料自体との化合はしない。この粉末を 600MPa の圧力をかけ直径 12mm ϕ 、高さ 1mm 程度に成型圧縮した。その後圧縮した試料を本焼した。この時、本焼試料と試料台が張り付き、試料が崩れることを防ぐため、試料台に粉末の SrCuO を敷き行った。今回は本焼時間 10 時間、大気雰囲気中とし、本焼温度 970°C 、 980°C 、 990°C の三種類の条件で本焼を行った。その後、酸素流量 2000ccm で温度 860°C 、10 時間酸化アニール処理を行いセラミック体の完成とした。

評価方法として、仮焼後粉末を XRD を用いての結晶構造解析を行った。また、 SrCaCuO 無限層構造を基とした

1:日大理工・学部・子情 2:日大理工・院・電子 3:日大理工・教員・子情

SrCdCuO 結晶構造モデルを作製し、その XRD 結果とも比較を行った。

また、本焼後試料表面の溶出の有無を肉眼で確認した。

4. 結果ならびに考察

村上教授らの研究で報告された XRD 結果を図 2^[1]に、今回作製した仮焼後粉末の XRD 結果を図 3 に示す。図 2 と図 3 を比較すると今回作製した粉末は目的のものができていると考えられる。次に、Crystallmaker で作製した SrCdCuO 無限層構造の XRD 結果を図 4 に示す。図 4 の XRD 結果と図 2、図 3 を比較するとピークの立つ位置が異なっていることが分かる。このことから、モデルにした SrCaCuO 結晶構造とは異なる結晶構造をとると考えられる。

次に本焼温度 970°C で作製し、酸化アニール処理を行ったセラミック体の表面を見てみると本焼後には見られなかった金属光沢がみられた。これにより、本焼後に見られた灰色溶出部分が隠れてしまった。この原因はわかっていないが、酸化アニール処理のプロセスで不純物が混ざってしまっている可能性もあるので茶色の部分とそうでない部分の抵抗温度依存特性、XRD で測定する必要があると考えている。

5. まとめ

今回は、文献の作製方法に沿って試料 SrCdCuO を作製した文献中に本焼温度が記されていないため、条件の模索のためパラメータとして 970~990°C まで 10°C ずつ変えた。また、圧縮成型の際の圧力は 600MPa に統一して行った。

また、仮焼後粉末の XRD 結果から文献と同じ粉末が作製出来ていることを確認した。しかし、Crystal maker で作製した結晶構造の XRD 結果とは異なる位置でピークが立っている。このことから、今回モデルとした SrCaCuO 無限層構造とは異なる結晶構造をとると考えられる。

今後は、四端子法を用いてアニール後試料の抵抗温度依存特性を測定し、抵抗値の異常減少を確認したい。また、XRD 結果を受けてリートベルト法を用いて SrCdCuO 無限層結晶構造の解析を行う予定である。また、本焼温度 980°C、990°C のセラミック体も同様に作製し、比較を行う。これらの結果を受け、本焼温度、圧縮圧力、酸化処理時の温度のパラメータを振り最適化を行いたいと考えている。

6. 参考文献

- [1] 村上敏明, 大塚正志:「Sr-Cd-Cu-O セラミックの電気抵抗の異常」, 1996, 東海大学, 開発工学部素材工学科
- [2] 根本拓哉:「SrCdCuO セラミックによる新規超伝導物質の探索」, 2008, 日本大学, 理工学部, 電子情報工学科
- [3] 野呂田健人:「SrCdCuO セラミックで発生した抵抗異常減少の再現性と作製」, 2009, 日本大学, 理工学部, 電子情報工学科

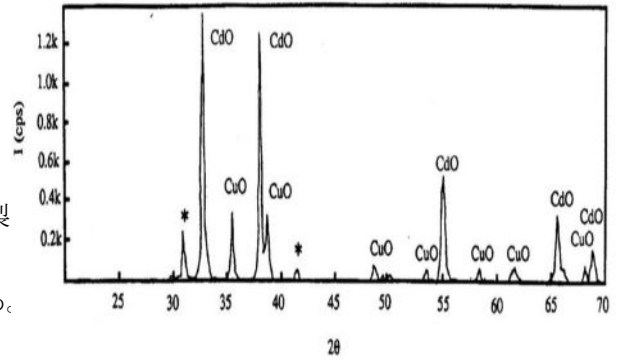


図 2 文献[1]の XRD 結果

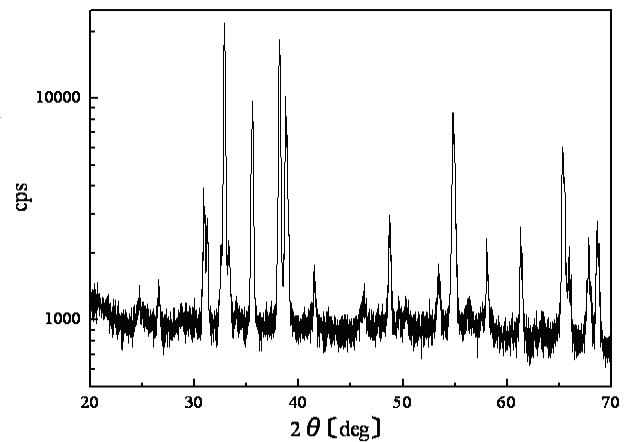


図 3 作製した仮焼後粉末 XRD 結果

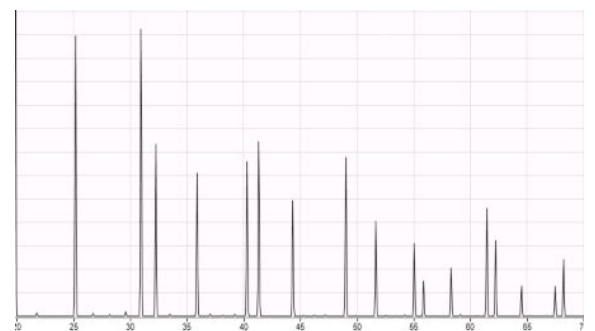


図 4 Crystal maker で作製した SrCdCuO 無限層構造の XRD 結果