

【はじめに】約 90 K という高い超伝導転移温度 (T_c) を有する YBa₂Cu₃O_{7- δ} の Cu(1) サイト (Cu-O 一次元鎖上の Cu) が Nb で全置換された NbBa₂RECu₂O_z ($z \approx 8$, RE: La, Pr; Nb-"1-2-1-2") の合成が一瀬らにより報告された [1]. Cu(1) サイトが高価数を持つ Nb⁵⁺ で全置換されるために酸素が取り込まれ, Nb を中心とした六配位 Nb-O₆ 八面体が形成され, 結晶構造は正方晶の酸素欠損型三重ペロブスカイト構造となる. Nb-"1-2-1-2" の超伝導化は RE³⁺ サイトの Ca²⁺ 置換, Nb⁵⁺ サイトの Ti⁴⁺ 置換 [2] 等で試みられたが, Nb⁵⁺ サイトの Sn⁴⁺ での部分置換によって, 2013 年に (Nb_{1- x} Sn _{x})Sr₂RECu₂O_z ($x=0.2 \sim 0.3$; RE: Sm, Eu) において達成された ($T_c \approx 37$ K) [3]. 本研究では Nb-"1-2-1-2" 系における Nb サイトへの元素置換効果をさらに広範に検討し, 新たな超伝導物質の探索を指向した.

【実験方法】配合組成を (Nb_{1- x} Pb _{x})Sr₂RECu₂O_z ($x=0 \sim 1.0$; RE: Nd, Sm, Eu, Gd) および (Nb_{0.8}M_{0.2})Sr₂RECu₂O_z (M: Bi, Mn, Ti, W, Zr; RE: Sm, Eu) とし, 固相反応法により試料を作製した. 仮焼を大気中 900°C×12 h, 本焼を大気中または酸素気流中 980~1100°C×24 h で行った. 一部の試料には酸素アニール処理 (酸素気流中 800°C×1 h, 30°C/h で徐冷) を行った. 試料の評価を, 粉末 X 線回折 (XRD) 法 (CuK α) および四端子法による電気抵抗率測定により行った.

【結果と考察】(Nb_{1- x} Pb _{x})Sr₂RECu₂O_z ($x=0 \sim 0.7$; RE=Sm, Eu) の酸素アニールを施した試料において, $T_c \sim 43$ K (RE=Eu) と $T_c \sim 32$ K (RE=Sm) の超伝導体 ($x=0.2 \sim 0.3$) が得られた. 超伝導の発現には Pb の添加と酸素アニールが必須であったが, 格子定数は x によらずほぼ一定であった. RE=Eu の場合の XRD パターンを図 1 に示す. $x \geq 0.4$ では主相が Nb-"1-2-1-2" から別の相へ変化した. CuO₂ 平面へのキャリアドーピングは主に Nb⁵⁺ の Pb⁴⁺ 置換によると考えられるが, 酸素不定比性も重要な役割を担っていると考えられる. また Nb サイトの Bi, Mn, Ti, W, Zr による置換では, いずれも超伝導化には至らなかった. 今後は, キャリア生成機構のより詳細な検討が必要である.

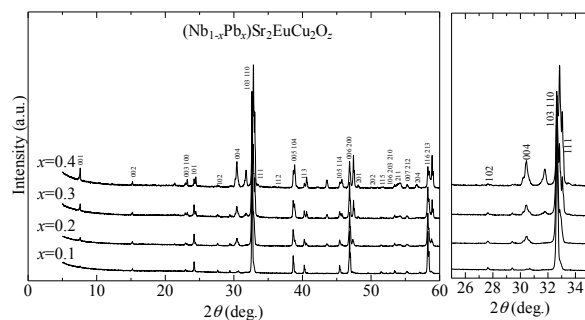


図 1. (Nb_{1- x} Pb _{x})Sr₂EuCu₂O_z の XRD パターン.

【参考文献】

- [1] A. Ichinose et al., J. Ceram Soc. Jpn. 97, 1065-1070 (1989), (in Japanese).
- [2] C. Greaves, P. R. Slater, IEEE Trans. Mag. 27 (1991) 1174.
- [3] K. Kim et al., Physica C 492, 165-167 (2013).