18a-PB6-12

Ca-($Nb_{1-x}V_x$)-O 系酸化物の物性、導電特性の組成依存

Composition Dependence of Property and Conductivity in Vanadium Doped Calcium Niobates

東理大　井手本 康, ○森 祥基, 北村 尚斗, 石田 直哉
Tokyo Univ. of Science. ,Y. Idemoto, Y. Mori, N. Kitamura, N. Ishida
Email:7214684@ed.tus.ac.jp

1. 目的 新規非銅系超伝導酸化物の創製を目指し、これまでに当研究室では、Sr-Nb-O 系の 113 相酸化物 $Sr_{1-x}M_xNbO_{3-\delta}$(M=Nd, Ce)、214 相酸化物 $Sr_{2-x}M_xNbO_{4-\delta}$(M=Ce, La)、327 相酸化物 $Sr_{3-x}M_xNb_2O_{7-\delta}$(M=La, Ce)について探索を行ってきたが、いずれも超伝導の発現には至らなかった。本研究では、Nb と同様に様々な価数を取る V を B サイトに置換した Ca-(Nb,V)-O 系酸化物の仕込組成 Ca:($Nb_{1-x}V_x$)=1:1.15 の試料、仕込組成 Ca:($Nb_{1-x}V_x$)=2:1.15 の x を変化させた試料を合成し、これらの物性、結晶構造および導電特性の関係について検討を行った。

2. 実験 V_2O_5 と NbO_2、金属 Nb 粉末を過剰に加えて Ar 雰囲気下で混合し前処理(600℃, 10^{-4}Pa, 36h)した後、作製した CaO と Ar 雰囲気下で混合し仮焼(1080°C, 10^{-4}Pa, 36h)、ペレット成形後、本焼(1080°C, 10^{-4}Pa, 36h)を行い試料を得た。これらの試料を用いて粉末 X 線回折による相の同定、ICP による金属組成分析、直流四端子法による抵抗率測定い、TG-DTA 測定、XAFS 解析(BL14B2, SPring8)により Nb と V の平均価数を算出した。

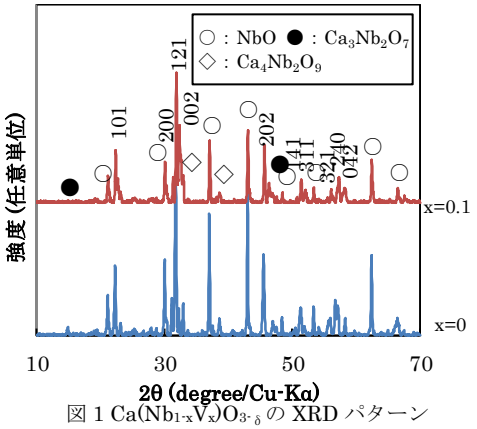

図 1 $Ca(Nb_{1-x}V_x)O_{3-\delta}$ の XRD パターン

3. 結果 図 1 に仕込組成 Ca:($Nb_{1-x}V_x$)=1:1.15 (x=0,0.1) の XRD 測定結果を示す。図 1 より、x=0.1 までの試料については $CaNbO_3$(空間群 *Pnma*)型構造によって帰属することができたが、x=0.2 以降の試料については V 置換量の増加に伴い、いくつかの回折ピークが消失して、空間群が変わったことが示唆された。TG-DTA 測定より、V の置換量が増加するほど、Nb、V の平均価数が増加する傾向を示した。図 2 に抵抗率の温度依存を示す。作製したすべての試料において、温度低下に伴い抵抗率が指数関数的に増加する半導体的挙動を示した。また、仕込組成 Ca:($Nb_{1-x}V_x$)=2:1.15 の試料では XRD より、主相として $Ca_4(Nb_{1-x}V_x)_2O_9$ 構造の生成を確認した。[1, 2)]抵抗率においては特異的な抵抗率の温度依存を示した。

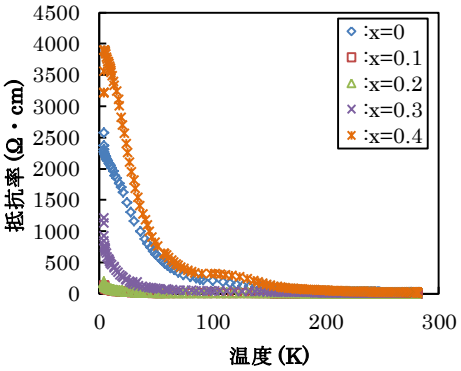

図 2 $Ca(Nb_{1-x}V_x)O_{3-\delta}$ の抵抗率の温度依存

参考文献

1) 原, 井手本等, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-D1-11, (2014).
2) I. Levin, J. Y. Chan, R. G. Geyer, J. E. Maslar, and T. A. Vanderah, *J. Solid State Chem.*, **156**, 122 (2001).

© 2014 年　応用物理学会