

19a-A21-2

(Sr,Ca)-(Nb,Mo)-O_y 系酸化物の物性、導電率の組成依存Composition Dependence on Physical Properties and Conductivities of (Sr,Ca)-(Nb,Mo)-O_y System東理大¹ ○福田大地¹, 石田直哉¹, 北村尚斗¹, 井手本 康¹Tokyo Univ. Science¹, Daichi Fukuda¹, Naoya Ishida¹, Naoto Kitamura¹, Yasushi Idemoto¹

Email: j7213658@ed.noda.tus.ac.jp

1. 目的

新規非銅系超伝導酸化物の創造を目指し、これまで当研究室では Cu²⁺ ([Ar]3d⁹) と最外殻の電子スピンの類似した Nb⁴⁺ ([Kr]4d¹) に着目し、Sr-Nb 系酸化物 Sr_{1-x}M_xNbO_{3-δ} (M = Nd, Ce) (113 相), Sr_{2-x}M_xNbO_{4-δ} (M = Ce, La) (214 相), Sr_{3-x}M_xNb_{2-y}M'_yO_{7-δ} (M = La, Ce; M' = V) (327 相)、また、Ca-Nb 系 113 相酸化物 CaNbO_{3-δ}、214 相酸化物 Ca₂NbO_{4-δ}、327 相酸化物 Ca₃Nb₂O_{7-δ} 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。そこで本研究では、A サイトに Sr と Ca、B サイトに Nb と Mo を含んだ (Sr,Ca)-(Nb,Mo)-O 系 113 相、327 相酸化物に着目し、Ca 置換量及び Mo 置換量を変化させた試料を作製した。これらの試料について物性、導電率の組成依存について検討した。

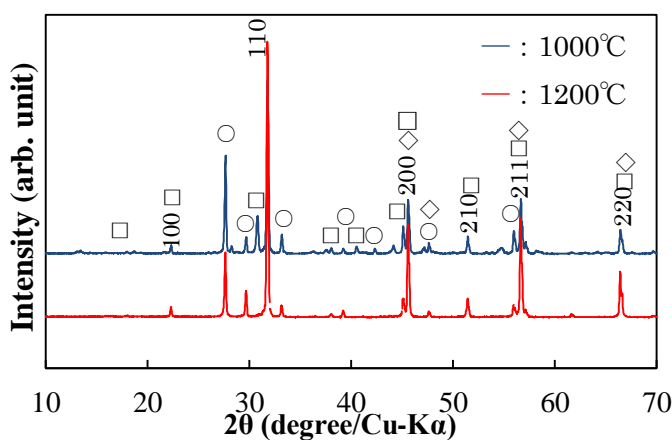
2. 実験

予め作製した NbO₂、SrO、CaO を Ar 雰囲気下で混合し仮焼 (1080 °C, 10⁻⁴ Pa, 36h) を経て、ペレット成形後、本焼 (1080 °C, 10⁻⁴ Pa, 36h) を行い、(Sr_{3-x}Ca_x)Nb₂O_{7-δ} (0 ≤ x ≤ 1.5) を得た。合成の際、Nb 過剰量を変化させることで Nb⁴⁺ 付近に Nb の価数を制御し、焼成時にはゲッターとして Nb 小片を入れた。また MoO₂、NbO₂、SrO を Ar 雰囲気下で混合し仮焼 (1200 °C, 10⁻⁴ Pa, 36h) を経て、ペレット成形後、本焼 (1200 °C, 10⁻⁴ Pa, 36h) を行い、Sr(Nb_{1-x}Mo_x)O_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 1) を得た。焼成時にはゲッターとして Nb 小片を入れた。これらの試料に対し、粉末 X 線回折による相の同定、ICP 発光分光分析による金属組成分析、TG-DTA (示差熱重量分析) による Nb の平均価数の算出、直流 4 端子法による抵抗率の測定 (室温 ~ 4.3 K) を行った。

3. 結果と考察

得られた試料について XRD による相の同定を行った。なお、Sr₃Nb₂O₇ は未知構造であるため、4 価の Nb とイオン半径が近い 4 価の Mo の試料 Sr₃Mo₂O₇ で帰属を行った¹⁾。その結果、主相に目的とした (Sr_{3-x}Ca_x)Nb₂O_{7-δ} が得られた。これらの試料は Ca 置換量増加に伴い、ピーク強度比に変化が見られたため、構造の変化が考えられる。TG-DTA 測定を行った結果、Nb の平均価数が 4 価付近に制御された試料 (Sr_{3-x}Ca_x)Nb₂O_{7-δ} (0 ≤ x ≤ 1.5) であることが確認された。Sr(Nb_{1-x}Mo_x)O_{3-δ} の焼成温度を検討した結果、焼成温度を 1000 °C から 1200 °C へと変化させることで、不純物は減少した (Fig. 1)。

(Sr_{3-x}Ca_x)Nb₂O_{7-δ} の試料について抵抗率を測定した結果 (Fig. 2)、Ca 置換量増加に伴い抵抗率は減少したが、超伝導体の特徴である抵抗率の急落は認められず、更に Ca 置換量が x=0.5 よりも増加すると、抵抗率は上昇する傾向を示した。また、この組成の試料では 150 K 付近から温度低下に伴う抵抗率上昇が緩和され、100 K 付近から再び上昇する傾向がみられた。Mo 置換体については当日詳細を報告する。



○: 114 相, ◇: 316 相, □: 327 相.
Fig.1 Sr(Mo_{1-x}Nb_x)O₃ の XRD 測定結果

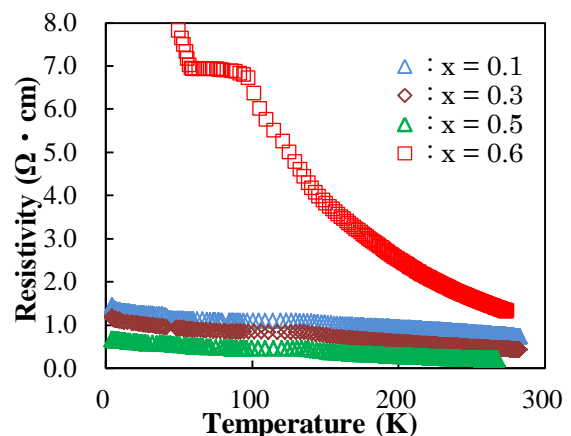


Fig.2 (Sr_{3-x}Ca_x)Nb₂O_{7-δ} の抵抗率の温度依存

参考文献

- 1) Shinji Kouno, Naoki Shirakawa, Physica B, **403**, 1029 (2008).