

# 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

日本大学理工学部 電子情報工学科  
B4 7037 小野隆之

Department of Electronics & Computer Science  
College of Science & Technology, Nihon University,  
B4 7037 Takashi Ono

Abstract : 過去に東海大学で既存の超伝導物質である SrCaCuO の Ca の部分を Cd で代替するという実験が行われた。この中で、モル比が Sr:Ca=0.14:0.86 の試料の抵抗温度依存特性を測定した際に 240K 付近で抵抗値がゼロとなる異常減少が報告された。この抵抗値がゼロとなる異常減少が一般的な超伝導物質の超伝導転移時の図と酷似していることから、我々はこの物質が新規超伝導物質の可能性があると考え実験を行った。試料の作製プロセスとしておおまかに、粉末混合、仮焼、圧縮、本焼、酸化処理があるが今回は文献と溶出量が一致する本焼温度の探索を目的として行った。そのため、圧縮圧力等のパラメータを変えず、本焼温度を 950~1000°C の間で 10°C ずつ変えた試料を作製した。その結果、文献と溶出量が一致する本焼温度は 960~980°C の間であることが分かった。また、作製した試料の SEM 像をとったところ、本焼温度による結晶成長の違いが確認され、このことも抵抗異常減少に影響しているものと考えられる。作製した試料の抵抗温度依存特性を測定したが、抵抗値が 0 となる異常減少を確認することはできなかった。しかし、本焼温度 970°C で作製した試料に 240K 付近で抵抗値の減少が見られた。このことから、他のパラメータを変化させ試料を作製することで目的の物質にさらに近づくことができるものと考えている。

## 1. 背景

オランダの物理学者 Kammerlingh Onnes は 1908 年に初めてヘリウムの液化に成功し、極低温での自由電子に関する Drube-Lorentz 理論を検証するために 1K 近くまでの金属の電気抵抗を調べていた。当時最も純度の高かった水銀の電気抵抗を測定中、1911 年にその値が、4.19K という低温で突然 0 になることを発見した。そして、この状態を超伝導状態と名付けた。このように、ある温度領域で超伝導状態を示す物質を超伝導物質という。また、極低温領域以外の電気特性を持つ状態を常伝導状態という。現在では 20 数種類の金属元素が超伝導体であり、多くの合金およ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  $T=77.3K$  で超伝導転移しないのに対し、銅酸化物は 2 倍以上の 150K 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。

超伝導体には様々な性質があり、前述したようなゼロ抵抗、超伝導体内部への外部磁場の侵入を完全に排除して内部磁場をゼロにするマイスナー効果、磁束が第二種超伝導体の内部にある歪みや不純物などの常伝導部分に捕えられ動かなくなるピン止め効果、弱く結合した 2 つの超伝導体の間に、超伝導電子対のトンネル効果によって超伝導電流が流れるジョセフソン効果、リング状の超伝導体の内部に磁場が捕えられたままになる磁束量子化などの代表的な性質がある。電気抵抗 0 という特性を利用すると、電力損失がゼロになるので、それで送電ケーブルを作ると莫大な省エネルギーになる。ここに、超伝導技術が利用されている例を示す。

- ・ NMR-CT(核磁気共鳴断層撮影装置)
- ・ SQUID(超伝導磁束量子干渉計)
- ・ MRI(磁気共鳴画像)
- ・ リニアモーターカー
- ・ 無損失線材

しかし、現在の超伝導技術には冷却装置が必要不可欠である。1986 年に酸化物超伝導体が発見されて以降、 $T_c$  は飛躍的に上昇し、現在では液体窒素を用いた冷却をすることで冷却コストも下がったが、いまだにそのコストがネックとなっている。現在までの超伝導転移温度の年代ごとの推移を図 1 に示す。こちらを見てわかるが、現在でも  $T_c=160K$  が最高である。もし、室温を超える超

伝導臨界温度を持つ超伝導体を作れるようになれば、冷却装置が必要なくなり実用化への道が開けるだろう。

1996 年に、東海大学の村上教授率いる研究グループが SrCaCuO セラミックの Ca を Cd で代替した新物質を作製するという研究が行われた。これは Ca と Cd のイオン性質が似ているという点からである。

SrCaCdO セラミックを作製するプロセスとしておおまかに、粉末混合、仮焼、圧縮、本焼、酸化処理があるが、本焼プロセスを終えた際に、セラミック体試料の表面が溶出する現象が確認された。このセラミックの抵抗温度依存特性を測定したグラフを図 2 の No1 に示す。その結果 240K 付近で抵抗値が 0 となる異常減少が確認された。その後、本焼の温度条件を変えたものを図 2 の No2 に示す。No2 ではセラミック体が溶出しないうように本焼温度を下げ作製した。温度の低下とともに抵抗値が減少し、240K から線形性から大きく外れた抵抗値の減少は確認されたが、抵抗値 0 までの減少とはならなかった。また、溶出した部分の X 線回折(XRD)の結果を図 3 に示す。その結果、CdO と CuO が多く析出していることが確認できるが、Sr に起因するピークは小さい。これは Sr の大半が低融点である Sr-Cu-O となり、多く溶出していると考えられる。

このほかにもモル比や本焼温度、仮焼回数を変えた SrCdCuO セラミックが何種類も作製された。これらのセラミック体の抵抗温度依存特性も線形性を外れた特性を示したものの、抵抗値 0 には至らなかった。このことから、セラミック体表面に見られた溶出によって、抵抗値 0 となる異常減少が発生したと考えられる。また、図 2 の No1 と一般的な超伝導物質の超伝導転移する際の図と酷似しているため、SrCdCuO セラミック体が超伝導物質の可能性を持っていると考えた。また、抵抗値 0 が発現した際のセラミック溶出に関しては文献によると、溶出することによってセラミック体の色が黒色から灰色へと変化すること、溶出によって表面に光沢が発生したこと、溶出量はセラミック体表面に留まる程度であることが記述されている。

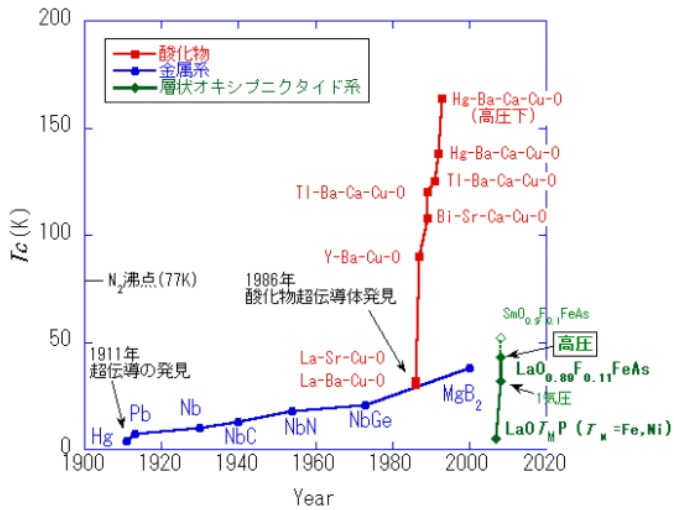


図1 超伝導転移温度の年度推移

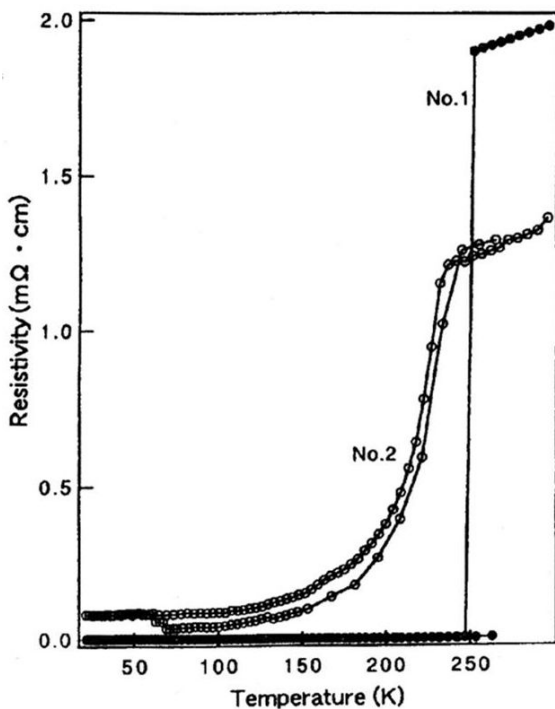


図2 文献中試料の抵抗温度依存特性

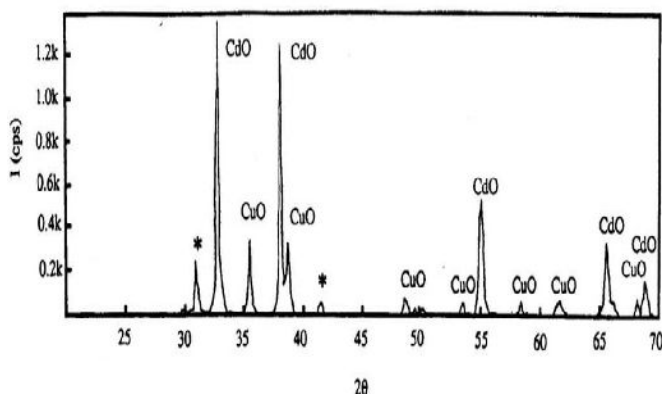


図3 文献中 XRD 解析パターン

## 2. 目的

過去の研究で報告された方法をもとに SrCdCuO セラミックを作製する。その中で、文献に記されていない本焼温度をパラメータとし、950℃～1000℃まで10℃ずつ変え焼成を行う。その変化による溶出量の最適化を文献との比較から行う。その後、作製したセラミックの抵抗温度依存特性(R-T)測定を行い、240K付近で確認された抵抗異常減少の確認と再現性の確立を目的とする。

## 3. 実験方法・条件

図2に示した No.1 の試料 Sr<sub>0.14</sub>Cd<sub>0.86</sub>CuO<sub>y</sub> のセラミックを作製した。材料として SrCO<sub>3</sub>(フルウチ科学株式会社、型番：SRC-68207A、純度：99.9%)、CuO(フルウチ科学株式会社、型番：CUC-26209A、純度：99.9%)、CdO(高純度化学、型番：CDO02PB、純度：99.99%、mp：900～1000℃)の三種類の粉末を使用した。これらを溶出したときと同じモル比 Sr: Cd: Cu=0.14: 0.86: 1 となるように秤量し、乳房、乳鉢で混合した。この混合した粉末を930℃で10時間仮焼し、乳鉢で粉碎混合。その後粉碎した粉末を940℃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する。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、mp：44～46℃)を少量加えた。これは圧縮する際に試料の型崩れを防ぐ目的で入れている。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12mmφ、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。この際、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 SrCdCuO を敷き行った。

実験方法としては粉末混合、仮焼、圧縮、本焼、酸化処理のプロセスがある。まず、粉末混合についてだが、文献と同じく粉末の SrCO<sub>3</sub>(フルウチ科学株式会社製、SRC-68207A、純度:99%)、CdO(高純度化学製、CDO02PB、純度:99.9%、mp:900～1000℃)、CuO(Ⅱ)(フルウチ科学株式会社製、CUC-26209A、純度:99.9%)を用いた。作製する物質は Sr<sub>0.14</sub>Cd<sub>0.86</sub>CuO<sub>y</sub> なので、モル比が Sr: Cd: Cu=0.14: 0.86: 1 になるよう秤量した。その後、アルミナ乳鉢を用いて粉碎混合を行った。

次に、この粉末を高温電気炉(進成電炉製作所製、SDS-35)を用いて930℃、10h、大気中で焼成し、再度粉碎。その後、940℃、10h、大気中で焼成、粉碎混合を6回の計7回を行う。使用した電気炉の写真を図4に示す。本焼、アニール処理時にも同じものを使用する。仮焼粉末の粉碎後に、流動パラフィン(和光純薬工業株式会社製、169-13275、mp:44～46℃)を少量混合する。これは、圧縮の際にセラミック体が崩れにくくなる目的で入れる。また、流動パラフィンは本焼の際の熱で酸化するので、セラミック自体との化合はしない。

次に、作製した粉末を油圧式圧縮装置(山本水圧工業所製、APP-20)、直径12mmφのアンビルを用い、厚さ1mm程度の円盤状に圧縮した。今回、圧縮圧力600MPa、圧縮時間20minで作製する。直径12mmφのアンビルの設計図を図5に示す。以前まで用いていた7mmφのアンビルと異なり、取り出す際のことを考慮した部品を作製した。また、材料にはS45C炭素鋼とNAK55を用いている。図5の①と③はS45C、②はNAK55でできている。S45C炭素鋼は焼き入れ等で耐圧や硬度が変化する素材であるが、今回は耐圧600MPa以上が必要だったので焼き入れ等は必要なかった。また、NAK55はロックウェル硬度(HRC)40という硬度を持つ。今回のアンビルに2種類の材料を用いたのは圧縮の際にアンビル同士が噛んでしまうことを防ぐためである。

その後、圧縮した試料に本焼を行う。本焼条件は空气中で焼結させる。今回は溶出温度探索のため、本焼温度を970～990℃まで10℃おきに変えた3種類設定し、10h本焼を行う。また、この際にセラミック体と試料台との間に SrCdCuO 粉末を敷く。これは、本焼の際にセラミック体と試料台が張り付き、取り出す際にセラミック体が崩れるのを防ぐためである。

最後に、本焼を終えたセラミック体を電気炉内に酸素を流し込んだまま酸化処理を行う。この場合も本焼の場合と同じ理由で SrCdCuO 粉末を敷いてある。酸化処理

条件を図6に示す。どちらも酸素流量は1000ccmで行った。



図4 使用した高温電気炉

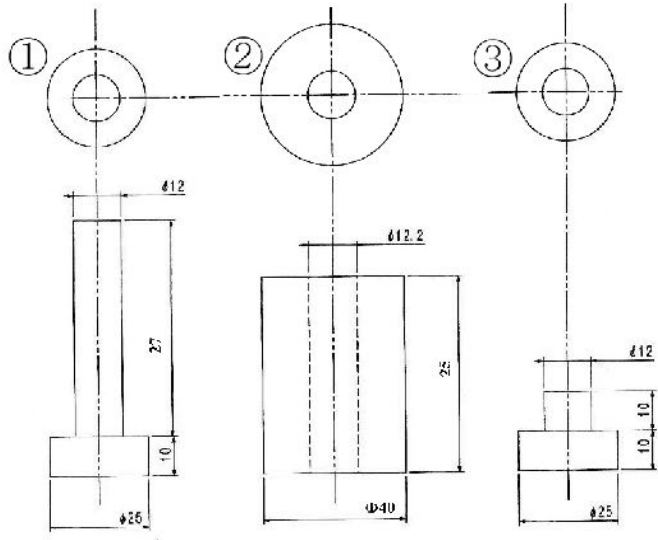


図5 使用したアンビル

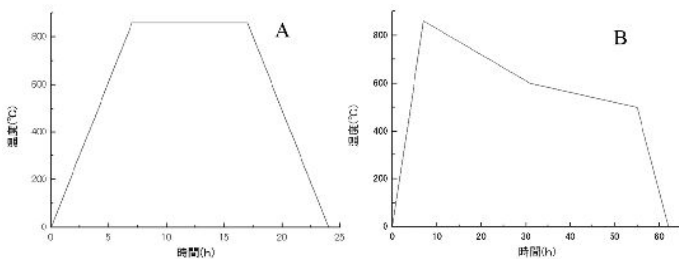


図6 酸化処理条件

#### 4. 評価方法・条件

評価方法として、X線回折法(X-ray Diffraction:XRD)による結晶構造解析、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてのセラミック表面の観察、四端子法を用いての抵抗温度依存特性(R-T)測定を行った。まず、XRDについてだが、ピークの立つ位置、強度比を文献と比較した。

次にR-Tについてだが、今回新たに作製したR-T装置を用いて測定を行った。図7に写真を、図8に概略図を示す。図8の②と③で電流印加を、①と④で電圧測定を行って、液体窒素を用いチャンバー内にある試料を冷やし測定を行う。この際に、チャンバー内の結露を防ぐために予めロータリーポンプを用いて真空引きを行っておく必要がある。印加電流は10mA一定で行った。

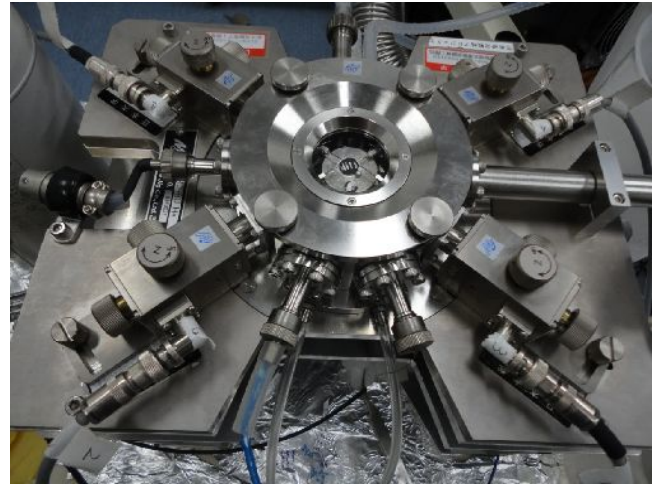


図7 R-T装置

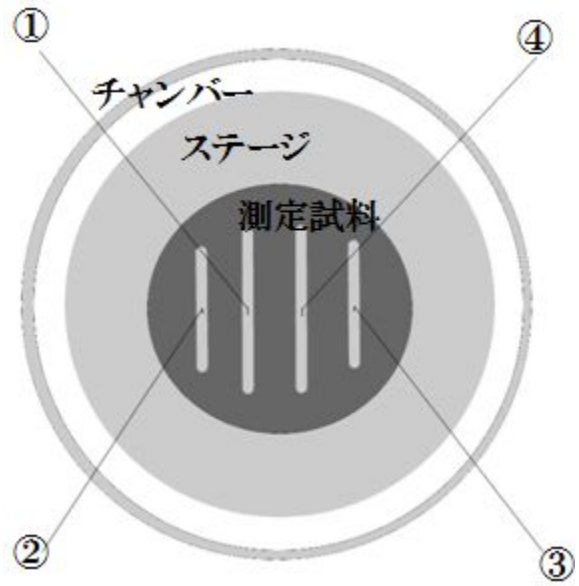


図8 R-T装置の概略図

#### 5. 結果

仮焼後粉末のXRD結果を図9に示す。文献との比較になるが、強度比、ピークの立つ位置から文献のものとも一致する結果となった。また、Crystal makerで作製したSrCaCuO結晶構造を基とした結晶構造の回折パターンを図10に示す。この結果では、文献値、仮焼後粉末結果とも異なる位置でピークが立つものとなった。

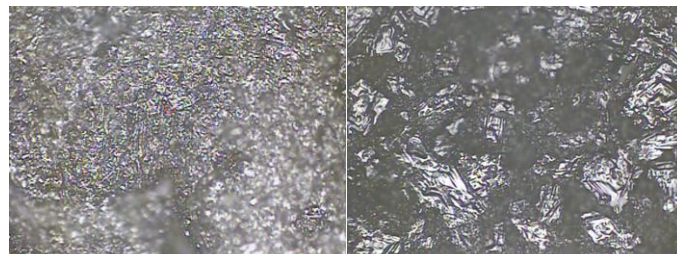
今回作製した試料の本焼温度と溶出量の関係を表1に示す。また、表1の中の酸化処理条件は図6に示したものとなる。今回の目的の一つであるセラミックの溶出量の最適化であるが、この表から最適本焼温度は960~980°Cの間であることが分かった。950°Cでは溶出なし、



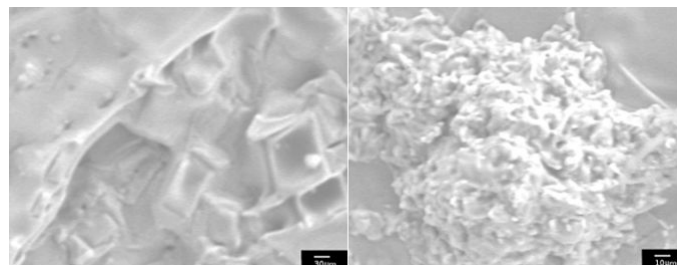
990°Cと1000°Cでは溶出過多という結果となった。

本焼後セラミックの光学顕微鏡像を図11に示す。セラミック表面に溶出による金属光沢が確認できる。また、SEM像を図12に示す。本焼温度が970°Cの場合では角ばった結晶が見られ、1000°Cでは丸みを帯びた結晶が見られた。このことから、本焼温度によって結晶成長の仕方が変化することが分かった。

R-T結果を図13に示す。今回は印加電流10mAで測定を行ったが、これは印加電流が小さすぎるとマイナス抵抗などのノイズが発生し測定が困難であったためである。本焼温度が950°Cでは温度低下にしたがって、抵抗値が上昇するという結果となった。他の試料では温度低下にしたがって、抵抗値が低下する結果となった。またI-V結果を図14に示す。いずれも超伝導を示唆する結果を得ることはできなかった。



本焼温度 970°C                      本焼温度 1000°C  
図11 光学顕微鏡像



本焼温度 970°C                      本焼温度 1000°C  
図12 SEM像

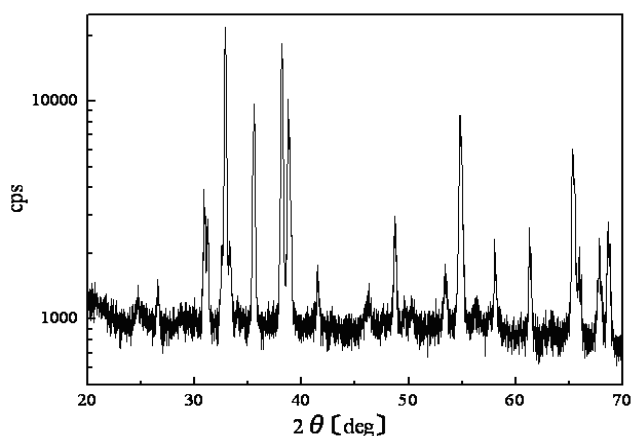


図9 仮焼後粉末 XRD 結果

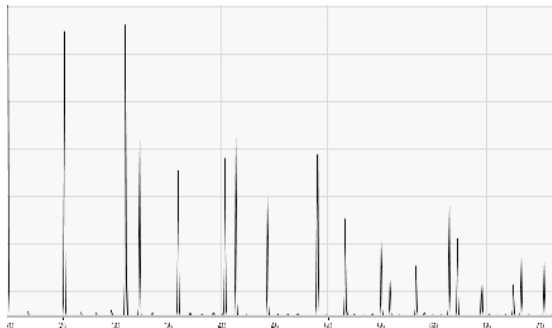


図10 Crystal maker で作製した SrCdCuO 結晶構造の XRD 結果

表1 溶出量と本焼温度

試料名	本焼温度	酸化処理条件	溶出量
SCCO01	950	-	なし
SCCO02	950	A	なし
SCCO03	970	-	表面に留まる
SCCO04	970	A	表面に留まる
SCCO05	970	B	表面に留まる
SCCO06	980	A	表面に留まる
SCCO07	990	A	溶出過多
SCCO08	1000	A	溶出過多

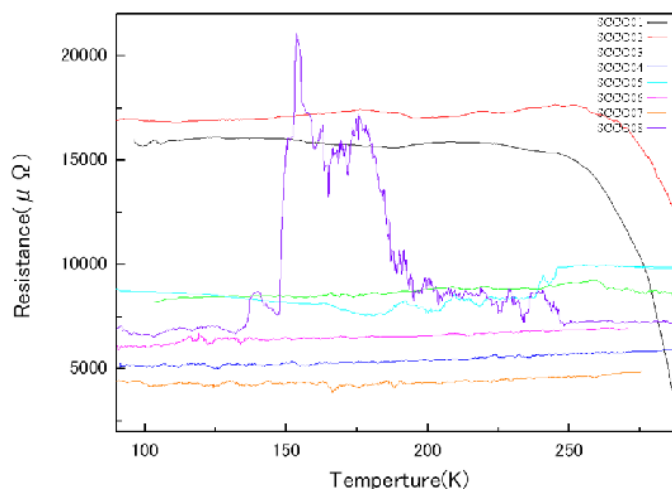


図13 R-T 結果

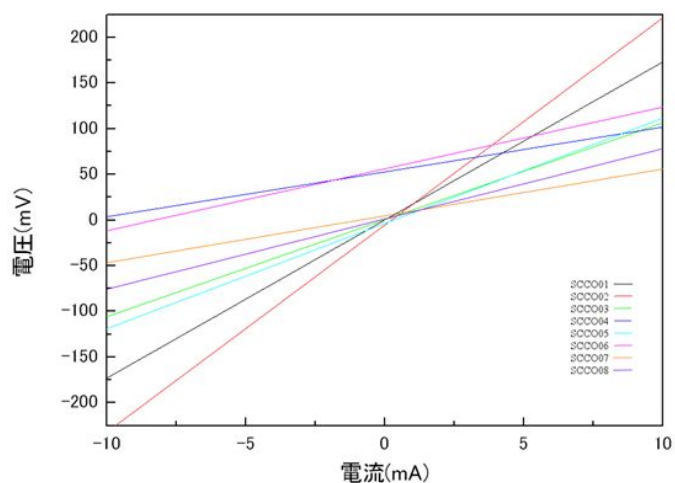


図14 I-V 結果

## 6. 考察

XRD 結果についてだが、仮焼後粉末と文献での X 線回折パターンが一致したことから仮焼終了の段階では目的の物質が出来ていると考えられる。また、Crystal Maker で作製した SrCaCuO を基にした結晶構造の XRD 結果は、仮焼後粉末、文献値とも異なるものとなった。このことから、目的の物質は SrCaCuO 結晶構造とはことなる結晶

構造をとると考えられる。

セラミック表面観察についてだが、セラミック表面に溶出によって本焼前には見られなかった金属光沢が見られた。また、SEM 像を見ると本焼温度の違いによって結晶成長の仕方が異なっていることが分かる。この成長の違いも抵抗温度依存特性に影響するものと考えている。

R-T 結果についてだが、いずれ試料も抵抗値の異常減少を確認することができなかった。また、I-V 結果からも超伝導を示唆する結果を得ることができなかった。これについてだが、今回 R-T 測定の際にかけた印加電流 10mA が強すぎた可能性がある。これは測定の際のノイズを抑えるために強めにかけたのだが、臨界電流を超えてセラミックが常伝導性に戻ってしまっている可能性がある。また、気になる点としては測定時に 240K 以下ではノイズが発生することである。240K 付近を境に抵抗値が最大で  $\pm 50000 \mu \Omega$  のノイズを測定した。この現象に関しては、測定機器の問題かは定かではない。

## 7. 課題と解決方法

今回作製したいずれの試料からも抵抗値の異常減少は見られなかった。課題としてまず挙げられるのは試料作製の際凹凸が見られたことがある。本焼後に見られる溶出が場所によって一定ではないため起こっていると考えている。

次に四端子法で試料を作製する際の電極である。今回は銀ペーストを用いて作製したが、蒸着等で金電極を作製することでより正確な電気抵抗を測定できると考えられる。

## 8. まとめ

過去に東海大学の村上教授率いる研究グループが SrCdCuO を用いた新物質の研究が行われた。その中で、本焼のプロセスを終えた試料に溶出が見られ、その試料の抵抗温度依存特性を測定したところ 240K 付近で抵抗値が 0 になる異常減少が見られた。この抵抗値が 0 になる異常減少時の図が一般的な超伝導体の超伝導状態移行時の図と酷似していることから、このセラミック体が新規高温超伝導体の可能性があると考えている。

本実験での目的は SrCdCuO による新規高温超伝導物質の探索と再現性である。実験方法として、粉碎混合、仮焼、圧縮、本焼、酸化処理のプロセスがある。今回はパラメータとして本焼温度を 950~1000°C までの間で 10°C ずつ変えたものを作製した。その結果溶出量が文献と一致する温度は 960~980°C の間であることがわかった。また、XRD 結果から仮焼後の段階では目的の物質が出来ていることがわかった。しかし、この実験のもとになっている既存の超伝導体である SrCaCuO とは異なる結晶構造をとることもわかった。最後に、R-T 測定を行ったところいずれの試料からも抵抗値の異常減少を確認することはできなかった。また、I-V 測定結果からも超伝導を示唆する結果を得ることはできなかった。

今回は本焼温度のみをパラメータとし、実験を行ったが、不明な点が多い実験であるのでその他のパラメータの変化とその関係から今回とはことなる結果を得ることができるのではないかと考えている。

## 9. 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] 浅尾光二 ペロブスカイト型酸化物と銅酸化物の基礎高温超伝導体データブック 2010

[3] 松下、長村、住吉、圓福 超伝導応用の基礎 米田出版 2004

[4] 辻川、津田、青木、永野 超伝導の科学 共立出版 1974

[5] 大津、荒川 量子工学ハンドブック 朝倉出版 1999

[6] N.Nishida. Japan. Appl.Phys.26(1987)1856

[7] M.oda,T.Ohguro,N.Yamada and M.Ido : Phys. Rev. B41 (1990) 2605



