

アルカリ金属水酸化物を用いた  $Y(\text{Ba,Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の合成

小海 紀幸\*, 吉田 宏二\*\*

(令和元年 10 月 31 日受理)

Synthesis of  $Y(\text{Ba,Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  using Alkali Metal Hydroxides

Noriyuki KOKAI\* and Koji YOSHIDA\*\*

We have succeeded in synthesizing high- $T_c$  cuprates of  $Y\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  up to  $x = 2.0$  with alkali metal hydroxides beyond the ever reported Sr solubility limit of  $x = 1.0$  in a simple solid-state reaction method. The X-ray diffraction experiment indicates that Sr substitutions cause the structural change at room temperature from a tetragonal to an orthorhombic structure between  $x = 1.6$  and  $x = 1.8$ . We observed superconducting transitions in the temperature dependence of resistivities, and that  $T_c$  decreases with Sr substitutions.

Key words:  $Y(\text{Ba,Sr})_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , synthesis method, alkali metal hydroxides

## 1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体の研究は、1986年に Bednorz と Müller により Ba-La-Cu-O 系金属酸化物において、およそ 30K の超伝導転移温度  $T_c$  が確認されたことに始まる<sup>[1]</sup>。これは当時の  $T_c$  の最高記録である  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  の 23K を超え、BCS 理論に基づく  $T_c$  の上限(BCS の壁)に迫る発見であった。その直後に超伝導を示す酸化物が田中らによって  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  と特定され<sup>[2]</sup>、いわゆる「超伝導フィーバー」の発端となった。翌年の 1987 年には Chu らが、同じ銅酸化物において、 $T_c$  が初めて液体窒素温度 77.3K を超える  $Y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (最高  $T_c = 93\text{K}$ ) を見出した<sup>[3]</sup>。さらに  $T_c$  が 120K 級の Bi 系銅酸化物超伝導体、同じく 130K 級の TI 系銅酸化物超伝導体と続いた。そして、現在の常圧下での最高  $T_c$  は、同じく銅酸化物の  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  がもつ 135K であり、この記録は 26 年たった現在も破られていない。

ところで、発見以来 30 数年にわたる世界的で精力的な研究がなされた結果、銅酸化物の高温超伝導の様々な物性が明らかにされている。例えば、高温超伝導体は反強磁性モット絶縁体にキャリアをわずかにドーピングして実現される異常金属状態で現れること、クーパ一対の生成が、金属や合金のいわゆる従来型超伝導体において実現している電子-格子相互作用に起因するのではなく、銅スピン間の超交換相互作用による反強磁性的なスピンの

---

\* 大学院生

Student, Graduate School of Technology

\*\* 工学科(機械・素材・食品学系)准教授

Associate Professor, Division of Mechanical Engineering, Material and Food Science, Department of Engineering

ゆらぎによることが明らかとなっている<sup>[4]</sup>。しかしながら、高温超伝導発現機構については決定的な結論に至っていない、現在でも物性物理学において大きな課題となっている。

銅酸化物超伝導体研究の物質的側面に着目すると、高温超伝導体として最初に発見された  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  では、Ba を同じアルカリ土類金属である Sr や Ca で置換することが可能であり、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  と  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$  も同様に超伝導を示す。この La 系銅酸化物高温超伝導体では、 $\text{CuO}_2$  面あたりのホール濃度  $p \sim 1/8$  で超伝導が著しく抑制される現象、いわゆる「1/8 異常」を除くと<sup>[5]</sup>、元素置換に伴う超伝導特性の差異はほとんど見られない。同じように  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO) の Y を Ce, Pm, Tb を除く他の 12 種のランタノイド元素 ( $Ln$ ) で置換した  $Ln\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  は YBCO と同一結晶構造をとり、多くが 90K 級の超伝導となる。すなわち、 $Ln$  置換による超伝導への影響は小さい。一方、この Y 系銅酸化物高温超伝導体では、Ba をアルカリ土類金属元素で置換することも可能であり、Sr 置換がもっとも精力的に研究されている。 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の  $T_c$  は 60K と報告されており<sup>[6]</sup>、YBCO と比べておよそ 30K 低い。すなわち、YBCO の超伝導性は Sr 置換に非常に敏感であるといえる。その低下の原因として、イオン半径が小さい Sr で置換することにより、 $\text{CuO}_5$  ピラミッドが収縮し  $\text{CuO}$  鎖から  $\text{CuO}_2$  面への電荷移動が妨げられるためとして定性的な説明がされている<sup>[7]</sup>。ただし、定量的評価を含んだ詳細なメカニズムについては明らかにされていない。この  $T_c$  の低下は、高温超伝導の本質にも密接に結びついていると考えられ、これを解き明かすことは、超伝導発現機構解明に向けては重要であろう。

そこで本研究では、YBCO の Ba を系統的に Sr で部分置換した  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBSCO) に着目する。これまでの研究により、YBSCO の固相反応法による合成では、Sr の固溶限界が  $x = 1.0$  近傍にあることが明らかにされている<sup>[8]</sup>。一方、高圧合成法<sup>[6]</sup>や我々が開発したアルカリ金属水酸化物 KOH を用いた合成法<sup>[9]</sup>により、 $x = 2.0$  である  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の合成が成功している。すなわち、YBCO の Ba を Sr で完全に置換することが実質的に可能であることがわかる。そこで本研究の目的は、固相反応法による合成が困難である  $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $1.0 < x \leq 2.0$ ) を、アルカリ金属水酸化物を用いた合成方法を用いて合成することである。

## 2. 実験方法

### 2.1 アルカリ金属水酸化物を用いた試料の作製

一般に、高温超伝導体の合成は、酸化物と炭酸塩を乳鉢で混合後、焼成するという、簡便な固相反応法によって行われている。他方、近年、溶解によるイオンレベルでの化学反応に基づくソフト化学的合成法も、固相反応法では合成不可能な新物質開発の手段として、大きな成果を上げている<sup>[10]</sup>。本研究で用いる合成法もこのソフト化学的合成法の 1 つであり、KOH は溶剤として用いられる。

本研究では、 $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $x = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ ) を作製する。原料である  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  を目的組成比となるように秤量し、乳鉢で均一になるよう混合した。この粉末を坩堝に入れ、ここに粉末と同質量の水酸化カリウムを加え、混ぜ合わせた。焼

いて、電気炉に入れ空气中 650°Cで焼成し、焼成後はそのまま電気炉内で徐冷した。この過程でできた生成物から、フラックスとして加えた KOH を取り除くために、坩堝に蒸留水を加える。KOH は水に可溶なために、坩堝の中の溶液を捨てることによって、これが取り除かれる。この過程を数回繰り返すと、坩堝の底に黒い沈殿物として粉末状の生成物が得られる。この生成物を 150°Cで3時間乾燥させることで、多結晶試料が得られる。なお、目的の YBCO を得るには、この多結晶試料をさらに再焼成する必要がある。再焼成の際には、KOH を加えず、試料をペレット状に成型後、空气中 1000°Cで熱処理し、炉冷した。

## 2.2 粉末 X 線回折

作製した試料中の生成物の同定、およびその結晶構造を調べるために、X 線回折装置（島津製作所：XD-D1）を用いて、室温で粉末 X 線回折実験を行った。X 線源は Cu  $K\alpha$  線である。後で示す X 線回折パターンは、バックグラウンドの除去、 $K\alpha_2$ 成分の除去を行う前の生データであることをここにお断りしておく。

## 2.3 電気抵抗率測定

試料の超伝導性を確認するために、直流 4 端子法を用いて、試料の電気抵抗率の温度依存性を測定した。冷却には液体窒素を用い、減圧により最低 64K から室温までの測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

作製された  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  ( $x = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ ) の室温での X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。図中に\*で示したように、 $x = 1.8, 2.0$  の回折パターンには、 $2\theta = 32^\circ$  近傍に不純物による回折ピークがある。しかし、 $x = 1.2, 1.4, 1.6$  の回折パターンには不純物ピークは存在しなく、それら回折パターンは YBCO の回折パターンと類似しており、生成物が YBCO と同じ結晶構造を持つことがわかる。すなわち、この合成法によって、YBCO の Sr の固溶限界が  $x = 1.6$  まで高められたことを強く示唆している。

一方、 $x = 1.8, 2.0$  においても、1つの不純物ピーク以外の回折パターンは、すべて  $x = 1.2 \sim 1.6$  のものと同様である。したがって、不純物の存在のため、Ba と Sr の組成比は目的物質と異なる可能性があるが、YBCO と同じ結晶構造を持つ物質が生成できたことがわかる。特に、 $x = 2.0$  では原料に Ba を用いていないため、YBCO と同じ結晶構造を持つ生成物は、 $YSr_2Cu_3O_{7-y}$  であると推定される。実際、回折パターンから見積もられる格子定数は  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.37 \text{ \AA}$  であり、高温高压下で合成された YSCO の格子定数  $a = 3.79491 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4102 \text{ \AA}$ <sup>[6]</sup> とよく一致している。わずかな違いは、試料中の酸素量の違いに起因している可能性がある。したがって、本研究で用いた KOH を用いた合成法で、実質的には YBCO の Ba を Sr に系統的に置換することが可能といえよう。

そこで、Fig.1 において目的物質である YBCO に由来する回折ピークに絞って、Sr 置換によってどのように変化するかを見てみよう。まず、どの回折ピークも  $x$  の増加とともに

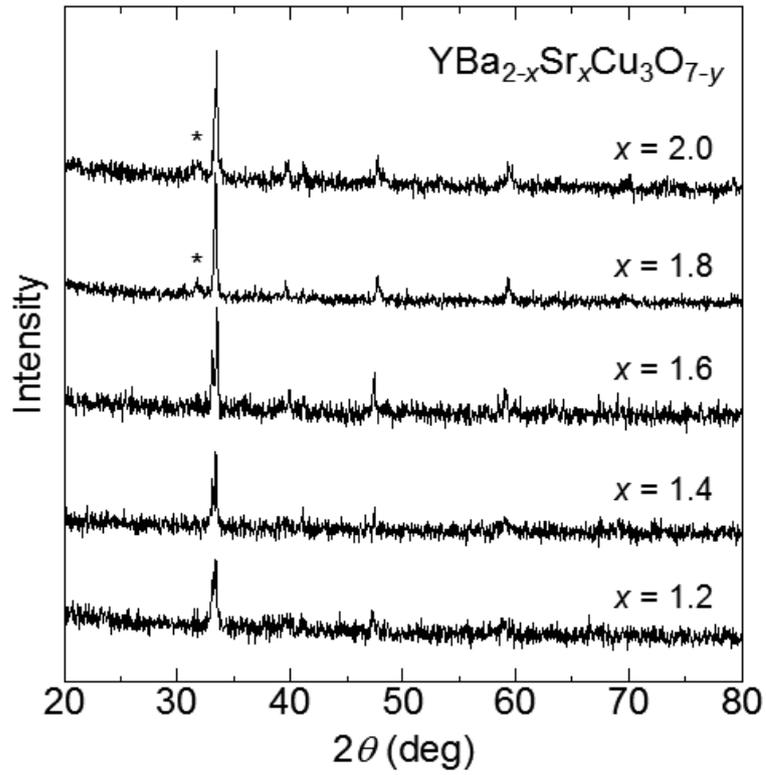


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of YBCO with  $x = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$  and  $2.0$ .

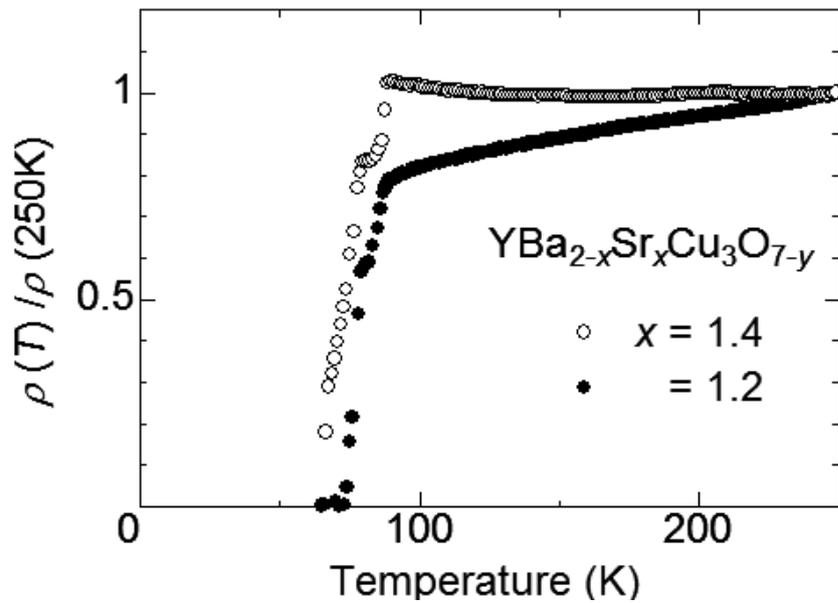


Fig. 2 Temperature dependence of resistivities normalized by resistivities at 250K for YBCO with  $x = 1.2, 1.4$ .

徐々に高角度側にシフトしていることがわかる。この高角度側へのずれは、SrのイオンサイズがBaより小さいことに起因する、単位格子の収縮を表している。また $2\theta = 33^\circ$ 付近のピーク構造が $x$ の増加により、ダブルピークからシングルピークに変化していることがわかる。これは、斜方晶構造から正方晶構造への結晶構造の変化を表している。Sr置換量の増加による斜方晶的歪の減少は、早川らによるSr置換量が少ないYBCO ( $0 \leq x \leq 1.0$ )でも観測され<sup>[8]</sup>、 $CuO_5$ ピラミッドと $CuO_4$ 平面とに共有されている酸素の相対的な位置変化と大きな相関があることが示されている。

YBCO  $x = 1.2, 1.4$ の電気抵抗率の温度依存性をFig.2に示す。どちらの試料も低温で超伝導を示していることがわかる。 $x = 1.2$ では73Kでゼロ抵抗を示す一方、 $x = 1.4$ では測定温度範囲ではゼロ抵抗には達しなかった。すなわち、 $T_c$ がSr置換とともに減少していることがわかる。この傾向も、YBCO ( $0 \leq x \leq 1.0$ )での観測<sup>[8]</sup>と定性的には一致している。一方、どちらの試料とも超伝導転移による電気抵抗率の減少が、2段になっていることがわかる。これは試料中のBaとSrの組成比のゆらぎと考えられ、焼成条件や作製手順を精査することにより単相化を実現し、今後の超伝導特性の研究に発展させていくことが重要である。

#### 4. まとめ

本研究では、アルカリ金属水酸化物を用いて、 $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-y}$  ( $x = 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ )を常圧で合成する方法を検討した。水酸化カリウムを溶媒として用いて $650^\circ\text{C}$ の焼成後、 $1000^\circ\text{C}$ で再焼成することにより、 $x = 1.2, 1.4, 1.6$ については、ほぼ単相の目的物質を合成することに初めて成功した。 $x = 1.8, 2.0$ についても、わずかに不純物が混入しているが、目的の結晶構造を有する物質の生成が確認され、アルカリ金属水酸化物を用いた合成法によって、実質的にはYBCOのBaをSrに全置換可能であることが明らかとなった。またX線回折パターンの変化から、Sr置換量の増加とともに斜方晶歪みが減少し、 $x = 1.6$ と $x = 1.8$ の間で室温での結晶構造が斜方晶から正方晶に変化することが分かった。電気抵抗率の測定結果より、 $x = 1.2, 1.4$ については超伝導性を確認することができた。一方、BaとSrの組成比のゆらぎによる超伝導転移の幅広化が観測され、 $x = 1.8, 2.0$ の不純物除去とともに、今後は良質な試料作製の条件をさらに精査し、YBCOにおけるSr置換による $T_c$ 減少のメカニズムの解明に取り組む予定である。

#### 謝辞

本研究の一部は、内田エネルギー科学振興財団の令和元年度試験研究費助成により行われた。

#### 文献

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B64 189-193 (1986).
- [2] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka ; Jpn. J. Appl. Phys., 26, L1-2 (1987).

- [3] M. K. Wu, J. P. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, D. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu ; Phys. Rev. Lett., **58**, 908-910 (1987).
- [4] 小池洋二 ; まてりあ, **45**, 593-597(2006).
- [5] K. Yoshida, F. Nakamura, Y. Tanaka, Y. Maeno and T. Fujita ; Physica, **C230**, 371-377 (1994).
- [6] B. Okai, Jpn. ; J. Appl. Phys., **29**, L2180-2182 (1990).
- [7] O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, F. Licci, E. Gilioli, A. Gauzzi, A. Prodi, and M. Marezio ; Phys. Rev., **B66**, 132510 (2002).
- [8] 早川博, 秋葉悦男, 水野正城, 新重光, 小野修一郎, 伊原英雄, 大野栄 ; 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**(2), 174-81(1990).
- [9] 小海 紀幸, 吉田 宏二 ; 新潟工科大学研究紀要, **23**, 95-99 (2019).
- [10] 今井良宗, 加藤雅恒, 小池洋二 ; 固体物理, **43**, 507-517(2008).