研 究

不純物置換 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の高温における熱起電力

岡山理科大学理学部 大谷 槻男, 植村 健美, 大熊 和男
大橋 泰宏, 門田 洋行, 中村 健一

Tsukio Ohtani, Tatsumi Uemura, Kazuo Ohkuma, Yasuhiro Oh-hashii,
Hiroyuki Kadota and Ken-ichi Nakamura: Thermoelectric Power of
Impurity-Substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ at Elevated Temperatures.

Seebeck coefficients (S) of undoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) are negative below about 500°C and changes the sign to plus around 500°C , followed by the sharp increase with temperature up to 900°C . Fe, Co, Ni and Zn are substituted for Cu, La and K for Ba, and Ca for Y. The values of S of impurity-substituted YBCO show the strong dependence on the valency of substituted atoms.

(Received December 6, 1988)

1. 諸言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCOと略す) の各金属サイトを種々の不純物で置換してその物性を調べることはこの物質の超伝導機構を解明するための重要な手段の一つである。前野らはCuサイトへの磁性原子の置換に対してTcはそれほど敏感ではないこと、置換量が多くなると正方晶に変化する系があること、また正方晶になってもTcの変化は全く影響を受けないことなどを報告している¹⁾。

本研究では、高温(室温から 900°C まで)におけるゼーベック係数(S)を測定した。試料はCuサイトにFe, Co, Ni, Znを置換した系、BaサイトにLa, Kを置換した系、YサイトにCaを置換した系である。その結果、少なくとも3種類の相変化が存在することが明らかになった。また置換原子の価数とゼーベック係数の値との間に明白な関連があることがわかった。

2. 実験

Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO と置換元素を含む Fe_2O_3 , CoO , NiO , ZnO , Al_2O_3 , La_2O_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 のいずれかを所定比で混合し、ペレットにする。これを空气中 850°C で1昼夜仮焼し、再粉碎後再びペレットにし空气中 930°C で焼成する。この本焼成を3回繰り返す、3回目は炉内で徐冷する。こうして得られた試料をX線回折法で同定する。

熱起電力測定は金線をリード線として用い、空气中、電気炉内で $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇・降温速度で測定した。温度勾配は $1^\circ\text{C}/\text{mm}$ である。

3. 結果と考察

最初にCuサイトへの置換について述べる。図1に純粋のYBCOとFe4%置換YBCOの 100°C から 900°C までのゼーベック係数(S)の温度変化を示す。YBCOについては前報²⁾と同じであるが相変化が

斜方・正方転移以外に2ヶ所で観測された。すなわち、 T_2 ($\sim 700^\circ\text{C}$)、 T_3 ($\sim 800^\circ\text{C}$)である。 $\text{O}-\text{T}$ 転移を T_1 と名付ける。これらの転移はFe4%の試料でも図に示すようにほぼ同温度で観測される。図2にはYBCOとFeの濃度が1%から6%までの試料のSの昇温時の温度変化を示す。 670°C 以下ではFe濃度の増加とともにSの値はプラスにシフトし、以上ではマイナスにシフトすることがわかる。この図ではデータが重なって判別し難いが、全ての試料で T_1, T_2, T_3 が観測される。Coを置換した系のSの温度変化はFe置換系の結果とほとんど同じ傾向を示す。また T_1, T_2, T_3 も観測される。図3はCuサイトにZnを置換した系のSの温度変化である。前述のFeやCo置換系とは異なりZnの置換量が増加しても 500°C 以下のSの値はほとんど変化せず、 500°C 以上では置換量が増加するとマイナスにシフトする。CuサイトにNiを置換した系はZn置換系とよく似た温度変化を示す。図4はCuサイトへのFe, Co, Ni, Zn置換系のSの温度変化をまとめたものである。全体の傾向としてFe, Co系ではNi, Zn系よりもプラス側にシフトしていることがわかる。この相違は置換原子の価数の違いか、置換サイトの違いかのいずれかに起因しているものと思われる。何故ならば、FeとCoはともに+3価であり、Ni, Znは+2価である。またFe, Coは主としてCu1サイトに、Ni, ZnはCu2サイトに優先的に置換されるからである。ところでFe置換系ではFeの置換量が増加するにつれてFeはCu2サイトにも置換することが知られている³⁾(Feが3%付近)ので占有サイトの違いによるSの変化を調べるには都合がよい。ところが図2を見る限りSは占有サイトの違いによっても大きな影響を受けていない。したがって置換原子の価数がSの値の変化を支配しているものと思われる。そこで置換原子の価数とSの値の変化との関係について考えてみる。酸素量が不変だと仮定して Cu^{2+} のかわりに Fe^{3+} や Co^{3+} が置換されると物質の電気的中性を保つために電子が導入される。これはSの値をマイナス側にシフトさせるはずであるが実験結果は逆である。3価の置換に見合う以上の酸素が導入されたとすればプラス側へのシフトが説明できるがこの系では逆に酸素が減少すればプラス側に大きくシフトする(温度上昇とともに酸素量は減少し、それとともにSはプラス側に大きくなる)のでこの場合も傾向が逆である。このようにこの系のSは通常のパンドモデルでは説明が困難である。しかしながら図2・3のそれぞれの系の温度変化を見ると正方晶の温度領域では置換量とともにSがマイナス側にシフトしており上に述べた単純な価数モデルで説明できそうである。

次にBaサイトへの置換について述べる。図5はBaサイトへのLa置換の試料のSの温度変化を示す。Laが30%までは全温度領域で、Laの増加とともにSはプラス側にシフトする。Laが40%以上になると約 700°C 以上でSの温度による増加率が小さくなる。これは40%以上では構造が正方晶となる事実⁴⁾と関係がありそうに見える。相転移は斜方・正方転移を含めてその確認が困難である。その理由は不明である。BaサイトへのK置換の試料のSの温度変化は 600°C までは置換量によって影響を受けない。 600°C 以上ではわずかながら置換量の増加によりマイナス側にシフトする。 T_1, T_2, T_3 が明瞭に観測される。以上、Laは+3価、Kは+1価であり、価数の違いによるSの値の変化がみられた。これは本質的には前述のCuへの置換系の場合と同じである。 Ba^{2+} への La^{3+} 置換の場合のSのプラス側への大きなシフトに対し、K⁺置換の場合はその変化がわずかであるが、その理由は明かでない。

YサイトへはCaが置換することが知られている。Sの温度変化はCuにNiやZn、BaにKを置換した系のそれとよく似ている。また相変化も観測される。

4. まとめ

不純物を置換した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ のゼーベック係数(S)を室温から 900°C までの温度範囲で測定した。試料としてCuにFe, Co, Ni, Zn、BaにLa, K、YにCaを置換したものを使用した。Sは置換サイトによ

っては大きく影響されず、置換原子の価数と深い関係があることがわかった。すなわち斜方晶の温度領域では+3価の原子の置換によりSはプラス側にシフトし、+2価や+1価の原子の置換に対してはSは余り影響を受けないか、もしくは少しプラス側にシフトする。いっぽう、正方晶の領域ではSはどの置換系でも純粋のYBCOよりもマイナス側にシフトする。

相転移については斜方・正方転移 (T_1) は1a置換系を除いて全ての試料において観測された。またこれ以外に700℃付近 (T_2) と800℃付近 (T_3) に相変化が観測された。

文献

- 1) Y.Maeno et al, Nature 328(1987)512.
- 2) 大谷, 植村, 大熊, 大橋, 門田, 中村, 粉体および粉末冶金 35(1988)379.
- 3) J.M.Tarascon et al, Phys.Rev.B37(1988)7458.
Y.Meno and T.Fujita, Physica C 153 (1988).
- 4) R.J.Cava et al, Phys.Rev.B37(1988)5912.

Fig. 1.

Temperature dependences of Seebeck coefficients of pure and 4%Fe-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. T_1, T_2, T_3 denote the anomaly points corresponding to the phase changes. T_1 corresponds to the orthorhombic-to-tetragonal transition.

Fig. 2.

Temperature dependences of Seebeck coefficients of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-y}$.

Fig.3.
Temperature dependences
of Seebeck coefficients
of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{7-y}$.

Fig.4.
Temperature dependences
of Seebeck coefficients
of YBCO with impurities
(Fe, Co, Zn or Ni) substi-
tuted for Cu.

Fig.5.
Temperature dependences
of Seebeck coefficients
of YBCO with La substi-
tuted for Ba.