錯体重合法とポスト酸素 HIP 処理による高純度 $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ 超伝導体の合成

垣花 真人^{☆1}, 八島 正知^{☆1}, 吉村 昌弘^{☆1}
 間崎 啓匡^{☆2}, 安岡 宏^{☆2}

^{☆1} 東京工業大学工業材料研究所, 〒227 横浜市緑区長津田町4259.

^{☆2} 防衛大学校数学物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

**Polymerized Complex Synthesis and Post-O₂ HIP Treatment
 of $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ Superconductors**

Masato Kakihana^{☆1}, Masatomo Yashima^{☆1}, Masahiro Yoshimura^{☆1}
 Hiromasa Mazaki^{☆2} and Hiroshi Yasuoka^{☆2}

^{☆1} Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku, Yokohama 227.

^{☆2} Department of Mathematics and Physics, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239.

Received December 2, 1992

Superconducting $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ [(Sr/Ba)-124] ceramics with $x=0.0, 0.2, 0.4$ and 0.6 have been synthesized by a combined process of the polymerized complex method and high oxygen pressure technique. Substitution of larger Ba ions by smaller Sr ions induces compression of lattices, which reflects decrease in lattice parameters, a , b , and c , with increasing Sr content x . Complex magnetic susceptibility measurements have revealed pure samples of (Sr/Ba)-124 with onsets of the superconducting transitions at 81.3 - 81.8 K and with their transition widths ΔT_c (10-90%) = 2 - 3.5 K. Of particular interest is the invariance of $T_c(\text{onset})$ by Sr-doping in 124 in marked contrast with the corresponding 123 system where $T_c(\text{onset})$ is monotonically decreasing with increasing Sr content at a rate of about 2 K/(10% Sr). Raman spectroscopic measurements have shown that the vibrational mode for the apex oxygen, O(4), does not shift at all with increasing Sr content. This suggests that the charge balance between the CuO_2 plane and the CuO double chain remains almost unchanged, which may in turn predict a constant T_c in the (Sr/Ba)-124 system as was indeed observed in this study.

1 緒 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ (124)で表される高温超伝導体は、元素欠陥や変調構造を持たないという点で理想に近い構造を持っている¹⁾。更に124化合物は800℃まで酸素量がほぼ不変であり、従って T_c も約80 Kと一定であるため、実用上重要な超伝導体であると考えられている²⁾。有名な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (123)

相と比較して、特徴的なことは、超伝導転移温度 T_c の非常に大きな正の圧力効果である。5 GPaまでの T_c の圧力効果は、123相において約0.5-1 K/GPaであるのに対し³⁾、124相においては実に5.5 K/GPaにまで達する⁴⁾。 T_c が正の圧力効果を持つ点に関しては、いわゆる電荷のバッファ層として考えられている CuO 鎖から超伝導の舞台

と考えられている CuO_2 面への電荷（ホール）移動が圧力によって誘起されるためと考えられており^{5,6)}、これはちょうど元素置換による系への化学的ホールドーピング効果と類似している。例えば、124 相の Y (3+) サイトを 10 % Ca (2+) で置換することによって、 T_c を 80 K 程度から 90 K まで上げられることなどである⁷⁾。 T_c の圧力依存性が 123 相と 124 相とで異なるのは CuO_2 面へ供給されるホールの移動量に差があるためと解釈される⁸⁾。これは、おそらくバッファ層である CuO 鎖の局所的な結晶構造の差に由来しているものと考えられる。すなわち、123 相においては、2 つの CuO_2 面間に CuO 鎖が 1 本あるのに対して、124 相では 2 本存在し、その結果 CuO 鎖の各々の酸素は、123 相では 2 個の Cu に結合し、一方 124 相では 3 個の Cu に結合することになる。別の見方をすれば、123 相の CuO 鎖が構造的揺らぎを受けやすいフレキシブルな構造を持っているのに対して、124 相では CuO 鎖を構成する酸素は Cu への束縛が強く、熱振動や拡散によって酸素イオンが離脱しにくいかなり堅固な構造を持っているということになる。

最近、R.S.Liu⁹⁾ 等により、124 相の Ba サイトをイオン半径の小さい Sr で 20 % 置換することによって、 T_c が 90 K まで上昇することが報告されている。一方、Wada 等¹⁰⁾ は主として電気抵抗の温度依存性を測定することにより T_c は Sr 濃度 (40 % まで) にほとんど依存しないと報告した。Liu 等⁹⁾ によれば、Sr/Ba 置換により単位格子が収縮し、圧力をかけた時と同様に T_c が上昇するというものである。例えば、Ba のサイトを 30 % Sr で置換することによって格子パラメーター a , b , c はいずれも顕著な収縮を示すが¹¹⁾、その収縮率に対応する圧力は、Y.Yamada 等⁶⁾ の 0-0.632 GPa の圧力範囲での純粋 124 相の結晶構造の圧力依存性のデーターを直線補外すれば、 a , b , c 各軸に対してそれぞれ 2.2 GPa, 1.7 GPa, 1.3 GPa となる。しかしながら、Liu 等により合成された試料は、かなりの量の不純物が含まれており、その結果の解釈に疑義が出されている¹¹⁾。

本研究では、高分子錯体形成反応を利用したいわゆる錯体重合法¹²⁾と酸素 HIP 処理とを組み合わせ、 $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$) 超伝導体の合成を試みた。その結果、非常に純度の高い、

しかも良好な超伝導特性を持つ Sr/Ba 置換 124 相が合成できることが明らかになった。これまでに Sr/Ba 置換 124 相の超伝導開始温度 T_c (onset) を帯磁率法を使って精密に測定した例はない。そこで本研究では複素帯磁率法を用い各試料の T_c (onset) を精密に決定し、既往の研究にみられる T_c (onset) の不一致^{9,10)}を解決することとした。複素帯磁率法で測定した T_c (onset) は 81.3-81.8 K と、ほぼ Sr 濃度に依存せず一定であった。

2 試料および実験方法

$\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.2, 0.4$ および 0.6)

試料の合成は、まず各金属硝酸塩水溶液（各金属の含有量は予めキレート滴定により正確に決定しておく）を 1: (2-x): x : 4 の金属モル比となるように水に溶解させ、ここに各々の金属 1 モル当り 1 モルのクエン酸及び 30 モルのエチレングリコールを加えた。この溶液を約 120 °C で加熱濃縮し硝酸イオンを分解させ、更に約 190 °C で加熱濃縮を続けるとポリエステル化反応が進行し、ゲル状の錯体重合体（高分子錯体）が得られる。これを約 350 °C で加熱分解し微粉末にする。更にこれを 820 °C、24 時間酸素雰囲気中で仮焼し、生成物をよく粉碎混合し、ペレットに加圧成型した。その後、酸素雰囲気中 820 °C で 60 時間焼成・粉碎・成型を 2 回繰り返した。これを、 O_2 20 % + Ar 80 % ガス中、酸素分圧 365 気圧下、1000 °C、6 時間酸素 HIP 処理を行った。

生成相の同定はマックスサイエンス社製の MXP^{3VA} 粉末 X 線回折装置を用いて行った。格子パラメーターの精密化は、Si を内部標準として加えた試料について、空間群 A_{mmm} の斜方晶 124 相を仮定し、Izumi¹³⁾ により開発された RIETAN を用いリートベルト解析により行った。 R_{wp} 値はいずれの試料においても 7-8 % 程度であった。超伝導転移温度は、Hartshorn bridge による複素帯磁率法によって測定した¹⁴⁾。よく知られているように、複素帯磁率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実数部 χ' は磁場遮蔽効果に対応し、虚数部 χ'' は試料中におけるエネルギー損失に対応する。本研究で特に重要なのは、超伝導相が発現する温度 T_c (onset) である。この値は、複素帯磁率における χ' の零点よりのずれ開始温度として正確に決定することができる。印加磁場振幅は 100 mOe、周波数は 132 Hz である。

3 結果と考察

Fig.1 にリートベルト解析により算定された Sr/Ba 置換 124 相の格子パラメーターを Sr 濃度に対してプロットする。予期されたように、 a , b , c 各軸共 Sr 濃度が増すにつれて短くなっている。 $x=0$ [Sr/(Ba+Sr)=0] 及び $x=0.6$ [Sr/(Ba+Sr)=0.3] 試料の格子パラメーターの値は中性子回折による Yamada 等により報告された文献値とよく一致している¹¹⁾。

Fig.1 Lattice parameters (a , b and c) for $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ as a function of molar ratio of Sr for Ba, which are determined by Rietveld analyses.

$x=0.0$ 試料の超伝導転移開始温度は複素帯磁率法により既に 81.3 K と精密に測定された¹⁵⁾。Fig.2 に、それぞれ $x=0.2$, 0.4, 0.6 試料の磁場振幅 100 mOe の印加磁場による複素帯磁率を温度の関数として示す。 χ' には、一般的に焼結体試料の超伝導転移において観測されるバルク相と弱結合相の発現に対応する 2 段階の立ち上がりが見られる。 $T_c(\text{onset})$ は χ' 信号の零点からのずれの開始温度であり、 $x=0.2$, 0.4, 0.6 の各試料でそれぞれ 81.8 K, 81.7 K, 81.4 K であり、転移幅 (10-90%) はそれぞれ 2.2 K, 2.5 K, 3.5 K と狭い。また χ'' は、いずれの試料においても転移幅に応じた温度領域で単一ピークを形成しているが、これは試料が超伝導的に見て単一相であることを示している。Fig.2-4 に示された結果は、高酸素圧法による Wada 等¹⁰⁾の結果とほぼ同等であり、一方共沈法を用いた Liu 等⁹⁾による結果と比較して非常

Fig.2 Real (χ') and imaginary (χ'') components of χ vs temperature for polycrystalline samples of $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ with $x=0.2$, 0.4 and 0.6 (from upper to down) prepared by the polymerized complex technique. The amplitude of the applied field is 100 mOe. The onset temperatures are 81.8, 81.7 and 81.4 K respectively (indicated by arrows).

に優れており、本研究で開発された錯体重合法に酸素 HIP 処理を組み合わせた Sr/Ba 置換 124 相の合成は、少なくとも現在発表されている合成法の中では最も満足のいくものの1つであると考えられる。本研究で得られた結果は、Sr/Ba 置換 124 相の T_c は Sr 濃度に依存せずほぼ一定であるとする Wada 等¹⁰⁾の電気抵抗を中心にした測定結果を支持するものであり、一方 Liu 等⁹⁾の結果を完全に否定するものである。

124 相の T_c が Sr/Ba 置換にほとんど影響を受けないという本研究の結果は、123 相の T_c が Sr/Ba 置換により約 2 K/(10 % Sr) の割合で減少する¹⁶⁾のと対照的で興味深い。124 相は圧力をかけることにより 5 GPa までは T_c が約 5.5 K/GPa の割合で上昇することが知られており^{4,8)}、これは二重の CuO 鎖から超伝導の舞台である CuO₂ 面にホールが注入されるためと考えられている。すなわち圧力によって CuO 鎖と CuO₂ 面との間の電荷バランスが変動したとみなすことができる。この図式で、今回の Sr/Ba 置換の 124 相の結果を解釈すれば、CuO₂ 面のホール濃度は不変であり、従って CuO 鎖と CuO₂ 面間の電荷バランスは一定に保たれているということになる。この問題を直接的に解明することは非常に困難ではあるが、このような結晶内での電荷のバランスの変動は、結晶の格子振動にも影響を及ぼすものである。ここではラマン散乱により観測されるフォノンモードの挙動を調べる。Fig.3 に Sr/Ba 置換試料の典型的なラマンスペクトルの測定結果を示す。ここで特に注目すべき点は、496 cm^{-1} 付近に観測されているいわゆる頂点酸素 O(4) モードが Sr 濃度に依存せずほとんど一定なことである。頂点酸素は CuO 鎖と CuO₂ 面とを接続する酸素であり、この酸素のラマンモードは CuO 鎖と CuO₂ 面間の電荷バランスに非常に敏感であるとされている^{17,18)}。すなわち、ラマン散乱の結果は、Sr/Ba 置換 124 化合物の CuO₂ 面内のホール濃度は Sr 濃度に依存せず、一定であることを示唆している。これは、 T_c がほぼ一定であるという実験事実を説明する 1 つの有力なデータとなるであろう。

一方、ラマン散乱法は試料の純度を評価する非常に優れた方法となる。ここで特に強調したい点

Fig.3. Raman spectra of polycrystalline samples of $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ prepared by the polymerized complex technique. Note that the apex oxygen O(4) Raman mode observed at about 496 cm^{-1} does not shift at all with increasing Sr content x , which implies that there is no charge redistribution between CuO₂ plane and CuO double chains by substituting Sr for Ba. There is no evidence for impurity phases, especially no peak can be seen in the vicinity of the main peaks from BaCuO_2 , Y_2BaCuO_5 and $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

は、ラマン分光法は X 線回折では検出できない非晶質性の不純物の検出に有効であるということである¹²⁾。更に、ラマン分光法は超伝導体に含まれる微量の半導体あるいは絶縁体相の検出に非常な威力を発揮する¹²⁾。これは半導体あるいは絶縁体のラマン散乱断面積が金属性の超伝導体のそれと比べて著しく大きいためである。我々は以前 123 相中の BaCuO_2 不純物相を 0.5wt% より低い濃度までラマン分光法により検出できることを示した¹⁹⁾。Fig.3 には、334, 435, 496, 594 cm^{-1} の位置に 4 本のラマン線が観測されており、これらは、Heyen 等²⁰⁾によって最近報告された 124 単結晶のラマンスペクトルの結果とよく一致する。これは、我々の 124 試料の純度が極めて高いことを示すものであり、事実、 BaCuO_2 (640 cm^{-1}) Y_2BaCuO_5 (390 cm^{-1}) や $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (402, 414, 520 cm^{-1}) 等の不純物相の痕跡は認められない。

4 結 論

錯体重合法と酸素 HIP 処理とを組み合わせることにより $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6$) の組成を持つセラミックスの合成を試み、その純度を X 線回折・ラマン散乱法により調べ、またその超伝導特性を複素帯磁率法で調

べた。その結果、極めて高純度・均一試料が作製できることが明らかとなり、 T_c (onset) は Sr 濃度に依存せずほぼ 81.3-81.8 K の値を示した。Sr/Ba 置換 124 相の T_c は Sr 濃度と共に上昇するとした Liu 等による結果は、不純物として含まれている Y123 相に基づくものと考えられる。CuO 鎖と CuO₂ 面間の電荷バランスに敏感と考えられる頂点酸素のフォノンラマンモードは Sr 濃度に依存せずほぼ一定の値を示し、Sr/Ba 置換 124 化合物の CuO₂ 面内のホール濃度は不変であり、従って T_c は変化しなかったものと考えられる。

謝 辞

酸素HIP処理では神戸製鋼所 (株) のお世話になった。本研究の一部は神奈川科学技術アカデミーの研究助成金による。

文 献

- 1) 泉富士夫、日本金属学会会報、**29** 巻 (1990) 686.
- 2) R. M. Hazen, L. W. Finger and D. M. Morris, Appl. Phys. Lett. **54** (1989) 41.
- 3) J. E. Schirber, D. S. Ginley, E. L. Venturini, and B. Morosin, Phys. Rev. **B35** (1987) 8709.
- 4) B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis and P. Wachter, Physica C **157** (1989) 478.
- 5) J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D. G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas, R. Kleb and I.D. Brown, Physica C **171** (1990) 93.
- 6) Y. Yamada, J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto and F. Izumi, Physica C **173** (1991) 185.
- 7) T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka, Nature **341** (1989) 41.
- 8) J.J. Scholtz, E.N. van Eenige, R.J. Wijngaarden and R. Griessen, Phys. Rev. **B45** (1992) 3077.
- 9) R. S. Liu, J. S. Ho, C. T. Chang and P. P. Edwards, J. Solid State Chem. **92** (1991) 247.
- 10) T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, Phys. Rev. **B41** (1990) 11209.
- 11) T. Ishigaki, F. Izumi, T. Wada, N. Suzuki, Y. Yaegashi, H. Asano, H. Yamauchi and S. Tanaka, Physica C **191** (1992) 441.
- 12) 垣花真人、吉村昌弘、間崎啓匡、安岡宏、粉体および粉末冶金、**40** (本号) (1993).
- 13) F. Izumi, "The Rietveld Method" ed. by R.A. Young, Oxford Univ. Press, Oxford (1993), Chap. 13.
- 14) T. Ishida and H. Mazaki, Phys. Rev. **B20** (1979) 131.
- 15) 垣花真人、吉村昌弘、間崎啓匡、安岡宏、粉体および粉末冶金、**39** (1992) 353.
- 16) P. Karen, H. Fjellvag, A. Kjekshus and A.F. Andresen, J. Solid State Chem. **92** (1991) 57.
- 17) M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson, P. Svedlindh and P. Norling, Phys. Rev. **B40**, (1989) 6787.
- 18) M. Kakihana, S. Eriksson, L. Börjesson, L.G. Johansson, C. Strom and M. Käll, Phys. Rev. **B46** (1993) in press.
- 19) M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson and P. Svedlindh, J. Appl. Phys. **69** (1991) 867.
- 20) E. T. Heyen, R. Liu, C. Thomsen, R. Krömer and M. Cardona, Phys. Rev. **B41** (1990) 11058.