

# RE(Sr,Ba)<sub>2</sub>(Cu,Mo)<sub>3</sub>O<sub>z</sub> (RE : 希土類元素, z≈7) における結晶構造及び超伝導特性の組成依存性

1205007 岡崎 孝範

Composition dependence of crystal structure and superconducting properties in RE(Sr,Ba)<sub>2</sub>(Cu,Mo)<sub>3</sub>O<sub>z</sub> (RE: rare-earth element, z≈7)

Takanori Okazaki

【はじめに】 90 K を超える超伝導転移温度 ( $T_c$ ) を持つ銅酸化物超伝導体 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> ( $z \approx 7$ ) の結晶構造は酸素欠損三重ペロブスカイト型であり、一般に "1-2-3" 構造とよばれている。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> の Ba サイトにおける Sr の固溶限は 60 % 程度であり、全置換された YSr<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> は常圧下では合成されていない [1]。この Sr 基 "1-2-3" 相は Cu サイトの Mo による部分置換 (YSr<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>z</sub>) によって  $x \approx 0.3$  で単一相が得られ  $T_c \approx 40$  K の超伝導を示すことが報告されている [2]。また、Sr サイトを Ba で部分置換した Y(Sr<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>z</sub> においては、単一相を与える組成は Sr/Ba 比及び Cu/Mo 比と強い相関があると報告されている [3]。これらの挙動については、Sr 置換による Ba サイト (酸素 9~10 配位) の平均イオン半径の縮小による構造不安定化と高価数 (+6 価) の Mo イオン (いわゆる Cu-O 鎖上の Cu(1) サイトを置換するとされている) の存在による酸素脱離の抑制による構造安定化などに基づいた説明が試みられている [3]。本研究では、RE(Sr<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>z</sub> (RE : 希土類元素) における "1-2-3" 相生成と超伝導特性の組成依存性について、RE<sup>3+</sup> のイオン半径、Mo<sup>6+</sup> 置換量、Sr<sup>2+</sup>/Ba<sup>2+</sup> サイトの平均イオン半径等との相関について検討した。

【実験方法】 配合組成を RE(Sr<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>z</sub> (RE : Y, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er) とし、試料を固相反応法にて作製した。原料試薬としてそれぞれの金属元素の酸化物あるいは炭酸塩を使用した。仮焼を大気中 850°C×10 h、本焼を大気中 920-1000°C×10-50 h で行った。本焼後のサンプルには、単一相が得られた組成についてのみ酸素気流中 800°C×1 h のアニール処理後に徐冷した試料も作製した。相生成及び超伝導特性の評価にはそれぞれ粉末 X 線回折 (XRD) 法と 4 端子法を用いた。

【結果】 希土類のイオン半径によって単一相が得られる組成が変化した。特に Y と同程度のイオン半径を持つ RE=Ho においては Y とほぼ同様の組成で単一相が得られ (Fig. 1)、希土類のイオン半径と単一相を与える Sr/Ba 比と Cu/Mo 比との間には関連性が認められた。Fig. 2 に、RE=Ho における単一相試料 (酸素アニール後) の  $T_c$  (オンセット) を示す。RE=Y, Ho では全ての単一相試料が超伝導を示した。 $T_c$  は  $x \approx 0.1$  を境に概ね二つのレベルに分けられたが、これは Cu(1)/Mo 周囲の酸素配位の変化に起因する可能性が示唆された。

【参考文献】 [1] B. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2180 (1990). [2] T. Den and T. Kobayashi, Physica C **196**, 141 (1992). [3] T. Akesaka *et al.*, 1st Asian ICMC and 50th CSSJ Anniversary Conference Proceeding 2p-p11 (2016).

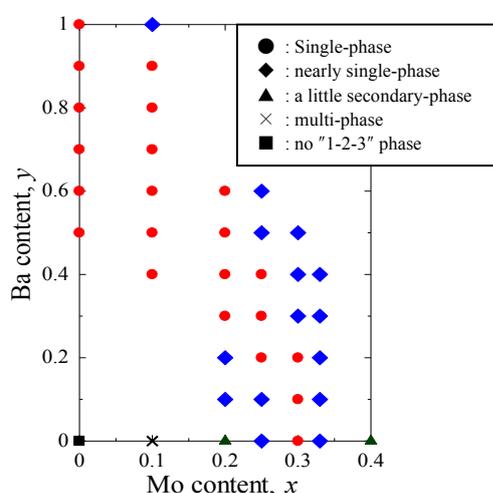


Fig. 1. Single-phase formation of Ho(Sr<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>z</sub>.

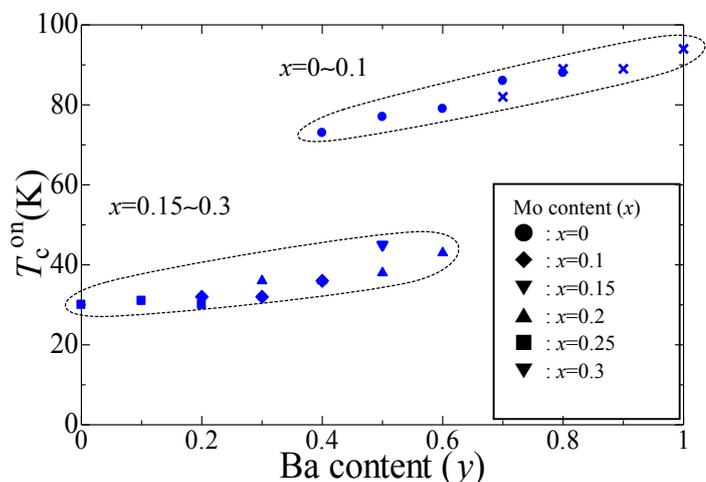


Fig. 2.  $T_c$  of Ho(Sr<sub>1-y</sub>Ba<sub>y</sub>)<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>z</sub>.