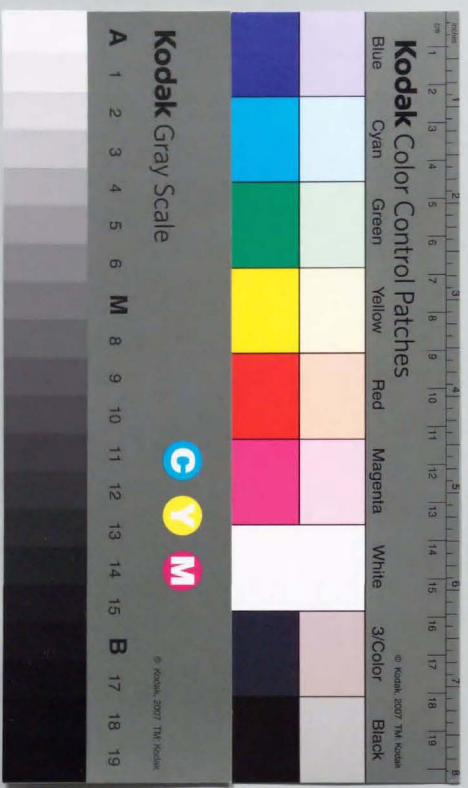


鉛-銅-酸素の一重層を有する複合銅酸化物系
超伝導物質に関する結晶化学的研究

1995年

廣田 敏彦



①

鉛-銅-酸素の一重層を有する複合銅酸化物系超伝導物質
に関する結晶化学的研究

1995年

前田敏彦

目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.1.1 「高温超伝導」の発見と新物質の探索	1
1.1.2 高温超伝導の特徴	4
1.1.3 高温超伝導物質の結晶構造	7
1.1.3.1 ペロブスカイト型構造、岩塩型構造と蛍石型構造	7
1.1.3.2 La系、Bi系、Tl系の構造	10
1.1.3.3 Y系および関連物質の構造	15
1.1.3.4 蛍石型ブロック層を持つ高温超伝導物質の構造	16
1.1.3.5 新超伝導物質の「設計」と「超伝導体化」	21
1.2 Pb系に関する従来の研究と本研究の目的	23
1.2.1 Pb系高温超伝導物質に関する従来の研究	23
1.2.1.1 Pb系物質群の発見とその特徴	23
1.2.1.2 (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相	30
1.2.1.3 (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相	32
1.2.2 本研究の目的	32
1.3 論文の構成	34
第1章 参考文献	35
第2章 実験方法	41
2.1 緒言	41
2.2 試料のキャラクタリゼーション	42
2.3 超伝導特性	43
2.3.1 電気抵抗	43
2.3.2 直流帯磁率	43
2.4 酸素量分析	45
2.4.1 従来の分析法	45
2.4.2 クーロメトリ法	47
2.4.2.1 測定原理	47
2.4.2.2 滴定終点の検出	49
2.4.2.3 測定上の注意点	50
2.5 Rietveld法による結晶構造解析	52
2.6 Mössbauer分光測定	56
第2章 参考文献	57

第3章 (Pb,Cu)Sr ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O ₇ (z=7) の化学組成と超伝導	58
3.1 緒言	58
3.2 実験方法	60
3.2.1 試料作製 60	
3.2.2 試料のキャラクタリゼーションと超伝導特性の評価 60	
3.3 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の単一相試料の合成と化学組成	62
3.3.1 実験結果 62	
3.3.2 試料作製条件の検討 67	
3.3.3 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の化学組成 67	
3.4 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導	71
3.4.1 実験結果 71	
3.4.2 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導 74	
3.5 結晶構造、酸素不定比性とキャリア・ドーピング	79
3.5.1 Rietveld 法による結晶構造の精密化 79	
3.5.2 ボンド・ヴァレンス・サム (bond-valence-sums) 88	
3.5.3 (Pb,Cu)O 一重層の構造と (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導 90	
3.5.3.1 (Pb,Cu)O 一重層の原子配置 90	
3.5.3.2 キャリア・ドーピング機構に関する考察 93	
3.6 要約	98
第3章 参考文献	100
第4章 (Pb,Cu)(Sr,R1) ₂ (R2,Ce) ₂ Cu ₂ O ₇ (z=9) の合成と超伝導	103
4.1 緒言	103
4.2 (Pb,Cu)(Sr,Eu) ₂ (Eu,Ce) ₂ Cu ₂ O ₇ (z=9) の合成と超伝導体化	105
4.2.1 実験方法 105	
4.2.2 実験結果 105	
4.2.3 試料作製条件の検討 109	
4.2.4 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導体化と超伝導特性 110	
4.3 (Pb,Cu)(Sr,R1) ₂ (R2,Ce) ₂ Cu ₂ O ₇ (z=9) の合成	112
4.3.1 実験方法 112	
4.3.2 実験結果 112	
4.3.3 考察 116	
4.3.3.1 種々の希土類元素を用いた (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の合成 116	
4.3.3.2 希土類原子のイオン半径と (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導 119	
4.4 (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶構造と超伝導	121
4.4.1 実験方法 121	
4.4.1.1 試料作製 121	
4.4.1.2 Rietveld 解析 122	

4.4.2 解析結果 124	
4.4.3 考察 124	
4.4.3.1 (Pb,Cu)O 一重層の構造 124	
4.4.3.2 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導 132	
4.5 要約	137
第4章 参考文献	139
第5章 新物質の設計と高 T _c 化	141
5.1 緒言	141
5.2 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相を基本物質とする新物質の設計	145
5.2.1 背景 145	
5.2.2 実験方法 145	
5.2.3 実験結果 146	
5.2.4 考察 146	
5.3 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の高 T _c 化	154
5.3.1 背景 154	
5.3.2 実験方法 154	
5.3.3 実験結果 155	
5.3.4 考察 159	
5.4 要約	161
5.4.1 (Pb,Fe)Sr ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O ₇ の合成 161	
5.4.2 Sr サイトの Ca 置換による高 T _c 化 161	
第5章 参考文献	163
第6章 総括	165
謝辞	176
発表論文リスト	178
1. 本研究に関する発表論文 178	
1.1 主要論文 178	
1.2 参考論文 (国際会議プロシーディングス等を含む) 179	
2. その他発表論文 (国際会議プロシーディングス等を含む) 182	

第1章 序論

1.1 本研究の背景と目的

1.1.1 「高温超伝導」の発見と新物質の探索

ある温度を境に、それよりも低温で電気抵抗が消失するという超伝導現象は、1911年、オランダの H. K. Onnes により発見された。彼は 1908 年に He の液化に成功していたが、この液体ヘリウムを冷却に用いることにより、4.2 K 以下で Hg の電気抵抗が（実験精度の範囲内で）実質的にゼロになることを見出したのである。新たに発見されたこの電気抵抗が消失した状態は、Onnes によって超伝導状態（superconducting state）と名付けられた。その後、純金属、合金、金属間化合物など多くの物質が、それぞれの物質に固有のある温度以下で超伝導状態になることが明らかにされた。超伝導状態に対し有限の電気抵抗が存在する状態は常伝導状態（normal state）と呼ばれる。超伝導状態は熱力学的な一つの相であり、超伝導、常伝導両相間の相転移温度のことを臨界温度（critical temperature; T_c ）と呼ぶ。現在では種々の実験事実に基づいて、超伝導状態の電気抵抗は真にゼロであると信じられている。電気抵抗がゼロであるということは Joule 熱の発生がないことを意味する。この特徴を生かし、現在では NbTi ($T_c=9.8$ K) や Nb₃Sn ($T_c=18.5$ K) を線材として使用した高磁場マグネットが実用化されている。超伝導物質を実用材料として使用する場合、 T_c ができるだけ高いことが望ましいことは言うまでもない。しかし、23.2 K の T_c を持つ Nb₃Ge の発見（1974 年）以後、1986 年に至るまで T_c の上昇は確認されなかった。

1986 年、IBM 社、Zurich 研究所の J. G. Bednorz、K. A. Müller 両博士は歴史的発見の第一報、“Possible High- T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System” を発表した¹⁾。

彼らは、Ba-La-Cu-O系酸化化物試料の電気抵抗の温度依存性が30 K付近で超伝導転移の場合と類似の挙動を示すことを見出し、この現象が従来の T_c の記録 (Nb₃Ge における $T_c=23.2$ K) を上回る高温での超伝導によるものである可能性を指摘した。超伝導の確認に必須とされる Meissner 効果の測定は彼ら自身及び東京大学の田中昭二教授 (当時) のグループにより行われ、その結果 T_c の最高記録が12年ぶりに更新されたことが明らかとなった^{2,3)}。しかしこの時点では試料が単一相として得られていなかったために、新超伝導物質の正体は不明であった。その後田中教授のグループでは、この物質を La₂CuO₄ (K₂NiF₄ 型構造) の La サイトの一部が Ba で置換された複合銅酸化物 (La,Ba)₂CuO₄^{注1)} と同じ⁴⁾、さらに Ba の代わりに Sr を用いた場合に T_c が約40 Kまで上昇することを報告した⁵⁾。La₂CuO₄ や (La,Ba/Sr)₂CuO₄ は当時すでにその存在が知られており、電気抵抗率の温度依存性も液体窒素温度 (1気圧下での N₂ の沸点; 77.3 K) 以上では測定されていた⁶⁾。しかしより低温での測定が行われていなかったために、これらの物質が超伝導体であることは知られていなかった。

(La,Ba)₂CuO₄ におけるこの発見を契機として世界中で超伝導ブームが沸き起こり、新しい超伝導物質の発見が次々と報告された。まず1987年の初めには Wu ら⁷⁾ によって液体窒素温度を越える約90 Kの T_c を持つ Ba₂YCu₃O₇ が発見され、1988年には Maeda ら⁸⁾ の Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ ($T_c=80$ K) と Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ ($T_c=110$ K) の発見により T_c の記録が100 Kを越えた (陽イオンの理想組成比に基づいて、それぞれ Bi-"2:2:1:2" 相、Bi-"2:2:2:3" 相と呼ばれる)。さらに Sheng と Hermann⁹⁾ による Tl₂Ba₂CaCu₂O₈ ($T_c=90$ K; Tl-"2:2:1:2" 相) と Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ ($T_c=120$ K; Tl-"2:2:2:3" 相) の発見に至って T_c は120 Kにまで達した。従来知られていた超伝導物質よりもはるかに高い T_c を持つこれらの新超伝導物質群に共通した特徴は、結晶構造中に二次元的な CuO₂ 面

注1) 後述するように高温超伝導物質の多くは顕著な酸素不定比性を示し、その超伝導特性が酸素含有量に強く依存することが知られている。したがって、本来ならばその化学式は (La,Ba)₂CuO_{4-x} のように酸素不定比の存在を明確に示す形で表記されるべきであろう。しかし本論文では、煩雑さを避けるために酸素含有量に関しては (La,Ba)₂CuO₄ のような化学量論値による表記を原則として用い、特に酸素欠損や過剰酸素の存在を明確に示す必要がある場合にのみ詳しい表記法を用いることにする。

を持つ複合銅酸化物であるという点であった。1974年の Nb₃Ge の発見から10年以上に亘って上昇しなかった T_c が1986年以降急激な上昇を見せたことから、一連の複合銅酸化物系超伝導物質は「高温超伝導物質」あるいは「高温超伝導体」と呼ばれる (「高温超伝導」という言葉に対して厳密な定義が与えられているわけではないが、本論文では上記のような複合銅酸化物系における超伝導に対するこの呼称を用いる)。なお複合銅酸化物系以外では、1986年以降 (Ba,K)BiO₃ ($T_c=30$ K)^{10,11)} や M₃C₆₀ ($T_c=18-33$ K、M: アルカリ金属元素)^{12,13)} などで Nb₃Ge の23.2 Kよりも高い T_c が観測されている。

多くの研究者による精力的な探索の結果、今日では50種を越える高温超伝導物質の存在が知られるようになった。それらは、構成元素、結晶構造などに基づいて、便宜的に La系^{1,5,14,15)}、Y系^{7,16)}、Bi系^{8,17,18)}、Tl系^{9,19,20)} などいくつかの系列に分類されている。本研究の対象である Pb系もその中の一系列と見ることができる。現在も新しい系列が次々と発見されており、高温超伝導物質の種類は順調に増え続けている。しかし T_c の最高値は Tl系における125-130 Kにとどまっており^{21,22)}、「室温超伝導」の実現までの道のりは未だなお険しいと言わざるを得ないのが現状である^{注2)}。

高温超伝導物質の持つ異常ともいえる高い T_c を従来の BCS 理論によってすべて説明することは困難と考えられており、固体物理学の分野では超伝導理論の再構築が求められている。また液体窒素温度を越える T_c は応用面からも注目されており、超伝導工学の分野では高温超伝導物質の実用化に大きな期待が集まっている。さらに室温超伝導が実現した場合の社会的なインパクトは非常に大きいと予測されており、発見機構の解明 (理論の確立)、液体窒素温度以上での実用材料化及び室温超伝導体の発見が高温超伝導研究における現時点での三大ターゲットとなっている。秋光ら²⁵⁾ は、Bednorz と Müller の発見¹⁾ 以後の高温超伝導研究の急速な進展が、その多くの部分を物質探索の成果に負っていることを指摘した。その好例として、Tokura ら²⁶⁾ による (Nd,Ce)₂CuO₄ ($T_c=24$ K)

注2) ごく最近、Hg系において $T_c=133$ Kが確認された²³⁾。さらに高圧下では150 K以上となることも報告されており²⁴⁾、この値が1994年9月時点での T_c の最高値として認知されている。この物質の組成は HgBa₂Ca₂Cu₃O_{6+x} (Hg-"1:2:2:3" 相) と考えられている。

の発見がある。高温超伝導物質の電気伝導を担う電荷担体（チャージ・キャリア、以下単にキャリアと呼ぶ）は多くの場合ホールであるが（これをホール・ドープ型と呼ぶ）、 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ は高温超伝導物質としては電子をキャリアとして持つ初めての物質（電子ドープ型）であった。この発見は高温超伝導の研究に新たな展開をもたらし、理論的研究に対しても大きな影響を与えた。前述した三大ターゲットのいずれにおいても、その実現には今後とも物質探索研究を地道に継続することが不可欠と考えられる。

1.1.2 高温超伝導の特徴

高温超伝導を議論する上で最も重要と考えられているのは、結晶構造中に二次元的に広がった CuO_2 面の性質である（高温超伝導物質の結晶構造については次節で詳述する）。高温超伝導は CuO_2 面にドープされたキャリアによって発現すると考えられている。高温超伝導物質では元素置換や酸素含有量の変化などによってキャリア密度が大きく変化し、それによって電子状態も大きく変化する。

各高温超伝導物質にはキャリアがもっとも少ない極限としての非超伝導物質が母相として存在すると考えられている。この母相物質の CuO_2 面上の Cu はその価数がちょうど +2 価で最外殻電子配置が $3d^9$ となるため、バンド理論からは金属となることが予想される。しかし強い電子相関（Coulomb 相互作用）のために電子が各 Cu サイトに局在し、実際には Mott-Hubbard 型の絶縁体（より正確には電荷移動型絶縁体）となる²⁷⁾。 CuO_2 面内の Cu はスピン 1/2 を持ち、このスピンは酸素を介した超交換相互作用により反強磁性的に結合することが明らかにされている。高温超伝導はこの母相物質の CuO_2 面にホールまたは電子がキャリアとしてドープされることにより実現すると考えられている。

キャリアがドープされた場合、Cu の形式電荷（見かけ上の価数）は +2 から変化し、ホール・ドープ型の場合には +2 より高くなる。逆に電子ドープ型の場合には +2 よりも

低くなる。例えばホール・ドープ型の $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ の場合、母相である La_2CuO_4 の La^{3+} サイトが Sr^{2+} で部分置換されるために Cu の形式電荷が +2 よりも高くなる。したがって Sr^{2+} 置換量の変化に伴ってキャリア密度は連続的に変化する。電子ドープ型の $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ では、母相である Nd_2CuO_4 の Nd^{3+} サイトが Ce^{4+} で部分置換されることにより Cu の形式電荷が +2 よりも低くなる。これらは陽イオン置換によってキャリアのドーピングが行われる例であるが、陰イオン置換によるキャリア・ドーピングは Nd_2CuO_4 の O^{2-} サイトが F^- で部分置換された $\text{Nd}_2\text{Cu}(\text{O,F})_4$ （電子ドープ型）などにその例が見られる²⁸⁾。また酸素含有量の変化によって Cu の形式電荷が変化しキャリアがドープされる場合もある。このような例はホールドープ型の $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ においてみられる。元素置換と酸素量変化は高温超伝導物質におけるキャリア・ドーピング機構の典型的なものであるが、現実にはこの両者は並行して機能している場合が多い。これらを「化学的ドーピング」と総称している。この場合には化学組成と酸素含有量及び電荷の中性条件から化学的にドープされたキャリアの密度を計算することができる。一方 Bi 系や Tl 系では Cu の価数が計算上ちょうど +2 価であるにもかかわらず超伝導を示すものがあり、このような場合をセルフ・ドーピングと呼ぶことがある²⁹⁾。Bi や Tl が Cu と同様に混合原子価状態をとり得るためにキャリアのドーピングが可能になると考えられているが、その詳細は必ずしも明確に理解されているわけではない。

高温超伝導物質の輸送特性や磁気特性はキャリア密度 (p) の変化に伴って大きく変化する。 T_c もまた p に強く依存しており、 p の変化に伴う T_c の変化は高温超伝導物質の顕著な特徴の一つである。図 1.1 に高温超伝導物質の電子相図を模式的に示す。また図 1.2 は $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ と $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ について報告されている電子相図である³⁰⁾。キャリアがドープされていない母相物質は反強磁性絶縁体であるが、 p の増加に伴って T_N は急激に低下し、系は徐々に金属的となる。さらに p が増加すると系は超伝導体へと転移する。超伝導を示す領域に入ると、 p の増加に伴い T_c は上昇する。しかし T_c は p のある値において最高値をとった後低下し、系はついには非超伝導金属へと転移する。すな

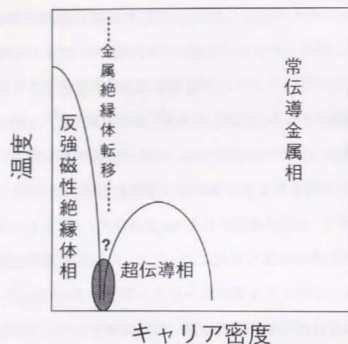


図 1.1 高温超伝導物質に共通すると考えられている電子相図。

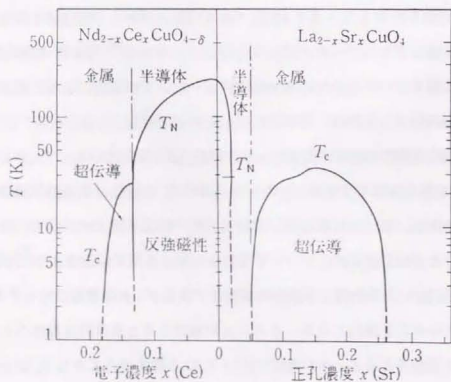


図 1.2 (La,Sr)₂CuO₄ と (Nd,Ce)₂CuO₄ について報告されている電子相図³⁰⁾。

わち T_c は p に対して極大値を持つ。このような特徴は多くの高温超伝導物質で実験的に見出されている³¹⁻³⁵⁾。実験上の困難からこのような相図が未だ得られていない系もあるが、図 1.1 の電子相図はすべての高温超伝導物質に共通のものと考えられている。

1.1.3 高温超伝導物質の結晶構造

1.1.3.1 ペロブスカイト型構造、岩塩型構造と蛍石型構造

ペロブスカイト (perovskite) 型の結晶構造を図 1.3 に示す。ペロブスカイトとはチタン酸カルシウム (CaTiO_3) の鉱物名である。ペロブスカイト型構造は 2 種類の陽イオンサイトを持つ。比較的イオン半径が大きい方の陽イオンを A、小さい方を B、陰イオンを X とすると、ペロブスカイト型化合物は一般式 ABX_3 (酸化物の場合は ABO_3) で表される。理想的なペロブスカイト型構造は立方晶で、A イオンのサイトは陰イオン 12 配位 (一般に A サイトと称する)、B イオンのサイトは陰イオン 6 配位である (B サイト)。 CaTiO_3 の場合には Ca が A サイトイオン、Ti が B サイトイオンに相当する。

ペロブスカイト型構造は図 1.4 に示すような原子配置を持つ AX 面と BX₂ 面とが交互に積層した結晶構造とみなすことができる。A イオンが作る立方体の体心位置を B イオンが占め、B イオンは陰イオン X とともに [B-X₆] 正八面体を形成する。実際には多くのペロブスカイト型物質の結晶構造は、例えば [B-X₆] 八面体のわずかな傾斜などに起因して正方晶、斜方晶、単斜晶などに歪んでいる。また、電荷の中性条件を満足するためにいずれかのイオンが過剰になったり欠損したりする場合もある。

図 1.5 (a) に岩塩 (rock salt: NaCl)

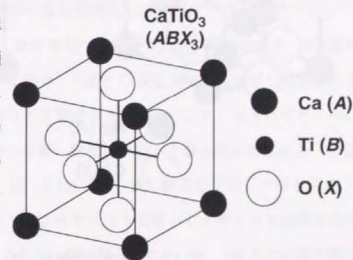


図 1.3 ペロブスカイト型構造。

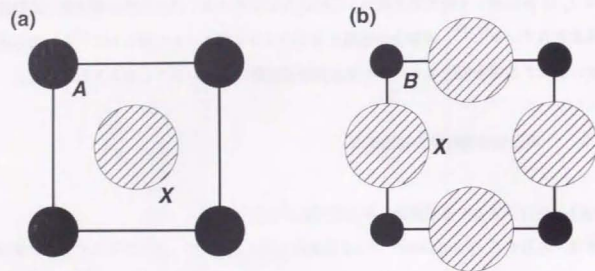


図 1.4 ペロブスカイト型構造中の原子配置；(a) AX 面上、(b) BX_2 面上。

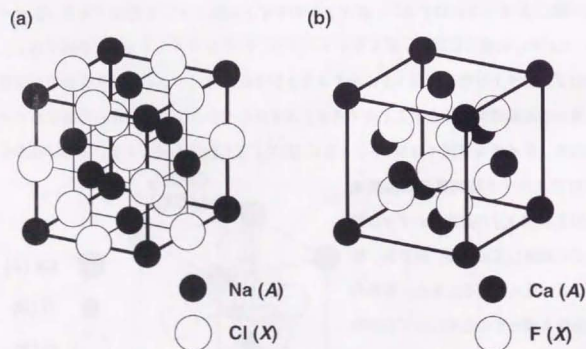


図 1.5 (a) 岩塩型構造、(b) 螢石型構造。

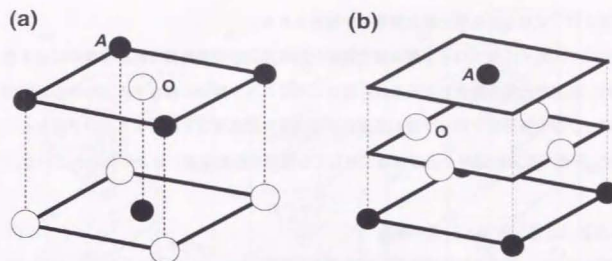


図 1.6 高温超伝導物質中の 2 種類のブロック層；(a) 岩塩型ブロック層、(b) 螢石型ブロック層。

型構造、図 1.5 (b) に螢石 (fluorite: CaF_2) 型構造を示す。岩塩型構造は AX 面が無限に積層した構造 (A イオンの直上の位置は X イオンが占める) とみなすことができ、アルカリ土類金属元素 Mg、Ca、Sr、Ba の酸化物 (MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO) はこの結晶構造を持つ。螢石型構造は A イオンのみからなる平面 (A 面) と X イオンのみからなる平面 (X 面) とが交互に積層した構造であり、希土類元素の一つである Ce の酸化物 (CeO_2) はこの結晶構造を持つ。また Y、La、Nd、Sm、Eu、Gd など多くの希土類元素 (R) の酸化物 (R_2O_3) が酸素欠損型の螢石型構造を持つ。

高温超伝導物質の結晶構造は、 CuO_2 面を含むペロブスカイト型構造の部分、AO 面が岩塩型構造と同様な形式で積層している部分、A 面と O 面が螢石型構造と同様な形式で積層している部分が適当に組み合わせられて構成されている。これらはそれぞれ、ペロブスカイト型ブロック層、岩塩型ブロック層、螢石型ブロック層と呼ばれている³⁶⁾。図 1.6 (a) に (一重) 岩塩型ブロック層、図 1.6 (b) に (一重) 螢石型ブロック層を示す。

ペロブスカイト型ブロック層中では Cu は B サイトを占有し、A サイトを占有するのは多くの場合、Ba、Sr、Ca などのアルカリ土類金属元素や Y、La、Nd などの希土類金属元素である。岩塩型ブロック層は主としてアルカリ土類元素や希土類元素と酸素、螢

石型ブロック層は希土類元素と酸素とで構成される。

ペロブスカイト型ブロック層は複合銅酸化物系高温超伝導物質の結晶構造中に必ず含まれ、高温超伝導の舞台となる CuO_2 面はこのブロック層中に存在する。しかし岩塩型ブロック層や壺石型ブロック層も高温超伝導物質の結晶構造を維持するだけではなく、 CuO_2 平面の電荷の調節など超伝導に対しても重要な役割を演じると考えられている。

1.1.3.2 La 系、Bi 系、Tl 系の構造

図 1.7 に La 系高温超伝導物質の結晶構造を示す。(a)、(b) はそれぞれ $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ (K_2NiF_4 型構造)、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ ($T_c=60\text{ K}$)¹⁵⁾ である ("0:2:0:1" 相、"0:2:1:2" 相などの表記法については後述する)。 K_2NiF_4 型構造はペロブスカイト型構造と岩塩型構造とが組み合わされた構造として知られている。 La_2CuO_4 のペロブスカイト型ブロック層は $[\text{LaCuO}_3]$ 、岩塩型ブロック層は $[\text{LaO}]$ と表される。 $[\text{LaCuO}_3]$ ペロブスカイト型ブ

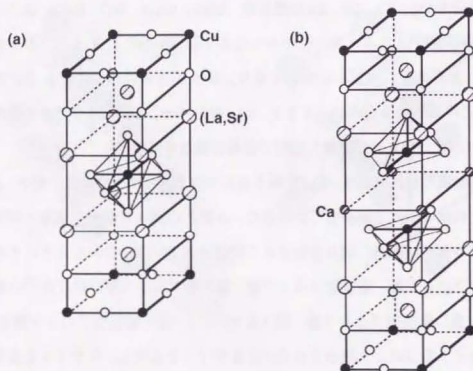


図 1.7 La 系高温超伝導物質の結晶構造；(a) "0:2:0:1" 相、(b) "0:2:1:2" 相。

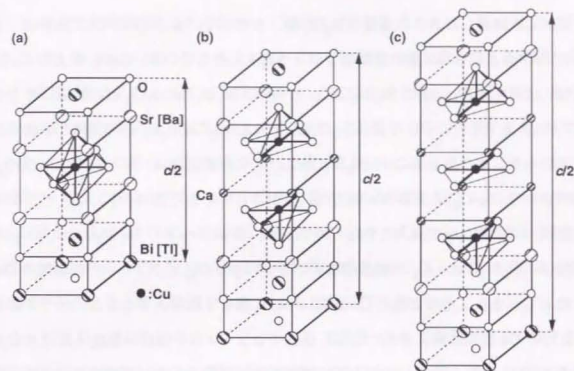


図 1.8 Bi [Tl] 系高温超伝導物質の結晶構造；
(a) "2:2:0:1" 相、(b) "2:2:1:2" 相、(c) "2:2:2:3" 相。

ロック層は $[\text{Cu-O}_6]$ 八面体のわずかな傾斜により歪んでおり、その結果 La_2CuO_4 の結晶構造は常温以下で斜方晶である。 La_2CuO_4 の La サイトが一部 Sr で置換された $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の結晶構造は常温では正方晶であるが、低温では構造相転移により斜方晶となる。図 1.7 (a) の $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の結晶構造と (b) の $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ の結晶構造とを比較すると、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ は、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の結晶構造中の $[\text{Cu-O}_6]$ 八面体が c 軸方向に分割されてきた 2 つの $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの底面間に Ca 面が 1 枚挿入された構造を持つことが分かる。すなわち、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ の結晶構造は二重の $[(\text{La}, \text{Sr})_{0.5}\text{Ca}_{0.5}]\text{CuO}_{2.5}$ 酸素欠損ペロブスカイト型ブロック層と $[(\text{La}, \text{Sr})\text{O}]$ 岩塩型ブロック層とで構成されている。

図 1.8 は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の一般式で表される Bi-"2:2:(n-1):n" 相の結晶構造を示したものである。(a)-(c) は、それぞれ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($n=1$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$) である。Bi 系物質はその結晶構造上の特徴として

BiO面が二枚積層したBiO二重層(Bi₂O₂層)を有している。このBiO二重層は、その上下のSrO面とともに三重の岩塩型ブロック層を形成している。CuO₂面上のCuの酸素配位に注目すると、(a)のBi₂Sr₂CaCuO₆と(b)のBi₂Sr₂CaCu₂O₈との関係はちょうど図1.7の(a)と(b)とに示した(La,Sr)₂CuO₄と(La,Sr)₂CaCu₂O₆との関係と等価であることが分かる。すなわちn=2のBi₂Sr₂CaCu₂O₈の結晶構造は、n=1のBi₂Sr₂CuO₆の結晶構造中の[Cu-O₆]八面体がc軸方向に分割されてきた2つの[Cu-O₅]ピラミッドの底面間にCa面が一枚挿入されたものである。さらにn=3のBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀の結晶構造は、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈の結晶構造中の2つの[Cu-O₅]ピラミッドの底面間のCa面を2枚とし、さらにその2枚のCa面間にCuO₂面を1枚挿入することによって得られる。2枚のCa面間に挿入されたCuO₂面上では、Cuは平面状の酸素4配位をとる。前述のように、BiO二重層はその上下に位置するSrO面とともに三重岩塩型ブロック層を構成しており、Bi系の結晶構造もLa系と同様にペロブスカイト型ブロック層と岩塩型ブロック層の組み合わせとして理解できる。図1.8は理想的な場合の結晶構造を示しているが、BiO二重層には顕著な変調構造(不整合型)が存在することが知られており、実際の原子配置はかなり複雑である^{37,38)}。

Ti系の結晶構造はBi系のそれとよく似ており、やはりペロブスカイト型ブロック層と岩塩型ブロック層とが組み合わされて構成されている。Ti系には、TiO一重層(TiO層)を持つ系(一般式:TiBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}、Ti⁻1:2:(n-1):n相)とTiO二重層(Ti₂O₂層)を持つ系(一般式:Ti₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}、Ti⁻2:2:(n-1):n相)の2種類がある^{注3)}。初めに発見されたのはTiO二重層を持つ⁻2:2:(n-1):n相であるが、その結晶構造は、Bi系

注3) BiO一重層を持つ物質は最近まで知られていなかったが、Bi、Cu、Oにより一重層が構成された、すなわち(Bi,Cu)O一重層を有する(Bi,Cu)Sr₂YCu₂O₇が最近発見された³⁹⁾。また、(C,Cu)O層⁴⁰⁻⁴²⁾、TaO層⁴³⁾、NbO層^{43,44)}、(Ga,Cu)O層⁴⁵⁾、HgO層^{46,47)}等のMO一重層を持つ多くの複合銅酸化物も合成されており、その中の多くの物質において超伝導が確認されている。Ti⁻1:2:1:2⁻相を含めたこれらの⁻1:2:1:2⁻型ファミリーは本研究の対象である(Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇との関連が特に興味深い物質群である。しかし類似の結晶構造を持つものの、MO一重層内の酸素の欠損状態や金属イオンの酸素配位形式等が異なる場合もある。さらに、(Bi,Cu)O一重層と螢石型ブロック層の両方を持つ物質として、(Bi,Cu)-⁻1:2:2:2⁻相、(Bi,Cu)Sr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₉(Ln:ランタノイド元素)の合成も報告されている⁴⁸⁾。

で見られるような変調構造などを無視して理想の場合を考えれば、Bi系と同じである。すなわちBi⁻2:2:(n-1):n相のBiとSrをそれぞれTiとBaで置き換えた物質と見ることができる。図1.8のBi系の結晶構造図中に、Ti系の場合を[]内に示した。また、Ti⁻1:2:(n-1):n相の構造はTi⁻2:2:(n-1):n相のTiO二重層をTiO一重層で置き換えたものである。ただしこの場合には岩塩型ブロック層が三重から二重に変わるため、c軸方向の周期性(c軸長)が変化する。n=1、2、3の場合の結晶構造を図1.9(a)-(c)に示す。

以上の例から分かるように、高温超伝導物質中のCuO₂面上のCuの酸素配位形式には、図1.10(a)-(c)に示すような八面体型6配位、ピラミッド型5配位、平面状4配位の3種類が存在する。図1.8及び1.9をみると、(Bi[Ti])₂(Sr[Ba])₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}やTiBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}において、nは2つのBiO二重層(TiO二重層)あるいはTiO一重層間に挟まれて存在するCuO₂面の枚数に相当することが分かる。すなわちCuO₂面上のCuはn=1の場合には八面体型酸素6配位、n=2の場合にはピラミッド型酸素5配位である。n=3の場合にはピラミッド型5配位のCuと平面状4配位のCuとが共存することになる。このような階層構造はLa系においても見られる(図1.7)。Bi系、Ti系における階層構造から類推すれば、La系は一般式、(La,Sr)₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2}で表されることが期待され、nに応じて⁻0:2:(n-1):n相のように表すことが可能と考えられる。図1.7はn=1とn=2の場合を示している。このような階層構造は複合銅酸化物高温超伝導物質の結晶構造上の顕著な特徴の一つである。

Bi系やTi系ではn≥4の物質も合成されているが単一相としては得られていない。またLa系ではn≥3の物質は合成されていない(n→∞とした極限の場合である単純ペロブスカイト構造のLaCuO₃に関しては高压下での合成が報告されているが、超伝導は未確認である⁴⁹⁾注4)。結晶構造とT_cとの関係に関しては、Bi系やTi系でnが1から3(La系では1から2)と増加するにつれてT_cが高くなるという経験則が知られている。n≥4の場合のT_cに関しては明確な結論は出されていないが、Ti₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}系

注4) 最近の興味ある結果としては、約110 Kという高いT_cを持つSr-Ca-Cu-O系の⁻0:2:2:3⁻型物質が高压力下で合成されたことが挙げられる^{50,51)}。

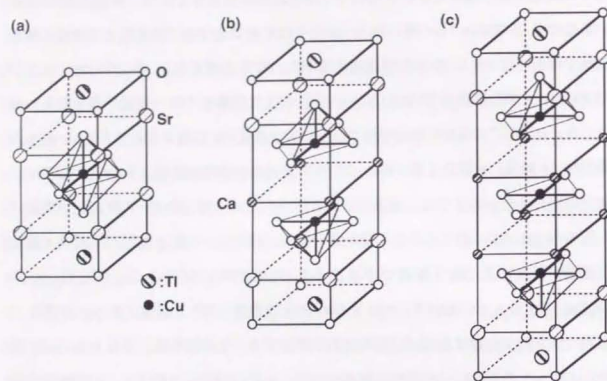


図 1.9 TI系高温超伝導物質の結晶構造；
(a) "1:2:0:1" 相、(b) "1:2:1:2" 相、(c) "1:2:2:3" 相。

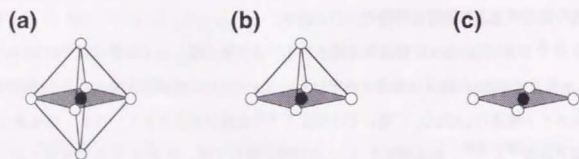


図 1.10 高温超伝導物質中の CuO_2 面上の Cu の酸素配位形式；(a) 八面体型 6 配位、(b) ピラミッド型 5 配位、(c) 平面 4 配位。

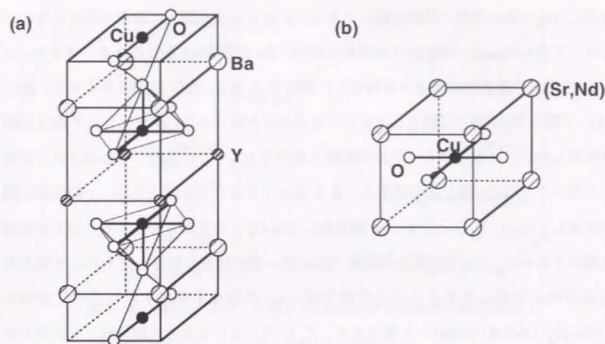


図 1.11 ペロブスカイト型ブロック層から構成される高温超伝導物質の結晶構造；
(a) $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 、(b) $(\text{Sr,Nd})\text{CuO}_2$ 。

で低下し、 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ 系では $n=4$ まで上昇するという報告がある⁵²⁾。

1.1.3.3 Y系および関連物質の構造

図 1.11 (a) は、初めて液体窒素温度以上の T_c を示した物質として知られる $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の理想的な場合の結晶構造を示している。Y の代わりに La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Tm、Er、Yb、Lu などのランタノイド元素を用いた場合にも同じ結晶構造を持つ高温超伝導物質が得られる。La 系、Bi 系、TI 系の結晶構造はペロブスカイト型ブロック層と岩塩型ブロック層とで構成されているが、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の結晶構造は酸素欠損三重ペロブスカイト型でペロブスカイト型ブロック層のみから構成されている。ペロブスカイト型構造の酸化物 ABO_3 では、A イオンが酸素 12 配位、B イオンが酸素 6 配位をとるが、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ では Y と Ba が A イオン、Cu が B イオンに相当する。Y と Ba とは c

軸方向に -Ba-Y-Ba- の順で規則配列しており、また Y を含む面上に酸素は存在しない。したがって $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 中では Y は酸素 8 配位、Ba は酸素 10 配位となる。また Cu に対して 2 種類の結晶学的サイトが存在し、隣合う 2 枚の BaO 面間のサイトを一般に Cu(1)、Y 面と BaO 面とに挟まれたサイトを Cu(2) と呼ぶ。Cu(2) サイトは Y 面上に酸素が存在しないためにピラミッド型の酸素 5 配位をとり、a-b 面内で $[\text{Cu-O}_2]$ の二次元ネットワーク (CuO_2 面) を形成する。また Cu(1) を含む a-b 面上では、b 軸方向に酸素が欠落し、Cu(1) は O とともに a 軸方向に $[\text{Cu-O}]$ 一次元鎖を形成する。以上は理想の場合であるが、Cu(1)O 面上の酸素 ($[\text{Cu-O}]$ 一次元鎖上の酸素) はさらに a 軸方向にも部分的に欠損しやすく、この酸素欠損 (δ) の存在を考慮すればこの化合物は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($z=7-\delta; 0<\delta<1$) と表される。 T_c は δ に応じて大きく変化し、 $\delta=0$ のときに $T_c=90\text{ K}$ を示す。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ はその金属元素の組成比から一般に "1-2-3" 相と呼ばれるが、La 系や Bi 系の表記法と同様に Cu-"1.2:1:2" 相のように表すこともできる。

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の酸素欠損三重ペロブスカイト型構造は、ペロブスカイト型ブロック層のみを持つ比較的単純な構造であるが、最近、より単純な酸素欠損 (単純) ペロブスカイト構造 (無限層構造と呼ばれる) を持つ (Sr,Nd)CuO₂ (電子ドーブ型) で超伝導性が確認され注目を集めている ($T_c=40\text{ K}$)⁵³。その結晶構造を図 1.11 (b) に示す。

無限層構造物質は、常圧下では $(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})\text{CuO}_2$ のごく近傍の組成でのみその存在が知られていたが^{54,55} 超伝導は確認されていなかった。しかし高圧下では広い範囲のアルカリ土類金属の混合比に対して構造が安定化されることが明らかにされている。この結晶構造はこれまでに発見された高温超伝導銅酸化物の結晶構造の中で最も単純なものであり、全ての高温超伝導複合銅酸化物の母体となる構造と考えられている⁵⁶。

1.1.3.4 螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質の構造

螢石型ブロック層を含む高温超伝導物質の中で最も単純な構造を持つ (Nd,Ce)₂CuO₄ は Tokura²⁶ によって合成された。この物質は、電子ドーブ型の複合銅酸化物系超伝導

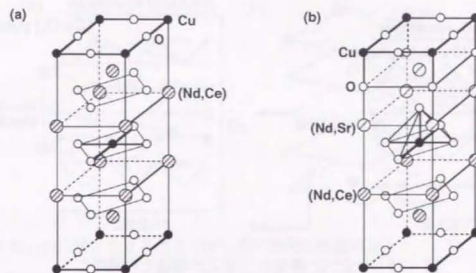


図 1.12 螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質の結晶構造；

(a) $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ 、(b) $(\text{Nd,Sr})(\text{Nd,Ce})\text{CuO}_4$ 。

物質としては最初のものである。従来よりその存在が知られていた Nd_2CuO_4 の Nd^{3+} の一部を Ce^{4+} で置換することによって、電子が CuO_2 面にキャリアとしてドーブされる。その結晶構造は、図 1.12 (a) に示すように、 $[(\text{Nd,Ce})\text{CuO}_2]$ で表される酸素欠損ペロブスカイト型ブロック層と $[(\text{Nd,Ce})\text{O}_2]$ で表される螢石型ブロック層とで構成されている。

図 1.12 (b) に、螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質として最初に発見された (Nd,Sr)(Nd,Ce)CuO₄ の結晶構造⁵⁷ を示す。(La,Sr)₂CuO₄ と (Nd,Ce)₂CuO₄ の中間的な構造であり、ペロブスカイト型、岩塩型、螢石型の 3 種類のブロック層で構成されている。この構造は、見方を変えれば (La,Sr)₂CaCu₂O₆ の結晶構造 (図 1.7 (b)) 中の Ca 面を螢石型ブロック層で置き換えたものとも考えることもできる。螢石型ブロック層は 2 つの $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの底面間に挟まれる形で存在する場合が多く、このことは、 $n=2$ の物質中では 2 つの $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの底面間に位置する Ca 面 (より一般的には、(Y,Ca) 面) の螢石型ブロック層による置換を容易に行えることを示している。この置き換えの様子を図 1.13 に模式的に示す。現在までに知られている螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質は、(Nd,Ce)₂CuO₄ を唯一の例外として、すべて既知の超伝導物質の 2 つ

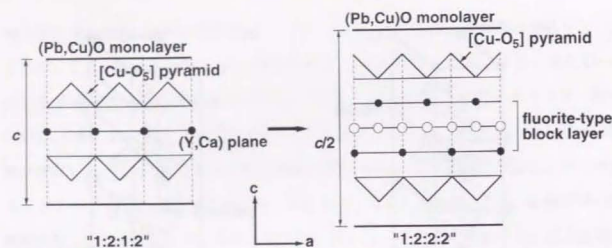


図 1.13 "1:2:1:2" 構造と "1:2:2:2" 構造との関係；
(Y,Ca) 面の螢石型ブロック層による置き換え。

の $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの底面間の (Y,Ca) 面を螢石型ブロック層で置き換えた構造を持つ。この経験則の発見により多くの新物質が材料設計的に合成されるようになった。

(Y,Ca) 面と螢石型ブロック層とは、図 1.14 に示すように、それらを c 軸方向に上下に挟み込む形で存在する 2 枚の CuO_2 面上の Cu の相対的な位置関係に相違がある。すなわち 1 枚の (Y,Ca) 面上の CuO_2 面上の Cu はその下方の CuO_2 面上の Cu の真上に位置する。螢石型ブロック層の場合は、その上方の CuO_2 面上の Cu は、下方の CuO_2 面上で Cu が形成する正方形（若干歪んでいる場合もある）の中心の真上に位置する。このことは、結晶の c 軸方向の周期性（ c 軸長）に影響を与える。

図 1.15 (a) と (b) は、 $(\text{Bi}[\text{Tl}])_2(\text{Sr}[\text{Ba}])_2(\text{Ln,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ((Bi/Tl)-"2:2:2:2" 相)⁵⁸ と $\text{TiSr}_2(\text{Ln,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_9$ (Ti-"1:2:2:2" 相)⁵⁹ の結晶構造をそれぞれ示し、図 1.16 は $(\text{Nd,Ba})_2(\text{Nd,Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Cu-"1:2:2:2" 相あるいは "2-2-3" 相； $T_c=30\text{ K}$)⁶⁰ の結晶構造を示している。Bi[Tl]-"2:2:2:2" 相は、Bi[Tl]-"2:2:1:2" 相の Ca 面を、"2-2-3" 相は "1-2-3" 相の Y 面をそれぞれ螢石型ブロック層で置き換えた構造を持つ。一般に螢石型ブロック層を持つ物質の T_c はそれほど高くはなく、最高でも 40 K 程度である。

螢石型ブロック層もペロブスカイト型ブロック層や岩塩型ブロック層と同様に多重化

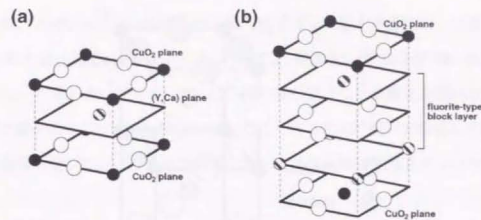


図 1.14 c 軸方向に隣り合う 2 枚の CuO_2 面の相対的位置関係；
(a) 面間に (Y,Ca) 面が存在する場合、(b) 面間に螢石型ブロック層が存在する場合。

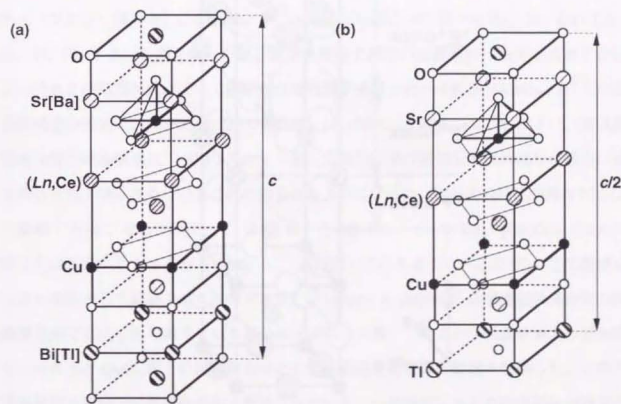


図 1.15 螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質の結晶構造；
(a) Bi[Tl]-"2:2:2:2" 相、(b) Ti-"1:2:2:2" 相。

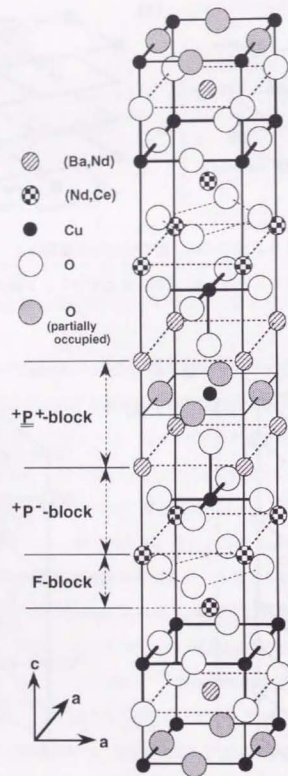


図 1.16 Cu-"1:2:2:2"相 (あるいは"2-2-3"相)、 $(\text{Nd,Ba})_2(\text{Nd,Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ の結晶構造; ブロック層を示す記号は和田ら³⁶⁾に拠る。

が可能である。Wada ら⁶¹⁾は"2-2-3"相の螢石型ブロック層を多重化し、二重螢石型ブロック層を持つ $\text{Sr}_2(\text{Ho,Ce})_3\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ (Cu-"1:2:3:2"相あるいは"2-3-3"相)の合成に成功した。また、Tl系においても Tl-"1:2:2:2"相の螢石型ブロック層を多重化し、二重螢石型ブロック層を持つ $(\text{Tl,Cu})\text{Sr}_2(\text{Ho,Ce})_3\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ (Tl-"1:2:3:2"相)を合成している⁶²⁾。これらの多重螢石型ブロック層を持つ物質においては超伝導は確認されていない。

1.1.3.5 新超伝導物質の「設計」と「超伝導体化」

高温超伝導物質の結晶構造に関する理解が深まるにつれ、既知の超伝導物質を結晶構造的に整理・分類し、新超伝導物質合成の指針を得ようとする試みが多く研究者により行われるようになった^{36,63-69)}。La系、Y系、Bi系、Tl系などの結晶構造がペロブスカイト型ブロック層と岩塩型ブロック層とから構成されていたために(Y系はペロブスカイトブロック層のみ)、Santoro ら⁶³⁾は、 CuO_2 面とAO面(A:Ba, Sr, Ca, La, Bi, Tl, Pbなどの金属元素)の原子配置を酸素欠損型の配置を持つものも含めて分類し、それらの積層形式によって高温超伝導物質を分類した。その後Akimitsu ら⁵⁷⁾が螢石型構造の部分を含む $(\text{Nd,Sr})(\text{Nd,Ce})\text{CuO}_4$ ($T_c=30\text{K}$)を発見したことにより、高温超伝導物質の結晶構造は、ペロブスカイト型、岩塩型、及び螢石型構造の部分が適当に組み合わせられて構成されていることが知られるようになった(例外として、特異な[Cu-O]二重鎖⁷⁰⁾を持つ $\text{Ba}_2\text{YCu}_4\text{O}_8$ ("1-2-4"相; $T_c=80\text{K}$)^{71,72)}と $\text{Ba}_4\text{Y}_2\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ ("2-4-7"相; $T_c=60\text{K}$)⁷³⁾があるが、Wada ら³⁶⁾が指摘しているように、この[Cu-O]二重鎖はシアー構造として理解できるものである)。TokuraとArima⁶⁴⁾は高温超伝導物質の結晶構造中で CuO_2 面を隔てている部分を「ブロック層」^{注5)}という概念を導入して分類し、それらと CuO_2 面との組み合わせとして高温超伝導物質の構造を整理した。この方法は厳密な意味での結晶化学的分類法ではないが、一見複雑に見える高温超伝導物質の構造を直感的に理解する上で非常に有用であった。また新超伝導物質の「設計」という

注5) 本論文で用いている「ブロック層」の概念はWada ら³⁶⁾によって提唱されたものに基づいており、TokuraとArima⁶⁴⁾のものとは若干異なる。

概念もこの分類法の登場でより明確になった。すなわち、各「ブロック層」とCuO₂面との組み合わせを種々変えることにより新物質の結晶構造を「設計」することが可能となった。彼らはBi₂Sr₂CaCu₂O₈とTi₂Ba₂CaCu₂O₈のCa面を壘石型ブロック層、[(Ln,Ce)O₂] (Ln: ランタノイド元素) で置き換えることにより、Bi₂Sr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀ (Bi-"2:2:2"相; T_c=30 K)とTi₂Ba₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀ (Ti-"2:2:2"相; 超伝導性は未確認)の合成に成功した⁵⁸⁾。Wadaら³⁶⁾はTokuraとArimaの手法をより結晶化学的にとらえ、ペロブスカイト型ブロック層、岩塩型ブロック層、壘石型ブロック層の積層の可否に関し、ペロブスカイト型ブロック層の酸素欠損状態、ブロック層相互のサイズの適合性、静電的なマッチングなどを考慮した経験則を提唱し新物質の設計に適用した。

このように、複合銅酸化物系超伝導物質の結晶構造の特徴はほぼ明らかになり、ある程度までは新物質の構造を予測できるようになった。したがって(構造あるいは構成元素から見て)新しい種類のブロック層を持つ物質が発見された場合、関連した構造を持つ多くの物質が即座に合成されるようになった。しかしTi-"2:2:2"相のように、高温超伝導物質に共通する結晶構造上の特徴を持つにもかかわらずこれまでのところ超伝導が確認されていない物質も存在する。最近ではこのような物質の「超伝導体化」の重要性も認識されるようになってきた。「超伝導体化」の研究における最も大きな成果としては、Sr-Cu-O系において、約110 Kという非常に高いT_cを持つ物質が高圧力下で合成されたことが挙げられる⁵¹⁾。

結晶構造的には高温超伝導物質であると推測される物質が超伝導を示さない場合、キャリア密度の不足がその原因であることが多い。したがって何らかの手段でキャリア密度を増加させることが必要となる。「超伝導体化」の手法としては、酸素含有量の調整(酸素ガス中アニール、高圧酸素処理などの酸化処理や急冷などによる還元処理)、元素置換(Cuの形式電荷の調整、原子間結合長の調整など)が代表的な例として挙げられる。もちろん各物質系ごとにキャリアのドーピング機構はそれぞれ異なっていると考えられ、その解明が「超伝導体化」にとって重要であることは言うまでもない。

1.2 Pb系に関する従来の研究と本研究の目的

1.2.1 Pb系高温超伝導物質に関する従来の研究

1.2.1.1 Pb系物質群の発見とその特徴

Pb系複合銅酸化物超伝導物質に関する最初の報告は、AT&T社、Bell研究所のCavaら⁷⁴⁾による(Pb₂Cu)Sr₂(R,Ca)Cu₂O₈ (R: 希土類元素; T_c=70 K)の発見であった。またSubramanianら⁷⁵⁾もCavaらとは独立に、ほぼ同時期に同じ超伝導物質の合成に成功した。Pbが周期律表上でTiとBiとの間に位置することから、Bi系、Ti系の発見直後からPb系高温超伝導物質の存在は有望視されていた。(Pb₂Cu)Sr₂(R,Ca)Cu₂O₈の結晶構造はBi系やTi系の"2:2:1:2"相の結晶構造と類似しているが、BiO(TiO)二重層の代わりにPbO面、Cu面(この面上に酸素はほとんど存在しない)、PbO面が積層された独特の酸素欠損ペロブスカイト型ブロック層([PbCuO₂])ペロブスカイト型ブロック層を有していた。慣例にしたがって、本論文ではこの物質をPb-"3:2:1:2"相あるいは(Pb/Cu)-"3:2:1:2"相と表記する。この物質はホール・ドープ型であったが、その合成に弱還元性の雰囲気が必要とする点(通常1%O₂-N₂の混合ガス雰囲気を用いられる⁷⁴⁾)、ホール・ドープ型であるにもかかわらず酸化性雰囲気下での熱処理が超伝導特性を劣化させる点⁷⁶⁾などが特徴的であった。イオンの価数としては、Pbイオンの場合+2価と+4価が、Cuイオンの場合+2価と+1価が一般的であるが、Pb-"3:2:1:2"相の弱還元性雰囲気下での生成は[PbCuO₂]ブロック層中のPbが基本的に+2価、Cuが+1価をとることに起因すると考えられる。また酸化性雰囲気下での熱処理による超伝導特性の劣化はPb²⁺のPb⁴⁺への酸化によると考えられる。このようにPb-"3:2:1:2"相は従来のLa系、Y系、Bi系、Ti系などとはかなり異なる特異な超伝導を示す物質であった。

Bi系やTi系の結晶構造に見られる階層構造から類推すると、[PbCuO₂]ブロック層を持つPb系物質は(Pb₂Cu)Sr₂(R,Ca)_{n-1}Cu_nO_{2n+4}なる一般式で表されることが期待され

た。実際、Pb-"3:2:1:2"相の発見直後にPb-"3:2:0:1"相 ($n=1$) が合成されたが、その化学組成は電荷の中性条件を満足する必要から、+2 価の Sr サイトの約半分が +3 価の La で置換された $(\text{Pb}_2\text{Cu})(\text{Sr},\text{La})_2\text{CuO}_6$ であった⁷⁷⁾。Pb-"3:2:0:1"相も "3:2:1:2"相と同様弱還元性雰囲気下で生成し、 T_c は約 30 K であった。Pb-"3:2:0:1"相と Pb-"3:2:1:2"相の結晶構造を図 1.17 (a) と (b) とにそれぞれ示す。 $n \geq 3$ の相 (Pb-"3:2:2:3"相など) は現在までのところ合成されていない。

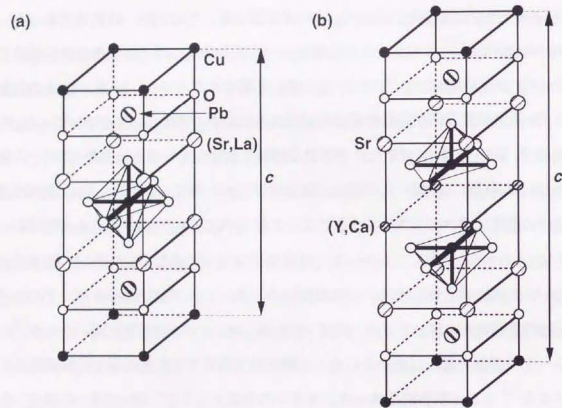


図 1.17 Pb 系高温超伝導物質の結晶構造；(a) "3:2:0:1" 相、(b) "3:2:1:2" 相。

Cava ら⁷⁴⁾、Subramanian ら⁷⁵⁾ は、Pb-"3:2:1:2"相の発見と同時に、高温超伝導物質としての結晶構造上の特徴を備えた新しい Pb 系の複合銅酸化物の存在も報告した。Subramanian ら⁷⁵⁾はこの新物質の単結晶 X 線回折法による結晶構造解析と電子線プローブ微分析法 (Electron Probe Micro-Analysis: EPMA) による組成分析を行った。その結果この新物質が TI-"1:2:1:2"相と同じ結晶構造を有し、TiO 一重層の代わりに (Pb,Cu)O 一重層を持つ $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$; (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相) であること (図 1.18

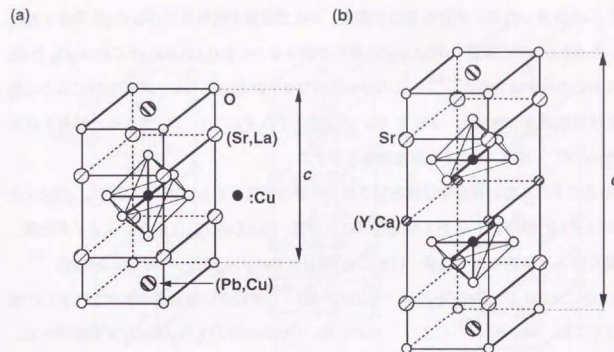


図 1.18 Pb 系高温超伝導物質の結晶構造；(a) "1:2:0:1" 相、(b) "1:2:1:2" 相。

(b)、彼らが用いた単結晶試料の組成が $(\text{Pb}_{0.69}\text{Cu}_{0.31})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{Cu}_2\text{O}_{6.8}$ であることを報告した。Bi 系や TI 系に対して用いた表記法に従ってこの物質を Pb-"1:2:1:2"相と表記することもできるが、Pb が $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層上で Cu との固溶サイトを形成することを強調して示すために、本論文では (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相という表記法を用いる。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の構造解析は引き続き Sunshine ら⁷⁸⁾、Lee ら⁷⁹⁾によっても行われ、その基本的な結晶構造は確定した。しかし彼らの試料はいずれも非超伝導体であり、この時点では (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相が高温超伝導物質であることは知られていなかった。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相が、一般式 $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_7$ で表される系列の $n=2$ の場合であることは容易に予想され、同じく (Pb,Cu)O 一重層を持つ $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr},\text{La})_2\text{CuO}_5$ ((Pb/Cu)-"1:2:0:1"相; $T_c=30$ K) が Adachi ら⁸⁰⁾により合成された (図 1.18 (a))。Sr サイトに La が固溶するのは、Pb-"3:2:0:1"相の場合と同じく電荷の中性条件の要請によるものである。

さらに Bi 系、Tl 系における BiO 二重層、TlO 二重層の代わりに (Pb,Cu)O 面が 2 枚積層した (Pb,Cu)O 二重層 ((Pb,Cu)₂O₂ 層) を有する (Pb,Cu)₂(Sr,Ba)₂(Y,Ca)Cu₂O₈ が Pb 系においても合成された^{81,82)}。この (Pb/Cu)-"2:2:1:2" 相は、"3:2:1:2" 相と同じように弱還元性雰囲気下で生成し、Pb と Cu の価数はそれぞれ +2、+1 であると報告された (T_c=50 K)。図 1.19 にその結晶構造を示す。

Pb 系における新物質探索は螢石型ブロック層の発見とともにさらに進展し、"3:2:1:2" 相や "2:2:1:2" 相の (Y,Ca) 面を螢石型ブロック層、[(Ln,Ce)O₂] (Ln: ランタノイド元素) で置き換えた構造を持つ物質、(Pb₂Cu)Sr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀ ("3:2:2:2" 相)⁸³⁾、(Pb,Cu)₂(Sr,Ba)₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀ ("2:2:2:2" 相)⁸⁴⁾ が相次いで合成された。"1:2:1:2" 相に対しても、Adachi ら⁶⁵⁾ により "1:2:2:2" 相、(Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₉ が合成された。

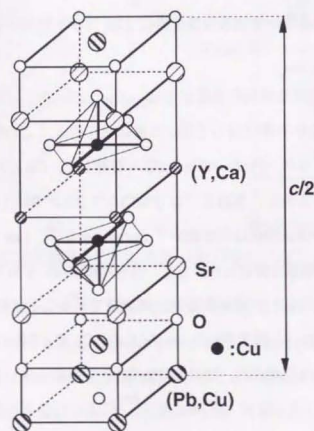


図 1.19 (Pb/Cu)-"2:2:1:2" 相の結晶構造。

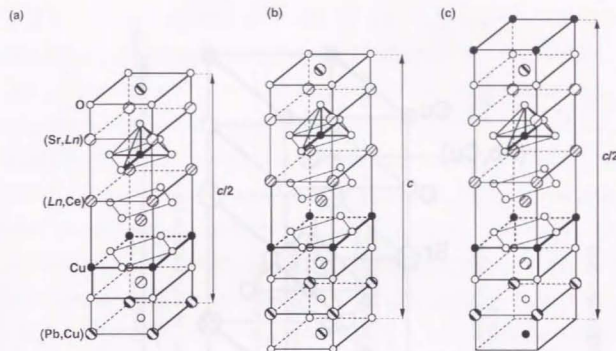


図 1.20 螢石型ブロック層を持つ Pb 系高温超伝導物質の結晶構造；

(a) (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相、(b) (Pb/Cu)-"2:2:2:2" 相、(c) (Pb/Cu)-"3:2:2:2" 相。

"3:2:2:2" 構造は、[PbCuO₂] ブロック層が Pb 系独特のブロック層であるため他の系列には存在しないが、"2:2:2:2" 構造は Bi 系と Tl 系において、"1:2:2:2" 構造は Tl 系においてすでに発見されていた結晶構造である^{58,59)}。これらは Bi 系の "2:2:2:2" 相以外は全て非超伝導体であり、Bi 系、Tl 系、Pb 系において螢石型ブロック層を持つ超伝導物質は Bi-"2:2:2:2" 相のみであった。図 1.20 (a)-(c) に (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相、(Pb/Cu)-"2:2:2:2" 相、(Pb/Cu)-"3:2:2:2" 相の結晶構造を示す。

Pb 系における特筆すべき研究は Cava らによる (Pb₂Cu)(Sr,Pb)₂SrCu₂O₈Cl⁸⁵⁾ (図 1.21) の発見である。超伝導は確認されていないものの、ペロブスカイト型、岩塩型、螢石型以外の新規なブロック層である CsCl 型ブロック層を持ち、今後の新物質探索における最も重要な物質の一つである。

高温超伝導に関連する Pb 系複合銅酸化物を結晶構造上の特徴に基づいて分類したものが図 1.22 である。本研究の対象である (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の特徴も簡単にまとめてある。以下、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相に関する

図 1.21 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Sr},\text{Pb})_2\text{Cu}_2\text{O}_8\text{Cl}$ の結晶構造。

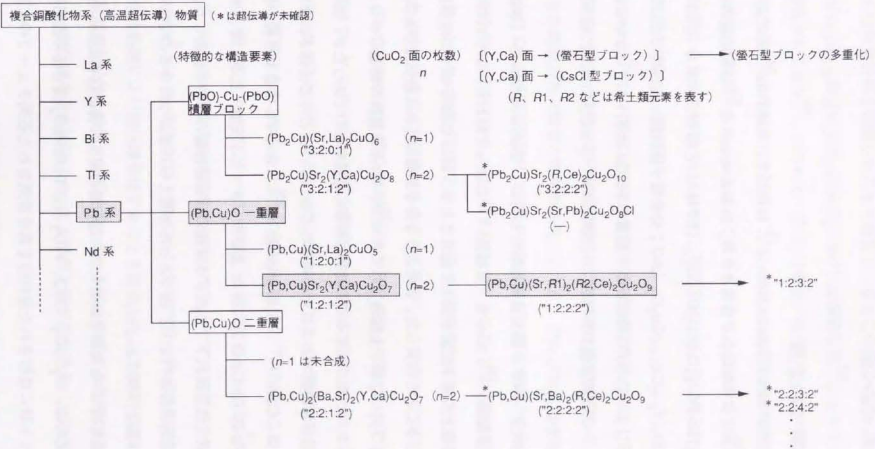
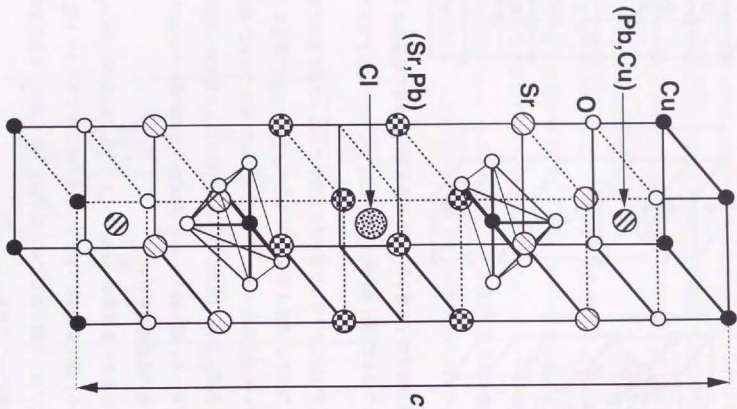


図 1.22 高温超伝導に関連する Pb 系複合銅酸化物の分類。

従来の研究について述べる。

1.2.1.2 (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相

(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相は、Subramanianら⁷⁵⁾に続いて、Sunshine⁷⁸⁾らにより多結晶試料が、Leeら⁷⁹⁾により単結晶が合成された。Subramanianら⁷⁵⁾は単結晶の化学組成を $(\text{Pb}_{0.69}\text{Cu}_{0.31})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{Cu}_2\text{O}_{6.8}$ (EPMA)と報告し、またLeeら⁷⁹⁾は $(\text{Pb}_{0.71}\text{Cu}_{0.29})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.73}\text{Ca}_{0.27})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$; 分析電子顕微鏡)と報告した。これらの結果は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の(Pb,Cu)O一重層のPb/Cu比が1:1ではないことを強く示唆していたが、一方その定量分析精度には限界があり、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の真の化学組成は不明であった。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相のX線結晶構造解析も同じくSubramanianら(単結晶)⁷⁵⁾、Sunshineら(多結晶)⁷⁸⁾、Leeら(単結晶)⁷⁹⁾によって行われ、いずれのグループも(Pb,Cu)O一重層上の原子配置が大きく乱れており、特にO原子がその理想位置からかなり変位していることを指摘した。このような原子配置の乱れは超伝導(Pb/Cu)-"3:2:1:2"相の[PbCuO₂]ブロック層でも報告されており⁸⁶⁾、Pb系物質群の特徴の一つと考えられる。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相に関するこの結果は非常に重要なものであったが、当時(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相が超伝導物質であることは知られておらず、ほとんど注目されなかった。

Inoueら⁸⁷⁾は、Cavaら⁷⁴⁾、Subramanianら⁷⁵⁾によるPb-"3:2:1:2"相の発見とほぼ同時期に、R-Pb-Sr-Ca-Cu-O系(R: Y及びランタノイド元素)において1.19 nmのc軸長を持ち、酸化性雰囲気下で生成する未知の超伝導物質の存在を報告した。後になってこの未知の超伝導相は"1:2:1:2"相であったと考えられるようになるのであるが、この時点ではその詳細は不明であった。

"1:2:1:2"構造を持つPb系複合銅酸化物の超伝導の最初の確認はRouillonら⁸⁸⁾によってなされた。試料は、 Sr_2CuO_3 、CaO、 Y_2O_3 及びPbO/PbO₂混合粉の固相反応で合成された。ペレット状に成形された原料粉を真空排気された石英チューブ中に封入した状態で焼成を行い、PbO/PbO₂比を変化させて酸素含有量を調整した。彼らは約100 Kと

いう高温での超伝導転移を観測したことを報告し、またこの新しいPb系高温超伝導物質の組成を $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$)と報告した⁸⁸⁾。しかしその後はより低い T_c が報告されており⁸⁹⁾、100 Kという T_c は確定したものとは言い難かった。また前述のような合成条件で作製された試料はXRDパターンの回折線の半値幅もかなり広く、結晶性が低いと推測された。したがって彼らが報告した化学組成や結晶構造の精密化結果には疑問な点も残されていた。さらに、酸素不定比性と超伝導との相関などの点も明確には説明されなかった。

一方Koriyamaら⁹⁰⁾は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の母相物質が $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ であることを報告したが、同時にこの母相物質のYサイトをCaで置換しても単一相が得られないことも報告した(著者との共同研究)。ただし $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ におけるCuO₂面上のCuの反強磁性秩序は確認されておらず、真の意味での母相物質であるかどうかは現時点では不明である。彼らはまたSrサイトのBaによる置換効果を検討し、Srサイトは約20% Ba置換が可能であり、このBa置換された"1:2:1:2"相では単一相を保ったままYサイトをCaで置換できることも報告した。すなわちSrサイトがBaで置換された(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の化学組成は、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ba}_y)_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$)と表され、YサイトがCaで部分置換された場合にも(Pb,Cu)O一重層のPb/Cu比は1:1に保たれることが明らかになった。彼らはさらに、混相試料についての結果ではあるが、Ba置換された(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相は約70 Kの T_c を持つことも示した。この場合のCuO₂面へのキャリアのドーピングは、+3価のYサイトのCa²⁺置換による単純な化学的ドーピングが主なものであると考えられた。

OnoとUchida⁹¹⁾はBaを含まない(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相、(Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇が高温からの急冷処理により超伝導体化することを見出した。これは(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の超伝導が酸素不定比性と特異な相関を持つことを強く示唆する最初の結果であった。さらに彼らは、超伝導を示す試料においても酸素欠損が存在する($z<7$)と報告した。

1.2.1.3 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相

(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相に関する研究は、その合成を最初に報告した Adachi らの第一報⁶⁵⁾があるのみであった。彼らは材料設計的手法を用いて (Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₉ の合成に成功した。また電気抵抗率を室温から 4.2 K まで測定し、その半導体的な温度依存性を報告した。

1.2.2 本研究の目的

以上述べたように、Pb 系は構造的に Bi 系、Tl 系と関連が深く、また Bi 系や Tl 系で見られる結晶構造をほとんど全て包含する。さらに Pb 系に特有の構造 [(PbCuO₂) ブロック層] も存在し、Pb 系は構造的に最もヴァラエティに富む系列であるといえる。高温超伝導研究における Pb 系の重要性はこの点にあり、結晶構造と超伝導との相関を研究する上できわめて重要な物質群であると考えられる。また Pb 系は前述した材料設計的新物質探索の試みが最も成功している系列の一つでもある。その中で (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は結晶構造が比較的単純であること、Tl 系と同じ構造の物質が存在すること、広く研究されている Ba₂YCu₃O₇ とよく似た構造であることなどから、Pb 系の中で最も基本的かつ重要な物質であり、Pb 系における材料設計の Key material と位置づけられる。

(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と同様、酸性性雰囲気下での生成と (Pb,Cu)O 一重層の存在とを特徴とし、さらにその結晶構造中に螢石型ブロック層を持つ。前述のように Bi 系、Tl 系、Pb 系の螢石型ブロックを持つ物質の中で超伝導が確認されているのは Bi-"2:2:2:2" 相のみであるが、Bi-"2:2:2:2" 相以外の物質も、キャリア密度の最適化により「超伝導体化」が可能であると考えられる。

このような背景のもとに本研究では、(Pb,Cu)O 一重層を持つ 2 種類の Pb 系複合銅酸化物系超伝導物質、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相 (超伝導) に対し、結晶化学的な側面からのアプローチを試みた。(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と (Pb/Cu)-"1:2:2:2"

相は発見されて間もない新物質であり、その結晶化学的データはほとんど蓄積されていなかった。したがって、まず第一に試料作製法の最適化と精密な結晶構造データの蓄積が必要であった。

本研究の目的は大別して 3 つあり、以下のようにまとめられる。

- 1) Bi 系、Tl 系に続いて発見された Pb 系において、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相、(Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (z=7) の良質な単一相試料を合成し、正確な化学組成と欠陥構造を含めた結晶構造を決定する。さらに化学組成、酸素不定比性、結晶構造と超伝導との相関を明らかにする。
- 2) 超伝導が確認されていない (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相を超伝導体化し、また単一相として合成する。さらにその結晶構造解析を行い、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と同様、(Pb,Cu)O 一重層を持ち、かつ螢石型ブロック層を有する (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相において超伝導と結晶構造との相関を明らかにする。
- 3) 1) 及び 2) の結果に沿って、結晶化学的アプローチに基づく新 (超伝導) 物質合成、高 T_c 化の指針を得る。対象として (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相を選び、新物質設計と元素置換による高 T_c 化を試みる。

1.3 論文の構成

前節で述べた目的に沿って、本論文は6章から構成されている。

第1章では本研究の背景と目的を述べた。

第2章では実験方法を説明した。

第3章では(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相に関する結果を述べた。単一相の合成と化学組成の決定について説明し、その結果に基づいて高温超伝導物質における複数の金属固溶サイトの固溶比率が見かけ上互いの電荷を補償するように相関を持って変化する現象を見出した。さらに酸素含有量の精密測定結果と中性子回折データのRietveld解析による結晶構造の精密化結果に基づいて、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相における過剰酸素の取り込み、この過剰酸素による超伝導の抑制について説明した。また、酸素不定比性、(Pb,Cu)O一重層上の原子配置の乱れとキャリア・ドーピング機構との相関について考察した。

第4章では、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相に関する結果を述べた。螢石型ブロック層を持つ(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の初めての超伝導体化と単一相の合成について説明し、その超伝導が希土類元素のイオン半径と強い相関を持つこと、同じ(Pb,Cu)O一重層を持つ(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相とは全く異なる酸素不定比依存性を持つことを示した。さらに、X線回折データ、中性子回折データのRietveld解析結果に基づき、超伝導と結晶構造との相関について考察し、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の超伝導が(Pb,Cu)O一重層の構造よりもむしろ螢石型ブロック層の存在による酸素欠損状態に強く支配されることを示した。

第5章では、新超伝導物質の探索の現状を整理し、複合銅酸化物系における今後の探索手法を示した。さらに第3章で得られた結果を応用し、結晶化学的手法による(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相を基本物質とした新物質設計及び(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の高 T_c 化を試みた結果について述べた。(Pb,Cu)O一重層上のCuがFeで置換された物質を設計し、第3章で提案した組成の決定機構に基づいて単一相試料が合成できること、SrサイトがCaで部分置換された(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相を設計し、 T_c が72 Kまで上昇することを示した。

第6章では本研究の結論を述べた。

第1章 参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B 64**, 189 (1986).
- 2) J. G. Bednorz, M. Takashige and K. A. Müller, *Europhys. Lett.* **33**, 379 (1987).
- 3) S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1 (1987).
- 4) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L123 (1987).
- 5) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, *Chem. Lett.* 429 (1987).
- 6) J. B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **8**, 325 (1973).
- 7) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 8) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- 9) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332**, 55 (1988).
- 10) L. F. Mattheiss, E. M. Gyorgy and D. W. Johnston, Jr., *Phys. Rev.* **B 37**, 3745 (1992).
- 11) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp Jr., A. E. White, K. Short, W. F. Peck and T. Kometani, *Nature* **332**, 814 (1988).
- 12) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
- 13) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima, *Nature* **352**, 222 (1991).
- 14) J. T. Markert, C. L. Seaman, H. Zhou and M. B. Maple, *Solid State Commun.* **66**, 387 (1988).
- 15) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, J. J. Krajewski, J. V. Waszczak, R. M. Fleming, W. F. Peck Jr., L. W. Rupp Jr., P. Marsh, A. C. W. P. James and L. F. Schneemeyer, *Nature* **345**, 602 (1990).

- ¹⁶⁾ P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1891 (1987).
- ¹⁷⁾ C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys.* **B 68**, 421 (1987).
- ¹⁸⁾ J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2080 (1987).
- ¹⁹⁾ S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda and M. Sato, *Solid State Commun.* **65** 1329 (1988).
- ²⁰⁾ S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 750 (1988).
- ²¹⁾ S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Englar, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy and R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
- ²²⁾ T. Kaneko, T. Wada, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **178**, 377 (1991).
- ²³⁾ A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- ²⁴⁾ H. Takahashi, A. Tokiwa-Yamamoto, N. Mori, S. Adachi, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **218**, 1 (1993).
- ²⁵⁾ 秋光純, *応用物理* **60**, 466 (1991).
- ²⁶⁾ Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- ²⁷⁾ 解説として、十倉好紀, *日本物理学会誌* **49**, 621 (1994).
- ²⁸⁾ A. C. W. P. James, S. M. Zahurak and D. W. Murphy, *Nature* **338**, 240 (1989).
- ²⁹⁾ 庄野 安彦, *日本金属学会会報* **29**, 710 (1990).
- ³⁰⁾ 高木 英典, *固体物理* **25**, 736 (1990).
- ³¹⁾ J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzal, A. Bezinge, T. C. Huang and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1127 (1988).
- ³²⁾ H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev.* **B 40**, 2254 (1989).
- ³³⁾ Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, *Phys. Rev.* **B 38**, 7156 (1988).
- ³⁴⁾ T. Tamegai, A. Watanabe, K. Koga, I. Ogura and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1074
- ³⁵⁾ H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).
- ³⁶⁾ 和田 隆博、一瀬 中、山内 尚雄、田中 昭二、日本セラミックス協会学術論文誌 **99**, 435 (1991).
- ³⁷⁾ C. C. Torardi, J. B. Parise, M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan and A. W. Sleight, *Physica C* **157**, 115 (1989).
- ³⁸⁾ A. Yamamoto, M. Onoda, E. T. Muromachi and F. Izumi, *Phys. Rev.* **B 42**, 4228 (1990).
- ³⁹⁾ A. Ehmann, S. Kemmler-Sack, S. Lössch, M. Schlichenmaier, W. Wischert, P. Zoller, T. Nissel and R. P. Huebener, *Physica C* **198**, 1 (1992).
- ⁴⁰⁾ Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi and T. Hirai, *Physica C* **191**, 434 (1992).
- ⁴¹⁾ K. Kinoshita and T. Yamada, *Nature* **357**, 313 (1992).
- ⁴²⁾ Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitani, K. Hiraga, Y. Morii, S. Funahashi and T. Hirai, *Physica C* **198**, 7 (1992).
- ⁴³⁾ N. Murayama, E. Sudo, K. Kani, A. Tsuzuki, S. Kawakami, M. Awano and Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1623 (1988).
- ⁴⁴⁾ R. J. Cava, J. J. Krajewski, H. Takagi, H. W. Zandbergen, R. B. Van Dover, W. F. Peck Jr. and B. Hessen, *Physica C* **191**, 237 (1992).
- ⁴⁵⁾ G. Roth, P. Adelman, G. Heger, R. Knitter and Th. Wolf, *J. Phys.* **11**, 721 (1991);
- ⁴⁶⁾ S. N. Putilin, I. Bryntse and E. V. Antipov, *Mat. Res. Bull.* **26**, 1299 (1991).
- ⁴⁷⁾ S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marezio, *Nature* **362**, 226 (1993).
- ⁴⁸⁾ A. Schilling, J. D. Guo, M. Cantoni, F. Hulliger, B. Xue and H. R. Ott, *Mater. Lett.* **15**, 141 (1992).
- ⁴⁹⁾ J. F. Bringley, B. A. Scott, S. J. La Placa, R. F. Boehme, T. M. Shaw, M. W. McElfresh, S. S. Trail and D. E. Cox, *Nature* **347**, 263 (1990).
- ⁵⁰⁾ M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi and Y. Bando, *Physica C* **176**, 441 (1991).

- ⁵¹⁾ S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka and N. Mori, *Physica C* **208**, 226 (1993).
- ⁵²⁾ H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura, *Nature* **334**, 510 (1988).
- ⁵³⁾ M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert, *Nature* **351**, 549 (1991).
- ⁵⁴⁾ T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth, *Nature* **334**, 231 (1988).
- ⁵⁵⁾ 山根久典、宮崎 謙、平井敏雄、日本セラミックス協会学術論文誌 **97**, 143 (1989).
- ⁵⁶⁾ R. J. Cava, *Nature* **351**, 518 (1991).
- ⁵⁷⁾ J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1859 (1988).
- ⁵⁸⁾ Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzari, P. Lacorre and J. B. Torrance, *Nature* **342**, 890 (1989).
- ⁵⁹⁾ C. Martin, D. Bourgault, M. Hervieu, C. Michel, J. Provost and B. Raveau, *Mod. Phys. Lett.* **B 3**, 993 (1989).
- ⁶⁰⁾ H. Sawa, K. Obata, J. Akimitsu, Y. Matsui and S. Horiuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2252 (1989).
- ⁶¹⁾ T. Wada, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **171**, 344 (1990).
- ⁶²⁾ T. Wada, K. Hamada, A. Ichinose, T. Kaneko, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **175**, 529 (1991).
- ⁶³⁾ A. Santoro, F. Beech, M. Marezio and R. J. Cava, *Physica C* **156**, 693 (1988).
- ⁶⁴⁾ Y. Tokura and T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2388 (1990).
- ⁶⁵⁾ S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Wasa, *Physica C* **168**, 1 (1990).
- ⁶⁶⁾ 岸尾 光二、筑本 知子、セラミックス **25**, 1127 (1990).
- ⁶⁷⁾ 室町 英二、日本物理学会誌 **45**, 797 (1990).
- 435 (1991).
- ⁶⁸⁾ 国分 道雄、秋光 純、粉体および粉末冶金 **38**, 195 (1991).
- ⁶⁹⁾ R. Yoshizaki, *Physica C* **173**, 89 (1991).
- ⁷⁰⁾ H. W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang and G. Thomas, *Nature* **331**, 596 (1988).
- ⁷¹⁾ A. F. Marshall, R. W. Barton, K. Char, A. Kapitulnik, B. Oh, R. H. Hammond and S. S. Laderman, *Phys. Rev.* **B 37**, 9353 (1988).
- ⁷²⁾ J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Bucher, *Nature* **336**, 660 (1988).
- ⁷³⁾ P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski and E. Kaldis, *Nature* **334**, 596 (1988).
- ⁷⁴⁾ R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Peck Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* **336**, 211 (1988).
- ⁷⁵⁾ M. A. Subramanian, J. Goparakrishnan, C. C. Torardi, P. L. Gai, E. D. Boyes, T. R. Askeew, R. B. Flippin, W. E. Farneth and A. W. Sleight, *Physica C* **159**, 124 (1989).
- ⁷⁶⁾ M. Marezio, P. Bordet, J. J. Capponi, R. J. Cava, C. Chaillout, J. Chenavas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau and P. Strobel, *Physica C* **162-164**, 281 (1989).
- ⁷⁷⁾ H. W. Zandbergen, W. T. Fu, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *Physica C* **159**, 81 (1989).
- ⁷⁸⁾ S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, D. C. Douglass, J. V. Waszczak, R. J. Cava, E. M. Gyorgy and D. W. Murphy, *Chem. Mater.* **1**, 331 (1989).
- ⁷⁹⁾ J. Y. Lee, J. S. Swinnea and H. Steinfink, *J. Mater. Res.* **4**, 763 (1989).
- ⁸⁰⁾ S. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L890 (1990).
- ⁸¹⁾ A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **161**, 459 (1989).
- ⁸²⁾ A. Tokiwa, M. Nagoshi, T. Oku, n. Kobayashi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **168**, 285 (1990).
- ⁸³⁾ T. Rouillon, D. Groult, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* **167**, 107 (1990).

- ⁸⁴⁾ A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, D. Shindo, M. Kikuchi, T. Oikawa, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **172**, 155 (1990).
- ⁸⁵⁾ R. J. Cava, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, T. Fournier, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, J. P. Levy, M. Marezio, B. Batlogg and L. W. Rupp Jr., *Physica C* **167**, 67 (1990)
- ⁸⁶⁾ R. J. Cava, M. Marezio, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., A. Santoro and F. Beech, *Physica C* **157**, 272 (1989).
- ⁸⁷⁾ O. Inoue, S. Adachi, Y. Takahashi, H. Hirano and S. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L60 (1989).
- ⁸⁸⁾ T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* **159**, 201 (1989).
- ⁸⁹⁾ T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **84**, 375 (1990).
- ⁹⁰⁾ S. Koriyama, K. Sakuyama, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **166**, 413 (1990).
- ⁹¹⁾ A. Ono and Y. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L586 (1990).

第2章 実験方法

2.1 緒言

前章で述べたように、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相及び (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は高温超伝導物質としては比較的新しい部類に属しており、当初多結晶単一相試料の最適合成条件は明らかではなかった。当然のことであるが、実験的研究の成否は試料の良否によって大きく左右される。このことは高温超伝導の分野において特に重要であることが内田¹⁾によっても改めて指摘されている。そこで、まず良質試料の合成条件を確立し、結晶構造を詳細に検討し、それらと超伝導特性との相関を明らかにすることに主眼をおいて研究を進めた。したがって、本研究で用いられた評価手法は、試料の characterization に関するもの(試料中に含まれる結晶相の同定、結晶構造解析、酸素量分析など)と超伝導特性の評価に関するものが主になっている。本章ではこれらの実験手法について、その装置や測定原理などの概要を述べる。なお試料の作製条件や測定条件の詳細については各章ごとに述べる。

2.2 試料のキャラクタリゼーション

本研究で作製した試料は全て多結晶体であり、試料中に存在する相の同定は粉末 X 線回折 (x-ray powder diffraction: XRD) 法により行った。XRD データは、湾曲グラファイト・モノクロメータを装着した回転対称型粉末 X 線ディフラクトメータ (MAC Science, Model MXP¹⁸) により、連続スキャン方式で測定した。高強度入射 X 線 (CuK α 線 (波長: 0.154050 nm); 40 kV, 200 mA) を用いることにより高 S/N 比の回折データが得られ、微量異相の検出が可能となった。発散スリット (divergence slit: DS)、散乱スリット (scattering slit: SS)、受光スリット (receiving slit: RS) は、それぞれ 1 $^\circ$ 、0.15 mm、1 $^\circ$ のものを使用した。

格子定数の算出に用いたデータは、外部標準試料として Si 粉末を用い、1 $^\circ$ /min のスキャン速度、0.01 $^\circ$ 間隔 (ともに 2 θ) で測定した。この場合には DS、SS、RS はそれぞれ 0.5 $^\circ$ 、0.15 mm、0.5 $^\circ$ のものを使用した。

試料の微細組織の観察には走査電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM; Hitachi, model S-800) を用い、また高分解能透過電子顕微鏡 (high-resolution transmission electron microscope: HRTEM; JEOL, model JEM-400EX) により格子像の観察を行った。

2.3 超伝導特性

2.3.1 電気抵抗

直流 4 端子法による電気抵抗の測定は、室温から液体ヘリウム温度 (4.2 K) まで、ディッピング法で行った。常温固化型銀ペースト (du Pont, type 4922) により電流端子及び電圧端子の形成とリード線の固定とを行った。試料ホルダを徐々に液体ヘリウム容器中に挿入し、容器内の温度勾配を利用して試料温度を制御した。熱起電力の影響を排除するため、正逆両方向に電流を流して測定を行った。測定電流を I 、正方向、逆方向に電流を流したときの電圧端子間電圧をそれぞれ V_+ 、 V_- 、試料断面積を S 、電圧端子間隔を l とすれば、電気抵抗率 ρ は

$$\rho = \{(V_+ + V_-) / 2I\} \cdot (S/l) \dots\dots\dots (2-1)$$

与えられる。

2.3.2 直流帯磁率

直流帯磁率 (χ) の測定には SQUID (superconducting quantum interference device; 超伝導量子干渉素子) 磁化率計 (Quantum Design, Model MPMS) を用いた。測定は主に 10 Oe の外部磁場を印加した状態で行い、室温と 5 K との間で、無磁場冷却 (zero-field cooling: ZFC) 及び磁場中冷却 (field cooling: FC) の 2 種類のモードで行った。前者は外部磁場を印加しない状態で、試料を T_c 以上の温度 (本研究では室温) から T_c 以下の温度 (本研究では 5 K) まで冷却し、所定の外部磁場を印加した後昇温しながら測定を行う方法である。これに対し後者は、 T_c 以上の温度 (本研究では室温) で外部磁場

を印加した後、降温しながら測定を行うものである。試料中の超伝導相の体積分率を見積もるためには磁場中冷却モードでの測定が必要であるが、高温超伝導体の場合には磁場中冷却のデータから見積もられた値が必ずしも真の体積分率を与えない場合もあり注意が必要である²⁾。

2.4 酸素量分析

2.4.1 従来の分析法

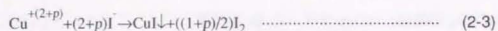
複合銅酸化物系高温超伝導物質はその多くが酸素不定比性を示し、その酸素含有量は合成条件などに依存して変化する。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7.8}$ は特に大きな酸素不定比性を示し、それが CuO_2 面にドーブされるキャリアの密度を直接支配している。一方 $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ のような物質では CuO_2 面にドーブされるキャリアの密度は主として元素置換量($(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の場合にはLaサイトのSr置換量)によって決められている。このような物質の酸素不定比性は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7.8}$ の場合ほどには大きくないが、 T_c を含めた種々の物性はやはり酸素含有量により変化することが知られている。このように高温超伝導物質の超伝導特性は酸素不定比性と密接に関係しており、酸素含有量の精密な評価は重要な知見を与える。

高温超伝導酸化物の酸素量分析にはヨウ素滴定法(ヨードメトリ法; iodometric titration technique)³⁻⁶⁾、還元融解法^{7,8)}、水素還元法⁹⁾など様々な手法が用いられているが、いずれの手法を用いるにせよ試料が単一相でなければならないことは言うまでもない。これらの分析法の中で比較的広く用いられてきたのは湿式分析法(酸化還元滴定法)の一種であるヨードメトリ法である。一般に酸化物中の各元素のイオンは酸素イオンも含めて、理想的な整数値とは異なるある実効的な値となっていると考えられる⁵⁾。しかし溶液中では理想値しかとり得ないため、固体試料を、酸化あるいは還元されやすいイオン種Aとともに酸中に溶解すると、それぞれのイオンの価数が理想値へと変化し、全体としての価数変化に見合った量だけAが酸化あるいは還元を受け、 A^* が生じる。 A^* あるいは残ったAを酸化還元滴定により定量し、固体中の金属イオンの実効的な価数の総和を求めれば、最終的に酸素含有量を決定できる。ヨードメトリ法では、Aとして沃素イオン(I^-)を用いる。以下ヨードメトリ法の測定原理を簡単に説明する。

酸性溶液中で過剰の KI とともに高温超伝導酸化物試料を溶解すると、各金属元素イオンの価数が理想的整数値へと変化する。これに伴って



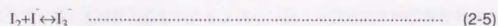
の反応が起こり I_2 が遊離される。例えば Cu イオンと \bar{I} による反応の場合は、固体試料中で Cu イオンが平均的に $+(2+p)$ 価であったとすれば、



となる。遊離した I_2 をチオ硫酸ナトリウム ($Na_2S_2O_3$) 溶液を用いて、



の反応により滴定する。 I_2 は溶液中で \bar{I} と反応し、



の平衡状態にあるので、 I_3^- が消失する点を澱粉を指示薬として検出し滴定終点とする。遊離 I_2 量、試料の式量及び試料重量から酸素含有量が算出できる。(La, Sr) $_2$ CuO $_{4-\delta}$ や Ba $_2$ YCuzO $_{7-\delta}$ の場合には、La $^{3+}$ 、Sr $^{2+}$ 、Ba $^{2+}$ 、Y $^{3+}$ 、O $^{2-}$ などの価数の理想値が 1 種類に限られ、また固体中でもほぼ理想値に近い価数をとっていると考えられるため、Cu イオンの平均価数を便宜的に見積もることも可能である。滴定の具体的な手順については種々のヴァリエーションが考案されている。ヨードメトリー法は高精度分析が可能であるが、実際の測定にはかなりの熟練を要する。

還元溶融法としては、試料中の酸素を CO あるいは CO $_2$ の状態で抽出して赤外線吸収法により定量する炭素還元法⁸⁾ が広く用いられている。主に金属中の微量酸素の分析に多用されてきた分析法であるが、高温超伝導酸化物の分析にも有効であることが明らかにされつつある。不活性ガス雰囲気下、黒鉛坩堝中で Sn、Ni などの溶剤とともに試料を急速に加熱、溶解し、酸素を CO あるいは CO $_2$ の状態で抽出する。湿式分析法と比較すると測定精度は若干低く、微量の酸素量変化を検出することは困難である。

水素還元法は、熱天秤を用いた熱重量分析を水素気流中で行い、重量変化から酸素含有量を決定するものである。この方法で決定できるのは酸素量の変化分のみであるから、酸素量の絶対値を決定するためには他の分析法を併用することが必要となる。

2.4.2 クーロメトリー法

2.4.2.1 測定原理

本研究で用いたクーロメトリー法は、Kurusu ら¹⁰⁾ により初めて高温超伝導酸化物の酸素量分析に適用された手法で、上記した従来法に比べ簡便かつ高精度である。クーロメトリー法とは、電気分解される物質の量は電気量に比例するという Faraday の法則に基づいて電気量の測定から物質量を定量する分析法の総称である。電気量は電流と時間の積であるから、一定電流のもとで電極反応が終点に達するまでの時間を測定すれば電気量が求まることを利用する。

測定系の模式図を図 2.1 に示す。CuCl を電解液 (1N 塩酸) 中に溶解した後、さらに粉末試料を溶解する。CuCl 過剰の条件のもとでは、各イオンの価数が固体中での実効的な値から溶液中で理想的整数値に変化する際、それに見合う量の Cu $^{1+}$ が酸化される (Cu $^{1+} \rightarrow$ Cu $^{2+} + e^-$)。この状態の電解液中に白金電極を 1 対挿入し、定電流電源を用いて一定電流 IA で電気分解を行うと、消費 (酸化) されずに残った Cu $^{1+}$ (残存 Cu $^{1+}$) が陽極酸化される。電解液中に電解用電極とは別に指示極を挿入し電圧計あるいは pH

溶液中で $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+} + e$ 、 $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ の平衡が成立している場合、25°C における Nernst の式はそれぞれ次のようになる。

$$E_1 = E_1^\circ + 0.05915 \log[a_{\text{Cu}^{1+}}] \quad \dots\dots\dots (2-8)$$

($\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{1+} + e$ 、 $E_1^\circ = 0.521 \text{ V}$; 対標準水素電極 (NHE))

$$E_2 = E_2^\circ + (0.05915/2) \log[a_{\text{Cu}^{2+}}] \quad \dots\dots\dots (2-9)$$

($\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$ 、 $E_2^\circ = 0.337 \text{ V}$; 対 NHE)

本研究の場合には、 Cu^{1+} と Cu^{2+} とが溶液中に共存しているが、滴定開始時には溶液中に Cu^{1+} が過剰に存在するため溶液の電位はほぼ Cu^{1+} の活量（濃度）によって決まる。すなわち溶液の電位 E は式 (2-8) に従って $E = E_1$ となる。 Cu^{1+} の酸化が十分に進み溶液中の Cu^{2+} の濃度が増してくると E は E_2 に近づいていき、最終的に E は E_2 に等しくなる。滴定終点（全ての Cu^{1+} が完全に酸化される点；当量点）のごく近傍において E は時間に対してきわめて急激に変化するために厳密に当量点で電解を止めることは困難である。このため本研究では、当量点をわずかに過ぎた点（950 mV）に滴定終点電位を設定した。

2.4.2.3 測定上の注意点

以下にクーロメトリ法によって試料の酸素含有量を決定する場合の注意点について述べる。

- 1) 電解液としては、測定開始前に窒素ガスを吹き込みながら 1 h 以上攪拌し、溶存酸素を除去したものをを用いる。
- 2) 電解中は電解液面に窒素ガスを流し、空気酸化を防ぐ。
- 3) 電解槽として用いるビーカは恒温槽中に設置し測定中の温度を一定に保つ（本

研究では液温を 25°C に設定した）。

- 4) 試料の測定に入る前に予備電解を行う。CuCl 約 2 mg を電解液に完全に溶解し、溶液電位が設定電位（本研究の場合には 950 mV）になるまで予備電解を行う。これにより各測定毎の電解液の状態をほぼ一定に保つことができる。
- 5) 電解時の通電電流は、電流効率が 100% となるように、すなわち $\text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e$ 以外の副反応が起きないように設定する。本研究では 5 mA とした。
- 6) CuCl 量と試料量は、前述したように $[\text{Cu}^{1+}]_{\text{excess}}$ の電解時間が充分長く（少なくとも 30 分以上）になるように決める必要がある。本研究では CuCl 量を約 30 mg、試料量を約 100 mg とした。

2.5 Rietveld 法による結晶構造解析

室温において測定された粉末 X 線回折データ及び粉末中性子回折データに対し Rietveld 解析¹¹⁾を行うことにより結晶構造の精密化を行った。Rietveld 解析による結晶構造の精密化とは、モデルに基づいて計算された回折強度と実測された回折強度との一致が最も良くなるように、原子位置、サイト占有率、熱振動パラメタなどの構造パラメタを決定する作業である。解析には Izumi ら¹²⁾により開発されたコンピュータプログラム RIETAN を使用した。

Rietveld 解析用の粉末 X 線回折データの測定には 2.2 で述べたものと同じ X 線ディフラクトメータを用いた。回折データの収集はステップスキャン方式で行い、測定温度は室温、回折角 2θ の測定範囲を $20\sim 120^\circ$ 、ステップ幅を 0.04° 、各ステップでの計数時間を 4 s とした。管電圧、管電流はそれぞれ 40 kV 、 200 mA とし、DS、SS、RS としてはそれぞれ 0.5° 、 0.15 mm 、 0.5° のものを用いた。

粉末中性子回折データの測定には、文部省 高エネルギー物理学研究所 (KEK)、中性子散乱施設の高分解能粉末中性子回折装置を使用した。この装置では、シンクロトロンにより加速された陽子ビームとウランのターゲットとの衝突により発生したパルス状白色中性子を入射ビームとして用い、散乱角 2θ を一定 (エネルギー分散型) として回折データを収集する。中性子の速さを v 、質量を m とすれば、その波長 λ は de Broglie の関係式 $\lambda=h/mv$ で与えられる。ここで h は Planck 定数である。入射ビームは白色であるから、 v が大きな、すなわち波長 λ が短い中性子ほど面間隔 d が小さい格子面で回折され、検出器に早く到着する。 v は試料と検出器との間の距離 L を中性子の飛行時間 t で除することにより求められる。このような方法は飛行時間 (time-of-flight: TOF) 法と呼ばれている。TOF 法による中性子回折実験における d の分解能は L 、 t 、 θ の分解能で決まり、 d の誤差 $\Delta d/d$ は

$$\Delta d/d = \{(\Delta L/L)^2 + (\Delta t/t)^2 + (\Delta\theta \cot\theta)^2\}^{1/2} \quad (2-10)$$

で与えられる。 ΔL 、 $\Delta\theta$ はそれぞれ中性子の飛行距離と散乱角の誤差で、試料及び検出器が有限の大きさを持つことに起因する。 Δt は中性子の飛行時間の誤差で主として中性子源のパルス幅によって決まる。KEK の回折装置では、 $L=20\text{ m}$ 、 $2\theta=170^\circ$ であり、 $t=4\sim 16\ \mu\text{s}$ とすることにより $\Delta d/d$ は 0.3% 程度に抑えられた。本研究においては、試料は外径 10 mm 、高さ 40 mm のバナジウム製容器に充填され、アルミニウム製の真空チャンバ内に設置された。

Rietveld 解析では、実測値に対する計算値のフィッティングの尺度として R 因子 (R-factor; reliability factor) が用いられる。R 因子には R_{wp} (weighted pattern R-factor)、 R_p (pattern R-factor)、 R_e (expected R-factor)、 R_I (integrated intensity R-factor)、 R_F (structure factor R-factor) の 5 種類があり、各因子は次のように計算される¹³⁾。

$$R_{wp} = \left[\sum_i \{ w_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 \} / \sum_i \{ w_i (y_{i,obs})^2 \} \right]^{1/2} \quad (2-11)$$

$$R_p = \left(\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,calc}| \right) / \sum_i y_{i,obs} \quad (2-12)$$

$$R_e = \left[(N_p - N_r - N_o) / \sum_i \{ w_i (y_{i,obs})^2 \} \right]^{1/2} \quad (2-13)$$

$$R_I = \left(\sum_k |I_{k,obs} - I_{k,calc}| \right) / \sum_k I_{k,obs} \quad (2-14)$$

$$R_F = \sum_k \left\{ (I_{k,obs})^{1/2} - (I_{k,calc})^{1/2} \right\}^2 / \sum_k \{ (I_{k,obs})^{1/2} \}^2 \quad (2-15)$$

ここで w_i は i 番目の回折線の重み、 $y_{i,obs}$ と $y_{i,calc}$ はそれぞれ i 番目の回折線の実測強度と構造モデルに基づく理論強度、 $I_{k,obs}$ と $I_{k,calc}$ は $y_{i,obs}$ と $y_{i,calc}$ とから間接的に求めた

反射 k の積分強度の観測値と計算値、 N_p は強度データの数、 N_r は精密化するパラメータの数、 N_o は制約条件の数である。

前述したように、高温超伝導物質の物性は酸素含有量に強く依存するため、結晶構造中の各酸素サイトの占有状態（原子位置、熱振動状態、占有率など）に関する情報はきわめて重要である。しかしながら、入射 X 線に対する原子の散乱断面積は各原子の総電子数に比例するため原子番号が大きいほど大きく、したがって重原子ほど大きいということになる。このため、Pb のような重原子を含む化合物中の酸素原子に関する情報を X 線回折法によって得ることは困難である。これに対し、入射中性子に対する原子の散乱径は原子番号とは直接の相関がない。例えば軽原子である O の散乱径 (5.83 fm) と重原子である Pb のそれ (9.40 fm) との間に大きな差はない。このため粉末中性子回折法は、初期の高温超伝導物質の研究、特に $Ba_2YCu_3O_7$ の酸素の挙動に関する研究において重要な役割を果たした。

中性子回折法は有力な構造解析法であるが、中性子に対する吸収断面積が大きい原子を含む化合物の構造解析には不適である。高温超伝導物質の中には希土類原子を含むものが多く知られているが、希土類原子の内 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Dy は中性子に対する吸収断面積が特に大きい。表 2.1¹⁴⁾ に、主な元素の中性子に対する吸収断面積を散乱径とともに示す。第 4 章で詳述するように、本研究では Eu を含む超伝導 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相をほぼ完全な単一相として合成したが、上記の理由により中性子回折を行うことはできず、わずかに異相を含む $(Pb,Cu)(Sr,Nd)_2(Ho,Ce)_2Cu_2O_7$ について中性子回折を行った。

表 2.1 主な元素の中性子散乱径と吸収断面積¹⁴⁾。

原子番号	元素	散乱径 (10^{-13} cm)	吸収断面積 (10^{-24} cm ²)
8	O	5.83	0.0
20	Ca	4.9	0.5
21	Sc	12.1	24.1
22	Ti	-3.37	5.8
23	V	-0.39	5.0
24	Cr	3.53	3.1
25	Mn	-3.73	13.2
26	Fe	9.54	2.5
27	Co	2.78	37.0
28	Ni	10.3	4.8
29	Cu	7.69	3.8
30	Zn	5.69	1.1
31	Ga	7.2	2.8
38	Sr	6.9	1.2
39	Y	7.65	1.3
56	Ba	5.28	1.2
57	La	8.27	9.3
58	Ce	4.83	0.8
60	Nd	7.80	46
62	Sm	-	5600
63	Eu	6.8	4300
64	Gd	15	49000
66	Dy	17.1	950
67	Ho	8.5	65
68	Er	8.03	173
81	Tl	8.89	3.4
82	Pb	9.40	0.2
83	Bi	8.50	0.0

2.6 Mössbauer 分光測定

Mössbauer 分光とは、原子核による γ 線の共鳴吸収を利用した分光法¹⁵⁾である。Mössbauer 効果とは、固体中に束縛された励起原子核が無反跳で γ 線を放出する現象をいう。高温超伝導研究においては、これまでに ¹⁵¹Eu 原子核¹⁶⁾と ⁵⁷Fe 原子核¹⁷⁾を利用した測定結果が多く報告されている。⁵⁷Fe 原子核を利用した Mössbauer 測定の場合、線源としては ⁵⁷Co (半減期: 270 日) を用いる。⁵⁷Co は β 崩壊して ⁵⁷Fe の励起状態である ⁵⁷Fe* ($I=5/2$) に移り、さらに ⁵⁷Fe* ($I=5/2$) は 121.6 keV の γ 線を放出して $I=3/2$ の励起状態へと移る。最後に ⁵⁷Fe* ($I=3/2$) は 14.4 keV の γ 線を放出して安定核である ⁵⁷Fe ($I=1/2$) へと移る。試料中の ⁵⁷Fe がこの 14.4 keV の γ 線を共鳴吸収し、励起状態に上がる際の吸収スペクトルを測定する。¹⁵¹Eu 原子核を利用する測定の場合には γ 線源として ¹⁵¹SmF₃ が用いられる。実際の測定では、 γ 線のエネルギーを変化させる必要があるが、そのために線源を一定速度で掃引し、Doppler 効果を利用して変調をかける。

Mössbauer スペクトルの解析は非線形最小自乗法によるフィッティングにより行い、吸収ピーク位置、ピーク巾、ピーク強度などのパラメータを決定する。さらに原子核位置に電場勾配がある場合にはスペクトルが 2 本に分裂するが (核四重極分裂)、その分裂幅も重要なパラメータとなる。これらのパラメータから、価数や配位数など目的とする原子の主に化学状態に関する情報が得られる。また、原子核位置に磁場が存在する場合にもスペクトルの分裂が起こり、これは磁気秩序の存在を示す証拠となる。本研究においては、第 5 章で述べる (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の Fe 置換効果の研究において、Mössbauer 分光測定を行った。

第 2 章 参考文献

- 1) 内田 慎一、応用物理 **60**, 422 (1991).
- 2) 例えば、内藤 方夫、応用物理 **59**, 651 (1990).
- 3) 苗木 和雄、北沢 宏一編、「酸化物超伝導体の化学」(講談社サイエンティフィック、東京、1988)、p. 198.
- 4) A. I. Nazzari, V. Y. Lee, E. M. Engler, R. D. Jacowitz, Y. Tokura and J. B. Torrance, *Physica C* **153-155**, 1367 (1988).
- 5) 長谷川 哲也、岸尾 光二、北沢 宏一、応用物理 **59**, 83 (1990).
- 6) 前野 悦輝、寺岡 秀樹、松熊 訓子、固体物理 **26**, 235 (1991).
- 7) 伴 弘一、岡山 順二、内原 博、第 5 回窯業関係分析技術者研究発表会予稿集、p. 30 (1987).
- 8) 田中 高德、応用物理 **59**, 87 (1990).
- 9) 菊池 昌枝、大石 克嘉、応用物理 **59**, 85 (1990).
- 10) K. Kurusu, H. Takami and K. Shintomi, *Analyst* **114**, 1341 (1989).
- 11) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65 (1969).
- 12) F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, *J. Appl. Crystallogr.* **20**, 411 (1987).
- 13) R. A. Young, E. Prince and R. A. Sparks, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 357 (1982).
- 14) 浅野 肇、「高温超伝導体の結晶構造を追う」(丸善、東京、1989)、p. 38 より一部修正の上転載。
- 15) 例えば、大野 和郎 他、物理測定技術 6、「放射線測定」(朝倉書店、東京、1974)、pp. 248-266.
- 16) 例えば、M. Eibschutz, D. W. Murphy, S. A. Sunshine, L. G. Van Uiter, S. M. Zahurak and W. H. Grodkiewicz, *Phys. Rev.* **B 35**, 8714 (1987).
- 17) 例えば、J.-M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine, *Phys. Rev.* **B 37**, 7458 (1988).

第3章 (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (z≈7) の 化学組成と超伝導

3.1 緒言

1.2.1.1 で述べたように、Pb₂Sr₂(R,Ca)Cu₃O₈ ((Pb/Cu)-"3:2:1:2" 相; R: 希土類元素) と (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ ((Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相) とは、Cava ら¹⁾ 及び Subramanian ら²⁾ の 2 つのグループによりほぼ同時期に、かつ独立に見出された。"3:2:1:2" 相は超伝導物質として発見されたが、"1:2:1:2" 相の超伝導はこの時点ではまだ確認されていなかった (その後比較的早い時期に Inoue ら³⁾ によってその兆候が検出されている)。 (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ の結晶構造は Subramanian ら²⁾、Sunshine ら⁴⁾、Lee ら⁵⁾ によって詳細に解析され、Ti(Sr/Ba)₂(Ca/Y)Cu₂O₇ と同型で、その TlO 一重層を (Pb,Cu)O 一重層で置き換えたものであることが明らかになった。また同時に (Pb,Cu)O 一重層上の O は理想的な原子位置から大きく変位していることも明らかにされた。

Pb 系 "1:2:1:2" 相の超伝導を最初に確認したのは Rouillon ら⁶⁾ であるが、この時報告された超伝導相の化学組成は前記の (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ ではなく (Pb_{0.5}Sr_{0.5})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O₇ というものであった。この化学組成に関しては曖昧さが残されており、特に一部金属サイトの固溶元素種やその固溶比率、あるいは酸素含有量などに疑問があった。このため Pb 系 "1:2:1:2" 相の超伝導に関しては酸素不定比性の効果などの重要な議論がほとんど行われていない状況であった。

1.2.1.2 で述べたように、Koriyama ら⁷⁾ は (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ の固溶系における基本組成が (Pb_{0.5}Cu_{0.5})Sr₂YCu₂O₇ であることを見出すとともに、Sr サイトの Ba 置換効果の検討を行った。Subramanian ら²⁾ 及び Lee ら⁵⁾ の EPMA による単結晶の組成分析結果と Koriyama らにより報告された Sr サイトの Ba 置換効果に関する結果とを比較

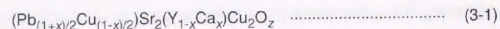
すると、Ba を含まない場合と Ba 置換された場合とでは、(Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比に顕著な相違が存在した。すなわち前者においては Pb/Cu 比が 1:1 ではないように見えるのに対し、後者のそれは正確に 1:1 であると考えられた。本研究ではこの実験事実を出発点として、酸素不定比性を含めた (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の化学組成を明らかにすることを最大の目的とした。このことが超伝導特性をはじめとする (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の種々の物性を議論する上できわめて重要であることは言うまでもないが、特に Ono と Uchida⁸⁾ によって示された急冷処理による (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導体化という特異な現象を理解する上でも化学組成の決定は必要不可欠であった。

本章では、まず単一相多結晶試料の合成についての検討結果を述べ、その結果に基づいて (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ の (Pb,Cu) サイトと (Y,Ca) サイトとの間の電荷の相互補償による組成の決定という新しい機構を提案する⁹⁾。さらに超伝導と酸素量との相関¹⁰⁾ を明らかにし、過剰酸素の存在による超伝導の抑制という新しく見出された現象について、結晶構造解析の結果¹¹⁾ に基づいて考察を行う。

3.2 実験方法

3.2.1 試料作製

試料の作製は、純度 3N 以上の PbO、SrCO₃、Y₂O₃、CaCO₃、CuO の粉末試薬を用い、固相反応法により行った。各金属元素の配合組成が



となるように各試薬を秤量し ($0 \leq x \leq 0.6$)、充分混合した。混合は、瑪瑙乳鉢による乾式混合、あるいは遊星ミルによる湿式混合（ジルコニアボット及びジルコニアボールとエタノールを使用）により行った。得られた混合粉末を大気中、850°C で 10 時間仮焼し、瑪瑙乳鉢で粉碎後 1 t/cm² の圧力で $\sim 3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ の棒状にプレス成形した。得られた成形体を 1 気圧の酸素気流中、1050°C で 1 時間焼成し、60 deg/h で徐冷した。以後本論文中ではこのようにして作製した試料を「徐冷試料」と呼ぶ。さらにこの「徐冷試料」に対し大気中、800°C で 1 時間の熱処理を施した後液体窒素中への急冷を行って、「急冷試料」も作製した。この急冷処理は試料の酸素含有量を変化させることを目的として行った。

以上は標準的な試料作製条件であるが、Pb/Cu 比及び Sr/Y/Ca 比を変えて配合組成を Pb_{0.5}(Sr_{1-x}Y_xCa_y)_{3.5}Cu₂O_z や Pb(Sr_{1-x}Y_xCa_y)₃Cu₂O_z とした場合についても、焼成温度、焼成雰囲気などの合成条件を変化させて "1:2:1:2" 相の単一相が得られる組成の探索を行った。これらの配合組成は、Rouillon らの結果⁶⁾を参考にして決定した。

3.2.2 試料のキャラクタリゼーションと超伝導特性の評価

得られた試料について粉末 X 線回折法 (XRD) により試料中に存在する結晶相を同定した。また格子定数の算出も行った。一部の試料については走査電子顕微鏡 (SEM) による微細組織の観察と高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) による格子像観察を行った。単一相として得られた試料に関してはクーロメトリ法による酸素量分析を行った。さらに (3-1) 式における $x=0.3$ の「徐冷試料」と「急冷試料」について粉末中性子回折測定を行い、Rietveld 解析法により構造パラメタを精密化した。また直流 4 端子法による電気抵抗の測定と SQUID による直流帯磁率の測定により超伝導特性を評価した。

3.3 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の単一相試料の合成と化学組成

3.3.1 実験結果

超伝導を示す Pb 系 "1:2:1:2" 相の組成として Rouillon ら⁶⁾ によって報告されたのは $(\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_7$ であったが、著者がこれを参考に、試料の配合組成を $\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ca}_x)_{3.5}\text{Cu}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Pb}(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_2$ として行った実験では単一相試料は得られなかった¹²⁾。しかし "1:2:1:2" 相が生成したことは粉末 X 線回折法によって確認した。追試に完全には成功しなかった原因としては、焼成にあたり Rouillon らが用いたような真空封入法を採用しなかったことが一つの可能性として考えられる。

図 3.1 に (3-1) 式 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ の配合組成で作製した「徐冷試料」の XRD パターンを示す。x=0-0.35 で単一相試料が得られ、また x=0.4 の試料も $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ と思われる微量の第 2 相を含むもののほぼ単一相であった。「急冷試料」の XRD パターンは基本的に「徐冷試料」のものと同様で、[800°C でのアニール処理] → [液体窒素中への急冷] の過程において相分解などは起こらなかった。ただし後述するように酸素の吸収/脱離に伴う格子定数の変化は観測された。

図 3.2、3.3、3.4 に x=0 の「徐冷試料」、x=0.35 の「徐冷試料」、x=0.35 の「急冷試料」の SEM を用いて撮影した組織写真をそれぞれ示す。各図中で (a) と (b) とはそれぞれ試料内部（破断面）の低倍率写真と高倍率写真、(c) は試料表面部の高倍率写真である。x=0 と x=0.35 の「徐冷試料」の組織を比較すると、x=0 のほうが焼結密度が高く緻密である。これは Ca の有無に起因すると考えられ、同じ温度で焼成した場合には Ca 量が多い場合のほうが焼結反応が進みにくいと推測される。また x=0.35 の「急冷試料」は「徐冷試料」よりも結晶粒が粗大化しているが、これは 800°C でのアニール中の粒成長に起因すると考えられる。両組成の試料とも (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の生成反応が部分熔融状態のもとで進行したことを示唆するような組織を有しており、試料内部の組織が表

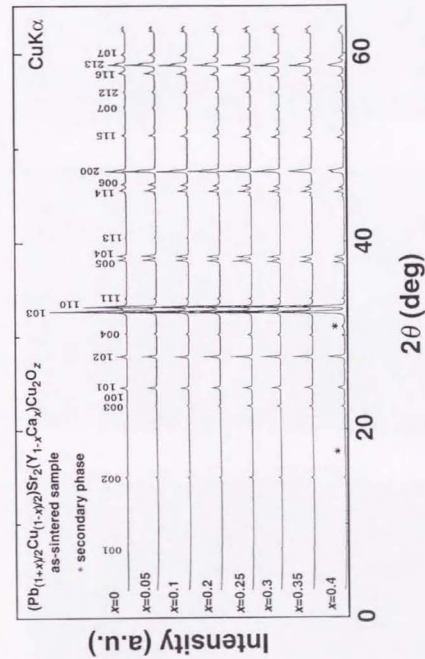


図 3.1 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ (x=0-0.4) の粉末 X 線回折パターン（「徐冷試料」）。

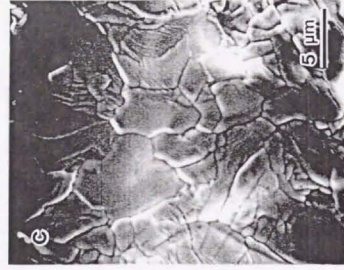
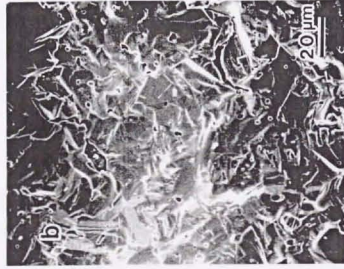
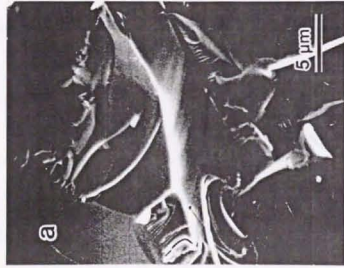


図 3.2 $x=0$ の「徐冷試料」の走査電子顕微鏡による組織観察写真；(a) 試料内部（破断面）の高倍率写真、
(b) 試料内部（破断面）の低倍率写真、(c) 試料表面の高倍率写真。

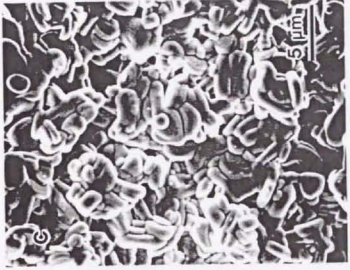
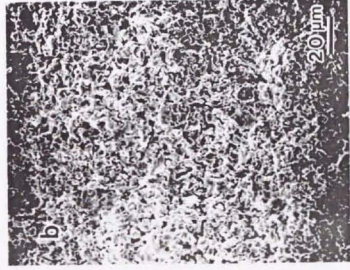
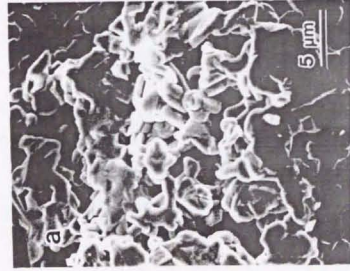


図 3.3 $x=0.35$ の「徐冷試料」の走査電子顕微鏡による組織観察写真；(a) 試料内部（破断面）の高倍率写真、
(b) 試料内部（破断面）の低倍率写真、(c) 試料表面の高倍率写真。

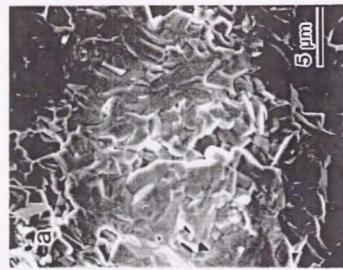
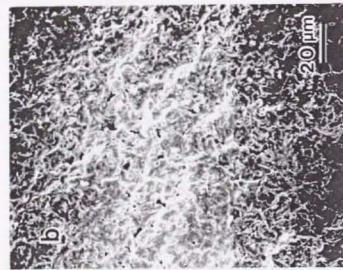
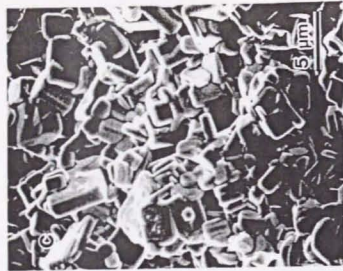


図 3.4 $x=0.35$ の「急冷試料」の走査電子顕微鏡による組織観察写真；(a) 試料内部（破断面）の高倍率写真、(b) 試料内部（破断面）の低倍率写真、(c) 試料表面の高倍率写真。

面部分の組織よりも緻密であるのは焼成時の酸素分圧が两部分で若干異なったことによると考えられる。

図 3.5 に HRTEM を用いて撮影した $x=0.3$ の「急冷試料」の格子像を示す。[Bi/Tl]- $2:2:1:2$ 相や Tl- $1:2:1:2$ 相 ($2:2:(n-1):n$ 相、 $1:2:(n-1):n$ 相と表した場合の $n=2$ に相当する) では $n \geq 3$ の相の intergrowth がしばしば観測されるが、1 時間という短時間の焼成で合成されたにもかかわらず (Pb/Cu)- $1:2:1:2$ 相では積層欠陥は全く観測されなかった。Pb 系の場合には $1:2:(n-1):n$ 相、 $2:2:(n-1):n$ 相、 $3:2:(n-1):n$ 相のいずれの系列でも $n \geq 3$ の相の存在はこれまでのところ確認されていない。このことから、少なくとも (Pb/Cu)- $1:2:(n-1):n$ 相の系列では、 $n \geq 3$ の相が仮に存在するとしても通常の常圧固相反応法による合成は困難であることが予想される。

3.3.2 試料作製条件の検討

配合組成を $\text{Pb}_{0.5}(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ca}_y)_{3.5}\text{Cu}_2\text{O}_2$ 及び $\text{Pb}(\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ca}_y)_3\text{Cu}_2\text{O}_2$ とした実験では単一相試料は得られなかったが、(Pb/Cu)- $1:2:1:2$ 相が $3:2:1:2$ 相や $2:2:1:2$ 相の場合とは異なり、酸性性雰囲気下で生成しやすいという重要な知見が得られた¹²⁾。また Pb が Bi や Tl と同様に揮散しやすい元素であるにもかかわらず、Bi 系や Tl 系の焼成温度よりかなり高い 1000°C 以上という高温での短時間焼成が結晶性のよい試料の合成に有効であることも分かった。そこで本研究では焼成時間を 1-2 時間程度とした。このことは、(Pb/Cu)- $1:2:1:2$ 相の生成が部分熔融状態の中で非常に速く進行することを示唆している。逆に長時間の焼成は Pb の揮散をもたらすために $1:2:1:2$ 相の合成には好ましくないと考えられる。3.2 で述べた標準的焼成条件はこの結果に基づいて決定された。

3.3.3 (Pb/Cu)- $1:2:1:2$ 相の化学組成

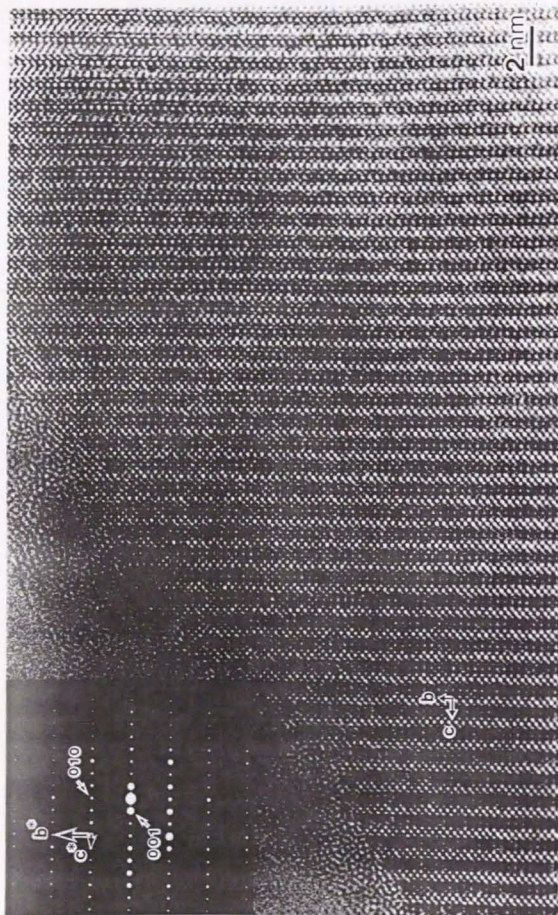


図 3.5 (Pb_{0.65}Cu_{0.35})Sr₂(Y_{0.7}Ca_{0.3})Cu₂O₇ (x=0.3, 「急冷試料」) の高分解能透過電子顕微鏡による格子像と電子線回折パターン (<100>入射)。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の単一相試料は (3-1) 式で示した配合組成でのみ得られた。この配合組成は以下のような考察に基づいて決定されたものである。前述のように (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の母相物質は Ca を含まない (Pb_{0.5}Cu_{0.5})Sr₂YCu₂O₇ である⁷⁾。この母相物質の Y サイトを Ca で部分置換する場合、Sr サイトが Ba で部分置換されている場合には (Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比は 1:1 に保たれることが示されている¹³⁾。例えば、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.8}Ba_{0.2})₂(Y_{1-x}Ca_x)Cu₂O₇ の場合であれば $0 \leq x \leq 0.2$ で単一相が得られる¹³⁾。しかし Sr サイトに Ba を含まない通常の (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合、(Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比を 1:1 としたままで Y サイトを Ca で置換した配合組成では単一相は得られない^{9,13)}。単結晶組成分析の結果^{2,4)} もまた、Y サイトが Ca で置換された (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ では (Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比が 1:1 ではないことを示している。このことは、Y サイトの Ca 置換量 x と (Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比が何らかの相関を持つことを示唆する。もしそのような相関があるとすれば、それは電荷の中性条件に基づいたものである可能性が高いと考えられた。

酸化物中の Pb イオンは +2 価と +4 価の 2 種類、Cu イオンは通常 +1 価、+2 価の 2 種類の価数をとり得る (Cu は稀に +3 価をとる場合もある)。Pb 系 "3:2:1:2" 相や "2:2:1:2" 相中では、弱還元性雰囲気下での生成を反映し、Pb は基本的に +2 価である。また、"3:2:1:2" 相の [PbCuO₂] ブロック層や "2:2:1:2" 相の (Pb,Cu)O 二重層中の Cu は基本的に +1 価である。これに対し (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は酸性雰囲気下で生成する。したがって (Pb,Cu)O 一重層中の Pb イオンは基本的には +4 価、Cu イオンは +2 価をとるであろう。すなわち (3-1) 式で示される組成は、Y³⁺ を Ca²⁺ で置換することによりもたらされる正電荷の減少分を見かけ上 (Pb,Cu)O 一重層中の Pb⁴⁺/Cu²⁺ 比の変化により補償するように決められている。図 3.1 に示した XRD の結果は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の真の化学組成がまさに (3-1) 式に従うことを示している。複数の金属サイトが相互にその電荷を補償し合う例はペロブスカイト系の誘電体セラミックスなどで知られているが ((K¹⁺_xPb²⁺_{1-x})(Ta⁵⁺_xTi⁴⁺_{1-x})O₃ など)、複合銅酸化物系高温超伝導物質では本研究にお

いて初めて見出されたものである。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の超伝導に関しては不明な点が多く、特にそのキャリア・ドーピング機構はまったく明らかにされていない。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の化学組成が(3-1)式で表されるという本節の結果は、以後の節において、そのキャリア・ドーピング機構を推定する際に重要な手がかりを与えるものである。

3.4 (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の超伝導

3.4.1 実験結果

図3.6に $\text{Pb}(\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.17}\text{Y}_{0.17})_3\text{Cu}_2\text{O}_z$ の配合組成で合成した試料のXRDパターンを示す。また図3.7と3.8には同じ試料の電気抵抗率と交流帯磁率の温度依存性をそれぞれ示す。この試料は超伝導を示したが混相であり、Pb系の"1:2:1:2"相が主相として含まれていた。 T_c のオンセット^{注6)}($T_{c,on}$)は27Kであった。著者らはこの超伝導相の正体を、Rouillonら⁶⁾が主張した $(\text{Pb,Sr})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ではなく、Subramanian²⁾らが発見した $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ²⁾であると推定した。

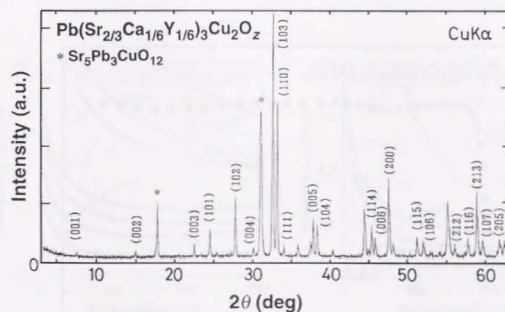


図3.6 $\text{Pb}(\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.17}\text{Y}_{0.17})_3\text{Cu}_2\text{O}_z$ (配合組成)の粉末X線回折パターン。

注6) 試料の電気抵抗が消失する温度よりも高温側で、試料の一部が超伝導状態に転移することにより電気抵抗が急激に変化する温度。本論文では $T_{c,on}$ と表す。

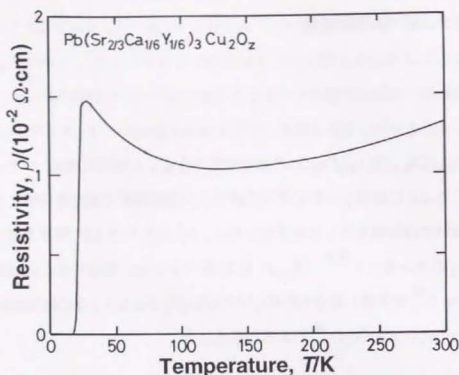


図 3.7 $\text{Pb}(\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.17}\text{Y}_{0.17})_3\text{Cu}_2\text{O}_z$ (配合組成) の電気抵抗率の温度依存性。

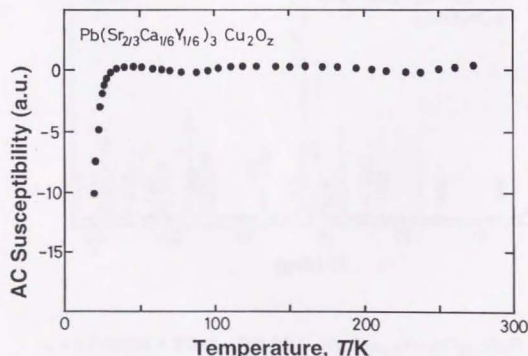


図 3.8 $\text{Pb}(\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.17}\text{Y}_{0.17})_3\text{Cu}_2\text{O}_z$ (配合組成) の交流帯磁率の温度依存性。

(3-1)式で示される配合組成から作製した $(\text{Pb}/\text{Cu})=1:2:1:2$ 単一相試料の電気抵抗率 ρ の温度依存性を図 3.9 に示す。(a) は焼成後そのままの状態の試料 (「徐冷試料」)、(b) は「徐冷試料」に対し急冷処理を施した「急冷試料」に関する結果である。超伝導を示したのは x が 0.3 以上の「急冷試料」のみであった。「徐冷試料」は超伝導を示さなかったが、組成式 $(\text{Pb}_{(1-x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2}\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ における x が増加するにつれて ρ は低下した。また同じ x をもつ「徐冷試料」と「急冷試料」とを比べると「急冷試料」のほうが ρ が低く、急冷処理は ρ を低下させる効果を持つことも分かった。超伝導を示す試料においては、 x の増加とともに T_c が上昇し、それに伴って ρ の温度依存性もより金属的な様相を呈するようになった。図 3.10 に $T_{c,0n}$ の x に対する依存性を示す。ごくわずかの第二相を含む $x=0.4$ の試料では $T_{c,0n}$ は 52 K であった。図 3.11 に SQUID 磁化率計を用いて磁場中冷却モードで測定した直流帯磁率 (χ) の温度依存性を示す。

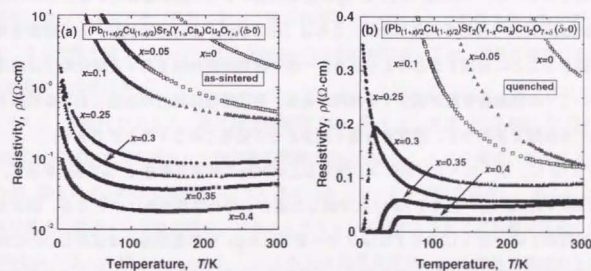


図 3.9 $(\text{Pb}_{(1-x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y},\text{Ca})\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性；(a) 「徐冷試料」 ($\delta>0$)、(b) 「急冷試料」 ($\delta=0$)。

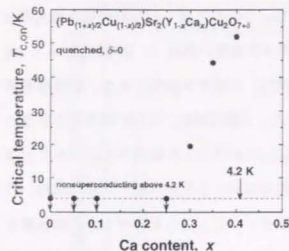


図 3.10 「急冷試料」における Ca 量 x と $T_{c,on}$ との関係。

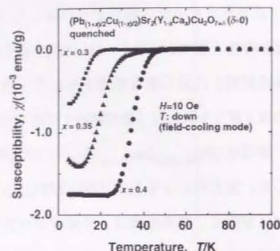


図 3.11 「急冷試料」 ($x=0.3, 0.35, 0.4$) の直流帯磁率の温度依存性。

3.4.2 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導

高温超伝導物質の電気的性質は超伝導特性を含めてその酸素含有量に強く依存することが知られている。(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相が急冷処理によって超伝導体化することは Ono と Uchida^{B)} により初めて示されたが、これは「徐冷試料」と「急冷試料」とで酸素含有量が異なることに起因すると考えられる。一般に酸素不定比性を有する酸化物では高温においてその酸素含有量が減少する傾向がある。急冷処理は試料の高温における状態を凍結する処理であるから、酸素含有量を減少させる処理とみなすことができる。

図 3.12 に、クーロメトリ法により決定した両試料の酸素含有量 z ($=7+\delta$) を示す。(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の組成を (3-1) 式で表した場合 z の化学量論値は 7 となる。図から「急冷試料」の z は x によらずほぼ 7 で一定で ($\delta=0$) 化学量論値にほぼ等しいのに対し「徐冷試料」の z は 7 以上であることが分かる ($\delta>0$)。また $x=0$ から $x=0.3$ までは z は x とともに増加する傾向を示し、 $x=0.35$ 以上で飽和あるいは若干減少する傾向を示す。したがって (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は過剰酸素を結晶格子内に取り込みやすいと考えられ、急冷処理によりこの過剰酸素が除去されることで超伝導体化することが分かる。すなわち過剰酸素の存在は超伝導性の発現を抑制する。

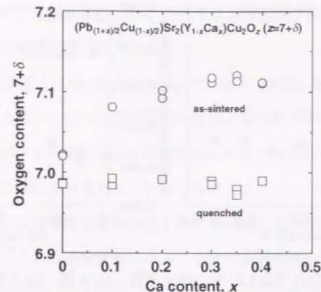


図 3.12 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の酸素含有量。

「徐冷試料」と「急冷試料」の格子定数の精密測定結果を図 3.13 に示す。(a) は a 軸、(b) は c 軸に関する結果である。 a 軸長 (a) は「徐冷試料」、「急冷試料」いずれの場合にも x の変化によってほとんど変化しないが、 c 軸長 (c) は両試料の場合とも x の増加に伴って増加する。これに対し、急冷処理は c にはほとんど影響を与えないが a を短くする効果を持つ。したがって、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相においては、酸素含有量によって a 軸長が主に変化する。

1.1.2 で述べたように、高温超伝導物質では、陽イオン置換 ((La,Ba)₂CuO₄ や (Nd,Ce)₂CuO₄ などの場合) や酸素量の調整 (Ba₂YCu₃O_{7-δ} などの場合) などによって CuO₂ 面上の Cu の形式電荷を +2 より高く (ホール・ドープ型の場合)、あるいは +2 より低く (電子ドープ型の場合) することでキャリアが導入されて超伝導が実現する。(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は Kosuge ら¹⁴⁾ による Hall 効果及び Seebeck 効果の測定からホール・ドープ型であることが明らかにされている。ここで (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相のキャリア・ドープ機構を考えると、まず Y³⁺ が Ca²⁺ で置換されたことによる化学的ドーピングの効果が考えられる。しかし (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相では、Y³⁺ の Ca²⁺ による化学的な元素置換の効果 ((Y,Ca) 面の正電荷の減少) は (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の組成が (3-1)

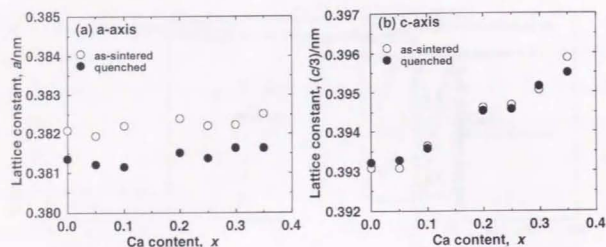


図 3.13 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の格子定数; (a) a 軸、(b) c 軸 (α^3)。

式に従って変化するために (Pb,Cu)O 一重層の $\text{Pb}^{4+}/\text{Cu}^{2+}$ 比の変化により見かけ上相殺される。したがって、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相のキャリアが Y サイトの Ca 置換に基づく単純な化学的ドーピングによって生成するようには見えない。もちろん、すべての Pb イオンが +4 価をとっているという証拠はこれまでのところ得られておらず、この点に関しては後に議論する。次に考えられるのは、過剰酸素の存在による化学的ドーピングである。過剰酸素が存在すると、電荷の中性条件を満たす必要からホールが生成する。しかし、実験結果は、超伝導の発現が過剰酸素の存在によってむしろ抑制されることを示している。また、過剰酸素を含む試料の電気抵抗率は過剰酸素を含まない試料のそれに比べて高くなっている。したがって、過剰酸素の存在によって生成したホールは何らかのかたちで局在し、電気伝導には寄与していない可能性が高いと考えられる。

Pb 系と結晶構造的に関連が深い Bi 系や Tl 系のキャリア・ドーピング機構も完全には理解されていない。これは酸素不定比性の効果、元素置換の効果に加えて、Bi や Tl の混合原子価状態でも考慮に入れる必要があり現象が複雑になっていることに起因する。さらに単一相試料の合成が困難であったことも原因の一つとして挙げられるであろう。高温超伝導物質の T_c はキャリア密度の増加とともに上昇しある最適値において最高値をとる。さらにキャリア密度が増加すると T_c は低下し始め、ついには超伝導を示さない常

伝導金属となる。キャリア密度とともに T_c が低下する領域及び非超伝導金属となる領域は、一般に過剰ドーピング領域と呼ばれている。

Bi-"2:2:1:2" 相の理想組成は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ で、Bi を +3 価、Sr と Ca をそれぞれ +2 価とした場合 (O は -2 価)、Cu の形式電荷は +2 価となりキャリアはドーピングされない。理想組成において見かけ上のキャリアの生成がない点は (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合と同様である。Bi-"2:2:1:2" 相におけるキャリアはセルフ・ドーピングによって生成するとする説が有力であるが、一方複雑な変調構造を持つ Bi-"2:2:1:2" 相の BiO 二重層は過剰酸素を取り込みやすく¹⁵⁾、この過剰酸素によってもホールが生成する。過剰酸素を取り込みやすい点でも Bi-"2:2:1:2" 相は (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相とよく似ている。しかし過剰酸素を含む $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ は一般に過剰ドーピング領域にあると考えられており、Bi-"2:2:1:2" 相では過剰酸素の存在によってドーピングされたホールは局在してはいないと考えられている。このため還元処理¹⁶⁾ や少量の Ca^{2+} の Y^{3+} 置換¹⁷⁾ (これらはキャリア密度を減少させる処理である) により T_c が上昇する。一方前述のように (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相においては過剰酸素の存在によってドーピングされたホールは局在している可能性が高く、超伝導は過剰酸素の存在によって抑制される。電気抵抗率 ρ の温度依存性は低温で半導体的挙動を示し (図 3.9 (a))、過剰酸素を含む (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相における超伝導の消失がキャリアの過剰ドーピングによるものではないことは明らかである。したがって Bi-"2:2:1:2" 相と (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の両者は、少なくとも過剰酸素が超伝導 (電気伝導) に及ぼす効果に関して大きく異なっている。

Tl 系には TlO 一重層を有する系列、TlO 二重層を有する系列の 2 種類が知られている。TlO 層内には Bi 系のような際立った変調構造が存在しないとされており、Tl 系は Bi 系と比べ Pb 系との比較により適した系である。特に (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と同じ結晶構造をもつ Tl-"1:2:1:2" 相 $\text{TlSr}_2(\text{Ca},\text{Y})\text{Cu}_2\text{O}_7$ との比較は興味深い。(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と Tl-"1:2:1:2" 相のもっとも大きな相違点として、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相では (Y,Ca) サイトが Ca のみで占められた物質がこれまで合成されていないことが挙げられる。これは

(Pb,Cu)O一重層とTiO一重層の何らかの結晶化学的な相違に基づく効果と考えられる。この点は“3:2:1:2”相や“2:2:1:2”相も同様で、Pb系の特徴の一つである。一方 $\text{TiSr}_2(\text{Ca,Y})\text{Cu}_2\text{O}_7$ はCaとYとをほぼ任意の比率で含むことができる。Y側の端組成化合物 $\text{TiSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ はPb系の場合と同様非超伝導体であるが¹⁸⁾、Ca側の端組成化合物 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ はCuの形式電荷が+2.5価となり(Tiを+3価、SrとCaを+2価とした場合)過剰ドーブ系と予想される。 $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ の単一相の合成は困難であったが、Doiら¹⁹⁾によって過剰ドーブされた非超伝導金属試料が合成された。またKuboら²⁰⁾は $\text{TiSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ がわずかな酸素量の変化により、可逆的な超伝導—非超伝導金属転移を起こすことを見出した。彼らは、Ti-“1:2:1:2”相は酸素欠損がない場合には過剰ドーブ状態にあり非超伝導金属であるが、TiO一重層の酸素が一部欠損すると過剰ドーブ状態が解消され超伝導を示すことを明らかにした。すなわちTi-“1:2:1:2”相には過剰酸素は取り込まれにくく逆に酸素欠損が生じやすいものと考えられる。ただしY側の端組成化合物 $\text{TiSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ の酸素の吸収/脱離に関しては著者の知る限りでは報告がないため、その酸素不定比性については現段階では不明である。

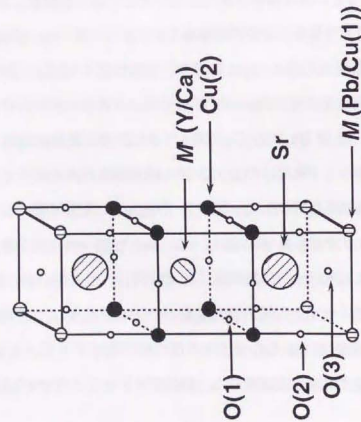
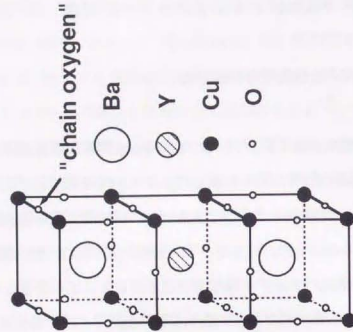
以上のように(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相(Pb,Cu) $\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ の超伝導は、結晶構造的には類似の系であるBi系やTl系物質の超伝導とかなり異なっている。本節ではYサイトが適当な量のCaで置換され($x > 0.25$)、かつ過剰酸素が除去された場合($\delta=0$)に(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の超伝導が発現することを明らかにした。しかし超伝導を実現させるキャリア・ドーピングのメカニズムは未だ不明のままであり、YサイトのCa置換がキャリア・ドーピングに対して果たす役割や、過剰酸素による超伝導の消失という特異な現象に関してほとんど理解が進んでいない。Bi系やTl系物質においては、酸素の吸収/脱離はBiO/TiO二重層やTiO一重層で起こり、それらの性質が超伝導に強い影響を与えている。したがって(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の超伝導も(Pb,Cu)O一重層の性質に強く影響されているであろう。そこで次節において、(Pb,Cu)O一重層の構造とそれに強く関連した過剰酸素の挙動などについて中性子回折による構造解析結果に基づいて議論する。

3.5 結晶構造、酸素不定比性とキャリア・ドーピング

3.5.1 Rietveld法による結晶構造の精密化

2.5で述べたように粉末中性子回折データのRietveld解析は高温超伝導酸化物のような重原子を含む酸化物中の酸素に関する構造パラメタを精密に決定する目的に対しきわめて有力な手法である。前節までで(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の超伝導は過剰酸素の影響を強く受けていることを明らかにした。したがって、(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の結晶構造における特に酸素原子に関する構造パラメタを精密に決定することにより重要な知見が得られることが期待される。そこで単一相が得られた $x=0.3$ の組成で、超伝導を示す「急冷試料」と非超伝導「徐冷試料」とについて粉末中性子回折実験を行い、得られた回折データについてRietveld解析を行い結晶構造を精密化した¹¹⁾。

(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の結晶構造は、すでにSubramanianら²⁾、Leeら⁵⁾によって単結晶X線回折データをもとにほぼ解析されていた。そこで彼らの結果に基づき空間群 $P4_1/mmm$ (No. 123)²¹⁾の正方晶を解析の初期構造モデルとして用いた。(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の理想的な場合の結晶構造を図3.14(a)に示す。これは図1.18(b)と同じ構造を示しているが若干表現法を変えてあり、Rietveld解析で用いる各サイトの記号を図中に記入してある。また図3.14(b)は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ (Cu-“1:2:1:2”相)の結晶構造である。両者の結晶構造はよく似ており、(Pb/Cu)-“1:2:1:2”相の過剰酸素が占めるサイトを決定する際には $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の構造を参考にした。原点を(Pb,Cu)の理想位置とし、格子定数の初期値としてXRDにより決定した $a=0.3817$ nm、 $c=1.1856$ nm(超伝導「急冷試料」)と $a=0.3822$ nm、 $c=1.1853$ nm(非超伝導「徐冷試料」)とを用いた(図3.13)。予備的解析の段階では全てのサイトに等方性熱振動パラメタを適用し、過剰酸素(O(4))は(Pb,Cu)O一重層上の最近接(Pb,Cu)サイトの間の格子間サイト(0,1/2,0)(Wyckoff記号を用いて2fと表す)を占有すると仮定した(後述するようにこのサイトは、Cu-“1:2:1:2”

(a) $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_7$ (b) $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 図 3.14 (a) $(\text{Pb,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相と (b) $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ ($\text{Cu}^{-1,2:1,2}$ 相あるいは $1^{-1,2,3}$ 相) の結晶構造。

相における $[\text{Cu}-\text{O}]$ 一次元鎖上の酸素サイトに相当する)。酸素分析の結果から過剰酸素サイトの占有率は小さい(最大でも6~7%程度)ことが分かっていたため、占有率と熱振動パラメタを同時に精密化することは困難であることが予想された。そこで $\text{O}(4)$ サイトの熱振動パラメタは 0.015 nm^2 に固定した。また過剰酸素サイト以外のサイトの占有率は全て1.0、すなわち酸素は欠損していないものとして解析した。この予備解析において異常に大きな熱振動パラメタを与えたサイトの原子は理想位置から大きく変位している可能性が高い。そこで最終的には、このような構造の乱れを考慮した解析を行った。図 3.15 に中性子回折の実測パターンと Rietveld 解析により得られたフィッティングパターンとを示す。(a) は超伝導を示す「急冷試料」、(b) は非超伝導「徐冷試料」に関する結果である。パターン直下のマークはブラッグ反射位置を表している。図の下部に実測データと Rietveld 解析パターンとの差が示されているが、これから両パターン的一致は非常に良いことがわかる。表 3.1 に Rietveld 解析の最終結果を示す。(a) が超伝導「急冷試料」、(b) が非超伝導「徐冷試料」についての結果である。また、金属-酸素の結合長を表 3.2 に示す。なお表中 M 、 M' で示したのは、それぞれ $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})$ 、 $(\text{Y}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})$ なる仮想的な原子を示している(図 3.14 (a))。

解析結果の信頼性の目安となる R 因子は、超伝導「急冷試料」に対して $R_{\text{wp}}=3.88\%$ 、 $R_p=3.03\%$ 、 $R_g=3.33\%$ 、 $R_1=2.43\%$ 、 $R_F=1.99\%$ 、非超伝導「徐冷試料」に対して $R_{\text{wp}}=4.80\%$ 、 $R_p=3.77\%$ 、 $R_g=3.50\%$ 、 $R_1=3.68\%$ 、 $R_F=2.74\%$ であった。これらの値は、両試料の場合とも Rietveld 解析の収束の程度が非常に良好で、試料はほぼ完全な単一相として得られておりかつ結晶性が非常に高いことを示している。したがって各金属サイトにおける原子の固溶比率も配合組成とほぼ完全に一致していると考えてよいと考えられる。「急冷試料」と「徐冷試料」の a はそれぞれ $0.381813(6) \text{ nm}$ と $0.382224(8) \text{ nm}$ 、 c は $1.18657(2) \text{ nm}$ と $1.18659(3) \text{ nm}$ であった。これらの値及び急冷処理により a が短くなり c がほとんど変化しないという結果は XRD により得られたものとはほぼ一致した(図 3.13)。

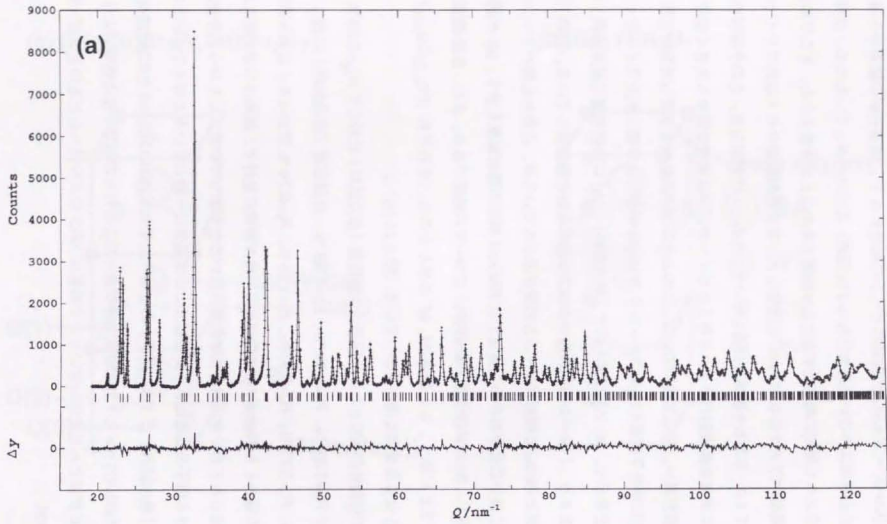


図 3.15 (a) $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_z$ (「徐冷試料」; $z > 0$) の中性子 Rietveld 解析パターン。

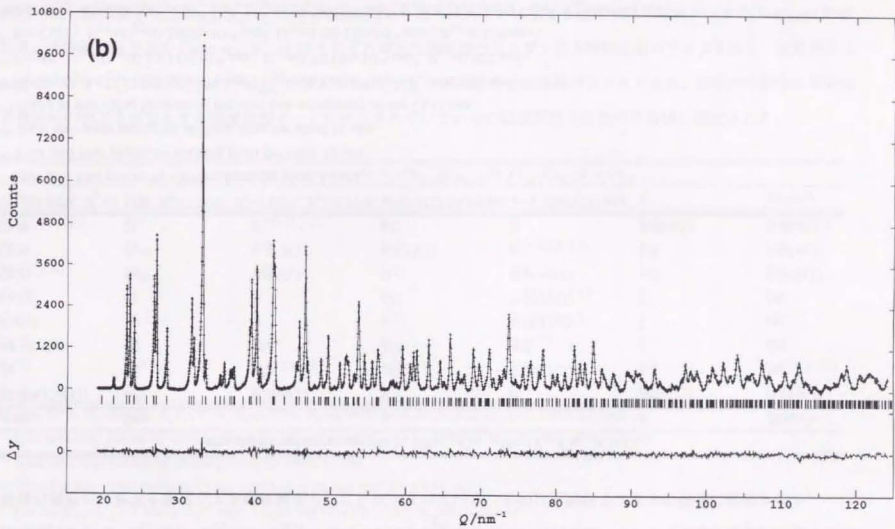


図 3.15 (b) $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_z$ (「急冷試料」; $z = 0$) の中性子 Rietveld 解析パターン。

表 3.1(a) 非超伝導 ($\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7.1}$ (「徐冷試料」)) に関する粉末中性子回折データの Rietveld 解析結果。空間群は正方晶の $P4/mmm$ 。B, U_{ij} はそれぞれ等方性熱振動パラメタ、異方性熱振動パラメタを表し、温度因子は $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11}+k^2b^2U_{22}+l^2c^2U_{33})]$ で与えられる。B_{eq} は等価等方性熱振動パラメタである。括弧内の数字は解析値の最終桁の数字を単位とする標準偏差で、これが示されていないものは本解析では表中の数値に固定された。

non-superconductive sample N: ($\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35}\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7.1}$)						
Atom	Site	x	y	z	g	B(nm ²)
M (Pb,Cu(1))	4l ⁱ⁾	0.068(2)	0	0	1/4	0.015(2)
Sr	2h	1/2	1/2	0.2081(2)	1	(a)
M' (Y,Ca)	1d	1/2	1/2	1/2	1	(b)
Cu(2)	2g	0	0	0.3613(2)	1	(c)
O(1)	4i	0	1/2	0.3750(2)	1	(d)
O(2)	8s ⁱⁱ⁾	0.047(5)	0	0.1636(4)	1/4	0.019(2)
O(3)	8p ⁱⁱⁱ⁾	0.312(2)	0.537(7)	0	1/8	0.018(3)
O(4)	2f	0	1/2	0	0.054(8)	0.015 ^{iv)}

$R_{wp}=4.80\%$, $R_p=3.77\%$, $R_c=3.50\%$, $R_f=3.68\%$, $R_g=2.74\%$, $a=0.382224(8)$ nm, $c=1.18659(3)$ nm.

i) Split into four pieces by shifting from the ideal 1a site.

ii) Split into four pieces by shifting from the ideal 2g site.

iii) Split into eight pieces by shifting from the ideal 1c site.

iv) Fixed at this value because of the very low occupancy of the O(4) site.

a) For Sr: $U_{11}=U_{22}=1.62(12)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=1.6(2)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.0127$ nm².

b) For M': $U_{11}=U_{22}=0.15(11)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=0.72(19)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.027$ nm².

c) For Cu(2): $U_{11}=U_{22}=0.24(6)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=1.00(13)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.039$ nm².

d) For O(1): $U_{11}=0.70(10)\times 10^{-4}$ nm², $U_{22}=0.39(9)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=2.12(17)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.0084$ nm².

表 3.1(b) 超伝導 ($\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7.0}$ (「急冷試料」)) に関する粉末中性子回折データの Rietveld 解析結果。空間群は正方晶の $P4/mmm$ 。B, U_{ij} はそれぞれ等方性熱振動パラメタ、異方性熱振動パラメタを表し、温度因子は $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11}+k^2b^2U_{22}+l^2c^2U_{33})]$ で与えられる。B_{eq} は等価等方性熱振動パラメタである。括弧内の数字は解析値の最終桁の数字を単位とする標準偏差で、これが示されていないものは本解析では表中の数値に固定された。

superconductive sample S: ($\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35}\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7.0}$)						
Atom	Site	x	y	z	g	B(nm ²)
M (Pb,Cu(1))	4l ⁱ⁾	0.0605(12)	0	0	1/4	0.0069(7)
Sr	2h	1/2	1/2	0.20842(13)	1	(a)
M' (Y,Ca)	1d	1/2	1/2	1/2	1	(b)
Cu(2)	2g	0	0	0.36119(13)	1	(c)
O(1)	4i	0	1/2	0.37462(12)	1	(d)
O(2)	2g	0	0	0.1637(2)	1	(e)
O(3)	4n ⁱⁱ⁾	0.3315(13)	1/2	0	1/4	0.0161(13)
O(4)	2f	0	1/2	0	0.025(5)	0.015 ⁱⁱⁱ⁾

$R_{wp}=3.88\%$, $R_p=3.03\%$, $R_c=3.33\%$, $R_f=2.43\%$, $R_g=1.99\%$, $a=0.381813(6)$ nm, $c=1.18657(2)$ nm.

i) Split into four pieces by shifting from the ideal 1a site.

ii) Split into four pieces by shifting from the ideal 1c site.

iii) Fixed at this value because of the very low occupancy of the O(4) site.

a) For Sr: $U_{11}=U_{22}=1.16(7)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=1.80(12)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.0108$ nm².

b) For M': $U_{11}=U_{22}=0.35(7)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=0.64(12)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.035$ nm².

c) For Cu(2): $U_{11}=U_{22}=0.31(4)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=1.13(8)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.0046$ nm².

d) For O(1): $U_{11}=0.89(6)\times 10^{-4}$ nm², $U_{22}=0.34(6)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=1.84(10)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.0081$ nm².

e) For O(2): $U_{11}=U_{22}=2.52(9)\times 10^{-4}$ nm², $U_{33}=1.33(15)\times 10^{-4}$ nm², $B_{eq}=0.0168$ nm².

表 3.2 Rietveld 解析より求めた $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ の金属-酸素の結合長 (bond length, l)。K は等価なボンドの数。超伝導「急冷試料」を S、非超伝導「徐冷試料」を N で表した。簡便のために M は理想位置 (1a) を占有しているものとして計算した。さらに試料 N については、O(2)、O(3) がそれぞれ 2g、4n を占有しているものとして計算した。

$(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$			
Bond	l (nm)		K
	S	N	
M(Pb/Cu(1))-O(2)	0.1942	0.1941	2
M(Pb/Cu(1))-O(3)	0.2291	0.2253	4
M(Pb/Cu(1))-O(4)	0.1909	0.1911	4
Sr-O(1)	0.27447(16)	0.2752(3)	4
Sr-O(2)	0.27514(6)	0.2754	4
Sr-O(3)	0.2555(2)	0.2572	4
M'(Y/Ca)-O(1)	0.24203(9)	0.24190(14)	8
Cu(2)-O(1)	0.19157(2)	0.19181(3)	4
Cu(2)-O(2)	0.2343(3)	0.2346*	1

*O(2) 原子が 8s に変位している場合には 0.2352(5) nm。

図 3.14 (a) に示した理想的な場合では M(Pb,Cu(1)) は (Pb,Cu)O 一重層上で 1a サイト ((0,0,0)) を占有し、O(3) は 1c サイト ((1/2,1/2,0)) を占有している。しかし Subramanian ら²⁾ は (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の構造上の重要な特徴として、(Pb,Cu)O 一重層上の原子の配置がかなり乱れていること、すなわち O(3) が理想位置から大きく変位していることを指摘した。そして、1c サイトの周囲に 4 つの等価位置がある 4n サイト ((x,1/2,0)) の内の 1 つが酸素 (O(3)) によって占有されるとする構造モデルを提案した。このモデルに従えば、O(3) の欠損がない場合 4n サイトの占有率は 0.25 となる。これは O(3) の理想位置からの変位に起因する構造の乱れを 1c サイトを 4 分割することによって表現したことを意味する。Lee ら⁵⁾ も同様な結果を報告しているが、彼らはさらに、O(3) の場合に比べ変位量は小さいが 1a サイトの M についても 4l サイト ((x,0,0)) への変位を指摘した。

本研究における Rietveld 解析では、「急冷試料」の場合 (表 3.1 (b)) には、M、O(3) ともに理想位置から変位しており、それぞれ 4l ($x=0.0605$)、4n ($x=0.3315$) を占有するという結果が得られた。したがって (Pb,Cu)O 一重層上の原子の配置はやはりかなり乱れていることが分かった (解析においては M と O(3) のサイト占有率 g をともに 0.25 に固定した)。また格子間過剰酸素 (O(4)) を別として、M と O(3) 以外のその他の原子はすべて理想位置にあるという結果であった。「徐冷試料」の場合には M は「急冷試料」の場合と同様に 4l サイトを占有するという結果が得られたが ($x=0.068$)、O(3) は 8p サイト ($(x,y,0)$; $x=0.312$, $y=0.537$, これは 1c を 8 分割したことに相当する) を占有するという結果であった (解析においては両サイトの g を 0.25 (4n サイト)、0.125 (8p サイト) に固定した)。さらに「徐冷試料」では、O(2) ([Cu-O₅]ピラミッドの頂点位置にある酸素) も理想位置である 2g サイト ((0,0,z)) から、それが 4 分割された 8s サイト ((x,0,z); $x=0.047$, $z=0.1636$) へと変位しており、「徐冷試料」のほうが「急冷試料」よりもさらに結晶構造の乱れが大きいことが示された。これは過剰酸素量の差によるものと考えられる。表 3.1 (a) によれば「徐冷試料」における O(4) の g (2f サイト)

は 5.4% であり、この値を酸素含有量に換算すると $(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_z$ において $z=7.108$ となる。この結果は 3.4.2 で示したクーロメトリ法による酸素量分析結果とほぼ一致する。

なおクーロメトリ法では、「急冷試料」には過剰酸素がほとんど含まれていないという結果が得られたが、表 3.1 (b) に示した Rietveld 解析結果では「急冷試料」においても 2f サイトの 2.5% が過剰酸素に占有されているという結果が得られた (この値は $z=7.05$ に相当する)。本研究の Rietveld 解析の場合、 $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層における原子の理想位置からの変位と過剰酸素の存在の両者が解析結果に与える影響を高精度に分離することは困難と考えられる。本解析では O(3) の g (4n あるいは 8p サイト) と 1c サイトからの変位量、及び 2f サイトの O(4) の g を同時に精密化しているために、酸素含有量の分析結果に関してはクーロメトリ法のほうが精度が高いものと考えられる。

3.5.2 ボンド・ヴァレンス・サム (bond-valence-sum)

複合銅酸化物系高温超伝導物質の超伝導を構成原子のボンド長や化学結合性などの結晶化学的観点から議論する際によく用いられる量として bond-valence-sum (BVS; V)^{22,25)} がある。結晶中の原子間距離は化学結合にあずかる原子のイオン価に敏感であり、両者は Zachariasen 則と呼ばれる経験則により定量的に関連づけられている²⁶⁾。これを利用すると結晶中のある特定のサイトの原子のイオン価数を BVS として定義することができる。BVS の算出法は種々提案されているが、本研究では (3-2) 式で表される Brown と Altermatt²³⁾ による定義を用いた。

$$V_i = \sum_j \exp[(r_{ij} - r_0)/B] \quad (3-2)$$

ここで V_i は陽イオン種 i の BVS、 r_{ij} は陽イオン種 i とそれに配位する j 番目の陰イオン

表 3.3 $(\text{Pb/Cu})=1:2:1:2$ 相、 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ の Cu(2) に関して計算された bond-valence-sum (BVS) の値。

composition			Cu-O bond length (nm)		$V_{\text{Cu}(2)}$	$sc^{a)}$	ref.
x	v	z	Cu(2)-O(1)	Cu(2)-O(2)			
0.3	0.35	7.0	0.1916	0.2343	2.28	s	this work
0.3	0.35	7.1	0.1918	0.2352	2.26	n	this work
0.15	0.31	6.8	0.1917	0.250	2.21 ^{c)}	n	2)
0	0.5	6 ^{b)}	0.192	0.231	2.29 ^{c)}	n	4)
0.27	0.29	7 ^{b)}	0.1917	0.2304	2.29 ^{c)}	n	5)

^{a)}superconductivity (s: superconductive, n: nonsuperconductive).

^{b)}Probably these values were determined not so exactly.

^{c)}Calculated from structural data reported in the reference.

との距離 (結合長)、 r_0 と B とは既存の多くの化合物中での結合について平均をとることによって定められた経験的なパラメータで、陽イオン種が Cu の場合にはそれぞれ 0.1679 nm と 0.037 nm が用いられる。

$(\text{Pb}_{0.65}\text{Cu}_{0.35})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7.0$ or $z=7.1$) の CuO_2 面上の Cu (Cu(2)) に対して、表 3.2 に示した金属-酸素結合長より計算した $V_{\text{Cu}(2)}$ を表 3.3 に示す¹¹⁾。表中には Subramanian ら²⁾、Sunshine ら⁴⁾、Lee ら⁵⁾ の構造解析データを用いて、彼らの試料に対して計算した $V_{\text{Cu}(2)}$ も同時に示してある。表 3.3 に示された 5 種類の試料の中で超伝導を示すのは本研究で得られた「急冷試料」のみであるが、いずれの試料の $V_{\text{Cu}(2)}$ (Cu(2) の価数) も +2.2-2.3 価の範囲にあり大きな差はない。つまり BVS からは、超伝導を示さない $(\text{Pb/Cu})=1:2:1:2$ 相の CuO_2 面にも超伝導を示す $(\text{Pb/Cu})=1:2:1:2$ 相の場合とほぼ同程度の密度のキャリア (ホール) がドーピングされているように見える。他の研究者の試料に関する結果に関してはここでは述べないが、特に $x=0.3$ の「急冷試料」と「徐冷試料」で $V_{\text{Cu}(2)}$ がほぼ同じ値であるにもかかわらず前者が超伝導を示し後者が超伝導を示さないことは、前述のように非超伝導 $(\text{Pb/Cu})=1:2:1:2$ 相では生成したホー

ルが過剰酸素の存在に関連した何らかの原因で局在し、電気伝導には寄与していないことを示唆するものである。

3.5.3 (Pb,Cu)O 一重層の構造と (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導

3.5.3.1 (Pb,Cu)O 一重層の原子配置

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相における (Pb,Cu)O 一重層の構造の乱れは早くから認識されていた。しかし当時は (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導性は見出されておらず、また過剰酸素の存在も知られていなかった。したがって、当然ながら (Pb,Cu)O 一重層の構造や過剰酸素の存在と超伝導との関連はこれまで議論の対象とはなっていなかった。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の結晶構造は $\text{Ti-}''1:2:1:2''$ 相の結晶構造とほぼ同じであるが、また図 3.14 (b) に示した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の結晶構造 (いわゆる "1-2-3" 構造) と類似している。酸素を十分に吸収した $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta < 0.3$) は [Cu-O] 一次元鎖の存在により斜方晶であり一方 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は正方晶であるが、基本的には両構造の差異は、図 3.14 に示されているような (Pb,Cu)O 一重層上の酸素原子 (O(3)) と [Cu-O] 一次元鎖を含む $\text{CuO}_{1-\delta}$ 面内における酸素原子の位置の違いにある。すなわち、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ では [Cu-O] 一次元鎖を含む平面は上下の BaO 面とともに酸素欠損型のペロブスカイト型ブロック層を形成する。これに対し、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相では (Pb,Cu)O 一重層は上下の SrO 面とともに二重の岩塩型ブロック層を形成している。すなわち表 3.1 の解析結果は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相中の過剰酸素は、"1-2-3" 構造における [Cu-O] 一次元鎖中の酸素位置に相当する格子間サイトを占有することを示している。

(Pb,Cu)O 一重層にこれまで述べてきたような構造的な乱れが生じる原因に関しては以下のような定性的な説明が可能である。高温超伝導を示す複合銅酸化物はいずれもその結晶構造中に CuO_2 面を有しているが、その面内 Cu-O 結合長はどの物質の場合でも 0.19 nm の程度である。 CuO_2 面はペロブスカイト型ブロック層に含まれているが、高温超伝

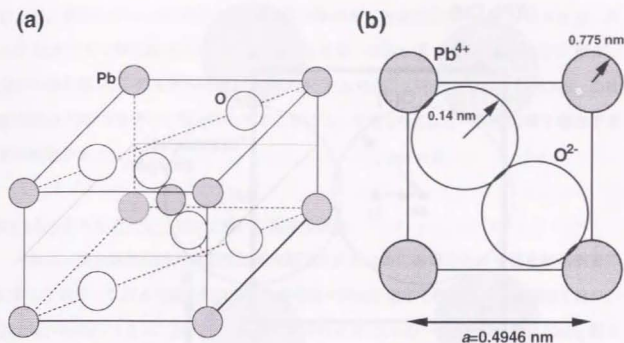


図 3.16 (a) PbO_2 (ルチル型) の結晶構造、(b) PbO_2 (ルチル型) の (001) 面上の原子配置。

導複合銅酸化物の結晶構造はこのペロブスカイト型ブロック層と他の、例えば岩塩型ブロック層や螢石型ブロック層などとの組み合わせで構築されているため、ペロブスカイト型以外のブロック層はそのサイズを面内 Cu-O 結合長に適合させなければならない。酸素 6 配位の場合の Pb^{4+} 、 Cu^{2+} のイオン半径はそれぞれ 0.0775 nm、0.073 nm であり、 Pb^{2+} の 0.119 nm に比べてかなり小さい (O^{2-} は 0.14 nm)²⁷⁾。このため Pb^{4+} 、 Cu^{2+} 及び O^{2-} が (Pb,Cu)O 一重層の理想的な原子配置を構成する場合にはイオンのパッキングがかなり緩い構造となることが予想できる。また図 3.16 (a) に示す Pb^{4+} の酸化物 PbO_2 の結晶構造は正方晶のルチル (TiO_2) 型構造であり、その格子定数は $a=0.4946$ nm、 $c=0.3379$ nm である²⁸⁾。 PbO_2 の (001) 面は図 3.16 (b) に示すような原子配置を持ち、(Pb,Cu)O 一重層上のそれとは大きく異なっている。さらに、 Cu^{2+} は岩塩型ブロック層における AO 型の酸素配位 (図 1.4 (a)) よりも ペロブスカイト型ブロック層で見られるような BX_2 (CuO_2) 型の酸素配位 (図 1.4 (b)) を好む傾向があると考えられる。

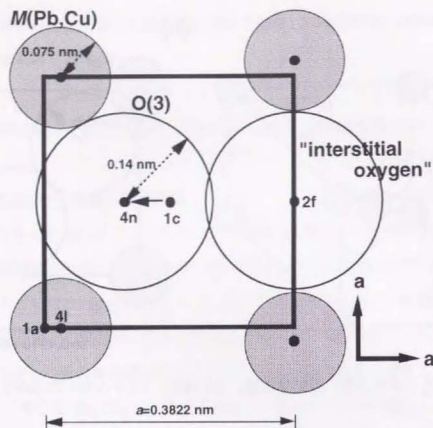


図 3.17 過剰酸素を取り込んだ (Pb,Cu)O 一重層の原子配置の模式図。

つまり (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相で見られる (Pb,Cu)O 一重層の理想的な原子配置は Pb^{4+} や Cu^{2+} にとってそれほど安定なものではなく、理想的な原子配置を持つ (Pb,Cu)O 一重層には大きな格子歪が生じることが容易に推測できる。このことが (Pb,Cu)O 一重層の構造の乱れの原因と考えられる。つまり、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相にはこの (Pb,Cu)O 一重層の歪を何らかの方法で緩和しようとする傾向があり、M ((Pb,Cu)(1)) 及び O(3) の理想位置からの変位と格子間過剰酸素の取り込みはこの目的のために生じると考えられる。

図 3.17 は、格子間過剰酸素を取り込んだ状態の (Pb,Cu)O 一重層の原子配置の一例を模式的に示したものである²⁹⁾。ただし、表 3.1 (a) では「徐冷試料」($x=0.3$) の O(3) は 8p サイトを占有しているが、ここでは簡単のために、4n サイトを占有した状態で示してある。O(3) が 1c サイトから 4n サイトへと変位することにより、過剰酸素を取り込

むために必要なスペースが 2f サイトに充分確保されることが分かる。もちろん、図 3.17 はあくまで模式図であり、すべての Pb イオンが +4 価である保証はない。酸素 6 配位の場合の Pb^{2+} のイオン半径は 0.119 nm であり O^{2-} のイオン半径 (0.14 nm) に比較的近いため、Pb が +2 価で存在することによっても (Pb,Cu)O 一重層の歪を緩和できる可能性がある。

3.5.3.2 キャリア・ドーピング機構に関する考察

一般に、複合銅酸化物系高温超伝導物質は正または負に帯電した原子面を結晶構造中に有しており、これらと電気的に中性の原子面が適当な順序で積層した結晶構造を持つ。例えば (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の $x=0$ の場合であれば (Pb,Cu)O 一重層は +1 価、 CuO_2 面は -2 価、SrO 面は ± 0 価 (中性)、Y 面は +3 価の形式電荷を持つ (Cu^{2+} 、 Pb^{4+} など、各原子に理想的なイオン価数を割り当てた場合)。これらの各結晶面は超伝導の発現に対しそれぞれの役割を持っている。(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の場合、 CuO_2 面は高温超伝導の舞台となる導電面であり、(Pb,Cu)O 一重層はいわゆる電荷貯蔵層 (charge reservoir)^{注7)} として機能すると考えられる。SrO 面の積極的な役割は明らかではないが、この面上のいわゆる「頂点酸素」($[Cu-O_5]$ ピラミッドの頂点に位置する酸素) の存在はホール・ドープ型高温超伝導の発現に必須であるとする説は比較的広く受け入れられている。また Y 面は、通常の "1:2:1:2" 型高温超伝導物質の場合、Ca で部分置換されることによりキャリア (ホール) を生成させる役割を果たす。このように、高温超伝導の発現は、c 軸方向に積層している各原子面間の電荷の微妙なバランスと強く関連していると考えられる。

注7) 高温超伝導物質中のキャリアは、その密度が比較的小さい段階では、 CuO_2 面ではなく電荷貯蔵層にまずドーブされ、キャリア密度がある閾値を越えると、そこから CuO_2 面へのドーピングが始まると考えられている。例えば、 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ では、[Cu-O] 一次元鎖を含む $CuO_{1.5}$ 面が電荷貯蔵層として働くことが Tokura ら³⁰⁾ によって示されている。高温超伝導物質の T_c を決定する第一の要因が CuO_2 面にドーブされたキャリアの密度であることは疑いのないところであるが、一方、同程度のキャリア密度を持っていても物質ごとに T_c の最高値は異なる。この T_c の最高値の決定要因の候補の一つとして挙げられているのが電荷貯蔵層の性質である。

このような観点から (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の結晶構造を考えると、(Y,Ca) 面は、通常の "1:2:1:2" 型物質の場合と比べ、特に変わった挙動を示してはいないように思われる。また、SrO 面上の「頂点酸素」には欠損がないことが Rietveld 解析によって明らかにされている。したがって、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導が、これまで述べてきたような過剰酸素の取り込みやそれと関連した (Pb,Cu)O 一重層の構造の乱れに強い影響を受けていることは疑いのないことである。しかしながら、現段階では定量的なデータが不足しており、例えばそのキャリア・ドーピング機構がどのようなものであるかといった問いに対して明快な解答を与えることは困難である。以下ではこれまでに得られた知見をもとに定性的な解釈を試みる。

まず、結晶中に過剰酸素を取り込んでいない「急冷試料」の場合を考える。 $x=0$ の場合には、(Pb,Cu)O 一重層は $(\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cu}^{2+}_{0.5})\text{O}^{2-}$ のような電荷状態にあり、キャリアの生成は実質的にないと考えられる。ここで、 Y^{3+} サイトを Ca^{2+} で部分置換することによって x を 0 から順次増加させていく場合を考えると、すべての Pb が +4 価であれば、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の化学組成は (3-1) 式で決まっているから、(Y,Ca) 面の正電荷（形式電荷）の減少分は (Pb,Cu)O 一重層上の $\text{Pb}^{4+}/\text{Cu}^{2+}$ 比の変化により相殺される。このため Y サイトの Ca 置換はホールを生成しないように見えることを 3.2.2 で述べた。しかし、ある x の値 (-0.25) 以上で超伝導を示す試料が得られるという実験事実は、実はすべての Pb が +4 価をとるわけではないことを示唆している。また、すべての Pb が +2 価をとることは電荷の中性条件から考えて不可能である。そこで、 $(1+x)/2$ の Pb のうち $x/2$ だけが +2 価である、すなわち、 x の増加に伴って (Pb,Cu)O 一重層上の Cu^{2+} が Pb^{2+} で置換されていくと仮定してみる。そうすれば、(Pb,Cu)O 一重層の形式電荷は x によって変化しない。キャリア密度は Ca 置換量 x とともに増加することになるから、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相は、キャリア密度がある値になったところで超伝導を示すであろう。 x が小さい場合の「急冷試料」が超伝導を示さないのは、 CuO_2 面上のキャリア密度が小さいためであると考えられる。すなわち、前記のような仮定を置けば、(Pb,Cu)-"1:2:1:2"

相におけるキャリア（ホール）の生成は、通常の "1:2:1:2" 型高温超伝導物質の場合と同様に、Y サイトの Ca による部分置換に基づいた化学的ドーピングによって説明でき、その超伝導は、基本的には図 1.1 に示した高温超伝導の一般の特徴を備えているといえる。しかし、この場合には、これまで述べてきた (Pb,Cu) サイトと (Y,Ca) サイトとの間での電荷補償は厳密な意味では成立していないことになる。

問題は、なぜ両者の価数が等しいにもかかわらず、 Pb^{2+} による Cu^{2+} の置き換えが起こる必要があるのかという点であるが、これに関しては、 Cu^{2+} が、よりイオン半径の大きい Pb^{2+} に置き換えられることによる (Pb,Cu)O 一重層に内在する格子歪の緩和にその根拠を求めることができる。前述のように、(Pb,Cu)O 一重層のイオンのパッキングがかなり緩いため、この歪を緩和するためにイオン半径が大きな Pb^{2+} が Cu^{2+} を置換する必要が生じるものと考えられる。

次に「徐冷試料」の場合はどうであろうか。 $x=0$ の場合には「急冷試料」の場合とほぼ事情は同じであろう。 $x=0$ の「急冷試料」と「徐冷試料」の電気抵抗率の値が大きく異なっていることから、ごく微量の酸素含有量の差が電気的特性に強い影響を与えていることは間違いないところであるが、「徐冷試料」の場合でも (Pb,Cu)O 一重層は、基本的には $(\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cu}^{2+}_{0.5})\text{O}^{2-}$ のように構成されていると考えられる。

(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相中の Pb は、 Pb^{4+} の酸化物である PbO_2 中の Pb が八面体型の酸素 6 配位をとることから推測すれば、(Pb,Cu)O 一重層の歪がなければ本来 +4 価として存在するほうが安定であると考えられる。「徐冷試料」の場合、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相は (Pb,Cu)O 一重層の歪を緩和するために格子間過剰酸素を取り込むことができるから、 x を 0 から増加させた場合でも Pb は +2 価をとる必要がなくなり、より安定な +4 価の状態でも Cu^{2+} を置換できる。この推測は、図 3.12 で、酸素含有量が x が小さい領域で $z=7+(x/2)$ という関係が成立しているように見えることから定性的には支持される。実際にはすべての Pb が +4 価になるのではなく一部は +2 価になっていると思われるが、少なくとも x が小さい領域ではほとんどの Pb は Pb^{4+} として存在していると考えられる。

この場合には、 Y^{3+} サイトを Ca^{2+} で部分置換したことによるキャリアの生成はない。しかし過剰酸素の存在によりやはりホールは生成するはずである。したがって、(Pb,Cu)-"1:2:1:2"相において過剰酸素を含まない「急冷試料」のみが超伝導を示すという実験事実を説明するには、過剰酸素によりもたらされたホールは局在しており、電気伝導に寄与しないと考えるのが自然である。実際 Kosuge らは Hall 係数、Seebeck 係数の測定から、「急冷試料」のほうが「徐冷試料」よりも可動キャリアの密度が高いことを示しており、過剰酸素を含む非超伝導 (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相におけるキャリアの局在を実験的に明らかにした。なお図 3.12 で、「徐冷試料」中の過剰酸素量が $x > -0.3$ で飽和するよう見える ($z=7.1$) のは (Pb,Cu)O 一重層が構造的にこれ以上の酸素を取り込めなくなるためであろう。x が大きい領域では過剰酸素と Pb^{2+} が共存するものと考えられる。

最後に、「急冷試料」における Pb^{2+} の量が Y^{3+} サイトの Ca^{2+} 置換量 x に対しなぜ $x/2$ (Pb^{4+} の量は $1/2$ で一定) でなければならないかという点について考えてみる。前述のように、(Pb,Cu)-"1:2:1:2"相中の Pb は (Pb,Cu)O 一重層の歪がなければ +4 価として存在するほうが本来安定であるため、(Pb,Cu)-"1:2:1:2"相は Y サイトが Ca で置換された場合には Pb^{4+} を存在させて電荷の中性条件を満足しようとする強い傾向を持つと考えられる。このことが、(Pb,Cu)-"1:2:1:2"相の組成が (3-1) 式の関係に従うと原因と考えられる。「徐冷試料」の場合にはこのようにして (Pb,Cu) サイトと (Y,Ca) サイトの間で電荷補償が成立するわけであるが、「急冷試料」の場合には (Pb,Cu)O 一重層の歪を緩和する必要から、Pb は本来の +4 価ではなく +2 価をとらざるを得ないものと解釈できる。

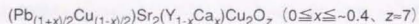
以上 (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相における超伝導について、(Pb,Cu)O 一重層の構造的特徴とそれに関連した格子間過剰酸素の存在及び Pb イオンの混合原子価状態に基づいて考察し、そのキャリア・ドーピングが、(Pb,Cu)O 一重層の歪の緩和機構 (過剰酸素の取り込みと Pb^{4+} の Pb^{2+} への還元) に基づいて定性的には説明できることを示した。しかしこの問題は、なぜ (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相の母相物質が $(Pb_{0.5}^{4+}Pb_{0.5}^{2+}Sr_{2}^{2+}Y_{3+}Cu_{2+}O_7)$ で

はないのかというような根本的な問題とも深く関連しており、その真の解答を得るためにはさらなる研究の進展を待たねばならない。今後より定量的な議論を行うためには、精密なクーロメトリ法^{31,32)}による Pb と Cu の形式電荷の分離測定、Hall 係数や Seebeck 係数の x 依存性などのデータの蓄積、X 線光電子分光 (XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも呼ばれる) による Pb^{2+} の存在の実証などが有効であろう。さらに (Pb,Cu)O 一重層の構造をより詳細に議論するには、 Pb^{2+} イオンが持つ $(6s)^2$ の孤立電子対 (lone pair) の影響 ("3:2:1:2"相ではすでにその重要性が指摘されている³³⁾) も考慮に入れるが必要になるであろう。現段階では (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相のキャリア・ドーピング機構に関して、例えば (Pb,Cu)O 一重層上の Cu の一部が +1 価で存在するといった可能性も完全に排除することはできないが、いずれにせよ (Pb,Cu)-"1:2:1:2"相の超伝導に関しては未だ不明な点が多く残されており、今後さらに研究を進める必要があることは言うまでもない。

3.6 要約

本章で述べた内容を以下に要約する。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相が酸化性雰囲気下で生成すること、その化学組成が



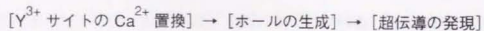
で与えられることを明らかにするとともに、複合銅酸化物系高温超伝導物質における、複数の金属サイト間の電荷補償に基づいた新しい化学組成の決定機構を提案した。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相が結晶構造中に過剰酸素を取り込みやすく、また、この過剰酸素の存在により超伝導性の発現が強く抑制されることを示した。超伝導は過剰酸素を除去することにより発現し、 $x=0.4$ 、 $\delta=0$ において $T_{c,0n}$ は 52 K であった。

(Pb,Cu)O 一重層上の酸素は理想配置から大きく変位しており、これにより生じた空隙に格子間過剰酸素が取り込まれる可能性が高いことが分かった。

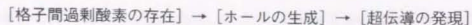
さらに、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導の際だった特徴は以下のようにまとめられる。

- 1) (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の化学組成においては、(Y,Ca) サイトと (Pb,Cu) サイトの電荷が見かけ上互いに相補的な関係にある。このため、他の系でみられるような、



という単純な図式が成立しないように見える。

- 2) $\delta > 0$ の試料が超伝導を示さないことは、



という図式が成立しないことを示唆する。

- 3) 過剰酸素を除去することにより超伝導体化するが、 ρ の温度依存性が低温で半導体的挙動を示すことから、非超伝導 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は $\delta > 0$ であっても「過剰ドーブ状態」にはない。
- 4) (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相におけるキャリア・ドーピング機構は、(Pb,Cu)O 一重層上の原子配置の乱れの効果 (Pb^{4+} と Pb^{2+} の混合原子価状態及び過剰酸素の取り込みによる歪の緩和) に強く依存している。

- ¹⁾ R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Peck Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* **336**, 211 (1988).
- ²⁾ M. A. Subramanian, J. Goparakrishnan, C. C. Torardi, P. L. Gai, E. D. Boyes, T. R. Askew, R. B. Flippin, W. E. Farneth and A. W. Sleight, *Physica C* **159**, 124 (1989).
- ³⁾ O. Inoue, S. Adachi, Y. Takahashi, H. Hirano and S. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L60 (1989).
- ⁴⁾ S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, D. C. Douglass, J. V. Waszczak, R. J. Cava, E. M. Gyorgy and D. W. Murphy, *Chem. Materials* **1**, 331 (1989).
- ⁵⁾ J. Y. Lee, J. S. Swinnea and H. Steinfink, *J. Mater. Res.* **4**, 763 (1989).
- ⁶⁾ T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* **159**, 201 (1989).
- ⁷⁾ S. Koriyama, K. Sakuyama, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **166**, 413 (1990).
- ⁸⁾ A. Ono and Y. Uchida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L586.
- ⁹⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B 43**, 7866 (1991).
- ¹⁰⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, Program and Abstract of the 3rd ISTE C Workshop on Superconductivity, May 13-15, 1991, Kumamoto, pp. 79-82.
- ¹¹⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, F. Izumi, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* **175**, 393 (1991).
- ¹²⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama and H. Yamauchi, "Advances in Superconductivity II", Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity, November 14-17, 1989, Tsukuba, eds. T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer Verlag, Tokyo, 1990), pp. 91-94.

- ¹³⁾ S. Koriyama, T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B 45**, 7424 (1992).
- ¹⁴⁾ M. Kosuge, T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Physica C* **182**, 157 (1991).
- ¹⁵⁾ J.-M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang, *Phys. Rev.* **B 37**, 9382 (1988).
- ¹⁶⁾ K. Imai and H. Matsuba, "Advances in Superconductivity II", Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity, November 14-17, 1989, Tsukuba, eds. T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer Verlag, Tokyo, 1990), pp. 149-152.
- ¹⁷⁾ T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakai and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L112 (1989).
- ¹⁸⁾ O. Inoue, S. Adachi and S. Kawashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1375 (1989).
- ¹⁹⁾ T. Doi, K. Usami and T. Kamo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L57 (1990).
- ²⁰⁾ Y. Kubo, T. Kondo, Y. Shimakawa, T. Manako and H. Igarashi, *Phys. Rev.* **B 45**, 5553 (1992).
- ²¹⁾ "International Tables for Crystallography", Vol. A, second revised edition, ed. T. Hahn (Kluwer, Dordrecht, 1989), pp. 420-421.
- ²²⁾ W. H. Zachariasen, *J. Less-Comm. Metals* **62**, 1 (1978).
- ²³⁾ L. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr.* **B 41**, 244 (1985).
- ²⁴⁾ D. M. de Leeuw, W. A. Groen, L. F. Feiner and E. E. Havinga, *Physica C* **166**, 133 (1990).
- ²⁵⁾ 福山 秀敏、石川 征靖、武居 文彦、「セミナー高温超伝導」(丸善、1988)、pp. 94-98.
- ²⁶⁾ 内田 慎一、*応用物理* **60**, 422 (1991).
- ²⁷⁾ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A 32**, 751 (1976).
- ²⁸⁾ F. S. ガラッソー、「図解 ファインセラミックスの結晶化学」、加藤誠軌・植松敬三訳(アグネ技術センター、1984)、p. 53.

²⁹⁾ T. Maeda, N. Sakai, F. Izumi, T. Wada, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* **193**, 73 (1992).

³⁰⁾ Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.* **B 38**, 7156 (1988).

³¹⁾ K. Kurusu, H. Takami and K. Shintomi, *Analyst* **114**, 1341 (1989).

³²⁾ M. Karppinen, A. Fukuoka, J. Wang, S. Takano, M. Wakata, T. Ikemachi and H. Yamauchi, *Physica C* **208**, 130 (1993).

³³⁾ R.J. Cava, M. Marezio, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., A. Santoro and F. Beech, *Physica C* **157**, 272 (1989).

第4章 (Pb,Cu)(Sr,R1)₂(R2,Ce)₂Cu₂O_z (z≈9) の合成と超伝導

4.1 緒言

Akimitsu ら¹⁾による(Nd,Sr)(Nd,Ce)CuO₄の発見により、高温超伝導物質の結晶構造を構成するブロック層として新たに螢石型ブロック層が加わった。この発見の重要性は、その後のMartin ら²⁾によるTl(Sr,Nd)₂(Nd,Ce)₂Cu₂O₉(Tl-"1:2:2:2"相)の合成、Tokura ら³⁾によるBi₂Sr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀とTl₂Ba₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀(Tl-"2:2:2:2"相、Ln:ランタノイド元素)の合成(彼らは自らが提唱した材料設計の手法に基づいてこれらの物質の合成に成功した)など多くの新高温超伝導物質合成の基礎となったことから明らかである。これらの発見によって、螢石型ブロック層と既知の超伝導物質との複合化という観点からの新物質探索の有効性が実証された。Pb系においても"1:2:1:2"構造、"2:2:1:2"構造、"3:2:1:2"構造と螢石型ブロック層とをそれぞれ組み合わせることによって(Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₉("1:2:2:2"相)⁴⁾、(Pb,Cu)₂(Sr,Ba)₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀("2:2:2:2"相)⁵⁾、(Pb₂Cu)Sr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀("3:2:2:2"相)⁶⁾が合成された。しかしこれら螢石型ブロック層を有するBi系、Tl系、Pb系物質は、Bi-"2:2:2:2"相を除き、当初は全て非超伝導体として報告された(その後Tl-"1:2:2:2"相においてはT_c=40 Kが確認された⁷⁾)。

現在では数多くの螢石型ブロック層を持つ超伝導物質の存在が知られており、例えば、最初の螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質である(Nd,Sr)(Nd,Ce)CuO₄¹⁾、CeやPrを含まない螢石型ブロック層を持つ(Ln,Sr)LnCuO₄⁸⁾、チャージ・キャリアとして電子がドーブされた(Nd,Ce)₂CuO₄⁹⁾、"1-2-3"構造と螢石型ブロック層とを組み合わせた構造を持つ(Ba,Nd)₂(Nd,Ce)₂Cu₃O₉(Cu-"1:2:2:2"相; T_c=40 K)¹⁰⁾、それに前記のBi-

"2:2:2:2"相、Tl-"1:2:2:2"相などで超伝導が確認されている。このように螢石型ブロック層を持つ超伝導物質は、 T_c の値はそれほど高くはないにしても決して稀な存在ではない。したがって、前記の3種類のPb系物質も本質的に非超伝導体であるのではなく、例えばキャリア密度を増加させるなどの方法により超伝導体化が可能であると考えられる。

前記の3種類の非超伝導Pb系複合銅酸化物の中で、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相は(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相と同様に(Pb,Cu)O一重層を有する物質であり、その結晶構造は"1:2:1:2"構造の(Y,Ca)面を螢石型ブロック層で置き換えたものである。したがって、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の超伝導体化は、(Pb,Cu)O一重層を有するPb系複合銅酸化物の超伝導を理解する上で重要な意味を持つといえる。

本章ではまず、(Pb,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z (z=9)の単一相試料の合成と超伝導体化について述べる¹¹⁾。さらに(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相が、イオン半径の異なる2種類の希土類元素、R1、R2を用いて(Pb,Cu)(Sr,R1)₂(R2,Ce)₂Cu₂O_z (z=9)なる組成で合成できること、螢石型ブロック層を構成する希土類元素の種類が、そのイオン半径を通じて超伝導の発現に深く関与していることを明らかにする¹²⁾。また、X線回折データ、中性子回折データのRietveld解析^{12,13)}による結晶構造解析結果をもとに、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の超伝導と結晶構造との相関を議論する。

4.2 (Pb,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z (z=9)の合成と超伝導体化

4.2.1 実験方法

(Pb,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z (z=9)の作製は、純度3N以上のPbO、SrCO₃、Eu₂O₃、CeO₂、CuOの粉末試薬を用い、固相反応法によって行った。各試薬を(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{1-y}Eu_y)₂(Eu_{1-x}Ce_x)₂Cu₂O_zの配合組成(SrサイトのEu量yとEuサイトのCe量xの値を表4.1に示す)となるように秤量し、充分混合した。混合は、瑪瑙乳鉢による乾式混合、あるいは遊星ミルによる湿式混合(ジルコニア製ポット、ジルコニア製ボールを使用、溶媒としてエタノールを使用)により行った。得られた混合粉末を大気中、850°Cで10h仮焼し、瑪瑙乳鉢で粉砕後1t/cm²の圧力で3×3×10mm³の棒状にプレス成形した。得られた成形体を1気圧の酸素気流中、1020-1060°Cで1時間焼成し、60deg/hで徐冷した。さらに各組成の試料について、酸化性雰囲気中での熱処理(1気圧の酸素気流中、600°Cで10h加熱し、500°C、400°C、300°Cでの10hずつの熱処理をはさみながら、60deg/hで降温)を施した。

得られた試料について、粉末X線回折法により試料中に存在する結晶相を同定した。また高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)による格子像観察を行った。さらに試料の超伝導特性を4端子法による電気抵抗率の測定とSQUIDによる直流帯磁率の測定により評価した。

4.2.2 実験結果

図4.1に焼成後そのままの状態の(as-sintered)試料の粉末X線回折(XRD)パターンを示す。いずれの配合組成の試料も(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相を主相とするほぼ単一相として得られ、XRDパターンのほとんど全ての回折線はa=0.38nm、c=2.9nmの体心正方晶として指数付けすることができた。試料により異なるが、わずかに含まれる異相は

表 4.1 試料の配合組成とアニール処理。

試料 No.	配合組成		post-annealing
	$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-y}\text{Eu}_y)_2(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$)		
	x	y	
1	0.25	0.17	no
2	0.2	0.1	no
3	0.25	0.125	no
4	0.3	0.2	no
5	0.25	0.17	yes
6	0.2	0.1	yes
7	0.25	0.125	yes
8	0.3	0.2	no

Nd_2CuO_4 型の相 (Eu_2CuO_4 あるいは $(\text{Eu,Ce})_2\text{CuO}_4$ と考えられる) と (Pb/Cu) - $1:2:1:2^*$ 相であった。またその他に $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ (常圧型) とされる異相も存在した。これらの中で $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x=0.25, y=0.125$) の配合組成から作製した試料 (No. 3) はほとんど異相を含まず、最も良質な (単一相に近い) 試料として得られた。図 4.2 には No. 1 の試料の HRTEM による格子像を示す¹⁴⁾。第 3 章で示した (Pb/Cu) - $1:2:1:2^*$ 相と同様に、焼成時間が 1 h 程度と短時間であるにもかかわらず積層欠陥はまったく観測されず結晶性が非常に高いことが分かった。

これらの試料はいずれも超伝導を示さなかったが、酸素気流中でのアニール後徐冷した No. 5–No. 8 の試料では、No. 8 を除いた 3 種類の試料が超伝導を示した。すなわち焼成直後の試料は超伝導を示さなかったが、酸素気流中でのアニールにより超伝導体化した。試料 No. 3 の、直流 4 端子法で測定された電気抵抗率の温度依存性を図 4.3 に、磁場中冷却 (FC) と無磁場下冷却 (ZFC) の両モードで測定された直流帯磁率の温度依存

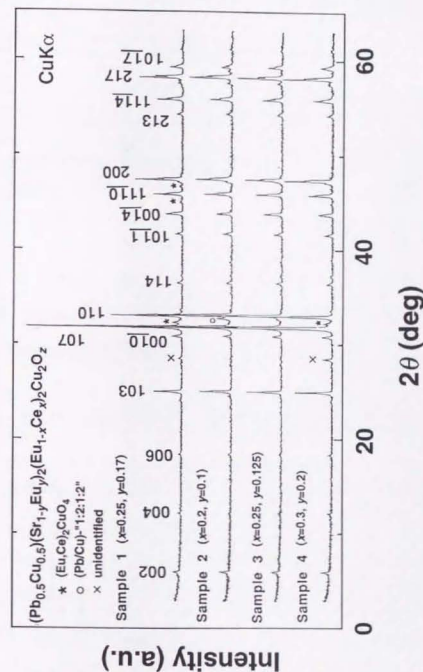


図 4.1 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) の粉末 X 線回折パターン。



図 4.2 (Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.85}Eu_{0.17})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O₂ (z=9) の高分解能透過電子顕微鏡による格子像と電子線回折パターン (<100> 入射)。

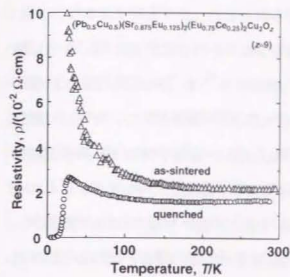


図 4.3 (Pb/Cu)-'1:2:2:2' 相の電気抵抗

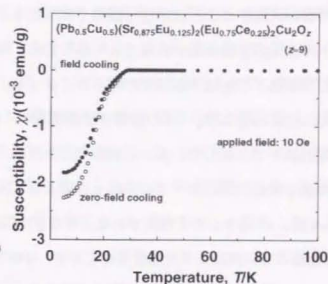


図 4.4 (Pb/Cu)-'1:2:2:2' 相の直流帯磁率の温度依存性。

性を図 4.4 に示す。T_{c,0n} は約 25 K、ゼロ抵抗となる温度は約 10 K であった。また FC モードでの 5 K における直流帯磁率 (外部磁場: 10 Oe) の値は -1.8×10^{-3} emu/g であり、この試料がバルク超伝導体であることが確認された。

4.2.3 試料作製条件の検討

希土類元素として Eu と Ce を用いて合成した (Pb/Cu)-'1:2:2:2' 相、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O₂ はほぼ単一相であったが、(Pb/Cu)-'1:2:1:2' 相の場合のように完全な単一相試料としては得られなかった。これは配合組成において (Pb,Cu) サイトの Pb/Cu 比を 1:1 に固定したことに起因すると思われる。(Pb/Cu)-'1:2:1:2' 相の場合から類推すれば、(Sr,Eu) サイトや (Eu,Ce) サイトの固溶比率の変化に伴って (Pb,Cu) サイトの Pb/Cu 比が変化することは充分予想できることであるが、異なる価数を持つ金属元素同士の固溶サイトが (Pb,Cu) サイトの他に 2 種類存在する ((Sr²⁺,Eu³⁺) サイトと (Eu³⁺,Ce⁴⁺) サイト) ために、(Pb/Cu)-'1:2:2:2' 相の化学組成

を精密に決定することはかなり困難であると考えられる。

一方上記の実験結果からは (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相も (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相と同じように酸化性雰囲気下で生成することが明らかになった。Adachi ら⁴⁾ は、(Pb,Cu)-"1:2:0:1" 相、(Pb,Cu)(Sr,La)₂CuO₅ (この物質も結晶構造中に (Pb,Cu)O 一重層を持つ) をやはり酸化性雰囲気下で合成している。これらのことから (Pb,Cu)O 一重層を持つ Pb 系高温超伝導物質は酸化性雰囲気下での生成を特徴とし、(Pb,Cu)O 一重層上の Pb と Cu はそれぞれ +4 価、+2 価をとると推定される。また (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相が 1000°C 以上の高温下、1 h 程度の短時間焼成で生成したことから、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の場合と同じようにその生成が部分熔融状態を経て迅速に進行したことが推測される。

4.2.4 (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導体化と超伝導特性

(Pb,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O₂ (z=9) の超伝導体化には酸素気流中でのアニールと徐冷という酸素を充分吸収させる処理が有効であった。これは前章で述べた結果、すなわち (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導体化に対しては急冷処理による過剰酸素の除去が有効であったのとは対照的である。このことは、(Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相と、同じ (Pb,Cu)O 一重層を有する (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相とにおいて、その超伝導、特にキャリア・ドーピングに及ぼす酸素不定比性の効果が異なることを示唆している。これらの点を明らかにするためには結晶構造に関する詳細な情報が必要であり、次節以降で詳しく議論する。ここでは、当初非超伝導物質として合成された (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相⁴⁾ の超伝導体化¹¹⁾ についての考察を行う。

(Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相として最初に合成された物質は、希土類元素として Pr を含む非超伝導 (Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₂ (z=9)⁴⁾ である。図 1.20 に示した (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶構造から分かるように、"1:2:2:2" 構造中には希土類元素が占有するサイトが 2 種類存在する。一つは Sr との固溶サイトで、岩塩型ブロック層とペロブスカイト型ブロッ

ク層との結合面を構成する。もう一つは希土類元素のみからなるサイトで、螢石型ブロック層とペロブスカイト型ブロック層との結合面を構成する。(Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₂ の特徴は希土類元素として Pr のみを含む点にあり、このことが超伝導を示さない原因であると考えられる。一般に希土類イオンは +3 価をとりやすく、多くの希土類元素 R の酸化物は R₂O₃ の化学式で表される。しかし Ce の酸化物が CeO₂ であることから分かるように、Ce は +4 価をとりやすいことが知られている。また Pr の場合は、Pr₂O₃ という酸化物も存在するが Pr₆O₁₁ のほうが入手しやすく、Pr もやはり +4 価をとりやすいと考えられる。(Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相はホール・ドープ型の物質であるために、伝導面である CuO₂ 面に隣接して価数の高い Pr⁴⁺ のみが希土類イオンとして存在することは CuO₂ 面へのホールの供給を抑制し、超伝導性の発現には不利と考えられる。

これに対し、本研究において合成した (Pb,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O₂ (z=9) の螢石型ブロック層は Eu³⁺、Ce⁴⁺、O²⁻ から構成されている。(Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₂ (z=9) 以前に発見された螢石型ブロック層を持つ物質では、その螢石型ブロック層は、例えば [(Nd,Ce)O]₂ のように、ほとんどの場合 +3 価の希土類元素と Ce とで構成されていた。この場合、螢石型ブロック層の形式電荷は [PrO₂] の場合よりも低くなるが、このことは超伝導の発現には有利に作用すると考えられる。また螢石型ブロック層の金属サイトの有効イオン半径は T_c と強い相関があり、Cu-"1:2:2:2" 相 ((Ba/Sr,Ln)₂(Ln,Ce)₂Cu₃O₉) や Bi-"2:2:2:2" 相 (Bi₂Sr₂(Ln,Ce)₂Cu₂O₁₀) では、Ln=Sm, Eu, Gd の場合に超伝導体化しやすく、また T_c が最も高くなることが経験的に知られている^{15,16)}。したがって本研究における (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導体化には、その螢石型ブロック層を構成する希土類元素として Eu と Ce を用いたことが本質的に重要であったと考えられる。

4.3 (Pb,Cu)(Sr,R1)₂(R2,Ce)₂Cu₂O₂ (z=9) の合成

4.3.1 実験方法

(Pb,Cu)(Sr,R1)₂(R2,Ce)₂Cu₂O₂ (z=9) 試料の作製は、純度 3 N 以上の PbO、SrCO₃、CeO₂、CuO 及び各種希土類元素酸化物の粉末試薬を用い、固相反応法により行った。各試薬を、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{1-y}R1_y)₂(R2_{1-x}Ce_x)₂Cu₂O₂ の式で x=0.25、y=0.125 の配合組成となるように秤量した。これは R1=R2=Eu の場合に、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相がほぼ単一相として得られた組成である。混合、仮焼、成形は、4.2.1 と同様に行った。得られた成形体を 1 気圧の酸素気流中、1050-1060°C で 1 h 焼成し、60 deg/h で徐冷した。

得られた試料について、粉末 X 線回折 (XRD) 法により試料中に存在する結晶相を同定した。各試料の超伝導特性は、4 端子法による電気抵抗率の測定と SQUID による直流帯磁率の測定により評価した。

4.3.2 実験結果

図 4.5 に x=0.25、y=0.125 の試料の XRD パターンを示す。(a) は R1 と R2 とが同一種類の希土類元素の場合 (R1=R2)、(b) は R1 と R2 とが異なる種類の希土類元素の場合 (R1≠R2) である。R1=R2(=R) の場合には、R=Pr, Sm, Eu, Gd, Dy の場合に (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相がほぼ単一相として得られた。また R=Y, Ho の場合には、やや異相の量は増加するが、やはり (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相が主相であった。R=La, Nd の場合及び R=Er, Yb, Lu の場合には (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相はほとんど生成しなかった。特に後者の場合には焼成中に試料が溶解した。R1≠R2 の配合組成では、(R1,R2)=(Nd,Er), (Nd,Yb) の場合を除いて、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相のほぼ単一相に近い試料が得られた。(R1,R2)=(Nd,Er) の場

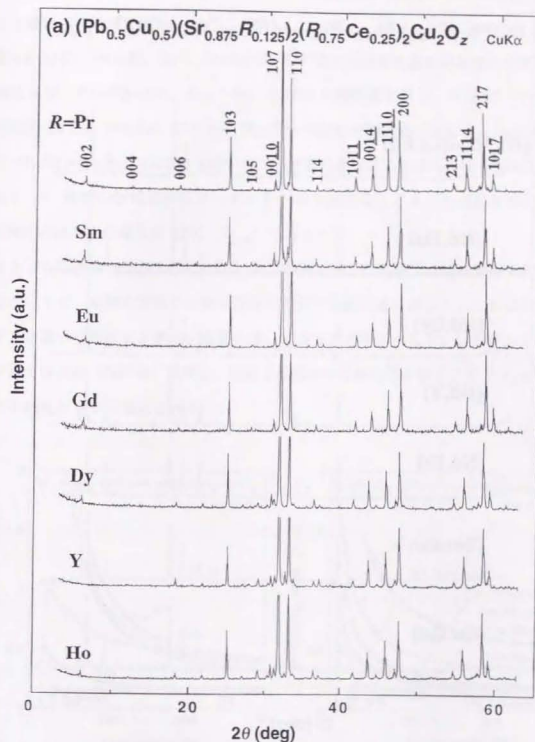


図 4.5 (a) (Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}R_{10.125})₂(R_{20.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O₂ (z=9) の粉末 X 線回折パターン (R1=R2)。

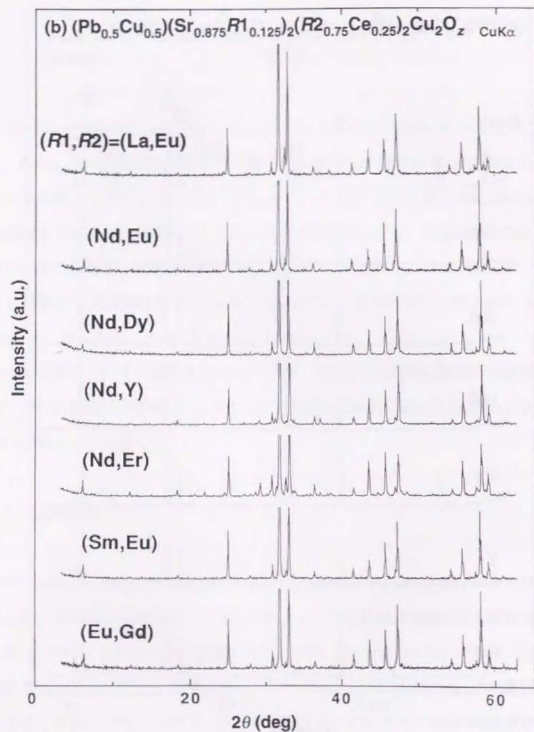


図 4.5 (b) $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{R1}_{0.125})_2(\text{R2}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) の粉末 X 線回折パターン ($\text{R1}\neq\text{R2}$)。

合は (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相が主相ではあるが、異相の量が増加し、 $(\text{R1}, \text{R2})=(\text{Nd}, \text{Er})$ の場合には焼成中に試料が溶融した。

図 4.6 (a) に、 $\text{R1}=\text{R2}$ 、(b) に $\text{R1}\neq\text{R2}$ の試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $\text{R1}=\text{R2}$ の場合には、 $\text{R1}=\text{R2}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ の試料が超伝導を示し、 $\text{R1}\neq\text{R2}$ の場合には $(\text{R1}, \text{R2})=(\text{La}, \text{Eu}), (\text{Nd}, \text{Eu}), (\text{Sm}, \text{Eu}), (\text{Eu}, \text{Gd})$ の試料が超伝導を示した。 $\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ 及び $(\text{R1}, \text{R2})=(\text{La}, \text{Eu}), (\text{Nd}, \text{Eu})$ の試料について直流帯磁率の温度依存性を図 4.7 に示す。これら 5 種類の超伝導試料はいずれもバルク超伝導体であった。最も高い T_c は $(\text{R1}, \text{R2})=(\text{Nd}, \text{Eu})$ の場合の 32 K ($T_{c,0n}$) であった。

なお $(\text{Pb}, \text{Cu})(\text{Sr}, \text{Eu})_2(\text{Eu}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ は、前節で示した結果では焼成直後は超伝導を示さなかったが、本節の実験では焼成直後の試料でも超伝導を示した。これは焼成条件のわずかな違いに起因する酸素含有量の差によるものと考えられる。したがって本節の実験で得られた各 (超伝導) 試料も、酸素を吸収させる熱処理を施すことで T_c がより上昇する可能性があると考えられる。

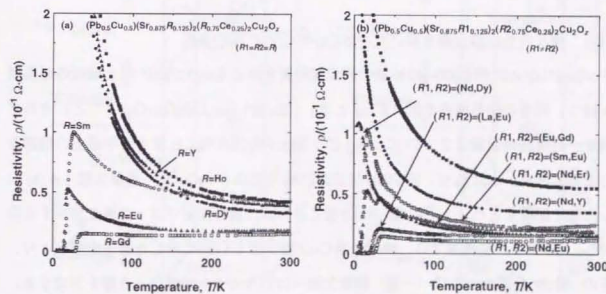


図 4.6 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{R1}_{0.125})_2(\text{R2}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) の電気抵抗率の温度依存性；(a) $\text{R1}=\text{R2}$ 、(b) $\text{R1}\neq\text{R2}$ 。

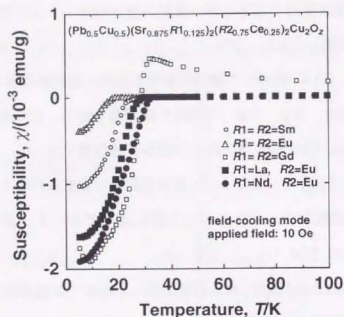


図 4.7 超伝導を示す $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{R1}_{0.125})_2(\text{R2}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の直流帯磁率の温度依存性。

4.3.3 考察

4.3.3.1 種々の希土類元素を用いた (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の合成

(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は 30-40 K 級の超伝導物質である Cu-"1:2:2:2" 相と類似の結晶構造を持つ。両者の結晶構造を図 4.8 (a) と (b) $(\text{Eu}, \text{Sr})_2(\text{Eu}, \text{Ce})_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ¹⁷⁾ とにそれぞれ示す。両構造の差異は 2 つの $[\text{Cu}-\text{O}_5]$ ピラミッドの頂点間に位置する平面上の酸素原子の位置にある。すなわち、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 構造では (Pb,Cu)O 一重層は図 1.4 (a) に示した原子配置をとり、上下の (Sr,R1)O 面とともに二重岩塩型ブロック層を形成するのに対し、Cu-"1:2:2:2" 構造では、酸素欠損 CuO 面は図 1.4 (b) に示した原子配置をとり、上下の (R1,Sr)O 面とともに (一重) 酸素欠損ペロブスカイト型ブロック層を形成する。この関係は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と Cu-"1:2:1:2" 相 ("1-2-3" 相) の関係と等価である。

前述のように、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 構造の単位格子中には希土類原子が占有できる結晶学的サイトが 2 種類存在する。この事情は Cu-"1:2:2:2" 構造の場合も同様である。2 種類

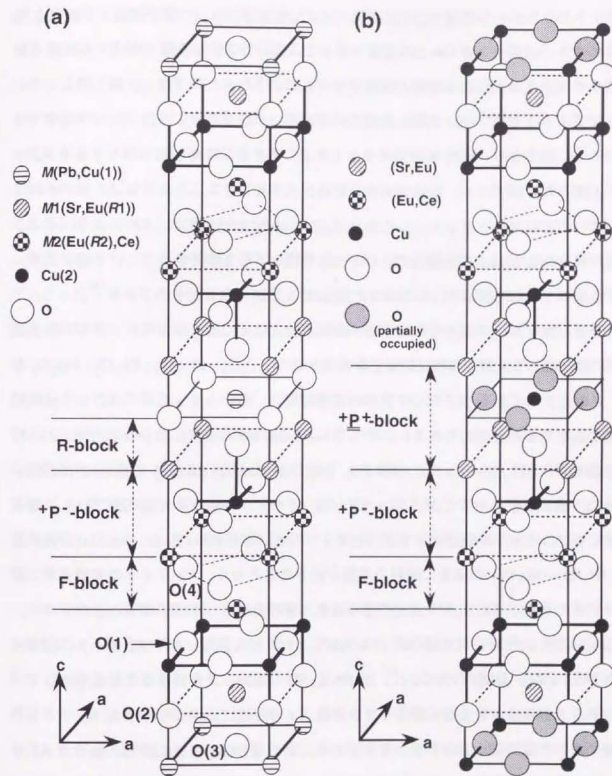


図 4.8 "1:2:2:2" 相の結晶構造；(a) (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相、(b) Cu-"1:2:2:2" 相。ブロック層を示す記号は和田ら¹⁸⁾に拠る。また (a) の (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相における各原子サイトの記号は 4.4 において Rietveld 解析で用いる記号に対応している。

のサイトのうちの一つは Sr との固溶サイトで、岩塩型ブロック層を構成する酸素 9 配位のサイト、いま一つは Ce との固溶サイトで、螢石型ブロック層を構成する酸素 8 配位のサイトである。これらの希土類原子サイトは、それぞれのブロック層と結合しているペロブスカイト型ブロック層に共有されており、ペロブスカイト型ブロック層中では A サイトに相当する。酸素 9 配位のサイトを A1 サイト、酸素 8 配位のサイトを A2 サイトと呼ぶことにすると、比較的イオン半径が大きなイオンにとっては A1 サイトのほうがより安定なサイトとなる。したがって (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は、本節のようにイオン半径が異なる 2 種類の希土類元素、(R1, R2) を用いても合成できることが予想される。この手法は Wada らにより Cu-"1:2:2:2" 相に対して試みられたものである¹⁹⁾。

二重螢石型ブロック層を単位格子とする化合物として CeO₂ があるが、多くの希土類元素の酸化物もまた酸素欠損型の螢石型構造を持つ (Y₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Ho₂O₃ など)。したがって螢石型ブロック層中の原子配置は、多くの希土類原子にとって比較的安定なものであると考えられる。しかし R1=R2=La, Nd の場合には (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相が生成せず、(R1, R2)=(La, Eu), (Nd, Eu), (Nd, Dy), (Nd, Y), (Nd, Er) の場合に (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相が生成したことから、La や Nd は A2 サイトを占有して螢石型ブロック層を構成するにはイオン半径が大きすぎると考えられる。また R1=R2=Er, Yb, Lu の試料及び (R1, R2)=(Nd, Yb) の場合に試料の溶融が起きたことから、A2 サイトの有効イオン半径が小さくなると (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の融点 (分解溶融点) が低下することが分かる。

図 4.5 に示した XRD の結果は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の組成 (A1, A2 サイトの固溶比率や (Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比) が R1 と R2 の種類により異なることを示唆している。そしてそれは、希土類元素のイオン半径、より正確には A1 サイトと A2 サイトの有効イオン半径に強く依存すると考えられる。また (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の融点が A2 サイトの有効イオン半径により変化することから、その生成温度も R1, R2 の種類により異なると考えられる。

4.3.3.2 希土類原子のイオン半径と (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導

図 4.9 に、各試料の配合組成から計算した A1 サイトと A2 サイトの有効イオン半径 (それぞれ r_{A1} , r_{A2} とする) と、実際に得られた試料の状態及び超伝導の有無との相関を示す。(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の生成と超伝導の発現は A2 サイトの有効イオン半径と強い相関があり、特に超伝導が発現するのは A2 サイトの有効イオン半径がごく狭い範囲 (0.104 nm のごく近傍) にあるときのみである。Wada らは、種々の希土類元素を用いて合成した Cu-"1:2:2:2" 相、(La_{1/3}Ba_{1/3}Sr_{1/3})₂(R_{2/3}Ce_{1/3})₂Cu₃O₂ について R³⁺ のイオン半径 ($r_{R^{3+}}$) と T_c との相関を調べ、酸素量がほぼ同一の場合でも R の種類により T_c が大きく変化することを示した¹⁵⁾。図 4.10 に彼らの結果を示す。同様な T_c と希土類元素種との関係は、(Nd, Sr)(Nd, Ce)CuO₄ 型結晶構造を持つ (La_{0.8}Sr_{0.2})RCuO₄ ("0:2:2:2" 相) について、Muromachi ら²⁰⁾ によって示されている。Cu-"1:2:2:2" 相の場合には R=Sm, Eu, Gd の場合に T_c が高く、この傾向は Bi-"2:2:2:2" 相でも見られる。また Ti-"1:2:2:2" 相の超伝導は A2 サイトが Eu と Ce とで構成された TlSr₂(Eu, Ce)₂Cu₂O₉ でのみ報告されている。本研究の (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の場合でも R2=Sm, Eu, Gd の場合に高い T_c を持つ超伝導物質が得られており (図 4.6)、螢石型ブロック層を構成する希土類元素種と超伝導との強い相関は螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質に共通した特徴と考えられる。

2枚の CuO₂ 面間に螢石型ブロック層が挟まれて存在する場合、R の種類はそのイオン半径により螢石型ブロック層の「厚さ」を決める。螢石型ブロック層の「厚さ」の変化は CuO₂ 面間の距離の変化に相当する。Wada ら¹⁵⁾ は、この CuO₂ 面間の距離が螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質の T_c を決定する要因の一つである可能性を指摘した。したがって (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導を理解するためには、螢石型ブロック層の構造に基づいた議論が必要と考えられる。そこで次節では Rietveld 解析による構造解析の結果^{12,13)} をもとに (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導をさらに議論する。

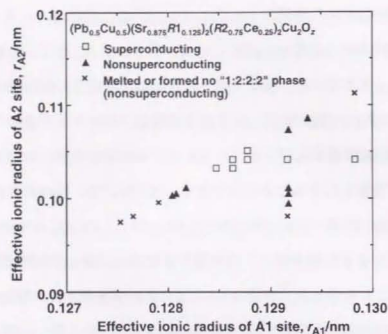


図 4.9 (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相における A1、A2 サイトの有効イオン半径と超伝導性の発現との相関。

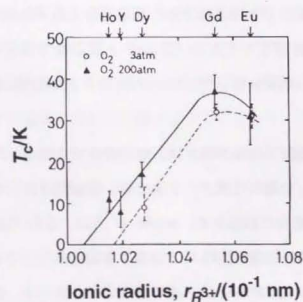


図 4.10 $(\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{1/3}\text{La}_{1/3})_2(\text{R}_{2/3}\text{Ce}_{1/3})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($\text{R}: \text{Eu, Gd, Dy, Y, Ho}; z=9$) における T_c と R のイオン半径との関係¹⁵⁾。3 atm 及び 200 atm の高圧酸素中で熱処理を施した試料についての結果。

4.4 (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶構造と超伝導

4.4.1 実験方法

4.4.1.1 試料作製

Rietveld 解析法による結晶構造解析は、通常の粉末 X 線回折法によりほぼ単一相であることを確認した $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の X 線回折データ及び $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Ho,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の中性子回折データについて行った。 (Pb,Cu) -"1:2:2:2" 相は、希土類元素として Sm、Eu、Gd を用いた場合に比較的高い T_c を持つ超伝導体が得られる。しかし Sm、Eu、Gd、Dy などの希土類原子の中性子に対する吸収断面積は非常に大きく、このためこれらの元素を含む化合物の結晶構造解析には中性子回折法を用いることができない。そこで本研究では、 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の結晶構造解析には粉末 X 線回折データを用い、中性子回折には新たに作製した $(\text{R1,R2})=(\text{Nd,Ho})$ の試料を用いた。表 2.1 に示したように、Nd と Ho の中性子に対する吸収断面積はそれぞれ $4.6 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ 、 $6.5 \times 10^{-23} \text{ cm}^2$ であり、Sm、Eu、Gd、Dy の $5.6 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 、 $4.3 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ 、 $4.9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 、 $9.5 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ に比べて充分に小さい。

配合組成が $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の試料を X 線 Rietveld 解析用、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.64}\text{Ce}_{0.29})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の試料を中性子回折用とし、4.2.1 と同様で作製した。中性子回折用試料の配合組成は、 (Pb,Cu) -"1:2:2:2" 相の理想組成と考えられる組成からわずかにずれた off-stoichiometric な組成である。 (Pb,Cu) -"1:2:2:2" 相は R2 のイオン半径が小さい場合には単一相試料が得られにくく、また、超伝導を示す試料も得られにくい。そこで種々の組成を検討し、最も単一相に近い試料を選択した。また 90 気圧の高圧酸素雰囲気中で熱処理することによりその超伝導体化を行った。図 4.11 に 90 atm の高圧酸素中、400、500、600°C で 4 時間の熱処理を施した $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.64}\text{Ce}_{0.29})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ の電気抵抗率 ρ の温度依存性を示

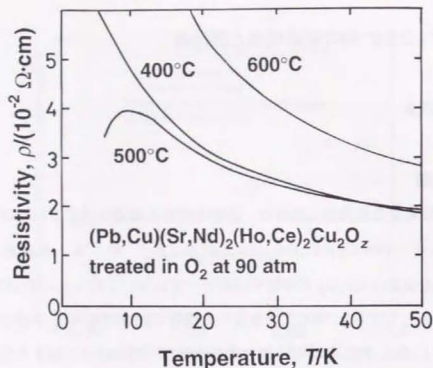


図 4.11 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.64}\text{Ce}_{0.29})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ ($z=9$) の電気抵抗率の温度依存性 (90 atm の高圧酸素中で 4 時間の熱処理を施した試料; 熱処理温度: 400、500、600°C)。

す。電気抵抗ゼロの状態には到達していないが、500°C で熱処理した場合に $T_c=10\text{K}$ (オンセット) の超伝導転移が観測された。これは、 (Pb,Cu) - $1:2:2:2$ 相の超伝導体化に酸素の導入が効果的であることの一般性を示唆する結果であると考えられる。

4.4.1.2 Rietveld 解析

$(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の X 線 Rietveld 解析の初期構造モデルには、Adachi ら⁴⁾ により示された $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Pr})_2\text{Pr}_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の結晶構造に基づいて、体心正方晶、空間群 $I4/mmm$ (No.139)²¹⁾ を用いた。理想的な (Pb,Cu) - $1:2:2:2$ 相の単位格子中には 4 種の異なる金属原子サイト ($(\text{Pb,Cu}(1))$ 、 $\text{A1}:(\text{Sr/R1})$ 、 $\text{A2}:(\text{R2/Ce})$ 、 $\text{Cu}(2)$) が存在する。本解析では、 $(\text{Pb,Cu}(1))$ の理想位置を原点 (Wyckoff 記号は 2a) とし、また Sr と Ce は異なるサイト (ともに $(0,0,z)$; 4e) を占有し、互いに固溶しないと仮定した。酸素原子は CuO_2 面上に $\text{O}(1)$ ($(0,1/2,z)$; 8g)、 $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの頂点位置に $\text{O}(2)$

($(0,0,z)$; 4e)、 $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層上の $\text{O}(3)$ ($(1/2,1/2,0)$; 2b)、そして螢石型ブロック層中の $\text{O}(4)$ ($(0,1/2,1/4)$; 4d) の 4 種類が存在する。解析においては、 $(\text{Pb,Cu}(1))$ 、 A1 、 A2 の各サイトの固溶比は配合組成と同じ比率になっている、すなわち $(\text{Pb,Cu}(1))$ サイトは $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})=M$ 、 A1 サイトは $(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})=M1$ 、 A2 サイトは $(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})=M2$ なる仮想的な原子が占有しているものとみなした。酸素を含む全てのサイトに等方性熱振動パラメータ (B_{eq}) を適用し、まず 4e と 8g の 5 種類のサイトの z 座標と各サイトの B_{eq} の精密化を行った。この段階で $M=(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})$ と $\text{O}(3)$ の B が異常に大きな値を示したため、以後の解析では、 (Pb,Cu) - $1:2:2:2$ 相の場合と同様に、 M と $\text{O}(3)$ のサイトとして理想位置 (それぞれ $2a(0,0,0)$ と $2b(1/2,1/2,0)$) からの変位によって 4 つに分割されたサイト、 $8i(x,0,0)$ と $8j(x,1/2,0)$ をそれぞれ採用した。この 2 つのサイトの席占有率 (g) は 0.25 に固定した。また M と 4 つの酸素原子のサイトの B も固定して解析を行った。

$(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})(\text{Ho,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ に関する中性子回折データの Rietveld 解析においても、初期構造モデルは $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の X 線 Rietveld 解析の場合と同じものを用いた。また Nd は A1 サイトのみ、Ce は A2 サイトのみを占有すると仮定した。 (Pb,Cu) サイト、 A1 サイト及び A2 サイトの固溶比率は配合組成と同じ値に固定し、 $M=(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})$ 、 $M1=(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})$ 、 $M2=(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})$ ($=(\text{Ho}_{0.64}\text{Ce}_{0.29})$); 以後は A2 サイトの g を 1 と考える) とした。試料中には異相として CuO がわずかに含まれていることが粉末 X 線回折測定により示されていたため、 (Pb,Cu) - $1:2:2:2$ 相と CuO の 2 相の存在を仮定し、プログラム RIETAN の多相モードにより解析を行った。 $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層上の原子配置については、 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の場合と同様にその乱れを考慮し、 $M=(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})$ と $\text{O}(3)$ が理想位置である $2a(0,0,0)$ と $2b(1/2,1/2,0)$ から $8i(x,0,0)$ と $8j(x,1/2,0)$ へとそれぞれ変位しているものとした。最終的には、 $4c(1/2,0,0)$ への格子間酸素の取り込みをも考慮した解析を行った。

4.4.2 解析結果

図 4.12 に $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の実測 XRD パターンと Rietveld 解析によるフィッティング結果を示す。表 4.2 は Rietveld 解析結果、表 4.3 は、表 4.2 の結果から計算した金属-酸素の結合長を示したものである。 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Ho,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の実測中性子回折パターンと Rietveld 解析によるフィッティング結果は図 4.13 に示した。表 4.4 は Rietveld 解析結果、表 4.5 は表 4.4 の結果から計算した金属-酸素の結合長である。図の下部には実測値と解析値との差を示した。また図 4.13 中の短いマークは上段が (Pb/Cu) -“1:2:1:2” 相、下段が CuO のブラッグ反射位置を示している。 R 因子と格子定数は、 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の場合には $R_{\text{wp}}=7.16\%$ 、 $R_p=5.09\%$ 、 $R_g=2.96\%$ 、 $R_1=3.78\%$ 、 $R_F=3.33\%$ 、 $a=0.383795(5)\text{ nm}$ 、 $c=2.90116(5)\text{ nm}$ 、 $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Ho,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の場合にはそれぞれ 3.66% 、 3.50% 、 2.91% 、 3.60% 、 2.73% 、 $0.382496(8)\text{ nm}$ 、 $2.89862(7)\text{ nm}$ であった。ここで括弧内の数値は標準偏差である (81 ページ参照)。いずれの場合も解析値と実測値は比較的良好に一致した。

4.4.3 考察

4.4.3.1 $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層の構造

表 4.2 と表 4.4 とに示した解析結果に示された各 R 因子の値はいずれも充分低く、予想した構造モデルの妥当性を保証している。したがって各金属原子サイトにおける固溶比率もほぼ配合組成と一致しているものとして差し支えないと考えられる。表 4.2 の結果は $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層の原子配置が大きく乱れていることを示している。しかし、 (Pb,Cu) -“1:2:2:2” 相の $(\text{Pb,Cu})\text{O}$ 一重層に (Pb,Cu) -“1:2:1:2” 相の場合と同じように過剰酸素が取り込まれているかどうかを X 線 Rietveld 解析により決定することは困難である。 (Pb,Cu) -“1:2:2:2” 相は酸素を吸収す

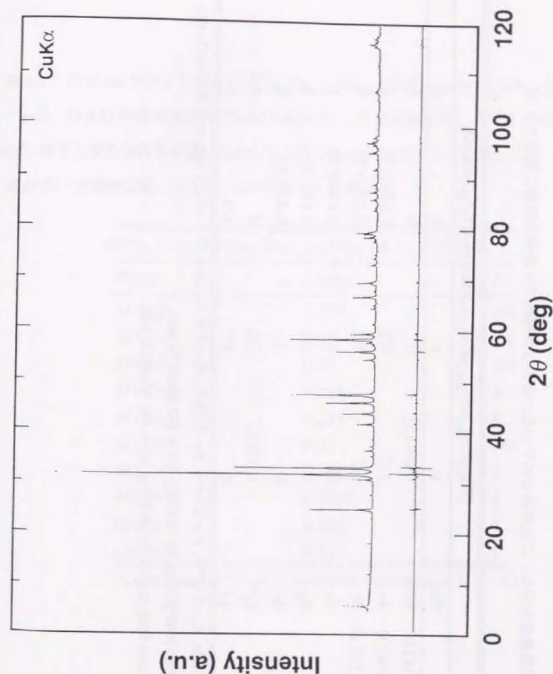


図 4.12 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ ($z=9$) の粉末 X 線回折データの Rietveld 解析パターン。

表 4.2 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) に関する粉末 X 線回折データの Rietveld 解析における最終結果。空間群は正方晶の $I4/mmm$ 。B は等方性熱振動パラメタ。括弧内の数字は解析値の最終桁の数字を単位とする標準偏差を示し、これが示されていないものは本解析では表中の数値に固定された。

$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$						
Atom	Site	x	y	z	g	B(nm ²)
M(Pb/Cu(1))	8i ⁱ⁾	0.070(5)	0	0	1/4	0.005
M1(Sr/Eu(1))	4e	1/2	1/2	0.0841(4)	1	0.006(3)
M2(Eu(2)/Ce)	4e	1/2	1/2	0.2060(2)	1	0.003(2)
Cu(2)	4e	0	0	0.1440(8)	1	0.006(3)
O(1)	8g	0	1/2	0.145(2)	1	0.005
O(2)	4e	0	0	0.070(2)	1	0.005
O(3)	8j ⁱⁱ⁾	0.18(3)	1/2	0	1/4	0.005
O(4)	4d	0	1/2	1/4	1	0.005

$R_{\text{wp}}=7.16\%$, $R_p=5.09\%$, $R_e=2.96\%$, $R_1=3.78\%$, $R_2=3.33\%$, $a=0.383795(5)$ nm, $c=2.90116(5)$ nm.

i) Split into four pieces by shifting from the ideal 2a site.

ii) Split into four pieces by shifting from the ideal 2b site.

表 4.3 Rietveld 解析より求めた $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) の金属-酸素の結合長 (bond length, Å)。K は等価なボンドの数で M あるいは O(3) 原子位置の分裂を考慮したかたちで示した。M-O(3) ボンドに関しては、簡便のため M 原子が理想位置 ((0,0,0)) にあるとして計算した。

$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$		
Bond	l (nm)	K
M-O(2)	0.205	8/4
M-O(3)	0.20	8/4
M-O(3) ^{b)}	0.37	8/4
M1-O(1)	0.261	4
M1-O(2)	0.274	4
M1-O(3)	0.27	4/4
M2-O(1)	0.261	4
M2-O(4)	0.2305	4
Cu-O(1)	0.192	4
Cu-O(2)	0.215	1

b) Coordinate triplet of O(3) outside the asymmetric unit: (i) 1-x, x, z.

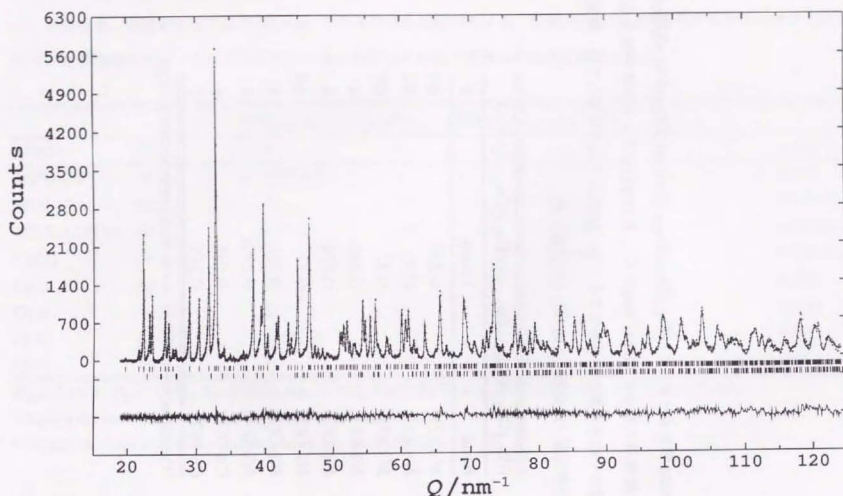


図 4.13 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) の粉末中性子回折データの Rietveld 解析パターン。

表 4.4 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) に関する粉末中性子回折データの Rietveld 解析の最終結果。空間群は正方晶の $I4/mmm$ 。B、 U_{ij} はそれぞれ等方性熱振動パラメタ、異方性熱振動パラメタを表し、温度因子は $\exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11}+k^2b^2U_{22}+l^2c^2U_{33})]$ で与えられる。B_{eq} は等価等方性熱振動パラメタである。括弧内の数字は解析値の最終桁の数字を単位とする標準偏差で、これが示されていないものは本解析では表中の数値に固定された。

$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$						
Atom	Site	x	y	z	g	$B(\text{nm}^2)$
M (Pb,Cu(1))	8i ⁱ⁾	0.062(2)	0	0	0.222(3)	0.0093(13)
M1 (Sr,Nd)	4e	1/2	1/2	0.08404(7)	1	0.0109(3)
M2 (Ho,Ce)	4e	1/2	1/2	0.20698(6)	1	0.0032(2)
Cu(2)	4e	0	0	0.14674(8)	1	0.0048(3)
O(1)	8g	0	1/2	0.15159(5)	1	0.0078(2)
O(2)	4e	0	0	0.06711(11)	0.865(10)	*)
O(3)	8j ⁱⁱⁱ⁾	0.321(2)	1/2	0	0.220(7)	0.019(2)
O(4)	4d	0	1/2	1/4	1	0.0077(3)
O(5)	4c	0	1/2	0	0.015(6)	0.01 ⁱⁱⁱ⁾

$R_{\text{wp}}=3.66\%$, $R_p=2.91\%$, $R_e=3.50\%$, $R_R=9.67\%$, $R_I=3.60\%$, $R_F=2.73\%$. $a=0.382496(8)$ nm, $c=2.89862(7)$ nm.

i) Split into four pieces by shifting from the ideal 2a site.

ii) Split into four pieces by shifting from the ideal 2b site.

iii) Fixed at this value because of the very low occupancy of the O(5) site.

*) For O(2): $U_{11}=U_{22}=0.228(12)\times 10^{-3}\text{nm}^2$, $U_{33}=0.166(19)\times 10^{-3}\text{nm}^2$, $B_{\text{eq}}=0.016\text{nm}^2$.

表 4.5 Rietveld 解析より求めた $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.64}$ の金属-酸素の結合長 (bond length, l)。K は等価なボンドの数で M あるいは O(3) 原子位置の分裂を考慮したかたちで示した。M-O(3) ボンドに関しては、簡便のため M 原子が理想位置 $((0,0,0))$ にあるとして計算した。

$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.64}$		
Bond	l (nm)	K
M-O(2)	0.1960(3)	8/4
M-O(3)	0.227	8/4
M-O(3) ¹⁾	0.323	8/4
M1-O(1)	0.2737(2)	4
M1-O(2)	0.27488(6)	4
M1-O(3)	0.2531(3)	4/4
M2-O(1)	0.2497(2)	4
M2-O(4)	0.22831(9)	4
Cu-O(1)	0.19176(2)	4
Cu-O(2)	0.2308(4)	1

¹⁾Coordinate triplet of O(3) outside the asymmetric unit: i) 1-x,y,z.

ることにより超伝導特性が向上する点で (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相とは異なっており、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相には酸素欠損が存在する可能性がある。特に 2 つの $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの底面間に螢石型ブロック層を持つ銅酸化物超伝導物質においてはピラミッドの頂点酸素が欠損しやすいことが指摘されており²²⁾、この傾向は特に R2 原子のイオン半径が小さい場合に顕著であるとされている。

$(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Ho,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の中性子 Rietveld 解析結果によれば、 CuO_2 面上と螢石型ブロック層中の原子は、その熱振動パラメータの値が充分小さく、それぞれの理想位置にほぼ固定された状態にあることが分かる。しかし (Pb,Cu)O 一重層の原子配置には、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の場合と同様に顕著な乱れが存在する。同様な乱れは (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相にも存在し、また (Pb/Cu)-"1:2:0:1" 相、(Pb,Cu)(Sr,La)₂CuO₂²³⁾ でも見出されている。このような (Pb,Cu)O 一重層の原子配置の乱れは、(Pb,Cu)O 一重層を持つ複合銅酸化物に共通する本質的な特徴であると考えられる。

表 4.4 によれば、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の (Pb,Cu)O 一重層上では、 $M(=\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})$ は理想位置 $(0,0,0)$ から $(0.062,0,0)$ へ、O(3) は $(1/2,1/2,0)$ から $(0.321,1/2,0)$ へと変位しており、さらにその g は $M(=\text{Pb/Cu}(1))$ が $0.888(=0.222 \times 4)$ 、O(3) が $0.880(=0.220 \times 4)$ であった。また、 $[\text{Cu-O}_5]$ ピラミッドの頂点位置の酸素 O(2) の g の値も 0.865 であり、O(3) と同様に欠損していた。一方格子間サイト $(0,1/2,0)$ は、酸素により 1.5% 占有されているという結果も同時に得られた。したがって、格子間酸素が取り込まれているにもかかわらず、各酸素サイトの g から計算した酸素含有量 z は 8.64 となり、全体としては酸素欠損状態にあることが分かった。この顕著な酸素欠損の存在を、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.64}$ の $T_{c,on}$ ($=10$ K) が $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_2$ の $T_{c,on}$ ($=25$ K) に比べてかなり低い原因の一つとして挙げることができる。また A2 サイトの固溶比率において

$$(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125})_2(\text{Ho}_{0.69}\text{Ce}_{0.31})_2\text{Cu}_2\text{O}_{8.64} \quad \text{は}$$

(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O_z に比べ、+4 価の Ce の比率が若干高くなっており、このことがもう一つの原因として挙げられるであろう。

(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} の (Pb,Cu)O 一重層は、第 3 章で示した (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相、(Pb_{0.65}Cu_{0.35})Sr₂(Y_{0.7}Ca_{0.3})Cu₂O_z (z=7.0-7.1) の (Pb,Cu)O 一重層に比べ構造の乱れがかなり大きい。O(3) の顕著な欠損と格子間酸素 O(5) の取り込みとが同時に存在し、また、(Pb,Cu) サイトにも欠損が見られる。この解析結果は、(Pb,Cu)O 一重層の大きく乱れた原子配置の「平均的な」描像を与えているものと考えられる。しかし、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の化学組成は、第 3 章で述べた (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合と異なり完全には把握されていない。したがって現時点では (Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比に関して曖昧さが残っており、このことが (Pb,Cu) サイトの g の解析結果に影響を与えた可能性もある。

前章で、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導が (Pb,Cu)O 一重層の構造の乱れ (過剰酸素の取り込み) に強い影響を受けていることを示したが、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導も何らかのかたちで (Pb,Cu)O 一重層の構造の乱れに影響を受けると考えるのは自然である。しかし (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導特性は酸素の吸収により向上することから、その効果は両相の場合で異なっている。これは (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導が、(Pb,Cu)O 一重層だけでなく螢石型ブロック層の構造にも強く影響されるために、"1:2:1:2" 相の場合よりも現象が複雑になっているためと推測される。

4.4.3.2 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導

3.5.2 で述べたように、約 20 K の T_{c,on} を持つ (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相、(Pb_{0.65}Cu_{0.35})Sr₂(Y_{0.7}Ca_{0.3})Cu₂O_z (z=7.0; (3-1) 式において x=0.3 に相当する) に対して得られた CuO₂ 面上の Cu (Cu(2)) に関する bond-valence-sum (BVS) の値は 2.28 であった。(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相に対しても、表 4.3 と表 4.5 に示した金属-酸素の結合長のデータを用いて Cu(2) に関する BVS の値を計算することができる。その結果は、

(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O_z (T_{c,on}=25 K) では 2.37、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} (T_{c,on}=10 K) では 2.28 であった。すなわち、(Pb_{0.65}Cu_{0.35})Sr₂(Y_{0.7}Ca_{0.3})Cu₂O_{7.0} の場合と (Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} の場合とで比較すると両者の BVS の値はほぼ等しかった。したがって BVS の値 (キャリア密度) からみる限り、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} の約 10 K という T_{c,on} の値はかなり低い。またこの低い T_c が、キャリアの過剰ドーピングによってもたらされたものでないことは電気抵抗率の温度依存性が低温で半導体的な挙動を示すことから明らかである (図 4.11)。

高温超伝導物質の T_c は CuO₂ 面にドーブされたキャリアの密度とともに変化するが、4.3.3.2 で述べたように、一般に螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質では螢石型ブロック層を構成する希土類元素の種類によって T_c が大きく変化する。すなわち (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の場合であればその T_c は A2 サイトの希土類元素の種類に強く影響される。これまでに知られているほとんど全ての螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質で螢石型ブロック層が Sm, Eu あるいは Gd (と Ce と) で構成された場合に T_c が最も高くなっており、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相もその例外ではない。さらに (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相はその結晶構造中に (Pb,Cu)O 一重層を持つが、この (Pb,Cu)O 一重層の欠陥構造が超伝導の発現に対して重要な役割を果たしていることは、前章で (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合について見た通りである。このように (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相では、キャリア密度、(Pb,Cu)O 一重層、螢石型ブロック層という 3 種の要因がそれぞれ超伝導に影響を与えていると考えられ現象が非常に複雑である。

表 4.6 に、表 4.2、4.4 の Rietveld 解析データを用いて算出した (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶構造を構成する各ブロック層の「厚さ」を示す。超伝導と螢石型ブロック層の構造との相関に関しては、螢石型ブロック層の「厚さ」とともに T_c が大きく変化することが Wada ら¹⁵⁾ によって指摘されている。図 4.8 (a) に示した (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶

表 4.6 (Pb/Cu)^{1:1:2:2:2}相における各ブロック層の「厚さ」。

	Thickness (nm)		
	+P--block	R-block	F-block
(Pb _{0.5} Cu _{0.5})(Sr _{0.875} Eu _{0.125}) ₂ (Eu _{0.75} Ce _{0.25}) ₂ Cu ₂ O _z (z=9)	0.354	0.488	0.2553
(Pb _{0.5} Cu _{0.5})(Sr _{0.875} Nd _{0.125}) ₂ (Ho _{0.69} Ce _{0.31}) ₂ Cu ₂ O _{8.64}	0.3564	0.4872	0.24939

構造から分かるように、3種類のc軸に沿う方向の金属原子間距離、M1-M2、M1-M1、M2-M2がそれぞれペロブスカイト型ブロック層、二重岩塩型ブロック層、螢石型ブロック層の「厚さ」に相当する。ここで、Mは(Pb,Cu)、M1は(Sr,Eu)あるいは(Sr,Nd)、M2は(Eu,Ce)あるいは(Ho,Ce)である。

表 4.6 によれば、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O_z (z=9) と (Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} とで螢石型ブロック層の「厚さ」を比較した場合、前者のほうが厚くその差は0.0059 nmである。逆に、ペロブスカイト型ブロック層の「厚さ」は後者のほうが厚く、その差は0.002 nmである。また二重岩塩型ブロック層の「厚さ」は両者でほぼ等しいが前者のほうがわずかに厚く、その差は0.001 nmである。Sr²⁺、Nd³⁺、Eu³⁺、Ho³⁺、Ce⁴⁺のイオン半径からA1サイトとA2サイトの有効イオン半径を見積ると、A1(Sr_{0.875}Eu_{0.125})とA1(Sr_{0.875}Nd_{0.125})ではともに0.129 nm、A2(Eu_{0.75}Ce_{0.25})とA2(Ho_{0.69}Ce_{0.31})とでそれぞれ0.104 nmと0.100 nmとなる。すなわちA1サイトの有効イオン半径は両者でほぼ等しく、A2サイトの有効イオン半径は(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O₉のほうが0.004 nm大きい。したがってA2サイトの有効イオン半径の差は、直接螢石型ブロック層の「厚さ」に影響を与えていることが分かる。しかし、A1サイトの有効イオン半径がほぼ等しいにもかかわらず、ペロブスカイト型ブロック層の「厚さ」は、ちょうど螢石型ブロック層の「厚さ」の変化を相殺するような方向に変化している。格子定数は、a軸長、c軸長ともに前者のほうが長く、その差はa軸で0.001299 nm (=0.383795-0.382496) nm、c軸で0.00254 nm (=2.90116-2.89862) nmである。このc軸長の差は(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の単位格子が4つのペロブスカイト型ブロック層、2つの二重岩塩型ブロック層及び2つの螢石型ブロック層から構成されていることを考慮すると、螢石型ブロック層の「厚さ」の差のみから予想される値よりも小さい。つまり(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64}においてはペロブスカイト型ブロック層が何らかの原因で厚くなっており、このためc軸長が引き延ばされたかたに

なっている。

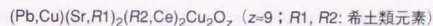
A1 サイトの有効イオン半径がほぼ等しいことから、ペロブスカイト型ブロック層の「厚さ」の差は、両者の酸素の欠損の程度の差に起因すると考えられる。ペロブスカイト型ブロック層の「厚さ」に影響を与えるのは O(2) ([Cu-O₅]ピラミッドの頂点位置の酸素) と O(3) ((Pb,Cu)O 一重層上の酸素) の占有率である。実際表 4.4 によれば、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} では O(2) が 13.5% 欠損しており、また O(3) も 12% 程度欠損していた (格子間酸素は 1.5% 含まれていた)。このような顕著な酸素欠損の存在は T_c にも強い影響を与えると考えられ、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Nd_{0.125})₂(Ho_{0.69}Ce_{0.31})₂Cu₂O_{8.64} の $T_{c,on}$ が約 10 K と低く、また (4.2 K 以上で) ゼロ抵抗を示さなかった原因になっているものと考えられる。

以上の議論では、比較に用いた 2 種類の試料の酸素含有量が大きく異なると考えられるために、Wada¹⁵⁾ が指摘した螢石型ブロック層の「厚さ」が超伝導に与える独自の影響に関しては考察することができなかった。しかし (Pb,Cu)-1:2:2:2 相の超伝導が、同じ (Pb,Cu)O 一重層を持つ (Pb,Cu)-1:2:1:2 相の場合とは異なり、(Pb,Cu)O 一重層の構造的な乱れよりもむしろ螢石型ブロック層の性質、特にそれに関連した酸素欠損状態 (キャリアの密度) に強く影響を受けていることが示唆された。

4.5 要約

本章で述べた内容を以下に要約する。

(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相が (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と同じように酸性雰囲気下で生成することを明らかにするとともに、(Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O₂ の配合組成において (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相をほぼ単一相として合成し、酸素を充分吸収させることにより $T_{c,on} \sim 25$ K の超伝導体を得た。この超伝導 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は、螢石型ブロック層を有する初めての Pb 系超伝導物質であるとともに、"1:2:2:2" 構造物質としても初めての超伝導物質であった。また、多くの (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相を多様な希土類元素の組み合わせを用いて合成し、(R₂,Ce) サイトの有効イオン半径が小さい場合常圧下での合成では超伝導体化しにくいこと、高圧酸素中での熱処理が超伝導体化に有効であることを明らかにした。さらに (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の化学組成が、一般式



によって表されることを明らかにした。しかし (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合のように正確な化学組成を決定することはできなかった。

さらに、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の特徴として以下の点を明らかにした。

- 1) (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導の発現は他の螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質と同様 (R₂,Ce) サイトの有効イオン半径と強い相関を持ち、0.104 nm のごく近傍の狭い範囲でのみ超伝導が発現する。
- 2) (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の (Pb,Cu)O 一重層にも (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合と同

様顕著な原子配置の乱れが存在する。

- 3) (Pb,Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導は、(Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相の場合とは異なり、(Pb,Cu)O 一重層の構造よりはむしろ螢石型ブロック層の存在に起因する酸素欠損状態の影響を強く受ける。

第4章 参考文献

- ¹⁾ J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1859 (1988).
- ²⁾ C. Martin, D. Bourgault, M. Hervieu, C. Michel, J. Provost and B. Raveau, *Mod. Phys. Lett.* **B 3**, 993 (1989).
- ³⁾ Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzari, P. Lacorre and J. B. Torrance, *Nature* **342**, 890 (1989).
- ⁴⁾ S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima, H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Wasa, *Physica C* **168**, 1 (1990).
- ⁵⁾ A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, D. Shindo, M. Kikuchi, T. Oikawa, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **172**, 155 (1990).
- ⁶⁾ T. Rouillon, D. Groult, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* **167**, 107 (1990).
- ⁷⁾ Z. Iqbal, A. P. B. Sinha, D. E. Morris, J. C. Barry, G. J. Aucherlornie and B. L. Ramakrishna, *J. Appl. Phys.* **70**, 2234 (1991).
- ⁸⁾ Y. Tokura, H. Takagi, H. Watabe, H. Matsubara, S. Uchida, K. Hiraga, T. Oku, T. Mochiku and H. Asano, *Phys. Rev. B* **40**, 2568 (1989).
- ⁹⁾ Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- ¹⁰⁾ H. Sawa, K. Obata, J. Akimitsu, Y. Matsui and S. Horiuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2252 (1989).
- ¹¹⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **169**, 133 (1990).
- ¹²⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, N. Sakai, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **177**, 337 (1991).
- ¹³⁾ T. Maeda, N. Sakai, F. Izumi, T. Wada, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka, *Physica C* **193**, 73 (1992).
- ¹⁴⁾ K. Yamaguchi, T. Takata, K. Sakuyama, T. Maeda, N. Koshizuka, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **170**, 486 (1990).

¹⁵⁾ T. Wada, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L266 (1990).

¹⁶⁾ Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzal, P. Lacorre and J. B. Torrance, Nature **342**, 890 (1989).

¹⁷⁾ A. Ichinose, T. Wada, Y. Yaegashi, A. Nara, H. Yamauchi and S. Tanaka, Proceedings of the International Conference on Chemistry of Electronic Materials, August 17-22, 1990, Jackson, USA (National Institute of Standards and Technology, 1991), pp. 393-398.

¹⁸⁾ 和田隆博、一瀬中、山内尚雄、田中昭二、日本セラミックス協会学術論文誌 **99**, 435 (1991).

¹⁹⁾ T. Wada, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi and S. Tanaka, Phys. Rev. **B 41**, 1984 (1990).

²⁰⁾ E. T. Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi and K. Kato, Physica **C 158**, 449 (1989).

²¹⁾ "International Tables for Crystallography", Vol. A, second revised edition, ed. T. Hahn (Kluwer, Dordrecht, 1989), pp. 468-469.

²²⁾ H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. T. Muromachi, Nature **337**, 347 (1989).

²³⁾ G. H. Kwei, P. C. Canfield, Z. Fisk, J. D. Thompson and R. B. Von Dreele, Physica **C 176**, 57 (1991).

第5章 新物質の設計と高 T_c 化

5.1 緒言

Bednorz と Müller による高温超伝導の発見から 7 年以上が経過したが、高温超伝導理論は未だ確立されておらず、また最近の T_c の上昇速度には鈍化の傾向が見られる。 T_c の最高値は 1994 年 8 月現在で 133 K であるが¹⁾、実用的な見地からはさらに高い T_c (室温あるいはそれ以上) を持つ超伝導物質の出現が望まれており、一時ほどの活発さはないもののなお地道な物質探索が継続されている。その現状をまとめてみると、主に以下の 3 つの観点から研究が進められていると思われる。

- 1) 複合銅酸化物系における探索
- 2) 非銅酸化物系あるいは非酸化物系における探索
- 3) 有機物系超伝導物質における探索

2) の非銅酸化物系/非酸化物系は V 系²⁾、Ti 系³⁾、Ni 系などにおいて精力的に研究されているが、これまでのところ 50 K 以上の T_c が複数の機関で確認された例はない。しかし、複合銅酸化物系の研究で蓄積された知見を有効に活用できると考えられ期待は大きい^{注8)}。3) の有機物系も、 T_c の絶対値はまだ低いがその上昇速度は大きい。また厳密な意味で有機物系とみなせるかどうかには議論があるが、サッカーボール状に炭素原子が配列した C_{60} クラスター系の T_c は 30 K を超えており⁵⁾ 今後の進展が興味深い。

一方、1) の複合銅酸化物系における研究は現在も主流となっている。高温超伝導理論

^{注8)} 最近 FM_2B_2C 系 (R: 希土類元素, M: Ni, Pd, Pt) で新しい超伝導物質が発見された^{4,5)}。 T_c は 16 K 程度である ($LuNi_2B_2C$)。また正確な組成は明らかにされていないが Y-Pd-B-C 系では最高 23 K の T_c が観測されている。

が未だ確立されておらず、したがって T_c の上限が理論的に明らかにされたわけではない以上、その重要性は言うまでもないことであろう。複合銅酸化物系高温超伝導物質の結晶構造の共通の特徴はほぼ明らかにされ、物質探索への材料設計的手法の導入が試みられていることは第1章で述べた。さらにその内容を整理すると、複合銅酸化物系における物質探索の現状は、以下のようなものであると考えられる。

- 1) 結晶構造を予測した探索がある程度可能になりつつある。
- 2) 「process-oriented な物質探索」が広く試みられており、高压相や低温相などの非平衡相を合成するために、高压合成法、ゾル・ゲル法、気相合成法などの手法が積極的に採用されている。
- 3) 現時点では超伝導性が確認されていない、あるいは T_c が低い物質を元素置換や高压酸素処理などにより超伝導体化あるいは高 T_c 化する研究も盛んに行われている。

したがって今後は物質設計に加え、非超伝導物質の超伝導体化や既知物質の高 T_c 化という概念も重要な key word となるように思われる。これらを総合して考えれば、複合銅酸化物系における今後の新（超伝導）物質探索は、図 5.1 に示すように進められることが理想的であろう。すなわち、まずこれまでに高温超伝導物質に関して得られた多くの知見、特に結晶化学的知見に基づいて目的物質を設計し、さらにその合成に適すと考えられる合成手法を選定することによって探索を進めていくというものである。ここで目的物質の設計には複合銅酸化物系高温超伝導物質に関するいくつかの経験則、例えば「一つの構造単位中に含まれる CuO_2 面の枚数が 3-4 枚の物質が比較的高い T_c を持つ」などが役立つであろう。また、「比較的高い T_c は、低温安定相や高压安定相においてしばしば見いだされる」などが合成手法を選定する際の参考となるであろう。物質合成に成功しても超伝導体を得られなかったり、あるいは T_c が低かったりした場合には、さら

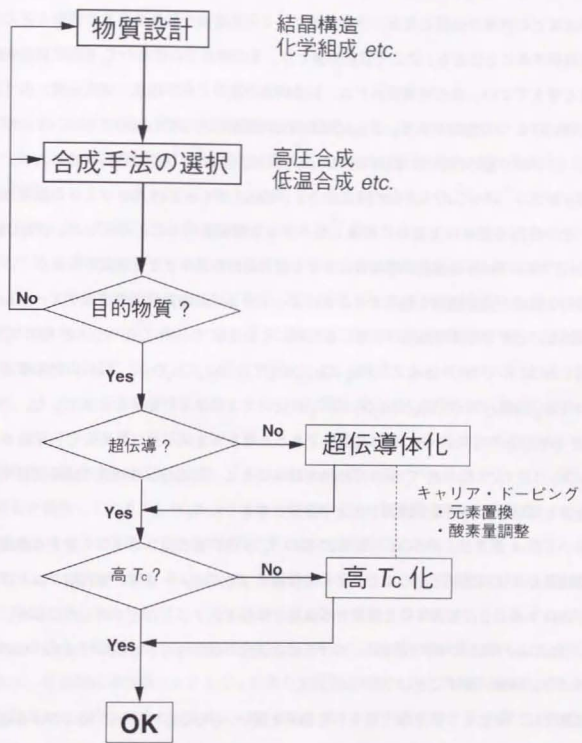


図 5.1 材料設計に基づく高温超伝導物質の探索。

に超伝導体化、高 T_c 化を試みることになる。この場合には、キャリア・ドーピング機構の推定などの作業が必要となる。それに基づいて元素置換や酸素含有量の調整などの手法を選択することになる。ここで目的物質とは、その時点での最高の T_c を示す新超伝導物質と考えてよい。また物質設計とは、結晶構造の設計と化学組成（構成元素）の「設計」という2つの意味がある。さらに結晶構造の設計にも2つの側面があり、まったく新しいブロック層の設計と、既知のブロック層の組み合わせ状態の設計が含まれる。

第3章では、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相において(Pb,Cu)サイトと(Y,Ca)サイトの固溶比率が、その電荷を見かけ上互いに補償し合うような相関を持つことを示した。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相はPb系高温超伝導物質における材料設計の基本となる物質であるが、この特徴的な組成の決定機構を利用することによってさらに新物質探索のヴァリエーションを広げることができる可能性がある。また同じく第3章で、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の T_c が最高でも52 Kであり($x=0.4$; $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Cu}_2\text{O}_7$)、類似の結晶構造を持つ $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ や $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の T_c に比べてまだかなり低いことを示した。この T_c が(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の真の最高値であるかどうかを明らかにすること、すなわち(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の高 T_c 化の可能性を探ることは、高温超伝導物質の結晶構造や構成元素と超伝導との関係を議論する上で重要と考えられる。

続いて第4章では、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の T_c が他の螢石型ブロックを有する高温超伝導物質とほぼ同程度であること、その超伝導が(Pb,Cu)O一重層と螢石型ブロック層とが共存することに起因すると思われる複雑な挙動を示すことなどを明らかにした。しかし(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の固溶系における組成決定の規則性を(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の場合のように明確に示すことはできなかった。

本章では、主として第3章で得られた結果を用い、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相における電荷の相互補償による組成決定の機構を新物質設計に適用することを検討し、その有効性の実証を試みた結果について述べる⁷⁾。さらに(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の高 T_c 化(キャリア密度の増加)を目的として行った元素置換⁸⁾の結果についても述べる。

5.2 (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相を基本物質とする新物質の設計

5.2.1 背景

(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相と類似の結晶構造を有する $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ については、3d遷移金属(イオン)による置換効果^{9,10)}が詳しく調べられており、置換する金属の種類によらず T_c が低下することが示されている。しかし、その低下の様子は Fe^{3+} 、 Ni^{2+} などのスピンを持つイオンの場合にもむしろ緩やかであり、 Zn^{2+} のようなスピンを持たないイオンのほうが T_c を急激に低下させることが明らかにされた。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の結晶構造中には、[Cu-O]一次元鎖を構成するCu(1)と CuO_2 面を構成するCu(2)の2種類のCuサイトが存在する。 Fe^{3+} や Ni^{2+} の場合と Zn^{2+} の場合とに見られるこの相違は、優先的に置換する $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ のCuサイトが両者で異なることに起因すると考えられている。すなわち、Znは、超伝導電子の伝導面となる CuO_2 面上のCu(2)を優先的に置換し、FeやNiは直接には超伝導に関係しないと考えられている[Cu-O]一次元鎖中のCu(1)サイトを優先的に置換する。このことは、⁵⁷Fe Mössbauer分光測定の結果に基づいて、多くの研究者が報告している。しかし、Feは全てがCu(1)サイトを置換するのではなく、一部はCu(2)サイトを置換している可能性が高いことも同時に示されている⁹⁻¹⁴⁾。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相も、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ と同じように(Pb,Cu)O一重層上と CuO_2 面上とに2種類のCuサイトを持つ。そこで、(Pb,Cu)O一重層上のCuサイトのみがFeで置換される場合を仮定し、その合成を試みた。このような物質を超伝導物質として合成できれば、高温超伝導物質におけるCuの果たす役割を理解する上で重要な知見が得られると思われる。化学組成の設計には、Feが+3価をとると仮定し、第3章で(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相に関して提案した電荷補償に基づく組成決定機構を応用した(物質設計)。

5.2.2 実験方法

試料は、3.2と同様に固相反応法で合成した。PbO、SrCO₃、CaCO₃、Y₂O₃、CuOとFe₂O₃の粉末試薬を、遊星ミルを用いて(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O₂と(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂YCu₂O₂(それぞれ、No.1、No.2組成とする)の配合組成に混合した。混合粉を850°Cで10h、大気中で仮焼し、3×3×20 mm³の棒状にプレス成形した。得られた成形体を1060°Cで1h、1気圧の酸素気流中で焼成し、60 deg/hで冷却し、「徐冷試料」を作製した。「徐冷試料」に対して、酸素気流中、800°Cで1hのアニール処理を施した後液体窒素中へ急冷し、「急冷試料」も作製した。得られた試料はX線回折による評価と、4端子法による電気抵抗率の測定に供した。

さらにMössbauer分光測定用として、No.2組成について、Fe₂O₃の代わりに⁵⁷Fe粒を用いて単一相試料を作製した。「徐冷試料」について、室温と液体窒素温度で測定を行った。

5.2.3 実験結果

配合組成を(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O₂(No.1)とした場合には“1:2:1:2”相の単一相試料が得られたが、(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂YCu₂O₂の配合組成(No.2)では単一相試料は得られなかった。図5.2(a)と(b)に、両者の「徐冷試料」の粉末X線回折パターンを示す。(b)に示したNo.2組成試料のXRDパターンには、明瞭にY₂O₃の回折線が認められ、この配合組成は、Feを含む“1:2:1:2”相の真の組成に比べてYが過剰であることが分かる。“1:2:1:2”相が単一相として得られたNo.1組成の「徐冷試料」と「急冷試料」の電気抵抗率の温度依存性を図5.3に示す。また同図中には、酸素気流中でのアニール後徐冷した場合の結果も示してある。

5.2.4 考察

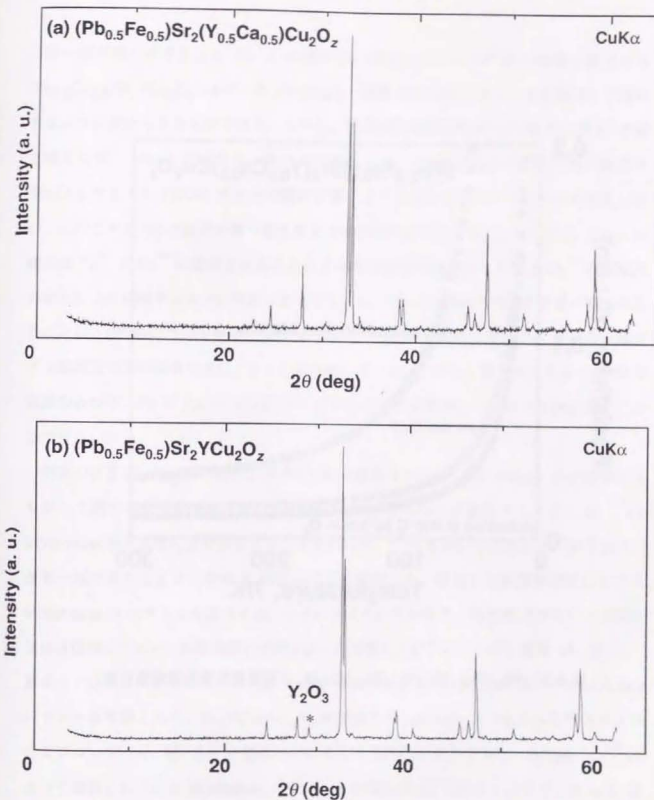


図 5.2 (Pb,Fe)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₂の粉末X線回折パターン；

(a) (Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O₂ (No.1)、(b) (Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂YCu₂O₂ (No.2)。

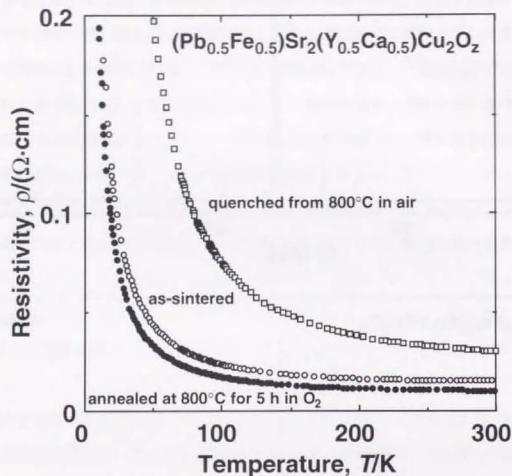


図 5.3 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_2$ の電気抵抗率の温度依存性。

単一相が得られなかった No. 2 の組成は、 (Pb/Cu) - $1:2:1:2$ 相の母相物質である $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) の $(\text{Pb},\text{Cu})\text{O}$ 一重層上の $\text{Cu}(1)$ サイトを全量 Fe で置換するように決められたものである。しかし、高温超伝導酸化物中での Fe の価数を +3 価と考えれば、No. 2 の組成は、第 3 章で明らかにした (Pb/Cu) - $1:2:1:2$ 相の組成が (Pb,Cu) サイトと (Y,Ca) サイトの電荷補償により決定されるというルールを満足しない。このことが No. 2 組成が単一相を与えない原因と考えられる。これに対し、No. 1 の組成は Cu^{2+} が Fe^{3+} に置換されることによる有効電荷の増加分を Y^{3+} と Ca^{2+} の固溶比の変化により相殺するように決められている。したがって、No. 1 の組成が単一相を与えることは、 (Pb/Cu) - $1:2:1:2$ 相における Cu サイトの Fe 置換においても 2 つの金属サイト間相互で電荷補償が成立することを示唆している。しかし、言うまでもなく XRD の結果のみから、 Fe が $\text{Cu}(1)$ 、 $\text{Cu}(2)$ のいずれのサイトを置換しているかを決定することはできない。

前述のように、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ における Fe の置換サイトは、Mössbauer 分光測定により詳しく調べられている。そこで本研究においても Fe が置換するサイトを ^{57}Fe Mössbauer 分光測定により決定することを試みた。 ^{57}Fe を用いて合成した「徐冷試料」が単一相であることは、粉末 X 線回折により確認した。室温と液体窒素温度における Mössbauer スペクトルを図 5.4 (a) と (b) とにそれぞれ示す。両温度でのスペクトル形状はほぼ同じであり、四重極相互作用によって分裂したダブルレットが 3 種類 (A、B、C) 重なっていると考えられる。また表 5.1 に、各ダブルレット A、B、C について Mössbauer パラメータをまとめた。 $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu},\text{Fe})_3\text{O}_7$ の室温の Mössbauer スペクトルもやはり 3 つのダブルレット (A'、B'、C') が重なっていると解釈が有力である。Botlyán¹⁴⁾ によって報告されている Mössbauer パラメータの値を表 5.2 に示す。ここで、A' と C' は $\text{Cu}(1)$ を置換した Fe 、B' が $\text{Cu}(2)$ を置換した Fe に起因するとされている。表 5.1 と 5.2 の各パラメータ値の比較から、 $A \leftrightarrow A'$ 、 $B \leftrightarrow B'$ 、 $C \leftrightarrow C'$ のような対応関係が推測され

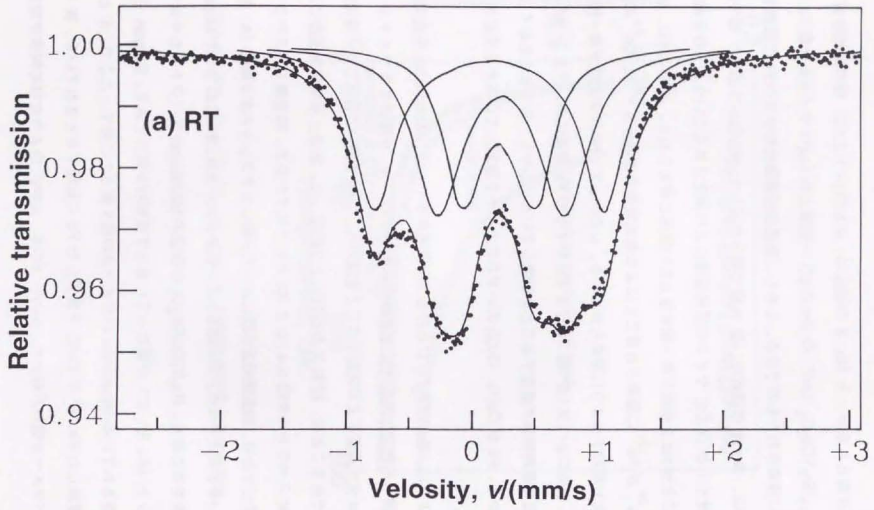


図 5.4 (a) $(\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) の室温における Mössbauer スペクトル。

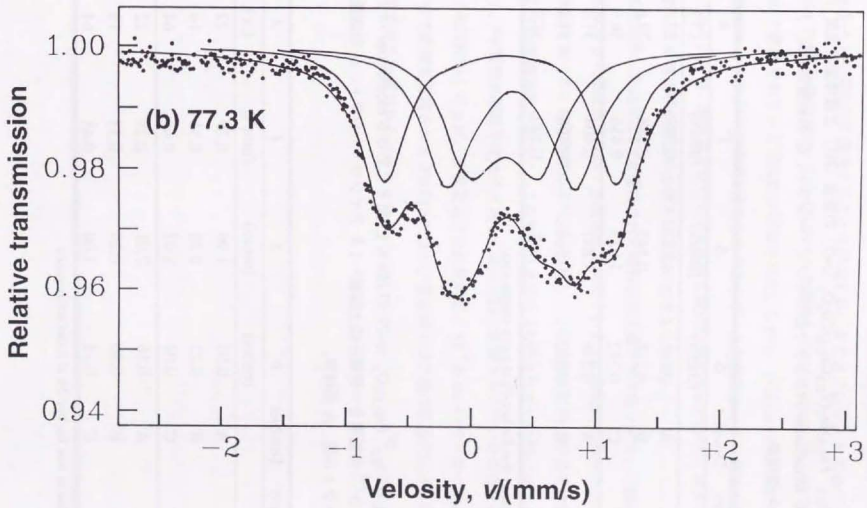


図 5.4 (b) $(\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) の液体窒素温度 (77.3 K) における Mössbauer スペクトル。

表 5.1 $(\text{Pb}_{0.5}^{57}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) の室温 (RT) と液体窒素温度 (77.3 K) における Mössbauer パラメタ; δ : アイソマ・シフト, Δ : 核四重極分裂, Γ : スペクトル幅, A: 面積率。

Temperature	Doublet	δ^* (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
RT	A	0.146	1.817	0.398	33.5
	B	0.218	0.545	0.388	29.6
	C	0.242	1.025	0.436	36.9
77.3 K	A	0.246	1.841	0.404	31.3
	B	0.282	0.513	0.498	31.9
	C	0.330	1.03	0.490	36.8

*relative value to that for bcc-Fe at room temperature.

表 5.2 $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu}_{0.9}^{57}\text{Fe}_{0.1})_3\text{O}_z$ ($z=7$) の 295 K と 85 K における Mössbauer パラメタ (Bottyan ら¹⁴⁾ の結果を一部修正の上転載); δ : アイソマ・シフト, Δ : 核四重極分裂, Γ : スペクトル幅, A: 面積率。

Temperature (K)	Doublet	δ^* (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
295	A'	0.07	1.96	0.29	22
	B'	0.22	0.30	0.31	14
	C'	0.04	1.07	0.45	64
85	A'	0.16	2.01	0.29	22
	B'	0.30	0.29	0.33	14
	C'	0.13	1.09	0.48	64

*relative value to that for bcc-Fe at room temperature.

る。このことは、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相においても Fe は $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu,Fe})_3\text{O}_7$ の場合と同様 Cu(1) サイトを優先的に置換することを示唆する。またダブルレット B のスペクトル強度からは、Fe 原子の約 30% は Cu(2) サイトを置換しており、 CuO_2 面上の Cu の 7-8% が Fe で置換されている可能性が示唆された。しかし、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の ^{57}Fe Mössbauer スペクトルの解釈は確立されておらず、この結果のみから結論を導くことは危険である。今後、酸素量を変化させた試料を用いた Mössbauer 測定、あるいは中性子回折法による構造解析が必要となるものと考えられる。

図 5.3 に示したように、Fe 置換された試料は超伝導を示さなかった。「徐冷試料」の電気抵抗率 ρ の温度依存性は、室温付近ではごくわずかに金属的であったが、低温では半導体的であった。急冷処理により ρ は上昇し、この「急冷試料」の温度依存性は、室温付近でも半導体的であった。この挙動は通常の (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相とは大きく異なっており、Fe 置換が酸素不定比性を通して輸送特性に影響を与えていることを示唆する。また「徐冷試料」の ρ が、室温近辺では比較的低く $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ のオーダーであることから、Fe で高濃度置換された (Pb,Cu)-"1:2:1:2" 相はキャリア量の最適化による超伝導体化が期待できる物質であると考えられる。

5.3 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の高 T_c 化

5.3.1 背景

第3章で述べたように、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相、 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ は $x=0.4$ 、 $\delta=0$ の場合に T_c の最高値 52 K ($T_{c,0n}$) を示した。しかし一般に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ や $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のように二重ペロブスカイト型ブロック層と、それに含まれる底面を向かい合わせた2つの $[\text{Cu-O}_6]$ ピラミッドを持つ高温超伝導物質は、キャリア密度が最適化された場合には 80-100 K の T_c を持つ。したがって (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の T_c は、例えば $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0$) の $T_c=92$ K に比べてかなり低いことになる。図 3.9 に示した (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の電気抵抗率 (ρ) の温度依存性は、最高の T_c を持つ $x=0.4$ の試料でも完全に金属的ではなく、また常温での ρ も $10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ 台と比較的高い。このことから $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ では、 $\delta=0$ 、 $x=0.4$ の場合でも CuO_2 面上へのキャリアのドーピングが充分ではなく、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の T_c の最高値は得られていないものと考えられる。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の単一相は、組成式、 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ において $x \leq -0.4$ の場合に得られた。しかしこの組成式において、 $0.4 \leq x \leq 0.5$ として合成した試料は混相であるにもかかわらず x の増加とともに T_c が上昇し、 $x=0.5$ で急冷処理を施した場合には 65 K ($T_{c,0n}$) まで上昇した¹⁵⁾。著者は、この比較的高い T_c を示した物質は Sr サイトが Ca で部分置換された (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相であると推測した。そこで、 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$ の Sr サイトが Ca で部分置換された物質を「設計」し、高 T_c 化を試みた。

5.3.2 実験方法

試料は、3.2 と同様に固相反応法で合成した。PbO、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Y_2O_3 と CuO を、遊星ミルを用いて $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$) の配合組成に混合した。混合粉を 850°C で 10 h、大気中で仮焼し、 $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$ の棒状にプレス成形し、得られた成形体を 1060°C で 1 h、1 気圧の酸素気流中で焼成し、60 deg/h で徐冷して「徐冷試料」とした。さらに「徐冷試料」を酸素気流中、800°C で 1 h アニールし、そのまま酸素気流中で室温まで急冷した「急冷試料」も作製した。アニール処理は、赤外線集光方式の加熱炉中で酸素ガスを流しながら行った。急冷処理は電気炉の電源を切るにより行った。この酸素気流中での急冷処理が、本実験で採用した高 T_c 化手法に相当するが、詳細は後述する。得られた試料は X 線回折による評価と、4 端子法による電気抵抗率の測定に供した。

5.3.3 実験結果

図 5.5 に $x=0.5$ 、 $y=0-0.2$ の場合の「徐冷試料」の XRD パターンを示す。 $y=0$ 、すなわち配合組成の上では Sr サイトの Ca 置換を行っていない試料では $2\theta=17.5^\circ$ と $2\theta=31^\circ$ に異相による回折ピークが見られた。この異相は Kim ら¹⁶⁾ により単結晶構造解析がなされている $\text{Sr}_5\text{Pb}_3\text{CuO}_{12}$ であった。 $y=0.025$ の試料にもこの異相は残存していたが、 $y=0.05$ 及び $y=0.10$ の場合には X 線回折法の検出限界程度にまで減少し、ほぼ単一相の試料が得られた。 $y=0.2$ の試料には再び $\text{Sr}_5\text{Pb}_3\text{CuO}_{12}$ が異相として含まれるようになり、さらに Ca_2PbO_4 も含まれていた。このように $x=0.5$ の場合には $y=0$ では単一相が得られないが、 $y=0.05-0.1$ の狭い範囲で Ca が Sr サイトを置換したと推測される単一相が得られた。

図 5.6 は配合組成上の x と y の各値に対し、実際に得られた試料の状態及び超伝導性の有無を「急冷試料」の場合について示したものである⁸⁾。XRD の結果から決定した単一相領域は、 $x \leq -0.4$ の場合 $x-y$ 平面上でおよそ $x \geq 2y$ であり、 $x=0.5$ では、前述のよ

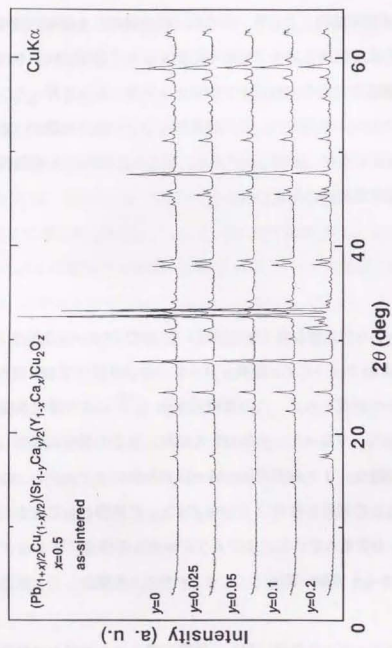


図 5.5 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($y=0-0.2$, $z=7$) の粉末 X 線回折パターン。

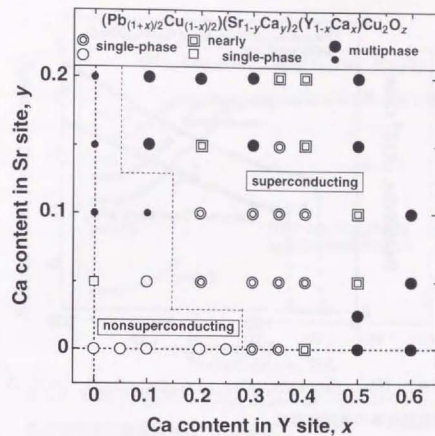


図 5.6 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) における単一相領域と混相領域。

うに $y=0.05-0.1$ であった。

図 5.7 に、 $x=0.5$, $y=0.1$ の「徐冷試料」と「急冷試料」の電気抵抗率の温度依存性を示す。「徐冷試料」でも $T_{c,on}=60$ K の超伝導転移を示し、Sr サイトに Ca を含まない場合は異なる挙動が認められた。「徐冷試料」の T_c は急冷処理により上昇し、「急冷試料」の $T_{c,on}$ は 72 K であった。磁場中冷却モードで測定した直流帯磁率の温度依存性を図 5.8 に示す。

なお第 3 章で述べた、Sr サイトに Ca を含まない試料では、急冷処理に先立つアニール処理を大気で行った。しかし本実験においては、そのようなアニール処理後の急冷処理では「急冷試料」は単一相として得られなかった。これは Sr サイトへの Ca の固溶限が酸素分圧に依存するためと考えられる。そこで、高 T_c 手法として、5.3.2 で説明した酸素気流中でのアニール処理後そのままの雰囲気中で室温で急冷するという手法

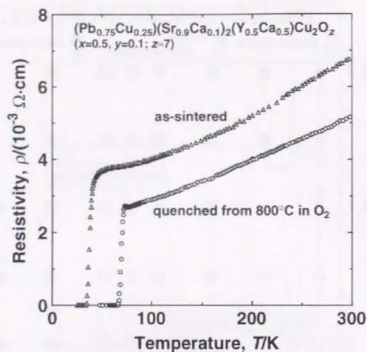


図 5.7 $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_2$ ($z=7$) の電気抵抗率の温度依存性。

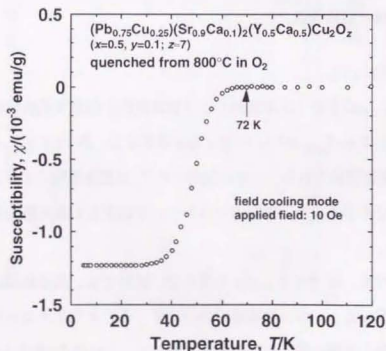


図 5.8 $(\text{Pb}_{0.75}\text{Cu}_{0.25})(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_2$ ($z=7$) の直流帯磁率の温度依存性。

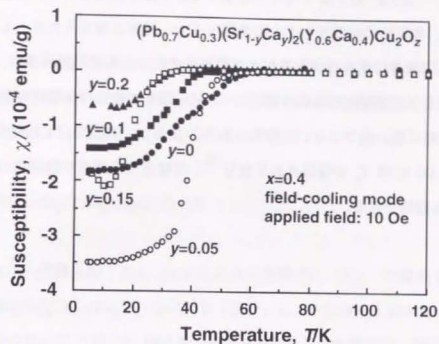


図 5.9 $(\text{Pb}_{0.7}\text{Cu}_{0.3})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2(\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Cu}_2\text{O}_2$ ($z=7$) の直流帯磁率の温度依存性 ($y=0-0.2$)。

を用いた。

5.3.4 考察

$x=0.5$ の場合に $y=0.05$ と $y=0.1$ でほぼ単一相が得られたことは、Sr サイトを Ca で 5~10% 部分置換することにより、Ca による Y サイトの置換が 50% 程度まで可能なることを示している。図 5.9 に x を 0.4 に固定し、 y を 0 から 0.2 まで変化させた場合の直流帯磁率の温度依存性を示す¹⁷⁾。 T_c は y の増加とともに低下しており、Sr サイトの Ca による部分置換は T_c を低下させる方向に作用することがわかる。 $y=0$ の場合には x が大きいほど T_c が高いことから、結局 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の T_c は Y サイトの Ca 置換量 x により直接支配されていると考えられる。 $x=0.5$ 、 $y=0.1$ の試料の室温での電気抵抗率は $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 台まで低下しており、またその温度依存性も低温まで十分に金属的

ある。(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相では Y サイトを全て Ca で置き換えることが困難であることは前述したが、本実験の結果からその固溶限は 50 % 程度と考えられる。したがって、 $x=0.5$ 、 $y=0.1$ の場合にキャリア密度がほぼ最適化されている可能性が高い。72 K という T_c は Pb 系としては最高の値にほぼ近く、 CuO_2 面を 2 枚持つ銅酸化物超伝導物質の T_c としても極端に低い値ではないと考えられる。しかし、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相では薄膜試料において 90 K の T_c が報告されており¹⁸⁾、今後さらに組成や酸素量の最適化による T_c の上昇も期待できる。

5.4 要約

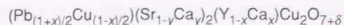
本章では、複合銅酸化物系高温超伝導物質における「材料設計の物質探索」の現状を整理し、第 3 章で明らかにした (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の結晶化学的特性と超伝導特性をもとに、新物質設計と元素置換による高 T_c 化を試みた。

5.4.1 (Pb,Fe)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇ の合成

(Pb,Cu)O 一重層上の Cu サイトのみが選択的に Fe で置換された物質、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) を「設計」し、その合成を試みた。その結果、この配合組成のもとで "1:2:1:2" 相の単一相が得られることを確認し、第 3 章で提案した電荷補償に基づいた組成決定機構を新物質設計に適用できることを実証した。⁵⁷ Fe Mössbauer 分光測定により Fe の置換サイトを調べたところ、(Pb,Cu)O 一重層上の Cu サイト (Cu(1) サイト) が優先的に置換されることが分かったが、完全なオーダリングがあるかどうかまでは決定できなかった。したがってこの場合の電荷補償は、 $(\text{Pb}^{4+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ 、 $(\text{Y}^{3+}, \text{Ca}^{2+})$ 、 $(\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ の 3 つの金属サイト間で成立している可能性も残されている。この試料は超伝導を示さず、また高温でのアニール後急冷しても超伝導体化しなかった。この物質の超伝導体化には高圧酸素処理などの手法が有効であると推測された。

5.4.2 Sr サイトの Ca 置換による高 T_c 化

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相において、Sr サイトが Ca で置換された物質を「設計」し、酸素気流中での急冷処理による高 T_c 化に成功した。(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の化学組成は、Sr サイトの Ca 置換効果までも考慮して、一般式、



で表されることが分かった。最も高い T_c を示す (キャリア密度が最適化された) 組成は $x=0.5$, $y=0.1$ であり、この場合 $T_{c,0n}$ は 72 K まで上昇した。Sr サイトの Ca による部分置換の効果は、直接キャリア密度を増加させて T_c を上昇させるのではなく、Y サイトへの Ca の固溶限を約 50 % まで広げる効果を通して T_c を上昇させることが示唆された。さらに (Pb/Cu) = "1:2:1:2" 相においては、価数の異なる元素による置換だけではなく同一の価数を持つ元素の置換によってもキャリア密度を変化させることが可能であることが示唆された。

第5章 参考文献

- ¹⁾ A. Scilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- ²⁾ S. Matsuda, S. Takeuchi, A. Soeta, T. Doi, K. Aihara and T. Kamo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1781 (1990).
- ³⁾ A. A. Finch, A. B. Sheikh, G. Mather, C. Namgung and J. T. S. Irvine, "Advances in Superconductivity V", Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity, November 16-19, 1992, Kobe, eds. Y. Bando and H. Yamauchi (Springer Verlag, Tokyo, 1993), pp. 255-258.
- ⁴⁾ C. Mazumundar, R. Nagarajan, C. Godart, L. C. Gupta, M. Latroche, S. K. Dhar, C. Levy-Clement, B. D. Padalia and R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.* **87**, 413 (1993).
- ⁵⁾ R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., T. Siegrist, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki and S. Uchida, *Nature* **367**, 146 (1994).
- ⁶⁾ A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
- ⁷⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, "Advances in Superconductivity V", Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity, November 16-19, 1992, Kobe, eds. Y. Bando and H. Yamauchi (Springer Verlag, Tokyo, 1993), pp. 353-356.
- ⁸⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, K. Isawa, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **185-189**, 687 (1991).
- ⁹⁾ J.-M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine, *Phys. Rev.* **B 37**, 7458 (1988).
- ¹⁰⁾ Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki and T. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1982 (1987).
- ¹¹⁾ T. Tamaki, T. Komai, A. Ito, Y. Maeno and T. Fujita, *Solid State Commun.* **65**, 43 (1988).
- ¹²⁾ M. Takano and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1862 (1987).

- ¹³⁾ V. Sedych, S. Nasu and F. E. Fujita, *Solid State Commun.* **67**, 1063 (1988)
- ¹⁴⁾ L. Bottyán, B. Molnár, D. L. Nagy, I. S. Szücs, J. Tóth, J. Dengler, G. Ritter and J. Schober, *Phys. Rev. B* **38**, 11373 (1988).
- ¹⁵⁾ T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, "Advances in Superconductivity III", Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity, November 6-9, 1990, Sendai, eds. K. Kajimura and H. Hayakawa (Springer Verlag, Tokyo, 1991), pp. 261-264.
- ¹⁶⁾ J. S. Kim, X. X. Tang, A. Manthrim, J. S. Swinnea and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **85**, 44 (1990).
- ¹⁷⁾ K. Isawa, T. Maeda, K. Sakuyama and H. Yamauchi, "Advances in Superconductivity IV", Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity, October 14-17, 1991, Tokyo, eds. H. Hayakawa and N. Koshizuka (Springer Verlag, Tokyo, 1992), pp. 237-240.
- ¹⁸⁾ R. A. Hughes, Y. Lu, T. Timusk and J. S. Preston, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 762 (1991).

第6章 総括

Bednorz と Müller による高温超伝導の発見以降新たに発見された超伝導物質の数は 50 種を越えると言われている。T_c は超伝導物質の種類に応じて 0 K に近いごく低い値から 133 K (高圧下では約 150 K) まで広く分布し、Y 系、Bi 系、Tl 系などに属する液体窒素温度 (77.3 K) よりも高い T_c を持つ物質は実用材料としても期待されている。高温超伝導の研究において T_c の最高値の更新や高温超伝導の発現機構の解明をめざして行われる物質探索研究は、複合銅酸化物系以外の系における探索をも含めてますますその重要性を増している。著者が本研究に着手したのも、当時発見されて間もなかった Pb 系における物質探索の一環としてであった。多様な高温超伝導物質群の中で Pb 系は、Bi 系や Tl 系などの研究で蓄積された多くの知見に基づいて行われた広範な物質探索の結果、結晶構造のヴァリエーションを現在最も豊富に包含する一大ファミリーとなった。しかし著者が本研究を開始した当時は Pb 系に関する研究はまだそれほど多くはなく、唯一最初に発見された (Pb/Cu)-"3:2:1:2" 相 ((Pb₂Cu)Sr₂(R,Ca)Cu₂O₈; R: 希土類元素) においてのみその超伝導特性が比較的詳しく調べられていた。したがってそれ以外の Pb 系物質の超伝導に関する報告はほとんど皆無に近い状態であった。

上記のような背景から Pb 系 "1:2:1:2" 相を基本物質として高 T_c 化と新物質の合成の実験を開始した。T_c の観点からは Pb 系での最高値の更新がかなり困難な課題であることが次第に明らかになったが、一方 Pb 系 "1:2:1:2" 相が化学組成、結晶構造、酸素不定比性、超伝導特性などにおける顕著な特異性を示すことが同時に明らかとなり、その超伝導の解明が本質的な重要性を持つことが分かった。そして Pb 系 "1:2:1:2" 相が示す種々の特異な性質に関し、それがどのように超伝導と関連しているかを明らかにすることを最大の目的として研究を進めた結果、以下にまとめるような結論を得ることができた。

すなわち本研究では、結晶構造的に見て Pb 系における最も基本的な物質の一つと考

えられる (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_{7+δ} ((Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相) について、その化学組成と結晶構造とを決定し、さらにそれらと超伝導との関係を明らかにした (第3章)。さらに (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相と蛍石型ブロック層とを組み合わせた結晶構造を持ち、当時超伝導の確認がなされていなかった (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相、(Pb,Cu)(Sr,R1)₂(R2,Ce)₂Cu₂O_{9±δ} (R1,R2: 希土類元素) について、その超伝導体化に成功し、またその超伝導特性を明らかにした (第4章)。最後に、第3章及び第4章で得られた知見をもとに、新物質の設計と元素置換に基づいた (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の高 T_c 化を試みた (第5章)。

まず第3章では合成条件の検討を行い、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相が、他の Pb 系物質 ((Pb/Cu)-"3:2:(n-1):n" 系や (Pb/Cu)-"2:2:(n-1):n" 系) の場合とは異なり、酸化性雰囲気下で生成しやすいことを明らかにした。また (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の生成反応が部分熔融状態の介在のもとで速やかに進行することを見出し、1050°C 程度の高温で短時間焼成を行うことが結晶性が高い良質の多結晶試料の合成に有効であることを示した。さらに (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の際だった特徴 (特異性) として、その化学組成に関する独特な規則性が存在することを見出した。すなわちその化学組成が (3-1) 式に従って変化し、 $0 \leq x \leq 0.4$ で単一相が得られるという実験事実である。多くの高温超伝導物質で Y と Ca とが同一のサイトで固溶することができる場合が知られているが、その際他の固溶サイトの固溶比率が並行的に変化する必要は一般にない。しかし (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合には Y/Ca 比と (Pb,Cu)O 一重層の Pb/Cu 比とは上記の式によって結びつけられており互いに独立には変化できない。このような複数の金属サイトの固溶比率が互いに相関を持って変化する例は複合銅酸化物系高温超伝導物質においてはこれまで知られていなかった。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導に関しては、高温からの急冷処理によって超伝導が発現するという特異な現象が見出されていた。本研究で得られた実験事実は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導が Y サイトがある程度 Ca で置換された「急冷試料」のみが超伝導を示すというものであった。したがって (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導の発現には酸素不定比性が重要な役割を果たしていると推測されたが、その酸素含有量の精密な分析結果

は報告されていなかった。そこで「徐冷試料」と「急冷試料」とに対し、クーロメトリ法による酸素量の分析を行い、「徐冷試料」が化学量論値に対して過剰な酸素を含むのに対し、「急冷試料」の酸素量はほぼ化学量論値に等しいことを見出した。

これらの実験事実は (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相のキャリア・ドーピング機構の再考を迫るものであった。つまり (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相が酸化性雰囲気下で生成しやすいということから Pb の価数は +4 価と考えられたが、その場合 Y³⁺ サイトが Ca²⁺ で置換されたことによる電荷の変化分はちょうど Pb⁴⁺ と Cu²⁺ の比率の変化によって相殺されるために、キャリア (ホール) の生成がないことになる。また「徐冷試料」が超伝導を示さないこと及びその電気抵抗率の温度依存性が低温で半導体的な挙動を示すことから、過剰酸素の存在によってキャリアが生成するという可能性も考えにくい。しかし (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導が酸素不定比性の強い影響下にあることは疑いのない事実であり、過剰酸素の挙動を把握するために粉末中性子線回折データの Rietveld 解析によって結晶構造の精密化を行った。その結果 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相において (Pb,Cu)O 一重層上の原子配置は大きく乱れており酸素原子が理想位置から大きく変位していること、過剰酸素は (Pb,Cu)O 一重層上の格子間位置を占有する可能性が高いことなどが分かった。

以上の実験事実をもとに、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相のキャリア・ドーピング機構がどのようなものであるかを考察した。そして、(Pb,Cu)O 一重層はイオンのパッキングがかなり緩く大きな格子歪を内包している可能性があることを指摘し、その構造が (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導を支配していると仮定した。この仮定のもとに、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の母相物質である (Pb_{0.5}Cu_{0.5})Sr₂YC_u2O₇ の Pb はすべて +4 価であるが、Y サイトが (3-1) 式で x だけ Ca 置換された組成では増加分の Pb ((3-1) 式においては x/2) が上記の格子歪を緩和するためにイオン半径の大きな +2 価をとると考えることにより「急冷試料」のキャリア・ドーピングを説明できることを示した。また、「徐冷試料」が超伝導を示さない点については、「徐冷試料」においてはすべての Pb が +4 価をとり、(Pb,Cu)O 一重層の格子歪の緩和は過剰酸素の取り込みによってなされると仮定した。このようにして生成

したキャリア（ホール）は過剰酸素の取り込みによる乱雑さの増加によって局在し超伝導の発現に寄与しないと考えることで説明できると考えた。

これらの議論の多くは未だ speculation の段階にとどまっており、すべての実験事実を矛盾なく説明できたわけではない。より詳細な諸測定を要することは言うまでもないが、本研究で得られた (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相に関する種々の実験事実は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相のみならず高温超伝導物質全般の結晶化学に対しても興味深い結果であると考えられる。

第 4 章では、まず "1:2:1:2" 型構造に螢石型ブロック層を組み合わせた結晶構造 ("1:2:2:2" 型構造) を持つ (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相に関して超伝導体化を試みた。最初に報告された (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の合成には、螢石型ブロック層を構成する希土類元素として Pr のみが用いられていたが、この (Pb,Cu)(Sr,Pr)₂Pr₂Cu₂O₉ は超伝導を示していなかった。螢石型ブロック層を持つ高温超伝導物質である Bi-"2:2:2:2" 相や Cu-"1:2:2:2" 相などにおいては、螢石型ブロック層を構成する希土類元素が Sm, Eu, Gd と Ce との組み合わせの場合に T_c が高くなることが知られていたため、Eu と Ce とを含む組成を検討した。その結果 (Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.875}Eu_{0.125})₂(Eu_{0.75}Ce_{0.25})₂Cu₂O₉ の配合組成で (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相がほぼ単一相として得られ、さらにこの試料は酸素を十分に吸収させる熱処理を施すことで超伝導体化した ($T_{c,on}=27$ K)。このようにして得られた超伝導 (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は、螢石型ブロック層を持つ初めての Pb 系高温超伝導物質であると同時に、"1:2:2:2" 型高温超伝導物質としても最初のものであった。

"1:2:2:2" 型構造は、ペロブスカイト関連構造において一般に A サイトと呼ばれる結晶学的サイトを 2 種類持つ (A1 サイトと A2 サイト)。高温超伝導物質においては A サイトは主としてアルカリ土類元素イオンや希土類元素イオンによって占有される。酸素 9 配位の A1 サイトは比較的イオン半径の大きな希土類元素イオンが好むサイトであり、逆に酸素 8 配位の A2 サイト（このサイトは "1:2:1:2" 型構造においては螢石型ブロック層を構成し、またペロブスカイト型ブロック層と結合している）は比較的イオン半径の小さな希土類元素イオンが好むサイトである。したがって (Ce の他に) イオン半径の異

なる 2 種類の希土類元素 (R1 と R2) を用いて (Pb,Cu)(Sr,R1)₂(R2,Ce)₂Cu₂O₉ を合成できる可能性があり、それによる T_c の向上も期待された。これは Cu-"1:2:2:2" 相などで実際に試みられていた手法であるが、本研究でも (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相において多くの成功例が得られた。 $T_{c,on}$ の最高値は R1=Nd, R2=Eu の場合の 32 K であった。

ここまでの実験から (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導は酸素が十分に吸収された場合に発現することが明らかとなった。この結果は第 3 章で述べた (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相に関する結果とは対照的であり、螢石型ブロック層を含む高温超伝導物質では酸素の欠損が生じやすいことに起因する現象と考えられた。これは特に螢石型ブロック層中の A2 サイトの有効イオン半径が小さい場合に顕著であり、例えば R1=Nd, R2=Ho の場合の (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は通常の焼成条件では超伝導を示さなかった。しかし高圧酸素雰囲気下での熱処理により超伝導体化したことから、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導は酸素欠損状態に強く影響されていることが再確認された。さらに (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導の発現及び T_c は A2 サイトを占有する希土類元素の平均的なイオン半径（有効イオン半径）に強く依存することも明らかとなり、(Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相は A2 サイトの有効イオン半径が 0.104 nm のごく近傍にある場合にのみ超伝導体化しやすいことが分かった。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の超伝導が (Pb,Cu)O 一重層の構造の強い影響下にあったことから、同じく (Pb,Cu)O 一重層を持つ (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導もその影響を強く受けている可能性があった。しかし (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相には、やはり超伝導に強い影響力を持つことが知られている螢石型ブロック層が含まれているため、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合に比べて事情がかなり複雑になっていると考えられた。そこで (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶構造と超伝導との関係を調べるために Rietveld 解析による結晶構造の精密化を行った。中性子回折法を使えない R1=R2=Eu の試料に対しては粉末 X 線回折データを、高圧酸素処理により超伝導体化した R1=Nd, R2=Ho の試料に対しては粉末中性子線回折データを用いた。その結果 (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合と同じように (Pb,Cu)O 一重層上では酸素原子が理想位置から変位しており、その原子配置が大きく乱れていることが分

かった。また $R1=Nd$, $R2=Ho$ の試料では $[Cu-O_3]$ ピラミッドの頂点酸素に顕著な欠損が認められた。これらの結果から、 $(Pb,Cu)-1:2:2:2$ 相の超伝導に対して与える影響においては螢石型ブロック層のほうが $(Pb,Cu)O$ 一重層よりも強力であり、超伝導は主に酸素欠損状態によって支配されていると結論した。

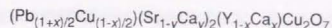
第 5 章においては、第 3 章及び第 4 章で得られた知見を具体的に新物質の設計や高 T_c 化に応用することを試みた。実際には $(Pb,Cu)-1:2:2:2$ 相の高 T_c 化は困難と考えられたため、 $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相を基本物質とした形で実験を行った。

まず第 3 章で得られた $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相に見られる化学組成に関する独特な規則性、すなわち複数の金属サイトの固溶比率が互いに相関を持って変化するという機構を応用して新物質の設計を行った。 $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相には Cu が占有できるサイトが 2 種類あるが、このうち $(Pb,Cu)O$ 一重層上の (Pb,Cu) サイトの Cu を他の 3d 遷移金属で選択的に置換することができれば、結晶化学的に興味深い知見が得られることが期待された。置換元素として Fe を用いた場合、 $(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr_2YCu_2O_7$ の配合組成から合成された試料には異相として Y_2O_3 が含まれていたが、 $(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_7$ の配合組成の場合には単一相試料が得られた。この結果は Cu^{2+} の代わりに Fe^{3+} が存在するために電荷の中性条件に変化が生じたことで説明できるが、さらに $(Pb,Fe)O$ 一重層と (Y,Ca) 面との間で第 3 章で述べた規則が成立する可能性を示唆している。なおこの Fe を含む Pb 系 $1:2:1:2$ 相は酸素を吸収させる処理、酸素を脱離させる熱処理のいずれを行っても超伝導を示さなかった。これはおそらくはキャリア密度の不足に起因すると考えられ、今後キャリアのドーピングを検討していく必要がある。

一つの問題は Fe が確かに $(Pb,Cu)O$ 一重層上の Cu を選択的に置換しているかという点であった。類似の結晶構造を持つ $Ba_2YCu_3O_7$ ($1:2:3$ 相) の Cu サイトを置換した Fe は、そのほとんどが $[Cu-O]$ 一次元鎖上の Cu を置換し、一部の Fe がわずかに CuO_2 面上の Cu を置換するとされている。 $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相におけるこの点を確認するために ^{57}Fe を用いて試料を合成し Mössbauer 分光測定を行った。得られたスペクトルは

$1:2:3$ 相について報告されているものと類似しており、ほとんどの Fe が $(Pb,Cu)O$ 一重層上の Cu を置換していることは明らかであった。しかしすべての Fe についての確証は得られなかった。今後中性子回折などで確認を行っていく必要がある。

第 5 章ではまた、 $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相の高 T_c を Sr サイトの Ca 置換という手法によって試みた。これは (3-1) 式で単一相が得られる x の範囲が $0 \leq x \leq -0.4$ に制限されているにもかかわらず x をさらに増加させた混相試料で 65 K という $T_{c,on}$ が観測されたことから、この上昇した T_c は Sr サイトが Ca で部分置換された $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相が示したものと考えたからである。その結果 $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相の組成がより一般的に、



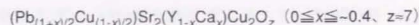
と表されることが明らかになり、 $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相が単一相として得られる組成領域を x - y 二次元平面上にマッピングすることができた。 x の最大値は 0.5 と推測され、 $x=0.5$ の場合には $0.05 \leq y \leq 0.1$ の狭い範囲で単一相が得られた。 $T_{c,on}$ は $x=0.5$, $y=0.1$ の「急冷試料」の場合に 72 K まで上昇した。

本研究で得られた実験結果は以上のように総括できる。最後に本研究で得られた結論を箇条書きにまとめる。

まず第 3 章で述べた $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相については：

- 1) $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相は酸性雰囲気下で生成し、 $(Pb,Cu)O$ 一重層上の Pb と Cu はそれぞれ基本的に +4 価と +2 価である。
- 2) $(Pb,Cu)-1:2:1:2$ 相を固相反応法で合成する場合、高温 (1000°C 以上)、短時間 (1~2 時間程度) の焼成が結晶性の良い緻密な試料の合成に有効である。

- 3) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の母相物質は $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ である。その化学組成は、(Pb,Cu) サイトと (Y,Ca) サイトとの間の電荷補償に支配され、



で与えられる。

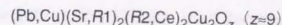
- 4) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相は過剰酸素を結晶構造中に取り込みやすく、大きな酸素不定比性を示す。すなわち、酸素量 z ($z=7+\delta$) は通常 $7.0 \leq z \leq 7.1$ である。この過剰酸素は超伝導性の発現を抑制する。
- 5) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の電気抵抗率 (ρ) は、急冷処理による過剰酸素の除去により低下し、また $\delta=0$ 、 $\delta>0$ のいずれの場合でも x の増加とともに低下する。
- 6) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相は、急冷処理により過剰酸素が除去され ($\delta=0$)、かつ Y サイトがある程度 Ca で置換された場合 ($x>0.25$) に超伝導を示す。 T_c は x の増加とともに上昇し、 $x=0.4$ で 52 K ($T_{c,on}$) である。
- 7) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の (Pb,Cu)O 一重層では、(Pb,Cu)、O ともに理想位置から変位しており、原子配置に乱れが生じている。
- 8) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相中に取り込まれた過剰酸素は、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における [Cu-O] 一次元鎖上の酸素位置に相当する格子間サイトを占有する。
- 9) (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の超伝導は、(Pb,Cu)O 一重層の原子配置の乱れの効果 (格子歪の存在、過剰酸素の取り込み、 Pb^{4+} と Pb^{2+} の混合原子価状態) と Y^{3+} サイトの Ca^{2+} 置換効果とに支配されている。

第4章で述べた (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相については：

- 1) (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相と同様、酸化性の雰囲気下で生成

する。酸化性雰囲気下での生成は (Pb,Cu)O 一重層をもつ物質に共通の特徴と考えられる。

- 2) 希土類元素として Eu と Ce を含む (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相は、 $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{0.875}\text{Eu}_{0.125})_2(\text{Eu}_{0.75}\text{Ce}_{0.25})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=9$) の配合組成ではほぼ単一相として合成できる。
- 3) (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相は酸素を充分吸収させることにより超伝導体化が可能で、2) で示した組成では $T_{c,on} \approx 25$ K である。超伝導に及ぼす酸素不定比性の効果は (Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の場合とは対照的である。
- 4) 超伝導 (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相は螢石型ブロック層を有する初めての Pb 系超伝導物質であり、また "1:2:2:2"構造物質としても初めての超伝導物質である。
- 5) (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の組成は、 $R1$ 、 $R2$ を希土類元素として、一般式



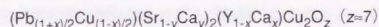
で表される。したがって2種類以上の希土類元素の組み合わせにより、種々の (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相を合成できる。

- 6) (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の超伝導は (R2,Ce) サイトの有効イオン半径と強い相関を持ち、0.104 nm 近傍のごく狭い範囲でのみ超伝導が発現する。
- 7) (R2,Ce) サイトの有効イオン半径が小さい場合、(Pb/Cu)-"1:2:2:2"相は、常圧下での合成では超伝導体化しにくい。高圧酸素中での熱処理により超伝導体化が可能である。
- 8) (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の (Pb,Cu)O 一重層にも、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の場合と同様な原子配置の乱れが存在する。
- 9) (Pb/Cu)-"1:2:2:2"相の超伝導は、(Pb/Cu)-"1:2:1:2"相の場合とは異なり、(Pb,Cu)O 一重層の構造よりはむしろ螢石型ブロック相の存在に起因する酸素

欠損状態に強く支配される。

第5章で述べた (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相における新物質の設計と高 T_c 化については：

- 1) $(\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ の組成で "1:2:1:2" 構造の単一相が合成できる。これは、見かけ上 $(\text{Pb}^{4+}, \text{Fe}^{3+})$ サイトと $(\text{Y}^{3+}, \text{Cu}^{2+})$ サイト間の電荷補償として解釈できる。
- 2) Fe は (Pb,Cu)O 一重層上の Cu サイトを優先的に置換する。しかし、一部少量の Fe が CuO_2 面上の Cu サイトを置換する可能性も残されている。
- 3) この物質の超伝導は現時点では確認されておらず、高温からの急冷処理は電気抵抗率を増加させる方向に作用する。
- 4) $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($z=7$) の Sr サイトは Ca による部分置換が可能であり、この点を考慮すると (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相は一般式、



で表される。

- 5) (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の $T_{c,0n}$ は $x=0.5$, $y=0.1$ のときに 72 K まで上昇する。
- 6) Y サイトの Ca 量を一定とした場合には、 y の増加にともない T_c は低下する。
- 7) Sr サイトの Ca 置換は Y サイトの Ca の固溶限を広げる効果があり、最高約 50% までの固溶が可能となる。高 T_c 化はこの効果に起因すると考えられる。
- 8) (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相のキャリア密度は、同じ価数を持つ元素による置換 (Sr サイトの Ca 置換) によっても変化し得る。

本研究により、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相及び (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の結晶化学的特徴や超伝

導特性の基本的な部分はかなり明らかになったと考える。今後の研究課題としては、

- 1) (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相におけるキャリア・ドーピング機構のより詳細な理解
- 2) (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の化学組成とキャリア・ドーピング機構の解明
- 3) (Pb,Fe) $\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ における Fe の置換サイトの決定

などが挙げられる。3) に関しては、中性子回折法が有力な実験手段となろう。

(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相及び (Pb/Cu)-"1:2:2:2" 相の超伝導は、その結晶構造や酸素不定比性との相関が定性的に理解され始めた段階である。また物性面では多結晶試料の輸送特性が測定された段階にとどまっている。しかし最近では、"1:2:1:2" 相の良質の薄膜試料や単結晶の合成が報告されており、今後研究が急速に進展することが期待される。

本研究で得られた知見のうちのいくつかは、すでに他の研究に引用されている。例えば、ごく最近合成された新超伝導物質、 $(\text{Bi,Cu})\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ ((Bi/Cu)-"1:2:1:2" 相) において、(Bi,Cu) サイトと (Y,Ca) サイトの固溶比率の間に (Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の場合と類似の規則的な関係が成立する可能性が示されている。この物質は (Pb,Cu)O 一重層に類似した (Bi,Cu)O 一重層を有している。TI 系の "1:2:1:2" 相の TiO 一重層も TI サイトには微量の Cu が固溶しているとする説もあり、(Ti,Cu)O、(Pb,Cu)O、(Bi,Cu)O 一重層の構造と超伝導の相関をより詳細に議論することは、今後の研究課題として興味深い。

本研究では高 T_c 化を目的として「物質設計」を行い、(Pb/Cu)-"1:2:1:2" 相の T_c を 72 K まで上昇させることに成功した。しかし実用面から考えればこの値は充分とはいえず、また現在の T_c の最高値 (133 K; Hg 系) でさえも満足し得るものではない。物質探索に材料設計手法が現実に応用されるようになってきた現在、室温超伝導体の実現に対する期待は今まで以上に大きなものとなっている。当面は 200 K 程度の T_c を目標として研究が進められるものと思われるが、非銅酸化物系/非酸化物系や有機物系をも含め、近い将来における室温超伝導の実現を期待する。

謝辞

本研究を学位論文としてまとめるにあたり、多くの方々の御指導、御鞭撻を賜りましたことをここに銘記し、謹んで感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、東京大学生産技術研究所 鈴木敬愛教授には、本論文の内容及び構成について御検討いただくとともに終始懇切なる御指導と御助言を賜りました。また、東京大学工学部 北澤宏一教授、同 井野博満教授、同 梅田高照教授、同 吉田豊信教授には、御多忙中にもかかわらず本論文の内容の検討に貴重な時間を割いていただき、多くの有益なる御教示を賜りました。ここに深甚なる感謝の意を表するとともに厚く御礼申し上げます。

本研究の多くの部分は財団法人国際超電導産業技術研究センター、超電導工学研究所において行われました。本研究を行う機会を与えていただいた同研究所に感謝します。同所 所長 田中昭二博士（東京大学名誉教授）には、東京大学工学部における共同研究を通じ、著者に、超伝導の研究に着手する機会を与えていただきますとともに、本研究を遂行するにあたり終始変わらぬ暖かい御指導と御鞭撻を賜りました。深く感謝いたします。

同所第2研究室 室長 山内尚雄博士には本研究の構想及び遂行に関し懇切なる御指導をいただくとともに、投稿論文の内容を詳細に検討していただきました。深く感謝し、御礼申し上げます。また、同所 副所長 兼 第1研究室 室長 腰塚直日博士には本論文に関し多くの貴重な御示唆をいただきました。厚く御礼申し上げます。

同所第2研究室 主幹研究員 和田隆博博士（現 松下電器産業株式会社）、作山和弘 同室研究員（現 東北電力株式会社）、郡山慎一 同室主任研究員（現 京セラ株式会社）、同室研究員 一瀬中博士（現 財団法人 電力中央研究所）、井澤和幸 同室研究員（現 東北電力株式会社）、坂井直道 同室研究員（現 同所第7研究室 主任研究員）には、共同研究者として多くの有益な討論をしていただくとともに研究の遂行上多大なる御協力をいただきました。また、野崎歩 同室研究員（現 三菱電機株式会社）、河野隆 同室研究員（現 東京ガス株式会社）、同室研究員 桜井健博士（現 三菱マテリアル株式会社）、同 兼子哲幸博士（現 住友電気工業株式会社）、山本潔 同室研究員（現 古河電気工業株式会社）をはじめとする第2研究室の方々にも多くの御助力をいただきました。さらに、同所第1研究室 主任研究員 山口浩二博士（現 住友電気工業株式会社）、高田勉 同室研究員（現 北陸電力株式会社）、小菅道和 同室主任研究員をは

じめとする第1研究室の方々並びに 同所 各研究室の多くの方々にも本研究に関し貴重な御意見をいただきました。以上の皆様により感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、中性子回折実験に関しては 筑波大学物質工学系 浅野肇 教授並びに 科学技術庁 無機材質研究所 主任研究員 泉 富士夫 博士に、Mössbauer 効果の実験に関しては 北海道大学工学部 電子工学科 講師 谷脇 雅文 博士に、それぞれ御指導と御協力をいただきました。深く感謝いたします。

超伝導に関し全くの素人であった著者を、共同研究という機会を通じ、懇切に御指導下さいました 東京大学工学部 内野倉 国光 教授、同 内田 慎一 教授に心より感謝いたします。この時の経験なくしては本研究を学位論文としてまとめることは不可能でありました。また、前田 京剛 博士（現 同大学教養学部）、高木 英典 博士（現 同大学物性研究所）をはじめとする 東京大学工学部 物理工学科 田中研究室、同 内野倉研究室、同 内田研究室の方々、及び共同研究を行っていただいた各企業の派遣研究員の皆様にも感謝します。

社外の研究者とともに研究を行うという貴重な機会を与えて下さいました 古河電気工業株式会社に感謝します。本研究の実施にあたっては、同社 研究開発本部 横浜研究所 所長 小泉 達也 博士、田中 嗣夫 同所 前所長（現 同社技術特許部 部長）、同所 元所長 塩田 博久 博士（現 第一放研株式会社）、同所 福田 暉夫 元副所長（同所 旧素材研究部 元部長、現 同本部 平塚研究所 所長）、同本部 技師長 古戸 義雄 博士、同本部 横浜研究所 旧超電導研究部 志賀 章二 元部長（現 同社 技術特許部 副部長）、同部 前部長 田中 靖三 博士（現 同本部 メタル総合研究所 超電導応用研究部 部長）、同部 第2研究室 宇野 直樹 元室長（現 超電導発電関連機器・材料技術研究組合）、同所 旧素材研究部 佐藤 矩正 前部長（現 同所 J チーム長）、同所 変換技術研究室 室長 中村 芳雄 博士の方々並びに同所 旧超電導研究部、旧素材研究部 第1研究室、変換技術研究室の諸氏にも多大なる御支援と御鞭撻をいただきました。心より感謝いたします。

最後に、私事にわたることですが、著者の両親である 前田 正雄、ふじ子の両名に感謝します。また 兄 正彦の協力に感謝します。

発表論文リスト

1. 本研究に関する発表論文

1.1 主要論文

- 1) New Superconducting Cuprates (Pb,Cu)(Eu,Ce)₂(Sr,Eu)₂Cu₂O₇
T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, A. Ichinose, H. Yamauchi and S. Tanaka
Physica C **169**, 133 (1990).
- 2) Synthesis and Characterization of Superconducting Cuprates (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇
T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka
Phys. Rev. B **43**, 7866 (1991).
- 3) Structural Changes Accompanying Oxygen Incorporation in (Pb_{0.65}Cu_{0.35})Sr₂(Y_{0.7}Cu_{0.3})Cu₂O_{7+δ}
T. Maeda, K. Sakuyama, F. Izumi, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka
Physica C **175**, 393 (1991).
- 4) Synthesis and Structural Analysis of the Superconducting Lead Cuprates, (Pb,Cu)(Sr,R)₂(R',Ce)₂Cu₂O₇ (R,R': Rare-Earth Element)
T. Maeda, K. Sakuyama, N. Sakai, H. Yamauchi and S. Tanaka
Physica C **177**, 337 (1991).
- 5) Structural Properties of (Pb,Cu)(Sr,Nd)₂(Ho,Ce)₂Cu₂O_{9,δ}
T. Maeda, N. Sakai, F. Izumi, T. Wada, H. Yamauchi, H. Asano and S. Tanaka
Physica C **193**, 73 (1992).

1.2 参考論文 (国際会議プロシーディングス等を含む)

- 1) Superconductivity in Pb-Based Layered Copper Oxides with 1212 Structure
T. Maeda, K. Sakuyama, S. Koriyama and H. Yamauchi
"Advances in Superconductivity II", Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity (ISS'89), November 14-17, 1989, Tsukuba, Japan, eds. T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer Verlag, Tokyo, 1990), pp. 91-94.
- 2) New Pb-Based Layered Cuprate Superconductors
T. Maeda, H. Yamauchi, K. Sakuyama, S. Koriyama and S. Tanaka
"Superconductivity and Its Applications" (AIP Conference Proceedings vol. 219), Proceedings of the 4th Annual Conference on Superconductivity and Its Applications, September 18-20, 1990, Buffalo, USA, eds. Y.-H. Kao, P. Coppens and H.-S. Kwok (American Institute of Physics, New York, 1991), pp. 381-390.
- 3) HRTEM Study of New Superconducting Lead Cuprate (Pb,Cu)(Eu,Ce)₂(Eu,Sr)₂Cu₂O₇
K. Yamaguchi, T. Takata, K. Sakuyama, T. Maeda, N. Koshizuka, H. Yamauchi and S. Tanaka
Physica C **170**, 486 (1990).
- 4) (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₇, New Superconducting Layered Copper Oxides
K. Sakuyama, T. Maeda, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka
IEEE Transactions on Magnetics **27**, 1162 (1990), Proceedings of the 1990 Applied Superconductivity Conference, September 24-28, 1990, Snowmass Village, USA.
- 5) Superconducting Lead Cuprates Synthesized in Oxidizing Atmosphere
T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka
"Advances in Superconductivity III", Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS'90), November 6-9, 1990, Sendai, Japan, eds. K. Kajimura and H. Hayakawa (Springer Verlag, Tokyo, 1991), pp. 261-264.
- 6) Synthesis and Characterization of Superconducting Lead Cuprates, (Pb,Cu)(Ln,Ce)₂(Sr,Ln)₂Cu₂O₉ (Ln: Rare-Earth Element)
K. Sakuyama, T. Maeda and H. Yamauchi

"Advances in Superconductivity III", Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS'90), November 6-9, 1990, Sendai, Japan, eds. K. Kajimura and H. Hayakawa (Springer Verlag, Tokyo, 1991), pp. 299-302.

- 7) Oxygen Non-Stoichiometry and Superconductivity in (Pb/Cu)-1212
T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka
Program and Abstracts of the 3rd ISTEK Workshop on Superconductivity, "New Superconductors and Syntheses", May 13-15, 1991, Kumamoto, Japan (ISTEK, Tokyo, 1991), pp. 79-82.
- 8) Substitution Effects of Ca for Sr in Pb-Based Layered Copper Oxides, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1-y}\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$
T. Maeda, K. Sakuyama, K. Isawa, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **185-189**, 687 (1991),
Proceedings of the 3rd International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity in High Temperature Superconductors (M²S-III), July 22-26, 1991, Kanazawa, Japan.
- 9) Superconductivity Transition above 70 K in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1-y}\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Cu}_2\text{O}_z$
T. Maeda, K. Sakuyama, K. Isawa, H. Yamauchi and S. Tanaka
"Superconductivity", Proceedings of the 1991 International Conference on Modern Aspects of Superconductivity, October 7-8, 1991, Paris, France, eds. B. Raveau, K. Wasa and R. Suryanarayanan (I.I.T.T. International, Gournay sur Marne, 1991), pp. 79-84.
- 10) Superconductivity in Pb-Based Copper Oxides with 1222 Structure
N. Sakai, T. Maeda and H. Yamauchi
"Advances in Superconductivity IV", Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity (ISS'91), October 14-17, 1991, Tokyo, Japan, eds. H. Hayakawa and N. Koshizuka (Springer Verlag, Tokyo, 1992), pp. 217-220.
- 11) Superconducting Properties of Pb-Based Layered Copper Oxides,
 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_{1-y}\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-z}\text{Ca}_z)\text{Cu}_2\text{O}_z$
K. Isawa, T. Maeda, K. Sakuyama and H. Yamauchi
"Advances in Superconductivity IV", Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity (ISS'91), October 14-17, 1991, Tokyo, Japan, eds. H. Hayakawa and N. Koshizuka (Springer Verlag, Tokyo, 1992), pp. 237-240.

- 12) Synthesis and ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy of $(\text{Pb}_{0.8}\text{Fe}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$
T. Maeda, M. Taniwaki, K. Isawa, K. Sakuyama and H. Yamauchi
"Advances in Superconductivity V", Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity (ISS'92), November 16-19, 1992, Kobe, Japan, eds. Y. Bando and H. Yamauchi (Springer Verlag, Tokyo, 1993), pp. 353-356.

2. その他発表論文（国際会議プロシーディングス等を含む）

1) 卒業論文

「アトムプローブによる鉄合金の研究」

東京大学工学部 金属材料学科 昭和 56 年 3 月

指導教官 井形直弘教授（現 東京理科大学教授）

2) 修士論文

「MgO 単結晶の塑性変形」

東京大学大学院 工学系研究科 金属工学専門課程 昭和 58 年 3 月

指導教官 鈴木敬愛助教授（東京大学生産技術研究所 第 1 部、現教授）

3) 酸化マグネシウムの降伏強度

前田敏彦、小泉大一、鈴木敬愛

生産研究 35, 244 (1983).

4) Deposition of BN Films by the ECR-Plasma-CVD Method

T. Maeda, H. Nakae and T. Hirai

Proceedings of the 8th International Symposium on Plasma Chemistry, August 31-September 4, 1987, Tokyo, Japan, eds. K. Akashi and A. Kinbara (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1988), pp. 2434-2437.

5) High Transition Temperature Superconductor $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with Zero Resistance at 92 K

T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura and S. Tanaka
Appl. Phys. Lett. 52, 1989 (1988).

6) Orthorhombic-Tetragonal Phase Transition in $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ with Zero Resistance at 92 K

T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura and S. Tanaka
Phys. Rev. B 38, 7080 (1988).

7) Effects of Sb-Doping on the Formation of Superconducting Phases in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu Oxides

T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka

Physica C 159, 784 (1989).

8) Growth of the High- T_c Superconducting Phases in Bi-Pb-Sb-Sr-Ca-Cu-O System

T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka

"Superconductivity and Ceramic Superconductors" (Ceramic Transactions vol. 13), Proceedings of the 1st International Ceramic Science and Technology Congress, October 31-November 3, 1989, Anaheim, USA, eds. K. M. Nair and E. A. Giess (The American Ceramic Society Inc., Westerville, 1990), pp. 633-644.

9) Superconductivity in Pb-Based Layered Copper Oxides, $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr,Ba})_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$

S. Koriyama, K. Sakuyama, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka

Physica C 166, 413 (1990).

10) Transport Properties of Pb-Based Superconducting Copper Oxides

M. Kosuge, K. Sakuyama, T. Maeda, H. Yamauchi and N. Koshizuka

"Advances in Superconductivity III", Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS'90), November 6-9, 1990, Sendai, Japan, eds. K. Kajimura and H. Hayakawa (Springer Verlag, Tokyo, 1991), pp. 129-132.

11) ¹⁵¹Eu Mössbauer Effect of $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Eu})_2(\text{Eu,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ Superconductor

M. Taniwaki, T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka

Physica C 185-189, 1121 (1991). Proceedings of the 3rd International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity in High-Temperature Superconductors (M^2S -III), July 22-26, 1991, Kanazawa, Japan.

12) High Pressure Transport Phenomena in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$

M. Kosuge, T. Maeda, K. Sakuyama, T. Miyatake, N. Koshizuka, H. Yamauchi, S. Tanaka, H. Takahashi, C. Murayama and N. Mori

Physica C 185-189, 1321 (1991). Proceedings of the 3rd International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity in High-Temperature Superconductors (M^2S -III), July 22-26, 1991, Kanazawa, Japan.

13) Transport Properties of the Pb-Based Superconducting Cuprate $(\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_7$

M. Kosuge, T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi, N. Koshizuka and S. Tanaka

- 14) Preparation and Properties of $(\text{Pb,Cu})(\text{Sr,Lu})_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$
K. Yamamoto, T. Maeda and H. Yamauchi
"Advances in Superconductivity IV", Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity (ISS'91), October 14-17, 1991, Tokyo, Japan, eds. H. Hayakawa and N. Koshizuka (Springer Verlag, Tokyo, 1992), pp. 187-190.
- 15) Superconducting Lead Cuprates $(\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$
S. Koriyama, T. Maeda, K. Sakuyama, H. Yamauchi and S. Tanaka
Phys. Rev. B 45, 7424 (1992).
- 16) High-Pressure Transport Phenomena in Polycrystalline $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7.6}$
M. Kosuge, T. Maeda, K. Sakuyama, T. Miyatake, N. Koshizuka, H. Yamauchi, H. Takahashi, C. Murayama and N. Mori
Phys. Rev. B 45, 10713 (1992).
- 17) Synthesis of Superconducting Cuprates, $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ by means of Encapsulation and Post-Annealing (ECPA) Technique
K. Isawa, T. Maeda and H. Yamauchi
"Advances in Superconductivity V", Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity (ISS'92), November 16-19, 1992, Kobe, Japan, eds. Y. Bando and H. Yamauchi (Springer Verlag, Tokyo, 1993), pp. 243-246.
- 18) Superconductivity in (Pb/Cu) -"1222" Copper Oxides
N. Sakai, T. Maeda, H. Yamauchi and S. Tanaka
Physica C 212, 75 (1993).
- 19) Development of High- T_c Wires and Bulks for Practical Applications
T. Maeda, M. Mimura, H. Kikuchi, K. Nemoto, T. Kinoshita, M. Yoshihara, N. Enomoto, N. Uno and Y. Tanaka
Proceedings of the 5th US/Japan Workshop on High- T_c Superconductors, November 9-10, 1992, Tsukuba, Japan, ed. K. Tachikawa (The Society of Non-Traditional Technology, Tokyo, 1993), pp. 59-

- 20) Temperature Dependence of Critical Current Density in Bi-"2223"-Based Superconducting Tapes
T. Maeda, M. Yoshihara and K. Hataya
Proceedings of the 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM'93), August 31-September 4, 1993, Tokyo, Japan, in press.
- 21) Temperature Dependence and Anisotropy of Critical Current Density in Bi-"2:2:2:3" Ag-Sheathed Tapes
T. Maeda, K. Hataya and M. Yoshihara
"Advances in Superconductivity VI", Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity (ISS'93), October 26-29, 1993, Hiroshima, Japan, eds. T. Fujita and Y. Shiohara (Springer Verlag, Tokyo, 1994), pp. 687-690.
- 22) Flexible Cable Carrying Superconducting Current over 500 A at 77 K
H. Kikuchi, K. Nemoto, M. Yoshihara, T. Maeda, Y. Tanaka, S. Tanaka, T. Hara, H. Ishii, T. Yamamoto
"Advances in Superconductivity VI", Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity (ISS'93), October 26-29, 1993, Hiroshima, Japan, eds. T. Fujita and Y. Shiohara (Springer Verlag, Tokyo, 1994), pp. 739-742.
- 23) Magnetization of Monocore and Multifilamentary Bi-"2:2:2:3" Ag-Sheathed Tapes
T. Maeda and K. Hataya
Program and Extended Abstracts of the 1994 International Workshop on Superconductivity, "Critical Currents of High Temperature Superconductors and Related Topics", June 6-9, 1994, Kyoto, Japan (ISTEC, Tokyo, 1994), pp. 271-272.

