

Y(Sr,Ba)₂Cu₃O_z (z≈7) における Mo および W 置換の効果Substitution Effect of Mo or W for Cu in Y(Sr,Ba)₂Cu₃O_z (z≈7)

高知工科大学

°明坂 堯, 平野 翔也, *前田 敏彦

Kochi University of Technology

°Takashi Akesaka, Shoya Hirano, *Toshihiko Maeda

*e-mail : maeda.toshihiko@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】 代表的な高温超伝導酸化物である YBa₂Cu₃O_z (z≈7) は, 90 K を超える臨界温度 (T_c) を有し, その結晶構造は "1-2-3" 構造とよばれる. 本物質の Ba サイトを Sr で全置換した YSr₂Cu₃O_z は常圧下では合成されておらず, この Sr 基 "1-2-3" 構造の安定化について様々な元素置換が研究されている. そのなかで YSr₂(Cu_{3-x}M_x)O_z (M : Mo or W) は, x=0.3 近傍で "1-2-3" 単一相が生成され, T_c が約 40 K の超伝導を示すことが報告されている [1]. また, この系において Mo および W は, Cu-O 一次元鎖を構成する Cu (Cu(1)) のサイトを置換するとする報告がある [2]. 本研究では, Y(Sr,Ba)₂(Cu_{3-x}M_x)O_z 系における, Ba/Sr 比と Mo 及び W 置換量が "1-2-3" 相の生成に及ぼす効果について検討を行った.

【実験方法】 配合組成を Y(Sr_{1-y}Ba_y)₂(Cu_{3-x}M_x)O_z (x=0~1, y=0~1 ; M : Mo あるいは W) とし, 原料試薬として Y₂O₃, SrCO₃, BaCO₃, CuO, MoO₃, WO₃ を用い, 固相反応法 (仮焼 : 850~950°C, 10 h ; 本焼 : 960~1040°C, 10 h, いずれも大気中) によって試料を作製した. 一部の試料については, 本焼後に酸素アニール処理 (O₂ 気流中, 500°C, 10 h), あるいは還元アニール処理 (1 vol.% O₂/N₂ 気流中, 500°C, 10 h) を行った. 生成した相を粉末 X 線回折 (XRD) 法 (θ - 2θ 法, CuK α), 試料中の Mo イオンの価数状態を X 線光電子分光 (XPS) 法 (AlK α , CrK α) により同定した.

【結果と考察】 M=Mo のときの XRD 測定の結果から定めた "1-2-3" 相の生成の様子を図 1 にまとめた. "1-2-3" 単一相を生成するときの Mo 置換量 x は, Ba 量 y に応じた値をとり, また, y の増加に伴い減少する傾向がみられた. x=0, y≤0.4 で単一相が形成されないのは, Ba²⁺/Sr²⁺ の平均イオン半径の縮小による構造の不安定化に起因すると考えられる.

XPS 測定により, 単一相試料中の Mo イオンの価数は +6 と同定された. よって, 高価数の Mo イオンの導入が酸素の脱離を抑制し

構造を安定化させていると考えられる.

M=W のときの x と y の相関は, Mo の場合と似た傾向を示したが, y=0 の場合を除き現段階で単一相試料は得られていない.

【謝辞】 XPS 測定でご協力いただいた本学システム工学群の牧野久雄准教授に感謝致します.

【文献】

[1] T. Den and T. Kobayashi, Physica **C196**, 141 (1992).

[2] Y. Zhao *et al.*, Physica **C212**, 451 (1993).

y \ x	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.33	0.4	0.5	0.75	1.0
0	■	×	○	○	◎	◎	△	△	×	×
0.1	■	△	○	○	◎	○	△			
0.2	×	○	◎	◎	◎	○	△			
0.3	△	○	◎	◎	○	△	△			
0.4	○	◎	◎	◎	○		×			
0.5	◎	◎	◎	○	○		×			
0.6	◎	◎	◎	◎	△		×			
0.7	◎	◎	○							
0.8	◎	◎	△							
0.9	◎	○								
1.0	◎	△	×		×					

◎: 単一相形成 ○: ごくわずかに異相あり △: 少量の異相あり
×: 多くの異相あり ■: "1-2-3" 構造を形成しない

図 1. Y(Sr_{1-y}Ba_y)₂(Cu_{3-x}Mo_x)O_z における "1-2-3" 相の生成.