

RE247 焼結体の臨界温度

Critical temperature of RE247 sintered bulks

青学大理工¹, 東大院工², 京大院エネ科³○下山 淳一¹, 都所 恒輝¹, 辻岳 千里², 堀井 滋³, 岸尾 光二²Aoyama Gakuin Univ.¹, Univ. of Tokyo², Kyoto Univ.³○Jun-ichi Shimoyama¹, Koki Todokoro¹, Senri Tsujitake², Shigeru Horii³, Kohji Kishio²

E-mail: shimo@phys.aoyama.ac.jp

【緒言】 RE123($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, RE:希土類)の類縁物質である RE247($\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$)は、RE123 と異なり RE^{3+} のイオン半径が小さいほど T_c が上昇し Yb247 では 95 K に達することが報告されている¹⁾。RE247 は数気圧の酸素分圧(P_{O_2})下で生成する相であり、相生成の際の CuO 鎖面の平衡酸素量が多いことから、RE の Ba サイトへの置換は RE123 よりも起こりやすく、これが RE247 における RE^{3+} イオンの大きさと T_c の関係が RE123 と逆の傾向を示す主因である。言い換えると、RE247 において RE の Ba サイトへの置換が抑制できれば、イオン半径の大きな RE^{3+} を含む RE247 が、CuO₂ 面の平坦化の効果でより高い T_c を示すことが予想できる。また、RE247 には、3 種の Cu のサイト (CuO₂ 面、CuO 鎖面、CuO 二重鎖面) があり、さらに CuO 鎖面の酸素量を仮にゼロ ($\delta=1$) に減らしても Cu の平均価数は 2 であることから、酸素欠損量と T_c の相関は RE123 と異なることが考えられる。以上の背景のもと、我々は RE247 焼結体の T_c の決定因子を調べており、今回は T_c に及ぼすポストアニール効果を中心に報告する。

【実験方法】 RE_2O_3 (RE: Nd~Yb), Pr_6O_{11} , BaCO_3 , CuO を出発原料とし、RE:Ba:Cu = 2:4:7 のモル比になるように秤量、混合後、焼成し RE123 を主相とする前駆体、または RE:Ba:Cu = 1:2:3 のモル比から焼成し、得られた RE123 に CuO を 50 mol% 加え混合した前駆体を用意した。焼成の最終過程において酸素気流中で 450°C から 250°C まで徐冷し、RE123 の酸素量を $\delta \sim 0.05$ に増やした。この前駆体を適量アルミナのタンマン管に入れ、石英管に空気中で封入し、焼成は 930~990°C で 16~36 時間行い、室温まで 2 時間以上かけて冷却した。石英管内のガス空間は 2~5 cm³ で、封入する前駆体の重量は 0.8~2.0 g の範囲で変え、焼成温度、ガス空間、前駆体重量により石英封管内の P_{O_2} を調節し RE247 相が生成する条件とした。得られた試料の一部に対して様々な条件でポストアニールを行い RE の Ba サイトへの置換の抑制を試み、全ての試料に対して最後に 250°C まで酸素気流中でアニールを行った。試料の構成相は粉末 XRD 法、抵抗率は交流 4 端子法により、磁化特性は SQUID 磁束計を用いて調べた。

【結果と考察】 RE247 の生成条件と、生成した RE247 が安定な条件は異なる。本研究ではまず、Y247, Er247 について様々な温度、 P_{O_2} 下でポストアニールを行い、 $P_{\text{O}_2} < 20$ kPa では $\delta \sim 0.7$ まで RE247 相が安定で、より還元雰囲気下、高温でアニールした場合には RE123 に分解することがわかった。RE の Ba サイトへの置換の抑制には、金属イオンの移動を促すためにある程度高い温度での、一方で混合のエントロピーの寄与が大きくなるような低温でのポストアニールが必要であり、最適な温度、 P_{O_2} の条件が存在すると考えられる。図は 950°C で 16 時間焼成後、粉砕、ペレット成型後 990°C で 16 時間焼結、続いて $P_{\text{O}_2}=3$ kPa 下、750°C で 24 時間、最後に酸素気流中で 450°C から 250°C までポストアニールした Y247 焼結体の磁化の温度依存性である。750°C、 $P_{\text{O}_2}=3$ kPa 下でのアニールを行わなかった試料の T_c は 70 K 級であったが、この試料の $T_{c(\text{onset})}$ は 95 K に達した。しかし、50 K 付近にも磁化の転移が認められる。このような複数の超伝導転移は他の RE247 焼結体でも観測されており、その起源について検討を進めている。講演では Cu サイトへの Zn 置換効果を含めて RE247 焼結体における T_c の決定因子を議論する。

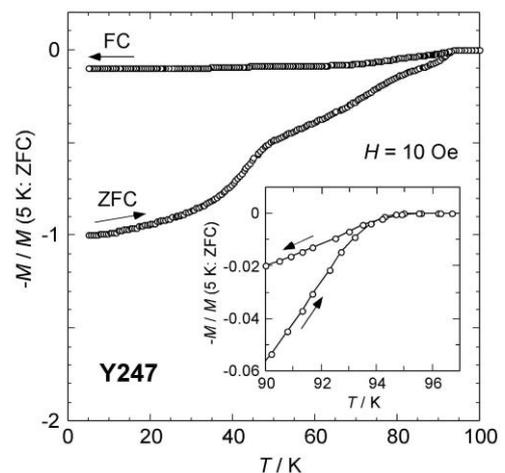


Fig. 1 ZFC-FC magnetization curves of a Y247 sintered bulk.

1) V. Manojlovic *et al.*, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1793.