

## アルカリ金属水酸化物を用いた高温超伝導物質の合成

小海 紀幸\*, 吉田 宏二\*\*

(平成 30 年 10 月 31 日受理)

Development of Synthesis Method for High- $T_c$  Cuprates using Alkali Metal Hydroxides

Noriyuki KOKAI\* and Koji YOSHIDA\*\*

We investigated the synthesis method at ambient pressure with alkali metal hydroxides for a high- $T_c$  cuprate of  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YSCO), which has synthesized only under high pressures and at high temperatures. After the first heat treatment for mixtures of stoichiometric amount of starting materials, together with equal amount of additional solvent of KOH, at 650°C, the following heat treatment at 1000°C is found to enable synthesis of YSCO successfully. The X-ray diffraction experiment shows that the synthesized YSCO has a tetragonal structure with lattice constants of  $a = 3.82\text{\AA}$  and  $c = 11.37\text{\AA}$ .

Key words: high- $T_c$  cuprates, synthesis method, alkali metal hydroxides

## 1. はじめに

超伝導とは、ある物質を低温に冷却すると、電気抵抗がゼロとなると同時に、完全反磁性を示す現象である。現在まで多くの超伝導物質が発見されているが、1986年に発見された銅酸化物超伝導体群<sup>[1]</sup>は初めて超伝導転移温度  $T_c$  が液体窒素温度 77.3K を超え、高温超伝導体とも呼ばれている<sup>[2]</sup>。銅酸化物における現在の最高  $T_c$  は  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  の 164K である。

銅酸化物の高温超伝導は、発見以来 30 数年にわたる世界的で精力的な研究がなされ、様々な物性が明らかにされている。例えば、高温超伝導体は反強磁性モット絶縁体にキャリアをわずかにドーブして実現される異常金属状態で現れること、クーパー対の生成が、金属や合金のいわゆる従来型超伝導体において実現している電子-格子相互作用に起因するのではなく、銅スピン間の超交換相互作用による反強磁性的なスピンのゆらぎによることが明らかとなっている<sup>[2]</sup>。一方、高温超伝導物質間でも  $T_c$  におよそ 4 倍の違いがあるが、この  $T_c$  を決定している要因について、十分な理解がまだ得られていない。また何より高温超伝導発現機構については決定的な結論に至っていない、現在でも物性物理学において大

---

\* 大学院生

Student, Graduate School of Technology

\*\* 工学科(機械・素材科学系)准教授

Associate Professor, Division of Mechanical Engineering and Material Science, Department of Engineering

きな課題となっている。

本研究では  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YSCO) に着目する。この物質は代表的な銅酸化物超伝導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO) の Ba を完全に Sr に置き換えた物質である。YBCO の  $T_c$  が 93K であるのに対し、YSCO の  $T_c$  は 60K とおよそ 30K 低い<sup>[3]</sup>。この低下の要因として、イオン半径が小さい Sr で置換することにより、 $\text{CuO}_5$  ピラミッドが収縮し CuO 鎖から  $\text{CuO}_2$  面への電荷移動が妨げられるためという定性的な説明が与えられている<sup>[4]</sup>。ただし、定量的評価を含んだ詳細なメカニズムについては明らかにされておらず、研究をさらに深化させることで、いまだに明らかにされていない高温超伝導発現機構の解明に向けた重要な知見が得られるのではないかと考えられる。

このときに研究の大きな障害となるのは、YSCO の合成である。一般に、高温超伝導体の合成は、酸化物と炭酸塩を乳鉢で混合後に焼成するという、簡便な固相反応法によって行われている。しかしながら、この固相反応法では YSCO を合成することができなく、唯一合成が成功しているのは高圧かつ高温下での焼成である<sup>[3]</sup>。そのため装置も大掛かりとなり、YSCO は誰でも作製できる物質ではない。さらに、作製できる試料も少量という欠点がある。他方、溶解によるイオンレベルでの化学反応に基づくソフト化学的合成法も、固相反応法では合成不可能な新物質開発の手段として、大きな成果を上げている<sup>[5]</sup>。この方法ならば大掛かりな装置も必要としなく、十分な量の試料も得られる。

そこで、本研究ではソフト化学的合成法の中でも、アルカリ金属水酸化物 KOH を用いた  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の合成方法を確立することを目的とした。そこで、作製条件を精査しながら研究を進めたところ、ほぼ単相の試料を得ることができた。これは我々の知る限り、高圧合成法以外の方法で YSCO を合成した初めての例であり、ここでその詳細を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 アルカリ金属水酸化物を用いた試料の作製

本研究の対象物質は、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  である。原料である  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  を目的組成比となるように秤量し、乳鉢で均一になるよう混合した。この粉末を坩堝に入れ、ここに粉



Fig. 1 Specimen after the first heat treatment with KOH.



Fig. 2 Specimen in additional distilled water to solve KOH solvent.

末と同質量の水酸化カリウムを加え混ぜ合わせた。続いて、電気炉に入れ空气中で焼成し、

焼成後はそのまま電気炉内で徐冷した。この過程でできた生成物の様子を Fig. 1 に示す。黒っぽい生成物以外に、青白くみられる部分がある。これはフラックスとして加えた水酸化カリウムであり、生成物から取り除くために、坩堝に蒸留水を加える (Fig. 2)。水酸化カリウムは水に可溶なために、坩堝の中の溶液を捨てることによって、これが取り除かれる。この過程を数回繰り返すと、坩堝の底に黒い沈殿物として粉末状の生成物が得られる。この生成物を 150°C で 3 時間乾燥させることで、多結晶試料が得られる。以後、本報では、この合成方法を KOH 法と呼ぶことにする。なお本研究では、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  を得るには、この多結晶試料をさらに再焼成する必要があることが分かった。再焼成の際には、水酸化カリウムを加えず、そのまま空气中で熱処理し、炉冷した。

## 2.2 粉末 X 線回折

作製した試料中の生成物の同定、およびその結晶構造を調べるために、X 線回折装置 (島津製作所: XD-D1) を用いて、室温で粉末 X 線回折実験を行った。X 線源は Cu K $\alpha$  線である。後で示す X 線回折パターンは、バックグラウンドの除去、K $\alpha_2$  成分の除去を行う前の生データであることをここにお断りしておく。

## 3. 実験結果および考察

KOH 法で  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  を作製するために、650~1000°C の範囲で焼成温度の検討を行った。一例として、Fig. 3(a) に 1000°C の KOH 法で得られた試料の粉末 X 線回折パターンを示す。比較のために、同じ 1000°C の固相反応法で得られた生成物の粉末 X 線回折パターンを Fig. 3 (b) にプロットした。KOH 法と固相反応法で生成した試料の回折パターンは一致しておらず、KOH 法での生成物が固相反応法での生成物と異なることが分かる。原料が KOH 中で溶解し、イオンレベルで混ざり合うことにより反応性が高まったためと考えられる。一方、そのどちらも Fig. 3(c) に示した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の粉末 X 線回折パターンと大きく異なる。他の焼成温度でも同様であり、KOH 法のみで目的物質である YSCO を合成することはできなかった。

そこで、KOH 法での生成物は特定できていないが、前駆体としての活用を検討するため、生成物の再焼成を実施した。Fig. 4 に KOH 法 650°C の生成物を 1000°C で再焼成した試料の X 線回折パターンを YBCO とともに示す。2 つのパターンは類似しており、再焼成による生成物が YBCO と同じ結晶構造を持つことを強く示唆している。再焼成試料の回折ピークのわずかな高角度側へのずれは、Sr のイオンサイズが Ba より小さいことを示している。正方晶構造を仮定すると、Fig. 4 に示したように、多くの回折ピークにミラー指数をつけることができる。ここから、格子定数は  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.37 \text{ \AA}$  と見積もられる。これは、高温高压下で合成された YSCO の格子定数  $a = 3.79491 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4102 \text{ \AA}$  <sup>[3]</sup> とよく一致しており、わずかな違いは、試料中の酸素量の違いに起因している可能性がある。以上のことから、本研究の KOH 法とその後の再焼成により、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  が合成できたことがわかる。これは我々の知る限り、常圧で  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  を合成した初めての報告である。

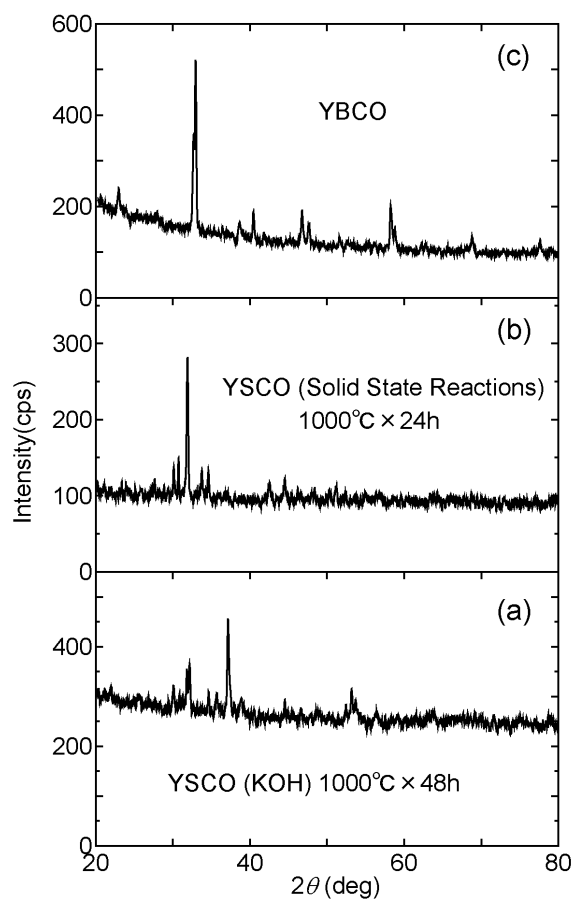


Fig. 3 X-ray diffraction patterns. (a) YSCO using KOH method, (b) YSCO using solid state reactions and (c) YBCO.

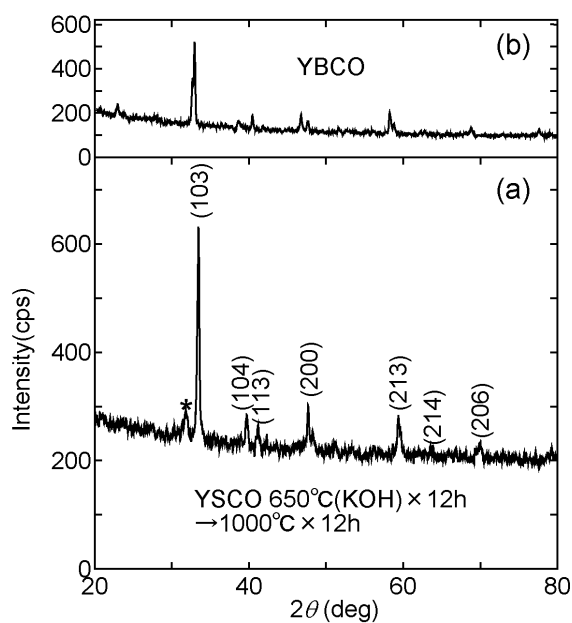


Fig. 4 X-ray diffraction patterns. (a) YSCO after refining and (b) YBCO.

一方、フラックスとして用いた水酸化カリウムの K が試料に取り込まれている可能性も否定できないため、今後詳しく組成分析を行う必要がある。また、我々の試料には Fig. 4 に \* で示すように  $2\theta = 32^\circ$  近傍にミラー指数がつけられない比較的強度の強い回折ピークがみられる。これはわずかな不純物による回折ピークと考えられ、本研究で合成された YSCO 試料では単相化が実現できていない。このピーク角度は、Fig. 3 (b) の固相反応法のメインピークとよく一致しており、 $\text{SrCuO}_2$  の可能性があると考えている。焼成条件や作製手順を精査することにより単相化を実現し、今後の超伝導特性の研究に発展させていくことが重要である。

#### 4. まとめ

本研究では、アルカリ金属水酸化物を用いて、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  を常圧で合成する方法を検討した。その結果、水酸化カリウムを溶媒として用いて  $650^\circ\text{C}$  の焼成で得た前駆体を、 $1000^\circ\text{C}$  で再焼成することにより、ほぼ単相の  $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  を常圧で合成することに初めて成功した。今後は試料の単相化を進めるとともに、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の超伝導特性を明らかにすることが、未だ明らかとなっていない高温超伝導発現機構の解明へ向けて重要である。

#### 謝辞

本研究の一部は、内田エネルギー科学振興財団の平成 30 年度試験研究費助成により行われた。

#### 文献

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B **64** 189-193 (1986).
- [2] 小池洋二, mater. res. **45** 593-597 (2006).
- [3] B. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. **29** L2180-2182 (1990).
- [4] O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, F. Licci, E. Gilioli, A. Gauzzi, A. Prodi, and M. Marezio, Phys. Rev. B **66** 132510 (2002).
- [5] 今井良宗, 加藤雅恒, 小池洋二, 固体物理 **43** 507-517 (2008).