

## アクチニド系超電導体の開発 (Ⅲ)

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  超電導体のU置換による  
超電導特性の変化とUのイオン半径

1990年8月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団

技術協力部 技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Evaluation and Patent Office

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo, Japan

©動力炉・核燃料開発事業団1990

## アクチニド系超電導体の開発 (Ⅲ)

### $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超電導体のU置換による超電導特性の変化とUのイオン半径

筆者氏名 加藤 正人<sup>1)</sup> 石黒 敏明<sup>2)</sup> 桜井 孝二<sup>3)</sup>  
河野 秀作<sup>1)</sup> 麻生 良二<sup>1)</sup> 船坂 英之<sup>1)</sup>  
和田 幸男<sup>1)</sup> 笹尾 信之<sup>1)</sup>

### 要 旨

90 K級の臨界温度を有する $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (Ln: 希土類及びY)は, Lnサイトに多くの希土類元素を置換できる。各Ln元素系の超電導体とUの置換体を合成し, 各系の特性の変化とUの置換効果を調べた。

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ と $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Ln: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)を固相反応法で合成した。各試料の超電導性, 構造に関する特性, 及び酸素などの組成比を調べた。

Ce, Pr, Tb, Luを除く系で超電導体で合成することができた。Ln元素が大きくなると, 格子定数が大きくなり酸素が欠損しやすくなる。これまで, 酸素欠損量が多い程, 臨界温度が下がることが報告されているが, 本研究においても欠損量が多い程, 臨界温度が下がる傾向にある。U置換体は, いずれの系も第2相が現われたが, Gd, Eu, Sm, Nd系で第2相は減少し, Uの固容量はEPMA分析よりLnサイトに3%である。このように, 各系の超電導特性, 結晶構造, 組成比など諸特性が, Ln元素のイオン半径との間により相関があることがわかった。

これらの結果, Lnサイトに存在する元素は, +3価を安定にとり, そのイオン半径が $1.045 \sim 0.866 \text{ \AA}$ である。また, Uは, Lnサイトへの固容量が3%であり, そのイオン半径は $0.93 \sim 0.96 \text{ \AA}$ である。

---

1) 核燃料技術開発部先端技術開発室  
2) 原子力技術 株式会社  
3) 瑞豊産業 株式会社

## 目 次

1. 緒 言	1
2. 実験方法	3
3. 実験結果	4
3-1 X線回折測定	4
3-2 電気抵抗測定による臨界温度の測定	4
3-3 SQUIDによるマイスナー効果の測定	5
3-4 熱分析測定	5
3-5 酸素分析	5
3-6 EPMA分析	5
4. 考 察	6
4-1 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の超電導特性と Ln 元素の役割	6
4-2 $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における 1-2-3 構造の安定性と超電導特性	7
5. 結 論	9
参考文献	10

## 表・図目次

表 1	酸化物超電導体のリスト	11
表 2	$Ln$ サイトの U 固溶量	11
図 1-1	$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の結晶構造	12
図 3-1	標準試料の X 線回折パターン	13
図 3-2	U 系試料の X 線回折パターン	14
図 3-3	$Ln$ 元素による格子定数の変化	15
図 3-4	$LnBa_2Cu_3O_y$ の電気抵抗率の温度依存性	16
図 3-5	$(Ln, U)Ba_2Cu_3O_y$ の電気抵抗率の温度依存性	17
図 3-6	$Ln$ 元素によるゼロ抵抗温度の変化	18
図 3-7	$LnBa_2Cu_3O_y$ のマイスナー効果	19
図 3-8	$(Ln, U)Ba_2Cu_3O_y$ のマイスナー効果	20
図 3-9	Sm 系の TG-DTA 曲線	21
図 3-10	$Ln$ 元素による斜方晶/正方晶変態 ( $P_1$ ) の変化	22
図 3-11	$Ln$ 元素による $P_2, P_3$ の変化	23
図 3-12	$LnBa_2Cu_3O_y$ の $Ln$ 元素による酸素量変化	24
図 4-1	$Ln_{0.8}U_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ における 1-2-3 相の割合	25
図 4-2	$Ln_{0.8}U_{0.2}Ba_2Cu_3O_y$ における超電導相の変化	26

## 1. 緒 言

1986年, Müller と Bednorz により20 Kの臨界温度を有する酸化物超電導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ が発見されて以来, その開発研究はめざましく進んだ<sup>(1)</sup>。その後, 90 K級の臨界温度を有する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO)が発見され注目を浴びた<sup>(2)</sup>。さらに, H. Maeda らにより105 KのBi系超電導体( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ )が発見された<sup>(3)</sup>。このような酸化物超電導体の開発は,  $\text{La} \rightarrow \text{Y}$ ,  $\text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ ,  $\text{Y} \rightarrow \text{Bi}$ ,  $\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ のように周期律表において同族の元素, または, 原子価数の同じ元素を置換することにより成し遂げられ, これまでに多くの超電導体が開発されてきた。表1に酸化物超電導体のリストを示すが, 多くの超電導体にランタノイド元素(Ln元素)が用いられているのに気がつく。ランタノイド元素は, 4f軌道に価電子を有しており, 5f軌道に価電子を有するアクチノイド元素と電子状態がたいへんよく似ている。また, 酸化物超電導体は, いずれもペロブスカイト構造であり, アクチノイド元素においてもペロブスカイト構造の化合物が数多く存在する。そのため, アクチノイド元素を構成元素とした酸化物超電導体の存在が期待される。我々は, アクチノイド元素の中から比較的扱いやすいUを選び, Uを含む酸化物超電導体の探索を行っている。そして, U系超電導体を開発するためのひとつのアプローチとして, 既存の超電導体においてイオン半径と電子価数の似た元素へのU置換を行ってきた。本研究では, 1-2-3構造を有する超電導体へU置換を行い, 置換の可能性を検討し, 今後の開発研究のための基礎データを得ることを目的とする。

図1-1に, 1-2-3構造を有するYBCO系超電導体の結晶構造を示す。YBCO超電導体は, 液体窒素温度以上(77 K)に臨界温度を有する物質の中では, 構造が比較的簡単のため, これまで様々な基礎物性研究がおこなわれてきた。特に, 各サイトに関する置換研究は精力的に行なわれてきた。我々は, これまでYBCO系超電導体へのU置換研究を進め, YサイトへのU置換を報告した<sup>(4)</sup>。UとYは, 周期律表において同族のⅢA族に属し, 電子状態とイオン半径の似た元素であるため比較的容易に置換することを期待した。しかし, UはYBCO系超電導体にほとんど固溶せずわずかな置換で第二相が現われた。その後, YにUが置換しない原因を+3価のYに, それより大きな価数のUを置換したため, 全体の陽イオンの価数が増加したためと考えた。そこで, Uと同時に+1価のRbを置換し, 全体の陽イオンの価数を一定にし, 超電導相を安定化することを報告した。その結果, 超電導相の单相化は出来ないが, Uと同量のRb置換で超電導相が安定化することを報告し, Uがおおよそ+4価で存在することを示唆した<sup>(5)</sup>。

一方, 多くの研究者により, Yサイトの置換研究において, Yに多くのランタノイド元素(Ln元素)を完全に置き換えられることが報告された<sup>(6)~(9)</sup> (Ce, Pr, Pm, Tbを除く)それらランタノイド系の超電導体は, その構造(1-2-3構造)の格子定数が各Ln元素のイオン半径の増加にともない単調に増加する。しかし, 臨界温度( $T_c$ )はほとんど変化せずに, いずれの系においても90 K級の $T_c$ を有する。また, 希土類元素の中でも+4価を比較的安定にとりやすいCe, Pr, Pm, Tbは超電導にはならない。1-2-3構造のYサイトに完全に置き換えることの出来る元素は, いずれも+3価

を安定にとり、周期律表においても同族の電子状態のよく似た元素である。それらの各Ln元素間の大きな違いは、イオン半径のみである。

Y(3価サイト)に置換しうる元素のイオン半径は、 $\text{La}^{3+}$ の1.045 Åから $\text{Lu}^{3+}$ の0.864 Åの広い範囲である。また、Uは+3から+6価の複数の価数を取りえ、そのイオン半径は $\text{U}^{3+}$ の1.04 Åから $\text{U}^{6+}$ の0.736 Åである。このように、1-2-3構造の3価サイトに完全に置き換えることの出来る元素のイオン半径とUのイオン半径は、ほぼ同じ範囲である。そこで、本研究では、各Ln元素系の1-2-3超電導体を合成し、さらに、3価サイトのLn元素の一部をUに置き換え、各Ln系におけるU置換の可能性と、各Ln元素間の1-2-3構造の安定性を評価した。さらに、各Ln元素間の大きな違いがイオン半径であるため、Ln元素へのU置換のしやすさは、UとLn元素とのイオン半径差に起因すると考えられる。すなわち、UとLn元素とのイオン半径が近いほど、それらは置換しやすくなると考えられる。そこで、諸特性をLn元素のイオン半径で整理することによりUの置換しやすいイオン半径を有するLn元素を調べ、1-2-3構造中に固溶しているUのイオン半径を見積った。

本研究で用いた各元素のイオン半径は、R. D. ShannonとT. C. Priwittらの値を用いた。<sup>(10),(11)</sup>

## 2. 実験方法

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  及び  $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  について、固相反応法により合成し、特性評価を行なった。Ln 元素には、Pm を除くすべての希土類元素 (La, Nd, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) と Y を用いた。原料には、CuO, BaCO<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 及び Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、Ce, Pr, Tb については、それぞれ CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> を用いた。純度は、いずれの試薬も 99.9% 以上である。各原料を総重量 3 g になるように秤量し、乳鉢によりエチルアルコール中で攪拌混合した。攪拌は、アルコールが完全に飛ぶまで行い、マッフル炉により 920 °C, 10 時間の仮焼結を行なった。その後、乳鉢により粉碎混合し、0.5 g の直径 10 mm の円盤状に加圧成形後、920 °C, 10 時間の本焼結を行ない各試料を得た。得られた試料について、X線回折、電気抵抗率、磁化率、熱分析、酸素分析及び EPMA 分析を行なった。

X線回折測定は、焼結体を乳鉢により粉碎し、粉末状試料により測定した。管球は CuK $\alpha$  線を用い、 $2\theta = 20 \sim 60 \text{ deg.}$  の範囲で測定した。電気抵抗率の測定は、試料を短冊状に切断し測定電流 3 mA で 4 端子法で行い、磁化率は、SQUID を用い 10 Oe の磁場中でのマイスナー効果の測定を行った。熱分析は、50 mg の粉末状試料を 200 ~ 1000 °C の範囲で 20 °C/min で測定し、DTA 及び TG 曲線を得た。酸素分析は、堀場製の非分散型赤外線吸収法を用いたセラミック中酸素分析により行い、EPMA 分析は 1 試料について、5 点の点分析を行ない U の固溶量を測定した。



### 3. 実験結果

各試料において、X線回折、抵抗測定、SQUID、熱分析及びEPMA分析を行った結果、以下の結果を得た。以後、Uを含まない試料を標準試料、Uを含むものをU系試料と呼ぶ。

#### 3-1 X線回折測定

図3-1に各標準試料の1-2-3構造を得られた試料のX線回折パターンを示す。標準試料は、Ce, Tb, Lu系を除いて1-2-3構造がほぼ単相パターンが得られており、Ce, Tb, Lu系は、1-2-3構造は全く存在せず、 $ABO_3$ 型のペロブスカイト構造である。1-2-3構造がほぼ単相で得られた系の回折パターンを比較すると、各系の主なピークにおいて、ピークの分離の割合が異なり、試料間の結晶構造が変化していることに気がつく。この変化は、各試料において斜方晶の度合いが異なるためである。

図3-2にU系試料の1-2-3構造が存在する試料のX線回折パターンを示すが、Ce, Tb, Lu系を除く系では、1-2-3構造からのパターンと第2相からのパターンが含まれている。第2相は主に $ABO_3$ 構造のパターンで同定する事ができ、その他にもわずかなCuOのパターンを確認できる。Ce, Tb, Lu系では複数の相が存在し、1-2-3構造は確認できなかった。

図3-3に各系の1-2-3構造の格子定数の計算結果を示す。格子定数の計算は回折パターンより最小2乗法により求めた。横軸にLn元素の+3価のイオン半径をとりa及びb軸をプロットした。白ぬきで標準試料の格子定数を示すが、Ln元素のイオン半径の増加にともない格子定数は単調に増加している。また、Ln元素がGdより大きな系ではa, b軸の格子定数が近づきLa系ではほぼ等しくなる。これは、Gdより大きな系ほど、正方晶に近づきLa系ではほぼ正方晶になることを示している。黒ぬりでU系試料の1-2-3構造の格子定数を示すが、変化の傾向は標準試料のものとはほぼ同じである。

#### 3-2 電気抵抗測定による臨界温度の測定

図3-4, 5に標準試料及びU系試料の電気抵抗率温度依存性をそれぞれ示す。Ce, Pr, Tb, Lu系は温度低下にともない抵抗が増大し絶縁体的な特性を示した。その他の標準試料は、La, Nd, Sm系を除いてほぼ90K級の臨界温度を有し、Nd, Sm系は40Kで転移した。La系では20Kで抵抗が下がり始めるが12Kまでゼロ抵抗にならなかった。(図3-4) U系試料は、標準試料の同じ系に比べ、Dy, Gd, Eu系において臨界温度が下がり、Nd, Sm系ではほぼ同じでLa系では高くなり40Kでゼロ抵抗を示した。その他のYb, Er, Tm, Ho, Y系では90K級の臨界温度を示すが、ゼロ抵抗付近に残留抵抗が存在する。(図3-5)

図3-6に各系のゼロ抵抗温度をLn元素のイオン半径に対してプロットした。イオン半径の比較的小さな系ではほぼ90K級の臨界温度を示すが、標準試料ではGd系、U系試料ではDy系より

イオン半径の大きな系ほど臨界温度が低下する。また、標準試料とU系試料の臨界温度を比較するとLa系を除いてU系試料の方が低い温度でゼロ抵抗になる。

以下の実験は、超電導転移の現われないCe, Pr, Tb, Lu系を除く系で行なった。

### 3-3 SQUIDによるマイスナー効果の測定

標準試料及びU系試料のマイスナー効果の測定結果を図3-7, 8に示す。上から順にLn元素のイオン半径の大きな順に示すが、イオン半径の比較的小さな系ではシャープな転移を示し、大きな系では転移はブロードになり転移開始温度が下がる傾向にある。マイスナー効果の強度は、標準試料の方が弱い。

### 3-4 熱分析測定

図3-9にSm系の標準試料とU系試料のDTA曲線及びTG曲線を示す。他の系のTG-DTA曲線もほぼ同様な傾向である。1000℃からの冷却中の曲線を示すが、標準試料の曲線にはピークP<sub>1</sub>とP<sub>2</sub>が現われるが、U系試料にはそのほかに950℃付近に大きな重量減少をともなうピークP<sub>3</sub>が存在する。P<sub>1</sub>については、斜方晶/正方晶変態に起因するピークと報告されている。La系にはP<sub>1</sub>は現われなかった。図3-10にピークP<sub>1</sub>をLn元素のイオン半径に対してプロットした。P<sub>1</sub>は、標準試料及びU系試料ともにLn元素のイオン半径が大きくなるほど低くなり、その変化は、Gd系を境に2本の直線で表すことが出来る。また、Gd系より大きな系では標準試料に比べU系試料の方が低い傾向にある。図3-11にP<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>をLn元素のイオン半径に対してプロットした。大きな重量減少を伴うP<sub>3</sub>は、イオン半径が大きいほど高くなりSm系をピークに下がる。

### 3-5 酸素分析

酸素分析は、1-2-3構造がほぼ単相で得られた標準試料のみで行なった。Ln, Ba, Cuの各元素のモル比を1:2:3としたときの酸素のモル比を求めた。図3-12に酸素のモル比をLn元素のイオン半径で整理した。図に示すようにイオン半径が大きくなるほど酸素量が減る傾向にある。言い替えば、イオン半径が大きいほど酸素欠損量が増加する傾向にある。

### 3-6 EPMA分析

U系試料の1-2-3相のU固容量を測定した結果、Dy, Gd, Eu, Sm, Nd, La系でUを測定でき、その結果を表2に示す。それ以外の試料では、1-2-3相中にUを確認できなかった。Ln元素とUを合わせて1としたときのU量で示した。Uの量がわずかであるため精度的に固容量の大きさを評価しにくいだが、Sm系とGd系で最も大きくなる傾向に有り、その固容量はおよそ0.03である。

## 4. 考 察

### 4-1 LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の超電導特性とLn元素の役割

LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>において、Ce, Tb, Lu系では1-2-3構造を合成することができず、さらに、Pr系においては1-2-3構造がほぼ単相で得られるものの超電導転移は現われなかった。この原因は、Ce, Tb系については、他のLn元素が+3価を安定にとるのに対して+4価で安定に存在するため1-2-3構造を維持できないことに起因すると考えられる。また、Pr系についても+3~4価で存在するため構造を変えるにはいたらないものの、+4価のPrがホール濃度を減少させ超電導転移が起こらなくなることが報告されている。<sup>(12)</sup> Luについては+3価で安定に存在するものの、これまで、90K級の臨界温度を有することが報告されているが、バルク状試料の超電導単相試料は合成されていない<sup>(8)</sup>。この原因については後述する。

臨界温度の測定において、Ln元素のイオン半径がGdより大きいと急に臨界温度が下がる傾向にあることを示した。(図3-6)また、図3-3の格子定数の変化をみると臨界温度の下がり始めるGdを境に臨界温度が低いほどその構造が正方晶へ近づく。12Kまでゼロ抵抗にならなかったLa系では、ほぼ正方晶の構造で存在する。さらに、酸素量の変化をみると臨界温度の低い系ほど酸素欠損量が多い。R. J. Cavaらは、YBCO超電導体において、焼成条件を変えることにより酸素量を変化させ超電導特性の測定をした。その結果、酸素欠損量が多いほど結晶構造が正方晶へ近づき臨界温度が下がることを報告した。<sup>(13)</sup> この報告は、本研究における酸素量と結晶構造及び臨界温度の傾向とたいへんよく一致する。しかし、本研究では、各系において焼成条件は一定であり酸素欠損量が変わるような処理は施していない。よって、各系における酸素量の変化は、Ln元素の違いによるものと考えられる。各Ln元素の1-2-3構造における酸素のノンストイキオメトリーの研究はM. Kogachiらによって行なわれ、Ln元素のイオン半径と相関があることを示した。<sup>(13)</sup> このような現象は、次のように理解できる。

各Ln元素間の大きな違いはイオン半径である。ここで、話を簡単にするため、Ln元素を変えることにより変化する特性は、Ln元素のイオン半径差に起因する格子定数の変化のみとして考える。Ln元素を変えることにより1-2-3構造の格子定数は図3-3に示したようにイオン半径にともない単調に変化する。イオン半径の大きな元素、例えばLaのような元素を用いると格子を大きくするため、Laから離れたサイトに位置する酸素は、その周りの元素との距離が長くなるため、結合力が弱まり抜け易くなる。よって、同じ条件で焼成してもLn元素のイオン半径が大きいほど酸素欠損量が多いと理解できる。さらに、酸素の抜けるサイトにより構造が変化し、ホール濃度が減少するため、臨界温度も変化すると理解できる。逆に、Luのようなイオン半径の小さな系では、格子を小さくし過ぎるため1-2-3構造が形成しにくくなると考えられる。A. OOTAらはYBCO系超電導体のYサイトに88%のLuを置換しほぼ単相のバルク試料を得、それ以上の置換では超電導相が存在しないことを報告した。<sup>(14)</sup> Lu<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>のイオン半径はそれぞれ0.861及び0.90 Åであ

るので88% Lu置換体の+3価サイトの元素の平均イオン半径は、 $0.866 \text{ \AA}$ となる。この値は、ちょうど  $\text{Lu}^{3+}$  と  $0.878 \text{ \AA}$  の  $\text{Yb}^{3+}$  のイオン半径の間である。本研究においてもLu系では超電導体を合成できなかったが、Yb系では90 K級の臨界温度を有する1-2-3構造を合成でき、A. OOTAらの結果とよく一致する。

このように+3価サイトの元素は1-2-3構造を維持するためにそのイオン半径が重要である。また、イオン半径により各系における酸素のノンストイキオメトリーが変化する。ただし、各Ln系における1-2-3構造の酸素のノンストイキオメトリーや結晶構造及び超電導特性が変化することは、Ln元素のイオン半径だけではなく電子状態など他の物性と複雑に絡み合っており、イオン半径だけでは正確に説明がつかないことは確かである。

#### 4-2 $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における1-2-3構造の安定性と超電導特性

各U系試料は、図3-2にX線回折パターンを示したようにいずれの系においても1-2-3構造からのパターンの他に第2相からのパターンが現れている。そこで各系において各相の回折ピークの積分強度から1-2-3構造の割合の変化を求めた。計算には1-2-3構造の(013)+(110)の積分強度( $I_1$ )と第2相の矢印のピーク( $I_2$ )を用い以下の式により求めた。

$$W = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \times 100 (\%)$$

この計算方法はたいへんおおまかな手法であるが、定性的な評価をするには十分な手法である。その結果を図4-1に示す。1-2-3構造はLn元素のイオン半径が増加するにしたがい直線的に増加し、Gd系をピークにそれより大きな元素の系ではわずかに減少する。このように1-2-3構造の割合の変化はLn元素のイオン半径とたいへん良い相関があり、Gd系でUが最も置換しやすいと考えられる。

図3-8に各U系試料のSQUIDによるマイスナー効果の測定結果を示した。U系試料には、いずれにも第2相が存在しているため、標準試料のマイスナー効果と比べ強度が小さい。ここで、各U系試料の超電導相の割合の変化を調べるため、マイスナー効果の強度を1-2-3構造がほぼ100%存在する各系の標準試料の強度で標準化した。その結果を図4-2に示す。SQUIDによる測定の強度は、純金属のような第1種超電導体では、超電導相の割合を定量的に評価できるが、酸化物超電導体のような第2種では定量性が余り良くない。しかし、定性的な評価をするには、十分であると考えられる。図4-2に示したようにLn元素のイオン半径がYbからDyまで大きくなるほど超電導相は増加し、図4-1に示したX線による1-2-3構造の割合の変化とたいへんよく一致する。しかし、Gdより大きな系では図4-1に示した1-2-3構造の割合がそれほど変化していないにも拘らず、超電導相は図4-2に示すように急激に減少する。これは、Dy系より小さな系では、Uは1-2-3構造に余り固溶せず第2相として存在するため1-2-3相は標準試料のものと同じ超

電導特性を有する。よって、Yb から Dy 系では 1-2-3 構造 (図 4-1) と、超電導相 (図 4-2) の割合の変化はよく一致する。Gd より大きな系で 1-2-3 構造と超電導相の割合の変化が一致しなくなるのは、1-2-3 構造に U が固溶したため超電導特性が悪化し、マイスナー効果の特性が悪くなったためと考えられる。

図 3-9 に U 系試料の TG-DTA 曲線を示し、図 3-11 に  $P_2$ ,  $P_3$  温度の Ln 元素のイオン半径にともなう変化を示した。 $P_3$  は、U 系試料のみに現れるため、第 2 相 (U を含む化合物) の析出に起因すると考えられる。 $P_3$  の温度は、U が 1-2-3 構造に固溶していると考えられる Gd よりイオン半径の大きな系で高くなっており、Sm 系でもっとも高い値を示す。これは、これらの系で U を含む 1-2-3 構造が比較的安定に存在し易くなるため、第 2 相が不安定になり、析出温度が高くなるためと考えられる。図 3-10 に示した  $P_1$  は、斜方晶/正方晶変態に起因するピークであることが報告されている。U 置換体は、Gd より大きな系で、標準試料の  $P_1$  の温度とズレが生じ、U が固溶していることが影響していると考えられる。

このように U 系試料の諸特性は Ln 元素のイオン半径とたいへん良い相関があり、いずれの実験結果も、Gd 系より大きな系で U が固溶していることを示唆している。また、前述のように各 Ln 元素間の大きな違いは、イオン半径のみである。よって、諸特性の変化は、Ln 元素と U のイオン半径差に起因した置換のしやすさが、各系において異なるためと理解できる。例えば 1-2-3 構造の少ない Yb 系は U のイオン半径と Yb のイオン半径が大きく異なるため、U は 1-2-3 構造に固溶するよりは他の相を形成し易くなり第 2 相が増加すると考えられる。Ln 元素のイオン半径が大きくなるほど、言い替えば Ln 元素のイオン半径が U に近づくほど第 2 相が減少し 1-2-3 構造が増加する。そして、1-2-3 構造の割合が最も大きくなる Gd から Sm 系では、U と各 Ln 元素のイオン半径がほぼ似た値で存在し、U が 1-2-3 構造に固溶しやすいと理解できる。確かに、表 2 で示したように Gd, Eu, Sm, La 系で 1-2-3 相中に U の存在を確認し、他の実験結果でも U が固溶したためと考えられる特性の変化が現れている。これらの系で U の固溶量は Ln サイトに 3% 未満である。

## 5. 結 論

希土類元素及びYを用いて、1-2-3構造の超電導体を固相反応法で合成し、Ce, Pr, Tb, Lu系を除く系において超電導体が合成できた。各系の超電導特性、構造に関する特性、及び酸素量の変化をLn元素のイオン半径で整理した。その結果、各系における超電導特性の変化は、Ln元素のイオン半径に起因する格子定数の変化により、酸素のノンストイキオメトリーが異なるためであると考えられる。大きなLn元素、例えばLaのような元素を用いると、格子が大きくなり酸素が欠損しやすい構造をとる。そして、酸素欠損にともないホール濃度が減少し、臨界温度が下がる。

さらに、各超電導体のLnサイトに2割のUを置換したところ、いずれの系においても第2相が現れ、抵抗が増大し、臨界温度は低下した。第2相の割合は、Ln元素のイオン半径で整理でき、Gd～Sm系で最も第2相が減少した。Gd, Eu, Sm, Nd, La系でUが固溶したことに起因する超電導特性の変化が現れた。Uの固溶量は、Lnサイトに3%以下である。Uの固溶しやすさが、Ln元素のイオン半径で整理できることから、Uは比較的固溶しやすいGd～Smと似たイオン半径で存在し、1-2-3構造に固溶しているUのイオン半径は、 $0.93 \sim 0.96 \text{ \AA}$ の範囲内と考えられる。

参 考 文 献

- (1) J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys. B.* 64 (1986) 189
- (2) M. K. Wu, J. R. Ashburn et. al., *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987)
- (3) H. Maeda, Y. Tanaka et. al., *J. A. P.*, 27, 2 (1988) L209
- (4) 加藤正人, 麻生良二 PNC TN8410 89-039 (1989) 7
- (5) 加藤正人, 笹尾信之 PNC TN8410 89-067 (1989) 12
- (6) P. H. Horr, R. L. Meng, Y. Q. Wang et. al., *Phys. Rev. Lett.*, 58 (1987) 1981.
- (7) S. Ohsima, H. Isida, T. Wakiyama, *J. J. A. P.*, 28, 3 (1989) 324
- (8) J. W. Lynn, W-H. Li, *J. Appl. Phys.* 64, 11 (1988) 6065
- (9) D. Shannon, T. C. Prewitt *Acta. Cryst.*, B25 (1969)
- (10) D. Shannon, T. C. Prewitt *Acta. Cryst.*, B26 (1970)
- (11) K. Kinoshita, A. Matuda et. al., *J. J. A. P.*, 27, 9 (1988) L1642
- (12) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen *Phys. Rev. B.* 36, 10 (1987) 5719
- (13) M. Kogachi et. al., *J. J. A. P.*, 28, 4 (1989) L609
- (14) A. Oota, Y. Sasaki et. al., *J. J. A. P.*, 27, 8 (1988) L1425

表 1. 酸化物超電導体のリスト

系	臨 界 温 度
La-A-Cu-O (A:Ba, Sr, Ca)	40 K
Ln-Ba-Cu-O	90 K
Bi-Sr-Ca-O	110 K
Tl-Ba-Ca-Cu-O	125 K
Ln-Ce-Cu-O (Ln:Nd, Pr, Sm)	30 K
Nd-Ce-Sr-Cu-O	30 K
Pb-Sr-Y-Cu-O	65 K
Bi-Sr-Ln-Cu-O	40 K
.	.
.	.
.	.

表 2. Ln サイトの U 固溶量

Ln 元素	U 固溶量 : x
La	0.013
Nd	0.035
Sm	0.035
Eu	0.035
Gd	0.031
Dy	0.027



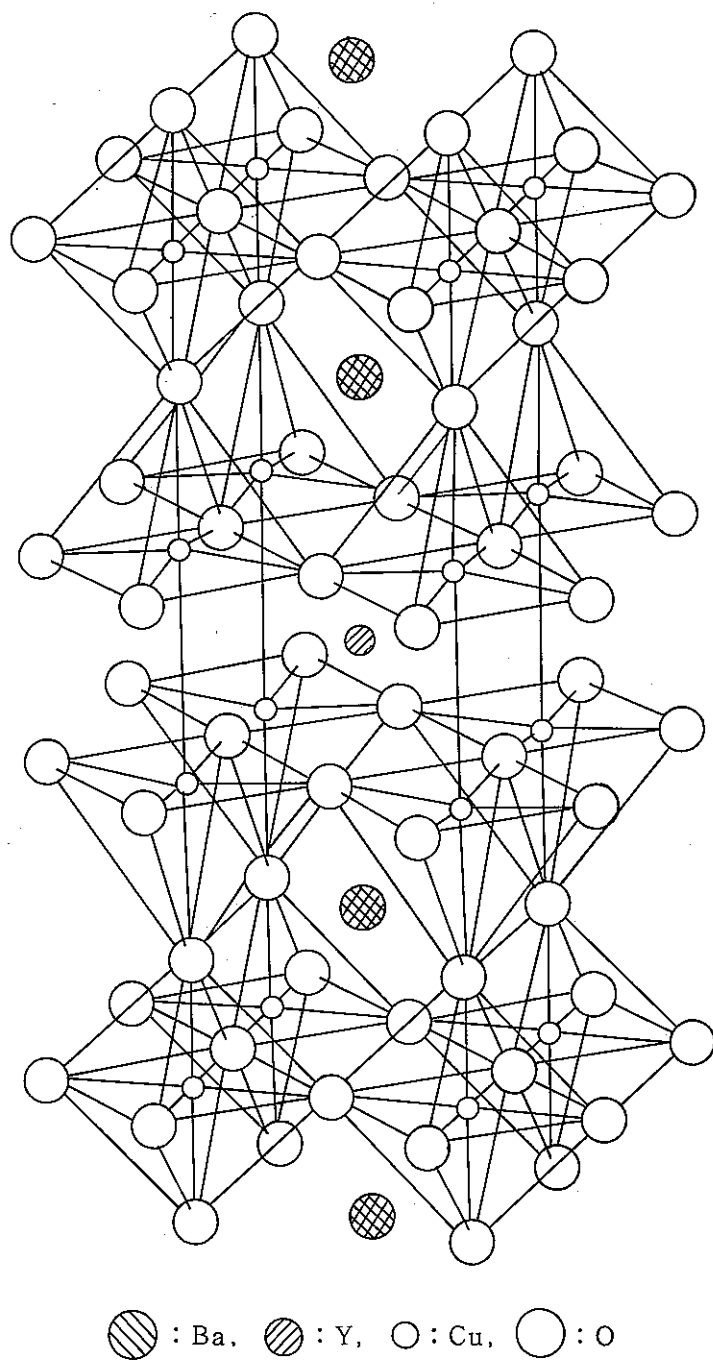


図1-1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の結晶構造

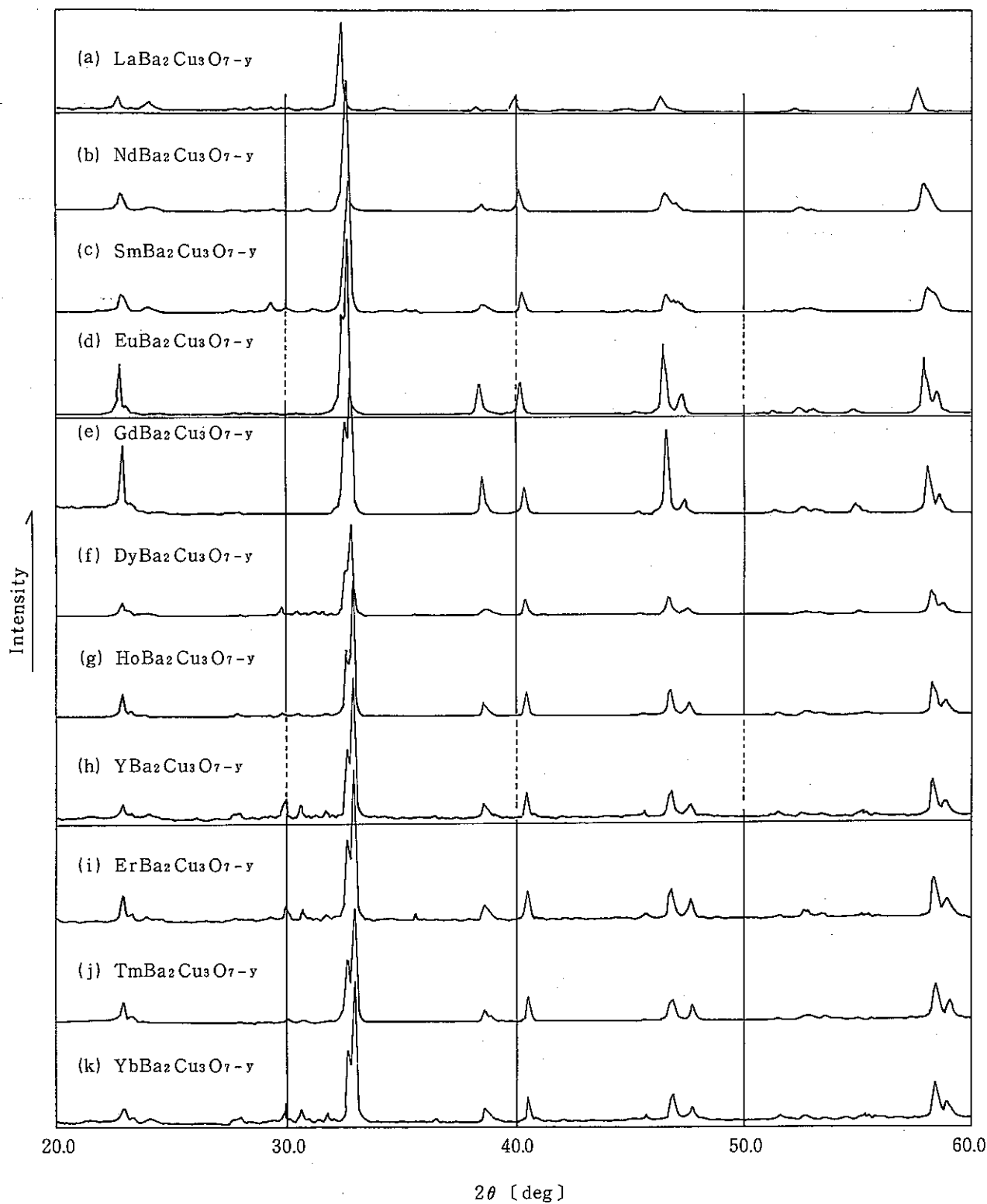


図3-1 標準試料のX線回折パターン

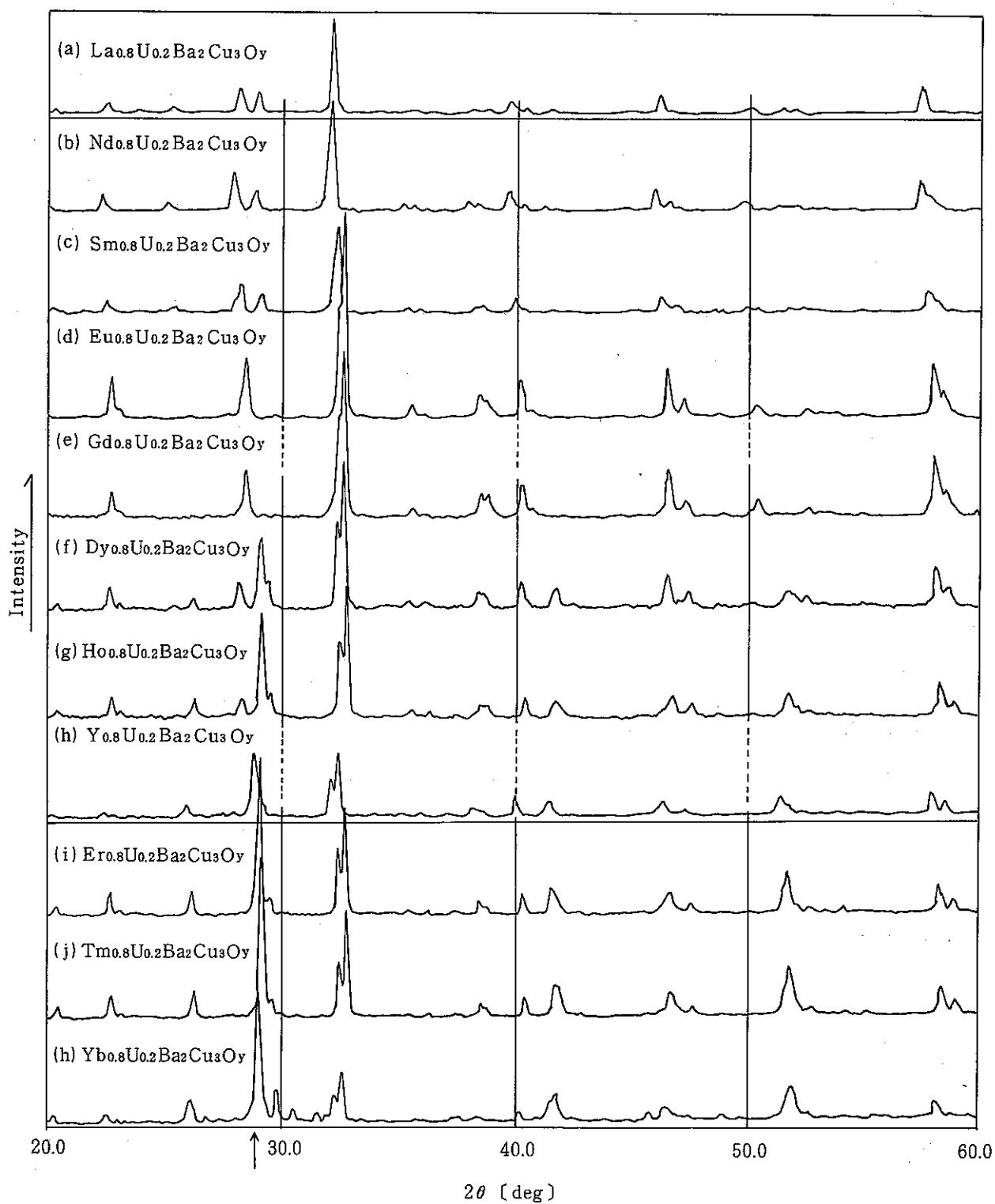


図 3-2 U系試料のX線回折パターン

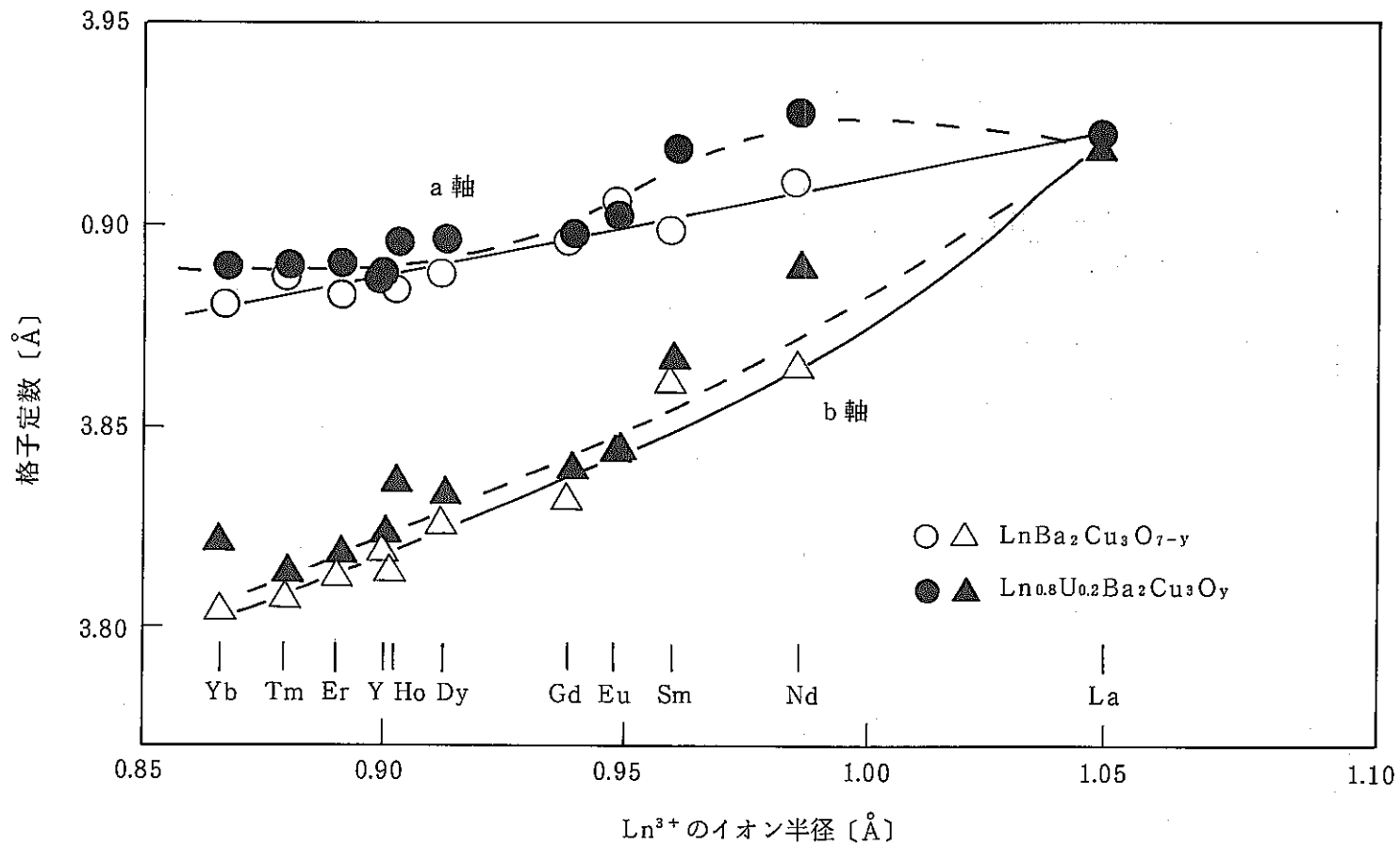


図3-3 Ln元素による格子定数の変化

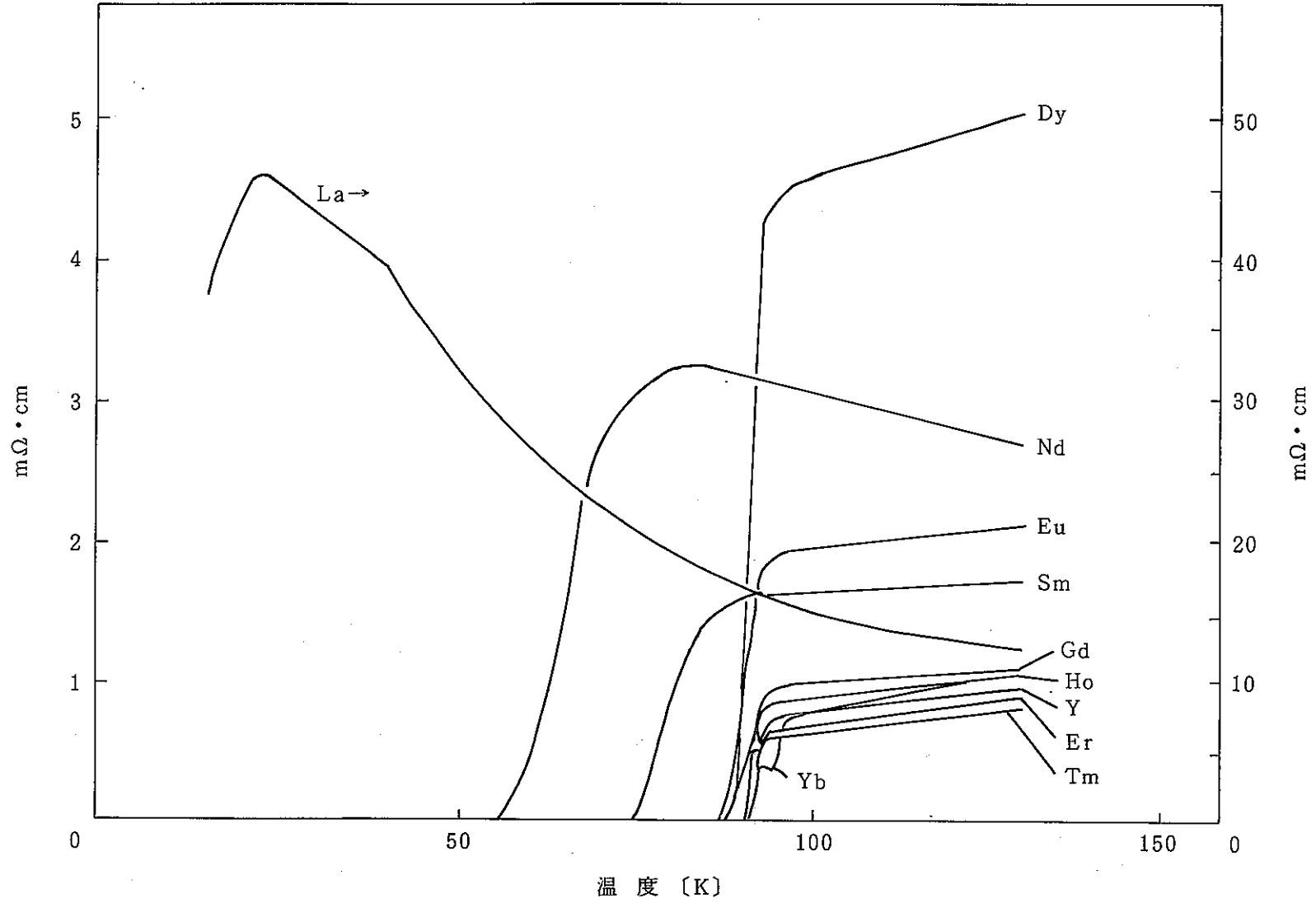


図3-4  $LnBa_2Cu_3O_y$  の電気抵抗率の温度依存性

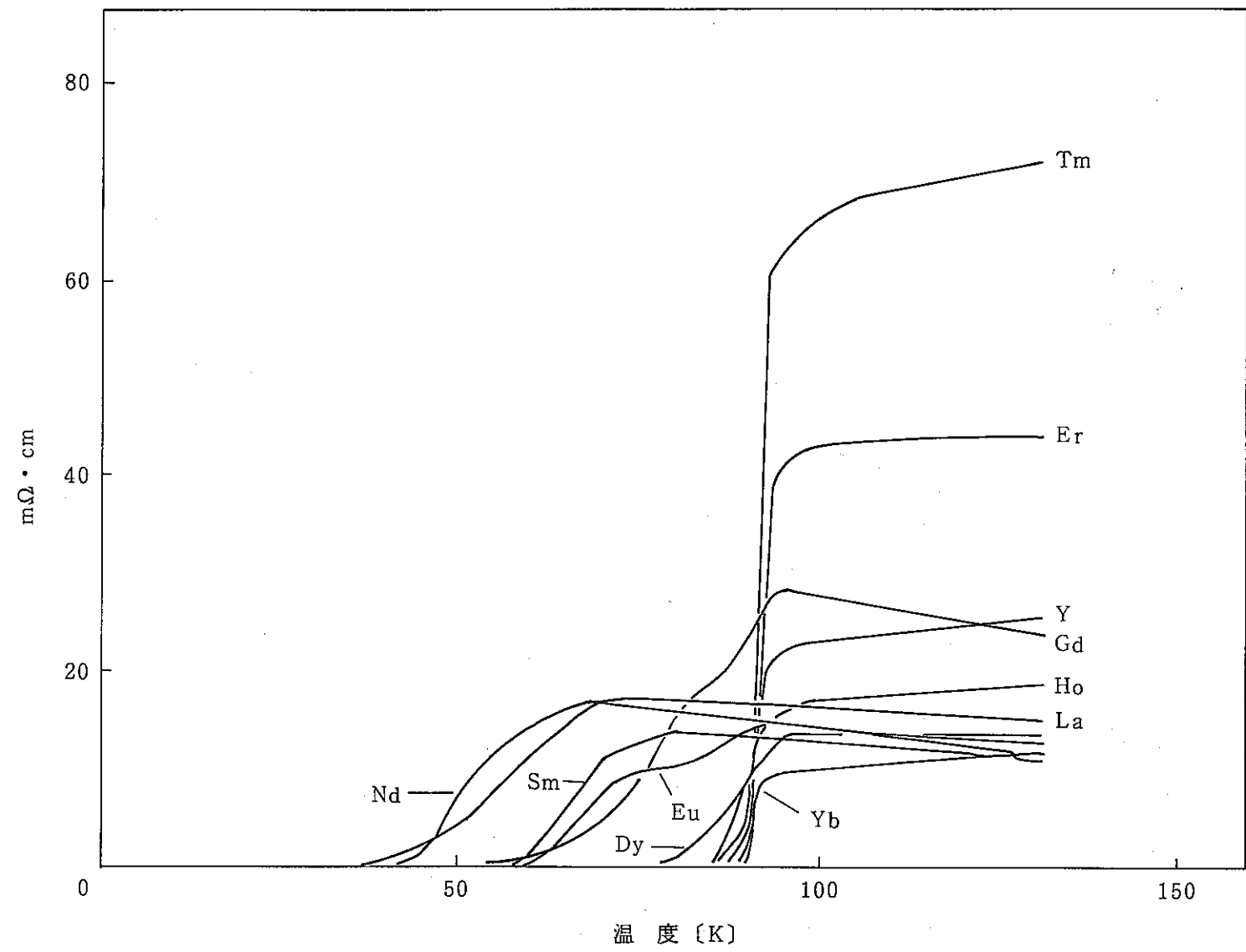


図3-5 (Ln, U)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の電気抵抗率の温度依存性

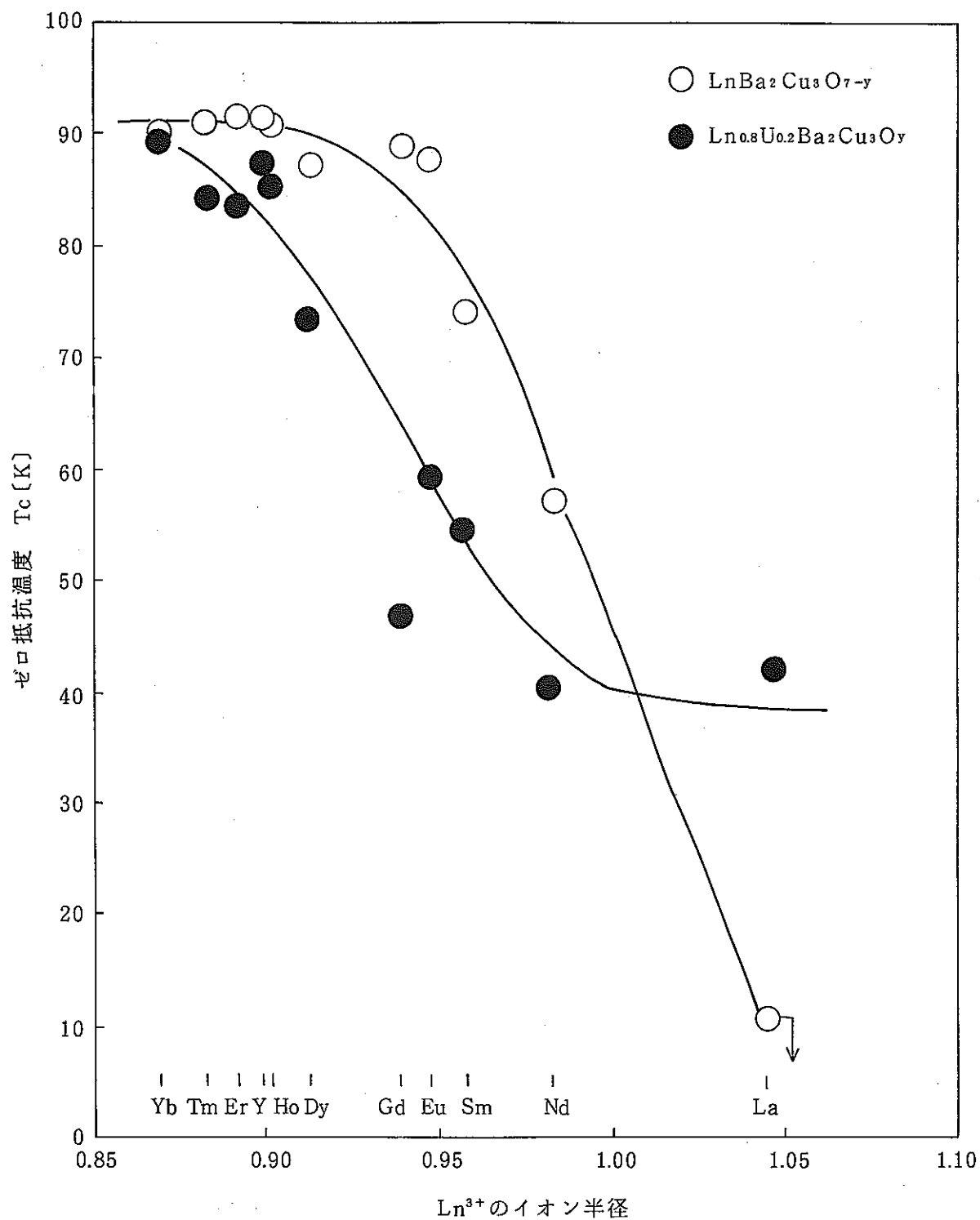


図3-6 Ln元素によるゼロ抵抗温度の変化

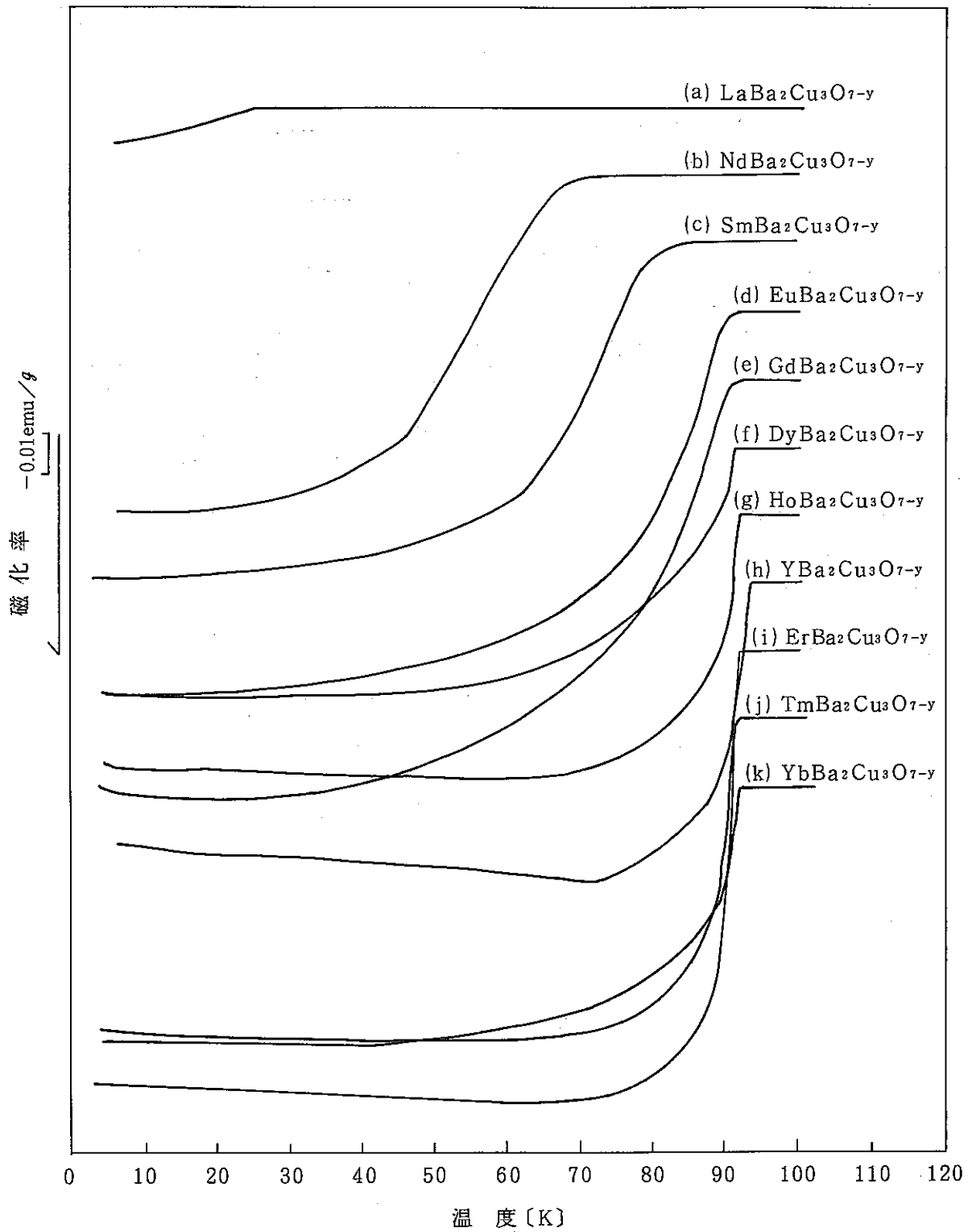


図3-7  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  のマイナー効果



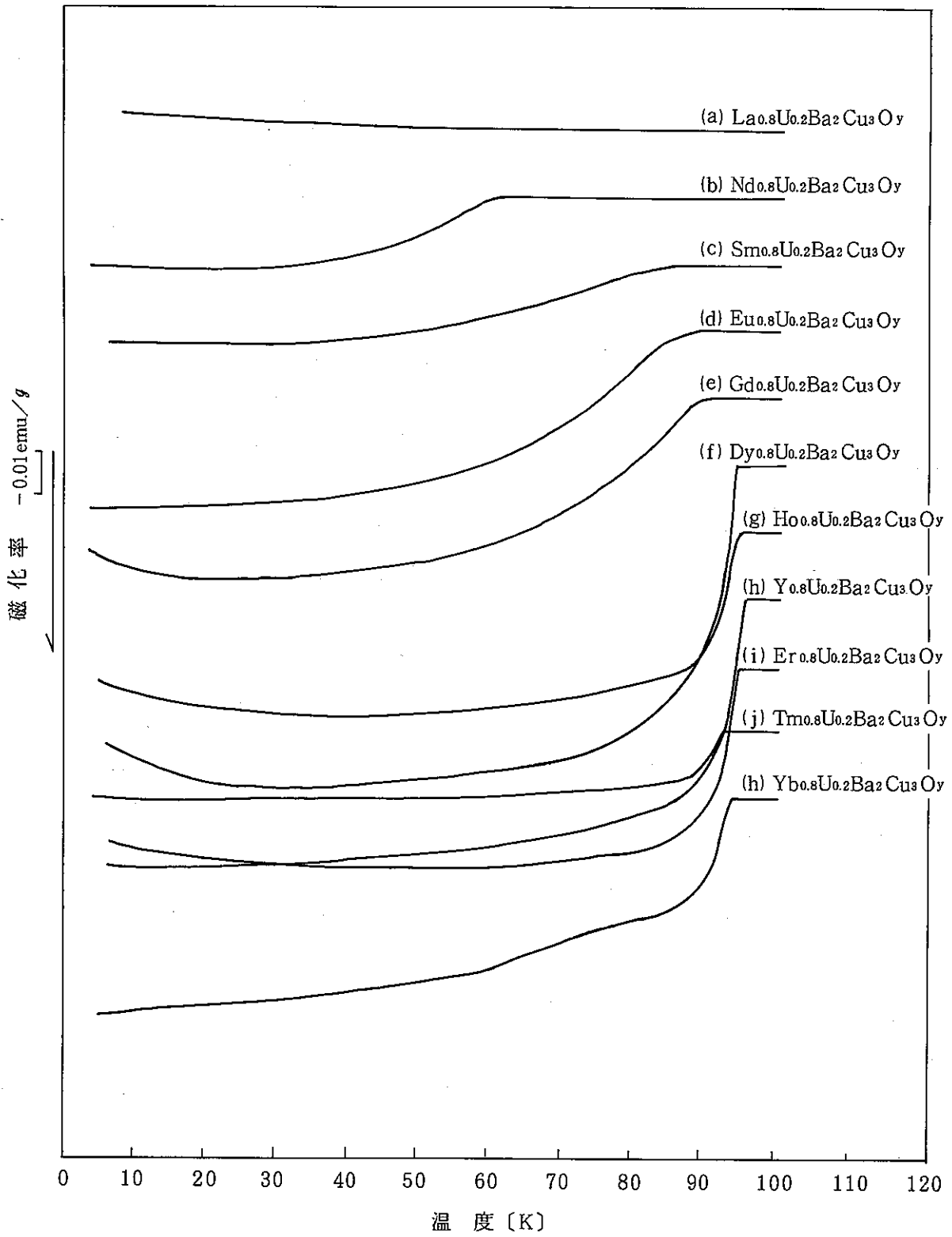


図 3-8  $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  のマイスナー効果

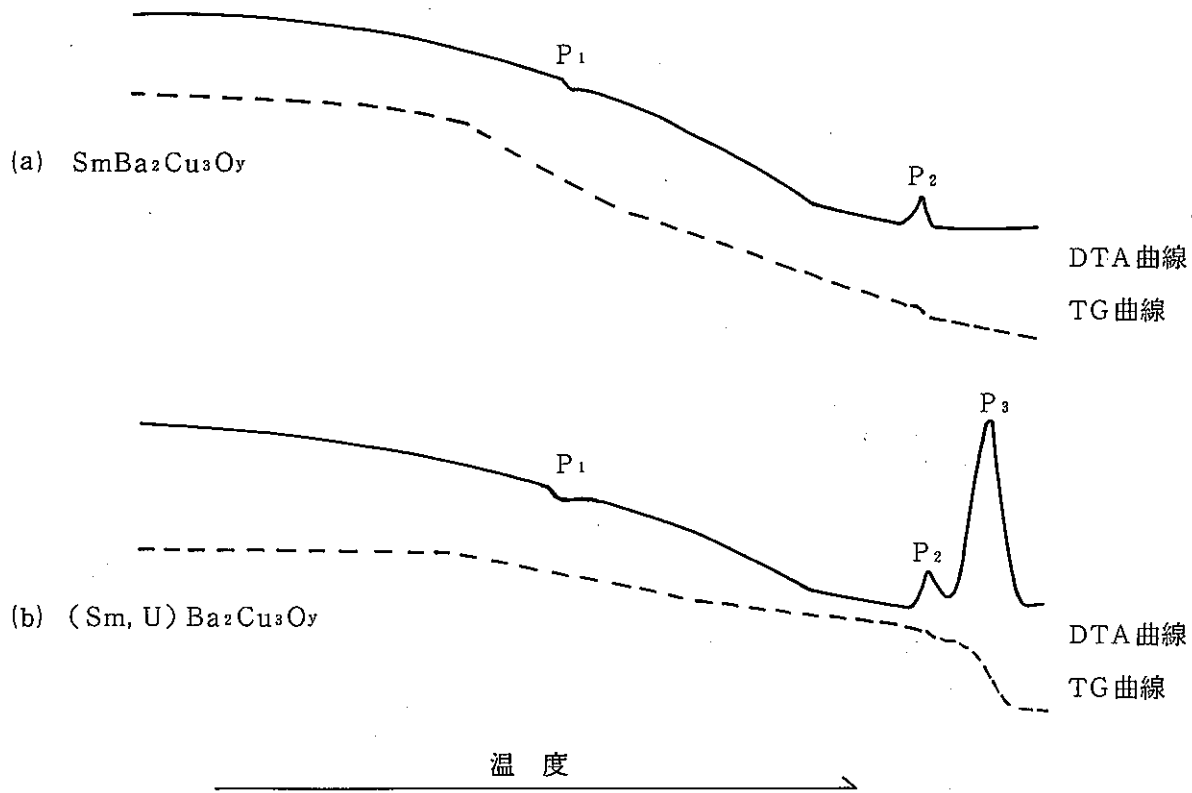


図3-9 Sm系のTG-DTA曲線

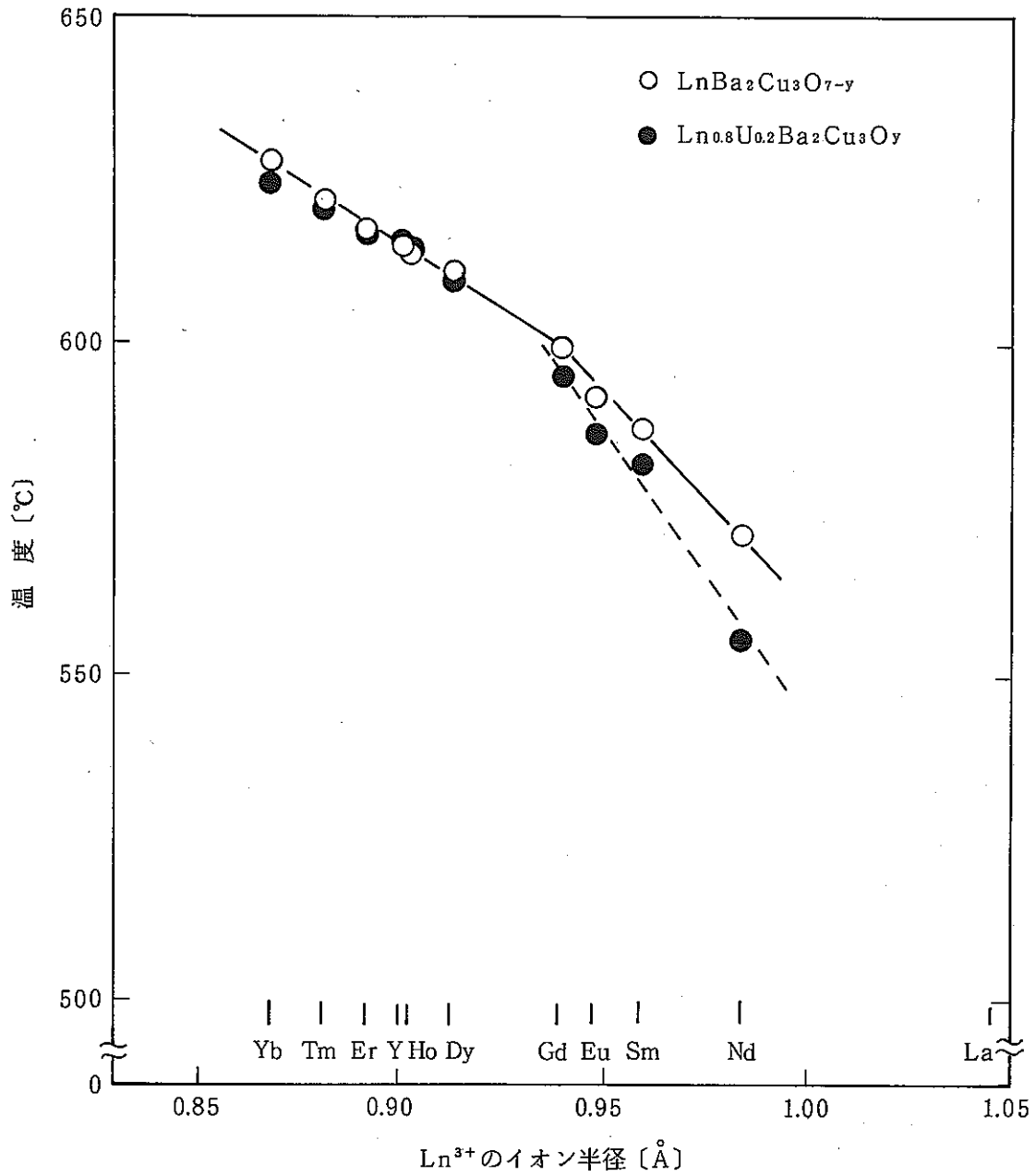


図3-10 Ln元素による斜方晶/正方晶変態 ( $P_1$ ) の変化

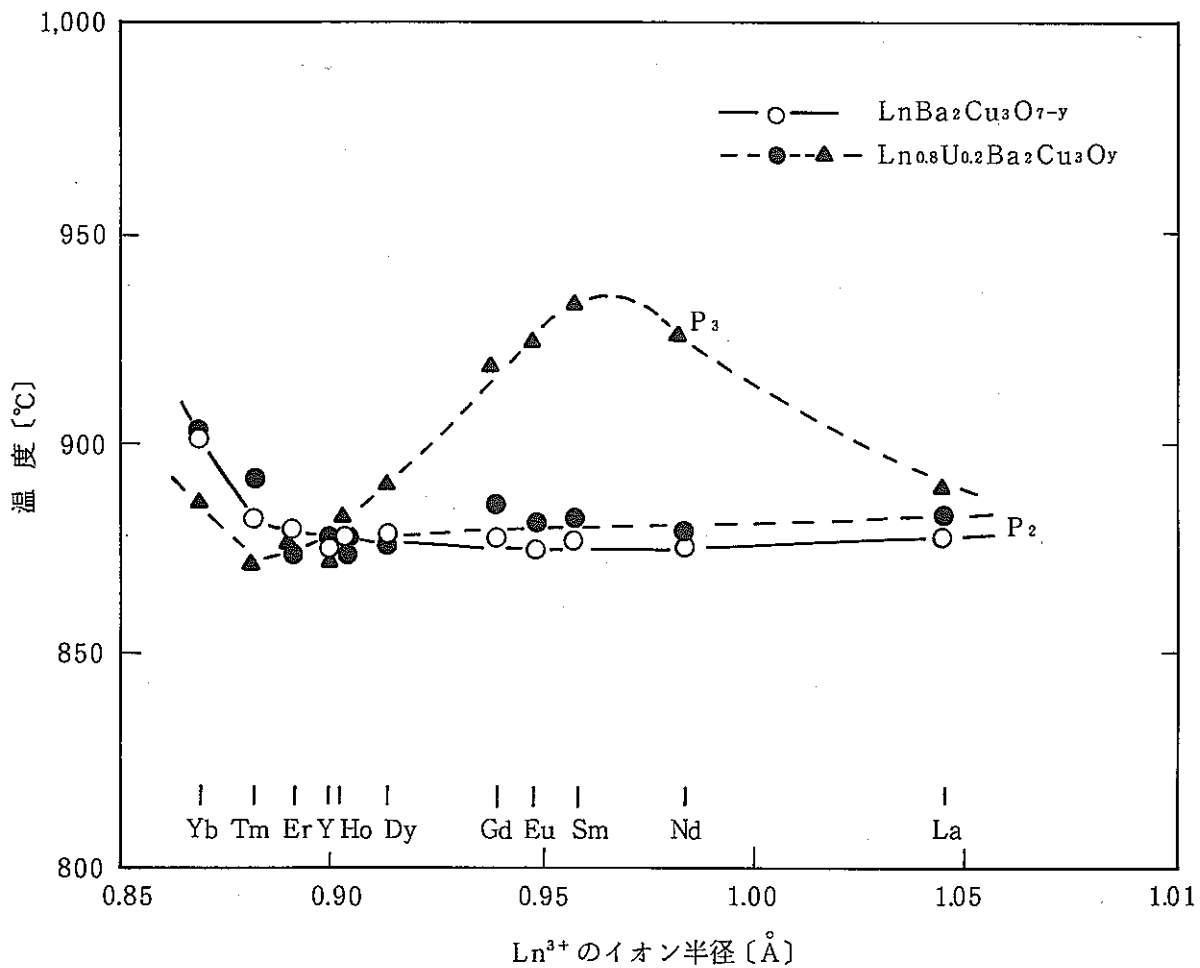


図3-11 Ln元素によるP<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>の変化

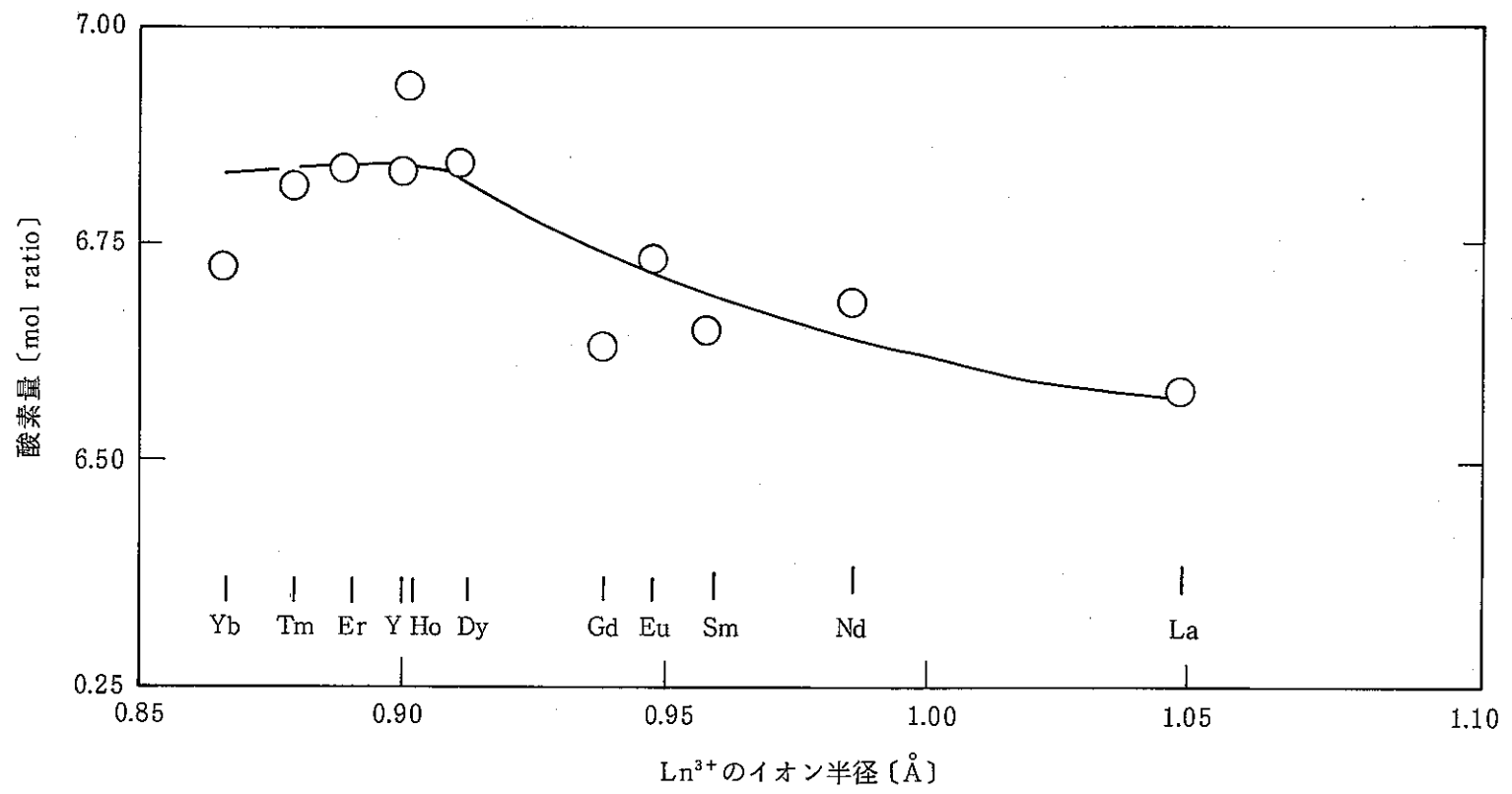


図3-12 LnBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>のLn元素による酸素量変化

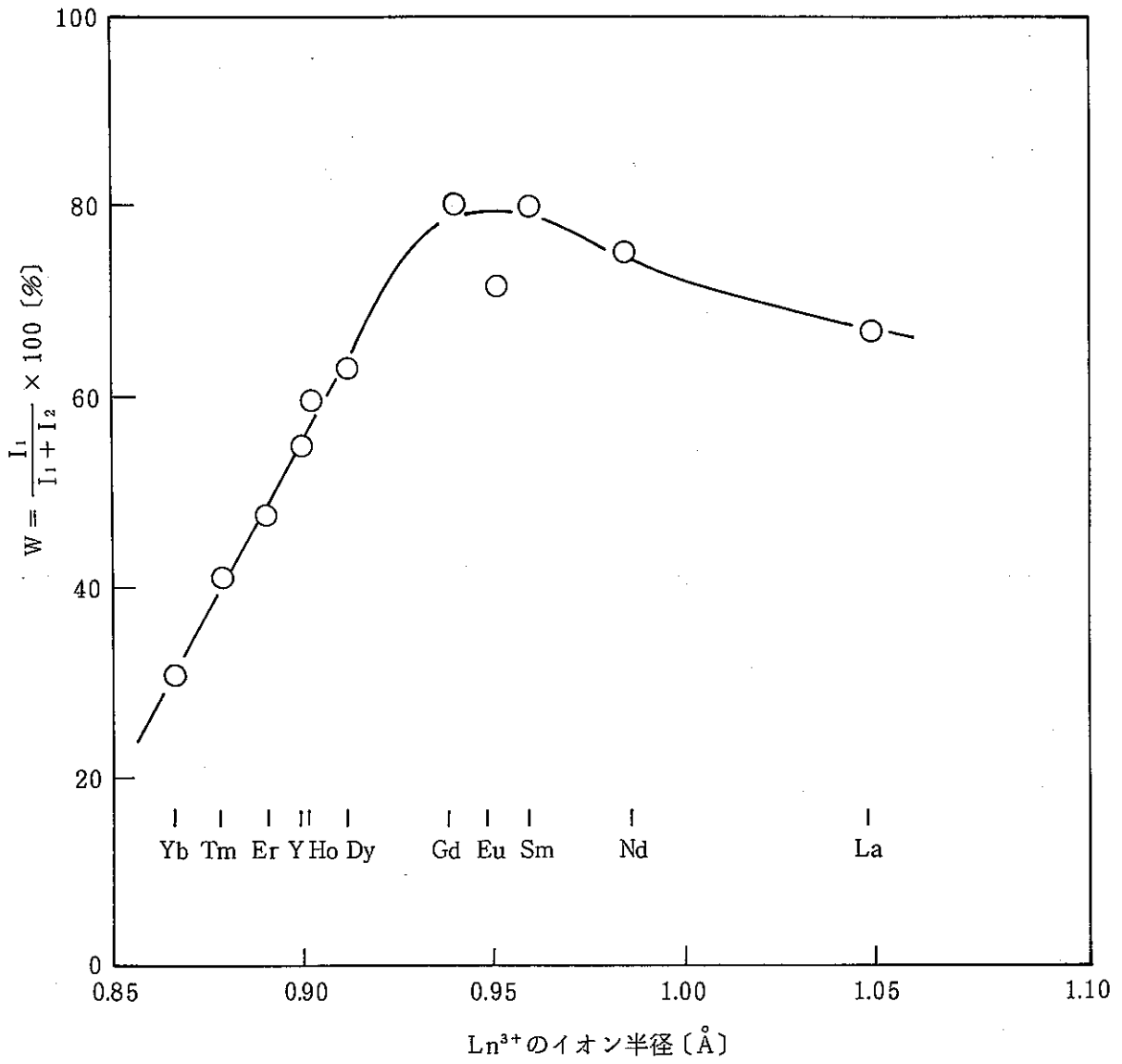


図 4-1  $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  における 1-2-3 相の割合

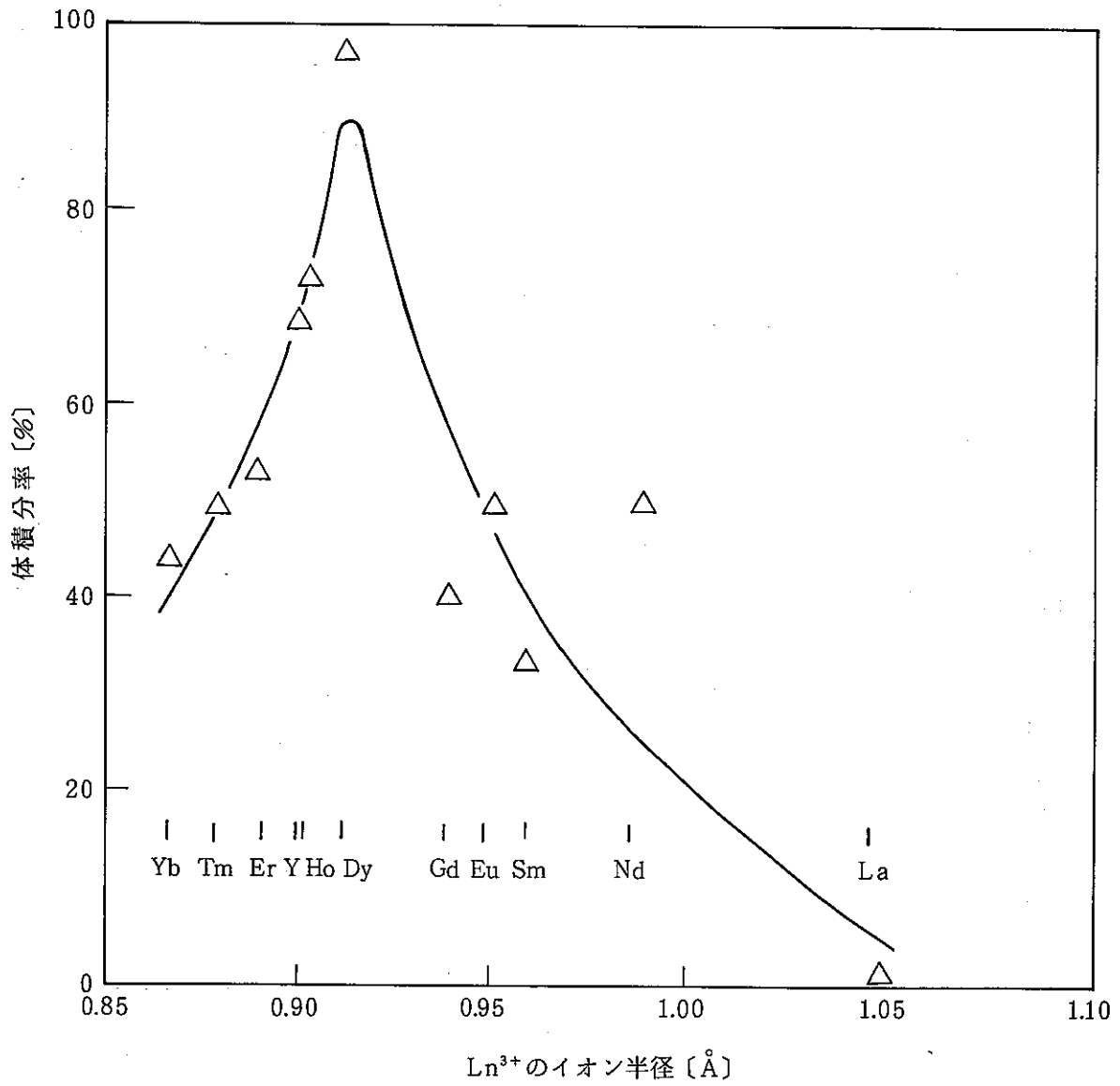


図4-2  $\text{Ln}_{0.8}\text{U}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  における超電導相の割合