

## 酸化物超伝導体の熱分析

菊地昌枝

(平成5年1月6日受理)

## Thermal Analysis of Superconducting Oxides

Masae Kikuchi

(Received January 6, 1994)

A review of the thermal analysis of high- $T_c$  superconducting oxides is presented. Search for synthesis condition, the determination of oxygen contents by hydrogen reduction, the absorption and desorption of oxygen, the relation between oxygen contents and superconductivity or structure, and the thermal stability in ambient gas, are briefly discussed.

熱分析とは、物質を一定の条件で加熱または冷却し、物理的あるいは化学的変化を温度の関数として測定する手段と定義されており、様々な方法がある。本文では熱重量分析(TG)および示差熱分析(DTA)を用いた酸化物超伝導体の研究のみに絞って紹介したい。

1986年BednorzとMüller<sup>1)</sup>による高温超伝導酸化物の発見後、次々と新しい型の超伝導体が報告され<sup>2)-5)</sup>、超伝導転移温度( $T_c$ )も30Kから120Kまで上昇した。これまでに報告されている酸化物超伝導体をTable1に示した。何れの超伝導体も銅を含み、 $Nd_2CuO_4$ 型構造<sup>6a)</sup>および無限層構造<sup>6b)</sup>の酸化物を除きすべて正孔をキャリアとした酸化物で、ペロブスカイト構造が基本となっている。La系、Y系は比較的イオン結晶的であるが、層状構造超伝導体のBi系、Tl系、Pb系ではそれぞれ( $Bi_2O_{2+\delta}$ )、( $Tl_2O_2$ )、( $PbO-Cu-PbO$ )層がペロブスカイト層あるいはフルオライト層と積層することにより構成されており、その層状性の故に共有結合性が強まっていると思われる。

超伝導性に関しては $CuO_6$ 八面体、 $CuO_5$ 正方錐または $CuO_4$ 平面などが作るCu-O2次元面が伝導の担い手と考えられている。従って銅と酸素の化学と言っても過言ではない。事実 $T_c$ は酸素量により支配されており、正確な酸素量分析は超伝導性の解明にとって不可欠である。酸素量の制御は今後実用材料の設計制御化の段階において重要な鍵となると思われる。更に従来の合金系超伝導体と異なり多数の金属イオンを含む複合酸化物である点も特徴として挙げられ、出発原料、焼成温度、時間、雰囲気等の合成条件は超伝導体の品質特性に影響を与える。発見当初より合成条件の探索や酸素量決定のため熱分析や水素還元が重要な役割を果たしたことは周知の事である。その後酸素量と構造、超伝導特性、安定性等について詳細に調べられつつある。新しい酸化物超伝導体の発見以来、この6年間に様々な立場から研究が行われており、発表された論文は膨大な数にのぼり、全てを網羅して紹介することは困難である。従って本稿は我々がこれまで行ってきた研究を中心として、超伝導研究の立場に視点を置いて(TG-DTA)熱分析を見ていきたいと思う。

## 1. 合成条件の探索

バルク試料の合成には、酸化物と炭酸塩あるいは過酸化物を物理的に混合し焼成する固相法<sup>7),8)</sup>、または炭酸

東北大学金属材料研究所：〒980 仙台市青葉区片平2-1-1

Tohoku University, Institute for Materials Research :  
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980,

Table 1 Newly discovered Superconducting Copper Oxides

	Crystal structure	Chemical formula	$T_c, \text{Max}$	Ref
La-series	$\text{N}_2\text{NiF}_4$ type Tetragonal	$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-5}$ M=Ba, Sr, Ca	~40K	1
Y-series	Oxygen defect 3-layered perovskite Orthorhombic	$\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5}$ R=Y, Ln	~90K	2
Bi-series	Layered structure Orthorhombic	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ n=1~3	~110K	3
Tl-series	Layered structure	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ n=1~4	~120K	4
	Tetragonal	$\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ n=1~5	~120K	
		$\text{TlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ n=1~3	~110K	
Pb-series	Layered structure Tetragonal	$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$	~70K	5
Nd-series	$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ type Tetragonal	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	~24K	6(a)
Infinite-layer series	Layered structure	$\text{Sr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$	~40K	6(b)
		$(\text{Cs}_y\text{Sr}_{1-y})_{1-x}\text{CuO}_2$	~110K	

塩<sup>9)</sup>や硫酸塩<sup>10),11)</sup>による共沈法やゾルゲル法のように溶液から出発する方法がある。湿式法は均一な組成の試料を得るには最適の方法で、Bednorzら<sup>1)</sup>が用いたのもこの方法である。固相法は簡便なことから通常用いられている。以下に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の固相法合成について述べる。Fig.1に $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ を出発原料とした場合の空气中、昇温速度 $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 合成のTG-DTAを示す<sup>7)</sup>。817°Cの吸熱ピークは $\text{BaCO}_3$ の相転移<sup>12)</sup>によるもので、さらに958°Cおよび1020°Cに部分溶解を示す吸熱シグナルが見られる、この温度より高温で焼成すると非超伝導のグリーン相( $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ )<sup>13)</sup>が出現する。焼結密度も高く、大気中で安定な焼結体を得るには、出来るだけ溶融点近くでグリーン相の析出しない温度範囲で焼成することが望ましく、粉末X線回折による生成物の確認及び $T_c$ の立ち上がりの鋭さから930°Cが最適温度である<sup>7)</sup>。焼成後酸素気流中でアニールし最適ホール濃度に調整する。酸素中で過剰にアニールするとオーバードーピング状態になり超伝導性は劣化する。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は酸素に関してはノンストイキオメトリー

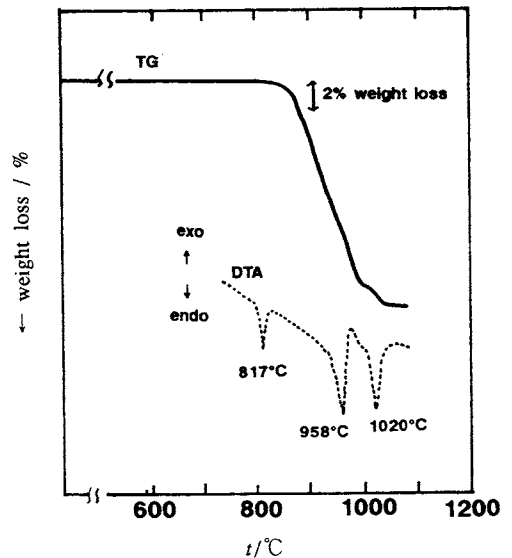


Fig.1 TG-DTA curve of the synthesis process of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  by solid state reaction using  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  and  $\text{CuO}$ .

であるが、La系や層状構造超伝導体のような固溶体と異なり金属原子比に関してストイキオメトリな化合物なので出発時点の組成比が正確でないと不純物を生じる。BaCO<sub>3</sub>は安定で取扱が簡単なので出発原料として一般的であるが分解温度が高い。

Berutoら<sup>14)</sup>はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, HoBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の合成でBaCO<sub>3</sub>の代わりにBaO<sub>2</sub>を用いると焼成後酸素アニール無しに超伝導特性の良い試料が得られると述べている。

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>のYサイトをLaで置換したLaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の単一相合成条件は厳格でTG-DTAにより初めて合成可能となった例である<sup>15)</sup>。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuOを混合し、ペレットに形成、空气中、930℃で12時間焼結した試料はT<sub>c mid</sub>30Kと低く、少量のBaCuO<sub>2</sub>を含んでいた。酸素アニールにより、T<sub>c mid</sub>60Kと上昇したが依然としてBaCuO<sub>2</sub>は存在する。上記試料の昇温速度5℃min<sup>-1</sup>における酸素、空気、窒素中のTG-DTAをFig.2(a), (b)に示す。いずれもDTAの吸熱ピークを伴って、900℃以上で2段階の急激な重量減少が観察された。これらの重量減

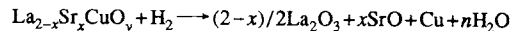
少の前後での生成物を検討した。窒素気流中でA点(900℃, 第一の重量減前), B点(1000℃, 第一と第二の重量減の間)およびC点(1100℃, 第二の重量減後)での生成物を粉末X線回折により調べたところA点では出発原料のまま, B点ではBaCuO<sub>2</sub>が全く消失し単一相となり, C点では主成分はB点と同じであるが, 分解生成物と思われる不純物が検出された。これより初めの重量減少は少量含まれているBaCuO<sub>2</sub>融解に伴う酸素の放出, 第二の重量減は試料そのものの融解に伴う蒸発と考えられる。空气中, 酸素中何れの気流中でも二つの融点の中間のB点でのみ単相が得られた。TG-DTAの結果を参考にしてバルク試料を合成した。気流は, BaCuO<sub>2</sub>の融解温度が低く, 試料自体の融点までの温度差の大きい窒素とし, 温度はBaCuO<sub>2</sub>の融解が進行する950℃とし12時間焼成, 気流を酸素に換え徐冷し, 更に350℃で24時間アニールしたところ不純物を含まず, 構造は斜方晶でT<sub>c</sub>90Kと高くなった。以上の事から, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の合成条件は置換体においては必ずしも最適ではなく, 熱重量分析等から組成ごとに合成条件を検討する必要があることが明らかである。

## 2. 水素還元による酸素ストイキオメトリー決定

新しい酸化物超伝導体では酸素が重要であることは既に述べた。酸素量を知るには水素還元法<sup>16)-22)</sup>の他に中性子回折<sup>23)-25)</sup>, EDXあるいは湿式の化学分析<sup>26)-27)</sup>, 電気化学的方法<sup>28)</sup>等が考えられる。新しい超伝導体のLa系やY系酸化物の酸素量決定法として, 水素還元は有効な方法である。実際, Cavaら<sup>29)</sup>はChuら<sup>2)</sup>によるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の発見の1カ月後には水素還元によりy=6.98±0.1とした, この値はその後ヨウ素法等により再確認され非常に正確な値であった。La系, Y系およびPb系での具体例を以下に示す。

### La系の場合<sup>30)</sup>

Fig.3に昇温速度5℃min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/Ar=20/80の混合気流中で水素還元を行った際のLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>y</sub>のTG-DTAを示す。還元は250℃付近から開始, 初めは穏やかに, 半ばから急激に進行し, ほぼ550℃で完了する。還元生成物を粉末X線回折により調べたところ;La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>および金属Cuを検出, 銅のみが還元されている事を確認した。なおSrは空気中の水分およびCO<sub>2</sub>と反応したと考えられる。次式の様に還元が進行し



La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSrOは還元されず2価および3価のまま, 重量減少はCu酸化物のみの還元と考え酸素量yを算出する。この還元反応の終了温度はCuOのH<sub>2</sub>による還元温

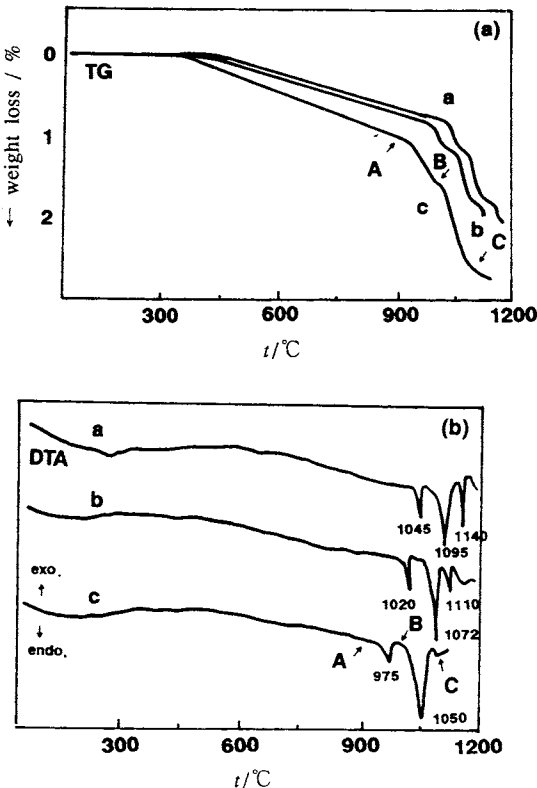


Fig.2 TG(a)-DTA(b) curves of LaBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> in oxygen (a), air(b) and nitrogen(c), at a heating rate 5℃ min<sup>-1</sup>.

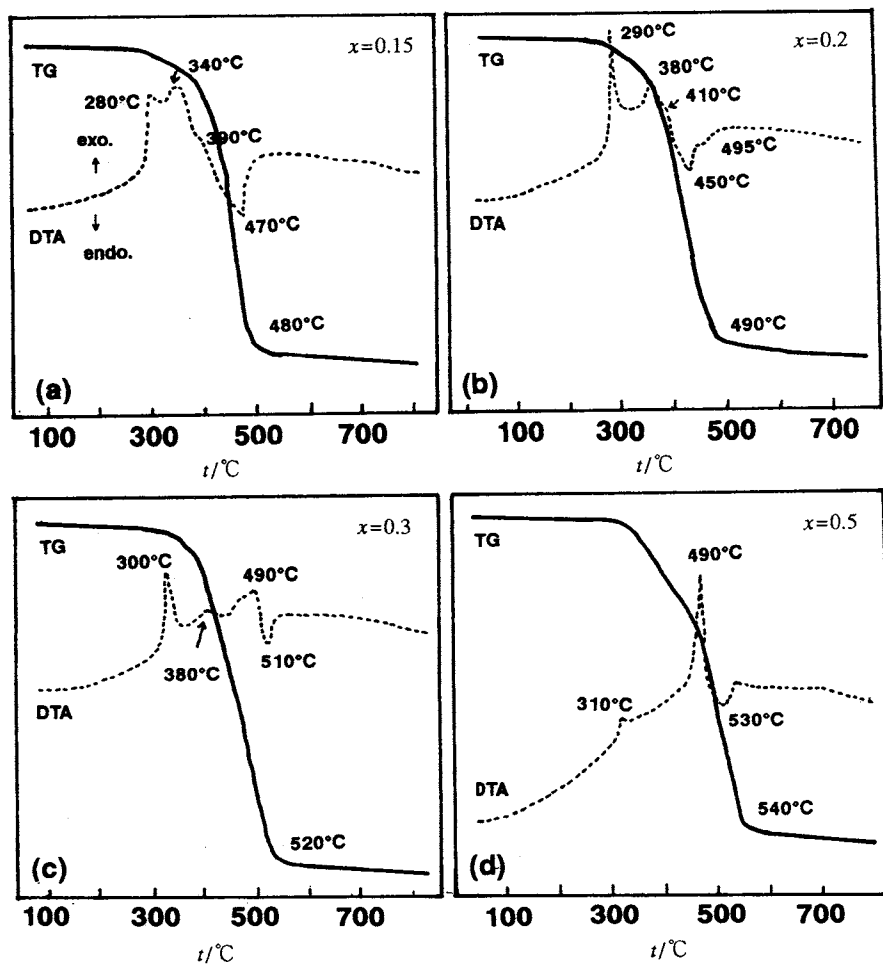


Fig.3 TG-DTA curves of reducing process of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  by hydrogen, (a)  $x=0.15$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.3$ , (d)  $x=0.5$ .

度250°Cよりかなり高温側にシフトしている、しかし後述するY系の還元終了温度(〜1000°C)よりはCuOの還元温度に近い。また還元開始および終了温度はSr濃度に依存し、Sr濃度の増加に伴い高くなる。LaサイトのSr置換はCuの平均原子価を増加させ(Fig.4)、また単位格子のa軸(Cu-O原子価距離)を短縮する(Fig.5)、このようにSr濃度に依存した還元開始、終了温度の変化は、Sr添加に伴うCuイオンの電子状態の変化を反映していると考えられる。

Fig.6, 7に $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_y$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_y$ ( $x=0.1, 0.15, 0.2$ )のTG-DTAを示す。Ba添加の場合は還元終了前に平らな部分が現れ安定な中間生成物の存在を示唆している、反応終了温度もかなり高い。一方Ca置換系では還元終了温度は添加濃度には殆ど依存しない。Ca置換系

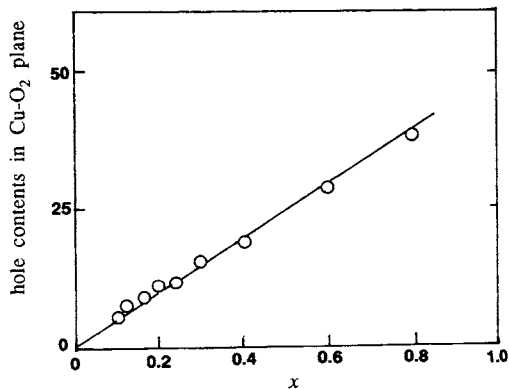


Fig.4 Composition dependence of hole concentration in  $\text{Cu-O}_2$  plane of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  by hydrogen reduction method.

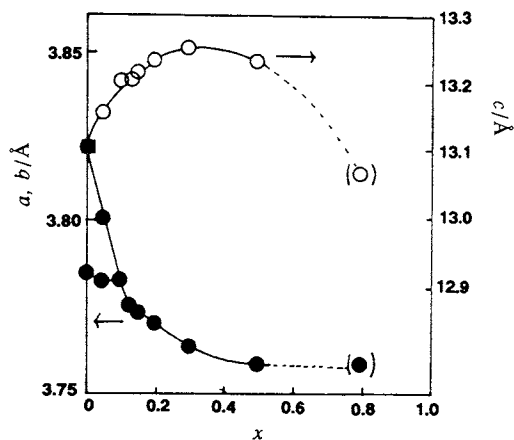


Fig.5 Composition dependence of unit cell dimensions of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ .

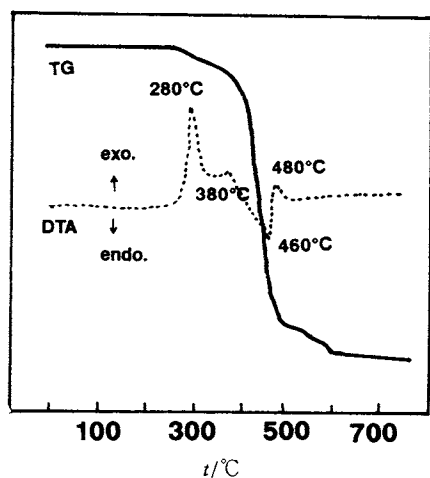


Fig.6 TG-DTA curves of reducing process of  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  by hydrogen.

でCu平均原子価が殆ど変化しない事と対応している<sup>30)</sup>。また超伝導キャリアが電子のNd系についても同様な手法でCu原子価を決める事が出来る<sup>31)</sup>。

Y系の場合<sup>21),22)</sup>

Fig.8 に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の斜方晶及び正方晶の昇温速度  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{Ar}=20/80$  の混合気流中でのTGを示す。La系とは異なり複雑な様相を示す。200°C付近から還元が開始し450°C, 525°Cに屈曲点が現れ, 625°Cから平坦となり, その後さらに重量減少し850°C付近で再び平坦となる。950°Cまで昇温した試料を粉末X線回折で調べたところ  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , Cuを検出した。既に述べたようにY系でのCuイオンの還元温度は高く900°C以上必要

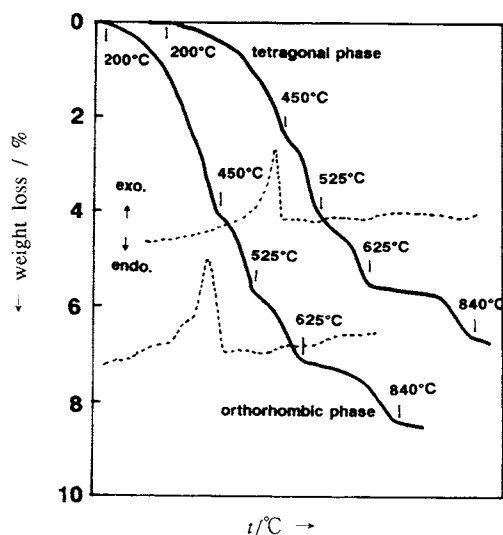


Fig.8 TG-DTA curves of reducing process of orthorhombic phase and tetragonal phase of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

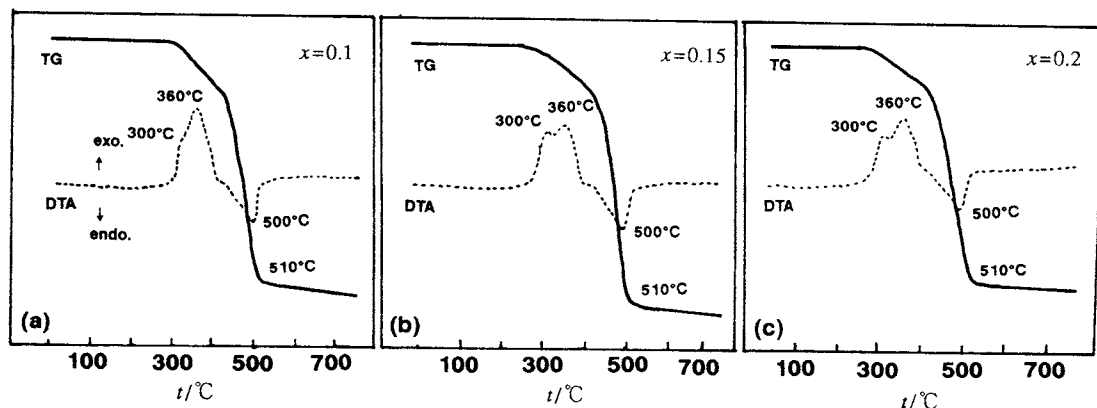


Fig.7 TG-DTA curves of reducing process of  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_{4-y}$  by hydrogen, (a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.15$ , (c)  $x=0.2$ .

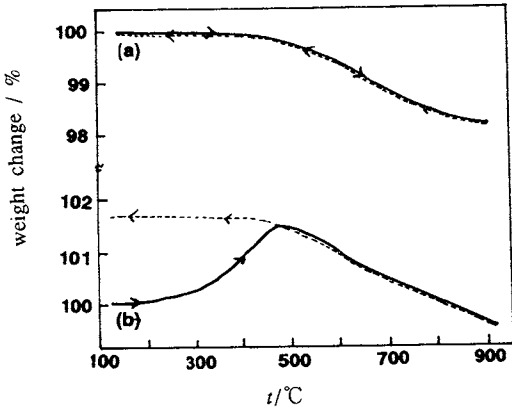


Fig. 9 TG curves of heating(solid line) and cooling(broken line) process of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . Starting materials are the orthorhombic phase synthesized at  $930^\circ\text{C}$  and cooled in air to room temperature in the furnace(a) and tetragonal phase quenched to room temperature from  $930^\circ\text{C}$ (b).

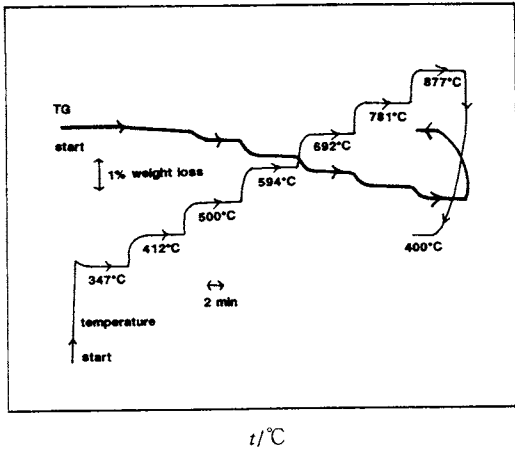


Fig. 10 TG curve(thick line) of the orthorhombic phase of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  measured by rapid step heating using an IR image furnace. Temperature variation with time is shown by a thin line.

であるが  $1000^\circ\text{C}$  を越えると不純物相が析出する。La系の場合と同様に重量減少はCu元素だけに関与しているとして酸素量を算出する。斜方晶相ではほぼ  $y=7$ 、正方晶相では  $y=6.2$  である。通常の合成法による試料では酸素量は7を越えることはないが、酸素加圧下で十分に酸素吸収させると酸素量は7.02程度まで増加し  $T_c$  は低下する。還元完了の前に現れる平坦な部分はLa系のBa置換

体でも見られ<sup>30)</sup>、Baが関与した中間体の生成を示唆している。

Y系超伝導体の水素還元について多数の論文が有るが、詳細な研究はATT-Bellグループ<sup>16),17)</sup>により行われている。

Tl系、Bi系、Pb系の場合

$\text{PbSr}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 、 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$  で水素還元法により酸素量はそれぞれ7.35、8.0と求める。ヨウ素法により求めた値とはほぼ一致する。しかしPb系では水素還元法はあまり用いられていない。Bi系、Tl系ではほとんど適用できない。

3. Y系およびPb系の酸素の脱離吸収と結晶構造および超伝導性

La系、Bi系、Tl系における酸素量の変化は微量であるのに反して、Y系、Pb系ではほぼ一個の酸素が出入り出来る。それに伴って結晶構造や  $T_c$  が変化する。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の場合<sup>7)</sup>、斜方晶を空气中で加熱していくと、酸素を放出して正方晶に変化する<sup>7),22)</sup>。この反応に伴うTGをFig.9に示す。400°C付近から酸素放出を示す重量減少が起り、940°Cでは単位格子あたり0.9個の酸素が失われる事が判る。620°C付近でTG曲線が僅かな変化に対し、TG曲線は可逆的で、酸素の吸収・放出が極めて急速であることを示している、この事はFig.10に示すように段階的な加熱冷却により確かめられる<sup>7),32)</sup>。高温から急冷して得た正方晶相から出発した場合は、300°C付近から酸素吸収を示す重量増加が起り、約500°Cで斜方晶相のTG曲線に近づく事が判る。これらの結果は、斜方晶と正方晶の間の酸素欠損が連続的に変化している事を示す。室町ら<sup>33)</sup>は所定温度で十分加熱した後、液体窒素温度に急冷して酸素量を変化させた試料の格子定数、超伝導転移温度  $T_c$  と酸素量を調べFig.11の関係を示した。  $y=6.5$  で平均Cu原子価2となり、超伝導性も失われる。この時構造の対称性も変化するが超伝導性に直接関係しないと考えられている。酸素分圧が低くなるにつれ、TGの変化は低温側にシフトする<sup>34),35)</sup>。この事実から酸素分圧と相転移境界の関係が議論された<sup>34),35)</sup>。

中林ら<sup>36)</sup>はYサイトをイオン半径の異なる3価のランタノイドイオン置換した  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  を合成し1気圧酸素気流中でのTG曲線から斜方晶-正方晶相転移温度を調べ、ランタノイドの原子番号の増加に連れ転移温度が上昇することを見いだした。この事はCu-O面内の最近接酸素-酸素距離がランタノイドイオンの大きさと共に変化することと関係があり、秩序-無秩序転移モデル<sup>35)</sup>に基き求めた最近接酸素-酸素間の反発エネルギーと転移温度には相関が有ることを示した。

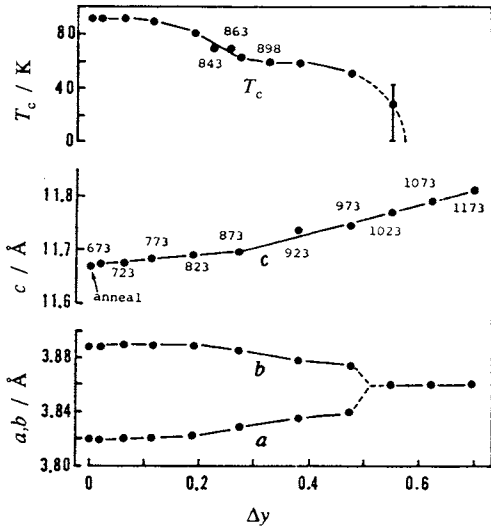


Fig. 11 The relation of lattice constants and  $T_c$  vs  $\Delta y$ . The number at each experimental point indicates the temperature from which the sample is quenched. (Takayama-Muromachi, *et al.*<sup>33</sup>)

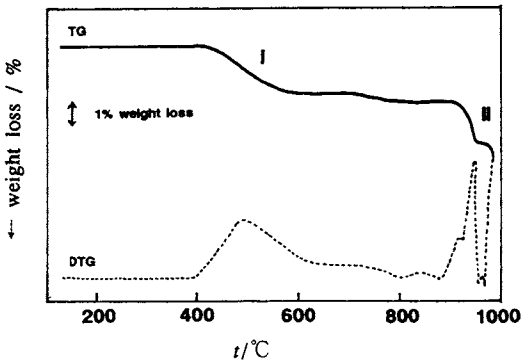


Fig. 12 TG curve and the first differential (DTG) curve of  $YBa_2Cu_3O_y$  at a heating rate of  $5^\circ C min^{-1}$  in vacuum.

真空中での酸素脱離<sup>37)</sup>

$YBa_2Cu_3O_7$  の昇温速度  $5^\circ C min^{-1}$  の真空中における TG-DTA を Fig. 12 に示す。400-650°C (I) および 900-950°C (II) に 2 段の重量減少が見られ、I 段目の重量減少はほぼ 2.1% でほぼ酸素 1 個に相当し (理想的には 2.4%)、生成物は広い温度範囲に渡って安定領域を持ち、正方晶相であった。1 気圧の酸素を導入し徐冷したところ  $YBa_2Cu_3O_7$  に戻った。この結果から  $YBa_2Cu_3O_7 - YBa_2Cu_3O_6$  間の酸素脱離吸収は一段階で起こり可逆的であることが判る。II 段目の生成物 (生成物 II) は I 段目と同

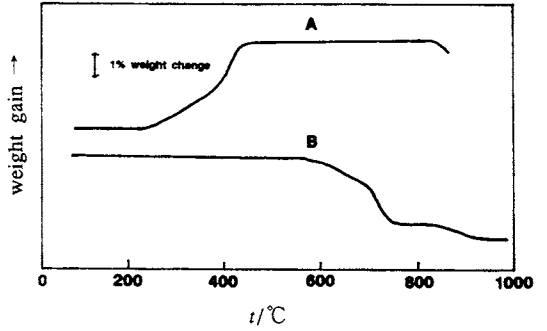


Fig. 13 TG behaviour of the product just after the second step of Fig. 12: A, oxygen uptake process of the product just after the second step, the TG being measured at a heating rate of  $5^\circ C min^{-1}$  in 1 atom  $O_2$  atmosphere; B, oxygen loss process of the product after the oxygen uptake process A when the TG was measured in vacuum.

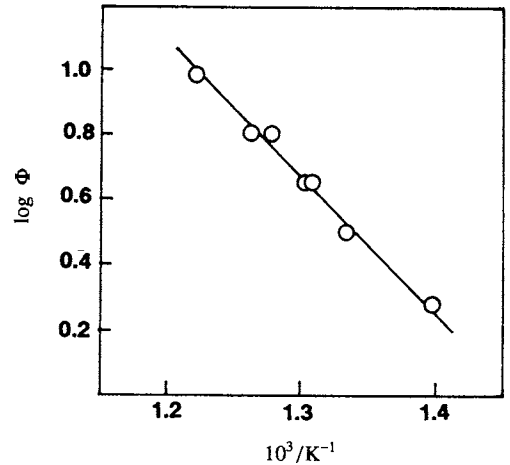


Fig. 14 Plot of  $\log \Phi$  vs.  $T^{-1}$  for the first step.

様、酸素を導入し徐冷すると出発物質の重量に戻るが、生成物の X 線回折像は  $YBa_2Cu_3O_7$  とは異なる。生成物 II を再び酸素中あるいは真空中で TG 分析した。Fig. 13 に結果を示す。真空中では数段階を経て酸素 1 分子失う (B)、また酸素中では重量増加する (A)。これらの過程は不可逆である。空気中でのクエンチ実験からは  $y = 6.2$  付近までしか脱酸素出来ないが、真空中でクエンチするとは  $y = 6.0$  まで脱酸素できる。脱酸素過程 I を単一反応と考え Fig. 14 に示すように昇温速度  $\phi$  と昇温速度を変えた時の DTG のピーク温度  $T_m$  の関係から I 過程の活性化エネルギーは  $75 kJ mol^{-1}$  と計算される。Freemman-Carroll 法

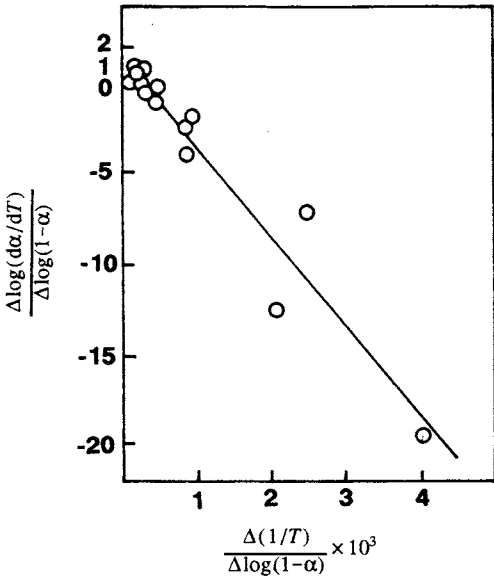


Fig.15 Freeman-Carroll plot for the first step.

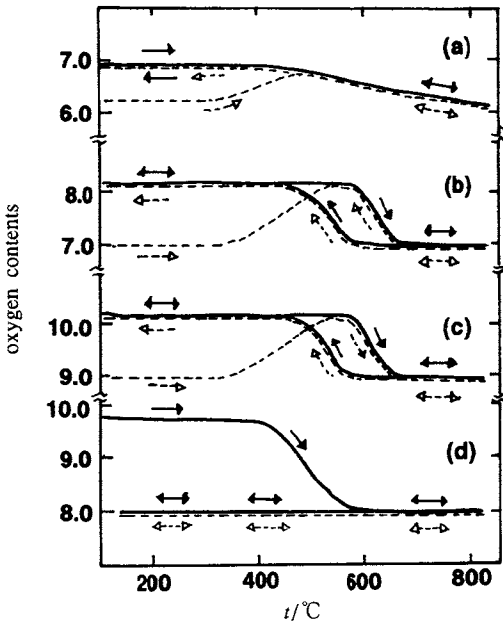


Fig.16 TG curves of (Pb,Cu)double layered oxides and related superconducting oxide in 1% oxygen atmosphere of heating rate  $5^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ .  
 (a)  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ , (b)  $\text{PbBaSrYCu}_3\text{O}_y$ ,  
 (c)  $\text{PbBa}_{0.7}\text{Sr}_{1.3}\text{LnCeCu}_3\text{O}_y$ , (d)  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ ,  
 Starting materials are furnace cooled(solid line) and quenched specimen(broken line) respectively. Sample-d only annealed specimen in oxygen.

によれば酸素量変化の関数を  $n$  次反応,  $f(\delta)=(1-\delta)^n$ , と仮定し, 活性化エネルギー, 反応次数, 振動因子を求めることが出来る。Fig.15 の勾配から活性化エネルギー ( $E$ ), 切片から反応次数 ( $n$ ) が求められ, それぞれ  $E = 75\text{kJmol}^{-1}$ ,  $n=1$  となり, Fig.14 で求めた活性化エネルギーとはほぼ一致する。また振動因子  $A$  は  $3.0 \times 10^{25}\text{s}^{-1}$  となる。この事は, 過程Iにおける脱酸素はランダムに起こり, 速度定数が  $\delta$  に依存しないことを示している。

Y系の他にPb系でも多量の酸素の脱離吸収が起こる。Fig.16 に  $\text{Pb}(\text{Ba,Sr})_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Pb2212 と表記),  $\text{Pb}(\text{Ba,Sr})_2\text{EuCeCu}_3\text{O}_y$  (Pb2222 と表記),  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y,Ca})\cdot\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Pb3212 と表記) の炉冷および急冷試料の1%酸素中でのTG曲線を示す。ただし縦軸は重量変化を酸素量に変換してある<sup>(28),(29)</sup>。Pb3212は炉冷後酸素中でアニールした試料を用いた。酸素の脱離量はY系とはほぼ同様であるが, 酸素の脱離吸収がY系が広い温度範囲に渡って連続的に変化するのにたいして, Pb2212やPG2222は狭い温度範囲でおこり, 格子定数は不連続的に変化する。Pb2212の炉冷相では  $580^{\circ}\text{C}$  まで酸素数は8.2と全く変化せず, これ以上の温度で酸素放出が開始する。そして酸素数7.0に達すると変化がなくなり一定となる。Fig.16から判るように, ヒステリシスが見られ, 加熱-冷却速度を十分に遅くしたときその温度範囲は  $10^{\circ}\text{C}$  程度である。PG2222も同様の挙動を示し, 酸素脱離吸収開始温度も  $580^{\circ}\text{C}$  と全く一致する。Pb3212は加熱により  $410^{\circ}\text{C}$  付近から酸素を放出するが, Pb2212, Pb2222とは異なり冷却過程で酸素吸収は行わない。酸素濃度を10%にするとPb2212, Pb2222共に  $600^{\circ}\text{C}$  で分解し, Pb4価の化合物として析出する。

これらの反応性の違いは, 構造によると考えられている。Y系では2つの異なったCuサイト, Cu1(chain), Cu2(pyramid)の間で電荷移動が比較的容易である。一方Pb3212は  $\text{CuO}_5$  ピラミッドの頂点酸素はPbと結合しておりPbO層を介したCu間の電荷移動は困難と思われる。Pb2212, Pb2222はこれらの中間的な性質の構造で, 電荷は連続的には変化し得ないものの, 一定の条件が整うと酸素脱離吸収が不連続的に起こる。

Y系超伝導体でCuサイトを他の遷移金属で置き換えた場合のTG曲線の違いも構造と関連して考えられる例である。Tarasconら<sup>40)</sup>は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  のCuサイトをNi, Zn, Fe, Co, 置換した試料に付いてTG分析を行ったところFig.17に示す結果を得た。NiやZn置換体ではTG曲線は置換濃度に依存しないが, Coの置換体では置換量の増大に伴いTG曲線はゆるやかとなる, すなわち酸素を放出しにくくなる事を示している。Feの置換体ではCo置換体ほど劇的に変化しない。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の酸素放出は



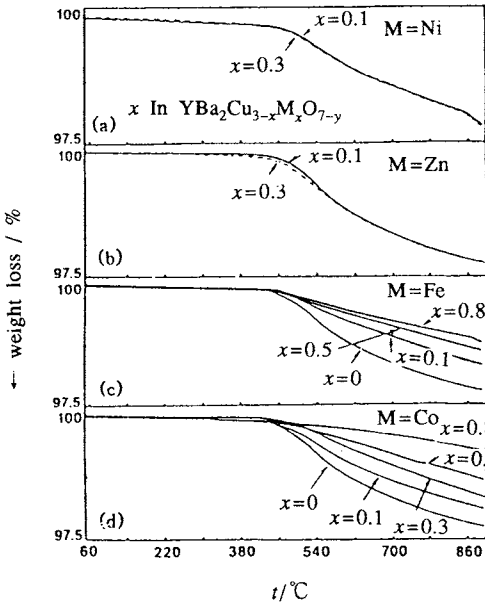


Fig.17 The oxygen losses are shown as a function of  $x$  for the  $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$  series when the samples are heated under argon up to  $900^\circ\text{C}$  at a rate of  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . (a), (b), (c), and (d) refer to the Ni-, Zn-, and Co-substituted samples, respectively. (Tarascon et al.<sup>40</sup>)

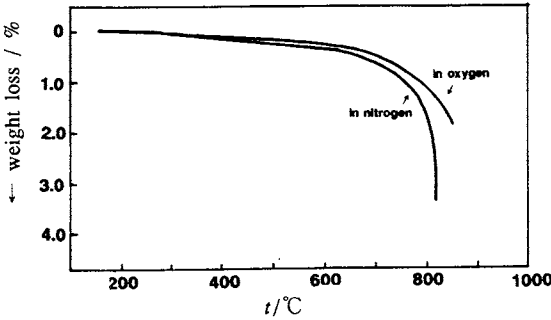


Fig.18 Weight change of  $Ti_2Ba_2CuO_{6-\delta}$  measured with increasing temperature at a rate of  $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ . The rapid change above  $700^\circ\text{C}$  is due to decomposition.

Cu1サイト(chain)を通じて行われ<sup>41)</sup>, Cu2-O面での置換は酸素放出に影響を与えないと考えられている。このことからCo置換体でCu1サイト, NiおよびZn置換体ではCu2サイト, Fe置換体ではCu1, Cu2サイトが置換される事を支持している。

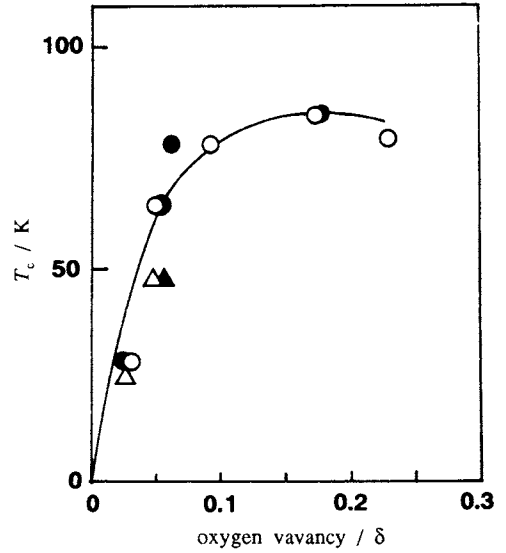


Fig.19 Dependence of  $T_c$  on the oxygen loss,  $\delta$ , determined by TG(open symbols) and calculated from the weight difference before and after quenching(solid symbols).

#### 4. 層状構造のTl系およびBi系の超伝導体<sup>42)-44),46)</sup>

Tl系超伝導体ではY系とは異なり $T_c$ は微量酸素により支配されている。微量酸素の脱離の評価をヨウ素法で行う事はかなり困難で, TG分析は有効である。酸素気流中で合成した $Tl_2Ba_2CuO_y$ <sup>37)</sup>は超伝導を示さない。所定温度に保ち, 液体窒素中に落下させクエンチすると, 超伝導性を示し85Kにも達する。予めクエンチしていない試料の酸素をヨウ素法で求めておき, 次にTG曲線(Fig.18)からクエンチ温度に於ける重量減少を求め, クエンチした試料の酸素量を評価し超伝導転移温度との関係を調べる (Fig.19)。この事から酸素気流中で合成した $Tl_2Ba_2CuO_y$ は過剰ドーピング状態に有り, 微量酸素の脱離により最適ホール濃度となることが判る<sup>42)</sup>。 $TlBa_2CaCu_2O_y$ <sup>43)</sup>,  $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ <sup>43),44)</sup>についても同様な方法で行った。いずれも過剰ドーピング状態にあり, 微量の酸素に支配されている。

$Bi_2Sr_2CuO_y$ におけるSrサイトのランタノイドイオン置換体の融点は置換元素や濃度によりかなり変化する。Fig.20に示すように置換元素のイオン半径が小さくなるにつれ融点は下がる。また同一イオンでは置換濃度の増大に伴い融点は上昇する(Fig.21)。SrサイトをNdで置換した場合について, できるだけ融点に近い温度で結晶性の高い均一な試料を合成し, 電子線回折を行い, 酸素量とモ

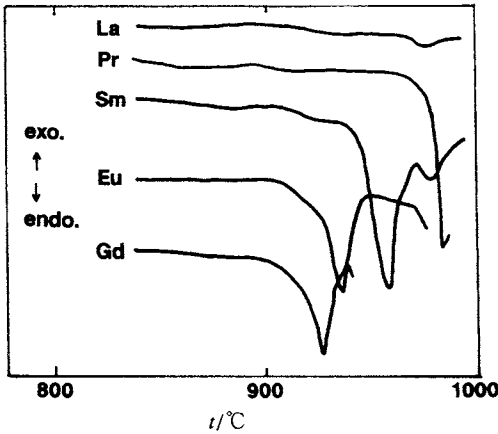


Fig.20 DTA signal of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_y$  substituted Sr site by lanthanoid elements(M). Endothermic peak shifts to low temperature as decreasing ionic radii of lanthanoid element.

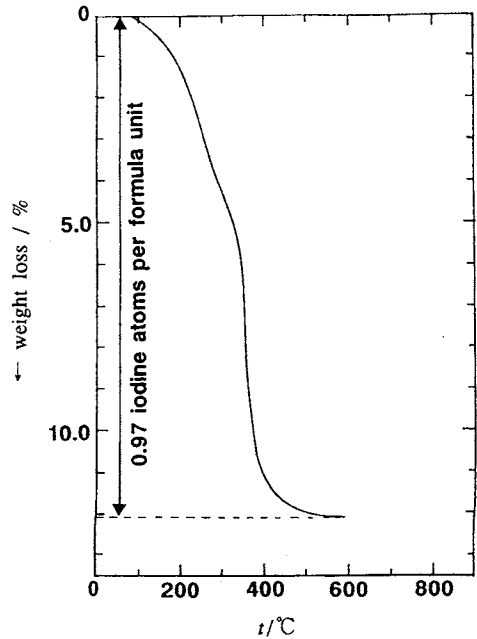


Fig.22 TG curve of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  with heating at a rate of  $1^\circ\text{Cmin}^{-1}$  in nitrogen gas. The amount of iodine intercalated in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  was determined from the desorption curve of iodine by TGA.

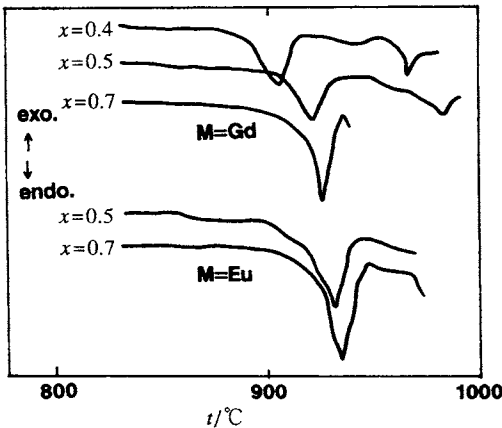


Fig.21 DTA signal of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_y$  ( $x=0.4, 0.5, 0.7$ ) substituted Sr site by Gadrlinium and Europium respectively.

ジュレーションの相関関係を見いだすことが出来た<sup>45)</sup>。

Bi系超伝導体はTl系とは異なりBi-Bi層間が約3.3Åと広く分子間力で弱く結合しており、Bi-Bi層間に臭素やヨウ素をインターカレートすることが出来る<sup>46)</sup>。TG分析によれば(Fig.22) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  1個につき1個のヨウ素原子がインターカレートすることが判る<sup>47)</sup>。

おわりに

以上超伝導研究の立場からTG-DTA研究について整理してみた。熱分析は合成プロセス、酸化物の安定性、酸

素分析等、超伝導性に直接関与した研究ではなく裏方的側面が多い、今回の新しく発見された未知物質に関しては、スタートは同時かつ多数の研究者が参加し激烈な競争を行った場合、いかに熱分析を開発研究に取入れたかによって、その後の研究展開に大きな差が現れたかは明らかである。事実我々は超伝導研究に熱分析を取り入れることで、研究の展開を計る事が出来た。またCuの電子状態、構造変化がTG曲線上に反映されることが判った現在、直接超伝導性に結び付いた、詳細な情報をTG-DTAから得ることが出来るようになった。この複雑な化合物の理解を深めるために熱分析は有効な研究手段と考えられる。今後も超伝導と熱分析研究者の一層の協力研究が望まれる。なお本稿の実験データは、庄野安彦(東北大金研)、長瀬賢三(東北大教養)、鈴木勲子(東北大教養)、大石克嘉(現東芝総研)、中島理(東北大金研)、常盤文子(現東海大)、行木啓記(東北大院生)、村岡祐治(東北大院生)の諸氏との共同研究によるものである。

文献

1) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).

- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, Y. Fukutomi and M. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- 4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332**, 55 (1988).
- 5) 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. B. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* **336**, 211 (1988).
- 6) (a) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337** 345 (1989).  
(b) M. Takano, Z. Hiroi, M. Azuma and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys. Series 7, Mechanisms of Superconductivity* (1992) pp.3.
- 7) M. Kikuchi, Y. Syono, A. Tokiwa, K. Oh-ishi, H. Arai, K. Hiraga, N. Kobayashi, T. Sasaoka and K. Hiraga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1066 (1987).
- 8) 菊地昌枝, 庄野安彦, 現代科学 11月号, 59 (1987).
- 9) M. Kamimoto, R. Sakamoto, A. Negishi, Y. Takahashi and M. Hirabayashi, *Thermochim. Acta* **142**, 281 (1989).
- 10) T. Ozawa, A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto and H. Ihara, *Thermochim. Acta* **124**, 147 (1988).
- 11) A. Negishi, Y. Takahashi, R. Sakamoto, M. Kamimoto and T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **132**, 15 (1988).
- 12) P. Kishan, L. K. Nagpaul and S. N. Chatterjee, *Solid State Commn.* **65**, 1019 (1988).
- 13) C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982).
- 14) D. Beruto, R. Botter, M. Giordani, G. A. Costa, M. Ferretti and G. L. Olcese, *Thermochim. Acta* **133**, 27 (1988).
- 15) 常盤文子, 菊地昌枝, 庄野安彦, 真空理工エッソル ナール 6-8 (1990).
- 16) P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine and D. W. Murphy, *Mat. Res. Bull.* **22**, 995 (1987).
- 17) P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan and G. S. Grader, *Thermochim. Acta* **137**, 373 (1989).
- 18) J. Amador, M. T. Casais, C. Cascales and I. Rasines, *Thermochim. Acta* **148**, 269 (1989).
- 19) K. Swaminathan, J. Janaki, G. V. N. Rao, O. M. Sreedharan and T. S. Radhakrishnan, *Mat. Lett.* **6**, 265 (1988).
- 20) D. C. Harris and T. A. Hewston, *J. Solid State Chem.* **69**, 182 (1987).
- 21) 菊地昌枝, 大石克嘉, 応用物理 **59**, 85 (1990).
- 22) 菊地昌枝, 常盤文子, 長瀬賢三, 鈴木励子, 庄野安彦, 日本結晶成長学会誌 **14**, 204 (1987).
- 23) W. I. F. David, *Nature* **327**, 310 (1987).
- 24) F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro and R. S. Roth, *Phys. Rev.* **B35**, 8778 (1987).
- 25) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. T. Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L649 (1987).
- 26) 長谷川哲也, 岸尾光二, 北沢宏一, 応用物理 **59**, 83 (1990).
- 27) 前野悦輝, 寺岡秀樹, 松熊訓子 固体物理 **26**, 235 (1991).
- 28) 藤島昭, 相沢益男, 井上徹, 電気化学測定法 上 (技報堂出版KK).
- 29) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. P. Epinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1676 (1987).
- 30) K. Oh-ishi, M. Kikuchi, Y. Syono, N. Kobayashi, T. Sasaoka, T. Matsushita, Y. Muto and H. Yamauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1449 (1988).
- 31) K. Oh-ishi, M. Kikuchi, N. Kobayashi and Y. Syono, *J. Solid State Chem.* **83**, 237 (1989).
- 32) H. G. Langer and R. A. Dichiara, *Thermochim. Acta* **133**, 33 (1988).
- 33) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1156 (1987).
- 34) P. K. Gallagher, *Thermochim. Acta* **148**, 229 (1989).
- 35) Y. Kubo, Y. Nakabayashi, J. Tabuchi, T. Yoshitake, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi and M. Yonezawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1888 (1987).
- 36) Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manako, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, and M. Yonezawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L64 (1988).
- 37) K. Nagase, H. Yokobayashi, M. Kikuchi, A. Tokiwa, Y. Syono and Y. Morioka, *Thermochim. Acta* **175**, 207 (1991).
- 38) A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, D. Shindo, M. Kikuchi, T. Oikawa, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **172**, 155 (1990).

- 39) A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **161**, 459 (1989).
- 40) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine. *Phys. Rev.* **B37**, 7458 (1988).
- 41) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, *Phys. Rev.* **B38**, 7156 (1988).
- 42) M. Kikuchi, S. Nakajima, Y. Syono, K. Nagase, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi and Y. Muto, *Physica C* **166**, 497 (1990).
- 43) S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, K. Nagase, T. Oku, N. Kobayashi, D. Shindo and K. Hiraga. *Physica C* **170**, 443 (1990).
- 44) S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, K. Nagase and N. Kobayashi, *Advances in Superconductivity III*, edited by K. Kajimura and H. Hayakawa, Springer-Verlag 1991, pp.423.
- 45) K. Nameki, M. Kikuchi and Y. Syono, *Physica C* **206**, 227 (1993).
- 46) X. -D. Xiang, S. Mckernan, W. A. Vareka, A. Zettl, J. J. Corkill, T. W. Barbee and M. L. Cohen, *Nature* **348**, 145 (1990).
- 47) Y. Muraoka, M. Kikuchi, N. Ohnishi, K. Hiraga, R. Suzuki, N. Kobayashi and Y. Syono, *Physica C* **204**, 65 (1992).

## 要 旨

熱重量分析および示差熱分析を用いた高温超伝導酸化物の研究について紹介する。La系, Y系, Bi系, Tl系, Pb系, 無限層系と銅酸化物超伝導体全て網羅した。主な内容は合成条件の探索, 水素還元による酸素量の決定, 酸素脱離吸収過程, 酸素量と超伝導性および結晶構造の関係, 各種ガス中における熱安定性を取り上げた。高温超伝導酸化物に関する研究は多岐に渡り発表件数は短期間に膨大な数にのぼる。従って紹介項目を絞り, その範囲内では, 出来るだけ数多くの文献を紹介した。