

BaBiO₃ に誘起される超伝導の研究

1994年3月

伊藤 彰

①

工学博士学位論文

BaBiO₃に誘起される超伝導の研究

1994年

筑波大学大学院工学研究科
物理工学専攻

伊豫 彰

論文要旨

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ における超伝導は、 BaBiO_3 のBaサイトをKで置換することにより誘起され、Cuを含まない超伝導体としては異例に高い転移温度 ($T_C \sim 30\text{K}$)を示す。この系の高い T_C の起源やK置換による半導体-金属転移メカニズムなどの興味深い性質の理解を深めるために、二段階焼成法によって酸素量 $3-\delta$ の異なる試料を広い組成 x にわたり合成し、その超伝導および常伝導特性を調べた。

沃素滴定分析により、酸素量 $3-\delta$ は半導体相で一定であるが金属相で大きく減少することを明かにした。そのため、Biイオンの形式価数は、半導体でK置換に従い増加するが、金属相で飽和もしくは減少する。格子定数はK置換により減少し、酸素欠損により増加した。その格子定数の変化はイオン半径の異なる Bi^{+3} と Bi^{+5} の比と酸素欠損量の両方に起因するという結論を導いた。

抵抗率や超伝導反磁性の測定などを通じて、この系の半導体-金属転移は組成 $x=0.28$ 付近で生じるという結論に達した。この結論は、半導体-金属転移が低温での結晶構造境界(斜方晶-立方晶)である組成 $x=0.37$ で生じ、超伝導は立方晶のみで起きるという従来の説を覆すものである。

フェルミエネルギーでの電子の状態密度 $N(0)$ は金属相で極大値を持つことを、パウリ常磁性および上部臨界磁場 H_{C2} の測定により明かにした。その $N(0)$ が極大となる組成 x は、低温での結晶構造境界に対応しているという推論を得た。 T_C を組成 x および酸素量の関数として求め、組成 x vs 酸素量グラフ上に等 T_C 線を描いた。等 T_C 線は低温での結晶構造境界の組成 x で折れ曲がることを示した。

熱処理により、従来とは性質の異なる相が現れた。ある温度 T_{QC} (組成 $x=0.36$ で 600°C)において何等かの相転移が存在することを示した。 T_{QC} 以上の超伝導に不利な相または T_{QC} 以下の超伝導に有利な相が、熱処理条件の違いにより現れると考えられる。

目次

論文要旨

第1章 序論

-----1

1-1 研究の背景と目的

1-2 母体物質 BaBiO_3

1-3 BaBiO_3 に誘起される超伝導

1-3.1 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

1-3.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

1-3.3 Cu系超伝導体との関連性

1-4 参考文献

第2章 試料作製法

-----9

2-1 はじめに

2-2 石英管封入法

2-2.1 石英管封入法の特長

2-2.2 作製手順

2-3 二段階焼成法

2-3.1 二段階焼成法の特長

2-3.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の作製手順

2-3.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ の作製手順

2-4 その他の作製法

2-4.1 熔融法

2-4.2 電気化学合成法

2-4.3 薄膜作製法

2-5 まとめ

2-6 参考文献

第3章 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の相図

-----19

3-1 はじめに

3-2 相図の作成方法

3-3 結果と考察

3-3.1 粉末X線回折分析

3-3.2 相図の作成

3-3.3	相分離に関する考察	
3-4	まとめ	
3-5	参考文献	
第4章	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ の格子定数と酸素量	-----30
4-1	はじめに	
4-2	試料作製法および作製条件	
4-3	実験方法	
4-3.1	粉末X線回折法	
4-3.2	沃素滴定法	
4-4	結果と考察	
4-4.1	格子定数	
4-4.2	酸素量とBi形式価数	
4-4.3	格子定数に関する考察	
4-5	まとめ	
4-6	参考文献	
第5章	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の超伝導特性	-----44
5-1	はじめに	
5-2	実験方法	
5-2.1	試料	
5-2.2	抵抗率測定	
5-2.3	帯磁率による T_C 測定	
5-2.4	超伝導上部臨界磁場 H_{C2}	
5-3	結果と考察	
5-3.1	抵抗率測定	
5-3.2	帯磁率測定	
5-3.3	T_C と酸素量と組成の関係	
5-3.4	上部臨界磁場 H_{C2}	
5-4	まとめ	
5-5	参考文献	
第6章	$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の常伝導特性	-----70
6-1	はじめに	
6-2	実験方法	
6-2.1	試料	

6-2.2	帯磁率測定	
6-3	結果と考察	
6-3.1	帯磁率の温度依存性	
6-3.2	帯磁率の温度勾配	
6-3.3	N(0)の組成依存性	
6-3.4	N(0)と結晶構造および T_C	
6-4	まとめ	
6-5	参考文献	
第7章	$Ba_{1-x}K_xBiO_3$ の熱処理効果	-----85
7-1	はじめに	
7-2	実験	
7-2.1	試料	
7-2.2	測定手段	
7-3	結果と考察	
7-3.1	試料の評価	
7-3.2	抵抗率測定	
7-3.3	T_C 近傍での帯磁率の温度依存性	
7-3.4	酸素量および格子定数の急冷温度 T_Q 依存性	
7-3.5	試料(急冷)の超伝導上部臨界磁場 H_{C2}	
7-3.6	超伝導状態の帯磁率	
7-3.7	ラマン散乱	
7-4	まとめ	
7-5	参考文献	
第8章	結論	-----121
	謝辞	

第1章 序論

1-1 研究の背景と目的

超伝導現象は、1911年、オランダのH.K.Onnesによって発見された。H.K.Onnesは、Hgの電気抵抗がある臨界温度 T_C 以下で完全に消失する現象を観測した。その発見以来、超伝導メカニズムの解明と共に、より高い T_C をもつ物質探索が多くの物理学者たちの間で続けられてきた。超伝導メカニズムに関しては、BCS理論の登場により一応の決着を見た。 T_C は、HgやPbなどの単体金属、NbTiのような合金、 Nb_3Sn や Nb_3Ge などのA15型金属間化合物などの物質を経て、半世紀以上をかけて23Kまで上昇した。その間、重い電子(Heavy Fermion)系、有機物、 $SrTiO_3$ や $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ などの酸化物でも超伝導が発見されたが、 T_C の上昇は頭打ちの状況であった。 T_C はせいぜい30~40Kが限界であるというBCSの壁と呼ばれる見積もりとあいまって、 T_C の大幅な上昇は望めないという認識もあった。

ところが、1986年のJ.G.BednorzとK.A.MüllerによるLa系(La-Ba-Cu-O)の酸化物超伝導体($T_C \sim 30K$)の発見を境に、超伝導の研究は大きな転換期を迎えた[1]。C.W.Chuらは、ついに液体窒素温度77Kを越える T_C を持つY系(Y-Ba-Cu-O)の酸化物超伝導体を発見した[2]。これらの発見に触発されて世界各地で物質探索が活発に行なわれ、Bi系(Bi-Sr-Ca-Cu-O, $T_C \sim 105K$)、Tl系(Tl-Ba-Ca-Cu-O, $T_C \sim 125K$)などが次々と発見され T_C 値の記録を短期間に更新した。最近では、Hg系(Hg-Ba-Ca-Cu-O)において、 T_C は加圧により156Kにも達している。これらの新しい高温超伝導体は異方性の大きい結晶構造を持ち、 CuO_2 面を含む準2次元性物質である。いわゆるCu系と呼ばれる一連の酸化物超伝導体は、従来の固体物理学の概念では捉えられない高い T_C および異常な物性を示す。現在、物理学的興味あるいは応用面での魅力から、高温超伝導体の研究が世界中で精力的になされている。特に、現在の物理学の大きな課題の一つである超伝導メカニズムの解明に向けて、多大な努力が注がれており、少しずつその理解が進んでいる。しかし、まだ超伝導メカニズムの解明には至っていない。

Cu系超伝導体発見以降にも、30Kを越える T_C を持つ非Cu系高温超伝導の発見があった。 A_3C_{60} ($A=K, Rb, Cs; T_C \sim 33K$)と本研究で取り上げる $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_x BiO_3$ ($T_C \sim 32K$)がそうである。 $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_x BiO_3$ における超伝導は、Cu系酸化物超伝導体の発見後の1987年にL.F. Mattheissにより見いだされた。この系の超伝導($T_C \sim 30K, x \sim 0.3$)は、 $BaBiO_3$ におけるBaサイトのK(Rb)置換による半導体-金属転移に伴い現れる。この系の特筆すべき点は、Cu系の高い T_C に重要な役割を果たしていると考えられている磁気秩序や二次元伝導面が存在しない系で $T_C=30K$ にも及ぶ高温超伝導が実現されることにある。その反面、超伝導相が半導体相に隣接しており、キャリアの注入による半導体-金属転移に伴い超伝導性が現れるという酸化物超伝導体に共通する性質も有している。これらの酸化物に特徴的な物性を理解するためには、金属相(超伝導相)のみならず半導体相の研究が重要である。実際、Cu系酸化物超伝導体においては、金属相(超伝導メカニズム)を理解するため、半導体相からのアプローチが盛んに行なわれている。また、酸化物において、重要な役割を演じる酸素に関する研究も不可欠である。酸素量が物性を大きく左右することはよく知られており、酸化物の変化に富んだ物性を理解する鍵であるといえる。従って、酸素の影響を考慮しながら、半導体相から金属相への系統的研究を行なうことが、酸化物の超伝導性を理解する上で有効であると考えられる。

ところが、 $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_x BiO_3$ の発見以来、様々な試料作製法が適用されているが、試料合成時のこの化合物の振舞いに不明な点が多く、再現性よく良質な試料を得ることは容易でない。そのため、この系の研究は比較的合成しやすい組成($x \sim 0.4$)の超伝導特性に偏っており、半導体相から金属相への系統的研究は、あまり進展していないのが現状である。さらに、酸素量に関する研究はわずかであり、大部分の研究において酸素量は無視されるか、もしくは酸素欠損はほとんどないとされて扱われてきた。本研究の目的の一つは、この系の還元雰囲気中での振舞いを解明し、二段階焼成法を用いて系統的な組成 x (半導体相～金属相)および異なる酸素量の試料を得ることにある。さらに、この系の超伝導および常伝導特性を、組成 x および酸素量を変数として調べ、 $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_x BiO_3$ の超伝導性および半導体-金属転移について理解を深めることが本研究の最終的な目的である。この系は従来の金属超伝導

体とCu系高温超伝導体の中間的な存在であり、BCS理論と高温超伝導理論の橋渡しをするものと考えられる。この系の研究は、酸化物の超伝導を理解する上で新しい視点を与えるであろう。

1-2 母体物質 BaBiO_3

a) 結晶構造

母体物質である BaBiO_3 は、それに誘起される超伝導と同様に謎が多く興味深い物質である。 BaBiO_3 は、図 1(a) に示すような単純ペロブスカイト構造をしている。この構造は ABO_3 という化学式で表され、Aサイトと呼ばれる単純立方格子の単位胞の頂点部分をイオン半径の大きな金属元素が占め、Bサイトと呼ばれる体心部分をイオン半径の小さな金属元素が占めている。面心部分に酸素が位置することにより、Biイオンを中心に持つ酸素八面体が頂点酸素を共有しながら3次元ネットワークを形成している。

BaBiO_3 は、 BiO_6 酸素八面体の回転軸とブリージングモード変形の組み合わせにより、結晶の対称性を変える[3,4]。D.E.CoxとA.W.Sleightは、 BaBiO_3 が室温で $I2/m$ という空間群に属する単斜晶(monoclinic)の結晶構造をとることを中性子回折により示した[4]。この単斜晶は、 $[110]_p$ 軸に沿った酸素八面体の回転とブリージングモード変形を含んでいる。添字pは、擬立方結晶軸であることを表している。単斜晶から菱面体晶への1次の構造相転移が約405Kで生じる。この菱面体晶は、 $[111]_p$ 軸に沿った酸素八面体の回転にブリージングモード変形を伴っている。さらに、菱面体晶から立方晶への構造相転移が750Kから800Kの間で生じる。

S.Peiらは、中性子回折により BaBiO_3 を調べ、 BaBiO_3 は793K以上でも commensurate な電荷密度波(charge density wave: CDW)を含んでいるため、結晶構造は立方晶(double cubic: $a=8.8 \text{ \AA}$)であることを示した[5]。また、C.Chailoutらは、中性子回折により BaBiO_3 に2つの結晶構造配列が存在することを見いだした[6]。すなわち、結晶学的に異なる2つサイトを Bi^{+3} と Bi^{+5} がほぼ100%不規則に占めた構造(disorder)と、 Bi^{+3} と Bi^{+5} が部分的に整列した構造(order)が、熱処理条件の違いにより室温で存在することを示した。彼らは、示差熱分析により、 Bi^{+3} と Bi^{+5} の秩序-無秩序(order-disorder)転移が1133K(加熱時)で生じるとしている。さらに、 $\text{BaBiO}_{3-\delta}$ には酸素欠損量 δ の違

いにより、高温で3つの相が存在することが熱重量分析により明かにされている[5,7]。この様に、 BaBiO_3 は温度や酸素量により様々な結晶構造をとる。

b) 半導体性の起源

BaBiO_3 において、Baイオンを+2価、Oイオンを-2価とするとBiイオンの形式価数は+4価となる。Biの最外殻電子配置は $6s^2 6p^3$ であるから、 BaBiO_3 は単純なバンド描像に従うとBiの6Sバンドに電子が半分満たされた、いわゆるHalf-filledの金属であることが期待される物質である。L.F.MattheissとD.R.Hamannは、LAP(Linearized Augmented Plane Wave)法によるバンド計算を行ない、この物質の伝導帯がBi6sとO2pの混成による反結合軌道で形成され、フェルミエネルギーはこのバンドのほぼ中央にあることを示した [8,9]。しかし、実際の BaBiO_3 は、その期待に反し半導体的な性質を示す。D.E.CoxとA.W.Sleightは、中性子回折およびX線回折による構造解析を行ない、 BaBiO_3 ではブリージングモードの凍結、すなわちペロブスカイト構造における酸素八面体の交互の膨張収縮が起きていることを示した。彼らは、その結果から酸素イオンに囲まれたBiイオンが Bi^{+3} と Bi^{+5} に電荷不均化を起こしてCDWを形成していると考えた[3,4]。L.F.MattheissとD.R.Hamannは BaBiO_3 を立方晶と仮定してバンド計算を行ない、 BaBiO_3 のフェルミ面は三次元にもかかわらず、完全なネスティングを起こしており、フェルミ面がCDWの形成に対して不安定になっていることを示した[9]。現在、 BaBiO_3 の半導体性は、CDWの形成によりフェルミ面に生じるパイエルスギャップに起因するという見解が支配的である。

1-3 BaBiO_3 に誘起される超伝導

1-3.1 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$

BaBiO_3 に誘起される超伝導の歴史は、Cu系超伝導体の発見より10年以上前の1975年、A.W.Sleightによる $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (BPB)の発見に始まった[10]。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ が BaBiO_3 のAサイト置換体であるのに対して、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ は BaBiO_3 のBサイト置換体である。BPBは組成xによって様々な興味深い性質を示す。BPBの超伝導は $0 \leq x \leq 0.35$ の測定領域で発現し、 T_C は組成 $x=0.25$

において最高値13Kに達する。BPBは同程度の T_C を持つ他の超伝導体と比較した時、遷移金属元素を含まず、キャリア密度が 10^{21}cm^{-3} と小さい。従って、フェルミエネルギーでの電子の状態密度 $N(0)$ や電子比熱係数 γ が小さく、その割には高い T_C を示す特異な物質として知られている。この様な性質から、高い T_C の起源は異例に強い電子-格子相互作用にあると考えられ、Cu系高温超伝導体発見以前から多くの研究者に注目され研究が進んでいる。

1-3.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

a) 特長

3次元的な結晶構造を反映して、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKB) は Bi-O のネットワークによる等方的な電気伝導を示す。大部分のCu系超伝導体のキャリアーがホールであるのに対して、BKBのキャリアーは電子であることがホール係数の測定などから明かにされている。+2価のBaサイトを+1価のKで置換することはホールドープにあたるが、この系の金属相がエネルギーギャップの消失により実現されるためキャリアーは電子になると理解されている。現在までに、得られている実験事実を列挙すると次のようになる。 $\alpha=0.22\sim 0.37$ という大きなアイソトープ効果が報告されており[11,12,13]、BKBの高い T_C を実現する超伝導メカニズムに格子振動が関与している。BPBと同様に、超伝導相におけるフェルミエネルギーでの電子の状態密度や電子比熱係数 γ は小さい。光学測定やトンネル測定によると、エネルギーギャップの振舞いはBCS理論から導かれる結果とほぼ一致する[14,15,16]。この系の超伝導は、立方晶の結晶構造で生じるなどである。現在、この系はCuを含まない酸化物超伝導体としては最高の T_C ($\sim 32\text{K}$) を持つ異例な物質として認識されている。

b) 結晶構造

$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (BKB) の結晶構造は、S.Peiらにより中性子回折法で調べられている[17]。図4-2に示すように、BKBは組成 x と温度により様々な結晶構造をとる。結晶の対称性は、酸素八面体の回転軸とブリージングモード変形の有無の組み合わせにより決る。組成 $x \leq 0.1$ において約400K以下で見られる結晶構造は、単斜相 ($I2/m$) であり、 $[110]_p$ を軸とする酸素八面体の回転にブリージングモード変形を伴っている。約400K以上で、酸素八面体の回転軸は

$[110]_p$ から $[111]_p$ に移り、結晶の対称性は $R\bar{3}$ (菱面体晶) となる。K 置換により、結晶構造は最終的にそれらの歪みのない立方晶になが、立方晶と単斜相の中間に位置する結晶構造は、 $[110]_p$ を軸とする酸素八面体の回転歪みのみが存在する斜方晶 (Ibmm) の対称性を示す。

1-3.3 Cu系超伝導体との関連性

Cu系酸化物超伝導体には、二次元的な CuO_2 面を基本構成要素として含んでいるということや、磁氣的秩序が存在するというBKBには無い特徴がある。その異方的な結晶構造を反映し、電気伝導も CuO_2 面による二次元的な性質を示す。Cu系酸化物における超伝導も、BKBの場合と同様、絶縁性母体に元素置換もしくは酸素量の制御によって、 CuO_2 面へキャリアーを注入することにより誘起される。母体となる酸化物は、いずれも平均場的バンド描像では、half-filledの金属となることが期待されるにもかかわらず、実際は反強磁性的な磁気秩序を伴う絶縁体である。バンド計算では金属が導かれるのに、実際には半導体であるという状況は BaBiO_3 に似ているが、絶縁性の起源は異なる。Cu系超伝導体の母体物質は、Cuのオンサイトのクーロン相互作用が大きいことに起因してバンドの分裂を生じ、下のバンド電子が詰まった状況で実現されるMott-Hubbard絶縁体と理解される。

1-4 参考文献

- [1] J.G.Bednotz and K.A.Müller, Z. Phys.B-Condensed Matter 64 (1986) 189.
- [2] C.W.Chu et al., Phys. Rev. Lett. B 37 (1987) 405.
- [3] D.E.Cox and A.W.Sleight, Solid State Commun. 19 (1976) 969.
- [4] D.E.Cox and A.W.Sleight, Acta Cryst. B35 (1979) 1.
- [5] Shiyou Pei, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, P.Lightfoot, Ying Zheng, D.R.Richards, B.Dabrowski and A.W.Mitchell, Mat. Res. Bull. 25 (1990) 1467.
- [6] C.Chailout and A.Santoro, Solid State Commun. 65 (1988) 1363.
- [7] R.A.Beyerlein, A.J.Jacobson and L.N.Yacullo, Mat. Res. Bull. 20 (1985) 877.
- [8] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, Phys. Rev. B 26 (1982) 2686.
- [9] L.F.Mattheiss and D.R.Hamann, Phys. Rev. B 28 (1983) 4227.

- [10] A.W.Sleight, J.L.Gillson and P.E.Bierstedt, *Solid State Commun.*, 17 (1975) 27.
- [11] B.Batlogg, R.J.Cava, L.W.Rupp Jr, A.M.Mujscce, J.J.Krajewski, J.P.Remeika, W.F.Peck, Jr., A.S.Cooper and G.P.Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1670.
- [12] S.Kondoh, M.Sera, Y.Ando and M.Sato, *Physica C* 157 (1989) 469.
- [13] D.G.Hinks, D.R.Richards, B.Dabrowski, D.T.Marx and A.W.Mitchell, *Nature (London)* 335 (1988) 419.
- [14] Z.Schlesinger, R.T.Collins, J.A.Caleise, D.G.Hinks, A.W.Mitchell, Y.Zheng, B.Dabrowski, N.E.Bickers and D.J.Scalapino, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 6862.
- [15] Q.Huang, J.F.Zasadzinski, N.Tralshawala, K.E.Gray, D.G.Hinks, J.L.Peng and R.L.Greene, *Nature (London)* 347 (1990) 369.
- [16] H.Sato, T.Ido, S.Uchida, S.Tajima, M.Yoshida, K.Tanabe, K.Tatsuhara and N.Miura, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 6617.
- [17] Shiyu Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4126.

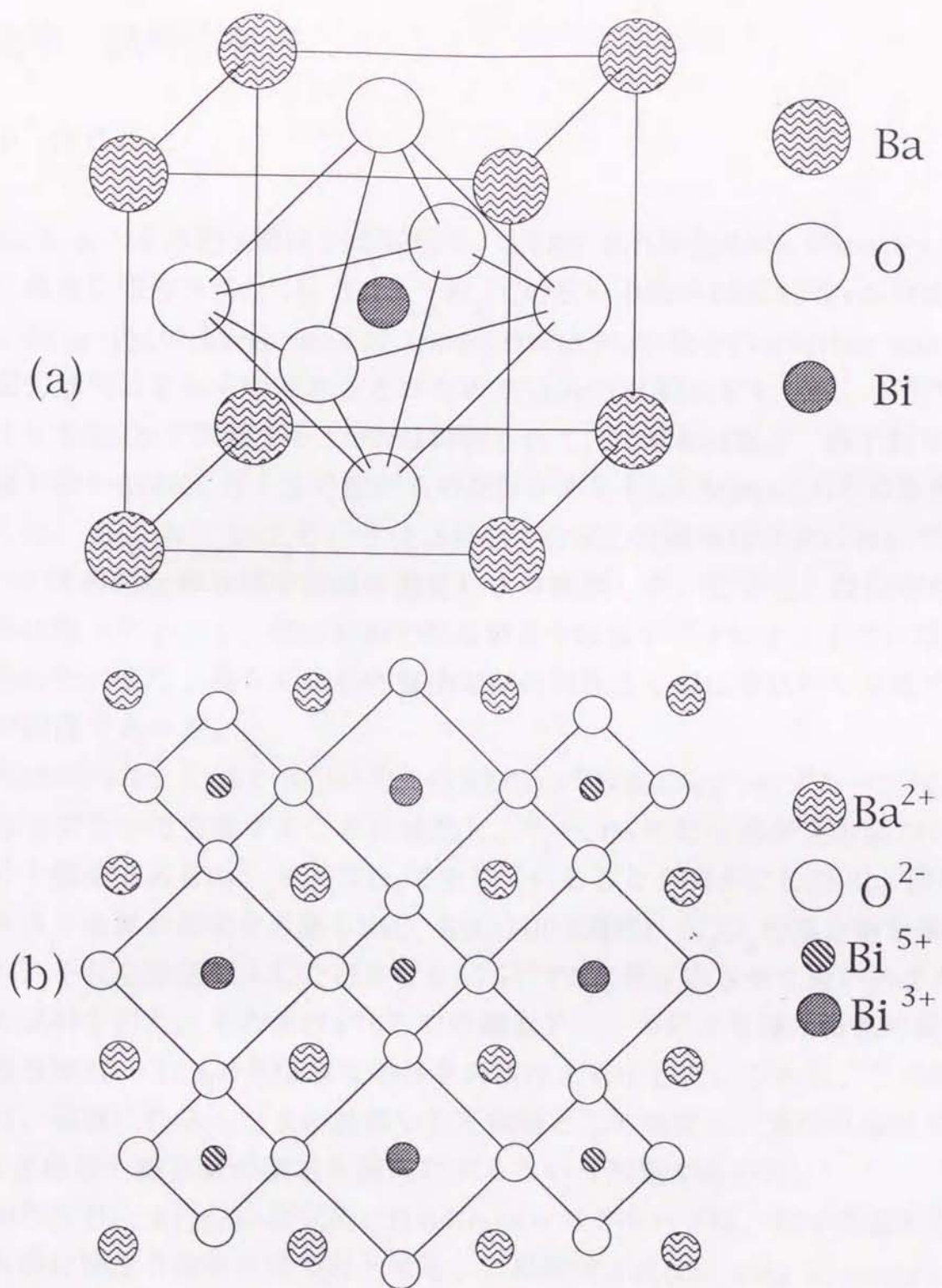


図 1-1 (a) BaBiO_3 の結晶構造(ペロブスカイト構造)。(b)電荷密度波 (Charge Density Wave: CDW)の模式図。酸素八面体が交互に膨張と収縮を繰り返している。

第2章 試料作製法

2-1 はじめに

Ba-K-Bi-O系の超伝導は1988年3月、AT&T Bell研究所のL.F.Mattheissらにより最初に報告された[1]。BaPb_{1-x}Bi_xO₃の広い半導体相(0.35 ≤ x ≤ 1)は、breathing-typeのcharge density wave(CDW)とPb-Bi格子のordering wave(OW)の協力効果によるものであるというW.Weberの提案[2]をもとに、不活性なBaサイトをK(Rb)で置換するとOWは抑制されて、金属相は電子-格子相互作用が最も強いBaBiO₃近くまで広がる可能性があるとしてL.F.Mattheissらは推測した。彼らは、Ba_{0.9}K_{0.2}BiO₃という仕込組成で合成した複相化合物において、T_c=22Kの超伝導転移を帯磁率測定により観測した。しかし、超伝導の体積分率は数%と小さく、超伝導相の結晶構造や組成を明かにするまでには至らなかった。また、彼らの試料作製法では再現性よく超伝導試料を合成することが困難であった。

1988年4月、AT&T Bell研究所のR.J.CavaやB.Batloggらのグループは、試料を石英管中で合成することに成功し、T_c=30Kの超伝導が立方晶ペロブスカイト構造であるBa_{0.6}K_{0.4}BiO₃で生じていることを明かにした[3]。彼らはアルカリ金属の蒸発を考慮しBaO, KO₂(100%過剰), Bi₂O₃の混合物を銀管に入れ、それを真空封入した石英管を675°Cで3日間反応させて濃い赤または茶色の試料を得た。その後の475°Cでの酸素アニールにより得た紺色の試料は、体積分率20~30%の超伝導反磁性を再現性よく示した。しかし、この作製法には、過剰に仕込んだKが試料中に不純物として残留し、抵抗率測定や正確なK置換量や酸素量の測定を困難にするという問題があった。

同年5月、Argonne研究所のD.G.Hinksらのグループは、化学量論的な組成比の酸化物混合物を出発原料とする、二段階焼成法(two-step synthesis method)と呼ばれる簡便な試料作製法を提案した[4]。Kが化合物に取り込まれるのは、酸素欠損によりBiの形式価数が+4以下に維持された時のみであるという仮説をもとに、試料に酸素欠損を形成する(Biの形式価数を+4以下にする)ために還元雰囲気中で酸化物混合物を反応させ、Kを結晶に導入することに成功した。その後、酸素欠損を補うために低温での酸素アニールを施した。

この方法は石英管封入法に比べ簡便で、再現性良く試料を合成できることから広く受け入れられた。

1989年4月、Hinksらのグループは化学量論的な酸化物混合を高温で熔融し試料を合成するという熔融法(melt-process method)を考案した[5]。彼らは還元雰囲気中で熔融させた試料を銅製の容器に注いで急冷した後、酸素アニールを行ない超伝導試料を得た。この方法により、充填率がほぼ100%で抵抗率の低い試料の作製が可能であると報告している。

最近では、電気化学合成法(electrochemical synthesis method)による単結晶の作製[6,7]や、様々な方法による薄膜の作製[8-11]が盛んに行なわれている。

この章では、今までに本研究で行なった石英管封入法、二段階焼成法について、経験により得られた知識などを加えて説明する。また、現在知られている熔融法、電気化学合成法、薄膜作製法についても簡単に触れる。

2-2 石英管封入法

2-2.1 石英管封入法の特徴

この作製法の特徴は、K(Rb)蒸気圧および高圧酸素中で試料を合成できる点にある。置換しにくいK(Rb)と欠損しやすい酸素という問題を、試料を石英管に封入し合成することにより解決した。この作製法の成功の要因は、100%過剰に仕込んだK(Rb)酸化物を閉じた系で反応させた点にある。R.J.Cavaらは過剰に仕込む KO_2 の量を増やすにつれ超伝導の体積分率が劇的に増加したと報告している。

この方法の特徴の一つである、1気圧以上の酸素圧は出発原料の酸化物から高温で遊離する酸素により発生する。高圧酸素中での試料合成により、酸素欠損の少ない試料が得られると考えられる。本研究室では、石英管封入法により、 $0 < x \leq 0.4$ の組成領域のBKBを作製することに成功した[12,13]。ところが、BRBについては、組成 $x \leq 0.3$ までの組成の試料しか作製できていない。 $x=0.4$ の組成をねらって試料作製を試みても、組成 $x \sim 0.3$ 程度の置換しかできない[14]。

この作製法ではKを過剰に仕込む必要があるため、反応後の試料に不純物として残留したK(Rb)化合物が、抵抗率測定などの輸送現象の測定や、試料

の組成や酸素量の測定を困難にするという短所がある。さらに、この方法は作製作業が煩わしく一度に多くの試料が得られないため、最近ではほとんど行なわれていない。ところが、この方法には、高い T_c ($\sim 32\text{K}$) の試料が得られる[15-19]ということや、二段階焼成法では作製できない組成範囲 ($0.08 \leq x \leq 0.28$) の試料が作製可能であるという長所がある[13]。以下に、本研究で行なった作製手順を述べる。

2-2.2 作製手順

- 1) 出発原料には、比較的低い温度でも反応しやすい酸化物 $\text{BaO}_2(\text{BaO})$, $\text{KO}_2(\text{Rb}_2\text{O})$, Bi_2O_3 を使用する。これらの原料はいずれも、吸湿性がある (特に $\text{KO}_2(\text{Rb}_2\text{O})$) ため、秤量および作業は手際よく行なう必要がある。
- 2) $\text{KO}_2(\text{Rb}_2\text{O})$ を 100% 過剰に秤量したものを、乾燥ヘリウムガスを満たしたグローブバッグの中で攪拌する。攪拌は 30 分程度行なう。
- 3) 攪拌後の粉状混合物を、ハンドプレスでペレット状にし、カッターを使って銀管に入る程度に細長く切断する。細長く切断した試料を銀管に入れて閉じ、その銀管を石英管に真空封入する。本研究で使用した銀管の内径は 6.6mm で、石英管の内径は 8.5mm、外径は 12.2mm である。
- 4) 焼成温度を BKB で約 680°C 、BRB で約 580°C に設定して、約 15 時間反応させる。なお、焼成時に石英管内に発生する酸素圧は、石英管に封入する試料の量、石英管の長さ、 BaO_2 と BaO の割合を調節することで、ある程度予め計算できる。この酸素圧を高く (10 気圧以上) 設定しすぎると石英管が破裂する恐れがあるので注意が必要である。この酸素圧は、石英管が破裂しない程度に高く (~ 10 気圧) 設定したほうがより良い試料が得られる。

2-3 二段階焼成法

2-3.1 二段階焼成法の特徴

二段階焼成法の特徴の一つは、出発原料として化学量論的な組成比の酸化物を用いる点にある。Bi の形式価数は増加しにくいらしく、+2 価の Ba イオンを +1 価の K(Rb) イオンで置換するのは難しい。この方法は、第一段階である還元雰囲気中での反応の際、試料中に酸素欠損を導入し Bi の形式価数を +4

価以下に減少させておいてK(Rb)置換を行ない、第二段階である低温での酸素アニールによりKを結晶から遊離させずに酸素欠損を補うというものである。後で示すように、1気圧酸素中でのアニールで補える酸素欠損には限界があり、Biの形式価数はある値以上にはならない。

二段階焼成法は、石英管封入法に比べ簡便であること、再現性良く試料を作製できること、一度に多くの試料が作製可能であること、化学両論的な出発原料を用いるため反応後の試料に不純物が少ないことなどの理由から盛んに用いられるようになった[20-24]。しかし、石英管封入法で作製した試料に比べ、 T_C がやや低いことや(第5章参照)、第3章で示すように作製不可能な組成領域があるという欠点がこの方法にはある。以下に、 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ および $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ の二段階焼成法による作製手順について述べる。

2-3.2 $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ の作製手順

組成を制御された $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ の試料を得るためには、二段階焼成法が最も適している。しかしながら、第3章(図3-4)で示す様にBKBは組成範囲 $0.08 \leq x \leq 0.28$ において、還元雰囲気中ある温度 T_N (組成 $x=0.2$ で $760^\circ C$)以下で相分離を生じるため、二段階焼成法で作製可能な組成範囲は $0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$ に制限される(組成 $x=0.5$ は二段階焼成法における固溶限界)。つまり、二段階焼成法で組成範囲 $0.08 \leq x \leq 0.28$ のBKBの作製を試みた場合、還元雰囲気中での反応後の炉冷途中、温度 T_N 以下で相分離が生じてしまう。また、BRBに比べ、BKBは温度 T_N が高く、Kの結晶中での拡散も速いと考えられるため T_N 以下での相分離の進行も速い。そのため、2-3.3で述べるBRBで適用した雰囲気切り換え法を用いてBKBを作製するのは難しい。以下に作製手順を示す。

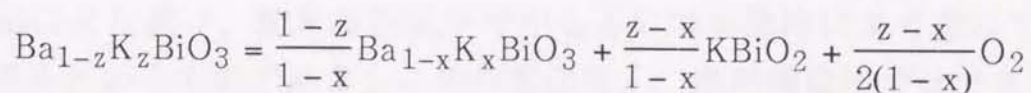
1) 出発原料として、比較的低温でも反応しやすい酸化物 BaO_2 , KO_2 , Bi_2O_3 を使用する。これらの酸化物はいずれも吸湿性が強いいため、極力乾燥雰囲気中で取り扱わなければならない。秤量する時、最も吸湿性の強い KO_2 を最初に素早くおおまかに量り、その KO_2 の重量を基準に BaO_2 、 Bi_2O_3 を量るなどの工夫が必要である。攪拌は、乾燥ヘリウムガスを満たしたグローブバッグの中で行なう。たとえグローブバッグの中でも、水分は多少存在するので、

長時間の攪拌はかえって良くない。攪拌時間は 30分程度が適当であると思われる。なお、秤量と攪拌は湿度が低い部屋、晴れた日に行なうよう心がけた。

2) 攪拌した混合物をアルミナボート又は白金ボートに入れ、雰囲気を制御できる電気炉にセットする。電気炉は気密性が良く、雰囲気が速やかに置換されやすい直径の細い炉心管が適切である。気密性が悪いと、水分や酸素が雰囲気に混入し試料を劣化させる。

3) 還元雰囲気中(窒素又はアルゴン、流量 200ml/min)、660°C~960°C(表4-1参照)で2時間反応させる。反応温度の上限は融点により制限される。K置換量の大きな試料ほど融点が低下する。相分離境界に近い組成 ($0 < x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.32$)の試料は、攪拌した酸化物混合物中に K濃度のゆらぎがあるため、温度を T_N 以上(実際には 800°C以上)で反応させる必要がある。反応後、試料を室温付近まで冷却するのであるが、第7章で述べるように、この時の冷却速度に試料の超伝導性(T_c)は影響を受ける。冷却速度は遅いほうが超伝導性は良いようである。なお、反応後の試料は多量の酸素欠損を含んでおり、大気中の水分ときわめて反応しやすいため、けっして試料を炉から取り出し大気にさらしてはならない。

4) 雰囲気を酸素に切り換え、300°C~550°Cで1時間アニールを行なう(表4-1参照)。ここで、酸素雰囲気中でのアニール温度を慎重に設定しなければならない。アニール温度は、組成 $x=0.4$ の試料で340°C程度で充分であり、温度が高すぎると、下式に従いKが結晶格子から遊離し試料のK濃度が小さくなる($z > x$)ばかりでなく、不純物(KBiO_2)が生成してしまう[5,25]。



5) 粉碎攪拌後、還元雰囲気中での焼成と酸素雰囲気中でのアニールという過程をもう1~2度繰り返す。

2-3.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ の作製手順

$\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ は、図3-5に示す様に還元雰囲気中において、BKBに比べ広い組成範囲($0.15 \leq x \leq 0.44$)で相分離を生じる。しかし、相分離が生じる温度

T_N (組成 $x=0.3$ で約 640°C)は BKBより低く、温度 T_N 以下での相分離の進行も遅いことから、次に述べるような雰囲気中切り換え法により BRBの単相試料を得ることに成功した。以下に作製手順を示す。

- 1) 化学量論比に混合した、 BaO_2 , Rb_2O , Bi_2O_3 を乾燥雰囲気中で攪拌する。攪拌した混合物を、還元雰囲気中、温度 $T(^\circ\text{C})=950-500x$ (x は組成)で2時間反応させる。
- 2) 反応後の炉冷途中、試料の温度が T_N (組成 $x=0.3$ で 640°C 、組成 $x=0.35$ で 580°C)になったところで雰囲気を窒素から酸素に切り換える。
- 3) 雰囲気を酸素に切り換えて数分後(酸化反応により温度が 10°C 程度上昇するが、酸化反応が終り温度が下がり始めた頃)、高温酸素雰囲気中での分解を避けるために、試料を酸素中で室温まで急冷する。この急冷は炉の中心部から端に試料を移動させることにより行なう。
- 4) 酸素欠損を補うため、 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ (BKBと同じ条件、表4-1参照)で酸素アニールを行なう。
- 5) 粉末 X線回折法により、作製した試料の格子定数と相分離の有無を調べる。相分離が認められる場合は、還元雰囲気中での焼成からもう一度上記の手順を繰り返すのであるが、ただし雰囲気を酸素に切り換える温度を $10\sim 20^\circ\text{C}$ 上げる。X線回折分析により、試料が単相であることを確認した時点で作製終了である。

この雰囲気切り換え法は、還元雰囲気中での相分離を酸素の導入による相の安定化により避け、酸素雰囲気中で生じる分解を急冷により避けて単相の試料を得るというものである。この作製法は、二段階焼成法ではできない組成の試料作製を可能にした。BKBでは半導体相の試料は作製困難であったが、BRBの半導体相の試料はこの方法により作製できる。なお、より詳しい説明は参考文献[26]に記述してある。

2-4 その他の作製法

2-4.1 溶融法[5,27-30]

二段階焼成法で作製した試料は、ペレット状に加圧整形し焼結させても充填率は80%程度であり、しかも結晶粒界の抵抗率が高いため、抵抗率などの輸送現象の測定には不適であった。D.G.Hinksらはこの問題を解決するため、熔融法(melt-process method)という作製法を開発した[5]。化学両論比に混合したBaO, KO_2 , Bi_2O_3 (又は $\text{BaBiO}_3 + \text{KO}_2$, Bi_2O_3)を白金るつぽに入れ、窒素雰囲気中にて高温で熔融する。その熔融物をシリンダー状の銅の鋳型に注ぎ、窒素中で冷却する。その後、酸素アニールにより酸素欠損を補い超伝導試料を得る。この方法により作製した試料は、充填率が95%であり、低い抵抗率($12\text{m}\Omega\text{cm}$ (室温))、狭い超伝導の転移幅(1.4K、10%-90%)を示すと彼らは報告している。この抵抗率は、本研究において二段階焼成法で作製された試料より一桁以上小さい(第5章及び第7章参照)。また、熔融法で作製された試料において、初めて金属的な温度依存性を示す抵抗率が報告された[28,31]。

2-4.2 電気化学合成法[6,7,32-35]

この方法は、Georgia大学のM.L.Nortonらにより発展させられた[6,7]。電気化学合成法とは、 KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Bi_2O_3 を用いて融解塩を形成し、電極により電流を流しながら、電極表面での酸化還元反応を利用して結晶を合成するという方法である。この方法は固相反応よりも低い温度(150~300°C)で反応を進行させられことや、良い結晶性を持った単結晶試料の作製が可能であるという利点がある。この方法で作製した単結晶は数ミリ角と大きく、その T_c は最高32Kと高いのが特徴である[36]。しかし、電気伝導度の大きい相(組成 $x \sim 0.40$)が選択的に合成されるらしく、組成の制御は今のところ容易ではない。

2-4.3 薄膜作製法

薄膜は、Molecular Beam Epitaxy (MBE)[86]、Laser Ablation[9,10]、Sputtering [11]などで合成されている。いずれの方法でも、良好な結晶性を持った試料が合成することができ、デバイスへの応用の研究も盛んに行なわれている[37-41]。

2-5 まとめ

1988年のBa-K-Bi-O系の超伝導の発見以来、様々な試料作製法が開発され発展してきた。多結晶体の合成から始まり、良質な薄膜の合成が行なわれるようになり、そして最近では電気化学合成法により、大きな単結晶が合成されている。

本研究では石英管封入法および二段階焼成法を用いた多結晶試料の合成を通じて、それぞれの作製法の長所や短所を明かにした。二段階焼成法では、還元雰囲気中での相分離や酸素雰囲気中での分解を考慮して試料作製条件を適性化し、良質な試料を再現性良く作製できるようになった。また、相図をもとに通常の二段階焼成法では作製できない組成の $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ 試料の合成にも成功した。

2-6 参考文献

- [1] L.F.Mattheiss, E.M.Gyorgy and D.W.Johnson, Jr, Physical Review B 37 (1988) 3745.
- [2] W.Weber, Jpn.J.Applied Physics 26, Suppl, 3, (1987) 981.
- [3] R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp Jr, A.E.White, K.Short, W.F.Peak and T.Kometani, Nature 332 (1988) 814.
- [4] D.G.Hinks, B.Dabrowski, J.D.Jorgensen, A.W.Mitchell, D.R.Richards, Shiyou Pei and Donglu Shi, Nature 333 (1988) 836.
- [5] D.G.Hinks, A.W.Mitchell, Y.Zheng, D.R.Richards and B.Dabrowski, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1585.
- [6] M.L.Norton, Mat.Res.Bull, 24 (1989) 1391.
- [7] M.L.Norton and H.Y.Hang, Chem. Mater., 3 (1991) 431.
- [8] E.S.Hellman, E.H.Hartford and R.M.Fleming, Appl.Phys.Lett., 55 (1989) 2120.
- [9] M.B.Moon, C.E.Platt, R.A.Schweinfurth and D.J.Van Harlingen, Appl.Phys.Lett. 59 (1991) 1905.
- [10] H.T.Kim, A.Sumi, H.Uwe, J.Fujita and K.Ohshima, Japanese Journal of

- Appleid Physics 32 (1993) Part1, No.10.
- [11] H.Sato, S.Tajima, H.Takagi and S.Uchida, Nature 338 (1989) 241.
- [12] 伊予彰、筑波大学 基礎工学類 卒業論文 (1989).
- [13] 山田淳夫、筑波大学工学研究科 修士論文 (1990).
- [14] 生地由喜夫、筑波大学、理工学研究科 修士論文 (1991).
- [15] 佐藤正俊、パリテイ 3 (1988) 56.
- [16] B.Batlogg, R.J.Cava, L.W.Rupp Jr, A.M.Mujsce, J.J.Krajewski, J.P.Remeika, W.F.Peck, Jr., A.S.Cooper and G.P.Espinosa, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1670.
- [17] H.Uwe, T.Osada, A.Iyo, K.Murata and T.Sakudo, Physica C 162 (1989) 743.
- [18] S.Kondo, M.Sera, Y.Ando and M.Sato, Physica C 157 (1989) 469.
- [19] Y.Ono, K.Yamauchi and N.Yamada, Japanese Journal of Appl. Phys. 30 (1991) 182.
- [20] B.Dabrowski, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, R.K.Kalia, P.Vashishta, D.R.Richards, D.T.Marx and A.W.Mitchell, Physica C 156 (1988) 24.
- [21] U.Welp, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, H.Claus, K.G.Vandervoort, K.G.Vandervoort, A.W.Mitchell, D.R.Richards, D.T.Marx and D.G.Hinks, Physica C 156 (1988) 27.
- [22] Shiyou Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, Phys. Rev. B41(1990) 4126.
- [23] Z.J.Huang, C.Y.Huang, P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Y.Y.Xue, C.W.Chu, B.Dabrowski and D.G.Hinks, Mod. Phys. Lett. B 4 (1990) 935.
- [24] S.D.Peacor, R.A.Richardson, J.Burm, C.Uher and A.B.Kaiser, Phys. Rev. B 42 (1990) 2684.
- [25] D.G.Hinks, D.R.Richards, B.Dabrowski, A.W.Mitchell, J.D.Jorgensen and D.T.Marx, Physica C 156 (1988) 477.
- [26] 伊予 彰、筑波大学工学研究科 修士論文 (1991).
- [27] W.K.Kwok, U.Welp, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort, R.Hulscher, Y.Zheng, K.G.Vandervoort and D.G.Hinks, Phys. Rev. B 40 (1989) 9400.
- [28] N.Savvides, S.J.Collocott, C.Andrikidis and K.-H.Muller, Physica C 171

(1990) 181.

[29] S.E.Stupp, M.E.Reeves and D.M.Ginsberg, Phys. Rev. B 40 (1989) 10878.

[30] S.J.Collocott, N.Savvides and E.R.Vance, Phys. Rev. B 42 (1990) 4794.

[31] F.Morales, R.Escudero, D.G.Hinks and Y.Zheng, Physica C 169 (1990) 294.

[32] Y.Nagata, N.Suzuki, T.Uchida, W.D.Mosley, P.Klavins and R.N.Shelton, Physica C 195 (1992) 195.

[33] M.L.Norton and H.Y.Tang, Chem.Mater 3 (1991) 431.

29 J.M.Rosamilia, S.H.Glarum, R.J.Cava, B.Batlogg and B.Miller, Physica C 182 (1991) 285.

[34] W.D.Mosley, J.W.Dykes, P.Klavins, R.N.Shelton, P.A.Sterne and R.H.Howell, Phys. Rev. Lett. B 48 (1993) 611.

[35] M.A.Karlow, S.L.Cooper, A.L.Kotz, M.V.Klein, P.D.Han and D.A.Payne, Phys.Rev B 48 (1993) 6499.

[36] 柿沼成一、筑波大学基礎工学類 卒業論文(1992).

[37] E.S.Hellman, S.Martin, E.H.Hartford Jr, D.J.Weber, G.M.Roesler Jr and P.M.Tedrow, Physica C 201 (1992) 166.

[38] S.Suzuki, H.Suzuki, M.Iyori, K.Takahashi, T.Usuki and Y.Yoshisato, Jap. J. Appl. Phys, 31 (1992) 3834.

[39] R.L.Fink, M.Thompson, Claude Hilbert and Harry Kroger, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 595.

[40] H.Suzuki, T.Yamamoto, S.Suzuki, M.Iyori, K.Takahashi, T.Usuki, Y.Yoshisato and S.Nakano, Jap. J. Appl. Phys. 32 (1993) 783.

[41] S.Martin, E.S.Hellman, A.Kussmaul and H.Hartford, Jr., Phys. Rev. B 47 (1993) 14510.

第3章 $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_xBiO_3$ の相図

3-1 はじめに

この系の試料作製に関して、現在までに二段階焼成法 [1]や石英管封入法[2]など、いくつかの方法が提案されている。しかし、合成条件など試料作製法に関しては不明な点も多く、しかもそれぞれの作製法は技術的に特殊であるため、良質な試料を再現性よく得ることは難しい。そのため、作製条件および作製法の違いにより、各研究グループ間で T_C や金属-絶縁体転移を引き起こす組成などの実験結果が相違することも少なくない(第5章参照)。

酸化物超伝導体の物性を理解するためには、半導体相から超伝導相までの広い組成範囲の試料を合成し研究する必要がある。しかし、この系に関する実験のほとんどは、比較的作製が容易な組成 ($x \sim 0.4$)について集中的に行なわれており、系統的な研究は充分には行われているとは言えない。還元および酸素雰囲気中における $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_xBiO_3$ の振舞いに関する理解の不足が、試料作製の障害の一つになっていると思われる。本研究では、任意の組成の試料を合成するのに最も適していると考えられる二段階焼成法に着目した。二段階焼成法には、還元雰囲気中で焼成過程と酸素雰囲気中でのアニール過程があるが、前者の研究は詳しく行なわれていない。この章の目的は、窒素雰囲気中における $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_xBiO_3$ の振舞いを明かにし、二段階焼成法により良質な試料を合成するための条件を得ることにある。

3-2 相図の作成方法

本研究では以前、BRBが窒素雰囲気中で相分離を引き起こすことを報告した[3]。その後、予備実験の段階でBKBにおいても相分離が生じることを見いだした。その窒素雰囲気中での相分離の様子を、次のような実験方法を用いて調べ $Ba_{1-x}(K \text{ or } Rb)_xBiO_3$ の相図を作成した。

1) 乾燥ヘリウムガス中で攪拌した BaO_2 , $KO_2(Rb_2O)$, Bi_2O_3 の化学量論的混合物を窒素気流中(流量200ml/min)、 $750^\circ C \sim 950^\circ C (=950-500x, x$ は組成)で

2時間反応させる。

- 2) 反応後の炉冷途中、ある温度 T_0 で数時間一定に保ち、試料を熱平衡状態にする。
- 3) 温度 T_0 で雰囲気を窒素から酸素に切り換える。
- 4) 雰囲気を窒素から酸素に切り換えて数分後(この時、酸化反応により約10℃温度が上昇するが、この酸化反応が終る頃)、高温酸素雰囲気中での分解[4,5]を避けるため室温まで急冷する。この急冷は炉の中心部から端に試料を移動させることにより行なう。
- 5) 適当な温度(表4-1参照)で酸素アニールを行なう。
- 6) 粉末 X線回折分析により試料中に存在する(2つの)相の格子定数を求める。
- 7) 組成 x と格子定数の関係より、試料中に存在する(2つの)相の組成を求める。
- 8) 異なる T_0 の試料を作製し、6)~7)の分析を行ない、試料に存在する相の組成 x を温度の関数として求める。

温度 T_0 において試料中に存在していた相は、酸化によって組成を変えないまま安定化するため、温度 T_0 で存在する相が室温での粉末X線回折により分析可能となる。ところで、1気圧酸素雰囲気中で十分酸化した試料については、格子定数と組成 x の対応が明かになっているため、格子定数から組成 x が特定できるが、酸化が不十分であると、格子定数による組成 x の特定ができない(第4章参照)。温度 T_0 で酸素に雰囲気を切り換えて急冷するだけでは酸化が不十分である可能性もあるので、改めて酸素アニールを行なう。ここで、K(Rb)置換量の大きい相は酸素雰囲気中、比較的低温で酸化される(例： $x=0.4$ で320℃以上)。しかし、K(Rb)置換量の小さい相は、より高温の酸素雰囲気中でなければ酸化されない(例： $x=0.05$ で480℃以上)。そのため、K(Rb)置換量の大きい相が高温の酸素雰囲気中($x=0.4$ で約400℃以上)で、分解を引き起こすことを考慮して下記の手順で酸素アニールを行なった。

- 1) 低温(K(Rb)置換量が大きい相が酸化する360℃程度)で酸素アニールを行い、十分酸化されたK(Rb)置換量の大きい相のみを粉末X線回折解析で観察し、格子定数および組成を決定する。

2) その後、もう一度高い温度 (~480°C)で酸素アニールを行い、K(Rb)置換量の小さい相を充分酸化し、粉末X線回折により再び観察する。

3-3 結果と考察

3-3.1 粉末X線回折

試料中に組成の異なる2つ以上の相が混在していると、粉末X線回折パターンは異なる相による回折パターンの重ね合わせとなる。雰囲気酸素に切り換えた温度 T_0 の異なる試料(BKBは $x=0.2$ 、BRBは $x=0.3$)について、(220)面からのX線回折ピークを図3-1に示す。温度 T_0 がある温度 T_N (BKBで760°C、BRBで640°C)以上の試料では、単相による回折パターンになっている。しかし、温度 T_0 が T_N 以下になると、その回折ピークは、異なる2つの組成の相による回折パターンの重ね合わせになっている。このことは、 T_N 以上で単相であった試料が T_N 以下で2相に相分離することを表している。回折ピーク的位置からそれぞれの相の格子定数を計算し、格子定数と組成 x の関係から、試料中に存在する2つの相の組成 x を求めた。

なお、BKBとBRBの組成 x と格子定数の関係は次のようにして求めた。BKBについては、窒素雰囲気中で相分離の生じない組成範囲 ($0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$)の試料を作製し、その格子定数から相分離の生じる組成($0.08 \leq x \leq 0.28$)の格子定数を内挿して求めた(図3-2(a))。BRBについては、第2章で記述したような雰囲気の切り換えと急速な冷却過程を用いた方法により単相試料を作製し組成 x と格子定数の関係を定めた(図3-2(b))。

3-3.2 相図の作成

以上のようにして求めた温度 T_0 において試料中に存在する2相の組成 x を図3-3(a)(BKB)と図3-3(b)(BRB)に示す。BKB($x=0.2$)は1気圧窒素雰囲気中、760°C以上でのみ単相として存在し、760°C以下で試料は組成 $x=0.08$ と0.28に相分離する。0.08 $\leq x \leq 0.28$ にある組成 $x=0.1$, 0.15, 0.26の試料も窒素雰囲気中、室温で組成 $x=0.08$ と0.28に相分離した。また、 $0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$ にある組成 $x=0.05$, 0.30, 0.34, 0.40, 0.46においては、窒素雰囲気中での相分離は見られなかった。この結果により、Hinksらの提案した二段階焼成

法を用いて組成 $0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$ の試料は作製可能であるが、 $0.08 \leq x \leq 0.28$ の試料は相分離が生じるため作製困難であることが明かとなった。かつて、半導体相について行なわれた中性子回折[6]や電子線回折[7]によるBKBの構造解析や、BRBの光電子分光解析[8]などに用いられた試料は二段階焼成法で作製されており、相分離した試料を測定している可能性がある。

BRB($x=0.3$)は窒素雰囲気中、 640°C 以上でのみ単相として存在し、 640°C 以下で2相に相分離し、室温で組成 $x=0.15$ と 0.44 になる。このように、BRBもBKBと同様に窒素雰囲気中で相分離するが、温度 T_N はBKBに比べ低く、相分離する組成範囲はBKBほど明確に測定できない。これは、Rbのイオン半径(1.52 \AA)がKのそれ(1.33 \AA)に比べ大きいいため、Rbイオンの結晶中での拡散速度が遅く、温度 T_N 以下での相分離の進行も遅いからであると考えられる。

3-3.3 相分離に関する考察

この相分離は、二成分系固溶体を高温から冷却した場合に起こる相分離で、スピノーダル分解と呼ばれる。スピノーダル分解は多成分ガラス、合金、高分子混合系などで見いだされ、その特徴は相分離中の濃度変化に現れる。ギブスの自由エネルギーの様子により、相分離初期に生じた局所的な濃度のゆらぎが不安定になる組成領域が存在する。この組成領域では、微小な濃度の揺らぎでも系の自由エネルギーを減少させるので、ゆらぎは不安定となり、それが増幅して核の生成なしに2相に容易に分解する。スピノーダル分解は、一定の波長をもったゆらぎの波の重ね合わせとなるため、ほぼ一定の間隔を保ち、相互に連結したランダムなパターンとなる。

この相分離は、1気圧還元雰囲気中において、試料を高温から冷却した場合に生じる現象であり、石英管封入法や薄膜作製法や熔融法の試料合成条件下では必ずしも相分離が生じるとは限らない。現在までに、熔融法 [9]、スパッタリング法(薄膜)[10]、石英管封入法[11]、雰囲気切り換え法[12,13]によって、二段階焼成法では得られないBKB(BRB)の半導体相の試料が合成されている。

還元雰囲気中において、高温での反応過程で形成された酸素欠損の多い試料が冷却により不安定になり、相分離が生じると考えられる。B.Dabrowskiらは、焼成時の雰囲気に酸素分圧(約8%)を低く設定した混合ガスを用いるこ

とにより、酸素欠損を減少させて相分離を避けた。彼らは、組成 x により適切な酸素分圧と反応温度があるとしている[14]。

3-4 まとめ

任意の組成を合成するのに最も適していると考えられる二段階焼成法について理解を深めるため、還元雰囲気中におけるBKBおよびBRBの振舞いを調べた。ある温度において存在する相の組成 x を、粉末X線回折法(室温)と格子定数と組成 x の関係を用いて特定し、BKBとBRBの還元雰囲気中における相図(室温~800°C)を作製した。

組成範囲 $0.08 \leq x \leq 0.28$ のBKBは、1気圧窒素雰囲気中ある温度 T_N (組成 $x=0.2$ で760°C)以上でのみ単相として存在し、 T_N 以下で試料は組成 $x=0.08$ と0.28に相分離する。この結果は、二段階焼成法で作製可能なBKBの組成範囲は $0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$ に限定されることを意味する。組成範囲 $0.15 \leq x \leq 0.44$ のBRBは、窒素雰囲気中ある温度 T_N (組成 $x=0.3$ で640°C)以上640°C以上でのみ安定で、 T_N 以下で2相に相分離する。これらの相図は、二段階焼成法で試料を作製する際の、より適切な合成条件を提供する。

3-5 参考文献

- [1] D.G.Hinks, B.Dabrowski, J.D.Jorgensen, A.W.Mitchell, D.R.Richards, Shiyou Pei and Donglu Shi, Nature 333 (1988) 836.
- [2] R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp Jr, A.E.White, K.Short, W.F.Pearce and T.Kometani, Nature 332 (1988) 814.
- [3] A.Iyo, A.Yamada, A.Takahashi, A.Inoue, H.Watanabe, Y.Oiji, H.Uwe, T.Sakudo, K.Murata, Advances in Superconductivity, Proc. of the 3rd Int. Symp. on Superconductivity (ISS'90)111.
- [4] D.G.Hinks, D.R.Richards, B.Dabrowski, A.W.Mitchell, J.D.Jorgensen and D.T.Marx, Physica C 156 (1988) 477.
- [5] D.G.Hinks, A.W.Mitchell, Y.Zheng, D.R.Richards and B.Dabrowski, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1585.

- [6] Shiyou Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, Phys. Rev. B41(1990) 4126.
- [7] Shiyou Pei, N.J.Zaluzec, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, A.W.Mitchell and D.R.Richards, Physical Review B 39 (1989) 811.
- [8] R.Itty, I.Tomeno, K.Ikeda, K.Tai, N.Koshizuka and S.Tanaka, Physical Review B, 43 (1991) 435.
- [9] S.H.Blanton, R.T.Collins, K.H.Kelleher, L.D.Rotter and Z.Schlesinger, Physical Review B, 47 (1993) 996.
- [10] S.Tajima, M.Yoshida, N.Koshizuka, H.Sato and S.Uchida, Physical Review B, 46 (1992) 1232.
- [11] A.Iyo, A.Yamada, Y.Oiji, A.Takahashi, A.Inoue, H.Watanabe, H.Uwe, T.Sakudo, and K.Murata: Advances in Superconductivity, Proc. of the 3rd Int. Symp. on Superconductivity (ISS'90) 111.
- [12] A.Inoue, A.Iyo, Y.Tanaka, M.Tokumoto, H.Uwe and T.Sakudo: Physica C185-189 (1991) 985.
- [13] A.Iyo, H.Uwe and T.Sakudo: Advances in Superconductivity, Proc. of 4th Int. Symp. on Superconductivity (ISS'91) 211.
- [14] B.Dabrowski, Weimin Peng, V.Melim, C.W.Kimball, Shiyou Pei, D.R.Richards, Y.Zheng, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, A.W.Mitchell and B.D.Dunlap, Physica C 191 (1992) 151.

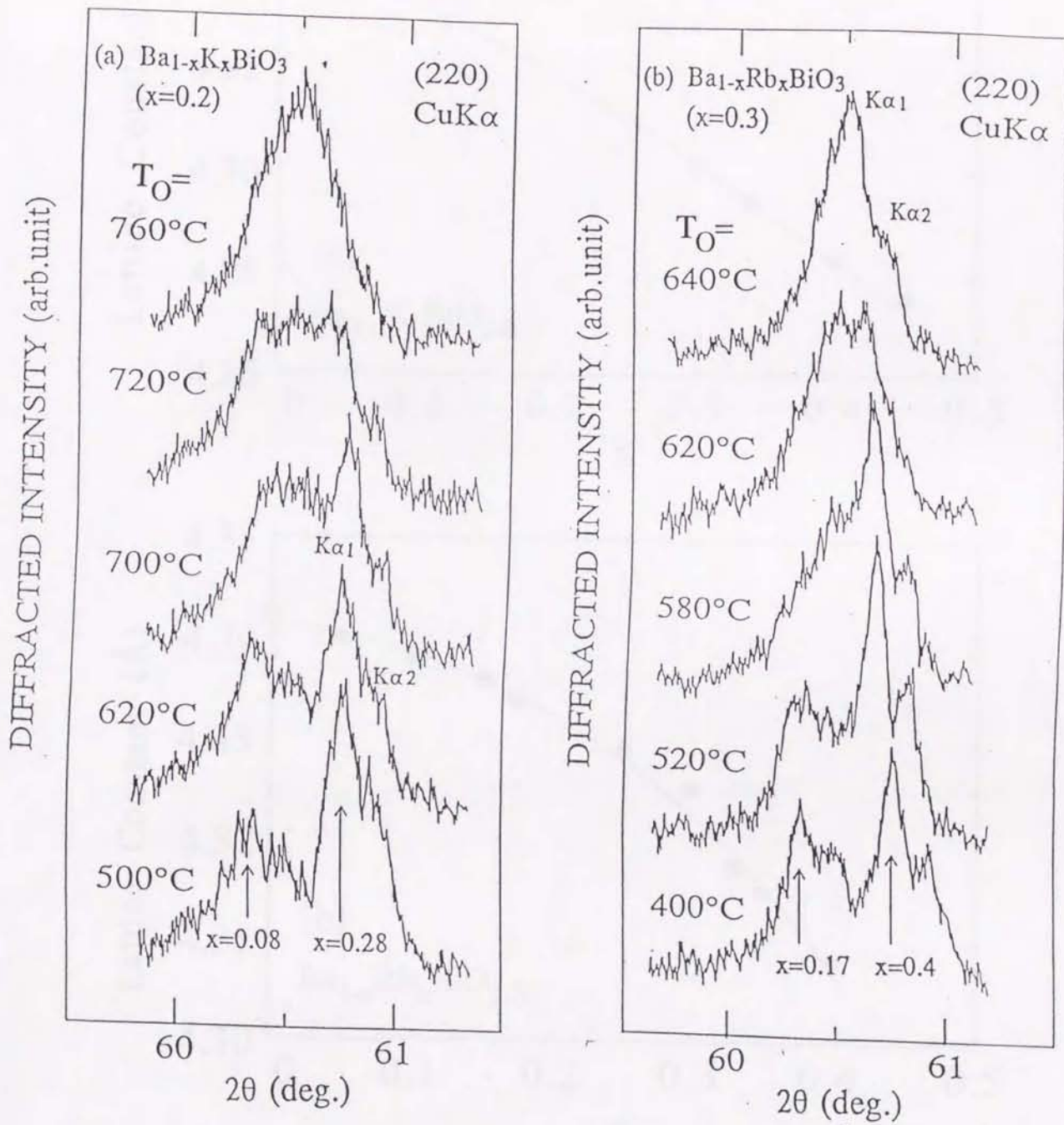


図 3-1 (a) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ および (b) $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ の (220) 面の回折パターン。雰囲気窒素から酸素に切り換えた時の温度 T_0 をパラメータとしてある。

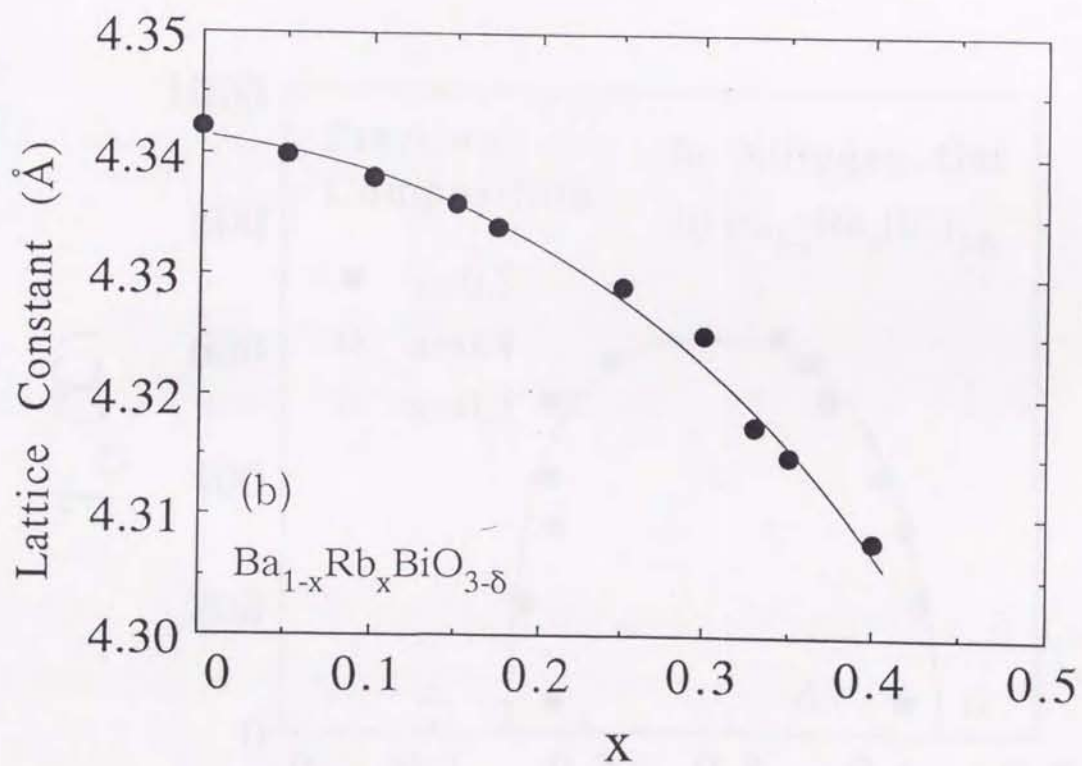
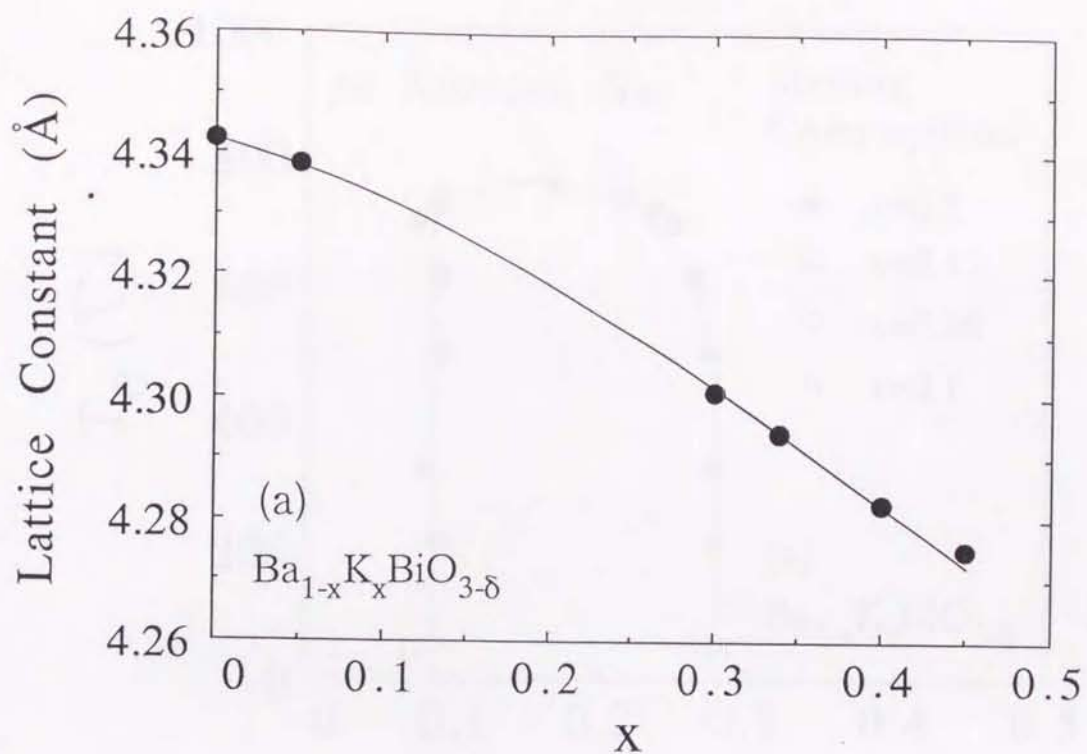


図 3-2 (a) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ および(b) $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ の格子定数と組成の対応関係。この格子定数は(220)面からの回折パターン中、最も大きなピークをもとに、結晶構造を立方晶とみなして計算した。格子定数と組成を対応づける便宜的なもので、K置換量の小さい組成(非立方晶)に関しては厳密ではない。

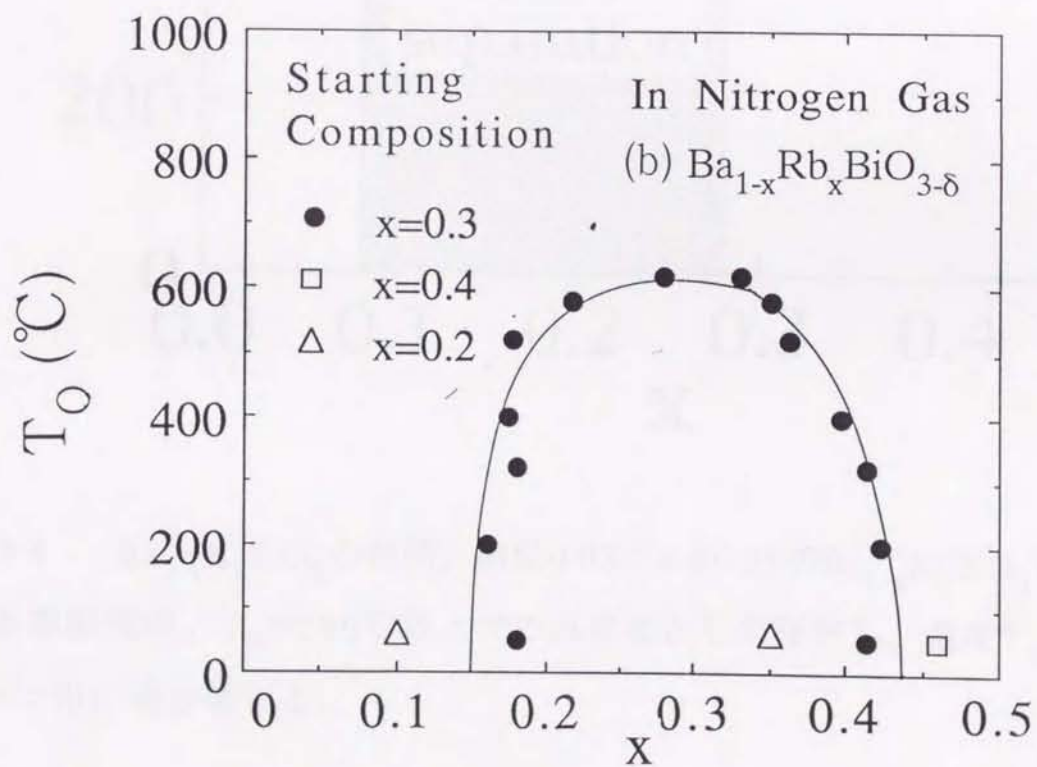
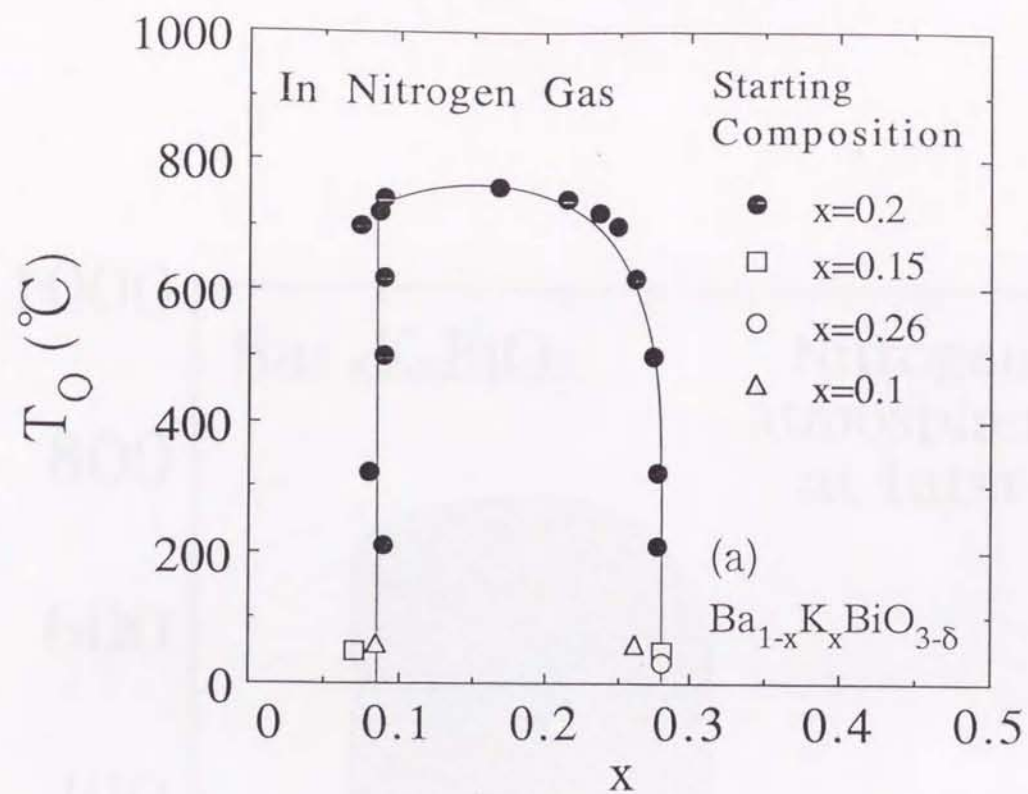


図3-3 (a) $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ および(b) $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ において、 T_0 をパラメータとして作製した試料中に存在する組成。

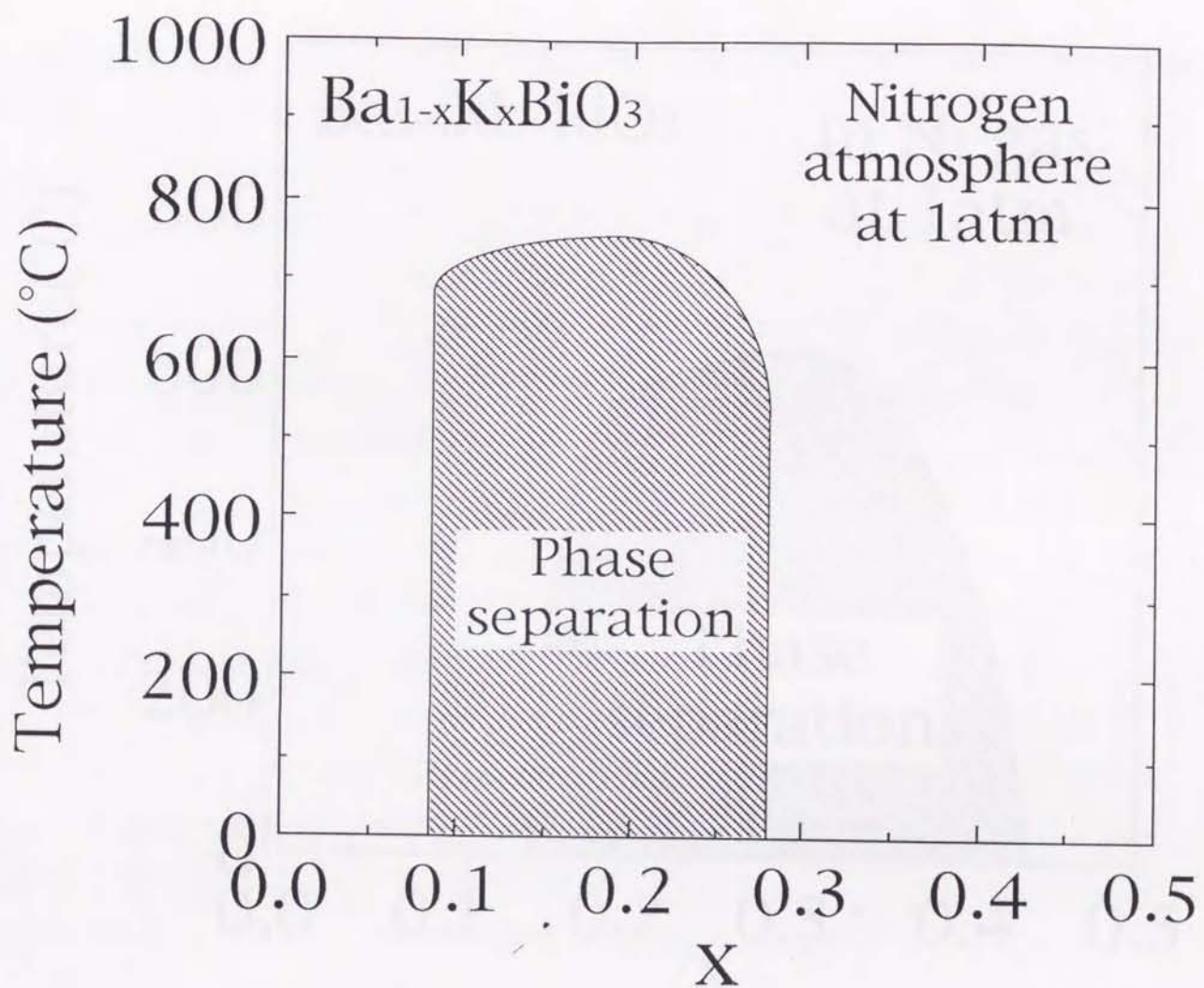


図3-4 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の相図。組成 $0.08 \leq x \leq 0.28$ の $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ は窒素雰囲気中、 $T_N = 760^\circ\text{C}$ 以上でのみ単相として存在し、温度 T_N 以下で2相に相分離する。

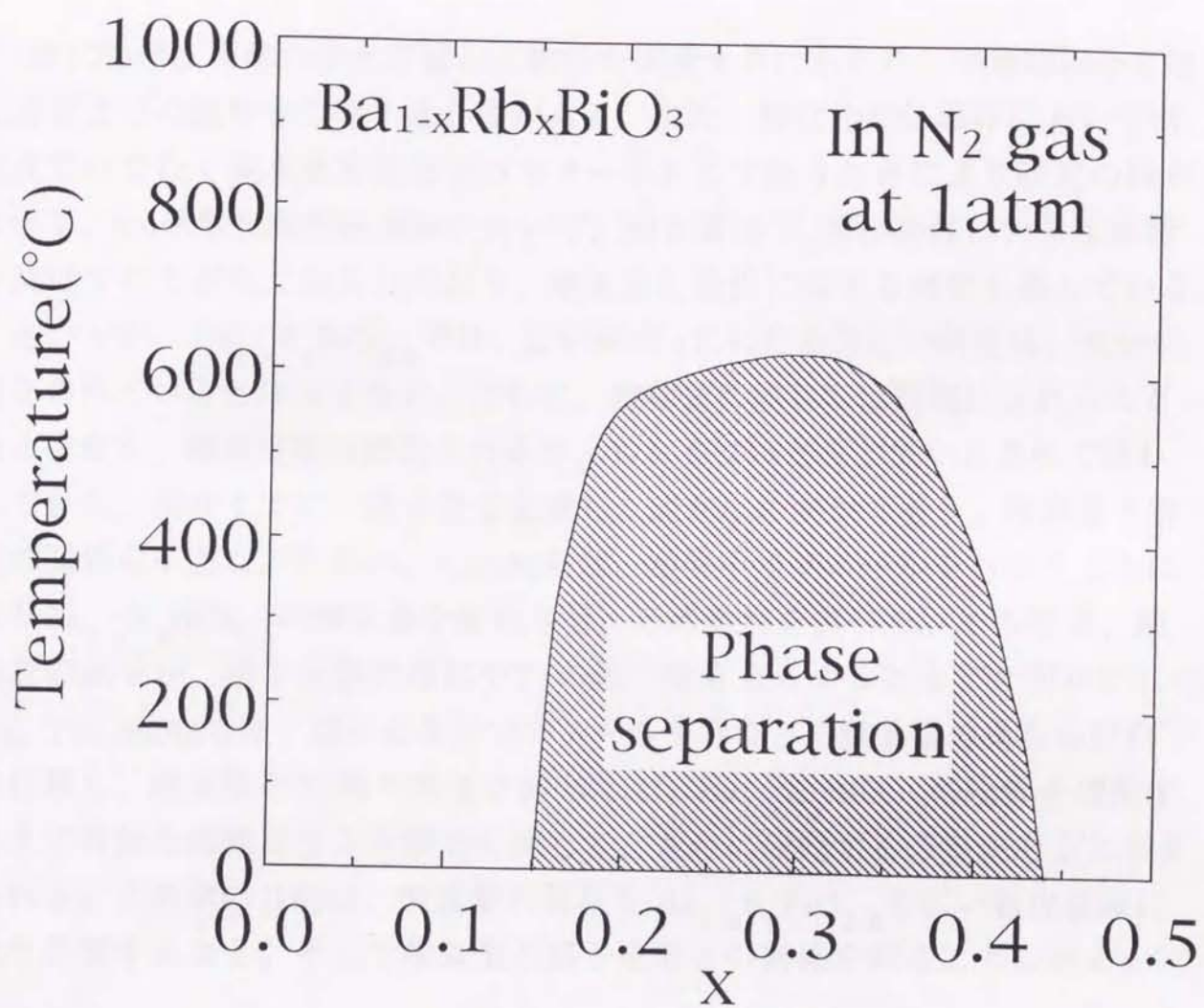


図 3-5 $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ の相図。組成 $0.15 \leq x \leq 0.44$ の $Ba_{1-x}Rb_xBiO_3$ は窒素雰囲気中、 $T_N = 640^\circ C$ 以上でのみ単相として存在し、温度 T_N 以下で2相に相分離する。

第4章 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の格子定数と酸素量

4-1 はじめに

酸化物超伝導体の変化に富んだ物性を研究するにあたり、半導体相から超伝導相までの試料を作製する必要がある。また、酸化物超伝導体においては、組成だけでなく酸素量も必要なパラメータとして扱うことにより研究の幅が広がる。Cu系酸化物超伝導体において、酸素量は T_C 等の物性に大きな影響を及ぼすことが良く知られており、酸素量と物性に関する研究も進んでいる。

ところが、 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ では、広い組成 x にわたる詳しい研究は、充分に行なわれているとは言えない。さらに、酸素量に関しては問題にされることさえ少なく、酸素欠損は無視されるか、もしくはほとんど無いとされて扱われてきた。現在までに、酸素量を意識した研究はわずかであり、酸素量と物性の関係も不明な点が多い。K.Uekiらは、窒素中でアニールを行なうことにより $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の酸素量を変化させ、その物性を調べた。その結果、酸素量の減少が、格子定数の増加や T_C の低下をもたらすことなどを明かにした[1]。Y.Idemotoらは、様々な条件でアニールを行なって酸素量の異なる試料を作製し、酸素量と T_C 等の関係を調べた[2]。 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の物性を理解する上で有効な情報を与える酸素に関して、さらに研究する必要があると考えられる。この章の目的は、酸素量の異なる $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ を広い組成領域に渡り作製すること、そして酸素量と格子定数との関係を探ることにある。

4-2 試料作製法及び作製条件

任意の組成 (組成 $0.08 \leq x \leq 0.28$ を除く) の試料を得るのに最も適している二段階焼成法を用いて試料を作製した。作製条件を表4-1と図4-1に示す。

- 1) 化学両論比に混合した BaO_2 , KO_2 , Bi_2O_3 を白金ボートに入れ、還元雰囲気中 (N_2 又は Ar: 流量 200ml/min)、約1時間30分で焼成温度まで昇温し2時間保持する。
- 2) 電気炉の電源を切り温度を下げる。冷却速度は電気炉の特性によるが、本実験で用いた炉では、 800°C から 400°C まで約2時間、 400°C から 200°C ま

で約2時間で温度が下がる。

3) 炉の温度が約 100°C～室温まで下がってから、雰囲気酸素(流量100～200ml/min)に切り換え、酸素アニール温度まで約1時間で昇温し1時間保持する。長時間の酸素アニールによる超伝導の体積分率の増加はわずかであったため、本研究ではアニール時間を1時間に固定した。

4) 試料を粉砕および攪拌してから、上記の還元雰囲気中での焼成と酸素雰囲気中でのアニールという過程を2～3度繰り返す。焼成前に加圧整形などは行なわなかった。こうして得られた試料は、充填率の低い塊状の焼結体である。

5) 試料の酸素量を、最後の酸素アニールにおける酸素分圧を減ずることにより変化させた。酸素分圧は1気圧、0.2気圧、0.1気圧とした。

4-3 実験方法

4-3.1 粉末X線回折法

不純物および相分離の検査、結晶構造および構造格子定数を求めるために粉末X線回折法による分析を行なった。入射X線としてCuK_αを用いた。不純物として考えられるのは、Ba、K、Biの酸化物およびKBiO₂であるが、それらの不純物は2θ=20～35°に最も強いX線回折ピークを持つ。従って、不純物の有無は2θ=20～35°のX線回折強度を測定し検査した。

格子定数は2θ=61°付近にある面指数(220)からの回折ピークを用いて求めた。その際、回折ピークの正確な角度を得るため、標準試料としてSiを用いて角度の補正を行なった。Siは格子定数が5.4301 Å(25°C)で、2θ=56.123°の位置に面指数(311)からの回折ピークを持つ。この回折ピークを基準にして角度の補正を行なった。立方晶系の格子定数は次式で与えられる。ただし、面指数(hkl)、λ=1.54051 Å(CuK_{α1})である。

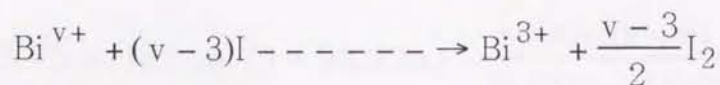
$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad 2d\sin\theta = \lambda$$

4-3.2 沃素滴定法

(a) 沃素滴定法の原理

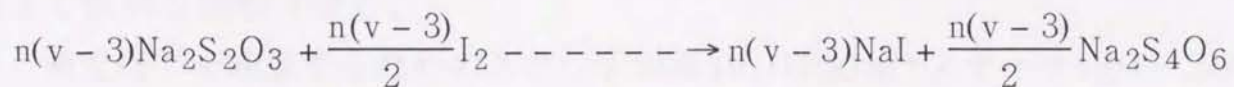
$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ において、K置換により注入されたホールは酸素 2p軌道に入るといふ主張もある。その場合、酸素イオンの平均価数を+p価とて沃素滴定法の解析を行うことになる。本研究では、K置換により注入されたホールは、Bi6s軌道に入るといふ立場をとり沃素滴定法の解析を行った。いずれの解析の場合でも、得られる酸素量の値 $3-\delta$ は変わらないことが示されている[11]。

$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ において、Biイオンの形式価数は Bi^{v+} であると仮定する。Biイオンはヨウ素イオンと次のような反応をする。



$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ 試料 n molから I_2 が $n(v-3)/2$ mol生成する。

生成した I_2 の量を滴定により求める。チオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)は I_2 と次のような反応をする。



BKB試料 n molにつき、 $n(v-3)$ molの $Na_2S_2O_3$ が消費される。 $Na_2S_2O_3$ の規定度N、滴定量r(ml)とすると次の式が成り立つ。

$$n(v-3) = \frac{rN}{1000} \dots\dots\dots(1)$$

BKB試料の質量をm(g)とすると次式が成り立つ。

$$n = \frac{m}{137.33(1-x) + 39.10x + 208.98 + 16(3-\delta)}$$

$$= \frac{m}{346.31 - 98.23x + 16(3 - \delta)} \dots\dots\dots(2)$$

Baイオン、Kイオンおよび酸素イオンの価数をそれぞれ+2、+1、-2と仮定すると電荷の中性条件より次式が成り立つ。

$$2(3 - \delta) = 2(1 - x) + x + v = 2 - x + v \dots\dots\dots(3)$$

上の(1)、(2)、(3)式より酸素量 $3 - \delta$ 、Biの形式価数 v が次のように求まる。

$$3 - \delta = rN(346.31 - 98.23x) - \frac{1000m(x - 5)}{2000m - 16rN}$$

$$v = 2(3 - \delta) + x - 2$$

(b) 沃素滴定手順

- 1) KI(0.1N, 0.1mol/l), 20ml中に重量を測定した $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の粉末試料(0.05~0.2g)を入れる。
- 2) スターラーで攪拌しながら、稀塩酸(体積比は36% $HCl:H_2O=1:4$), 20mlを加えて試料を溶解させる。
- 3) 滴定終了を確認するためのスターチ溶液(H_2O 100ml+スターチ1g)1~2mlを加える。
- 4) チオ硫酸ナトリウム溶液(0.02~0.05N)で滴定を行なう。紫色から黄色に変化した時の滴定量を読む。本実験では、滴定量が10~20mlになるように試料の重量とチオ硫酸ナトリウム溶液の規定度を選んだ。

4-4 結果と考察

4-4.1 格子定数

組成 $x \geq 0.28$ の試料はアニール時の酸素分圧によらず、室温で立方晶ペロブスカイト構造によるX線回折パターンを示した。この結果は、S.Peiらが作成した相図(図4-2)に矛盾しない[3]。1気圧酸素中でアニールした試料の格子

定数の組成依存性を石英管封入法で作製された試料[4]の結果と合わせて図4-3に示す。格子定数の値は、D.G.Hinksらの結果[5]とは若干異なるが、S.Peiらの結果[3]とは完全に一致している。格子定数が組成 x と共にほぼ直線的に減少するという結果は、K置換が系統的に行なわれたことを示している。格子定数の組成に対する傾きは、組成 $x \leq 0.2$ と $x \geq 0.28$ でわずかに異なっている。酸素欠損がこの原因であることを後に示す。

次に、格子定数の組成依存性をアニール時の酸素分圧(1, 0.2, 0.1気圧)の関数として図4-4に示す。アニール時の酸素分圧を低くするにつれ、格子定数は大きくなる傾向にある。この格子定数の振舞いは、酸素量の減少とそれに伴うBiの形式価数の変化に起因することを後に示す。

4-4.2 酸素量とBiの形式価数

酸素量とBiの形式価数の組成依存性をアニール時の酸素分圧(1, 0.2, 0.1気圧)の関数として、それぞれ図4-5と図4-6に示す。Biの形式価数は、K置換により増加し酸素欠損により減少する。1気圧酸素中でアニールした試料について、酸素量は半導体相(組成 $0 \leq x \leq 0.28$)で一定(2.96)であるが、金属相($x \geq 0.28$)で組成 x と共に減少している。そのため、Biの形式価数は半導体相でK置換量と共に直線的に増加するが、金属相において約+4.2で飽和する。Y.Idemotoらは、組成 $0.316 \leq x \leq 0.516$ において、Biの形式価数は組成によらず一定であると報告しており[2]、本実験結果と一致している。0.2気圧および0.1気圧酸素分圧中でアニールした試料においても、金属相で酸素量が大きく減少するため、Biの形式価数は金属相で減少する。 Ba^{2+} を K^+ で置換しても酸素量が減少しBiの形式価数の増加が抑えられるのは、Biの形式価数を上げるのに大きなエネルギーが必要なためであると考えられる。

Y.Idemotoらも、この系の酸素量に関する実験を行なった[2]。彼らは、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_{3-\delta}$ について、様々な条件下でアニールを行ない酸素量を2.8~3.3の広い範囲で変化させたとしている。しかも、酸素量は3以上にもなっている。彼らがどのような条件下でアニールを行なったのか分からないが、本実験では、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_{3-\delta}$ について、1気圧酸素中でアニールを行なっても酸素量 $3-\delta$ は約2.9以上には上がらなかった。彼らの試料作製法も二段階焼成法であるが、Kを過剰に仕込んで試料を合成しているため、本実験結果と

違いが現れたのかも知れない。

従来、この系の物性は酸素欠損を無視、もしくは無いとして議論されている。しかし、実際、酸素量は金属相で大きく変化しており、物性もその影響を受けていると考えられる。例えば、石英管封入法や電気化学合成法で作製された試料は、二段階焼成法で作製した試料に比べ2~3K程度 T_C が高い[6-9]。また、 T_C の組成依存性も二段階焼成法で作製した試料とは異なり、 T_C は組成 $x=0.4$ であっても依然30K以上である。石英管封入法や電気化学合成法で作製された試料の少ない酸素欠損が、 T_C の組成依存性の相違の一因であると考えられる。組成 x だけでなく酸素量も重要なパラメータとして、この系の物性を議論すべきであることをこの結果は示している。

4-4.3 格子定数に関する考察

酸素欠損の導入により格子定数が増加するという結果は、K.Uekiらによっても報告されている[1]。この一見矛盾する格子定数の振舞いは、 Bi^{5+} (0.74 \AA [10])に比べイオン半径の大きな Bi^{3+} (1.02 \AA [10])の増加が原因であるとされている。ところが、1気圧酸素分圧中でアニールした試料において、Biの形式価数は金属相で一定であることを考慮すると、金属相での格子定数の減少は酸素欠損の増加に起因することを意味している。一方、半導体相では酸素量が増加しないことから、半導体相での格子定数の減少は Bi^{5+} の増加に起因すると考えられる。そこで、格子定数はVegardの法則に従い、酸素欠損量 δ およびBiの形式価数 v に対し直線的な変化をすると仮定し、格子定数 $a(\text{\AA})$ を δ と v を変数とする次のような式で再現し、図4-4中に実線で示した。

$$a(\text{\AA})=4.348-0.30\delta+0.165(4-v)$$

ここで、式中の4.348は結晶構造が単斜晶である BaBiO_3 ($\delta=0$, $4-v=0$)を立方晶と見なし、 $a_p=(abc/4)^{1/3}$ により計算した格子定数である。この式は、実験結果を良く再現している。上式において、 $-2 \times da/dv=0.165 \times 2=0.33(\text{\AA})$ は、Biの価数が+5価から+3価に変化する時の格子定数が増加する割合を表していると考えられる。 Bi^{3+} と Bi^{5+} のイオン半径の差の2倍は、 $2 \times (1.02 - 0.74)=0.56(\text{\AA})$ であるから、上式から求めた $0.33(\text{\AA})$ という値は妥当であると

言える。なぜなら、Biの形式価数は完全なイオン結晶でのみ適応可能な概念だからである。

4-5 まとめ

$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の物性を理解するためには、半導体～金属相の広い組成にわたる研究が有効であるばかりでなく、酸素量も重要な要素となる。本実験では、組成に関する系統的な物性の測定および酸素量と物性に関する研究を行なうために、 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$)の試料を、二段階焼成法における酸素アニール時の酸素分圧(1、0.2、0.1気圧)をパラメータとして作製した。作製した $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の格子定数と酸素量を、粉末X線回折法と沃素滴定法を用いてそれぞれ測定した。

格子定数は、組成 x が増加するに従いほぼ直線的に減少し、酸素欠損の増加と共に増加した。1気圧酸素中でアニールした試料について、酸素量 $3-\delta$ は半導体相($x < 0.28$)で一定(=2.96)であるが、超伝導相($x \geq 0.28$)で組成 x の増加と共に減少することを見いだした。そのため、Biの平均価数は、半導体相ではK置換を行なうにつれ直線的に増加するが、金属相ではK置換を行なうにもかかわらず+4.2価で飽和することが分かった。0.2または0.1気圧酸素中でアニールを行なった試料についても、半導体相で一定であった酸素量が金属相で減少し始めるため、Biの形式価数は金属相で大きく減少する。この結果は、金属相の物性を議論する際、組成 x だけでなく酸素量も重要なパラメータとして考慮する必要があることを指摘した。

格子定数は、K置換により減少し、酸素欠損により増加する。従来、この系の格子定数の減少は、 Bi^{3+} に比べイオン半径の小さな Bi^{5+} の増加に起因するとされていたが、酸素量およびBiの形式価数の組成依存性を考慮すると、金属相における格子定数の減少は酸素欠損量の増加に起因し、半導体相における格子定数の減少は Bi^{5+} の増加に起因するといえる。そこで、格子定数 $a(\text{\AA})$ を酸素欠損量 δ と v を変数とする式 $a(\text{\AA})=4.348-0.30\delta+0.165(4-v)$ で表し、実験結果を良く再現することを示した。

4-6 参考文献

- [1] K.Ueki, A.Tokiwa, M.Kikuchi, T.Suzuki, M.Nagoshi, R.Suzuki, N.Kobayashi and Y.Syono, Proc. of 2nd Int. Symp. on Superconductivity (ISS'89).
- [2] Y.Idemoto, Y.Iwata and K.Fueki, Physica C 201 (1992) 43.
- [3] Shiyou Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, Phys. Rev. B41(1990) 4126.
- [4] 山田淳夫、筑波大学工学研究科 修士論文(1990).
- [5] D.G.Hinks, B.Dabrowski, J.D.Jorgensen, A.W.Mitchell, D.R.Richards, Shiyou Pei and Donglu Shi, Nature 333 (1988) 836.
- [6] M.L.Norton and H.Y.Tang, Chem.Mater 3 (1991) 431.
- [7] J.M.Rosamilia, S.H.Glarum, R.J.Cava, B.Batlogg and B.Miller, Physica C 182 (1991) 285.
- [8] H.Uwe, T.Osada, A.Iyo, K.Murata and T.Sakudo, Proc. of Tsukuba Seminar on High- T_C Superconductivity (1989) 205.
- [9] S.Kondo, M.Sera, Y.Ando and M.Sato, Physica C 157 (1989) 469.
- [10] R.Shannon, Acta. Cryst. A32 (1976) 751.
- [11] 南英俊、日本物理学会春の分科会(1993)

表 4-1 本研究で行なった二段階焼成法の焼成条件 (温度)。

組成x	焼成温度(還元雰囲気中)	酸素アニール温度
$0 \leq x \leq 0.08$	860 ~ 960°C	450 ~ 550°C
0.28, 0.30	800 ~ 860°C	360 ~ 380°C
0.32, 0.34	760 ~ 800°C	340 ~ 360°C
0.36, 0.38	720 ~ 760°C	340 ~ 360°C
0.40, 0.42	680 ~ 720°C	320 ~ 340°C
0.44, 0.46	660 ~ 680°C	300°C

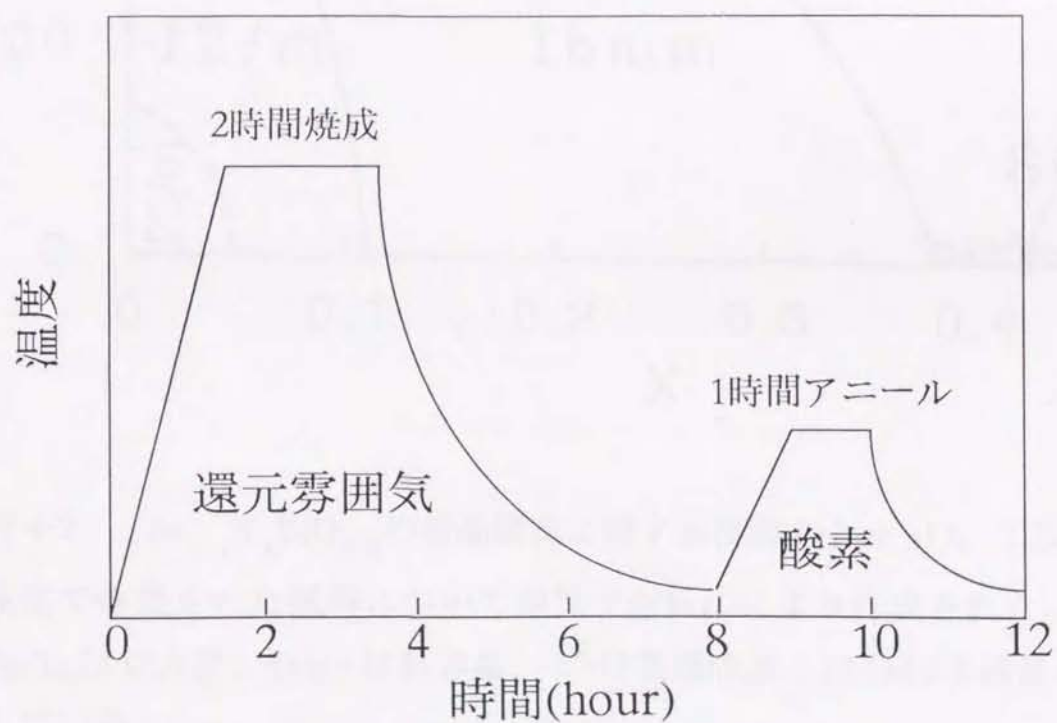


図 4-1 本研究で行なった二段階焼成法の焼成条件 (時間)。

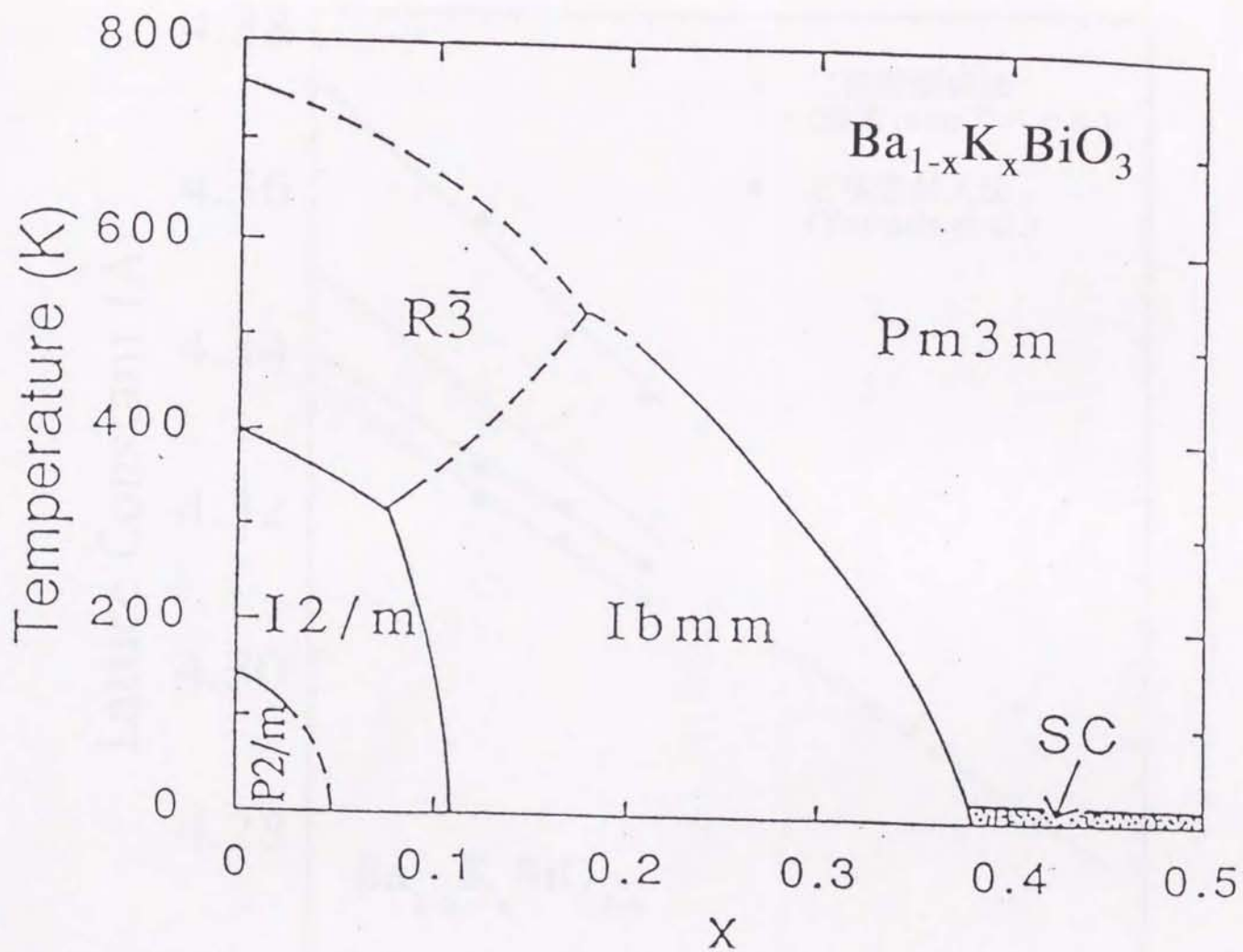


図4-2 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の結晶構造に関する相図(Pei et al.)。二段階焼成法で作製された試料について中性子回折法により作成された。
 $Pm3m$ は立方晶、 $Ibmm$ は斜方晶、 $R\bar{3}$ は菱面体晶、 $I2/m$ は単斜晶を表している。

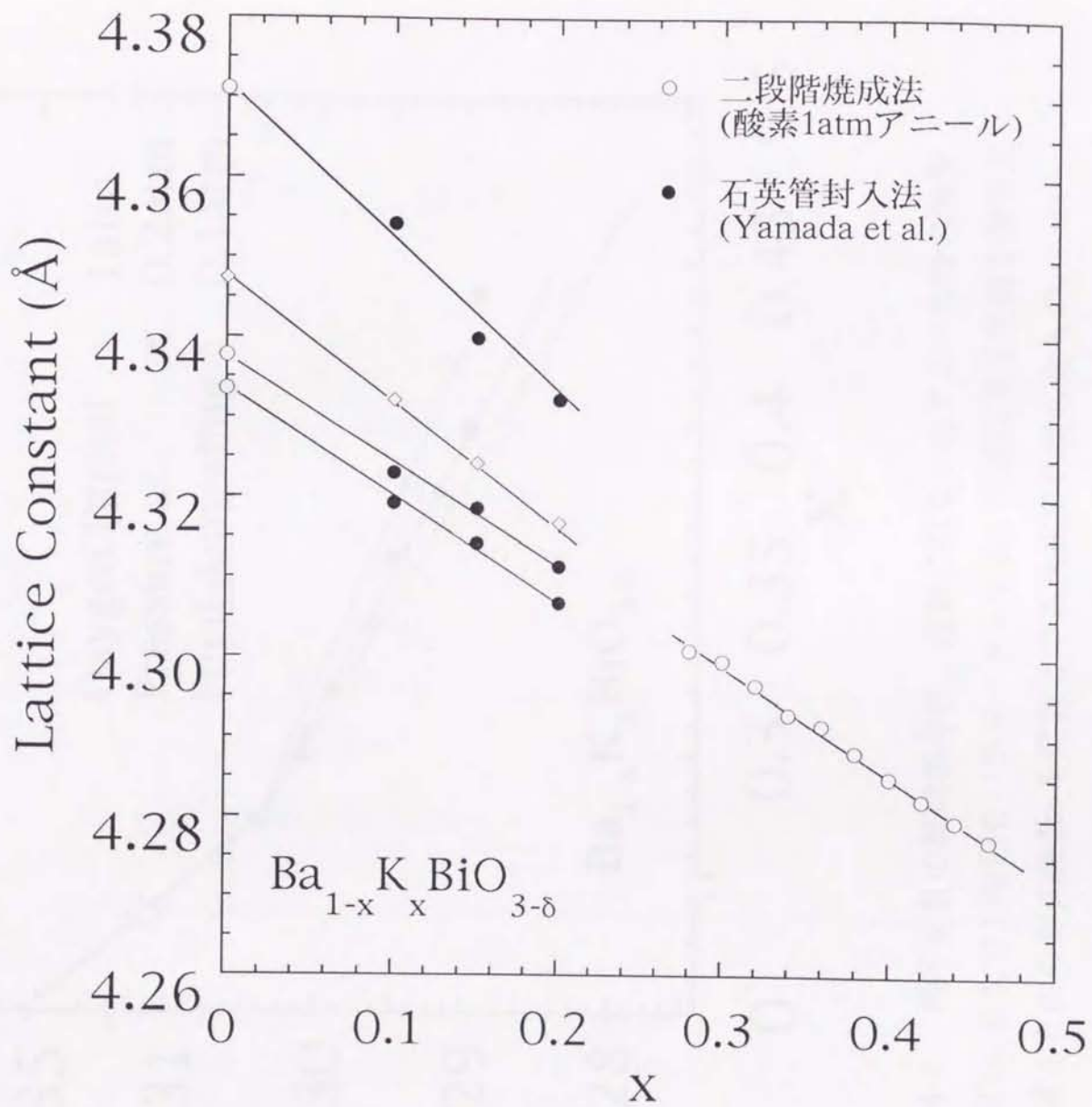


図4-3 格子定数の組成依存性。二段階焼成法 (本研究)で得られた試料と石英管封入法で得られた試料(Yamada et al.)の格子定数についてまとめたもの。◇は結晶構造を立方晶とみなして計算した値。

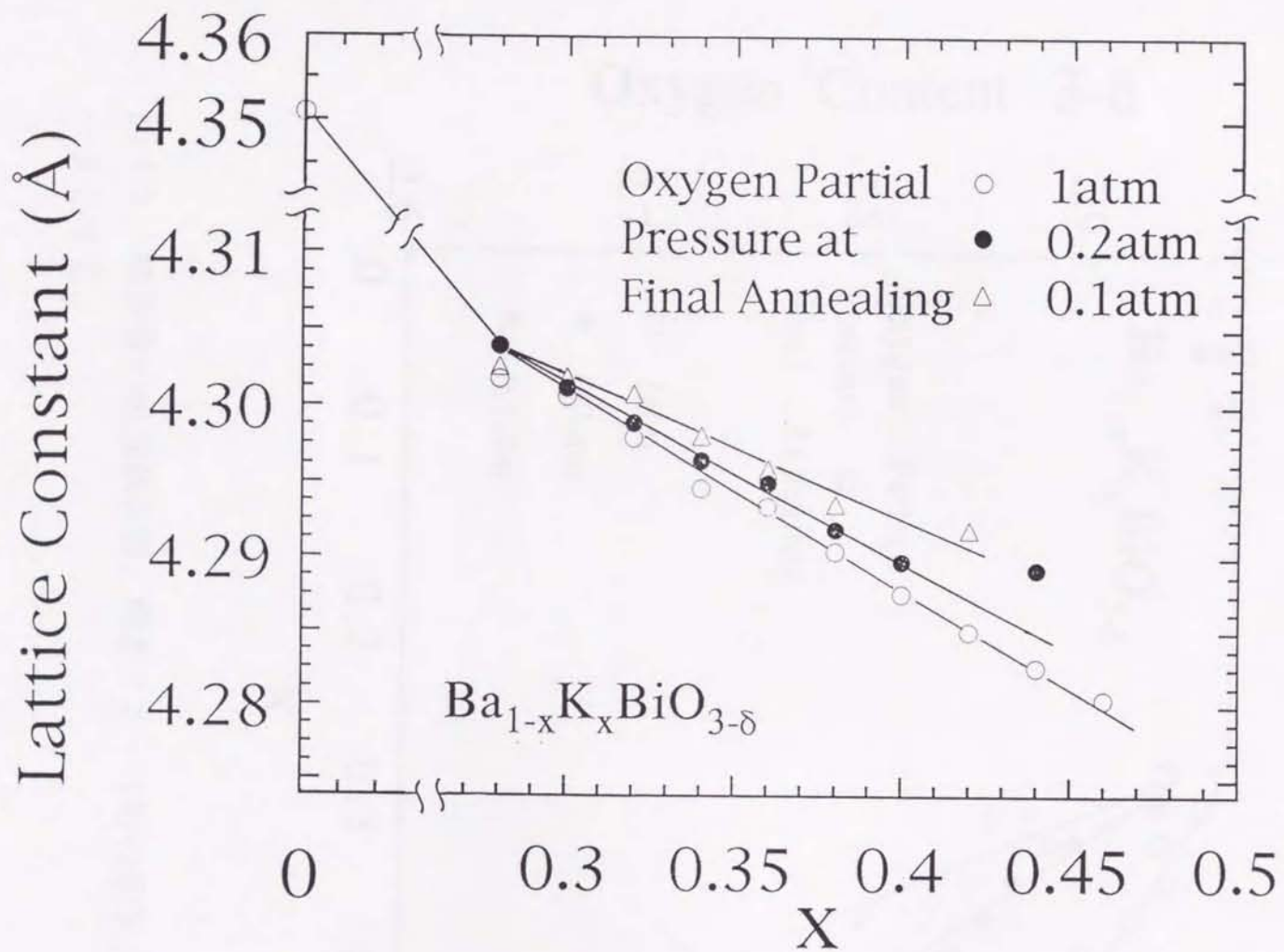


図4-4 格子定数の組成依存性。最後に行なったアニール時の酸素分圧(1, 0.2, 0.1気圧)をパラメータとする。実線は格子定数を酸素欠損量 δ とBiの形式価数 v を変数とする次式で再現したもの。

$$a(\text{\AA}) = 4.348 - 0.3\delta + 0.165(4-v)$$

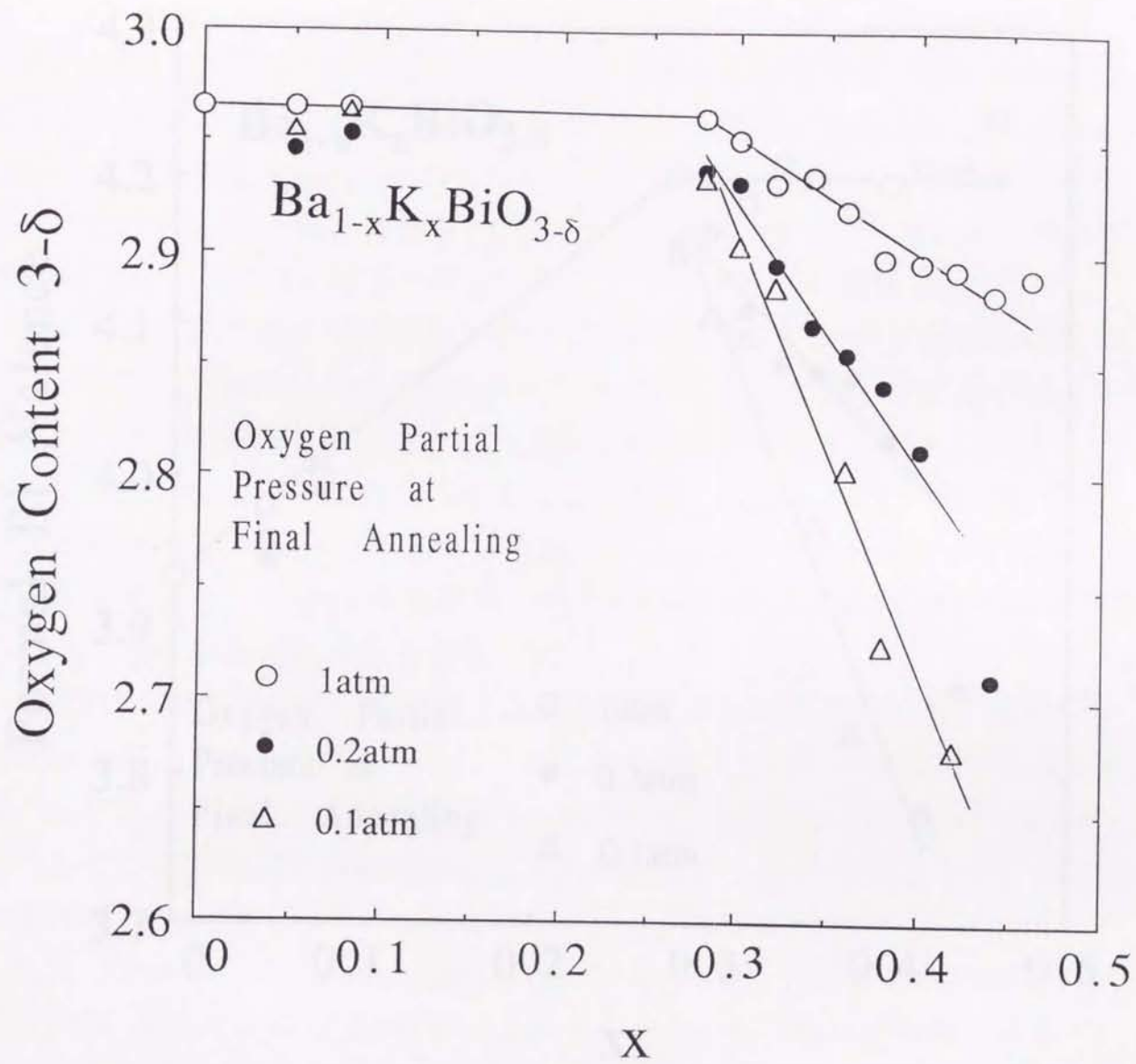


図 4-5 酸素量の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。

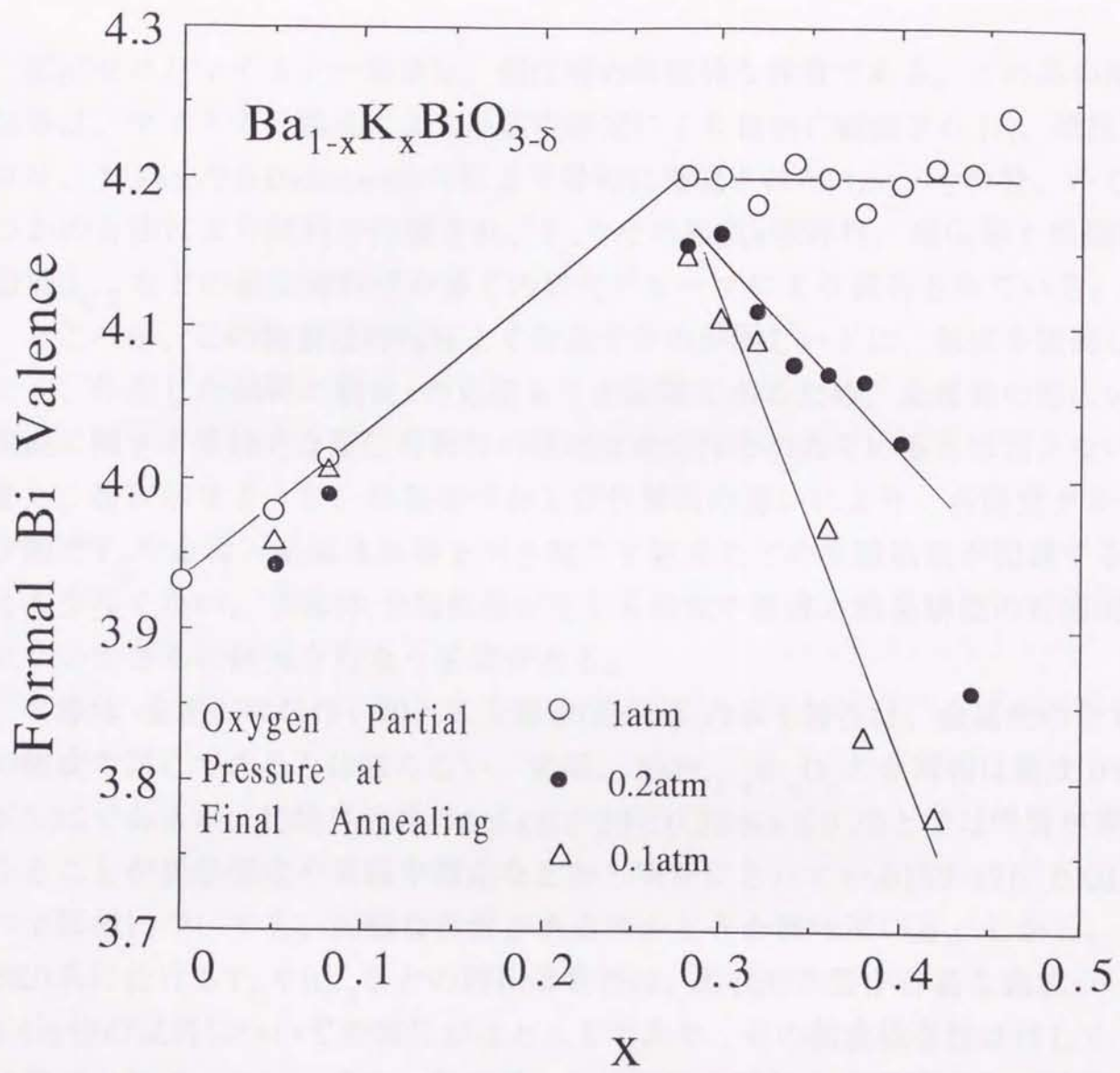


図 4-6 Biの形式価数の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。

第5章 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ の超伝導特性

5-1 はじめに

抵抗ゼロとマイスナー効果は、超伝導の特徴的な性質である。この系の超伝導は、マイスナー効果による反磁性測定により最初に観測され [1]、抵抗ゼロは、M.SatoやB.Dabrowskiらにより最初に確認された[4,5]。その後、いくつかの方法により試料が作製され、 T_C やその組成 x 依存性、超伝導上部臨界磁場 H_{C2} などの超伝導特性が多くの研究グループにより報告されている。

ところが、この物質は再現性よく合成するのが難しい上に、組成を制御したり、作製した試料の組成 x の見積もりが困難であるため、金属相の幅広い組成に関する系統的な超伝導特性の研究は充分行なわれていない。また、後に示すように、作製条件および作製法の違いにより、各研究グループ間で T_C や金属-絶縁体転移を引き起こす組成などの実験結果が相違することも少なくない。半導体-金属転移が生じる組成や組成と結晶構造の対応関係についてさらに研究を行なう必要がある。

半導体-金属転移に伴い現れる金属相(超伝導)の示す特性は、金属相の全ての組成で同じであるとは限らない。実際、 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の金属相は組成 $0 \leq x \leq 0.35$ であるが、相境界近傍の $0 \leq x \leq 0.20$ と $0.20 \leq x \leq 0.35$ とでは性質が異なることが光学測定や帯磁率測定などから明かにされている[39-42]。BKB系の金属相についても、同様な性質があるのかどうか興味深い。しかし、BKB系における T_C や H_{C2} などの超伝導特性は、比較的作製が容易な組成 $x \sim 0.4$ 近傍の試料についての報告がほとんどであり、その組成依存性は詳しくは調べられていない。また、酸素量と超伝導性の関係も大変興味深い問題の一つである。この章の目的は、第3章で用いたアニール時の酸素分圧をパラメータとする金属相の広い組成範囲の試料について超伝導特性(T_C や H_{C2} など)を測定し、それらの値が金属相で示す変化を明かにすることにある。

5-2 実験方法

5-2.1 試料

帯磁率測定に用いた試料は、第4章で沃素滴定分析に用いたものと同じで、焼成前に加圧整形を施していない塊状もしくは粉状の多結晶体である。抵抗率測定には、粉状の試料をペレット状(直径10~15mm)に加圧整形した後、焼結させたものを用いた。なお、ペレット状の試料の充填率は約80%である。

5-2.2 抵抗率測定法

直流四端子法により、超伝導転移温度 T_C 近傍~280Kの温度範囲の抵抗率を測定した。温度計には Au-0.07%Fe vsクロメル熱電対を使用した。 T_C 前後の温度では約 0.1~0.2°C/minでゆっくり昇温し、試料および熱電対を熱平衡に保つよう注意を払い測定した。測定電流は 1mA程度である。

ペレット状の試料を直方体(約3mm×3mm×10mm)に整形し、金線をリード線として室温硬化型の銀ペーストにより試料に固定した。試料の表面は劣化による絶縁膜に覆われやすく[37]、電極の不安定性を生じ易いため、試料の作製から抵抗率測定までの行程を、単純かつ迅速に行なった。ワイヤーカッターやダイヤモンドカッターなどを試料の整形に用いた場合、試料を大気にさらす時間が長くなったり、オイルやワックスあるいは洗浄のため用いた溶剤などが、試料の表面を劣化させたり結晶粒界の結合を弱めたりする。試料と電極のオーミックなコンタクトを得るため、ペレット状の試料の両端に力を加えて分割することにより得た汚れのない断面に電極を付けたり、整形にサンドペーパーを用いるなどの工夫をした。これにより抵抗率は以前より低く、より金属に近い温度依存性を示すなどの改善がみられた。

5-2.3 帯磁率による T_C 測定

SQUIDマグネトメーター(Quantum Design社製)を用いて、マイスナー効果による反磁性を測定し、超伝導転移温 T_C を求めた。塊状の試料はそのまま絹の糸でくくり、粉状の試料はラップに包んだうえに絹の糸でくくり SQUIDマグネトメーターにセットした。20Gの磁場中、温度を下げながら(Field Cool: 35~6K)測定を行なった。SQUIDマグネトメーターには、多い時は 10G程度の残留磁場があり、測定結果に影響を及ぼす。帯磁率の正確な値を得るために、-20Gの磁場中での測定を連続して行ない残留磁場による測定値のずれを補正した。

5-2.4 超伝導上部臨界温度 H_{C2}

磁場中(10G, 1T, 2T, 3T, 4T, 5T)における T_C を帯磁率測定により求めて、超伝導上部臨界磁場 H_{C2} を温度の関数として得た。測定は各磁場中 (Zero Field Cool)で温度を上げながら行なった。なお、下部臨界磁場 H_{C1} の測定は、試料が多結晶体であるために測定が困難であった。

5-3 結果と考察

5-3.1 抵抗率測定

(a)抵抗率の温度依存性

抵抗率の温度依存性を図 5-1に示す。組成 $x \geq 0.28$ の全ての試料で超伝導(抵抗ゼロ)が観測された。半導体-金属転移近傍の組成 $x=0.28$ と 0.30 の試料の抵抗率は、 T_C より高い全温度領域で半導体的な振舞いを示した。抵抗率が測定した全温度領域で金属的に変化した試料は、組成 $x=0.36$ と 0.42 の試料だけであり、その他の試料の抵抗率は、ほぼ一定もしくは部分的に半導体的な温度依存性を示した。多結晶体(バルク)の抵抗率の温度依存性は多くのグループにより報告されている[3,4,6,10,17,20,23-25,27,38]が、文献[10,38]の熔融法で作製された試料の結果を除いて、ほとんどは半導体的な振舞いをしている。二段階焼成法で作製した試料において、金属的な抵抗率の温度依存性を示す試料の報告は本研究が初めてである。これは試料の作製条件が適切であることを示している。抵抗率の絶対値は $0.1 \sim 1.3 \Omega \text{cm}$ であり、単結晶や薄膜の抵抗率に比べ、その値は2~3桁大きい[14,15,34]。そのため、この結果が系の本質的な抵抗率の温度依存性を反映しているとは言い切れないが、組成 x が小さい程、半導体的な温度依存性が強い傾向にある。図5-3(a),(b)は、多結晶焼結体の $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ に関して得られた抵抗率の温度依存性と相図である[44]。BKBの場合と同様に、半導体-金属転移近傍の組成で、抵抗率は半導体的に振舞う。このような、半導体的な抵抗率の振舞いは、多結晶における結晶粒界の高い抵抗率が一因であると考えられる。

ところが、結晶性の良い薄膜でも、抵抗率は半導体的な温度依存性を示すことがあることが、H.SatoらやE.S.Hellmanらにより報告されている[34,15]。

H.Satoらは、この抵抗率の振舞いは不純物や組成の不均一性、結晶粒界が原因ではなく、微視的な格子欠陥や積層欠陥 (Stacking Faults)、BiとBaの Antisite Defectsに由来すると結論している。一方、E.S.Hellmanらは試料中に金属的な部分と半導体的な部分が存在し、抵抗率の温度依存性はそれらの並列結合により説明できるとした。本実験結果は、抵抗率の温度依存性が組成により異なる可能性も示唆している。この半導体的な抵抗率の温度依存性が、この系の本質的な性質を反映するものなのか、あるいは組成のゆらぎや格子欠陥に起因するものなのか明かにするため、良質な薄膜や電気化学合成などで作製した単結晶の抵抗率の温度依存性を、組成 x を変数として測定し議論する必要がある。

(b)超伝導相(半導体-金属転移)

T_c 近傍の抵抗率の温度依存性を図5-2に示す。超伝導の転移幅[10%~90%]は、狭いもので約1K、広いもので約3Kと、多結晶体としては比較的狭い。これは試料の均一性が良好であることを意味している。S.Peiらは、二段階焼成法で作製した試料の抵抗率測定を行なった結果、 T_c のオンセットは組成 $x \geq 0.30$ で観測されたが、抵抗がゼロを示したのは組成 $x \geq 0.35$ であったと報告している[18]。彼らは中性子回折法により求めた相図と対応付けて、半導体-金属転移が生じる組成は低温における結晶構造境界(斜方晶-立方晶)に対応しており、バルクの超伝導は低温で結晶構造が立方晶である組成 $x \geq 0.37$ で生じると結論した。ところが、本実験に用いた試料は、組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ であっても狭い転移幅で抵抗ゼロを示した。S.Peiらは二段階焼成法により試料を作製したが、全ての試料を還元雰囲気中725°Cで焼成、そして425°Cで酸素アニールを施している。第3章で述べたように、 $x=0.28$ に近い組成は還元雰囲気中 $T_N(780^\circ\text{C})$ 以下で焼成すると半導体相(組成 $x=0.08$)が生じる恐れがある。また、高温酸素雰囲気中(400°C以上)でのアニールは、不純物(KBiO_2)を生成する。S.Peiらの試料作製条件は、特に組成 $x=0.3, 0.34$ の試料について、必ずしも最適ではなかったのかも知れない。本研究では、次に上げる理由により、組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ の超伝導が組成のゆらぎにより生じるのではない、言い替えれば、この系の金属-半導体転移が組成 $x=0.28$ 付近またはそれ以下のK濃度で起こると結論する。

- (1) 粉末 X線回折パターンによると試料は単相であり、 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ と $\text{K}_{\alpha 2}$ による回折ピークの分離も明瞭なことから、組成の均一性も良いと考えられること。
- (2) 狭い転移幅で抵抗率がゼロになり、しかも組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ で T_C が高いこと。
- (3) 組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ の試料であっても、熱処理によりマイスナー効果による十分大きな反磁性を示すこと(第7章参照)。
- (4) 同族物質 BPB の半導体-金属転移で見られる帯磁率の特徴的な性質が、BKB において組成 $x=0.28$ 付近で観測されること(第6章参照)。

半導体-金属転移境界が組成 $x=0.28$ であるという本研究の結論は、この系の超伝導は必ずしも立方晶だけで生じるものではないことを示唆している。実際、石英管封入法により作製した $\text{Ba}_{0.7}\text{K}_{0.3}\text{BiO}_3$ の超伝導試料において、低温で立方晶-正方晶の構造相転移が観測されたという報告が小野らによってなされている[27]。

5-3.2 帯磁率測定

(a) 超伝導転移温度 T_C の組成依存性

T_C 近傍の帯磁率の温度依存性を1気圧酸素中でアニールした試料について図5-4に示す。組成 $x=0.28$ 、 0.32 の超伝導反磁性成分は、図5-4では少ないが、熱処理により大きくなることを第7章で示す。帯磁率測定により求めた $T_C(\text{onset})$ の組成依存性を、アニール時の酸素分圧をパラメータとして図5-5に示す。1気圧酸素中でアニールした試料について、 T_C は半導体-金属転移(組成 $x=0.28$) と同時に最高値(約28K)を示し、組成 x の増加と共に低下する傾向を示した。また、低酸素分圧(0.2気圧、0.1気圧)中でアニールした試料について、酸素量の減少に伴い T_C は各組成について低下した。各酸素分圧でアニールした一連の試料において、 T_C は半導体-金属転移後ほぼ一定の値をとり、ある組成以上で減少し始めるという共通した性質がみられる。 T_C が減少し始める組成は、アニール時の酸素分圧を低めるに従い小さくなっている。このような T_C の振舞いを、フェルミエネルギーにおける電子の状態密度 $N(0)$ と低温での結晶構造に関連づけて第6章で議論する。

この系の T_C の組成依存性は D.G.Hinksらによって最初に報告された。彼らは、二段階焼成法で作製した試料において半導体-金属転移は組成 $x=0.25$ で生じ、 T_C はその組成の近傍で最高値をとるとした [3]。また、N.V.Anshukovaらは、二段階焼成法を数多く繰り返すことにより半導体-超伝導転移は組成 $x=0.2$ にまで移動するとした [16]。S.Peiらは、半導体-金属転移は低温での結晶構造境界 (斜方晶-立方晶) である組成 $x=0.37$ で生じると結論した。H.Uweらは、石英管封入法で作製した試料において、組成 $x \geq 0.25$ で超伝導を観測し、 T_C は $0.25 \leq x \leq 0.4$ でほぼ一定であるとしている [17]。現在までに、報告されている超伝導相を表5-1にまとめた。半導体-金属転移が生じる組成は、各グループにより異なっている。この原因として、不適切な作製条件による相分離、試料作製法による酸素量の違い、反応後の冷却速度の違いなどが考えられる。

5-3.3 T_C と酸素量と組成の関係

第4章で作成した組成 x vs 酸素量グラフ上に、等 T_C 線を描くと図5-6のようになる。図中の点線は低温での結晶構造境界の組成を表している。その結晶構造境界の組成付近で、等 T_C 線は折れ曲がると考えられる。ここで、 T_C を決定する要素は酸素量だけとは限らないため、つまり同じ組成および酸素量の試料であっても、 T_C は熱処理条件で異なるため (第7章参照)、等 T_C 線の値は変化するかもしれないが、定性的な振舞いは変わらないと考えられる。

石英管封入法で作製した試料において、K置換量のより大きな組成まで高い T_C を示すという実験結果 (図5-5中に■で示す。)[17]は、試料の酸素欠損が少ないと仮定することで図5-6により説明できる。電気化学合成法で作製した試料では、酸素欠損が少ないことが本研究室で明かにされており [45]、 T_C の組成依存性も、石英管封入法で作製した試料と同様な振舞いをする事が予想される。また、酸素量が組成に対し一定である一連の試料を作製したなら、その T_C の組成依存性は低温での結晶構造境界の組成近傍 ($x \sim 0.38$) で、ピークを持つであろう。このように、酸素量が一定であるなら、 T_C は必ずしも半導体-金属転移境界の組成で最高になるわけではない。

図5-6は、組成を固定して酸素量を減らすと T_C は単調に低下することを示している。このことは、 T_C が酸素量に対してピークを持つというY.Idemoto

らの結果と矛盾する[19]。彼らは、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_{3-\delta}$ において、 T_C は酸素量 $3-\delta=2.90$ でゼロであり、 $3-\delta=2.94$ で極大値($T_C=28\text{K}$)となる。さらに、酸素量 $3-\delta$ は 3.0 以上にもなり、その時 T_C は 15K に低下するとしている。彼らの結果は、本研究結果と全く合わない。本研究と異なり、彼らは K を過剰に仕込んで二段階焼成法を行なった。その違いがこの実験結果の相違の原因であるのかも知れない。

本研究で得られた $T_C(\text{onset})$ の最高値は、二段階焼成法で作製した試料では 29.5K (第7章参照)であり、石英管封入法で作製した試料で 31.7K であった。得られる T_C の最高値は作製法によっても異なるようである。表 5-2(a)~(b)に現在までに報告されている T_C の値を作製法別にまとめた。電気化学合成法により作製した試料が、高い T_C を最も安定して示すようである。その次に、石英管封入法および熔融法により作製した試料の T_C が高い。二段階焼成法により作製した試料の T_C は、 $28\sim 29\text{K}$ と他の方法よりも低い。石英管封入法と電気化学合成法により作製した試料の酸素量は組成 $x\sim 0.4$ でも約 2.96 と多いことが分かっており、これが高い T_C の要因の一つであることは間違いない。二段階焼成法で作製した試料の T_C が低い原因は、酸素量が少ないからだけでなく、 K の欠損が存在するからである可能性も考えられる。第7章で示すように、還元雰囲気中での焼成後、試料をゆっくり冷却することにより T_C は高くなる。電気化学合成法は、比較的低温で試料を作製するため、高い T_C を持つ相の合成に有利であるのかも知れない。

5-3.4 上部臨界磁場 H_{C2}

(a) 上部臨界磁場 H_{C2} の組成依存性

磁場中での T_C 近傍の帯磁率の温度依存性の典型的な例(組成 $x=0.4$)を図5-7に示す。磁場が強くなるに従い T_C は低下する。加えた磁場の大きさが温度 T_C における上部臨界磁場 H_{C2} である。このようにして求めた H_{C2} の温度依存性を、1気圧酸素中でアニールした試料について図5-8に示す。温度に対し直線的に変化する H_{C2} は、試料の質が良いことを意味している。 H_{C2} の温度勾配($-dH_{C2}/dT$)の組成依存性をアニール時の酸素分圧の関数として図5-9に示す。その結果、 $-dH_{C2}/dT$ は組成に強く依存し、1気圧酸素中でアニールした試料については組成 $x=0.36$ で鋭いピークを示した。熱力学的臨界磁場の温度

勾配 $-dH_C/dT$ が、フェルミエネルギーでの電子の状態密度 $N(0)$ と関連していることから、この $-dH_{C2}/dT$ の変化は、この系の $N(0)$ の変化を反映していると考えられる。同様に $N(0)$ を反映するパウリ常磁性の測定結果と関連付けて第6章で議論する。

(b) $H_{C2}(0)$ と超伝導のコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$

絶対零度における上部臨界磁場 $H_{C2}(0)$ を次の Werthamer-Helfand-Hohenberg の式 [35] により求めた (図 5-10)。

$$H_{C2}(0) = -0.69 T_C \frac{dH_{C2}}{dT}$$

また、次の Ginsburg-Landau 理論 [36] による式により求めた超伝導のコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ を図 5-11 に示す。ただし、 ϕ_0 は磁束量子である。

$$H_{C2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{GL}^2(0)}$$

H.Sato らは BKB 薄膜の H_{C2} を実測し、4.2K における H_{C2} は 17T および 24T であると報告した [15]。24T という H_{C2} の値は、本実験で得られた値より若干大きい。 $\xi_{GL}(0)$ は、組成に大きく依存し、39~75 Å の間で変化する。その値はこの系の等方的な結晶構造を反映し、Cu 系超伝導体に比べかなり長い。1 気圧酸素中でアニールした試料について、 $\xi_{GL}(0)$ は組成 $x=0.36$ で極小値 (39 Å) をとり、組成 $x \sim 0.44$ で 75 Å にも達している。低酸素分圧でアニールした試料についても、 $\xi_{GL}(0)$ は組成に依存し、大きな組成 x で長くなる傾向にある。現在までに報告されている $-dH_{C2}/dT$ 、 $H_{C2}(0)$ および $\xi_{GL}(0)$ の値を表 5-3 にまとめた。ほとんどの $\xi_{GL}(0)$ は、35~60 Å であり本研究結果に一致している。

5-4 まとめ

組成 x およびアニール時の酸素分圧 (酸素量) を変数とする $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ に

ついて、超伝導特性を調べた。四端子法による抵抗率測定、SQUIDマグネトメーターを使った超伝導転移温度 T_C および超伝導上部臨界磁場 H_{C2} の測定を行なった。

組成 $x \geq 0.28$ の試料において、狭い転移幅で抵抗率ゼロが観測された。抵抗率は、半導体-金属転移境界に近い組成で半導体的な温度依存性を示したが、その他の組成については温度に対しほぼ一定もしくは金属的な振舞いを示した。二段階焼成法で作製された試料において、金属的な抵抗率の温度依存性の報告は本研究が初めてであり、作製条件が適切であることを示している。

従来、 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ の半導体-金属転移は、低温での斜方晶-立方晶の結晶構造境界である組成 $x=0.37$ で生じ、超伝導は立方晶のみで起きるとされてきた。抵抗率測定や帯磁率測定などの実験結果は、この系の半導体-金属転移は組成 $x=0.28$ 付近で生じることを示している。この結論は、この系の超伝導は必ずしも立方晶だけで生じるものではないことを意味している。

帯磁率測定により、 T_C を組成および酸素量の関数として求めた。各酸素分圧中でアニールした一連の試料において、 T_C は半導体-金属転移後ほぼ一定の値をとり、ある組成以上で減少し始めるという共通した性質を示す。 T_C が減少し始める組成は、アニール時の酸素分圧を低めるに従い小さくなっている。また、各組成について酸素量が減少するに従い T_C は低下した。この実験結果をもとに、組成 vs 酸素量グラフ上に等 T_C 線を描いた。等 T_C 線は低温での結晶構造境界の組成で極小となると考えられる。この図は、試料の酸素量が一定であるなら、 T_C は必ずしも半導体-金属転移境界の組成で最高になるわけではないことを示す。

上部臨界磁場 H_{C2} を組成および酸素量の関数として求めた。試料の質の良さを反映し、 H_{C2} は温度に対し直線的に変化した。その温度勾配 ($-dH_{C2}/dT$) の組成依存性を求めたところ、1気圧酸素中でアニールした試料について、組成 $x=0.36$ で鋭いピークを示すことを見いだした。このピークは低温での結晶構造境界に対応すると考えられる。 $-dH_{C2}/dT$ と T_C の値を用いて $H_{C2}(0)$ を求め、超伝導のコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ を計算した。 $\xi_{GL}(0)$ は、大きな組成依存性を示し、この系の等方的な結晶構造を反映して $40 \sim 70 \text{ \AA}$ とCu系超伝導体に比べ長い。

以上のように、この系の超伝導特性は組成 x および酸素量により大きく変

化する。また、金属相(組成 $x \geq 0.28$)であっても、低温での結晶構造境界の組成の前後では系の性格が異なると考えられる。同様な振舞いが指摘されているBPBとの対応関係は明かではないが、両者に共通するその性質は非常に興味深い。

5-5 参考文献

- [1] L.F.Mattheiss, E.M.Gorgy, and D.W.Johnson, Jr., Phys. Rev. B 37 (1988) 3745.
- [2] R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp Jr, A.E.White, K.Short, W.F.Peak and T.Kometani, Nature 332 (1988) 814.
- [3] D.G.Hinks, B.Dabrowski, J.D.Jorgensen, A.W.Mitchell, D.R.Richards, Shiyou Pei and Donglu Shi, Nature 333 (1988) 836.
- [4] 佐藤正俊、パリテイ 3 (1988) 56.
- [5] B.Dabrowski, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, R.K.Kalia, P.Vashishta, D.R.Richards, D.T.Marx and A.W.Mitchell, Physica C 156 (1988) 24.
- [6] U.Welp, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, H.Claus, K.G.Vandervoort, K.G.Vandervoort, A.W.Mitchell, D.R.Richards, D.T.Marx and D.G.Hinks, Physica C 156 (1988) 27.
- [7] B.Batlogg, R.J.Cava, L.W.Rupp Jr, A.M.Mujscce, J.J.Krajewski, J.P.Remeika, W.F.Peck, Jr., A.S.Cooper and G.P.Espinosa, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 1670.
- [8] W.K.Kwok, U.Welp, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort, R.Hulscher, Y.Zheng, K.G.Vandervoort and D.G.Hinks, Phys. Rev. B 40 (1989) 9400.
- [9] I.Tomeno and K.Ando, Phys. Rev. B 40 (1989) 2690.
- [10] N.Savvides, S.J.Collocott, C.Andrikidis and K.-H.Muller, Physica C 171 (1990) 181.
- [11] Y.Nagata, N.Suzuki, T.Uchida, W.D.Mosley, P.Klavins and R.N.Shelton, Physica C 195 (1992) 195.
- [12] G.T.Seidler, T.F.Rosenbaum, P.D.Han, D.A.Payne and B.W.Veal, Physica C 195 (1992) 373.
- [13] C.Escribe-Filippini, J.Marcus, M.Affronte, H.Rakoto, J.M.Broto, J.C.Ousset

- and S.Askenazy, *Physica C* 210 (1993) 133.
- [14] K.Tatsuhara, N.Miura, H.Sato and S.Uchida, *Physica C* 212 (1993) 459.
- [15] H.Sato, T.Ido, S.Uchida, S.Tajima, M.Yoshida, K.Tanabe, K.Tatsuhara and N.Miura, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 6617.
- [16] N.V.Anshuokova, A.I.Golovashkin, V.S.Gorelik, L.I.Ivanova, K.V.Mitsen, A.P.Rusakov and T.P.Phaizullov, *Physica C* 162 (1989) 1657.
- [17] H.Uwe, T.Osada, A.Iyo, K.Murata and T.Sakudo, *Proc. of Tsukuba Seminar on High-Tc Superconductivity* (1989) 205.
- [18] Shiyu Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4126.
- [19] Y.Idemoto, Y.Iwata and K.Fueki, *Physica C* 201 (1992) 43.
- [20] D.G.Hinks, A.W.Mitchell, Y.Zheng, D.R.Richards and B.Dabrowski, *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 1585.
- [21] S.E.Stupp, M.E.Reeves and D.M.Ginsberg, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10878.
- [22] H.Uwe, T.Osada, A.Iyo, K.Murata and T.Sakudo, *Physica C* 162 (1989) 743.
- [23] S.Kondoh, M.Sera, Y.Ando and M.Sato, *Physica C* 157 (1989) 469.
- [24] Z.J.Huang, C.Y.Huang, P.H.Hor, R.L.Meng, Y.Q.Wang, L.Gao, Y.Y.Xue, C.W.Chu, B.Dabrowski and D.G.Hinks, *Mod. Phys. Lett. B* 4 (1990) 935.
- [25] S.D.Peacor, R.A.Richardson, J.Burm, C.Uher and A.B.Kaiser, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 2684.
- [26] S.J.Collocott, N.Savvides and E.R.Vance, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 4794.
- [27] Y.Ono, K.Yamauchi and N.Yamada, *Japanese Journal of Appl. Phys.* 30 (1991) 182.
- [28] M.L.Norton and H.Y.Tang, *Chem.Mater* 3 (1991) 431.
- [29] J.M.Rosamilia, S.H.Glarum, R.J.Cava, B.Batlogg and B.Miller, *Physica C* 182 (1991) 285.
- [30] Z.J.Huang, H.H.Fang, Y.Y.Xue, P.H.Hor, C.W.Chu, M.L.Norton and H.Y.Tang, *Physica C* 180 (1991) 331.
- [31] A.Iyo, Y.Oiji, T.Iwamatu, T.S.Han, H.Watanabe, A.Takahashi, H.Uwe and

- T.Sakudo, Springer Proc. in Phys. 60 (1992) 65.
- [32] W.D.Mosley, J.W.Dykes, P.Klavins, R.N.Shelton, P.A.Sterne and R.H.Howell, Phys. Rev. Lett. B 48 (1993) 611.
- [33] M.A.Karlow, S.L.Cooper, A.L.Kotz, M.V.Klein, P.D.Han and D.A.Payne, Phys.Rev B 48 (1993) 6499.
- [34] E.S.Hellman and H.Hartford, Jr., Phys. Rev. B 47 (1993) 11346.
- [35] N.R.Werthamer, E.Helfand and P.C.Hohenberg, Phys. Rev. 147 (1966) 295.
- [36] M.Tinkham, Introduction to Superconductivity (McGrawHill, New York, 1975).
- [37] S.Suzuki, H.Suzuki, M.Iyori, K.Takahashi, T.Usuki and Y.Yoshisato, Jap. J. Appl. Phys, 31 (1992) 3834.
- [38] F.Morales, R.Escudero, D.G.Hinks and Y.Zheng, Physica C 169 (1990) 294.
- [39] S.Sugai, S.Uchida, K.Kitazawa, S.Tanaka and A.Katsui, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 426.
- [40] S.Tajima, S.Uchida, A.Masaki, H.Takagi, K.Kitazawa, S.Tanaka and A.Katsui, Phys. Rev. B 32 (1985) 6302.
- [41] S.Uchida, S.Tajima, A.Masaki, S.Sugai, K.Kitazawa and S.Tanaka, J. Phys. Soc. Jap., 54 (1985) 4395.
- [42] S.Uchida, H.Hasegawa, K.Kitazawa and S.Tanaka, Physica C 156 (1988) 157.
- [43] K.Ueki, A.Tokiwa, M.Kikuchi, T.Suzuki, M.Nagoshi, R.Suzuki, N.Kobayashi and Y.Syono, Proc. of 2nd Int. Symp. on Superconductivity (ISS'89).
- [44] S.Uchida, K.Kitazawa and S.Tanaka, Phase Transition 8 (1987) 95.
- [45] 南英俊、日本物理学会秋の分科会(1993)

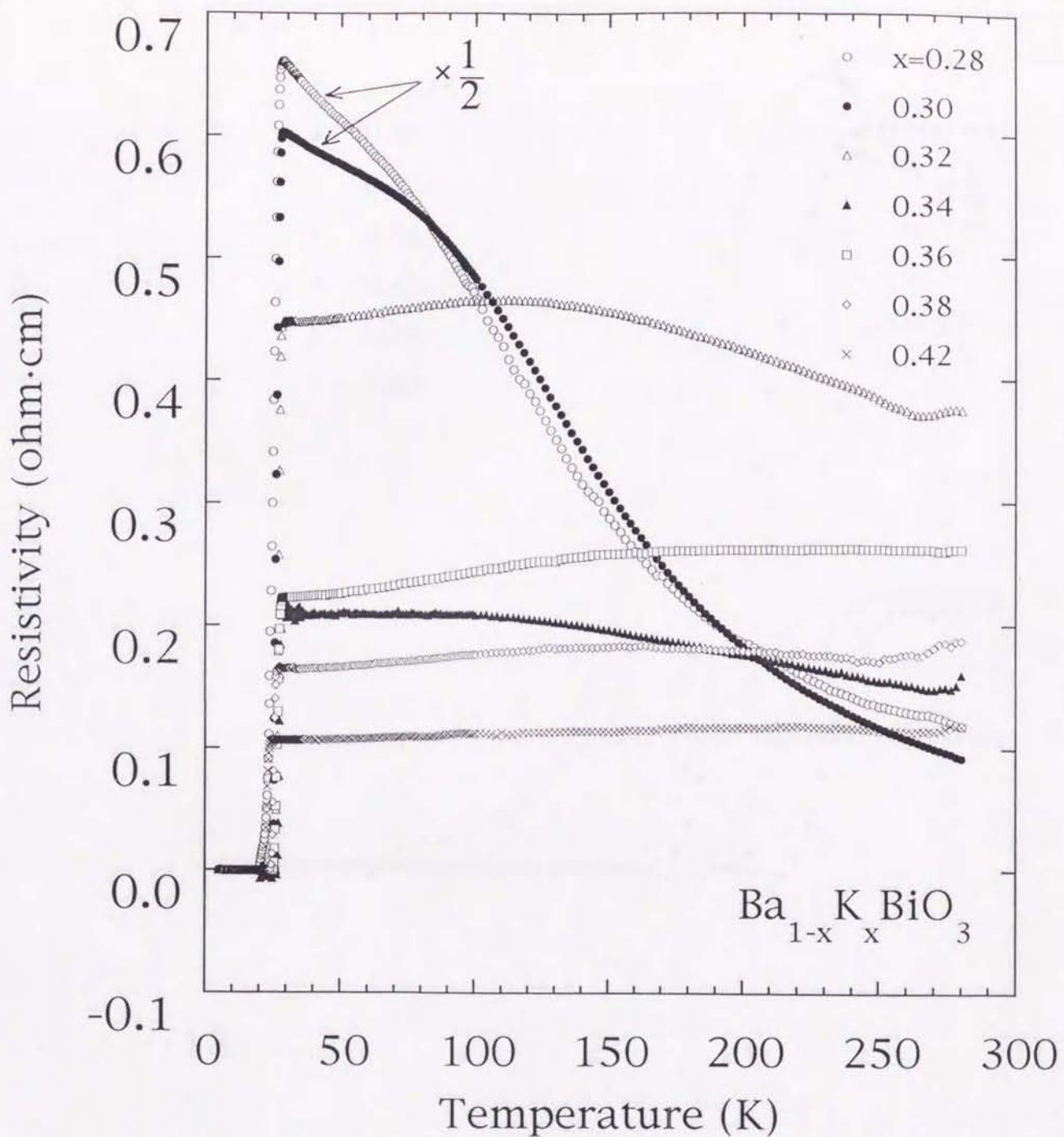


図 5-1 電気抵抗率の温度依存性 (0~300K)。1気圧酸素中でアニールした試料についての結果。測定した試料は、帯磁率測定に用いたものとは異なる。

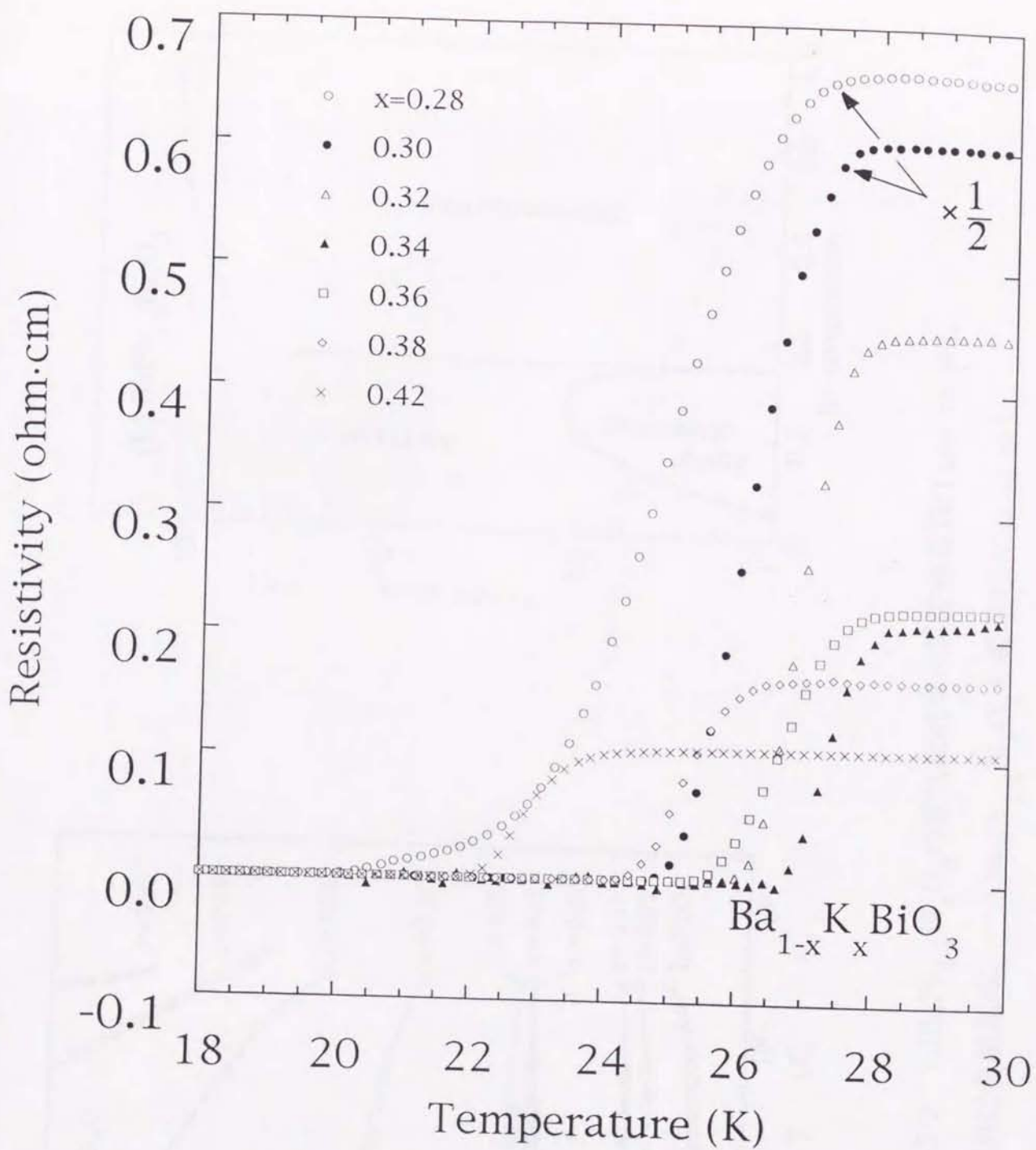


図 5-2 電気抵抗率の温度依存性 (18~30K)。1気圧酸素中でアニールした試料。測定した試料は、帯磁率測定に用いたものとは異なるため、帯磁率測定で求めた T_C とは若干異なる。抵抗率測定により求めた T_C 値は第 7 章で示す。

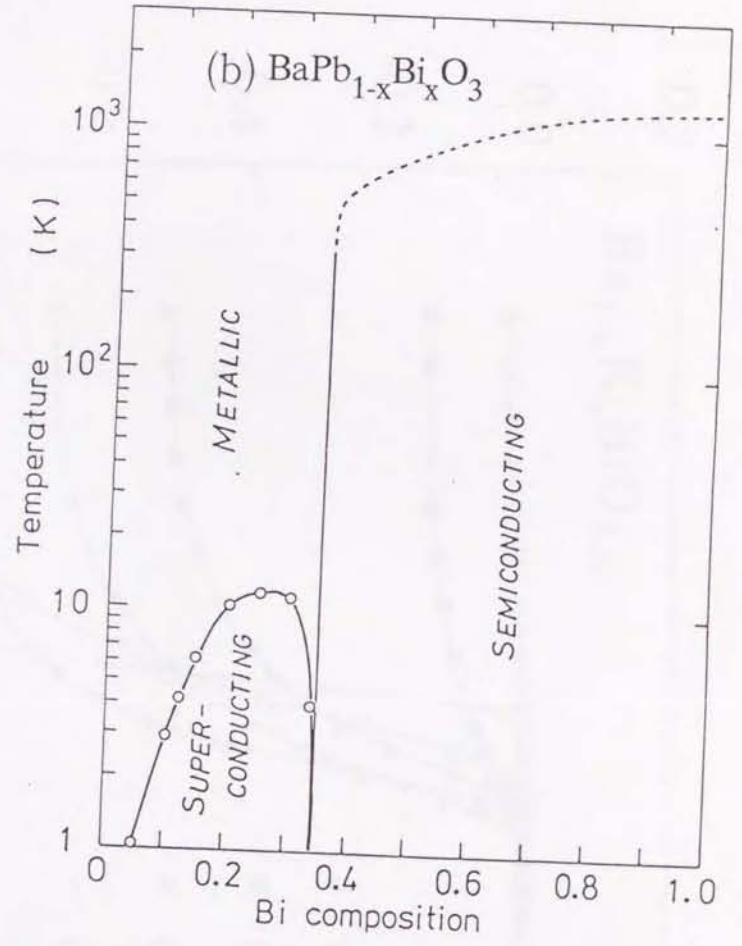
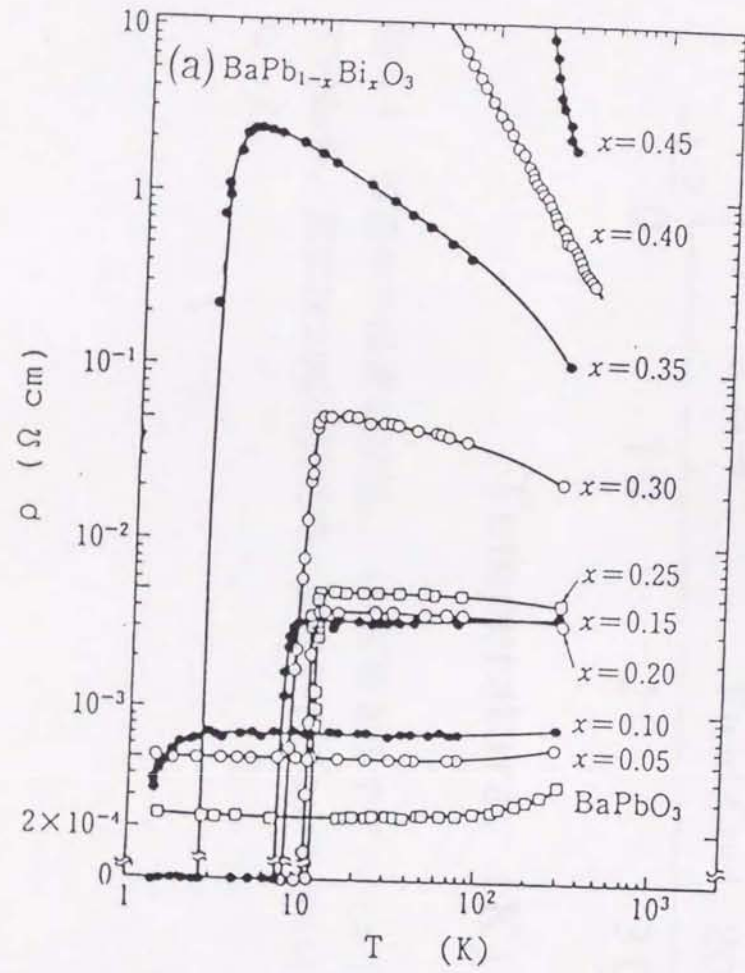


図5-3 (a)BaPb_{1-x}Bi_xO₃の電気抵抗率の温度依存性(Tahn et al.)。

試料は多結晶体。(b)BaPb_{1-x}Bi_xO₃の相図(Uchida et al.)。

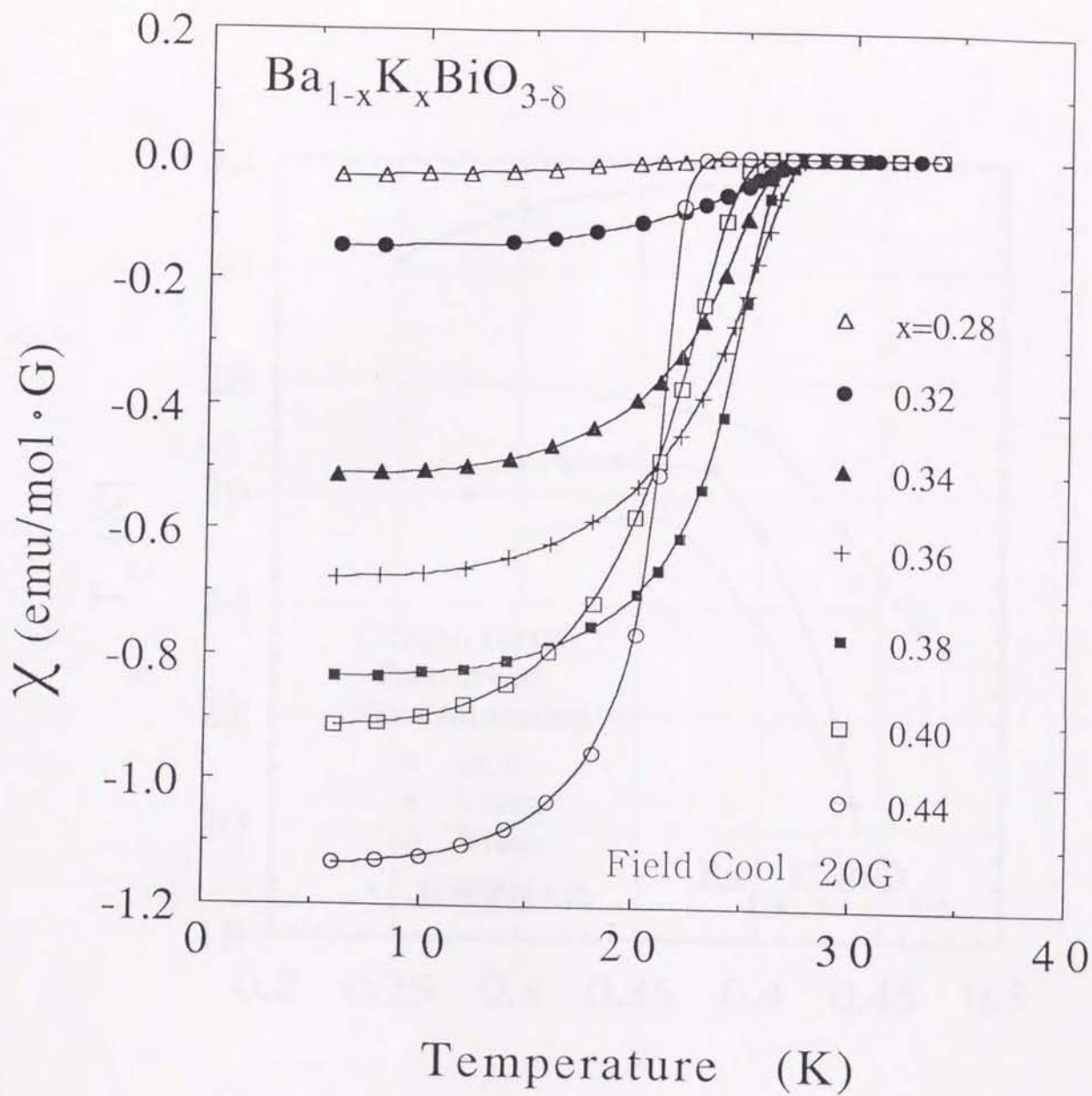


図 5-4 帯磁率の温度依存性。1気圧酸素中でアニールした試料についての結果。測定は 20G の磁場中、温度を下げながら (Field Cool) で行なった。

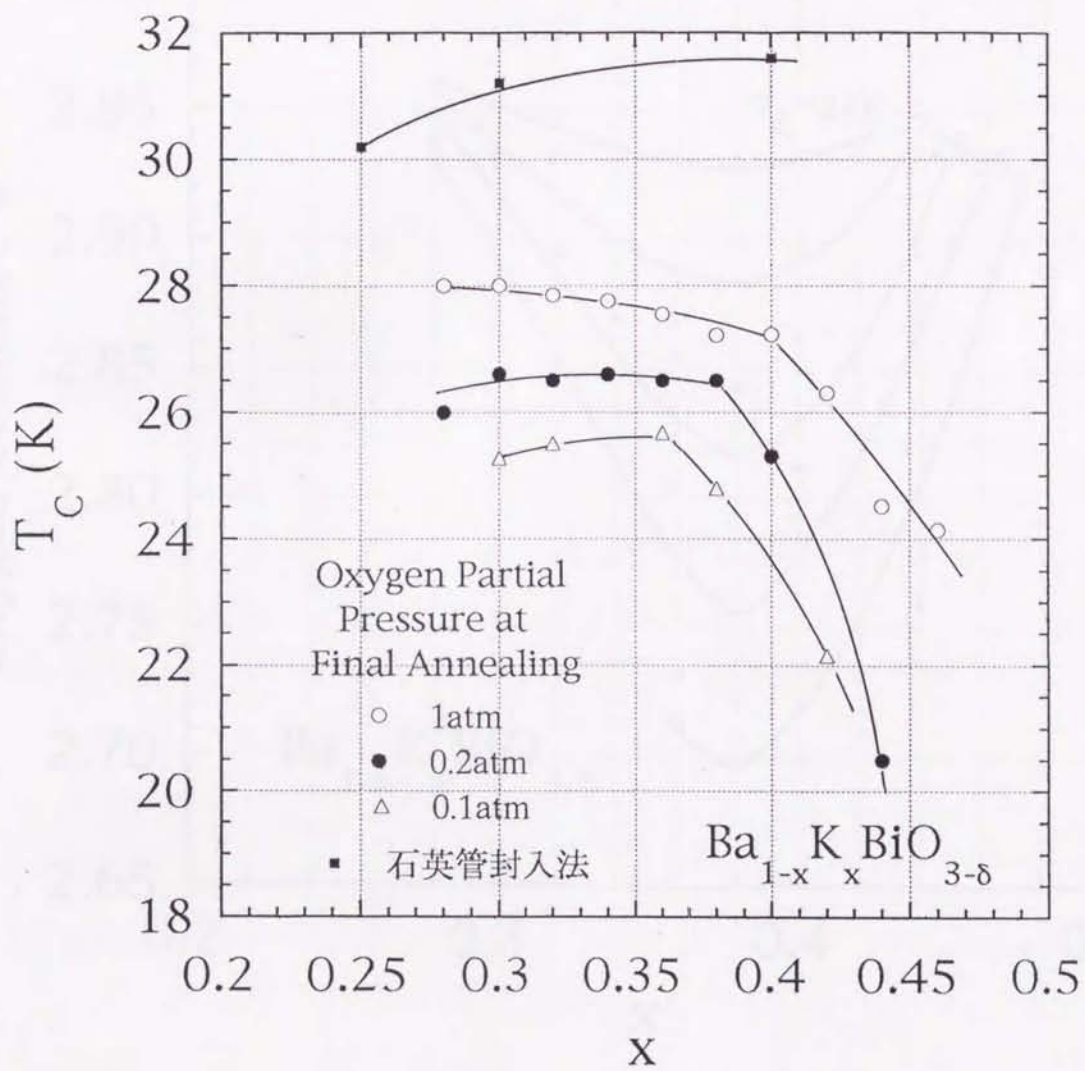


図5-5 $T_C(\text{onset})$ の組成依存性。帯磁率測定より求めた値。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。■は石英管封入法で作製した試料の値(抵抗率測定による)。

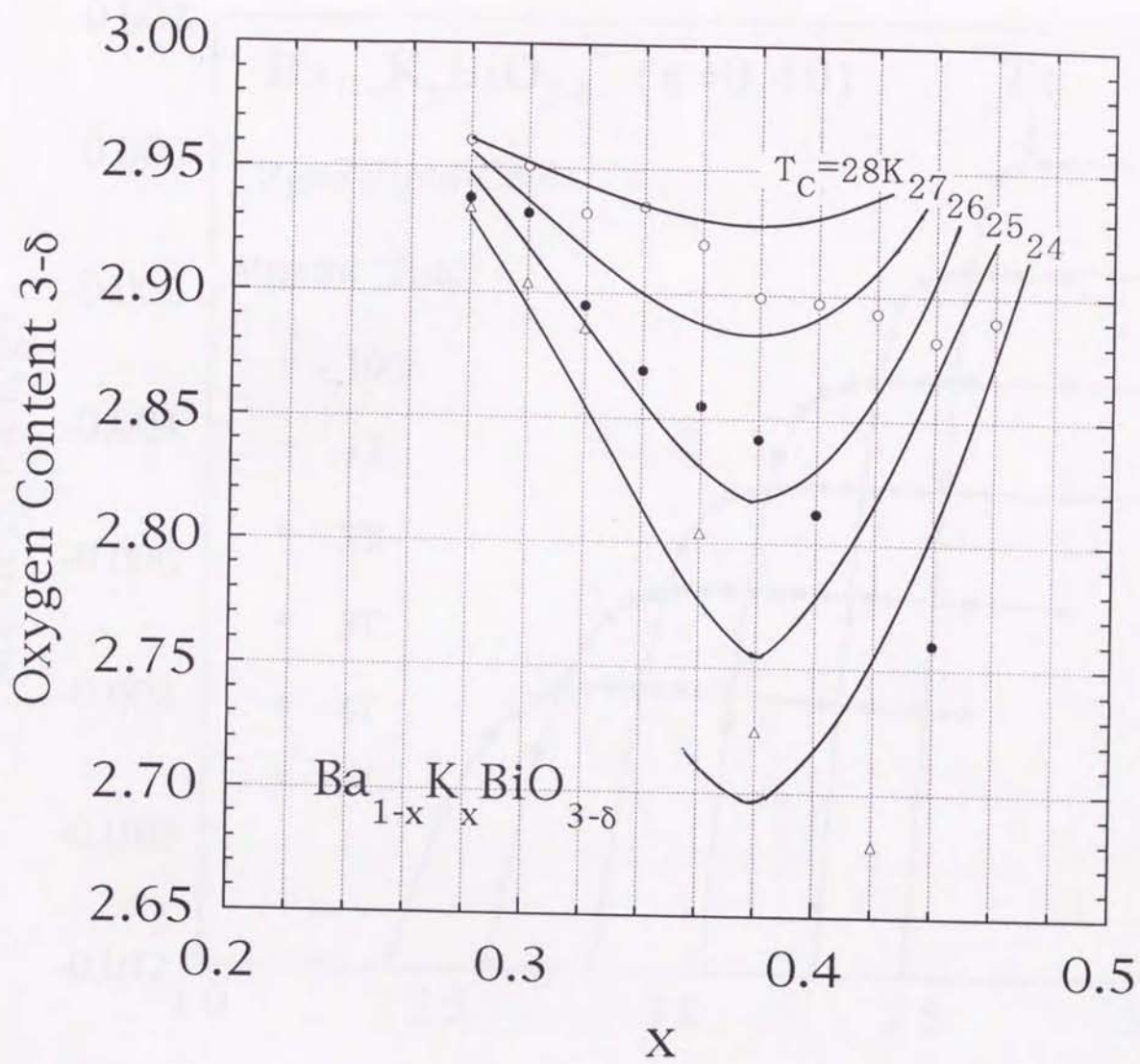


図5-6 組成 x vs酸素量グラフ上に描いた等 T_C 線。帯磁率測定により求めた T_C をもとに作成した。低温での結晶構造境界の組成 x で等 T_C 線は折れ曲がる。

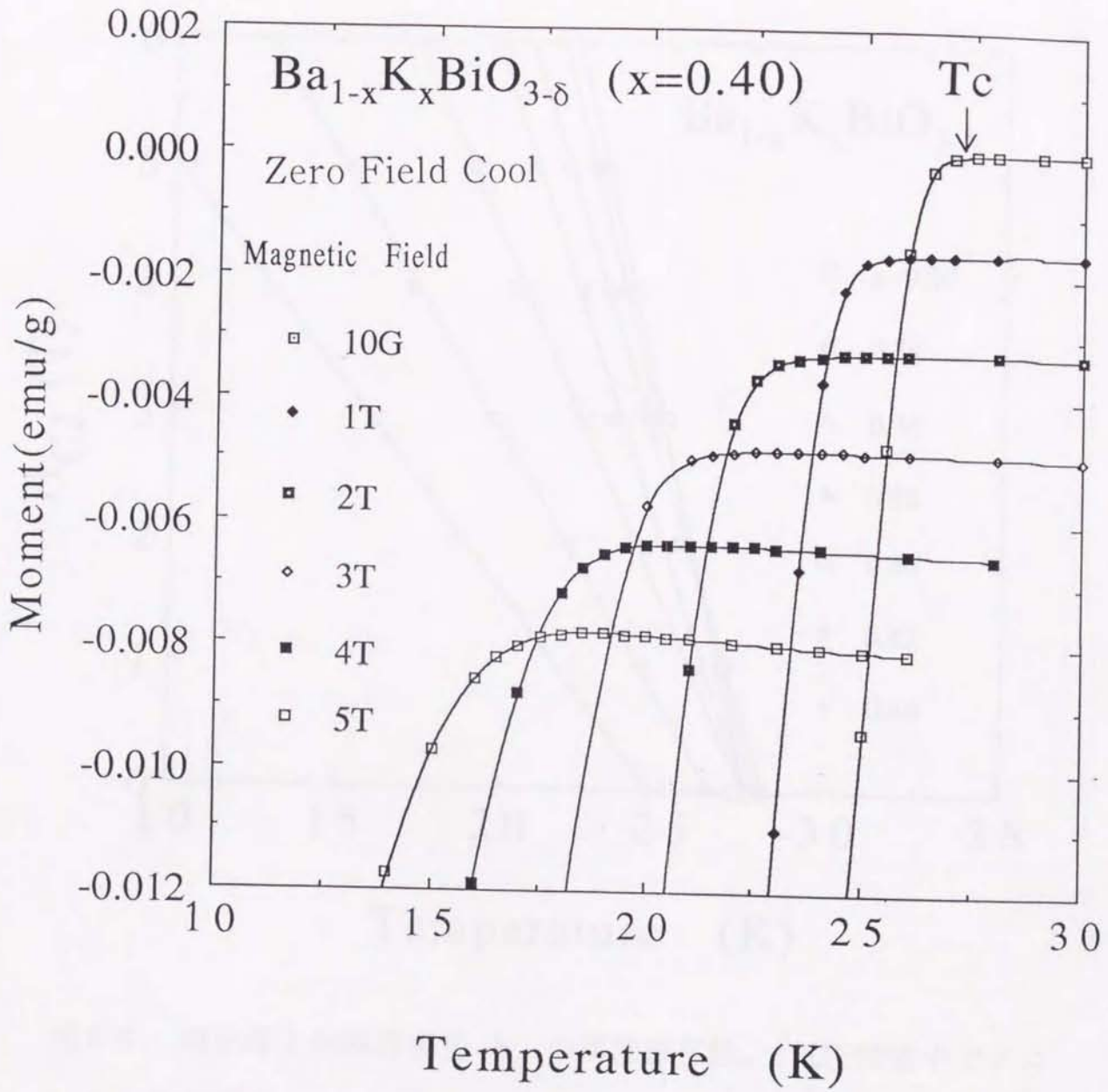


図 5-7 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ ($x=0.4$) の帯磁率の温度依存性。測定は磁場中 (10G, 1~5T)、温度を上げながら (Zero Field Cool) で行なった。

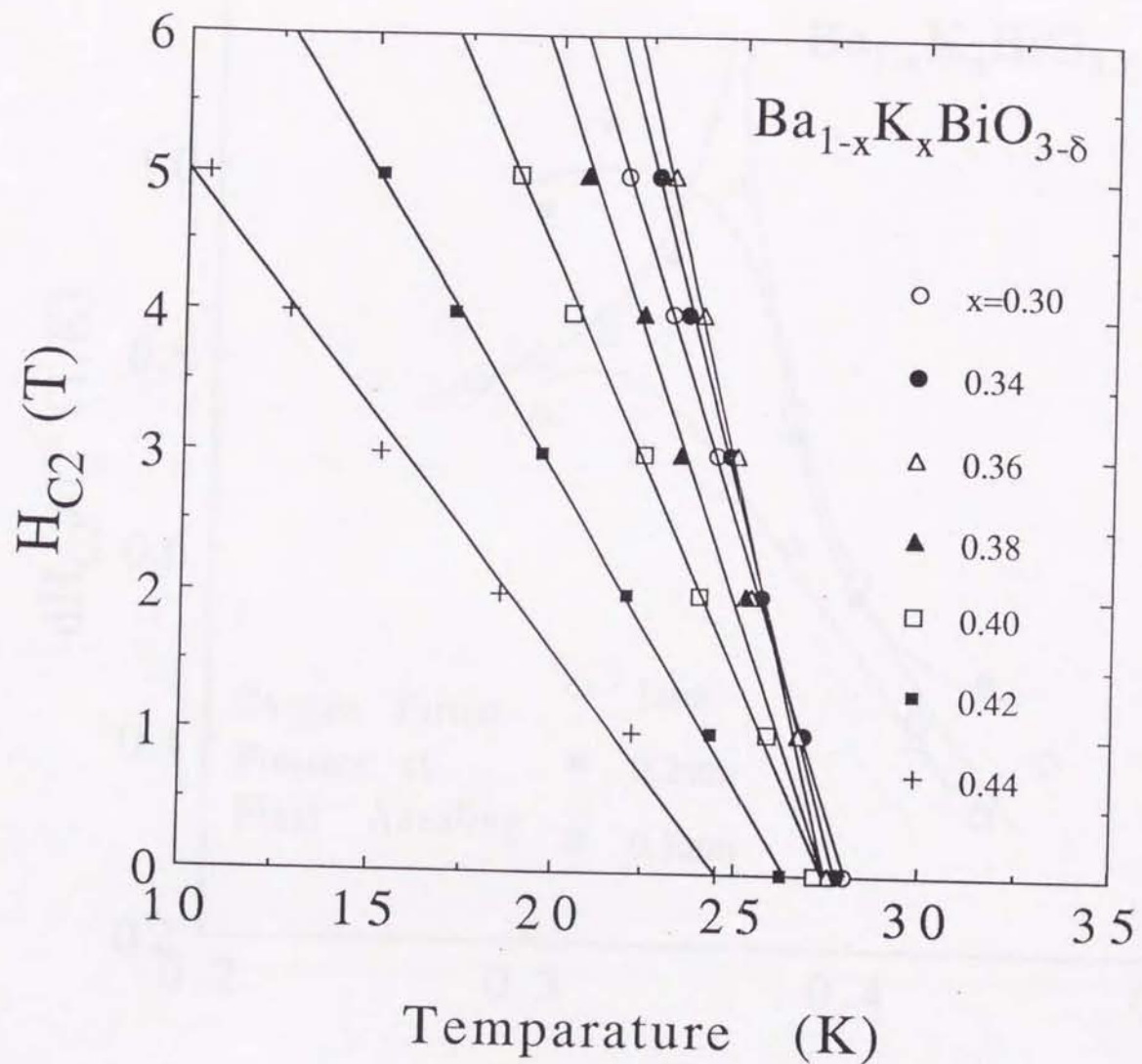


図5-8 超伝導上部臨界磁場 H_{C2} の温度依存性。1気圧酸素中でアニールした試料についての結果。

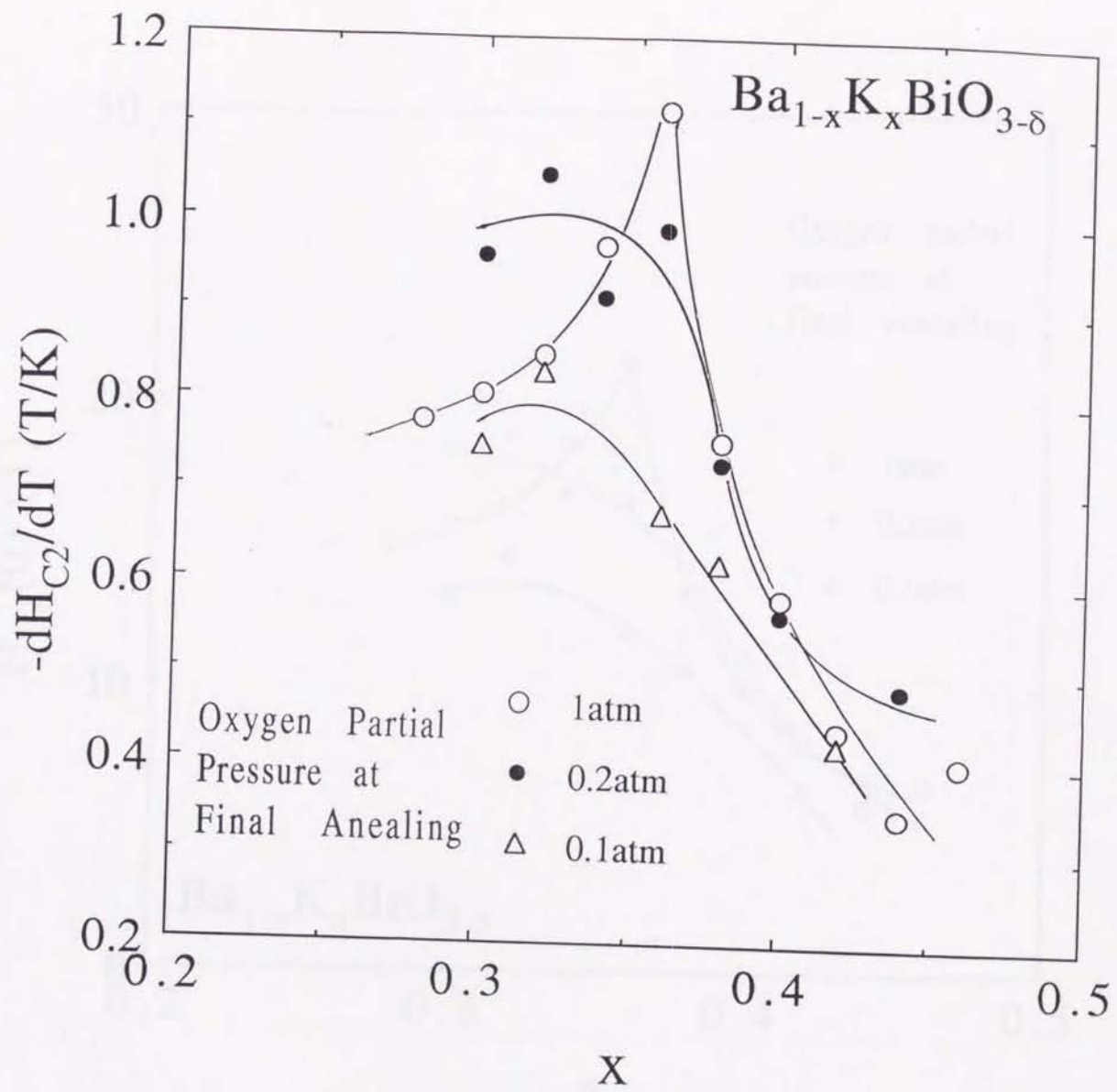


図5-9 H_{C_2} の温度勾配($-dH_{C_2}/dT$)の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。

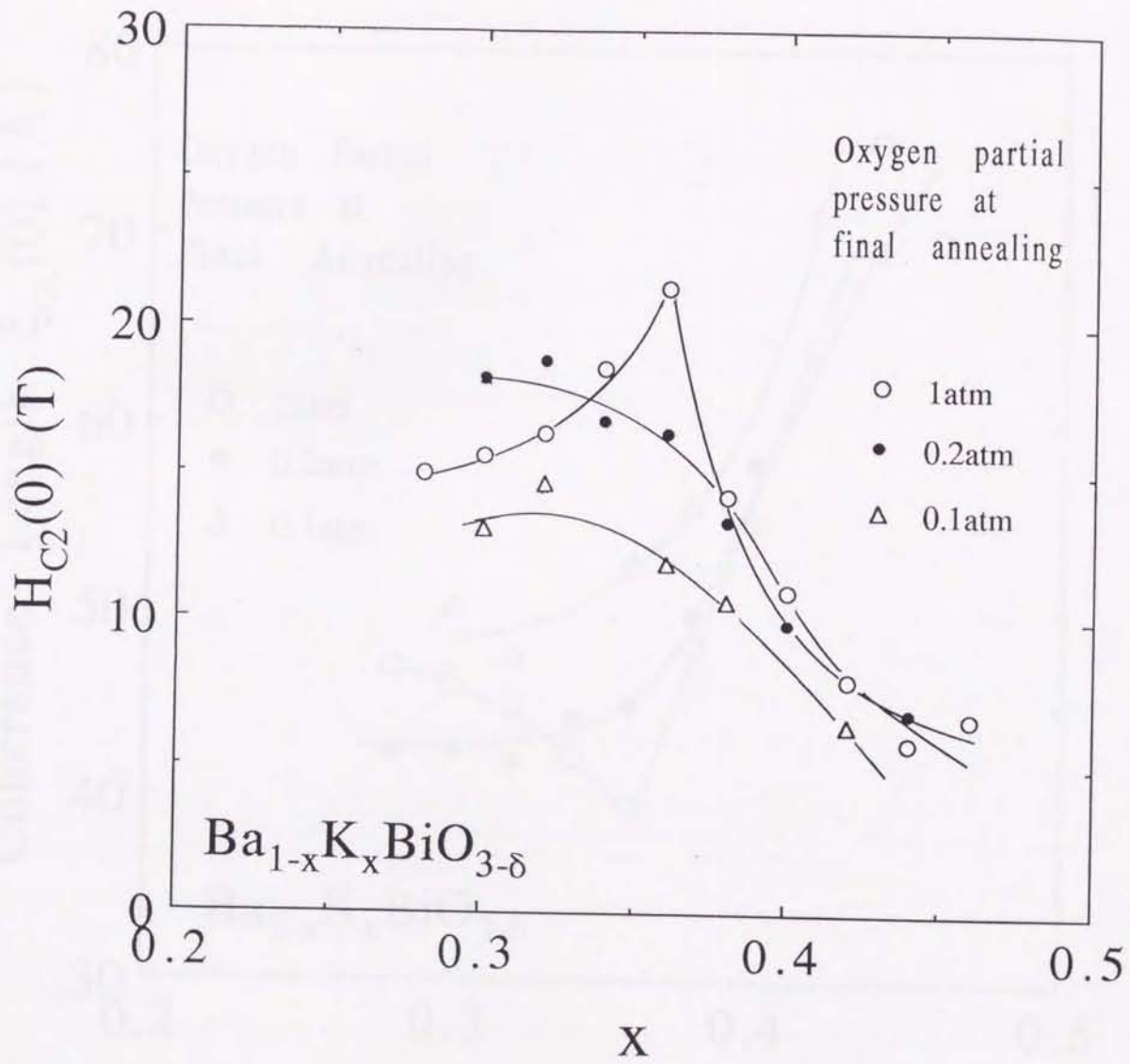


図5-10 0Kにおける H_{C_2} の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。

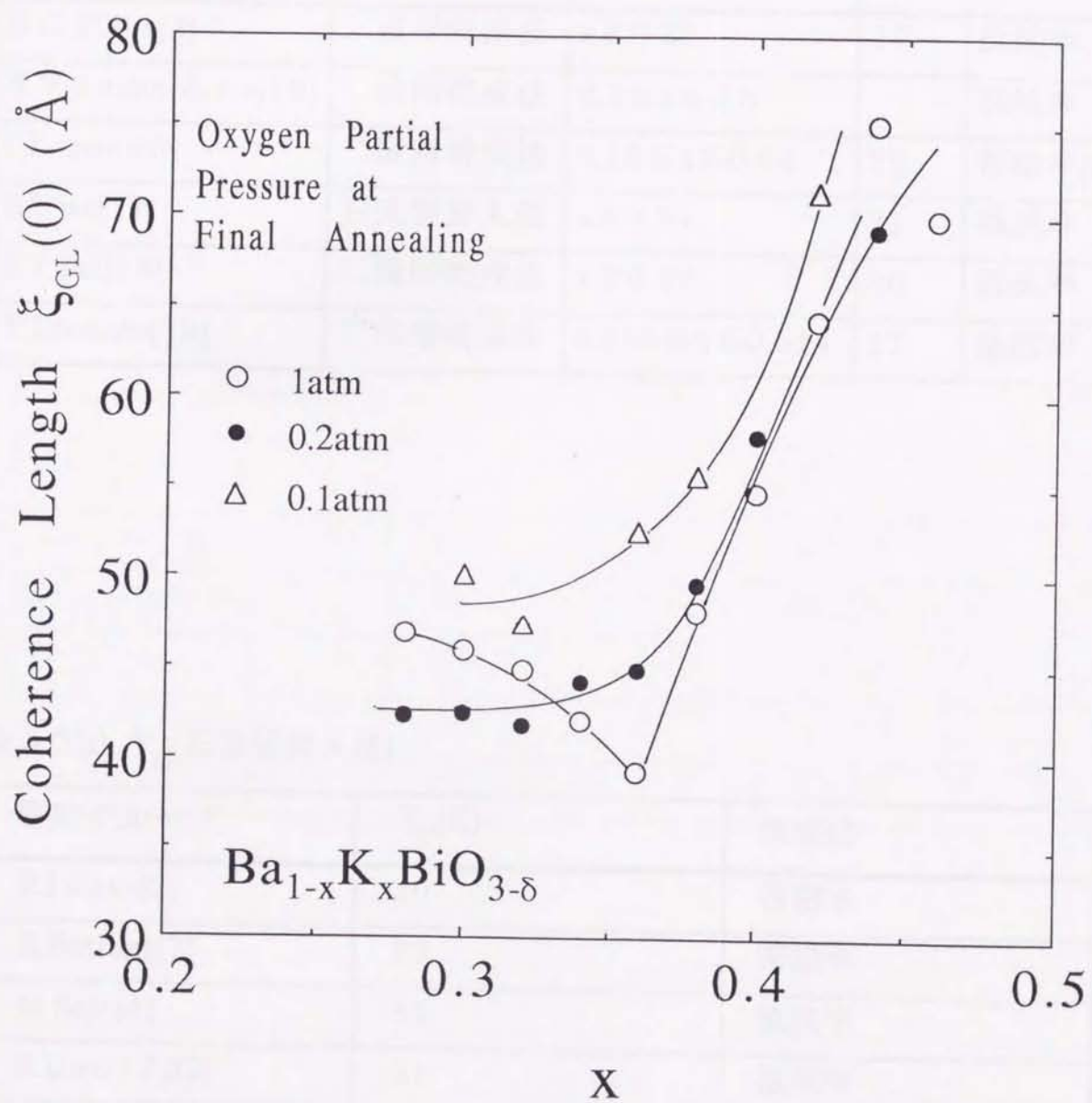


図5-11 0Kにおけるコヒーレンス長 ξ_{GL} の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。

表 5-1 超伝導相

研究グループ	試料作製法	超伝導相	T_C (K)	測定法
D.G.Hinks[3]	二段階焼成法	$x \geq 0.25$	27	抵抗率、帯磁率
N.V.Anshukova[16]	二段階焼成法	$0.3 \leq x \leq 0.5$		抵抗率
I.Tomeno[9]	二段階焼成法	$0.28 \leq x \leq 0.44$	29	帯磁率(BRB)
H.Uwe[17]	石英管封入法	$x \geq 0.25$	31	抵抗率
S.Y.Pei[18]	二段階焼成法	$x \geq 0.37$	30	抵抗率
Y.Idemoto[19]	二段階焼成法	$0.316 \leq x \leq 0.514$	27	抵抗率

表 5-2(a) T_C (石英管封入法)

研究グループ	T_C (K)	測定法
R.J.Cava[2]	30	帯磁率
B.Batlogg[7]	29	帯磁率
M.Sato[4]	34	抵抗率
H.Uwe[17,22]	31	抵抗率
S.Kondo[23]	32	抵抗率
Y.Ono[27]	29.2	抵抗率

表 5-2(b) T_C (二段階焼成法)

研究グループ	T_C (K)	測定法
D.G.Hinks[3]	27	抵抗率, 帯磁率
B.Dabrowski[5]	28.8	抵抗率
U.Welp[6]	28	帯磁率
Z.J.Huang[24]	29	抵抗率
S.D.Peacor[25]	27.5	抵抗率
S.Y.Pei[18]	30	抵抗率

表 5-2(c) T_C (溶融法)

研究グループ	T_C (K)	測定法
D.G.Hinks[20]	27.7	抵抗率
W.K.Kwok[8]	30	抵抗率
S.E.Stupp[21]	29	帯磁率
S.J.Collocott[26]	31	帯磁率
N.Savvides[10]	31	抵抗率

表 5-2(d) T_C (電気化学合成法)

研究グループ	T_C (K)	測定法
L.Michael[28]	32	帯磁率
J.M.Rosamili[29]	31	帯磁率
Y.Nagata[11]	30.5	抵抗率
W.D.Mosley[32]	30.8	帯磁率
M.A.Karlow[33]	31.5	帯磁率

表5-3 $H_{C2}(0)$ 、 $\xi_{GL}(0)$ などの値

研究グループ	作製法	測定法	組成x	$T_C(K)$	$-dH_{C2}/dT$ (T/K)	$H_{C2}(0)$ (T)	ξ (Å)
U.Welp[6]	二段階	抵抗率	0.37	27.4	0.86	21	40
			0.40	27.4	0.63	16	46
			0.45	25.7	0.52	11	54
B.Batlogg[7]	石英管	帯磁率	0.4	29	0.5	10.4	56
W.K.Kwok[8]	熔融法	抵抗率	0.35	30	0.79	22.7	36.8
I.Tomeno[9]	二段階	帯磁率	0.4	29	0.59	11.8	53
N.Savvides[10]	熔融法	抵抗率	0.4	30	0.87	18	46
Y.Nagata[11]	電気化学	抵抗率	0.38	30.5	0.79	16.1	45
G.T.Seidler[12]	電気化学	帯磁率	0.37	29	0.48	9.6	58
C.Escribe- Filippini[13]	電気化学	抵抗率	0.35- 0.40	32	0.5	30	33
K.Tatsuhara[14]	薄膜	抵抗率	0.45	22	1.0	17	43
H.Sato[15]	薄膜	抵抗率	0.45	22.5	1.0		37
Z.J.Huang[30]	電気化学	帯磁率		32	0.57	12.6	51
A.Iyo[31]	二段階	抵抗率	0.4	24	0.7	11.5	53.6

二段階--二段階焼成法、石英管--石英管封入法、電気化学--電気化学合成法(単結晶)、薄膜--rf-マグネトロンスパッタリング

第6章 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ の常伝導特性

6-1 はじめに

Cu系超伝導体において、その常伝導特性は超伝導特性以上に特異であることが知られており、超伝導メカニズムを探るために、常伝導状態の研究が盛んに行なわれている。本研究では、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ の常伝導特性を調べる手段として、帯磁率測定を行なった。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ は磁性イオンを含んでいないため、帯磁率は主としてイオン殻の反磁性と伝導電子の寄与の和となる。ところが、帯磁率中に占める伝導電子の寄与は、イオン殻の反磁性よりもかなり小さいため不純物などの本質でない帯磁率の寄与がある場合、その正確な値は見積もりにくい。従って、帯磁率測定により電子状態に関する情報を、組成を変数として抽出するのは難しい。本研究で試料作製条件の改善により得られた不純物の少ない試料は、帯磁率の正確な測定を可能にした。

現在までに、この系の帯磁率は -6×10^{-5} (emu/mol) 程度であること、伝導電子の寄与は約 $0.8 \sim 2 \times 10^{-5}$ (emu/mol) であることが報告されている[1-4]。帯磁率の伝導電子による寄与は、フェルミエネルギーにおける電子の状態密度 $N(0)$ に関する情報を与える。この系の $N(0)$ が金属相でどのように変化するかは、半導体-金属転移や超伝導メカニズムを探るうえで非常に興味深い。ところが、現在までに帯磁率の組成に関する系統的な研究は、全く行なわれていない。この章の目的は、帯磁率測定を通じて、電子状態に関する情報を組成 x の関数として得ること、そして半導体-金属転移および金属相の理解を深めることにある。

6-2 実験方法

6-2.1 試料

測定に用いた試料は、アニール時の酸素分圧 (酸素量) をパラメータとして作製した $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.46$) で、第4章で沃素滴定分析に用いたものと同じである。焼成前に加圧整形を施していない塊状もしくは粉状の多結晶体である。

6-2.2 帯磁率測定

帯磁率は SQUIDマグネトメーターを用いて、広い温度範囲($40 \leq T \leq 300$)で測定した。塊状の試料はそのまま絹の糸でくくり、粉状の試料はラップ (旭化成サランラップ、原料はポリ塩化ビニリデン) で包んだうえに絹の糸でくくり SQUIDマグネトメーターにセットした。予めラップの帯磁率の温度依存性を測定しておき、測定値からラップの寄与を差し引いた。試料の重さは 0.3~0.5g程度で、ラップの重さは 0.01g程度である。1Tの磁場下で、温度を上げながら測定を行なった。

6-3 結果と考察

6-3.1 帯磁率の温度依存性

帯磁率 (測定値 χ_m)の温度依存性を、1気圧酸素分圧中でアニールした試料について図6-1に示す。帯磁率の値は、現在までに報告されているものと同程度である[1-5]。低温で認められる帯磁率の急激な増加は、出発原料に含まれていた磁性不純物によるキューリー常磁性的な寄与($=C/T$ 、 C は定数、 T は絶対温度)であると考えられる。この寄与を帯磁率が温度に関してほぼ直線的に変化するように見積もり、測定値 χ_m から次式に従い差し引いた[6]。なお、磁性不純物の寄与は各組成について同程度 ($C=3 \times 10^{-4}$ emu/molGK)とした。

$$\chi(\text{emu/mol}\cdot\text{G}\cdot\text{K}) = \chi_m - \frac{3 \times 10^{-4}}{T}$$

この様にして得られた系の本質的な帯磁率 χ の温度依存性を、1気圧、0.2気圧、0.1気圧酸素分圧中でアニールした試料について、図6-2, 6-3, 6-4にそれぞれ示す。帯磁率 χ は全ての温度範囲および組成 x に対して弱い反磁性を示す。このことは、伝導電子の寄与である常磁性成分が、この系の小さなフェルミエネルギーでの電子の状態密度 $N(0)$ を反映しイオン殻の反磁性成分より小さいことを意味している。

帯磁率の温度依存性は組成により傾向が異なる。1気圧酸素分圧中でアニ

ールした試料の帯磁率(図6-2)は、BaBiO₃に近い組成で負の温度係数を示すが、金属相(組成x≥0.28)では正の温度係数を示す。また、半導体-金属転移境界に近い組成x=0.28, 0.30では、低温で帯磁率の温度勾配が変化している。0.2気圧、0.1気圧酸素分圧中でアニールした試料の帯磁率(図6-3, 6-4)についても、同様に半導体-金属転移境界の組成xで帯磁率の温度勾配の変化が低温で見られる。現在まで、半導体-金属転移近傍の組成の研究が少ないため、このような帯磁率の振舞いは報告が無かった。この帯磁率の振舞いは、温度による電子のバンド構造の変化に対応しているのかもしれない。

6-3.2 帯磁率の温度勾配

$\Delta\chi = [\chi(300\text{K}) - \chi(160\text{K})] / 140$ によって定義した帯磁率の温度勾配の組成依存性を図6-5に示す。 $\Delta\chi$ は組成x=0(BaBiO₃)で負の値を示すが、K置換により組成x=0.1付近で正の値に転じる。そして、半導体-金属転移が生じる組成(x=0.28)近傍で極値をとった後、組成とともに減少する。アニール時の酸素分圧を低くするにつれ、 $\Delta\chi$ は減少する。図6-8(b)に示すように、同族物質であるBaBi_{1-x}Pb_xO₃(BPB)においても、半導体-金属転移近傍で $\Delta\chi$ が最大となるという性質がS.Uchdaらにより報告されている[6]。彼らは、このような $\Delta\chi$ の振舞いを、電子のバンド構造の変化に対応づけて説明している。BKBもBPBと似たバンド構造になっていると考えられる。BKBにおける $\Delta\chi$ の最大値は、BPBのその約2~3倍と大きい。BaBiO₃を母体とする超伝導体の半導体-金属転移に付随する特徴的な現象をとらえたこの結果は、BKBの半導体-金属転移が生じる組成はx=0.28近傍であるという根拠の一つである。

6-3.3 N(0)の組成依存性

100Kにおける帯磁率の組成依存性を、アニール時の酸素分圧を変数として図6-6に示す。Ba²⁺, K⁺, Bi³⁺(Bi⁺⁵), O²⁻のイオン殻による反磁性の寄与[7]を、次式で見積もり図6-6中に直線で示した。

$$\chi_d(x) = (1-x)\chi_d(\text{Ba}^{2+}) + x\chi_d(\text{K}^+) + \chi_d(\text{Bi}^{3+}) + 3\chi_d(\text{O}^{2-})$$

この直線と χ との間が正味の常磁性成分 $\chi_p = \chi - \chi_d$ である。金属相の常磁性成分

と半導体相のそれは起源が異なる。半導体相に認められる常磁性成分は、組成 $x=0$ (BaBiO_3)で最大値をとり、K置換量が増加するに従い速やかに減少する。図6-8(a)に示すように、BPBにおいても同様な性質が報告されている[6]。S.Uchidaらは半導体相の常磁性成分の起源を BaBiO_3 の独特なバンド構造に求めているが、詳しいことはまだ明かになっていない。

一方、金属相に認められる常磁性成分 χ_p は、パウリ常磁性成分 χ_{Pauli} とランダウ反磁性成分 χ_{Landau} の和であり、次式で示すように、それはフェルミエネルギーにおける電子の状態密度 $N(0)$ に比例する。ただし、 μ_B はボルツマン定数、 m は電子の質量、 m_C は電子のサイクロトン質量である。

$$\begin{aligned}\chi_{\text{Pauli}} &= \mu_B^2 N(0) \\ \chi_{\text{Landau}} &= -\frac{1}{3} \left(\frac{m}{m_C} \right)^2 \chi_{\text{Pauli}} \\ \chi_p &= \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} \\ &= \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m_C} \right)^2 \right] \chi_{\text{Pauli}} = \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{m}{m_C} \right)^2 \right] \mu_B^2 N(0)\end{aligned}$$

各酸素分圧でアニールした試料について、 χ_p は金属相で極大となる。この結果は、この系の金属相において状態密度 $N(0)$ が極大値を持つこと意味する。

前章で求めた H_{C2} に関する考察も上記の結果を支持する。すなわち、 $-dH_{C2}/dT$ も次式のような関係で $N(0)$ と結びついている。ただし、 H_C は熱力学的超伝導臨界磁場、 H_{C1} は超伝導下部臨界磁場である。

$$\begin{aligned}\left(\frac{dH_C}{dT} \right)_{T=T_C}^2 &= 40.8 N(0) \pi k_B^2 \\ H_C &= \sqrt{H_{C1} \cdot H_{C2}}\end{aligned}$$

dH_C/dT の組成依存性は、 H_{C1} によって変調を受けるが、定性的な変化は

dH_{C_2}/dT の組成依存性と大きくは変わらないと考えられる。1気圧酸素中でアニールした試料について、 $-dH_{C_2}/dT$ も χ_p と同様に金属相で極大値をとっており、やはり $N(0)$ の変化を反映したものと考えられる。

BPBについて行なわれた同様な帯磁率測定の結果を図6-8(a)に示す。BPBでも、 χ_p が金属相で極大となる。このように、BKBの帯磁率の組成依存性は、定性的にはBPBのそれと等しい。異なる点は、帯磁率が極小値をとる組成(半導体-金属転移境界の組成)と金属相の χ_p の最大値の大きさである。BKBの金属相における χ_p の最大値は、BPBより大きな $N(0)$ を反映してBPBのその約4倍である。このBKBの大きな $N(0)$ が、BPBより高い T_C を実現させる一因となっているようである。

6-3.4 $N(0)$ と結晶構造および T_C

$N(0)$ が極大となる組成 x は、S. Peiらによって中性子回折で得られた相図[8](図4-2)との比較により、低温での結晶構造の境界(斜方晶-立方晶)に対応していると考えられる。よって、半導体-金属転移後、斜方晶において $N(0)$ は組成 x とともに増加し、立方晶において $N(0)$ は組成 x とともに減少する。

$N(0)$ と T_C (図5-5)の組成 x 依存性を比較し議論する。 $x \geq 0.36$ の組成については、アニール時の酸素分圧を低くするに従い $N(0)$ は減少するが、それに対応し T_C も低下している。この組成領域での T_C の増減は、 $N(0)$ の変化に敏感である。ところが、半導体-金属転移境界に近い組成 x については、アニール時の酸素分圧を低くするに従い T_C は低下するが、 $N(0)$ は必ずしもその変化に対応していない。この組成領域では、 T_C を決める要因として、 $N(0)$ 以外の因子が効いていると考えられる。

次に、 T_C および $N(0)$ の変化を結晶構造に関連づけて考察する。半導体-金属転移転移から低温での結晶構造境界の組成 x まで、すなわち斜方晶において T_C は $N(0)$ が増加するにもかかわらずほぼ一定である。一方、立方晶において T_C は $N(0)$ の減少に対応し低下している。BCS理論によると弱結合近似($N(0)V \ll 1$)によると、 T_C は次式で表される。ただし、 θ_D はデバイ温度、 V は電子間の引力相互作用の大きさである。

$$T_C \approx 1.14\theta_D \exp\left[\frac{-1}{N(0)V}\right]$$

$N(0)$ または V が大きい程、 T_C が高くなることをこの式は表している。 $N(0)$ と T_C の変化が対応していない斜方晶では、 T_C は主として大きな電子間の引力相互作用(電子-格子相互作用) V に支配されると考えられる。逆に、大きな電子-格子相互作用が格子を歪ませ、結晶の対称性を低くしていると解釈することもできる。K置換量の大きな組成($x \sim 0.5$)から、組成 x を小さくしていくと、 $N(0)$ と電子-格子相互作用が大きくなり T_C を引き上げる。そして、ある組成で結晶構造が変化し $N(0)$ は減少し始めるが、電子-格子相互作用は大きくなり続け高い T_C を維持する。さらに組成 x を小さくすると電子-格子相互作用が強くなり過ぎ、ついに電子は動けなくなって半導体に転移するという描像が考えられる。

6-4 まとめ

組成 x およびアニール時の酸素分圧をパラメータとする $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ について、常伝導状態の帯磁率の温度依存性(40~300K)をSQUIDマグネトメーターを用いて測定した。

帯磁率は、この系の小さな電子の状態密度 $N(0)$ を反映して、全ての温度および組成 x に対して弱い反磁性を示した。各酸素分圧中でアニールした試料について、帯磁率の温度勾配の組成依存性を求めたところ、その温度勾配は半導体-金属転移が生じる組成($x=0.28$)付近で極大値をとることが分かった。この性質は $BaBiO_3$ を母体とする超伝導体の半導体-金属転移に付随する特徴的なものである。

100Kにおける帯磁率の組成依存性を求め、コアの反磁性の寄与を控除し、フェルミエネルギーにおける電子の状態密度 $N(0)$ を反映する常磁性成分の組成依存性を得た。その常磁性成分が金属相で極大をとることから、状態密度 $N(0)$ も金属相で極大となると考えられる。この $N(0)$ が極大となる組成は、低温での結晶構造境界(斜方晶-立方晶)に対応していると考えらる。

T_C は立方晶の結晶構造において $N(0)$ の減少に対応し低下するが、斜方晶に

においては $N(0)$ が増加するにもかかわらずほぼ一定である。この結果は、斜方晶において T_C は主として大きな電子-格子相互作用に支配されることを意味する。K置換量の大きな組成 ($x \sim 0.5$) から、組成 x を小さくしていくと、 $N(0)$ と電子-格子相互作用が大きくなり T_C を引き上げる。そして、ある組成で結晶構造が変化し $N(0)$ は減少し始めるが、電子-格子相互作用は大きくなり続け高い T_C を維持する。さらに組成 x を小さくすると電子-格子相互作用が強くなり過ぎ、ついに電子は動けなくなって半導体に転移するという描像が考えられる。

6-5 参考文献

- [1] B.Dabrowski, D.G.Hinks, J.D.Jorgensen, R.K.Kalia, P.Vashishta, D.R.Richards, D.T.Marx and A.W.Mitchell, *Physica C* 156 (1988) 24.
- [2] S.Kondoh, M.Sera, Y.Ando and M.Sato, *Physica C* 157 (1989) 469.
- [3] I.Tomeno and K.Ando, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2690.
- [4] J.D.Thompson, J.R.Cost, G.H.Kwei and K.C.Ott, *Physica C* 169 (1990) 265.
- [5] R.J.Cava, B.Batlogg, J.J.Krajewski, R.Farrow, L.W.Rupp Jr, A.E.White, K.Short, W.F.Peak and T.Kometani, *Nature* 332 (1988) 814.
- [6] S.Uchida, H.Hasegawa, K.Kitazawa and S.Tanaka, *Physica C* 156 (1988) 157.
- [7] N.R.Werthamer, E.Helfand and P.C.Hohenberg, *Phys. Rev.* 147 (1966) 295.
- [8] Shiyong Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4126.

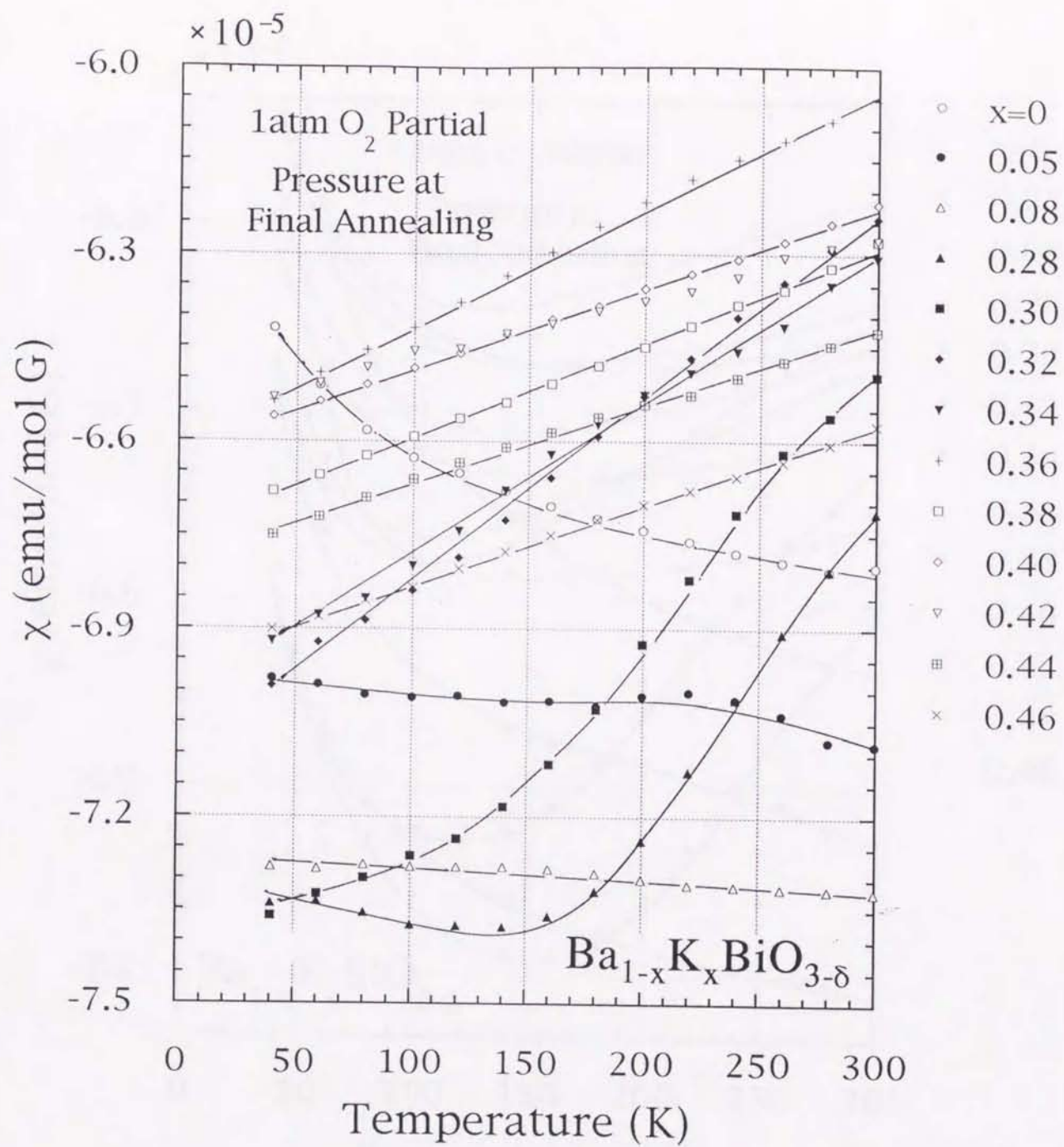


図6-2 帯磁率の温度依存性。1気圧酸素中でアニールした試料についての結果。磁性不純物による寄与を $3 \times 10^{-4}/T$ (emu/molGK)と見積もり、測定値から差し引いてある。

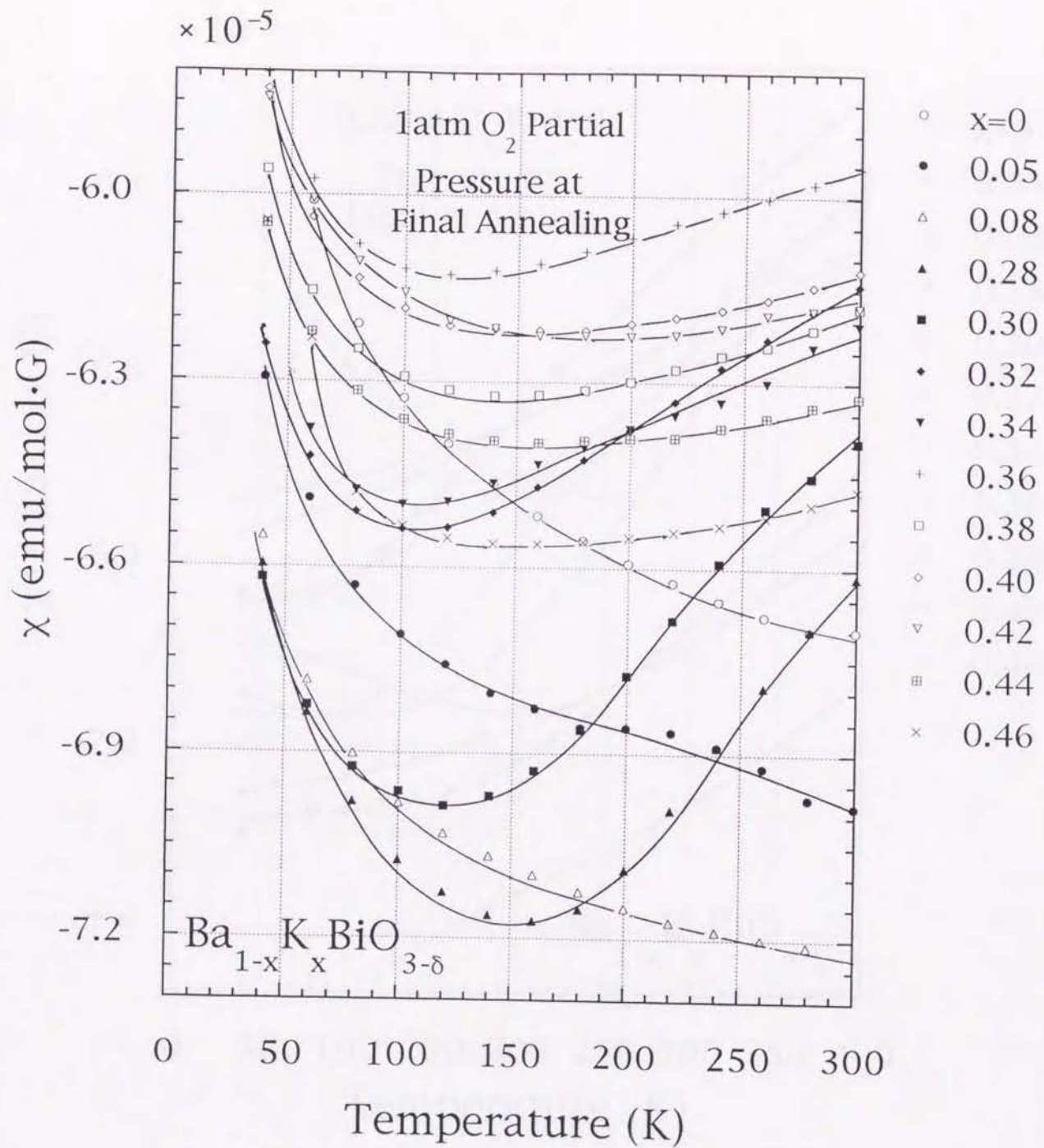


図6-1 帯磁率の温度依存性。1気圧酸素中でアニールした試料についての結果。測定は1Tの磁場中温度を上げながら行なった。低温で磁性不純物による帯磁率の増加がみられる。

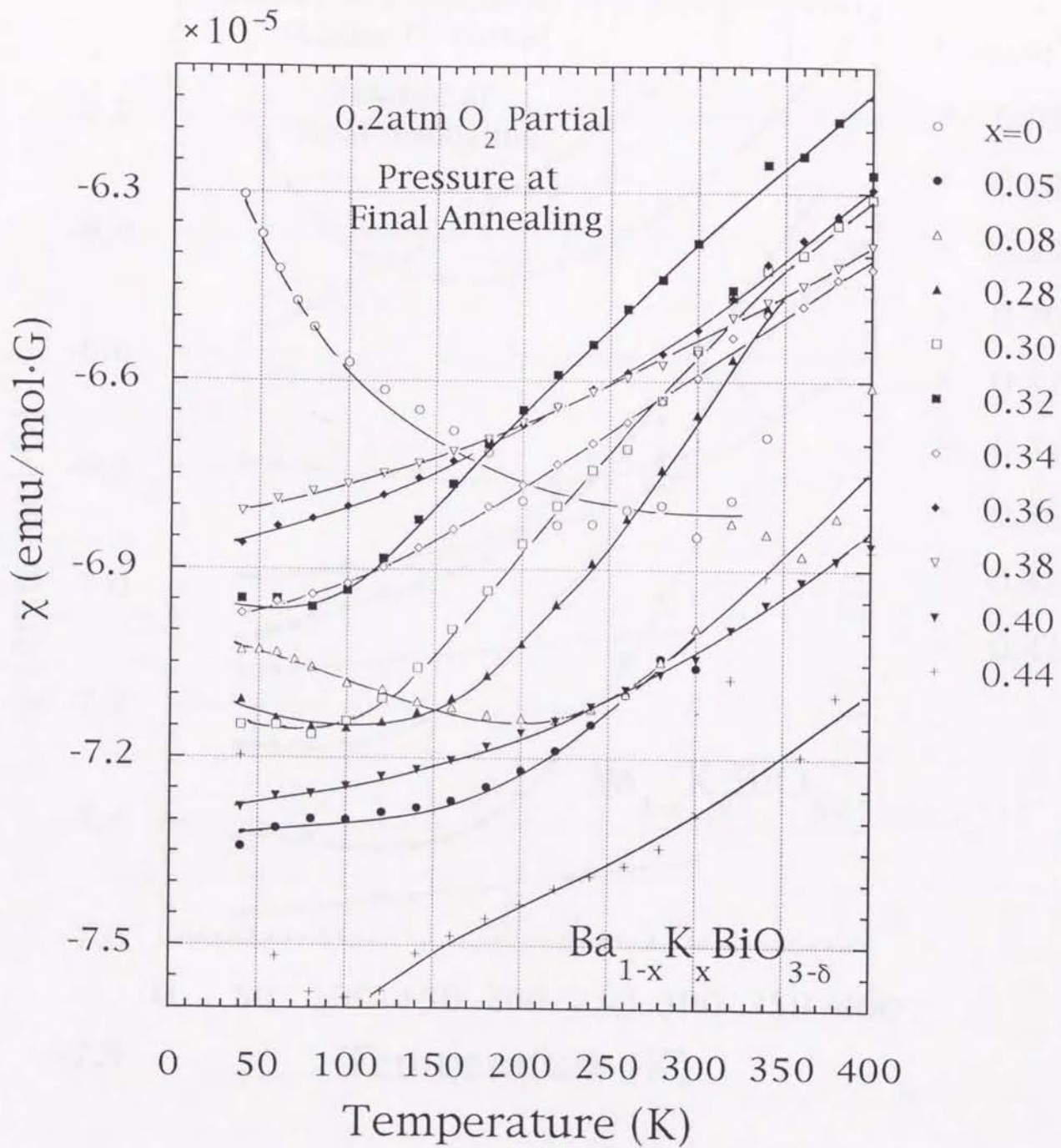


図6-3 帯磁率の温度依存性。0.2気圧酸素中でアニールした試料についての結果。磁性不純物による寄与を $3 \times 10^{-4}/T$ (emu/molGK)と見積もり、測定値から差し引いてある。

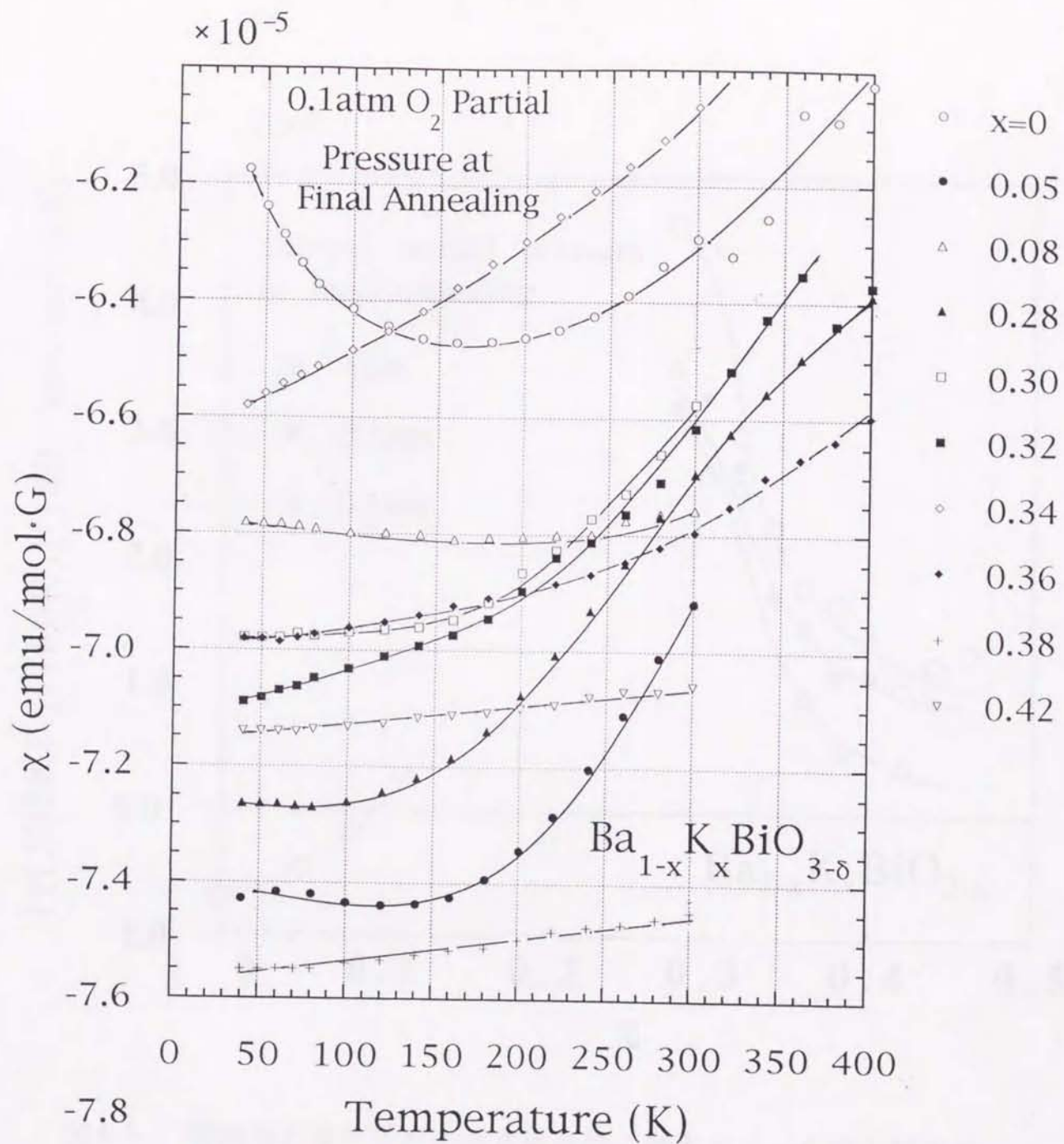


図6-4 帯磁率の温度依存性。0.1気圧酸素中でアニールした試料についての結果。磁性不純物による寄与を $3 \times 10^{-4}/T$ (emu/molGK)と見積もりて、測定値から差し引いてある。

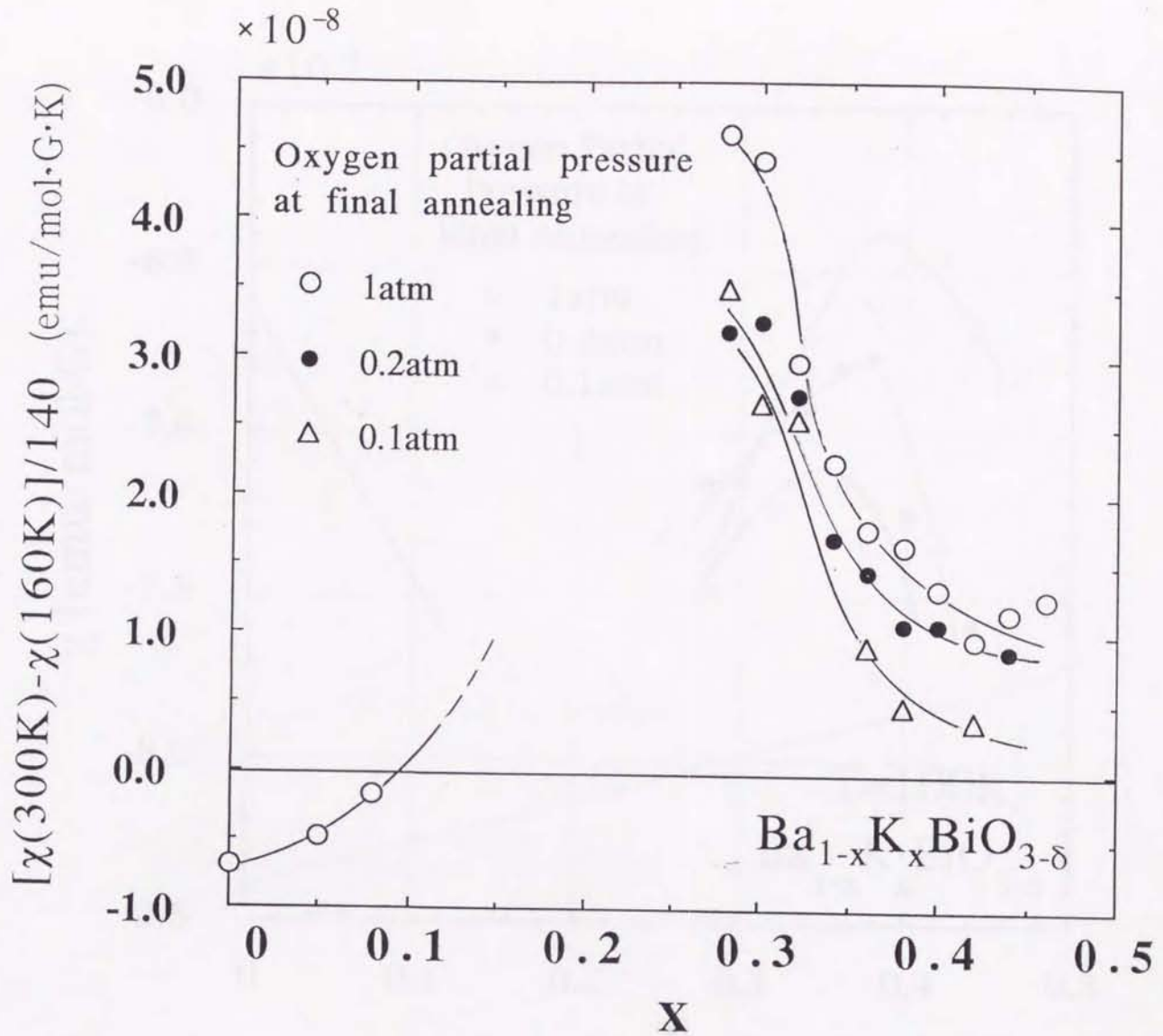


図6-5 帯磁率の温度勾配の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。 $[\chi(300\text{K}) - \chi(160\text{K})]/140(\text{emu/mol G K})$ で定義する。

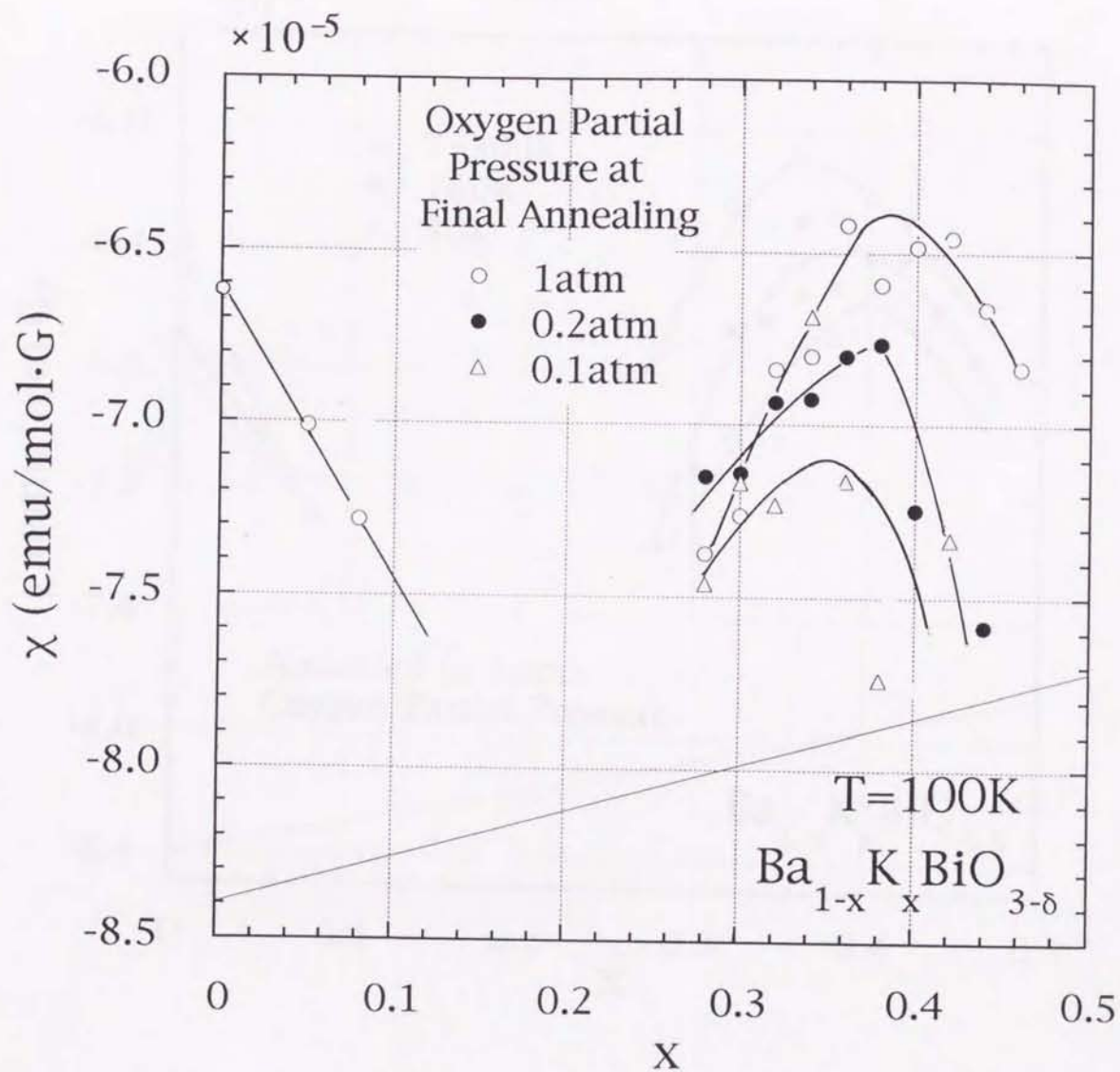


図6-6 帯磁率 (100K)の組成依存性。酸素アニール時の酸素分圧をパラメータとする。直線はイオン殻による反磁性成分を表している。

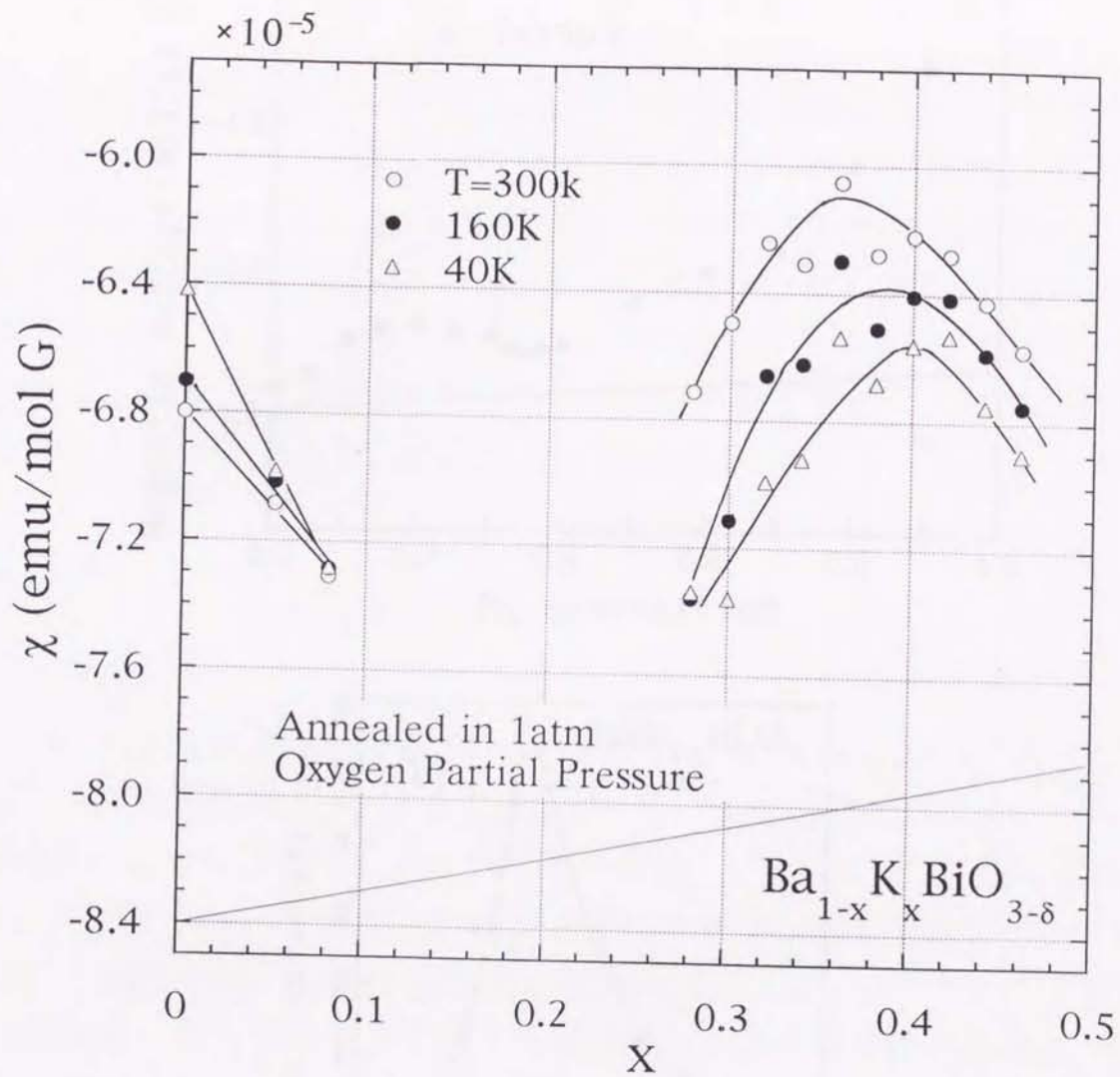


図6-7 帯磁率の組成依存性。1気圧酸素中でアニールした試料について、300K, 160K, 40Kの帯磁率をプロットした。直線はイオン殻による反磁性成分を表している。

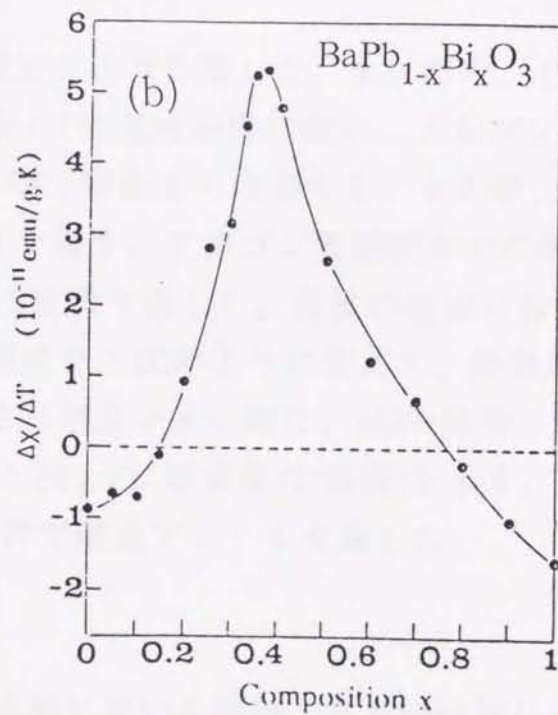
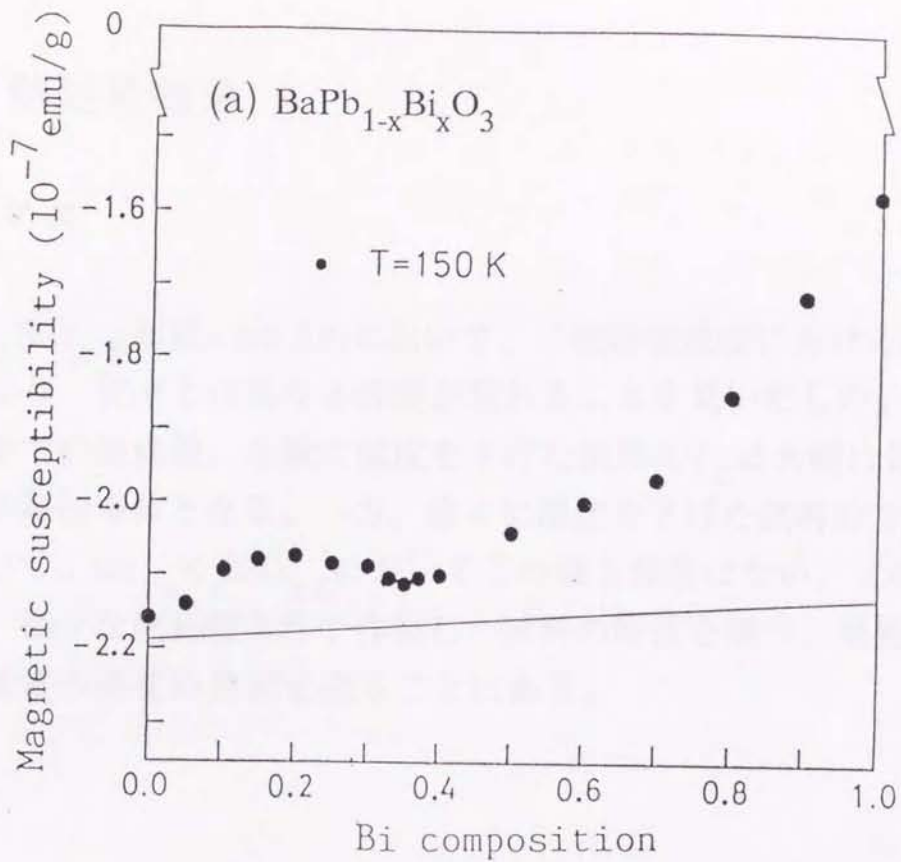


図6-8 (a) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の帯磁率(150K)の組成依存性(Uchida et al. [44])。 (b) $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ の帯磁率の温度勾配の組成依存性(Uchida et al. [44])。 $[\chi(300\text{K})-\chi(160\text{K})]/140(\text{emu/mol G K})$ で定義する

第7章 熱処理効果

7-1 はじめに

$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ (組成 $x \geq 0.28$) において、二段階焼成法における熱処理条件の違いにより、従来とは異なる性質が現れることを見いだした。例えば、還元雰囲気中での焼成後、急激に温度を下げた試料の T_C は大幅に低下するか、もしくは非超伝導体となる。一方、徐々に温度を下げた試料の T_C は逆に上昇する。かつて、 $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ においてこの様な報告はない。この章の研究の目的は、様々な熱処理条件で作製した試料の物性を調べ、熱処理条件の違いによる物性の変化の原因を探ることにある。

7-2 実験

7-2.1 試料

試料は二段階焼成法により作製した。すなわち、 BaO_2 , KO_2 , Bi_2O_3 の化学量論的な混合物を表4-1の焼成条件に従い、アルゴン雰囲気中680~860°Cで2時間反応させて炉中で室温まで冷却する。その後、雰囲気を酸素に換え320~380°Cでアニールを施す。アルゴン雰囲気中での焼成と酸素中でのアニールという過程を2~3度繰り返した。最後の過程において、アルゴン雰囲気中での焼成後、冷却速度を下記のように変えて、熱処理条件の異なる3種類の試料を作製した。冷却速度が速い順に、試料(急冷)、試料(炉冷)、試料(徐冷)と名付ける。図7-1と図7-2に焼成条件(時間)を示す。なお、全ての試料は熱処理後、表4-1の条件で酸素アニールを施した。

(a) 試料(炉冷)

第4章~第6章で実験に用いた試料、あるいは同じ条件で作製した試料。つまり、還元雰囲気中での焼成後、電気炉の電源を切り、そのまま炉中で冷却(800-400°C約2時間, 400-200°C約2時間)した試料(図7-1(a))。

(b) 試料(徐冷)

還元雰囲気中での焼成後、ゆっくり(50°C/h)冷却した試料(図7-1(b))。

(c) 試料(急冷)

還元雰囲気中での焼成温度から室温まで急激に冷却を行なった試料 (図7-2(a))。なお、冷却は炉心管の焼成場所から、炉心管の端 (室温) に試料を移動し行なった。一部の試料は液体窒素中 (77K) に落下し冷却した。組成 $x=0.32$ 、 0.36 、 0.44 の試料に関しては、還元雰囲気中での焼成後の冷却途中、急冷を行なった温度を T_Q とし、その温度 T_Q を変数として試料を作製した(図7-2(b))。

7-1.2 測定手段

以下にあげる実験を行なった。[] 内に実験に用いた試料の種類を示す。

- 1) 粉末 X線回折分析(第4章参照)。[試料(急冷)および試料(徐冷)]
- 2) 沃素滴定分析(第4章参照)。[試料(急冷)および試料(徐冷)]
- 3) プラズマ発光分光分析(inductively coupled plasma: ICP)。[試料(急冷)および試料(徐冷)]

試料内に不純物がある場合、この組成分析は有効でない。分解が生じた場合に試料中に存在するK化合物を取り除くため、試料を水と共に乳鉢で攪拌した後上澄みを捨てるという作業を数回繰り返した。

- 4) 抵抗率測定(第5章参照)。[試料(徐冷)]

ペレット状に加圧整形した試料を焼結させ測定に用いた。

- 5) 帯磁率による T_C の測定(第5章参照)。[試料(急冷)および試料(徐冷)]

粉状の試料を測定に用いた。

- 6) 超伝導上部臨界磁場 H_{C2} の測定(第5章参照)。[試料(急冷)]
- 7) 常伝導状態の帯磁率測定(第6章参照)。[試料(急冷)(組成 $x=0.36$)]
- 8) ラマン散乱分光(富士通研究所の渦巻拓也氏による)。[試料(炉冷)および試料(急冷)]

測定には、Ar-5145 Å レーザー、triple monochromator、CCD検出器を用いた。

7-3 結果と考察

7-3.1 試料の評価

(a) 粉末X線回折法

粉末 X線回折法により、試料は単相であることを確認した。また、組成 $x \geq 0.28$ の試料は熱処理条件によらず、室温で立方晶ペロブスカイト構造であることを示したが、試料(急冷)の方が試料(炉冷)より、回折ピークの半値幅が狭く回折強度も大きい。両者とも平均的な結晶構造は立方晶であるが、微視的な結晶構造が異なっている可能性が考えられる。

(b)組成

プラズマ発光分析の結果、熱処理により試料の組成比はほとんど変化していなかった。なお、プラズマ発光分析では、Kの絶対的な値が見積もりにくいため、組成 x の評価はできなかった。

組成 $x=0.32$ の試料について、試料(徐冷)(超伝導体)と試料(急冷)(半導体)を、それぞれ水と共に乳鉢で攪拌し上澄みを捨てるという作業を数回繰り返した後、同じ条件(炉冷)で二段階焼成法を行なったところ、格子定数、酸素量が等しい超伝導試料(炉冷)が得られた。仮に、熱処理の違いによる物性の変化が、組成ずれに起因するならば、組成ずれにより生じたK化合物を取り除いた後、二段階焼成法を行なっても組成は回復しない。つまり、この結果は、熱処理条件の違いにより組成は変化しないこと、性質の異なる試料の間は熱処理により可逆的に変化することを示している。

(c)酸素滴定

試料(徐冷)と試料(急冷)の酸素量とBiの形式価数の組成依存性を、試料(炉冷)の値と共に図7-3に示す。試料(炉冷)に比べ、試料(急冷)または試料(徐冷)の酸素量は、K置換量の大きな組成で減少しているが、0.1気圧酸素分圧中でアニールした試料の酸素量(図4-5)程大きく変化しておらず、 T_c などの物性を後に示す程大きく変化させることはない。

以上の(a)~(b)の結果は、熱処理条件の違いに伴う物性の大きな変化は、相分離、組成 x のずれや酸素量の違いが主な原因ではないことを示している。

(d)格子定数

試料(急冷)および試料(徐冷)の格子定数の組成依存性を、試料(炉冷)の結果(第4章)と共に図7-4に示す。試料(徐冷)の格子定数は、試料(炉冷)の値とほぼ等しい。一方、試料(急冷)の格子定数は、試料(炉冷)の値に比べ大きくなった。後で示すように、格子定数が大きくなる割合は急冷する温度 T_Q により異なるが、半導体-金属転移に近い組成ほど急冷による格子定数の増加率が大きいよ

うである。

試料(炉冷)について得られた格子定数と酸素量およびBi形式価数の関係式は $a(\text{\AA}) = 4.348 - 0.30\delta + 0.165(4-v)$ であるが、試料(急冷)における格子定数の増加は、上式の $(4-v)$ の係数が小さくなることを意味している。なぜなら、酸素欠損が格子定数に及ぼす効果(上式の δ の係数)は、熱処理により大きく変わることは考えにくいからである。この $(4-v)$ の係数は、この系のイオン結合性の度合を示すと考えられる。従って、この $(4-v)$ の係数の減少は、急冷によりイオン結合性が弱くなることを意味している。隣接するBiイオンの平均価数の差が小さくなると言い替えることもできる。

7-3.2 抵抗率測定

(a) 試料(徐冷)の抵抗率の温度依存性

試料(徐冷)の抵抗率の温度依存性(4.2K~280K)を図7-5に、 T_C 近傍の拡大図を図7-6に示す。試料(炉冷)(図5-1)と同様に、半導体-金属転移近傍の組成($x=0.28$)の試料は、 T_C より高い温度で半導体的な温度依存性を示す。組成 $x=0.32$ で部分的に半導体的振舞いが見られるが、その他の組成の試料の抵抗率は温度に対しほぼ一定である。超伝導の転移幅 [10%-90%] は 1~1.5K と狭い。

(b) 試料(徐冷)の T_C の組成依存性

抵抗率測定により求めた T_C の組成依存性を試料(炉冷)の T_C 値と共に図7-7に示す。組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ の試料の T_C は試料(炉冷)に比べ、1~1.5K 高い。一方、組成 $x=0.38$ と 0.42 の試料の T_C は、試料(炉冷)と試料(徐冷)でほとんど変わらない。後で示すように、約600°C前後で相転移があり、約600°C以上の高温相は高い T_C に不利であり、約600°C以下の低温相は高い T_C に有利であると考えられる。試料(徐冷)は高い T_C に有利な低温相をゆっくり通過しているため、低温相が発達し T_C が高くなったと解釈できる。組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ で、徐冷の効果が出るのは、低温での結晶構造と関係しているのかも知れない。 T_C は、組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ でほぼ一定であるが、組成 $x > 0.36$ で急激に低下している。この組成 $x=0.36$ は第6章で議論したように、低温での斜方晶と立方晶の結晶構造境界に対応している[1]。

(c) 試料(急冷)の抵抗率の温度依存性

図7-8~図7-11に、組成 $x=0.32, 0.36, 0.38, 0.42$ について、試料(急冷)の抵

抗率の組成依存性($\sim 280\text{K}$ および T_C 近傍)を、炉冷および試料(徐冷)の結果と共に示す。(b)で述べたように、組成 $x=0.32$ と 0.36 の試料において、試料(徐冷)の T_C は試料(炉冷)の T_C より $1\sim 1.5\text{K}$ 程度高い。しかし、組成 $x=0.38$ と 0.42 の試料は、炉冷と徐冷で T_C はほとんど変わらない(図7-10と図7-11)。全ての組成において、急冷により T_C は低下し、抵抗率は半導体的な温度依存性が強くなっている。特に、組成 $x=0.32$ において、焼成温度 820°C から液体窒素中に冷却した試料は非超伝導体(半導体)になっており、急冷の効果が顕著である(図7-8(a))。焼成温度 780°C から室温に冷却した試料の抵抗率は、半導体的な温度依存性を強め、 T_C は約 24K に低下している。

7-3.3 T_C 近傍での帯磁率の温度依存性

(a)試料(徐冷)の帯磁率の温度依存性($6\sim 32\text{K}$)

図7-12は、試料(徐冷)の帯磁率の温度依存性である。組成 $x\geq 0.28$ でマイスナー効果による反磁性が観測された。試料(炉冷)では、半導体-金属転移に近い組成において、マイスナー効果による反磁性(図5-4)はやや小さかったが、試料(徐冷)では組成 $x=0.28$ でも比較的大きな反磁性を示した。組成 $x=0.28$ 、 0.32 の試料の超伝導成分の体積分率が、熱処理(徐冷)により増加したといえる。抵抗率測定でも示したように、組成 $0.28\leq x\leq 0.36$ の試料の T_C は試料(炉冷)より高い。

(b)帯磁率(T_C)の急冷温度 T_Q 依存性

組成 $x=0.32$, 0.34 , 0.36 , 0.38 , 0.42 , 0.44 の帯磁率の温度依存性($6\sim 32\text{K}$)を、様々な熱処理を施した試料について図7-13~図7-17に示す。組成 $x=0.32$, 0.36 , 0.44 については、急冷温度 T_Q を変数とする帯磁率の温度依存性を示す。熱処理により、帯磁率の様子が大きく変化している。

組成 $x=0.36$ (図7-15)において、急冷温度 T_Q が、 600°C を越えると T_C は 28K から 21K に不連続に低下する(この温度を T_{QC} とする)。 $T_Q=600^\circ\text{C}$ の試料では、 T_C の異なる相が混ざっていることを図から読み取れる。さらに、 $T_Q=720^\circ\text{C}$ 以上の試料において、マイスナー効果による反磁性はほぼゼロになる。組成 $x=0.32$ と 0.44 においても、急冷温度 T_Q がある温度 T_{QC} 前後で T_C が不連続に変化している。ただし、組成 $x=0.32$ について、 $T_Q=720^\circ\text{C}$ の試料ではマイスナー効果による反磁性は、ほとんどゼロになるのに対し、組成 $x=0.44$ につい

ては、 $T_Q=720^\circ\text{C}$ の試料でもマイスナー効果による大きな反磁性が観測された。急冷の効果は、組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ でより顕著に現れるようである。温度 T_{QC} を組成に対してプロットすると図7-18のようになる。温度 T_{QC} は組成 x に若干依存している。

ところで、帯磁率測定で超伝導成分が観測されない高い T_Q の試料でも、抵抗率測定では超伝導が観測される場合がある。例えば、 $T_Q \geq 720^\circ\text{C}$ の試料(組成 $x=0.36$)について、帯磁率測定では超伝導成分が観測されないが、抵抗率測定では超伝導を示す。帯磁率測定用には粉状の試料を、抵抗率測定用にはペレット状の試料を熱処理して用いている。そのため、ペレット状の試料は粉状の試料に比べ冷却に時間がかかり急冷の効果が出にくいことや、抵抗率測定ではわずかな超伝導成分でも検出しやすいことがその原因であると考えられる。

帯磁率測定により求めた T_C の組成依存性を図7-19に示す。図中の T_C は、様々な T_Q の試料において帯磁率測定により認められた値を、各組成についてプロットしたものである。つまり、試料の T_Q は各組成により異なる。例えば、 $T_Q=720^\circ\text{C}$ で、全ての組成の試料を作製すると、半導体-金属転移境界は組成 $x=0.36$ となる。組成 $0.28 \leq x \leq 0.36$ の試料において、3つの相の存在が認められた。 T_C の高い超伝導相、 T_C の低い超伝導相そして非超伝導相である。組成 $x > 0.36$ の試料については、2つの相(高 T_C 相と低 T_C 相)の存在が認められたが、非超伝導相は今のところ確認されていない。

7-3.4 酸素量および格子定数の急冷温度 T_Q 依存性

組成 $x=0.36$ について、格子定数と酸素量の温度 T_Q 依存性を図7-20に示す。酸素量は急冷により若干増加しているが、 T_C は酸素量に対して連続に変化することが知られていることから[2]、この僅かな酸素量の増加が不連続な T_C の変化の原因であるとは考えにくい。一方、格子定数は、 T_C が不連続に変化する温度 $T_{QC}=600^\circ\text{C}$ 付近から、 T_Q と共に連続的に増加している。組成 $x=0.32$ については、酸素量 (Biの形式価数) の T_Q 依存性を図7-21に示す。酸素量 (Biの平均価数) は T_Q に依存せずほぼ一定である。

以上の結果は、 T_C の不連続な変化は酸素量の変化に起因するものでなく、何等かのパラメータが、 T_{QC} 以上で温度と共に変化することを示唆している。

粉末X回折分析によると、試料の結晶構造は T_Q に依らず平均的には立方晶であることから、 T_{QC} 以上で変化するパラメータは大きな結晶構造の変化を伴わないと考えられる。S. Peiらは、 $BaBiO_3$ を中性子回折法により調べ、平均的には立方晶である高温相 (520°C 以上) に依然として電荷密度波CDW(ブリージングモード変形)が残っていることを示した[3]。つまり、立方晶である高温相でも、酸素八面体の交互の膨張と収縮に伴う2つの異なるBi-Oのボンド長が存在する。7-3.1の(d)の格子定数に関する考察と合わせると、本実験の温度 T_{QC} はブリージングモード変形に関連した相の境界であるかも知れない。すなわち、温度 T_{QC} 以下の相ではブリージングモード変形が存在する相であり、 T_{QC} 以上でブリージングモード変形が小さくなる。これは、2つの異なるBi-Oのボンド長の差をオーダーパラメータとする構造相転移とみなせる。あるいは、 $BaBiO_3$ において、860°C(加熱時)に存在するとされる Bi^{+3} と Bi^{+5} の秩序-無秩序(order-disorder)転移とみなすことも可能である[4]。この仮説により、試料(急冷)のX線回折ピークの半値幅が狭くなるという実験結果も説明できる。この仮説に従うと、この系の超伝導は、ブリージングモード変形と関係していることになる。

7-3.5 試料(急冷)の超伝導上部臨界磁場 H_{C2}

急冷により T_C が低下した試料(組成 $x=0.38 \sim 0.46$)について、超伝導上部臨界磁場 H_{C2} の温度依存性を図7-22に示す。 H_{C2} は温度に対し直線的に変化している。この H_{C2} の温度勾配 ($-dH_{C2}/dT$) の組成依存性を図7-23に、試料(炉冷)の結果と共に示す。 $-dH_{C2}/dT$ は、組成 $x=0.44$ まで大きく、 $x=0.46$ で減少している。低温での結晶構造境界の組成が $x=0.44$ にシフトしているように見える。コヒーレンス長の組成依存性を図7-24に、試料(炉冷)の結果と共に示す。

7-3.6 常伝導状態の帯磁率

(a) 組成 $x=0.36$ の帯磁率の T_Q 依存性

組成 $x=0.36$ の温度依存性(80K~360K)を T_Q を変数として図7-24に示す。第6章で行なった補正(補正量も同じ)を施している。急冷により帯磁率の温度依存性は変化している。帯磁率の温度勾配 ($\Delta\chi = [\chi(300K) - \chi(160K)]/140$) を図7-25に示す。 $\Delta\chi$ は $T_{QC} = 600^\circ\text{C}$ 付近から、 T_Q と共に増加している。この現象

は、急冷により半導体-金属転移境界が大きな組成 x 側にシフトすると考える
と説明できる。図7-26に100Kおよび300Kの帯磁率の T_Q 依存性を示す。
100Kにおける帯磁率は T_Q に依存せずほぼ一定である。ところが、300Kにお
ける帯磁率は T_{QC} 以上で T_Q と共に増加している。このように帯磁率は T_{QC} を
境に性質が変化しており、 T_{QC} 以上で電子状態が変化することを示している。

7-3.7 ラマン散乱

図7-27に熱処理条件の異なる3つの試料(組成 $x=0.36$)のラマン散乱の結果
を示す。試料(急冷)に、LOフォノン強度の低下がみられる。このLOフォノン
はCDWギャップと共鳴して現れるとされることから、急冷によりCDWに何
等かの影響が及んだことを示している。

7-4 まとめ

$Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ (組成 $x \geq 0.28$)において、熱処理条件の違いにより、従来と
は異なる性質が現れることを見いだした。二段階焼成法における還元雰囲気
中での焼成後、急激に温度を下げた試料(急冷)、およびゆっくり(50°C/h)温
度を下げた試料(徐冷)を作製し物性を調べた。

プラズマ発光分析および沃素滴定の結果は、熱処理条件による組成および
酸素量の違いは、 T_C などの物性を大きく変える程ではないことを示した。と
ころが、 T_C は熱処理条件の違いにより大きく変化した。試料(徐冷)は、組成
 $0.28 \leq x < 0.36$ において、通常条件で作製した試料(炉冷)より約1~1.5K高い
 T_C を持ち、超伝導の体積分率も増加した。一方、試料(急冷)の T_C は低下する
か、もしくは非超伝導体となった。

組成 $x=0.36$ について、急冷温度 T_Q をパラメータとして試料を作製し、 T_C 、
酸素量、格子定数および常伝導状態の帯磁率を測定した。 T_Q が約600°Cを越
えると T_C は28Kから21Kに不連続的に低下し、さらに $T_Q \geq 720^\circ\text{C}$ で超伝導の
反磁性成分はほとんどゼロになった。また、 T_C が不連続に変化する温度 T_{QC}
を境に、格子定数、帯磁率(300K)および帯磁率の温度勾配は T_Q と共に増加し
始めた。また、ラマン散乱も、熱処理によりLOフォノンの強度が変化するこ
とを示した。

これらの実験結果は、 T_{QC} 以上で試料の電子状態が変化していることを意味し、それは T_{QC} において何等かの相転移が存在することを示唆している。 T_{QC} 以上の相は超伝導に不利であり、 T_{QC} 以下の相は超伝導に有利であると考えられる。試料を焼成温度から徐冷すると、 T_{QC} 以下の相をゆっくり通過するため、超伝導に有利な相が発達し T_C は上昇する。逆に、 T_{QC} 以上から急冷すると超伝導に不利な相となり、 T_C は低下する。平均的な結晶構造が立方晶で生じるその相転移は、CDW(ブリージングモード変形)に関する構造相転移であるのかも知れない。

7-5 参考文献

- [1] Shiyou Pei, J.D.Jorgensen, B.Dabrowski, D.G.Hinks, D.R.Richards, A.W.Mitchell, J.M.Newsam, S.K.Sinha, D.Vaknin and J.Jacobson, Phys. Rev. B 41 (1990) 4126.
- [2] Y.Idemoto, Y.Iwata and K.Fueki, Physica C 201 (1992) 43.
- [3] Shiyou Pei, J.D.Jorgensen, D.G.Hinks, P.Lightfoot, Ying Zheng, D.R.Richards, B.Dabrowski and A.W.Mitchell, Mat. Res. Bull. 25 (1990) 1467.
- [4] C.Chailout and A.Santoro, Solid State Commun. 65 (1988) 1363.

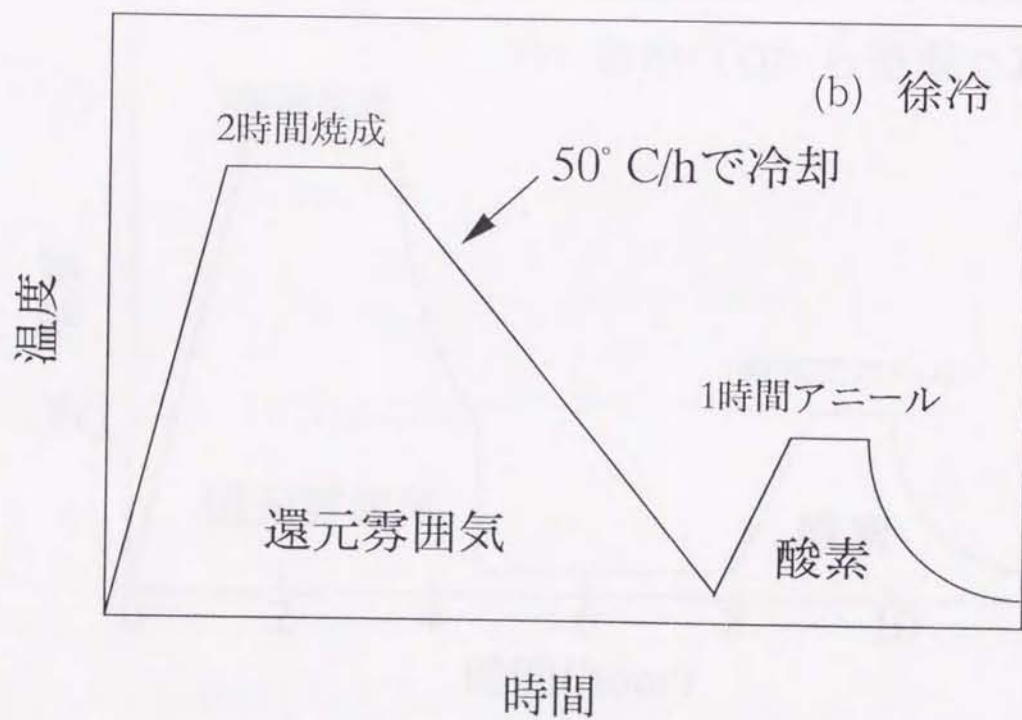
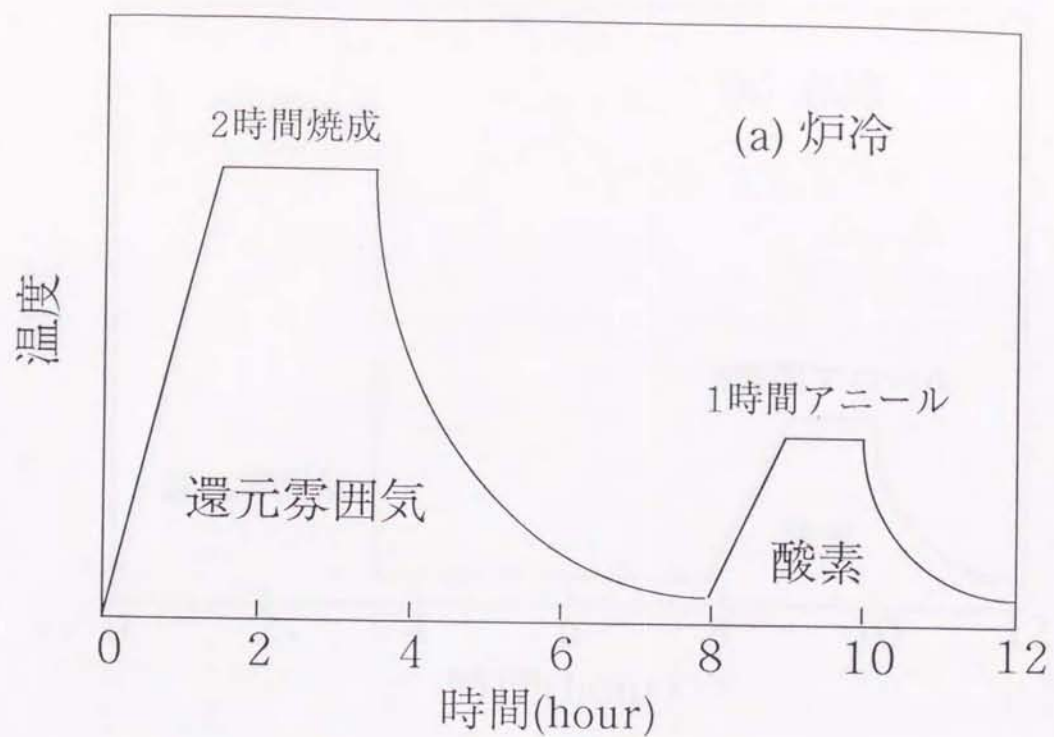


図 7-1 (a)試料作製条件(炉冷)。還元雰囲気での焼成後、電気炉の電源を切り、そのまま冷却する。(b)試料作製条件(徐冷)。還元雰囲気での焼成後、50°C/hで室温まで冷却する。

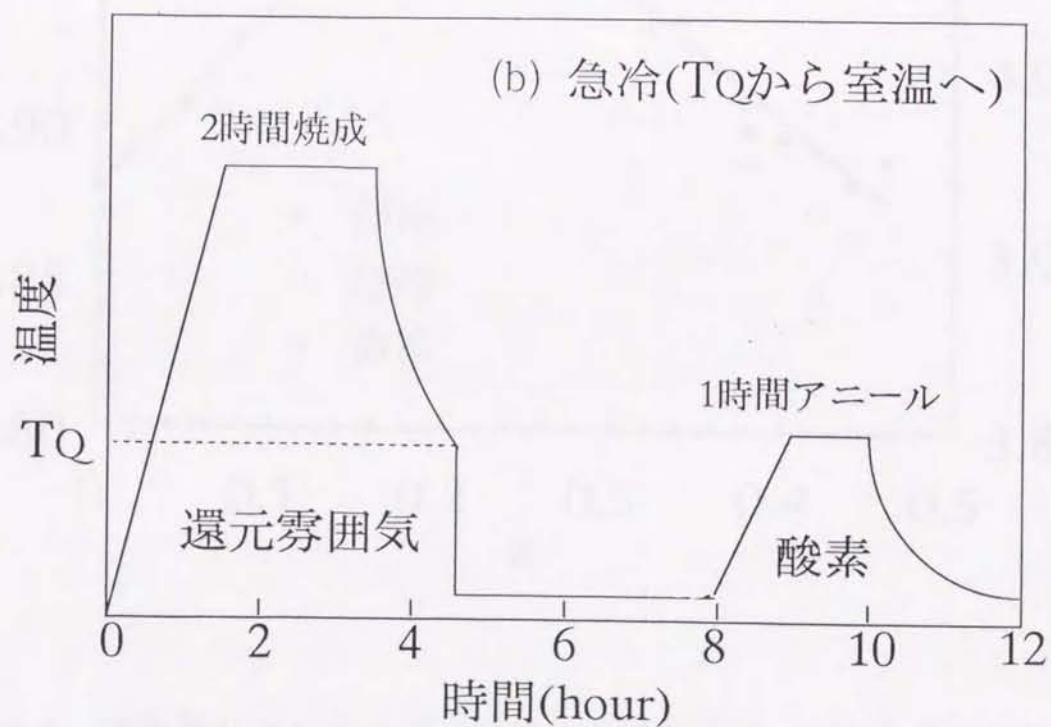
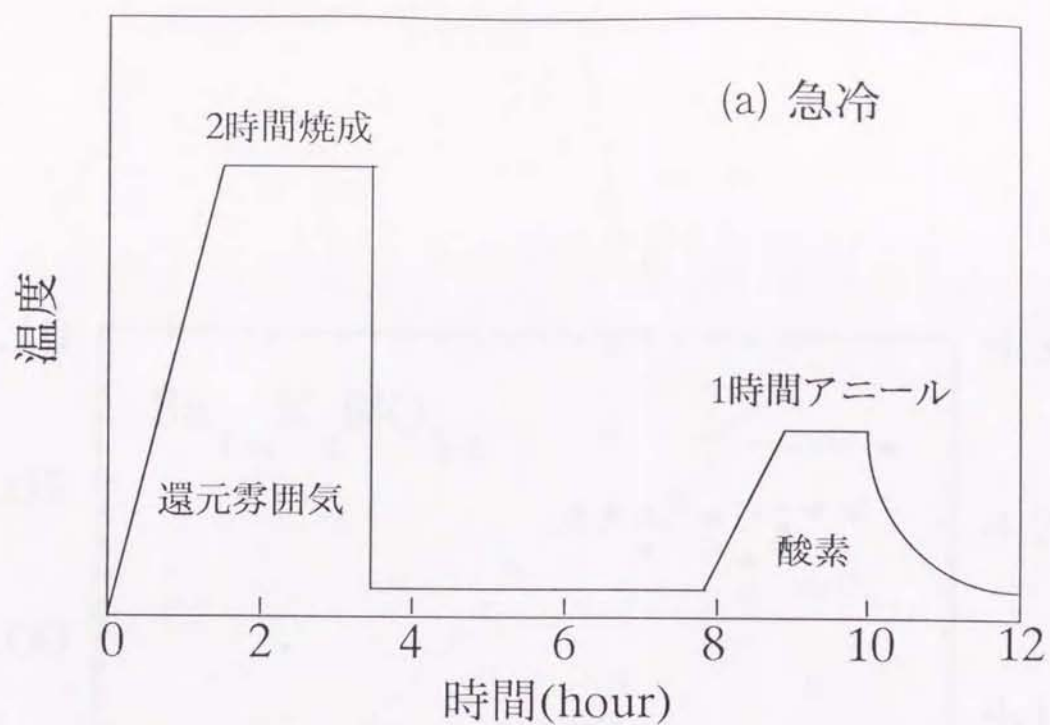


図7-2 (a)試料作製条件(急冷)。還元雰囲気での焼成温度から室温まで急激に冷却する。(b)試料作製条件(急冷した時の温度 T_Q をパラメータとする。)還元雰囲気での焼成後の冷却途中、温度 T_Q から室温まで急激に冷却する。

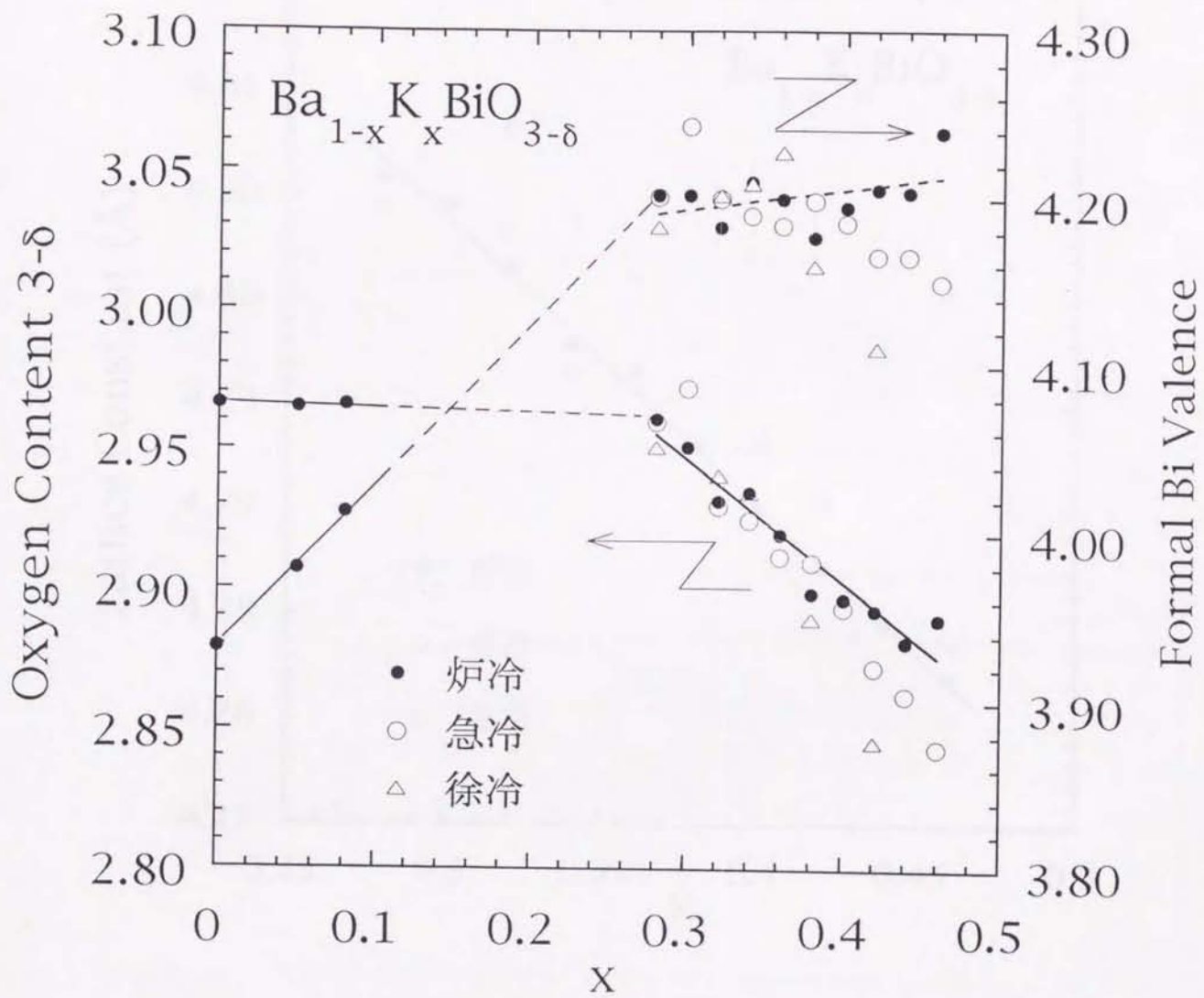


図7-3 酸素量および Bi の形式価数の組成依存性。試料(炉冷)、試料(急冷)および試料(徐冷)についての結果。

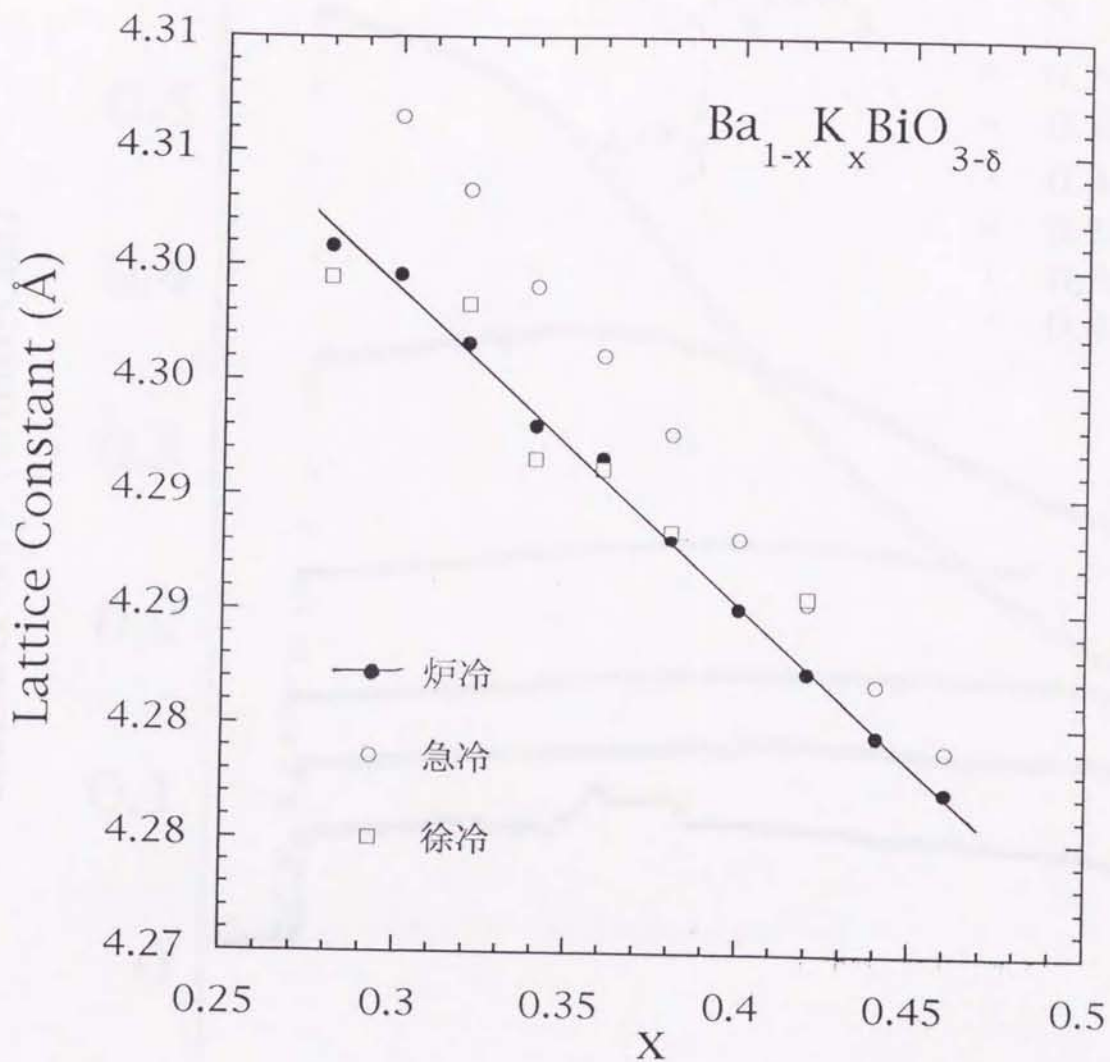


図7-4 格子定数の組成依存性。試料(炉冷)、試料(急冷)および試料(徐冷)についての値。試料(急冷)の格子定数は急冷温度 T_Q に依存する。急冷した温度は組成 $x=0.3, 0.32, 0.34, 0.36, 0.38, 0.40, 0.42, 0.44, 0.46$ について、それぞれ860, 800, 760, 720, 720, 720, 720, 700, 680℃である。

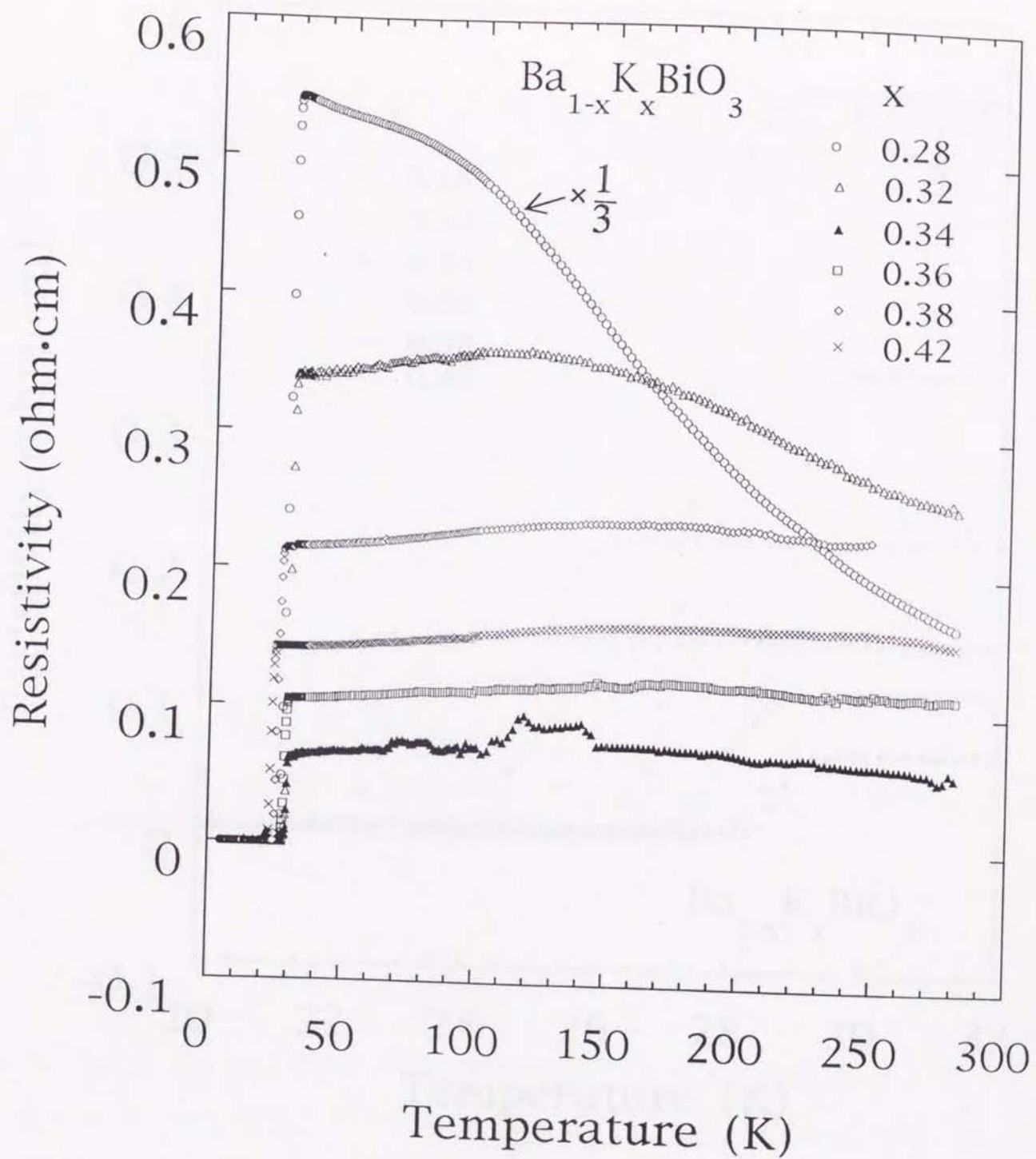


図7-5 電気抵抗率の温度依存性(0~300K)。試料(徐冷)についての結果。

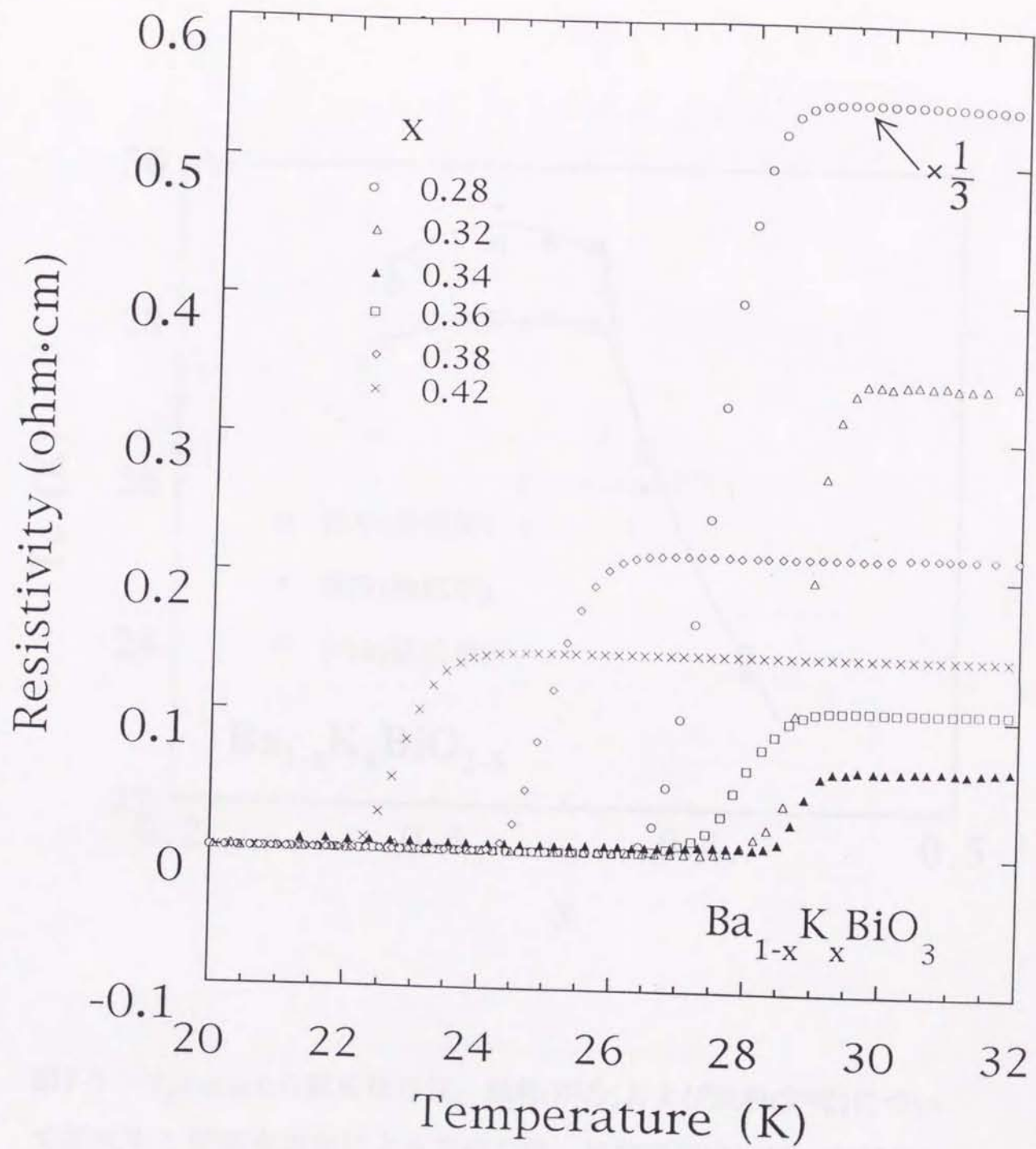


図7-6 電気抵抗率の温度依存性 (20~32K)。試料(徐冷)についての結果。

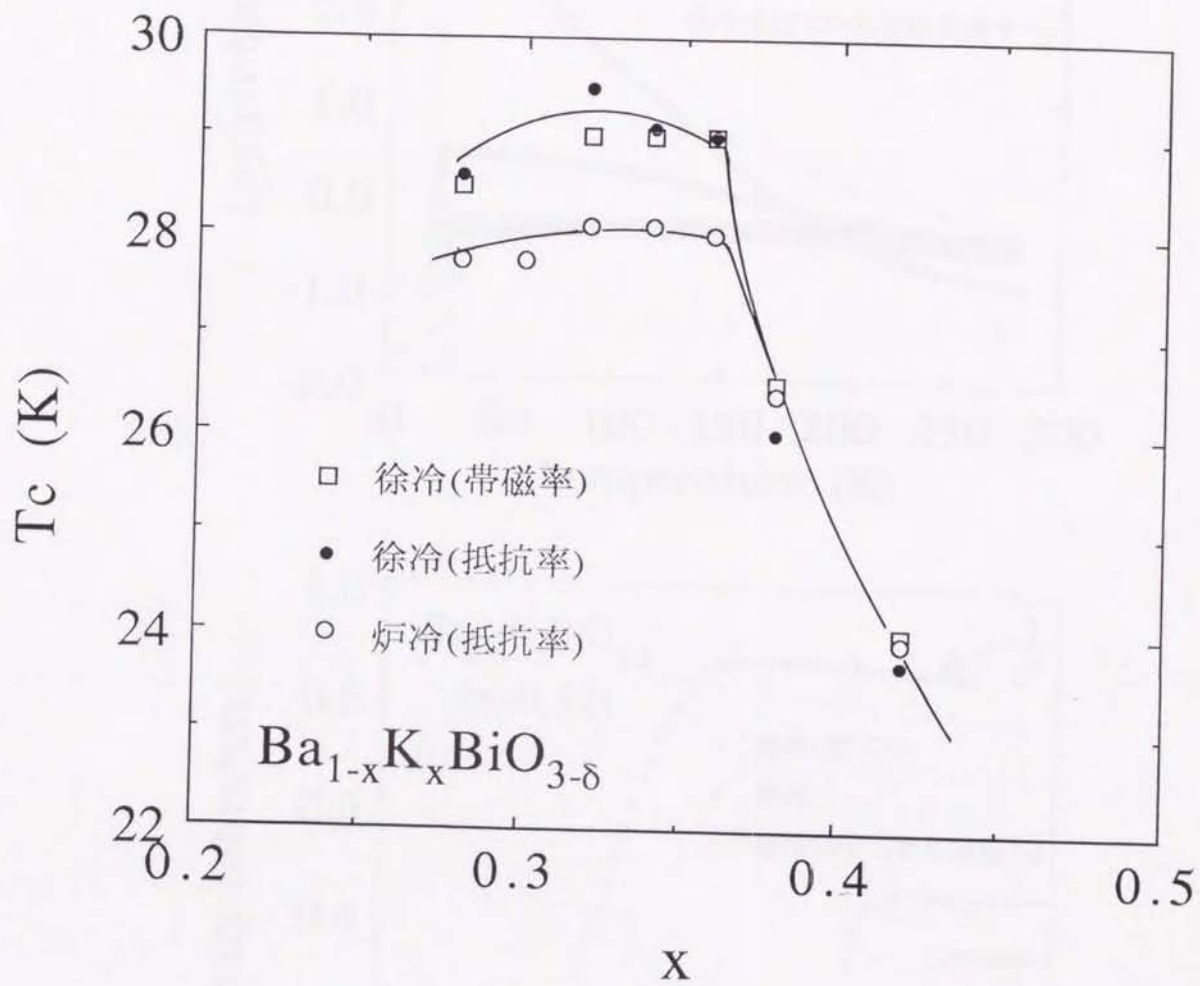


図7-7 T_c (onset)の組成依存性。試料(炉冷)および試料(炉冷)について抵抗率と帯磁率測定により求めた値。抵抗率測定に用いた試料(炉冷)は、第4~6章で測定に用いた試料とは異なるため、帯磁率測定で求めた試料(炉冷)の値は示していない。

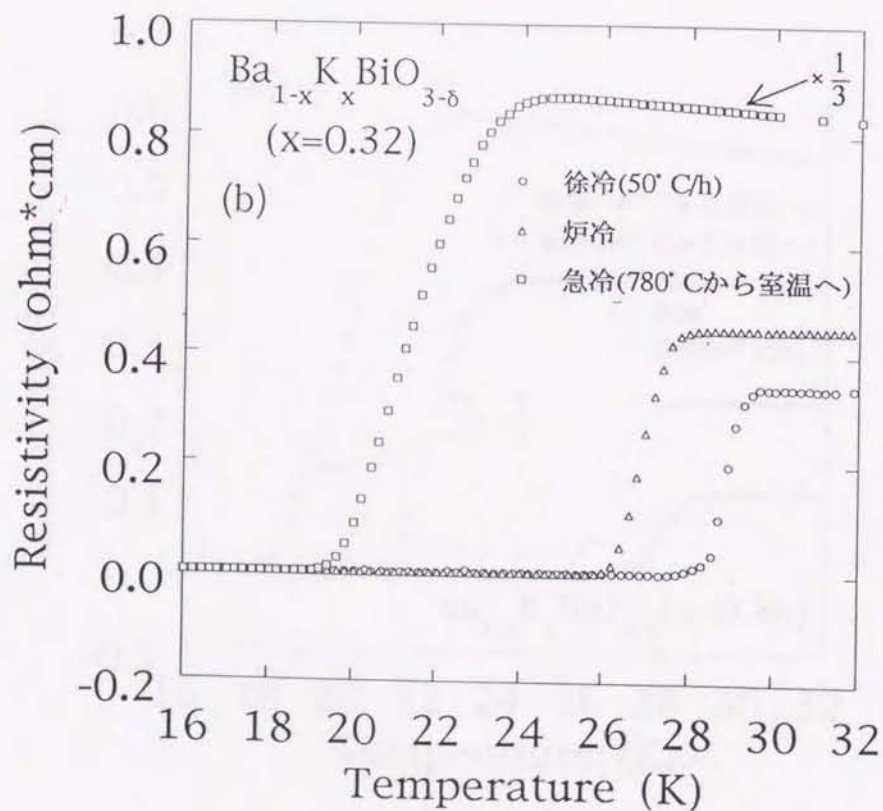
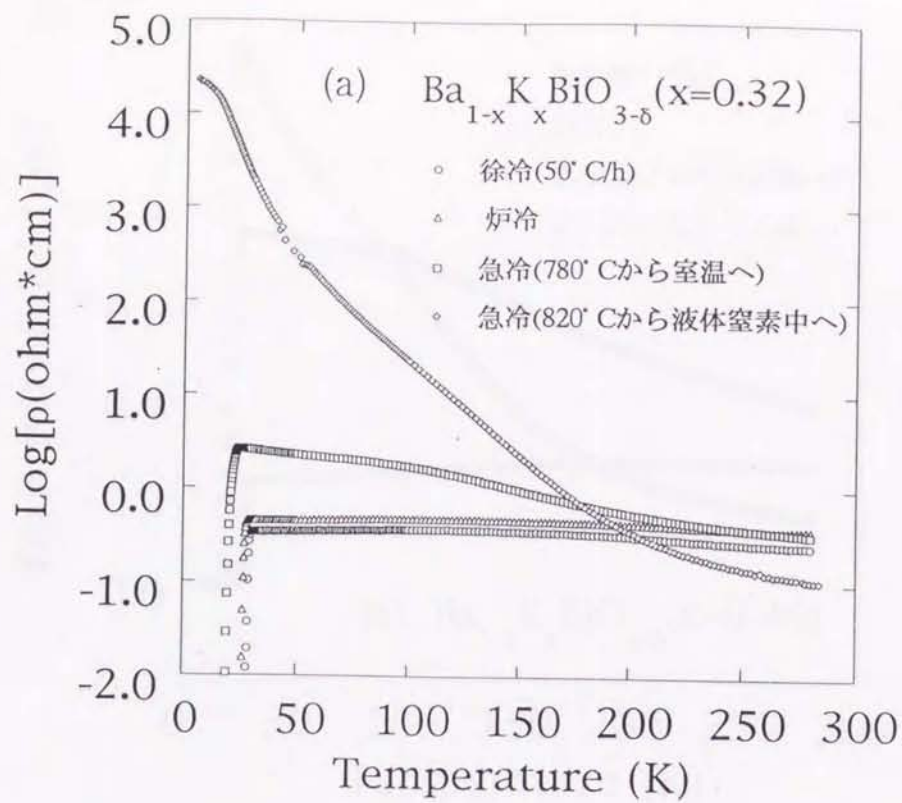


図7-8 (a)抵抗率の温度依存性(0~300K)。(b)抵抗率の温度依存性(T_C 近傍)。熱処理条件の異なる試料(組成 $x=0.32$)についての結果。

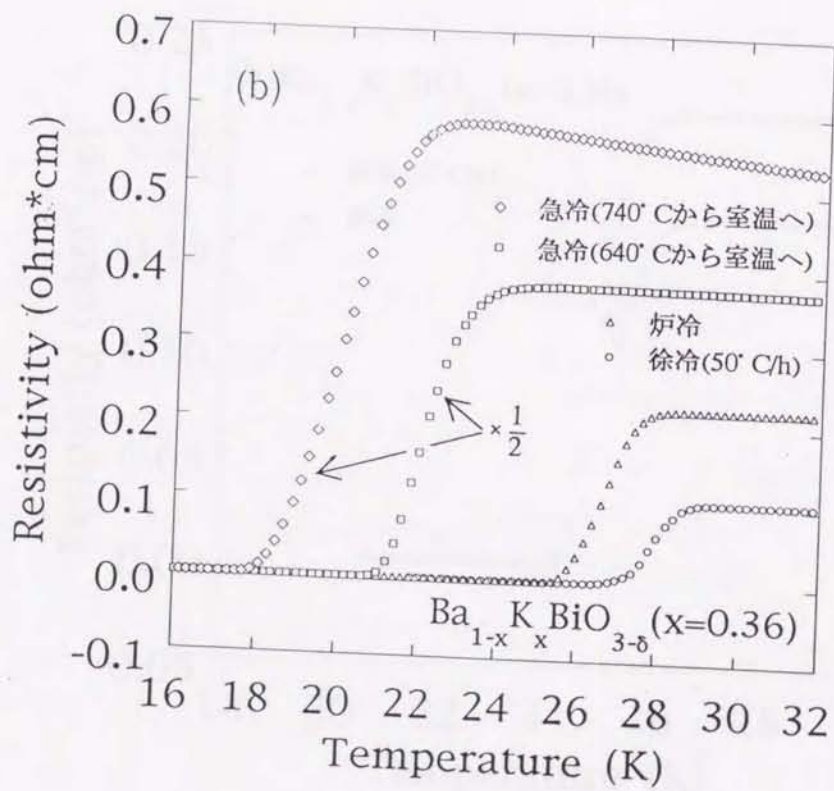
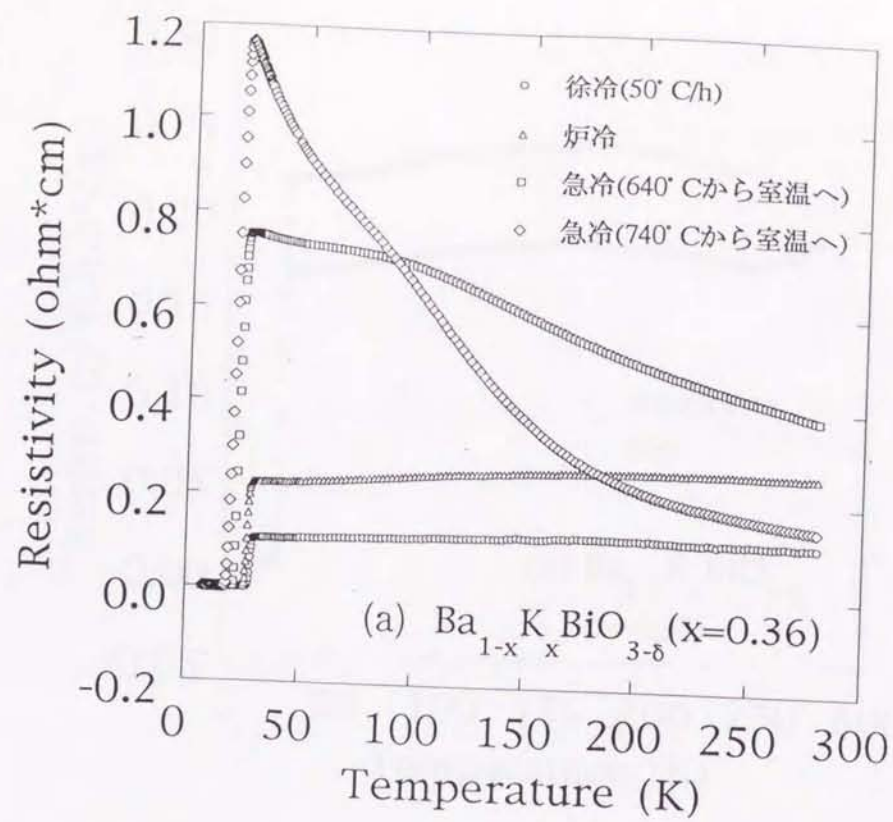


図7-9 (a)抵抗率の温度依存性(0~300K)。 (b)抵抗率の温度依存性 (T_c 近傍)。熱処理条件の異なる試料(組成 $x=0.36$)についての結果。

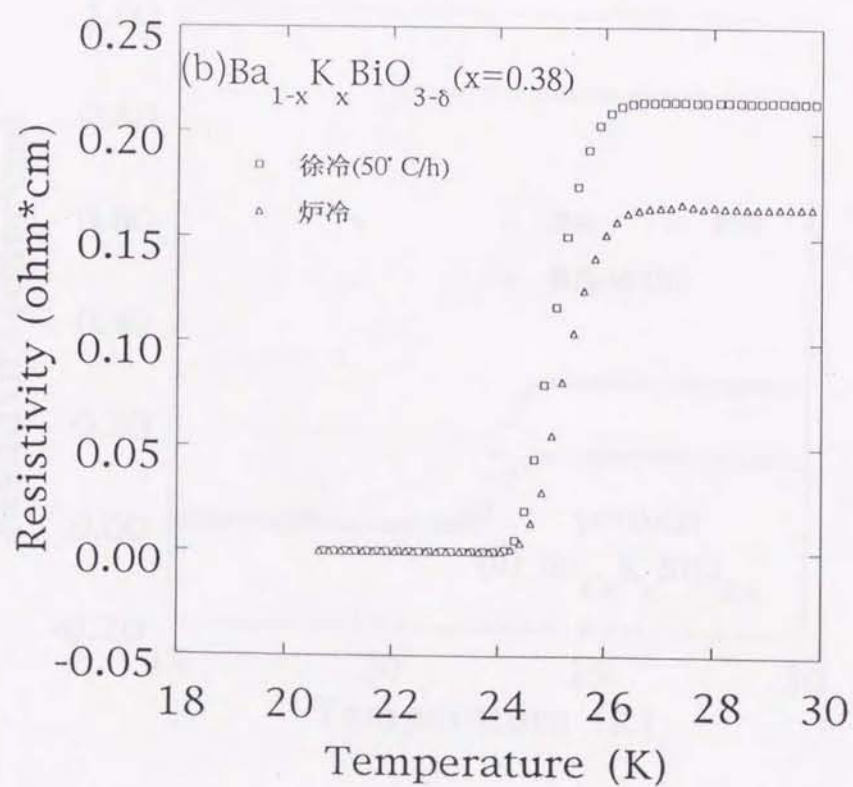
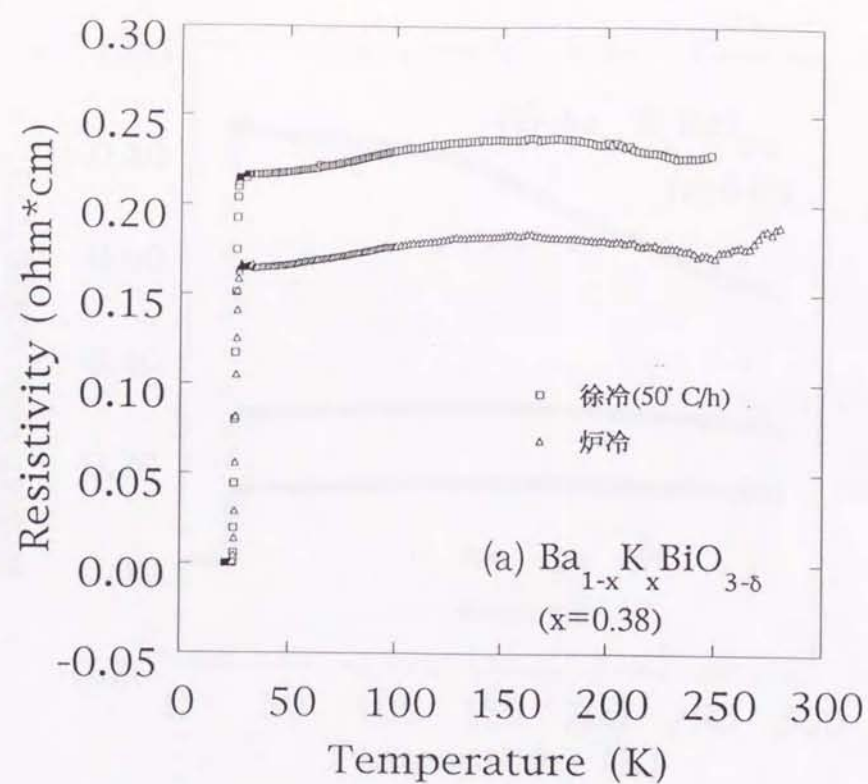


図7-10 (a)抵抗率の温度依存性(0~300K)。(b)抵抗率の温度依存性(T_C 近傍)。熱処理条件の異なる試料(組成 $x=0.38$)についての結果。

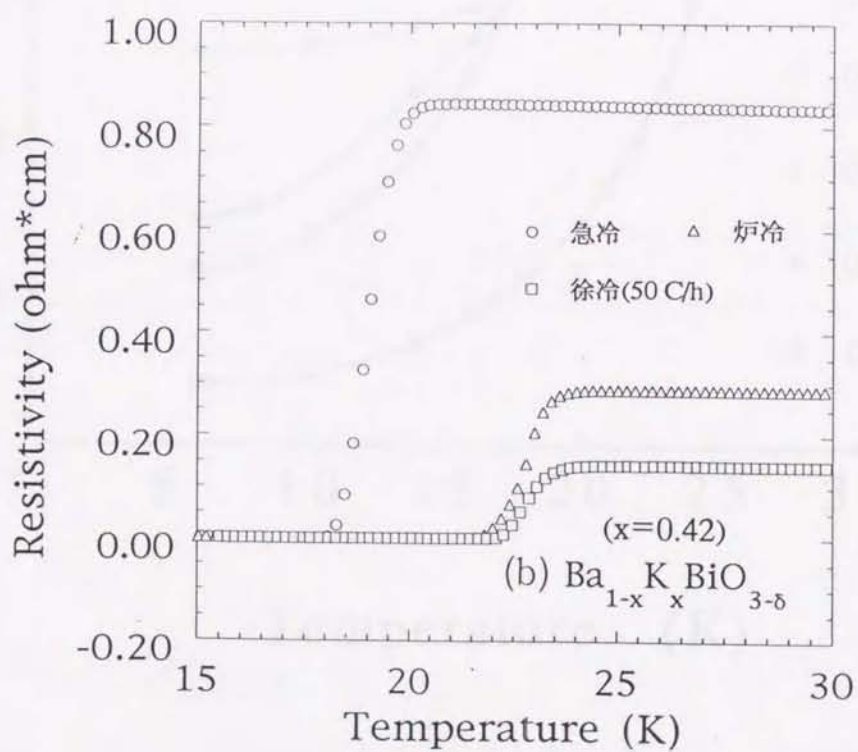
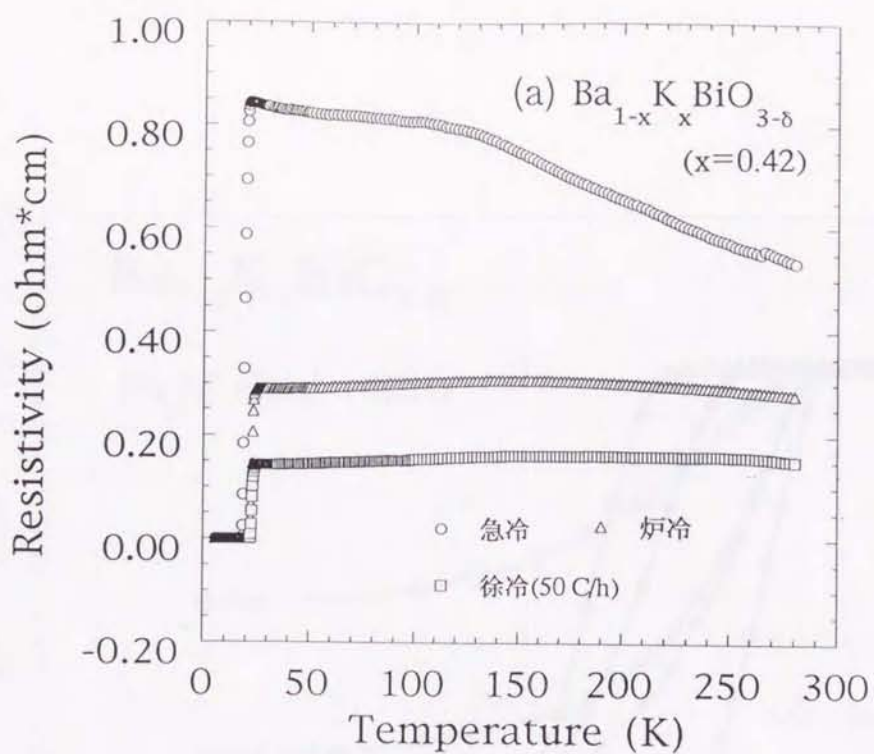


図7-11 (a)抵抗率の温度依存性(0~300K)。(b)抵抗率の温度依存性(T_C 近傍)。熱処理条件の異なる試料(組成 $x=0.42$)についての結果。

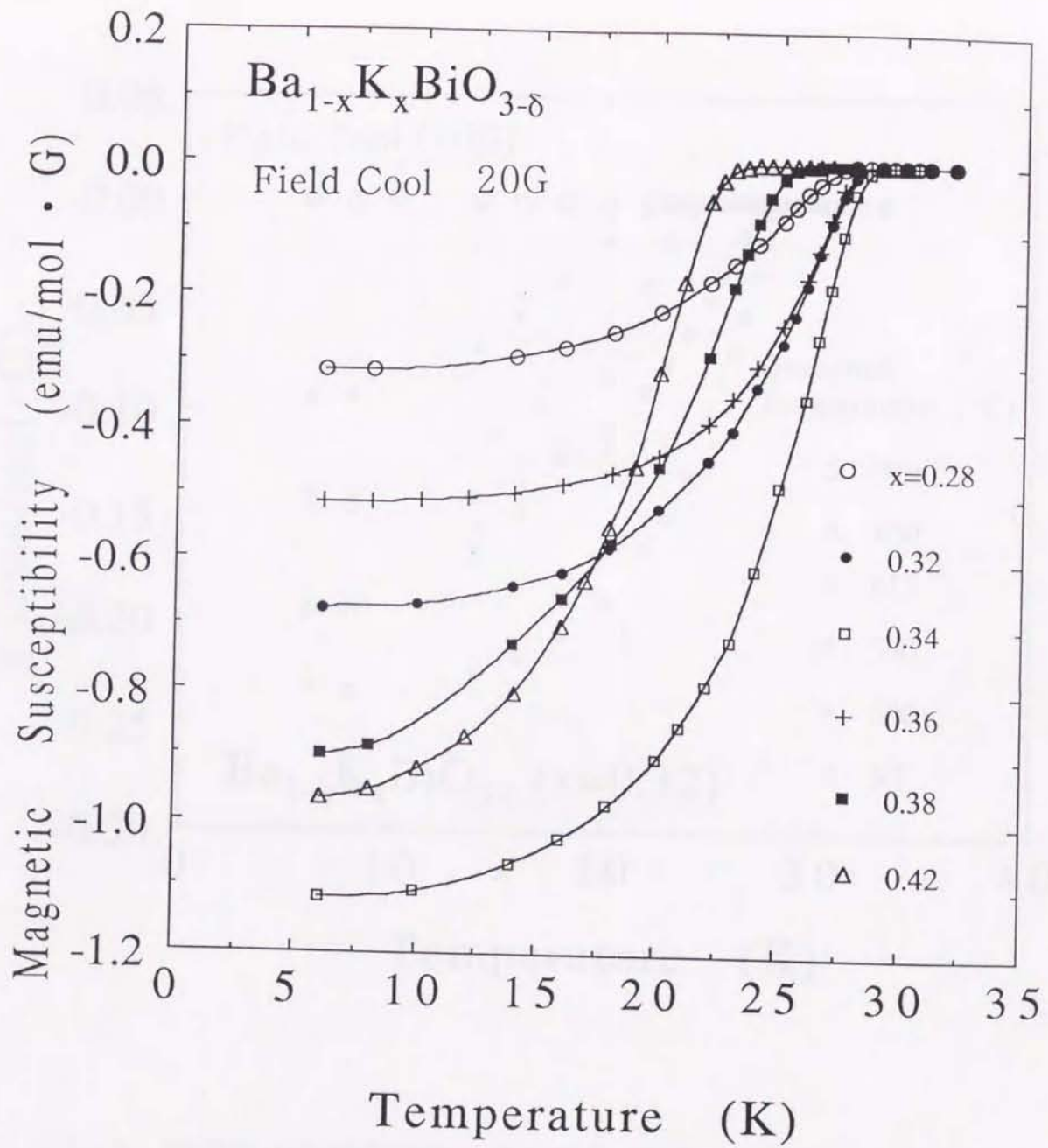


図7-12 帯磁率の温度依存性。試料(徐冷)についての結果。測定は20Gの磁場中、温度を下げながら(Field Cool)で行なった。

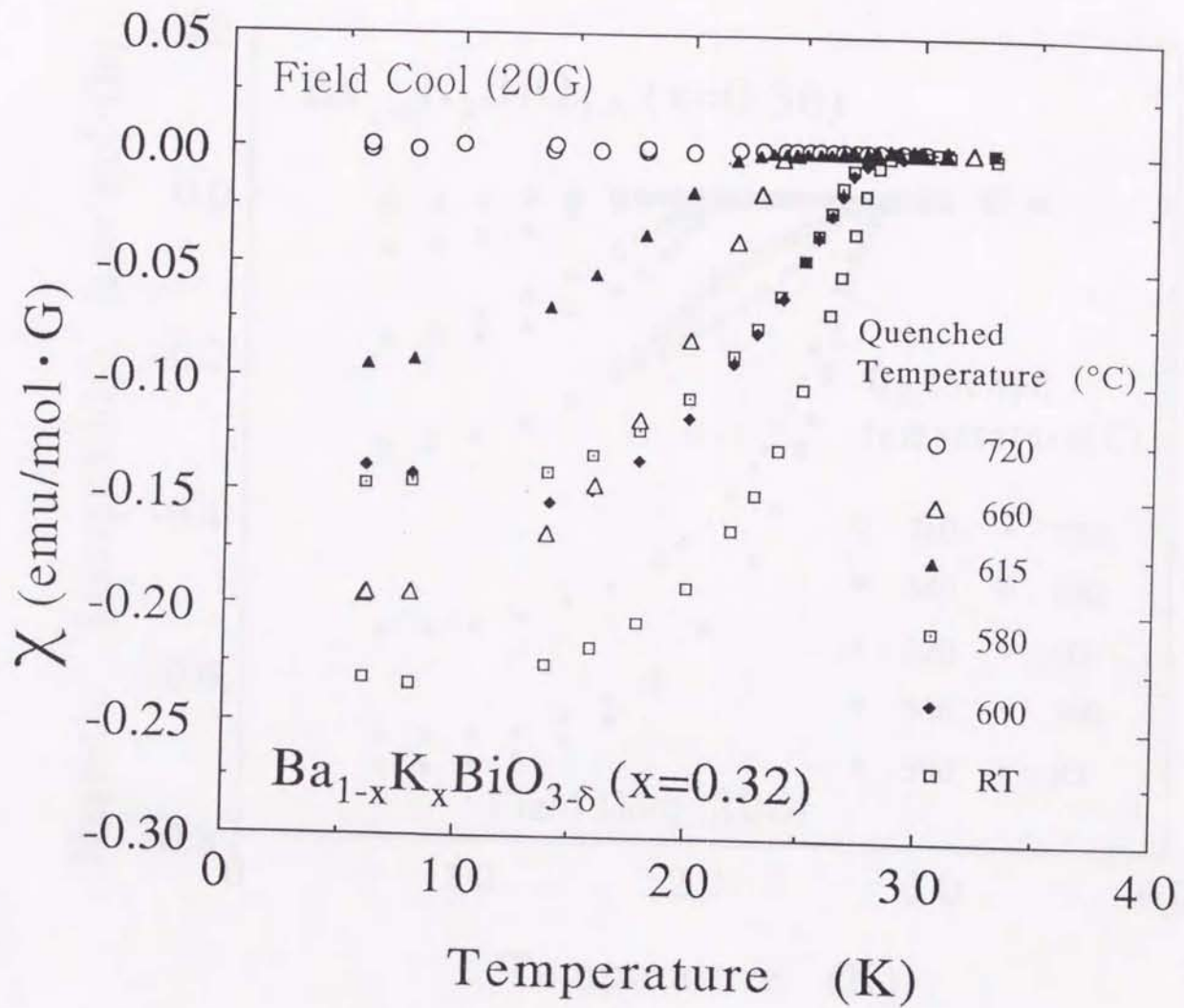


図7-13 帯磁率の温度依存性。急冷温度 T_Q をパラメータとする試料 (組成 $x=0.32$) についての結果。測定は 20G の磁場中、温度を下げながら (Field Cool) で行なった。

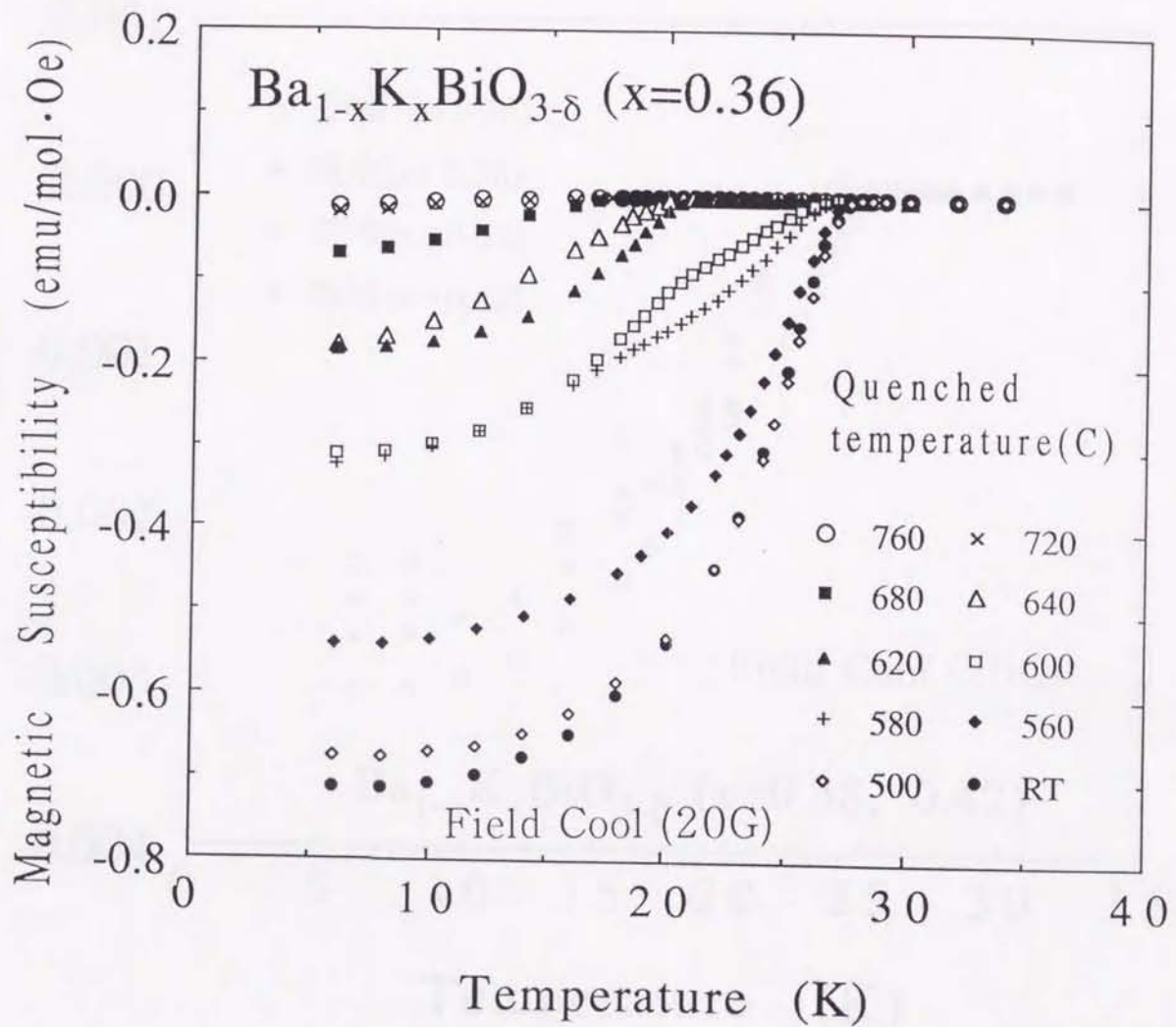


図7-15 帯磁率の温度依存性。急冷温度 T_Q をパラメータとする試料 (組成 $x=0.36$) についての結果。測定は 20G の磁場中、温度を下げながら (Field Cool) で行なった。

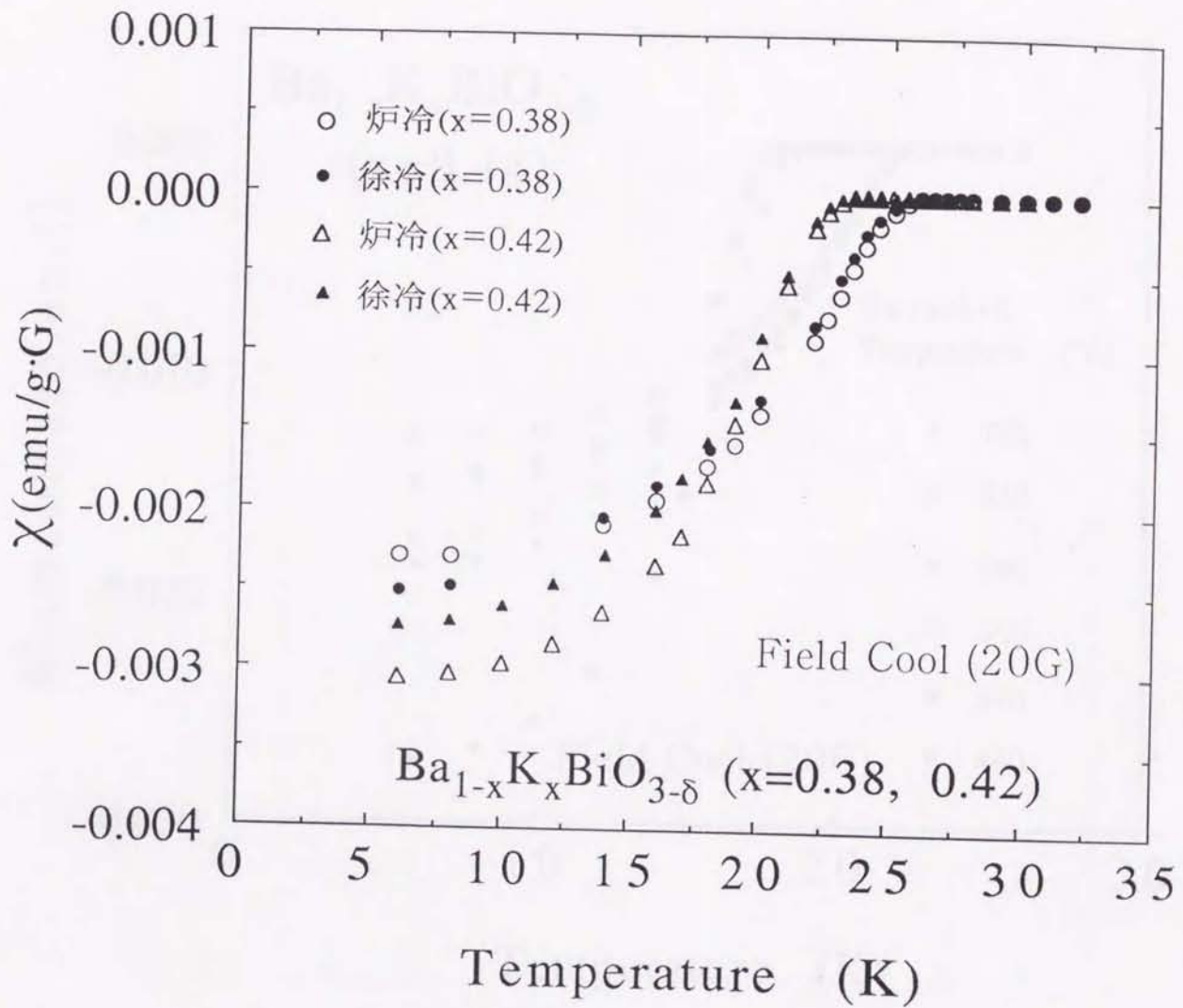


図7-16 帯磁率の温度依存性。試料(炉冷)および試料(徐冷)(組成 $x=0.38$ 、 0.42)についての結果。測定は $20G$ の磁場中、温度を下げながら(Field Cool)で行なった。

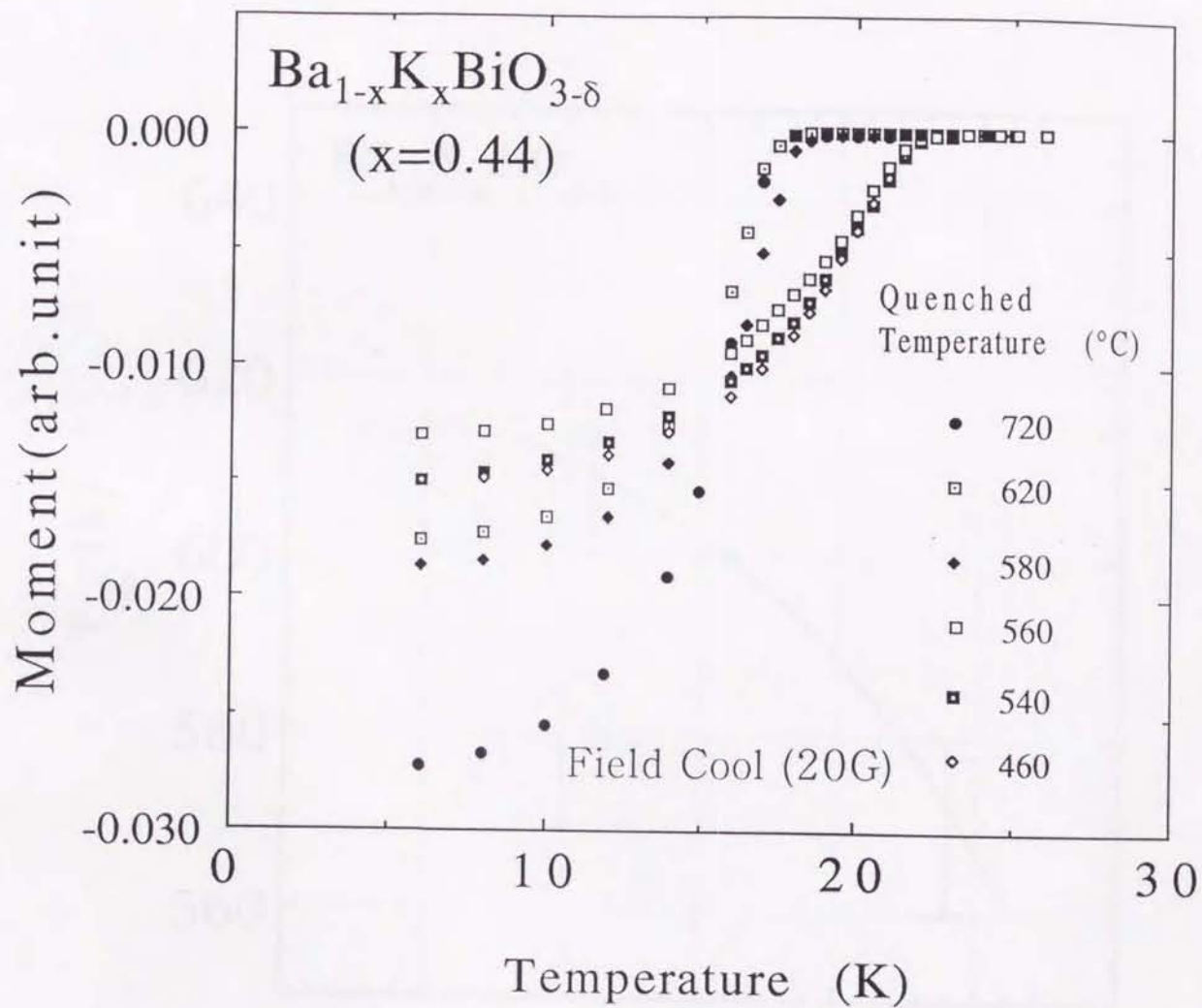


図7-17 帯磁率の温度依存性。急冷温度 T_Q をパラメータとする試料 (組成 $x=0.42$) についての結果。測定は 20G の磁場中、温度を下げながら (Field Cool) で行なった。

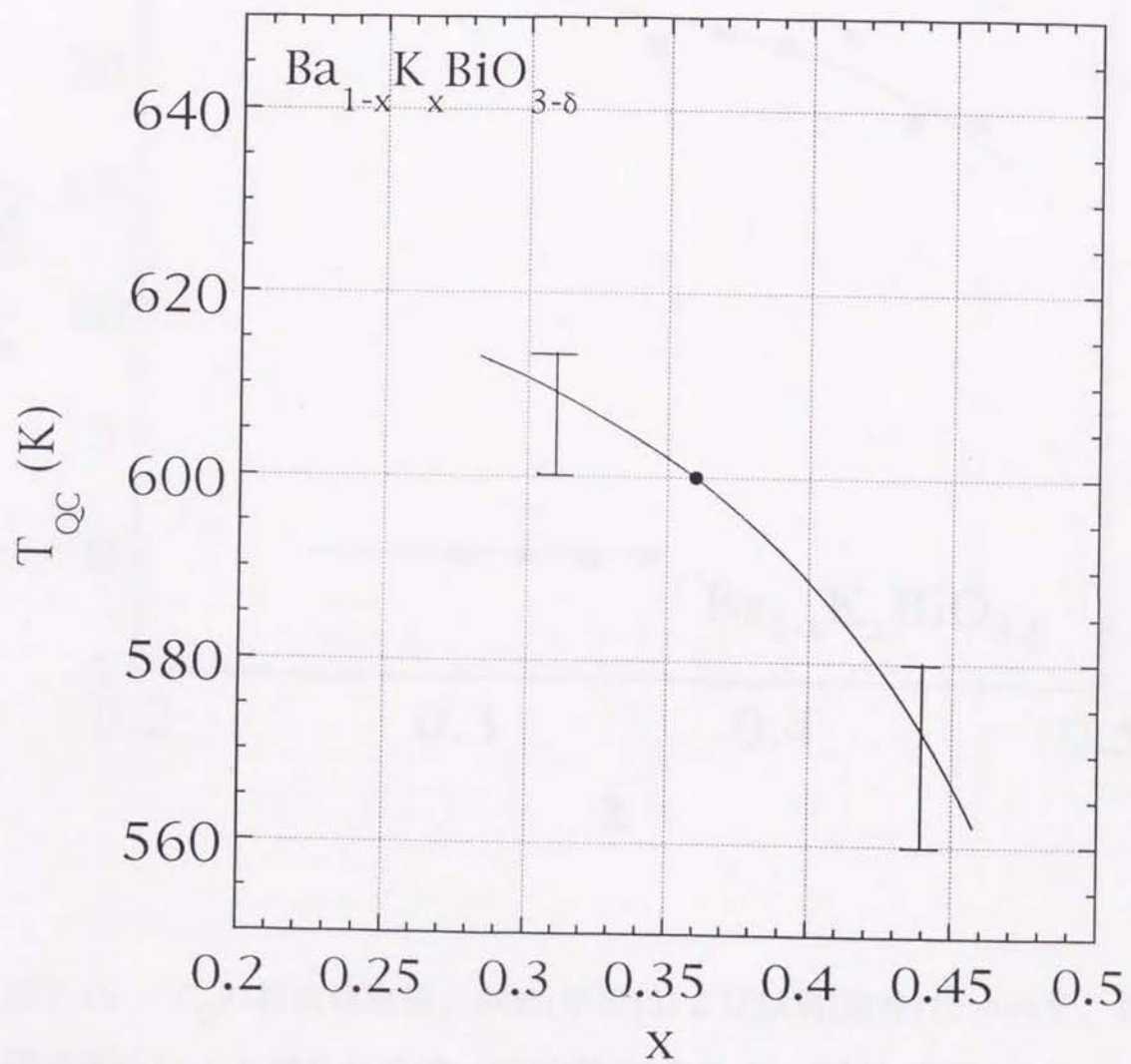


図7-18 T_{QC} の組成依存性。

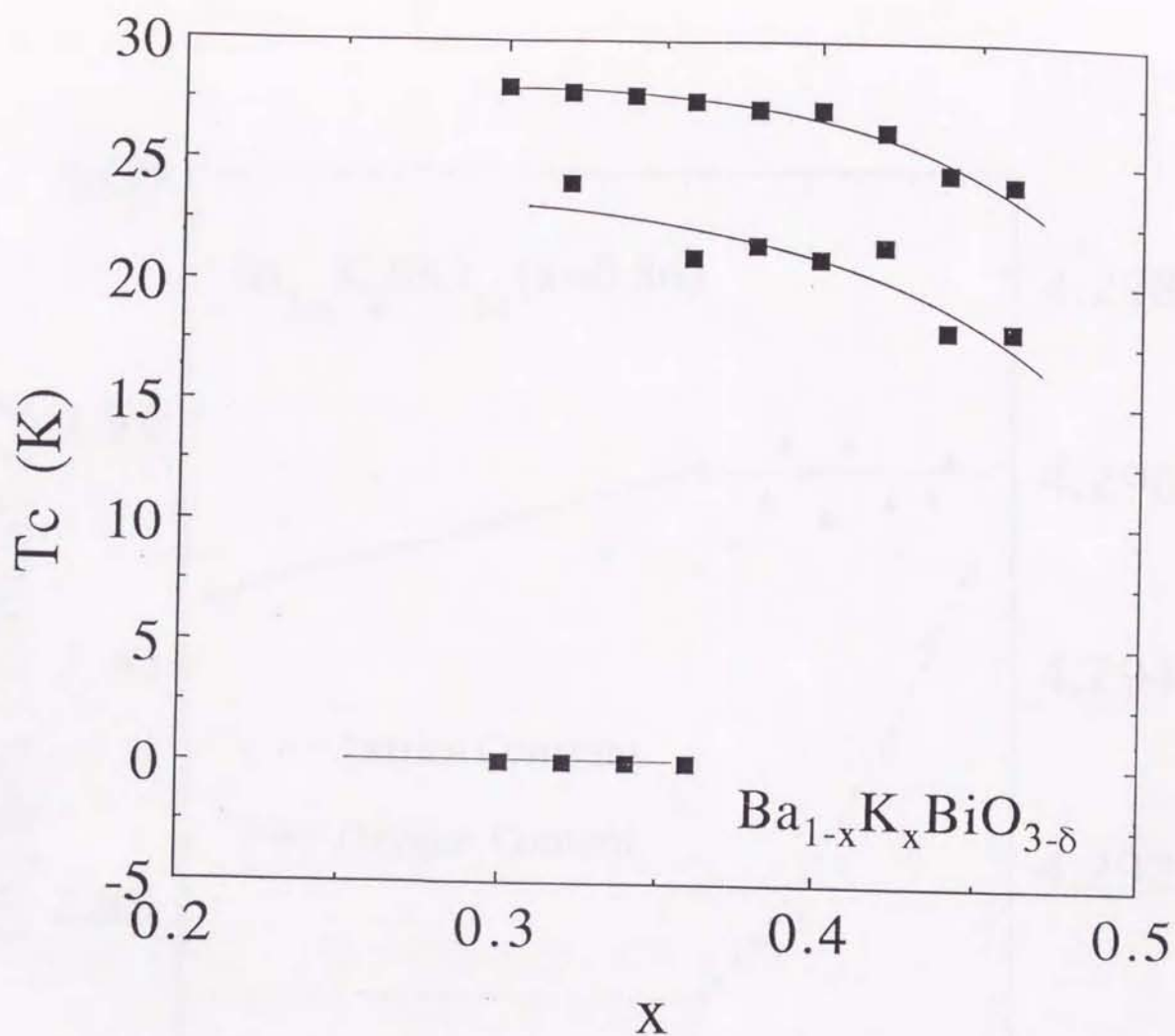


図7-19 T_c の組成依存性。試料(炉冷)および試料(急冷)について、帯磁率測定により得られた値。試料(徐冷)の T_c は、試料(炉冷)の T_c より若干高いが本質的には同じ相の値であると考えられるので図には示していない。急冷により T_c は不連続に低下することから、異なる相での超伝導であると考えられる。 $T_c=0$ の点は、急冷によりマイスナー効果による反磁性成分がほとんどゼロになったことを意味している。

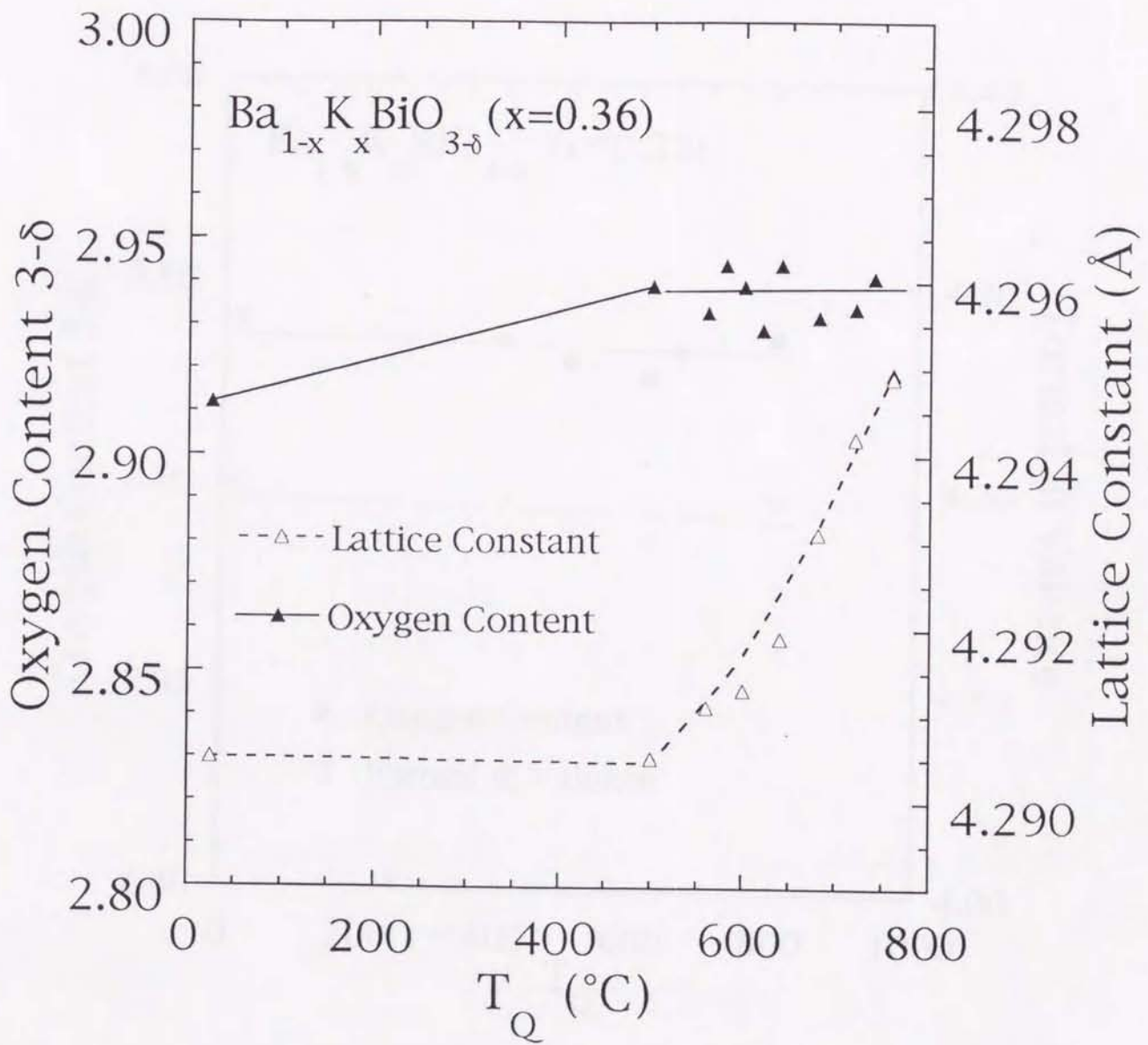


図7-20 酸素量および格子定数の T_Q 依存性。組成 $x=0.36$ の試料についての結果。

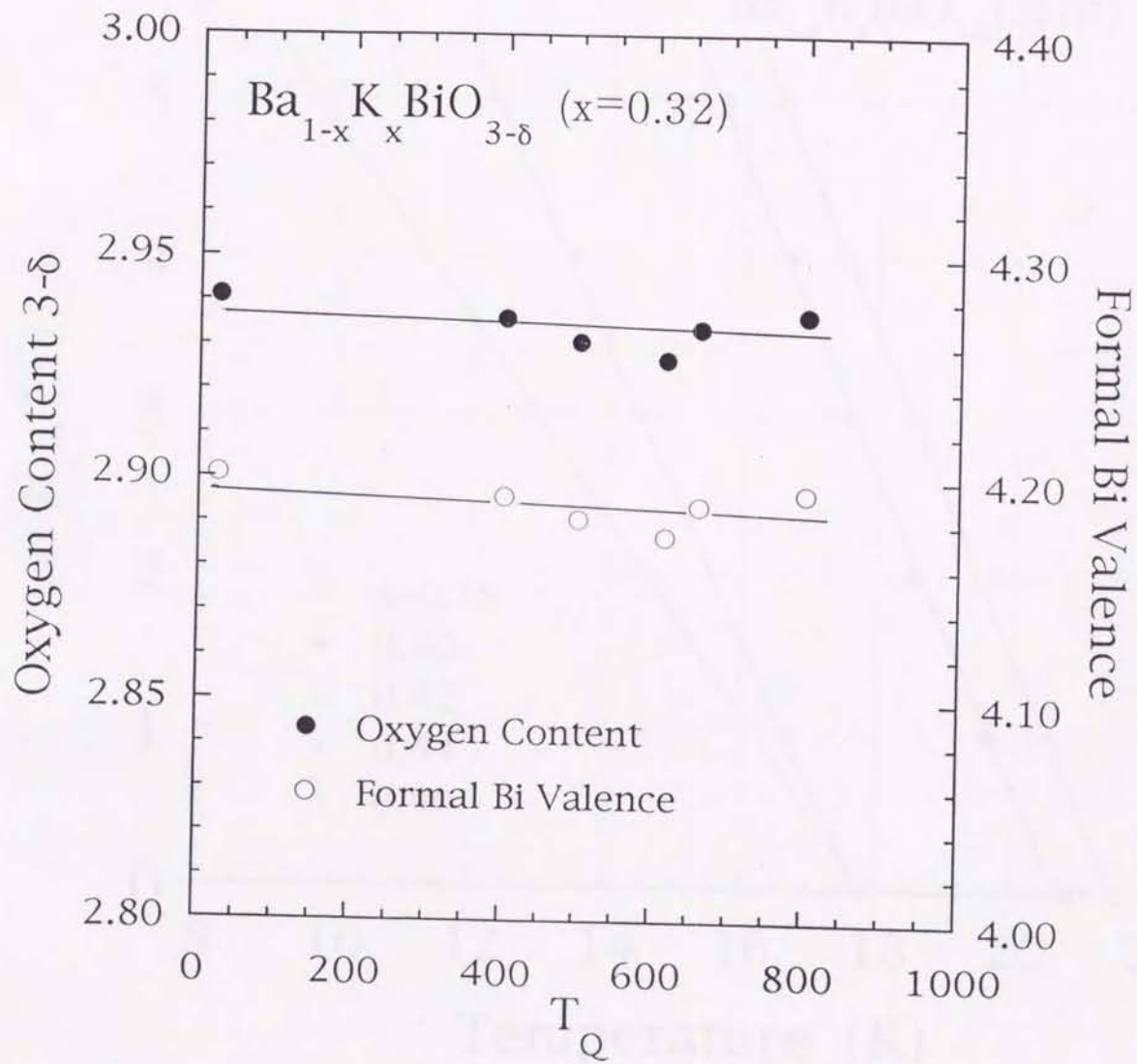


図7-21 酸素量およびBiの形式価数の T_Q 依存性。組成 $x=0.32$ の試料についての結果。

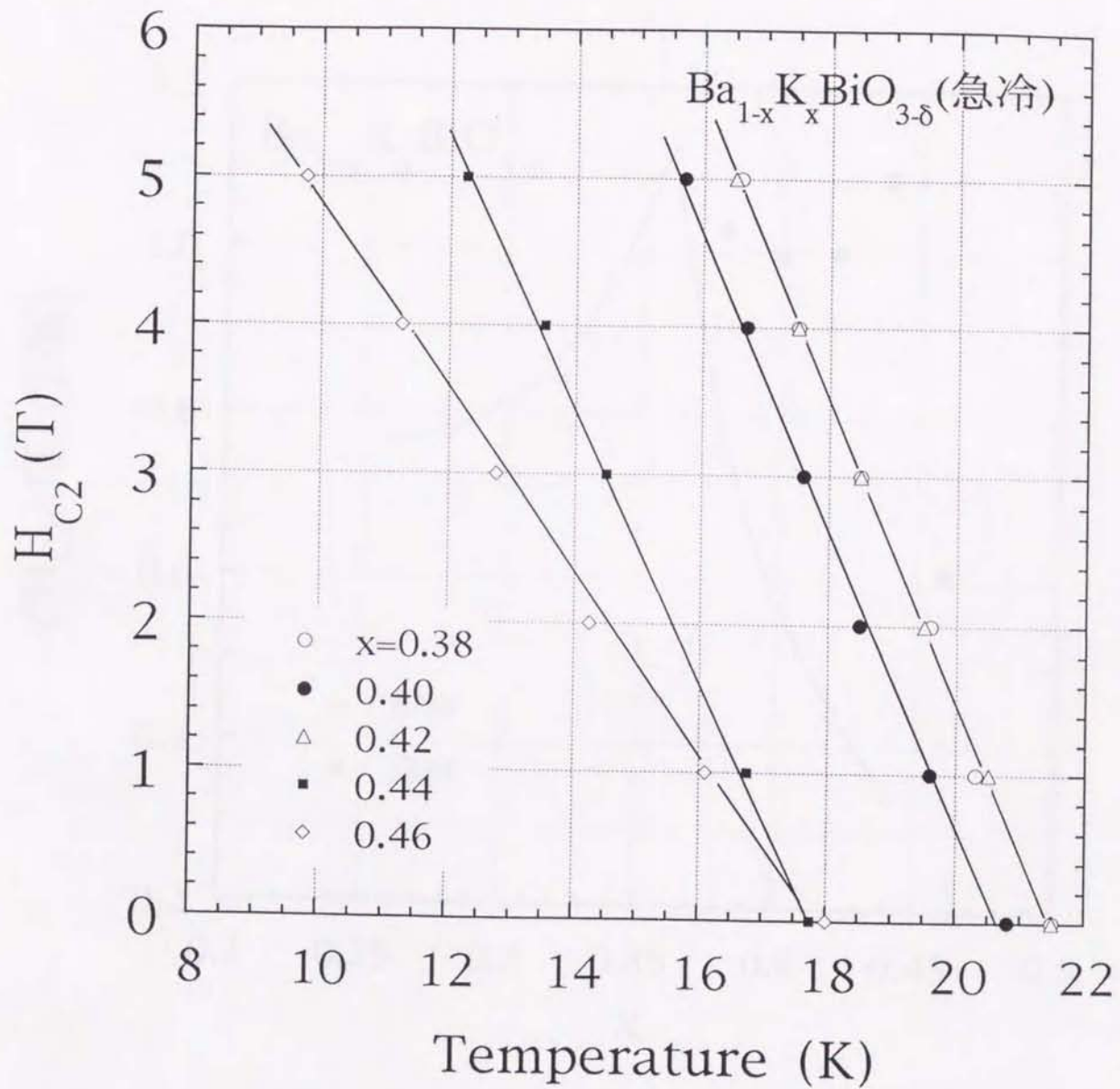


図7-22 超伝導上部臨界磁場 H_{C2} の温度依存性。試料(急冷)についての結果。

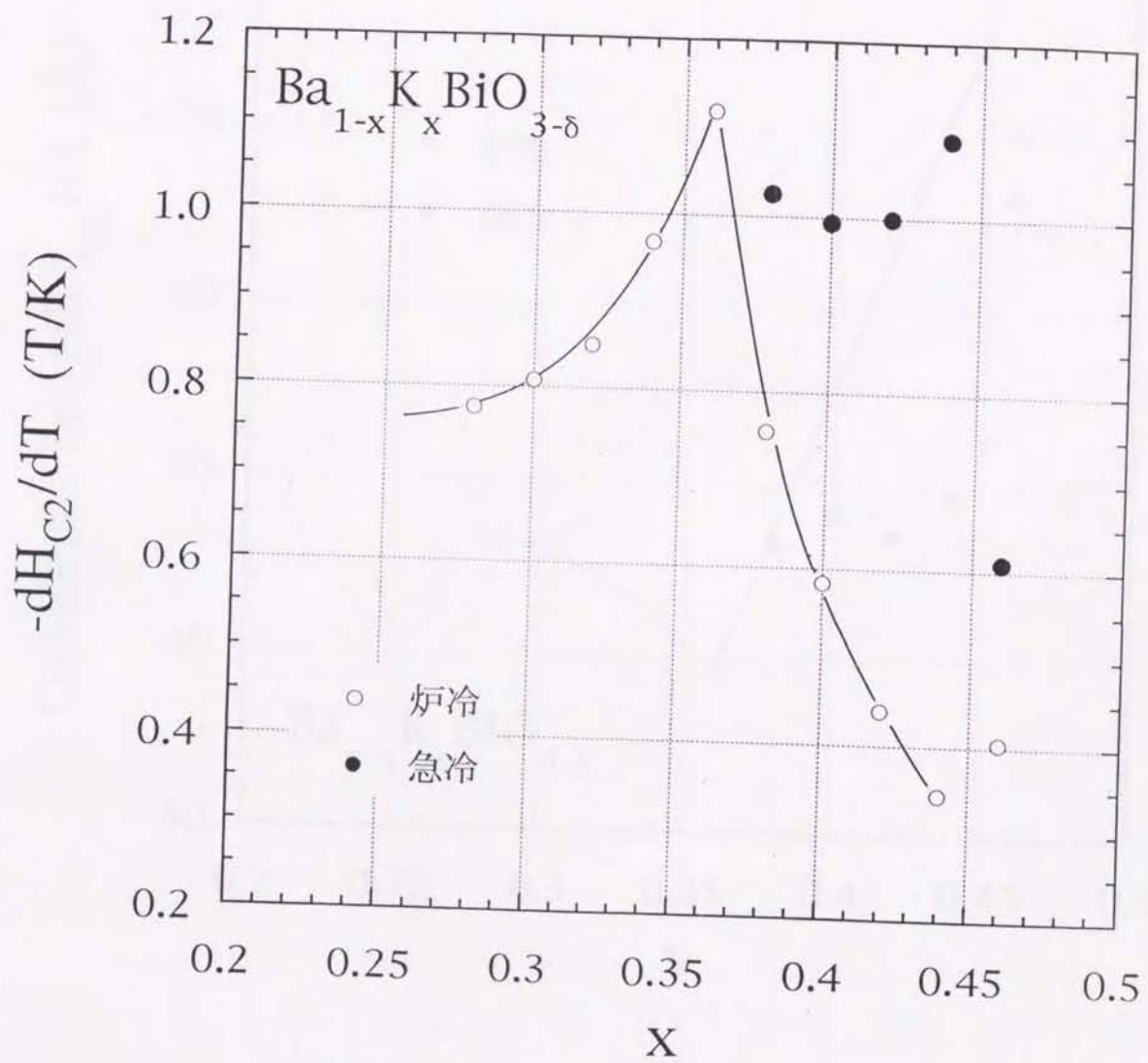


図7-23 H_{C2}の温度勾配(-dH_{C2}/dT)の組成依存性。試料(炉冷)および試料(急冷)についての結果。

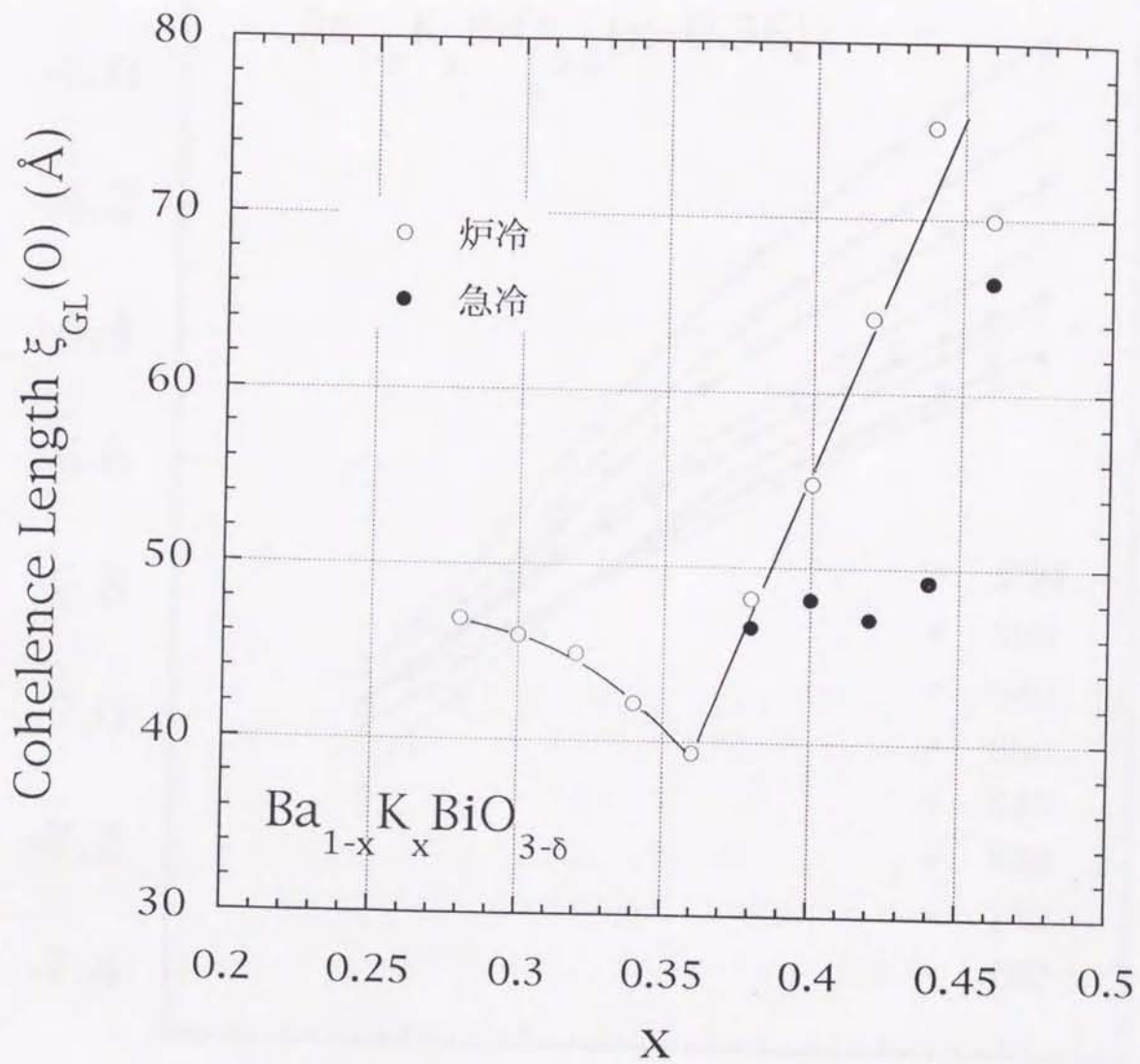


図7-24 0Kにおけるコヒーレンス長 ξ_{GL} の組成依存性。試料(炉冷)および試料(急冷)についての結果。

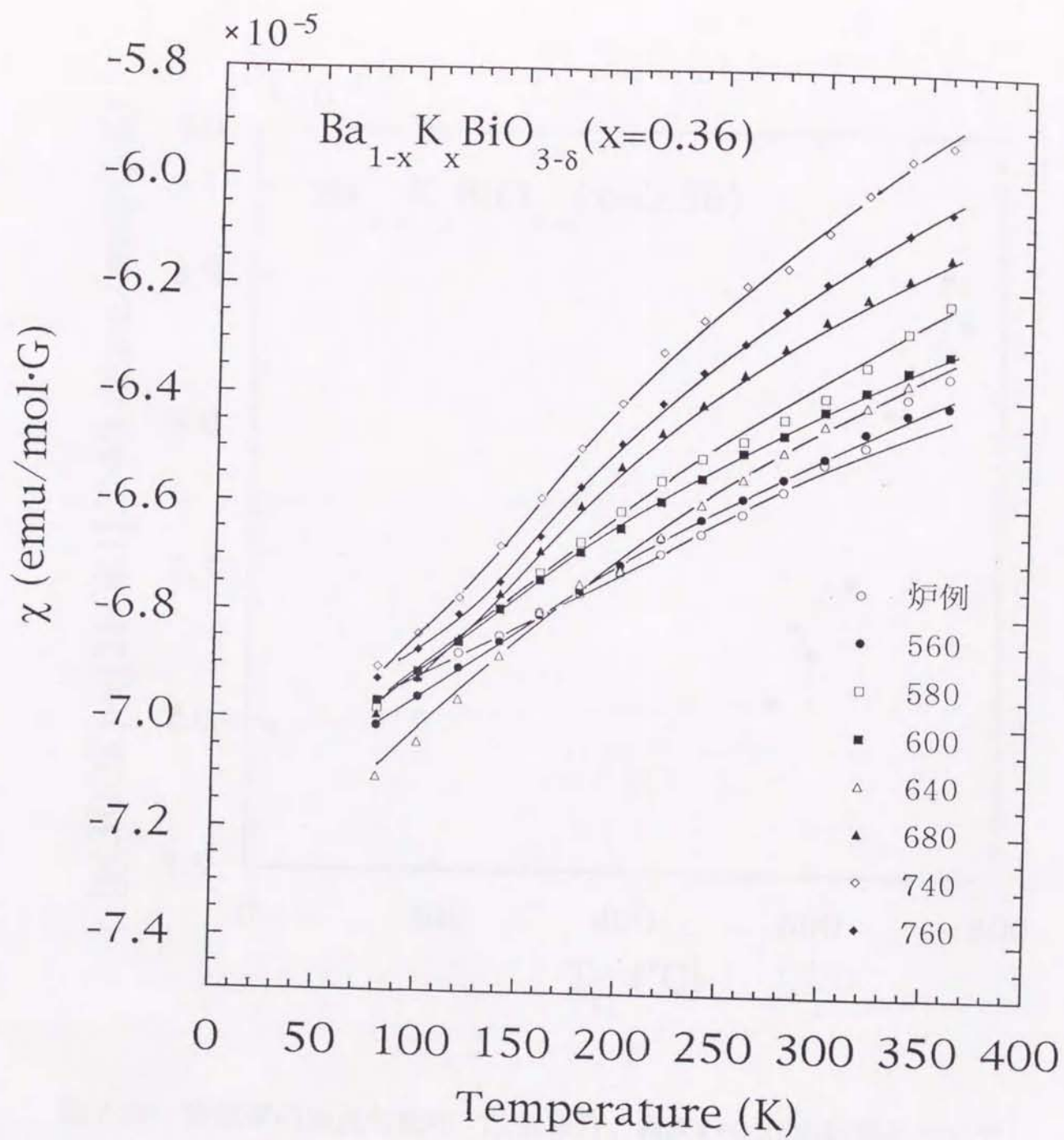


図7-25 帯磁率の温度依存性 (0~300K)。 T_Q をパラメータとする試料(組成 $x=0.36$)についての結果。磁性不純物による寄与を $3 \times 10^{-4}/T$ (emu/molGK)と見積もり、測定値から差し引いてある。

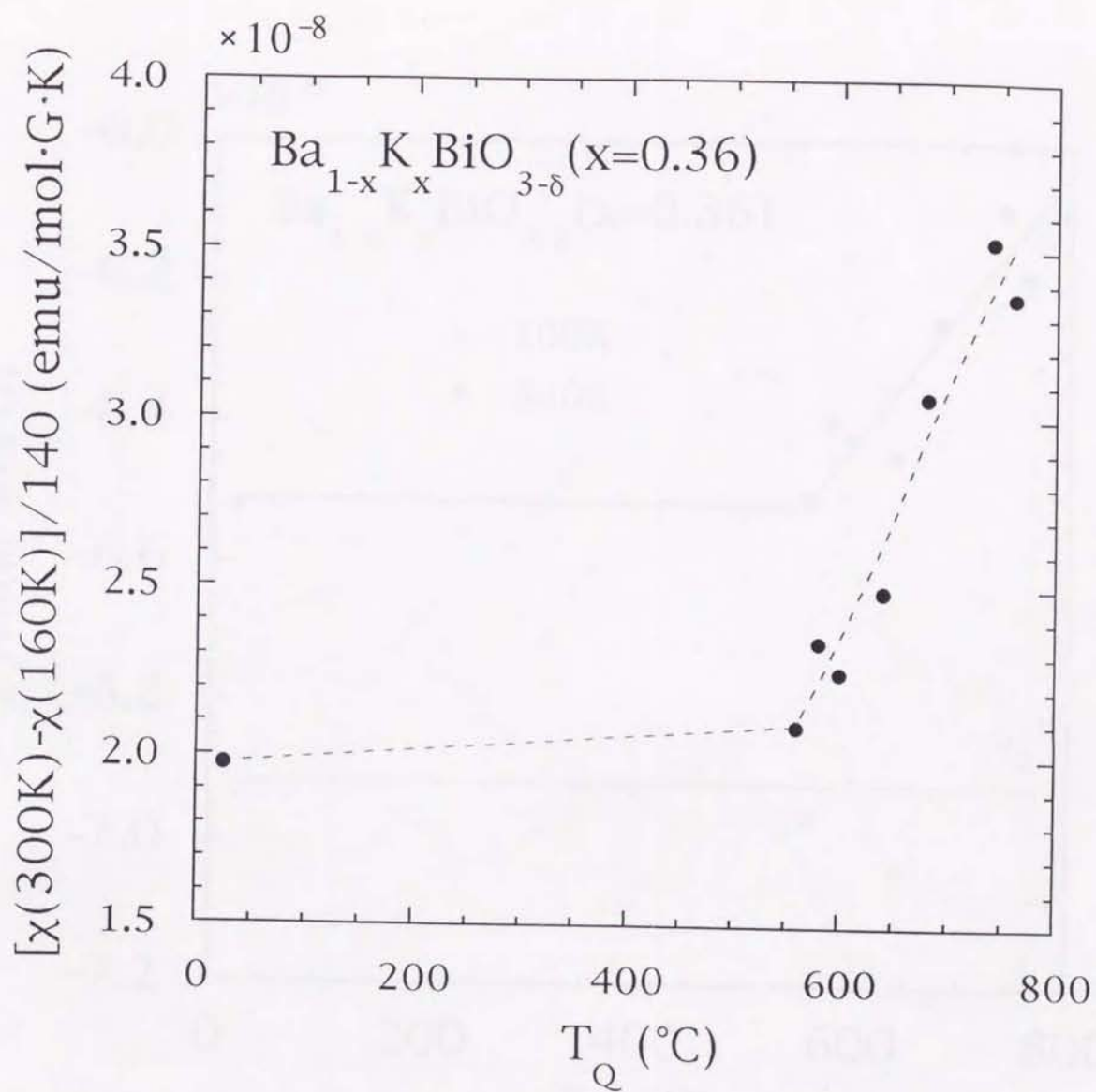


図7-26 帯磁率の温度勾配の T_Q 依存性。組成 $x=0.36$ の試料についての結果。

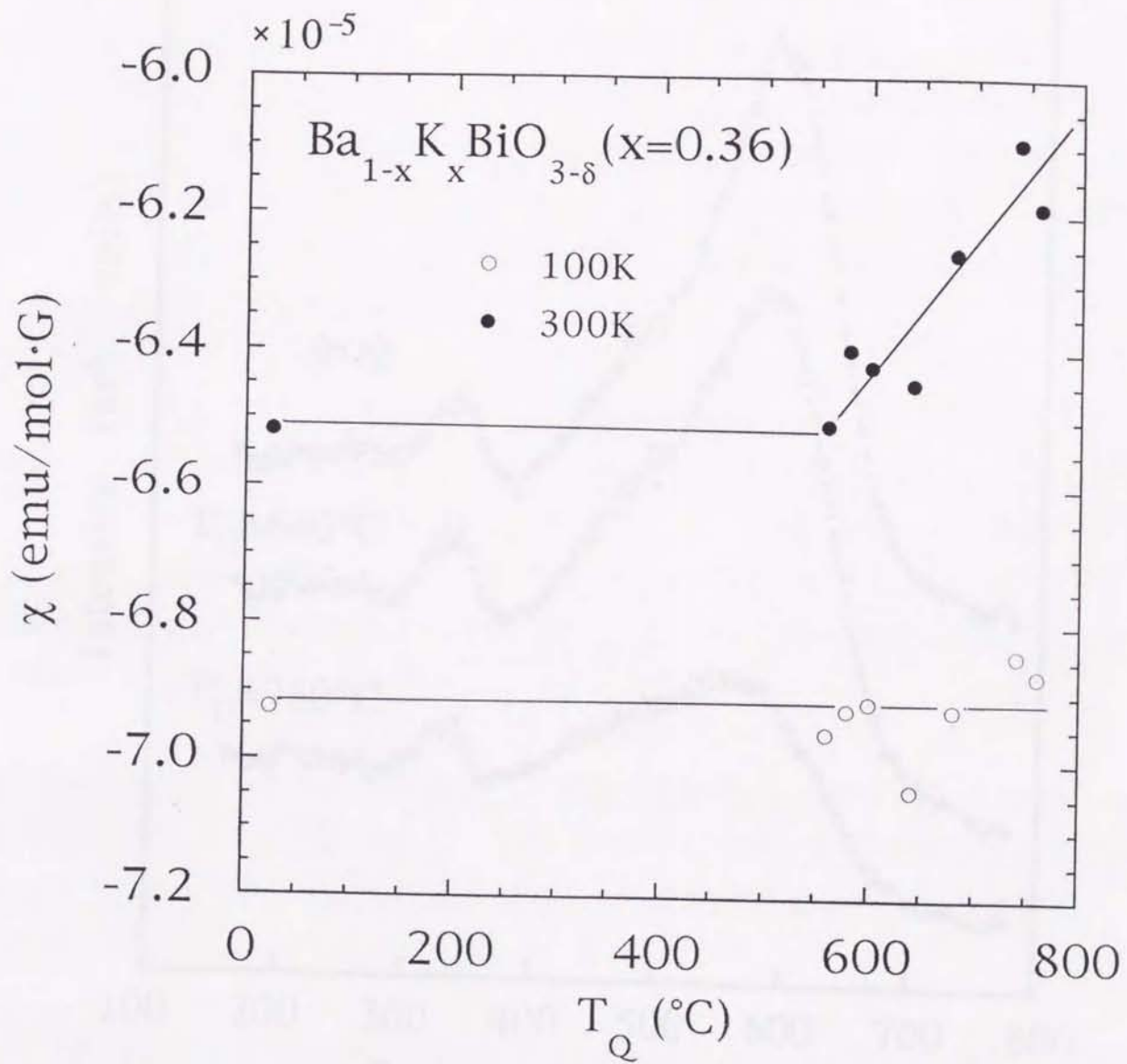


図7-27 帯磁率の T_Q 依存性。組成 $x=0.36$ の試料について、100K および 300K での帯磁率の値。

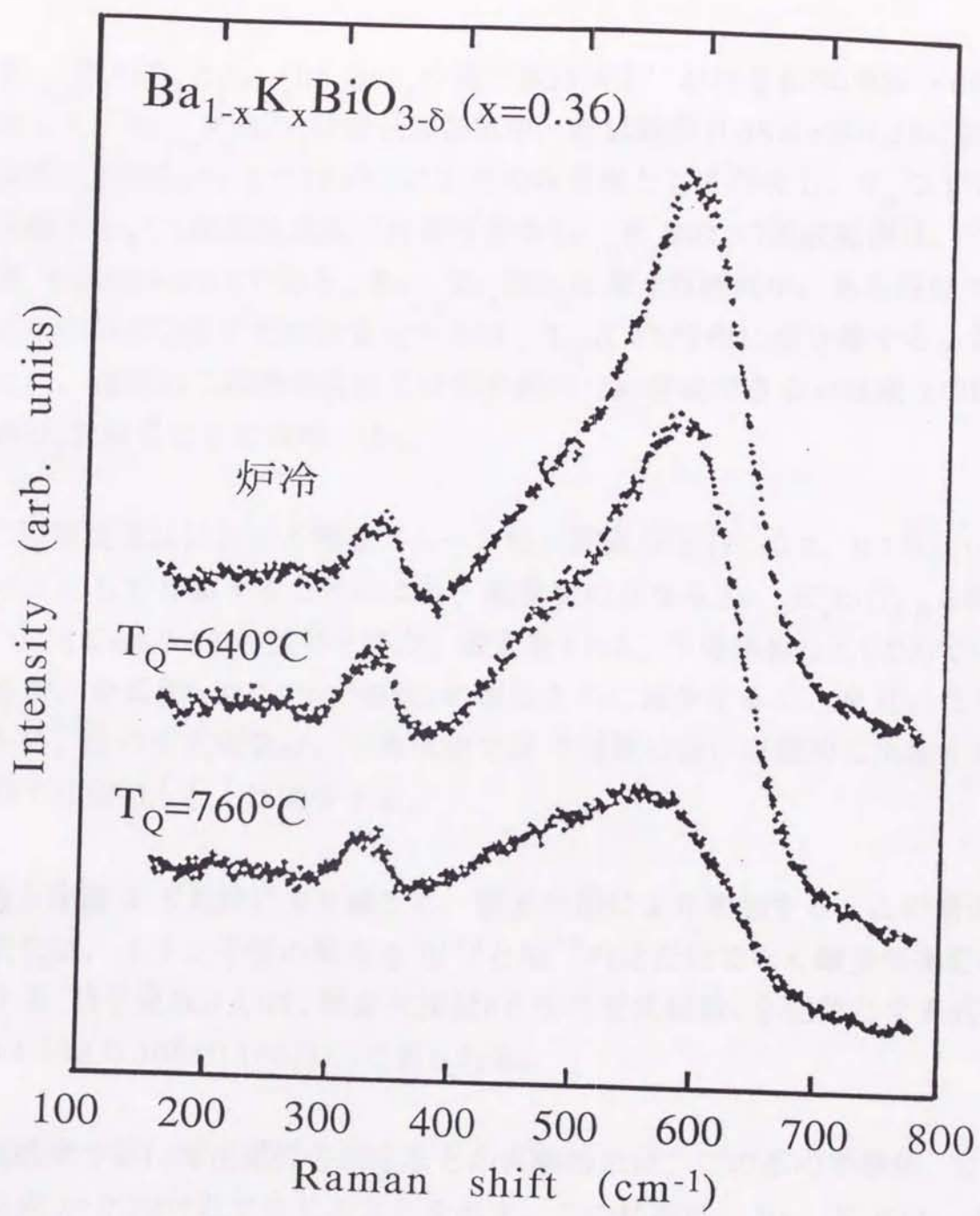


図7-28 ラマンスペクトル。試料(炉冷)および試料(急冷、 $T_Q=640^\circ\text{C}$ と 760°C)した組成 $x=0.36$ の試料についての結果。

第8章 結論

1) $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ と $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ の還元雰囲気中における相図(室温~800°C)を作製した。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ は還元雰囲気中、組成範囲 $0.08 \leq x \leq 0.28$ において、ある温度 T_N (組成 $x=0.2$ で760°C)以上でのみ単相として存在し、 T_N 以下で2相に相分離する。二段階焼成法で作製可能な $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ の組成範囲は、 $0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.5$ である。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ は還元雰囲気中、ある温度 T_N (組成 $x=0.3$ で640°C)以上でのみ安定であり、 T_N 以下で2相に相分離する。相図をもとに、通常の二段階焼成法では相分離のため合成できない組成 x の $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BiO}_3$ を得ることに成功した。

2) 二段階焼成法における酸素アニール時の酸素分圧(1、0.2、0.1気圧)をパラメータとして作製することにより、酸素量の異なる $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.08$, $0.28 \leq x \leq 0.46$)の試料を得た。酸素量 $3-\delta$ は、半導体相($x < 0.28$)で一定であるが、金属相($x \geq 0.28$)で組成 x の増加と共に減少することを見いだした。そのため、Biの形式価数は、半導体相ではK置換に従い直線的に増加するが金属相では飽和もしくは減少する。

3) 格子定数はK置換により減少し、酸素欠損により増加する。この格子定数の変化は、イオン半径の異なる Bi^{+3} と Bi^{+5} の比だけでなく酸素欠損量にも依存する。格子定数 $a(\text{\AA})$ は、酸素欠損量 δ とBiの形式価数 v を変数とする式 $a(\text{\AA})=4.348-0.30\delta+0.165(4-v)$ で表される。

4) 抵抗率や超伝導反磁性の測定などの実験結果は、この系の半導体-金属転移は組成 $x=0.28$ 付近で生じることを示す。この結論は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_{3-\delta}$ の半導体-金属転移は、低温での斜方晶-立方晶の構造相転移境界である組成 $x=0.37$ で生じ、超伝導は立方晶のみで起きるという従来の説を覆す。つまり、この系の超伝導は必ずしも立方晶だけで生じるものではない。

5) T_C を組成および酸素量の関数として求め、組成 x vs 酸素量グラフ上に等 T_C 線を描いた。等 T_C 線は、低温での構造相転移境界の組成で折れ曲がる。

この図は、酸素量が一定であるなら、 T_C は必ずしも半導体-金属転移境界の組成で最高になるわけではないことを示している。

6) 上部臨界磁場 H_{C2} を組成 x およびアニール時の酸素分圧の関数として求めた。1気圧酸素中でアニールした試料について、 H_{C2} の温度勾配 ($-dH_{C2}/dT$) の組成依存性は、低温での構造相転移境界に対応する組成 (状態密度 $N(0)$ が極大となる組成) $x=0.36$ で鋭いピークを示す。超伝導のコヒーレンス長 $\xi_{GL}(0)$ は、この系の等方的な結晶構造を反映して $40\sim 75\text{ \AA}$ と長く、比較的大きく組成 x に依存する。

7) 常伝導状態の帯磁率は、この系の小さな状態密度 $N(0)$ を反映し、全ての温度と組成 x に対して弱い反磁性を示す。帯磁率の温度勾配は、半導体-金属転移が生じる組成 ($x=0.28$) 付近で最も大きくなる。これは、 BaBiO_3 を母体とする超伝導体の半導体-金属転移に付随して現れる特徴的な性質である。

8) 状態密度 $N(0)$ を反映する常磁性成分の組成依存性を求めた。状態密度 $N(0)$ は、低温での結晶構造の境界 (斜方晶-立方晶) に対応し金属相で極大値をとる。つまり、半導体-金属転移後、斜方晶において $N(0)$ は組成 x とともに増加し、立方晶において $N(0)$ は組成 x とともに減少する。

9) 半導体-金属転移に近い組成 (低温での結晶構造が斜方晶) では、 T_C は主として大きな電子間の引力相互作用に支配される。 $x=0.5$ 付近から組成 x を小さくしていくと、 $N(0)$ と電子-格子相互作用が大きくなり T_C を引き上げる。そして、ある組成で結晶構造が変わり $N(0)$ は減少し始めるが、電子-格子相互作用は大きくなり続け高い T_C を維持する。さらに組成 x を小さくすると電子-格子相互作用が強くなり過ぎ、半導体に転移するという描像が考えられる。

10) ある温度 T_{QC} (組成 $x=0.36$ で 600°C) において何等かの構造相転移が存在する。 T_{QC} 以上の相は超伝導に不利であり、 T_{QC} 以下の相は超伝導に有利である。試料を焼成温度から徐冷すると、 T_{QC} 以下の相をゆっくり通過するため、超伝導に有利な相が発達し T_C は上昇する。逆に、 T_{QC} 以上から急冷すると超伝導に不利な相となり T_C は低下する。

謝辞

本論文は、私の指導教官である植寛素教授の指導のもとにまとめられました。植寛素教授には、学部生時代から6年もの間、研究のご指導をいただいただけでなく、固体物理学の面白さや研究者としての心得を教わりました。ここに厚く感謝の意を表します。

本研究は、多くの方々のご協力のもとに行なわれました。南英俊先生には、研究に関する多くの助言をいただきました。富士通研究所の渦巻拓也氏には、ラマン散乱実験を行なっていただきました。植、南研究室の皆様には、多くの協力や激励をいただきました。本当に有難うございます。

今振り返ると、充実した大学院時代を過ごすことができたのは、素晴らしい先生、先輩、同輩そして後輩に恵まれたからだなあと改めて感じます。ご指導とご協力をいただいた全ての方々に改めて心から感謝いたします。

1994年1月

伊豫 彰

