



Title	高温超伝導体YBa ₂ Cu ₃ O _x における異方的構造変化とその酸素量依在性
Author(s)	石橋, 輝雄; Ishibashi, Teruo; 中山, 恒義 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 142, 67-72
Issue Date	1988-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42130
Type	departmental bulletin paper
File Information	142_67-72.pdf



高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ における 異方的構造変化とその酸素量依存性

石橋 輝雄 中山 恒義

(昭和 63 年 6 月 30 日受理)

Effects of Oxygen Stoichiometry on the Anisotropic Structural Change of Oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Teruo ISHIBASHI and Tsuneyoshi NAKAYAMA

(Received June 30, 1988)

Abstract

The effects of oxygen content on the structural change of highly oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ were studied in terms of x-ray diffraction in a temperature range from 77K to room temperature. It is found that the temperature dependence of the lattice constant c is severely affected by the oxygen content from $x=6.83$ to 7.00 . However, the temperature dependences of the lattice constants a and b are not influenced by the oxygen content in contrast to that of c . The interpretation of these results are that oxygens are introduced as defects in the range $x=6.83-7.00$. Discussion is given for a role of the anisotropic structural change to the formation of anisotropic wave-function.

1. はじめに

1986年, BednorzとMüller¹⁾により超伝導を起こす転移温度 T_c が30Kの $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見されて以来, 高温超伝導体に関する研究は, 驚異的な進展をみせている。特にこの分野の研究に強いインパクトを与えたのは, 93 Kに T_c をもつ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (以下 **YBCO**) の発見である²⁾。また最近, 転移温度が105 Kという第三世代の超伝導体 Bi-Sr-Ca-Cu-O ^{3,4)}, また時を同じくして T_c が125 Kの Tl-Ba-Ca-Cu-O があいついで発見され^{5,6)}, 高温超伝導体に関する研究も新局面を迎えている⁷⁾。

YBCO 超伝導体の結晶構造の特徴は, CuO_2 面と CuO 鎖が存在することである。これらをはさむようにしてY原子とBa原子が, 配置している (Figure 1参照)。特に注目すべき点は, CuO_2 面に正孔がドーブされていない系では, Cu原子の3d電子の強い局在により, 面内で強い反強磁性を示す。**YBCO** の場合, 正孔のドーブには酸素原子の化学量論比が強

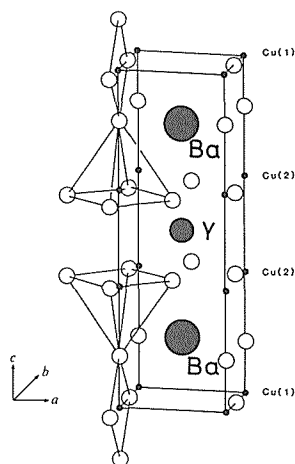


Fig. 1 Crystal structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. $a=3.8250\text{\AA}$, $b=3.8908\text{\AA}$, $c=11.680\text{\AA}$ in our samples at room temperature.

く反映している。このように YBCO の超伝導発現機構に対して、酸素原子の役割はきわめて重要である^{8,9)}。

YBa₂Cu₃O_x では、Cava¹⁰⁾ 等が示したように、 x が約 6.7 と 7.0 の間では、 $T_c=93$ K で斜方晶 I の結晶構造をとる。また x が約 6.5 と 6.7 の間では、 $T_c=60$ K で斜方晶 II の構造をとる。また x が約 6.4 以下では、スピン・グラス相あるいは反強磁性相になり、ともに絶縁体である。高温超伝導体では、CuO₂ 面の a - b 軸異方性と超伝導発現機構が密接にからみあっている。また従来の BCS 機構に基づく超伝導体の場合と異なり T_c が結晶構造にきわめて敏感であるため、 x 線解析により明らかになる結晶構造と超伝導機構の関係の解明が重要視されている¹¹⁾。

我々は、温度に対して異方的な構造変化と超伝導機構の関係を明かにするため、 c 軸方向に優先的に面配向した YBCO 試料を作成し、液体窒素温度から室温までの温度領域において、帯磁率および電気抵抗を測定した。またこれと並行して、 x 線回折パターンの温度変化を測定した。特にこれらの物理量の酸素量依存性を明かにしたので、ここに報告する。

2. 試料作成とその特徴

試料は次のようにして作成した。Y₂O₃ (99.999), BaCO₃ (99.99), CuO (99.9) の各粉末を YBCO が化学量論比になるように適量して、室温でよく混練し酸素気流中で 900°C, 24 時間焼結した。

Table 1.

試料番号	1	2	3	4
加圧量 (Kg/cm ²)	0	1	2	3
酸素量 (x)	6.83	6.90	6.93	7.00

次に粉末 YBCO を 1500 Kg/cm² の圧力下でペレット試料にした。ペレットは直径 10 mm, 厚さ 2 mm の大きさにした。その後酸素気流中で 900°C, 24 時間焼結して徐冷した。最後に、ペレットを酸素圧、1 Kg/cm² から 3 Kg/cm² まで変化させて 400°C で 10 時間熱処理した。Table 1 に試料の作成条件と性質を示す。

Table 1 における試料の酸素量は、堀場製作所に依頼試料として定量した。Table 1 からわかるように、試料の酸素量は、酸素圧の増加とともに増加する。格子定数 a , b , c は、室温では酸素圧によらず一定であった。高温超伝導体の物性を示す一つのバロメータである b/a の比の値は、1.017 で単結晶と良い一致をみた¹²⁾。見かけの密度は、酸素量によらず一定であり格子定数から計算した理想的なものに比べて約 92%であった。

Figure 2 a と 2 b には、モノクロメータにより単色化 (CuK α_1) した x 線を試料面

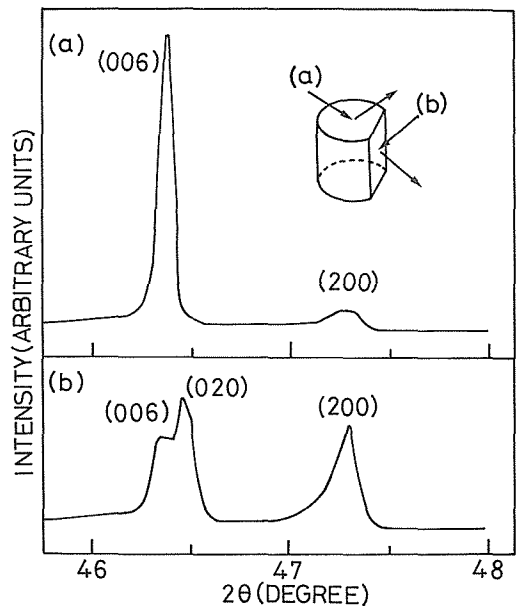


Fig. 2 X-ray diffraction pattern (CuK α_1) in the direction parallel(a) and perpendicular(b) to the disk plane of YBCO pellet in the range of $2\theta=46-48^\circ$. The inset illustrates the oblique incidence of x-ray beam to the disk plane (a) and to the side plane (b), respectively.

方向と試料側面方向に入射したときの $2\theta = 46-48^\circ$ の範囲の x 線パターンをそれぞれしめす (挿入図参照)。試料面内では, Fig. 2 a に示すように (006) は非常に強く, (020) は明かに減少している。側面方向では, Fig. 2 b に示すように (020) は (006) と明らかに分離してかつこれより強い。また (200) は側面方向のが強い。これらのことは a と b 軸方向が試料面と平行になり, c 軸方向が試料面に垂直に立ち, 厳密には格子定数 $b = c/3$ でないことをしめしている。(006) のロックアップカーブを測定するとその積分幅は, 約 $\Delta 2\Psi = 6.0^\circ$ であり, 配向度は一般的な金属単結晶のそれに比べると極めてわるい。

3. 実験方法と解析

x 線回折線の強度は, x 線発生装置として理学電気 (KK) 100-PL を用い, シンチレーションカウンタで測定した。また精密な x 線プロファイルの測定は, x 線のモノクロメータとして LiF を用い, ステップスキャン法で行なった。x 線低温装置を用いて試料を熱伝導法で液体窒素温度まで冷却した。電気抵抗は四探針法で液体窒素温度まで測定した。低温測定の際には, 温度変化を $\pm 0.5^\circ\text{C}$ におさえて 10 時間一定になるように細心の注意をはらった。

格子定数 a と b は (200), (020), (110) など散乱強度の強い (hk0) を用いて求めた。格子定数 c は (001) から (007) までの回折線より求めた。Bragg 角は全て半値幅の中心から求めた。

x 線回折線の実測の積分強度は, 次式から求められる。

$$I = \int f(\theta) d\theta \quad (1)$$

ここで, $f(\theta)$ は散乱角 2θ に対する x 線散乱強度分布関数, 積分域は回折線の半値幅の 10 倍をとった。x 線回折線の実測の積分幅は, 次式から求められる。

$$(\delta S)_0 = \int f(\theta) d\theta / I_{\max} \quad (2)$$

ここで, I_{\max} は回折線の最大強度である。なお使用した x 線の波長 $\text{CuK}\alpha_1$ と $\text{CuK}\alpha_2$ の分離は, ラチンガー法でおこなった。x 線回折線の実測の積分幅 $(\delta S)_0$ は, 試料による真の幅 $(\delta S)_c$ と装置系による幅 $(\delta S)_d$ との畳み込みで表わされる。これらの関係は, 全て散乱関数がガウス型と仮定すると次式で表わされる。

$$(\delta S)_0^2 = (\delta S)_c^2 + (\delta S)_d^2 \quad (3)$$

ここで, $(\delta S)_d$ は充分熱処理された CuO 粉末の回折線を用いた。

4. 実験結果

Figure 3a と 3b は, 酸素量を変えた試料における a-b 軸方向と c 軸方向の電気抵抗の温度依存性をしめす。Figure 3a に示すように a-b 軸方向では, 試料 1 のミッドポイントでの T_c は, 93 K を示した。 T_c は $x = 6.83$ から $x = 7.00$ まで酸素量を増加すると 2K ほど低下し, $T = 0$ に外挿したときの残留抵抗も減少した。Figure 3b に示すように c 軸方向では, 試料 1 のミッドポイントでの T_c は, 90 K を示し, 酸素量を増加させても変化なく, また残留抵抗も変わらなかった。両方向の見かけの T_c は異なるが, それらのエンドポイントは一致した。電気抵抗から求めた T_c は, 帯磁率から求めたものより数度高い値を示す。

Figure 4 には, 酸素量を変えた試料の格子定数 a , b , c の温度依存性を示す。試料 1 では, 格子定数 a は温度の低下とともに非線形的に減少するが, 格子定数 b , c は, 殆ど線形的に減少

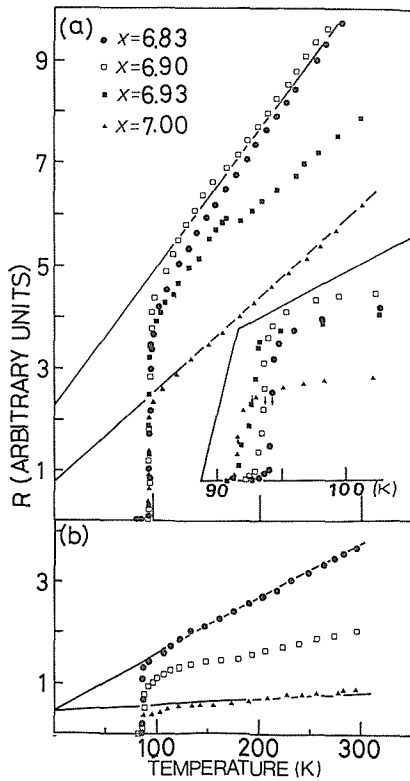


Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistance of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ with various values of x . The upper figure shows the resistance parallel to the surface of pellet, and the lower one does the resistance along the side plane (see the inset of Fig. 2).

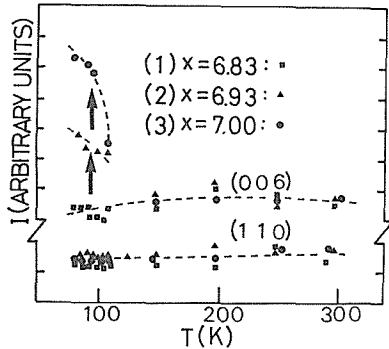


Fig. 5 Temperature dependence of integrated x-ray reflection peaks (110) and (006).

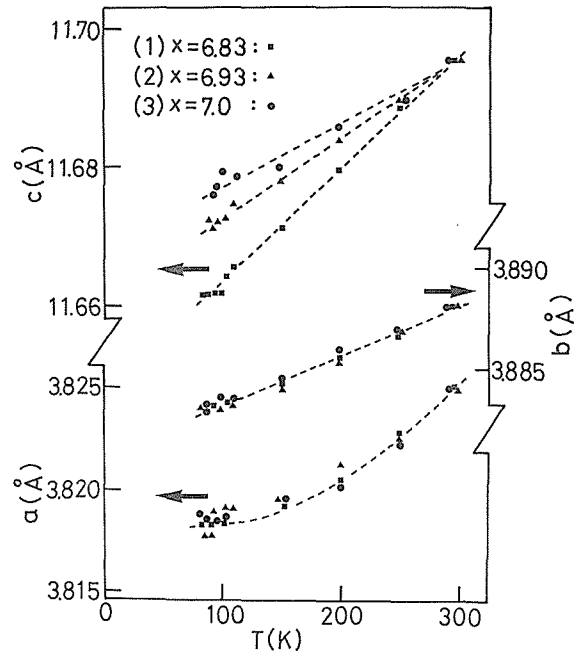


Fig. 4 Temperature dependence of the lattice constants a , b , and c for highly oriented YBCO with 90K-range of T_c . The nominal oxygen content for the samples are (1) 6.83, (2) 6.93, and (3) 7.00. Dotted lines were fitted to the data by the method of least squares.

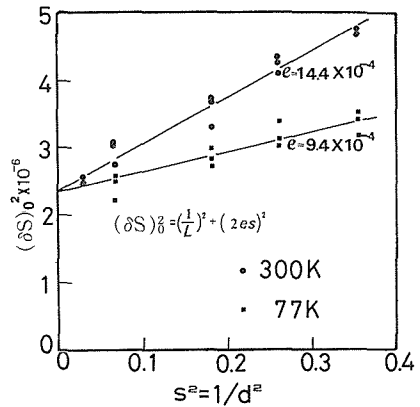


Fig. 6 The integrated width of reflection peaks versus the order of reflection at liquid nitrogen and room temperature.

する。 c のそれは b のより大きい。試料3、4では格子定数 a 、 b 、は温度に対して試料1と全く同じ挙動をしめすが、格子定数 c は酸素量が多いほどその温度に対する減少率が低下する。

Figure 5 には、(1)式を用いてもとめた (110) と (006) の積分強度の温度依存性をしめす。試料 1 では、(006)、(110) の積分強度は、温度を低下させても殆ど変化しない。試料 3、4 では、酸素量が多いものほど (006) の積分強度は、温度を低下とともに T_c 近傍で急激に増加する。しかし (110) のものは温度を低下させても全く変化しない、さらに酸素量を増加させても変化しなかった。

一般に、x 線回折線の真の積分幅は、可干渉領域の大きさと第 2 種の乱れいわゆる格子歪との畳み込みで表わされる。この二成分の分離を x 線回折線をガウス型に仮定して次式で表わされる。

$$(\delta S)_c^2 = (1/L)^2 + (2es)^2 \quad (4)$$

ここで、 $(\delta S)_c$ はラジアンで表わした x 線回折線の真の積分幅、L は x 線可干渉領域の大きさ、また e は (hkl) 面に垂直な方向の格子ベクトルの相対的なゆらぎ、いわゆる第二種の格子歪である。

Figure 6 に(3)式を用いて求めた試料 1 の室温と液体窒素温度における (001) から (007) の積分幅と反射次数の関係を示す。液体窒素温度で格子歪 e は減少した。また x 線可干渉領域は、室温のものと比較して液体窒素温度でも変化しなかった。 e と L は試料 3、4 において酸素量を増加しても試料 1 と比較して変化しなかった。〔110〕方向のは、回折線数が少ないことよりその精度には〔001〕方向のに比べて劣るけれども〔110〕方向では、変化しなかった。

5. 考 察

これまで、大きな YBCO 単結晶 ($0.7 \times 0.7 \times 0.04$ mm) は作成されていない¹²⁾。また大きな単結晶が作成されたとしても、格子定数 a と b が殆ど等しく双晶構造を持ち高温超伝導体 YBCO では、三軸総て揃った大きくて完全な単結晶は作成できないだろう。そこで我々が作成に成功した、大きな形状をもち c 軸が優先配向した試料は、極めて貴重である。

YBCO の単結晶の電気抵抗の異方性について、a-b 軸方向では超伝導体的振舞いをし、c 軸方向では半導体的であるという報告がある¹³⁾。また、Gava ら¹⁰⁾ は酸素量の増加にともない T_c が低下し、残留抵抗が低下することを報告しているが、使用した試料が粉末をペレットにしたものであるため、電気伝導方向の異方性については明かにされていない。我々の、Fig. 3 に示すように両方向とも金属的であるが超伝導機構は異なると考えられる (特にゆらぎの効果の違いが大きい)。相転移温度と残留電気抵抗は、a-b 軸方向ではいずれも酸素量の増加とともに減少するが、c 軸方向ではいずれも変化しない。

格子定数 a は温度の低下に対し非線形的に減少するが、 b と c はほぼ線形的に減少する。そして c 軸の温度低下に対する縮小率は、a 軸より大きい。Figure 4 から明かのように斜方晶格子歪 $(b-a)/(b+a)$ は、 $T_c=93$ K 近傍に極大値が存在せずこの温度付近から一定値になる。格子定数の温度依存性は、以下に述べる点を除くと傾向として David ら¹⁴⁾ よりもむしろ Horn ら¹⁵⁾ の結果と一致する。Horn ら¹⁵⁾ は高分解能 x 線回折と中性子回折を用いて格子定数の温度依存性の結果を報告している¹⁶⁻¹⁸⁾。 $(b-a)/(b+a)$ が T_c 近傍で極大値をもつことをみつけ異方的な超伝導秩序の発現を示唆している。しかし、Horn ら¹⁵⁾ の室温の x 線パターンをよく吟味すると、(006)、(020) の両回折線が明かに分離して見られる。すなわち、格子定数 b は $c/3$ と等しくない。 $T_c=93$ K をもつ YBCO の結晶構造は、斜方晶をとり $b=c/3$ が成り立つ、従ってこの試料は $T_c=60$ K をもつ YBCO と考えられる。 $T_c=93$ K 近傍に斜方晶格子歪が極大値を持つことは疑問視される。

Figure 4 に示すように、酸素量を増加させても a 、 b の温度依存性に変化がないことは、超伝

導発現機構を解明するために非常に興味ぶかい。電気伝導の役割を担っている CuO_2 面に酸素加圧熱処理で酸素が侵入しないと考えられる。

Figure 5 に示すように、(006) 散乱強度が酸素加圧中で熱処理した試料のみ T_c 近傍から増加するのは、酸素が Cu-O 鎖に入らないとも考えられる。(110) のそれが変化しないことから明らかである。超伝導状態にある液体窒素温度では、第二種の格子歪は (hkl) 方向で変化しないが、(001) のものは減少する。このことは格子振動の異方性と密接に関連しているだろう。超伝導状態でも x 線干渉領域の大きさは、常伝導状態と比べて変化しない。本報告では、高温超伝導体 YBCO において酸素量化学量論比 x が超伝導発現機構に重要な役割を担っていることを明らかにした。

最後に、本研究の初期段階における萬伸一君の助力に感謝する。また、実験面での議論をしていただいた山谷和彦博士に感謝します。

References

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. **64** (1986) 189.
- 2) C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, E. J. Hung, and Y. Q. Wang : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 405.
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **27** (1988) L209.
- 4) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosude, S. Takekawa, and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L365.
- 5) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann : Nature **332** (1988) 138.
- 6) M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T. R. Askew, R. B. Flipper, K. J. Morrissey, U. Ghowdhry, and A. W. Sleight : Nature **33** (1988) 420.
- 7) For examples, see Superconducting Materials, edited by S. Nakajima and H. Fukuyama : JJAP Series 1, 1988.
- 8) D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava, and B. Batlogg : Phys. Rev. **B37** (1988) 2317.
- 9) G. Xino, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai, and C. L. Chien : Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1446.
- 10) J. Caba, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Reitman, S. M. Zahurak, and D. J. Werder : Nature **329** (1987) 423.
- 11) E. D. Specht, C. J. Sparks, A. G. Dhere, J. Brynstad, O. B. Cavin, D. M. Kroeger, and H. A. Oye : Phys. Rev. **B37** (1988) 7426.
- 12) Y. Iye, T. Tamegai, H. Takagi, and H. Takei : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1057.
- 13) K. Murata, K. Hayashi, Y. Honda, M. Tokumoto, H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada, and Y. Kimura : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1941.
- 14) W. I. F. David, P. P. Edwards, M. R. Harrison, R. Jones, and C. C. Wilson : Nature **331** (1988) 245.
- 15) P. M. Horn, D. T. Keane, G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, D. L. Kaiser, F. Holtzberg, and T. M. Rice : Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2772.
- 16) V. J. Emery : Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2794.
- 17) Y. Cuo, J. M. Longlois, and W. A. Goddard III : Science **239** (1988) 896.
- 18) R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, and A. Aharony : Zeitschrift fuer Physik **B71** (1988) 57.