



Title	Yba ₂ (Cu _{[1-x]Mx}) _{30y} (M=Mg, Zn, Ga)の結晶構造と常伝導・超伝導
Author(s)	藤原, 道朗; Fujiwara, Michio; 山谷, 和彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 147, 85-93
Issue Date	1989-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42193
Type	departmental bulletin paper
File Information	147_85-94.pdf



YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Mg, Zn, Ga) の 結晶構造と常伝導・超伝導

藤原道朗 山谷和彦

(平成元年 3 月 31 日受理)

Crystal Structure, Electrical Resistivity and Superconductivity in YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Mg, Zn, Ga) Systems

Michio FUJIWARA and Kazuhiko YAMAYA

(Received March 31, 1989)

Abstract

Measurements of lattice parameters, oxygen content, normal state resistivity, and superconducting transition temperature, T_c in YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Mg, Zn, Ga) systems reveal that there is a clear difference on crystal structure, the electrical and superconducting properties between the Ga-substitution system and the Mg- and Zn-substitution systems. The crystal structure of the Mg- and Zn-substitution systems are orthombic and Mg or Zn atom substitutes for Cu atom in the Cu2 site. With increasing concentration of Mg or Zn atom, T_c decreases rapidly, but the increase in ρ is extremely small. On the other hand, the crystal structure of the Ga-substitution system transforms from orthombic structure to tetragonal one at 5% Ga concentration and Ga atom substitutes for Cu atom in the Cu1 site. No long-range ordering of Cu1-O chain is found. With decreasing oxygen content, ρ increases extensively, but T_c decreases gradually. These results suggest that there are two-type carriers in YBa₂Cu₃O_y system; one plays an important role to the superconductivity and the other to the electrical conduction in the normal state.

1. ま え が き

YBa₂Cu₃O_y (以下 YBCO と略記する) が液体窒素温度 (77.3 K) 以上の超伝導転移温度 T_c (90 K) をもつ超伝導体であることが発見されて以来¹⁾, より高い T_c をもつ物質の探索とともに超伝導機構を明らかにする研究が勢力的になされてきた。その一つが YBCO を他の元素で置換し, その超伝導特性を調べる置換効果の研究である。Y を他の希土類元素で置換しても, その T_c はほとんど変化しないが³⁻⁵⁾, Cu を他の元素で置換すると T_c は低下することが知られている⁶⁻¹⁰⁾。YBCO の結晶構造は, 酸素欠損 3 層ペロブスカイト型で²⁾(図 1), Cu はその単位格子中に 3 つ存在する。2 つの Ba 面に挟まれるサイトを Cu 1 サイトと呼び, O との結合により b 軸方向に 1 次元的な Cu1-O チェンを形成する。そのため, 結晶の b 軸は a 軸より長くなり結晶系は斜方晶である。また, Y 面と Ba 面に挟まれるサイトを Cu2 サイトと呼び, O との結合により a 軸, b 軸両方

向に広がる Cu2-O₂面を形成する。最近の報告では、置換する元素によって置換されるサイトが異なり、Cu1 サイトに置換されると結晶転移が生じ、一方 Cu2 サイトへ置換されると結晶転移はないが T_c の減少が大きいことがわかった⁷⁻¹⁰。したがって、Cu2-O 面が酸化物超伝導体において重要な役割をしていると考えられている。

また、YBCO では T_c は酸素含有量 y に強く依存することが知られている。すなわち酸素含有量が減少すると Cu1-O チェンから O が欠損し結晶系は斜方晶から正方晶へ転移し、T_c は減少する¹¹⁻¹⁵。つまり、YBCO の T_c は Cu 置換効果によっても、また酸素含有量の減少によっても減少する。そのため、置換効果の研究を行う際には T_c の変化は酸素含有量を明らかにしたうえで求める必要がある。

本研究の目的は、Cu と比較的イオン半径が等しく、かつ安定した原子価を有する Mg,Zn,Ga を Cu と置換し、酸素含有量の変化を確立した上で T_c の Cu 元素置換効果を明らかにすることである。

2. 実 験

試料の作製および実験は、図 2 に示すプロセスに従って進めた。以下にそれらの詳細について説明する。

2.1 試料作製

試料 YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Mg, Zn, Ga: x=0~0.08) は、原料粉 Y₂O₃(信越化学社 99.9%),BaCO₃(和光純薬 99%), CuO (添川理化学 KK 99.9%), MgO(レアメタリック社 99.99%), ZnO(レアメタリック社 99.99%)および Ga₂O₃(レアメタリック社 99.99%) をそれぞれ調合し、焼成する固相反応法を用いて作製した。

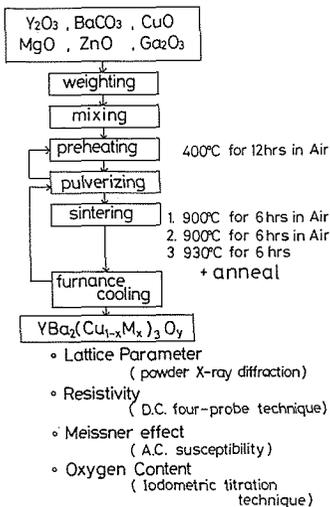


図 2 試料作製のプロセスと実験

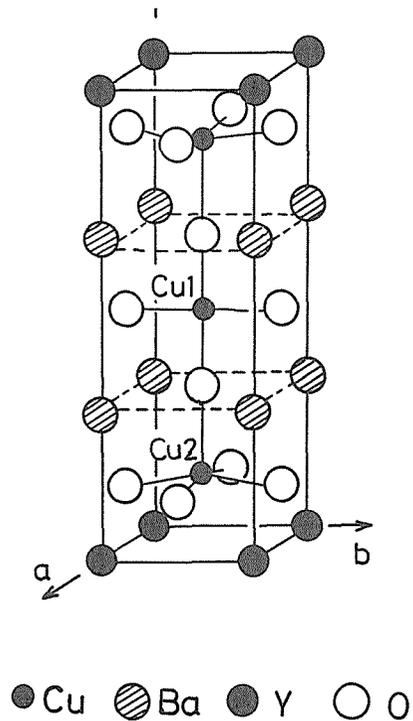


図 1 YBa₂Cu₃O₇ の結晶構造

また、作製過程の最後のアニール条件を変えることにより酸素含有量の異なる試料を用意した。

2.2 格子定数

格子定数は粉末 X 線回折法により求めた。用いた X 線は CuK α 線 ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) で、測定温度は室温である。また、回折角度 2θ は $7\sim 70^\circ$ である。

YBCO 超伝導体の結晶系は斜方晶であるため、測定によって得られる回折パターンの散乱ピークを指数付け (hkl) すると

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

の関係を満たす。また、Bragg の式より面間隔 d は

$$d = \lambda / 2\sin\theta$$

と、表される。2 式から格子定数 (abc) を最小自乗法により求

めた。

2.3 抵抗率

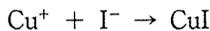
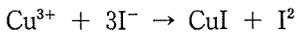
抵抗率は直流四端子法を用いておこなった。測定用試料はおよそ1×1.5×10 mm³の直方体で、それに4つの端子をAgペースト(デュボン社4929)で取り付けた。温度計はSiダイオード温度計(LAKE SHORE社DT-500-DRC)を用いた。試料のT_cは抵抗率の温度依存性から求められる。

2.4 交流帯磁率

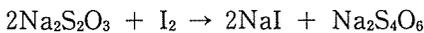
交流帯磁率は、およそ1×1×10 mm³に成型した試料を0.5 Oe, 4.14 kHzの交流磁場中に固定し相互誘導法により温度依存性を調べた。これは、常伝導状態にあるとき試料中を貫いていた磁束がT_c以下で超伝導状態になると磁束が排除されるマイスナー効果をインダクタンス変化により観測するものである。温度計はAg対Au+0.07 at%Fe熱電対(大阪酸素工業製)を用いた。抵抗率から求められるT_cは電流が抵抗の小さいパスを通るため試料中で最も高いT_cを観測することになる。しかし、マイスナー効果によって得られるT_cは試料全体の平均値を得ることができる。

2.5 酸素含有量

酸素含有量は、ヨードメトリー法を用いた。ヨードメトリー法とは、Cuイオンの平均原子価を定量分析する方法の一つである。試料YBa₂(Cu_{1-x}Mx)₃O_yの粉末を細かくすりつぶす。それを少量のヨウ価カリウム(KI)水溶液に溶かし、さらに窒素雰囲気中で塩酸(HCl)を加え試料粉末がなくなるまで溶かす。このとき、銅の価数に対応した量のヨウ素(I₂)が遊離する。



この溶液をすばやく0.1 N-チオ硫酸ナトリウム溶液(Na₂S₂O₃)で滴定する。



このように、溶液中のI₂の量を知ることにより試料中のCuイオンの平均原子価がわかる。YBa₂(Cu_{1-x}Mx)₃O_yにおいて、Y, Ba, Oは安定した原子価をもち、それぞれ3+, 2+, 2-である。また、置換元素に選んだMg, Zn, Gaも同様に2+, 2+, 3+である。したがって、電気的中性条件から試料の酸素含有量yを計算により求めることができる。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造

Mg, ZnおよびGa置換において、それぞれの系についての格子定数の置換量依存性を図3に示す。

無置換であるYBCO(y=6.96)の結晶系は斜方晶で格子定数はa=3.828 Å, b=3.891 Å, およびc=11.674 Åである。Zn, Mg置換系の結晶系は斜方晶で置換量の増加に対して変化していない。一方、Ga置換系では置換量5%で斜方晶から正方晶に変化している。これらの結果は、Maenoら⁷⁾, Xiaoら⁹⁾の結果と一致する。

斜方晶-正方晶の構造の変化はYBCOでは酸素含有量の減少によって生じることが知られている。酸素含有量が7.0より減少するとa軸の長さは長く、b軸の長さは短くなり、y=6.3のときa軸とb軸の長さは等しくなり((a+b)/2)正方晶に転移する¹⁶⁾。一方、c軸の長さは結晶系の転

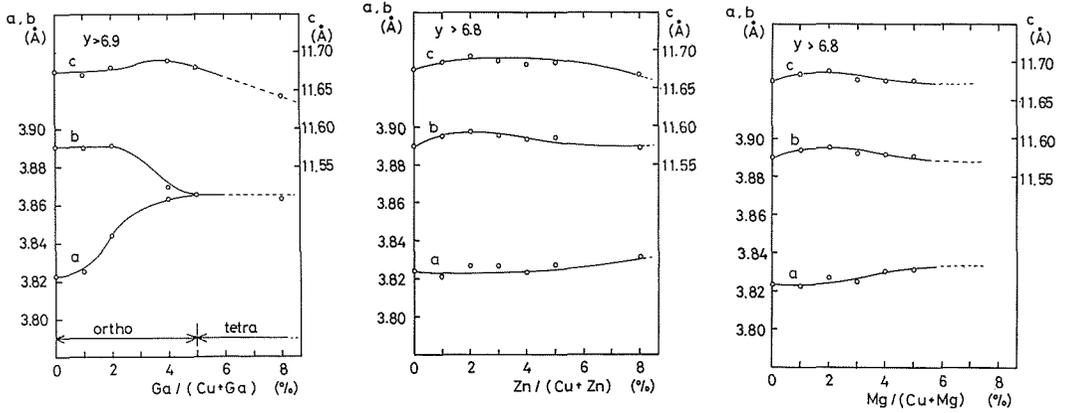


図 3 $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$ における格子定数の置換量依存性
(a) $M=Ga$ (b) $M=Zn$ (c) $M=Mg$

移に関係なく酸素含有量の減少とともに長くなる。これは、結晶中の酸素の欠損により c 軸方向の結合が弱くなったためと解釈されている¹⁷⁾。そのため、本実験で得られた Ga 5%置換で生じた斜方晶-正方晶の構造の変化は酸素含有量の減少によって誘発された可能性が考えられる。そこで、結晶系の違いが明瞭である置換量 5%の各置換系で格子定数の酸素含有量依存性を測定した。そ

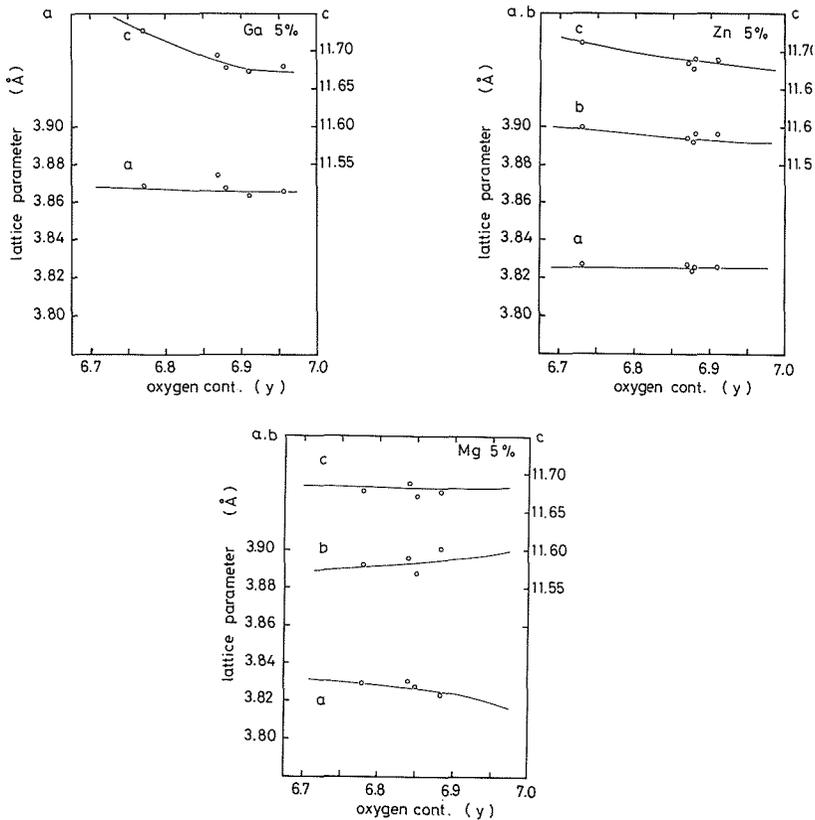


図 4 $YBa_2(Cu_{0.95}M_{0.05})_3O_y$ における格子定数の酸素含有量依存性
(a) $M=Ga$ (b) $M=Zn$ (c) $M=Mg$

の結果を図4に示す。

いずれの置換系においても酸素含有量が7.0から6.7まで減少しても結晶系に変化はない。つまり、Ga 5%置換による斜方晶-正方晶転移は酸素含有量が7.0と大きいにもかかわらず生じることから酸素含有量の減少によるものではなく置換効果そのものである結論される。これは、Gaを置換することによりCu1のまわりのOがランダムに占有し、Cu1-Oチェンの長距離秩序性を消失させていると考えられる。

以上のように置換元素によって結晶構造が異なるのは2つあるCuサイトへの置換サイトの選択性に起因するものと考えられ¹⁸⁾、現在、置換サイトの決定には中性子線回折データのリートベルト解析を用いた結果が報告されている¹⁹⁾。しかし、数%のCuの部分置換では置換量が小さく、サイトの決定はかなり困難であるようだ。

これまでCu1サイトへのみ置換する元素としてCo, Alが報告されている¹⁹⁾。これらの元素において置換量が増加すると結晶系が正方晶へ転移する。一方、Cu2サイトへのみ置換する元素にNiが報告されており、置換量を増加しても結晶系は斜方晶のまま転移しないがT_cの減少は大き

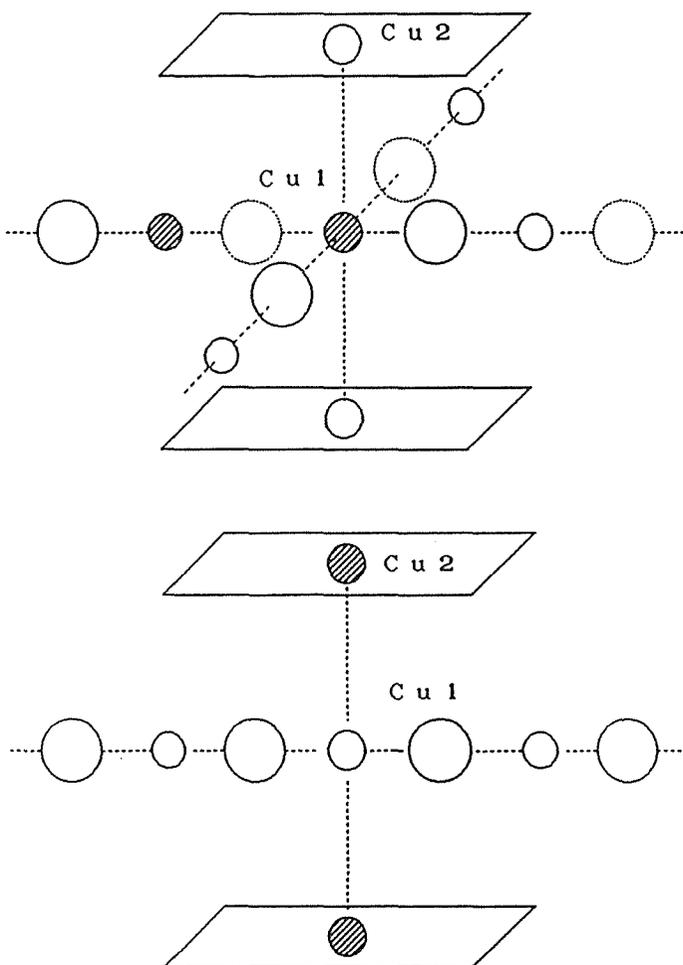


図5 YBa₂(Cu_{1-x}Mx)₃O_yにおけるCu置換サイトの結晶モデル
(a) Ga置換系 (b) Zn, Mg置換系

い¹⁹⁾。こうした置換効果の相違の類似性から Ga は Cu1 サイトへ、Zn, Mg は Cu2 サイトへ優先的に置換していると考えられる。実際、Zn において置換量 6% の試料で Cu2 サイトにのみ置換するという報告がある²⁰⁾。Ga 置換系と Zn, Mg 置換系のそれぞれについて Cu 置換サイトの結晶モデルを図 5 に示す。したがって、Ga 置換系では Cu1-O チェンの長距離秩序性の消失とともに Cu1 サイトの不規則性が大きい。また、Zn, Mg 置換系では Cu1-O チェンは存続しているが Cu2 サイトへ置換され、Cu2-O 面の不規則性が大きいと結論される。

3.2 電気抵抗と超伝導遷移温度

このように結晶構造の異なる 2 つの置換系について置換量 5% で酸素含有量の異なる試料の電気抵抗の温度変化を図 6 に示す。いずれの系においても酸素含有量が大きいと電気抵抗の温度依存性は金属的な振舞いをする。しかし、酸素含有量の減少とともに室温での抵抗率が増加し非金属的な振舞いを示す。抵抗率の変化は Ga 置換系で最も大きく、酸素含有量 6.77 の試料の抵抗率

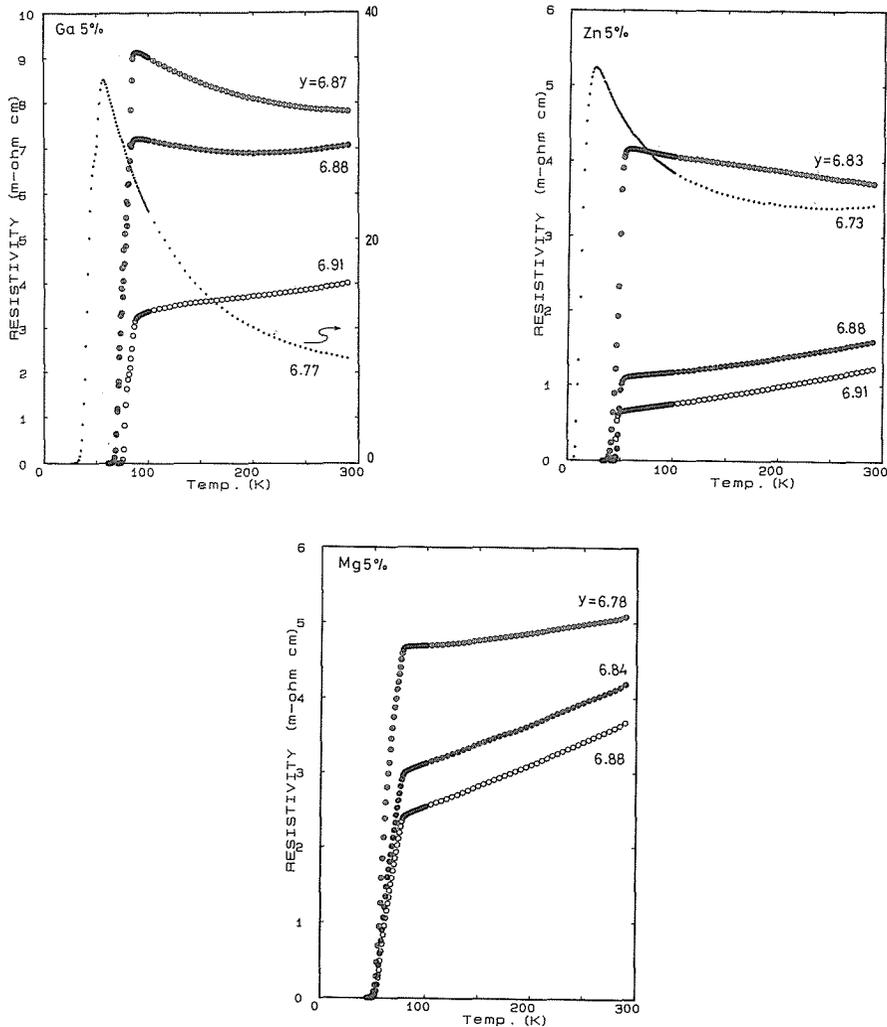


図 6 酸素含有量の異なる $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.95}\text{M}_{0.05})_3\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性
(a) $\text{M}=\text{Ga}$ (b) $\text{M}=\text{Zn}$ (c) $\text{M}=\text{Mg}$

は室温 (290 K) で 9.3 mΩ cm, 100 K で 22.5 mΩ cm である。これら電気抵抗の温度依存性から抵抗率および T_c の酸素含有量依存性を求めた。

図 7 に 290 K と 100 K の抵抗率の酸素含有量依存性を示す。290 K の抵抗率は、酸素含有量の減少に対してほぼ直線的に増加している。酸素含有量 7.0 に外挿したときの抵抗率が置換効果による抵抗率の変化を表している。Zn 5% 置換試料の抵抗率は YBCO のそれとほぼ一致する。Mg 5% 置換試料の抵抗率は Zn 5% 置換試料のそれより大きい。しかし、抵抗率の酸素含有量に対する変化率は Mg, Zn 5% 置換試料ではほぼ等しい。一方、Ga 5% 置換試料の抵抗率は酸素含有量が 7.0 のとき Zn, Mg 置換に比べ 3 倍ほど大きくなる。また、酸素含有量の変化に対する抵抗率の変化率も Zn, Mg 置換系のそれに比べ大きい。このように結晶構造の異なる 2 つの置換系では 290 K の抵抗率の酸素含有量依存性も異なっている。

すなわち、チェーン構造が消失することにより抵抗率が増加している。Ga 置換系では Cu1-O チェンの長距離秩序性が失われ、なおかつ Cu1 サイト置換による不規則性の増加が室温での抵抗率を増加させ、酸素含有量の変化に対して敏感になっていると考えられる。これら 2 つの置換系の違いは 100 K での抵抗率においてさらに顕著に表れている。

図 8 に T_c の酸素含有量依存性を示す。全ての系で T_c が一定となっているプラトーの領域が存在している。その領域の広さは、置換元素の種類によって異なるため置換効果による T_c の変化はそれぞれの置換系で酸素含有量のプラトー領域で比較しなければならないと結論される。

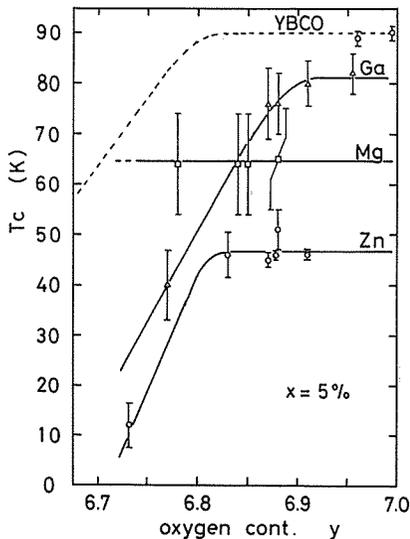


図 8 YBa₂(Cu_{0.95}M_{0.05})₃O_y における T_c の酸素含有量依存性

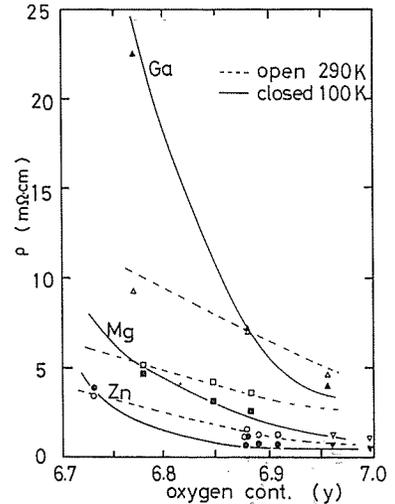


図 7 YBa₂(Cu_{0.95}M_{0.05})₃O_y における 290 K および 100 K での抵抗率の酸素含有量依存性

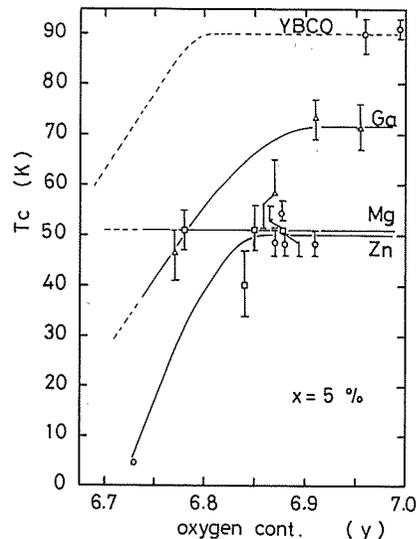


図 9 YBa₂(Cu_{0.95}M_{0.05})₃O_y におけるマイスナー効果による T_c の酸素含有量依存性

交流帯磁率測定によるマイスナー効果から T_c を求め、その酸素含有量依存性を図 9 に示す。電気抵抗から求めた T_c は電流が抵抗の小さいパスを通るため試料中で最も高い T_c を観測するのに対しマイスナー効果では試料全体の平均的な T_c を得ることができる。図 9 から YBCO の T_c は 90 K であるのに対し Ga 5% 置換で 20 K, Zn, Mg 5% 置換で 40 K 減少する。したがって、Cu1 サイトの不規則性よりも Cu2 サイトの不規則性の方が T_c を減少させる効果が大い。

4. ま と め

$YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$ ($M=Mg, Zn, Ga$) において Cu 原子への置換効果を調べた。酸素含有量 y , 超伝導遷移温度 T_c , 常伝導抵抗率 ρ および格子定数の一連の実験から Ga 置換系と Zn, Mg 置換系の 2 つに分けられる。

Ga 置換系

Ga は Cu1 サイトへ優先的に置換され、Cu1 サイトのまわりの O がランダムに占有することにより Cu1-O チェンの長距離秩序性が消失し、置換量 5% で斜方晶から正方晶に転移する。抵抗率は置換量の増加とともに、また酸素含有量の減少とともに急激に増加する。 T_c は 5% 置換試料で酸素含有量が 6.9 以上では一定で 70 K である。

Zn, Mg 置換系

Zn, Mg は Cu2 サイトへ優先的に置換され、Cu2-O 面の不規則性が大い。置換量が増加しても Cu1-O チェンの長距離秩序性は存続し斜方晶である。Ga 置換系に比べて抵抗率の変化は小さい。また、 T_c は広い酸素含有量領域 ($y > 6.8$) で一定である。しかし、その減少は大きく 5% 置換試料で 50 K である。

以上のことから常伝導状態の電気伝導に寄与するキャリアはおもに Cu1-O チェンの長距離秩序性の影響を受けることがわかった。一方、 T_c は結晶構造の変化とは関係がなく Cu2-O 面の不規則性の増加により減少する。つまり、 $YBa_2Cu_3O_y$ において 2 種類のキャリアが混在し超伝導の発現に寄与するキャリアはおもに Cu2-O 面により支配され、その面の不規則性は超伝導相互作用を減少させ、 T_c を大きく減少させると推論される。

謝 辞

本研究において種々御議論いただいた本研究室の阿部寛教授と芳賀哲也助手に感謝します。

X線回折は北海道大学工学部応用化学第 5 講座所有の X線回折装置を使用した。協力していただいた小平教授をはじめとする研究室のみなさんに感謝の意を表します。また、ヨードメトリー法に関する資料をいただいた NTT 基礎研究所木下恭一氏に感謝します。なお、この研究は文部省科学研究費重点領域研究「超伝導発現機構の解明」の援助を受けたものである。

参 考 文 献

- 1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908
- 2) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. von Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Sierist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak and G. P. Espinosa: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1676
- 3) P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Foster and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1891

- 4) G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin and C. L. Chien: Solid State Commun. **63** (1987) 817
- 5) J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Vogel: Phys. Rev. **B36** (1987) 226
- 6) G. Xiao, F. H. Steitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien: Phys. Rev. **B35** (1987) 8782
- 7) Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita: Nature **328** (1987) 512
- 8) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 2087
- 9) G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai and C. L. Chien: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1446
- 10) T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Hirabayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) 354
- 11) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder: Phys. Rev. B **36** (1987) 5719; Nature **329** (1987) 423
- 12) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and M. S. Kleefisch: Phys. Rev. **B36** (1987) 3608
- 13) M. Tokumoto, H. Ihara, T. Matsubara, M. Hirabayashi, N. Terada, H. Oyanagi, K. Murata and Y. Kimura: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1565
- 14) T. Kajitani, K. Oh-ishi, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Hirabayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1144
- 15) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1156
- 16) W. R. McKinnon, M. L. Post, L. S. Selwyn, G. Pleizier, J. M. Tarascon, P. Barboux, L. H. Greene and G. W. Hull: Phys. Rev. **B38** (1988) 6543
- 17) A. Ono and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1043
- 18) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 649
- 19) たとえば Y. Syono, A. Tokiwa, M. Kikuchi, K. Kusaba, R. Suzuki, T. Kajitani, D. Shindo, N. Kobayashi, O. Nakatsu and Y. Muto: Jpn. J. Appl. Phys., Series 1 Superconducting Materials (1988) P42
- 20) G. Xiao, M. Z. Cieplek, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne and J. A. Gotaas: Nature **332** (1988) 238