総 説

$Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ の合成と物性の基礎

(京大化研) 高野幹夫

Mikio Takano: Preparation and Properties of $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$.

A group of researchers belonging to a few different universities has been formed to study $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ and related oxides from various aspects and to develop new systems. Phase diagram of the Ba-Sr-Y-Cu-O system has been drawn and microstructure formed on cooling at various rates from the molten state, preparation of fine powder, complex susceptibility of powder and sintered pellets, microscopic structure observed by TEM and Mossbauer spectroscopy of ^{57}Fe impurity, surface chemical composition, and effects of the application of high oxygen pressure ($\sim 10^8 Pa$) have been studied for the $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ and some related systems. For the development of new systems, we are trying to prepare two dimensional lattices of MO_2 (M: transition metal ions with $S=1/2$) sandwiched by or sandwiching acceptor layers containing highly charged transition metals.

(Received December 9, 1987)

I. はじめに

筆者は、東から順に並べると三重大大学、京都大学、甲南大学および岡山大学の幾つかの研究室にわたるグループに属している。我々の目的は、 $Ba_2YCu_3O_7$ に代表される一群の超伝導体の化学をできるだけ広い観点から理解すること、さらには新しい系を開発することである。主な結果は、本誌に個別に発表されるので、ここでは概略のみ述べる。

II. 相図的研究、微粒子の作製

$Ba_2YCu_3O_7$ といえどもBa-Y-Cu-O 4元系中の1つの化合物に過ぎない。純粋な多元系化合物を作製するのは一般に極めて難しく、それを取り巻く他の組成の化合物が微量存在するのが普通である。不純物は、一般に主成分相粒子の粒界に存在するので、焼結体としての電気的性質は不純物により大きく左右されかねない。相図の作製は、このような意味で、また新しい系を開発する努力の一環として非常に重要である。我々は、Ba-Sr-Y-Cu-O系の相図を作製してきた。Srを加えたのは、 $BaCuO_2$ と $SrCuO_2$ が全く異なる構造をとることから、生成する化合物群が格段に豊富になることを予想したからである。幾つかの新しい化合物を見出し、現在それらの構造と物性を調べている。

$Ba_2YCu_3O_7$ 相の融解、凝固現象は、単結晶作製および焼結体の高密度化を試みるときにはよく調べ上げておかねばならないものである。1200℃で液相を発生させ、異なった冷却速度で凝固させたときの組織観察を行ない、初晶の BaY_2CuO_5 と液相の包晶反応により $Ba_2YCu_3O_7$ の生成することを見出した。

また、しゅう酸塩共沈物を出発物とする微粒子の作製を試み、生成粒子の組成、形態の熱処理温度による変化、熱分解過程を調べた。

III. 微細構造

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の構造は、BaとYをAサイトに秩序配列させたペロブスカイトに酸素欠陥を導入したものを見なすことができるが、その絶対量と変化量は共に非常に大きい。酸素含有量の変化は、遷移金属イオンの電子状態の変化を呼び、次々と異なった欠陥の秩序構造が現れるのが普通であるが、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ については、 $\delta = 0$ と1の「理想的」な組成での欠陥構造は確立されたといえるのに対し、広い中間領域については、面内の1軸に沿った周期が倍になった構造が、電子線回折により不特定の δ 値に対して示唆されているのみである。一方、 T_c の δ 依存性から $T_c \sim 60\text{K}$ の中間相が存在すると言われているが、特有の欠陥秩序構造をもつものであるか否か、十分明らかではない。

また、 δ 値が、同一粒子内でも完全に均一ではない。 $\delta \simeq 0.1$ の斜方晶の双晶組織の中に、一部分、正方晶に留まっている領域がTEM観察により見出された。その形態は、余程注意しないと斜方晶双晶の1つとしか見えないものである。このような「構造」は、酸素の吸収と拡散、温度の低下による斜方晶への転移時の双晶組織の形成などのメカニズムと関連しているはずであり興味深い。このような不均一性は、当然臨界電流密度などの超伝導特性を大きく左右し得るものであろう。

このように、酸素欠陥の分布には、単位胞スケールでも数百Åに及ぶスケールでも、「不均一性」に関する問題が多い。

数%のCuをFeやCoで置換すると、X線や中性子回折図形が正方晶に変化することが既に知られている。酸素欠陥の秩序分布が低濃度の不純物により短距離化してドメイン構造が生じ、その径が不純物濃度により100Åから特定できなくなる程の小ささまで変化することを、我々は $\text{SrFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{2.5+x}$ 系で経験している。Fe、Coによる変化もこれと同質のものであると考え、TEM観察を進めている。酸素分圧を1気圧～100気圧の範囲で変化させ、300°Cで処理した試料のメスバウア効果の測定によれば、酸素含有量が増す程Cu(1)サイトを占める Fe^{3+} の割合が大きくなる。そして、 T_c はその場合に高い。詳しい議論は避けるが、この結果を、我々はCu(2) O_2 格子の純度がFeをはき出して上がることに由来しているものと考えている。

IV. 複素帯磁率

T_c 近傍での電気抵抗と複素帯磁率の温度変化には、焼結体試料の問題点が明確に現れる。超伝導「粒子」間が、非常に弱く結合されているに過ぎない点である。非常に狭いポイド、薄い不純物相のようなものから、強い異方性と短いcoherence lengthという本質的な特性に基づくものまで様々な原因を考えることができるが、まだ明確には特定できない。

V. 新しい系の探索

新しい系の探索は、既に知られている系の超伝導性の機構がまだ十分明らかでないから難しい。自分なりの荒っぽい考え方から出発して、当たれば幸いと試みる他ない。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ に共通するものを浅学ながら抽象化してみると、強い反強磁性相互作用を及ぼしあう異方性の小さい $S = 1/2$ のスピンをもつ遷移金属イオンを含む2次元格子、それに近く配置されたアクセプターがつくり出すホール（多分、2次元格子内のアニオン位置）が浮かぶ。これまでの我々の、異常な原子価状態にある遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物に関する経験をもとに、新しい系を探索する努力を始めている。