研 究

Fe 置換 YBCO 系における斜方晶相の安定化と超伝導特性②
—— 微 視 的 構 造 ——

京都大学理学部 勝山 茂, 上田 寛, 小菅 皓二

Shigeru Katsuyama, Yutaka Ueda and Koji Kosuge : The Stabilization of the Orthorhombic Phase and the Superconducting Properties in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ Prepared by a New Method.

② Microscopic Structure.

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ with the orthorhombic structure was prepared in the wide composition range ($0 \leq x < 0.15$) by heating in pure N_2 gas followed by annealing in O_2 gas below 400°C . The stabilization of the orthorhombic phase was discussed in terms of the arrangement of Fe ions in the Cu1-O planes. ^{57}Fe Mössbauer measurements were performed on the five samples of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$ which were prepared by the different thermal treatments. As the results, Fe ions occupy both Cu1 and Cu2 sites and the substitution of Fe ions for Cu ions in the Cu2 sites is little affected on the superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. (Received December 2, 1988)

緒言 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ において、窒素中高温で加熱して酸素を抜いた後低温で再び酸素を入れるという熱処理により $x = 0.12$ (Fe 12 %) まで斜方晶のものが得られ、これらは 90 K 近い $T_c(\text{on set})$ を示すことを①で報告した。それでは、この様に熱処理の違いによって得られる試料の構造や物性などが違ってくるのは何故か。それはおそらく置換された Fe をとりまく環境の違いにあると考えられる。たとえば Fe イオンは 2、4 配位といった低酸素配位よりも 5、6 配位のような高酸素配位を好むが、空気中あるいは酸素中で高温より徐冷した試料においてマイクロドメインが生成するのはその一つの現れである。すなわち、Fe イオンは自分の置かれた環境（酸化雰囲気か、還元雰囲気か）に応じて、その環境下で一番安定な状態になろうとする。従って、試料に異なった熱処理が加えられれば、その違いが Fe の状態を変化させ、全体としての構造、物性の変化となって現れてくると考えられる。そこで、Fe イオンのミクロな状態を調べるため、 ^{57}Fe メスbauer 分光実験を行い、Fe イオンの酸素配位という立場から Fe イオンの分布状態と結晶構造の関係について考察した。また、その結果得られた結論より、Cu2 サイトへの不純物としての Fe の置換はこの物質の超伝導にはあまり影響を及ぼさないという重要な点が判明した。

実験と結果及び考察 ^{57}Fe メスbauer 分光実験は Fe を 4 % 含む、5 種類の異なる熱処理を加えた試料について室温で行った。Fig. 1 にそのスペクトルを示す。ここで、(1)～(5) の場合の熱処理法は次のとおりである。

- (1) 酸素中 850°C より室温まで徐冷する。
- (2) (1) の処理のあと、空気中 950°C より液体窒素中へクエンチする。
- (3) (1) の処理のあと、窒素中 800°C で 20 時間加熱し、室温まで徐冷する。
- (4) (2) の処理のあと、酸素中 400°C 以下で焼鈍する。
- (5) (3) の処理のあと、酸素中 400°C 以下で焼鈍する。

(1) は通常行われている熱処理であり、(2)、(3)は還元雰囲気中で酸素を抜いたものの、(4)、(5)はそのあと低温で再び酸素を入れたものである。(1)、(2)、(3)は正方晶、(4)、(5)は斜方晶である(①参照)。超伝導を示すのは(1)、(4)、(5)で $T_c(R=0)$ はそれぞれ 76.5 K、73.5 K、78.0 K である。各々のスペクトルは(2)、(3)の場合は6本に磁気分裂した1つと、2本に四極子分裂した2つの計3成分より、また、(1)、(4)、(5)は2本に四極子分裂した3成分よりなると解析される。各々の成分のIS、QS、内部磁場及び強度比を Table 1 に示す。

(1)~(5)において3成分の強度比は変化するがISおよびQSはあまり変化しないという特徴がある。

次に、どの成分がどのサイトのどの様な状態の ^{67}Fe に対応するのかが問題である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ のNMRの研究から反強磁性状態でCu2サイトは磁

Fig.1 Mössbauer spectra for the five samples of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$ prepared by the heat treatment (1)~(5).

- (1) slowly cooled from 850°C in O_2 .
- (2) quenched into liq. N_2 from 950°C in air.
- (3) heated at 800°C for 20h followed by slow cooling to room temperature in N_2 .
- (4) after the treatment (2), annealed at 400°C for 10h, at 300°C for 10h followed by slow cooling to room temperature, in O_2 .
- (5) after the treatment (3), annealed at 400°C for 10h, at 300°C for 10h followed by slow cooling to room temperature, in O_2 .

Table 1 Mossbauer parameters at room temperature.

SAMPLE	IS (mm/s)			QS or H_i^* (mm/s) (kOe)			Relative Intensity			$T_c(R=0)$ (K)	Crystal Structure
	I	II	III	I	II	III	I	II	III		
(1)	0.02	-0.03	0.35	1.90	1.08	0.60	33	56	11	76.5	Tetra
(2)	0.07	-0.01	0.44	2.07	0.53	295*	55	26	19	semicon	Tetra
(3)	0.08	0.15	0.45	2.00	0.86	315*	31	33	36	semicon	Tetra
(4)	0.02	-0.02	0.33	1.87	1.03	0.56	11	68	21	73.5	Ortho
(5)	0.03	0.00	0.32	1.95	1.04	0.54	3	59	38	78.0	Ortho

気的なものに対し、Cu1 サイトは非磁性であることが判明している¹⁾。それ故、反強磁性である (2)、(3) においては 6本に分裂した成分は Cu2サイトに置換された ^{57}Fe から、その他は Cu1サイトにあ
る ^{57}Fe からのものであると考えられる (このことは那須等の結果²⁾とも一致している)。次に、常
磁性状態ではこれらの成分がどの 2 本に分裂した成分に対応するのかが問題となるが、強度比と IS
の値から判断して Table 1 に示すように対応づけられる。ここで、強度比の比較から、(2)→(4)、
(3)→(5) の段階で Cu1 と Cu2 サイトにおける Fe の分布割合に変化はなかったといえる。Cu1 サ
イトに置換されたものについては、

こういった状態に対応しているのか
判断するのは困難であるが、傾向と
しては酸素欠損の多い試料ほど I の
相対強度が強く、また、(4)、(5)の
ように、高温で一度酸素を抜いてか
ら、低温で再び酸素を入れる熱処理
により得られた試料では、I の強度
が弱くなる。また、(1) のように空
気中あるいは酸素中で高温より徐冷
して得られた試料では、Feの濃度が
増加するにつれて I の相対強度が小
さくなっていく²⁾。これらから判断
して、I は酸素配位数の小さい状態
の ^{57}Fe から、II は酸素配位数の多
いもの及びクラスター化した ^{57}Fe
からのものといえるかもしれない。
メスbauer効果の結果からいえる
一つの重要な点は、Cu2 サイトに置
換された Fe の割合は、還元雰囲気
で処理するほど多くなっていて、(1)、
(4)、(5) ではそれぞれ全 Fe 量の
10%、20%、30% となっている。

(5) のように、窒素中高温で加熱
して酸素を抜いた後、酸素中低温で
焼鈍して再び酸素を入れるという熱
処理により得られる斜方晶の試料は、
一度高温まで温度を上げると正方晶
に戻ってしまうということを、①に
おいて述べた。そこで、斜方晶から
マイクロドメインによる正方晶に戻
る過程をもう少し詳しく検討するた
め、次のような実験を行った。Feを

Fig.2 Step diagram of heat treatment.

Fig.3 Lattice parameters vs annealing temperature T_A for the samples with $x=0.04, 0.06$ and 0.10 in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$.

4、6、10% 含む試料を合成し、(5)と同じ熱処理を施して斜方晶のものを得た。これを、Fig.2 に示したように酸素中において 10 °C/分で昇温し、ある温度 T_a で 15 分アニールした後、3 °C/分で室温まで降温して室温において X 線回折により相同定を行うといった操作を、アニール温度 T_a を変えて行った。Fig. 3 にアニール温度 T_a とこの熱処理を終えた試料の格子定数の関係を示す。いずれの Fe 濃度の試料もアニール温度 T_a がある温度以上になると正方晶に戻ってしまうことがわかる。その温度は Fe の濃度によって異なり、4、6、10 % Fe の時、それぞれ 840、770、670 °C であり、Fe の濃度が増えるに従ってより低温で正方晶に戻っている。

以上の実験結果をもとに Fe イオンの分布と結晶構造の関係すなわち、 $x = 0.12$ までも斜方晶のものが得られる成因について検討した。Fig. 4 (a)は、空気中あるいは酸素中において高温より徐冷して得られた試料の Cu1 面上における原子配列を模式的に示したものである。図は Fe を 4 % 含んだ試料の場合を示しており、Cu2 面に入っている Fe イオンは考慮していない（従って、Cu1 サイトの Cu の 12% が Fe に置換されていることになる）。Fe イオンは Cu1 サイトにランダムに分布し、Fe は 5 ないし 6 配位を好むため、Fe イオンのまわりの本来空である a サイトにも酸素が入り、Cu-O 鎖が交差してマイクロドメインが生成する。一つ一つのドメインは斜方晶であるが、ドメインのサイズが小さいため、X 線回折では正方晶と同定される。

次にこの状態から酸素を抜いていく。高温でしかも還元雰囲気では、Cu1 サイトの Fe イオンの一部は Cu2 サイトに移動するが、メスbauerの結果から考えて大部分の Fe イオンは Cu1 サイトに残っている。Fe イオンは 5、6 配位のような高酸素配位をとるから Cu1 サイトの Fe イオンのまわりの酸素はこのような還元雰囲気でも残っているだろう。Fig. 4(b)はこのような状態を示している。この場合 Cu1 面内での Fe イオンはランダムで変わらないとし、また、Cu2 面に移動した Fe イオンは考慮していない。このような状態で再び酸素を取り込ませるとそれは Fig.4 (a)にもどり正方晶となり斜方晶とはならない。ところで、この図に示された状態よりもより酸素量の少ない状態で Fe イオンが高酸素配位をとることができる場合がある。それは、Fig.4 (c) のように Fe イオンがクラスター化することである。そうすれば、より少ない酸素でより多くの Fe イオンが高酸素配位をとることが可能になる。それ故、より強い還元雰囲気にさらされた場合、このような Cu1 サイトの Fe の分布状態の方がランダムに分布するより適している。おそらく、窒素ガス中 800 °C のような還元雰囲気ではこういったクラスター化が実現しているものと思われる。この状態に 400 °C 以下のような低温で焼鈍して酸素を再び取り込ませると、このような低温では Fe イオンの移動は起こりにくと考えられるから、Fe イオンの分布状態はそのまま Fig. 4 (d) のような状態になるであろう。図から明らかな様にこの場合、斜方晶の領域が Fig. 4 (a) に比べてかなり広く、それ故、X 線回折では斜方晶と同定されることになる。このように考えると、(4)、(5) のメスbauer スペクトルが Fe 濃度が高い試料のスペクトルに似ているという結果と一致する（Fe イオンが集中している状態は Fe 濃度が高くなるほど実現される確率が高くなる）。また、Fig. 3 の結果は次のように説明できる。温度を上げる前は Fig. 4 (d) のように Fe イオンがクラスター化した状態になっている。この状態から温度を上げていくと Fe イオンの拡散が起り、Fe イオンは均一に分布する様になる。Fe イオンの分布が均一になるとマイクロドメインが生じ正方晶になる（マイクロドメインの生成）限界濃度に達するのはもとの Fe の濃度が高いほどより低温で実現されると推測される。事実、Fe 濃度の高いものほど低いアニール温度で正方晶に戻っている。

Fig. 4 Schematic drawings of the Cu1-O plane in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$. The solid circles, open circles and solid squares represent the Cu ions, oxygen ions and Fe ions, respectively.

(a) Microdomain structure. This is formed on the condition of slow cooling from high temperature in air or O_2 . Fe ions are distributed at random.

(b) Deoxidized state of (a). The distribution of Fe ions is the same as (a).

(c) Clustering of Fe ions.

(d) Oxidized state of (c). Microdomain structure is not formed.

以上、熱処理法を変えることにより Fe の全体濃度は同じであるが、その分布状態の異なる 2つの試料を得ることができたわけであるが、これらは超伝導特性の不純物効果についての知見をうる格好の材料である。もう一度、2つの試料の特徴をまとめると、Table 2 のようになる。重要な点は、伝

Table 2 Comparison between Sample 1 and Sample 2 of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$.
Sample 1 was obtained by slow cooling from 850°C in O_2 .
Sample 2 was obtained by reducing at 800°C in N_2 followed by annealing below 400°C in O_2 .

	Distribution ratio of Fe ions		Tc(R=0)	Crystal Structure
	Cu1 site	Cu2 site		
Sample 1	90% (random distribution)	10%	76.5K	Tetragonal (microdomain)
Sample 2	65% (clustering)	35%	78.0K	Orthorhombic

導を担っていると思われる Cu2 サイトにより多く Feが入っているにもかかわらず、試料2のほうが T_c は高いということである。このことは Cu2 サイトへの Fe の置換はこの物質の超伝導特性にはあまり影響を及ぼさないということを物語っている。両者にはもう一つ Cu1 サイトの Fe の状態（ランダム分布かクラスター化しているか）による、正方晶か斜方晶かという違いがあり、このことは超伝導には Cu1 サイトのミクロな構造が重要な役割を果たしていることを示している。しかしながら熱処理を変えた時に酸素量とか、キャリアー濃度とかが変化している可能性があり、それが主に超伝導特性を支配している可能性もあり、それらを調べるため現在準備中である。

おわりに、メスbauer効果の測定及び解析に御協力くださった京都大学化学研究所 高野幹夫助教授、藤井達生氏に対し厚くお礼申し上げます。

文献

- (1) H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda and K. Kosuge: J. Phys. Soc. Japan 57(1988)2659
- (2) 私信