(Ca, Y) (La, Ba)₂Cu₃O_y の状態図と超伝導特性

京都大学理学部 小嶋 信貴, 上田 寛*, 吉村 一良, 小菅 皓二

Nobutaka Kojima, Yutaka Ueda, Kazuyoshi Yoshimura and Koji Kosuge: Phase Diagram and Superconductivity of (Ca,Y)(La,Ba)₂Cu₃O_y

The samples of (Ca_xY_{1-x})(La_xBa_{2-x})Cu₃O_y were prepared by firing at 900~950°C in flowing O₂ gas. The X-ray diffraction pattern showed that the sample was solved in a single phase of orthorhombic structure with x=0~0.3 and of tetragonal structure with x=0.4~1.0. All the samples showed superconducting transitions between 70K and 95K on both electrical resistivity and magnetic susceptibility. A sharp superconducting transition with $\Delta T=2K$ was observed at 80K in the sample with x=1.0, i.e., CaLaBaCu₃O_y. In the intermediated composition range, the samples showed broad superconducting transitions with two step drops of resistivity at about 80K and 90K, implying the coexistence of 80K- and 90K-class superconducting phases with a microscopic scales of textures.

(Received June 6, 1989)

1) 緒言

酸化物超伝導体YBa₂Cu₃O_yが発見されてから化学的見地からも物理的見地からもさまざまな研究が進められ、その結果、構造も明らかにされてきた。また、各原子が占める位置に別の原子を置換することによる超伝導特性の変化もいろいろと発表されてきた。YおよびBaをCaまたはLaで置きかえたY(Ba_{1-x}La_x)₂Cu₃O_y, (Y_{1-x}Ca_x)Ba₂Cu₃O_y, Ca(La_{1-x}Ba_{1+x})₂Cu₃O_yなどの系が報告されているが⁽¹⁾⁽²⁾、それによると、BaをLaで置換したY(Ba_{1-x}La_x)₂Cu₃O_yではX=0.5まで単相であり、したがってBaの1/2がLaに置き換わる。また、YをCaで置換した(Y_{1-x}Ca_x)Ba₂Cu₃O_yではX=0.2までしか単相とならず、さらにYをCaで置換していくと不純物としてBaCuO₂が現れ、これは、YBa₂Cu₃O_yのYとCaがあまり置き換われないことを示している。一方、Y, BaをCa, Laと1.0ずつ置き換えたCaLaBaCu₃O_yが存在することから、CaとLaを同時に置換していくと、全域で固溶するのではな

Fig.1 Lattice parameters, a, b and c plotted against x in (Ca_xY_{1-x})(La_xBa_{2-x})Cu₃O_y.

* 現在東京大学物性研究所

いかとの予想をたて本研究を行った。その結果、やはり Y, Ba を Ca, La で同時に置換すると、全域で固溶することが明らかになった。本論文では、Ca と La を同時に置換した $(\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x})(\text{La}_x\text{Ba}_{2-x})\text{Cu}_3\text{O}_y$ の状態図および超伝導特性に与える置換による影響について報告する。

2) 実験方法

原料として純度 99.99% の CaCO_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , BaCO_3 , CuO の粉末を所定量混合しペレット状に成型し、まず空气中 900℃ での焼成と放冷および珪藻の乳鉢での粉碎混合を数回くりかえす。この段階ですでに、Ca と La の含有が比較的少ない試料は充分反応が進んでいるが、Ca と La の含有が比較的多い試料は不純物相が残っている。そこで、酸素中で 900℃ から 950℃ の間のそれぞれの試料に適当な温度で 12 時間再び焼成し充分反応を進ませた後徐冷し (5℃/分)、400℃ で 10 時間焼鈍し、その後再び徐冷した (5℃/分)。このようにして作成した試料について、X 線回折・電気抵抗・帯磁率測定をおこない、その固溶域および超伝導特性を検討した。また、電気抵抗測定は、通常の四端子法でおこなった。

3) 結果と考察

X 線回折によると、 $X < 0.7$ の試料で完全な単相が得られ、それ以上の試料でもほぼ単相 (含有不純物相 1% 以下) が得られた。それらの格子定数の変化を Fig. 1 に示す。 $X \leq 0.3$ の試料の結晶構造は斜方晶であるが、 $X \geq 0.4$ の試料の結晶構造は正方晶である。格子定数は斜方晶から正方晶への変化に伴いとびを示すが、それ以外はなめらかに変化し、全率固溶系を形成しているとおもわれる。

Fig.2 Temperature dependence of electrical resistivity for $(\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x})(\text{La}_x\text{Ba}_{2-x})\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Fig.3 Temperature dependence of magnetic susceptibility for $(\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x})(\text{La}_x\text{Ba}_{2-x})\text{Cu}_3\text{O}_y$.

次に、電気抵抗および帯磁率測定の結果を示す。Fig. 2は、各組成の電気抵抗の温度依存を示した図である。全ての試料について、70 Kから95 Kの間で超伝導転移がみられ、 T_c (on set) は、 X の値が増すに従って、つまりCaとLaの置換した量が増えるにつれて徐々に低下していく。ゼロ抵抗温度は $X=0.1$ の78 Kから $X=0.3$ の72 Kまで一旦低下するが、そこからまた徐々に上昇していき $X=1.0$ の79 Kにいたる。また、中間組成領域では約80 Kと90 Kでの2段階に電気抵抗が落ちているようにみえる。

Fig. 3は、各組成の帯磁率の温度依存を示した図である。帯磁率の T_c (on set) は電気抵抗のゼロ抵抗温度と同様に $X=0.3$ の70 Kまで一旦低下し、そこからまた徐々に $X=1.0$ の76 Kまで上昇する。その間、帯磁率、電気抵抗ともにCa, Laを置換するに従って超伝導転移の様子が $X=0.3$ までだんだんブロードになっていき、その後、 $X=0.4$ からは再びシャープになっていく。

これらの電気抵抗と帯磁率測定の結果をまとめるとFig. 4のようになる。 $X=0.3$ までは、結晶構造は斜方晶で、 $X=0.4$ 以上では結晶構造は正方晶になっているが、そのあたりを境に超伝導転移幅 ΔT_c が減少していく。すなわち、斜方晶-正方晶境界領域のあたりで超伝導転移が $\Delta T_c \geq 20$ Kと最もブロードになっていて、そこから離れていくにつれて徐々にシャープになっていき、 $X=0$ と1.0の両端では、 ΔT_c =数Kとかなりシャープになっている。このことは、この固溶系の両端に規則構造が存在する、すなわち $YBa_2Cu_3O_y$ のほかに $X=1.0$ に規則構造が存在することを示唆しており、電子顕微鏡観察の結果を支持している⁽³⁾。

また、中間組成領域では、電気抵抗は約80 Kと90 Kでの2段階変化を示すことから80 K級と90 K級の超伝導相の二相共存も考えられる。この系では、Laが含まれてないと、Caはわずかしこ固溶しないが、Laを同時に置換していくことにより、Caが固溶することからも考えて、ミクロにみると、 $YBa_2Cu_3O_y$ に近い組成の90 K級超伝導相と $CaLaBaCu_3O_y$ に近い組成の80 K級超伝導相が非常に微細にインターグロウした二相共存であるためにX線では区別できないとも考えられる。あるいは、一相ではあるがミクロにみると $YBa_2Cu_3O_y$ に近い組成と $CaLaBaCu_3O_y$ に近い組成に分布していてそのために電気抵抗は二段階に変化するとも考えられる。

4) まとめ

$YBa_2Cu_3O_y$ において、YサイトをCa単独なら置換しにくい、BaサイトをLaで同時に置換すると、Caが全てYと置換することが明らかになった。その場合、格子定数の変化は滑らかである。

電気抵抗や帯磁率の超伝導転移の様子からみて、 $X=1.0$ に対応する組成ですでに言われているようにBaとLaとOの規則配列による超格子構造の存在が考えられる。

また、中間組成領域では2段階のステップ状に電気抵抗が落ちているよ

Fig.4 Composition (x) dependence of T_c : the symbols $\square, \bullet, \triangle$ represent R(on set), R(zero) and χ (on set), respectively.

うにみえることから、YBa₂Cu₃O_yに近い組成の90 K級超伝導相とCaLaBaCu₃O_yに近い組成の80 K級超伝導相が非常にミクロにインターグロウズしている二相共存の可能性も考えられる。

参考文献

- (1)Y.Tokura, J.B.Torrance, T.C.Huang, and A.I.Nazzari: Phys. Rev. B,38 (1988),7156.
- (2)A.Tokiwa, Y.Syono, M.Kikuchi, R.Suzuki, T.Kajitani, N.Kobayashi, T.Sasaki, O.Nakatsu, and Y.Muto: Jpn.J.Appl.Phys.,27 (1988),1009.
- (3)A.H.Carim, A.F.de Jong, and D.M.de Leeuw: Phys. Rev. B,38 (1988),7009.