研 究

新しい銅酸化物超伝導体

青山学院大学理工学部 澤 博, 小原 和彦, 秋光 純

Hiroshi Sawa, Kazuhiko Obara, Jun Akimitsu: A New Family of Superconducting Copper Oxides : $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$ (Ln : Nd, Sm, Eu, Gd)

A new family of high- T_C superconductors $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$ (Ln : Nd, Sm, Eu, Gd) has been found by resistivity and magnetization measurements. The highest onset transition temperature is about 48K. The structure is proposed on the basis of electron diffractions and Rietveld analysis of powder X-ray diffraction data. (Received June 7, 1989)

I はじめに

現在までに発見されている銅酸化物超伝導体は“酸素に取り囲まれた銅の配位”という観点からみると以下の3種類に大別される。第一に $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ に代表される6配位の8面体構造、第二に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ に代表される5配位のピラミッド構造、第三が最近発見された電子キャリアの $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_{4-y}^{1)}$ にみられる4配位の平面構造である。我々のグループが発見した Nd-Ce-Sr-Cu-O系の超伝導体²⁾は、全ての銅原子がピラミッド型の配位をしている。この結晶構造は、 K_2NiF_4 型(T-type)と Nd_2CuO_4 型(T'-type)の折衷型で、T'-typeと呼ばれている³⁾。その後、このT'-typeの構造を持つ物質が数多く合成されたが^{4,5)}、いずれも元素を固溶させることによりイオン半径と配位数を調整して目的の物質を合成している。

我々は、希土類元素とBaが固溶した、新しい結晶構造を持つ超伝導体を発見した⁶⁾のでそれについて報告する。

II 実験方法

試料は希土類元素の酸化物 (Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , CeO_2)と、 BaCO_3 、 CuO の粉末を原料として固相反応法で作成した。Ln:Ba:Ce:Cu=6:4:2:9のmol比の仕込量ではほぼ単相のものが得られるが、元素のイオン半径の違いから固溶率が若干異なるため、完全な単相試料の仕込量は元素毎に異なる。Euの場合にはこの仕込量で単相となる。混合粉末をペレットに整形して、酸素雰囲気中 1020℃で15時間焼成した。これを破碎して再度整形し同じ条件で焼成した。最後に、高圧酸素下(80kg/cm²)で 650℃ 24時間アニールした。

磁化率の測定は、SQUID磁束計及び、交流法で行った。抵抗の温度変化は四端子法を用いた。粉末X線回折は Rigaku RAD-rCを用いて測定した。

Fig. 1. Meissner signals in $\text{Eu}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_y$.

III 実験結果

$\text{Eu}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_y$ のマイスナー反磁性の測定結果をFig. 1に示す。これは 1.14 Oeの磁場中冷却により粉末試料を測定したものである。4.2Kでの超伝導の体積分率は約22%であった。Fig. 2は $\text{Ln}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_y$ (Ln: Nd, Sm, Eu)の抵抗率の温度依存性を示している。Nd, Smに関しては酸素アニールを行っていないため、半導体的な振舞いを示している。希土類元素の種類によって異なるが、現在の最高の T_c はonsetで48Kである。

この物質は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 同様、酸素アニールの条件と超伝導特性に強い相関がある。Fig. 3は酸素アニールを行う前と後での交流磁化率の測定結果である。酸素アニールを行うと超伝導の体積分率は約2倍となり T_c も数K上昇している。

$\text{Eu}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_y$ の電子線回折を行ったところ、 $a \sim 3.8\text{\AA}$, $c \sim 28\text{\AA}$ の正方晶であり、空間群は収束電子線回折により、 $I4/mmm$ (No. 139)であることが判明した⁷⁾。超高压電子顕微鏡による原子像の観察により、この系がT-typeまたは T' -typeの (R_2O_2) layerと $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ との折衷型であることが判明した。

我々は以上の事実を踏まえ、この物質の結晶構造モデルを組み立てた。まず固溶系の例として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ と同型の $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ はBaのsiteにNdを固溶させることが出来る⁸⁾。また、 $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-y}$ は(Nd, Ce) siteと(Nd, Sr) siteに金属イオンの秩序化が起こっていることがわかっている。

以上の事を参考にして、イオン半径と配位数を考えながら以下の手順でmodelを組み立てた。

Fig. 4. Schematic structural model of $\text{R}_2\text{R}'_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Circles indicated by R and R' correspond to the (Eu, Ce) and (Ba, Eu) sites, respectively.

Fig. 2. Temperature dependences of the resistivities in $\text{Ln}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_y$ (Ln: Nd, Sm, Eu).

Fig. 3. Temperature dependences of the ac magnetic susceptibilities in $\text{Nd}_6\text{Ba}_4\text{Ce}_2\text{Cu}_9\text{O}_y$. Curves (1) and (2) corresponds to the before-annealed and annealed samples, respectively.

まず、金属イオンはFig. 4のように配置しているとする。T-typeまたは、 T' -typeの (R_2O_2) layerを形成するR siteはEuとCeが占めると考えられる。T-typeの場合、このsiteは9配位となるがそのときのイオン半径は、(配位数を左肩に書いて) ${}^{\text{IX}}\text{Eu}^{3+}$: 1.120Å, ${}^{\text{IX}}\text{Ce}^{3+}$: 1.196Åである⁹⁾。一方、 T' -typeの場合にはこのsiteは8配位となり、 ${}^{\text{VIII}}\text{Eu}^{3+}$: 1.066Å, ${}^{\text{VIII}}\text{Ce}^{4+}$: 0.97Åである。いずれの場合でも、 Ba^{2+} はイオン半径が大きすぎる(${}^{\text{IX}}\text{Ba}^{2+}$: 1.47Å, ${}^{\text{VIII}}\text{Ba}^{2+}$: 1.42Å)ので同じsiteを占める可能性は低い。次にペロブスカイト型のR' siteはBa及びEuの固溶が起こっていると考えられる。但し、この部分の中央のCuの回りのOは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ と同様かなり欠損していると考えられる。そこで、このR' siteは10配位であると仮定すると、 ${}^{\text{X}}\text{Ba}^{2+}$: 1.52Å,

$^{\text{x}}\text{Eu}^{2+}$: 1.35Å に対して $^{\text{x}}\text{Ce}^{3+}$: 1.25Å,
 $^{\text{x}}\text{Ce}^{4+}$: 1.07Å なのでCeがこのsiteを占める可能性は低い。

以上から構造モデルを化学式 $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$ として組み立てて、X線のRietveld解析を行った。

粉末X線回折は、CuのK α 線を用いて 2θ を 20° から 110° まで 0.02° 刻みのステップスキャンで行い、そのデータのRietveld解析をRIETAN program¹⁰⁾で行った。選択配向が(001)面で起こっている、ガウス分布関数により補正した。酸素の温度因子及び席占有率を粉末X線回折データから正確に求めることは困難なので、全酸素の温度因子を近似的に同じ値であるとして、精密化した。

T-type及びT'-typeの酸素配置の2つの構造モデルで解析を行った結果、T-typeの酸素配置 $0(4)$ (4e site: (0, 0, ~ 0.2))での R factorは、 $R_w=8.0\%$, $R_p=6.1\%$, $R_1=5.4\%$, $R_f=4.8\%$ 及び $R_e=4.2\%$ であった。一方、T'-typeの酸素配置のモデルでは $0(4)$ (4d site: (0, 1/2, 1/4))であり、 $R_w=6.6\%$, $R_p=5.2\%$, $R_1=2.9\%$, $R_f=2.8\%$ 及び $R_e=4.2\%$ となり、この物質の結晶構造が後者のモデルとよく一致していることが判明した。最終的な構造パラメータをTable. 1に示す。精密化した格子定数は、

$a=3.85044(6)\text{\AA}$, $c=28.4598(5)\text{\AA}$ であった。Rietveld解析により得られた最終的なfitting patternをFig. 5に示す。この物質が全く不純物ピークを含んでおらず、構造モデルからの計算値と測定値がよく一致していることがわかる。X線の回折データの解析結果は、比較的重い金属イオンの配置に関しては充分信頼できるが、軽い酸素原子に関しての詳細な構造パラメータに関しては中性子回折による解析が必要であり、これについては現在計画中である。

Fig. 6. Crystal structure of the $(\text{Eu}_{0.67}\text{Ce}_{0.33})_2(\text{Ba}_{0.67}\text{Eu}_{0.33})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$. $0(4c)$ site is oxygen-deficient (see Table 1).

Fig. 5. Rietveld refinement of an X-ray diffraction pattern of $(\text{Eu}_{0.67}\text{Ce}_{0.33})_2(\text{Ba}_{0.67}\text{Eu}_{0.33})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$. The solid lines are the calculated intensities, the crosses overlying them are the observed intensities, and Δy_1 is the difference between the observed and calculated intensities. The short vertical lines mark the positions of the 236 peaks.

IV 考察

結晶構造をFig. 6に示す。この構造は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の Ysite が (Eu_2O_2) layer に置き換わっていると考えられる。この系の相平衡図は現在作成中であるが、Ceの比率を減じていくと超伝導特性はよくなるが、単相の試料を得ることは難しくなる。特に、第二相として $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ が混在するので、物性測定には充分注意が必要である。アニールにより、超伝導特性が変化するが、これは最初の仮定どおり、ペロブスカイトの体心のCuの周りの酸素の席占有率が変化することに対応していると考えられる。但し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ のように Cu-Oの一次元構造が出来ているわけではなく、このsiteはrandomに欠損している。Table. 1の 2a siteのCu(1)が欠損しているのは、おそらくこのsiteの温度因子が見かけ上大きくなりすぎる為であろう。

Table 1.

Structure parameters in $(\text{Eu}_{0.67}\text{Ce}_{0.33})_2(\text{Ba}_{0.67}\text{Eu}_{0.33})_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$ ($Z=2$). Estimated standard deviations in parentheses refer to the last digit printed. B is the isotropic thermal parameter. The occupation factors, g, of Eu, Ce and Ba are fixed at 0.67, 0.33 and 0 for site R, and at 0.33, 0 and 0.67 for site R'.

Atom	Site	x	y	z	g	B/Å ²
R	4e	0	0	0.2942(3)	1	0.6(2)
R'	4e	0	0	0.4245(3)	1	1.1(2)
Cu(1)	2a	0	0	0	0.85(5)	2.2(12)
Cu(2)	4e	0	0	0.1423(8)	1	1.1(3)
O(1)	4c	0	1/2	0	0.27(15)	2.7(8)
O(2)	4e	0	0	0.066(3)	1	2.7(8)
O(3)	8g	0	1/2	0.354(2)	1	2.7(8)
O(4)	4d	0	1/2	1/4	1	2.7(8)

これは(Ba, Eu)siteの固溶によりCuがその理想位置から大きくずれるため、その平均占有率が下がってしまったためと考えられる。これらについては、異方性温度因子を取り入れた解析を行うため、高分解能の中性子回折実験を準備中である。

現在までに見つかっているCeを含む銅酸化物超伝導体は $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-y}$ と、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ であるが、後者はキャリアが電子であるということで大変話題になっている。しかし、Tamegai et al.¹¹⁾による $(\text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Eu}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$ の单相試料のHall係数の測定では、 $R_H(280\text{K}) \sim 7.6 \times 10^{-3} (\text{cm}^2/\text{C})$ であり、この系のキャリアも正孔であることがわかった。

この系のCu-Oの骨組みを見ると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ に大変よく似ている。しかし、 T_c はアニール条件を変化させても40K程低い。現在までのところ、超伝導転移温度が何によって決まるか明快に説明できる理論はないが、少なくとも実験事実として、隣合うピラミッドの底面間の距離が近いほど T_c が高いように見える。超伝導の機構解明という点からも、この $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2(\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y)_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-z}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の物性の比較は大いに有意義であると考えられる。

V 謝 辞

結晶構造の解析に関しまして、有意義な御助言を頂きました無機材質研究所の松井 良夫博士、堀内 繁雄博士、泉 富士夫博士に感謝致します。また、SQUIDを測定して頂きました東京大学工学部の北沢 宏一教授、岸尾 光二博士に感謝致します。

文 献

1. Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida: Nature 337(1989)345.
2. J.Akimitsu, S.Suzuki, M.Watanabe and H.Sawa: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L1859.
3. H.Sawa, S.Suzuki, M.Watanabe, J.Akimitsu, H.Matsubara, H.Watabe, S.Uchida, K.Kokusho, H.Asano, F.Izumi and E.Takayama-Muromachi: Nature 337(1989)347.
4. E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, M.Kobayashi and K.Kato: Physica C to be published.
5. Y.Maeno, F.Lichtenberg, T.Williams, J.Karpinski, and J.G.Bednorz: Jpn. J. Appl. Phys. to be submitted.
6. H.Sawa, K.Obara, J.Akimitsu, Y.Matsui and S.Horiuchi: J. Phys. Soc. Jpn. 58(1989)
7. M.Tanaka: private communication.
8. F.Izumi, S.Takekawa, Y.Matsui, N.Iyi, H.Asano, T.Ishigaki and N.Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)L1616.
9. R.D.Shannon: Acta Crystallogr. A32(1976)751.
10. F.Izumi: J. Crystallogr. Soc. Jpn. 27(1985)23.
11. T.Tamegai, Y.Iye and J.Akimitsu: unpublished work.