研 究

Fe 置換 YBCO 系の複素帯磁率

防衛大学校物理教室 間崎 啓匡, 安岡 宏
 京都大学理学部 勝山 茂, 小菅 皓二
 東京大学物性研究所 上田 寛

Hiromasa Mazaki, Hiroshi Yasuoka, Shigeru Katsuyama, Koji Kosuge and Yutaka Ueda: Complex Susceptibility of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$.

Measurements of complex susceptibility of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 0.20$) were made in the temperature region of 100–5 K.

Two different methods were adopted to prepare the samples. Group I was prepared by slow cooling from 850°C in flowing oxygen gas.

Group II was prepared by heating in flowing nitrogen gas at 800°C for 20 h, followed by slow cooling to room temperature in the same atmosphere and then by annealing in flowing oxygen gas below 400°C for more than 20 h. Comparisons of the results suggest that the samples in group II contain the 90-K phase for all the values of x used. From the present results and our previous works, we think that the clustering of substituted Fe ions takes place in the Cu-1 planes of these samples.

(Received December 4, 1989)

I. 緒言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) 系の超伝導特性を調べる一つの有効な方法としてCuの一部を他のいろいろな金属元素で置換することが考えられる。このような置換は、一般には T_c を抑制する効果があるが、その他にも結晶構造に本質的な相違をもたらす事が知られている。例えば、CuをFe, Co, Gaなどで置換した場合、数%の置換で、結晶構造は斜方晶から正方晶に変わる。しかしこの場合、不純物を含まないYBCOと異なり、超伝導を示す。このような特色ある超伝導特性を調べるために、我々は、Fe置換元素の結晶内における分布を何らかの方法で制御することを目的として、試料の作成方法に工夫を加えた。即ち、試料作成過程において、一度還元処理をおこない、Fe不純物の分布に変化を与えて、それがどの様に超伝導特性にあらわれるかを、複素帯磁率法によって調べた。本論文ではその結果について報告する。

II. 実験

試料作成方法の詳細は既に発表したもので、ここではその概略を述べる^{1,2)}。出発試料は、 $4\text{N-Y}_2\text{O}_3$, BaCO_3 , CuO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を用いて作成した。これらの混合物をペレットにし、空気中900°Cで24時間熱処理した後、粉状にし、再び熱処理を施した。この過程を数回繰り返した後、最後に空気中930°Cで24時間焼結した。このようにして作成した出発試料 ($0 \leq x \leq 0.20$) を2つのグループ I、II に分け、グループ I のものは、通常の方法、即ち酸素雰囲気中で850°Cから室温まで徐冷した。一方、グループ II のものは、800°Cの窒素雰囲気中で20時間還元処理を行った後、同じ雰囲気中で室温まで徐冷した。その後、再び400°C酸素雰囲気中で20時間以上酸化処理

をした。こんのようにして作成した2つのグループの試料の結晶構造はX線回折によって調べた2)。

Fig. 1に $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ の x に対する格子定数を示す。図から明らかなようにグループ I の試料の斜方晶から正方晶への相転移は $x = 0.02 \sim 0.04$ あたりで起こっており、この結果は他の研究者達の結果と本質的に同じである^{3,4,5)}。一方、グループ II の結晶対称性は $x = 0.12$ あたりまで斜方晶を示しており、斜方晶から正方晶への相転移は $x = 0.15$ あたりで起こっている。又、既に発表したように2つのグループに属する試料の電気抵抗法による超伝導転移はかなり異なった様相を示している¹⁾。即ち、グループ I の超伝導転移開始温度は、 x の増加と共にしだいに低下し、Fe不純物によって T_c が抑制されていることがよくわかる。他方、グループ II の

試料は x が増加しても、超伝導転移開始温度は殆ど変わらない。このことは、Fe不純物に T_c 抑制効果が殆ど無い事を示している。

このような特異な傾向を理解するために、我々は2つのグループの試料の超伝導転移を複素帯磁率法で測定した。測定系の詳細は既に発表しているので割愛する⁶⁾。グループ I の試料についての X は、 x の増加と共に低温側に移動し、またその形は、通常の焼結体試料のものと類似している。このことは、Fe不純物が、試料全体に亘って T_c を抑制する効果を持っていることを示唆している。Fig. 2に、グループ I の試料の典型的な測定結果を示す。

グループ II の試料については、 x が0.06以上のものについては X のプロフィールが通常の焼結体試料のものとはやや異なってくる。即ち、 X' の立ち上がりりが2段階(バルク相と弱結合相)には見え

Fig. 2 X vs temperature for a sample of group I ($x = 0.10$).
 $h_0 = 100$ mOe and $f = 132$ Hz.

Fig. 1 Lattice parameters versus x curves for (a) group I and (b) group II.

えず、殆ど1段階に見える (Fig.3)。しかも、グループ II の X は、グループ I のそれに比べて x 依存性が小さく、 x の増加に対する立ち上がり温度の低下はかなり少ない。これらの事は、印加弱磁場に対する応答が、グループ I の場合と本質的に異なっていることを示唆している。

そこで、グループ I, II のそれぞれの試料の磁場振幅 h_0 に対する依存性を測定した。Fig. 4にグループ I ($x=0.08$) の試料の典型的な X' の測定結果を示す。図に示されているように、2つの磁場振幅 10 mOe と 100 mOe に対する X' の応答は通常の焼結体試料の場合と本質的に変わらない。即ち、バルク相は当然のことながら、この

Fig. 3 χ vs temperature for a sample of group II ($x = 0.06$).
 $h_0 = 10$ mOe and $f = 132$ Hz.

Fig. 4 h_0 dependence of samples ($x = 0.08$) of group I.
(A) $h_0 = 10$ mOe, (B) 100 mOe.

Fig. 5 h_0 dependence of samples ($x = 0.06$) of group II.
(A) $h_0 = 10$ mOe, (B) 100 mOe.

程度の弱磁場によって影響を受けないが、弱結合相は、磁場振幅が大きくなるに従って、飽和値に達する迄の温度幅が広がる⁷⁾。一方グループ II の試料の χ の h_0 依存性はグループ I の場合と異なりかなり小さくなる。特に、 $x=0.06$ 以上になると殆ど x に依存しなくなる。 $x=0.06$ の場合の測定結果を Fig. 5 に示す。更に x が増加し、 $x=0.08$ 以上になると、少なくとも測定に用いた h_0 の範囲内では $\chi' - T$ 曲線は全く重なってしまう。このようなグループ II の試料の特性は従来の焼結体試料では全く見られなかった新しい特性である。試料内に存在すると考えられる弱結合を考慮した、いわゆる弱結合モデル⁷⁾で考える限り、これは試料内の磁束量子の運動が、抑制されている事を意味し、臨界電流との関連において非常に興味ある課題であると思われる。

さて、このような結果を前提として、グループ II の試料の電気抵抗法による超伝導転移の結果を考えてみる。先にも述べたようにグループ II の試料の超伝導開始温度は、 x の値が増加しても殆ど変わらない。一つの可能性として、既に指摘したように高酸素配位を好む Fe イオンが試料作成における還元処理によって局在し、Fe イオン同志がクラスター化していることが考えられる。もしもこの推論が正しければ、Fe イオンのクラスター化により、Fe イオンの存在しない領域が試料内に生じてもおかしくはない。そしてこの場合、その領域は 90 K クラスの YBCO としての特性を示す筈である。事実、グループ II の $\chi' - T$ 曲線を拡大して見ると、例外無く、 χ' は 90 K 付近から有限の値を示し始める。このことは我々の推論が妥当であることを示すと共に、電気抵抗法による超伝導転移開始温度が、 x の値に関わらず 90 K 付近にある事を無理無く説明することができる。

Fig. 6

Expanded X' of the samples in groups I and II. Inserts show one of the possible schematic drawings of the Cu-O planes in these samples, where solid squares represent Fe ions and open circles are oxygen atoms.

Fig.6 にグループ I, II の試料の X' を拡大した例 ($x=0.10$) を示す。グループ I については、55 K あたりまで X' は 0 でその後、温度の低下と共に立ち上がる。グループ II は 80 K 以上の温度で既に僅かながら有限の値を示す。

III. 結論

Fe 不純物を持つ YBCO を 2 つの異なった方法で作成した。還元処理をした試料は、Fe イオンがクラスター化していると思われ、通常の方法で作成した時に期待される Fe イオンのランダム分布とは様相が本質的に異なる。又印加交流磁場振幅に対する依存性から、Fe イオンのクラスター化した試料はピンニング効果が增大しているように見受けられる。

References

- 1) S. Katsuyama, Y. Ueda and K. Kosuge: J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, **35** (1988) 896.
- 2) S. Katsuyama, Y. Ueda and K. Kosuge: Mat. Res. Bull., **24** (1989) 603.
- 3) Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita: Nature, **328** (1987) 512.
- 4) G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien: Phys. Rev., **B35** (1987) 8782.
- 5) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene and G. W. Hull: Phys. Rev., **B37** (1988) 7458.
- 6) H. Mazaki, T. Takano, R. Kanno and Y. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L780.
- 7) T. Ishida and H. Mazaki: J. Appl. Phys., **52** (1981) 6798.