YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Al, Fe, Co, Ga) 系の酸素欠陥

無機材質研究所 室町 英治

Eiji Muromachi: Oxygen Deficiency in YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Al, Fe, Co, Ga) System.

Oxygen deficiency in YBa₂(Cu_{1-x}M_x)₃O_y (M=Al, Fe, Co, Ga) system is discussed. Superconductivity of the impurity-doped system is much more sensitive to the oxygen defects compared with pure YBa₂Cu₃O₇. It is suggested that this enhancement of oxygen-deficiency effect is associated with the oxygen disordering within the Cu1-O layer. Monte Carlo simulation of oxygen configuration within the Cu1-O layer of the impurity-doped system is presented.

(Received June 25, 1990)

1 はじめに

1-2-3系超伝導物質の大きな特徴の一つとして、高温あるいは低酸素分圧下で多量の酸素欠陥が導入されることが挙げられる。こうして導入された酸素欠陥は、通常超伝導特性に悪い影響を与えるが、その程度は系によって大きく異なる。例えばYBa₂Cu₃O_y系では、化学式当り0.6個程度の欠陥を導入しないと超伝導は消失しないが¹⁾、YをLaで置換した系、La_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_y (LaがYより大きいイオン半径を持つため、La/Baに関する固溶体が存在する)の超伝導は酸素欠陥に対して極めて敏感であり、x=0.1の試料では化学式当り0.2個の欠陥を導入すると超伝導を示さなくなる²⁾。次節で述べるように、Cu位置に不純物をドーピングした表題の系でも同様な現象が起こる。

上記のLa系及び不純物置換系に共通する、興味深い事実がある。La系でBaサイトのLa濃度、xを増大させていくと、斜方晶から正方晶への転移が誘起される³⁾。同じように、M=Al, Fe, Co, Ga等をドーピングした不純物置換系においても、不純物量の増大に伴って、a, b軸の長さの差は小さくなり、最終的には正方晶が得られる⁴⁻⁶⁾。この転移のメカニズムに関する研究は、特に鉄をドーピングした系について集中的に行われてきた。中性子回折^{7, 8)}や、EXAFS^{9, 10)}を用いた研究によると、上の4個の不純物原子は、いずれもBaO層に挟まれたCu1サイトを主に占めることが明らかになっている。さらに、電子顕微鏡観察によれば、不純物置換により誘起される正方晶は、あくまで平均的な意味における「正方晶」であって、微視的にみるとミクロツイン構造、あるいはミクロドメイン構造と呼ぶべきものであることがわかっている¹¹⁻¹³⁾。すなわち、「正方晶」の構造も、非常に微小な、互いにオリエンテーションを異にするような、斜方晶のドメインから成っている。

詳しいメカニズムは別にして、上の斜方晶から「正

方晶」への転移はCu1サイトの不純物置換 (La系の場合は、Baサイトの置換) によって、Cu1-O層の酸素配置に乱れが導入された結果と考えることができる。この酸素の乱れが、一方では超伝導に対する大きな酸素欠陥効果にも関連しているように思える。以下では、実効的なキャリア濃度の増減という単純な観点から、この関連を考えてみたい。又、不純物置換による転移のメカニズムについてのモンテカルロ計算の結果を解説する。

II Cu1-O層の酸素配置とキャリアー濃度

図1は鉄をドーピングした系、YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_{y'-Δy}における、酸素欠陥と超伝導転移温度T_cとの関係を示したものである。ここで酸素欠陥濃度は、1気圧の酸素中での最大酸素量y'からの減少量 Δyで表してある。

Fig.1 Dependence of T_c on oxygen deficiency Δy in YBa₂(Cu_{1-x}Fe_x)₃O_{y'-Δy}

y' の値は鉄のドーピング量 x に依存するが、ここで問題にする x の範囲では、ほぼ一定 (~ 7.0) である。図からわかるように $x=0.033$ 程度の置換では十分な酸素アニールを行えば、 T_c はほとんど低下しない。しかし、酸素欠陥を導入すると状況は一変する。例えば $y=0.01$ 程度の微量な欠陥を導入しただけでも、 $x=0.033$ の試料の T_c は、40K 近く低下する。これに対して、鉄をドーピングしない場合の T_c の低下は、数 K にすぎない。我々はこの大きな酸素欠陥効果が、不純物置換により誘起される Cu_{1-x}O 層の酸素配置の乱れに関係しているのではないかと考えている。以下でこの点を非常に単純なモデルに基づいて考察してみたい。

まずCuI-0層について、完全に規則的な酸素配置を考える。これは、 $y=7.0$ の化合物では、完全なCuI-0の一次元格ができていることに対応する。酸素欠陥が存在する試料でも、例えば $y=6.5$ の場合について図2に示し

Fig.2 Completely ordered Cu1-O layer for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ (small dot: Cu, open circle: O)

Fig.3 Hole and Cu^+ concentration as function of oxygen content y . $n_h(0)$ is hole concentration assuming no Cu^+ ion, $n_h(1)$ and $n_h(2)$ are hole concentration for ordered and disordered systems, respectively. $n(\text{Cu}^+)(1)$ and $n(\text{Cu}^+)(2)$ are Cu^+ concentration for ordered and disordered system, respectively.

であるように、規則的な配置を考えることができる。

図2では、Cu-0の鎖が二列毎にできていて、銅の配位を考えると、(このCu1-0層の上下の層の酸素を含めて) 半分の銅が平面四配位を、残りが直線2配位を占めている。任意の酸素量について同様な配列が考えられる。例えば $y=6.33$ については、三列毎にCu-0の鎖ができていような配置を考える。このような構造が、場合によっては実現することが、実験的にもモデル計算によっても確かめられている¹⁴⁻¹⁶⁾。完全に規則的な配列においては、全ての銅原子は平面4配位か、直線2配位を取る。又、結晶化学の教えるところによれば、前者は2価の銅イオンの典型的な配位であり、後者は1価の銅イオンの好む配位である。そこで平面4配位を占める銅はすべて2価であり、直線2配位の銅は1価であると仮定すると、1価の銅イオンの数は、化学式当り、 $n(\text{Cu}^+)=7-y$ となり、形式的に計算したキャリアー(ホール)濃度は $n_h=1-(7-y)$ となる。もし1価の銅の存在を仮定しないと、 $n_h=1-2(7-y)$ であり、 $y=6.5$ では $n_h=0$ である。すなわち、上記の単純なモデルに従えば、規則的な配列では、酸素欠陥の導入による、ホール濃度の減少は、その半分が Cu^+ の生成により相殺されてしまう。

次にもう一つの極端である、完全にランダムな酸素配置を考える。この場合も直線2配位を取る銅イオンのみが1価であり、その他は2価とすると、

$$n(\text{Cu}^+) = \{1 - (y-6)/2\}^4, \quad n_h = 1 - 2(7-y) + n(\text{Cu}^+)$$

が簡単に計算できる。図3に規則的な配列とランダムな配列について、 $n(\text{Cu}^+)$, n_{H} を比較してある。当然のことながら、ほとんど全ての y の領域で、ランダムな配置の方が、キャリア濃度は小さい。又、ランダムな配置で、 y が7に近いところでは、わずかの酸素欠陥の導入で、キャリア濃度が大きく減少する。

実際の系の構造は、上に述べた完全に規則的な場合と完全にランダムな場合の間であろう。従って、より定量的な議論を行うためには、個々の系について具体的な酸素配置を実験的、もしくは適当なモデル計算によって求める必要がある（下記を参照）。これは今後の重要な課題である。しかし、不純物置換系では、純粋な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ に比べて、その程度は別にしても、 Cu_{1-0} 層の酸素配置に乱れが存在することは明らかである。上の考察は、この乱れが、非常に大きな酸素欠陥効果の原因であることを示唆している。

III Cu1-0層のモンテカルロ計算

今までの議論からわかるように、CuIサイトの不純物による置換は、その周囲の酸素配置に影響し、斜方-「正方」転移が誘起される。我々はこのメカニズムを

考察するためにモンテカルロ法による検討を行っているが、その結果の一部を紹介する。

Fig.4 A structure obtained after 20000 Monte Carlo steps per oxygen site at $k_B T/V_1=0.5$, $c_O=0.5$, and $c_M=0.15$. A structure "quenched" from $k_B T/V_1=1.0$, $c_O=0.35$ and $c_M=0.15$ after 3200 Monte carlo steps per atom site was used as an initial configuration after oxygen atoms were added at random till $c_O=0.5$. Metal positions were fixed during the calculation. (small dot: Cu, open circle: O, closed circle: M)

Fig.5 A structure obtained after 20000 Monte carlo steps per oxygen site at $k_B T/V_1=0.5$, $c_O=0.5$, and $c_M=0.15$. A structure "quenched" from $k_B T/V_1=1.0$, $c_O=0.15$, and $c_M=0.15$ after 3200 Monte Carlo steps per atom site was used as an initial configuration after oxygen atoms were added at random till $c_O=0.5$. Metal positions were fixed during the calculation.

Cu1-O層のモンテカルロ計算としてはすでにいくつかの報告があるが、それらはいずれも、不純物を含まない系における、上で触れた酸素の長距離規則配列に関するものである¹⁴⁻¹⁶⁾。又、エネルギー計算のために、そこで用いられているモデルは、酸素-酸素間の斥力（または引力）に基づいたものである。これに対して、我々の採用したモデルでは、Cu1サイトの金属の配位状態によってエネルギーを評価している。Cu1サイトの金属は周囲の酸素の配置によって、2から6の配位数を取るが、このサイトを銅が占めている時には、その結晶化学的性質から、平面4配位か、直線2配位を取ったとき低いエネルギー $V_1 < 0$ を持ち、他の配位のエネルギーは、 $V_2 > 0$ であると仮定する。逆にこのサイトに不純物がある時は、6配位を取るとき最も安定で $V_3 < 0$ を持ち、他の配位では $V_4 > 0$ であると仮定する（実際に鉄はCu1サイトで6配位を取っていることが、EXAFSによって確認されている¹⁰⁾）。ここで述べる計算では、 $V_2 = -V_1 > 0$, $V_3 = 3V_1 < 0$, $V_4 = -V_3 > 0$ を仮定し、Cuサイトについて50x50のセルを用いてCu1サイトの不純物濃度は、 $c_M=0.15$ に固定している。

不純物を含む化合物の合成における熱処理過程を考えると、まず高温で反応させその後低温でアニールし酸化させるのが普通である。低温酸化の過程では、不純物原子はもはや拡散できず、酸素原子のみが移動できると考えるのが自然であろう。この実際の熱処理過程をシミュレートするために、二段階の計算を行っている。第一段階では、 $k_B T/V_1=1.0$ (k_B はボルツマン定数 T は絶対温度)の高温で、不純物と酸素を両方とも動かし、熱平衡状態の配置を求め、この配置を「凍結」して、第二段階の計算の初期配置として使う。 $k_B T/V_1=0.5$ の低温で行う第二段階の計算では、金属（銅と不純物）の配置は保存し、酸素の位置のみを動かしている。

図4はこのような二段階の計算の結果得られた構造の一例である。高温では酸素が欠損することを考慮して、第一段階の計算でのCu1-O層の酸素量は $c_O=0.35$ ($y=6.7$)に固定し、第二段階の計算の最初に、酸素原子を $c_O=0.5$ ($y=7.0$)までランダムに付け加えている。

酸素の配置に注目すると、この図の構造はいくつかのドメインから成り立っていて、電顕観察で確認されている、ミクロドメイン構造が実現している。各ドメインの中では、酸素はかなり規則的に並んで、Cu-Oの鎖ができていますが、ドメイン間での鎖の方向は異なっている。各ドメインのサイズは小さいため、このような構造をx線回折等で評価すると、「正方晶」の対称性が得られる。不純物原子は集まって比較的小さなクラスターを造っている。又、不純物イオンは6配位選択性が強いと仮定しているため、全ての不純物原子は

面内で、4個の酸素によって配位されている。このモデル計算は、不純物置換による斜方晶-「正方晶」の転移の原因が、不純物元素の周囲に配位した余分な酸素にあることを強く示唆している。

第一段階の計算で、面内の酸素量をもっと減らしてやると、異なった構造が得られる。これは実験的には低酸素分圧下で熱処理をすることに対応する。図5は第一段階で、酸素量を $c_0=0.15$ ($y=6.3$)とし、得られた構造に、酸素を $c_0=0.5$ ($y=7.0$)まで、ランダム付け加えたものを初期配置として、第二段階の計算を行った結果である。酸素が少ない状況では、不純物による酸素の共有が起こるため、図5に見られるような大きな不純物クラスターが生成する。その結果、クラスター内部以外では、不純物濃度が小さくなる。そのような場所では、酸素の配置が乱されることが比較的少ないため、全体的に酸素は、規則的に並ぶようになる。すなわち図5の構造をx線回折法によって評価すると、斜方晶の対称性が期待される。

この結果は、実験的事実とよく対応している。鉄をドーブした試料を、高温、低酸素分圧下で熱処理しその後低温で酸素アニールしてやると、「正方晶」であったものが、斜方晶に変化することが知られている^{17, 18)}。

IV おわりに

Cu1-0層の酸素の微視的配置は、超伝導特性に対して重大な影響を与えていると考えられる。しかし、実験的にこれを明らかにすることは、かなり難しい問題である。その意味で、種々のモデルに基づいた計算機シミュレーションは有力な方法である。より現実的なモデルを用いたシミュレーションは今後の重要な課題である。

文献

- 1) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka, and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1156.
- 2) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L223.
- 3) C. U. Segre, B. Davrowski, D. G. Hinks, K. Zhang, J. D. Jorgensen, M. A. Beno, and I. K. Shuller: Nature **329** (1987) 227.
- 4) Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyougoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami, and T. Fujita: Nature **328** (1987) 512.
- 5) Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki, and T. Fujita: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1982.
- 6) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz, and S. A. Sunshine: Phys. Rev. **B37** (1988) 7458.
- 7) P. Bordet, J. L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio, and A. Santoro: Solid State Commun. **66** (1988) 435.
- 8) B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, C. Segre, A. E. Dwight, J. L. Matykievicz, H. Lee, W. Peng, and C. W. Kimball: Physica C, **158** (1989) 397.
- 9) C. Y. Yang, S. M. Heald, J. M. Tranquada, Y. Xu, Y. L. Wang, A. R. Moodenbaugh, D. O. Welch, and M. Suenaga: Phys. Rev. **B39** (1989) 6681.
- 10) A. Koizumi, H. Maeda, N. Bamba, H. Maruyama, E. Takayama-Muromachi, J. Shi, K. Shimizu, M. Mino, and H. Yamazaki: Jpn. J. Appl. Phys. **28** (1989) L203.
- 11) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno, and Y. Bando: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L580.
- 12) G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hevrvieu, and B. Raveau: Z. Phys. **B71** (1988) 43.
- 13) Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh, and P. Zolliker: Phys. Rev. **B39** (1989) 6667.
- 14) C. P. Burmester and L. T. Wille: Phys. Rev. **B40** (1989) 8795.
- 15) D. de Fontaine, M. E. Mann, and G. Ceder: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1300.
- 16) D. de Fontaine, G. Ceder, and M. Asta: Nature **343** (1990) 544.
- 17) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2087.
- 18) S. Katsuyama, Y. Ueda, and K. Kosuge: Mat. Res. Bull. **24** (1989) 603.