研 究

YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} における酸素の無秩序化と電荷移動効果

垣花 真人^{☆1}, 長田 実^{☆1,2}, 片野 進^{☆3}, 間崎 啓匡^{☆4}
 安岡 宏^{☆4}, 八島 正知^{☆1}, 吉村 昌弘^{☆1}

^{☆1} 東京工業大学工業材料研究所, 〒226 横浜市緑区長津田町4259. ^{☆2} 日本学術振興会特別研究員,
 〒102 千代田区麴町5-3-1. ^{☆3} 日本原子力研究所材料研究部, 〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4.
^{☆4} 防衛大学校数学物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

Oxygen Disordering and Charge Transfer Effect in YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d}

Masato Kakihana^{☆1}, Minoru Osada^{☆1,2}, Susumu Katano^{☆3}, Hiromasa Mazaki^{☆4}
 Hiroshi Yasuoka^{☆4}, Masatomo Yashima^{☆1} and Masahiro Yoshimura^{☆1}

^{☆1} Research Laboratory Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku, Yokohama 226. ^{☆2} Research Fellow of the Japan Society for the Promotion of Science, 5-3-1 Koujimachi Chiyoda-ku, Tokyo 102. ^{☆3} Department of Materials Science and Engineering, Japan Atomic Energy Research Institute, 2-4 Shirakatashirane Tokai-mura Naka-gun, Ibaragi 319-11. ^{☆4} Department of Mathematics and Physics, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239.

Received October 16, 1995

SYNOPSIS

We have investigated neutron powder diffraction of YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} with $x=0, 0.4, 0.8$ and 1. Their Rietveld analyses were carried out in space group *Pmmm* assuming two different disordering models: Model A where the O(1) is displaced from (0, 1/2, 0) to (x , 1/2, 0) so that each alternate chain has some kind of zig-zag chain and Model B where the available oxygen atoms are located at both the O(1) and O(5) sites to give full and empty Cu-O chains along the a -axis. The refinements based on model B have revealed that substitution of Sr for Ba causes an increase of isotropic temperature factor for the O(1), indicating an increasing in local oxygen disordering. This disordering in the model B is consistent with the Raman results that the defect induced mode gains intensity with increasing Sr content. A possible picture of the slight decrease of T_c in YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} is discussed in terms of both local oxygen disordering and associated charge-transfer effect.

KEY WORDS

YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d}, Neutron powder diffraction, Raman scattering, Oxygen ordering, Charge-transfer effect

1 緒言

酸化物高温超伝導体は、一般的に結晶構造および化学量論組成の変化に非常に敏感であることが知られている。特に、90 K級の超伝導体として有名なYBa₂Cu₃O_{7-d} (Y123)では、超伝導転移温度 (T_c) と、Cu-O鎖面内の酸素の化学量論および酸素配列の秩序化との間に密接な相関関係があることが知られている¹⁾。Cavaらは、酸素欠損Y123における中性子回折に基づき、この相関関係を調べ、Cu-O鎖面内の酸素の減少に伴う結晶構造と T_c の変化が、CuO₂面

からCu-O鎖への正電荷の移動が生じCuO₂面内のキャリア数が減少する現象(電荷移動効果)として解釈できることを見出した²⁾。さらに、この相関関係については、これまで様々な置換体でも調べられている^{3,4)}。Cu-O鎖面内に欠損を誘起させるCu-O鎖への3価の元素(例えば、Co, Fe, Al等)置換では、酸素欠損Y123と同様の構造変化が生じる。この構造変化は、CuO₂面内のキャリア数の減少と関係付けて電荷移動効果により合理的に説明されている^{3,4)}。それに対し、BaサイトへのSr置換では、置換に伴い系全

体の酸素量に殆ど変化がないにもかかわらず約10 K/atomの割合で僅かな T_C の減少を示し, これがY123系の一つの問題点となっていた^{4,5)}. 最近, 我々は $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ のラマン散乱により, Cu-O鎖面での酸素配列に僅かな無秩序化が生じていることを見出した⁹⁾. この結果から, 局所的な酸素配列の変化により結晶内に僅かな電荷の移動が引き起こされ, これに伴いCuO₂面のホール数が僅かに減少し, 僅かに T_C が減少するという(酸素欠損とCu-O鎖への3価の元素置換と同様の)電荷移動の考えに至った. そこで本研究では, ラマン散乱で観測したCu-O鎖面で生ずる局所的な酸素配列の変化を明らかにするため, 錯体重合法⁷⁾により作製した $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.4, 0.8, 1$) 固溶体における高分解能中性子粉末回折測定を実施した. 得られたデータのReitveld解析に基づき, Sr/Ba置換が超伝導特性に及ぼす影響について, Cu-O鎖面での酸素の無秩序化と関係付けて議論する.

2 試料作製および実験方法

2.1 試料作製と評価

$YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$) 固溶体の作製には錯体重合法⁷⁾による前駆体粉末を用いた. まず, 前駆体粉末を940 °C, 6 時間酸素雰囲気中で仮焼し, 混合粉碎後, 2000 kg/cm²でペレットに一軸加圧成型した. その後, 酸素雰囲気中 940 °Cで12 時間焼成後, 1 °C/minで400 °Cまで冷却し, この温度で24 時間アニーリングした. ここで, 注意したい点は, 既往の研究^{4,8-10)}ではSr置換量により焼成温度を高く設定しているが, 今回は焼成温度による酸素量の変化の影響をなくし, Sr/Ba置換の効果を純粹に取り出すため, 組成に依らず同一条件で同時に焼成を行ったということである.

生成相の同定には, マックスサイエンス社製MXP³VA粉末X線回折装置を用いた. 格子定数の算出には, Siを内部標準として加え, 観測されたピークを用いて最小自乗法により求めた.

さらに, 試料の超伝導特性の評価および超伝導の不純物の検出には, Hartshorn bridge による複素帯磁率法¹¹⁾により測定した. 複素帯磁率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実数部 χ' は試料の磁気遮蔽効果に対応し, その零点のずれから超伝導転移温度を精密に決定した. 印加磁場振幅は100 mOe, 周波数は132 Hzである.

2.2 ラマン散乱測定

ラマンスペクトルの測定は, Jobin-Yvon/愛宕物産製T64000 顕微ラマンシステムにより行った. 励起波長としてAr⁺レーザーの514.5 nm線を使用し, ×90 (NA=0.75) の対物レンズを用い試料上に直径約2~3 μmに集光し, 散乱光を後方散乱配置により測定した. ここで, 試料の損傷を避けるため, 入射光のレーザー出力は試料上で20 W/cm²以下になるようにした. 散乱光はJobin-Yvon/愛宕物産製T64000トリプルスペクトロメーターを用いて分光し, 液体窒素で冷却したCCD(電荷結合素子)検出器を用いて検出した. 露光時間は15 分間である.

2.3 中性子回折データのReitveld解析

$YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1$) の4 組成の中性子粉末回折測定は, 日本原子力研究所 JRR-3M 高分解能粉末回折装置 (HRPD)¹²⁾により実施した. 得られた回折パターンの解析をReitveld解析プログラム REITAN¹³⁾により行った. ここで空間群を *Pmmm* とし, Sr/Ba置換では系全体の酸素量が殆ど変化しないことを考慮し, Cu-O鎖での酸素配列に関してFig. 1 に示した2種類のモデルを仮定した. ここで, モデルAでは, O(1)が置換していないY123における正規の原子座標(0, 1/2, 0)から ($x, 1/2, 0$)へ*a* 軸に沿って変位し, zig-zag型のCu-O鎖を形成する. 一方, モデルBでは, 酸素がO(1)サイトを占有することにより*b*軸方向に秩序化したCu-O鎖領域と酸素がO(5)サイトを占有することによりO(1)サイトが空となったCu-O鎖領域とが交互に分配したような構造をとり, これに伴い無秩序化が生ずると仮定した. この論文を通して, 原子の表記には, Jorgensenらと同様の表記¹⁴⁾を用いた. ここで, Cu(1), Cu(2), O(1), O(2, 3), O(4)は, それぞれCu-O鎖のCu, CuO₂面のCu, Cu-O鎖の酸素, CuO₂面の酸素, 頂点酸素を表す.

Fig. 1 Schematic representations of the proposed models for oxygen disordering in the Cu-O chains of $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$.

Fig. 2 Variation of the superconducting transition temperature T_c in YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} with Sr content, x . For a comparison, the reported data [Refs. 4, 8-10] are also plotted in the same figure.

3 結果および考察

Fig. 2に中性子回折で用いたYBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} ($x=0, 0.4, 0.8, 1$)の4組成の超伝導転移温度(T_c)の変化を示す。合わせて、既往の研究の結果^{4,8-10}も示してある。今回の試料では、Sr/Ba置換に伴い、92.2 K ($x=0$), 90.0 K ($x=0.4$), 87.5 K ($x=0.8$), 85.6 K ($x=1$)と約 6.6 K/atomの割合で減少した。これは既往の研究^{4,5,8-10}で報告されている減少率(約10 K/atom)と比べて小さい値であった。この相違は、既往の研究と今回の研究の熱処理の違いに起因するものと考えられる。

YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} ($x=0 \sim 1$)のラマンスペクトルをFig. 3に示す。 $x=0$ 試料において、117, 155, 440, 502 cm⁻¹付近に観測されているラマンモードは、 c 軸に沿った変位を持つ A_g モードであり、それぞれBa, Cu(2), O(2,3), O(4)の c 軸変位モードに帰属されている¹⁵。注目すべき点は、 $x=0$ から $x=1$ に至るまでに、Ba/Srモード(117 cm⁻¹)が質量効果で予測される分だけ高波数側へシフトすること、頂点酸素O(4)モード(502 cm⁻¹)が約20 cm⁻¹高波数側へシフトすることである。頂点酸素モードの変化については、中性子構造解析の結果と合わせ解釈する。そして、特に注目したい点は、置換量に依らず、ラマン散乱で観測されたスペクトルは空間群 $Pmmm$ から予想されるパターンであるが、580 cm⁻¹付近に空間群 $Pmmm$ で本来ラマン不活性であるCu-O鎖面の酸素の無秩序化に起因するIRモードが現れ、その強度がSr置換量の増加

Fig. 3 Raman spectra of YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} polycrystalline samples using a Raman microprobe.

に伴い増大することである。これはSr/Ba置換に伴い、本来の位置(Raman不活性の位置)から僅かに変位することによりCu-O鎖面で局所的な酸素の無秩序化が生じ、それがSr/Ba置換に伴い増大することを示唆する。

高分解能中性子粉末回折データのReitveld解析の結果、Sr/Ba置換に伴いCu-O鎖面とCuO₂面の距離が $x=0, 0.4, 0.8, 1$ に対して、4.142 Å, 4.125 Å, 4.080 Å, 4.067 Åの様に減少、いわゆる格子圧縮が観測された。この変化は、Cu-O鎖面の構造パラメータを除き、いずれのモデルでも同様であり、Fig. 4の様にまとめることができる。合わせて、モデルBにおける特徴的な原子間距離をTable IIにまとめた。ここでの顕著な変化は、Cu(1)-O(4)距離が減少することである。この変化は、頂点酸素ラマンモードO(4)が高波数側へシフトすることとも整合している。さらに注目したい点は、Sr/Ba置換で(Cu(2)-O(2,3))₂距離(CuO₂面の波打ちの度合い)と(Ba-O(4))₂距離とに殆ど変化がみられないことである。これらの変化は、電荷移動を伴う酸素欠損Y123やCu-O鎖への3価の元素(例えば、Co, Fe, Al等)置換Y123で見られる構造変化(Cu(2)-O(4)距離と(Ba-O(4))₂距離が増加する。一方、(Cu(2)-O(2,3))₂

Fig. 4 Schematic structural changes in the region of the CuO_2 plane and the Cu-O chain in $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Table I Selected interatomic distances (in Å) in the model B of $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

x	Cu(1)-O(4)	Cu(2)-O(4)	(Ba-O(4)) _z	(Cu(2)-O(2,3)) _z
0.0	1.854	2.288	0.289	0.270
0.4	1.844	2.281	0.300	0.267
0.8	1.842	2.238	0.300	0.270
1.0	1.837	2.230	0.299	0.268

距離が減少する。^{2,4,14)}と異なっている。このことは、3価の元素置換Y123に比べてSr/Ba置換Y123では、結晶内で顕著な電荷移動は生じていないことを示唆している。

つぎに、各モデルにおけるCu-O鎖面の変化に着目する。まず、モデルAでは、Sr置換量の増加に伴いO(1)の x 座標(a 軸方向の変位)が増大した(Fig. 5)。一方、O(1)の等方性熱振動パラメータと占有率に変化は見られない。この変化は、zig-zag型のCu-O鎖が形成し、その変位がSr/Ba置換に伴い増大していることを示唆する。一方、モデルBでは、O(5)サイトの占有率が僅かに増加し、さらにO(1)の等方性熱振動パラメータが増加した(Figs. 6, 7)。モデルBにおけるこれらの変化は、Cu-O鎖面における酸素の一部がO(5)サイトを占有することにより、 b 軸方向に秩序化したCu-O鎖の領域が減少することを示唆している。このことは、また、Sr/Ba置換に伴い酸素配列に無秩序化が生じていることを示している。

さらに、Cu-O鎖面での酸素配列の無秩序化が観測されたモデルBの変化について、電荷移動モデルと関係付けて考察する。Poulsenら^{16, 17)}のモンテ・カルロ・シミュレーションによれば、Cu-O鎖から CuO_2 面へホールが移動するためには、十分に秩序

Fig. 5 Displacement of the O(1) atom along the x -direction as a function of Sr content in Model A.

Fig. 6 Oxygen site occupancies for the O(1) and O(5) sites as a function of Sr content in Model B.

Fig. 7 Isotropic temperature factor B (O(1)) for the O(1) as a function of Sr content in Model B.

化したCu-O鎖領域がある大きさを持たなければならないとしている。さらに、彼らは斜方晶領域のみから CuO_2 面へホール供給ができると仮定した場合、酸素欠損Y123やCu-O鎖への3価の元素(例えば、Co, Fe, Al等)置換Y123での T_c の減少を説明できるとしている。今回のモデルBの結果(Sr置換に伴いO(1)サイトの酸素がO(5)サイトに移動し秩序化したCu-O鎖の領域が減少する)は、この描像と一致する。これらの結果に基づくと、Sr/Ba置換Y123についても、Cu-O鎖面の無秩序化に伴い電荷移動が生

じていると考えられる。すなわち、Sr/Ba置換に伴い、Cu-O鎖面に局所的な酸素配列の無秩序化が生ずることにより、秩序化したCu-O鎖領域が減少し、これにより僅かな電荷の再分配が生じていると考えられる。また、このことがSr/Ba置換Y123における僅かな T_c の減少と密接に関係していると考えられる。

4 まとめ

錯体重合法により作製したYBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-d} ($x=0, 0.4, 0.8, 1$)固溶体における高分解能中性子粉末回折測定を実施した。Cu-O鎖での酸素配列に関して2種類のモデルを仮定した結果、モデルBにおいて、Cu-O鎖面の領域で酸素配列に局所的な無秩序化が生じていることを確認した。このことはラマン散乱で580 cm⁻¹付近に空間群 $Pmmm$ で本来ラマン不活性であるCu-O鎖面の酸素の無秩序化に起因するIRモードが、Sr置換量の増加に伴い強度増加することとも整合している。これより、Sr/Ba置換に伴い、Cu-O鎖面に局所的な酸素配列の無秩序化が生じ、これにより僅かな電荷の再分配が生じていることを示唆した。

最後に、今回の結果からは、モデルBの方が妥当であると判断した。ここで、注意したい点は、今回の解析では b 軸方向に秩序化したCu-O鎖領域とO(1)サイトが空となったCu-O鎖領域とが平均的に分配されていると仮定したため、それぞれ領域を今回の中性子回折で検出したり、特性付けたりすることはできないということである。一方、モデルAで観測されたような局所的な酸素配列の変化が、超伝導現象にどのような影響を及ぼすのかは明らかではない。このような(局所的な)結晶構造の変化と超伝導現象との間の相関関係を理解する為には、対称性を含めた局所的な構造変化の情報を蓄積することが不可欠であり、今回の系はその典型的な一例だと言える。

謝辞

中性子回折のRietveld解析を実行するに当たり協力をいただいた東京工業大学工業材料研究所の伊藤満助教授、稲熊宜之博士に感謝の意を表する。

文献

- 1) T. J. Kistenmacher: Phys. Rev., **B 38** (1988) 8862.
- 2) R.J. Cava, A.H. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr.: Physica **C 165** (1990) 419.
- 3) B. Raveau *et al.*: *Crystal Chemistry of High-Tc Superconducting Copper Oxides*, Springer Series in Material Science, Vol 15, edited by H. K. V. Lotsh (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- 4) M. Kakihana, S.-G. Eriksson, L. Börjesson, L.G. Johansson, C. Ström and M. Käll: Phys. Rev., **B 47** (1993) 5359.
- 5) See, e.g.: Y. Xu *et al.*, Physica, **C 169** (1990) 571, and M. Kakihana *et al.*, in *Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors*, edit by R. Kossowsky *et al.* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1990), p. 581.
- 6) M. Kakihana *et al.*, to be published.
- 7) 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 安岡宏: 粉体および粉末冶金, **40** (1993) 137.
- 8) B.A. Kolousov, N.I. Alferova, Y.I. Vesnin, Y.V. Shubin and M.A. Starikov: Superconductivity **5** (1992) 310.
- 9) P. Schwab, X.Z. Wang, S. Proyer, A. Kochemasov and Bauerle: Physica, **C214** (1993) 257.
- 10) B.W. Veal, W.K. Kwok, A. Umezawa, G.W. Crabtree, J.D. Jorgensen, J.W. Downey, L.J. Nowicki, A.W. Mitchell, A.P. Paulikas and C.H. Sowers: Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 279.
- 11) T. Ishida and H. Mazaki: Phys. Rev., **B 20** (1979) 131.
- 12) 森井幸生: 日本結晶学会誌 **34** (1992) 621.
- 13) 泉富士夫: 日本結晶学会誌 **27** (1985) 23.
- 14) J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok: Phys. Rev., **B 41** (1990) 1863.
- 15) K.F. McCarty, J.Z. Liu, R.N. Shelton and H.B. Radouski: Phys. Rev., **B41** (1990) 8792.
- 16) H.F. Poulsen, N.H. Andersen, J.V. Andersen, H. Bohr and O.G. Mouritzen: Nature **349** (1991) 594.
- 17) J.V. Andersen, N.H. Andersen, O.G. Mouritzen and H.F. Poulsen: Physica, **C214** (1993) 143.