Magnetic permeability and antiferromagnetism of YBCO superconductors

Y系酸化物超電導体の透磁率と反強磁性

T. Nose, T. Yamaguchi, M. Yamamoto, K. Shiraishi,
T. Shiraishi, H. Koinuma*

Department of Communications, Faculty of Engineering, Tokai University
1117 Kitakaname Hiratsuka Kanagawa 259-12 Tel 0463(58)1211

*Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta Midoriku Yokohama 227 TEL 045(922)1111

(Received 25, December 1989)

(Accepted 31, May 1990)

It is wellknown that Cu-O chains indicate superexchange interaction which is the origin of antiferromagnetism. YBCO perovskite has the chains which also originates high-Tc superconductivity. So we focused to the magnetism of superconducting samples at normal conductivity state and cleared the correlation between the antiferromagnetism and the high-Tc superconductivity. To investigate the antiferromagnetism, the experiments were carried out by measuring the relative magnetic permeability(μ_s) at 77K and room temperature. The samples which Cu molar ratio, X was changed from 2.5 to 3.5 in YBaCuO_{7-x} were used to study Cu molar ratio dependence on μ_s in Cu-O chains. The samples which pellet forming pressure were varied from 400 to 800 kg/cm² were used in this study. Perfect diamagnetism was observed in each sample at 77K, except sample of X=2.5 which showed a value of about 1. The samples of 2.8<X<3.5 indicate antiferromagnetism at room temperature. The antiferromagnetism was the strongest at X=3.0 which was most suitable composition for high-Tc superconductors and this sample showed the highest Tc end and Jc.

KEYWORDS: Cu-O chains, superexchange interaction, antiferromagnetism, relative magnetic permeability, Y-B-C-O superconductor

1. 諸 言

高温酸化物超電導体が発見され(Ref. 1)、2年数ヶ月の歳月が過ぎた。この期間に多くの研究者によって超電導現象機構の解明や実用に向けての研究が盛んに行われてきた。しかし、残念ながらいまだこの超電導機構に対する基礎的な理解は確立されていない。その原因は、この酸化物超電導体のカギである酸素量の制御の問題や、超電導体を構成する上で狭い最適組成比、そして各成分元素間で試料製作時、化学反応による組成のずれ等の問題があるためである。

Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ}においては、酸素含有量の多少によって電気的性質は、超電導体から絶縁体や半導体的に変化する(Ref. 2)。一方

磁気的性質は、非超電導体の7-δ=6で、500K以上に、7-δ=6.15では400Kにそれぞれ反強磁性材料の典型的性質の一つであるネール温度T_Nを持つと言う報告がある(3, 4)。

そして、反強磁性は高温酸化物超電導体構造特有のCu-O鎖で超交換相互作用により形成されていると考えられている(5)。これらを詳細に調べた結果は、超電導体と反強磁性は構造的に隣接し存在していることを示した(6)。

したがって、Cu-O分子が、高温超電導相に重要な役割を演じている可能性を示唆している。Y系酸化物超電導体において、この2つの構造間の関係をさらに、詳細に調査することは超電導機構を解明する上で重要であると思われる。本論文では、超電導を示す試料の常電導状態での反強磁性

に着目し、この反強磁性状態と超電導特性との相関性を明らかにした。

2. 実験

本実験では、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 系が形成するペロブスカイト構造において超交換相互作用と高温超電導現象に重要な役割を演じているCu-O₂構造に注目し、Cuのモル比を欠乏状態から過剰状態まで変化し常電導状態の反強磁性と超電導特性との関係を調べた。

試料は、固相反応法により $Y_1Ba_2Cu_xO_{7-x}$ とし、 $x = 2.5 \sim 3.5$ まで変化した。これを混合粉末にし、 Al_2O_3 ボート中に入れ仮焼を酸素雰囲気中、 $930^\circ C$ 、 $12h$ 行い、次に本焼成を同様な温度と時間で行った。さらに、粉末成型をする際に加える圧力や焼成温度を変化させることにより結晶成長を制御できることは既に知られているので(Ref. 7)ペレット成型圧力を変化して作製された試料においても前述と同様の実験を行った。この実験は、先と同様に仮焼を行い、ペレット成型圧力を $400\text{ kg/cm}^2 \sim 800\text{ kg/cm}^2$ まで変化させ成型された試料を本焼成した。以上のように作製された試料を用いて常電導状態での磁性状態を比透磁率を測定することによって観測した。比透磁率の測定回路構成図をFig. 1に示す。Qメーターに取り付けられたサーチコイルに超電導臨界磁場以内の磁場($B = 1.26 \times 10^{-2} [G]$)を印加し、その中へ試料を入れた時のインダクタンスの変化により比透磁率を調べた。この時比透磁率は次式によって与えられる。

$$\mu_s = \ell L / \mu_0 \lambda \pi r^2 N^2 \quad (1)$$

ここで

μ_0 : 真空の透磁率 L : インダクタンス λ : 長関係数(0.2)

r : コイルの半径 ℓ : コイルの磁路長 N : コイルの巻き数

測定は77 Kと室温でそれぞれ行った。

Fig.1 An experimental apparatus of relative magnetic permeability.

3. 結果及び検討

$YBa_2Cu_xO_{7-x}$ において銅のモル比 x を2.5~3.5まで変化させたときの試料に対する比透磁率の結果をFig. 2に示す。77 Kにおける比透磁率は、 $x = 2.5$ 以外の試料では全て0であり超電導状態を示した。このように超電導状態での完全反磁性を本実験の方法によっても確認でき、この方法で試料の磁性状態を知ることができる根拠を与える。これに対して、Cuの量が欠乏した $x = 2.5$ の試料において、常温での比透磁率は約1を与えほぼ常磁性であることを示す。このようにCuの欠乏した試料では、反強磁性を示さないことがわかる。 $x = 2.8 \sim 3.5$ では比透磁率1以下の値を示し、反強磁性的性質を示す。また、高温超電導体として最適組成比である(Ref. 8) $x = 3.0$ で最も強い反強磁性を示した。さらに、 $x = 2.8 \sim 3.0$ へと増加するに従い比透磁率は急激に減少し、 $x = 3.0$ 以上で比透磁率の変化は小さい。このことは、Cuの量が3.0以下で欠乏している場合、その量の増加はCu-O鎖の形成への寄与率が非常に高く、最適値 $x = 3.0$ から過剰状態へ増加するにしたがって、Cuを含むペロブスカイト構造を持つ結晶密度にあまり変化を与えず、不純物として析出されるためCu-O鎖を形成せず透磁率に大きく寄与しないためと考えられる。以上の結果は、試料内に形成される高温超電導相が、常温での反強磁性的性質と非常に強い相関性のあることを示す。そこで、このことをさらに温度-抵抗($T-R$)特性及びX線回折特性により調べた。得られた $T-R$ 特性をFig. 3に、そしてX線回折特性をFig. 4に示す。この $T-R$ 特性において、常温での抵抗率が、 $x = 3.0$ で最小を示し、これからずれるに従い抵抗率の増加が観測される。さらに、超電導転移温度(T_c オン)は測定された全ての試料で93 Kを示したが、 $x = 3.0$ 以外の試料は抵抗がゼロになる温度(T_c ゼロ)付近で裾をひき、 T_c ゼロが、低下することを示す。以上ここで調査した試料での $T-R$ 特性の結果は常温で各試料が示した反強磁性の結果と非常に良い相関性を再度示した。そして、Fig. 4に示すX線回折特性によっても同様な結果が得られた。 $x = 2.5$ の超電導を示さない試料では $2\theta = 32^\circ$ 付近に多くの不純物ピークが観測され、ペロブスカイト構造の結晶による解析ピークは、ほとんど観測されなかった。また、 $x = 2.8$ の試料では $2\theta = 32.8^\circ$ の斜方晶ピークは観測されず正方晶による回折ピークのみが観測され、

90 K超電導相の結晶成長が不完全であることを示した。それに対し $x = 3.0$ の試料では、明らかに斜方晶のピークを示し良好な90 K超電導体結晶構造を形成していることが分かる。しかし $x = 3.2$ では、斜方晶によるピークの強度が低下し、正方晶に近い特性を示し、銅が過剰になるにしたがって90 K超電導相の成長を妨げ正方晶結晶成長が、支配的になることがうかがえる。これらの結果もまた Fig. 2の反強磁性的性質を示す比透磁率の結果に良く対応しており、T-R特性、X線回折の結果を含め試料の反強磁性的性質が試料内部の超電導相と密接な関係を持つことを示す。

Fig.2 Cu molar ratio dependence of relative magnetic permeability at 77K and room temperature.

Fig.3 Temperature dependence of resistivity in $Y Ba_2 Cu_x O_{7-\delta}$.

Fig.4 X ray diffraction patterns at room temperature for $Y Ba_2 Cu_x O_{7-\delta}$

Fig.5 Press pressure and packing density dependence of relative magnetic permeability in $Y Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$ at 77K and room temperature.

また、試料の成型圧力を変えることによって試料の結晶粒形を変化させ、結果として変化することが予想される試料の密度と反強磁性と超電導性との関係を調べた。この結果を Fig. 5に示す。成型圧力は $400 \text{ kg/cm}^2 \sim 800 \text{ kg/cm}^2$ の間で変化させた。この成型圧力範囲内で作製された試料の結晶粒をSEM像により観察した。ここでは紙面の関係上その結果は省略するが、本実験の範囲内での成型圧力の変化は結晶粒子の大きさを成長させることが確認できた。しかし室温における最も強い反強磁性は成型圧力 660 kg/cm^2 付近で観測され、このとき試料の見かけの充填密度は 5.5 g/cm^3 であった。そしてこの試料において最も高いTcエンドが観測された。このようにこの実験においても、常温で強い反強磁性を示す試料程良好な超電導特性を示した。次に、試料の見かけの充填密度と臨界電流密度の関係を Fig. 6に示す。この結果も、最も強い反強磁性を示した見

かけの充填密度 5.5 g/cm^3 付近で最大の臨界電流密度を示した。

Fig.6 Apparent packing density dependence of critical current density at 77K.

4. 結 言

Y系超電導体のペロブスカイト構造中に形成されるCu-O鎖構造の磁氣的性質について調べた。

0-Cu-0構造は、超交換相互作用により常温で反強磁性を示すことが予想されるが、この超交換相互作用と超電導現象との相関性を比透磁率という磁気量を計測することによって調べた。常温における比透磁率の値は、臨界電流密度 J_c 、超電導臨界温度 T_c 、X線回折特性等の結果から、最も良好なY系高温酸化物超電導体試料では1以下の値、つまり最も強い反強磁性の性質を示した。以上の結果より、0-Cu-0鎖が形成する電子の超交換相互作用と高温超電導体との良い相関性が確認できた。

5. References

- 1) Bednorz J. G, and Muller K. A; *Z. Phys B* Vol. 64, No. 2 1986, pp189-193
- 2) Y. Hasegawa, F. Okamura, A. Ono; *CHOU DENDOCERAMICS*, Kougyouchousakai, 1988, pp47-51,
- 3) Barbara SZPUNAR, V. H. SMITH Jr. and R. W. SMITH; *Physica C* 152, 1988, pp91-98
- 4) J. ROSSAT-MIGNON et al.; *Physica C* 152, 1988, pp 19-24
- 5) M. IMADA; *Journal of Physical Society of Japan* Vol. 57, No. 9, 1988, pp3128-3140
- 6) S. K. SINHA, D. Vaknin; *Physical Review B* Vol. 38, No. 4, 1988, pp2477-2485
- 7) Sudo, Tamura, Nishizawa; *KINZOKUSOSHIGAKU*, 1977, MARUZEN K.
- 8) Yamaka, Tachikawa, Ichinose; *Sankabutuchodendo, Ohm Sha*, 1988, pp85-92