

鉄を高濃度置換した高温超伝導体の希土類置換効果

Effect of lanthanoid substitution effect on crystal structure of heavily Fe-substituted high- T_c superconductors

茂筑 高士¹⁾ 畑 慶明²⁾ トルスン ウルニサ¹⁾ 星川 晃範³⁾
 Takashi MOCHIKU Yoshiaki HATA Tuerxun WUERNISHA Akinori HOSHIKAWA

¹⁾NIMS²⁾防衛大³⁾茨城大

$Ba_2YCu_3O_{6+\delta}$ 系の CuO_6 層を FeO_6 層に置換した $FeSr_2YCu_2O_{6+\delta}$ 系磁性超伝導体は、窒素アニールによりCuとFeの配列を秩序化して初めて65 K程度で超伝導を示すようになる。しかしながら、Yサイトの元素置換により格子サイズを拡張させると、窒素アニールによる秩序化が抑制され、なおかつ、 CuO_2 面上の酸素欠損の発生および CuO_2 面間に過剰酸素の侵入により、超伝導転移温度が低下することが明らかになった。

キーワード：高温超伝導、鉄置換、秩序配列、格子サイズ

1. 目的

$FeSr_2YCu_2O_{6+\delta}$ は、65 K程度の超伝導転移温度(T_c)を持つ磁性超伝導体である[1]。その結晶構造は、母物質である $Ba_2YCu_3O_{6+\delta}$ のキャリアの供給源 CuO_6 層のCu(1)サイトをFeに全置換したものである。しかしながら、母物質と異なり、Yサイトを大きなイオン半径を持つ希土類元素(NdおよびSm)に置換すると、超伝導にはならない。これは格子サイズの影響であり、他の高温超伝導体では見られない特徴である。X線回折を用いた結晶構造解析によると、Baの場合よりも希土類元素のイオン半径が接近しているため、Srと希土類元素の相互置換が発生している[2]。我々は、さらに、希土類置換による陽イオンの秩序配列や酸素の挙動を調べるため、Nd置換量 x を変化させた固溶体系 $FeSr_2Y_{1-x}Nd_xCu_2O_{6+\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)の中性子回折を試みた。上期の施設共用実験では、酸素量 $6+\delta$ を同等にして、Nd置換量 x に対する結晶構造の変化を解析したが、下期では、Nd置換量 x を固定して、超伝導に必要な窒素アニールおよびその後の酸素アニールの効果を構造的観点から解析することを目的とした。

2. 方法

試料は固相反応法により合成された[1, 2]。測定された試料は、Nd置換量が $x = 0.25$ および 0.75 のもので、窒素アニールを施したもの(N_2 -annealed)、窒素アニールの後に酸素アニールを施したもの(O_2 -annealed)の計4種類である。なお、各アニール段階の酸素欠損量を同程度にするため、窒素アニールおよび酸素アニールは同一条件で行っている。なお、上期に測定した試料は、この酸素アニールの後にさらに高圧酸素アニールを施している(oxidized)。したがって、上記のNd置換量 x の試料に関して、3段階のアニール効果を構造的に解析することができる。

中性子回折実験は、各試料を粉末化してバナジウム製試料容器に装填し、JRR-3内に設置された高分解能粉末回折装置HRPDで室温にて行われた。各試料とも試料重量は約2 g、測定時間はほぼ12時間、測定時の波長は $\lambda = 0.18232$ nmである。収集された中性子回折データは、Rietveld解析プログラムRIETAN-2000[3]により解析された。

解析に使用された構造モデルは、正方晶 $Ba_2YCu_3O_{6+\delta}$ 型構造(空間群 $P4/mmm$)および斜方晶 $CoSr_2YCu_2O_7$ 型構造(空間群 $Ima2$)を基礎にしたもので、図1にそれぞれの結晶構造、以下に概要を示す。

a. 正方晶 $Ba_2YCu_3O_{6+\delta}$ 型構造(空間群 $P4/mmm$)

- (1) 2種類のCuサイト(超伝導を担う CuO_2 面上のCu(2)と、それにキャリアを供給する CuO_6 層のCu(1))のそれぞれにFeが置換するとして、両サイトのCuおよびFeの席占有率を精密化した。
- (2) X線回折データの解析から、YサイトにNdの他にSrが置換することがわかっているで、通常では占められないことのない CuO_2 面間の(0, 0, 1/2)に酸素0(4)を導入して、席占

有率を精密化した。Sr が置換すると、イオン半径が大きいので、酸素の配位数が増加する可能性がある。

- (3) 陽イオンの置換 (Cu と Fe、Sr と Nd) により酸素の原子変位パラメーターが大きくなることが予想され、異常な値を示した場合は、当該サイトを原子変位の大きな方向に分割して解析した。

b. 斜方晶 $\text{CoSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ 型構造 (空間群 $Ima2$)

- (1) 構造モデル a と同様に、Cu と Fe の席占有率を精密化した。
 (2) 構造モデル a と同様に、CuO₂ 面間の (0, 0, 1/2) に酸素 O(4) を導入して、席占有率を精密化した。標準偏差を考慮すると、酸素の侵入はない。
 (3) 構造モデル a と同様に、FeO 面上の酸素は大きな乱れを持つと考えられる。したがって、FeO 面上の Fe および酸素を 2 分割して、FeO₄ 四面体が 2 種類の回転の方向を持つように解析した (図 2)。

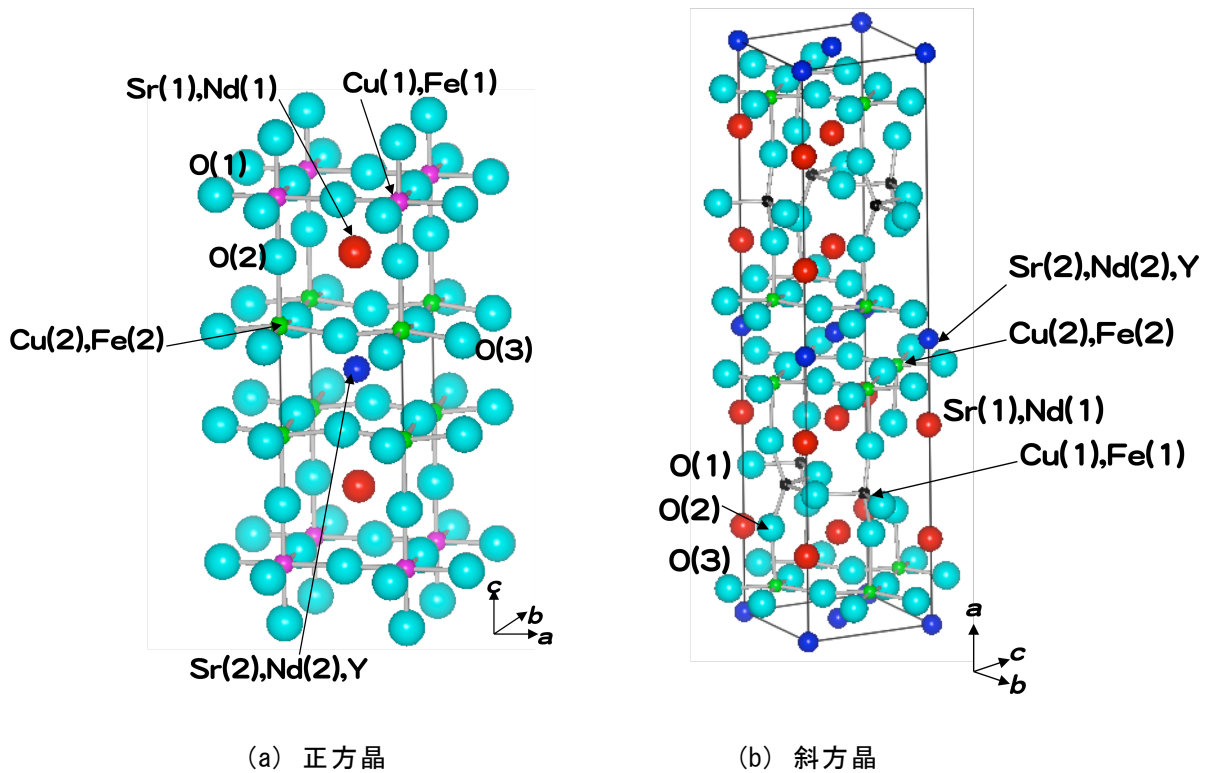


図 1 $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+d}$ 系の結晶構造。

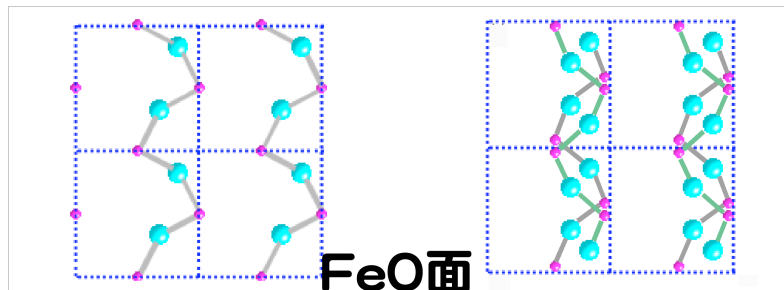


図 2 FeO 面の Fe(1) と O(1) サイト。左が 2 分割前、右が 2 分割後の構造。

3. 研究成果

表 1 に解析結果の信頼度因子および格子定数を示す。信頼度因子が十分に低いことから、構造モデルは正しいと判断できる。

表 1 FeSr₂Y_{1-x}Nd_xCu₂O_{6+δ} の信頼度因子 R_{wp} および格子定数 a , c 。 S は、統計的に予想される R_{wp} の値である。

x	0.25	0.75	0.25	0.75
	N ₂ -annealed	N ₂ -annealed	O ₂ -annealed	O ₂ -annealed
構造モデル	b	b	a	a
R_{wp}	8.00%	9.15%	6.25%	7.87%
S	1.30	1.45	1.17	1.16
a / nm	2.29597 (5)	2.30167 (6)	0.38283 (1)	0.38440 (1)
b / nm	0.54747 (1)	0.54929 (2)	-	-
c / nm	0.54249 (1)	0.54564 (2)	1.13575 (2)	1.14118 (2)

次に、Cu、Sr および酸素の席占有率を精密化した結果を、図 3、図 4 および図 5 に示す。上期の解析結果を合わせて表示している。また、Sr の席占有率は、Sr と Nd の中性子散乱長に差異があまりないため、X 線回折の解析結果を利用したものである。

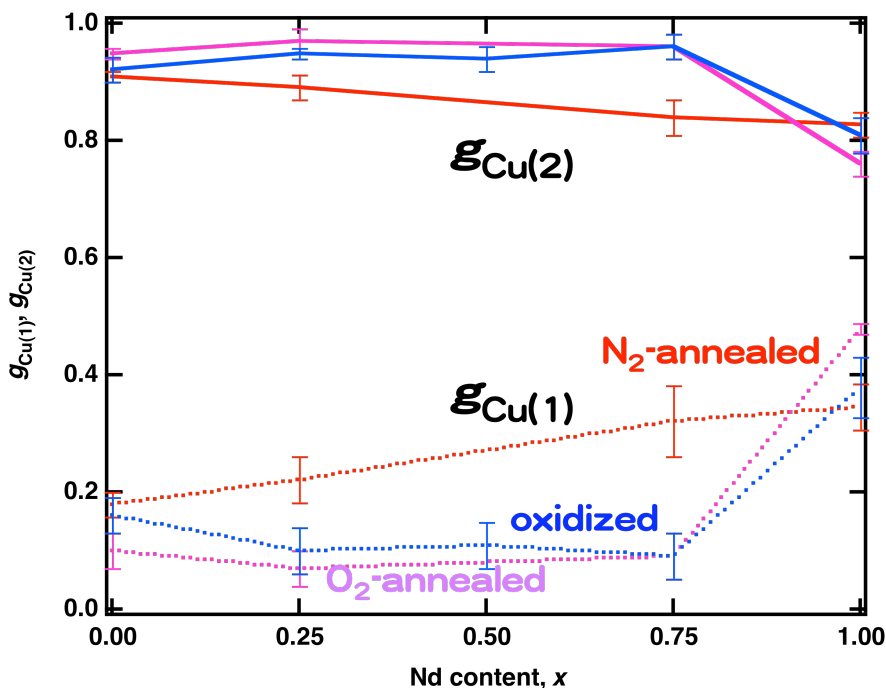


図 3 Cu の席占有率 $g_{Cu(1)}$ および $g_{Cu(2)}$ 。

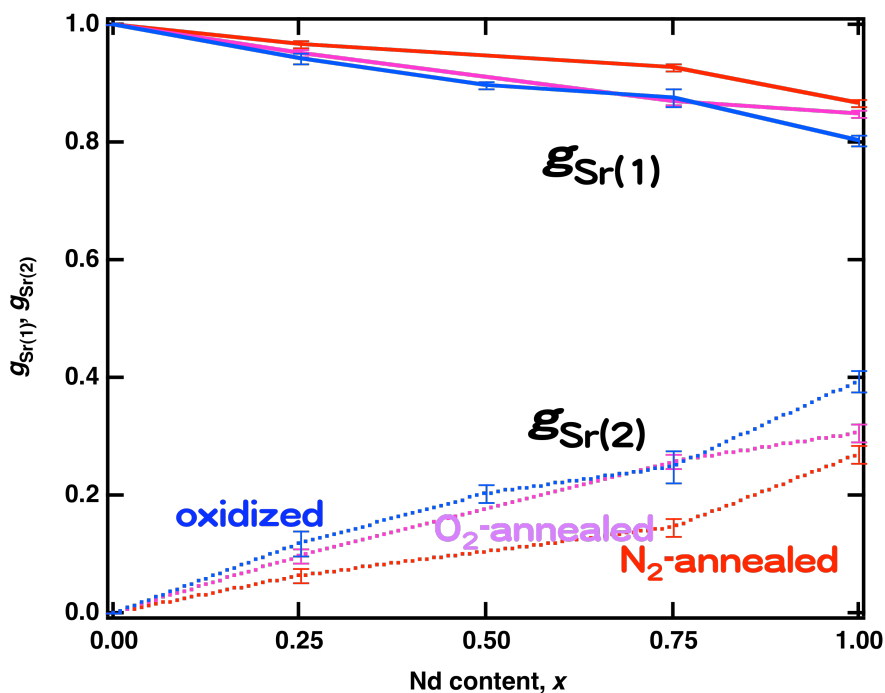


図 4 Sr の席占有率 $g_{Sr(1)}$ および $g_{Sr(2)}$ 。

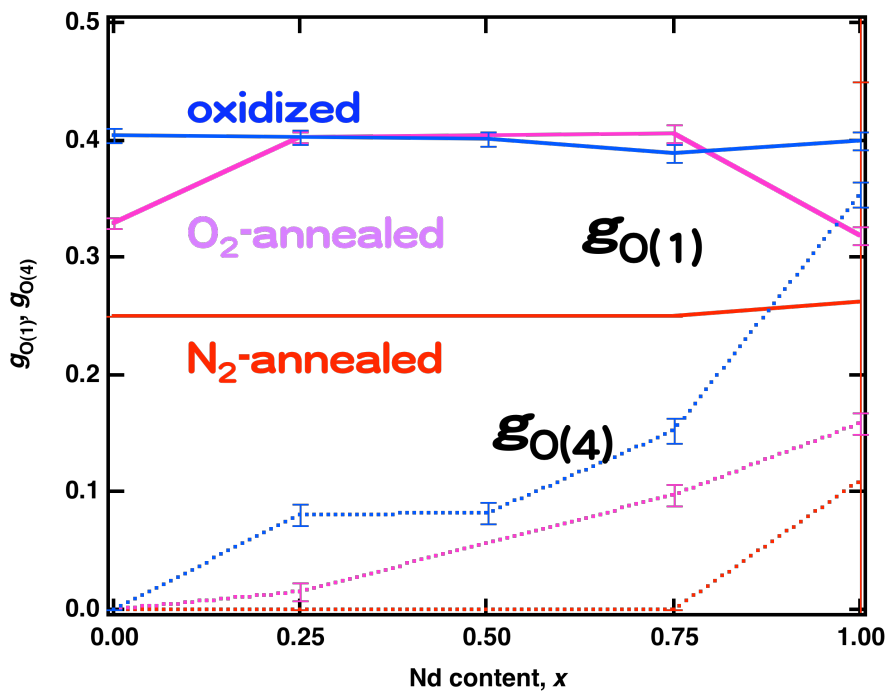


図 5 酸素の席占有率 $g_{O(1)}$ および $g_{O(4)}$ 。

Nd 置換量 x が増加すると、窒素アニールの効果が弱くなり、Cu と Fe の相互置換が顕著となるが、混晶領域 ($0 < x < 1$) では酸素アニールにより Cu と Fe の秩序化が改善している。それとは対照的に、Sr の席占有率は、アニールに依存せずほぼ Nd 置換量 x により決められていることがわかる。

一方、酸素の席占有率を見ると、Nd 置換量 x の増加とともに CuO_2 面間の酸素 0(4) の席占有率が増加し、酸素アニールはそれをさらに加速させている。また、混晶領域 ($x = 0.25, 0.5, 0.75$) では、酸素 0(1) および 0(4) とともに変化が少ない。

4. 結論・考察

Nd 置換により T_c が低下する要因を、以下のように考えることができる。

- (1) Nd 置換量 x の増加とともに、格子定数は増加する傾向にある。 $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+x}$ を超伝導化するには、窒素アニールにより CuO_2 層の位置に配列した FeO_4 四面体を形成させる必要があるが、格子定数の増加は、Cu と Fe の秩序化に必要な FeO_4 四面体の形成を阻害している。したがって、Nd 置換により Cu と Fe の相互置換を促進させ、超伝導を抑制している。なお、Y と Nd の混晶領域 ($0 < x < 1$) では酸素アニールによっても Cu と Fe の配列が秩序化する傾向が見られ、Cu の席占有率は格子サイズの変化に大きな影響を受けていることがわかった。
- (2) X線回折によると、 x の増加とともに Sr と Nd の相互置換も進行しており、これはアニールにほとんど依存せず、格子サイズにのみ依存している。それと対応するように、 CuO_2 面上の酸素サイト 0(3) の原子変位パラメーターが大きくなっていて、面上の酸素が欠損している可能性が非常に高い。また、 CuO_2 面間の (0, 0, 1/2) に新たな酸素サイト 0(4) を導入して、席占有率を精密化すると、有意な値が得られるため、面間に酸素が存在する可能性がある。特に、Nd を置換すると、酸素アニールにより 0(1) の席占有率があまり変化しないのに対して、 CuO_2 面間の 0(4) の席占有率は増加している。したがって、Y サイトに Sr が置換することにより CuO_2 面が乱れ、超伝導を抑制している。

以上のように、 $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+x}$ 系においては、格子サイズの拡大が CuO_2 面に置換や乱れを発生させて、超伝導に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった。

5. 引用(参照)文献等

- [1] T. Mochiku *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) 790.
- [2] T. Mochiku *et al.*, Physica C 400 (2003) 43.
- [3] F. Izumi, T. Ikeda, Mater. Sci. Forum 321-324 (2000) 198.