

FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系磁性超伝導体における酸素配位

Oxygen Coordination in FeSr₂YCu₂O_{6+δ} Magnetic Superconductor

茂筑 高士¹⁾ 畑 慶明²⁾ 土屋 佳則¹⁾ 星川 晃範³⁾ 井川 直樹⁴⁾

Takashi MOCHIKU Yoshiaki HATA Yoshinori TSUCHIYA Akinori HOSHIKAWA Naoki IGAWA

¹⁾NIMS ²⁾防衛大 ³⁾茨城大 ⁴⁾原子力機構

鉄を高濃度置換した高温超伝導体 FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系は、60 Kで超伝導を示すとともに、20 Kで Fe の反強磁性的な磁気秩序が発現する。Rietveld 解析の結果、酸素量 6+δ には 2 つの安定な領域が存在し、超伝導は酸素量 6+δ = 7.6 近傍でのみ発現し、CuO₂面の平面性が大きく影響していることが明らかになった。

キーワード：高温超伝導、鉄置換、FeSr₂YCu₂O_{6+δ}、酸素配位、Rietveld 解析

1. 目的

鉄を高濃度置換した高温超伝導体 FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系は、還元アニールとそれに引き続いて酸化アニールを施すことにより初めて 60 K 程度の超伝導転移温度 (*T_c*) を持つ超伝導体となる。その結晶構造は、2 層の CuO₂面とそれに電荷を供給する FeO_z面とが積層されたものであり、20 K 以下では FeO_z面の反強磁性的な磁気秩序が出現する [1]。他の高温超伝導体と同様に酸素がキャリアの供給源となっているため、超伝導、磁性ともに酸素量 6+δ に依存する。しかしながら、構造的に酸素配位が酸素量 6+δ の変化とともにどのように変化しているのかは明らかではなく、本課題では結晶構造の酸素量 6+δ 依存性を解明することを目的とする。

2. 方法

還元アニールにより Cu と Fe を秩序配列化し、その後の酸化アニール条件を変化させた FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系 6 個の試料を作成し、中性子回折により室温での結晶構造を解析した。

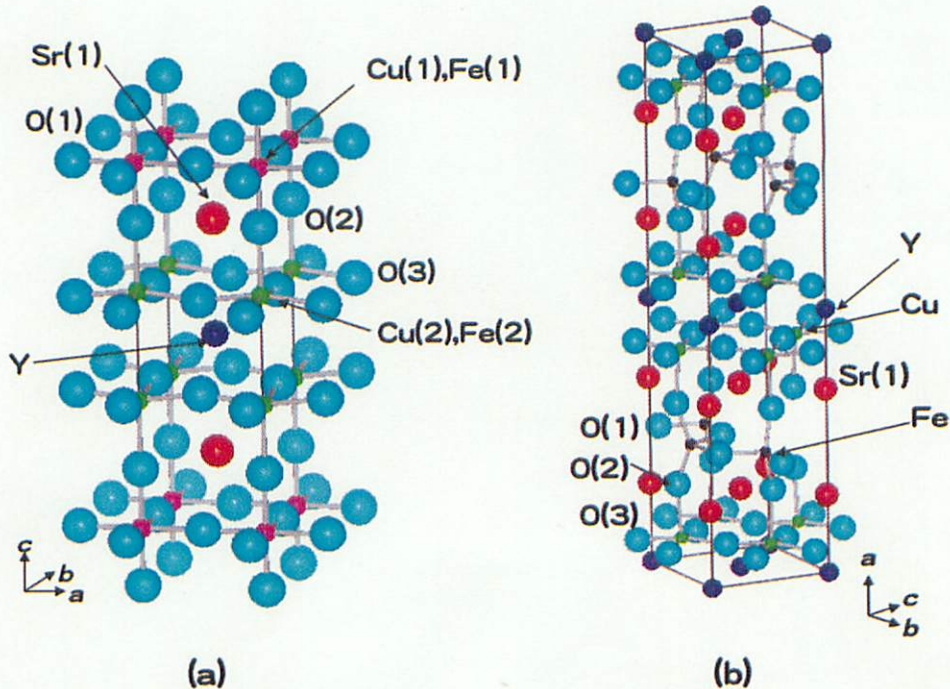


図1 FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系の結晶構造。(a)正方晶。(b)斜方晶。

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 を利用して行われた。各試料とも重量は約 5 g、測定時間はほぼ 12 時間で、収集された中性子回折データは、Rietveld 解析プログラム RIETAN-2000[2]により解析された。なお、解析に使用された構造モデルは、正方晶 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 型構造 (空間群 $P4/mmm$) [1] 及び斜方晶 $\text{CoSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ 型構造 (空間群 $Ima2$) [3] である (図 1)。

3. 研究成果

$\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系において斜方晶は結晶化学的に $6+\delta = 7$ 付近でのみ安定であるが、正方晶は母体となった $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 系 ($6+\delta = 6 \sim 7.5$) と同様ならば酸素量が大きく変化するはずである。しかしながら、Rietveld 解析により各試料の酸素量 $6+\delta$ を求めると、正方晶では $6+\delta = 7.6$ 近傍でのみ安定であることがわかった。図 2 及び図 3 に T_c と格子定数を酸素量 $6+\delta$ に対して整理した結果を示す。わずかな酸素量 $6+\delta$ の変化で、 T_c が大きく変化する。正方晶において超伝導を示さない試料 ($6+\delta = 7.55$) のみ格子定数 c において傾向が異なるが、この傾向は原子間距離や結合角においても見られる。さらに超伝導を担う CuO_2 面の平面性を示す $0(3)\text{-Cu-}0(3)$ (CuO_2 面上) の結合角を見ると、 CuO_2 面上の若干の Fe の置換の有無で傾向が異なり、平面性の高い (結合角が大きい) 方が超伝導には有利になる。また、 FeO_6 面上の酸素は大きく変位しており、 FeO_6 酸素八面体は無秩序に回転している可能性が高い。その回転角は酸素量の増加とともに減少し、 $\text{Fe-}0(1)$ (FeO_6 八面体の中心と頂点の距離) も単調に減少する。

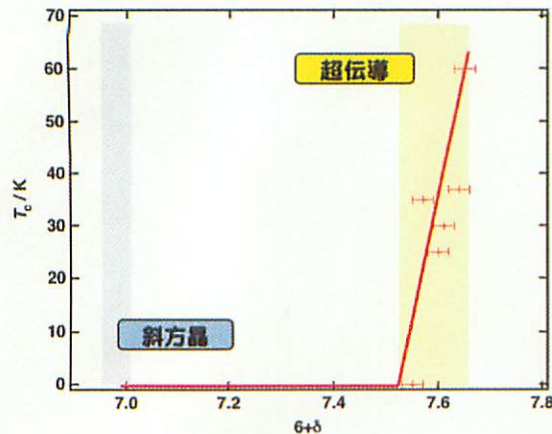


図 2 T_c の酸素量 $6+\delta$ 依存性。

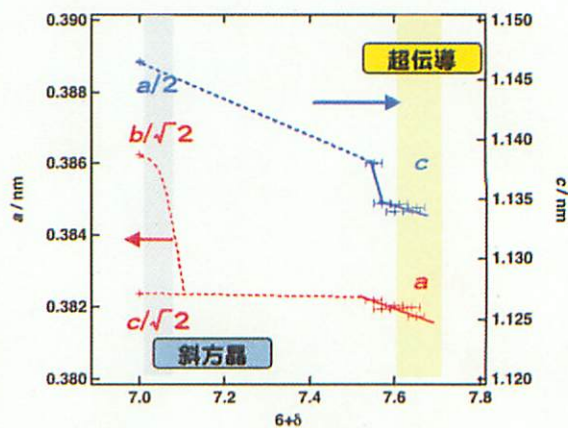


図 3 格子定数の酸素量 $6+\delta$ 依存性。

4. 結論・考察

$\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ 系において、酸素量には $6+\delta = 7$ 及び 7.6 近傍に安定領域があることが明らかになった。したがって、超伝導は $6+\delta = 7.6$ 近傍の狭い領域でのみ発現し、酸素量のわずかな変化により T_c が大きく変化する。また、超伝導の発現は、キャリアの供給源である酸素量に依存するとともに、 CuO_2 面の平面性との相関が大きいことがわかった。 FeO_6 面上の酸素は大きく変位しており、 FeO_6 八面体は無秩序に回転している可能性が高い。 $\text{Fe-}0(1)$ 間距離及び回転角が増加し酸素量 $6+\delta$ が 7 にまで減少すると、これらの酸素の変位が秩序化されて、斜方晶へ転移すると考えられる。

5. 引用(参照)文献等

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