

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 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 Wuernisha TUERXUN Akinori HOSHIKAWA

¹⁾NIMS ²⁾防衛大 ³⁾原子力機構

FeSr₂YCu₂O_{6+δ}系磁性超伝導体において、Yサイトの元素置換により格子サイズを変化させると、陽イオンの秩序配列や酸素欠損に変化が発生し、超伝導に影響を与え、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

FeSr₂YCu₂O_{6+δ}は、60 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Ba₂YCu₃O_{6+δ}のキャリアの供給源であるCuO鎖のCu(1)サイトを鉄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ことが明らかにされている[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FeSr₂Y_{1-x}Nd_xCu₂O_{6+δ} ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)の中性子回折を試みた。

2. 方法

試料は固相反応法により合成され[1, 2]、酸素量 $6+\delta$ を揃えるため、すべての試料に対して同一のアニールを施した。各試料の T_c は、それぞれ、65 K($x = 0$)、59 K($x = 0.25$)、56 K($x = 0.5$)で、 $x = 0.75$ および1では超伝導は観測されなかった(図1)。超伝導の消失とともに、 $x = 0.75$ および1の試料では鉄による反強磁性的な磁気秩序が観測された。

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2g、測定時間はほぼ12時間、測定時の波長は $x = 0, 0.25, 0.5, 0.7$ の試料が $\lambda = 0.18229$ nmで、 $x = 1$ の試料が $\lambda = 0.18232$ nmであった。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Ba₂YCu₃O_{6+δ}型構造(空間群 $P4/mmm$)を基礎に、次のような修正が施されたものである。

- (1) 2種類のCuサイト(超伝導を担うCuO₂面上のCu(2)と、それにキャリアを供給するCuO鎖中の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ので、通常では占められないことのない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。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。

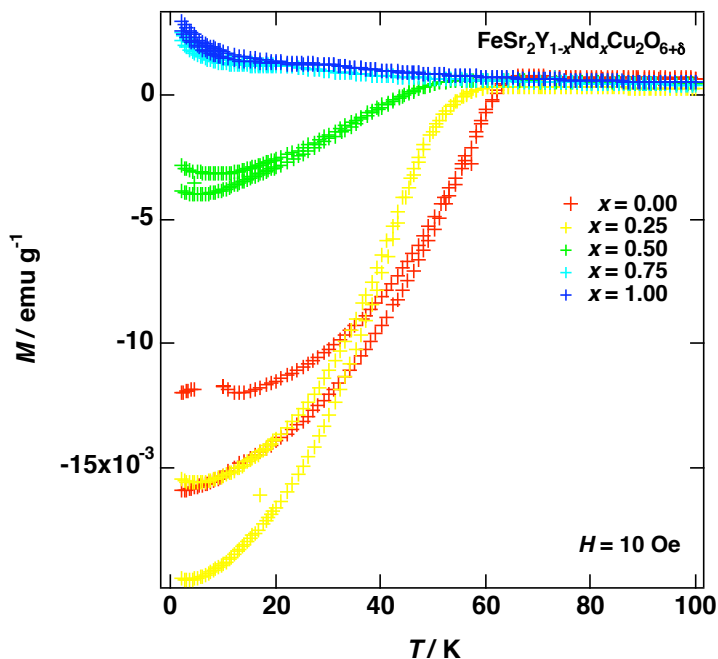


図1 FeSr₂Y_{1-x}Nd_xCu₂O_{6+δ}の交流磁化率 M の温度依存性。Nd 置換量 x が増加すると、 T_c が低下し、さらに超伝導を示さなくなる。

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。また、Nd置換により格子定数が増加していることが確認できる。

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	0.00	0.25	0.50	0.75	1.00
R_{wp}	7.01%	6.50%	6.43%	8.70%	7.07%
S	1.35	1.29	1.28	1.33	1.27
a / nm	0.38169(1)	0.38307(1)	0.38307(1)	0.38420(1)	0.38435(1)
c / nm	1.13546(2)	1.13884(3)	1.13886(3)	1.14133(2)	1.14623(2)

次に、席占有率を精密化した結果を、図2および図3に示す。Nd置換量 x が0.75まではCuとFeの秩序配列が実現されているが、それを越えるとCuとFeの相互置換が急激に進行している。また、それとともにCuO₂面間の酸素O(4)の席占有率 $g_{O(4)}$ が増大している。一方、CuO鎖中の酸素O(1)の席占有率 $g_{O(1)}$ は、Nd置換量 x にかかわらず、ほぼ一定であり、Feによって置換されたCuO鎖からのCuO₂面へのキャリアの供給量がほぼ一定に保たれていることがわかる。したがって、Nd置換による T_c の低下は、キャリア濃度の変化ではないと考えられる。

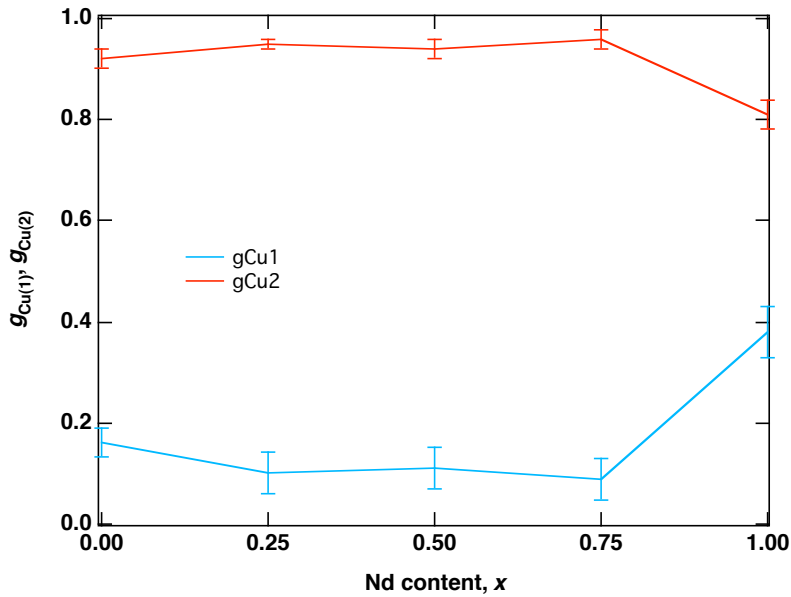


図2 Cu(1)およびCu(2)サイトのCuの席占有率 $g_{Cu(1)}$, $g_{Cu(2)}$ のNd置換量 x 依存性。

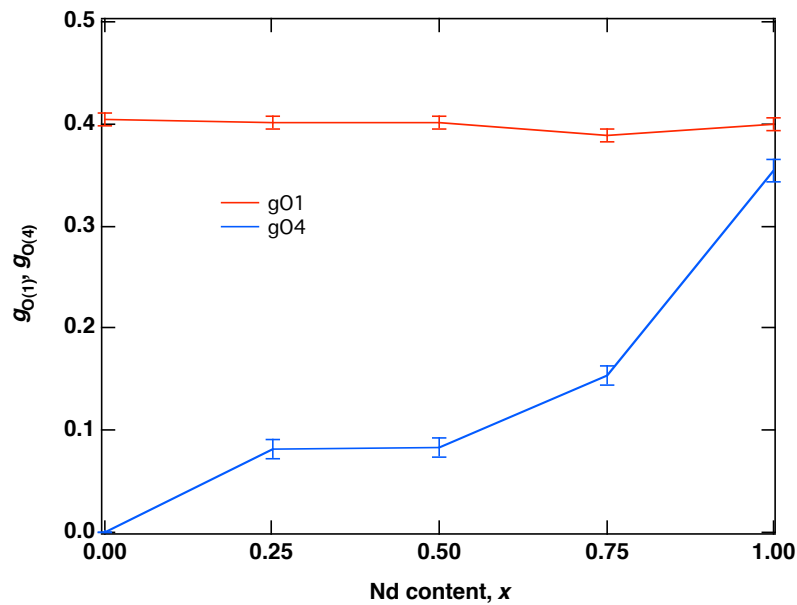


図3 0(1)および0(4)サイトのCuの席占有率 $g_{0(1)}$, $g_{0(4)}$ のNd置換量 x 依存性。

なお、 CuO_2 面間の酸素0(4)サイトの席占有率 $g_{0(4)}$ と原子変位パラメータ $B_{0(4)}$ との相関が非常に強いため、 $B_{0(4)}$ は 0.01 nm^2 に固定された。また、 $g_{0(4)}$ の増加とともに CuO_2 面上の酸素0(3)の原子変位パラメータ $B_{0(3)}$ の顕著な増加が見られ、0(3)が欠損している可能性が高い。一般に、 CuO_2 面上のCuと酸素は固く結合されているため、 $B_{0(3)}$ が大きな値を取ることはなく、Nd置換による影響であると考えられる。一方、いわゆる頂点酸素といわれる0(2)サイトの原子変位パラメータもNd置換により異常に大きくなっており、 CuO_2 面上のCu(2)のまわりの酸素が変位や欠損などにより非常に乱れた状態にあることがわかった。

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。 $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+d}$ を超伝導化するには、還元アニールにより CuO 鎖の位置に FeO_4 八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。
- (2) X 線回折によると、 x の増加とともに Sr と Nd の相互置換も進行するが、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。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、上期の施設利用共用課題では、 CuO_2 面に供給されるキャリア濃度を一定にさせて、希土類元素置換の構造的な効果を解析した。その結果、 $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{6+d}$ 系においては、格子サイズが超伝導に影響を及ぼす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.