The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Y-Ba-Cu-O系高温超伝導体における超伝導正方相について
Author(s)	小田, 祺景
Citation	大阪大学低温センターだより. 1988, 63, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3794
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

Y-Ba-Cu-O系高温超伝導体における超伝導正方相について

基礎工学部　小　田　祺　景（豊中4691）

昨年来深くかかわっているY系高温超伝導体における超伝導正方相について紹介したい。今では周知のように、通常の$YBa_2Cu_3O_y$では超伝導になるのは y が7に近い値をとるところであって、結晶構造は斜方晶である。y が6に近いところでは結晶は正方晶となり超伝導は消失して半導体となる。ここで述べようとする超伝導正方相というのは、y の値が7に近いにもかかわらずX線による構造解析では正方晶であり、しかも超伝導になる相のことである。われわれが、このような性質を持つ単結晶造りに成功したのは昭和62年3月の事で、詳しいX線解析の結果及び物性測定についての論文を投稿したのは同年4月はじめのことであった。[1] 超伝導正方相についての世界で最初の報告であった。X線解析の結果、結晶構造は基本的には当時すでに発表されていた$YBa_2Cu_3O_y$と同じ構造（図1）であることがわかったが、著しい特徴は、y が7に近い（6.80）にもかかわらず正方晶であり、しかも交流帯磁率の

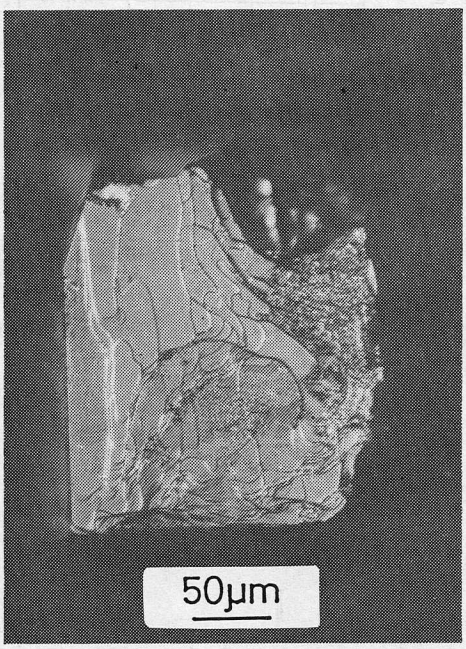

写真1　我々のグループで作られた超伝導正方晶単結晶の自然面。表面に見える曲線模様はこの単結晶が溶液成長であることを示すステップ構造を表している。

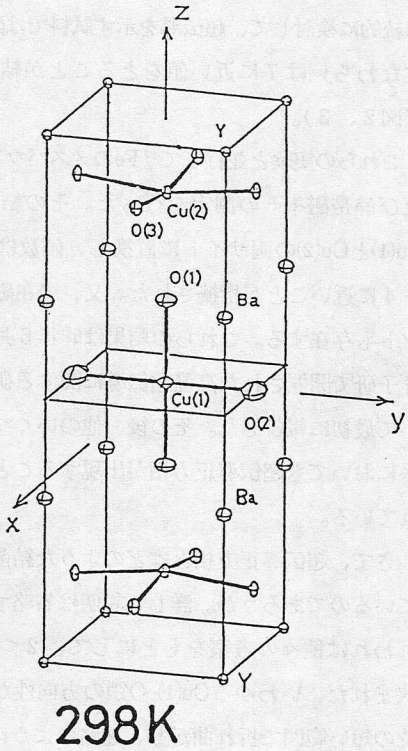

図1　$YBa_2Cu_3O_7$（超伝導斜方晶）の結晶構造

測定から超伝導になると言うことであった。もう一つの特徴は図１のCu(1)及びO(1)が10%前後欠損していたことである。このような相が存在する事については、その後機会有るごとに報告してきたつもりであるが、なかなか認めてもらえなかった。宣伝が足りなかったかもしれない。しかし、最近になってぼつぼつとこの相についての報告が見受けられるようになってきた。[2] その後の研究の結果、Cu(1)の欠損の一部はアルミナ・ルツボから混入したAl原子によって占められていることが判明した。そして後述するように、このAlの存在又はCu(1)の欠損が原因となって、Cu(1)-Oのいわゆる鎖構造が短い範囲でジクザグ構造をつくることから正方晶となることが明らかになった。超伝導正方相では、通常の斜方晶超伝導相に見られる双晶構造は現れない。又、このような結晶では超伝導に転移する温度T_cは、かなり低くなっている。その原因は未だ明らかでないが、筆者はO(1)の欠損と関係があるのではないかと考えている。

われわれが次に見つけた超伝導正方相はCuをFeで部分的に置換した系であった。直ちにFeの濃度を変えて、格子定数、T_c等について詳細な実験を行った。その結果、Feの濃度を増加させるとき構造は斜方晶から正方晶に変わるが、T_cはほぼ直線的に減少することがわかった。900℃前後から急冷した試料も作り、これらの粉末X線回折パターンを系統的に検討して、超伝導を示す試料では酸素の数、すなわちyは７に近い値をとることが結論された（図２、３）。[3]

これらの実験と並行して^{57}Feのメスバウアー効果[4]及び静帯磁率[5]の測定を行った。その結果、FeはCu(1)とCu(2)の両サイトに置換し、価数は＋３又は＋４に近いことが指摘された。又、局在磁気モーメントも存在する。これらの結果は昨年６月、岡崎の分子研で開催された高温超伝導に関する研究会において最初に報告した。その後、他のいくつかの置換系においても超伝導正方相が出現することが報告されている。

さて、超伝導正方相とはどのような結晶構造をしているのであろうか。詳しい説明は省略するが、われわれは種々の考察をもとにして、２つのBa層に挟まれた、いわゆるCu(1)-O鎖の方向性が数格子単位の短い範囲で折れ曲がり、迷路のように無秩序状態になったものであることを明らかにした（図４ａ）。[3] 従って個々の単位格子をミクロにみると、Fe を含

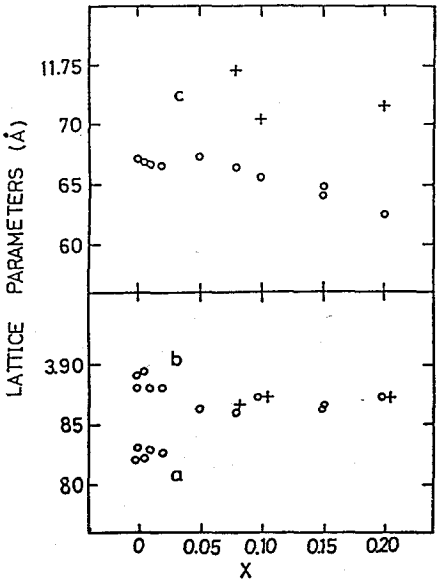

図２　$YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ における格子定数とFe濃度との関係
○：徐冷した超伝導試料、
＋：急冷半導体試料

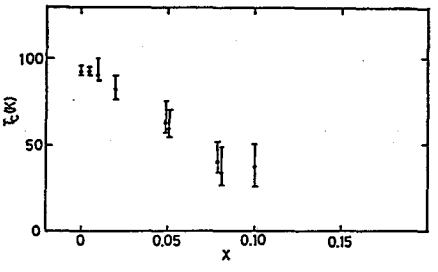

図３　Fe濃度と T_c の関係

まない純粋な斜方晶の単位格子と同様な歪があることになる。このように考えると、y が7に近いことも、又X線で正方晶として観測されることも理解することができる。

ここでわれわれは、図1に示される結晶構造においていったいどの部分が超伝導を担っているのかという点に関して、一つの極めて重要な結論に辿りついたわけである。すなわち、上の議論から正方相に変態した系では、Cu(1)-O鎖は（a-b)面内で全くランダムな方向を向いているということである（図4a)。しかし、超伝導は依然として存在している。このことは超伝導電流を担っているのはCu(1)-O鎖ではなくCu(2)-O面であることを強く示唆しているものと考えられる。[3] もちろん、これだけの議論で、超伝導を担っている層についての最終的な結論を下すのは無理であろう。又、Cu(1)が超伝導の発現に対してどのような寄与をしているかという問題も残されている。しかし、超伝導を担っているのがCu(1)-O鎖かCu(2)-O面かという重大な問題を判定するための、一つの有力な証拠が得られたことになる。この問題についてはその後もいろいろな観点から議論がなされている。しかし、上述の正方相を引合に議論する場合は、最も重要な点は超伝導正方相はCu(1)-Oの一次元鎖の方向が短い範囲で無秩序になった相であることを明らかにしたことであろう。

次に、CuをFeで置換した系が何故、正方晶に転移するのかという点に関して推論してみたい。純粋なY系でのCu(1)及びCu(2)の価数については、いくつかの議論がなされている。われわれは超伝導斜方晶において、Cu(1)及びCu(2)はそれぞれ＋3及び＋2価に近い状態にあるのが妥当であると考える。Feは＋3価又は＋4価に近い状態でCu(1)とCu(2)の両方を置換すると考えられることは先に述べた。このように価数がCuと異なる原子によって置換されると余分の酸素が取込まれて、それがCu(1)-O鎖を含む（a-b)面に入ると考えられる。結果として、Cu(1)-O鎖は、そこでT字路又は十字路に枝分かれすることになる（図4の◎印）。このような枝がFeの濃度と共に増えるとCu(1)-O鎖の方向性に対する秩序が失われて、遂には、完全な無秩序状態になるであろう。これが超伝導正方相の状態と考えるわけである。従って、枝分かれが発生するかどうか、或いは、どのような原子がどのサイト（Cu(1)又はCu(2)）で枝分かれの原因を作るかは置換した元素に依存するはずである。その後の研究によれば、例えばZnは枝を作らないがAlは枝を作って正方相転移を引き起こすことが明らかになった。

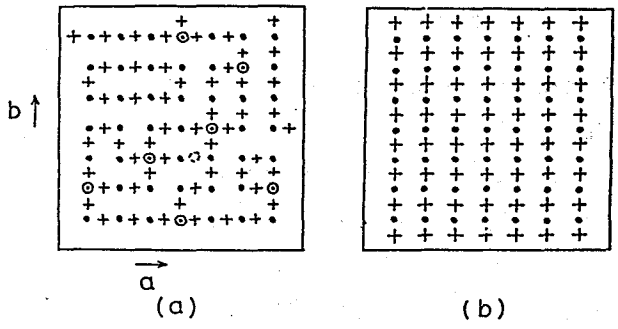

図4　Cu(1)を含む a-b 面の模式図

(a)Feを含む場合、●：Cu(1)サイトを占めるCu^{+3}又はFe^{+3}、
◎：Cu(1)を置換したFe^{+4}、又は同じ単位格子内のCu(2)がFe^{+3}又はFe^{+4}で置換されている場合のCu(1)、
＋：O^{-2}、　◌：O の欠損
(b)通常の$YBa_2Cu_3O_7$のCu(1)を含むa-b 面

今後、実験データを蓄積し、上述の事柄を一つ一つ明らかにしていくことは超伝導の発現機構を理解するための重要な手掛かりにつながるのではないかと考える。

参考文献

1) S. Sato, I. Nakada, T. Kohara and Y. Oda: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L663.

2) 例えば、T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, N. P. Singh, R. L. Opila, B. Batlogg, L. W. Rupp, and D. W. Murphy: Phys. Rey. **B36** (1987) 8365.

3) Y. Oda, H. Fujita, H. Toyoda, T. Kaneko, T. Kohara, I. Nakada and K. Asayama: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1660.

4) S. Nasu, H. Kitagawa, Y. Oda, T. Kohara, T. Shinjo, K. Asayama and F. E. Fujita: Physica **148B** (1987) 484.

5) E. Sakagami, Y. Oda, Y. Yamada, T. Kohara and K. Asayama: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 4255.

お 知 ら せ

・低温センターだより編集委員の一部交代について

退 任　徂 徠 道 夫（理学部・化学熱学）
　　室　　清 文（基礎工学部・物性物理）
新 任　稲 葉　　章（理学部・化学）
　　小 林 融 弘（基礎工学部・物性物理）
　　古 川 久 生（　〃　・制御）

徂徠さん、室さんには長らく編集委員を勤めていただき、ありがとうございました。
現在の低温センターの運営組織・編集委員をP．21に掲載しました。