

高分解能粉末中性子回折法による酸化物
超伝導体の結晶構造の研究

1991

石垣 徹

①

工学博士学位論文

高分解能粉末中性子回折法による 酸化物超伝導体の結晶構造の研究

筑波大学大学院博士課程

工学研究科物質工学専攻

石垣 徹

平成三年十二月

目次

	要旨	1
第1章	序論	2
1.1	はじめに	2
1.2	中性子回折とは	5
1.3	目的	6
第2章	実験方法	7
2.1	TOF法粉末中性子回折	7
2.2	高分解能粉末中性子回折装置	9
2.3	測定	15
第3章	結晶構造解析	16
3.1	原理	16
3.2	モデル関数	17
3.3	R因子	19
第4章	$Y(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の構造解析	20
4.1	実験の背景	20
4.2	試料の合成	22
4.3	解析結果	22
4.4	原子間距離からの考察	24
4.5	原子間距離の温度変化	34
4.6	CuおよびPbの価数	35
4.7	マーデルング・エネルギーの計算によるホールの分配	35
第5章	$\text{PbBaSr}(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ の構造解析	41
5.1	Pb系銅酸化物超伝導体について	41

5.2	試料合成	44
5.3	X線回折による構造解析	49
5.4	中性子回折データの解析	49
5.5	原子間距離からの考察	52
5.6	Cu原子およびPb原子の価数	65
5.7	超伝導特性の向上について	70
第6章	結論	71
	参考文献	

要旨

1986年のLa-Ba-Cu-O系超伝導体の発見以来、様々な高T_c銅酸化物超伝導体が発見されている。これらの超伝導体の結晶構造を明かにすることは、超伝導体の研究に不可欠なことである。中性子回折ではX線と異なり、各元素の原子散乱因子が原子番号の大小によらないために、軽元素の位置についても正確に求められる。このことより酸素原子の欠損や過剰酸素の存在がその物性におおきな役割を果たしている酸化物超伝導体の構造解析には、粉末中性子回折法が欠くことのできない方法となっている。本論文では、高分解能粉末中性子回折法によって求められたY(Ba_{0.7}Sr_{0.3})₂Cu₄O₈(YBSCO)とPb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu₃O_yの結晶構造について述べる。

Y(Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu₄O₈は、75 KのT_cを持つ超伝導体YBa₂Cu₄O₈(Y-124)のBaを一部Srで置換したものである。Y-124は圧力を加えることによってT_cが著しく上昇することが知られているが、Baをイオン半径の小さなSrで置換することによって格子を縮ませ「化学的圧力」をくわえたこの系ではT_cは変化しない。YBSCOの構造解析から求めた構造パラメータを使ってマーデルング・エネルギーを計算し、Y-124との比較を行なった結果、Srをドーブした系では伝導平面であるCuO₂面上のホールの数が変化せず、このことがT_cの変化しないことと関連付けられることを明らかにした。

Pb(BaSr)YCu₃O_yはPbO-Cu二重層を持つ銅酸化物であり、YサイトにCaをドーブすることにより65 Kの超伝導を示す物質である。この物質の結晶構造について粉末X線回折により構造解析が行なわれているが、より低い対称性を持つ空間群の可能性は否定されていない。X線回折および中性子回折の結果、PbO-Cu二重層のPbとCuは不規則配列しているのではなく、規則的に並んでいることが明らかになった。また酸素アニールをして酸素量を増やした試料では、PbO-Cu二重層に酸素原子が入っていくことにより、PbとCuの規則配列がくずれて行くことが明らかになった。酸素アニールによるホールドーブは、ホールがこのPb原子に局在化してしまい、超伝導特性の向上には役割をなさない事が示された。

第1章 序論

1.1 はじめに

1986年4月のBednorzとMüllerによる30 Kに T_c を持つLa-Ba-Cu-O系銅酸化物超伝導体の発見¹⁾とそれに続く、1987年2月のChuらによるY-Ba-Cu-O系($T_c \approx 90$ K)の発見²⁾以来、様々な高 T_c 銅酸化物超伝導体が発見されてきた。これまでの銅酸化物超伝導体のうちいくつかの代表的な構造を示すと、 $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)に代表される K_2NiF_4 構造 (図1.1(a))、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123)を始めとする酸素欠損ペロブスカイト構造 (図1.1(b))、また100 K以上の T_c を示すBi-Sr-Ca-Cu-O系³⁾、Tl-Ba-Ca-Cu-O系⁴⁾など M_2O_2 ($M = \text{Bi}, \text{Tl}$)層の間にペロブスカイト層をはさんだオウリビリウス相と類似の構造 (図1.1(c))などがあげられる。これら銅酸化物超伝導体は、 MCuO_3 ($M = \text{ランタノイド元素}, \text{アルカリ土類元素}$)で表されるペロブスカイト構造 (図1.2)を基本としており、いずれもその結晶中に伝導平面と考えられている CuO_2 二次元平面を持っている。さらにY-123系の CuO 一次元鎖、Bi系やTl系における M_2O_2 層などのように、伝導層に電荷を供給する電荷浴層が存在している。

これらの物質の結晶構造を明らかにすることは、新物質の探索、超伝導物性の研究に不可欠な事であり、X線回折を始めとして様々な手法を用いた結晶構造についての研究が行なわれている。

これら酸化物超伝導体では、その超伝導の発現に対して酸素原子の欠損や、過剰酸素の存在が大きな役割を果たしているとされている。しかしながら、X線回折を用いた構造解析では、原子散乱因子が原子番号依存性を持っているため、Ba, Bi, Tl, ランタノイド元素などの原子番号の大きな元素を含んでいる結晶中での軽元素 (酸素) の位置と占有率を正確に求めることは困難である。これに対して中性子回折では、原子散乱因子 (散乱径) が原子番号の大小によらないためにX線回折では正確に決定できない酸素原子の位置についても、他の重原子の位置と同じくらいの精度で決定することができる。

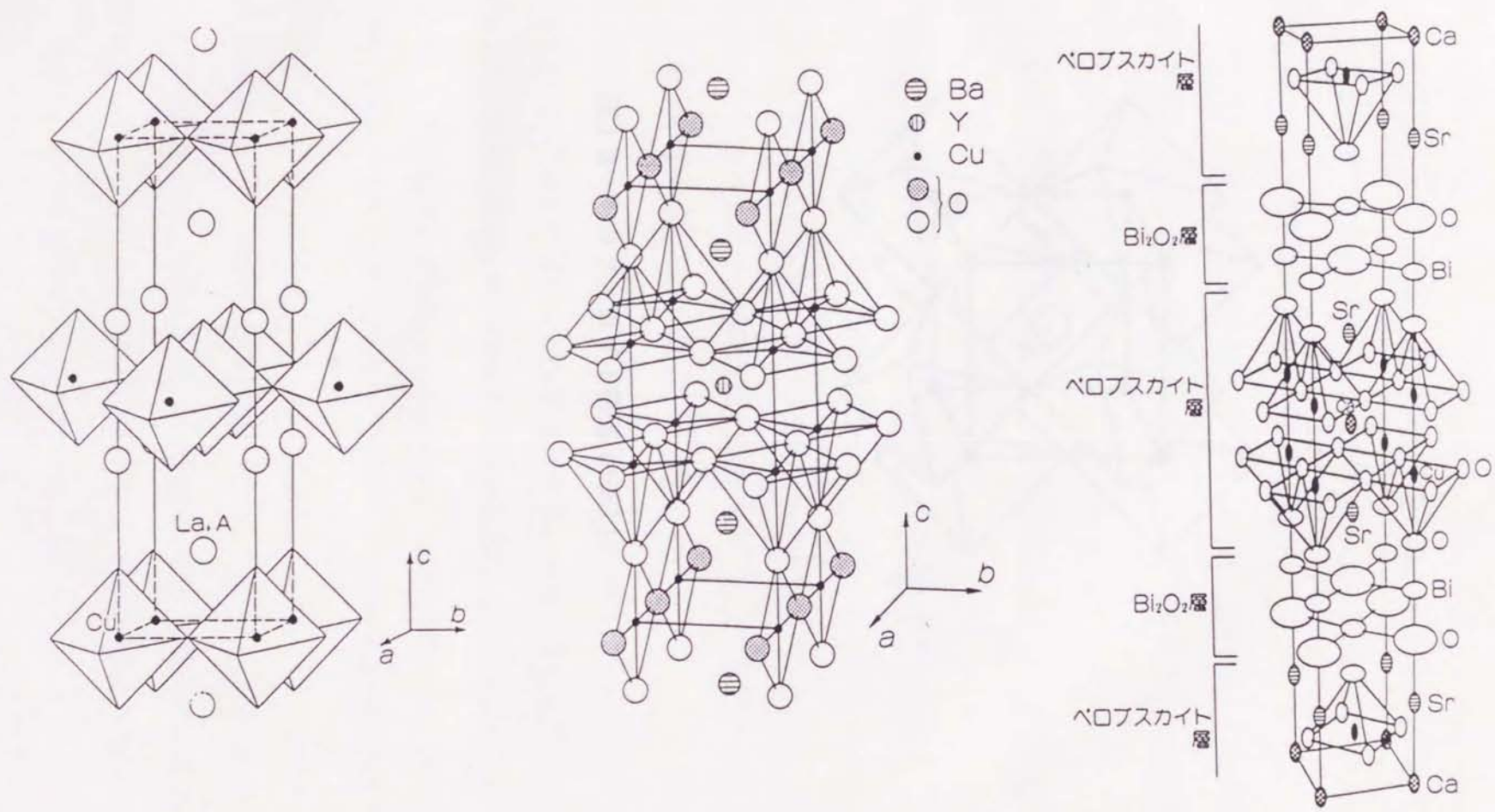


図1.1 (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 、(c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の結晶構造。

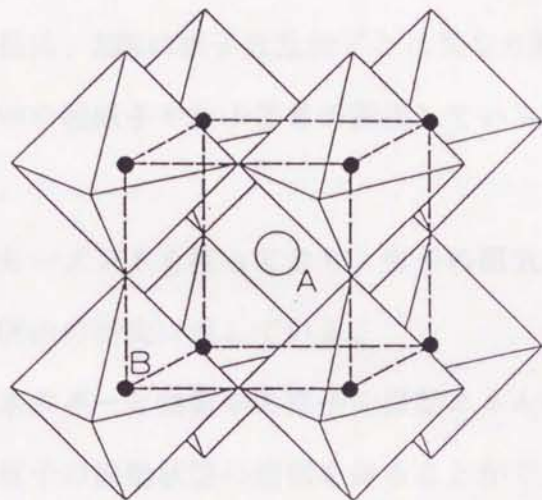


図1.2 ペロブスカイト構造 (ABO_3)。

1.2 中性子回折とは

電荷を持たない中性子の物質による散乱は、X線や電子線とは異なり原子核の周囲に存在する電子と作用するのではなく、原子核との核力によって散乱される。よってX線や電子線とは異なる次のような特徴を持っている。

- 1) 中性子の散乱長は、X線の原子散乱因子とは異なり原子番号による周期性がないので、重原子中の軽原子や原子番号の隣接している原子からなる物質の構造解析に有効である。
- 2) 中性子は磁気モーメントを持っており、原子の磁気モーメントによって散乱されるので、磁気構造の研究に適している。
- 3) 熱中性子のエネルギーと物質中の原子の振動エネルギーが同程度であるため、非弾性散乱より原子の振動状態の情報を得ることができる。

以上のことより、中性子散乱実験は物質の研究に欠くことの出来ないものとなっている。特に構造解析の分野においては、X線回折と併用することにより互いの欠点を補う形になり、より正確な情報を得ることが出来るようになる。

従来、中性子散乱実験は原子炉を用いて行われてきたが、技術的な限界などがあって中性子強度の増加がこれ以上望めないような状態にある。一方加速器を用いて得られるパルス状の中性子が、低出力で高い中性子強度が得られることがわかってきたので、現在では加速器を用いた散乱実験が盛んに行われている。我が国でも高エネルギー物理学研究所(KEK)の中性子散乱施設(KENS)において、パルス中性子を用いた多くの研究がなされている。

1983年KENSにおいて、パルス中性子の特徴を最大限に生かして、高分解能粉末中性子回折装置HRPが建設された。HRPでは広い d 領域にわたって数百の反射が高い分解能とS/N比で観測される。さらに、この回折図形に対し、Rietveld法を用いて解析することによって、複雑な結晶構造を精密化することが可能になった。

1.3 目的

酸化物超伝導体の結晶構造解析には、高分解能粉末中性子回折とRietveld法の組み合わせは非常に強力な手段である。1987年にY-123の結晶構造⁵⁾が、酸素欠損三重ペロブスカイト構造をもっており、底面の酸素が一次元鎖を形成していることがHRPによりいち早く決定されたことを始めとして、HRPは多くの酸化物超伝導体についてその結晶構造を決定し、大きな成果をあげてきた⁶⁾。

本論文では、これら超伝導体のうち、80 Kの T_c を持つ超伝導体 $YBa_2Cu_4O_8$ にSrをドーブした $Y(Ba_{0.7}Sr_{0.3})_2Cu_4O_8$ (YBSCO)、およびPb系超伝導体の新しいメンバーであるPbO-Cu二重層を持つ $Pb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu_3O_y$ (Pb-1213)についてHRPを用いて行なった精密構造解析の結果について述べる。

第2章 実験方法

2.1 TOF法粉末中性子回折

中性子回折には、単結晶試料と粉末試料が用いられるが、粉末試料は単結晶試料に比べてその作成が容易であり、また測定操作が容易である。しかしながら、粉末法においては等価隣接反射の重なりによって、独立に強度を測定できる反射の数が限られてしまうという欠点があるが、第3章で述べる回折プロファイル全体を解析の対称とする Rietveld法によって、この欠点は解決された。

粉末回折によって得られたデータから結晶の面間隔 d は次式 (Braggの式) によって求められる。

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2-1)$$

d : 面間隔

θ : 散乱角

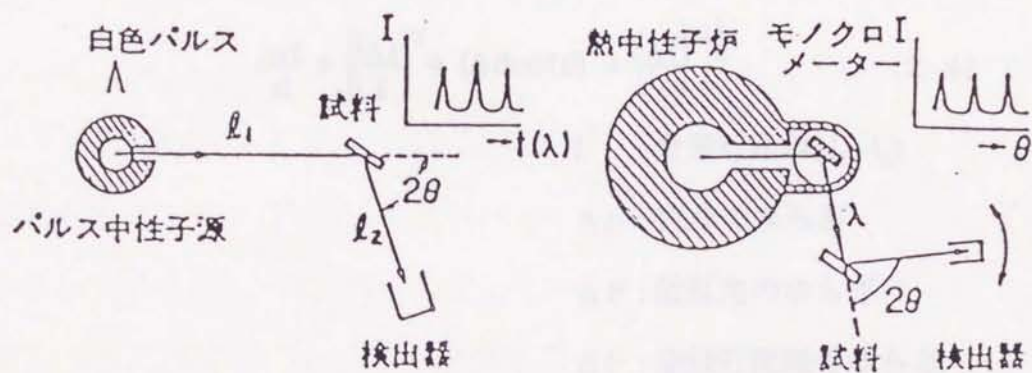
λ : 波長

通常、X線または原子炉により得られる中性子のように波長が一定である単色ビームを使用して粉末回折図形を得る場合、 λ を一定にして θ を変化させて回折強度を測定をする (角度分散法)。それに対して、飛行時間 (TOF) 法はパルス状の白色中性子を使用し、 θ を固定して λ を変化させることにより粉末回折図形を得ている。TOF 中性子回折装置の模式図を、角度分散法と比較して図2.1に示す。TOF法では、線源において白色中性子パルスの発生した瞬間を時間の原点として、中性子が試料で散乱され検出器に飛び込むまでのTOFを多重チャンネル時間分析器によって測定する。中性子の波長は de Broglieの式により計算される。

$$\lambda = \frac{h}{m(l_1 + l_2)} t \quad (2-2)$$

t : 中性子の飛行時間

h : Planck定数



(a) TOF法

(b) 角度分散法

図2.1 TOF法および角度分散法による中性子回折。

m : 中性子の質量

l_1 : 線源から試料までの距離

l_2 : 試料から検出器までの距離

従って、式2-1、式2-2より面間隔 d と飛行時間 t との関係は次式のようにになる。

$$d = \frac{h}{2m(l_1 + l_2)\sin\theta} t \quad (2-3)$$

TOF 中性子回折装置の分解能は次の式で与えられることが知られている。

$$\frac{\Delta d}{d} = \left\{ \left(\frac{\Delta t}{t} \right)^2 + (\Delta\theta \cot\theta)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

l : 全飛行距離(l_1+l_2)

Δt : TOFのゆらぎ

$\Delta\theta$: 散乱角のゆらぎ

Δl : 全飛行距離のゆらぎ

この式から、飛行距離を長くすることで、時間および距離分解能を小さくすることができ、さらに背面反射を測定することで角度分解能も小さくして、全体の分解能を向上させ高分解能を得ることが容易であることが分かる。

TOF 法の特徴は、広い d 領域を一挙に測定することが可能なことである。また散乱角を一定とすることができるので低温、高圧などの極限状態の研究が容易である。さらに、結晶モノクロメーターを用いる角度分散法では避けることできない高調波の混在がないなどの利点がある。

2.2 高分解能粉末中性子回折装置 (HRP)⁷⁾

(a) 線源

加速器によって得られる高エネルギーの陽子ビームを重金属ターゲットに当て核破碎反応を引き起こすことによって速中性子が生成する。さらに速中性子を減速材によって減速し中性子ビームを中性子散乱では使用している。減速材から得られる中性子の強度

n_0 、およびパルス幅 $\Delta t(\lambda)$ の波長依存性は図2.2に示すような傾向をもっている⁸⁾。温度 T の減速材と熱平衡に達した中性子(thermarized neutron)の強度はMaxwell分布 (図の点線) をしており、速中性子が減速材中でエネルギーを失いながらも完全に熱平衡に達する以前に出てきた中性子(slowing-down neutron)による分布 (図の実線) と重畳する。パルス幅は短波長側では波長に比例しているが、Maxwell分布領域では急激に大きくなる。

KEKのブースター・シンクロトロンでは毎パルス約 6×10^{11} 個の陽子を毎秒20パルス、500 MeVに加速しており、陽子シンクロトロン(12 GeV)に入射した残りの16パルスをブースター利用施設(BSF)に供給し、KENS⁹⁾、中間子科学実験センター (東大)、粒子線医科学センター (筑波大) で利用している。KENSでは、得られた陽子ビームを劣化ウランのターゲットに照射して速中性子を発生させ、20 Kの固体メタン冷減速材、および室温の H_2O 減速材により、それぞれ冷および熱中性子を発生させ各分光器に供給している。

(b) 回折装置

HRPは式2-4で表わされる分解能を向上させるために、長い飛行距離($l \approx 20$ m)を持ち、背面反射($2\theta = 170^\circ$)を測定することで、時間、距離および角度分解能を小さくしている。図2.3にHRPの配置図を示す。ビームラインの両側、散乱角 $2\theta = 170^\circ$ の位置に各6本の ^3He 比例計数管 (直径25 mm, 長さ300 mm) を配置している。各6本のカウンターはカドミウムの板で内張りした炭化硼素(B_4C)を充填してあるカウンターボックスに納められ遮蔽されている。線源から試料までの距離は $l_1 = 19.6$ m、試料からカウンターまでの距離は $l_2 = 0.8$ mである。パルスの繰り返し周波数が20 Hzであるから、50 msecまでのTOF測定が可能で、これは波長が10 Åまでの中性子を計測していることになる。また、HRPの入射ビームのモニター用としてフィッション・カウンターが真空散乱槽の直前に置かれている。試料は、真空散乱槽の中に置かれる。

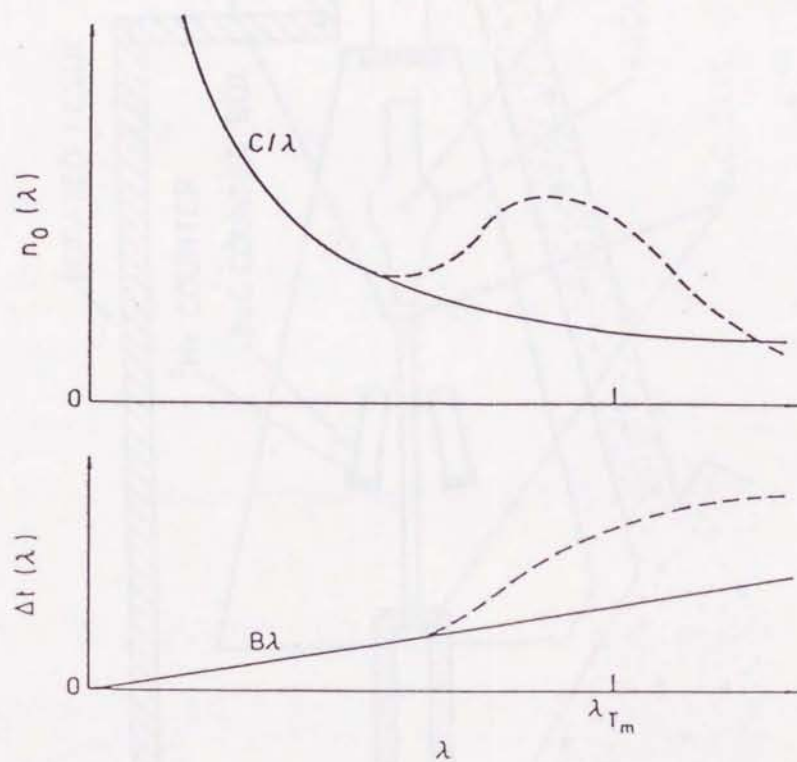


図2.2 パルス中性子のエネルギースペクトル $n_0(\lambda)$ および
パルス幅 $\Delta t(\lambda)$ の波長依存性。

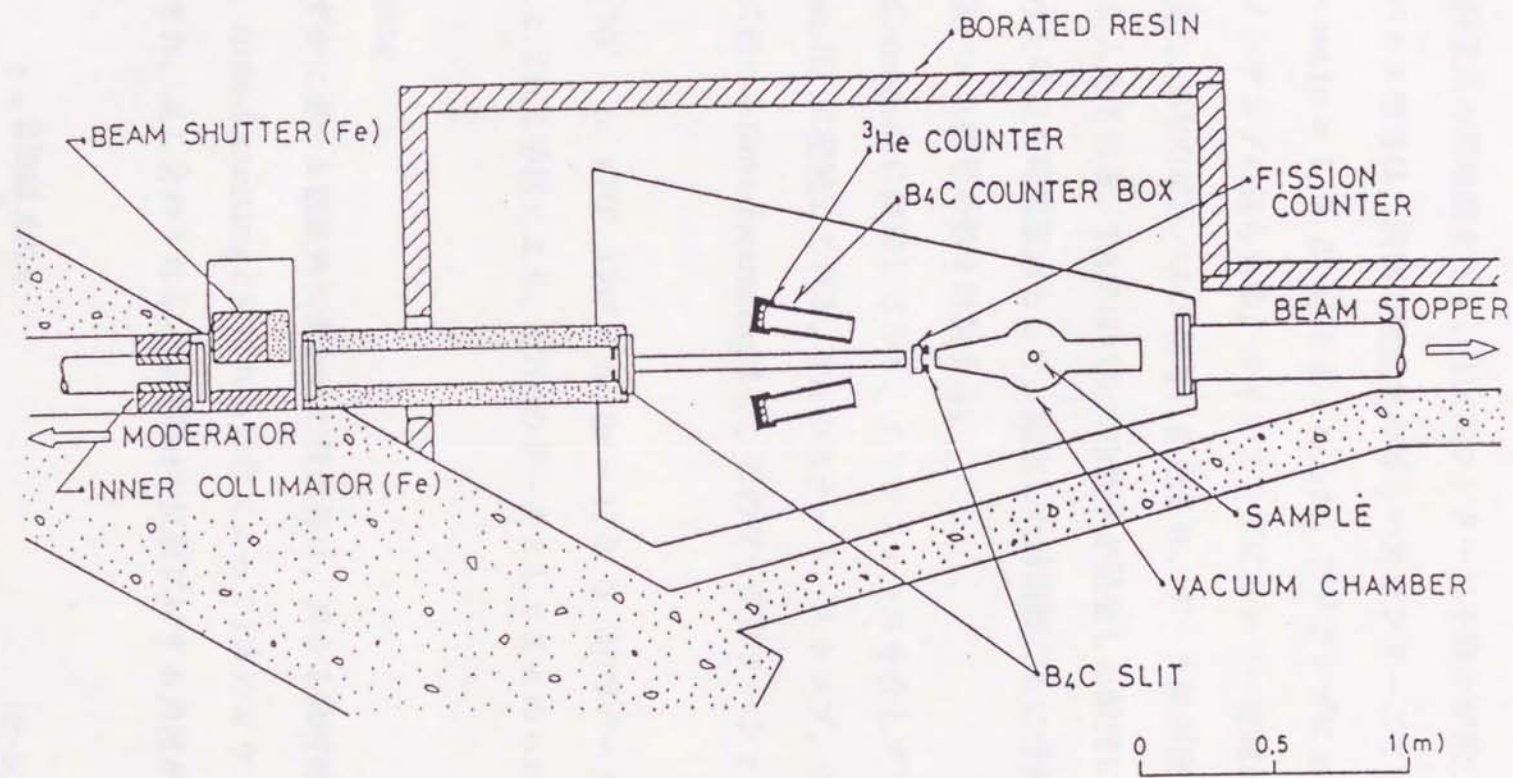


図2.3 HRPの配置図。

(c) 測定系

図2.4にHRPの測定系の概略図を示す。 ^3He カウンターに中性子が飛び込むことによって得られた電流パルス信号は、両側の散乱角の等しいカウンターごとに6系統($170^\circ + \alpha$, 170° , $170^\circ - n\alpha$ ($n = 1, 2, 3, 4$))にまとめられ、プリアンプにおいて電圧パルスへ変換され、メインアンプに送られる。メインアンプにおいて一定電圧以下の γ 線などによる雑音を除去し、5Vの電圧パルス信号に整形され、データ処理室にあるタイムアナライザー(TA)に入力される。TAではパルス中性子が発生した瞬間に発せられるキッカーパルスを受けた時点を時間原点として、指定した時間幅ごとに分割されたチャンネルに到達する電圧パルス信号の数を計数する。

TAは、CAMMAC-moduleに装着しており、インタフェースを介してワークステーション (VAX Station-II) に接続している。TAのスタート、ストップ、クリア、データの保存さらに、次に述べるtime-focussingまで、このワークステーション上で行なわれる。

得られた6系統($170^\circ + \alpha$, 170° , $170^\circ - n\alpha$ ($n = 1, 2, 3, 4$))のデータは、time-focussingとよばれる手法により、 170° のデータとしてまとめられる。

(d) time-focussing

散乱角 2θ からわずかに異なる散乱角に置かれた検出器は、異なる飛行時間 t を与える。これらのデータは、time-focussingと呼ばれる操作によって1本のカウンターによるデータのTOFに変換され、足し合わされる。面間隔 d の反射に対する角度 θ のカウンターのTOFを t とすると、

$$t = \frac{2lmd \sin\theta}{h} \quad (2-5)$$

である。一方、角度 θ' のカウンターのTOFは

$$t' = \frac{2lmd \sin\theta'}{h} \quad (2-6)$$

実験室

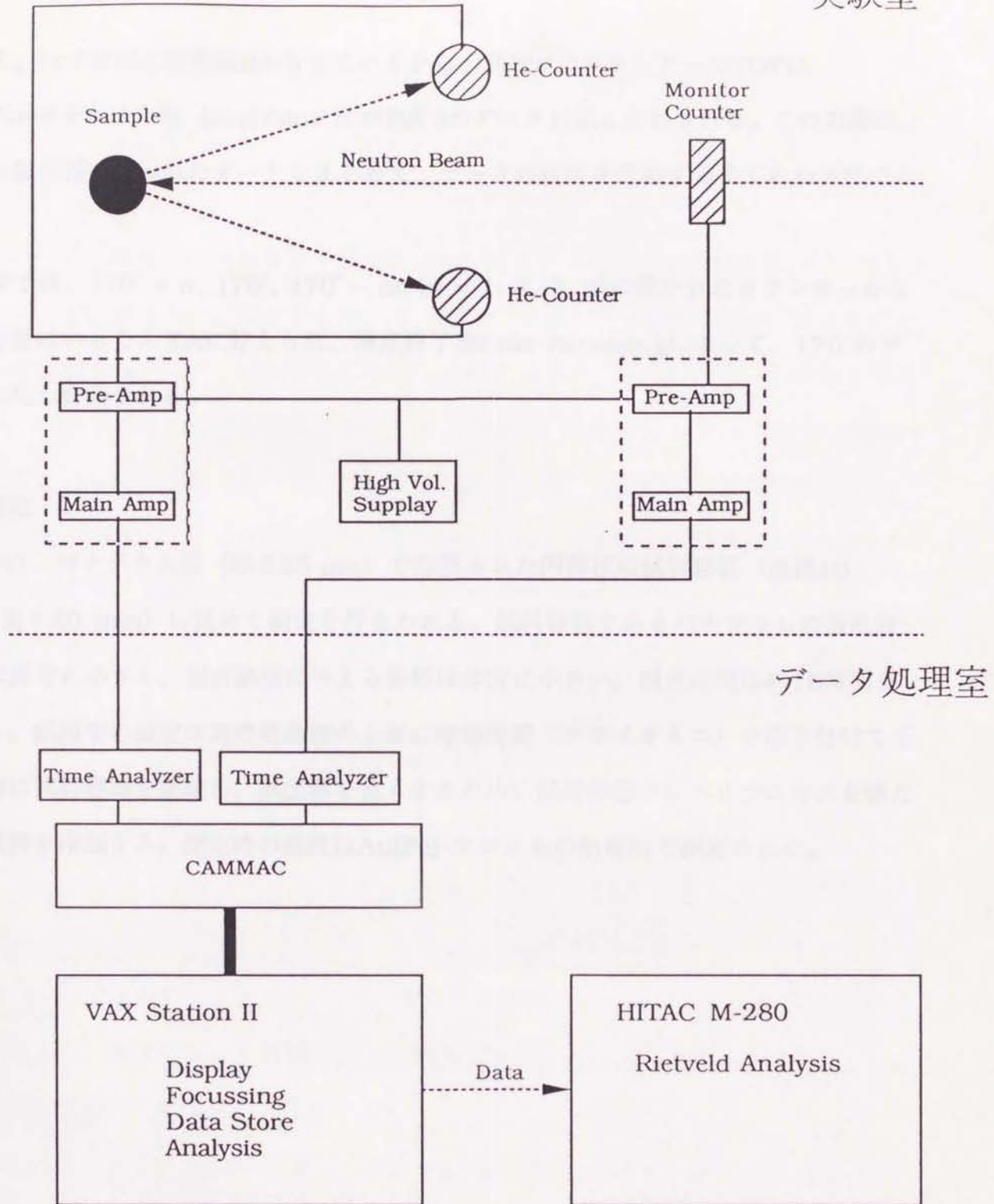


図2.4 HRP 測定系の概略図

となる。 t と t' は同じ面間隔 d からきているから、角度 θ' のカウンターのTOFに $\sin\theta/\sin\theta'$ をかけた値: $(\sin\theta/\sin\theta')t'$ が角度 θ のデータに足し合わされる。この方法は、複数の検出器で得られたデータをまとめて、データの統計を改善するすぐれた方法である。

HRPでは、 $170^\circ + \alpha$, 170° , $170^\circ - n\alpha$ ($n = 1, 2, 3, 4$)に置かれたカウンターから得た計数はいったんTAに貯えられ、測定終了後time-focussingによって、 170° のデータに足し合わされる。

2.3 測定

試料は、バナジウム箔（厚さ $25\ \mu\text{m}$ ）で作製された円筒状の試料容器（直径 $10\ \text{mm}$, 高さ $40\ \text{mm}$ ）に詰めて測定を行なわれる。試料容器であるバナジウムの散乱断面積は非常に小さく、回折図形に与える影響は非常に小さい。測定時間は約 10 時間を要する。低温での測定は真空散乱槽の上部に冷却装置（クライオミニ）を取り付けてその先端に試料容器を接続し、熱伝導を良くするために試料容器中にヘリウムガスを満たして試料を冷却する。測定時の温度はAu(Fe)-クロメルの熱電対で測定された。

第3章 結晶構造解析 (Rietveld解析)

3.1 原理

粉末法では、試料中にあらゆる方位の微結晶が含まれているので、面間隔 d が近い反射は方位に無関係に互いに重なり合い、そのため単結晶に比べて独立に積分強度を測定できる数が限られるので、得られる情報が限られてしまい、測定したデータから十分に情報を引き出すことが出来ない。このことは、粉末法の最大の欠点であり精密な構造解析を困難にしている要因であった。しかし、1969年にRietveldは、この困難を克服するために粉末回折図形から直接結晶構造を精密化する方法を提唱した¹⁰⁾。以来このRietveld法は中性子回折、およびX線回折に広く適用されている。

この方法は、TOFのチャンネルごとに得られる i 番目の強度データを $y_i(o)$ 、計算強度を $y_i(c)$ とすると、重みつき残差二乗和

$$S(u) = \sum w_i \{y_i(o) - y_i(c)\}^2 \quad (3-1)$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (3-2)$$

w_i : i 番目の測定データに対する重み

σ_i : $y_i(o)$ の標準偏差

を最小とする一組のパラメーター u を非線形最小二乗法によって求めることによって、最も確からしい構造モデルに到達しようというものである。

計算強度 $y_i(c)$ は次の式で与えられる。

$$y_i(c) = I_i A_i s \sum_k \{ |F_k|^2 m_k d_k^4 P_k G_k(t_i - t_k) + y_b \}^2 \quad (3-3)$$

I_i : 入射中性子ビーム強度

A_i : 吸収因子

s : 尺度因子

k : ブラッグ反射を指定する番号

F_k : 構造因子

m_k : 多重度

P_k : 選択配向性関数

G_k : プロファイル関数

t_i : i 番目のチャンネルに対応するTOF

t_k : k 番目の反射ピーク位置に対応するTOF

y_b : バックグラウンド関数

Rietveld法では重なりあった複数の反射の寄与を計算することが可能で、これは互いに重なりあった反射からも情報が得られることを意味している。さらに、回折図形全体があてはめの対象になるので、ピークの位置のみを観測値とする方法に比べ、より精密に構造解析を行なえるという利点がある。

本研究の解析は無機材研の泉らによって作成されたTOF中性子回折用Rietveld解析プログラム(RIETAN)¹¹⁾を使用して行なった。

3.2 モデル関数

3-3式で与えられるモデル関数の計算方法について以下に簡単に記述する。

(a) 吸収の補正

試料の測定は通常、円筒状のバナジウム箔で作られた試料容器を使用している。円筒状の試料に対する吸収の補正は、試料密度と各元素物質量の比から μR (μ = 線吸収係数, R = 円筒試料の半径) の値を求め、RouseとCooper¹²⁾の論文に掲載されている表を補間して得る。試料容器による吸収は、バナジウム箔が25 μm と極めて薄いことから、考慮していない。

(b) 入射中性子ビーム強度

I_i は、バナジウムの非干渉性散乱を測定することによって見積られる。このデータは

減速材と試料の間に存在するいくつかのアルミニウムの窓のために、TOFの滑らかな関数ではない。従って I_i を解析的な関数で表現することは困難である。データの平滑化は、平滑化する測定値を中心に9点の測定値に対して二次方程式で再帰することによって行なった。バナジウムの測定データに対する多重散乱の補正は、BlechとAverbachの論文¹³⁾を参照した。

(c) 構造因子

中性子による回折の場合、構造因子には、核散乱による結晶構造因子と磁気散乱による磁気構造因子が存在する。本研究において測定された試料は磁気モーメントをもっていない。故に、ここでは磁気構造因子の計算方法は省略する。結晶構造因子は、本質的にはX線の場合と変わらず、唯一、原子散乱因子が中性子の干渉性散乱長に取って変わるのみである。

$$F_k = \sum_j g_j b_j T_j \exp(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3-5)$$

$$T_j(\text{iso}) = \exp\left(-\frac{B_j}{4d_k^2}\right) \quad (3-6)$$

$$T_j(\text{aniso}) = \exp\left(-\left(h^2\beta_{11j} + k^2\beta_{22j} + l^2\beta_{33j} + 2hk\beta_{12j} + 2hl\beta_{13j} + 2kl\beta_{23j}\right)\right) \quad (3-7)$$

j : 単位胞中の原子の番号

g_j : 席占有率

b_j : 干渉性散乱長

T_j : 温度因子

h, k, l : 回折指数

x_j, y_j, z_j : 部分座標

$T_j(\text{iso})$: 等方性温度因子

B : 等方性熱振動パラメーター

$T_j(\text{aniso})$: 異方性温度因子

$$\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$$

: 異方性熱振動パラメーター

中性子の干渉性散乱長 b の値は文献14にしたがって、7.75 fm (Y), 5.25 fm (Ba), 7.02 fm (Sr), 4.90 fm (Ca), 7.718 fm (Cu), 9.40 fm (Pb), 5.803 fm (O)を用いている。

3.3 R因子

精密化によって得られた結果の信頼度は、測定値と計算値との関係を示す以下のR因子を用いて評価される¹⁵⁾。

weighted pattern R-factor:
$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_i(o) - y_i(c))^2}{\sum_i w_i (y_i(o))^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-8)$$

pattern R-factor:
$$R_p = \frac{\sum_i |y_i(o) - y_i(c)|}{\sum_i y_i(o)} \quad (3-9)$$

integrated intensity R-factor:
$$R_I = \frac{\sum_k |I_k(o) - I_k(c)|}{\sum_k I_k(o)} \quad (3-10)$$

structure factor R-factor:
$$R_F = \frac{\sum_k |\sqrt{I_k(o)} - \sqrt{I_k(c)}|}{\sum_k \sqrt{I_k(o)}} \quad (3-11)$$

$I_k(o)$: $y_i(o)$ から間接的に求めた積分強度の観測値

$I_k(c)$: 反射 k の積分強度の計算値

各R因子の値が小さいほど、考えた構造モデルが現実の結晶に近いことを示している。

第4章 $Y(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の構造解析

4.1 実験の背景

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は約80 Kの T_c を持つ酸化物超伝導体である。この物質はY-123に類似の構造を持っている。しかしながら、Y-123が頂点共有の $[\text{CuO}_4]$ 四角平面の一次元鎖を持つのに対して、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は b 軸方向に沿って稜共有の $[\text{CuO}_4]$ 四角平面の二重一次元鎖を持っている(図4.1)¹⁶⁾。この二重一次元鎖は頂点酸素O(1)を媒介にして、伝導平面である CuO_2 平面と結合している。 CuO_2 面内の酸素はO(1)と共にCu(2)を中心とする $[\text{CuO}_5]$ ピラミッドを形成している。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は $dT_c/dp = 5.5 \text{ K GPa}^{-1}$ の大きな圧力効果を示す¹⁷⁾。この値は酸化物超伝導体の中でもっとも大きな値である。

T_c の極めて大きな圧力効果の原因を明らかにするために、高圧下での構造解析がTOF法粉末中性子回折¹⁸⁾と単結晶X線回折¹⁹⁾によって行なわれている。これらの結果は、圧力印加による原子間距離の縮みが一様ではないことを示している。特に顕著な傾向は、O(1)が CuO_2 平面上にあるCu(2)に接近することである。原子間距離の縮みが一様でないことが、ホールの二重一次元鎖から CuO_2 平面への移動を引き起こし、これが T_c を上昇させているものと考えられている。事実、中性子回折によって求められた構造パラメータに基づくマードルング・エネルギーの計算から、Cu(2)に於けるホールが1 GPaあたり0.025個、二重一次元鎖から CuO_2 平面に移動していることが得られている¹⁸⁾。

最近和田ら²⁰⁾は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のBaを一部Srに置換した固溶体 $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 0.4$)の超伝導について報告している。固溶体の格子定数 a , b , c は、Sr量の増加にしたがって単調に減少しており、これは十配位の Ba^{2+} イオンのイオン半径(0.152 nm)と Sr^{2+} イオンのイオン半径(0.136 nm)²¹⁾の差によるものと考えられる。これに対して、この固溶体系の T_c は x の全領域においてほぼ一定の値($T_c \approx 75 \text{ K}$)を保っている。Srをドーピングすることにより、この超伝導体に一種の「化学的圧力」が加えられているにもかかわらず、 T_c が変化しないという点で大変興味ある事実である。

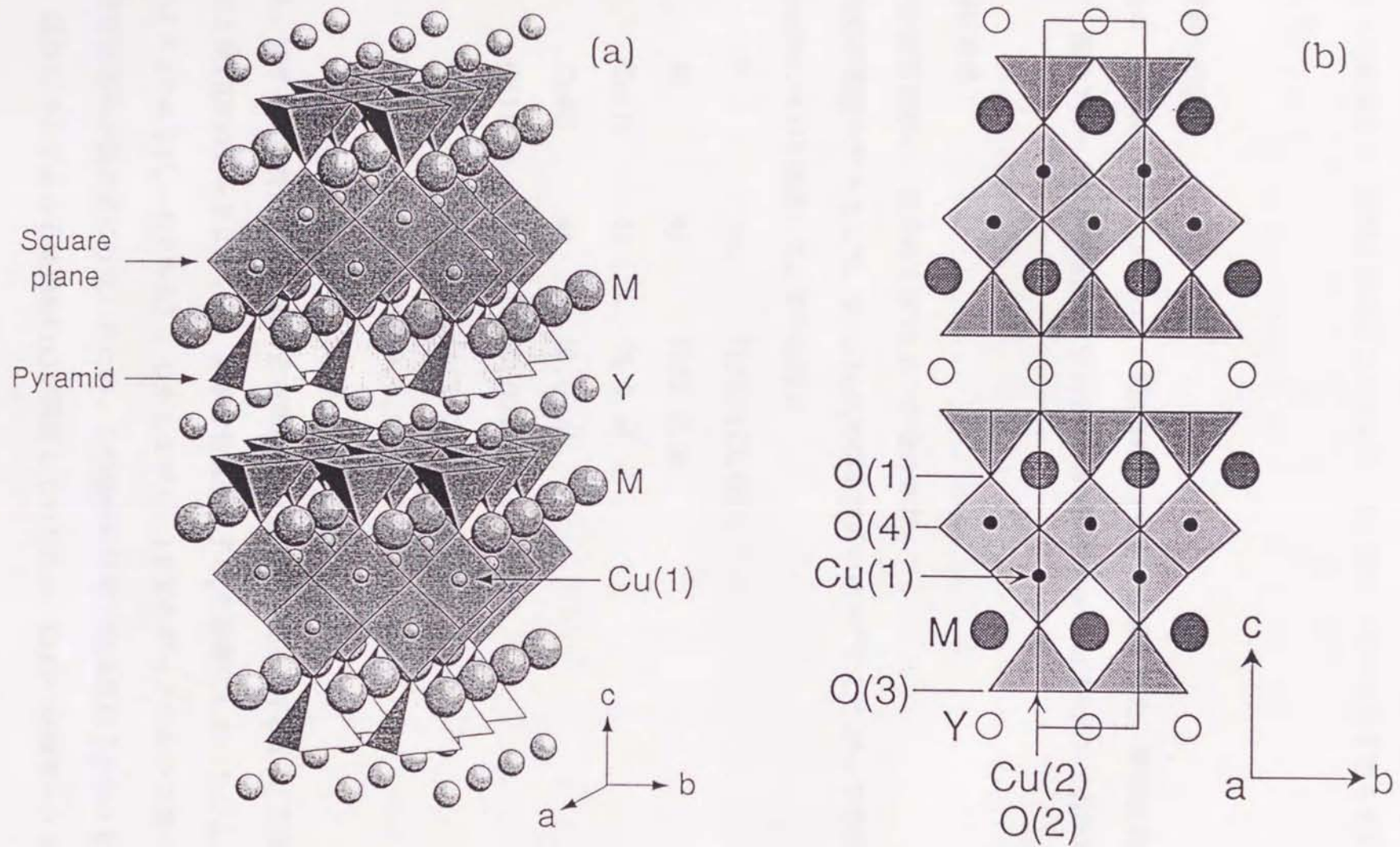


図4.1(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶構造。Ba(Sr)サイトをMで表す。(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の(100)面への投影図。

そこで本研究では、 $Y(Ba_{0.7}Sr_{0.3})_2Cu_4O_8$ (YBSCO)の結晶構造を明らかにして、化学的圧力による結晶格子の変形を求めることにより、 T_c が変化しない理由を明らかにすることにした。

4.2 試料の合成

試料は、ISTECの和田らによって、図4.2に示す手順で合成された。単相試料を得るために、酸素アニールは高圧酸素下でHIP(hot-isostatic-press)法を用いて行なわれた。

4.3 解析結果

中性子回折実験は、室温および18 Kで行なわれた。

YBSCOの構造モデルとして、 $YBa_2Cu_4O_8$ の構造解析の結果¹⁸⁾にしたがって空間群 Ammm(No. 65)を採用した。原子座標は

Y	2c	(1/2, 1/2, 0)
M	4j	(1/2, 0, z)
Cu(1)	4i	(0, 0, z)
Cu(2)	4i	(0, 0, z)
O(1)	4i	(0, 0, z)
O(2)	4j	(1/2, 0, z)
O(3)	4i	(0, 0, z)
O(4)	4i	(0, 0, z)

である。Mサイトに於けるBaとSrの占有率(g)は仕込組成に従い0.7と0.3に固定した。室温および18Kのデータについて、非等方性温度因子 U_y を精密化した(ただし、対称性から $i \neq j$ である $U_y = 0$ である)。しかしながら、18 Kのデータにおいて幾つかの非等方性温度因子が負の値に収束したため、この場合には等方性温度因子 B のみを精密化した。試料にはわずかの不純物相CuOが残留していたため、CuOの座標データを

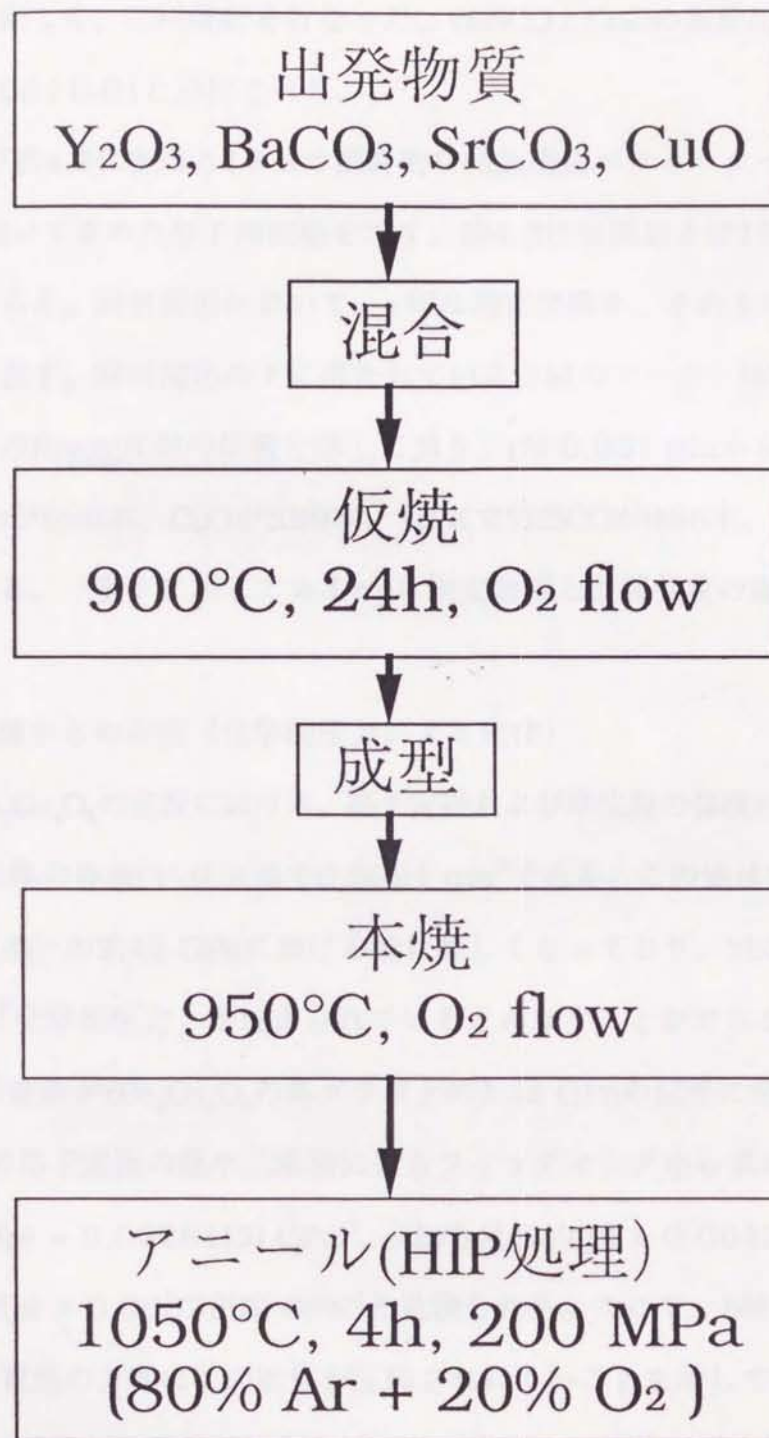


図4.2 $Y(\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の合成手順。

文献値²²⁾に固定して、二相解析を行なった。YBSCOとCuOの重量比は二つの成分の尺度因子より0.99:0.01と決定された。

表4.1および表4.2に室温と18 Kの最終的な結晶構造パラメーターを示す。表4.3にはORFFE²³⁾を用いて求めた原子間距離を示す。図4.3は室温および18 KにおけるYBSCOの回折図形である。回折図形において、+印は測定強度を、その上にかかっている実線は計算強度を表す。回折図形の下に描かれている2組のマーカ―はYBSCO(上側)とCuO(下側)のBragg反射の位置を示しており、 d が0.051 nmから0.337 nmの間に室温でYBSCOが998本、CuOが339本、18 KでYBSCOが986本、CuOが340本の反射が現われている。一番下に示してある Δy は測定強度と計算強度の差を表している。

4.4 原子間距離からの考察(化学的圧力による変化)

図4.4に $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の室温における、格子定数および単位胞の体積の圧力依存性を示す。YBSCOの単位胞の体積(V)は室温で 0.3991 nm^3 である。この値は $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の V - p グラフ(図4.4(d))の2.42 GPaにおける値に等しくなっており、YBSCO結晶格子には2.42 GPaの「化学的圧力」が加えられているとみなすことができる。したがって、YBSCOの格子定数が $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の各グラフ上の2.42 GPaの位置に黒丸で示されている。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の格子定数の最小二乗法によるフィッティングから求められた圧縮率は、 $-(1/a_0)(da/dp) = 0.00281(2) \text{ GPa}^{-1}$, $-(1/b_0)(db/dp) = 0.00133(4) \text{ GPa}^{-1}$, $-(1/c_0)(dc/dp) = 0.00329(3) \text{ GPa}^{-1}$ と見積られる。ここで、 b 軸方向の圧縮率が小さいことは、二重鎖の方向にこの物質が圧縮されにくいことを示している。

M^{2+} イオンは酸素と十配位の結合を持つ。4本の $\text{M-O}(1')$ の結合距離は短く(0.2729 nm)、他の6本の結合 $\text{M-O}(2'')$, $\text{M-O}(3)$, $\text{M-O}(4)$ (それぞれ0.292 nm, 0.2925 nm, 0.297 nm)は長い。平均の M-O 結合距離は0.285 nmで、これは O^{2-} のイオン半径(0.140 nm)と十配位の M^{2+} の重み付きイオン半径(0.147 nm)²¹⁾から求めた M-O 結合距離(0.287 nm)とよく一致している。 Y^{3+} イオンは酸素と八配位の結合を持ち、その結

表4.1

Rietveld解析によって得られたYBCOの室温における結晶構造パラメーター。MサイトにはBaとSrが0.7:0.3の比で含まれている。 U_j は非等方性温度因子、 B_{eq} は等価温度因子である。括弧内に示す数字は最終桁における標準偏差を表す。

$R_{wp} = 4.28\%$, $R_p = 3.29\%$, $R_B = 3.04\%$, $R_F = 1.59\%$.

$a = 0.38149(1)$ nm, $b = 0.38617(1)$ nm, $c = 2.70875(8)$ nm.

Atom	Site	x	y	z	$10^4 U_{11}$ (nm ²)	$10^4 U_{22}$ (nm ²)	$10^4 U_{33}$ (nm ²)	B_{eq} (nm ²)
Y	2c	1/2	1/2	0	0.08(18)	0.25(16)	1.6(2)	0.0050
M	4j	1/2	0	0.36569(14)	0.92(19)	0.05(15)	1.6(2)	0.0068
Cu(1)	4i	0	0	0.21257(10)	2.01(15)	0.39(13)	0.23(12)	0.0069
Cu(2)	4i	0	0	0.06163(10)	0.10(6)	0.10(6)	1.29(15)	0.0039
O(1)	4i	0	0	0.14480(12)	1.4(2)	1.1(2)	0.9(2)	0.0090
O(2)	4j	1/2	0	0.05348(12)	0.32(15)	0.34(14)	0.92(17)	0.0042
O(3)	4i	0	0	0.44738(14)	1.25(19)	0.07(14)	1.3(2)	0.0068
O(4)	4i	0	0	0.28170(14)	3.2(3)	0.17(17)	1.5(3)	0.0128

表4.2

YBCOの18 Kにおける結晶構造パラメーター。Bは等方性温度因子である。

$R_{wp} = 4.98\%$, $R_p = 3.79\%$, $R_B = 3.03\%$, $R_F = 1.48\%$.

$a = 0.38071(1)$ nm, $b = 0.38563(1)$ nm, $c = 2.70005(10)$ nm.

Atom	Site	x	y	z	B (nm ²)
Y	2c	1/2	1/2	0	0.0002(6)
M	4j	1/2	0	0.36567(16)	0.0027(6)
Cu(1)	4i	0	0	0.21273(11)	0.0019(5)
Cu(2)	4i	0	0	0.06187(10)	0.0003(4)
O(1)	4i	0	0	0.14454(14)	0.0046(7)
O(2)	4j	1/2	0	0.05322(14)	0.0006(6)
O(3)	4i	0	0	0.44726(15)	0.0031(7)
O(4)	4i	0	0	0.28195(14)	0.0035(7)

表4.3

室温(l_{RT})および18 K(l_{LT})の原子間距離。括弧内の×に続く数値は等価な結合の数を示す。 l の温度による変化量 r は $-(1/l_{RT})(l_{LT} - l_{RT})$ で与えられる。

Bond	l_{RT} (nm)	l_{LT} (nm)	r
Cu(1)-O(1) (×1)	0.1836(4)	0.1841(5)	-0.0027
Cu(1)-O(4) (×1)	0.1872(5)	0.1869(5)	0.0016
Cu(1)-O(4 ⁱ) (×2)	0.19371(4)	0.19335(4)	0.0019
Cu(2)-O(1) (×1)	0.2253(4)	0.2232(5)	0.0093
Cu(2)-O(2) (×2)	0.19202(5)	0.19179(5)	0.0012
Cu(2)-O(3 ⁱ) (×2)	0.19462(6)	0.19438(7)	0.0012
M-O(1 ⁱ) (×4)	0.27290(5)	0.27235(6)	0.0020
M-O(2 ⁱⁱ) (×2)	0.2919(4)	0.2918(5)	0.0003
M-O(3) (×2)	0.2921(4)	0.2912(4)	0.0031
M-O(4) (×2)	0.2969(4)	0.2955(5)	0.0047
Y-O(2) (×4)	0.2414(2)	0.2405(2)	0.0037
Y-O(3 ⁱ) (×4)	0.2381(2)	0.2377(3)	0.0017
Cu(2)-Cu(2 ⁱⁱⁱ) (×1)	0.3339(6)	0.3341(6)	-0.0006

Symmetry codes: i) $-x, 1/2 - y, 1/2 - z$; ii) $x, 1/2 - y, 1/2 - z$;

iii) $x, y, -z$.

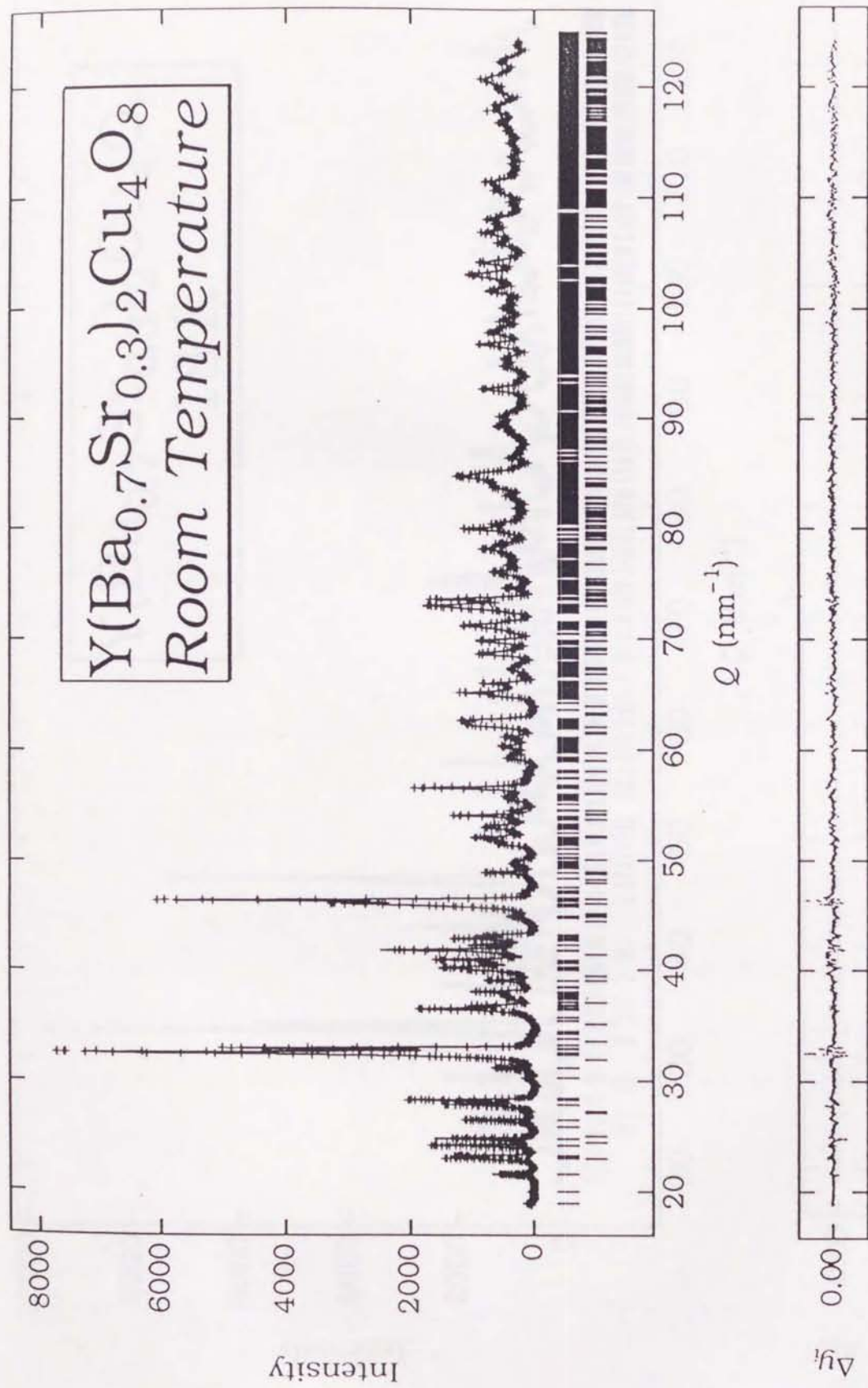


図4.3(a) YBCOの室温におけるリートベルト解析パターン。

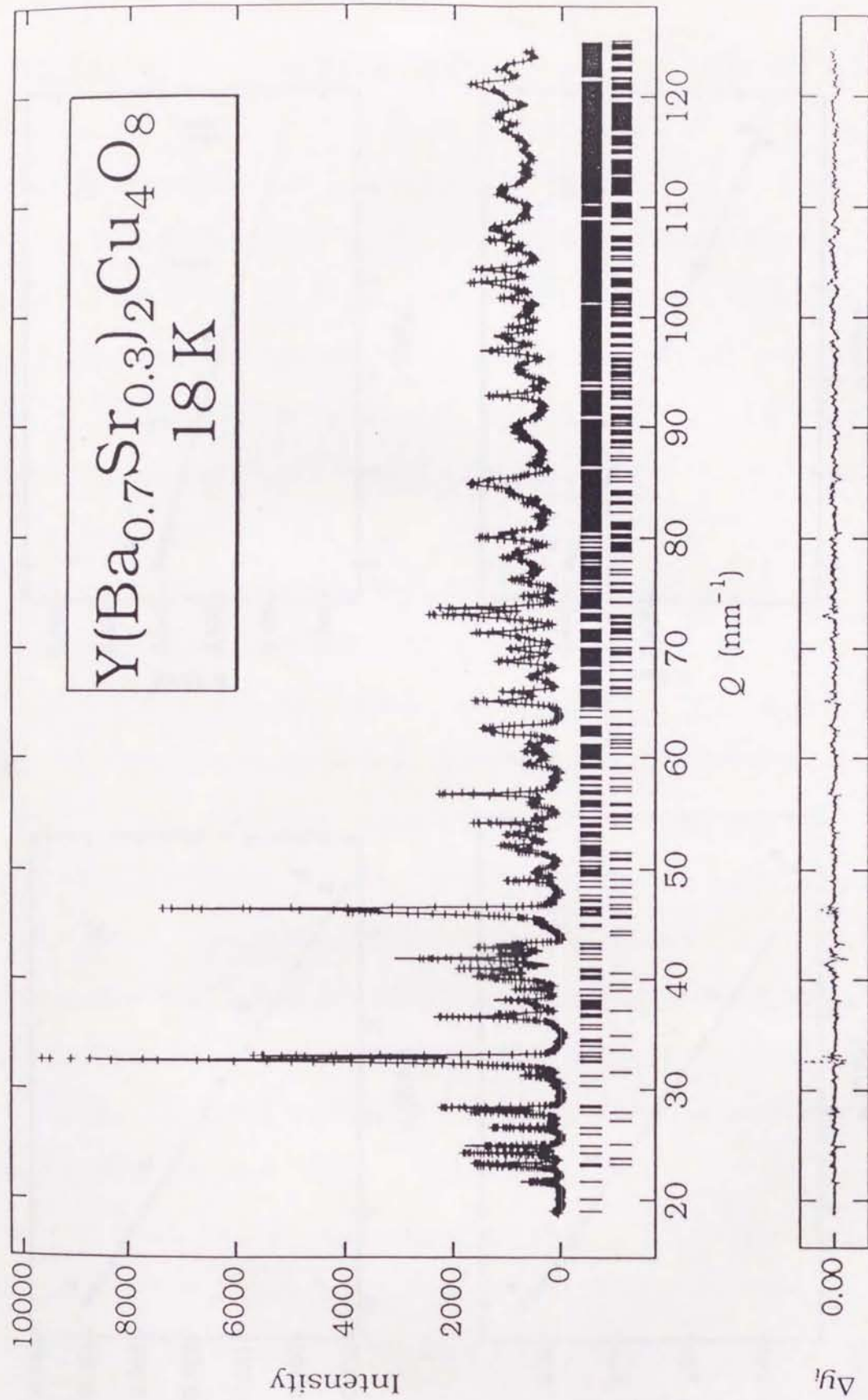


図4.3(b) 18 KにおけるYBCOのリートベルト解析パターン。

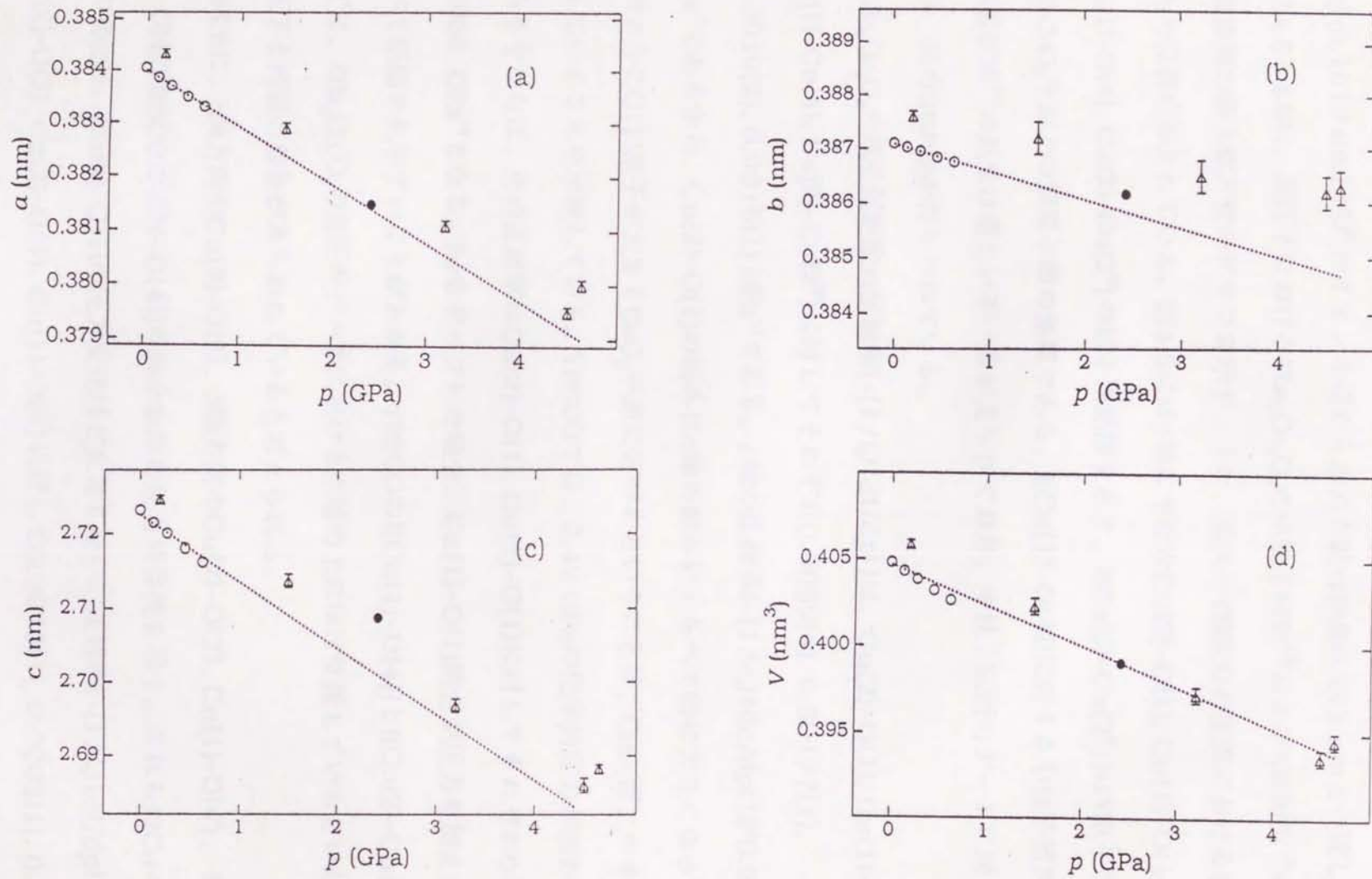


図4.4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の格子定数および単位胞の体積(V)の圧力依存性。○および△は高圧下における中性子回折¹⁸⁾およびX線回折¹⁹⁾のデータを示している。YBCOの室温における格子定数と単位胞の体積を●で示してある。点線は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のデータの最小二乗法によるfittingの結果を表す。

合距離はほぼ等しい。平均のY-O結合距離は0.240 nmで、八配位のY³⁺イオンのイオン半径(0.1019 nm)とO²⁻のイオン半径から求めた結合距離0.242 nmと一致している。

図4.5と4.6に、高圧下におけるYBa₂Cu₄O₈の中性子回折¹⁸⁾およびX線回折¹⁹⁾による原子間距離の圧力依存性のグラフを示す。また、黒丸でYBCOの室温における値が2.42 GPaの位置に示されている。図4.5にはc軸に平行なCu(2)-O(1), Cu(1)-O(1), Cu(1)-O(4), Cu(2)-Cu(2^{III})の原子間距離を示す。l(Cu(2)-Cu(2^{III}))はY原子をはさむ2枚のCuO₂平面上の銅原子間の距離である。l(Cu(1)-O(4))に対する中性子回折の結果¹⁸⁾とX線回折¹⁹⁾の結果は著しい不一致が見られており、中性子回折のデータに対してのみ最小二乗のfittingが行なわれている。

YBa₂Cu₄O₈の原子間距離の圧縮率 $-(1/l_j)(dl/dp)$ は、Cu(2)-O(1), Cu(1)-O(1), Cu(1)-Cu(4), Cu(2)-Cu(2^{III})に対してそれぞれ0.0059(4), 0.00177(1), -0.0010(2), 0.0015(1) GPa⁻¹である。c軸の圧縮率 $-(1/c_0)(dc/dp)$ が0.00329(3) GPa⁻¹であるから、Cu(2)-O(1)の縮みはc軸の縮みにくらべて特に大きくなっている。このようにO(1)原子が大きくCuO₂平面に近づくということは、CuO₂面上のホールが増加していることを示唆している。YBCOでは、2.42 GPaの化学的圧力が加わっているとみなすならば、その圧縮率はCu(2)-O(1), Cu(1)-O(1)に対してそれぞれ0.0049, 0.0036 GPa⁻¹となる。Srをドーブした場合、Cu(1)-O(1)結合が圧力を加えた場合に比べて圧縮されやすいことがわかる。YBCOのl(Cu(1)-O(4))とl(Cu(2)-Cu(2^{III}))については、YBa₂Cu₄O₈の高圧のデータにおける点線の上にほぼ位置しているといえるので、高圧下と同様の効果があらわれていると考えられる。

図4.6に、a軸方向のCu(2)-O(2)、b軸方向のCu(2)-O(3^b), Cu(1)-O(4^b)、そしてBa-O(4)(YBCOではM-O(4))の結合距離の圧力依存性を示す。これらのCu-O結合距離の変化は、Cu(2)-O(1)の圧力変化ほど大きくない。圧縮率 $-(1/l_j)(dl/dp)$ はCu(2)-O(2), Cu(2)-O(3^b), Cu(1)-O(4^b)に対して0.0023(1), 0.0005(1), 0.0010(1) GPa⁻¹であり、YBCOのCu-O結合の変化もYBa₂Cu₄O₈の圧力依存性と同程度の値を示

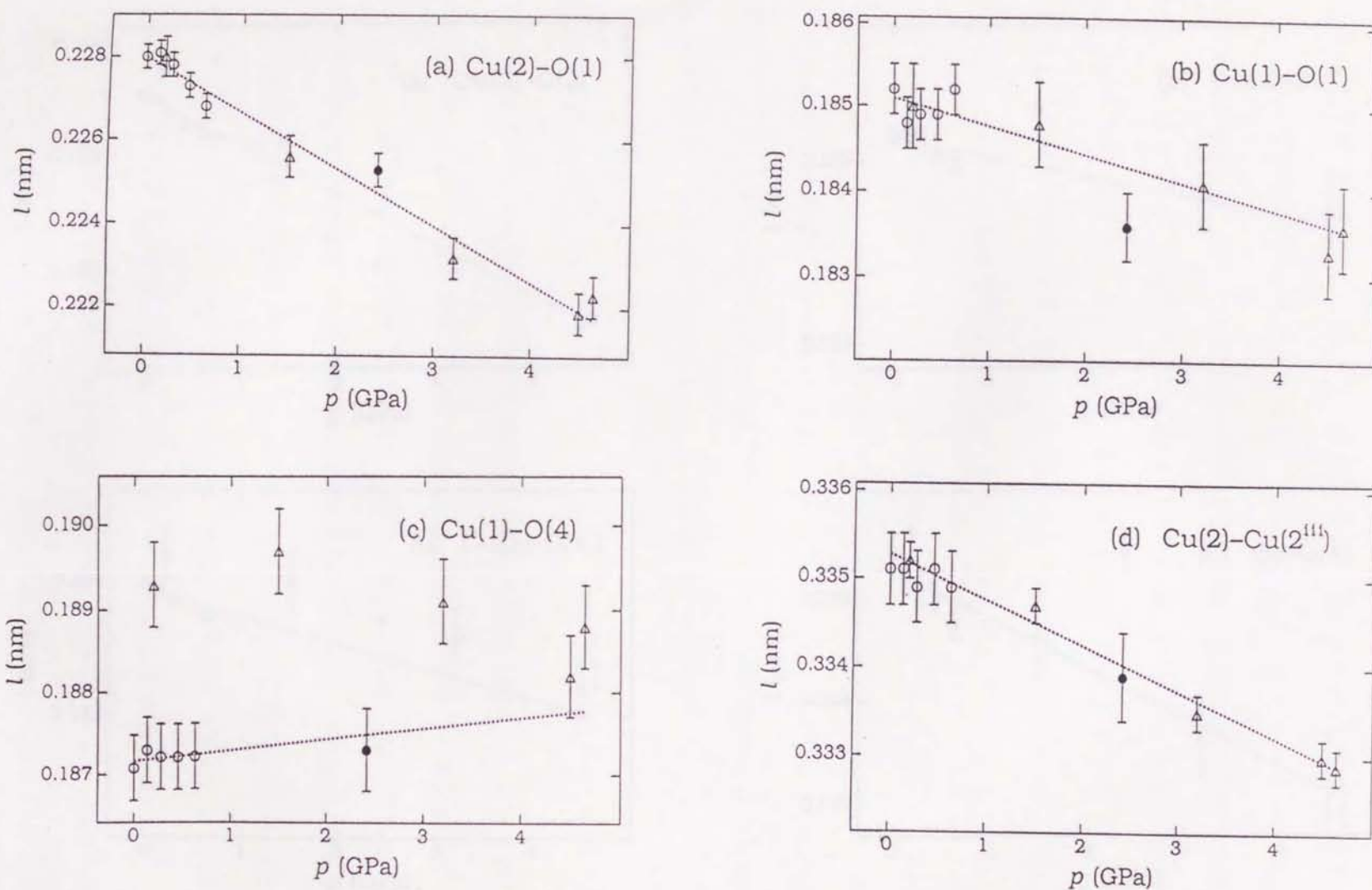


図4.5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の原子間距離(a) Cu(2)-O(1), (b) Cu(1)-O(1), (c) Cu(1)-O(4), (d) Cu(2)-Cu(2^{''})の圧力依存性。○および△は高圧下における中性子回折¹⁸⁾およびX線回折¹⁹⁾のデータを示している。YBCOの室温における値を2.42 GPaに●で示してある。点線は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のデータの最小二乗法によるfittingの結果を表す。ただし(c)のCu(1)-O(4)については中性子回折のデータのみでfittingを行なっている。

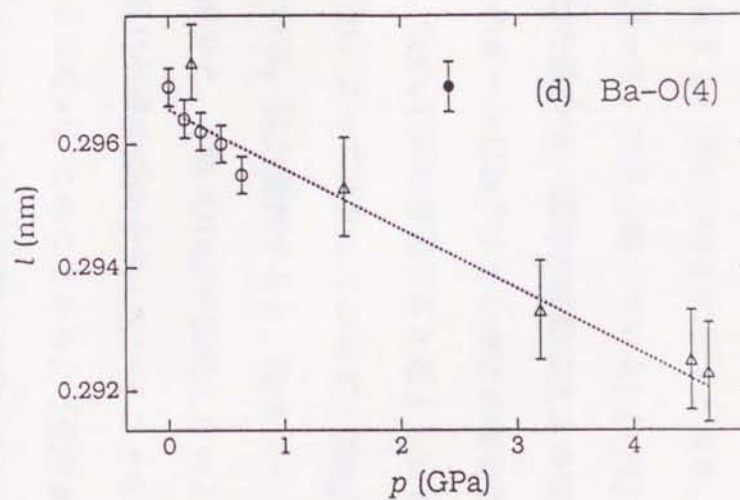
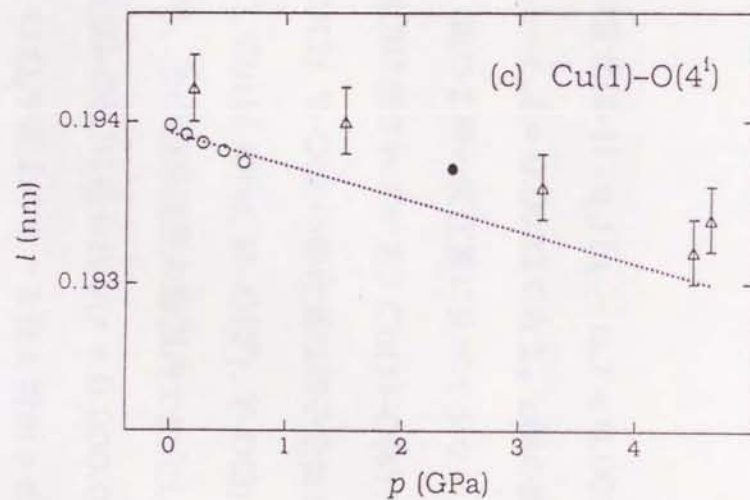
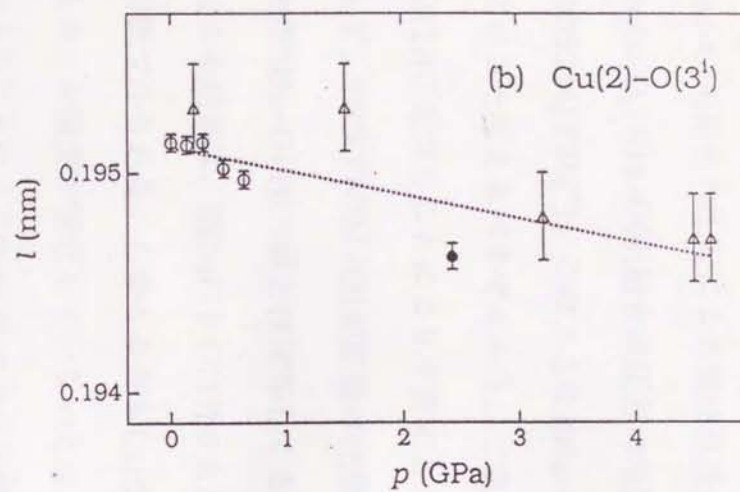
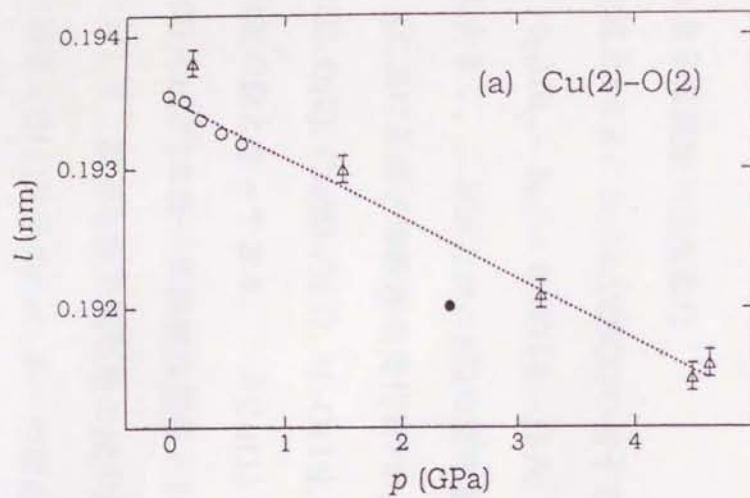


図4.6 YBa₂Cu₄O₈の原子間距離(a) Cu(2)-O(2), (b) Cu(2)-O(3'), (c) Cu(1)-O(4'), (d) Ba-O(4)の圧力依存性。○および△は高圧下における中性子回折¹⁸⁾およびX線回折¹⁹⁾のデータを示している。YBCOの室温における値は2.42 GPaの位置に●で示されている。点線は、YBa₂Cu₄O₈のデータの最小二乗法によるfittingの結果を表す。

す。

Ba-O(4)結合の圧力による変化は注目に値する。図4.6の(d)に示すとおり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のBa-O(4)結合は圧力の増加に従って、大きく縮んでいる $-(1/l_0)(dl/dp) = 0.0032(4) \text{ GPa}^{-1}$ 。このような $l(\text{Ba-O}(4))$ の減少は、電荷の移動に大きな役割をはたしていると考えらるべきであろう。二重鎖上のホールは Ba^{2+} イオンがこの電荷供給層(Cu(1))に近づくことにより不安定となり、 CuO_2 平面に移動すると考えられる。これに対して、YBCOのM-O(4)距離は化学的圧力によって変化しておらず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の0 GPaの $l(\text{Ba-O}(4))$ の値とほぼ等しくなっている。以上要約すると、Srをドーブすることによる効果は、 $l(\text{Cu}(1)\text{-O}(1))$ の大きな減少と、 $l(\text{M-O}(4))$ が変化しないということとで特徴づけられる。しかしながらCu(2)-O(1)が減少傾向を示していることなど、必ずしもホール濃度が増加していないとは言いきれない。このことから、「化学的圧力」をくわえることによる CuO_2 面のホール濃度の変化は、原子間距離の変化からは単純に表すことができないことを示している。

4.5 原子間距離の温度変化

室温と18 KにおけるYBCOの格子定数の変化は $-(1/a_{LT})(a_{LT} - a_{RT}) = 0.0020$, $-(1/b_{LT})(b_{LT} - b_{RT}) = 0.0014$, $-(1/c_{LT})(c_{LT} - c_{RT}) = 0.0032$ である。c軸の変化がもっとも大きく、二重鎖方向のb軸の変化量は、他の2軸の変化量に比べて少ない。室温と18 Kにおける原子間距離の変化量 r が、表4.3に示されている。Cu(1)-O(4ⁱ), Cu(2)-O(2), Cu(2)-O(3ⁱ), M-O(1ⁱ), M-O(3), Y-O(2)の変化量は格子定数の変化と同程度の量となっており、一方Cu(1)-O(1), Cu(1)-O(4), M-O(2ⁱⁱ), Y-O(3), Cu(2)-Cu(2ⁱⁱⁱ)の原子間距離は室温と18 Kで、その標準偏差の範囲内で変化しない。これに対して、顕著な原子間距離の減少がCu(2)-O(1)に見られる($r = 0.0093$)。このような顕著なO(1)原子の CuO_2 面への接近は、 CuO_2 平面上のホール数を増加させているはずである。M-O(4)の大きな r の値もまた、ホールが二重鎖から CuO_2 平面に移動してい

ることを示唆している。

4.6 Cuの価数 (bond valence sum法による)

今回の実験より求められたYBCOの室温と $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の0 GPa、室温におけるCu-O距離をつかってbond valence sum法²⁴⁾をもちいたCu(1)とCu(2)の価数の計算をおこなった(表4.4)。

bond valence sum法は、構造解析によって得られた最近接原子間距離 r_{ij} と経験的に求められている平均原子間距離 r_0' との差より次の式で原子の平均価数 V_i を求める方法で、Brownの方法に従った。

$$V_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp\left(\frac{r_0' - r_{ij}}{0.37}\right) \quad (4-1)$$

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のデータについては、山田らによる中性子回折のデータ¹⁸⁾に加えて、同じ試料を用いて新たに測定された高分解能粉末中性子回折データ²⁵⁾についても、計算を行った。Cu(1)の価数は、これら3つの試料でほぼ等しい値が得られている。これに対して、Cu(2)イオンの価数は、YBCOでは2.23となり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の2.15より大きくなっている。この結果はSrドーピングによって T_c が変化していないという事実と矛盾するものである。従って、Cu-O結合距離のみを用いたbond valence sumによる考察では、Srをドーピングすることによって T_c が変化しないことの説明を行なうことには不十分であると考えられる。

4.6 マーデルング・エネルギーの計算によるホールの分配

前節の結果は、ホールの二重鎖とCuO平面のホールの分配を考えるときにすべての陽イオンと陰イオンの寄与を取り込む必要があることを示している。そこで我々は、今回の実験より求められた室温と18KにおけるYBCOの結晶構造データおよび室温、0 GPaにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の結晶構造データ¹⁸⁾からマーデルング・エネルギー E_M を計算し、Cuのホール数を求めることとした。

表4.4

bond valence sum法によって求められた室温におけるYBCOと室温、常圧における $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のCu(1)イオン、Cu(2)イオンの価数。

Compound	Cu(1)	Cu(2)
YBCO	2.24	2.23
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8^{\text{a)}$	2.21	2.15
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8^{\text{b)}$	2.23	2.15

a) Calculated from Cu-O bond lengths described in Ref. 18.

b) Calculated from Cu-O bond lengths described in Ref. 25.

マーデルング・ポテンシャルとは、イオン結晶中の任意の点に於ける静電的ポテンシャルの和である。結晶中の任意の点から*i*番目のイオンまでの距離を R_i 、そのイオンの電荷を ne_i とすると、その場所でのポテンシャルは

$$P_M = \sum_i \frac{-ne_i}{R_i} \quad (4-2)$$

で与えられる。よって、このエネルギーの和

$$E_M = \sum_J Z_J \times P_{MJ} \quad (4-3)$$

を計算することによって、結晶の静電的結合エネルギーを求めることができる。この静電エネルギーがもっと低くなるような電荷の分布が、その結晶におけるもっとも安定な電荷の分布であると考えられる。この計算過程において、結晶が完全なイオン結晶であることが必要であるが、今回はこの超伝導体を、イオン結晶であると仮定してマーデルング・エネルギーの計算を行なった。

また、各イオンの価数をYに+3を、BaとSrに+2を、酸素に-2を仮定し、ホールは二つの銅サイト (Cu(1)とCu(2)) に分配することにした。すなわち、 $n(\text{Cu}(1))$ と $n(\text{Cu}(2))$ をCu(1)とCu(2)の正の電荷の数とすると、次のような線形の制約条件のもとでマーデルング・エネルギーの計算を行なった。

$$n(\text{Cu}(1)) + n(\text{Cu}(2)) = +4.5 \quad (4-4)$$

マーデルング・エネルギーの計算結果を図4.7に示す。ここで $n_p = n(\text{Cu}(2)) - 2$ は CuO_2 平面上のCu(2)原子あたりのホールの数である。もっとも低いマーデルング・エネルギーは、YBCOと $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の室温でそれぞれ n_p が0.24と0.26の値で得られた。YBCOの n_p の値は $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の値より幾分小さな値となっている。

18KのYBCOの n_p の値は0.26で、これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の0 GPaに於ける値とちょうど同じである。YBCOの18Kに於ける n_p の値の増加は、低温における $l(\text{Cu}(2)-\text{O}(1))$ の著しい収縮が影響している。これにたいして、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の低温下でのマーデルング・エネルギーの計算では室温から10 Kまで $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の n_p の値はほとんど変化していないと

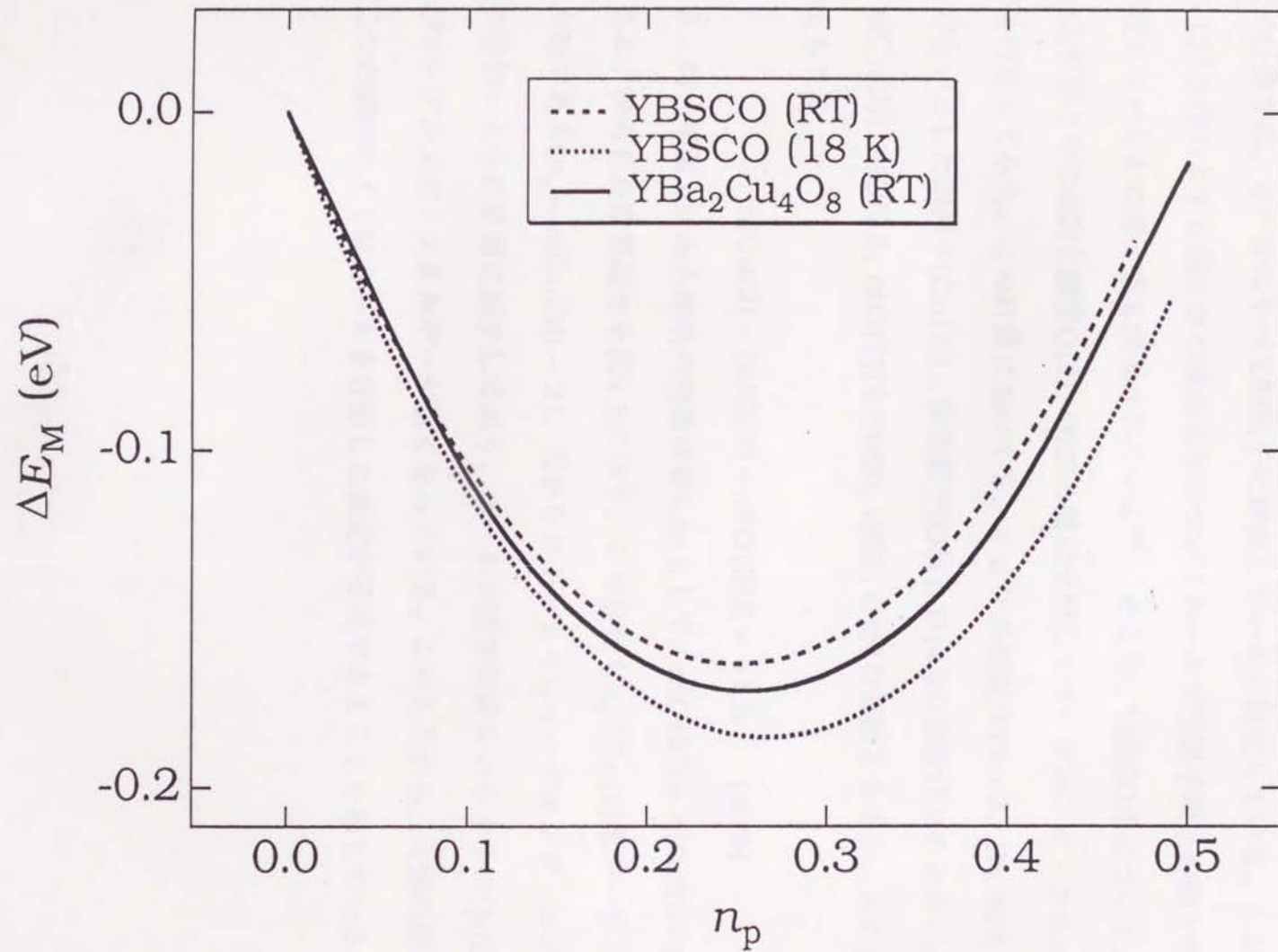


図4.7 YBCOとYBa₂Cu₄O₈のCu原子間にホールを分配した場合のマードルング・エネルギー $\Delta E_M (= E_M(n_p) - E_M(0))$ とCu(2)のホール数 $n_p (= n(\text{Cu}(2)) - 2)$ の関係。

の報告がある²⁶⁾。それゆえ、超伝導が発現する低温領域において、YBCOと $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の CuO_2 平面上におけるホール数はほとんど同じであると考えられる。このことが、 $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 固溶体系において T_c が変化しないことの原因と結論付けられる。

上記の計算では、ホールはすべて銅原子に局在していると仮定している。しかしながら、Y-123を始めとする幾つかの超伝導体についてホールが伝導平面上の銅と酸素の両方に存在しているとの考え方も提唱されている³⁴⁾。そこで、YBCO系について、ホールを CuO_2 平面上の $\text{Cu}(2)$ と酸素 $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ の間に分配してマードルング・エネルギーの計算を行なってみた。この計算においても、イオンの価数は Y を +3、 Ba , Sr を +2、ホールがないとした銅原子 ($\text{Cu}(1)$) と酸素原子 ($\text{O}(1)$, $\text{O}(4)$) の価数はおのおの +2, -2 とした。 $n(\text{Cu}(2))$, $n(\text{O}(2))$, $n(\text{O}(3))$ を $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ の価数とすると、次の制約条件が考えられる。

$$n(\text{Cu}(2)) - \{n(\text{O}(2)) + n(\text{O}(3))\} = +1.5 \quad (4-5)$$

このとき、同一平面上にある酸素の価数は等しいとして、 $n(\text{O}(2)) = n(\text{O}(3))$ を条件に加えてある。得られた計算結果を図4.8に示す。この場合も n_p は $\text{Cu}(2)$ 原子一個あたりのホール数である ($n_p = n(\text{Cu}(2)) - 2$)。図からわかるようにマードルング・エネルギーは n_p の増加とともに単調に減少しており、ホールが酸素位置にいるよりは Cu 位置にある方がマードルング・エネルギーが低くなっている。このことから、今回の解析において、二つの銅のサイトにホールを分配した仮定が妥当であることを示している。

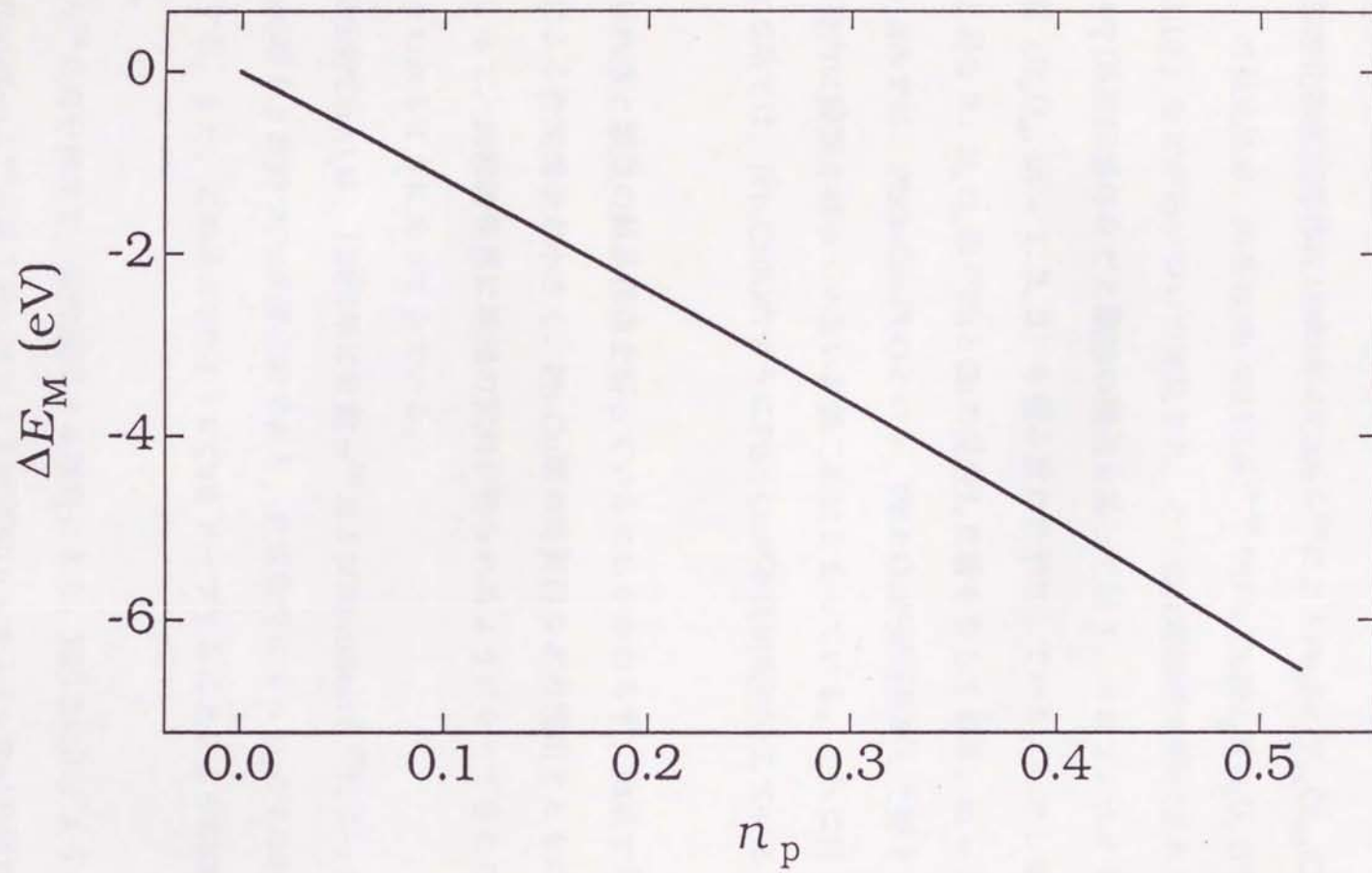


図4.8 YBCOのCu(2)と酸素(O(2),O(3))のあいだにホールを分配した場合のマデルング・エネルギー $\Delta E_M (= E_M(n_p) - E_M(0))$ とCu(2)のホール数 $n_p (= n(\text{Cu}(2)) - 2)$ の関係。

第5章 Pb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu₃O_yの構造解析

5.1 Pb系銅酸化物超伝導体について

Pb系銅酸化物超伝導体は1988年のCavaら²⁸⁾によるPb₂Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₃O_y (図5.1(a))の発見以来、同系のPb-2213系²⁹⁻³³⁾や(Pb,Cu)Sr₂YCu₂O_y (Pb-1212系)³³⁻³⁵⁾(図5.1(b))などがあいついで発見され、その超伝導物性が研究されてきた。この系はBi系やTl系超伝導体などと類似の構造を持っており、ペロブスカイト層(ACuO₃)と岩塩型層(B_mO_m, m = 1, 2, 3)を積み重ねた形をしている。しかしながら、Bi系やTl系などと異なり、B_mO_m層がPbとCuの混合した層をなしており、m = 3であるPb-2213系では、PbO-Cu-PbOという、PbとCuが規則配列した形となっており、このCuは面内に酸素を持っていない直線二配位となっている。これに対して、m = 1のPb-1212系では、(Pb,Cu)OのようにPbとCuが不規則配列をしていることが知られている。

Pb系はBi系と類似の結晶構造を持っているにもかかわらず、Bi系で見られるような過剰酸素による変調構造が小さく、Pb-Cu層の特異性などの理由とともに、合成の手法の改良によって、比較的容易に単相の試料が得られるようになってきたため、最近広く研究が行なわれるようになってきている。

Pb(BaSr)YCu₃O_yは、1989年に常盤ら³⁶⁾およびRouillonら³⁷⁾によって合成された(Pb,Cu)O層を2枚持つPb系酸化物であり、合成条件によってyが7.0から8.4まで大きく変化する。また、この系はYサイトにCaをドーブすることにより65Kの超伝導体となる^{38,39)}。

常盤ら³⁶⁾は高分解能電子顕微鏡による観察により、図5.2に示すような構造を示している。Rouillonら³⁷⁾は電子線回折による消滅則($h + k + l = 2n$)の観察から、I4/mmm, I4mm, I4m2, I422, I4m, I4, I4のいずれかの空間群であるとして、もっとも対称性の高いI4/mmmの可能性を示している。TangとMorris⁴⁰⁾はこのI4/mmm

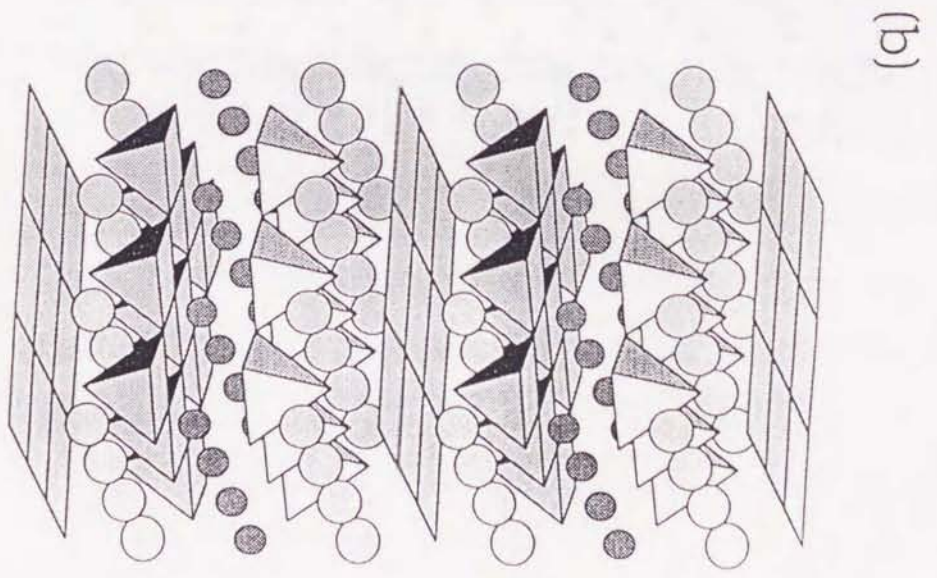
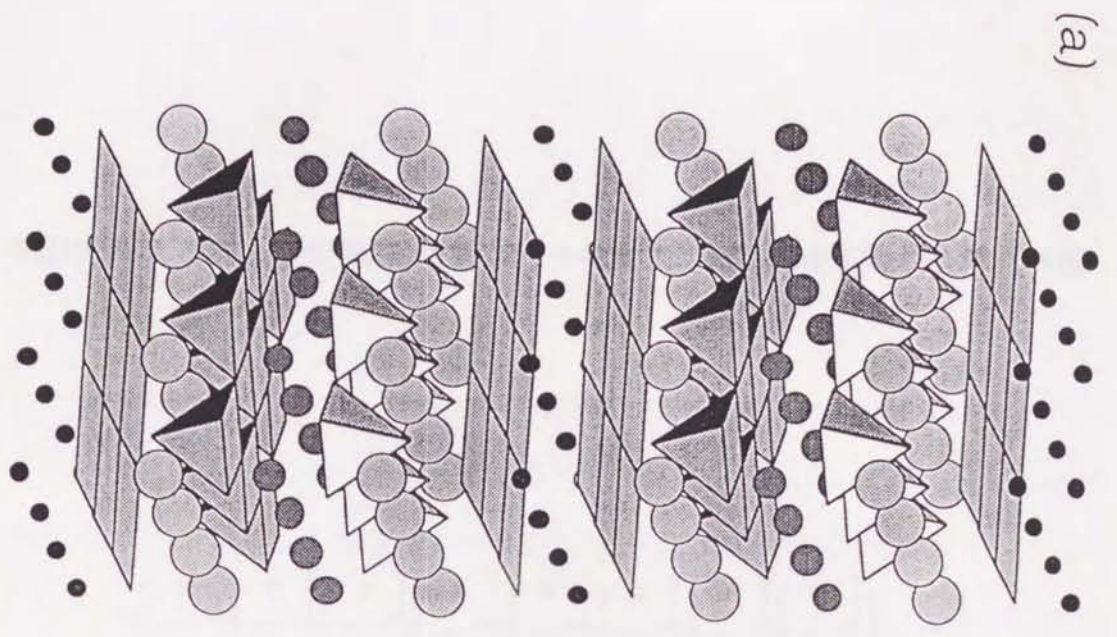


図5.1 (a) Pb-2213系、(b) Pb-1212系の結晶構造。

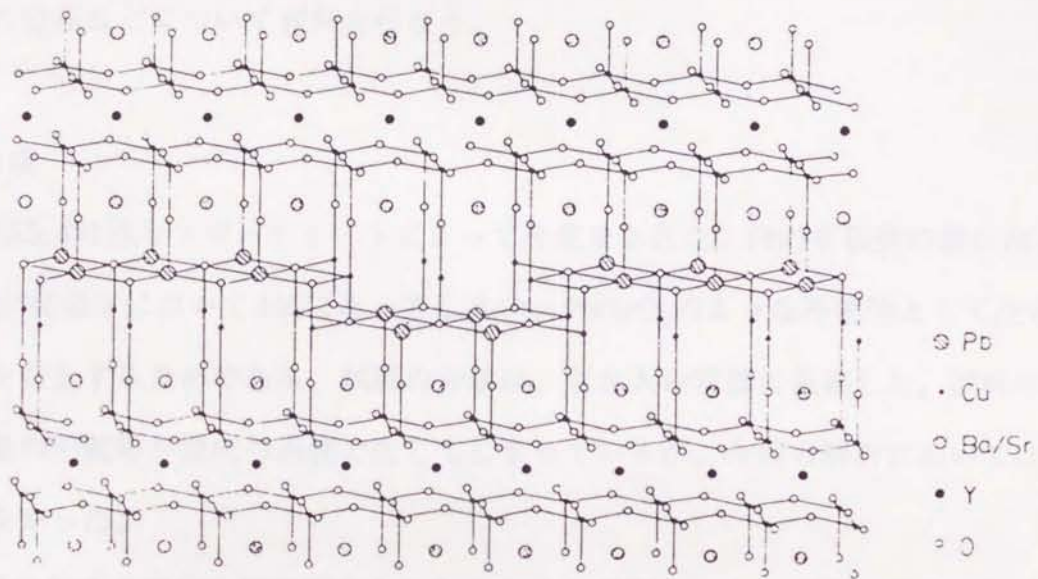


図5.2 高分解能電子顕微鏡により得られている $\text{Pb}(\text{BaSr})\text{YCu}_3\text{O}_y$ の結晶構造。³⁶⁾

によりX線を用いて構造解析を行なっている。彼らのモデルではこの空間群の対称性より、PbとCuが不規則配列して、同一のサイトに混合して入っている形となっている(D-model) (表5.1)。

しかしながら、常盤らの電子顕微鏡によるモデルからはPbとCuがPb-2213系の三重層の様に、PbとCuが規則配列していることも考えられ、 $I4/mmm$ より対称性を落とした空間群 $I4mm$ をもちいたモデル(O-model)(表5.2) (図5.3)の存在も否定されない。

そこで、本章ではこの系について中性子回折およびX線回折データを測定し、これらのモデルを検証するとともに、酸素処理による酸素原子の入り方、Pb原子の価数の変化、ホールの分布などについて報告を行なう。

5.2 試料合成

Pb系は、図5.4の様なフローチャートによって合成をされた。PbOを仮焼の後に加えるのは、Pbが高温下において4価になってしまい、 $PbSrO_3$ のような不純物として生じてしまうのを防止するためである。試料の合成は、東北大学の常盤に依頼した。試料中には、ごく少量の不純物が焼成の過程で生じてしまっているが、今回の解析においてはとくに考慮しなかった。

酸素量以外の組成の変化を極力押さえるために、まず急冷によって酸素量の少ない($y = 7.0$)試料を合成し、中性子データを測定した後、酸素アニールを行ない酸素量を増加させ($y = 8 + \alpha$)、再び中性子データを測定した。

測定を行なった試料は、Caのドーピングされていない $Pb(BaSr)YCu_3O_y$ とCaをYサイトにドーピングした $Pb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu_3O_y$ であり、おのおの急冷後と酸素アニール後について測定を行なった。ヨードメトリー法で測定した酸素量は $Pb(BaSr)YCu_3O_y$ では $y = 7.0$ (試料1), 8.4 (試料2)、 $Pb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu_3O_y$ では $y = 7.0$ (試料3), 8.35 (試料4)であった。超伝導を示した試料は、Caをドーピングした試料3のみで、 T_c はonsetで39 K, 零抵抗となったのは13 Kであった。この試料に酸素アニールをおこなって、

表5.1 D-model(空間群, $I4/mmm$)における $Pb(BaSr)YCu_3O_y$ の原子座標。

atom	Site	g	x	y	z
Y	2b	1	0	0	1/2
M = (Ba, Sr)	4e	0.5:0.5	0	0	z
Cu(1)	4e	1	0	0	z
Cu(2)	16n	1/8	0	y	z
Pb	4e	1/2	0	0	z
O(1)	4e	1	0	0	z
O(2)	8g	1	0	1/2	z
O(3)	16n	1/4	0	y	z
O(4)	8g	0.1	0	1/2	z

表5.2 O-model(空間群 $I4mm$)における $Pb(BaSr)YCu_3O_y$ の原子座標。

atom	Site	g	x	y	z
Y	2a	1	0	0	z
M(1)=(Ba,Sr)	2a	0.6:0.4	0	0	z
M(2)=(Sr,Ba)	2a	0.4:0.6	0	0	z
Cu(1)	2a	1	0	0	0
Cu(2)	2a	1	0	0	z
M(3) = (Cu(3),Pb)	2a	1.0:0.0	0	0	z
M(4) = (Pb,Cu(3))	2a	1.0:0.0	0	0	z
O(1)	2a	1	0	0	z
O(2)	2a	1	0	0	z
O(3)	4b	1	0	$1/2$	z
O(4)	4b	1	0	$1/2$	z
O(5)	8d	$1/4$	x	0	z
O(6)	4b	$g(O(6))$	0	$1/2$	z
O(7)	8d	$1/4$	x	0	z
O(8)	4b	$g(O(8))$	0	$1/2$	z

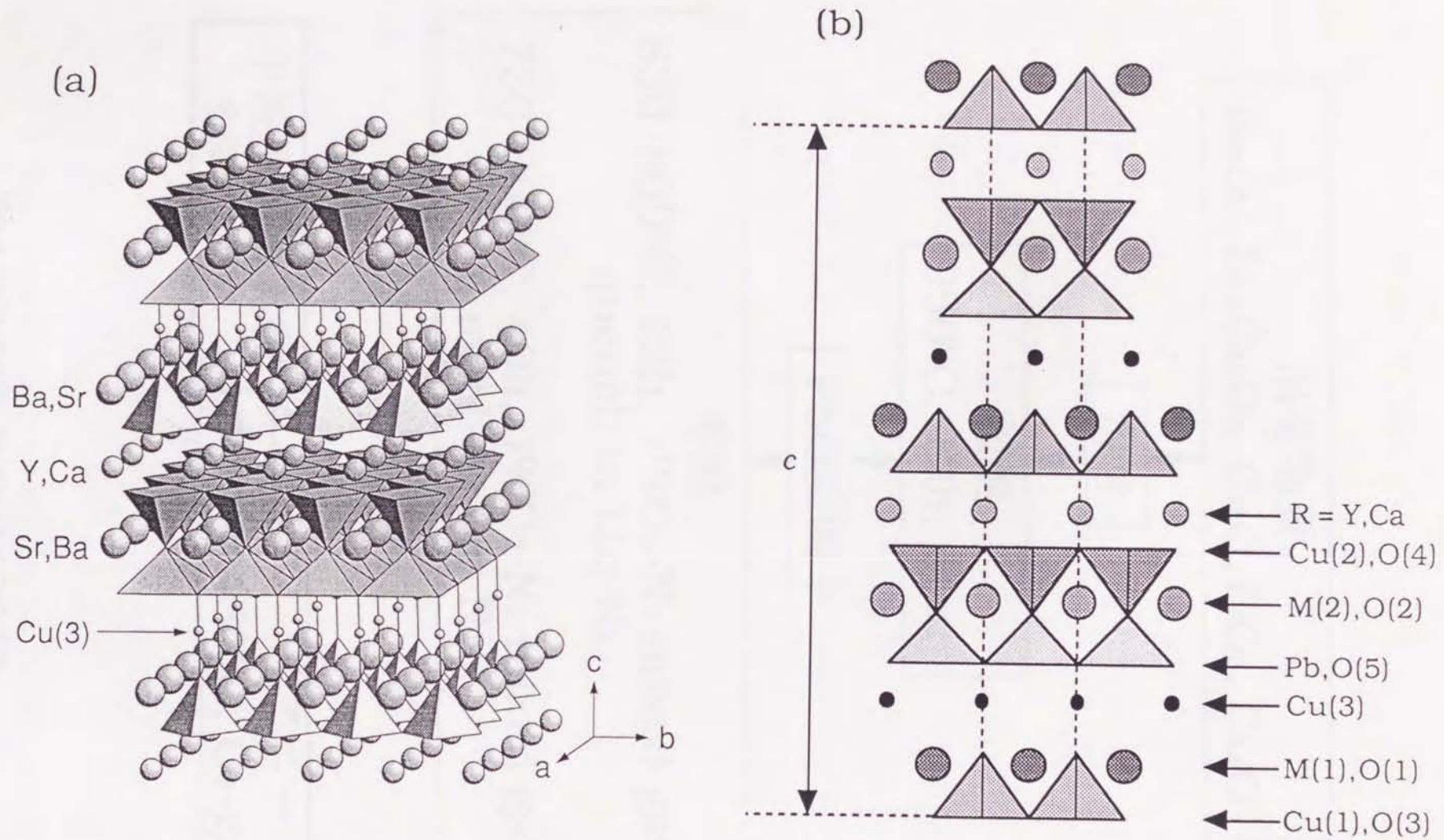


図5.3 (a) $\text{Pb}(\text{BaSr})(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ の O-model (空間群 $I4mm$) の結晶構造。
(b) O-model の結晶構造の (100) 面への投影図。

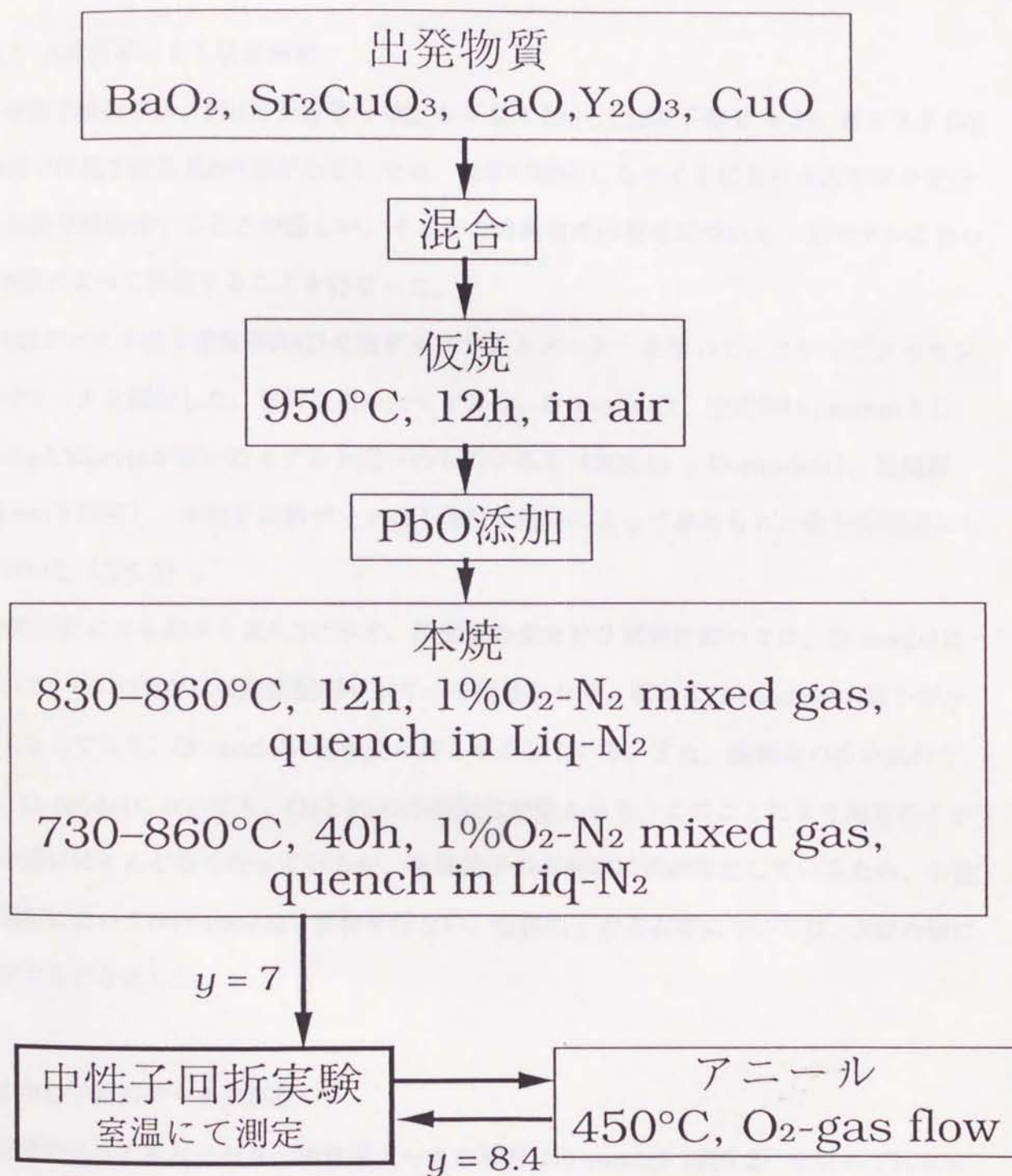


図5.4 Pb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu₃O_yの合成手順。

酸素量を増加させた試料4では、超伝導が消失していた。

5.3 X線回折による構造解析

中性子回折では、Pb(原子番号 = 82, $b = 9.4$ fm)とCu(原子番号 = 29, $b = 7.7$ fm)の間で中性子散乱長 b の差が小さいため、両者の混合したサイトにおける占有率を十分な精度で精密化することが難しい。そこでこの両者の占有率について、各モデルにおいてX線によって決定することを行なった。

X線データは理学電気製RAD-C型ディフラクトメーターを用いて、ステップスキャン法でデータを測定した。解析に用いたモデルは、D-modelは、空間群I4/mmmとし、TangとMorrisが用いたモデルと同一のものである(表5.1)。O-modelは、空間群I4mmを採用し、中性子回折データの予備的な解析によって求められた値を初期値として用いた(表5.2)。

X線回折による結果を表5.3に示す。酸素量の少ない2試料においては、O-modelにおいて、CuとPbがほぼ規則配列をしている結果となり、明かにO-modelのR因子が小さくなっており、O-modelの信頼度の高さを示している。また、酸素量の多い試料では、O-modelにおいても、CuとPbの不規則化が進み、このことにより両者のモデルの差はほとんどなくなっているが、金属原子の占有率に差が存在しているため、中性子回折においてはO-modelで解析を行ない、金属原子の占有率については、X線の値に固定することとした。

5.4 中性子回折データの解析

前節で述べてあるとおり、中性子データの解析はO-model(表5.2)を用いて行なった。M(1), M(2)サイトのBaとSrの占有率は、X線回折によって決定された比率に固定してある。また、酸素アニールを行なった試料(試料2、4)におけるM(3), M(4)サイトについても、CuとPbをX線回折によって得られた占有率に固定してある。急冷試料

表5.3

Pb(BaSr)YCu₃O_y ($y = 7.0, 8.4$)とPb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu₃O_y ($y = 7.0, 8.35$)
 の(a)D-modelと(b)O-modelのX線回折による結晶構造パラメーター。

(a) D-model (space group I4/mmm)

	Pb(BaSr)YCu ₃ O _y		Pb(BaSr)(Y _{0.8} Ca _{0.2})Cu ₃ O _y	
	$y = 7.0$ 試料1	$y = 8.4$ 試料2	$y = 7.0$ 試料3	$y = 8.35$ 試料4
a (nm)	0.38448(2)	0.38475(2)	0.38342(2)	0.38420(1)
c (nm)	2.7470(2)	2.7742(2)	2.74906(15)	2.77950(10)
$z_{\text{Ba,Sr}}$	0.3719(5)	0.3715(3)	0.3715(3)	0.3717(3)
$z_{\text{Cu}(1)}$	0.0601(8)	0.0605(6)	0.0608(6)	0.0594(5)
$z_{\text{Cu}(2)}$	0.206(8)	0.2067(18)	0.2074(14)	0.224(2)
$y_{\text{Cu}(2)}$	0.04(1)	0.10(2)	0.05(3)	0.125(17)
z_{Pb}	0.2254(7)	0.2211(5)	0.2251(5)	0.2161(7)
R_{wp} (%)	12.53	6.97	10.18	7.16
R_{I} (%)	8.23	5.76	8.58	5.69
R_{F} (%)	5.97	5.35	5.91	4.38

(b) O-model (space group I4mm)

	Pb(BaSr)YCu ₃ O _y		Pb(BaSr)(Y _{0.8} Ca _{0.2})Cu ₃ O _y	
	y = 7.0 試料1	y = 8.4 試料2	y = 7.0 試料3	y = 8.35 試料4
a (nm)	0.38445(2)	0.38475(2)	0.38342(1)	0.38422(1)
c (nm)	2.74682(15)	2.77421(15)	2.74919(9)	2.77957(11)
z _Y	0.438(2)	0.438(2)	0.4379(10)	0.444(2)
z _{(Ba,Sr)(1)}	0.566(3)	0.565(3)	0.568(1)	0.5709(13)
g _{Ba}	0.63(11)	0.63(9)	0.65(4)	0.5
g _{Sr}	0.37(11)	0.37(9)	0.35(4)	0.5
z _{(Ba,Sr)(2)}	0.308(4)	0.307(3)	0.309(1)	0.3132(13)
z _{Cu(2)}	0.879(3)	0.880(1)	0.8797(9)	0.8800(11)
z _{(Cu,Pb)(1)}	0.153(3)	0.150(2)	0.1519(9)	0.1649(11)
g _{Cu}	0.97(3)	0.66(2)	0.93(1)	0.54(3)
g _{Pb}	0.03(3)	0.34(2)	0.07(3)	0.46(3)
z _{(Cu,Pb)(2)}	0.713(3)	0.713(2)	0.7132(9)	0.7287(10)
R _{wp} (%)	8.23	6.94	6.66	7.60
R _I (%)	2.69	5.32	2.82	5.89
R _F (%)	1.79	4.48	2.21	5.41

(試料1、3)ではM(3)、M(4)は完全に規則化していると考え、おのこのCuおよびPbのみを占有させてある。酸素原子は急冷の2試料については、Pb層とCu(3)層の両方に入っているとして解析を行なったところ、すべてPb層に入っているとの結果が得られ、またこの酸素の面内方向の温度因子が大きくなったため、面内での四分割した位置を用いて、占有率を1/4に固定した。酸素アニールを行なった試料については、Pb層およびCu(3)層の両方で岩塩型配列になる酸素位置(O(5),O(7))およびペロブスカイト型の配列になる酸素位置(O(6),O(8))に酸素が存在しているとして、それぞれの占有率を精密化した。その結果、O(5)とO(7)の占有率が1を越えたので、これを1に固定し、残りの酸素がペロブスカイト型の位置に入っているととした。さらに、急冷試料の場合と同様にO(5)とO(7)については、四分割したサイトを割り当てた。温度因子については、原子数が多いことにより、異方性温度因子を精密化しても十分な精度が得られないため、等方性の温度因子 B を用いた。最終的に求められた、各試料の構造パラメーターを表5.4-5.7に、原子間距離を表5.8に示す。原子間距離は4分割したサイトは、その理想位置にもどして求めている。各解析とも十分に低い R 因子をしめしており、解析の信頼度の高さを示している。図5.5-5.8は、4試料のリートベルト回折図形である。回折図形には、 d が0.051nmから0.3371nmの領域に574本(試料1)、579本(試料2)、570本(試料3)、585本(試料4)の反射が含まれている。

5.5 原子間距離からの考察

酸素アニールにより、格子定数は $a = 0.38438(1) \text{ nm}$, $c = 2.74503(7) \text{ nm}$ (試料1)から、 $a = 0.38488(1) \text{ nm}$, $c = 2.77591(9) \text{ nm}$ (試料2)へと、変化している。この変化は、常盤らによるX線の結果³⁶⁾とよく一致している。酸素が導入されることにより、格子定数 c が大きく変化している。 a b 面内方向の結合が強いため、変化量が少ないのに対して、 c 軸方向には層状構造であるために、酸素が入ることにより格子間距離が伸びて大きく変化していると考えられる。

表5.4

Pb(BaSr)YCu₃O₇ (試料1) の中性子回折データのRietveld解析によって求められた結晶構造パラメーター(O-model)。
M(1)およびM(2)サイトにおけるBaとSrの占有率は、X線回折によって得られた値に固定してある。

$$R_{wp} = 5.76\%, R_I = 3.12\%, R_F = 2.06\%.$$

$$a = 0.38438(1) \text{ nm}, c = 2.74503(7) \text{ nm}.$$

Atom	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (nm ²)
Y	1	0	0	0.4390(9)	0.0027(7)
M(1)=(Ba:Sr)	0.63:0.37	0	0	0.5692(8)	0.006(3)
M(2)=(Sr:Ba)	0.63:0.37	0	0	0.3112(7)	0.005(3)
Cu(1)	1	0	0	0	0.0015(5)
Cu(2)	1	0	0	0.8802(2)	0.0015(5)
Cu(3)	1	0	0	0.1525(5)	0.016(2)
Pb	1	0	0	0.7156(5)	0.0114(13)
O(1)	1	0	0	0.0872(8)	0.012(3)
O(2)	1	0	0	0.7921(8)	0.012(3)
O(3)	1	0	1/2	-0.0070(5)	0.006(2)
O(4)	1	0	1/2	0.3877(6)	0.007(2)
O(5)	0.25	0.134(3)	0	0.2188(8)	0.009(3)

表5.5

Pb(BaSr)YCu₃O_{8.4} (試料2) の中性子回折データによる結晶構造パラメーター(O-model)。M(1)およびM(2)サイトにおけるBaとSrの占有率、M(3)とM(4)におけるCuとPbの占有率はX線回折によって得られた値に固定してある。

$$R_{wp} = 5.29\%, R_I = 4.72\%, R_F = 3.27\%.$$

$$a = 0.384882(11) \text{ nm}, c = 2.77591(9) \text{ nm}.$$

Atom	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (nm ²)
Y	1	0	0	0.4407(9)	0.0046(8)
M(1)=(Ba:Sr)	0.63:0.37	0	0	0.5682(8)	0.0023(19)
M(2)=(Sr:Ba)	0.63:0.37	0	0	0.3120(9)	0.016(3)
Cu(1)	1	0	0	0	0.0026(16)
Cu(2)	1	0	0	0.8822(2)	0.0019(16)
M(3)=(Cu:Pb)	0.66:0.34	0	0	0.1578(12)	0.033(6)
M(4)=(Pb:Cu)	0.66:0.34	0	0	0.7250(12)	0.034(6)
O(1)	1	0	0	0.0877(10)	0.013(4)
O(2)	1	0	0	0.7972(11)	0.021(5)
O(3)	1	0	1/2	-0.0043(6)	0.0040(12)
O(4)	1	0	1/2	0.3923(6)	0.0082(16)
O(5)	0.25	0.277(5)	0	0.2236(15)	0.034(3)
O(6)	0.05	0	1/2	0.722(9)	0.034(3)
O(7)	0.25	0.164(5)	0	0.6582(12)	0.034(3)
O(8)	0.05	0	1/2	0.164(8)	0.034(3)

表5.6

Pb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu₃O₇ (試料3) の中性子回折データによる結晶構造パラメーター(O-model)。Rサイトには組成にしたがって、YとCaが0.8:0.2で含まれている。

$$R_{wp} = 6.75\%, R_I = 6.11\%, R_F = 4.39\%.$$

$$a = 0.38367(1) \text{ nm}, c = 2.75094(11) \text{ nm}.$$

Atom	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (nm ²)
R=(Y:Ca)	0.8:0.2	0	0	0.4377(10)	0.0101(16)
M(1)=(Ba:Sr)	0.65:0.35	0	0	0.5705(10)	0.0140(16)
M(2)=(Sr:Ba)	0.65:0.35	0	0	0.3117(8)	0.0140(16)
Cu(1)	1	0	0	0	0.022(3)
Cu(2)	1	0	0	0.8792(5)	0.0011(12)
Cu(3)	1	0	0	0.1528(8)	0.030(4)
Pb	1	0	0	0.7174(8)	0.027(4)
O(1)	1	0	0	0.0870(11)	0.027(5)
O(2)	1	0	0	0.7906(11)	0.021(4)
O(3)	1	0	1/2	-0.0077(9)	0.021(3)
O(4)	1	0	1/2	0.3864(8)	0.017(2)
O(5)	0.25	0.117(5)	0	0.2173(11)	0.024(6)

表5.7

Pb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu₃O_{8.35} (試料4) の中性子回折データによる結晶構造パラメーター(O-model)。

$R_{wp} = 5.16\%$, $R_I = 4.96\%$, $R_F = 3.05\%$.

$a = 0.38269(1)$ nm, $c = 2.77485(9)$ nm.

Atom	g	x	y	z	B (nm ²)
R=(Y:Ca)	0.8:0.2	0	0	0.4429(9)	0.0039(8)
M(1)=(Ba:Sr)	0.5:0.5	0	0	0.5699(8)	0.004(2)
M(2)=(Sr:Ba)	0.5:0.5	0	0	0.3142(9)	0.015(4)
Cu(1)	1	0	0	0	0.0011(15)
Cu(2)	1	0	0	0.8824(3)	0.0011(15)
M(3)=(Cu:Pb)	0.54:0.46	0	0	0.1591(12)	0.030(5)
M(4)=(Pb:Cu)	0.54:0.46	0	0	0.7275(13)	0.0378(6)
O(1)	1	0	0	0.0895(9)	0.013(4)
O(2)	1	0	0	0.7986(11)	0.022(5)
O(3)	1	0	1/2	-0.0027(5)	0.0042(13)
O(4)	1	0	1/2	0.3929(5)	0.0084(17)
O(5)	0.25	0.289(5)	0	0.2238(15)	0.032(3)
O(6)	0.075	0	1/2	0.720(12)	0.032(3)
O(7)	0.25	0.157(5)	0	0.6599(11)	0.032(3)
O(8)	0.075	0	1/2	0.166(11)	0.032(3)

表5.8

Pb(BaSr)YCu₃O_y (y = 7.0, 8.4)とPb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu₃O_y (y = 7.0, 8.35)の中性子回折による構造パラメーターより得られたO-modelにおける原子間距離。4分割したサイトを用いてある原子(O(5), O(7))については理想位置に戻して原子間距離を求めてある。

Bonds	Pb(BaSr)YCu ₃ O _y		Pb(BaSr)(Y _{0.8} Ca _{0.2})Cu ₃ O _y	
	y=7.0 試料1	y=8.4 試料2	y=7.0 試料3	y=8.35 試料4
Cu(1)-O(1)	0.239(2)	0.243(3)	0.239(3)	0.248(3)
Cu(1)-O(3)	0.19314(14)	0.19281(11)	0.1930(3)	0.19145(6)
Cu(2)-O(2)	0.242(3)	0.236(4)	0.244(4)	0.233(4)
Cu(2)-O(4)	0.1933(2)	0.1945(3)	0.1929(4)	0.1935(4)
Cu(3)-O(1)	0.179(4)	0.195(6)	0.181(5)	0.193(6)
Cu(3)-O(5)	0.181	0.183	0.177	0.180
Cu(3)-O(6)		0.262(19)		0.26(2)
Cu(3)-O(7)		0.2721		0.2706
Cu(3)-O(8)		0.193(2)		0.192(3)
Pb-O(2)	0.210(4)	0.200(6)	0.201(5)	0.197(7)
Pb-O(5)	0.2720	0.2722	0.2713	0.2708
Pb-O(6)		0.1926(12)		0.192(4)
Pb-O(7)		0.185		0.188
Pb-O(8)		0.256(17)		0.26(2)
M(1)-O(1)	0.2762(8)	0.2775(10)	0.2751(10)	0.2760(9)
M(1)-O(3)	0.284(2)	0.278(2)	0.288(4)	0.278(3)
M(1)-O(7)		0.250		0.250
M(1)-O(8)		0.330(20)		0.23(3)
M(2)-O(2)	0.2768(8)	0.2752(8)	0.2774(11)	0.2740(9)
M(2)-O(4)	0.284(3)	0.294(3)	0.281(3)	0.290(3)
M(2)-O(5)	0.254	0.245	0.260	0.251
M(2)-O(6)		0.369(19)		0.32(3)
Y-O(3)	0.242(2)	0.246(3)	0.244(3)	0.244(2)
Y-O(4)	0.238(4)	0.235(2)	0.238(3)	0.237(2)

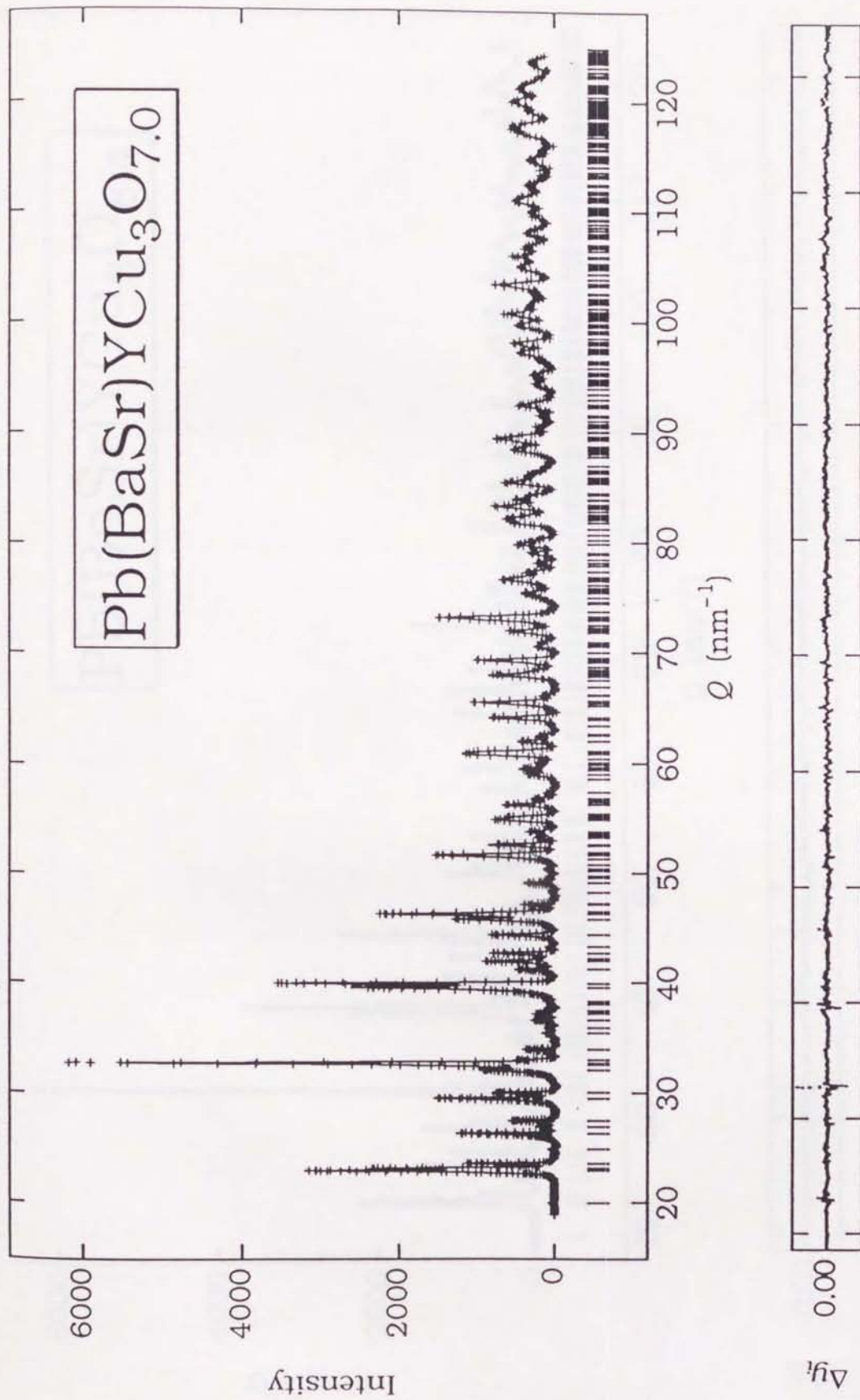


図5.5 $\text{Pb}(\text{BaSr})\text{YCu}_3\text{O}_7$ (試料1) のリートベルト解析図形。

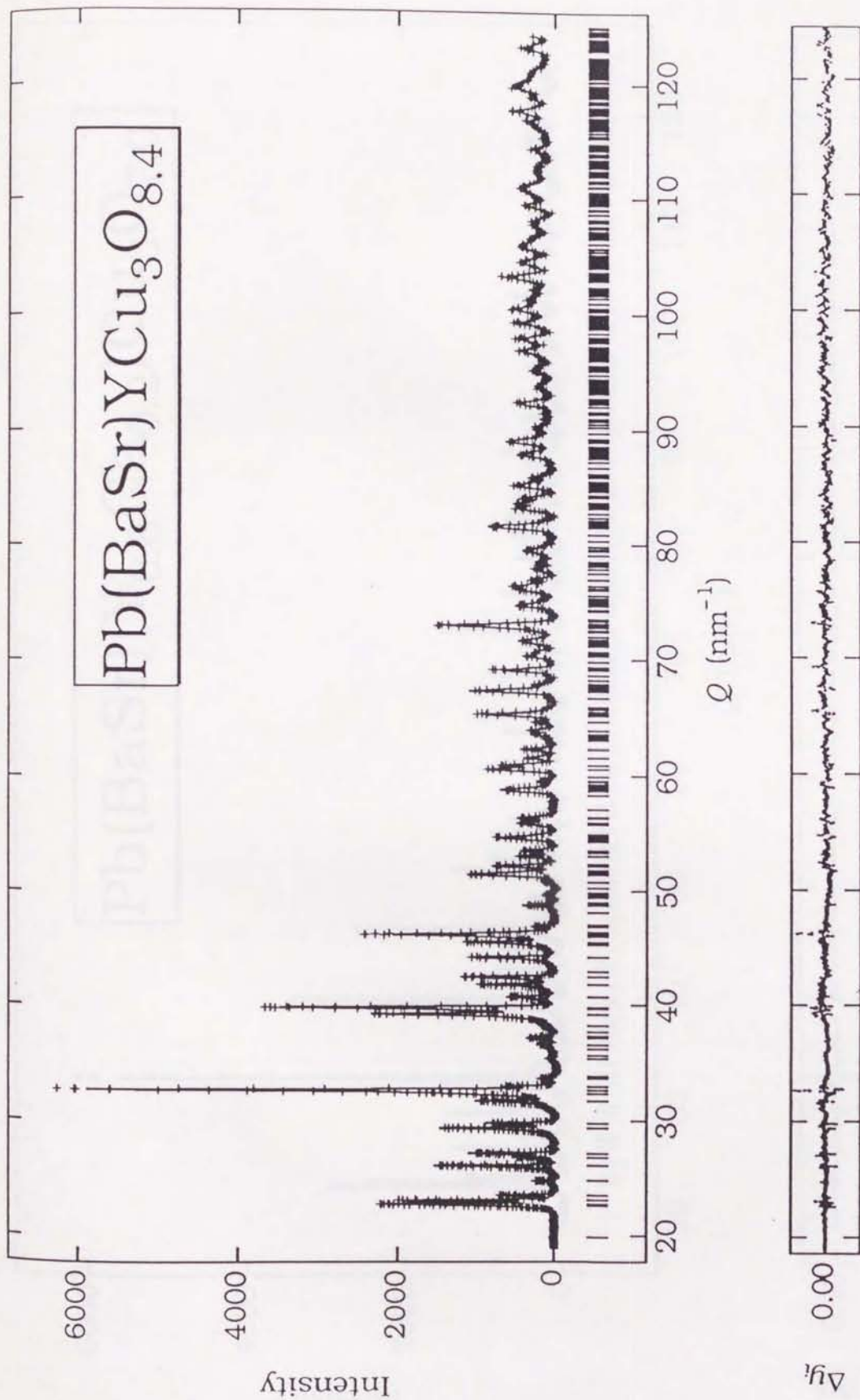


図5.6 Pb(BaSr)YCu₃O_{8.4} (試料2) のリートベルト解析図形。

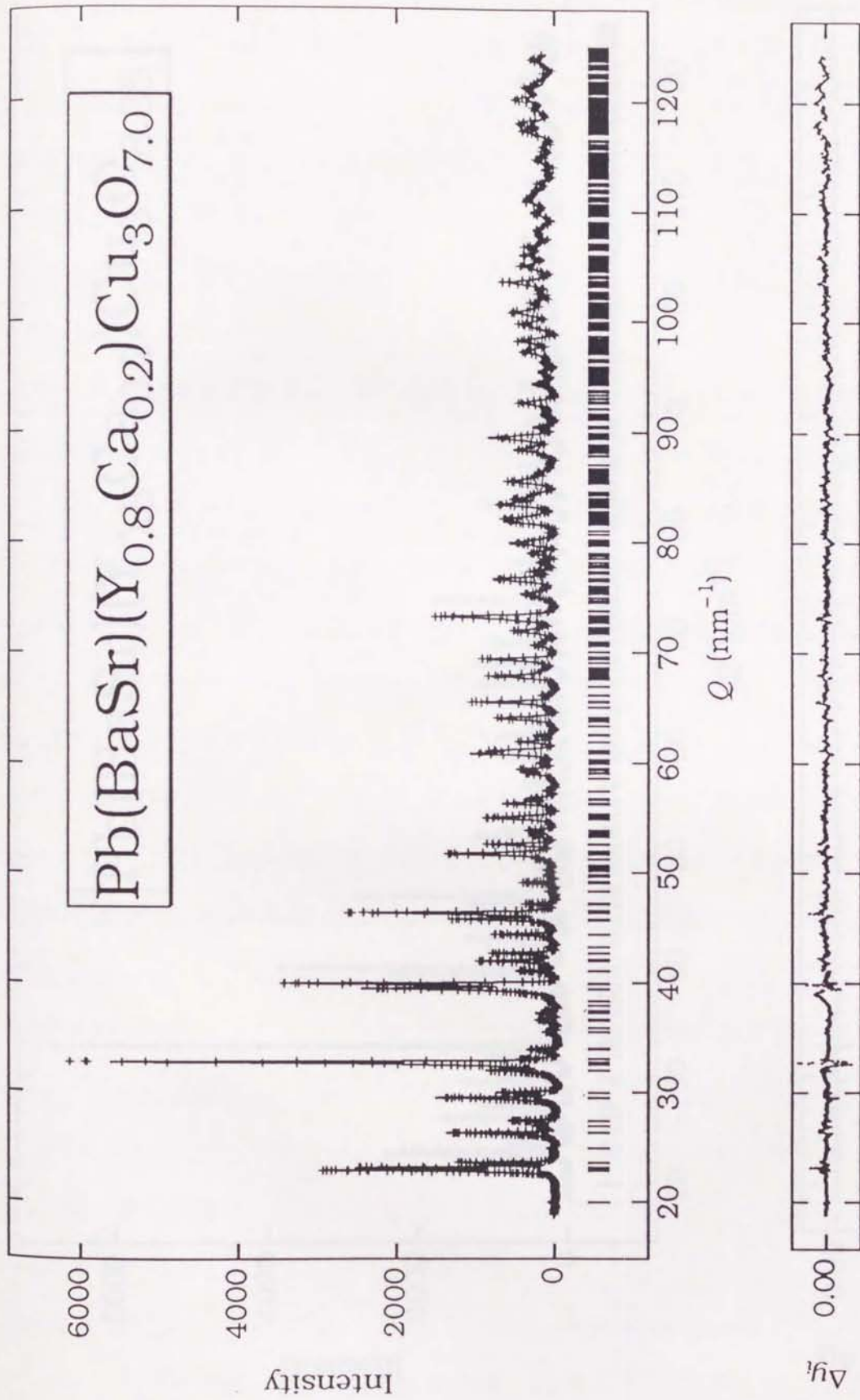


図5.7 $\text{Pb}(\text{BaSr})(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_7$ (試料3) のリートベルト解析図形。

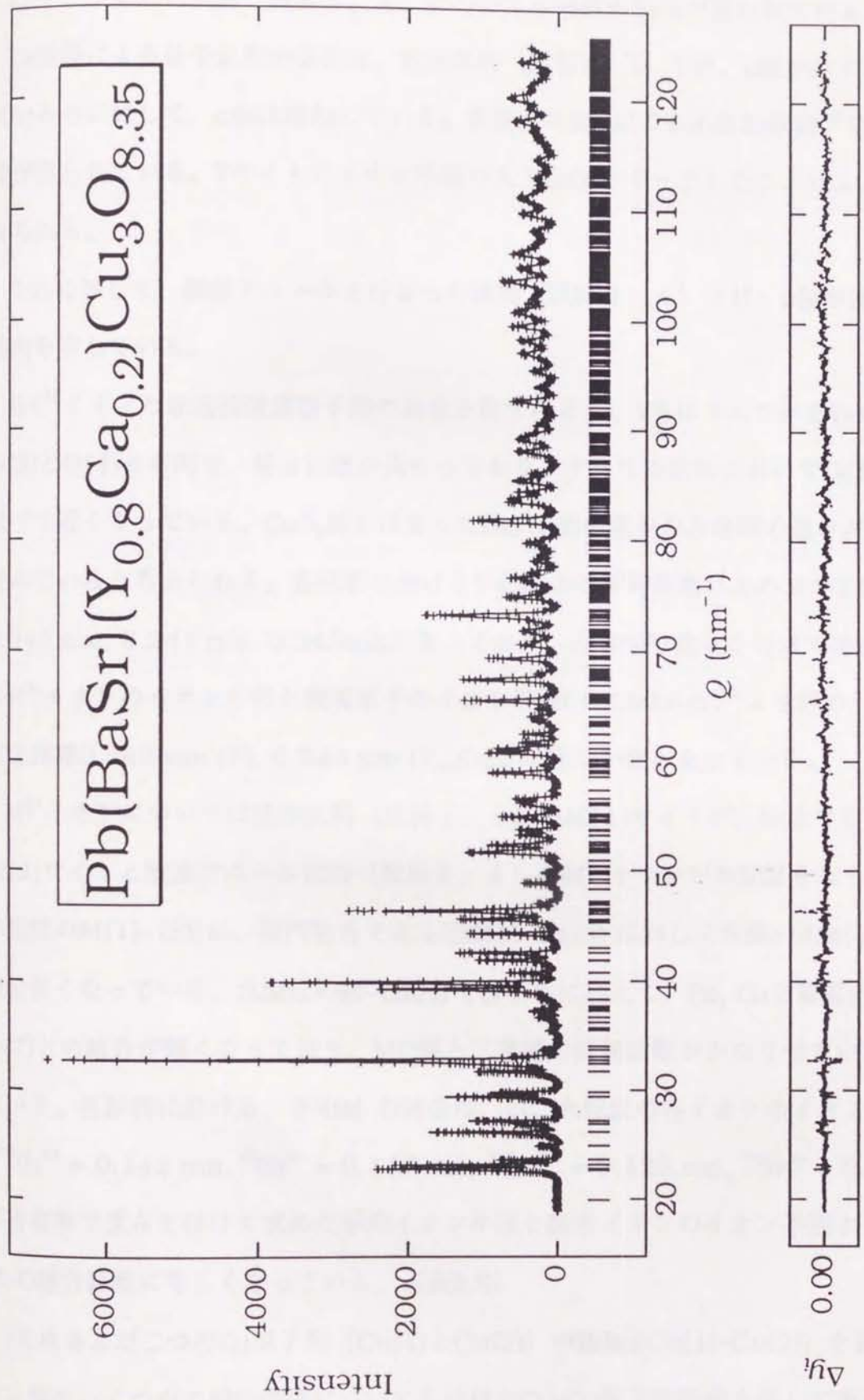


図5.8 Pb(BaSr)(Y_{0.8}Ca_{0.2})Cu₃O_{8.35} (試料4) のリートベルト解析図形。

Caドーピングをした試料（試料3、4）についても同様の傾向が現われている。

Ca置換による格子定数の変化は、急冷試料（試料1、3）では、 a 軸がわずかに減少しているのに対して、 c 軸は増加している。常盤らのX線による系統的観察³⁹⁾でも同様の結果が得られている。Yサイトにイオン半径の大きなCaをドーピングしたことによるものと考えられる。

これに対して、酸素アニールを行なった試料（試料2、4）では、 c 軸が逆に減少の傾向を示している。

各 Y^{3+} イオンと最近接酸素原子間の結合を見てみると、Yをはさんでいる CuO_2 面上のO(3)とO(4)との間で、結合距離が異なっており、すべての試料においてO(4)がO(3)に比べて近くなっている。 CuO_2 面をはさんだBa/Sr面の原子の占有率の違いがこの面にも及んでいると考えられる。各試料におけるY-O結合の平均距離はおのおの0.240 nm, 0.240 nm, 0.241 nm, 0.240 nmとなっており、占有率で重みを付けて求めた八配位の R^{3+} イオンのイオン半径と酸素原子のイオン半径(0.140 nm)²¹⁾より求められるR-O結合距離0.242 nm (Y), 0.244 nm ($Y_{0.8}Ca_{0.2}$)に等しい値となっている。

M^{2+} イオンについては急冷試料（試料1、3）のM(1)サイトが八配位であるほかは、M(2)サイトと酸素アニール試料（試料2、4）の M^{2+} イオンが九配位となっている。八配位のM(1)-Oでは、面内結合である $l(M(1)-O(1))$ に対して面間の $l(M(1)-O(3))$ が幾分長くなっている。九配位のM-O結合ではこれに加えて、Pb, Cu 2重層内のO(5), O(7)との結合が短くなっており、MO層と二重層の面間距離がかなりせまいことを示している。各試料に於ける、平均M-O結合は、八、九配位の各イオンのイオン半径²¹⁾ ($^{VIII}Ba^{2+} = 0.142$ nm, $^{IX}Ba^{2+} = 0.147$ nm, $^{VIII}Sr^{2+} = 0.126$ nm, $^{IX}Sr^{2+} = 0.131$ nm) に占有率で重みを付けて求めた平均イオン半径と酸素イオンのイオン半径より求めた、M-O結合距離に等しくなっている。（表5.9）

Yをはさんだ二つのCu原子間（Cu(1)とCu(2)）の距離 $l(Cu(1)-Cu(2))$ を表5.10に示す。他のいくつかの超伝導体についても同様のCu-Cu原子間距離を示してある。

表5.9

Pb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu₃O_yのY, M(1), M(2)原子と最近接酸素原子との平均原子間距離(nm)と平均イオン半径より算出した原子間距離の計算値(nm)。

	Pb(BaSr)YCu ₃ O _y		Pb(BaSr)(Y _{1-x} Ca _x)Cu ₃ O _y	
	試料1	試料2	試料3	試料4
l(Y-O)の平均値	0.240	0.240	0.241	0.240
l(Y-O)の計算値	0.242	0.242	0.244	0.244
l(M(1)-O)の平均値	0.280	0.275	0.282	0.274
l(M(1)-O)の計算値	0.276	0.281	0.276	0.279
l(M(2)-O)の平均値	0.278	0.280	0.277	0.279
l(M(2)-O)の計算値	0.277	0.277	0.277	0.279

表5.10

Pb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu₃O_y (本研究) およびその他の超伝導体におけるCu-Cu結合距離 (CuO₂面間距離)。NS = 非超伝導体。

	l(Cu-Cu)/nm	T _c / K
Pb(BaSr)YCu ₃ O ₇	0.3289	NS
Pb(BaSr)YCu ₃ O _{8.4}	0.3269	NS
Pb(BaSr)(Y _{0.8} Ca _{0.2})Cu ₃ O ₇	0.3323	30
Pb(BaSr)(Y _{0.8} Ca _{0.2})Cu ₃ O _{8.35}	0.3267	NS
(Pb _{0.65} Cu _{0.35})Sr ₂ (Y _{0.7} Ca _{0.3})Cu ₂ O _{7.0} ⁴²⁾	0.3294	30
(Pb _{0.65} Cu _{0.35})Sr ₂ (Y _{0.7} Ca _{0.3})Cu ₂ O _{7.1} ⁴²⁾	0.3292	NS
Pb ₂ Sr ₂ YCu ₃ O _{9.47} ³²⁾	0.3250	NS
Pb ₂ Sr ₂ (Y _{0.75} Ca _{0.25})Cu ₃ O ₈ ³¹⁾	0.3373	70
Pb ₂ Sr _{2.24} Nd _{0.76} Cu ₃ O _{8+δ} ²⁹⁾	0.3503	70
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ⁴¹⁾	0.3389	90
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ⁴²⁾	0.3289	NS

表5.10によると、超伝導を示している試料3のみ $l(\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2))$ が大きくなっており、 Y^{3+} と $(\text{Y}^{3+}_{0.8}\text{Ca}^{2+}_{0.2})$ とのイオン半径の差に比べてはるかに大きな値となっている。他の超伝導体においても、超伝導を示している組成における $l(\text{Cu-Cu})$ は超伝導を示さない同系の物質に比べて大きくなっている。このような変化は、Cu原子間の反発が大きくなっていることであり、 CuO_2 面上のホールが増加することを示している。

これに対して、Cu-O結合の変化には明確な変化が現われていない。例えば、急冷試料における、Caドーピングによる変化について見てみると、頂点酸素との距離 $l(\text{Cu}(1)\text{-O}(1))$ の変化率 dl/l は -0.0001 と小さいのに対して、 $l(\text{Cu}(2)\text{-O}(2))$ では $dl/l = 0.0078$ とかなり大きくなっている。また、面内の結合についてもCu(1)では $dl/l = -0.0007$ とわずかに縮んでいるのに対して、Cu(2)では、 $dl/l = -0.0022$ とその変化が約3倍にも大きくなっている。このことは、MサイトのBaとSrの占有率の違いや酸素原子導入、Caドーピングによる結晶内の原子の配列の乱れが大きく影響していると考えられる。このことより、Pb系においても、原子間距離の変化よりホールの移動を単純に考えることはできないことを示している。

5.6 CuおよびPbの価数

電荷の分布の様子を求めるため、急冷により得られた2試料（試料1、3）について、4.6節で用いたマーデルング・エネルギーを求めた。計算を行なううえで、次のような仮定を行なった。電荷はCu原子間で移動すると仮定して、Pbの価数は+2に固定をし、Ba, Sr, Y, Caおよび酸素の価数は、それぞれ+2, +2, +3, +2, -2とした。残りの、3つのCu原子の間には、 CuO_2 平面上にあるCu(1)とCu(2)の価数は等しいとして、 $2n(\text{Cu}(1)) + n(\text{Cu}(3)) = 5.0$ （試料1）, 5.2 （試料3）という関係が得られる。ここで $n(\text{Cu}(1))$, $n(\text{Cu}(3))$ はそれぞれCu(1)およびCu(3)の価数である。図5.9に計算結果を示す。 n_p は CuO_2 平面上のCu(1)あたりのホール数で、 $n_p = n(\text{Cu}(1)) - 2$ で与えられる。もっとも低いマーデルング・エネルギーが得られたのは、 $n_p = 0.93$ （試料1）と

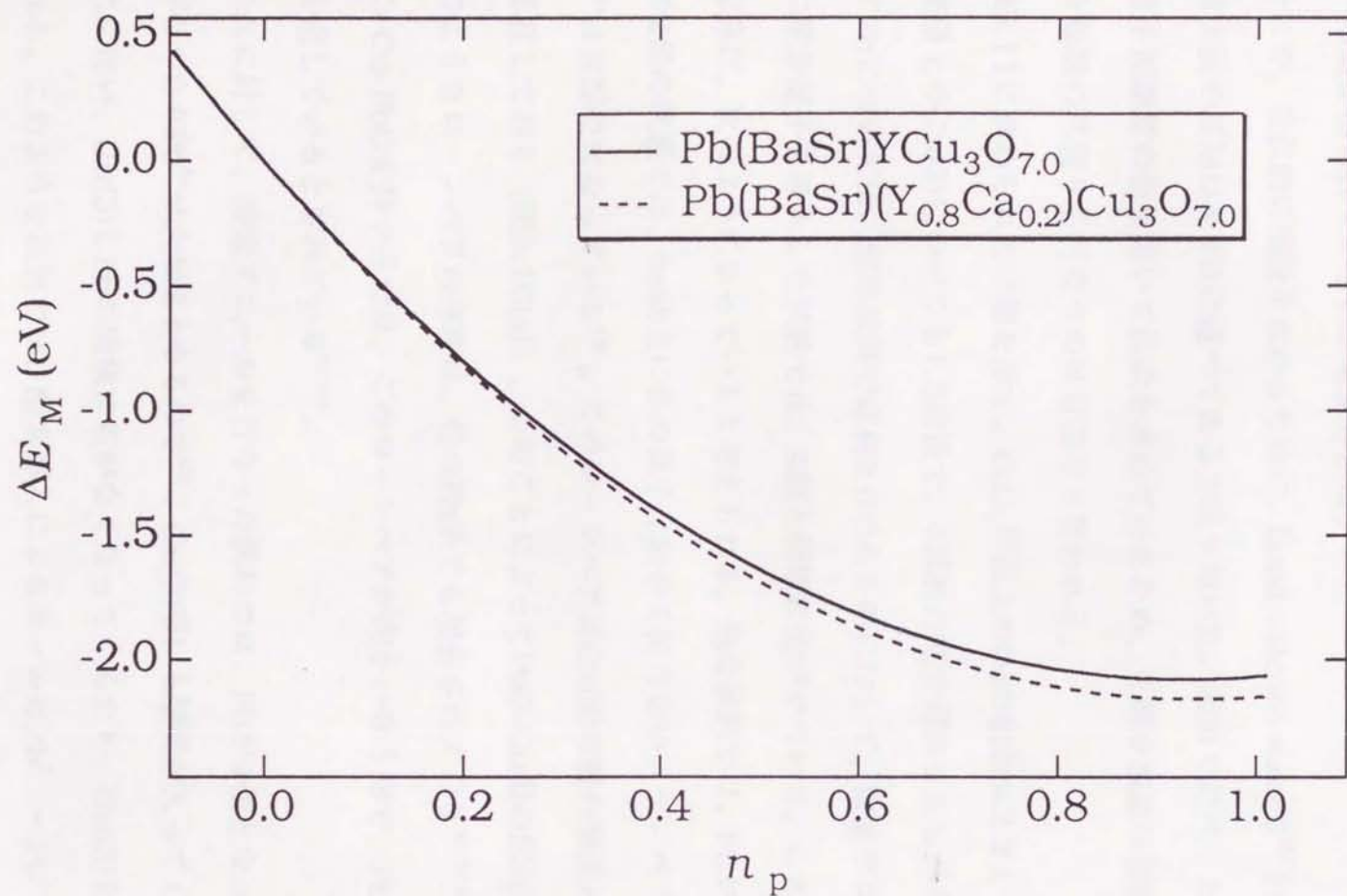


図5.9 $\text{Pb}(\text{BaSr})\text{YCu}_3\text{O}_7$ (試料1) と $\text{Pb}(\text{BaSr})(\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2})\text{Cu}_3\text{O}_7$ (試料3) のマードルング・エネルギー $\Delta E_M (= E_M(n_p) - E_M(0))$ と CuO_2 面上の $\text{Cu}(1)$ あたりのホール数 $n_p (= n(\text{Cu}(1)) - 2)$ の関係。

0.94 (試料3) であった。超伝導を示している試料3の n_p がわずかに大きくなっており、ホールが増えていることを示している。しかしながら、このときにCu(3)の価数は-0.86 (試料1) および-0.68 (試料3) と負の値になってしまい、物理的に意味のない値となっている。したがって、このPb系の様な試料では正しいマーデルング・エネルギーの値が得られていないと考えられる。

そこで、近似的に価数を求めるために、bond valence sum法²⁴⁾を用いることとした。計算方法の原理は4.5節に述べてある方法を用いた。前節で述べてあるとおり、経験的な原子間距離の値を用いて価数を求めているため、正確な議論は困難であるが、おおまかな価数の見積りを行なうのは可能だと思われる。

表5.11に求められた結果を示す。CuO₂平面上のCuの価数は2.2よりわずかに小さく、二重層上のCu(3)についても1.5前後で、4試料の間で明確な差は得られない。これに対してPbについては、急冷試料では約2.0であるのに対して、酸素アニールによって二重層に酸素原子を導入した試料では、4価と明確に差がでている。このときCu、Pb、酸素の配列は、次のようになっていると考えられる。急冷試料では、Pbが2価となっている。この2価の状態では、6s軌道に他の原子と結合を持たないローンペアが存在しており、Pb²⁺は五配位になっている⁴³⁾。このローンペアはCu(3)の層の酸素の入っていない方向へ局在しており (図5.10(a))、このことによってPbO-Cu型の配列を形成している。このようなローンペアの存在は、他のPb系でも報告されており^{30,31,40,44)}、特にPbO-Cu-PbOを持つ系では、このローンペアが向かい合う形で、PbO-Cu-PbO三重層が安定しているとされている^{31,44)}。

これに対して、酸素アニールを行なった試料では、Pbが4価となっている。ローンペアがなくなりPb⁴⁺は六配位となるので⁴³⁾、Cu(3)層にも酸素が入ってくる (図5.10(b))。これに伴い、Cu(3)とPbの環境に差がなくなってくるため、Cu(3)とPbの規則配列がくずれる。このような状態では、酸素導入によるホールはPb²⁺ → Pb⁴⁺に使用されてしまうため、ホールドーブは成功しない。さらにCu原子の配位数が二から六に増加するこ

表5.11

Pb(BaSr)(Y_{1-x}Ca_x)Cu₃O_yのbond valence sum法によって求めたCu(1), Cu(2), Cu(3)とPbの価数。

ions	Pb(BaSr)YCu ₃ O _y		Pb(BaSr)(Y _{0.8} Ca _{0.2})Cu ₃ O _y	
	y = 7.0 試料1	y = 8.4 試料2	y = 7.0 試料3	y = 8.35 試料4
Cu(1)	2.17	2.17	2.17	2.19
Cu(2)	2.15	2.11	2.16	2.15
Cu(3)	1.42	1.47	1.78	1.53
Pb	1.81	3.72	2.09	3.90

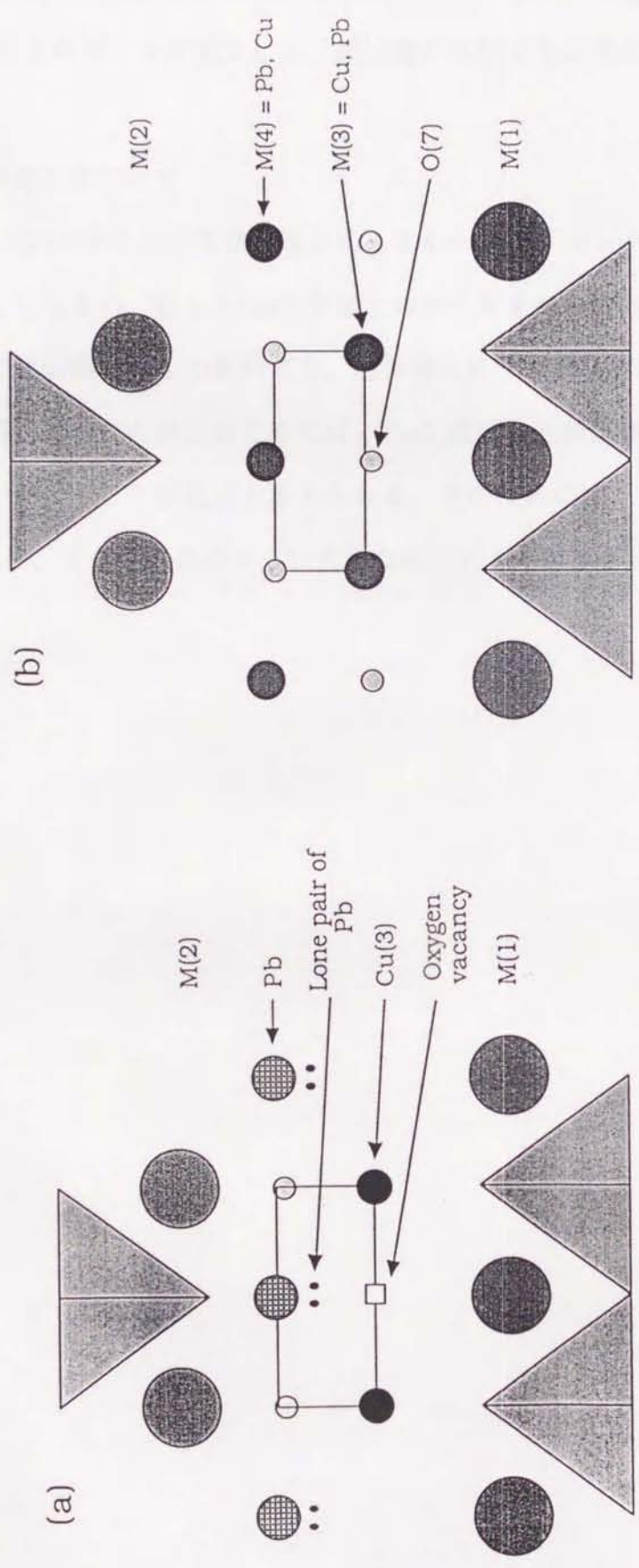


図5.10 (a)急冷試料 (試料1、3) (b)酸素アニール試料 (試料2、4) におけるPbO-Cu層の原子配列。

とにより、Cuの価数が上昇するはずである。このことにより、二重層でホールが安定化され、 CuO_2 平面上のホールが減少して、超伝導が消失すると考えられる。

5.7 超伝導特性の向上について

この様に、Pb-1213系における酸素導入によるホールドーピングは、Pb,Cu二重層のホールを安定化してしまい、むしろ CuO_2 平面上のホールをへらす方向に働き、酸素量の少ない状態では超伝導を示した試料でも、酸素導入により超伝導が消失してしまう。このことから、超伝導特性の向上のためには、 CuO_2 面間の元素置換によって CuO_2 平面に直接ホールドーピングすることが最適と考えられる。そのためには、 Y^{3+} サイトへの2価や1価イオンの導入や、イオン半径のさらに大きな原子による置換が必要と考えられる。

第6章 結論

中性子回折実験により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のSr置換によって引き起こされた「化学的圧力」によって、圧力効果による場合と同様に、特定の原子間距離の撰択的な変化が起こっていることが求められた。しかしながら、Sr置換の場合、圧力効果とは異なり、伝導面上のCuサイトのホールが必ずしも増加していないことを示している。マードルング・エネルギーの計算より、 CuO_2 面のホールの数を求めた結果、その値は0.26となり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の常圧下の値と同じであることが求められた。このことが $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 系の T_c の変化しない原因であると考えられる。

$\text{Pb}(\text{BaSr})(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ においては、X線回折を併用して構造解析を行なった結果、この系の結晶構造は、従来報告されていたPbとCuが不規則配列をしているモデルではなく、規則配列をしていることが明かとなった。また酸素アニールによって酸素量を増加させた試料では、酸素がPbO-Cu二重層に入ることにより、鉛の価数が+4になり、PbとCuの規則配列がくずれることが求められた。酸素を入れることにより増加したホールは、4価になったPb原子に局在化してしまい、伝導面である CuO_2 面にはドーブされていかず、超伝導が発現しないことが示された。

謝辞

本研究は、筑波大学物質工学系浅野肇教授のご指導の下で行われました。博士論文をまとめるにあたり、浅野先生には終始適切な御指導、御助言を承りました、心より感謝致します。

また、筑波大学物質工学系神山崇 講師 には数多くの御助言をいただきましたこと、心よりお礼申し上げます。

解析に際して、無機材質研究所の泉富士夫 先生に多くの貴重な御指導、御助言を頂きましたことに心より感謝致します。

実験におきましては、渡辺昇 教授をはじめとする高エネルギー物理学研究所の皆様の御協力に心からお礼を申し上げます。

YBCOの試料を提供して下さった和田隆博 氏（現松下中央研究所）を始めとする超電導工学研究所の皆様、Pb系の試料を提供して下さった東北大学金属材料研究所の常盤文子 助手には、貴重な試料の提供と共に多くの御助言をいただきましたことを心よりお礼申し上げます。

浅野研究室の皆さまには、本研究を行なうに当たって多くの協力をしてくれたことを感謝致します。

博士課程の研究を行なうに当たって、声援を送ってくれた友人達と家族に感謝を致します。

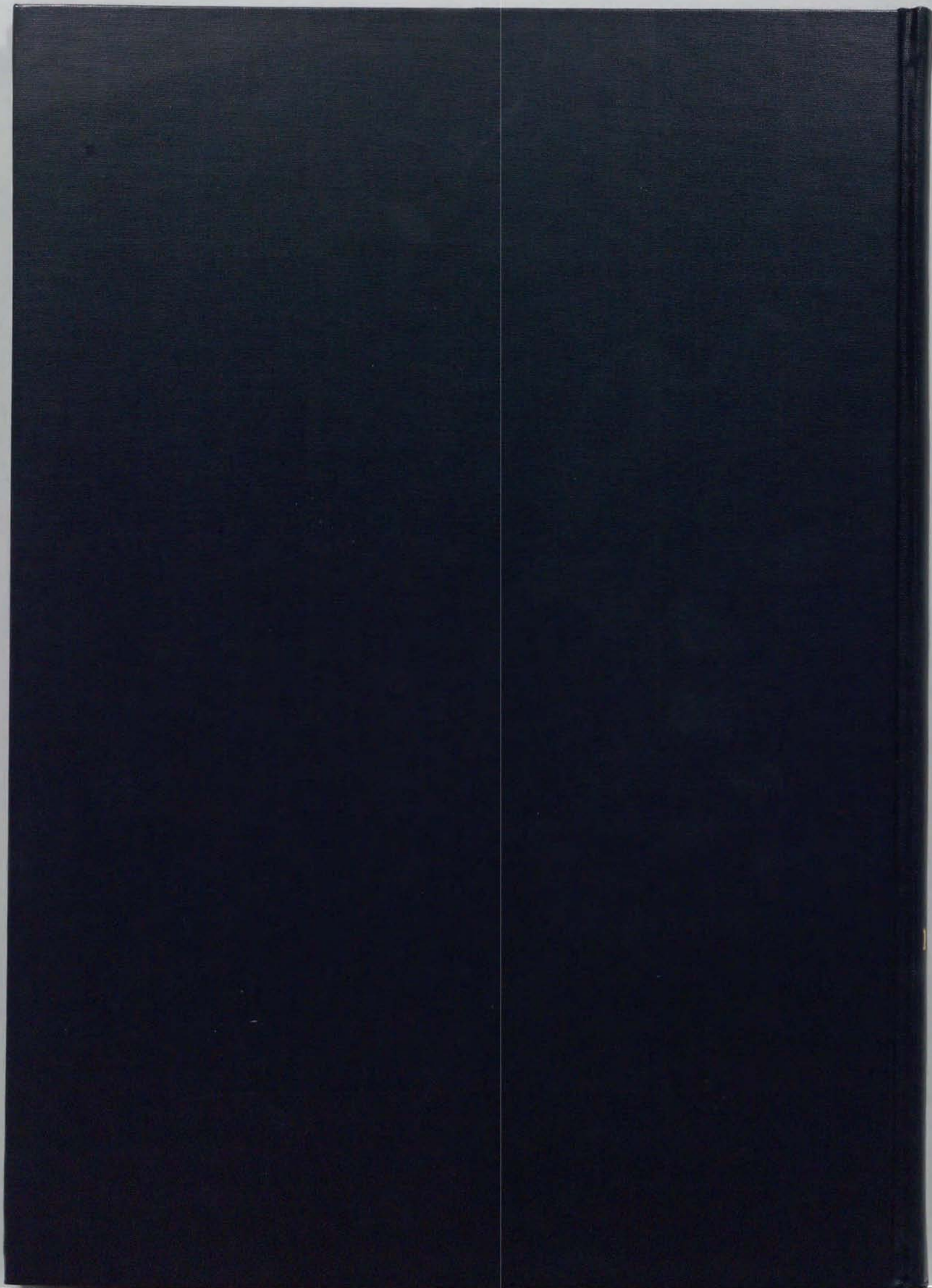
参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [4] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.
- [5] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L649.
- [6] 例えば
- HoBa₂Cu₃O_{7-δ}: H. Asano, K. Takita, T. Ishigaki, H. Akinaga, H. Katoh, K. Masuda, F. Izumi and N. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1341.
- ErBa₂Cu₃O_{7-δ}: T. Ishigaki, H. Asano, K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, F. Izumi and N. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1681.
- (Nd,Ce,Sr)₂CuO₄: F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujimori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu and H. Sawa, *Physica C* **158** (1989) 440.
- Bi₂Sr₂CaCu₂O_x: A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4228.
- [7] N. Watanabe, H. Asano, H. Iwasa, S. Satoh, H. Murata, K. Karahashi, S. Tomiyoshi, F. Izumi and K. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 1164.
- [8] C. G. Windsor, *Pulsed Neutron Scattering* (Taylor & Francis, London, 1981).

- [9] 渡辺昇, 佐々木寛, 石川義和, 日本原子力学会誌 **23 6** (1981) 11.
- [10] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65.
- [11] F. Izumi, H. Asano, H. Murata and N. Watanabe, *J. Appl. Crystallogr.* **20** (1987) 411.
- [12] K. D. Rouse and M. J. Cooper, *Acta Crystallogr. A* **26** (1985) 682.
- [13] I. A. Blech and B. Averbach, *Phys. Rev. A* **137** (1965) 1113.
- [14] V. F. Sears, *Methods in Experimental Physics*, Vol. 23, Neutron Scattering, Part A, eds. K. Sköld and D. L. Price (Academic Press, New York, 1986).
- [15] R. A. Young, E. Prince and R. A. Sparks, *J. Appl. Crystallogr.* **15** (1982) 357.
- [16] P. Marsh, R. M. Fleming, M. L. Mandich, A. M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong and L. J. Martinez-Miranda, *Nature* **334** (1988) 141.
- [17] Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kaieda and N. Mōri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L250.
- [18] Y. Yamada, J. D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, Y. Kodama, T. Matsumoto and F. Izumi, *Physica C* **173** (1991) 185.
- [19] R. J. Nelmes, J. S. Loveday, E. Kaldis and J. Karpinski, *Physica C* **172** (1990) 311.
- [20] T. Wada, T. Sakurai, N. Suzuki, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 11209.
- [21] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [22] S. Åsbrink and L. J. Norrby, *Acta Crystallogr. B* **26** (1970) 8.
- [23] W. R. Busing, K. O. Martin and H. A. Levy, Report

- ORNL-TM-306, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1964).
- [24] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B* **41** (1985) 244.
- [25] P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, Y. Yamada, T. Matsumoto, F. Izumi and Y. Kodama, *Acta Crystallogr. C* **47** (1991) 1143.
- [26] F. Izumi, F. J. Rotella, Y. Kodama, Y. Yamada, J. D. Jorgensen, T. Matsumoto and R. Hitterman, unpublished work.
- [27] J. L. Tallon, *Physica C* **168** (1990) 85.
- [28] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Peck, Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor, *Nature* **336** (1988) 211.
- [29] M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C. C. Torardi, P. L. Gai, E. D. Boyes, T. R. Askew, R. B. Flippen, W. E. Farneth and A. W. Sleight, *Physica C* **157** (1989) 124.
- [30] R. J. Cava, M. Marezio, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., A. Santoro and F. Beech, *Physica C* **157** (1989) 272.
- [31] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult and J. Provst, *J. Solid State Chem.* **85** (1990) 181.
- [32] M. Marezio, A. Santoro, J. J. Capponi, E. A. Hewat, R. J. Cava and F. Beech, *Physica C* **169** (1990) 401.
- [33] T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* **159** (1989) 201.
- [34] J. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Swinnea and H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **84** (1990) 335
- [35] T. Maeda, K. Sakuyama, F. Izumi, H. Yamauchi, H. Asano and

- S. Tanaka, *Physica C* **175** (1991) 393.
- [36] A. Tokiwa, T. Oku, M. Nagoshi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **161** (1989) 459.
- [37] T. Rouillon, R. Retoux, D. Groult, C. Michel, M. Hervieu, J. Provst and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **78** (1989) 322.
- [38] A. Tokiwa, M. Nagoshi, T. Oku, N. Kobayashi, M. Kikuchi, K. Hiraga and Y. Syono, *Physica C* **168** (1990) 285.
- [39] A. Tokiwa, M. Nagoshi and Y. Syono *Physica C* **170** (1990) 437.
- [40] X. X. Tang and D. E. Morris, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 4553.
- [41] R. P. Sharma, F. J. Rotella, J. D. Jorgensen and L. E. Rehen, submitted to *Physica C*.
- [42] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1214.
- [43] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed. (Oxford Science Publications, 1984)
- [44] T. Rouillon, D. Groult, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau, *Physica C* **167** (1990) 107.



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

