

層状銅ペロブスカイト酸化物における
材料物性と不定比性に関する研究

宗 像 文 男

①

層状銅ペロブスカイト酸化物
における材料物性と不定比性
に関する研究

1995年 11月

宗 像 文 男

目 次

第1章 緒言

- 1. 1 研究の目的と意義----- 1
- 1. 2 本研究の構成及び概要----- 3

第2章 層状銅ペロブスカイト酸化物における高温電気伝導

- 2. 1 緒言----- 9
- 2. 2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における高温電気伝導
 - 2. 2. 1 はじめに----- 11
 - 2. 2. 2 実験方法----- 11
 - 2. 2. 3 結果及び考察----- 12
 - 2. 2. 4 まとめ----- 14
 - 文 献----- 14
- 2. 3 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における高温電気伝導
 - 2. 3. 1 はじめに----- 16
 - 2. 3. 2 実験方法----- 16
 - 2. 3. 3 結果及び考察----- 17
 - 2. 3. 4 まとめ----- 21
 - 文 献----- 22
- 2. 4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における高温電気伝導
 - 2. 4. 1 はじめに----- 24
 - 2. 4. 2 実験方法----- 24
 - 2. 4. 3 結果及び考察----- 25
 - 2. 4. 4 まとめ----- 30
 - 文 献----- 30
- 2. 5 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Y})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における高温電気伝導
 - 2. 5. 1 はじめに----- 32
 - 2. 5. 2 実験方法----- 32
 - 2. 5. 3 結果及び考察----- 32

2. 5. 4	まとめ	4 1
	文 献	4 1
2. 6	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ における高温電気伝導	
2. 6. 1	はじめに	4 3
2. 6. 2	実験方法	4 3
2. 6. 3	結果及び考察	4 4
2. 6. 4	まとめ	5 0
	文 献	5 1
2. 7	第2章のまとめ	5 3

第3章 Bi系銅酸化物高温超伝導体における物性と不定比性

3. 1	緒言	5 5
3. 2	Srを含まないBi系超伝導体の合成	
3. 2. 1	はじめに	5 6
3. 2. 2	実験方法	5 7
3. 2. 3	結果及び考察	5 7
3. 2. 4	まとめ	6 6
	文 献	6 6
3. 3	Srを含まないBi系超伝導体における酸素不定比性の効果	
3. 3. 1	はじめに	6 9
3. 3. 2	実験方法	6 9
3. 3. 3	結果	7 0
3. 3. 4	考察	7 5
3. 3. 5	まとめ	7 8
	文 献	7 8
3. 4	$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 固溶体における 結晶構造変化と酸素不定比性	
3. 4. 1	はじめに	8 1
3. 4. 2	実験方法	8 2
3. 4. 3	結果	8 3

3. 4. 4	考察	88
3. 4. 5	まとめ	90
	文献	91
3. 5	$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+\nu}$ 固溶体における 変調構造と酸素不定比性	
3. 5. 1	はじめに	93
3. 5. 2	実験方法	93
3. 5. 3	結果及び考察	94
3. 5. 4	まとめ	101
	文献	102
3. 6	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\nu}$ における 熱電能と酸素不定比性	
3. 6. 1	はじめに	103
3. 6. 2	実験方法	103
3. 5. 3	結果	104
3. 5. 4	考察	108
3. 5. 5	まとめ	113
	文献	113
3. 7	$\text{Bi}-2212$ 銅酸化物超伝導体における 陽イオン置換と酸素不定比性	
3. 7. 1	はじめに	116
3. 7. 2	実験方法	116
3. 7. 3	結果及び考察	116
3. 7. 4	まとめ	123
	文献	123
3. 8	第3章のまとめ	124

第4章 層状銅ペロブスカイト酸化物における感ガ斯特性

4. 1	緒言	126
4. 2	酸化物超伝導体の電気特性への反応性ガスの影響	

4. 2. 1	はじめに	127
4. 2. 2	実験方法	127
4. 2. 3	結果及び考察	127
4. 2. 4	まとめ	136
	文献	136
4. 3	$\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系の高温電気伝導に及ぼす N_2O ガスの影響	
4. 3. 1	はじめに	137
4. 3. 2	実験方法	137
4. 3. 3	結果及び考察	137
4. 3. 4	まとめ	144
	文献	144
4. 4	第4章のまとめ	145
第5章	総括	146
	謝辞	151

第1章 緒言

1. 1 本研究の目的と意義

セラミクス、特に酸化物の特徴を利用した機能性材料が、近年のエレクトロニクスの発展や情報化社会に大きな貢献をしてきたが、今後もより一層の需要の高まりと同時に技術の発展が期待される。しかし、このような機能性材料に関する研究の重要性は認識されてはいるものの、多くの時間とお金を費やさなければならず、特に成果に至るまでに多くの時間を要する新材料開発等の基礎的研究は敬遠される傾向にある。

しかし、1986年の高温超伝導体の発見は、新物質、新材料の発見が技術的に大きなインパクトを与えることを示した材料科学上のエポックメイキングなことであった。特に、発見後に繰り広げられた臨界温度の向上をめざした世界的な新物質探索レースは、材料科学の知識を総動員したものであり、さらに、超伝導技術の応用は、材料科学、物理学、化学、電気工学等の多くの分野にまたがる巨大科学の様相を呈している。特に、新物質探索は現在でも進められ、当初見いだされた銅系の酸化物に加えて、ニッケル系のボロン炭化物等の非酸化物でも超伝導が見いだし、毎年新物質が発見されている。

このような新物質探索は、偶然性によるところが多く、労多く益が少ないものと言うのが一般的な見方であり、地道な研究分野であると考えられてきた。しかし、超伝導物質の探索は当初偶然性によるものとみられたが、実際は結晶化学に基づいた「広義の格子欠陥論」の応用という観点から探索が進められていた。新物質は作ってみなければ、できるかどうかはわからないが、結晶化学に基づいて探索を戦略的に進めることにより、効率的に研究を行い、労を少なくし益を少しでも増やことが可能であることを今回の新物質探索レースは意味している。

また、セラミクスを利用した機能性材料においては、格子欠陥論に基づいた成分イオンの部分置換や、遷移金属酸化物の特徴である酸素量の変化により、材料物性は大きく変化し、それに伴い特性が大きく変わることを利用し、多くの応用が考案されてきた。そのもっとも典型的な応用例として、セラミクスの半導体特性を利用したガスセンサーやイオン伝導性を利用した燃料電池の電極材料、

誘電特性を利用したキャパシタやアクチュエーターなどが挙げられる。このような成分イオンの相互置換や酸素量の変化（陽イオンの部分置換による酸素欠陥の制御等）は、広義の「不定比性」という結晶化学的な言葉で表すことができ、この不定比性を利用して材料物性を制御し、材料機能の発現と性能向上を図ることが材料設計の基礎となると考えられる。さらに、このような結晶化学に基づいて、高温超伝導体等の新物質探索やセンサー、アクチュエーター等のエレクトロニクスセラミックスの材料設計を進めることは、効率的な新材料開発に大きく貢献するものと考えている。

本研究者は、機能性セラミックス材料の研究開発に携わってきたものであるが、今後のエレクトロニクスの発展や情報化社会の進展に重要な役割を演じるであろうセラミックス材料において、より高度な材料設計や高性能な新物質、新材料の探索が地道であるが欠かせない基礎研究であると考えている。本論文では、酸化物高温超伝導体の発見を契機に新物質探索や材料設計法が進展してきた層状銅ペロプスカイト酸化物について、その材料物性の基礎となる電子状態や結晶構造について検討した結果をまとめた。さらに、層状銅ペロプスカイト酸化物の材料物性、特に高温の電気伝導から予想されたガスセンサーへの応用の可能性について検討した結果についてまとめた。このように本論文では、層状銅ペロプスカイト酸化物の材料物性とその物性を制御する結晶化学的特徴について注目し、電子状態や結晶構造の特徴を把握するとともに、特に不定比性と材料物性との関連についてのまとめたものである。

1. 2 本研究の構成及び概要

本論文は5章よりなる。

第1章は「緒言」であり、本研究の行われた背景と意義及び本研究の目的について述べるとともに研究の概要を説明した。

第2章の「層状銅ペロブスカイト酸化物における高温電気伝導」は、三層ペロブスカイト構造を有する $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ や、Bi系2212構造を有する $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ 、 $Bi_4Sr_3Ca_{3-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ 、 K_2NiF_4 型類似構造を有する $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ における高温電気伝導について、置換効果と酸素の不定比性の影響について検討した結果をまとめたものである。

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ は、酸素欠損が導入された酸素の不定比性が強い酸化物であり、この酸素欠損量により電気伝導が金属的状态から半導体的状态へ変化することを見いだした。また、 $Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ では、 x の変化に伴い電気抵抗率の酸素分圧依存性と温度依存性が大きく変化し、置換イオンと酸素イオンとの相互作用を示唆していた。また、これらの三層ペロブスカイト酸化物の電気伝導を担うキャリアがホールであることを、高温における電気伝導度の酸素分圧依存性は示していた。(1、2)

232構造を有する $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ では、電気伝導度の酸素分圧依存性が三層ペロブスカイト酸化物にくらべ小さいこと、酸素欠損効果が小さいことが明かとなった。また、 $Bi_2Sr_2YCu_2O_{8+y}$ を除いてこれらの高温電気伝導の温度依存性は、 $Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ に類似した挙動を示した。さらに、 $Bi_2Sr_2YCu_2O_{8+y}$ の結果は、 Cu^{1+} と Cu^{2+} の共存する酸化状態(Cu の平均価数が+2以下)でもキャリアがホール(Cu^{3+} の存在可能性)であり、このホールが非常に安定に存在することを示唆していた。と同時にこれらの結果から、高温超伝導体における伝導機構に Cu と O が関与していることが考えられた。次に、結晶構造中の Sr/Ca 比の変化が伝導機構にどのような影響を及ぼすか $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ と $Bi_2Sr_{1.5}Ca_{1.5-x}Y_x$

$\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ を比較検討した。その結果、 Sr/Ca 比を変化させることにより、 Y 置換に対する電荷補償の形態が変化する事が示唆された。(3、4)

K_2NiF_4 型類似構造を有する $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ では、高温電気伝導の酸素分圧依存性から、伝導を担うキャリアが電子であることが示唆され、これまで述べてきた三層ペロブスカイト構造や Bi 系 2212 構造を有する銅酸化物とは異なる挙動を示していた。また、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ において、典型的な抵抗率最小の温度領域が存在し、この抵抗率最小の温度領域前後で電気伝導が半導体(低温域)から金属的伝導(高温域)へ変化する事を見いだした。さらに、 Nd サイトを Ce イオンで置換することにより、超伝導の発現に重要な電子の注入を行うのと同時に酸素欠損の生成による電子の注入を抑制し、キャリアである電子をトラップしている可能性を指摘した。(5、6)

第3章の「 Bi 系銅酸化物超伝導体における物性と不定比性」は、 Bi 系 232 構造を有する銅酸化物において構成元素や合成条件を変えた時の超伝導特性や、常伝導状態の輸送現象、結晶構造への影響について検討した結果についてまとめたものである。特に、新たに見いだされた Sr を含まない Bi 系 2212 構造を有する $\text{Bi}_2\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ (Ln =希土類元素)の合成と超伝導特性等の材料物性が調査された。さらに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ における結晶構造や Bi 系特有の変調構造さらには熱電能などの輸送現象に対する Y 置換と酸素不定比性の影響について検討された。さらに、これらの二つの系に加えて $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ と比較し、 Bi 系銅酸化物超伝導体における構成元素の違いが、不定比性を通して物性にどのような影響を与えているか検討した結果をまとめたものである。

Sr を含まない $\text{Bi}_2\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ (Ln =希土類元素)系では、新しい Sr を含まない Bi 系の合成を試み、特に $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}, \text{Ln}')_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ (Ln, Ln' =希土類元素)で希土類元素のイオン半径にともない超伝導遷移温度が変化する事を見いだした。その原因として過剰酸素量が起因していることが考えられた。また、 Bi 系に特有な変調構造も構成元素により変化せず、特徴的な整合変調構造を有していた。さらに、 Bi サイトの一部を Pb で置換する事によっても変調構造は変化せず、超伝導特性のみが劣化した。また、 H

IP処理による酸素の導入を試みたが、 2212 構造が壊れ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 構造の生成がみられた。(7)

このSrを含まない $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}^* =$ 希土類元素)について、酸素不定比性が材料物性に及ぼす影響を調査した。これらの常伝導状態におけるキャリアがホールであり、このホール濃度が酸素の不定比性により変化し、金属-半導体転移を発現させることが見いだされた。さらに、この酸化物ではCuとOの間で電荷移動が生じており、電荷移動の割合がキャリア濃度を変化させ、超伝導特性や常伝導機構に影響を及ぼしているという伝導モデルを提案した。また、この系の構造変調の周期 m はいずれも $9b$ であり、酸素不定比性によらず整合な変調構造を有していた。(8)

さらに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ では、Y置換に伴う正方晶-斜方晶の構造変化に及ぼす酸素不定比性が調査され、酸素量 y の減少がオルソロンピスターの減少を誘発する事が明らかとなった。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ はすべての固溶範囲で正方晶で構造変化がみられないことから、この酸素量の変化に伴う正方晶-斜方晶構造変化の格子欠陥モデルとして過剰酸素と置換元素のYイオンとの相互作用による会合モデルを提案した。次に、このような $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ へのY置換及びLa置換により変調構造がどのように変化するか調査した。その結果、還元処理による酸素量の減少が変調構造の緩和をもたらすことから、変調構造の起源の定説となっているBi-O層内の過剰酸素説を支持する結果が得られた。これらのことから、Bi系 232 構造における酸素不定比性の起源として、Bi-O層とCu-O層の二つの起源が考えられた。(9、10、11)

このような元素置換と酸素の不定比性の特徴を有する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ で熱電能の測定を行い、キャリアの電子状態について調査した。その結果、室温以下における温度領域で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ は負のゼーベック係数を有していたが、還元処理により酸素量を減少させた試料では 270K 以下の温度で符号が正に反転するという結果が得られ、この挙動を説明するためにフェルミ面形状が二次元的であり、ファンホープ特異点の存在がこの現象の起源であると考へた。また、Y置換により、キャリアの減少が生じ、伝導機構も金属的な伝導から半導体的な広範囲ホッピング伝導機構に変化することを見いだした。

(12)

これまで述べてきたBi系232構造を有する酸化物に加え、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電気抵抗率の温度依存性、変調構造、酸素不定比性について検討し、Bi系232型酸化物に共通な特徴として、

(1) 超伝導遷移温度は、Cu-O層の酸化状態に密接に関係するがBi-O層の酸化状態は関係ない。

(2) Bi-O層の酸化状態は変調構造に大きな影響を及ぼすが、変調周期と酸化数は一対一対応の関係にはなっていない。

と言う結論が得られ、陽イオンの置換サイトにより輸送現象や結晶構造への影響が異なり、一つの置換が酸素不定比性や電子状態と同時に複合効果となって作用することを示唆していた。(13)

第4章の「層状銅ペロブスカイト酸化物における感ガス特性」は、 $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}$)と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ について、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 CO の各ガスについて感ガス特性があることを見だし、置換元素置換と酸素欠損の効果について検討した結果をまとめた。

NO 、 NO_2 は酸化物表面に化学吸着し、正電荷吸着する事により酸化物中に電子を注入し、ホール濃度を減少させ抵抗を増大させていると考えられた。 N_2O においては600K以下の温度領域では酸化物表面への化学吸着が抵抗に影響を及ぼし、それ以上の温度領域では、酸素空孔が N_2O の分解に関与し、抵抗変化を生じていると考えられた。これらの結果は、層状銅ペロブスカイト酸化物は NO_x センサとして用いることが可能であることを示唆していた。(14)

さらに、 $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における電気抵抗の温度依存性において、 N_2O の分解に伴う折れ曲がりが見られ、この挙動に酸素空孔の規則-不規則転移が関与していると考えられた。さらに、BaイオンのEuイオンによる置換により酸素の局所的な再配列が生じ、それに伴う酸素空孔の移動が N_2O の分解に影響を与えたためと考えられた。(15、16)

第5章は「総括」であり、本研究を要約し、得られた研究成果を総括した。

以下に、本研究から得られた報文を列記する。それぞれの項目に関連する報文番号を上記論文概要中に括弧で示した。

(論文リスト)

1. F. Munakata, K. Shinohara, H. Kanesaka, N. Hirosaki, A. Okada, and M. Yamanaka, "Electrical properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ at high temperatures", Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L1293.
2. F. Munakata, K. Shinohara, and M. Yamanaka, "Electrical properties of $\text{Ea}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ at high temperatures", Jap. J. Appl. Phys. 27 (1988)L1507.
3. F. Munakata, K. Shinohara, and M. Yamanaka, "Electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ at high temperatures", Jap. J. Appl. Phys. 28 (1989)L34.
4. 宗像文男、河野隆志、野崎歩、山内尚雄、田中昭二、山中貢、「 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Y})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ 固溶体における高温電気伝導」、日本セラミックス協会学術論文誌 97(1989)981.
5. F. Munakata, T. Kawano, A. Nozaki, and H. Yamauchi, "Electrical conduction properties of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{2-y}$ at high temperatures", J. Appl. Phys. 67(1990)4159.
6. F. Munakata, T. Kawano, A. Nozaki, and H. Yamauchi, "Electrical superconductive $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{2-y}$ at high temperatures", J. Mater. Res. 6(1991)42.
7. F. Munakata, T. Kawano, H. Yamauchi, and Y. Inoue, "Synthesis and properties of Sr-free Bi cuprate superconductors", Phase Transitions 42(1993)15.
8. F. Munakata, T. Kawano, H. Yamauchi, and Y. Inoue, "Oxygen-non stoichiometry effect on the superconducting properties of Sr-free Bi cuprates", Phys. Rev. B 42(1990)8008.
9. F. Munakata, T. Kawano, H. Yamauchi, and Y. Inoue, "Relationship between oxygen nonstoichiometry and structural changes in Bi-2212

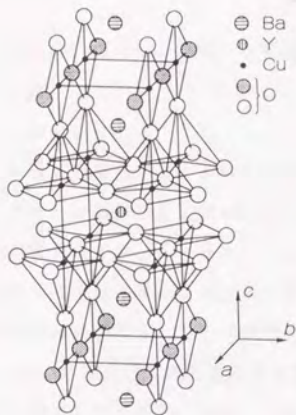
- superconductors", J. Solid State Chem. 101(1992)41.
10. F. Munakata, T. Kawano, H. Yamauchi, and Y. Inoue, "Oxygen non stoichiometry and structural transformation in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ", Physica C 185-189(1991)795.
 11. F. Munakata, T. Kawano, H. Yamauchi, and Y. Inoue, "Oxygen non stoichiometry effect on structural modulation in Bi-2212 cuprate superconductors", Physica C 190(1992)471.
 12. F. Munakata, K. Matsuura, K. Kubo, T. Kawano, and H. Yamauchi, "Thermoelectric power of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ", Phys. Rev. B 45(1992) 10604.
 13. F. Munakata, T. Kawano, M. Wakata, S. Takano, H. Yamauchi, and S. Tanaka, "Cation substitution effect on oxygen nonstoichiometry in Bi-232 cuprate superconductors", Advances in Superconductivity IV (1992)221.
 14. F. Munakata, K. Shinohara, and M. Yamanaka, "Effect of gaseous species on electrical properties of RE-Ba-Cu-O systems", Proc. MRS Inter. Mtg. on Adv. Mats. 6(1989)415.
 15. F. Munakata, K. Shinohara, M. Kobayashi, K. Fruya, M. Yamanaka, and H. Takao, "Gas-sensor properties of $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ", Sensors and Actuators B 13-14(1993)506.
 16. F. Munakata, K. Shinohara, and M. Yamanaka, "Effect of N_2O gas on electrical properties of $\text{Ea}_{1-x}\text{Ba}_2-x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", 日本セラミックス協会学術論文誌 97(1989)200.

第2章 層状銅ペロブスカイト酸化物における高温電気伝導

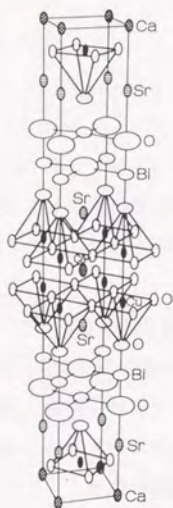
2.1 緒言

BednorzとMullerによって高温超伝導体が発見されて以来、超伝導発現機構の解明や、応用のための基礎的知見を得るために、様々な物性が検討された。しかし、高温超伝導の発現機構や、超伝導発現の基礎となる常伝導状態についてさえも不明な点が多い。特に高温超伝導を示す層状銅ペロブスカイト酸化物は、成分イオンの部分置換や、酸素量の変化により諸物性が大きな影響を受けることが明らかとなっている。そこで、層状銅ペロブスカイト酸化物の常伝導状態についての知見を、高温領域での酸素の不定比性による電気伝導度の変化を通して得ることにより、成分イオンの部分置換や、酸素量の変化による輸送現象への影響を理解する上での一助とすることを目的とした。

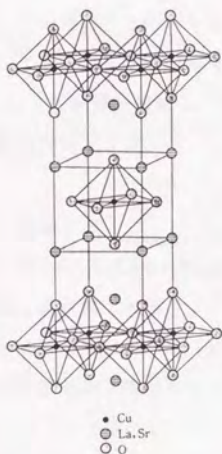
このような層状銅ペロブスカイト酸化物としては、最初に見いだされた K_2NiF_4 型酸化物、90Kを越える超伝導遷移温度を有する三層ペロブスカイト酸化物、さらに100Kを越える超伝導遷移温度をもつBi系層状酸化物がよく知られている。これらの結晶構造を図2.1.1に示す。このような結晶構造上の違いが、(1)輸送現象等の物性に重大な影響を及ぼす酸素の不定比性にどのような変化をもたらすのか、さらに、(2)成分イオンの置換により超伝導発現に重要な影響を与える酸素不定比性をどのように変化させるのか、という点に特に注目し、高温での電気伝導変化を検討した。



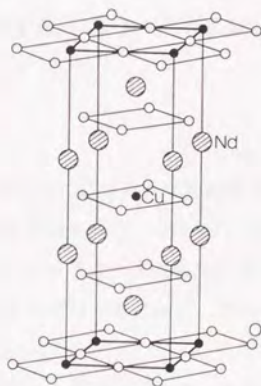
(a) 三層ペロブスカイト
 $YBa_2Cu_3O_7$



(b) Bi系層状酸化物
 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$



(c) K_2NiF_4 型 (T)
 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$



(d) K_2NiF_4 型 (T')
 Nd_2CuO_4

図2. 1. 1 層状ペロブスカイトの結晶構造

2. 2 YBa₂Cu₃O_{7-y} における高温電気伝導

2. 2. 1 はじめに

BednorzとMullerによってLa-Ba-Cu-O系において高い臨界温度(T_c)が報告されて以来、¹⁾より高いT_cを持つ超伝導体を見いだそうと多くの研究がなされ、Y-Ba-Cu-O系(YBC)が液体窒素温度を越えるT_cを持つ高温超伝導体である事が見いだされた。²⁾

YBCの超伝導相がX線³⁻⁵⁾及び中性子線回折⁶⁾によって調査され、YBa₂Cu₃O_{7-y}という組成式で表され酸素欠損型のペロブスカイト関連構造(三層ペロブスカイト構造)であることが明かとなった。特に、高温X線回折を通してYBCの結晶構造が温度の上昇に伴い斜方晶から正方晶に変化することが見いだされた。また、超伝導特性は試料の作製条件に強く依存し、この特性の変化が酸素欠損に関係している事も明かとなった。⁴⁾このことから、酸素欠損の濃度が高くなる高温でのYBCの電気伝導機構を研究する事が酸素欠陥と電気伝導の関係を明かにするうえで重要となると考えられる。

本節では、1123Kまでの温度領域におけるYBCの電気的性質に対する酸素分圧(P_{O₂})の影響を調査し、YBCの電気的性質への酸素欠損の効果について検討する事を目的とした。

2. 2. 2 実験方法

YBa₂Cu₃O_{7-y}の試料は高純度のY₂O₃、BaO、CuO粉末を組成比になるように秤量し混合後、大気中1203Kで4時間仮焼された。仮焼粉は粉碎混合後7x5x50mm³のバーに成形し、大気中1203Kで4時間本焼成を行った。得られた試料はX線回折により斜方晶でありほぼ単一相であることがわかった。

電気伝導度の測定は、通常の直流四端子法を用いた。測定用試料は、バーから5x4x15mm³の大きさに切り出された。これに測定電極として白金線を巻き付け、銀ペースト(Dupont No. 4922)を塗布し固定し、測定端子とした。この試料のゼロ抵抗温度は85Kであった。1123Kまでの高温におけるYBCの電気伝導度を酸素分圧を変えて測定した。温度測定にはCA熱電対

を用い、設定温度の1度以内に温度は制御された。酸素分圧は高純度の O_2 ガスと N_2 ガスの混合比をかえて、 0.208 atm から 0.011 atm の範囲で作成された。測定が熱的に平衡に達しているかどうかは、温度と酸素分圧を一定に保った後、試料の抵抗値をモニターして確認した。

2. 2. 3 結果及び考察

図2. 2. 1は室温から 1076 K までの温度領域で空气中($P_{O_2} = 0.208$)におけるYBCの電気抵抗の温度依存性を示す。抵抗値は 673 K 以上で急激な増加を示した。

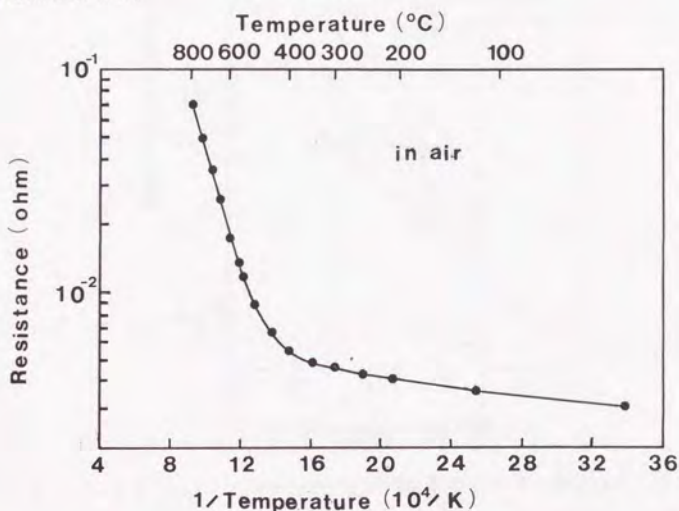


図2. 2. 1 空气中のYBCにおける電気抵抗の温度依存性

図2. 2. 2は様々な酸素分圧でYBCの抵抗の温度依存性を示す。この抵抗値は酸素分圧の減少と共に増加した。酸素分圧の高い領域より低い領域の方が、より抵抗の温度依存性が大きいことを示していた。これは酸素の放出に関係しており、それにともない伝導度に影響がでたと考えられる。この結果は大気中の昇温過程でYBCの酸素欠損が 723 K 付近で始まるという熱分析の結果^{4, 7)}と一致している。MichelとRaveau⁸⁾は混合原子価状態の銅系酸化物にお

いてp型の半導体から半金属または金属への連続的な変化が酸素分圧と酸化物の特性に依存している事を報告している。これらの結果はYBCが773K以上でp型の半導体であり、酸素欠陥が多く導入された酸素不定比型酸化物であることを示唆していた。

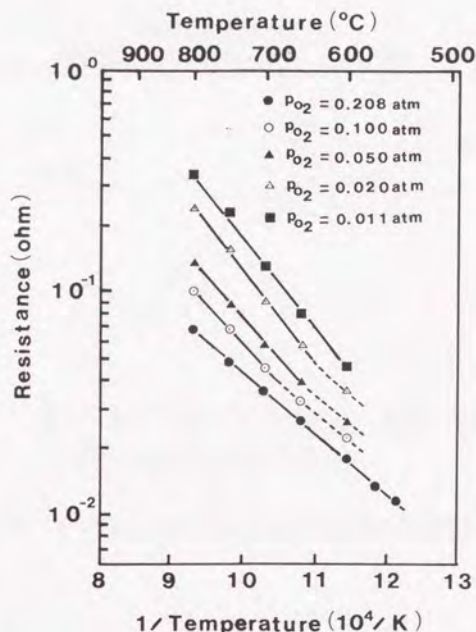


図2. 2. 2 YBCにおける電気抵抗の温度依存性に対する酸素分圧の影響

図2. 2. 3に、 N_2 ($P_{O_2} < 10^{-4} \text{ atm}$) 中のYBC抵抗の温度依存性を示す。測定は以下の手順で行った。 N_2 は1076Kの炉内に導入され、試料はこの条件下から室温に冷却された。抵抗の測定は室温から1123Kに昇温しながら測定した。 N_2 中の抵抗は770K付近での抵抗の極小値と923K付近で極大値をもつという特徴を有していた。この挙動は大気中の結果と異なり、 ZnO ⁹⁾や TiO_2 ¹⁰⁾のようなn型の半導体酸化物の結果に類似していた。これらの挙動はTakataらによって、吸着酸素の脱離により説明されている。⁹⁾しかし、YBCにおける伝導へ吸着酸素が関与するかどうかは不明である。また、(Sr,

Ca) - La - Cu - O系において、¹¹³抵抗の挙動はN₂中で焼結されたときに超伝導ではなく典型的な半導体のように振舞っていた。この結果は同一の物質ではないが、いままで述べた結果と非常に類似した挙動を示している。

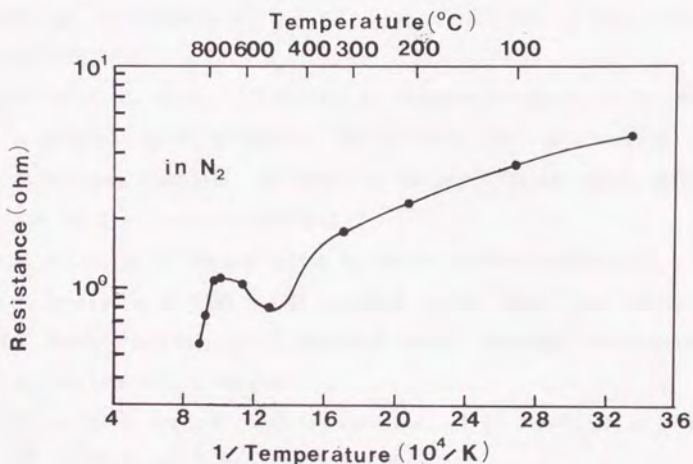


図2. 2. 3 N₂中のYBCにおける電気抵抗の温度依存性

2. 2. 4 まとめ

YBCの電気伝導機構は大気中で670K以下で半金属または金属的であり870K以上で半導体的であった。この系における抵抗の酸素分圧依存性は、非常に大きいことから、この酸化物は、酸素欠陥が大量に導入された酸素不定比性の強い酸化物と見なすことが可能である。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys. B64(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) F. Izumi, H. Asano and T. Ishigaki, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987) L611.
- 4) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, and K. Kato, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L619.
- 5) M. Ono, T. Murakami, Y. Enomoto and M. Suzuki, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L804.
- 6) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Wananabe and T. Nishikawa, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L649.
- 7) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L664.
- 8) C. Michel and B. Raveau, Revue de Chimie minerale 21(1984)407.
- 9) M. Takata, D. Tsubone and H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc. 59(1976)4.
- 10) M. Takata, M. Kimijima, T. Sugiyama, and H. Yanagida, Yogyo-Kyokai shi 84(1976)237[in Japanese].
- 11) Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Matsuzaki, M. Katsumata and N. Higu chi, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L366.

2. 3 Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y}系の高温電気伝導

2. 3. 1 はじめに

高温超伝導体であるLnBa₂Cu₃O_y (Ln=希土類イオン)については特に酸素不定比性と超伝導の関係が調査されている。90K級の超伝導相である斜方晶相(Ortho-I)は酸素量の減少と共に60K級の超伝導相である斜方晶相(Ortho-II)、半導体相の正方晶(Tetra)と変化する。^{1,2)}

また、La(La_xBa_{2-x})Cu₃O_yが90K級の超伝導体である事が発見されて高温超伝導の発現機構とLnBa₂Cu₃O_yの構造との関係についていくつかの疑問がもたれた。³⁾非超伝導体であるLn_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_yの結晶構造がX線回折と中性子線回折の解析から正方晶である事が明らかにされた。⁴⁾さらに、La(La_xBa_{2-x})Cu₃O_yにおける固溶体の範囲はx=0.1からx=0.6に広がっており、³⁾Ln(Ln_xBa_{2-x})Cu₃O_yにおいて同様な固溶体がLn=Eu, Sm, Ndにおいて見いだされた。⁵⁻⁹⁾TcはLn(Ln_xBa_{2-x})Cu₃O_y系におけるxの増加と共に低くなった。さらに、a軸長とb軸長の違いは単調に減少して、ついに正方晶の軸長に一致し、超伝導は正方晶の試料でさえ観測された。しかし、それらの試料の抵抗はx=0.4以上の組成で半導体的挙動を示した。さらに、非超伝導体と考えられていた正方晶のNd_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_yにおいて超伝導が高圧酸素処理を行う事により見いだされた。¹⁰⁾このことは単に結晶構造によって超伝導体か非超伝導体かを判定できないことを意味している。

このような銅酸化物において、2価のBaイオンを3価のLnイオンで置換することにより常伝導状態がどの様に変化するか検討することは、高温超伝導の発現機構を理解する上での一助になると考えられる。Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} (0 ≤ x ≤ 0.5)の結晶構造と超伝導特性の組成依存性はIwataら、⁷⁾Akinagaら、⁸⁾Ohshimaら⁹⁾によって報告されている。しかし、高温での電気的性質について報告されている例としてはYBa₂Cu₃O_{7-y}¹¹⁻¹⁴⁾についてのみである。

本節では、高温におけるEu_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y}の電気伝導において2価のBaイオンに対する3価のEuイオンの置換効果について述べる。

2. 3. 2 実験方法

$\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の試料は固相反応法を用いて作製された。 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x=0, 0.2, 0.5$)の仕込組成で各々A, B, Cの3種類の試料は、高純度の Eu_2O_3 、 BaO 、 CuO 粉末を組成比になるように秤量し混合された。この混合粉は大気中1123Kで6時間仮焼され、仮焼粉は粉碎混合後直径10mmで厚さ3mmのdisk状に成形された。このペレットは再度大気中1208Kで6時間仮焼され、粉碎混合後直径10mmで厚さ3mmのdisk状に成形された。最後に、これらの試料は大気中1208Kで6時間本焼成された。得られた試料はX線回折により相の同定がおこなわれ、試料Aは斜方晶であり、試料BとCは正方晶であることがわかった。

電気伝導度の測定用試料は、ペレットから $2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出された。前節と同様な測定法を用い、1123Kまでの高温におけるYBCの電気伝導度を酸素分圧を変えて測定した。酸素分圧は高純度の O_2 ガスと N_2 ガスの混合比をかえて作製された。測定が熱的に平衡に達しているかどうかは、温度と酸素分圧を一定に保った後、試料の抵抗値をモニターして確認した。

2. 3. 3 結果及び考察

図2. 3. 1は室温から1123Kまでの温度領域で空气中($\text{P}_{\text{O}_2}=0.208$)における $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の比抵抗 R の温度依存性を示す。但し、室温での比抵抗 R_0 で規格化した値 R/R_0 で示してある。試料A, B, Cの室温比抵抗は各々0.0024, 0.025, 0.71ohm·cmであった。試料Aにおける抵抗は温度の上昇と共に増加したが、試料Bでは温度の上昇と共に減少し、試料Cではほとんど温度依存性を示さなかった。623K以上の温度では、いずれの試料も温度の上昇と共に抵抗値は増加した。しかし、 $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗は1076K以上で再び減少した。 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の623K以下の温度領域での電気伝導機構は各々金属的、半導体的挙動を示した。抵抗は試料A, Bでは673K以上の温度で、試料Cでは623K以下の温度で急激に増加した。観測された抵抗の上昇は酸素欠損に関連しているであろう。 $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗の温度依存性

は、それぞれ大気中及び0.01atmの酸素分圧において測定された前節のYBa₂Cu₃O_yの結果と類似していた。これはホール濃度が2価のBaイオンを3価のEuイオンで置換したため減少したためであり、その結果、電気伝導機構が変化したためであると考えられる。

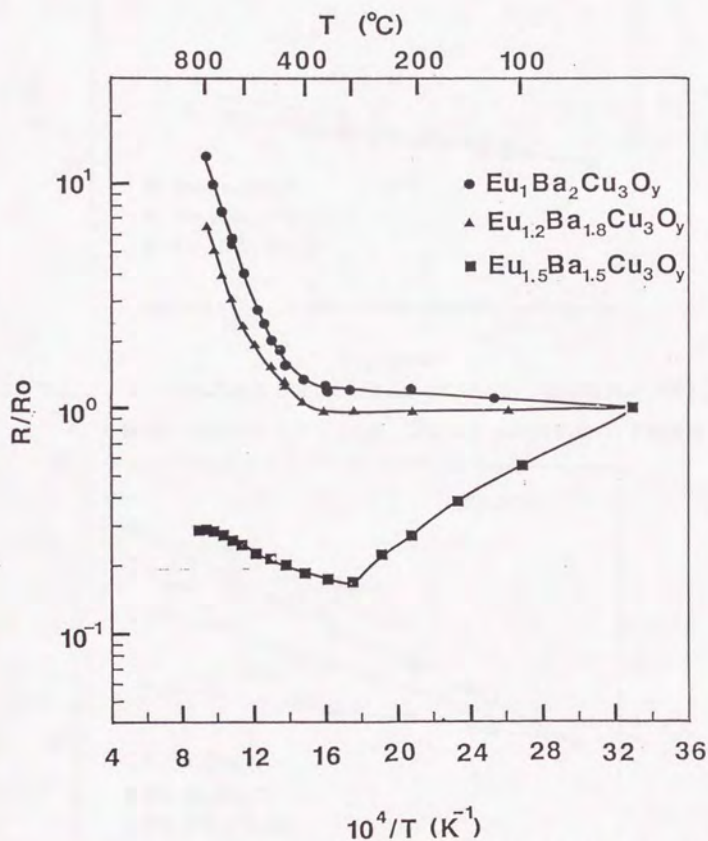


図2.3.1 空気中のEu_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-y}における比抵抗R/R₀の温度依存性 (P_{O₂}=0.21atmの抵抗値R₀で規格化)

図 2. 3. 2 と図 2. 3. 3 は、空气中 774 K 及び 1076 K における $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の比抵抗 R/R_0 の酸素分圧依存性を示す。

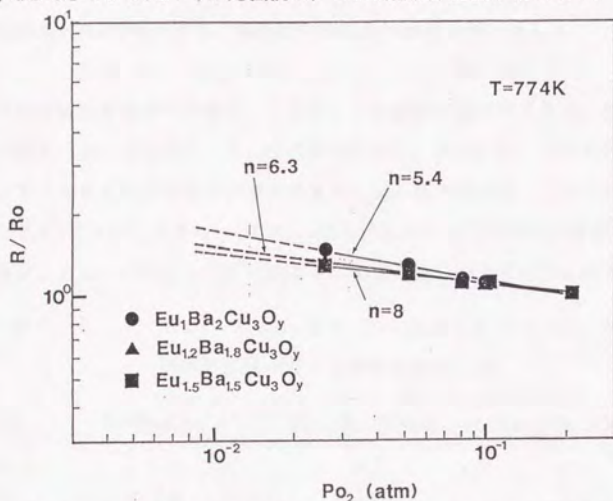


図 2. 3. 2 774 K における $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の比抵抗 R/R_0 の酸素分圧依存性 ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の抵抗値 R_0 で規格化)

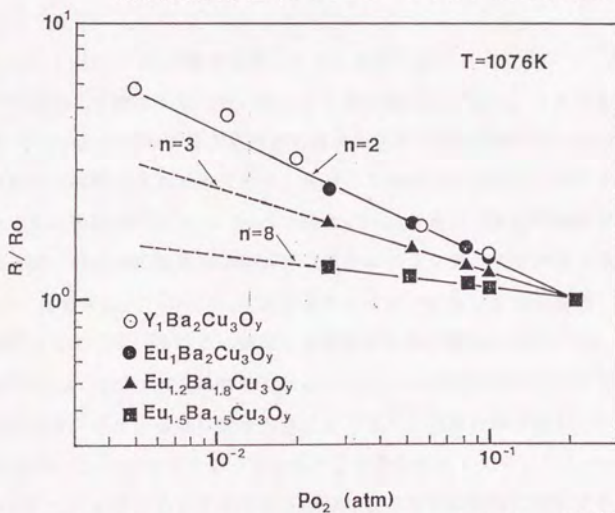


図 2. 3. 3 1076 K における $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の比抵抗 R/R_0 の酸素分圧依存性 ($P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ の抵抗値 R_0 で規格化)

また、1076 Kにおける $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の比抵抗の酸素分圧依存性も併せて図2.3.3に示す。

比抵抗 R/R_0 の結果から、各組成の抵抗 R は酸素分圧に対して

$$R \sim P_{\text{O}_2}^{-1/n}, \quad (3.2.1)$$

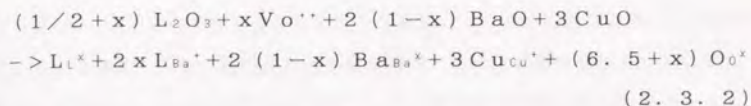
という依存性がある事がわかる。ここで、 R は試料の抵抗率である。試料ごとの n 値は図2.3.2と図2.3.3の図中に示し、表2.2.1にその値をまとめた。774 Kでの依存性はいずれの試料も近い値であった。1076 Kにおける $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Eu}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の n は774 Kでの値とは異なっていたが、 $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ においてはどちらの温度でも変化しなかった。

表2.3.1 $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における比抵抗 R/R_0 の酸素分圧依存性から求めた指数 n 値

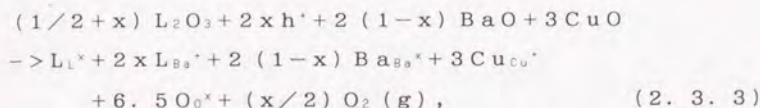
$T(\text{K})$	$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Eu}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$	$\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$
774	5.4	6.3	8.0
1076	2.0	3.0	8.0

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気伝導はすでに報告されている結果¹¹⁻¹⁴⁾によれば相変化を引き起こす酸素不定比性によってほぼ支配されている。それゆえ、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における電気抵抗率の酸素分圧依存性は酸素分圧とこの系への酸素の固溶との関係であると見なせる。もし、2価のBaイオンにたいする3価のEuイオンの置換が $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における酸素の固溶に影響を及ぼすならば、抵抗率の酸素分圧依存性は組成 x により変化するであろう。

$\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ におけるBaイオンにたいする3価のLnイオンの置換効果として、ホールによる補償と過剰酸素の導入が示されている。¹⁵⁻¹⁸⁾特に、 $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$ におけるBaサイトの10%がNdイオンによって占有されており、Ba-O層に挟まれたCu(1)-O層の酸素量が正方晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ よりも多くなっていることが報告されている。⁵⁾ $\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ におけるBaイオンの3価のLnイオンの置換に対して考えられる可能な二つの反応式は、Kroger-Vinkの表示式を用いると、



と



と表せる。ここで、Vとhは各々空孔とホールである。また、議論を簡単にするためにEu、Ba、Cu、Oの価数はそれぞれ+3、+2、+2、-2と仮定した。(3.2.2)式では価数の変化を伴わずに過剰酸素を導入するし、(3.2.3)式では酸素空孔の減少を伴わずにホール濃度の減少が生じるという点が重要である。

実験結果は置換がxの増加とともに $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の酸素量とTcに影響を与えることが指摘されている。^{7,81}もし過剰酸素が(2.3.2)式により電荷補償を伴わずに格子点に導入されたとすると、値yは7.0以上となるであろう。実際、 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ³⁾や $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ⁵⁾^{15,16)}の両者の7-yの最大値が7.0以上である事が報告されている。過剰酸素はホール濃度の増加は生じないが、ホール濃度はホールの起源となる有効な酸素空孔サイトに過剰酸素を導入するために実質的に減少する。Euイオンの置換は酸素(酸素空孔)の局所的な配置、例えば、会合、クラスター、規則化を生じ、酸素分圧と $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における酸素の固溶との関係に影響を及ぼす。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ においては、前節の結果から酸素分圧が0.208atmと0.011atmの間での値nは1076Kで2.0(Tetra)、874Kで3.0(Ortho-II)、676Kで約4.0(Ortho-I)であった。これらの結果と詳細な抵抗率の測定は酸素の配置が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における抵抗の酸素分圧依存性に影響を及ぼしている事を示唆している。

2.3.4 まとめ

$\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における比抵抗の酸素分圧と温度の依存性は、2価のBaイオンにたいする3価のEuイオンの置換効果により変化した。抵抗率は

$R \sim P o_2^{-1/2}$ に従って酸素分圧に依存していた。この式中の指数は酸化物超伝導体における酸素の固溶と酸素分圧との間の関係に影響を及ぼす置換のために変化する。それゆえ、置換は高温超伝導体における電気伝導や超伝導に影響を及ぼすであろう。

文 献

- 1) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, K. Kago and K. Terakura, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L796.
- 2) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder, Nature 329(1987)423.
- 3) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L1546.
- 4) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and Y. Uchida, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L1153.
- 5) F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L1616.
- 6) S. Tsurumi, T. Iwata, Y. Tajima and M. Hikita, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L1865.
- 7) T. Iwata, M. Hikita, Y. Tajima and S. Tsurumi, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L2049.
- 8) H. Akinaga, H. Kato, K. Takita, H. Asano and K. Masuda, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L610.
- 9) S. Ohshima and T. Yakiyama, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)219.
- 10) S. Tsurumi, T. Iwata, Y. Tajima and M. Hikita, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L80.
- 11) G. S. Grader, P. K. Gallagher and E. M. Gyorgy, Appl. Phys. Lett. 51(1987)1115.
- 12) P. P. Freitas and T. S. Plaskett, Phys. Rev. B36(1987)5723.
- 13) A. T. Fiory, M. Gurvitch, R. J. Cava and Espinosa, Phys. Rev. B36

(1987)7262.

- 14) S. Yamaguchi, K. Terabe, A. Imai and Y. Iguchi, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L220.
- 15) S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L2076.
- 16) H. Nozaki, S. Takekawa, Y. Ishizawa and N. Iyi, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L31.
- 17) K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano and K. Masuda, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L67.
- 18) K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh and K. Masuda, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L607.

2. 4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における高温電気伝導

2. 4. 1 はじめに

希土類元素を含まないBi-Sr-Ca-Cu-O系がMaedaらによって発見され、80Kと110KのTcを持つ異なる二つの超伝導相が報告された。

¹⁾ 二つの相は各々 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ であると同定された。^{2, 3)} また、Caサイトを希土類元素(RE=Nd, Eu, Y)で置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{RECu}_2\text{O}_y$ は超伝導体ではなく絶縁体であることも報告されている。^{4, 5)} さらに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ においてY置換量の増加とともにTcが著しく減少することが報告されている。^{6, 7)}

高温超伝導体の特徴的結果として、超伝導相に隣接していつも反強磁性絶縁相が存在することがあげられる。Bi系においても反強磁性絶縁相の存在が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ のY含有量の高い組成で報告された。^{6, 7)} 高温超伝導の発現機構を理解するうえで、この系におけるCaサイトのYイオン置換について研究することは価値がある。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における結晶構造の組成依存性、低温の電氣的磁氣的性質や超伝導特性はすでにいくつかの報告がある。しかし、高温における $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電氣的特性についての報告はなされていない。

本節では、高温における $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の電氣的性質に対する2価のCaイオンによる3価のYイオンの置換効果について述べる。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、 $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の各系の電氣的性質を比較検討し置換効果について議論する。

2. 4. 2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の試料は固相反応法を用いて作製された。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($x=0.0, 0.5, 0.8, 1.0$)の仕込組成で各々a, b, c, dの4種類の試料は高純度の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 粉末を組成比になるように秤量し混合した。この混合粉は大気中1123Kで10時間仮焼し、仮焼粉は粉碎混合後、直径10mmで厚さ3mmのdisk状に成形した。試料aのペレットは大気中1121Kで30時間

本焼成した。試料 b、c、d、の各ペレットは大気中 1181 K で 30 時間本焼成した。得られた試料は X 線回折により相の同定を行ない、その結果はすでに報告されている結果²⁻⁷⁾と一致することを確認した。

高温における電気伝導度は、空気中及び N₂ 中で 1 K/min の冷却速度で降温しながら測定した。ここで空気は高純度の O₂ ガスと N₂ ガスを混合して作製された。

2. 4. 3 結果及び考察

空気中の Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_y における抵抗率の温度依存性を図 2. 4. 1 に示す。試料 a と b の抵抗率の温度依存性は 700 K 以下の温度領域で直線的に変化し、電気伝導は金属的であった。抵抗率の上昇が 700 K 以上で見られ、YBa₂Cu₃O_{7-y} と同様に酸素欠損に関係していると思われる。試料 c と d の抵抗率は 550 K 以下で温度の降下とともに増加し、電気伝導は半導体的であった。550 K 以下の温度領域において試料 d の抵抗率の温度依存性は試料 c より大きい。550 K 以上の温度領域で試料 c と d の抵抗率は温度の降下と共に減少した。試料 d の抵抗率は 900 K 以上で温度の上昇と共に突然減少し始める。550 K から 900 K の温度範囲では、試料 c の抵抗率の温度依存性は試料 d より大きい。このような複雑な挙動は、Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_y の電気伝導が Ca サイトの Y 置換により変化させられ、さらに酸素不定比性によって影響された結果であることを示唆している。

図 2. 4. 2 は N₂ 中での Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_y の抵抗率の温度依存性を示す。また、酸素不定比性の効果を検討するために空気中の結果もあわせて示す。空気中と N₂ 中の測定結果に基づいて、Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_y の酸素不定比性は Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y} (2. 3 節) と YBa₂Cu₃O_{7-y} (2. 2 節) にくらべて小さいといえる。700 K 以上の試料 a と b の抵抗率の温度依存性は N₂ 中でさえ金属的挙動を示した。この挙動は試料 a と b の酸素不定比性が小さいことを示唆している。N₂ 中の試料 c の抵抗率の温度依存性は空気中での Eu_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_{7-y} と 10⁻² atm 以下の YBa₂Cu₃O_{7-y} の挙動に類似している。また、550 K 以下の温度で、N₂ 中の試料 c と d の抵抗率の温度依存性は空気中よりも大きかった。

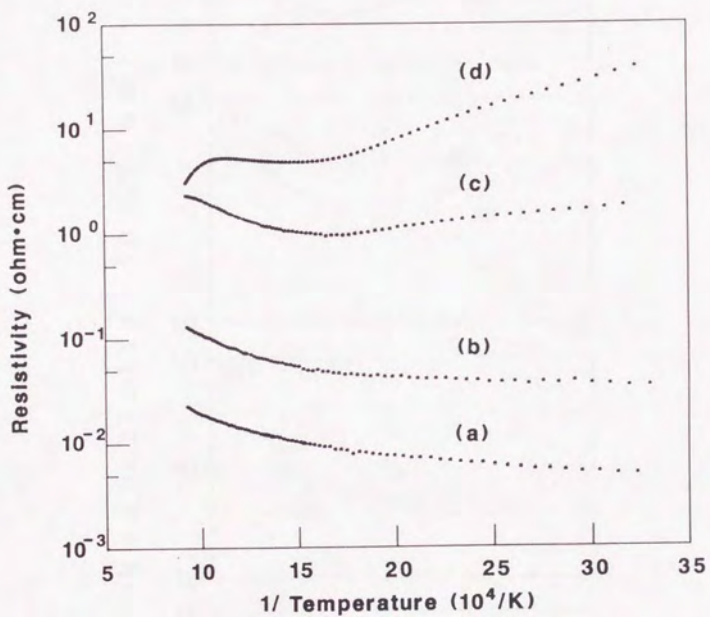


図2. 4. 1 空気中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ における
抵抗率の温度依存性

(a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$

(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$

(c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_y$

(d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$

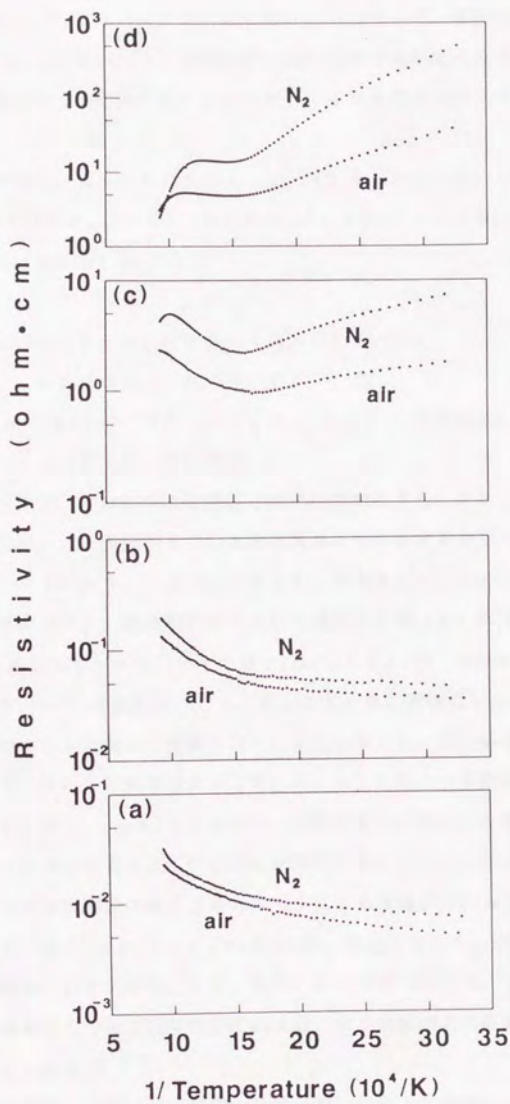
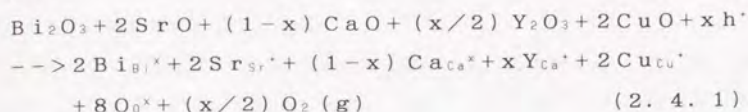
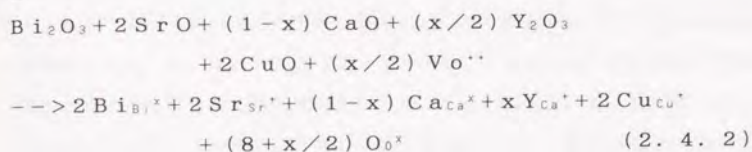


図 2. 4. 2 N_2 中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ における
抵抗率の温度依存性と空気中の結果との比較

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ におけるCaイオンのYイオン置換効果に対しては、 $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ と同様にホールの補償と過剰酸素の導入が考えられる。この可能な二つの効果をKroger-Vinkの表示法により記述すれば



と



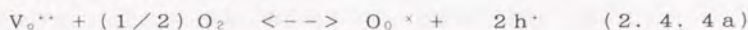
で表わされる。ここで、Vとhは各々空孔とホールを意味する。また、Bi、Sr、Ca、Y、Cu、Oの各格子点での価数は議論を簡単にするために、各々+3、+2、+2、+3、+2、-2として考えた。価数変化がCuイオンのみの変化で生じると仮定すると、熱分解法から求めた酸素含有量(y)は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ にたいして $y=8.31$ で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ にたいして $y=8.37$ であった。^{6,7)} それゆえ、CaイオンのYイオン置換によって主に価数はCu-O面内のホールによって補償されているようである。言い換えれば、置換効果は主に(2.4.2)式ではなく(2.4.1)式によって支配されているという事である。 $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の価数変化がホールと酸素の両方により補償されていると考えられているのと同様に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ では置換による過剰酸素の導入よりもホールによる補償が支配しているようであった。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の空気中と N_2 中の抵抗率の差はY含有量の増加と共に広がる事が、図2.4.2からわかる。これらの結果は置換が電子構造のみでなく結晶構造、例えば、格子欠陥構造に影響を及ぼしている事を示唆している。

800K以上の試料dにおける抵抗率の挙動は他の挙動とは異なっていた。 N_2 中の抵抗率は空気中の値に比べ1030K以下で大きく、1030K以上で小さくなっている。800K以上の抵抗率の特徴的挙動を説明するために、(2.4.

1) 式と酸素の不定比性の両者を考えなければならない。様々な平衡酸素分圧 (P_{O_2}) における平衡反応は低酸素分圧下で



であり、高酸素分圧下で、



であると考えられる。ここで、 e は電子を意味する。酸素の価数は Fujimori らに²⁾ よって報告された酸素軌道上のホールを考慮すれば -1 や -2 が仮定される。(2.4.4a) 式や (2.4.4b) 式によれば、 N_2 中の抵抗率は温度の上昇とともに単調に増加するであろう。しかし、図 2.4.2 が示すように 1000K 以上では温度の上昇と共に抵抗率は減少した。同一温度で、空気から N_2 に測定雰囲気を変化させた時の抵抗率の時間変化を測定すると、約 1000K 以下では抵抗率は単調に増加したが、 1000K 以上では一端増加したのち最大値をとり、そののち減少し一定値に達した。この 1000K 以上の挙動は伝導に関係した化学平衡反応が空気から N_2 に測定雰囲気を変化させた時 (2.4.4) 式から (2.4.3) 式に変化したためと考えられる。 $Bi_2Sr_2YCu_2O_y$ の化学分析は、 Cu の平均価数が 1.88 であり、 $Bi_2Sr_2YCu_2O_y$ において Cu^{1+} と Cu^{2+} が存在する事を示唆していた。しかし、今回の実験結果で試料 d の空気中と N_2 中の抵抗値の比較からは、ホールの存在が示唆されている。これに類似した挙動は、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ における $y < 6.5$ の領域で高温電気伝導 (2.2 節) と酸素不定比性の測定の比較検討において見られる。⁹⁻¹¹⁾ キャリアに関係した抵抗率の酸素分圧依存性は Cu^{1+} と Cu^{2+} が共存する可能性があるにもかかわらず (2.4.4) 式に従っているようである。

空気中と N_2 中の試料 c と d の抵抗率の温度依存性は室温抵抗率の増加と共に大きくなった。さらに、これらの試料の抵抗率の温度依存性は $LBa_2Cu_3O_{7-y}$ 系 (2.2 節と 2.3 節) の半導体領域でみられように、単純な Arrhenius プロットに従わなかった。これまで述べてきた結果から電気伝導にたいして以下のような観点が示唆される：

1) ホールの高い安定性； Cu^{1+} が共存すると考えられる領域でさえ p 型の伝

導が生じる。例えば、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ における $y < 6.5$ の領域や $Bi_2Sr_2YCu_2O_v$ において見られるようなCuイオン上の電子(Cu^{1+})と酸素イオン上のホール(O^{1-})の共存の可能性がある。

2) 電子状態への結晶構造の影響; 酸素欠損と酸素分圧の関係が $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_v$ のY量に依存する。

光電子分光の研究から局在したCuのd電子と自由に伝導する酸素のpホールが各々スピン緩和と伝導に重要な役割を果たすという描像が提案されている。⁸⁾
¹²⁾ この描像は $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ のCu-O面内の ^{17}O と ^{63}Cu のスピン緩和率の測定結果¹³⁾から支持されている。そこで、この描像に基づいて高温超伝導におけるCuとOの役割が電気伝導において分担されている可能性を指摘できる。これは、ホールの高い安定性を説明できるであろう。さらに、この系の抵抗率における複雑な挙動はキャリアーの電子状態と酸素不定比性などの結晶構造上の特徴などの複数の効果により説明できるであろう。

2. 4. 4 まとめ

$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_v$ の空気中と N_2 中における抵抗率の温度依存性が測定された。この系の抵抗率の温度依存性は $Bi_2Sr_2YCu_2O_v$ を除いて $Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ に類似した挙動を示した。 $Bi_2Sr_2YCu_2O_v$ の結果は Cu^{1+} と Cu^{2+} の共存する領域でもホール安定であることを示唆していた。ホールの高い安定性は高温超伝導体における電気伝導において、CuとOの役割が分担されている可能性を示唆している。

文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Furutomi and T. Asano, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L209.
- 2) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and K. Kato, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L365.
- 3) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato,

- Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L556.
- 4) N. Fukushima, M. Niu and K. Ando, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L790.
 - 5) T. Tamegai, A. Watanabe, K. Koga, I. Oguro and Y. Iye, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L1074.
 - 6) H. Niu, N. Fukushima, H. Yoshino and K. Ando, Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo(1988).
 - 7) N. Fukushima, M. Niu and K. Ando, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L1432.
 - 8) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, Solid State Commun. 63(1987)857.
 - 9) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki, Jap. J. Appl. Phys. 26(1987)L1228.
 - 10) S. Yamaguchi, K. Terabe, A. Saito, S. Yahagi and Y. Iguchi, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L179.
 - 11) S. Yamaguchi, K. Terabe, A. Imai and Y. Iguchi, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L220.
 - 12) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Phys. Rev. B35(1987)8814.
 - 13) K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe and T. Takahashi, J. Phys. Soc. Jpn. 57(1988)2897.

2. 5 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Y})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 固溶体における高温電気伝導

2. 5. 1 はじめに

$\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ における Sr イオンと Ca イオンは、固溶体を形成しており、¹⁾ 代表的組成として $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{Bi}_4\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$) が知られている。これらは、その組成により結晶構造が微妙に異なり、Ca を Y で置換すると置換量と共に酸素の含有量や結晶構造に違いが生じることが報告されている。^{2, 3)} 特に、酸素含有量については、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合、Ca を Y で完全に置換 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$) しても酸素含有量 y の値は、あまり変化しない。²⁾ しかし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合は、Y 置換量と共に酸素含有量 y は変化し、組成による差異が見られる。⁴⁾

本節では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ とは Sr と Ca の比が異なる $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の Ca サイトを Y で系統的に置換し、高温での電気抵抗率を測定した。さらに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合の結果と比較することにより結晶構造や酸素含有量に及ぼす Y 置換と Sr/Ca 比の影響について検討した。

2. 5. 2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 焼結体は、純度 99.9% 以上の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 CuO 粉末を出発原料とし、固相反応法で作製した。試料組成は、 $x=0, 0, 0.5, 0.75, 1.0$ の四組成とした。秤量混合後、仮焼は、各試料とも 1123 K で 10 時間空気中で行った。引き続き、仮焼体を粉碎混合し、 $2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ の直方体に成形した後、1133 K で 10 時間空気中、本焼成を行った。X 線回折の結果は今までの報告^{2, 3, 5, 7)} と一致し、EPMA 観察からは、粒界への偏析が見られないことから単一相であることを確認した。

高温での電気抵抗率の測定雰囲気は、空気中及び N_2 中 ($P_{\text{O}_2} < 10^{-4} \text{ atm}$) で行った。

2. 5. 3 結果及び考察

図2. 5. 1に $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の空気中での電気抵抗率の温度依存性を示す。

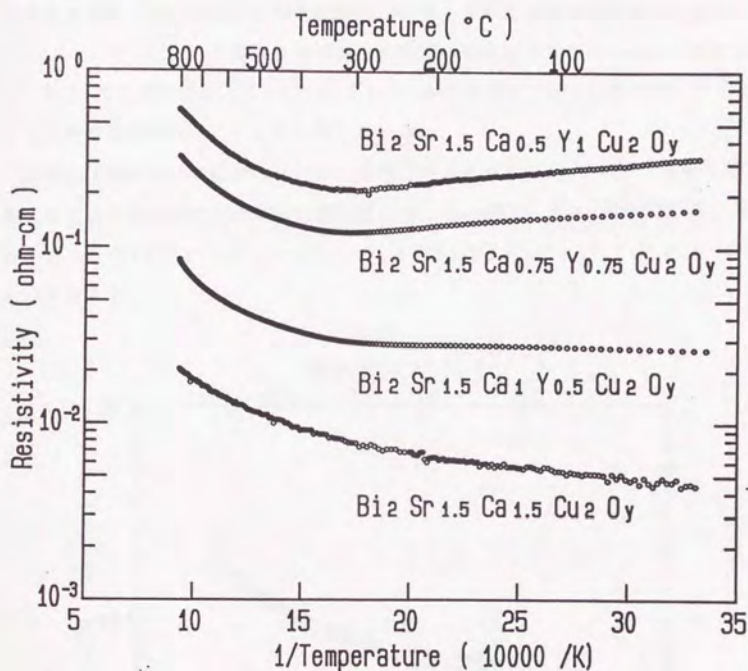


図2. 5. 1 空気中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性

これらの特性から、 $x = 0.0$ と 0.5 の試料は、 600K 以下で金属的挙動を示すが、 $x = 0.75$ と 1.0 の試料では、半導体的挙動を示すことがわかる。一方、 600K 以上の温度領域では、いずれの試料の電気抵抗率も温度の下降とともに単調に減少している。これらの抵抗の成因としては、フォノンなどによる

キャリアの散乱や酸素の不定比性の影響が考えられる。前節での $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合の結果と比較すると、これらの酸化物においても Y 置換量の増加に伴い抵抗率が上昇し、600 K 以下の温度領域では半導体的な温度依存性を示すという共通の挙動を持つが、 $x = 1.0$ の抵抗率の温度依存性は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ の場合に観測された複雑な挙動は示さなかった。このことは、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Y})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における Sr と Ca の割合が変化すると Y 置換の効果異なることを示唆している。

電気抵抗率に及ぼす酸素の不定比性を検討するために、 N_2 中における電気抵抗率の温度依存性を測定し空気中の結果と比較した。図 2.5.2 と図 2.5.3 にそれぞれ $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ の測定結果を示す。

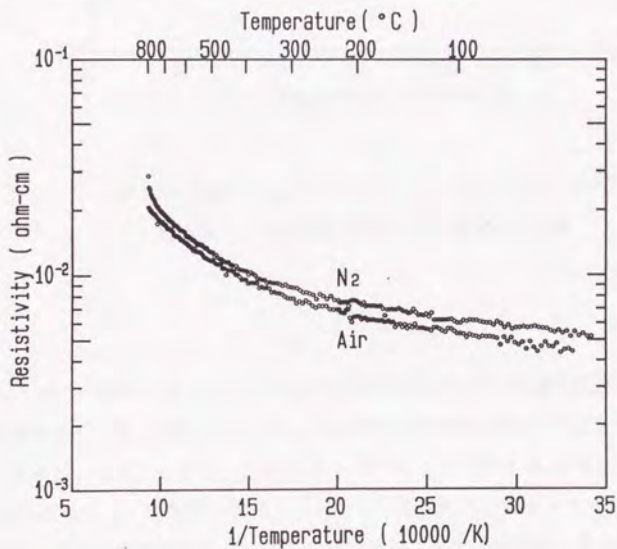


図 2.5.2 N_2 中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性と空気中の結果との比較

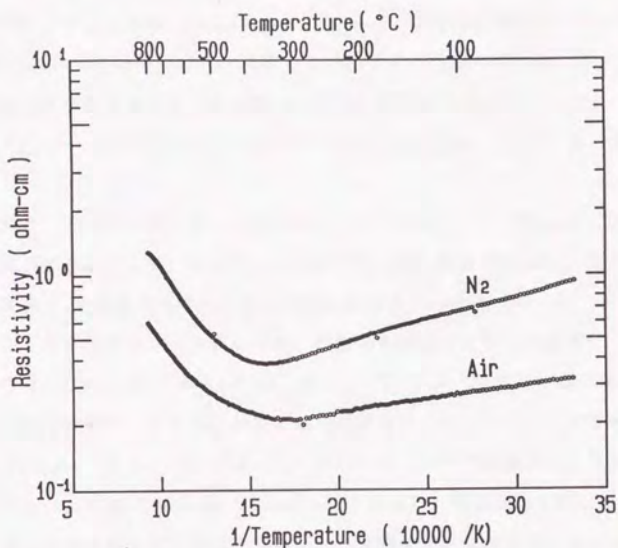


図 2. 5. 3 N_2 中の $Bi_2Sr_{1.5}Ca_{0.5}Y_1Cu_2O_y$ における
抵抗率の温度依存性と空気中の結果との比較

$Bi_2Sr_{1.5}Ca_{1.5}Cu_2O_y$ においては空気中と N_2 中との電気抵抗率は、大きな相違はなく、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ の場合と同様に酸素の不定比性が小さいことを示している。しかし、 $Bi_2Sr_{1.5}Ca_{0.5}Y_1Cu_2O_y$ においては、 N_2 中の電気抵抗率は、空気中に比べて2倍から3倍程度大きくなっておりY置換により酸素の不定比性が大きくなったことがわかる。また、高温側で電気抵抗率が極大値を示す傾向があった。しかし、 $Bi_2Sr_2YCu_2O_y$ の場合に比べて、変化の割合が小さいことからSrとCaとではYの置換効果に及ぼす影響が異なり、その結果、気相中の酸素分圧と結晶格子中の酸素欠損との関係に変化が生じたものと考えられる。

また、図2.5.2と図2.5.3の結果は、酸素分圧が低下することにより抵抗率が増加することから、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ の電気伝導はホールが担っていることを示唆している。Kroger-Vink表示をもちいて記述すると、気相と酸化物との間に



または、



という関係がある。ここで、hはホールを表している。酸素の価数は、酸素上のホールの存在⁵⁾を考慮すると-1と-2の場合があり、各々(2.5.1a)、(2.5.1b)式が考えられる。また、酸素の含有量の化学分析結果²⁾、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ におけるCuの平均価数は、それぞれ約2.2と1.9であることが報告されている。ここで重要な点は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ においてCuの平均価数が1.9であることから Cu^{1+} と Cu^{2+} の共存、すなわち電子が存在し電気伝導を担っていると考えられるにもかかわらず、今回の実験では、実際の電気伝導をホールが担っていることを示している点である。結局、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ の場合と同様にホールが非常に安定に存在し得ると考えられることである。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$)のCaサイトをYで置換することにより超伝導体から絶縁体に変化することが知られている。^{2-4,6,7)}両組成とも、SrとCaが固溶体を形成しており、その組成により結晶構造が微妙に異なっていると考えられることができる。実際には、CaをYで置換すると酸素の含有量や結晶構造に違いが生じることが報告されている。^{2,3)}特に酸素含有量について注目すると、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合、CaをYで完全に置換($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$)しても酸素含有量yの値は、8.31が8.37になる程度でほとんど変化は見られない²⁾。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合は、Yの置換量とともに酸素含有量yは、8.17から増加してxが0.5以上では、約8.38でほぼ一定値になり、組成による差異がみられる。⁴⁾

このSr/Ca比が異なることによりYの置換効果が、どのように影響を受けるか検討するために $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x$

Cu_2O_y について同一のY含有量を有する試料について電気抵抗率の温度依存性を比較した。それらを図2.5.4、図2.5.5、図2.5.6、図2.5.7に示した。その結果、Yを含まない $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の両組成の抵抗率は非常に近い値を示すが、Yの含有量の増加とともに両組成の抵抗率の相違は、広がる傾向にある。また、抵抗率の温度依存性にも違いがみられ、特に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{YCu}_2\text{O}_y$ は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ のような複雑な挙動を示さず、これらの結果から、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ のほうが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ に比べCaサイトのY置換による電気伝導への影響が小さいと考えられる。

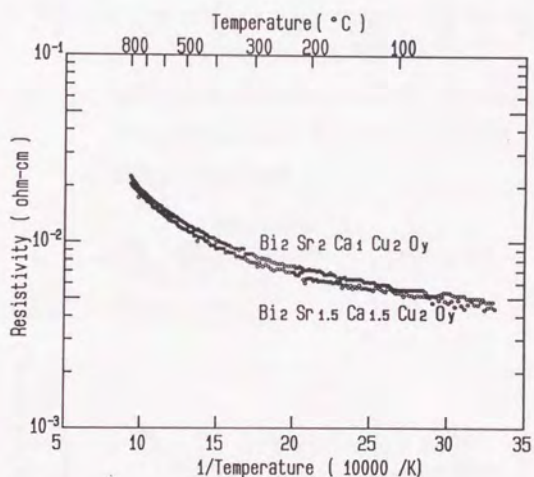


図2.5.4 空気中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性の比較

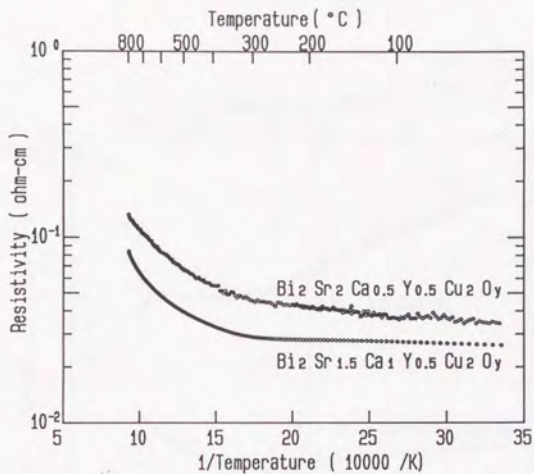


図 2. 5. 5 空気中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_1\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性の比較

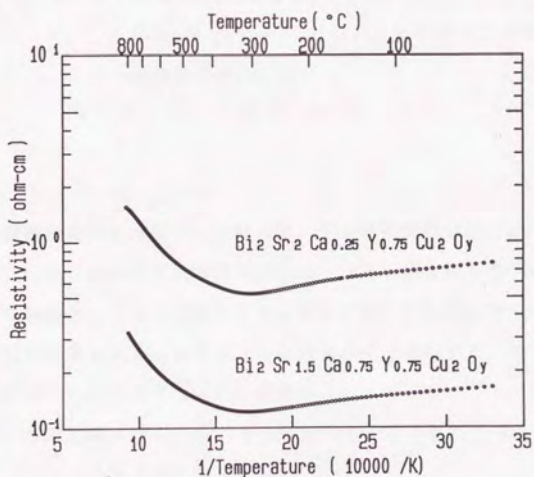


図 2. 5. 6 空気中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.75}\text{Y}_{0.75}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性の比較

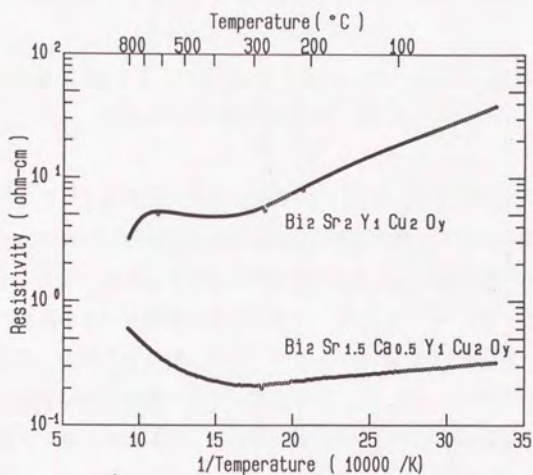
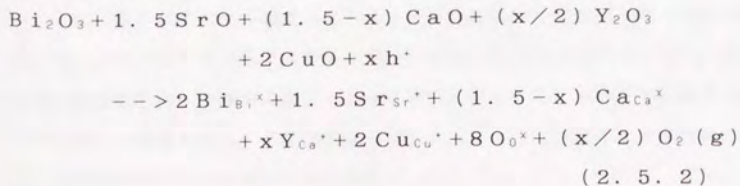
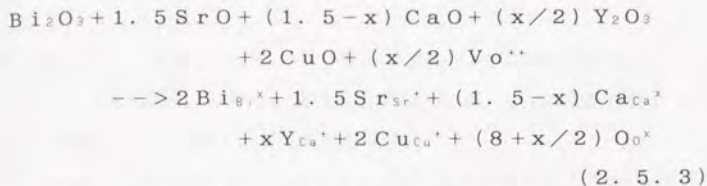


図 2. 5. 7 空気中の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaY}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性の比較

ここで、Y 置換効果の違いについて考える。Y の置換効果としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 系で考えた場合と同様に、(1) 導入した電子によりホールを補償する可能性と、(2) 結晶格子中に酸素を導入する可能性が考えられる。この可能な欠陥生成式を Kroger-Vink の表示で示すと、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5-x}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ に対して (1) の場合は、



と



で表される。ここで、Vとhはそれぞれ空孔とホールを意味する。また、Bi、Sr、Ca、Y、Cu、Oの各格子点での価数は議論を簡単にするために、それぞれ+3、+2、+2、+3、+2、-2として考えた。両式の違いは、(2.5.2)式が、結晶格子中に酸素を導入することなしにホール濃度を減少させ抵抗率を増加させることができるが、(2.5.3)式は、直接的にホール濃度を減少させることはないが、結晶格子中に酸素を導入し、ホールの起源となる酸素イオンの導入サイト数を減少させ、結果的に電気抵抗率を増加させる可能性があるという点である。すなわち、(2.5.2)式は、ホールを電子により直接電荷補償するが、(2.5.3)式は、ホールの起源となる酸素の量を減少させるという効果の違いがあり、(2.5.2)式による方が(2.5.3)式によるよりも、電気伝導に及ぼす影響は著しいと考えられる。

Sr/Ca比の異なる組成でのY置換による電気伝導の挙動の変化は上述の考察をもとに考えると $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合には、主に(2.5.2)式に支配された補償効果を考えることができるが $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合には、Y置換量の増加に伴う酸素含有量yの増加があるという報告⁴⁾と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 系に比べてY置換による抵抗率の増大があまり著しくないという実験結果を考慮すると主に(2.5.3)式によると考えられる。このようなYの置換効果が、Sr/Ca比の違いにより影響を受け、抵抗率の温度依存性の差異となって現れたと思われる。この置換効果の差異の原因としては、Sr/Ca比が異なることによる結晶格子内でのSrとCaの分布の違いや、このCaサイトの分布変化に伴うY置換位置の変化が考えられる。その結果、結晶格子内への酸素の侵入可能な位置に変化が生じ、酸素分圧と酸素欠損との関係にも影響を与え、Y置換効果に違いを生じさせ、抵抗率の温度依存性に著しい差異を生じさせたものと思われる。

2. 5. 4 まとめ

$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 系の高温での抵抗率の測定を行い、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 系の結果と比較することによりYの置換効果とSr/Ca比の差異について検討し、以下の結論を得た。

(1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{YCu}_2\text{O}_y$ における空気中と N_2 中の抵抗率の比較から Cu^{1+} と Cu^{2+} の共存、即ち電子が電気伝導を担っていると考えられる領域においても、実際の電気伝導はホールが担っており、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ の結果と同様にホールが安定に存在し得ることを示している。

(2) Yを含まない $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の両組成の抵抗率は測定温度内で非常に近い値を示すが、Yの含有量の増加と共に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の両組成の抵抗率の相違が増大する傾向にあり、両組成でのY置換による効果の違いが見られた。

(3) 上述の結果より、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合には、Y置換量の増加に伴う酸素含有量yの増加を考慮すると、電気伝導は(2.5.2)式(電子による電荷補償)よりも(2.5.3)式(格子中に導入された酸素による電荷補償)により支配されていると考えられる。このようなYの置換効果が、Sr/Ca比の違いにより影響を受け、酸素分圧と酸素欠損量との関係に影響を与え、抵抗率の温度依存性の差異を生じたと考えた。

文 献

- 1) H. Niu, N. Fukushima and K. Ando, Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L1442.
- 2) N. Fukushima, M. Niu and K. Ando, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L1432.
- 3) T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sasaki and Y. Iye, Jap. J. Appl. Phys. 28(1989)L112.
- 4) A. Manthiram and J. B. Goodenough, Appl. Phys. Lett. 53(1988)420.
- 5) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, Solid State Commun. 63(1987)857.

- 6) N. Fukushima, M. Niu and K. Ando, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L790.
- 7) T. Tamegai, A. Watanabe, K. Koga, I. Oguro and Y. Iye, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)L1074.

2. 6 Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}における高温電気伝導

2. 6. 1 はじめに

Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} (Ln = Nd, Pr, Sm) 系の新しいタイプの銅系酸化物超伝導体が見いだされ、¹⁾ これらの超伝導体はNd₂CuO₄ (T'相)型構造であることが報告された。この構造は頂点酸素のないCu-O平面を持ち、Cu-O八面体を持つK₂NiF₄型(T型)構造と対照的である。Ceのドーブとそれに引き続く還元雰囲気でのアニールはこれらの酸化物に24Kの超伝導をもたらし、Cuの価数の化学分析と同様にホール係数とゼーベック係数の測定はこれらの新しい超伝導体のキャリアが注入された電子であることを示唆した。³⁾

Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}の結晶構造と不定比性が中性子や電子線回折⁴⁾と同時に熱分析⁵⁾によって調査された。粉末中性子線回折と電子線回折の両方の結果から、二次元のCu-Oシートの酸素サイトは低酸素分圧で熱処理で酸素が抜けて空いており、電子はNd³⁺イオンに対するCe⁴⁺イオンの置換のみではなく、酸素空孔の導入によってCu-Oシートにドーブされることを示唆した。⁴⁾ CO₂中の熱分析から、酸素欠損による重量減少はxの増加と共に小さくなり、少量の酸素欠損でもNd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}を超伝導にするのに十分であることが見いだされた。⁵⁾ 焼結されたままのNd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}試料の抵抗率は、Tc以上の低温域で、半導体的挙動を示し、金属的挙動は還元プロセスによって実現された。¹⁾ 即ち、Ceのドーブ効果と引き続く還元処理により発現する超伝導を理解する上で常伝導状態についての知見を得ることは価値がある。

本節では、さまざまな酸素分圧下でNd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}における高温電気抵抗率に対するNd³⁺イオンのCe⁴⁺イオン置換効果を調査し、常伝導状態の伝導機構に対する置換効果について議論する。

2. 6. 2 実験方法

Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}は、通常の固相反応法により作製された。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}においてx = 0, 0, 0.1, 0.15, 0.18である仕込組成の各々試料A, B, C, Dを、Nd₂O₃, CeO₂, CuO粉末を出発原料とし、混合し成形した。仮焼は、1173Kで6時間空気中で行った後、仮焼体を粉碎

混合し、 $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ の直方体に成形した。このバーは1373 Kで10時間空气中、本焼成を行った。焼結体の粉末X線回折はすでに報告されている結果¹⁾と一致した。

高温での電気抵抗率の測定は、様々な酸素分圧下で1123 Kから室温まで1 K/minの冷却速度で降温しながら測定した。測定酸素分圧は、 $2.08 \times 10^{-1} \text{ atm}$ から $3.3 \times 10^{-6} \text{ atm}$ までの範囲を N_2 ガスと O_2 ガスとを混合の割合を変化させて調整した。さらに、これは酸素センサー (Toray Model LC700L) によってモニターした。また、測定した抵抗値は酸素分圧に対して可逆的に変化した。

2. 6. 3 結果及び考察

図2. 6. 1 (A) - 1 (D) は、 $x = 0.0, 0.1, 0.15, 0.18$ の $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (各々の組成を試料A、B、C、Dとした) における様々な酸素分圧下での抵抗率の温度依存性を示す。各図中(1)、(2)、(3)、(4)は、各々(1) 0.208 atm 、(2) $1.8 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 、(3) $8.1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 、(4) $4 \times 10^{-6} \text{ atm}$ の測定酸素分圧を示す。

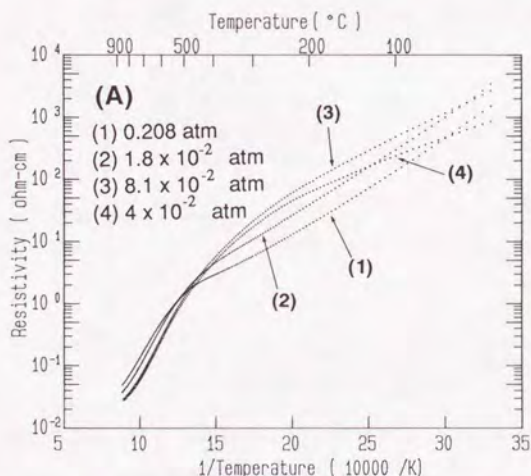


図2. 6. 1 (A) 様々な酸素分圧における NdCuO_{4-y} の抵抗率温度依存性

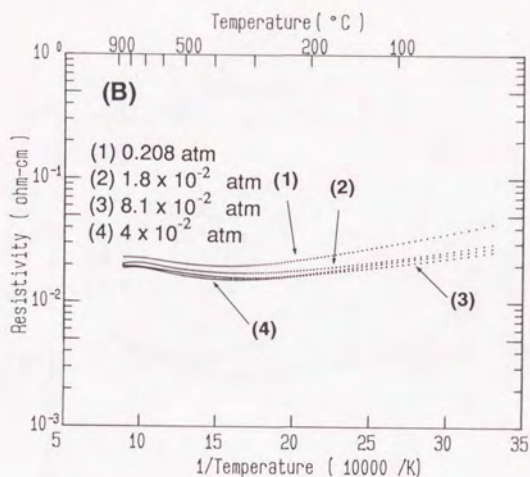


図 2. 6. 1 (B) 様々な酸素分圧における $\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-y}$ の抵抗率温度依存性

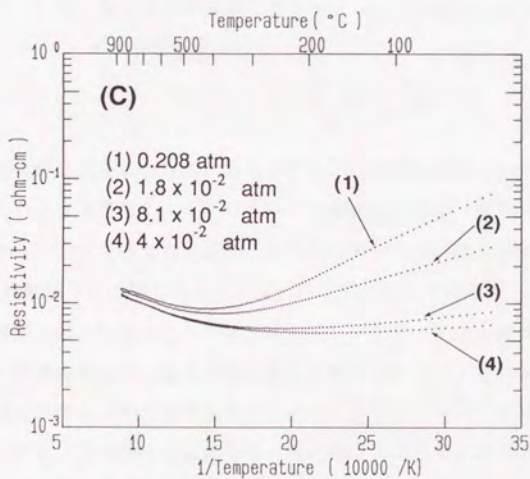


図 2. 6. 1 (C) 様々な酸素分圧における $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ の抵抗率温度依存性

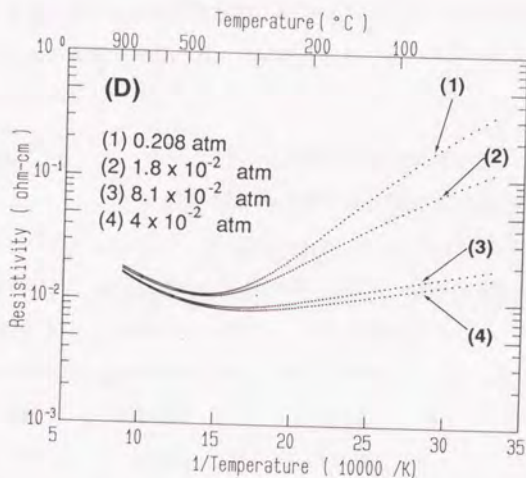


図2. 6. 1 (D) 様々な酸素分圧における $\text{Nd}_{1.82}\text{Ce}_{0.18}\text{CuO}_{4-y}$ の抵抗率温度依存性

770 K以上の温度領域において、各々の試料の抵抗率は酸素分圧の低下と共に減少した。これとは対照的に、770 K以下の温度領域では、試料Aの抵抗率(図2. 6. 1 (A))は各温度で酸素分圧の変化に対して単純に増加を示さなかった。CO₂雰囲気下での熱分析によれば、770 K以上で初めて $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-y}$ の酸素欠損が始まることが報告されているので、⁵⁾ この抵抗率が最小値を持つという特徴的挙動は、むしろ酸素空孔に電子がトラップされることによって生じる電子の局在のためであると考えられる。1123 Kから室温に冷却したとき、試料B、C、Dの各々の抵抗率は、抵抗率は700 K付近の温度、 T_m という抵抗値の最小値まで減少し、その後、増加し始める。すなわち、いずれの酸素分圧でも試料は T_m 以上の温度領域で金属的であり、 T_m 以下では半導体的であった。また、酸素分圧が低くなると共に、 T_m 以下の $\log(\text{抵抗値}) - (1/T)$ 曲線の傾きは減少し、 T_m 以上ではほぼ一定で変わらない。

$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ へのCeのドーブ効果を見るために、 $P_{\text{O}_2} = 0.208 \text{ atm}$ と $P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-6} \text{ atm}$ の抵抗比、 w を1123Kと303Kの二つの温度で計算した。その結果を表2. 6. 1にまとめた。ここでRは各々の酸素分圧における抵抗率である。

表2. 6. 1 1123Kと308Kにおける抵抗比

$$w = R (P_{\text{O}_2}=0.208\text{atm}) / R (P_{\text{O}_2}=4 \times 10^{-6} \text{ atm})$$

T(K)	Nd_2CuO_y (sample A)	$\text{Nd}_{1.9}\text{Ce}_{.1}\text{CuO}_y$ (sample B)	$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{.15}\text{CuO}_y$ (sample C)	$\text{Nd}_{1.82}\text{Ce}_{.18}\text{CuO}_y$ (sample D)
1123	1.86	1.22	1.17	1.13
303	1.78	1.56	11.2	20.5

1123Kにおける試料A、B、C、Dにたいする抵抗率比 w はCe濃度の増加とともに減少した。ここで、 w の大きさが大きくなればなるほど抵抗率の酸素分圧依存性は強くなることを意味する。もし、試料が大きい w 比を持つなら、酸素欠損の密度が高いであろう。それゆえ、1123Kで、Ceドーブが酸素欠損量を減少させたのは、ドーブされたCeイオンが酸素を引き付け格子を歪ませ、格子中に酸素空孔の形成を妨げたと考えられよう。これとは対照的に303Kでより高いCe濃度でより大きい w 値を示す。これは、Ceのドーブによって導入される電子の局在化で説明できるかも知れない。Muromachiらの熱分析⁵⁾によれば、酸素欠損は770K以下の温度で $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ においては検出されなかった。このことは、抵抗率の変化に酸素欠損が関与しておらず、それ結果、303Kでは w 値の大きな違いの原因としてCeドーブによる電子の局在化が生じる可能性が高い。

図2. 6. 2 (a)と図2. 6. 2 (b)に、空气中($P_{\text{O}_2} = 0.208 \text{ atm}$)と N_2 中($P_{\text{O}_2} = 4 \times 10^{-6} \text{ atm}$)の $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ における抵抗率の温度依存性を示す。

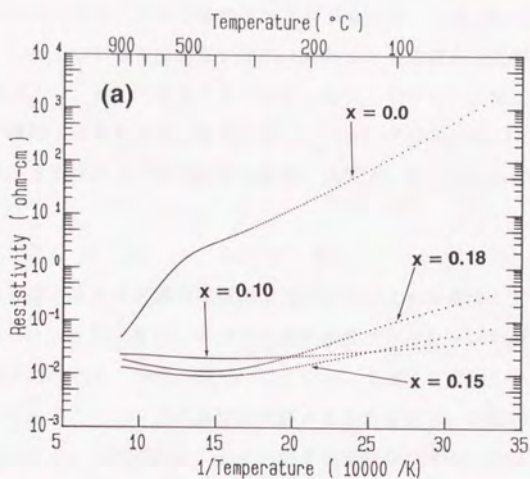


図 2. 6. 2 (a) 酸素分圧 $P_{O_2} = 0.208 \text{ atm}$ における $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の抵抗率温度依存性

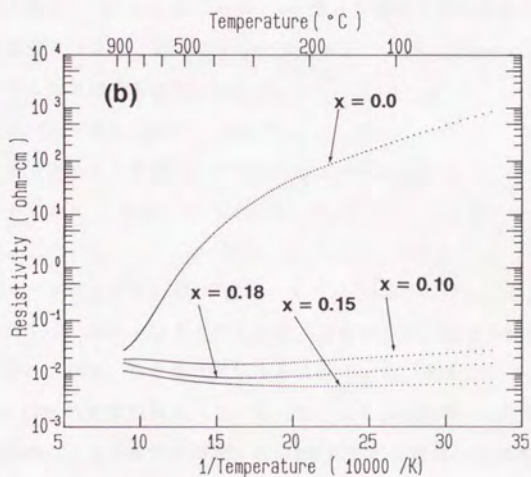


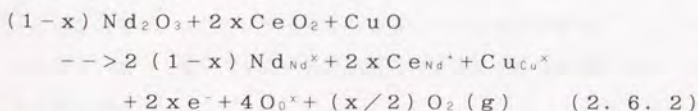
図 2. 6. 2 (b) 酸素分圧 $P_{O_2} = 4 \times 10^{-6} \text{ atm}$ における $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の抵抗率温度依存性

1100K以上の高温における抵抗率は 10^{-2} ohm-cm という一定値に近づいていく。しかし、Ceを含まないもの(試料A)の室温の抵抗率はCeを含むもの(試料B、C、D)とは全く異なっていた。これはCeが高温で電子を放出することが原因と考えられる。図2.6.2(a)と図2.6.2(b)において、以下に示す関係が770K以上の温度で試料A、B、C、Dの抵抗率、Rに見られる:

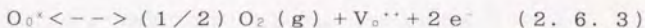
$$R_a > R_b > R_c > R_d \quad (2.6.1)$$

これは、Ce濃度とキャリア濃度が単純に比例しないことを意味している。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}におけるCeイオンの有効価数が+3と+4の間の値である可能性が指摘されている。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}に対するCeL₃のX線吸収の測定⁶⁾も、Ceのドーバントが通常の価数+4より小さく、中間的な値であることを示唆している。X線回折によって決定された平均のイオン半径^{7,8)}も、Ceイオンの有効価数が+3と+4の間の混合原子価であることが報告されている。これはCeイオンへの電子の局在と考えることができる。

(1) Nd₂CuO_{4-y}のNd2にたいして0.15のCeで置換することと、
(2) 引き続きNd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}の還元雰囲気下でのアニールの両方の効果が、電子を導入する。これらのプロセスをNd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}に対してKroger-Vinkの表示を用いると



と、さらに、



と表される。ここで、Vとeは各々空孔と電子を意味する。議論を簡単にするために、Nd、Ce、Cu、Oの価数は各々格子点で+3、+4、+2、-2であると仮定した。Ceの置換効果は(2.6.2)式により試料への伝導電子を導入する。この効果による伝導電子密度、n_sは酸素分圧と温度には依存しない。還元雰囲気でのアニールもまた、伝導電子を試料に導入する((2.6.3)式)。n_sとは対照的に、このアニールのプロセスによって導入された伝導電子密度、n_eは酸素分圧と温度の両者に依存する。実際、V₀^{••}の濃度は温度の上昇と共に増

加するので、 n_R は温度一定で酸素分圧の減少と共に増加し、酸素分圧一定で温度の増加と共に増加する。そこで、全伝導電子密度、 n_T は、

$$n_T(T, P_{O_2}) = n_S + n_R(T, P_{O_2}) \quad (2.6.4)$$

と表される。温度と酸素分圧に対する n_T の依存性は、 n_R の依存性にちょうど対応している。もし、電子が試料中の唯一のキャリアであるとすると、全抵抗率、 R_T は、

$$R_T = 1 / (e \cdot n_T u) \quad (2.6.5)$$

と書ける。ここで、 u は電子の有効移動度である。もし u が温度と酸素分圧に依存しないと仮定すると、各試料B、C、Dにおける抵抗率 $-(1/T)$ 曲線の特徴は T_m より低い温度ではこのモデルに一致している。しかし、 $V_{O^{2+}}$ の濃度、言い換えると、 n_R は500 K以下の温度で変わらないであろうから、このモデルは温度が室温へ降温すると共に $\log R_T$ の直線的増加は示さない。そのため“charged-imperfection scattering”⁹⁾のような異なる価数をもつドーパントイオンによる散乱機構が、温度の減少に伴う R_T の増加の原因として考えられるであろう。しかるに、charged-imperfectionの散乱機構は酸素分圧に依存した抵抗率 $-(1/T)$ 曲線の傾きの変化を説明できない。それゆえ、 $T < T_m$ で抵抗率 $-(1/T)$ 曲線の挙動はわからないままである。 $T > T_m$ においては、温度の増加にともない $\log u$ が減少する機構を導入し、 n_T は温度項の変化がないと仮定する必要がある。 u にたいする妥当な機構の一つは通常の電子-フォノン散乱であろう。しかし、現状ではこの実験結果の特徴を統一的に説明するモデルはないようである。

図2.6.2において見られるように、キャリア濃度が単純にドーパされたCe濃度に比例して増加しない。この結果とこれまでの結果⁵⁻⁸⁾から、 $\{Ce^{3+}\} / \{Ce^{4+}\}$ 比がCeの高濃度側の組成($x > 0.15$)ではCe濃度の増加とともに増加すると考えられる。これらの結果は n_T がCe濃度に関して最大値を示すことを示唆しているので、超伝導はCe濃度の狭い範囲でのみ現れるのであろう。

2.6.4 まとめ

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($x = 0, 0.1, 0.15, 0.18$)の抵抗率

の温度依存性は、 2.08×10^{-1} 、 1.8×10^{-2} 、 8.1×10^{-4} 、 3.3×10^{-6} atmの酸素分圧で測定された。これらの結果をまとめると以下のようになった。

(1) 抵抗率の酸素分圧依存性は $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 系のキャリアが電子であることを示唆した。抵抗率の温度依存性は高温で金属的であり、中温域で最小値をもち、低温で半導体的挙動を示した。

(2) 770K以上の温度でこれらの組成の抵抗率の結果によれば、Ceの置換が $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$ における酸素欠損と酸素分圧の間の関係に影響を与え、Ceドーブは格子中への酸素欠損の形成を妨げるように働いた。

(3) Ceドーブ後のキャリア密度がドーバント量から予想される値よりずっと小さいことが考えられた。これは、ドーブされたCeイオンのすべてがドナーとして働いているわけでないことが示唆された。すなわち、 Ce^{4+} イオン量にたいする Ce^{3+} イオン量の割合がドーブされたCeイオンの全量の増加と共に増加すると考えられた。

文 献

- 1) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature 337(1989)345.
- 2) J. T. Markert and M. B. Maple, to be published in Solid State Commun.
- 3) H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, to be published in Phys. Rev. Lett.
- 4) F. Izumi, Y. Matui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura and H. Asano, Physica C 158(1989)433.
- 5) E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, Y. Uchida, K. Kato and H. Asano, Physica C 159(1989)634.
- 6) J. M. Tranquada, S. M. Heard, A. R. Moodenbaugh, G. Liang and M. Croft, Nature 337(1989)720.
- 7) T. C. Huang, E. Moran, A. I. Nazzari, J. B. Torrance and P. W. Wang,

Physica C 159(1989)625.

8) P. H. Hor, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. C. Tao, Z. J. Huang, W. Rabalais
, C. W. Chu, Physica C 159(1989)629.

9) R. H. Bube, Electronic Properties of Crystalline Solids(academic,
New York,1974), p273.

2. 7 第2章のまとめ

三層ペロブスカイト酸化物、Bi系層状酸化物、 K_2NiF_4 型酸化物の各層状銅ペロブスカイト酸化物において、結晶構造上の違いが、(1)酸素の不定比性、(2)成分イオンの置換効果にどのように影響を及ぼすのか、という点に注目し、高温での電気伝導変化を検討した。その結果を以下にまとめた。

(1) 三層ペロブスカイト酸化物は、酸素欠損が電気伝導機構に強い影響を及ぼすことから、酸素不定比性の強い酸化物であるといえる。また、抵抗率の酸素分圧と温度の依存性は、原子価の異なるイオンによる置換効果により大きく変化した。これは、置換効果により酸素の固溶と酸素分圧との関係が変化し、それに伴うキャリア濃度に依存し、金属-半導体遷移が見られた。この際、抵抗率の酸素分圧依存性から、伝導を担うキャリアがホールであることを見いだした。

(2) Bi系層状酸化物として、 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_v$ と $Bi_2Sr_{1.5}Ca_{1.5-x}Y_xCu_2O_v$ 系の高温での抵抗率の測定を行い、 Cu^{1+} と Cu^{2+} の共存、すなわち電子が電気伝導を担っていると考えられる領域においても、ホールが安定に存在し得ることが示された。ホールの高い安定性は高温超伝導体における伝導機構にCuとOの役割が分担されている可能性が示唆された。また、置換効果が、Sr/Ca比の違いにより影響を受け、酸素分圧と酸素欠損との関係に影響を与え、抵抗率の温度依存性の差異が生じた。

(3) K_2NiF_4 型関連構造を有する $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ における抵抗率の温度依存性は、キャリアが電子であることを示唆した。抵抗率の温度依存性は高温で金属的であり、中温域で最小値をもち、低温で半導体的挙動を示すという抵抗率最小の温度領域が存在した。また、Ceの置換が Nd_2CuO_{4-y} における酸素欠損と酸素分圧の間の関係に影響を与え、Ceドーブが格子中への酸素欠損の形成を妨げるように働き、同時に、ドーブされたCeイオンのすべてがドナーとして働いているわけではないことが示唆された。

以上の結果から、結晶構造により酸素不定比性が大きな影響を受け、伝導機構もキャリア濃度に関連し金属的なものから半導体的状態まで変化する事が示された。また、置換元素と格子中の酸素イオンが相互作用し、酸素の不定比性が影響され、高温での電気伝導機構に複雑な影響を及ぼしていた。

さらに、三層ペロブスカイト酸化物は、酸素欠損が生じやすく、酸素不定比性の強い酸化物であるということは、酸素濃度の変化に大きく抵抗変化をすることから酸素センサーとしての応用が考えられる。また、Cu系の酸化物は、感ガス特性があることが知られており、層状銅ペロブスカイトが置換量や酸素欠損量により抵抗が大きく変化する性質を利用して、NO_xセンサー等のガスセンサーとしての適用が考えられる。この点については、第4章で検討結果を述べる。

3.1 結 言

臨界温度が100Kを越えるBi系酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$)が発見されて以来多くの研究がなされ、超伝導を示すためには、構成元素としてSrが必要不可欠であると考えられていた。このSrサイトをCaで部分的に置換する事により超伝導遷移温度(T_c)を向上させる事ができる。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるCaサイトを希土類元素Lnで置換していくと超伝導体から反強磁性絶縁体に転移する。これと対照的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{8+y}$ におけるSrサイトを希土類元素Lnで置換する事により T_c が向上する。同様に $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{L}_x\text{CuO}_{8+y}$ においてもSrサイトを希土類元素で置換する事により超伝導が発現し、 T_c とCu-O面のホール濃度が相関していることが報告されていた。しかし、新物質探索の中からSrを含まないBi-Ca-La-Cu-O系においても超伝導が報告された。この酸化物のX線回折パターンは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ と同様の結晶構造を有していた。このほかに異なるタイプのBi系超伝導体として蛍石類似層を持つ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)も知られている。

Bi系酸化物超伝導体における結晶構造の特徴は、不整合な変調構造を有する事である。特に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ においては、b軸方向に沿った一次元の変調構造を有している。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 系の変調周期は9bで整合な変調構造を有していた。しかしこれらの超伝導体における結晶構造と超伝導特性との関係については明確ではなかった。

また、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系では超伝導特性に酸素の不定比性が重大な影響を及ぼす事が報告されているが、Bi系では影響が小さいことが知られている。しかし、変調構造の起源でありキャリアの供給源として、Bi-O層内の過剰酸素が考えられているが詳細は不明である。この系における酸素の不定比性について検討する事はBi系酸化物超伝導体の超伝導発現機構や輸送現象を理解するうえで重要な知見となる。そこで本章では、Bi系酸化物超伝導体における結晶構造や輸送現象と不定比性の関連について検討した。

3. 2 Srを含まないBi系超伝導体の合成

3. 2. 1 はじめに

臨界温度が100Kを越えるBi系酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$)が発見されて以来多くの研究がなされている。¹⁻³⁾ Bi系超伝導体の超伝導転移温度(T_c)は、 $n=1$ (2201相)で5-20K、^{2, 3)} $n=2$ (2212相)で約80K、¹⁾ $n=3$ (2223相)で約105K³⁾である事が報告されており、超伝導を示すためには、構成元素としてSrが必要不可欠であると考えられる。このSrサイトをCaで部分的にに置換する事により2212相では84Kに2223相では105Kに T_c を向上させることができる。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるCaサイトを希土類元素Ln (=Y, Nd, Eu, Gd)で置換していくと超伝導体から反強磁性絶縁体に転移する。⁴⁻⁶⁾これとは対称的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{8+y}$ におけるSrサイトをLn (=La, Pr, Nd)で置換する事により、 T_c が5Kから25Kに向上する。^{7, 8)}同様に $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_{8+y}$ においてもSrサイトをLn (=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y)で置換する事により超伝導が発現し、 T_c とCu-O面のホール濃度が相関していることが報告されている。⁹⁾さらに、Srを含まないBi-Ca-La-Cu-O系においても超伝導を示し、仕込組成で $\text{Bi}_2\text{Ca}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ において、ゼロ抵抗温度が21Kとなる事が報告された。¹⁰⁾X線回折パターンから、この酸化物が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ と同様の結晶構造を有していることが明らかとなった。

Bi系酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=1, 2, 3$)における結晶構造の特徴は、不整合な変調構造を有する事である。¹¹⁻¹⁴⁾特に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ においては、b軸方向に沿った一次元の変調構造を有している。¹⁵⁾Yで置換された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ についても報告されており、変調周期も組成変化と共に単調に $x=0, 0$ における不整合な4.8bから $x=1, 0$ における整合な4.0bにまで変化する。^{6, 16)}ここでbはb軸方向の平均の格子定数である。また、この系でxが0.8から1.0までの組成範囲でa及びb軸に沿った二次元の変調構造も見いだされている。また、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x$

$\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ のBiサイトをPbで置換すると、変調周期はPb置換量の増加と共に長周期化し、ついには変調が消失することが報告されている。¹⁷⁾

本節では、Srを含まない新しいBi系銅酸化物超伝導体の合成を試み、さらに、BiサイトのPb置換と高圧酸素処理を行い、結晶構造や超伝導特性がどのように影響されるか検討した結果について述べる。

3. 2. 2 実験方法

用いた試料は、組成式で示すと $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (A型)と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.25}\text{Ln}'_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (B型)の二系統で、仮焼を複数回を行い、本焼温度を適宜選ぶことにより単一相化が図られた。ここでLn、Ln'は希土類元素を表す。本焼は全て O_2 中で焼成温度から60 K/hの冷却速度で773 Kまで降温した後、773 Kで10時間保持し同じ冷却速度で室温まで降温するというプロセスで行った。これらの試料はX線回折の結果からはほぼ単一相であった。

$\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の作成は、通常の固相反応法を用いた。大気中1073 Kで10時間仮焼し、粉碎混合後1098 Kから1113 Kの温度範囲で酸素中35時間焼結され、60 K/hの冷却速度で降温された。この得られた $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の焼結試料については、 O_2 ホットプレス(HIP)により酸素の導入を試みた。

また、超伝導転移温度は、オンセット(T_c^{onset})を帯磁率から、エンドポイント(T_c^{end})を電気抵抗率の測定から決定した。変調構造の検討は電子線回折により行い、電子線回折用試料は焼結体を粉碎して作製された。酸素不定比性を検討するために酸素量及び見かけのBiとCuの各々の平均価数を固体中の化学状態を溶液中でも維持すると仮定してクーロメトリー法¹⁸⁾により決定した。

3. 2. 3 結果及び考察

組成式Bで表されたものについて酸素量及びCuの平均価数と T_c^{onset} に対する希土類元素の平均イオン半径との関係を図3. 2. 1に示す。酸素量は平均イオン半径の増加と共に単調に増加し、平均イオン半径が1.14 Åに達した時、酸素量は最大と成った。Cuの価数変化は酸素量の変化に対応した挙動を示して

いた。さらに、Laを除いた他の試料の $T_{c\text{onset}}$ は酸素量やCuの平均価数に対応して変化し、もっとも高い T_c はCuの平均価数の最大値が+2.13の時に得られた。しかし、Biの平均価数はすべての試料で約3.06であり、変化しなかった。

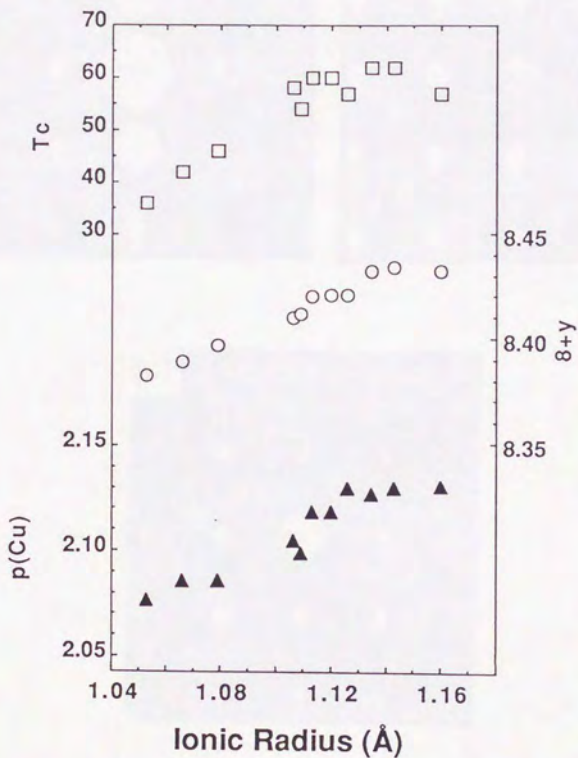


図3. 2.1 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.25}\text{Ln}'_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における希土類元素の平均イオン半径に対する $T_{c\text{onset}}$ 、酸素量 $8+y$ 、Cuの平均価数

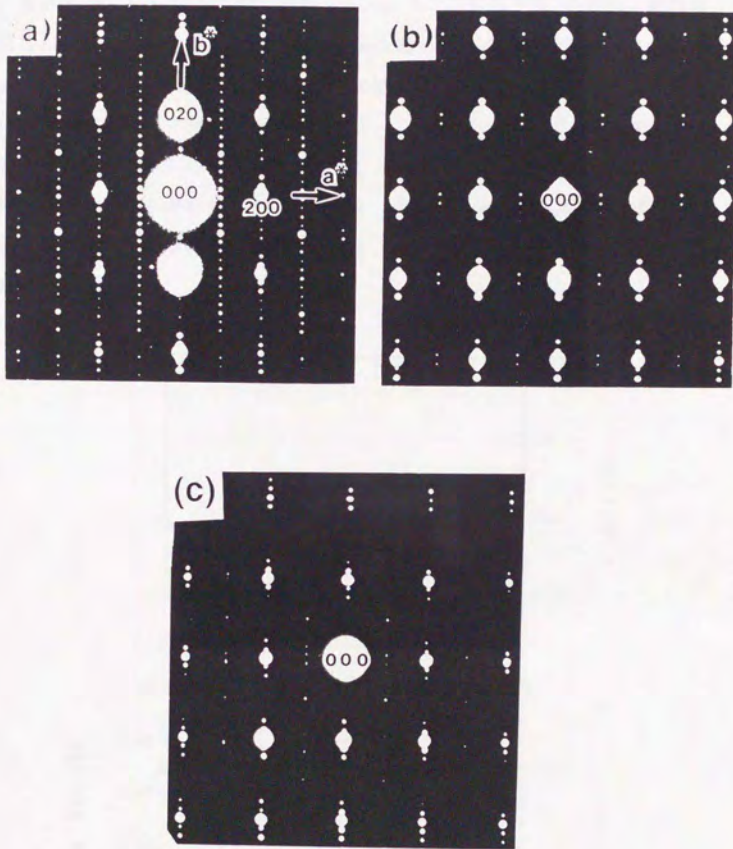


図3. 2. 2 (a) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、(b) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、(c) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における電子線回折パターン

図3. 2. 2にA型の組成式でLnがPrとGdの試料(a)、(c)と、B型の組成式でLnがLa、LnがPrの試料(b)に対する電子線回折の結果を示す。電子線の入射方向はC'軸に平行とした。全ての試料でb'軸方向に変調構造が見られ、いずれの場合も変調周期は9bで同一であった。Biの価数が希土類イオンの種類によらず、変調周期がBiの価数に関係していると考えられる。

次に、Pb置換効果を検討するために $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の合成を試み、X線回折の結果から、xが0.5以下の組成で"232"構造の単一相が得られることが分かった。図3. 2. 3は $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ のxに対する格子定数変化を示す。格子定数aとcは、xの増加と共に単調に増加している。

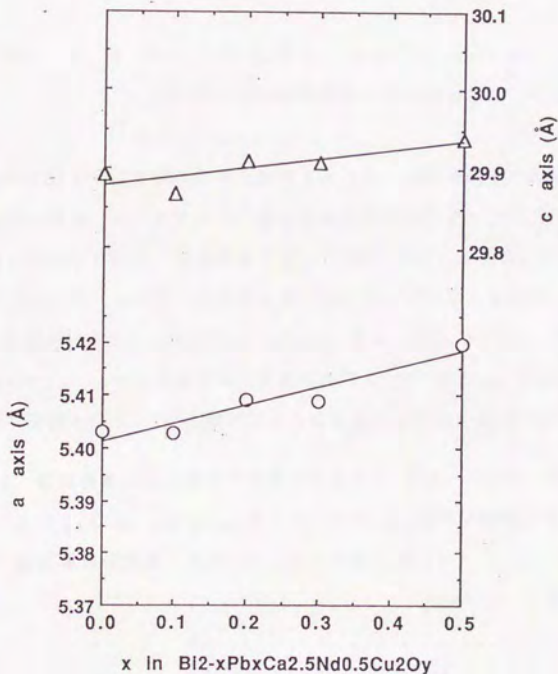


図3. 2. 3 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ のxに対する格子定数変化

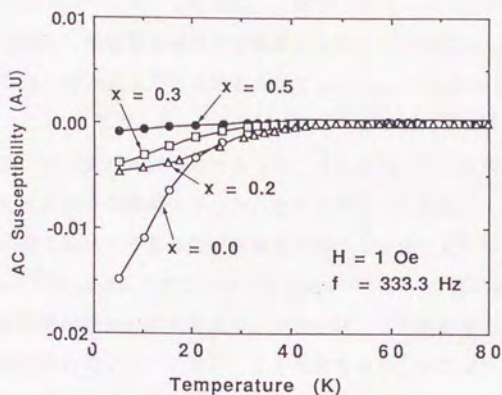


図3. 2. 4 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の x に対する交流帯磁率の温度依存性

超伝導特性に対するPb置換効果を検討するために交流帯磁率の測定を行った。得られた結果を図3. 2. 4に示す。超伝導遷移温度 (T_c^{onset}) はPb置換量の増加と共に減少していた。この系の T_c^{onset} は、各組成毎に $x=0$ で54 K、 $x=0.2$ で47 K、 $x=0.3$ で39 K、 $x=0.4$ で20 Kであった。Pb置換の効果を見るために、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるゼロ抵抗温度と T_c^{onset} を表3. 2. 1で比較した。ゼロ抵抗温度と T_c^{onset} の開きはPbを置換していない試料 ($x=0.0$)

表3. 3. 1 焼成酸素分圧を変えて合成された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ のゼロ抵抗温度 (T_c^R)、超伝導遷移温度 (T_c^{AC})、Cuの酸化数 (p)

	T_c^R	T_c^{on}
(a) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	33K	54K
(b) $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$	18K	47K

いない試料 ($x = 0.0$) より Pb 置換した試料 ($x = 0.2$) の方が大きくなっていた。すなわち、超伝導遷移は Pb 置換によりブロードになった。

図3. 2. 5は、酸素気流中で焼結された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対する電子線回折パターンを示す。いずれの試料共、変調周期 m が $9b$ であった。すなわち、Pb 置換した試料において変調構造もまた整合な構造であった。今まで知られている Bi 系銅酸化物超伝導体は一部の例を除いて不整合な変調構造を持っていることが知られている。^{6, 15-17)} $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ において、¹⁷⁾ b^* 軸に沿った変調構造の周期は Pb 置換量の増加と共に増加し、ついには、Pb 置換量の高濃度領域で消失する事が報告されている。しかし、Sr を含まない "232" Bi 系銅酸化物超伝導体の変調周期は Pb 置換に依存しないことが明らかとなった。

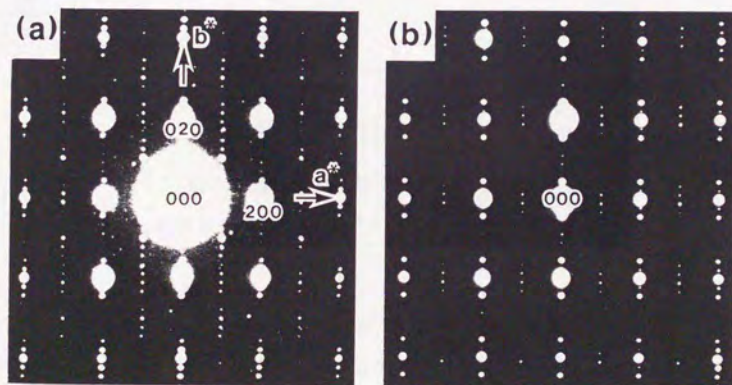


図3. 2. 5 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の電子線回折パターン

次に、HIPによるポストアニリング（高压酸素処理）効果を調査するために、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料を異なるHIPアニリング条件下で作成した。図3. 2. 6は、異なるHIPアニリング条件下で作成さ

れた $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料における抵抗率の温度依存性を示す。HIP 圧力を上げると共に、 T_c は低下していることがわかる。

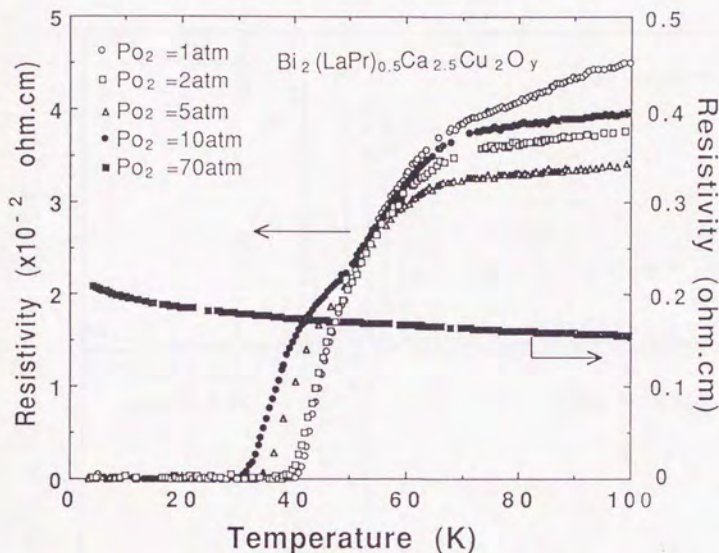


図3. 2. 6 O_2 HIP 処理された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における抵抗率の温度依存性

図3. 2. 7に、1083Kにおける1気圧(図3. 2. 7(a))と70気圧(図3. 2. 7(b))でアニールされた試料のX線回折パターンを示す。1気圧でアニールされた試料は232構造の単一相であったが、70気圧でアニールされた試料のメインフェーズは221構造であった。X線回折とEPMA観察からこの221相の組成は $\text{Bi}_2\text{CaLa}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{CuO}_{6+y}$ と見積もられた。アニール時間を6時間一定としてHIP処理された試料に含まれる主な相を図3. 2. 8に相図としてまとめた。この結果は、HIPアニールが232構造から221構造へ相変化を生じさせることを示唆している。これらの結果からHIPアニールによる半導性221相の生成が電気抵抗率を増加させたと考えられる。

Intensity (A.U.)

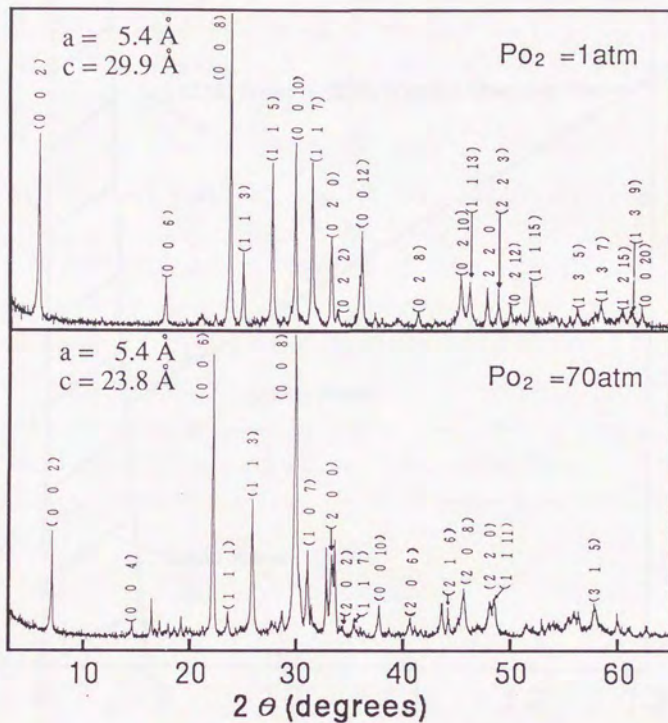


図3. 2. 7 1 atm及び70 atmで O_2 HIP処理された
 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_9$ のX線回折
 パターン

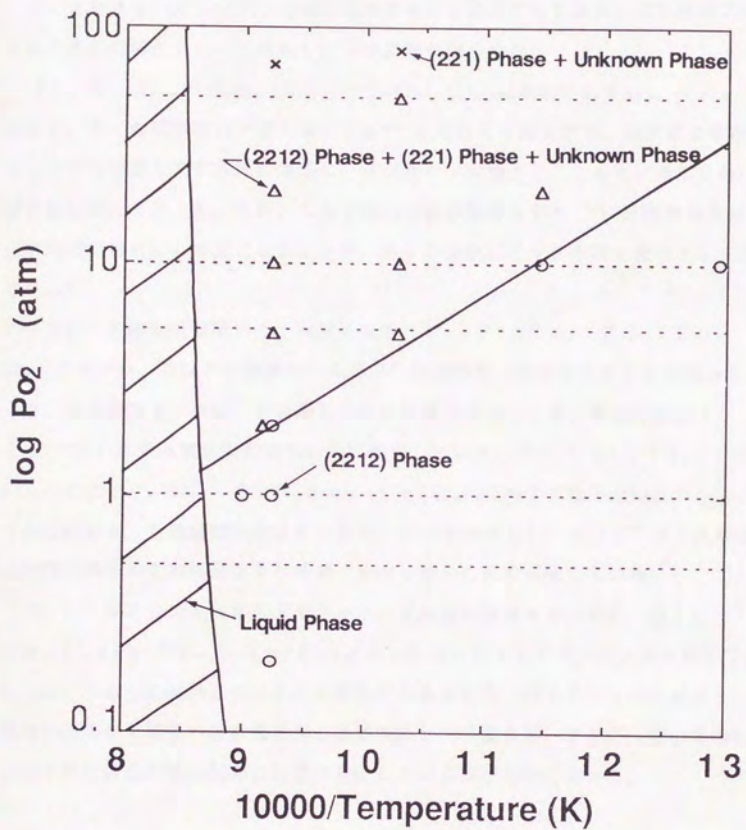


図3. 2. 8 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における
 O_2 H I P 処理の温度と圧力で示された相図

3. 2. 4 まとめ

Srを含まない新しいBi系超伝導体の合成と加えてPb置換と高圧酸素処理に伴う超伝導特性について調査し以下の結果が得られた。

(1) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Ln}'_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 系試料の中で $\text{Ln}' = \text{Pr}$ において、全ての試料の中で最も高い $T_c^{\text{end}} = 4.5\text{ K}$ が得られた。酸素量は平均イオン半径の増加と共に単調に増加し、平均イオン半径が 1.14 \AA に達した時、酸素量は最大となった。また、Laを除いた他の試料の T_c^{onset} は酸素量やCuの平均価数に対応して変化していたが、Biの価数はイオン半径に依存せず一定であった。

(2) X線回折結果から、作成された $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ でxが0.5以下の組成で"232"構造の単一相が得られる事が明かとなった。格子定数aとcは、xの増加と共に単調に増加し、超伝導遷移温度(T_c^{onset})はPb置換量の増加と共に減少していた。 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対する電子線回折から、いずれの試料共、変調周期mが9bであり、Srを含まない"232"Bi系銅酸化物超伝導体の変調周期はPb置換に依存しないことを示唆していた。

(3) HIPによるポストアニーリング効果を調査するために、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料を異なるHIPアニーリング条件下で作製した。これらの試料についてのX線回折の結果から、HIPアニールが232構造から221構造へ相変化を生じさせることが示唆され、さらに、この半導性221相の生成が電気伝導に影響を及ぼしている事が明かとなった。

文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Furutomi, and T. Asano, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 27(1988)L209.
- 2) C. Michel, M. hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, Z. Phys. B 68(1987)421.
- 3) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa, and H. Fujiki, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 26(1987)L2080.

- 4) N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 27 (1988)L790.
- 5) T. Tamegai, A. Watanabe, K. Koga, I. Ogura, and Y. Iye, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 27(1988)L1074.
- 6) T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakaki, and Y. Iye, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 28(1989)L112.
- 7) T. Kijima, J. Tanaka, and Y. Bando, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 27 (1988)L1035.
- 8) T. Den, A. Yamazaki, and J. Akimitsu, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 27 (1988)L1620.
- 9) T. Den, and J. Akimitsu, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 28(1989)L193.
- 10) O. Inoue, S. Adachi, Y. Takahashi, H. Hirano, and S. Kawashima, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 28(1989)L778.
- 11) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morriesy, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhury, and A. W. Sleight, Science 239(1988)1015.
- 12) S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, Jr., and W. F. Peck, Phys. Rev. B38(1988)893.
- 13) J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Giroud, and D. Hwang, Phys. Rev. B 37 (1988)9382.
- 14) P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenevas, A. W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, M. Marezio, J. L. Tholence, and D. Tranqui, Physica C 156(1988)189.
- 15) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi, Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2 27(1988)L361.
- 16) Y. Inoue, Y. Shichi, F. Munakata, and M. Yamanaka, Phys. Rev. B 40

(1989)pp.7307.

17) N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, Physica C 159(1989)777.

18) K. Kurusu, H. Takami, and K. Shintomi, Analyst 114(1989)L1341.

3. 3 Srを含まないBi系超伝導体における酸素不定比性の効果

3. 3. 1 はじめに

これまで知られているBi系超伝導体と比べてSrを含まないこの系は結晶構造や酸素不定比性において、いくつか異なる特徴を見出した。その一つとして前節で述べた様に構成イオンの種類によりT_cが変化することが挙げられる。この原因の一つとして酸素不定比性により、Cuの平均価数の変化、即ちホール濃度が増加し、T_cを増加させていると考えられる。

また、Bi系酸化物超伝導体における結晶構造の特徴は、変調構造を有する事である。しかしこれらの超伝導体における変調構造と超伝導特性との関係については明確ではない。

そこで本節では、異なる酸素分圧下でBi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂O_{8+y}及びBi₂Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu₂O_{8+y}の試料を合成し、酸素不定比性の超伝導特性及び変調構造に及ぼす影響について検討した結果について述べる。

3. 3. 2 実験方法

出発原料として、純度99.9%以上のBi₂O₃、CaCO₃、Ln₂O₃(=La及びNd)、Pr₆O₁₁、CuO粉末を用い、固相反応法により合成した。試料は、組成式Bi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂O_{8+y}及びBi₂Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu₂O_{8+y}で表される組成になるように秤量し混合された。混合粉は、ペレット状に成形された後、1073Kで大気中10時間仮焼し、ペレットを粉碎混合後、約3×3×20mm³の直方体に成形し、これを本焼成用試料とした。試料は大気中1073Kで10時間仮焼した後、以下の異なる焼成プロセスで焼結させた。

(1) 酸素中(P_{O₂}=1atm)1113Kで35時間焼結したのち室温へ60K/hの冷却速度で降温。(試料a)

(2) 大気中(P_{O₂}=0.21atm)1113Kで35時間焼結したのち室温へ200K/hの冷却速度で降温。(試料b)

(3) (2)と同様にして作製された試料を再度粉碎し、混合成形後、P_{O₂}=0.01atmの酸素分圧下1073Kで40時間再焼結し、同じ雰囲気ですべて室温まで急冷。(試料c)

得られた試料の結晶構造解析は、X線回折により行い、単一相であることを確認した。

電気抵抗率の測定は、直流四端子法を用いて、高温と低温の二つの温度領域について行った。超伝導転移温度は、オンセット ($T_{c^{onset}}$) を帯磁率から、エンドポイント ($T_{c^{end}}$) を電気抵抗率の測定から決定した。また、高温電気伝導の測定は酸素分圧を変えて行い、酸素不定比性の影響について検討を加えた。酸素不定比性を検討するもう一つの手段として重量熱分析も併せて行った。

Cuの見かけの平均価数は、ヨードメトリー法により決定した。¹⁾

また、変調構造の検討は電子線回折により行った。電子線回折用試料は焼結体を粉砕して作成された。

3. 3. 3 結果

図3. 3. 1に $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の比抵抗の温度依存性に対する焼成酸素分圧の影響について検討結果を示す。

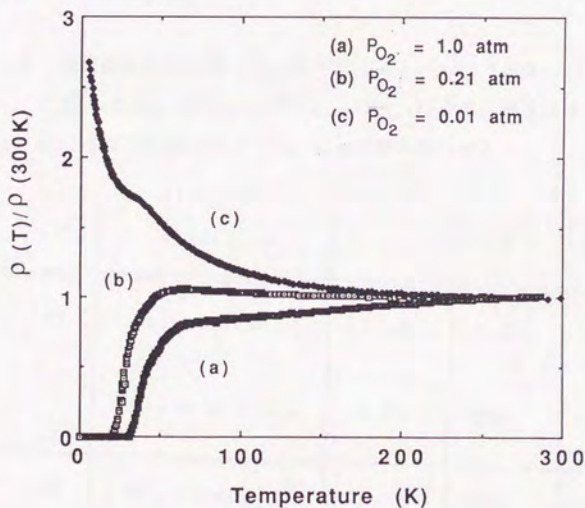


図3. 3. 1 異なる酸素分圧で焼成された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の比抵抗の温度依存性

$\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の試料a及び試料bは、各々33Kと20Kで超伝導を示した。試料aの比抵抗は、金属的な温度依存性を示し、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ においてすでに報告されている結果と一致している。²⁾ 試料bと試料cの両方の抵抗率の温度依存性は半導体的挙動を示した。それ故、酸素不定比性が $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の金属-半導体転移を生じさせている。これは、焼成酸素分圧を広い範囲で変化させた時でさえ抵抗率の温度依存性が金属的挙動を示す $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合と対照的である。

次に、異なる酸素分圧で焼成された試料のCuの酸化状態をヨードメトリ-法によって決定した。表3. 3. 1にCuの酸化状態pに対する結果を示す。ここでBiとOの価数は各々+3と-2と仮定した。 $\text{Po}_2 = 1\text{atm}$ と $\text{Po}_2 = 0.21\text{atm}$ の二つの異なる酸素分圧で焼成された(a) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と(b) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対して電気抵抗率から決定されたゼロ抵抗温度(T_{cR})と帯磁率から決定されたオンセット温度(T_{cAC})も合わせて表3. 3. 1に示した。これらの結果から、試料の超伝導特性が酸素量に依存していることがわかる。

表3. 3. 1 焼成酸素分圧を変えて合成された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ のゼロ抵抗温度(T_{cR})、超伝導遷移温度(T_{cAC})、Cuの酸化数(p)

		sintered condition	p	T_{cR}	T_{cAC}
(a)		$\text{Po}_2 = 1\text{atm}$	2.08	33K	54K
		$\text{Po}_2 = 0.21\text{atm}$	2.05	20K	47K
(b)		$\text{Po}_2 = 1\text{atm}$	2.08	45K	63K
		$\text{Po}_2 = 0.21\text{atm}$	2.06	23K	52K

電気伝導に対する酸素不定比性への影響を検討するために $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における高温電気伝導の測定を試みた。四つの異なる酸素分圧下で得られた結果を図3.3.2と図3.3.3に示す。室温から1073Kまでの温度範囲を通して酸素分圧の減少と共に電気抵抗率が增加している事がわかる。抵抗率の酸素分圧依存性はこれらの試料におけるキャリアーがホールである事を示唆していた。どちらの試料における抵抗率の温度依存性も650K以下の温度領域で金属的挙動を示していた。さらに700K以上で抵抗率の急激な増加が見られた。これは酸素欠損に起因していると考えられた。

そこで酸素欠損について検討するために $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の両組成について熱重量分析を行った。図3.3.4は $\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ での測定結果を示す。温度の上昇と共に試料中の酸素の放出による重量減少が見られた。この図からどちらの試料においても650K付近で重量減少が始まる事がわかる。図3.3.2と図3.3.3において見られる抵抗率の急激な増加とこの重量減少は対応している事がわかる。

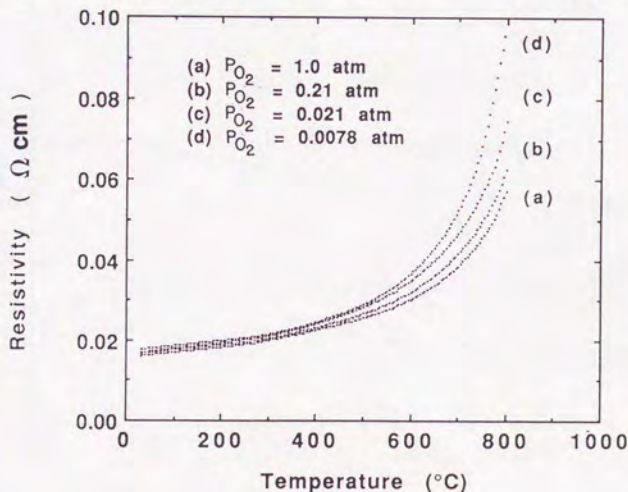


図3.3.2 異なる酸素分圧下で測定された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の高温における抵抗率の温度依存性

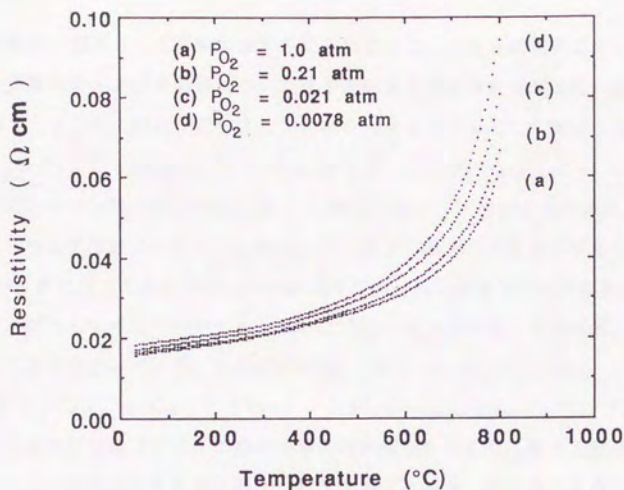


図 3. 3. 3 異なる酸素分圧下で測定された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の高温における抵抗率の温度依存性

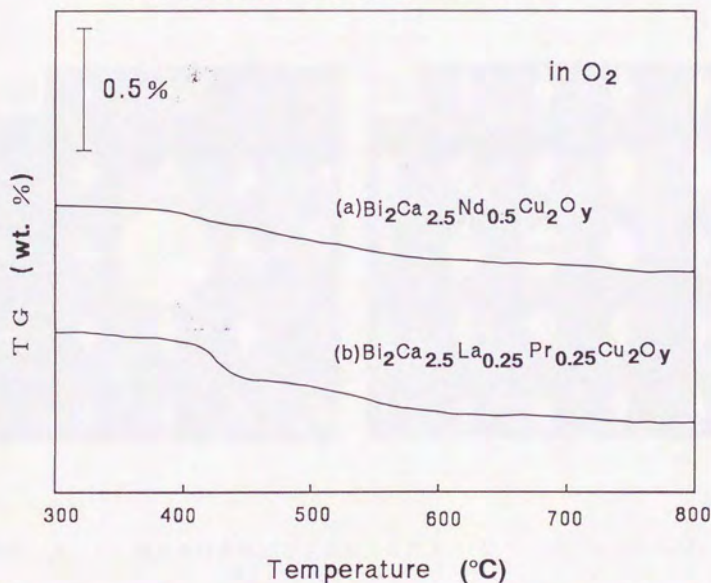


図 3. 3. 4 1 atm 酸素気流中で測定された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の熱重量分析

変調構造の起源として過剰酸素が考えられるので、これらの試料における酸素欠損が変調構造へ及ぼす影響について電子線回折により検討を加えた。図3. 3. 5と図3. 3. 6に酸素分圧を1 atmと0. 21 atmとして焼成した $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電子線回折結果を示す。電子線の入射方位は c^* 軸に平行にして測定された。基本反射は変調を無視して指数づけされた。基本反射に加えて変調の存在を示す超格子スポットが b^* 軸に沿って見られた。変調周期は基本反射と超格子反射の距離の比より求めた。どちらの組成でも同じ $m=9b$ の周期を持っていた。すなわち、変調が整合である事を示していた。今までに $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、⁴⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ 、⁵⁾ $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ⁶⁾について報告されている変調構造はすべて不整合である事が知られており、整合な変調はSrを含まないこの系での結晶構造の一つ特徴である。また、酸素分圧を変えて焼成された二つの試料における変調周期は焼成条件によらず9bであった。

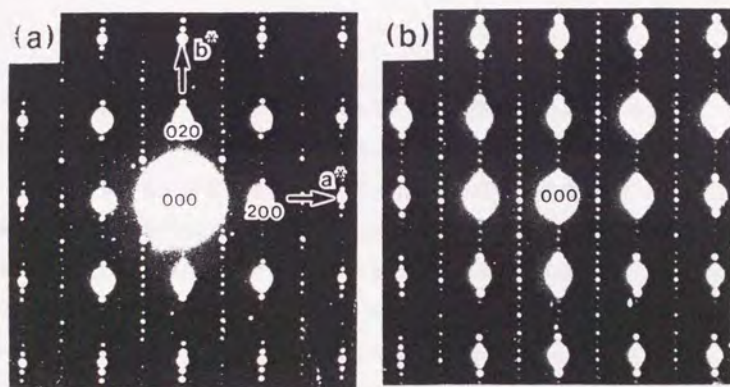


図3. 3. 5 異なる酸素分圧下で合成された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の電子線回折パターン

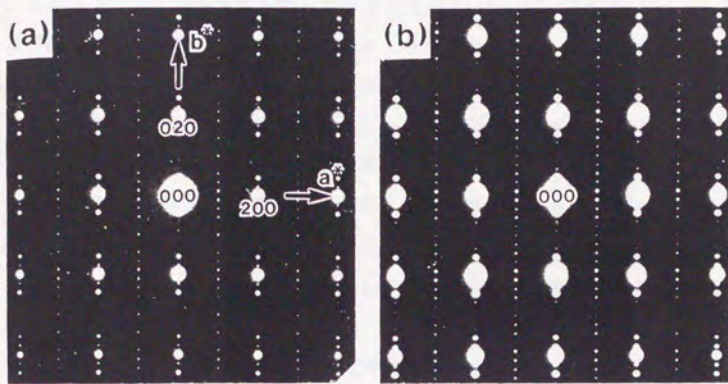


図3.3.6 異なる酸素分圧下で合成された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の電子線回折パターン

3.3.4 考察

いままで述べてきたようにSrを含まないBi系超伝導体は、結晶構造上、特に酸素の不定比性に関して他のBi系超伝導体といくつかの点で異なっている。以下に他の系の結果と比較してみる。まず最初にこのSrを含まないBi系超伝導体における酸素不定比性は図3.3.2から図3.3.4に示したように酸素分圧と温度により酸素量をかなり大きく変化させ得る事が指摘できる。この挙動は、前章で述べた $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ （ここでLnはY及び希土類元素）の挙動に類似しているが、Srを含む通常のBi系酸化物超伝導体とは対照的である。実際、図3.3.1で示したように酸素不定比性が $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ の金属-半導体転移を生じさせており、これとは対照的に、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ の場合、試料の冷却速度を変えて酸素量を变化させた時でさえ超伝導特性は消失しなかった。さらに、図3.3.2と図3.3.3に示した様に、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ における高温電気伝導の酸素分圧依存性も、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ よりも弱く、 Bi_2 (

Sr, Ca)₃Cu₂O_yよりも強い依存性を示す。

山本らは、⁷¹リートベルト解析法を用いてBi₂(Sr, Ca)₃Cu₂O_yの変調構造について解析した。変調構造の最も特徴的な性質は、Bi-O層の過剰酸素の存在であった。過剰酸素イオンは変調構造の主な起源であり、同時に高温超伝導を考える上で本質的なホールのドーパントとしての役割を担っている事を示唆していた。もしBi-O層の過剰酸素がこれらの化合物における変調構造の主な起源であるなら、変調周期は酸素量によって影響をうけるであろう。しかし、図3.3.5と図3.3.6において示したようにSrを含まないこの系の変調周期はいつも9bという一定の値を示しており、単純にこのモデルでは説明できないことを示している。

また、酸素中(Po₂=1atm)で焼成されたBi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂O_{8+y}とBi₂Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu₂O_{8+y}におけるCuの平均価数は表3.3.1に見られるように2.08で同一の値を示していた。しかし、両方の試料において超伝導特性は異なっており、前節で述べたように、Bi₂Ca_{2.5}

(La_{0.5}Ln_{0.5})_{0.5}Cu₂O_{8+z}系におけるTcはLnイオンの種類によって20Kから45Kまで上昇する。これと類似した結果は、(La_{1/6}Ln_{1/3}Ba_{1/6}Sr_{1/6}Ce_{1/6})₈CuO_y(Ln=Eu, Gd, Dy, Ho, 及びY)系⁸¹とLa_{0.8}Ln_{1.0}Sr_{0.2}CuO_y(Ln=Sm, Eu, Gd, Dy, Tb及びY)系⁹¹において報告されている。これらの異なるLnイオンを含む超伝導体におけるCuの平均価数はほぼ同様な値を示していたが、超伝導特性は異なっていた。²²⁾この様なTcの変化は、単にCuの平均価数では説明できないようである。

Bi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂O_{8+y}とBi₂Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu₂O_{8+y}における光電子分光の測定によればフェルミレベルでの状態密度はTcの上昇とともに増加することを示していた。¹⁰⁾Bi₂Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu₂O_{8+y}におけるCu 2p⁵3d¹⁰Lのメインピークに対するCu 2p⁵3d⁹のサテライトピークの強度比はBi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂O_{8+y}におけるものより小さくなっている。{Cu⁺} / {Cu²⁺}の比はBi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂O_{8+y}における値よりBi₂Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu₂O_{8+y}におけるほうが大きいと考えられる。(これまでに報告されている光電子分光の結果¹¹⁻¹⁴⁾とこの結果¹⁰⁾からCu³⁺が存在しない事が確認されている。)これは、Bi₂Ca_{2.5}Nd_{0.5}Cu₂

O_{8+y} と $Bi_2Ca_{2.5}La_{0.25}Pr_{0.25}Cu_2O_{8+y}$ における $Cu\ 2p$ の内殻単位での電子濃度が異なる。すなわち言い替えると、これらの試料における $O\ 2p$ の単位でのホール濃度が異なっている事になる。それ故、 Cu イオンのまわりの局所的な電荷分布が単純に平均酸素量のみによって決定されない事を示唆している。

前章で述べた $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_y$ における高温電気伝導の結果は、 Cu^+ と Cu^{2+} の共存する組成領域でもホールが安定に存在する事を示唆していた。これは、 Cu^{2+} イオン上の電子と O^{2-} イオン上のホールが共存する事ができる可能性を意味している。高エネルギー光電子分光における研究結果は、¹¹⁻¹⁴⁾知られている銅系酸化物超伝導体ほとんどで、 Cu の $3d$ 電子は強い電子-電子相関のためにほとんど局在しており、ドーブされたホールは Cu の $3d$ 軌道より $O\ 2p$ 状態に入ることを示していた。この銅系酸化物超伝導体における高温電気伝導の結果を説明するために、 Cu イオンだけではなく O イオンにおいても通常の整数値からずれた有効価数を持っていると考えられた。

そこで銅系酸化物超伝導体における電荷移動をより一般的に考えてみる。もし Cu と O の両方の平均価数を各々 Cu^{a+} と O^{b-} として、 $a < 2$ 、 $b < 2$ であると仮定すると、 $Cu-O$ 対あたりドーブされたホール量 p_0 は

$$p_0 = a - b \quad (3.3.1)$$

と与えられる。これは Cu と O 間の電荷移動によってキャリアが生じることを意味している。通常ホール濃度は化学的な測定即ち化学滴定(ヨードメトリー法)により決定されている。この Cu の平均価数(酸化状態) p は

$$p = 2 + p_0 \quad (3.3.2)$$

で表せられる。(3.3.1)式と(3.3.2)式から、

$$p = 2 + a - b \quad (3.3.3)$$

が得られる。表3.3.1において T_c は p にほとんど依存しないように見える。しかし、これは T_c が a または b に依存しないという事を意味するものではない。前述の光電子分光に関する議論は a の値が小さい程 T_c が高いことを意味している。これは T_c が酸素サイトにおける((3.3.1)式における) b すなわちホール濃度 p_1 が

$$p_1 = 2 - b \quad (3.3.4)$$

に依存することを示唆している。即ち、 p_1 は高温電気伝導における有効なキャリ

ャー濃度を与えるであろうし、 T_c は p_t の関数と見なせるであろう。

このような観点から超伝導特性を考えると、結晶構造上の変化が電荷移動に影響を及ぼしその結果、輸送現象については T_c が変化するであろう。さらにこの効果に加えて酸素不定比性の影響によりキャリアー濃度が変化し、実際の超伝導体における複雑な輸送現象を示すであろう。

3. 3. 5 ま と め

(1) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の常伝導状態における抵抗率の温度依存性から、酸素不定比性が金属-半導体転移を支配していると考えられた。

(2) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の両組成に対する高温電気伝導の酸素分圧依存性と熱重量分析の結果から、これらの試料におけるキャリアがホールであることが明らかとなった。

(3) 電子線回折の結果から、これらの試料は、変調が $m=9b$ のほぼ整合な周期を持ち、変調構造が長周期化している事が明らかとなった。

(4) $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の超伝導特性は、焼成酸素分圧によって影響を受けるが変調の周期は影響されなかった。

(5) 酸素気流中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対するCuの酸化状態は同じであったが、超伝導特性は異なっていた。このことは、超伝導特性が単純にCuの酸化状態に対応していないことを示唆している。

(6) (5)の結果を説明するために、CuとOとの間での電荷移動が生じていると考えた。この電荷移動のためにCuイオンとOイオンの両イオンが、通常の整数値からずれた有効価数を持っていると考えられた。

文 献

- 1) A. I. Naxxal, V. Y. Lee, E. M. Engler, R. D. Jacowitz, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Physica C* 153-155(1988)1367.

- 2) R. R. Buckley, J. L. Tallon, I. W. M. Brown, M. R. Presland, N. E. Flower, P. W. Gilberd, M. Browden, and N. B. Milestone, *Physica C* 156 (1988)629.
- 3) H. Niu, N. Fukushima, and K. Ando, *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2* 27 (1988)L1442.
- 4) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi, *Jap. J. Appl. Phys.* 27(1988)L361.
- 5) T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakaki, and Y. Iye, *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2* 28(1989)L112; Y. Inoue, Y. Shichi, F. Munakata, and M. Yamanaka, *Phys. Rev. B* 40(1989)7307.
- 6) N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, *Physica C* 159(1989)777.
- 7) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, and F. Izumi, *Phys. Rev. B* 42(1990)4228.
- 8) T. Wada, A. Ichinose, Y. Yaegashi, H. Yamauchi, and S. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2* 29(1990)L266.
- 9) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi, and K. Kato, *Physica C* 158(1989)449.
- 10) K. Ikeda, F. Munakata, R. Itti, T. Kawano, H. Yamauchi, N. Koshi-zuka, and S. Tanaka(unpublished).
- 11) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, and B. Okai, *Phys. Rev. B* 35(1987)8814; *Solid State Commun.* 63(1987)857.
- 12) Z. -X. Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh, J. -S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M. B. Maple, Y. D. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, and J. Z. Sun, *Phys. Rev. B* 36(1987)8414.
- 13) T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda, S. Shamoto, and M. Sato, *Phys. Rev. B* 36(1987)5686.
- 14) A. Fujimori, S. Takekawa, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, T. Takahashi, Y. Okabe, Katayama-Yoshida, and B. Okai, *Phys. Rev. B* 39(1989)2255.

3. 4 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 固溶体における結晶構造変化と酸素不定比性

3. 4. 1 はじめに

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 系では、 x の増加とともに反強磁性絶縁体となり、 $x=0.5$ 付近の組成で結晶構造も正方晶から斜方晶に変化することが見いだされている。しかし、これとは対照的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるSrサイトのLaによる部分置換では $x>0.6$ で反強磁性絶縁体となるが、CaサイトのY置換とは対照的に結晶構造は正方晶のままであった。¹⁾すなわち、SrサイトのLa置換は結晶構造変化をもたらさないが、CaサイトのY置換は正方晶-斜方晶の結晶構造変化を引き起こし、置換サイトにより差異があることが明らかとなっている。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+d}$ ($n=1, 2, 3$) 超伝導体の結晶構造は、また不整合な変調構造によっても特徴づけられ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における変調構造は、b軸に沿った典型的な1次元構造である。さらに、X線回折の結果から、²⁻⁵⁾ Cu-O層に挟まれたCa²⁺イオンとBi-O層とCu-O層の間にあるSr²⁺イオンがあることも見いだされている。Yで置換された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 系の変調構造についても調査がなされ、^{6,7)} 変調周期は $x=0.0$ で4.8bという不整合な周期から、 x の増加と共に $x=1.0$ で4.0bという整合な周期に減少する。⁶⁾ また、この系に特徴的な変調のドメイン構造は、 x が0.8から1.0の組成範囲でみだされている。⁷⁾ このような変調構造の起源に関する構造モデルがいくつか提案されている。特に、山本らは粉末中性子線回折のリートベルト解析結果に基づいて、このような変調の主な起源はBi-O層に存在する過剰酸素が原因であるとするモデルを提案している。⁸⁾ また、X. L. Wuらは、⁹⁾ $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ のBi(Pb)-O層に対して、走査型トンネル分光法による構造解析を行い、これらの結果から過剰酸素はBi(Pb)-O層に存在することを指摘した。そこで、Bi-O層に存在する過剰酸素は、超伝導を生じるのに十分にCu-O層を酸化し、さらに、過剰酸素量に依存して変化する不整合周期を持った変調構造を生じさせていると考えられた。

これらの置換と結晶構造の特徴をまとめて図3.4.1に示す。

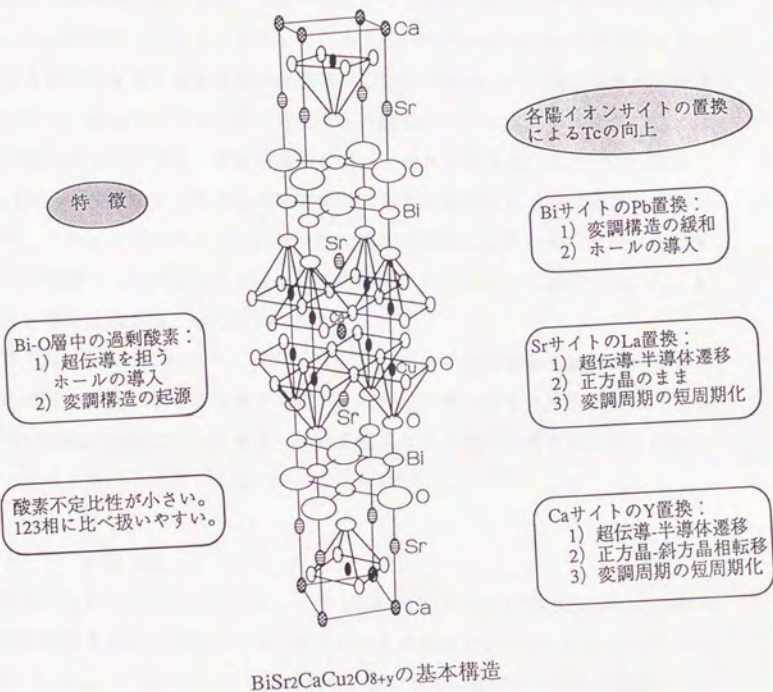


図3.4.1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaYCu}_2\text{O}_{8+y}$ における陽サイト置換と結晶構造

前節で $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の変調周期はほぼ 9 b で整合構造を有し、両者の超伝導特性は、焼成酸素分圧に依存したが、変調周期は影響されないことを述べた。もし、Bi-O層の過剰酸素イオンが、これらの酸化物における変調構造の主な理由であるとする、変調周期は酸素量の変化によって変化するであろう。しかし、この機構はSrを含まないいずれの試料に対しても働かないようである。また、Wuらは、¹⁰⁾ 走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ への酸素ドーブによる局所的な電子構造及び結晶構造への影響を調査した。超伝導を示した単結晶試料は、真空中でアニールする事により超伝導を示さなくなった。このようにして得られた超伝導体と非超伝導体についてのSTM像は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ で特徴的な一次元の超格子構造を示し、両者の原子像は非常に類似していた。これらの結果をもとに、彼らは、還元処理によりBi-O層からではなくCu-O層の近傍のどこからか酸素が欠損し、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における超伝導が消失するという結論を得た。

本節では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における酸素量の減少が斜方晶-正方晶の構造変化を促進する事を報告し、合わせて構造変化と変調周期に対する酸素不定比性の効果に付いて調査し、Bi系2212相の酸素不定比性の起源について考察する。

3. 4. 2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の試料は固相反応法を用いて作製された。はじめに高純度の Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CuO の各々の粉末を組成比になるように秤量し混合した後、この混合粉は大気中1123Kで10時間仮焼された。得られた仮焼体は粉碎混合後、 $3 \times 3 \times 20 \text{ mm}^3$ の直方体に成形された。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ベレットは、二つの異なる条件で焼結された。ひとつは大気中1133Kから1203Kまでの温度領域で焼結した後、200K/hの冷却速度で室温まで降温するという条件であり、もう一つはAr中1093Kで焼結された後、同じ雰囲気下で500K/hの冷却速度で室温に降温するという条件である。ベレットは大気中1181Kで30時間本焼成された。SrサイトのLa置換と

CaサイトのY置換を比較するために、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の試料が合成された。この試料は大気中1133Kで焼結され、200K/hの冷却速度で室温まで降温するという条件で作製された。全ての試料はX線回折により単一相であることを確認した。ここで、得られた回折ピークは小野田らの結果²⁾をもとに同定された。また、変調構造は電子線回折によって観察され、回折用試料は焼結された直方体を粉碎することによって作製された。BiとCuの両者の見かけの価数と酸素量は固体中の化学状態を溶液中でも維持できると仮定してクーロメトリー法により決定された。¹¹⁾

3. 4. 3 結果

空気中及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対するX線回折パターンを図3. 4. 2 (a) - (c) に示す。得られたX線回折パターンは焼結温度と焼成雰囲気との両者に強く依存していた。還元条件下すなわちAr中で図3. 4. 2 (b'), (c') に示すように(2000)と(0200)のピークが一つになっていくように見える。これは、結晶構造の対称性が斜方晶から擬正方晶に変化したことを意味する。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料の格子定数の測定結果を図3. 4. 3 に示す。b軸長は還元の度が増加すると共に減少することがわかる。(今回の実験における還元の度合は次の順に増加する: (1) 空気中1183K、(2) Ar中1093K、(3) Ar中1113K) これは、過剰酸素の減少がオルソロンビスティーを減少させることを示唆している。

大気中1183KとAr中1093Kで焼結された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の2つのタイプの試料における酸素量とBi及びCuの価数がクーロメトリー法によって決定され、これらの結果を表3. 4. 1 に示した。Ar中1093Kで焼結された試料は、大気中1183Kで焼結されたものより酸素量が少なくなっており、b軸長も減少している。

図3. 4. 4に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における斜方晶系のb軸長と酸素量をプロットした。測定誤差を考慮してもb軸長に相関があることがわかる。さらに、大気中で焼結された試料よりAr中で焼結されたものの方が、Biの価数は小さくなっている。

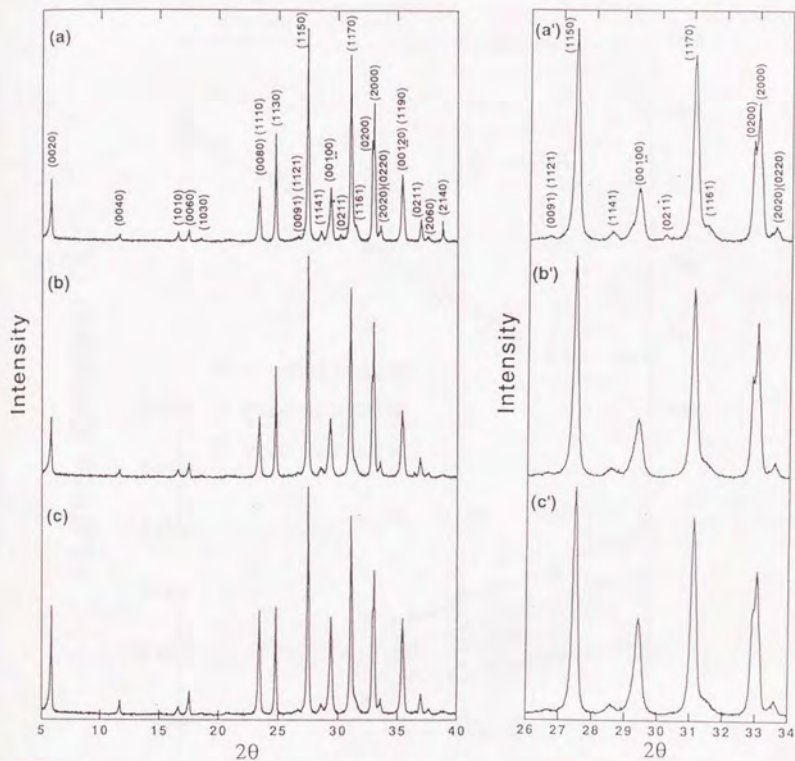


図 3. 4. 2 空气中及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$

$\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ における X 線回折パターン

(a) 空气中 1183 K 焼結、(b) Ar 中 1093 K 焼結

(c) Ar 中 1113 K 焼結

(a') ~ (c') は (a) ~ (c) における $\theta = 26 \sim 34$ の

拡大図

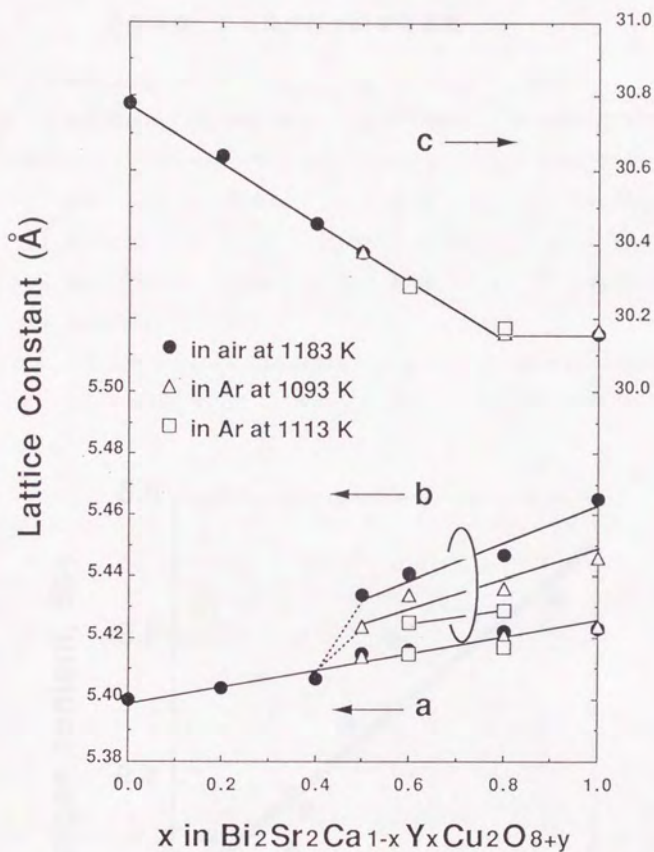


図3. 4. 3 空气中及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるxに伴う格子定数変化

表 3. 4. 1 空气中及び Ar 中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の酸素量、Bi 及び Cu の平均価数

sintering condition		Bi valency	Cu valency	oxygen content
(a)	air (at 1183 K)	3.03	2.11	8.44
(b)	Ar (at 1093 K)	2.99	2.06	8.35

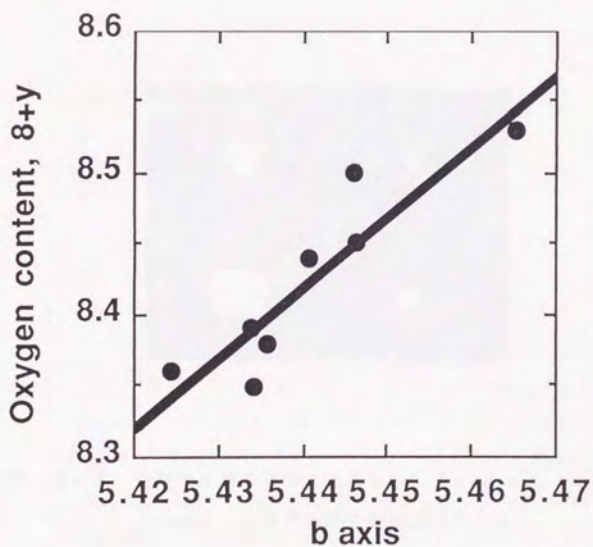


図 3. 4. 4 斜方晶 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における b 軸長と酸素量

変調がBi-O層の過剰酸素により生じていると仮定すると、Biの価数は変調周期の増加と共に減少するはずである。図3. 4. 5は、大気中1183KとAr中1093Kで焼結された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料に対する電子線回折パターンを示す。ここで、回折パターンは、2212構造において変調を無視した基本反射回折パターンで指数づけされている。基本反射に加えて、変調構造の存在を示す超格子スポットが b^* 軸に沿って見いだされた。変調周期(m)は前節と同様にして求めた。大気中及びAr中で焼結された $x=0.6$ の組成は各々4.4b及び4.5bの変調周期であることがわかる。(図3. 4. 5(a)と(b)を参照) 過剰酸素が減少したとき、変調周期mは増加している。この結果はBi-O層の過剰酸素を考える山本らのモデルを支持しているようである。これは、また、Biの価数変化と一致しており、過剰酸素イオンがBi-O層中に存在すると考えられ、Biの価数が変調周期に関連していることを強く示唆している。

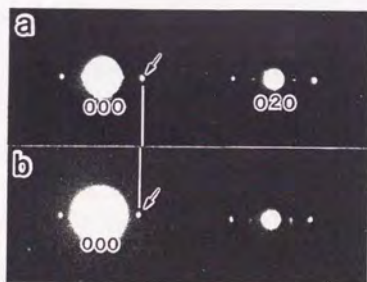


図3. 4. 5 空気中及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における電子線回折パターン
(a) 大気中1183K焼結 (b) Ar中1093K焼結

図3. 4. 6は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の試料の酸素量を示している。どちらの系の酸素量ともxの増加と共に単調に増加していた。この結果は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるCaサイトのY置換と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるSrサイトのLa置換が同等の効果を生ずることを意味している。

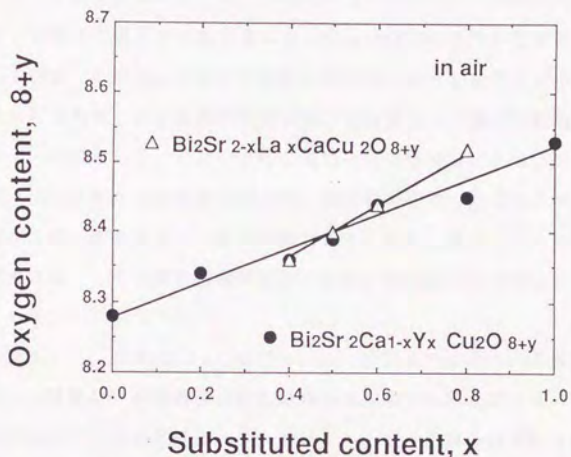


図3. 4. 6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるxに伴う酸素量の変化

3. 4. 4 考察

まずはじめにSrサイト及びCaサイトへの置換効果と酸素不定比性の関係について考察する。Srを含まないBi系超伝導体の不定比性と変調構造についてはすでに述べたように、焼成酸素分圧や組成によらずいつも変調周期は9bであった。Bi-O層の過剰酸素がこれらの化合物における変調構造に対する主な理由であるとすると変調周期は酸素量によって影響されるであろう。しかし、この過剰酸素説ではこれらの化合物の変調周期を説明する事はできない。Wuらによる走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の局所的な電子構造及び結晶構造についての検討結果¹⁰⁾は、Bi-O層以外に過剰酸素が存

在する可能性を指摘した。まず彼らは、*as-grown*の単結晶 ($T_c = 85$ K) から酸素を 673 K での真空アニール ($P = 10^{-3}$ Torr) により抜いていき、673 K で 30 時間の真空アニールにより非超伝導体を得た。この超伝導体と非超伝導体の STM 像は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 超伝導体において特徴的な一次元の変調構造を示し、両試料から類似した原子像が得られた。彼らは、酸素量 ($8+y$) を減少させた時、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における超伝導の消滅が、Bi-O 層から酸素が失われるよりも Cu-O 面の近傍から失われているためであると報告している。これらの結果と先に述べた Sr を含まない Bi 系超伝導体の酸素不定比性に関する検討結果から、結晶構造上の過剰酸素の入るサイトとして Bi-O 層と Cu-O 面の近傍の二つの異なる位置があると考えられる。それ故、酸素不定比性の起源を考える上で、結晶構造中でこの二つのサイトの過剰酸素が独立に変化すると考える事が可能となる。実際、表 3. 4. 1 と図 3. 4. 5 の結果は両サイトの過剰酸素が温度と酸素分圧に依存して変化している事を示唆している。

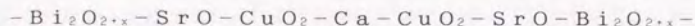
この描像に基いて、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の Ca サイトへの Y 置換と Sr サイトへの La 置換による結晶構造変化の違いを説明する事を試みる。電気的中性条件から Ca サイトへの Y 置換と Sr サイトへの La 置換のいずれも以下の効果 (1) と (2) を生じるであろう。:

- (1) 結晶格子中への過剰酸素イオンの導入
- (2) Bi 及び Cu 両イオンの還元 (電子の導入)

これらの効果は同時に起こるのであり、また、両者の効果の生じる割合も変化するであろう。図 3. 4. 6 の実験結果は、一見すると効果 (1) を支持しているようである。そこで、次に過剰酸素イオンの存在位置を具体的に考えてみる。

まず最初に、山本らによって報告されたリートベルト解析の結果⁸⁾ から、過剰酸素の起源として Bi-O 層中に過剰酸素イオンが存在する事が考えられる。彼らのモデルは図 3. 4. 5 に示したように Bi 価数の減少に伴い変調周期が増加するという結果から支持される。しかし、Ca サイトへの Y 置換と Sr サイトへの La 置換に伴う構造変化に関する差異を説明する事はできない。次に、結晶構造中で各イオンの位置を考えてみる。X 線回折から Cu-O 面間に Ca^{2+} イオンが存在し、Cu-O 面と Bi-O 面の間に Sr^{2+} イオンが存在することが見い

出されている。それ故、擬正方晶構造のc軸に沿って理想的な積層構造は、



と考えられる。すなわち、この理想構造は、Cu-O面近傍のCaイオンの廻りが空いていることを示唆している。過剰酸素の一部がCaシート中の空いているサイトを占めると仮定すると、CaサイトへのY置換はCaシート中の空いているサイトに直接過剰酸素を導入し、SrサイトへのLa置換は空いたサイトに酸素を導入する際に、Cu-O面との電子のやりとりを介して酸素を導入すると考えられる。このモデルはY置換に伴う過剰酸素(O_i^{2-})イオンと Ca^{2+} サイト上の Y^{3+} イオン($Y_{Ca^{2+}}$) (この置換はCaサイトに過剰な正電荷(+1価)が存在する事を意味する)との間にクーロン相互作用を生じることを意味している。しかし、La置換においては、Caサイトに過剰の正電荷を発生せず、ランダムに過剰酸素イオンを導入し得るであろう。それ故、酸素不定比性によって生じる構造変化の起源として、過剰酸素イオンとYイオンとの間での会合(例えば、($Y_{Ca^{2+}}-O_i^{2-}-Y_{Ca^{2+}}$)や($Y_{Ca^{2+}}-O_i^{2-}$)など)を生じるというモデルを考える事ができる。すなわち、過剰酸素イオンの存在し得る可能なサイトとしてBi-O層内とCu-O面近傍の二つを考え、変調周期の変化にはBi-O層の過剰酸素が関係し、結晶構造変化にはCaサイトに置換されたYイオンとCa層の空いているサイトに導入された過剰酸素イオンとのクーロン相互作用が関係していると考えられるであろう。

3. 4. 5 まとめ

本研究から $Bi_2(Sr, Ca, Ln)_3Cu_2O_{8+y}$ の結晶構造変化に及ぼす酸素不定比性の影響について以下のような結果が得られた。

(1) 大気中またはAr中で焼結された $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ のX線回折パターンは過剰酸素の減少がオルソロンピステイアの減少(斜方晶から正方晶への結晶構造変化)を誘発することを示していた。

(2) 上記の結果を説明するために、 $Bi_2Sr_{2-x}La_xCaCu_2O_{8+y}$ の結果との比較から過剰酸素イオンの存在し得る可能なサイトとしてBi-O層内とC

u-O面近傍のCaイオンの回りの二つが考えられた。このモデルは過剰酸素イオンとYイオンとの間での会合（例えば、 $(Y_{Ca^{2+}}-O_{1/2}-Y_{Ca^{2+}})$ や $(Y_{Ca^{2+}}-O_{1/2})$ など）が酸素不定比性によって生じる構造変化の起源であることを示唆していた。

(3) 還元処理により酸素量が減少すると、 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ における変調周期は増加した。この結果はBi-O層中の過剰酸素モデルを支持していた。

文 献

- 1) Y. Koike, Y. Iwabuchi, S. Hosoya, N. Kobayashi, and T. Fukase, *Physica C* 159(1989)105.
- 2) M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi, and S. Takekawa, *Jap. J. Appl. Phys.* 27(1988)L833.
- 3) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morriesy, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhury, and A. W. Sleight, *Science* 239(1988)1015.
- 4) J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud, and D. Hwang, *Phys. Rev. B* 37 (1988)9382.; P. Bodet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. L. Tholence, and D. Tranqui, *Physica C* 156(1988)189.
- 5) R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Pose, L. W. Finger, L. G. Hadjidakos, D. R. Weblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. L. Huang, L. Gao, J. Bechtold, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 60(1988)1174.
- 6) T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakaki, and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28(1989)L112.
- 7) Y. Inoue, Y. Shichi, F. Munakata, and M. Yamanaka, *Phys. Rev. B* 40 (1989)pp.7307.
- 8) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, and F. Izumi, *Phys.*

Rev. B 42(1990)4228.

- 9) X. L. Wu, Z. Zhang, Y. L. wang, and C. M. Lieber, Science 248(1990) 1211.
- 10) X. L. Wu, Y. L. wang, Z. Zhang, and C. M. Lieber, Phys. Rev. B 43(1991)8792.
- 11) K. Kurusu, H. Takami, and K. Shintomi, Analyst 114(1989)L1341.

3. 5 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 固溶体における変調構造 と酸素不定比性

3. 5. 1 はじめに

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ では、変調周期は $x=0.0$ で4.8bと
いう不整合な周期から、 x の増加と共に $x=1.0$ で4.0bという整合な周期
に減少し、変調構造のドメイン構造は、 x が0.8から1.0の組成範囲で見い
だされている。¹⁾このような変調構造の起源に関する構造モデルもいくつか報告
されている。²⁻⁴⁾このような変調の有力な起源としてBi-O層に存在する過剰
酸素が考えられている。また、X. L. Wuらは、⁵⁾ $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}$
 $\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ のBi(Pb)-O層に対して、走査トンネル分光による構造解析を
行い、これらの結果から過剰酸素はBi(Pb)-O層に存在することが指摘さ
れ、この結論は、Bi-O層内の過剰酸素説を支持していた。

本節では、前節に引き続きBi-2212銅酸化物超伝導体の結晶構造に及ぼ
す酸素不定比性について、特に変調構造に注目して検討した結果について述べる。

3. 5. 2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の試料
は前節と同様に合成された。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料は、二つの異
なる条件で焼結した。ひとつは大気中1133Kから1203Kのまで温度領域
で焼結した後、200K/hの冷却速度で室温まで降温するという条件であり、
もう一つはAr中1093Kで焼成された後、同じ雰囲気下で500K/hの冷
却速度で室温に降温するという条件である。ペレットは大気中1181Kで30
時間本焼成された。SrサイトのLa置換とCaサイトのY置換を比較するため
に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の試料が合成された。この試料は大気中
1133Kで焼結され、200K/hの冷却速度で室温まで降温するという条件
で作製された。全ての試料はX線回折により単一相であることを確認した。また、
変調構造は電子線回折により観察した。電子線回折用の試料は焼結された直方体
を粉碎して作製された。BiとCuの両者のみかけ価数と酸素量は固体中の化学
状態を溶液中でも維持すると仮定してクーロメトリー法により求めた。⁶⁾

3. 5. 3 結果及び考察

大気中1183KとAr中1093Kで焼結された2つのタイプの試料における酸素量とBi及びCuの価数をクーロメトリー法によって決定し、これらの結果を図3. 5. 1と表3. 5. 1に示した。実際に、大気中1183Kで焼結された試料よりAr中1093Kで焼結されたものの方が酸素量は少なくなっていた。さらに、大気中で焼結された試料よりAr中で焼結されたものの方が、Biの価数は小さくなっていた。

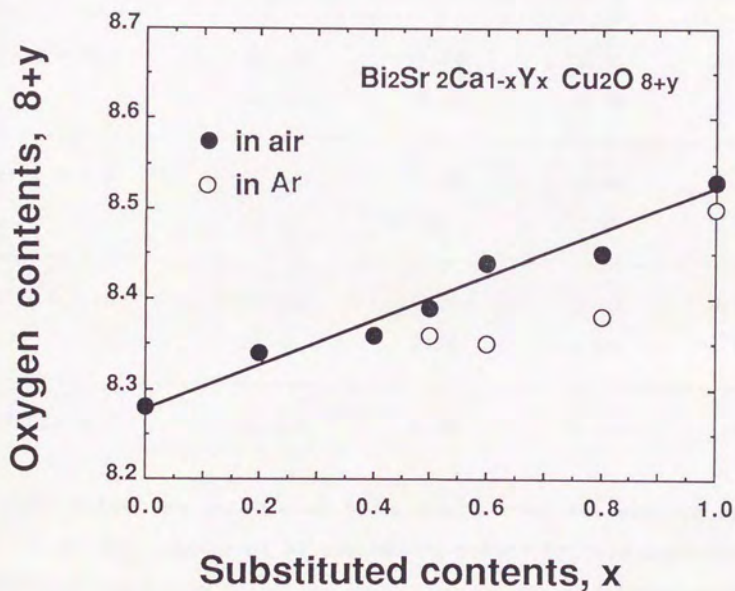


図3. 5. 1 空気及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における x の変化に伴う酸素量変化

表 3. 5. 1 空気及び Ar 中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ の焼成条件、Bi 及び Cu の平均価数、酸素量

composition	sintering condition	Bi valency	Cu valency	oxygen content
(a) $x = 0.5$	in air	3.04	2.10	8.39
	in Ar	3.02	2.09	8.36
(b) $x = 0.6$	in air	3.03	2.11	8.44
	in Ar	2.99	2.06	8.35
(c) $x = 0.8$	in air	2.99	2.06	8.45
	in Ar	(3)	1.98*	8.38
(d) $x = 1.0$	in air	2.99	2.04	8.53
	in Ar	3.00	2.00	8.50
(e) La0.5	in air	3.06	2.09	8.40

* This value was calculated for assuming that the valency of Bi is +3, as the valency of Bi was not determined by this coulometric titration technique under the condition in the existence of Cu^{2+} ions.

変調がBi-O層の過剰酸素により生じていると仮定すると、Biの価数は変調周期の増加と共に減少するはずである。図3.5.2. から図3.5.5は、大気中1183KとAr中1093Kで焼結された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料 ($x=0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) に対する電子線回折パターンを示す。

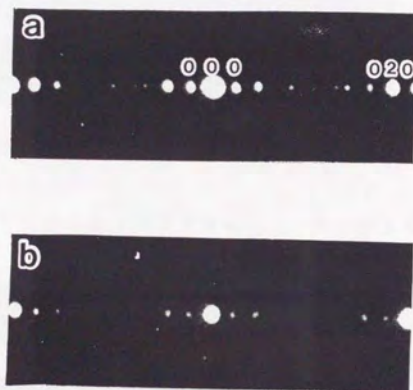


図3.5.2 空気及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電子線回折パターン
(a) 大気中1183K焼結 (b) Ar中1093K焼結



図 3. 5. 3 空気及び Ar 中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電子線回折パターン
(a) 大気中 1183 K 焼結 (b) Ar 中 1093 K 焼結



図 3. 5. 4 空気及び Ar 中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電子線回折パターン
(a) 大気中 1183 K 焼結 (b) Ar 中 1093 K 焼結

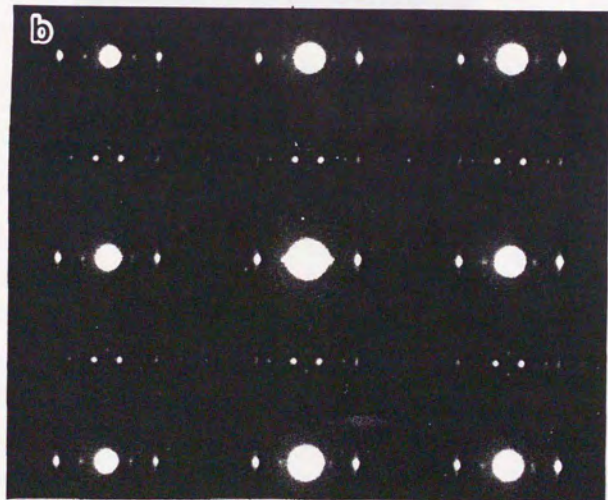
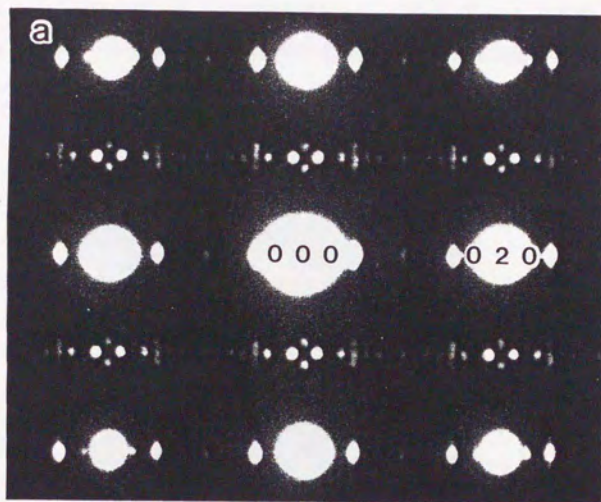


図3. 5. 5 空気及びAr中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Y}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ の電子線回折パターン
 (a) 大気中1183K焼結 (b) Ar中1093K焼結

図3. 5. 6に、斜方晶の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と正方晶の $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の電子線回折パターンの比較を示す。入射ビームはいずれも c^* 軸に平行に入射された。ここで、回折パターンは、 2212 構造において変調を無視したときの基本反射回折パターンで指数づけされている。

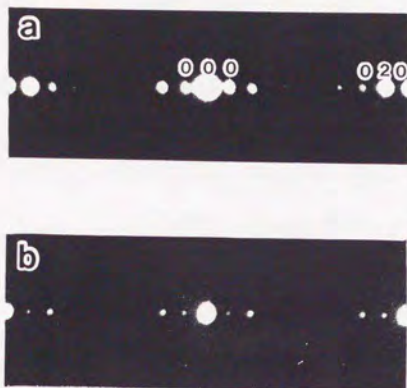


図3. 5. 6 空気で焼成された (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ の電子線回折パターンの比較

基本反射に加えて、変調構造の存在を示す超格子スポットが b^* 軸に沿って見いだされた。大気中及びAr中で焼結された $x=0.5$ の組成は各々 $4.4b$ 及び $4.5b$ の変調周期であることがわかる。(図3. 5. 2 (a)と(b)を参照)同様に $x=0.6$ においても各々 $4.2b$ 及び $4.4b$ であり(図3. 5. 3 (a)と(b)を参照)、 $x=0.8$ においても各々 $4.0b$ 及び $4.2b$ (図3. 5. 4 (a)と(b)を参照)であった。さらに、 $x=1.0$ においてはいずれの焼結条件においても同じ $8.0b$ の変調周期を持っていた。(図3. 5. 5 (a)と(b)を参照)また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ も $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と同じ変調周期 $4.4b$ を示し同様な変調構造を有していることがわかる。(図3. 5. 6 (a)と(b)を参照)これらの試料における変調周期を表3. 5. 2に示す。

表 3. 5. 2 空气中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$
と $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{La}_{0.5}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ の変調周期

composition	sintering condition	modulation period
(a) $x = 0.5$	in air	4.4b
	in Ar	4.5b
(b) $x = 0.6$	in air	4.2b
	in Ar	4.4b
(c) $x = 0.8$	in air	4.0b
	in Ar	4.2b
(d) $x = 1.0$	in air	8.0b
	in Ar	8.0b
(e) $\text{La}_{0.5}$	in air	4.4b

これらの結果は、SrのLa置換とCaのY置換が変調構造に対して同様な効果を及ぼしていることを示している。過剰酸素が減少したとき、変調周期 m は増加していることが分かる。この結果はBi-O層の過剰酸素を考える酸素過剰モデルを支持しているようである。これはまたBiの価数変化と一致しており、過剰酸素イオンがBi-O層中に存在することを示唆している。しかし、Biの価数が変調周期に関連していることを強く示唆しているにもかかわらず、Bi-O層の過剰酸素イオンモデルを用いて、Y置換量の増加に伴う変調周期の変化を

説明することは難しい。

他のモデルはX線回折結果から考えられている。^{7,8)} このモデルは、Bi-Oの結合距離がCaまたはSrイオンを収納するのに小さすぎるので、金属イオンの原子位置で最も大きな歪がBi-O面で生じ、そのためCu-O面を含んだすべての面に捻りを生じさせていることを示唆している。すなわち、変調がペロブスカイト層におけるミスマッチから生じる格子歪によって生じる可能性があるということである。このように考えると、ユニットセルのa軸長及びb軸長は面内のCu-O結合の長さを代表しているであろう。Biイオンは下のCu-O面と共通の酸素イオンを介してつながっており、Cu-O結合とより強く結び付いている。そのため、Bi-O面はCu-O面によって引き伸ばされ、結晶構造の適合性を改善するために歪むであろう。Bi-O結合はむしろ短いので、Cu-O面を収納するために引き伸ばされ、捻りが生じるであろうし、同時に発生した歪場は結晶全体に影響を及ぼすであろう。

もう一つのモデルは、走査トンネル顕微鏡の観察に基づいてKirkらによって提案されている。⁹⁾ Bi-Oの結合長は下のCu-Oによって歪まされた結合距離をより良く適合させるために引き伸ばされ捻られている。この場合、Bi-O結合が引き伸ばされるのはエネルギー的に好ましくないので、Biをひとつ飛ばして、その結果、原子の欠損した領域が生じるというモデルを考えている。さらに、彼らはBiイオンの欠損が変調周期に関係する可能性を指摘している。しかし、このモデルは酸素不定比性や置換による変調周期の変化を簡単に説明することが出来ない。

これまで述べてきたように、実際の結晶構造において生じている変調構造は、過剰酸素や、結晶構造中の格子歪などの単純なモデルでは説明することができない。これまで得られている結果を基に考えると、Bi-O面の過剰酸素と結晶構造中の格子歪が複合し変調構造を発現させているという複合モデルが最も妥当なものであると思われる。

3.5.4 まとめ

本研究からBi-2212銅酸化物超伝導体の変調構造に及ぼす酸素不定比性の影響について以下のような結果がえられた。

(1) 還元処理により酸素量が減少すると、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における変調周期は増加した。この結果はBi-O層中の過剰酸素モデルを支持していた。しかし、このBi-O層中の過剰酸素モデルを用いてY置換量増加に伴う変調周期の変化を説明することは困難であった。

(2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ に対するSrサイトのLa置換とCaサイトのY置換が変調構造に対して同様な効果を及ぼしていることが明かとなった。

文 献

- 1) Y. Inoue, Y. Shichi, F. Munakata, and M. Yamanaka, Phys. Rev. B 40 (1989)pp.7307.
- 2) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, and F. Izumi, Phys. Rev. B 42(1990)4228.
- 3) Y. Le Page, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon, and P. Barboux, Phys. Rev. B 40(1989)6810.
- 4) E. A. Hewat, J. J. Capponi, and M. Marezion, Physica C 157(1989) 502.
- 5) X. L. Wu, Z. Zhang, Y. L. Wang, and C. M. Lieber, Science 248(1990) 1211.
- 6) K. Kurusu, H. Takami, and K. Shintomi, Analyst 114(1989)L1341.
- 7) S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakamura, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp Jr., and W. F. Peck, Phys. Rev. B 38(1988)893.
- 8) Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M. A. Subramanian, and A. W. Sleight, Science 241(1988)954.
- 9) M. D. Kirk, J. Nogami, A. A. Baski, D. B. Mitzi, A. Kaptulnik, T. H. Geballe, and C. F. Quate, Science 242(1988)1673.

3. 6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における熱電能と酸素不定比性

3. 6. 1 はじめに

酸化物超伝導体の熱電能については、輸送現象を理解する為の一助として多くの研究がなされてきた。この中でもBi系銅酸化物超伝導体においては、他の銅酸化物超伝導体と比べていくつかの特徴的挙動が報告されている。¹⁻⁴⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 焼結体についての熱電能の測定結果は、単結晶の結果と類似した挙動を示し、超伝導を示す温度付近から室温まで正のゼーベック係数(S)を示す。さらに、温度の上昇に伴いゼーベック係数(S)は500K付近まで減少が続く。しかし、より高温では符号が負に転じる。また、超伝導遷移温度付近の温度領域でゼーベック係数は正の極大値を持つ。しかし、この結果とは対比的にRaoらの結果は、⁴⁾ゼーベック係数が超伝導遷移温度 T_c 以上の温度領域でもいつも負のままであることを示していた。また、CaサイトのY置換に伴う酸素量の増加とともに、ゼーベック係数が正の極大値をとる温度が上昇していくことも報告されている。このように同じ組成でも試料が異なるとゼーベック係数の符号が全く違う振る舞いをする。この原因として最も考えられるものが、これまでに述べてきたように試料の合成条件の違いによる酸素量の変化である。そこで、Bi系銅酸化物超伝導体の輸送現象を理解する上で熱電能に対する酸素不定比性(酸素量の変化)の影響を調査することが重要となってくる。

本節では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 系の熱電能に対する酸素不定比性の影響を調査し、あわせて輸送現象におけるCaサイトへのY置換効果についても検討する。

3. 6. 2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料は、二つの異なる条件で焼結した。ひとつは大気中1133Kから1203Kまでの温度領域で焼結した後、200K/hの冷却速度で室温まで降温するという条件であり、もう一つはAr又は N_2 中で1093K又は1073Kで焼成した後、同じ雰囲気下で500K/hの冷却速度で室温に降温するという条件である。これらの全ての試料はX線回折により単一相であることを確認した後、熱電能の測定を行った。熱電能はゼーベック係数

を25 Kから310 Kまで測定する事により評価した。温度と温度勾配はSiダイオードセンサーと二組の銅/コンスタンタン熱電対を用いて測定された。BiとCuのみかけの価数と酸素量は固体中の化学状態が溶液中でも維持されると仮定してクーロメトリー法により求めた。⁵⁾

3. 6. 3 結果

超伝導を示す $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料 ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5$) のゼーベック係数の測定結果を図3. 6. 1に示す。

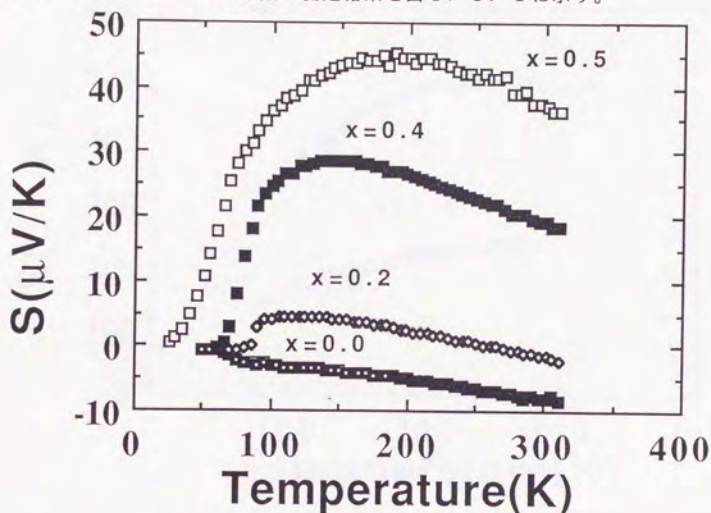


図3. 6. 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5$) におけるゼーベック係数 S の温度依存性

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ($x=0.0$) のゼーベック係数は、310 Kから T_c までの温度領域で負であり、その値は温度の増加と共に単調に減少した。これは、この試料における常伝導状態の輸送特性が金属的であることを示唆している。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料のゼーベック係数は、室温付近では負の値を示すが、270 K付近から正の値に転じ、温度の増加と共に単調に減少し、 T_c まで正の値のままであった。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2$

O_{8+y} ($x=0.4$) と $Bi_2Sr_2Ca_{0.5}Y_{0.5}Cu_2O_{8+y}$ ($x=0.5$) の結果は、310 K から T_c までの温度範囲で正の値を示していた。 T_c 以上でのゼーベック係数の挙動は $x=0.0$ の試料を除いて全ての試料でブロードな極大値を持ち、温度の上昇と共に単調に減少していった。

次に、反強磁性絶縁体である $Bi_2Sr_2Ca_{0.2}Y_{0.8}Cu_2O_{8+y}$ ($x=0.8$) と $Bi_2Sr_2YCu_2O_{8+y}$ ($x=1.0$) におけるゼーベック係数の測定結果を図 3.6.2 に示す。

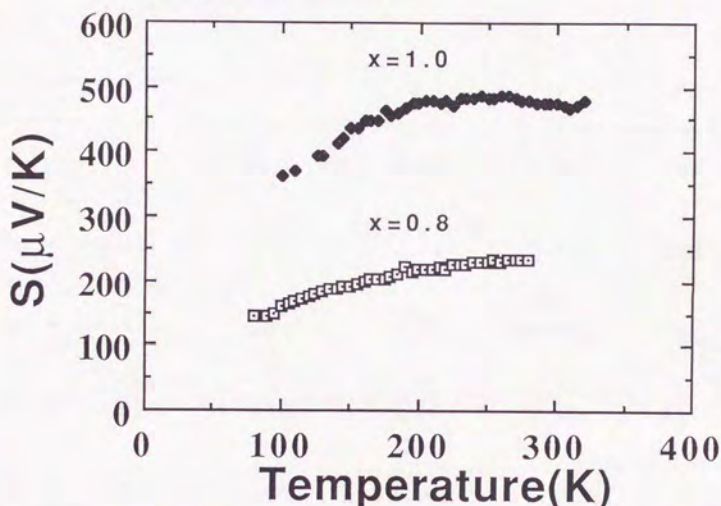


図 3.6.2 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ ($x=0.8, 1.0$) におけるゼーベック係数 S の温度依存性

この二つの試料に対するゼーベック係数は、温度の上昇と共に、増加している。以前、 $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ において Neel 点付近でゼーベック係数は大きな異常を示すことが報告されていた。⁶¹しかし、Neel 点付近でのその様な異常は、これらの試料では見られなかった。 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ 試料における Cu の酸化状態はクーロメトリー滴定を用いて決定された。表 3.6.1 に、 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ での Cu の平均価数 (p)、Bi の平均価

数 (q)、及び酸素量 (8+y) の測定結果をまとめた。ここで酸素イオンの価数は-2価と仮定して結果を求めた。また、直流帯磁率から求めた超伝導遷移温度 (T_c^{DC}) も表3. 6. 1に合わせて示した。これらの試料の超伝導特性は、CaのY置換に顕著に依存することがわかる。

表3. 6. 1 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ のCuの平均価数 (p)、Biの平均価数 (q)、酸素量 (8+y)、直流帯磁率から求めた超伝導遷移温度 (T_c^{DC})

composition	p	q	8+y	T_c^{DC}
(a) x = 0.0	2.16	3.12	8.28	76K
(b) x = 0.2	2.15	3.09	8.34	86K
(c) x = 0.4	2.10	3.06	8.36	76K
(d) x = 0.5	2.10	3.04	8.39	66K
(e) x = 0.8	2.06	2.99	8.45	--
(f) x = 1.0	2.04	2.99	8.53	--

$Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ のゼーベック係数における酸素不定比性の影響を検討するために、空气中で焼成された試料を粉碎混合後、Ar又は N_2 中で1073K又は1093Kで72時間還元した。その様にして得られた $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ (x=0.0, 0.5, 0.8) に対するゼーベック係数の温度依存性を図3. 6. 3に示す。また、表3. 6. 2に、 $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ (x=0.0, 0.5, 0.8) でのCuの平均価数 (p)、Biの平均価数 (q)、酸素量 (8+y) の実験結果をまとめた。x =

料については、Cuの価数が+2価より小さいと滴定からは決定できないためBiの価数は+3価と仮定して求めた。

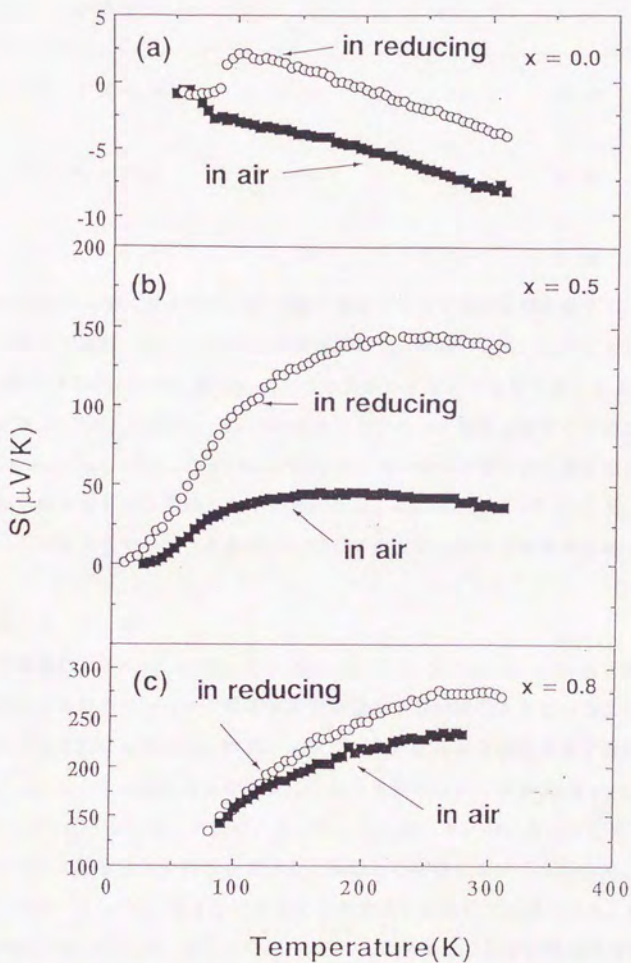


図3.6.3 還元雰囲気中で合成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ ($x = 0.0, 0.5, 0.8$)におけるゼーベック係数Sの温度依存性

表 3. 6. 2 還元雰囲気中で合成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$
 ($x=0.0, 0.5, 0.8$) の Cu の平均価数 (p)、
 Bi の平均価数 (q)、酸素量 ($8+y$)

composition	p	q	$8+y$
(a) $x = 0.0$	2.10	3.05	8.15
(b) $x = 0.5$	2.09	3.02	8.36
(c) $x = 0.8$	1.98	3.00	8.38

還元の度合いが大きくなると共に酸素量即ち Cu の酸化状態が低下し、それと共にこれらの試料のゼーベック係数は増加した。特に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ における Tc^{DC} は、還元により 76 K から 87 K に上昇した。さらに、還元された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ におけるゼーベック係数と空气中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対するゼーベック係数は、温度変化と共に符号が反転するという類似した挙動を示した。これは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ に対するゼーベック係数が主に Cu の価数に相関する事を示唆している。

3. 6. 4 考 察

まず最初に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の両試料とも負のゼーベック係数を有する温度領域が存在するという事を指摘しておかなければならない。特に、 $x=0.0$ の試料は全温度領域を通して負である。しかし、Tamegai らは、⁷⁾ ホール係数の符号は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0$) の試料について正であることを報告している。類似した符号についての結果が、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ に対する Uher らの結果⁸⁾ においても見られた。温度の上昇と共に $\text{La}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_4$ のゼーベック係数は、正から負に符号が変化し、また、ある一定温度では、ゼーベック係数は Sr 置換量の増加と共に増加していた。このことから彼らは、正のホール係数と負のゼーベック係数が、一種類以上のキャリアの寄与によるものであることを指摘した。さらに、彼らは、高濃度の

Srで置換された $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超伝導体のキャリアが超伝導を担っている比較的動きやすいホールと幾らか重い電子から成っているという考えを提案した。一般に、ツーバンドモデルにおけるゼーベック係数とホール係数は、標準的な式

$$S = \frac{\sigma_1}{\sigma} S_1 + \frac{\sigma_2}{\sigma} S_2 \quad (3.6.1)$$

と

$$R_H = \left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^2 R_{H1} + \left(\frac{\sigma_2}{\sigma}\right)^2 R_{H2} \quad (3.6.2)$$

で表される。ここで、 σ は全伝導度 ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$) であり、 σ_i は i バンドにおける伝導度を表す。式における重みファクターから、重いキャリアはホール係数よりゼーベック係数に大きく貢献することが分かる。また、重い電子のキャリア移動度は通常大きなエネルギー依存性を示すので重い電子に対するゼーベック係数 S_i は一般的に大きいという結果からもこの考え方が支持される。つまり、軽いホールがホール係数を支配するにも関わらず、重い電子がゼーベック係数に寄与できるということである。このモデルに基づいて、Uherらは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超伝導体における電子的な輸送特性を説明している。一般に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 系において、 y の値が正であるので、Cu-O面にホールが導入されていると考えられている。^{11,12)} 幾人かの研究者は¹³⁻¹⁵⁾、この試料の T_c が 1073K から液体窒素中にクエンチする事により上昇し、その際、酸素量の減少と共にCu-O面内のホール濃度の減少が生じる事を報告している。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ($\text{Ln} = \text{希土類元素}$) において、置換量が少ない組成領域では、置換量 x の増加と共に T_c が向上し、 Ca^{2+} の Ln^{3+} による置換がCu-O面でのホール濃度の減少を生じさせることも報告されている。

^{16,17)} 実際、大気中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ ($T_c^{\text{DC}} = 76\text{K}$) におけるCu価数は、還元された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料 ($T_c^{\text{DC}} = 87\text{K}$) と大気中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料 ($T_c^{\text{DC}} = 86\text{K}$) よりも大きい。このことは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料が、オーバードープ領域にある試料であることを示唆している。そこで、これらの結果に基づ

いて、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同様に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料においても二種類以上のキャリアが存在するのではないかと考えられる。

最近、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ についての系統的な光電子分光及びX線吸収の研究から、¹⁸⁾高温超伝導体におけるフェルミ液体状態は、バンド構造から予想されるような単純な一電子状態ではなく、不純物単位の種類であることが明瞭に示された。このような”不純物単位”は、midgap状態¹⁹⁾と呼ばれ、バンドモデルで考えれば、O 2pのホール軌道と空いたCu 3d軌道の間で強く混成している状態であると考えられる。このことは、マルチバンドモデルが高温超伝導体の輸送現象を記述するのに適当ではないことを示唆しており、ゼーベック係数の挙動を説明するために考えられたツーバンドモデルによる解釈とは対照的である。ここで、ゼーベック係数の挙動を含む輸送現象を、midgap状態でのキャリアの挙動を考えることにより説明されるかどうか検討してみる。

シングルバンドモデルを用いて、Newsら²⁰⁾及びKimら²¹⁾は、独立にホール係数 R_H を計算した。いずれの計算においても R_H の符号は正であった。よく知られているようにフェルミ液体におけるパラボリックなバンド構造においてホール係数 R_H は、

$$R_H = 1/ne \quad (3.6.3)$$

で表される。ここで、 n はキャリア濃度である。しかし、一般的にホール係数の符号は、キャリアのタイプよりもむしろフェルミ面の形状によって決定される。CuとOの軌道の混成のみがモデルハミルトニアンに含まれていると考えた時、 R_H は、ハーフフィールドの状態ではゼロになり、さらに、過剰のホールが付け加えられれば、符号は負に反転することがわかる。最近、Kubohらは、²³⁾帯磁率、ホール係数及び、ゼーベック係数の結果に基づいて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における電子状態について考察し、ホール係数及びゼーベック係数の符号の反転がファンホープ型の特異点が存在することによって生じる可能性を指摘した。もし、midgap状態のフェルミ面の形状が2D(二次元)的であるなら、一つ以上のファンホープ特異点が存在することになる。そして、フェルミ面がファンホープ特異点の近くに存在すれば、状態密度は、ある温度($T > 0$)でファン

ホーブ特異点の上下に広がって存在しているであろう。このような電子状態の模式図を図3. 4. 6に示す。

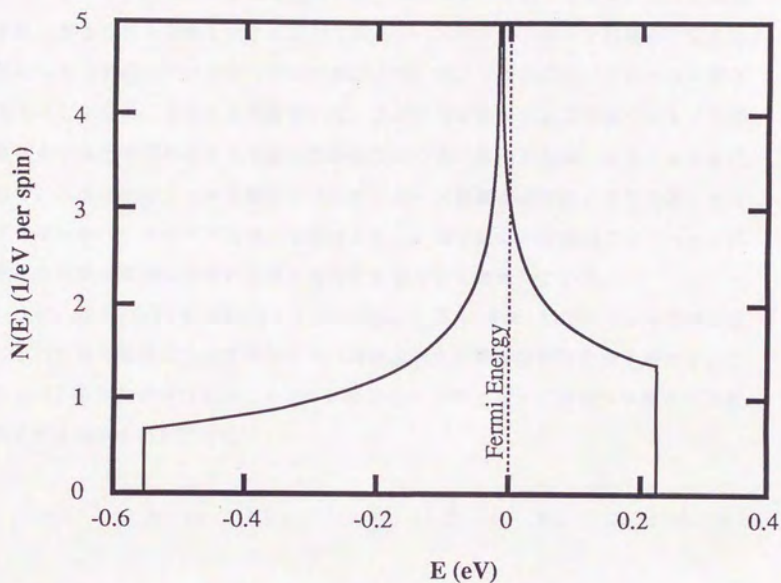


図3. 6. 4 ファンホーブ特異点を有したBi系超伝導体の電子状態モデル

一般に、金属系の拡散型の熱起電力は、Mottの式²⁴⁾

$$S = (\pi^2 k_B^2 T / |e|) \left. \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \right|_{E_F} \quad (3. 6. 4)$$

で表される。この式において、フォノンドラッグやマグノンドラッグの項は無視

されている。Sの符号は多数キャリアの符号を与え、Sの大きさは、フェルミレベルでの状態密度に比例する。Mottモデルにおいて、Sはホール又は電子のいずれのタイプにおいても、温度Tの増加と共に増加することを意味する。また、(3.6.4)式は、Sがある温度でのフェルミレベルのエネルギー微分に関係づけられることも意味している。フェルミレベルがファンホープ特異点の近くに存在していれば、ファンホープ特異点の上下に存在する状態のいずれもSに寄与することになる。この点を考慮すれば、Sの符号が負から正に温度やキャリア濃度により変化する事をうまく説明できるであろう。このことは、midgap状態で、二次元的なフェルミ面形状(ファンホープ特異点の有無)を考えることによりマルチバンドモデルを用いる事なしに、一電子近似の範囲内でゼーベック係数を含む輸送現象の特徴的挙動を説明できることを意味している。

次に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8+y}$ の両組成について測定結果について考察する。両組成とも半導体的挙動を示す事から、これらのSの温度依存性はフェルミレベルにモビリティギャップを持つ半導体又は材料に対するSの温度依存性²⁵⁾

$$S = (k_B / |e|) \left(\frac{\Delta}{T} + A \right) \quad (3.6.5)$$

に従うと考えられる。ここで、 Δ は有効ギャップエネルギーであり、Aは定数である。(3.6.5)式において、Sの大きさは温度Tの増加と共に減少する。しかし、これとは対照的に両組成について実験結果から得られる温度依存性は図3.6.2に示すように金属的挙動を示していた。最近、Jayaramらは、²⁶⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の半導体組成における電気伝導機構が、広範囲ホッピング伝導機構による事を報告した。そこで、広範囲ホッピング伝導を示す領域でのゼーベック係数を考えるとSの温度依存性は、

$$S = aT^{1/2} \quad (3.6.6)$$

で与えられる。²⁴⁾ここで、aは定数である。実際に、図3.6.2におけるSの温度依存性は(3.6.6)式に従っている。この結果と抵抗率の温度依存性の

結果は共に半導体領域の伝導機構が広範囲ホッピング伝導であることを示している。

3. 6. 5 まとめ

本研究から $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の熱電能に及ぼす酸素不定比性と置換効果の影響について検討し、以下のような結果が得られた。

(1) 大気中で焼結された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の S の測定結果から、310 K から T_c までの温度領域で負のゼーベック係数 S を持ち、温度の上昇と共に S の絶対値は単調に減少した。しかし、大気中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料のゼーベック係数は、室温付近では負であるが、温度を下げていくと 270 K 付近で符号が正に反転し、 T_c まで正のままであった。また、この時、値は温度の降下と共に単調に増加していった。さらに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の S の符号は、310 K から T_c までの測定範囲で正の値を示したままであった。

(2) 大気中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8+y}$ の両反強磁性絶縁体組成における S の値は、温度の上昇と共に増加していた。これらの結果から、これらの組成の電気伝導が、広範囲ホッピング伝導機構によって生じている事が考えられた。

(3) 還元条件下での焼成により、酸素量を変化させて作成された試料における測定結果から、ゼーベック係数の特徴的な挙動が、Cu の平均価数と相関があると考えられた。

(4) (1) と (3) の結果を説明するために、mid gap 状態についてフェルミ面形状 (ファンホープ特異点の有無) が二次元的であることを考えた。フェルミレベルがファンホープ特異点の近くに存在していれば、ファンホープ特異点の上下に存在する状態のいずれも S に寄与することになる。それ故、S の符号が負から正に温度やキャリア濃度により変化する事を説明できる。

文 献

- 1) M. F. Crommie, G. Briceno, and A. Zettl, Physica C162-164(1989)1397.

- 2) M. P. Boiko, V. G. Kantser, L. A. Konopko, and A. S. Sidorenko, *Physica C* 162-164(1989)506.
- 3) M. Pekala, and A. Pajaczowska, *Physica C* 156(1988)497.
- 4) C. N. Rao, T. V. Ramakrishnan, and N. Kumar, *Physica C* 165(1990)183.
- 5) K. Kurusu, H. Takami, and K. Shintomi, *Analyst* 114(1989)L1341.
- 6) F. Devaux, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, *Phys. Rev. B* 41(1990) 8723.
- 7) T. Tamegai, K. Koga, K. Suzuki, M. Ichihara, F. Sakaki, and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28(1989)L112.
- 8) C. Uher, A. B. Kaiser, E. Gmelin, and L. Walz, *Phys. Rev. B* 36(1990) 5676.
- 9) D. K. C. MacDonald, *Thermoelectricity*(Wiley, New York, 1962).
- 10) F. J. Blatt, *Physics of Electronic Conduction in Solids*(McGraw-Hill, New York, 1968).
- 11) K. Koyama, S. Kannon, and S. Noguchi, *Jap. J. Appl. Phys.* 28(1989) 1354.
- 12) N. Fukushima, H. Niu, and K. Ando, *Jap. J. Appl. Phys.* 27(1988)L790.
- 13) R. G. Buckley, J. L. Tallon, I. W. M. Brown, M. R. Presland, N. E. Flower, P. W. Gilberd, M. Bowden, and N. B. Milestone, *Physica C* 156 (1988)629.
- 14) T. Ishida, H. Mazaki, and T. Sakuma, *Jap. J. Appl. Phys.* 27(1988) L1626.
- 15) T. Ishida, *Jap. J. Appl. Phys.* 27(1988)L2327.
- 16) K. Koyama, S. Kannon, and S. Noguchi, *Jap. J. Appl. Phys.* 29(1990) L53.
- 17) H. Matsuyama, T. Takahashi, H. Katayama-yoshida, T. Kashiwakura, Y. Okabe, S. Sato, N. Kosugi, A. Yagishita, K. Tanaka, H. Fujimoto, and H. Inokuchi, *Physica C* 160(1989)567.
- 18) T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki, H. Fujimoto, M. Sato, and H. Inokuchi, *Phys. Rev. B*

- 39(1989)6636.
- 19) D. M. News, P. C. Pattnaik, and C. C. Tsuei, Phys. Rev. B 43(1991) 3075.
 - 20) J. H. Kim, and K. Levin, Phys. Rev. B 39(1989)11633.
 - 21) K. Levin, J. H. Kim, J. P. Lu, and Q. Si, Physica C 175(1991)449.
 - 22) K. Kubo, F. Munakata, K. Matsuura, and H. Yamauchi, Physica C 185-189(1991)1155.
 - 23) N. F. Mott, and E. A. Davis, Electronic Processes in Noncrystalline Materials, ", Clarendon, Oxford, (1979).
 - 24) H. Fritsche, Solid State Commun. 9(1971)1813.
 - 25) B. Jayaram, P. C. Lanchester, and M. T. Weller, Phys. Rev. B 43 (1991)5444.

3. 7 Bi-2212銅酸化物超伝導体における陽イオン置換と酸素不定比性

3. 7. 1 はじめに

本節では、これまで述べてきたBi-2212銅酸化物超伝導体の超伝導特性及び結晶構造への酸素不定比性の効果について検討された結果についてまとめ、さらに、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の結果を加え、陽イオン置換とそれに伴う酸素不定比性がBi系の超伝導特性及び変調構造にどのような影響を及ぼすか考察する。

3. 7. 2 実験方法

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 、及び $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (Ln , $\text{Ln}' = \text{La}$, Nd , Sm , Eu , Gd , Y , Pr) 焼結体試料は、通常の固相反応法を用いて作成された。試料の合成はこれまで述べてきた手順に準拠して行われた。全ての試料はX線回折により単一相であることが確認された。この各試料のBiとCuの見かけの価数と酸素量は固体中の化学状態が溶液中でも維持されと考えクーロメトリー法により求めた。¹⁾さらに、これらの試料の超伝導特性は帯磁率と電気抵抗率を測定することにより評価した。帯磁率の測定は交流帯磁率法を用い、この帯磁率の温度依存性からTcのオンセット温度を決定した。また、電気抵抗率は、直流四端子法を用い、ゼロ抵抗温度と抵抗率の温度依存性を測定した。さらに、変調構造を調査するために電子線回折による変調周期の決定を行った。

3. 7. 3 結果及び考察

図3. 7. 1に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料のTcのオンセット温度($T_c^{\text{on set}}$)、酸素量(8+y)、Cuの平均価数($p(\text{Cu})$)、Biの平均価数($q(\text{Bi})$)と変調周期(m)をまとめて示す。これらの結果は、超伝導はホール濃度に対応するCu-O面内の酸化状態 $p((\text{Cu}-\text{O})^{\text{+}})$ が0.1を越えて初めて出現することを示していた。また、Biの平均価数は、はじめY置換量xと共に単調に3.12から2.99まで減少するが0.8を越えると変化しなくなり、約3.0に固定される。この時、組成変化に伴う変調周期の変化

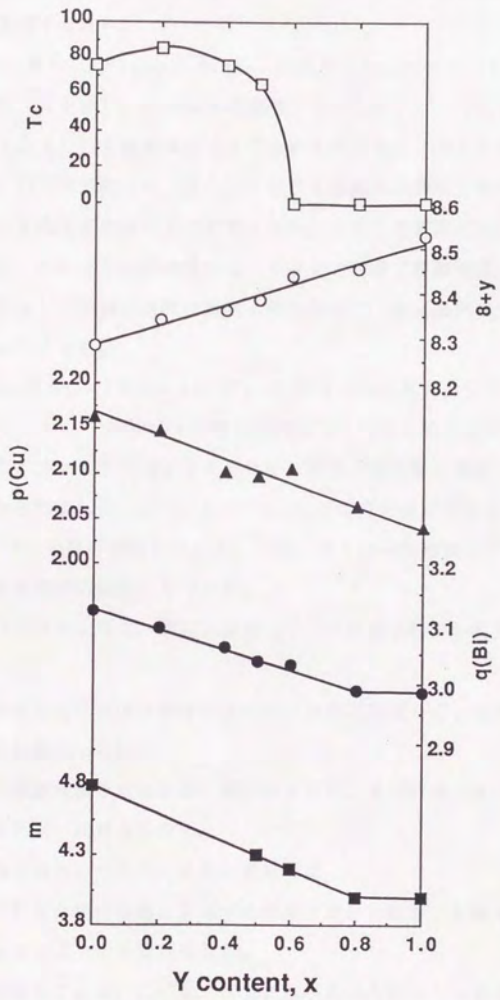


図3. 7. 1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の超伝導遷移温度 ($T_{c\text{ on set}}$)
 酸素量 ($8+y$)、Cuの平均価数 ($p(\text{Cu})$)、Biの平均
 価数 ($q(\text{Bi})$)、変調周期 (m)

はBiの平均価数の変化に対応して変化している。しかし、簡単な過剰酸素説²⁾でこの挙動を説明できない。

次に、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料のTcのオンセット温度($T_c^{\text{on set}}$)、酸素量($8+y$)、Cuの平均価数($p(\text{Cu})$)、(Bi、Pb)の平均価数($q(\text{Bi})$)と変調周期(m)をまとめて図3. 7. 2に示す。

(Bi、Pb)の平均価数($q(\text{Bi})$)はPb置換量の増加と共に単調に減少するが、Cuの平均価数はほとんど変化しない。一方、変調周期は置換により長周期化していき、ついにPb置換量が0.4以上の組成で変調構造が消失する。これはBi(Pb)-O層の過剰な酸素イオンの変化(酸素過剰説)でこの挙動を説明できるようである。

最後に、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 試料における結果を希土類元素(LnとLn')の平均イオン半径の関数としてまとめたものが、図3. 7. 3である。平均イオン半径が増加すると共に、試料の酸素量も増加し、同時に、Cuの平均価数も増加した。また、 $\text{Ln}' = \text{La}$ の場合を除けばCuの価数変化に対応して $T_c^{\text{on set}}$ の値も増加していた。一方、Biの平均価数は平均イオン半径に依存せず、変調周期も変化しなかった。

いままで述べてきたように、構造が類似した三つの酸化物群の結果を総合すると、

- (1) Tcの変化はCuの価数変化に非常に密接に関連しているが、Biの価数変化には相関しない。
- (2) Biの価数変化は変調構造と関連があるが、変調周期とBiの平均価数は単純に一対一に対応しない。

という結論が得られる。つまり、これらの結果は

- (3) BiとCuの酸化状態に関係する酸素イオンの数が、各陽イオンに付随して各々が変化するように見受けられる。

ということを示唆している。これは、すでに述べたようにBi-232銅酸化物超伝導体における過剰酸素イオンの存在可能な位置が結晶構造中に二つ存在するという考え方と矛盾しない。

また、これらの結果は、結晶構造が類似していても陽イオンの置換サイトが異なることにより酸素不定比性の挙動(BiとCuの平均価数変化)も異なっていく

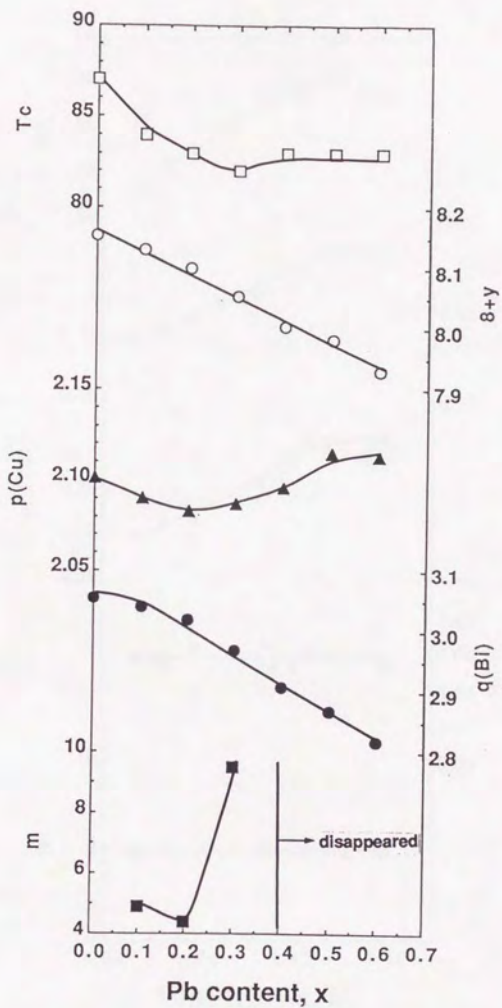


図3. 7. 2 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の超伝導遷移温度 ($T_c^{\text{on set}}$)、酸素量 ($8+y$)、Cuの平均価数 ($p(\text{Cu})$)、Biの平均価数 ($q(\text{Bi})$)、変調周期 (m)

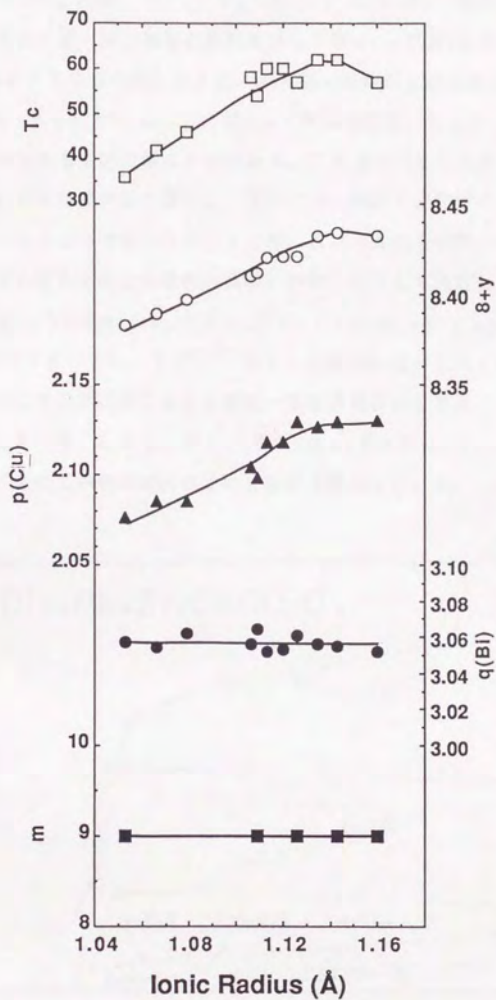


図 3. 7. 3 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.25}\text{Ln}'_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の超伝導遷移温度 ($T_c^{\text{on set}}$)、酸素量 ($8+y$)、Cu の平均価数 ($p(\text{Cu})$)、Bi の平均価数 ($q(\text{Bi})$)、変調周期 (m)

ることを意味している。実際、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ ではY置換と酸素不定比性により正方晶-斜方晶構造変化を示し、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ においてはPb置換量に伴い正方晶-斜方晶-単斜晶と構造変化していくが、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (第3章参照)では希土類イオンが変わっても構造は変わらず正方晶のままである。このように基本構造が同じでも、構成イオンが変われば結晶構造も変化し、それに伴い酸素不定比性の挙動や輸送現象も影響を受けることが予想された。そこで、次に、これらの酸化物について輸送現象がどの様に変化するのか電気抵抗率の挙動に注目して検討した。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の二つの試料においては、 T_c^{onset} はCuの価数の減少と共に低下し、この T_c の低下と共に常伝導状態における金属-半導体遷移が生じることは、これまでの結果が示している。しかし、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の結果 (図3.7.4)は、他の二系統の試料における挙動と異なっている。

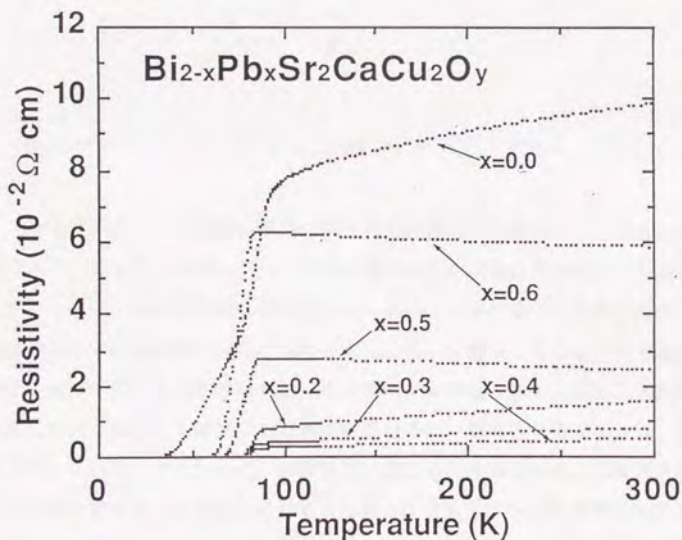


図3.7.4 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における抵抗率の温度依存性

そこで、この系の交流帯磁率から求めた T_c のオンセット温度 ($T_{c^{on\ set\ AC}}$)、抵抗率の温度依存性から求めた T_c のオンセット温度 ($T_{c^{on\ set\ R}}$) および、ゼロ抵抗温度 ($T_{c^{zero\ R}}$) を表3. 7. 1にまとめた。

表3. 7. 1 $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_1Cu_2O_{8+y}$ において交流帯磁率から求めた超伝導遷移温度 ($T_{c^{on\ set\ AC}}$)、抵抗率から求めた超伝導遷移温度 ($T_{c^{on\ set\ R}}$) 及びゼロ抵抗温度 ($T_{c^{zero\ R}}$)

x	0.0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
$T_{c^{on\ set\ AC}}$	87K	83K	82K	83K	83K	83K
$T_{c^{on\ set\ R}}$	89K	85K	83K	84K	86K	84K
$T_{c^{zero\ R}}$	33K	79K	77K	78K	64K	60K

T_c のオンセット温度はいずれの試料でもほぼ同じ値を示している。しかし、図3. 7. 4で明らかなようにこの系の電気抵抗率の温度依存性は、Pb置換量が0.4以下で金属的挙動を示すが、0.4以上では半導体的挙動を示す。また、結晶構造もPb置換量の変化と共に変化し、0.2付近で正方晶-斜方晶構造相転移があり、0.4付近で斜方晶-単斜晶構造相転移を示す。また、変調構造も上述したように、Pb置換と共に変調が緩和され、単斜晶である $x=0.4$ 以上で消失している。このことは、変調構造の緩和と結晶構造の変化が輸送現象に大きな影響を及ぼすことを示している。このように陽イオンの置換サイトの違いにより置換効果の輸送現象への影響が異なり、あわせてキャリアの供給源である過酸素の挙動へも影響を及ぼしていることは上述した通りである。このことはとりも直さず一つの置換が不定比性や輸送現象については電子状態に同時に関わって

いることを意味している。

3. 7. 4 まとめ

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 、及び $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の構造が類似した三つの酸化物群の結果を総合すると次のように考えられた。

(1) Tc の変化は Cu の価数変化に非常に密接に関連しているが、Bi の価数変化には相関しない。

(2) Bi の価数変化は変調構造と関連があるが、変調周期と Bi の平均価数は単純には一対一に対応しない。

つまり、これらの結果は、Bi と Cu の酸化状態に関係する酸素イオンの数が、各陽イオンに付随して各々に変化するように見えることを示唆している。これは、Bi-232 銅酸化物超伝導体における過剰酸素イオンの存在可能な位置が結晶構造中に二つ存在するという考え方を支持するものである。

また、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の電気抵抗率の温度依存性は、Pb 置換量が 0.4 以下で金属的挙動を示すが、0.4 以上では半導体的挙動を示した。この際、Cu の平均価数と $T_c^{0\text{K}}$ は、ほぼ一定であり、金属-半導体遷移が Pb 置換による構造変化に起因していると考えられる。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ と $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の二つの試料においては、 $T_c^{0\text{K}}$ は Cu の価数の減少と共に低下し、この Tc の低下と同時に常伝導状態における金属-半導体遷移が生じる。このような陽イオンの置換サイトの違いにより置換効果の輸送現象への影響が異なり、一つの置換が酸素不定比性や輸送現象については電子状態に同時に関わっていることを意味していた。

文 献

- 1) K. Kurusu, H. Takami, and K. Shintomi, *Analyst* 114(1989)L1341.
- 2) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, and F. Izumi, *Phys. Rev. B* 42(1990)4228.

3. 8 第3章のまとめ

Bi系層状銅酸化物における材料物性に対して不定比性がどのような影響を及ぼすか検討した。特に、超伝導の発現機構や常伝導における輸送現象に対する酸素の不定比性について注目した。その結果、以下の結論が得られた。

(1) Srを含まない新しいBi系超伝導体が合成され、 $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Ln}_{0.25}\text{Ln}'_{0.25}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 系でもっとも高い超伝導遷移温度(T_c)が $\text{Ln}=\text{La}$ 、 $\text{Ln}'=\text{Pr}$ の組み合わせで得られた。また、BiサイトのPb置換と O_2 HIPによる T_c の向上を試みたが、効果は見られなかった。また、この系の変調構造は、整合な変調周期を有していた。

(2) Srを含まないBi系超伝導体の超伝導特性に対する酸素不定比性の影響が検討され、この酸素不定比性が金属-半導体遷移を支配していた。また、酸素分圧を変えて作製されたいずれの試料も変調周期 m は、9bであり、整合な変調構造のままであった。さらに、この酸化物の超伝導特性にCuとOとの間で電荷移動が関与していることが考えられた。

(3) $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ln})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の結晶構造変化に及ぼす酸素不定比性の影響について検討され、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の斜方晶から正方晶への結晶構造変化を過剰酸素の減少が誘発することを示していた。この結果を説明するために、過剰酸素イオンの存在し得る可能なサイトとしてBi-O層内とCu-O面近傍のCaイオンの回りの二つが考えられた。また、還元処理により酸素量が減少すると、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における変調周期は増加し、Bi-O層中の過剰酸素モデルを支持していた。

(4) Bi-2212銅酸化物超伝導体の変調構造に及ぼす酸素不定比性の影響について検討した。還元処理により酸素量が減少すると、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ における変調周期は増加し、Bi-O層中の過剰酸素モデルを支持していた。しかし、このBi-O層中の過剰酸素モデルを用いてY置換量増加に伴う変調周期の変化を説明することは困難であった。

(5) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の熱電能に及ぼす酸素不定比性と置換効果を検討した。大気中で焼成された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ は310Kから T_c までの全温度領域でゼーベック係数は負であったが、還元処理された試料で

は、Cuの価数の減少とともに、降温過程で符号の反転が見られた。また、反強磁性絶縁体組成の伝導機構が、広範囲ホッピング伝導であることが見いだされた。このような輸送現象の特徴を説明するために、伝導を担うフェルミ面が二次元的であり、電子状態中にファンホープ特異点が存在することを考えた。

(6) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ 、 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 、及び $\text{Bi}_2\text{Ca}_{2.5}(\text{Ln}_{0.5}\text{Ln}'_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ の構造が類似した三つの酸化物群の結果を総合すると、Tcの変化はCuの価数変化に非常に密接に関連しているが、変調構造と関連するBiの価数変化と変調周期の対応関係は見られなかった。つまり、これらの結果は、BiとCuの酸化状態に関する酸素イオンの数が、各陽イオンに付随して独立に変化し得るということを示唆している。

このような陽イオンの置換サイトの違いにより置換効果の輸送現象への影響が異なり、一つの置換が酸素不定比性や輸送現象については電子状態に同時に関わっていることを意味していた。さらに、この層状銅ペロブスカイトは、電荷移動型擬二次元電子構造を有し、酸素イオン軌道上のホールがこの電子状態中の輸送現象を支配していることが考えられた。

第4章 層状銅ペロブスカイト酸化物における感ガス特性

4.1 緒言

第2章で述べたように三層ペロブスカイトは酸素分圧に対して大きな抵抗変化を示し、酸素センサーとしての可能性が示唆されている。また、これまでの研究からも銅酸化物は、COやNO_xに関して反応活性があることが知られており、層状銅ペロブスカイトの特性を利用したガスセンサー材料への応用が期待される。

最近、銅系酸化物超伝導体である三層ペロブスカイト $Ln_{1-x}Ba_xCuO_{7-y}$ (Ln = 希土類元素) や $Ln_{2+x}A_xCuO_{4-y}$ (Ln = 希土類元素, $A = Ba, Sr, Ca$) において触媒性能が希土類元素の部分置換により発現することが報告され、触媒材料としても注目されている。特に、層状銅ペロブスカイトの触媒作用に、元素置換による価数変化と酸素空孔の導入が重要な役割を演じていることが報告され、不定比性の制御が触媒作用の発現に強く係わっていることが認識されている。

これらに加えて、高温超伝導体を電子デバイス等への応用を考える上でも、デバイス特性への反応性ガスの影響が重要になってくる。Cu系酸化物超伝導体デバイスのプロセス技術において、特に、CVD等の製膜プロセスや、線材等の合成プロセスに関連する反応性ガスが酸化物超伝導体にどのような影響を及ぼすか検討することは非常に重要となってくる。しかし、デバイスの使用状況にともなった耐久性や、耐環境性等の材料学的知見が十分得られているとは言えない状況である。

そこで本章では、反応性ガスが層状銅ペロブスカイトの電気的性質にどのような影響を及ぼすか検討し、同時にガスセンサーとしての可能性をも調査した。特に、製造プロセスで発生し、さらに社会的な環境問題への関心の高まりからも注目されているNO_x、CO、CO₂の各ガスについて、層状銅ペロブスカイトがどのような感ガス特性を示すか検討した。

4. 2 酸化物超伝導体の電気特性に及ぼす反応性ガスの影響

4. 2. 1 はじめに

反応性ガスが酸化物超伝導体の物性にどのような影響を及ぼすか報告した例は少ない。本節では、酸化物超伝導体の電気特性に及ぼす反応性ガス種の影響について検討し、層状銅ペロブスカイト酸化物における感ガス特性について考察する。

4. 2. 2 実験方法

$Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ ($Ln=Y, Eu$) 及び $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ は、2章で述べた固相反応法により合成した。合成された試料 a、b、c、d 及び e は、各々 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $EuBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($x=0.0$)、 $Eu_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7-y}$ ($x=0.2$)、 $Eu_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7-y}$ ($x=0.5$) 及び $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ の組成に対応している。これらの試料の合成法の詳細については、既に述べたとおりである。室温以上の高温領域での電気抵抗の測定は、直流四端子法により行った。試料の感ガス特性は、 N_2 中へ反応性ガスを導入し、それにともなう電気抵抗の変化から評価した。反応性ガスとしては、 $NO-N_2$ 、 NO_2-N_2 、 N_2O 、 N_2O-N_2 、 $CO-N_2$ 、 $CO-O_2-N_2$ 、 CO_2-N_2 及び O_2-N_2 を用いた。

4. 2. 3 結果及び考察

試料 a、b、c、d 及び e における感ガス特性は、反応性ガス (3% 及び 93.6 ppm $NO-N_2$ 、1050 ppm NO_2-N_2 、 N_2O 、5% N_2O-N_2 、5% $CO-N_2$ 、5% $CO-10\%O_2-N_2$ 、5% CO_2-N_2 及び O_2-N_2 ガス) 導入下での抵抗変化から評価した。

表 4. 2. 1 は、600 K 以下の温度領域での反応ガスに対する抵抗変化を比較して示してある。 NO 、 NO_2 、 N_2O 及び CO ガスを含む中においては、いずれの試料も著しい抵抗率の増加を示したが、 CO_2 及び O_2 では抵抗率の変化は見られなかった。

表 4. 2. 1 反応性ガスに対する層状銅ペロブスカイト組成
による抵抗変化の比較

Sample	NO	NO ₂	N ₂ O	CO	CO ₂	O ₂
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-y}	++	++	--	++	--	--
EuBa ₂ Cu ₃ O _{7-y}						
Eu _{1.2} Ba _{1.8} Cu ₃ O _{7-y}	+	++	--	++	--	--
Eu _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O _{7-y}	+	--	++	++	--	--

++) remarkably increased, +) increased, and --) unchanged.

図 4. 2. 1 に 567 K で N₂ 中に 3% NO を導入したときの YBa₂Cu₃O_{7-y} (試料 a) における電気抵抗変化を示す。試料 a の抵抗は、空気中から N₂ 中に雰囲気を変えても変化は見られなかったが (図 4. 2. 1 の A)、3% NO-N₂ に切り換えたところ著しい上昇 (図 4. 2. 1 の B) が見られた。さらに、この試料の抵抗は、雰囲気 NO-N₂ から N₂ (図 4. 2. 1 の C) 及び NO-N₂ から空気 (図 4. 2. 1 の D) に切り換えに反応して変化した。この結果から YBa₂Cu₃O_{7-y} には NO に関して感ガス特性がある事が明らかとなった。

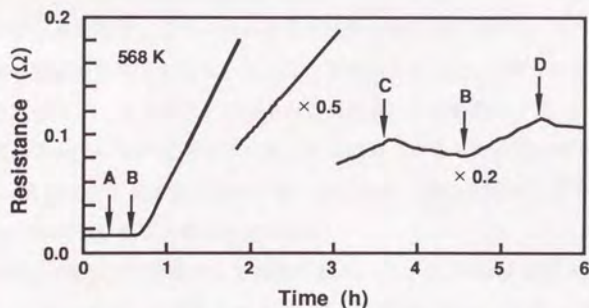
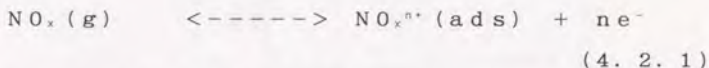


図 4. 2. 1 NO ガス中における YBa₂Cu₃O_{7-y} の電気抵抗変化
(A) 空気から N₂ へ切り換え、(B) N₂ へ 3% NO 導入
(C) 3% NO/N₂ から N₂ へ切り換え、
(D) 3% NO/N₂ から空気へ切り換え

そこで次に、キャリア濃度を変えた時の感ガス特性の変化を調査するために、 $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x=0.0, 0.2, 0.5$) 固溶体を合成した。この固溶体は、置換量と共に電気伝導特性が、金属的挙動から半導体的挙動まで変化する事が知られており、特に高温電気伝導については、既に2.3節で述べた通りである。これらの試料について936ppmNO-N₂、1050ppmNO₂-N₂及びN₂O雰囲気中での電気抵抗変化を調査した。図4.2.2から図4.2.4にこれらの試料の反応ガス中での抵抗変化の結果を示す。試料bの抵抗はNOの導入と共に著しく増加し(図4.2.2)、試料aの結果(図4.2.1)と類似した挙動を示した。試料bの抵抗が571Kまで大気中とN₂中で変化が見られない事から、571K以下の温度領域では、酸素は抜け難く、抵抗変化がNOガスによりもたらされたと考えられる。また、NO導入後、再度雰囲気をN₂に戻し、温度を上昇させると抵抗が減少する事と、試料aで見られたようにガスの切り替えにより抵抗が変化する事から、これらの試料における抵抗変化を説明する一つの考え方としてNOの化学吸着が考えられる。すなわち、



という吸着平衡が成り立ち、これに伴い抵抗が変化したと考えられる。ここで、adsは表面吸着種を意味している。さらに、このようなNO_xに対する感ガス特性が検知されたのは、これらの酸化物がそもそも低キャリア伝導体であり、さらに、緻密に焼結されていない試料を用いたために測定されたものと思われる。同様にNO₂による抵抗変化の挙動を図4.2.3に示す。電気抵抗に及ぼすNO₂の影響はNOと非常に類似した挙動を示した。

次に、N₂Oの影響について検討した結果を図4.2.4に示す。試料b及びcの抵抗に対してN₂Oは殆ど影響を及ぼさないが、試料dに対しては著しい抵抗変化を示し、483Kで約2時間で一定値に達した。さらに、この状態で、空気を導入し、573Kに温度を上昇させると、急激に抵抗が減少した。再度573KでN₂Oを導入すると図4.2.5に示すように、急激な抵抗の上昇後、減少に転じ一定値を示すという挙動がみられた。同様な挙動は623Kでも見られた。

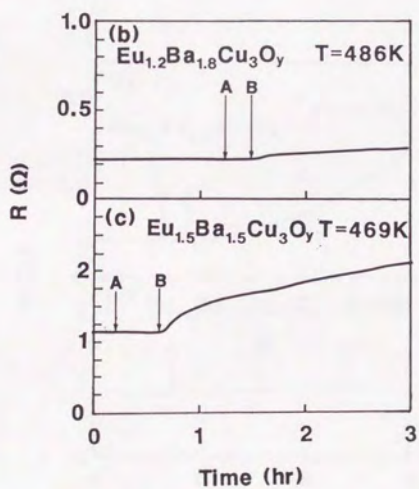
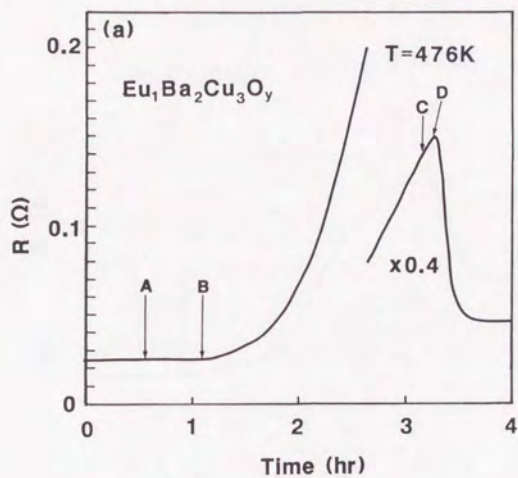


図 4. 2. 2 NO ガス中における $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の電気抵抗変化
 (A) 空気から N_2 へ切り換え、(B) N_2 へ NO 導入
 (C) 936 ppm NO / N_2 から N_2 へ切り換え、
 (D) N_2 中で 571 K に昇温

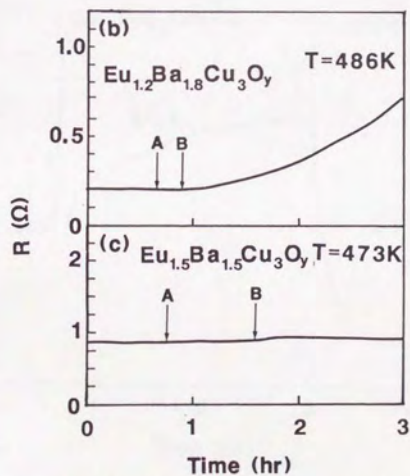
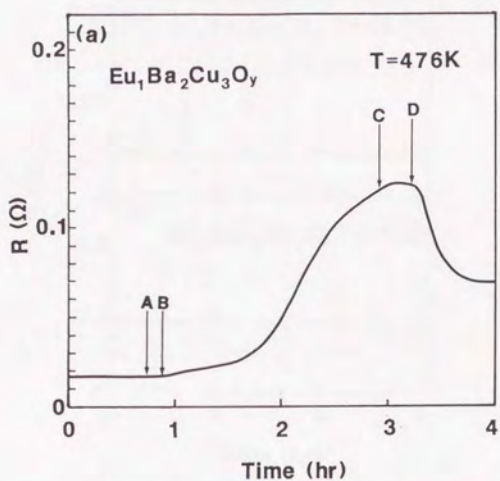


図 4. 2. 3 NO_2 ガス中における $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の電気抵抗変化
 (A) 空気から N_2 へ切り換え、(B) N_2 へ NO_2 導入、
 (C) $1050 \text{ ppm NO}_2 / \text{N}_2$ から N_2 へ切り換え、
 (D) N_2 中で 585 K に昇温

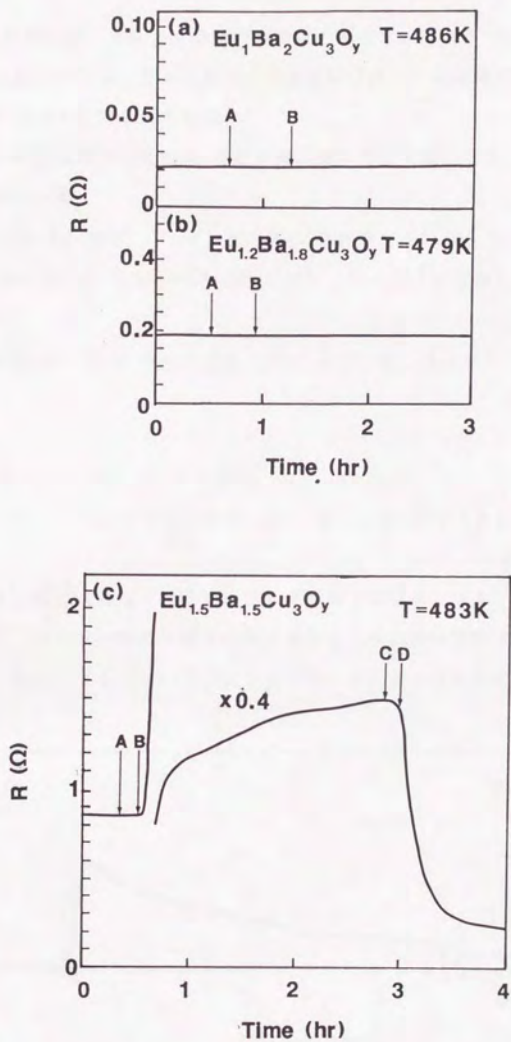
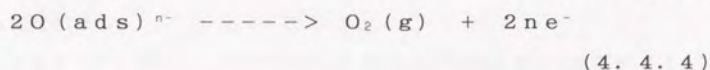
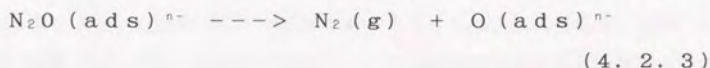
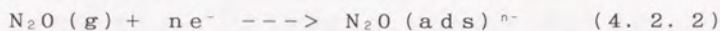


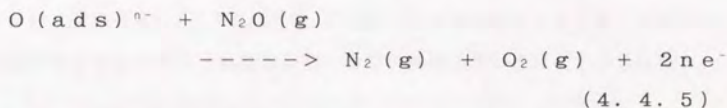
図 4. 2. 4 N_2O ガス中における $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の電気抵抗変化
 (A) 空気から N_2 へ切り換え、(B) N_2 から N_2O に切り換え、
 (C) N_2O から空気へ切り換え、(D) 空気中で 573K に昇温

N_2O の分解に関しては多くの研究がなされており、FeYゼオライト¹⁾や Re_2CuO_4 ($Re=La, Pr, Nd, Sm$ 及び Gd)²⁾の表面での触媒反応による分解等について報告されている。

一般的に酸化物表面上での N_2O の分解メカニズムに関しては、以下の様な反応が考えられている。



又は



ここで、 e は電子(n は1あるいは2)を意味している。(4.2.4)式または(4.2.5)式が酸素が電子の放出を伴って表面から脱離するプロセスを示している。もし、(4.2.2)式から(4.2.5)式までのステップが

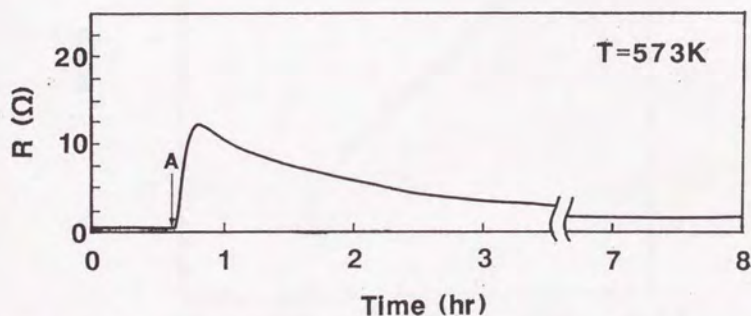


図 4. 2. 5 N_2O ガス中における $Eu_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7-y}$ の
573Kでの電気抵抗変化 (A)空気から N_2O に切り換え

試料dの表面で生じていると考えると、 N_2O の存在下では、抵抗が上昇すると考えられる。図4. 2. 4の結果は(4. 2. 5)式に従って反応が進行していることを示唆している。さらに、温度を上げて測定した図4. 2. 5の結果では、 N_2O により増加した抵抗は時間と共に次第に減少している。これは、 N_2O の表面での分解が、(4. 2. 5)式と(4. 2. 2~4)式の反応が競争して生じる事を示唆している。このような結果から、 N_2O の吸着と表面での分解反応が生じる事により、酸化物中のキャリアであるホールと酸化物表面の負に帯電した酸素の脱離に伴って生じた電子が再結合し、その結果試料の抵抗が上昇したと考えることができる。

これまでの結果から、 NO や NO_2 は N_2O よりも超伝導を示す試料により強い影響を及ぼすと考えられる。この違いは、上述したようなガス種の化学吸着状態(一般に NO や NO_2 は正電荷吸着し、 N_2O は負電荷吸着すると考えられている)と銅系酸化物超伝導体(電荷移動型)の電子構造の特異性によると思われる。

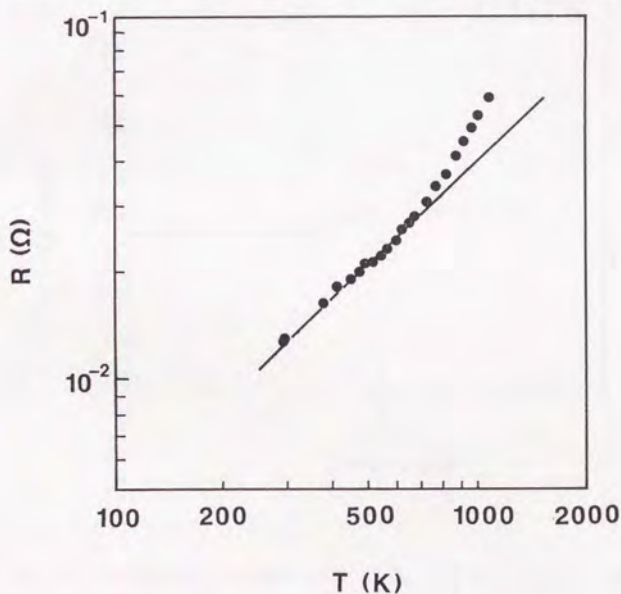


図4. 2. 6 $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+y}$ における高温電気伝導

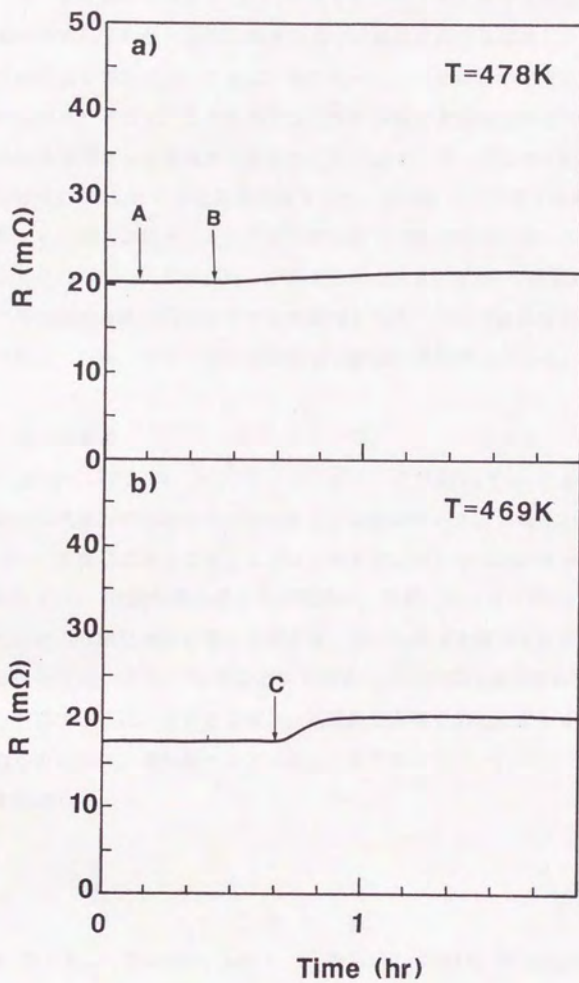


図4. 2. 7 NO_x ガス中における $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8-y}$ の電気抵抗変化
 (A)空気から N_2 へ切り換え、(B) N_2 へ NO 導入、
 (C) N_2 から N_2O に切り換え

図4. 2. 6に試料e ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$)における高温電気伝導の測定結果を示す。700K以下の温度領域では抵抗は温度に比例し、700K以上で抵抗は急激に増加した。これは、既に述べたように酸素の不定比性によるものと考えられる。そこで、この酸素不定比性の効果が含まれないように700K以下での反応ガスによる抵抗変化を測定した。図4. 2. 7にその結果を示す。NO又は NO_2 に対しわずかに抵抗変化を示す。このように試料eは他の試料(試料a、b、c、d)に比べると比較的雰囲気ガスの影響を受けないと考えられる。しかし、 $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の系を含めてNO、 NO_2 は表面に硝酸塩が生成し、³⁾ その結果界面抵抗が上昇する可能性もあり、可逆的变化を示さない一因と考えられる。今後、材料の耐久性に関連し詳細な検討が望まれる。

4. 2. 4 まとめ

$\text{Ln}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}$)及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ の種々の反応性ガスの存在下での抵抗変化の測定を行った。これらの試料はNO、 NO_2 、 N_2O 及びCOガスに対して感ガス性を有していることが明かとなった。特に、NOと NO_2 は酸化物表面に化学吸着し、吸着したNOと NO_2 は正電荷吸着することにより酸化物中に電子を注入し、ホール濃度を減少させ抵抗を増大させていると考えた。また、 N_2O においては600K以下の温度領域では酸化物表面への化学吸着が抵抗に影響を及ぼし、抵抗変化を引き起こしていると考えられた。これらの結果は、層状銅ペロブスカイト酸化物が NO_x センサとして有望であることを示唆した。

文 献

- 1) C. M. Fu, V. N. Korchak, and W. K. Hall, J. Catal. 68(1981)166.
- 2) K. V. Ramanujachary, N. Kameswari, and C. S. Swamy, J. Catal. 86 (1984) 121.
- 3) K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno, and M. Misono, Chem. Lett., 1988, 799.; N. Mizuno, M. Yamato, and M. Misono, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1988, 887.

4. 3 $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系の高温電気伝導に及ぼす N_2O ガスの影響

4. 3. 1 はじめに

$\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の電気伝導へのガス種の影響としては、473 Kにおける $\text{NO}-\text{N}_2$ 、 NO_2-N_2 、 N_2O について検討し抵抗変化することを前節で述べた。この中で特に N_2O 中での抵抗変化は組成により大きく異なった。 N_2O 中の $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{Eu}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗は、ほとんど変化しなかったが、 $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ においては著しい抵抗の増加が見られた。この挙動は、 N_2O の表面での吸着と分解に関係した電子とホールの再結合が、 $\text{Eu}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ の抵抗の増加を生じさせていると考えられ、同時に、この N_2O の分解が、酸化物の酸化反応に関与していると考えられた。

本節では、 N_2O 中で特徴的挙動を示した $\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の電気伝導に及ぼす N_2O の影響について調べ、 N_2O 中の電気的性質に及ぼす2価のBaイオンへの3価のEuイオンの置換効果について検討した。

4. 3. 2 実験方法

$\text{Eu}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x=0, 0.2, 0.5$)の仕込組成で各々A, B, Cの3種類の試料は、第2章で述べた方法で合成した。得られた試料はX線回折により相の同定を行い、試料Aは斜方晶であり、試料BとCは正方晶であった。電気抵抗の測定は、通常の直流四端子法を用いた。高温での試料の電気抵抗は N_2O と5% $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$ ガス雰囲気中で測定した。

4. 3. 3 結果及び考察

図4. 3. 1、図4. 3. 2と図4. 3. 3に、 N_2O 、5% $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$ 、空気の各雰囲気中における試料A, B, Cの電気抵抗の温度依存性を示す。 N_2O 中の抵抗は、5% $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2$ 中の抵抗より小さい値を示した。また、 N_2O 中の試料AとBの抵抗は空気中の値より大きく、試料Cの抵抗は試料が N_2O により酸化されると考えられる973 K以上の温度で空気中の値より小さい値を示した。

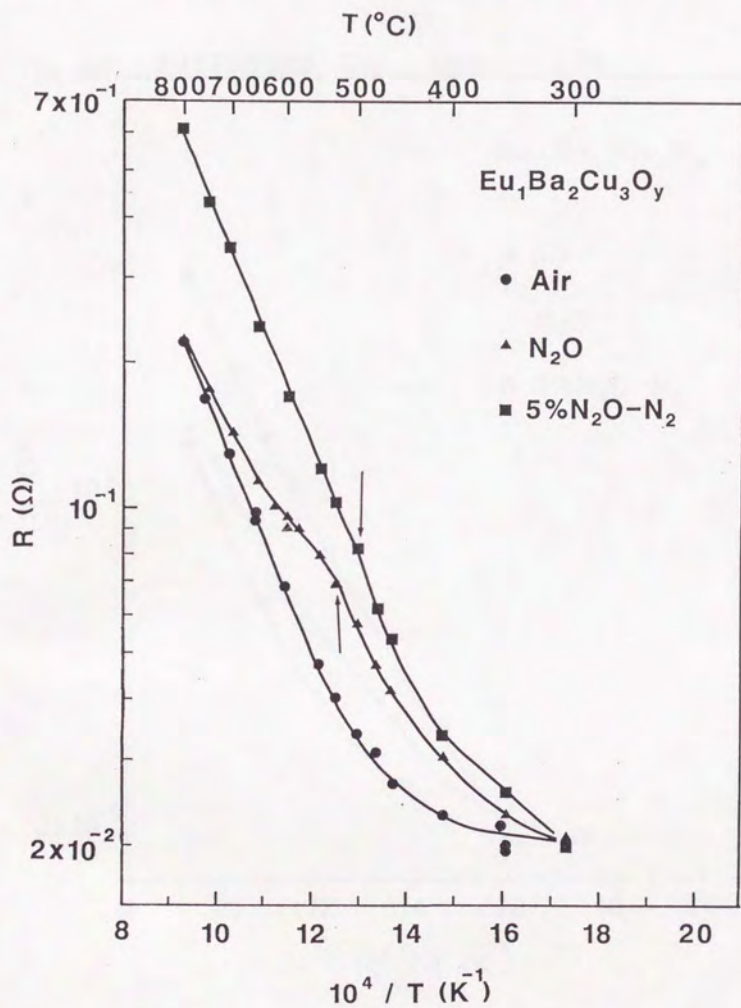


図 4. 3. 1 N₂O ガス中における EuBa₂Cu₃O_{7-y} の電気抵抗変化

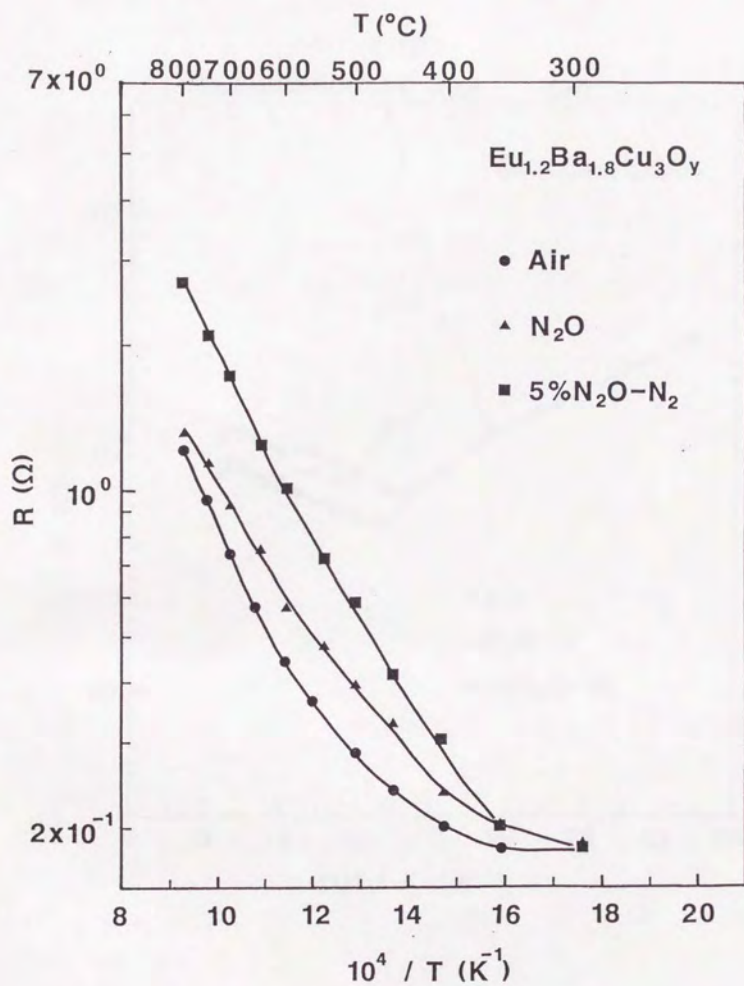


図4. 3. 2 N₂Oガス中におけるEu_{1.2}Ba_{1.8}Cu₃O_{7-y}の電気抵抗変化

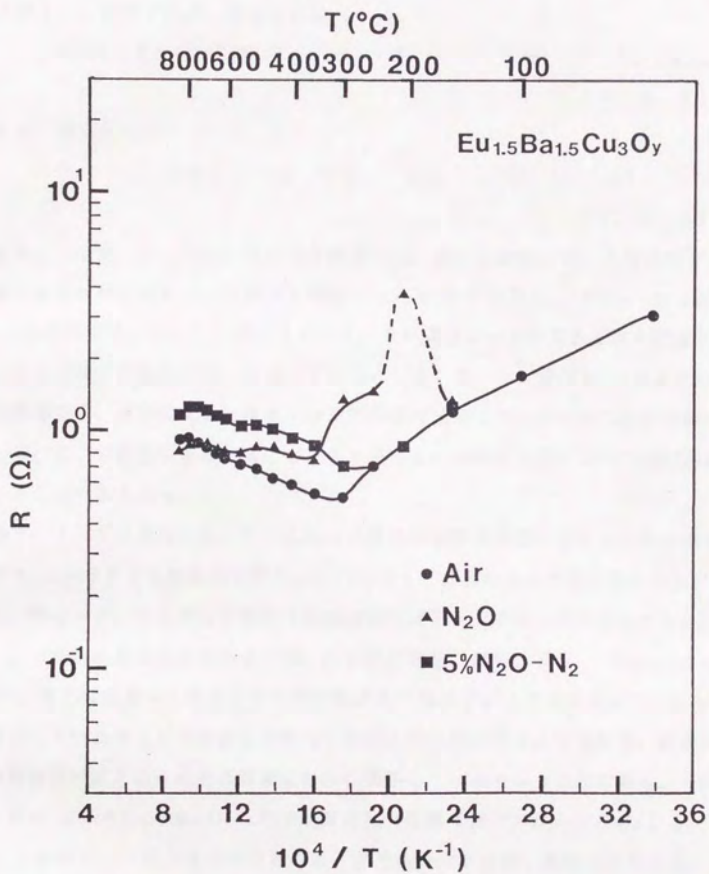
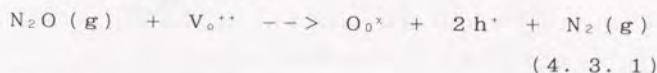
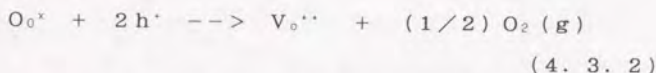


図 4. 3. 3 N₂O ガス中における Eu_{1.5}Ba_{1.5}Cu₃O_{7-y} の電気抵抗変化

N_2O の分解による酸化と酸素の放出に伴う還元が試料の抵抗変化に関与していると考えられる。この酸化還元過程はKroger-Vinkの表示法に従えば以下のように記述される。酸化反応は



であり、還元反応は



である。ここで、 V_o 、 O_o 、 h は各々酸素空孔、格子点酸素、ホールを意味する。酸素の価数は格子点で-2であると仮定した。 N_2O 中で $Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ の抵抗は(4.3.1)式と(4.3.2)式によって示される酸化反応と還元反応との間での競争反応に依存している。(4.3.1)式は N_2O ガスとの反応に酸素空孔、言い換えれば酸素イオンの移動が関与していることを意味している。ここで重要な事は(4.3.1)式の反応が酸素空孔によって支配されているという事である。

図4.3.1に見られるように試料Aの抵抗の温度依存性において、折れ曲がり N_2O 中823K付近と5% N_2O-N_2 中773K付近とで各々見られた。しかし、図4.3.2に示した試料Bの抵抗変化は573K以上では見られなかった。この抵抗の温度依存性の違いは、結晶学的特徴、即ち、 $Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ 中の酸化還元に関与する酸素空孔または酸素イオンが規則化しているか不規則化しているかという特徴に関連して説明されるであろう。すなわち、酸素空孔の規則化が正方晶-斜方晶構造相転移に関係しているということである。つまり、 $Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ 中で酸素空孔(酸素イオン)が、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ と同様に、¹⁾斜方晶では規則的に、正方晶では不規則に配置されていることに関係する。NOの分解の例は、酸素空孔の規則不規則相転移に関係した触媒反応のもう一つの例であろう。Shinらは $Ca_2Fe_2O_5$ と $Sr_2Fe_2O_5$ の表面でのNO分解の触媒反応について報告し、ペロブスカイト格子中の酸素空孔の不規則化がNOの分解に重要な役割を担っていることを指摘した。²⁾これらの二つの類似した挙動は、酸素イオンの移動が酸化物の表面上で N_2O やNOの分解に重要な貢献をすることを示唆している。 $Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ の抵抗の

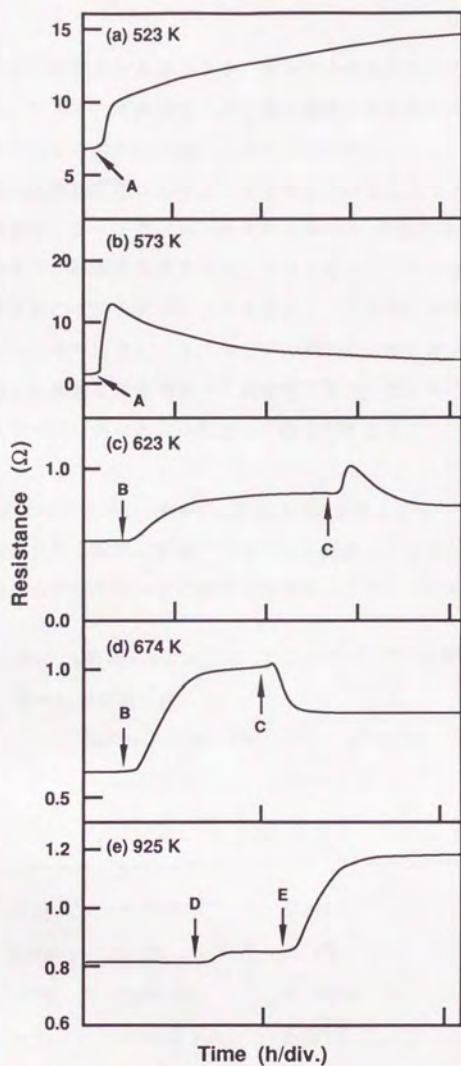


図4. 3. 4 N_2O ガス中における $Eu_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_{7-y}$ の電気抵抗変化
に対する温度の影響

- (A) 空気から N_2O へ切り換え、 (D) 空気中から N_2O に切り換え、
 (B) 空気から5% N_2O/N_2 に切り換え、 (E) N_2O から5% N_2O/N_2 へ切り換え
 (C) 5% N_2O/N_2 から N_2O へ切り換え、

温度依存性における特徴的折れ曲がり、格子中の酸素の拡散機構に関係していると考えられる。つまり、不規則相（正方晶）における酸素の拡散が、規則相（斜方晶）における酸素の拡散より速いということである。

試料Cの抵抗の温度依存性は試料AとBとはかなり異なっている。573 K以下での複雑な挙動は、4-2節で述べたようにN₂Oの吸着と表面での分解のためであると考えられる。抵抗の温度依存性における折れ曲がり、823 Kから923 Kの温度範囲において見られた。この挙動については構造変化があることはこれまで報告されていないので、(4.3.1)式のプロセスをととしてN₂Oの分解反応が、表面での吸着と分解を伴って連続的に起こっていることを示している。このような温度領域毎に異なる抵抗変化の挙動を時間変化として図4.3.4に示した。

N₂Oの分解においてEu_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y}のBaイオンに対するEuイオン置換効果を酸素分圧と抵抗の関係³⁾に基づいて議論してみる。第2章3節の結果を基に抵抗値から求めた見かけの酸素分圧を表4.3.1にまとめて示す。

表4.3.1 Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-y}によるN₂Oガス分解から見積もられた見かけの酸素分圧

gas	T(K)	EuBa ₂ Cu ₃ O ₇	Eu _{1.2} Ba _{1.8} Cu ₃ O ₇	Eu _{1.5} Ba _{1.5} Cu ₃ O ₇
		sample A	sample B	sample C
Apparent oxygen partial pressure (atm)				
N ₂ O	774	0.006	0.010	0.017
	1076	0.21	0.15	0.30
5%N ₂ O-N ₂	774	0.0008	0.0006	0.0015
	1076	0.025	0.015	0.020

これらの結果は

1076 Kで

$$P_{O_2}^C > P_{O_2}^A > P_{O_2}^B \quad (4.3.3)$$

となり、774 Kで

$$P_{O_2}^C > P_{O_2}^B \geq P_{O_2}^A \quad (4.3.4)$$

となった。ここで $P_{O_2}^A$ 、 $P_{O_2}^B$ 、 $P_{O_2}^C$ は、試料A、B、Cの電気抵抗から求めた各々の測定条件下での見かけの酸素分圧である。第3章で述べたようにBaイオンに対するEuイオンの置換は酸素イオンの局所的な再配置を生じ、酸素分圧と酸素の固溶との関係に影響を与えると考えられた。すなわち、これらの試料は、1076 Kではいずれも正方晶であるので、 N_2O の分解による見かけの酸素分圧が、酸素イオンの局所配置の変化により生じたと考えられる。つまり酸素イオンの移動がBaイオンのEuイオン置換、即ち異なる価数の陽イオンの配置に影響されたと考えられる。また、(4.3.4)式における $P_{O_2}^B \geq P_{O_2}^A$ という関係は、斜方晶(774 Kにおける試料A)における酸素イオンの規則配列化のしやすさが反映し、この規則化により N_2O の分解が抑制されることを示唆している。

4.3.4 まとめ

$Eu_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ の抵抗の温度依存性を N_2O 及び5% N_2O-N_2 中で測定し、 $EuBa_2Cu_3O_{7-y}$ の抵抗の温度依存性で見られる折れ曲がりが見られる。この挙動は酸素空孔(酸素イオン)の規則不規則転移のためであると考えた。 N_2O の分解はBaイオンのEuイオンによる置換によって影響を受け、置換により酸素の局所的な再配列、それに伴う酸素の移動に影響を及ぼしたと考えた。

文 献

- 1) K. Nakamura, and K. Ogawa, Jap. J. Appl. Phys. 27(1988)577.
- 2) S. Shin, Y. Hatakeyama, K. Ogawa and K. Shimomura, Mat. Res. Bull., 14(1979)133.

4. 4 第4章のまとめ

第2章で述べたように三層ペロブスカイトは酸素分圧に対して大きな抵抗変化を示し、銅酸化物自体、COやNO_xに関して反応活性があることが知られている。そこで、本章では、層状銅ペロブスカイトの感ガス性能を有するか検討した。

その結果、 $Ln_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ ($Ln=Y, Eu$) 及び $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+d}$ は、NO、NO₂、N₂O及びCOガスに対して感ガス性を有していることが明かとなった。特に、NOとNO₂は、酸化物表面に正電荷吸着し、酸化物中に電子を注入や、表面硝酸塩の形成により、ホール濃度の減少や、界面抵抗の上昇により抵抗を増大させると考えた。

また、N₂Oにおいては、600Kの温度領域では酸化物表面への化学吸着が抵抗変化に関与し、それ以上の温度では、酸素空孔が関与していると考えた。特に、 $Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ の抵抗の温度依存性においてN₂O及び5% N₂O-N₂中で折れ曲がりが見測された。この挙動は、酸素空孔（酸素イオン）の規則-不規則転移のためであると考えられ、置換（xの変化）により酸素の局所的な再配列とそれに伴う酸素移動度の変化がN₂Oの分解に影響を及ぼしたと考えた。

以上の結果から、層状銅ペロブスカイト酸化物における元素置換と酸素空孔の相互作用が感ガス性能に重要な貢献をし、特に、これらの銅酸化物がNO_xセンサとして有望であることを見いだした。

第5章 総括

酸化物高温超伝導体の発見を契機に研究が活発に進んできた層状銅ペロブスカイト酸化物について、高温超伝導発現の基礎となる銅系酸化物の電子状態や結晶構造等の材料物性と結晶化学的特徴との関連について検討した。特に、高温電気伝導、超伝導特性等の低温での電気伝導、熱電能や感ガス特性に注目して検討した。このように本論文では、層状銅ペロブスカイト酸化物の材料物性を結晶化学的特徴である不定比性を活用し、電子状態や結晶構造の特徴を把握することを目的とした。特に、超伝導技術以外の分野への応用も視野に置きながら、層状銅ペロブスカイト酸化物の特徴的な材料物性、特に高温での電気伝導特性に注目しながら研究を進め、以下の結論を得た。

1. 層状銅ペロブスカイト酸化物における高温電気伝導について

三層ペロブスカイト構造を有する $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 、 $Eu_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-y}$ や、Bi系232構造を有する $Bi_2Sa_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ 、 $Bi_2Sa_{1.5}Ca_{1.5-x}Y_xCu_2O_{8+y}$ 、 K_2NiF_4 型類似構造を有する $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ における高温電気伝導について、置換効果と酸素の不定比性の影響を検討し、以下の結論を得た。

(1) 三層ペロブスカイト構造を有する酸化物は、酸素欠損が導入されやすい酸素不定比性の強い酸化物であり、この酸素欠損量により電気伝導が金属的状态から半導体的状態へ変化することを見いだした。また、電気抵抗率の酸素分圧依存性や温度依存性が大きく変化し、置換イオンと酸素イオンとの相互作用による会合の発現が示唆された。さらに、これらの三層ペロブスカイト酸化物の電気伝導を担うキャリアがホールであることを、高温における電気伝導度の酸素分圧依存性から確認した。

(2) 232構造を有するBi系酸化物では、三層ペロブスカイト酸化物に比べ、電気伝導への酸素欠損効果が小さいことが明かとなった。また、 Cu^{1+} と Cu^{2+} の共存する酸化状態(Cu の平均価数が+2以下)でもキャリアがホール(Cu の平均価数が+2以上)であり、この酸化物中ではホールが非常に安定に存在し、伝導機構に Cu と O が関与していることが示唆された。次に、結晶構造

中の Sr/Ca 比の変化が伝導機構にどのような影響を及ぼすか検討し、Sr/Ca 比により、Y 置換に対する電荷補償方法が変化する事を見いだした。

(3) K_2NiF_4 型類似構造を有する $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ では、高温電気伝導の酸素分圧依存性から、伝導を担うキャリアが電子であることが示唆され、これまで述べてきた三層ペロブスカイト構造や Bi 系 2212 構造を有する銅酸化物とは異なる挙動を示した。また、超伝導性を有する組成において、抵抗率最小の温度領域前後で電気伝導が半導体（低温域）から金属的伝導（高温域）へ変化する事を見いだした。さらに、Nd サイトを Ce イオンで置換することにより、超伝導の発現に重要な電子の注入を行うのと同時に酸素欠損による電子注入の抑制とキャリアである電子をトラップする可能性を指摘した。

2. Bi 系銅酸化物超伝導体における物性と不定比性について

Bi 系 232 構造を有する銅酸化物において構成元素や合成条件を変えた時の超伝導特性や、常伝導状態の輸送現象、結晶構造への影響について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) Sr を含まない $Bi_2Ca_{3-x}Ln_xCu_2O_{8+y}$ ($Ln =$ 希土類元素) 系では、新しい Sr を含まない Bi 系の合成を試みた。特に $Bi_2Ca_{2.5}(Ln, Ln')_{0.5}Cu_2O_{8+y}$ ($Ln, Ln' =$ 希土類元素) で希土類元素のイオン半径に伴い超伝導遷移温度が変化する事を見だし、その原因として過剰酸素量が起因していることを明らかにした。また、Bi 系に特有な変調構造も構成元素により変化せず、特徴的な整合変調構造を有していた。さらに、Bi サイトの一部を Pb で置換する事によっても変調構造は変化せず、酸素気流中での HIP 処理により、232 構造が破壊された。

(2) Sr を含まない $Bi_2Ca_{2.5}(Ln, Ln')_{0.5}Cu_2O_{8+y}$ ($Ln, Ln' =$ 希土類元素) について、酸素不定比性の材料物性に及ぼす影響を調査した。その結果、これらの常伝導状態におけるキャリアがホールであり、このホール濃度が酸素の不定比性により変化し、金属-半導体転移を発現させる事を見いだした。さらに、この酸化物では Cu と O の間で電荷移動が生じており、電荷移動の割合がキャリア濃度を変化させ、超伝導特性や常伝導機構に影響を及ぼしているという伝導モデルを提案した。また、この系の構造変調の周期 m はいずれも 9

bであり、酸素不定比性によらず整合な変調構造を有していた。

(3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ では、Y置換に伴う正方晶-斜方晶の構造変化に及ぼす酸素不定比性を調査し、酸素量 y の減少が斜方度の減少を誘発する事が明らかとなった。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ 系でLa置換により構造変化が見られないことから、この酸素量の変化に伴う正方晶-斜方晶構造変化の格子欠陥モデルとして過剰酸素と置換元素のYイオンとの相互作用による会合モデルを提案した。次に、このような $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ へのY置換及びLa置換により変調構造がどのように変化するか調査し、酸素量の減少が変調構造の緩和をもたらすことから、変調構造の起源として考えられているBi-O層内の過剰酸素説を支持する結果を得た。これらの事から、Bi系232構造における酸素不定比性の起源として、Bi-O層とCu-O層の二つの起源が考えられた。

(4) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ で熱電能の測定を行い、キャリアの電子状態について調査した。その結果、室温以下における温度領域で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ は負のゼーベック係数を有していたが、酸素量を減少させた試料では270K以下の温度で符号が正に反転するという結果が得られた。この挙動を説明するためにフェルミ面形状が二次元的であり、ファンホーフ特異点の存在がこの現象の起源であると考えた。また、Y置換により、キャリアの減少が生じ、伝導機構も金属的な伝導から広範囲ホッピング伝導機構に変化することを見いだした。

(5) これまで述べてきたBi系232構造を有する酸化物における電気抵抗率の温度依存性、変調構造、酸素不定比性について検討し、超伝導遷移温度は、Cu-O層の酸化状態に密接に関係するがBi-O層の酸化状態は関係しない事を見いだした。また、Bi-O層の酸化状態は変調構造に大きな影響を及ぼすが、変調周期と酸化数は一対一対応の関係にはなっていなかった。これらの事から、陽イオンの置換サイトにより輸送現象及び結晶構造への影響が異なり、一つの置換が酸素不定比性及び電子状態の両者に複合効果となって作用することが示唆された。

3. 層状銅ペロブスカイト酸化物における感ガス特性

$\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Eu}$) と $\text{Bi}_2\text{S}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ について、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、各ガスについて感ガス性能があることを見だし、感ガス性能に及ぼす元素置換と酸素欠損の効果について検討し以下の結論を得た。

(1) NO 、 NO_2 は酸化物表面に化学吸着し、正電荷吸着する事により酸化物中に電子を注入し、ホール濃度を減少させ抵抗を増大させると考えられた。 N_2O においては 600K 以下の温度領域では酸化物表面への化学吸着が抵抗に影響を及ぼし、それ以上の温度領域では、酸素空孔が N_2O の分解に関与し、電気伝導に影響を及ぼすと考えられた。これらの結果は、層状銅ペロブスカイト酸化物は NO_x センサーとして用いることが可能であることを示唆した。

(2) $\text{Eu}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ における N_2O 中で温度変化と共に電気抵抗の折れ曲がりが見られ、この挙動は酸素空孔の規則-不規則転移のためであると考えた。すなわち、 Ba イオンの Eu イオンによる置換により酸素の局所的な再配列が生じ、それに伴う酸素空孔の移動が N_2O の分解に影響し、抵抗変化を生じたためと考えた。

以上述べてきたように、陽イオンの部分置換と酸素不定比性という結晶化学的手法を用いることにより、層状銅ペロブスカイト酸化物における物性的特徴の把握を行なった。その結果、以下の特徴を見いだした。

1. 結晶構造における配位構造と陽イオンの部分置換により、電気伝導を担うキャリアの種類が変化する。
2. 陽イオンの置換サイトにおいて、陽イオンと酸素イオンの相互作用により結晶構造変化が誘発され、酸素不定比性も大きく変化し、これに伴い電気伝導の挙動も変化する。
3. p型伝導体である層状銅ペロブスカイト酸化物の電子状態は、電荷移動型電子構造を有し、 O_{2g} 上のホールが電気伝導を担っており、この O_{2g} 軌道は、層状構造を反映した擬二次元的電子状態である。
4. 層状銅ペロブスカイト酸化物は低キャリア伝導体であるために、電気的性質がキャリア濃度や温度の変化に対して敏感であり、かつ、伝導を O_{2g} 軌道上のホールが担うことにより反応性ガス、特に NO_x に対する優れた感ガス性能を有する。

5. 低キャリア伝導体である層状銅ペロブスカイト酸化物は、キャリア濃度や温度の連続的变化に対して金属-半導体転移を示す。

このように、結晶構造の層状化によりもたらされる擬二次元的電子状態や欠陥構造を制御する上で、不定比性という結晶化学的手法を用いることが有効であると考えられる。

さらに、この酸化物群の電子状態と格子欠陥構造を活かしたガスセンサー材料としての応用を見いだした。これまで述べてきた材料物性の応用分野についてまとめたものを図5. 1に示す。この酸化物群をガスセンサーとして用いることは、今後の新しい応用分野として期待される。

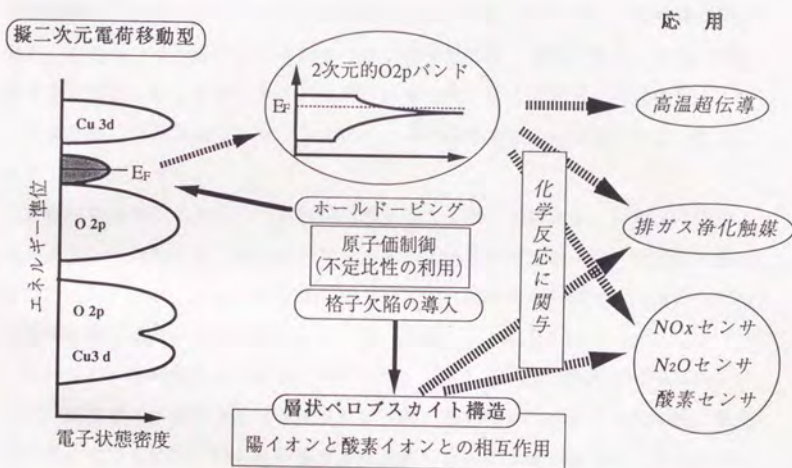


図5. 1 層状銅ペロブスカイトの材料物性と応用分野

謝 辞

本研究の遂行と論文の作成にあたっては多くの方々のご指導とご協力を頂きました。特に、東京大学 宮山 勝助教授には、研究をまとめ本論文を執筆するにあたり懇切なご指導と有益なご助言を賜り、心から御礼申し上げます。

また、本論文の執筆にあたり、東京大学 柳田博明教授、御園生 誠教授、北沢宏一教授、岸本 昭講師には、詳しく御検討頂き、加えて有益な御教示を賜り、ここに厚く御礼申し上げます。

本論文は、(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所及び日産自動車(株)総合研究所において行われた研究をまとめたものです。研究の機会をあたえて頂きました(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所 田中昭二所長及び日産自動車(株)総合研究所 基礎研究所 高尾 洋所長に深く感謝いたします。また、日産自動車(株)総合研究所 材料研究所 浦幹夫所長、秋宗淑雄シニアリサーチャーには研究をまとめる機会を頂いたことに深く感謝致します。

本研究を進めるにあたって御指導を頂きました東京工業大学 山内尚雄教授(元超電導工学研究所 第二研究室 室長)及び日産自動車(株)総合研究所 基礎研究所 山中 貢シニアリサーチャーには、実験結果の解釈及び論文や学会発表等に際して親切な御指導を頂き、深く感謝いたします。

終わりに、本研究を遂行するにあたって、(財)国際超電導産業技術研究センター 超電導工学研究所及び日産自動車(株)総合研究所の多くの研究員、職員、関係各位の方々には、多大な御協力を頂きましたことを深く感謝致します。特に、東京ガス(株)河野隆志氏(元超電導工学研究所 第二研究室)、(株)日産アーク 井上靖秀氏をはじめとする共同研究者の方々には、実験遂行上で多大なご協力と有益な議論を交わして頂いたことをここに深く感謝致します。



cm 1 2 3 4 5 6 7 8

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM, Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black
[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]	[Patch]

Kodak Gray Scale

C **Y** **M**

© Kodak, 2007 TM, Kodak

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

