

②

学位申請論文

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ ) の微視的構造と物性に及ぼす熱処理の効果

勝山茂

## 目次

### § 1 序論

|            |                                               |    |
|------------|-----------------------------------------------|----|
| 1. 1       | はじめに— $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の発見 | 1  |
| 1. 2       | $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ について      | 3  |
| 1. 2. 1    | 結晶構造                                          | 3  |
| 1. 2. 2    | 物性                                            | 7  |
| 1. 2. 3    | 置換効果                                          | 9  |
| 1. 2. 3. 1 | Yサイトの置換                                       | 10 |
| 1. 2. 3. 2 | Baサイトの置換                                      | 10 |
| 1. 2. 3. 3 | Cuサイトの置換                                      | 11 |
| 1. 3       | 本研究の目的                                        | 18 |

### § 2 実験方法

|      |                                              |    |
|------|----------------------------------------------|----|
| 2. 1 | 試料合成と相同定                                     | 21 |
| 2. 2 | 電気抵抗測定                                       | 21 |
| 2. 3 | 複素帯磁率測定                                      | 23 |
| 2. 4 | $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$ メスバウアー分光 | 24 |
| 2. 5 | 中性子回折                                        | 30 |
| 2. 6 | $\mu\text{SR}$ による測定                         | 31 |
| 2. 7 | 直流帯磁率測定                                      | 32 |

### § 3 結果および考察

|         |                                                          |    |
|---------|----------------------------------------------------------|----|
| 3. 1    | X線回折による相同定と格子定数の組成依存                                     | 34 |
| 3. 1. 1 | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系 | 34 |

|            |                                                                                          |       |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 3. 1. 2    | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$ 系                                 | 4 2   |
| 3. 2       | 超伝導性                                                                                     | 4 6   |
| 3. 2. 1    | 電気抵抗                                                                                     | 4 6   |
| 3. 2. 1. 1 | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系                                 | 4 6   |
| 3. 2. 1. 2 | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$ 系                                 | 5 4   |
| 3. 2. 2    | 複素帯磁率                                                                                    | 5 4   |
| 3. 2. 2. 1 | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系                                 | 5 4   |
| 3. 2. 2. 2 | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$ 系                                 | 6 4   |
| 3. 3       | メスbauer効果                                                                                | 7 1   |
| 3. 3. 1    | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系 — $^{57}\text{Fe}$ 吸収メスbauer効果— | 7 1   |
| 3. 3. 2    | $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$ 系 — $^{57}\text{Co}$ 放射メスbauer効果— | 7 2   |
| 3. 4       | 中性子回折による酸素量の決定                                                                           | 8 1   |
| 3. 5       | $\mu\text{SR}$ による磁性測定                                                                   | 8 3   |
| 3. 6       | 磁気天秤による直流帯磁率測定                                                                           | 9 3   |
| 3. 7       | 置換原子の微視的構造と物性                                                                            | 9 9   |
| 3. 7. 1    | 熱処理が置換原子分布 ( $\text{Cu}1$ 、 $\text{Cu}2$ サイト間) に及ぼす影響                                    | 9 9   |
| 3. 7. 2    | 熱処理が置換原子分布 ( $\text{Cu}1$ サイト内) に及ぼす影響                                                   | 1 0 2 |
| 3. 7. 3    | 置換原子分布が物性に及ぼす影響                                                                          | 1 1 0 |
| 3. 7. 4    | $\text{Fe}$ 置換試料と $\text{Co}$ 置換試料の相違点                                                   | 1 1 7 |
| § 4        | まとめ                                                                                      | 1 2 0 |
| § 5        | 謝辞                                                                                       | 1 2 2 |
| § 6        | 参考文献                                                                                     | 1 2 3 |

## § 1. 序論

### 1. 1 はじめに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の発見

超伝導研究の歴史は、1911年のK. Onnesによる極低温におけるHgの超伝導現象の発見に始まる<sup>1)</sup>。それ以来、より高い超伝導転移温度  $T_c$  を目指して多くの研究者により新物質の探索が行われてきた。まず最初にSn、Pbなどの単体の超伝導物質が発見され、ついでPb-Biなどの合金系の超伝導物質が発見された。その後、NbC、NbN、 $\text{Nb}_3\text{Sn}$ 、 $\text{Nb}_3\text{Ge}$ などの金属間化合物が発見されたが、 $T_c$ は1973年に発見された $\text{Nb}_3\text{Ge}$ の約23Kが最高であり<sup>2)</sup>、その後約13年間  $T_c$ の更新はされなかった。これらの合金系超伝導体とは別にスピネル構造をもつ $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ やペロブスカイト構造をもつ $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ などの酸化物超伝導体が1973年以降に発見されたが、 $T_c$ はともに11、12K程度であった<sup>3, 4)</sup>。

そうしているうちに、1986年にJ. G. Bednorz、K. A. Müllerにより、La-Ba-Cu-O系の酸化物において $T_c \sim 30\text{K}$ の超伝導体が発見された<sup>5)</sup>。彼らが最初に合成した試料の組成は $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  ( $x=0.75$ )であり単相ではなかったが、その後、Tanakaらにより試料の単相化が進められ、この物質は $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ の組成をもつ層状ペロブスカイト構造であることが明らかとなった(図1)<sup>6)</sup>。BaをSr、Caで置き換えた試料も合成され、それぞれ40K、20Kの $T_c$ を持つ超伝導体であることが見いだされた<sup>7)</sup>。これ以降、新しい超伝導物質の探求が世界中の研究者により行われることになるが、まず、Laを他の希土類元素で置換する試みがなされた。そして、1987年2月にヒューストン大のChuらによりY-Ba-Cu-O系で $T_c \sim 90\text{K}$ の超伝導物質が存在することが報告された<sup>8, 9)</sup>。ただちに試料の単相化が行われ、この超伝導相の組成は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $y \sim 7$ )と同定された。この発見は初めて液体窒素温度以上の $T_c$ を持つ超伝導物質の発見として注目され、これ以降この物質

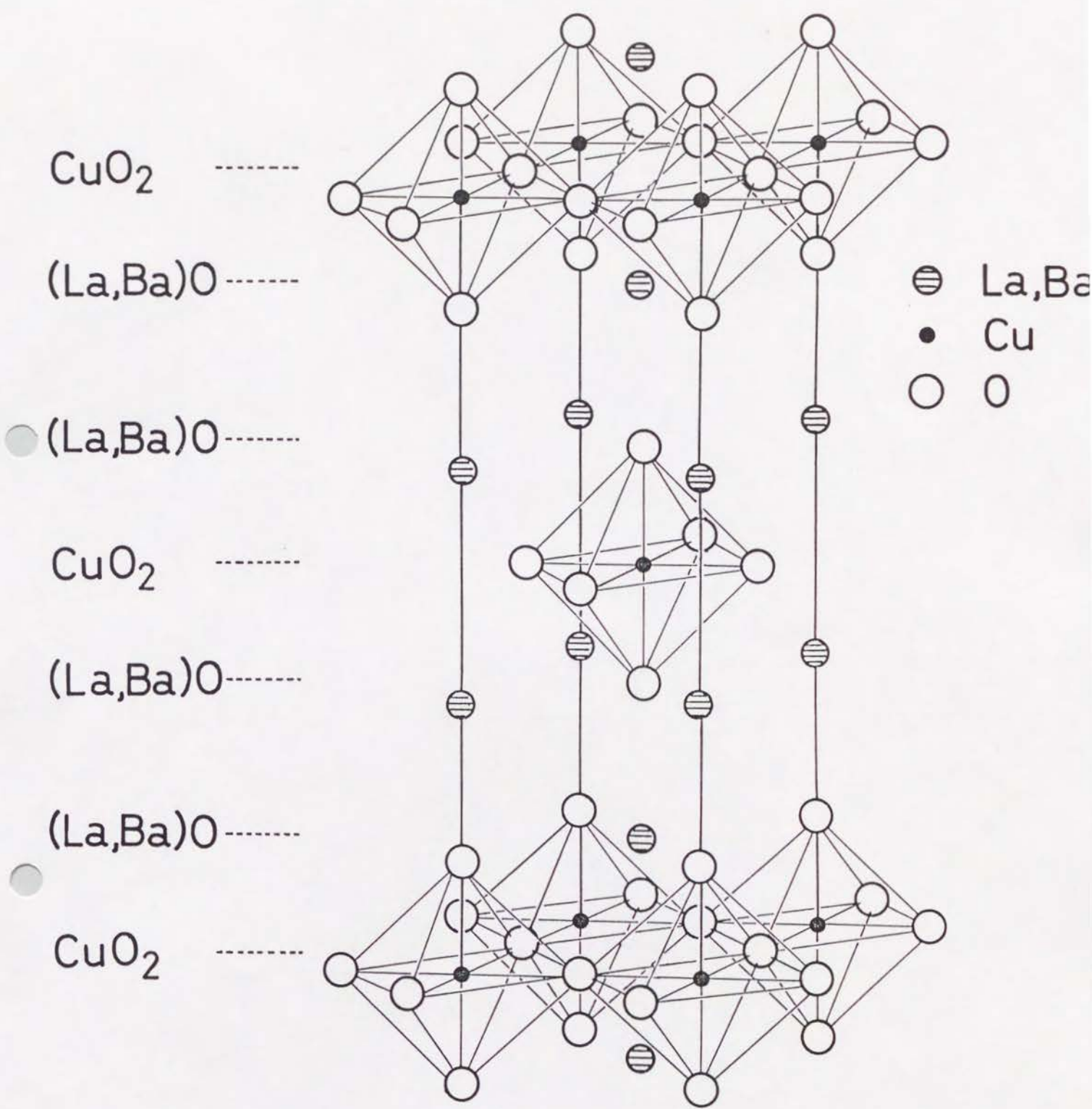


図 1  $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$  の結晶構造

についての研究が精力的に行われて行くことになる。

## 1. 2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>について

### 1. 2. 1 結晶構造

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>は、図2に示したような構造を持つ。この物質は、ペロブスカイト構造の特徴であるCuO<sub>6</sub>八面体の酸素のうち、Yを含むc/2面上の酸素が完全に欠損し、底面ではb軸上の(0 1/2 0)サイトのみを酸素が選択的に占めているため、c軸方向にCuO、BaO、CuO<sub>2</sub>、Y、CuO<sub>2</sub>、BaO、CuOの各層が順に並び、c軸方向にペロブスカイト構造の3倍の周期を持つ層状ペロブスカイト構造となっている。従って、この物質にはCuO層を構成しているCu1サイトと、CuO<sub>2</sub>層を構成しているCu2サイトの、2つの異なるCuサイトが存在する。Cu1サイトは、(0 1/2 0)サイトを酸素がすべて占めれば平面型酸素4配位となり、組成はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>となる。この物質では温度を上げるとこの(0 1/2 0)サイトの酸素が抜けるとともにab面内で酸素原子の不規則化が起こるため、結晶構造は斜方晶から正方晶へ転移する。この転移は空気中では温度650℃、物質の酸素量y=6.5のところで起こる。1気圧の酸素雰囲気中では転移温度は少し上昇し、約700℃となる。この転移については、中性子回折や高温X線回折実験による結果が報告されている(図3、4)<sup>10-12)</sup>。また、熱重量天秤(TG)では、この転移の前後で試料の重量の減少率が変化し、曲線に変曲点が観察される(図5)<sup>11)</sup>。(0 1/2 0)サイトの酸素が完全に欠損すると、Cu1サイトはc軸方向にのみ2個の酸素原子にはさまれた直線型酸素2配位となり、組成はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>となる。一方、Cu2サイトは常にピラミッド型酸素5配位である。

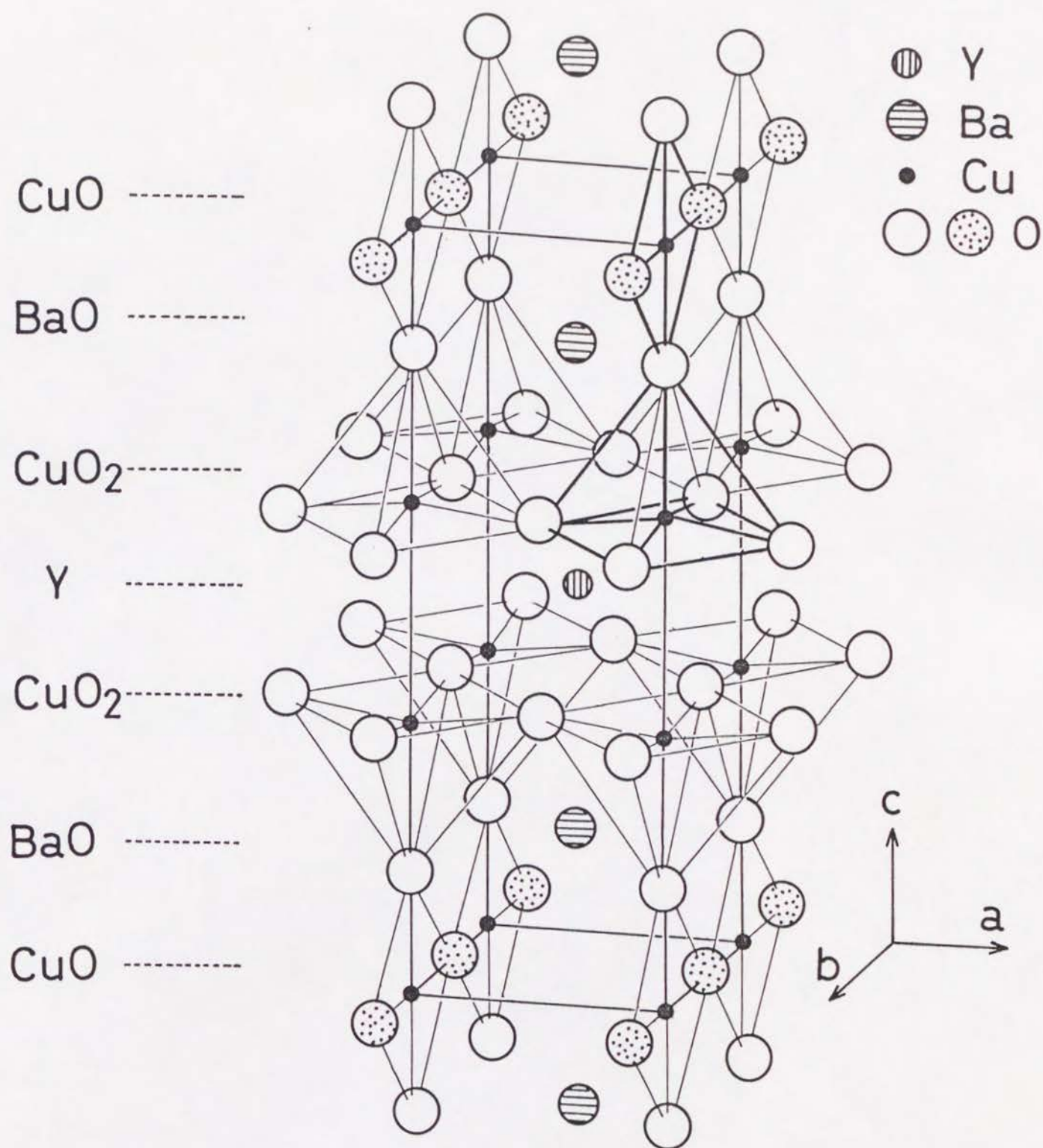


図 2  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $6 \leq y \leq 7$ ) の結晶構造

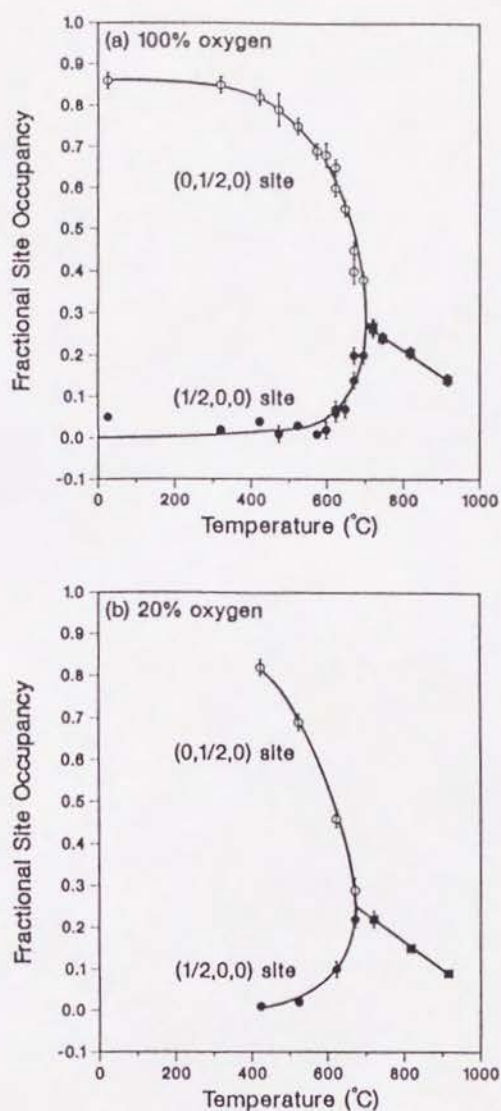


図3 中性子回折により決定された  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\nu$  の  $(0, 1/2, 0)$ 、 $(1/2, 0, 0)$  サイトの占有率の温度依存<sup>10)</sup>  
(a) 100% 酸素中、(b) 空气中

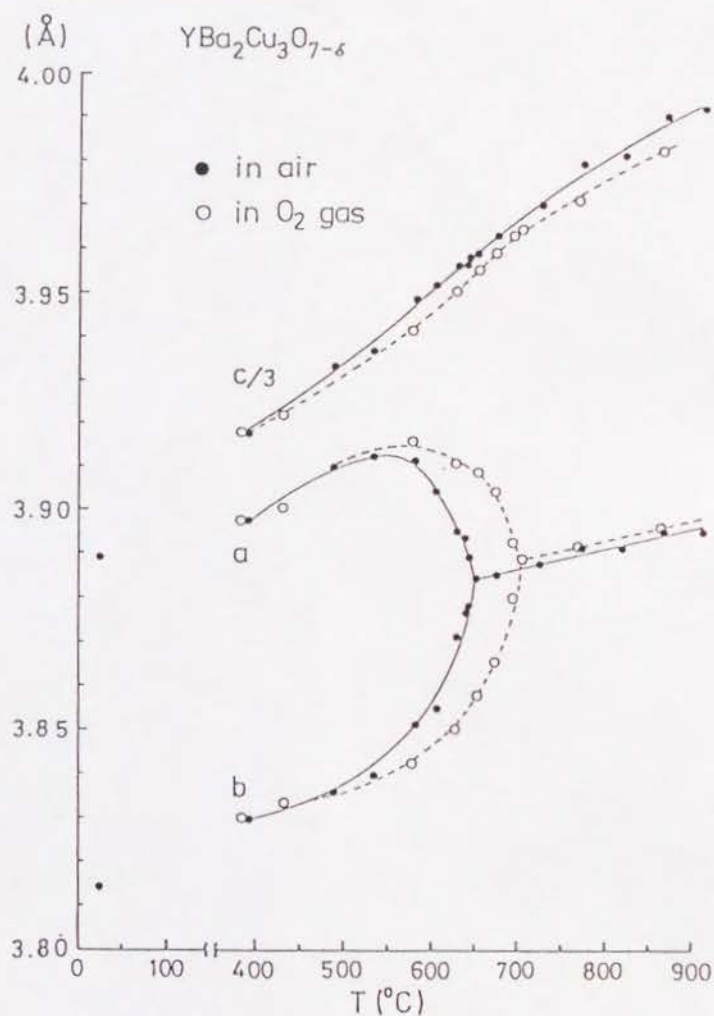


図4 X線回折による空气中および酸素中における  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\nu$  の格子定数の温度依存<sup>11, 12)</sup>

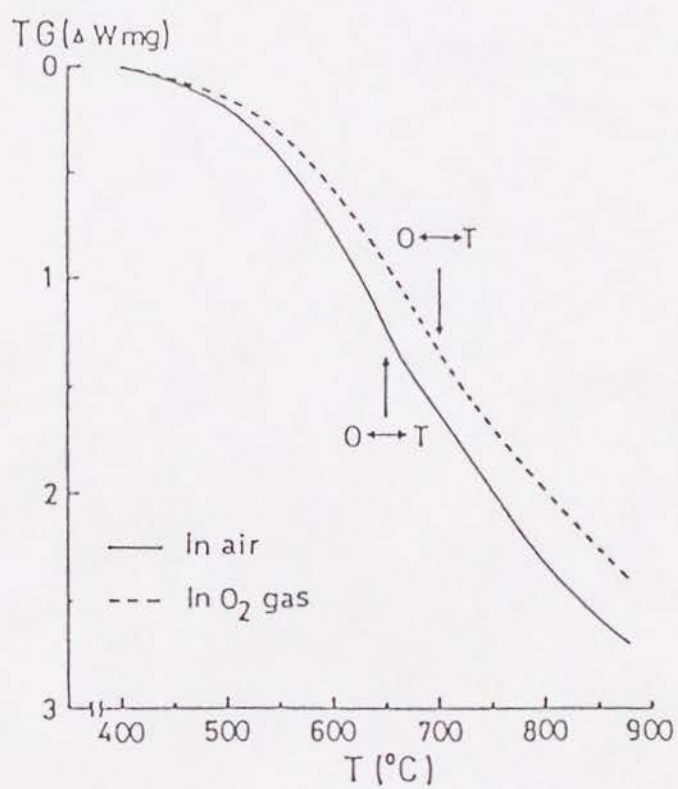


図 5 空気中および酸素中における  $YBa_2Cu_3O_y$  の熱重量分析曲線<sup>11)</sup>

## 1. 2. 2 物性

この物質の超伝導性は、この酸素量  $y$  に大きく依存する。酸素量  $y$  が 7 に近い斜方晶試料は、 $T_c \sim 90\text{K}$  の超伝導体であるが、 $y$  が 6 に近い正方晶試料は半導体になる。試料の酸素量  $y$  と結晶構造、超伝導性の間の関係は、試料の合成法によって若干異なる。空气中高温よりクエンチすることにより得られた試料では、およそ  $y = 6.5$  を境として、それ以上が斜方晶超伝導体、それ以下が正方晶半導体（反強磁性）である<sup>14)</sup>。窒素中高温で長時間加熱し、室温まで徐冷することにより得られた試料では、 $y = 6.2$  付近まで斜方晶超伝導体が安定となる<sup>15)</sup>。物質の酸素量  $y$  と  $T_c$  の間の関係を図 6、7 に示す。 $y = 6.5$  の付近で  $T_c$  の変化にステップがあるように見え、 $T_c \sim 60\text{K}$  の超伝導相の存在が示唆されるが、これは  $\text{CuI}$  面内の酸素原子の長周期構造と関係すると考えられている<sup>16-19)</sup>。

この  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  に限らず、今回発見された一連の銅酸化物系超伝導物質はすべて第 II 種超伝導体である。また、通常の金属に比べキャリア濃度が非常に低い。ホール定数の測定によると、P 型であるキャリアの濃度は  $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  となっている<sup>20)</sup>。この値は Nb などに比べて 2 桁ほど小さい値である。さらに、 $T_c$  が高いことから、従来の超伝導体に比べて上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) は大きく、コヒーレンス長はかなり短いことが予想される。これらの物性値は、その結晶構造から予想されるように結晶異方性が大きく、 $H_{c2}$  ( $T = 0\text{K}$ ) は  $c$  軸に平行な方向 ( $//c$ ) で 35 T、垂直な方向 ( $\perp c$ ) で 210 T と評価されている<sup>21)</sup>。また、コヒーレンス長は、 $//c$  で  $5.1\text{\AA}$ 、 $\perp c$  で  $31\text{\AA}$  と報告されているが、これらは合金系超伝導体に比べて 1 桁ないし 2 桁小さい値である<sup>21)</sup>。

物質の酸素量  $y$  はまた  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の磁性にも影響をあたえる。 $y$  が 7 に近い超伝導相の常伝導状態での帯磁率は、温度にほとんど依存しない小さい値を示す。試料の酸素欠損量が増えていくと低温側において帯磁率の増大する傾向が見られる

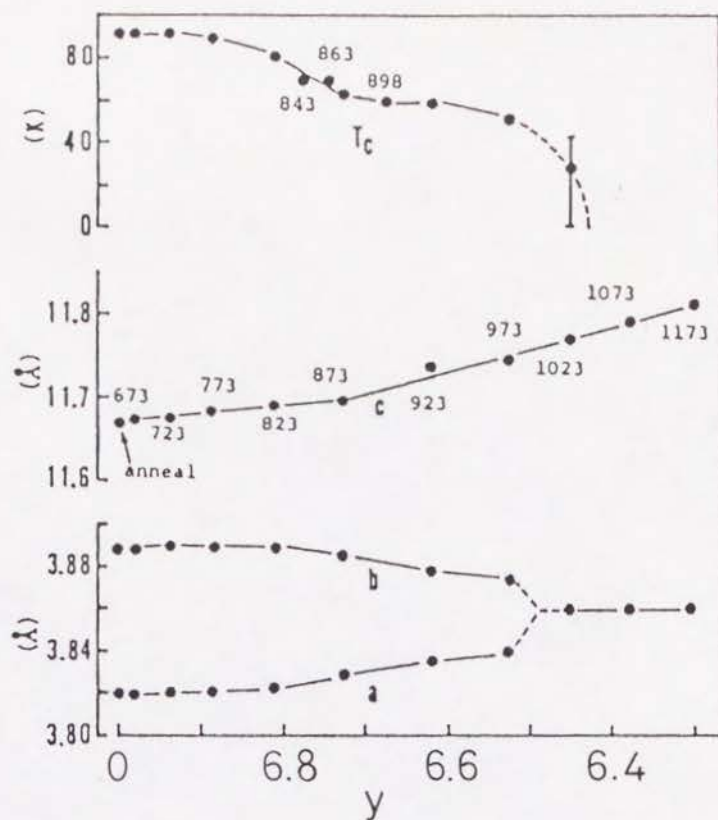


図6 種々の温度よりクエンチして得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導転移温度 $T_c$ および格子定数の酸素量依存<sup>14)</sup>

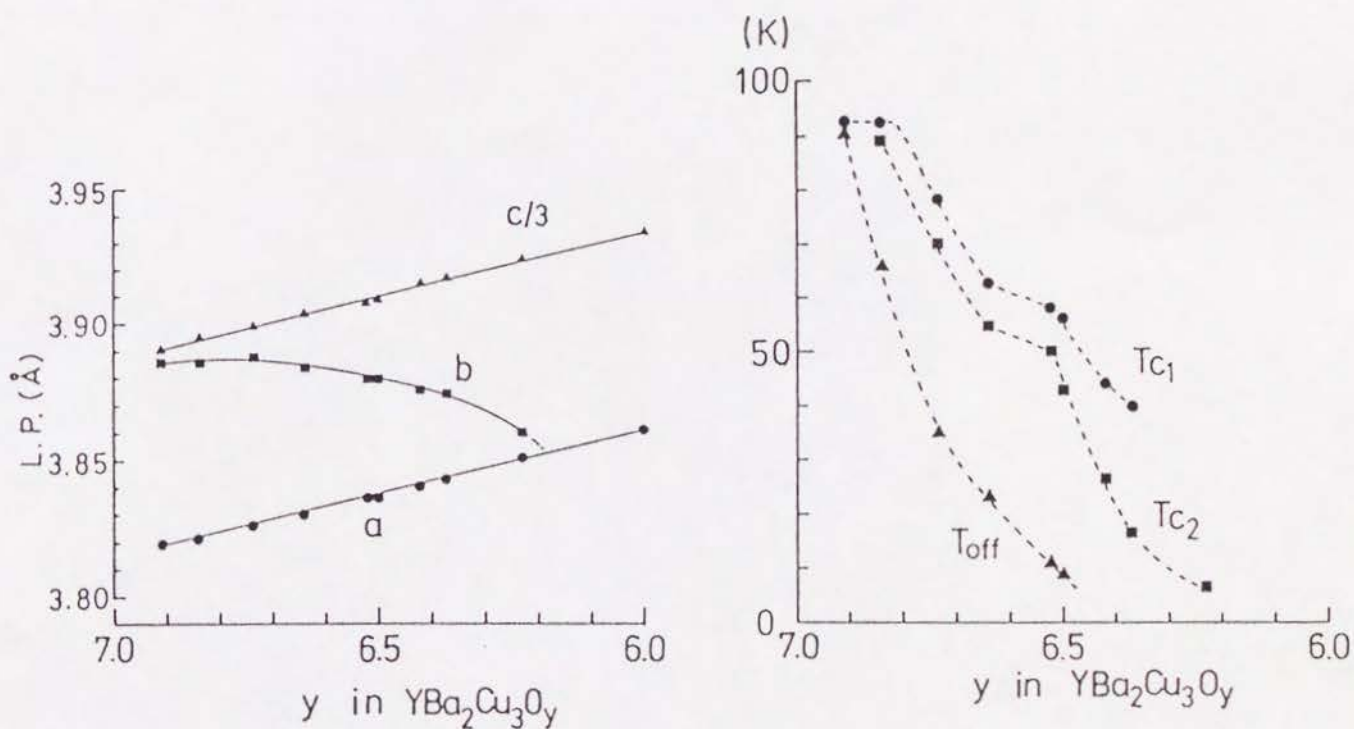


図7 窒素中で焼鈍して得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子定数および $T_c$ の酸素量依存<sup>15)</sup>

ようになる（帯磁率にも強い結晶異方性があり、これを利用して強磁場中で粉末試料の結晶軸を配向させることが可能である）<sup>22, 23)</sup>。一方、 $\mu$ SR（ミューオンスピン回転・緩和法）による実験では、 $T_c \sim 90$  Kの斜方晶超伝導相では磁気秩序の存在を示すような内部磁場は検出されなかったが、半導体の正方晶相では室温以下において約250～3000eの内部磁場が存在することが見いだされた<sup>24)</sup>。これは、中性子回折、NMR（核磁気共鳴）の実験によっても確認された<sup>25, 26)</sup>。この磁気的長距離秩序はCu2サイトのCuが反強磁性的にオーダーすることにより生じる。スピンの方向はab面内であり、また、ネール温度は $y=6.15$ の試料で $400 \pm 10$  Kである。このように超伝導相と磁気秩序相が隣り合わせで存在する現象は、 $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ 系にも見られる<sup>27)</sup>。これは、これらの物質が電子相関の強い系であることを示しており、超伝導発現機構を解明する上で鍵となるであろうと考えられている。

### 1. 2. 3 置換効果

超伝導を研究する際には、（1）物質、（2）物性、（3）理論 の3つの面からのアプローチが可能である。（1）は超伝導物質の合成、評価を主体とする研究であり、（2）は超伝導物質の電気抵抗、磁性、相転移など物質が固有に持っている性質の研究、（3）については、超伝導発現のメカニズムの解明などが対象となる。もちろん、これらは完全に分離されうるものではなく、互いにつながりを持っている。

これらの研究のうち、元素の置換効果について考えてみる。置換効果は、すでに発見された物質中のある元素を他の元素で置換し、構造の変化や物性の変化を調べるものであるが、この時、置換する元素は置換される元素と化学的性質の近いもの（すなわち、同族元素）が選ばれることが多い。たとえば、

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ のBaを同じアルカリ土類元素であるSr、Caで置換するのがその例である。この置換が新しい物質の発見につながることもあり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が、 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ のLaをYで置換する研究により発見されたことはすでに述べた。次に、これまで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ について行われた置換効果の研究の結果についてまとめてみる。

### 1. 2. 3. 1 Yサイトの置換

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のYは、他の希土類元素、La、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Ybで置換可能である<sup>28-33)</sup>。これらはすべて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同じ結晶構造、ほぼ等しい $T_c$ を持つ。希土類元素は $\text{R}^{3+}$ の3価の状態に入っていると考えられるが、 $\text{La}^{3+}$ を除けばこれらの希土類イオンはすべて磁性イオンである。磁性イオンの存在にかかわらず、 $T_c$ が全く影響を受けないことが磁性と超伝導との関連で注目されたが、低温での比熱測定により、 $\text{R}=\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ の場合にそれぞれ2.29、0.88、0.62 Kで磁気転移が存在することが報告された<sup>34)</sup>。中性子回折実験から、これらの磁気秩序は反強磁性であることが確認された<sup>35, 36)</sup>。すなわち、これらの物質では低温において超伝導と反強磁性が共存していることになる。これはこの物質の構造（たとえばR層と $\text{CuO}$ 、 $\text{CuO}_2$ 層の間の位置関係など）となんらかの関係があるものと考えられる。また、希土類元素の原子番号が小さいほど（希土類元素の3価のイオン $\text{R}^{3+}$ のイオン半径が大きいほど）格子定数は大きく、斜方晶→正方晶転移温度が低くなっていることが報告されている<sup>11, 12)</sup>。

### 1. 2. 3. 2 Baサイトの置換

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ におけるBaは、他のアルカリ土類元素Ca、Srで置換可能であることが

報告されている。この時、BaのすべてをSrまたはCaで置換すると超伝導性は失われるが、(Sr+Ca)の混合か、(Ba+Ca)、(Ba+Sr)の混合で置換しても  $T_c$  は85~89 Kと下がるものの超伝導性は失われず、と報告されている<sup>37)</sup>。

また、比較的イオン半径の大きいLa、Nd、Sm、Euは、Baの一部と置き換わってRとBaの比が1:2からRの過剰側にずれた固溶体  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  をつくる<sup>38-44)</sup>。この時、Rの増加に伴い、結晶のa、b軸の長さが接近して  $x=0.2$  近傍で斜方晶から正方晶に移り、また、 $T_c$  は単調に下がっていき  $x=0.4$  付近で超伝導を示さなくなる。この様子をR=Ndの場合について図8に示した。この正方晶は  $YBa_2Cu_3O_y$  の酸素欠損による正方晶とは異なり  $y \sim 6.8$  であり、過剰のR原子はBaの位置に入り、底面の  $(1/2 \ 0 \ 0)$ 、 $(0 \ 1/2 \ 0)$  位置には酸素原子が等確率に入っていることが、粉末中性子回折のリートベルト解析で確認されている<sup>45, 46)</sup>。置換量の増加に伴い  $T_c$  が下がるのは、 $Ba^{2+}$  が  $R^{3+}$  に置き換わるためホール濃度が減少することによると考えられている。事実、ホール係数測定から求めた  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  系のホール濃度はxの増加と共に減少することが報告されている<sup>47)</sup>。

### 1. 2. 3. 3 Cuサイトの置換

$YBa_2Cu_3O_y$  のCuサイトを他の金属元素で置換する試みは多くなされている。Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Al、Ag、Snなどについての置換が試みられている。固溶域については報告者により若干の差があるが、Sc、Ti、V、Mn、Snは3.3%以下 [ $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$  として  $x=0.033$  以下]、Gaは少なくとも3.3%以上、Cr、Ni、Zn、Al、Agは約10%、Feは約27%、Coは少なくとも33%以上であると報告されている<sup>48-56)</sup>。Baサイトの希土類元素Rによる置換の時と同様に、Fe、Co、Ga、Alの場合は、 $x=0.02 \sim 0.03$  で結晶構造が斜方晶から正方晶へ移行する。しかし、他の置換元素はこのような構造相転移を起こさない。Fe、Co、Al、Zn、Niの場合についてこ

れまで報告されている結果を図9に示した。これらの置換により $T_c$ は例外なく低下するが、その様子は置換元素によって、また報告者によっても若干異なっている。置換量の増加に伴う $T_c$ の低下率が比較的大きいのはZn、Gaであり、逆に小さいのはAl、Ni、Ag、またFe、Coはこれらの中間である(図10)。また、Fe、Co置換系では、置換量の増加につれて酸素量 $y$ が増え、7を超えることがあるとの報告もされている<sup>59, 61, 62, 64)</sup>。

Cuサイトの置換を行う場合、問題となるのは $YBa_2Cu_3O_y$ には2つのCuサイト(Cu1、Cu2サイト)があつて、置換原子がどちらのCuサイトを占めているかということである。この目的のために、Fe、Co、Ni、Znの場合について、中性子回折、 $^{57}Fe$ 、 $^{57}Co$ メスバウアー分光、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure=広域X線吸収微細構造)、NMRなどによる研究が行われている<sup>57-91)</sup>。酸素量 $y$ が6.8~7.3のCo置換試料の中性子回折の結果では、置換原子濃度が低いとき( $x \sim 0.1$ )はCoはCu1サイトを占め、濃度が高い試料( $x \sim 0.3$ )では一部Cu2サイトも占めると報告されている<sup>85-87)</sup>。EXAFSによっても同様な結果が得られている<sup>89, 90)</sup>。また、 $^{57}Co$ 放射メスバウアー分光による置換原子濃度が極端に低い場合( $x=10^{-5} \sim 10^{-6}$ )での実験結果では、CoはCu1サイトのみを占めると報告されている<sup>82-84)</sup>。 $x=0.067$ 、 $y=6.85$ のNi置換試料についても中性子回折実験が行われており、Niは主としてCu2サイトを占めると結論されている<sup>91)</sup>。Zn置換試料については、 $x=0.1$ 、 $y=6.75$ の試料についての初期の中性子回折実験からはCu1、Cu2両サイトを占めているとされていたが<sup>86)</sup>、その後行われた $x=0.067$ 、 $y=6.935$ の試料についての中性子回折、EXAFSによる実験では、Cu2サイトのみを占めていると結論された<sup>91)</sup>。Fe置換系については中性子回折<sup>57-62)</sup>、EXAFS<sup>63-66)</sup>による実験のほか特に $^{57}Fe$ メスバウアー分光<sup>67-80)</sup>による研究が多くなされているが、結果については研究者間での相違も多い。表Iに中性子回折、EXAFS、 $^{57}Fe$ メスバウアー分光による結果をまとめて示す。これらの結果は、FeはすべてCu1サイトを占める

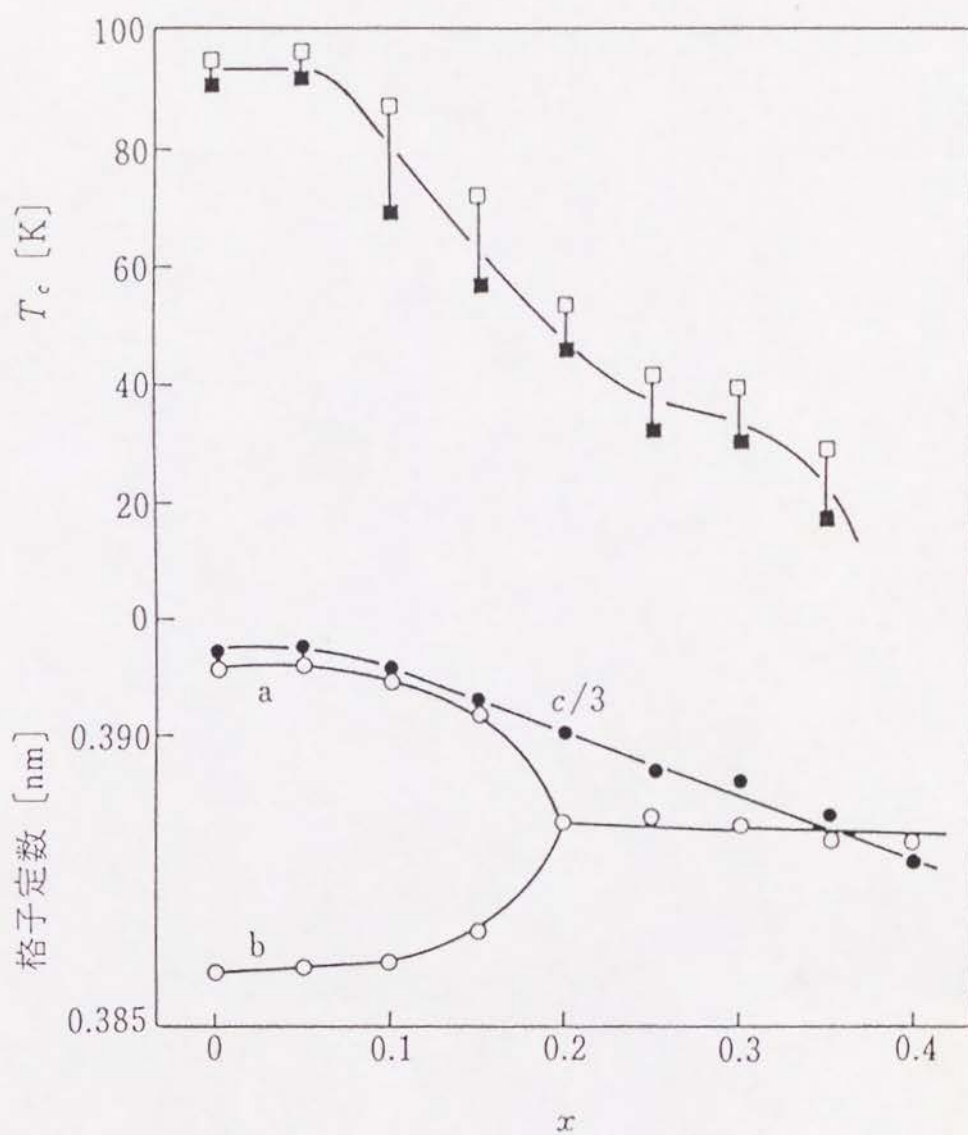


図 8  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  の  $T_c$  および格子定数の組成依存<sup>42)</sup>

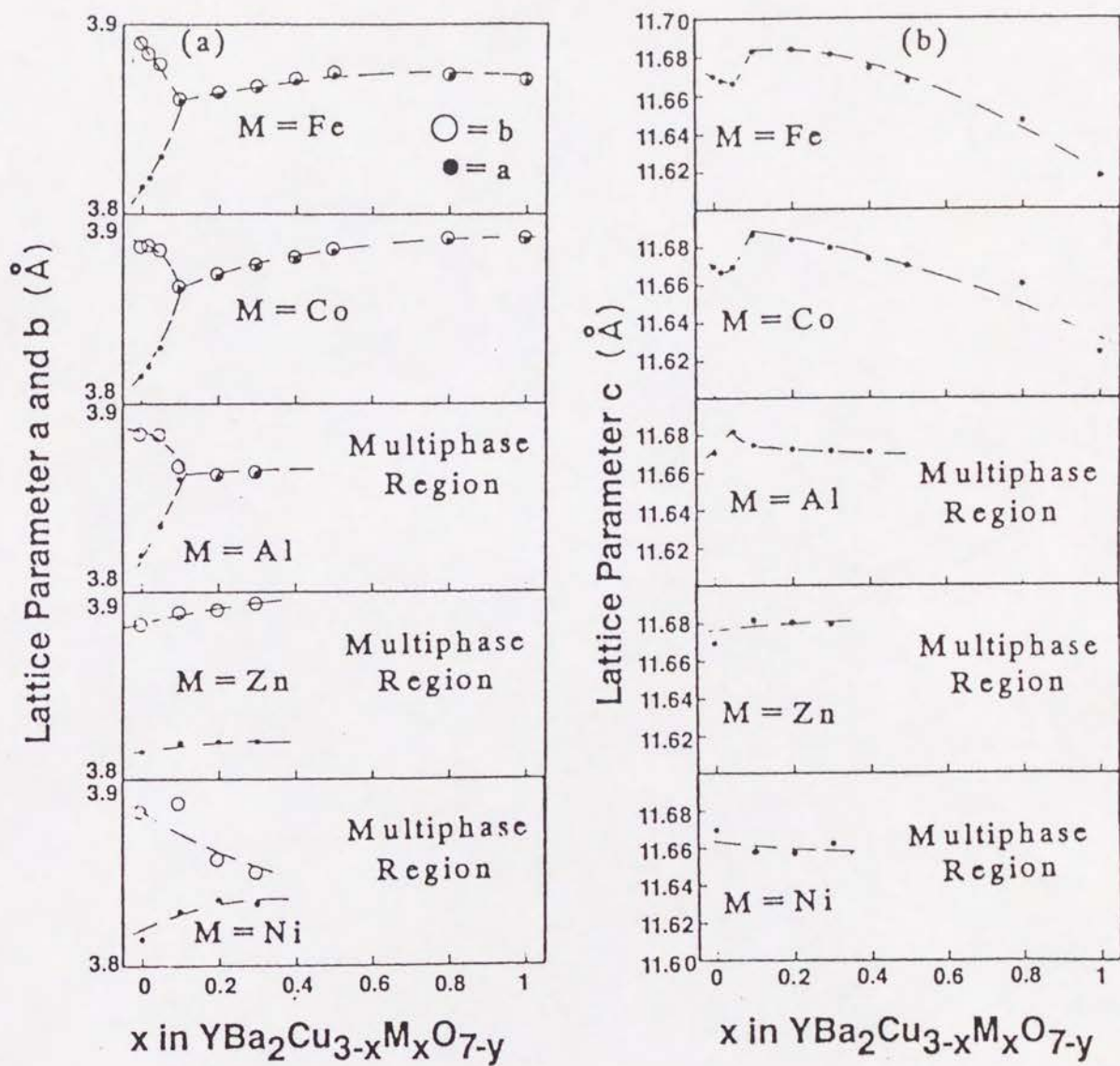


図 9  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-y}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Ni}$ ) の格子定数の置換原子濃度  $x$  依存<sup>53)</sup>

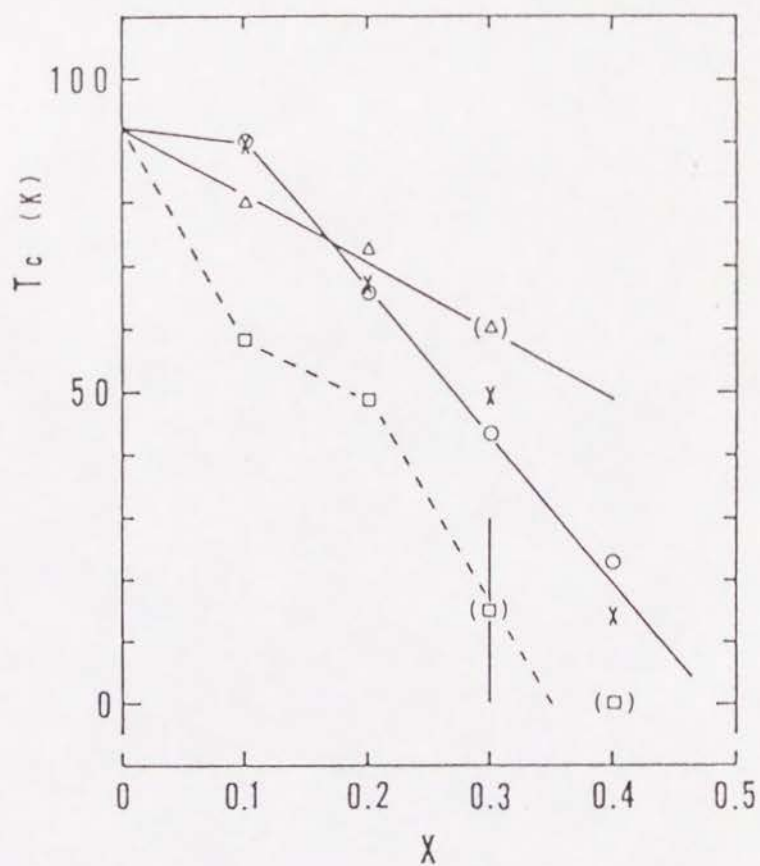


図 1 0  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_y$  の  $T_c$  の置換原子濃度  $x$  依存<sup>93)</sup> (○ Fe、× Co、△ Ni、□ Zn)

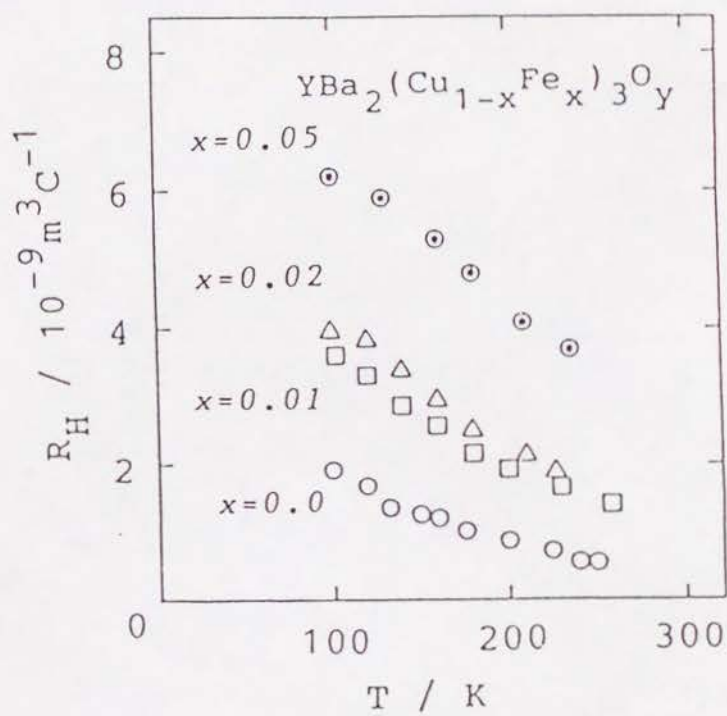


図 1 1  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$  のホール係数の温度、Fe原子濃度  $x$  依存<sup>97)</sup>

表 I  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$  における Fe 原子のサイト選択性

| 実験方法          | 報告者 (文献番号)                  | Fe 原子のサイト選択性 |
|---------------|-----------------------------|--------------|
| 中性子回折         | G. Roth et al. (57)         | 主として Cu1 サイト |
|               | P. Bordet et al. (58, 59)   | Cu1 サイトのみ    |
|               | A. M. Balagurov et al. (60) | 両サイト         |
|               | Youwen Xu et al. (61)       | 主として Cu1 サイト |
|               | B. D. Dunlap et al. (62)    | Cu1 サイトのみ    |
| EXAFS         | A. Koizumi et al. (63)      | 主として Cu1 サイト |
|               | F. Bridges et al. (64)      | 主として Cu1 サイト |
|               | H. Oyanagi et al. (65)      | Cu1 サイトのみ    |
|               | C. Y. Yang et al. (66)      | Cu1 サイト      |
| メスbauer<br>分光 | H. Tang et al. (67)         | 両サイト         |
|               | M. Takano et al. (68)       | 両サイト         |
|               | X. Z. Zhou et al. (69)      | 主として Cu2 サイト |
|               | T. Tamaki et al. (71)       | 両サイト         |
|               | P. Boolchand et al. (73)    | 主として Cu1 サイト |
|               | S. Nasu et al. (74)         | 主として Cu1 サイト |
|               | B. D. Dunlap et al. (78)    | Cu1 サイトのみ    |

というものと、Cu<sub>1</sub>、Cu<sub>2</sub>両サイトを占めるというものに分かれる。しかし、全体としてFeはCu<sub>1</sub>サイトを占める傾向がより強いとまとめることができるようである。

Cuを他の元素で置換した時の格子定数変化を、置換元素のサイト選択性と関連づけての検討がなされている。Fe、Co、Ni、Znのうち、Fe、Co置換系は置換量の増加にともない結晶構造が斜方晶から正方晶に転移し、Ni、Zn置換系は転移を示さない。上述したようにサイト選択性に関する実験では、Fe、CoはCu<sub>1</sub>サイトを占める傾向が強く、Ni、ZnはCu<sub>2</sub>サイトを占める傾向が強いという結果が得られている。従って、斜方晶から正方晶への転移は置換原子がCu<sub>1</sub>サイトを占めることと関係があると考えられる。Odaら<sup>92)</sup>やMuromachiら<sup>93)</sup>は、FeやCoがCu<sub>1</sub>面に入ると、これらの元素が5、6配位の高酸素配位をとる傾向が強いため、置換原子のまわりの本来空である(1/2 0 0)サイトに酸素原子が入り、Cu<sub>1</sub>面でCu-Oの一次元鎖の長距離秩序が消失すると考えた。またHiroiらは、Feを4%含む試料においてCu<sub>1</sub>面が約5nmの大きさの斜方晶のマイクロドメインによって分割されていることを電子顕微鏡により観察した<sup>94)</sup>。Hiroiらは、ドメインの角にFeが存在していると考えている。同様なドメインの観察は、Xuらによっても報告されている<sup>61)</sup>。Fe、Co置換系で試料の酸素量yが置換原子濃度の増加につれて大きくなっていくのは、この(1/2 0 0)サイトに余分に入った酸素原子によるものと考えられる。一方、Ni、ZnはCu<sub>2</sub>サイトの選択性が大きいため、上述のようなCu<sub>1</sub>面上での長距離秩序が消失しないものと考えられる。

以上述べたような結晶構造と置換原子の分布の関係に関する提案を支持するような実験結果が、Muromachiらにより報告されている<sup>93)</sup>。彼らはFeを3.3%含む試料を空气中950℃より炉冷した後、まず窒素中950℃で長時間(20時間)加熱して還元し、引き続き酸素中400℃以下で長時間焼鈍して酸化したところ、空气中での炉冷後は正方晶であった試料が、最終熱処理後は斜方晶になるのを見いだした。彼らはこの現象を、炉冷後はCu<sub>1</sub>サイトにあったFe原子の一部が、高温での窒素還

元中にCu<sub>2</sub>サイトに移り、さらに低温での酸化中においてFe原子のサイト間での拡散が起こらず、Cu<sub>1</sub>とCu<sub>2</sub>サイトを占めたFe原子の比率が変化したためと考えた。

一方、Cuを置換するに伴う超伝導性の変化からこの物質の超伝導の本質を探ろうとする試みもなされている。Cuサイトにおける置換量の増加に伴うT<sub>c</sub>の低下について、その下がり方がYサイト、Baサイトの置換に比べて比較的急激であることは、Cuを含む面がこの物質の超伝導に本質的な役割を果たしていることを示唆するものであると考えられている。さらに、主としてCu<sub>1</sub>サイトが占められ、Cu<sub>1</sub>-Oの一次元秩序が消失していると思われるFe、Coで置換した正方晶試料でもT<sub>c</sub>~60 K程度の超伝導を示すことから、超伝導が主として2次元的なCu<sub>2</sub>-O面内で生じていると考えられた<sup>54, 92)</sup>。また、同じ置換原子濃度でのT<sub>c</sub>の下がり方を比べることで、Fe、Co、Ni、Znで超伝導を阻害する程度を検討してみると、Zn>Fe≈Co>Niの順になる。非磁性元素であるZnで超伝導阻害効果が大きいことが、このことはT<sub>c</sub>を低下させる原因として不純物イオンによるpair-breakingが第一義的でないことを示しており、この系はBCSタイプの超伝導体とは異なるのではないかという提案がなされた<sup>54, 92)</sup>。

また、Fe置換系において報告されているホール係数の温度依存、Fe濃度依存を図11に示す<sup>97)</sup>。ホール係数はいずれも正で、温度が低くなるにつれて増加する傾向がある。また、試料中のFe濃度の増加に伴ってホール係数は大きくなり、伝導に寄与するホール数の数は減少することがわかる。この結果は、Baサイトの置換の場合と同じようにFe置換系においてもホール濃度がT<sub>c</sub>を決定することを示しているように見える。

### 1. 3 本研究の目的

以上、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の置換効果について、Yサイト、Baサイト、Cuサイトと順に述

べてきたが、このうち特にCuサイトの置換効果の結果は複雑であり、まだまだ検討する余地があるように思われる。結果を複雑にしているのは、多くの要素が入り交じっているためであろう。その要素としてまず置換元素の違いによる影響を挙げることができる。置換元素が異なればその電子状態は異なるから結晶構造、超伝導性に及ぼす効果は当然異なることが考えられる。さらに一種類の置換元素に限ってみても、

(1) 2つのCuサイト(Cu1、Cu2)間での置換原子の分布の違いに伴う効果、

(2) 一つのCuサイト内(Cu1サイト内あるいはCu2サイト内)での置換原子の配列、置換原子の周囲の酸素原子の配列などの違いに伴う効果

など置換原子の微視的構造に関する要素を挙げることができる。従って、置換による効果を研究するには、まず、このような置換原子の微視的構造に関する検討が必要である。そのための実験として、試料の置換原子濃度を変化させ、それに伴う置換原子の微視的構造の変化、物性の変化を系統的に調べて検討していくという方法が考えられる。しかし、この場合、置換原子の濃度変化という要素が加わるので問題が少し複雑になる。より理想的には、同じ置換原子濃度でありながら異なった微視的構造を持つ複数の試料で結晶構造、物性の変化を系統的に調べていくことであろう。すでに述べたように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ にはCu1、Cu2という2種類のCuサイトがあり、これらはその周囲の酸素配列の状態が異なっている。そして酸素配列は試料に加える熱処理法により変化を受けるから、熱処理法を工夫することによりCuサイトを占める置換原子の分布(2つのCuサイト間、あるいは1つのCuサイト内)を制御できる可能性がある。

本研究の目的は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のCuの一部をFe、Coで置換した $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$ について、その結晶構造、物性が熱処理によりどのような影響を受けるかを調べ、結果を置換原子の微視的構造と関連づけて検討することである。試料の結晶構造はX線回折により、超伝導性は電気抵抗測定、複素帯磁率測定により、置換原子

の微視的構造は $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$ メスバウアー分光法で調べた。一部の試料については中性子回折による酸素量の決定や $\mu^+\text{SR}$ による磁気測定、磁気天秤による直流帯磁率測定も行った。そして、置換が超伝導に及ぼす影響から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の超伝導性についても検討した。

## § 2 実験方法

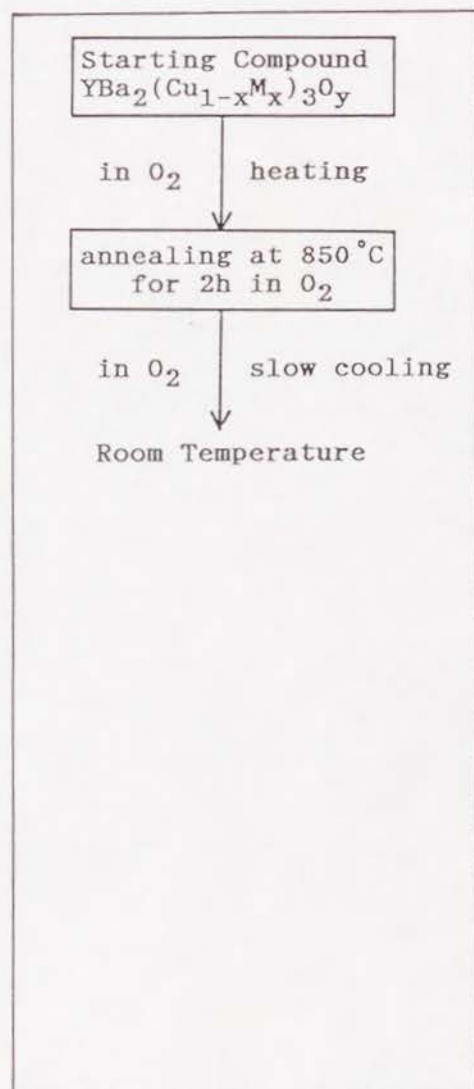
### 2. 1 試料合成と相同定

出発物質となる  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}$ ) は  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$  (ともに99.99%、レアメタリック社製) の空気中での固相反応により合成した。各試薬を所定比に秤量混合したのち、加圧成型し、空気中900℃で数日間仮焼した。その後、粉碎混合、加圧成型、焼成を数回繰り返した。こうして得られた試料をいくつかに分割し、それぞれ図12に示すような熱処理を施した。図において[ ]の中の文字は、熱処理法を表している。すなわち、0、Q、Nはそれぞれ酸素気流中の焼鈍、液体窒素中へのクエンチ、窒素気流中の焼鈍を表す。たとえば、[Q0]は空気中930℃から液体窒素中へクエンチした後、酸素気流中400℃以下で焼鈍することを示している。また、[ ]で示した熱処理法で合成した試料を、添字sをつけて[ ]<sub>s</sub>と表記する。合成に使用したガスの純度は、酸素ガス99.8%以上、窒素ガス99.999%以上である。

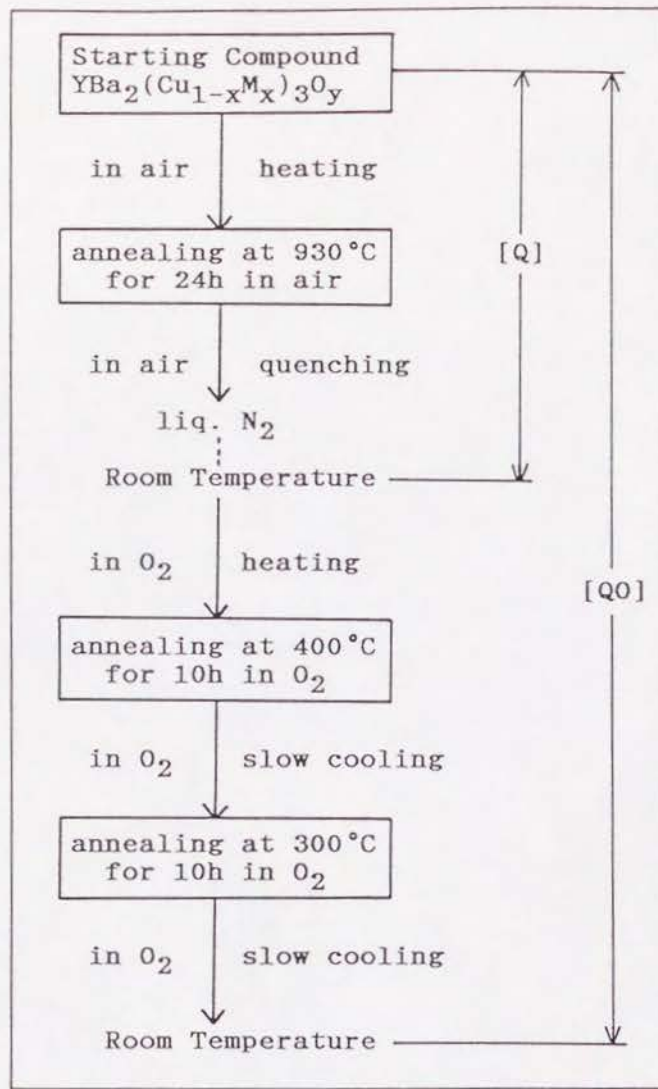
熱処理を終えた試料は、粉末X線回折法により、室温において相同定および格子定数の測定を行った。用いたX線はCuK $\alpha$ 線である。測定は、ディフラクトメーターを使用したステップスキャン法で行った。通常の測定条件は、ステップ幅が2 $\theta$ にして0.02°、保持時間が各ステップで1秒である。格子定数は、互いに独立した回折線数本を用いて最小二乗法により求めた。

### 2. 2 電気抵抗測定

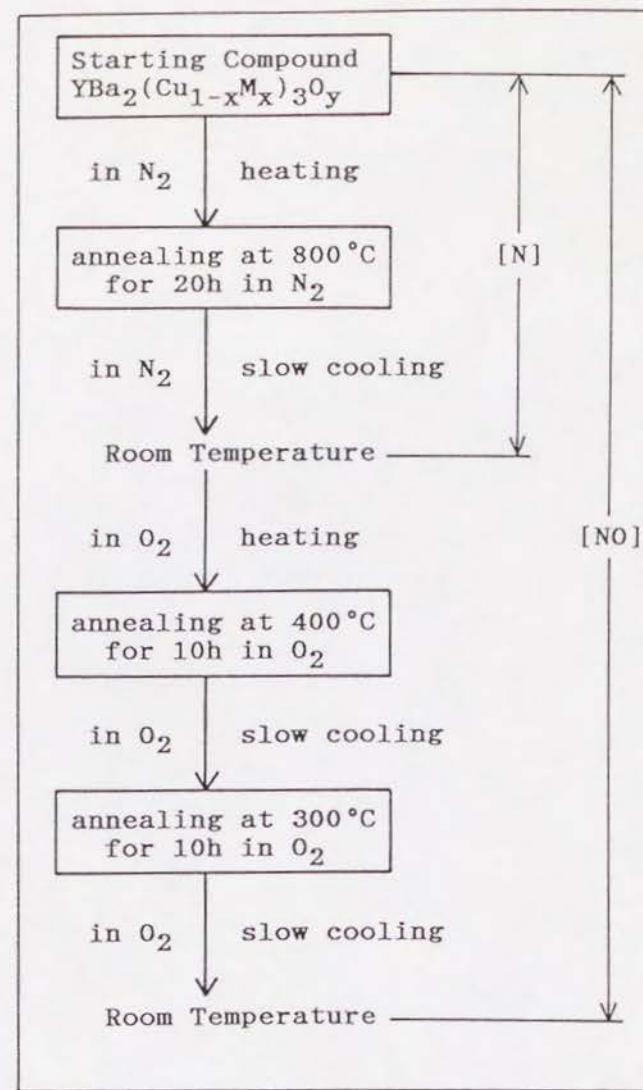
焼結させた試料の電気抵抗は通常の四端子法で測定した。測定には超伝導体評価試験装置(チノー製)を用いた。端子は細い銅線を導電性銀ペースト(デュポ



Heat Treatment of [O]



Heat Treatments of [Q] and [QO]



Heat Treatments of [N] and [NO]

図 1 2 熱処理 [O]、[Q]、[QO]、[N]、[NO] のフローチャート

ン社製、N0.4817) で試料に固定し、測定時には 5 mA の電流を流した。測定は液体ヘリウム温度 (4.2 K) から室温 (約 300 K) までで行った。温度は白金コバルト測温抵抗体により検温した。

## 2. 3 複素帯磁率測定

複素帯磁率測定は試料の完全反磁性の体積分率を知ることができるのみならず、試料内部に生じている超伝導状態の性質 (バルク超伝導体であるのか、弱結合によるものかなど) を調べることができる。

一般に試料が弱い交流磁場中に置かれた場合、得られる帯磁率  $\chi$  は 2 つの因子に分かれ、 $\chi = \chi' - i \chi''$  と表示できる。試料がバルク超伝導体の場合、実数部分  $\chi'$  は完全反磁性、すなわちマイスナー効果に対応し、転移温度領域で立ち上がり、転移が完了した温度で飽和値をとる。また、虚数部分  $\chi''$  は試料中に発生した渦電流によるエネルギー損失に対応し、転移温度領域でピークを形成する。ここで試料中に超伝導的に弱い部分、たとえばジョセフソンの弱結合がある場合は、 $\chi$  の物理的意味は変わってくる。この場合も実数部分はバルク相のマイスナー効果に対応する温度領域で立ち上がるが、さらに温度が下がると、バルク超伝導体間にトンネル電流が流れ始め、試料内部に空洞があっても試料全体が磁場に対して遮へいされてしまうことになる。また、試料内の弱結合部分を横切って磁束が出入りしヒステリシス損失が生じるが、これは渦電流によるエネルギー損失の場合と似た  $\chi''$  のピークとして現れる。

このようなバルク相と弱結合相では、交流磁場振幅および周波数の変化に対する挙動は全く異なっている。印加交流磁場  $h(t) = h_0 \sin 2\pi f t$  が試料の臨界磁場より十分小さいことを前提とすれば、バルク超伝導体の場合、マイスナー効果として現れる  $\chi'$  は磁場振幅  $h_0$  の変化による影響を受けない。また、 $\chi''$  は渦電流によ

るエネルギー損失を表す量であるから、印加磁場の周波数 $f$ が大きくなるほど損失量は増加してピーク面積が広がる。以上をまとめると、バルク超伝導相の $h(t)$ に対する応答は、一般に $h_0$ に依存せず、 $f$ に依存するということになる。一方、ジョセフソンの弱結合の交流磁場に対する応答は、磁場振幅 $h_0$ に依存し、交流周波数 $f$ に依存しない。このようにバルク超伝導体と弱結合ループは、 $\chi'$ 、 $\chi''$ の $h_0$ および $f$ 依存性を調べればどちらの相であるかを識別することができる。

測定系は、Hartshorn Bridgeと温度制御系から構成されている。測定中は試料に $h(t)=h_0\sin 2\pi ft$ で表される交流磁場が加えられ、また、Bridgeのバランスの温度依存を除去するため、コイルは液体ヘリウム中に浸し、測定中は常に4.2Kに保たれた。印加交流磁場は10mOe～500mOe、周波数は132Hzである。測定は焼結試料（直径約10mm、厚さ約3mmの錠剤状）で、一部は粉末試料についても行った。温度測定には1～300Kで校正されたカーボングラスを用いた。

## 2. 4 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$ メスバウアー分光

置換原子の分布や酸素配位の状態など微視的構造を調べる目的で、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$ メスバウアー効果の測定を行った。

$^{57}\text{Fe}$ メスバウアー効果は、親核種として半減期270日の $^{57}\text{Co}$ を用いる一種の共鳴効果である。 $^{57}\text{Co}$ は軌道電子捕獲(EC)壊変により $^{57}\text{Fe}$ の第二励起準位( $I=5/2$ )を生じ、この第二励起準位の9%は直接、基底準位( $I=1/2$ )に136.3keVの $\gamma$ 線を放出して遷移するが、91%はまず、第一励起準位( $I=3/2$ )に遷移した後、約 $10^{-7}$ 秒の平均寿命を経て基底準位( $I=1/2$ )に移る。この際放出される14.4keVの $\gamma$ 線がメスバウアー $\gamma$ 線として用いられる（図13）。

$\gamma$ 線を放出するとき原子核は $E_R$ の反跳エネルギーを受けるため、放出される $\gamma$ 線のエネルギー $E_\gamma$ は、

$$E_{\gamma} = E_0 - E_R$$

となる。ここで  $E_0$  は準位間のエネルギー  $14.4\text{keV}$  であり、また  $E_R$  は

$$E_R = \frac{1}{2M} \left[ \frac{E_{\gamma}}{C} \right]^2$$

で表される。 $^{57}\text{Fe}$  では  $E_R$  は  $10^{-3}\text{eV}$  程度である。吸収の際にも同様の反跳を受けるため、結局  $2E_R$  のエネルギー差が線源と試料の間に生じる。一方、放出される  $\gamma$  線のエネルギーの半値幅は約  $4.6 \times 10^{-9}\text{eV}$  であり、 $E_R$  に比べてはるかに小さいため、共鳴を起こすためには余分に  $2E_R$  のエネルギーを  $\gamma$  線に与えなければならないことになる。しかし、原子が固体内に束縛されている時、 $\gamma$  線が  $E_R$  を失わない確率が存在する。これは、 $M$  が非常に大きく、反跳が結晶全体で受け持たれる場合に相当する。この確率を無反跳分率 ( $f$ ) といい、 $f$  が 0 でない時、無反跳核  $\gamma$  線共鳴吸収、すなわちメスバウアー効果が観測される。

具体的にメスバウアースペクトルを観測するには、線源または吸収体のいずれか一方に速度を与えて、ドップラー効果により  $\gamma$  線のエネルギーを変化させ、吸収体を透過した後の  $\gamma$  線の強度を検出器で検出して行う (図 14)。スペクトルは横軸にエネルギーのドップラー変化分  $\pm \Delta E$  を線源と吸収体の間の相対速度  $v$  を単位としてとり、縦軸に  $\gamma$  線の透過率または吸収率をとって表す。もし準位間のエネルギーが線源と吸収体の間で全く等しければ、共鳴吸収線は相対速度 0 のところに一本観測されるだけであるが、線源に対して吸収体の核のまわりの電子状態が異なれば、これに応じて核のエネルギー準位もわずかながら変化するので、ピークの位置やピークの本数も変わってくる。このことから逆に、スペクトル上に現れるピーク位置のシフトやピークの分裂から核外電子状態についての情報が得られる。これをメスバウアースペクトルの超微細構造といい、1) 異性体 (アイソマー) シフト、2) 四極子分裂、3) 磁気分裂 の 3 種類に分類される。

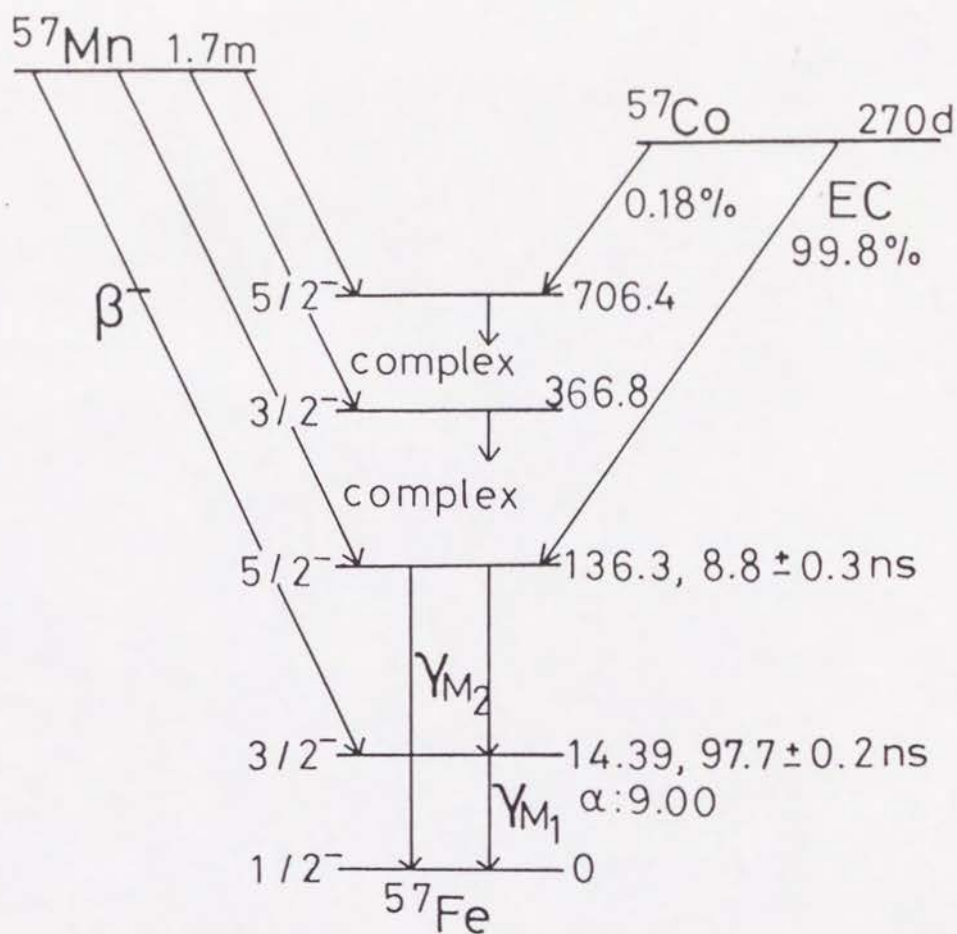


図 1 3  $^{57}\text{Fe}$ の崩壊図式

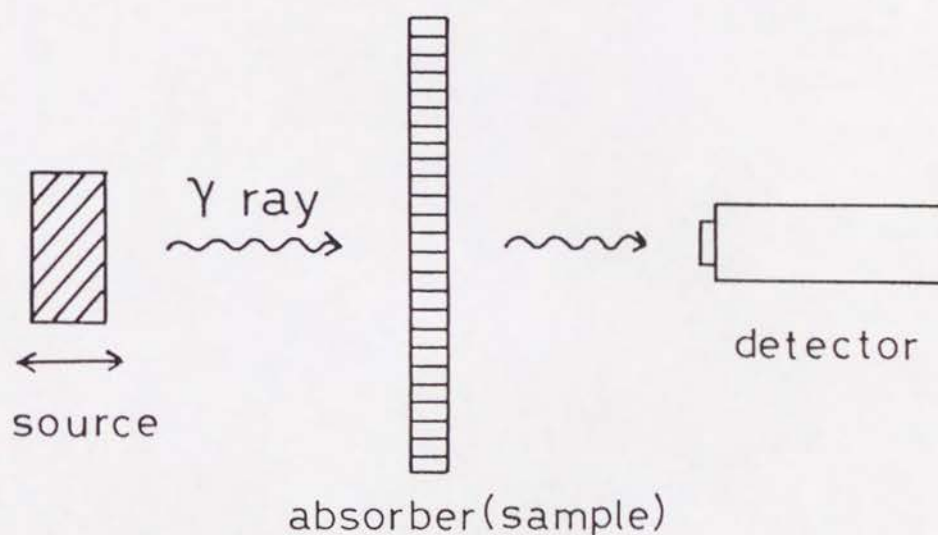


図 1 4 メスバウアー分光の測定法 (吸収メスバウアー分光の場合)

## 1) 異性体シフト

線源と吸収体とで化学状態が異なれば、一般に原子核の位置での核外電子密度も異なるので、核のエネルギー準位の下がり方も異なる。また、核の大きさは基底状態と励起状態とでは一般に同じではなく、核外電子による核の安定化の程度も異なるので、これも基底状態と励起状態のエネルギー準位の変化に影響を及ぼす。これらの効果により、スペクトルのピークは相対速度 0 からずれた位置に現れる。シフト量  $\delta$  は、

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left\{ |\Psi(0)_A|^2 - |\Psi(0)_S|^2 \right\}$$

と表される。 $Z$  は原子番号、 $R$  は核半径、 $\Delta R$  は基底状態と励起状態の核半径の差である。 $^{57}\text{Fe}$  では  $\Delta R/R < 0$  である。また、 $|\Psi(0)_A|^2$ 、 $|\Psi(0)_S|^2$  はそれぞれ吸収体および線源の核位置に分布する全核外電子密度を表す。核位置に存在確率を持ち、直接  $\delta$  に影響を及ぼすのは  $s$  電子のみであるが、外殻の  $p$ 、 $d$  電子も  $s$  軌道を歪ませることにより間接的に  $\delta$  に影響を及ぼしている。異性体シフトからはおもに原子の電子状態や原子価状態についての情報を得ることができる。

## 2) 四極子分裂

核スピン  $I$  が 1 より大きい時、原子核は電気四重極子モーメント  $Q$  を持つ。 $Q$  は核位置での電場勾配と相互作用し、エネルギー準位に分裂が生じる。この分裂した準位での  $\gamma$  遷移に対応して、メスバウアースペクトルには複数のピークが現れる。 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルでは 2 本のピークに分裂し、その間隔（四極子分裂、 $Q.S.$ ）は

$$Q.S. = \frac{1}{2} e^2 q Q \left[ 1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

で表される。ここで、 $e q = V_{zz}$  は  $Z$  軸を最大の電場勾配の方向にとった時の電場勾配であり、また  $\eta$  は非対称定数と呼ばれ、 $x$  および  $y$  軸方向の電場勾配  $V_{xx}$

および  $V_{yy}$  を用いて次のように定義される。

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

電気四重極子モーメント  $Q$  は核によって決まっているので、四極子分裂  $Q.S.$  を測定して核位置に作られている電場勾配を求めることができる。電場勾配からは外殻電子の分布、周囲の配位子やイオンの分布の対称性などについての情報が得られる。

### 3) 磁気分裂

核スピン  $I$  が  $1/2$  以上であるとき、核は磁気双極子モーメントを持ち、核の位置に磁場  $H$  があれば、両者の間の相互作用によって核のエネルギー準位が分裂する。この核のエネルギー準位  $E_{IM}$  は、核スピン  $I$ 、その磁場方向の成分に相当する磁気量子数  $M$ 、核磁気モーメント  $\mu_N$  を用いて

$$E_{IM} = - \frac{\mu_N}{I} H M$$

と表される。 $^{57}\text{Fe}$  の場合、基底準位 ( $I=1/2$ ) は 2 つ、励起準位 ( $I=3/2$ ) は 4 つに分裂し、選択則 ( $\Delta M=0$  または  $\pm 1$  のみ許容) から 6 種類の遷移が許される。強磁性体や反強磁性体では、メスバウアースペクトルからその内部磁場の大きさを知ることができる。

実際のスペクトルでは、以上述べた 3 種類の効果が同時に現れることが多く、解析は複雑になる。通常行われるメスバウアー効果の測定では、吸収体としてこれから測定しようとする試料を用い、線源としてできるだけ線幅が狭く無反跳分率の高いシングルピークの  $\gamma$  線を放出するものを用いる ( $^{57}\text{Fe}$  吸収メスバウアー実験では、Rh 中に  $^{57}\text{Co}$  を分散させたものを用いることが多い)。また、メス

バウアー効果は線源と吸収体の間の相対的な効果であるから、これとは逆に、線源としてこれから測定しようとする試料を用い、吸収体として $\gamma$ 線を吸収するものを用いて測定することが可能である。この場合は特に放射（または発光）メスバウアー効果と呼ばれる。 $^{57}\text{Co}$ 放射メスバウアー効果では、線源として $^{57}\text{Co}$ をドーブした試料、吸収体としてたとえばPd中に $^{57}\text{Fe}$ を分散させたものを用いる。一般に核変換にともなって原子核の反跳や核外電子状態に乱れが生じ、生成核種の核外電子状態もしくは化学的状态が最初の化学的状态とは異なることがしばしば観察される。これを核変換の化学的效果、またはホットアトム効果と呼んでいる。メスバウアー核の励起状態の寿命( $10^{-7}\sim 10^{-8}$ 秒)の時間範囲内で起こるホットアトム効果については、放射メスバウアー分光法においてはそのままスペクトルの微細構造となって現れるため追跡が可能である。しかし、ホットアトム効果がメスバウアースペクトルに観察されず、安定核種（たとえば $^{57}\text{Fe}$ ）を試料にドーブした時と同じスペクトルが得られる場合もある。いずれが観察されるかは、そのマトリックスとなっている物質に依存する。

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ の $^{57}\text{Fe}$ 吸収メスバウアー測定は、[O]、[Q]、[N]、[QO]、[NO]の熱処理が施された $x=0.04, 0.08$ の粉末試料について行った。十分な吸収強度を得るため、 $^{57}\text{Fe}$ を富化した試料を用いた。線源は、Rh中の $^{57}\text{Co}$ である。スペクトルの速度基準物質には室温での $\alpha\text{-Fe}$ を用いた。測定は、室温および液体窒素温度から液体ヘリウム温度までの範囲で行った。低温での測温にはカーボングラスを用いた。

$^{57}\text{Co}$ 放射メスバウアー測定は、[O]、[N]、[NO]の熱処理を加えた試料について行った。あらかじめ合成した $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Co}_{0.04})_3\text{O}_y$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ をそれぞれ2個の直径約10mm、厚さ約1.5mmの錠剤状に加圧成型し、空气中900℃で24時間焼結させた。これにそれぞれ $^{57}\text{CoCl}_2$ の0.1規定塩酸溶液を約15 $\mu\text{l}$  ( $^{57}\text{Co}$ を約37MBq含む)

滴下した。空气中で乾燥させた後、酸素気流中900℃で3時間加熱し、14時間かけて室温まで徐冷した。この操作は $^{57}\text{Co}$ を試料中に均一に拡散させるためと試料を酸化するためのものであり、したがって、この時点で得られた試料は、熱処理[0]を加えたものに相当する。このうち1個の試料は、さらに熱処理[N]、[NO]を施し、メスバウアー効果の測定を行った。測定は、錠剤状のままで室温において行われた。吸収体としてPd中の $^{57}\text{Fe}$ が使用された。速度基準物質には室温での $\alpha\text{-Fe}$ が使われた。

$^{57}\text{Fe}$ 吸収メスバウアー効果の場合は、試料（吸収体）を固定、 $^{57}\text{Co}$ （線源）を振動させて測定し、 $^{57}\text{Co}$ 放射メスバウアー効果の場合は、試料（線源）を固定、Pd（吸収体）を振動させて測定した。

## 2. 5 中性子回折

中性子回折は、中性子の原子核による散乱を利用した回折実験である。原子散乱因子の原子番号依存性に規則性がないため、原子番号の小さい軽元素や原子番号が近い元素の間での区別が可能である。特に酸素原子の散乱径が重金属の散乱径と同程度の大きさであるため、中性子を用いると試料中の酸素量や酸素原子の位置を決定することが可能である。測定装置は、高エネルギー物理学研究所（KEK）の中性子散乱研究施設の高分解能粉末中性子回折装置（High Resolution Powder Diffractometer ; HRP）を用いた。測定は、Fe、Co置換系の試料で、

Fe ; [O]<sub>s</sub>(x=0.06, 0.08)、[Q]<sub>s</sub>(x=0.06、ただし空气中900℃よりクエンチ)、  
[N]<sub>s</sub>(x=0.08)、[NO]<sub>s</sub>(x=0.08)

Co ; [O]<sub>s</sub>(x=0.06)、[N]<sub>s</sub>(x=0.08)、[NO]<sub>s</sub>(x=0.08)

について行った。

## 2. 6 $\mu$ SRによる測定

$\mu$ SR法は、不安定素粒子であるミューオン ( $\mu$ ) を物質中に打ち込み、それが感じるミクロな磁場やその磁場ゆらぎを観測して物質の磁氣的性質を調べる実験法である。ミューオンは電子の207倍、陽子の1/9の質量を持ち、スピンは1/2の素粒子である。電荷は正 ( $\mu^+$ ) をとるものと負 ( $\mu^-$ ) をとるものの2種類ある。ミューオンは粒子加速器により作られるが、加速器から打ち出されるときに進行方向にスピンの100%偏極した状態で打ち出される。物質中に打ち込まれた正ミューオンは正の電荷を持つため、原子の存在する格子位置を避け、格子間隙位置にとどまるが、まわりと熱平衡状態になるまでの時間は短いので物質中でも  $\mu^+$  スピンは打ち込む前の向きを保っている。このように偏極した正ミューオンは約  $2.2\mu\text{s}$  の平均寿命の後に死滅するが、その際、陽電子をミューオンのスピン方向に沿って異方的に放出する。この性質を利用し、放出された陽電子を測定することによって物質中のミューオンのスピンの方向や運動、すなわち物質の磁氣的性質を調べることができる。

今、図15に示したようにミューオンスピンと垂直な方向に磁場  $B$  (横磁場) が存在すると、 $\mu^+$  は磁気モーメント (磁気回転比  $\gamma_\mu = 2\pi \times 13.55\text{kHz/gauss}$ ) をもつ小さな磁石であると考えられるので、磁場の周りで角周波数  $\omega_L (= \gamma_\mu B)$  でラーマー回転を始める。この磁場は外部から加えた場合は外部磁場  $B$  になり、磁性体の場合は内部磁場になる。また、静磁場でなくとも大きさや方向が乱雑に分布する磁場や磁氣的なゆらぎがあれば、 $\mu^+$  のスピンの方向は時間とともに最初の方角からずれてくる。上述したようにこのミューオンスピンの動きは、放出された陽電子を測定することで知ることができ、物質の微視的な磁性についての情報を得ることができる (ミューオンスピン回転)。

$\mu^+$ SRの測定は、TRIUMF (カナダ・バンクーバー) のM20Bミューオンチャンネル

ルを使用して行った。試料は $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_3\text{O}_y$ の $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$ で、厚さ3mmの焼結体を用いた。ミューオンから放出される陽電子は図16に模式的に示したように配置された前方(forward)カウンター、後方(backward)カウンターによって検出した。ミューオンの前方および後方に放出される陽電子数をそれぞれ $N_F(t)$ 、 $N_B(t)$ とすると、ミューオン崩壊による陽電子強度変化は

$$[N_F(t) - N_B(t)] / [N_F(t) + N_B(t)] = B + A G_Z(t)$$

で表される。ここで $B$ は定数、 $A$ は非対称因子、 $G_Z(t)$ は $\mu^+$ スピンの緩和関数である。 $G_Z(t)$ には $\mu^+$ スピンの緩和率、歳差周波数などの情報が含まれ、これを解析することにより物質の磁性に関する情報を得ることができる(ミューオンスピン緩和)。

測定は2.5kGの横磁場(TF- $\mu^+$ SR)および零磁場(ZF- $\mu^+$ SR)中で行った。測定温度は4Kから100Kの間である。

## 2. 7 直流帯磁率測定

Fe置換試料について、その磁氣的性質、特にFe原子のスピン状態を調べるため、磁気天秤による直流帯磁率の測定を行った。試料中にごく微量含まれる可能性がある $\text{BaCuO}_2$ の影響(この物質の帯磁率はCurie-Weiss則に従う)を除くため、試料の仕込み組成は $\text{Y}_{1.008}\text{Ba}_{1.992}(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$  (Y : Ba = 0.336 : 0.664)とした。合成法、熱処理条件などは、他の実験で使用した試料と同じである。測定には、ねじれ式磁気天秤を用い、印可磁場は6kOe、測定温度範囲は4.2Kから室温である。

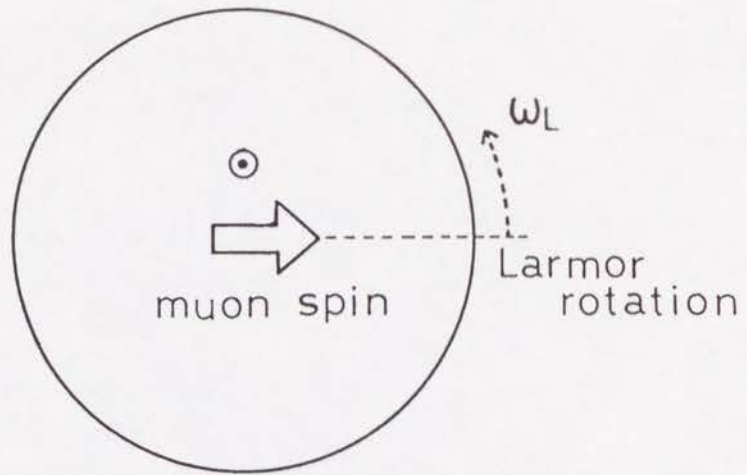


図 1 5 ミューオンスピンの回転

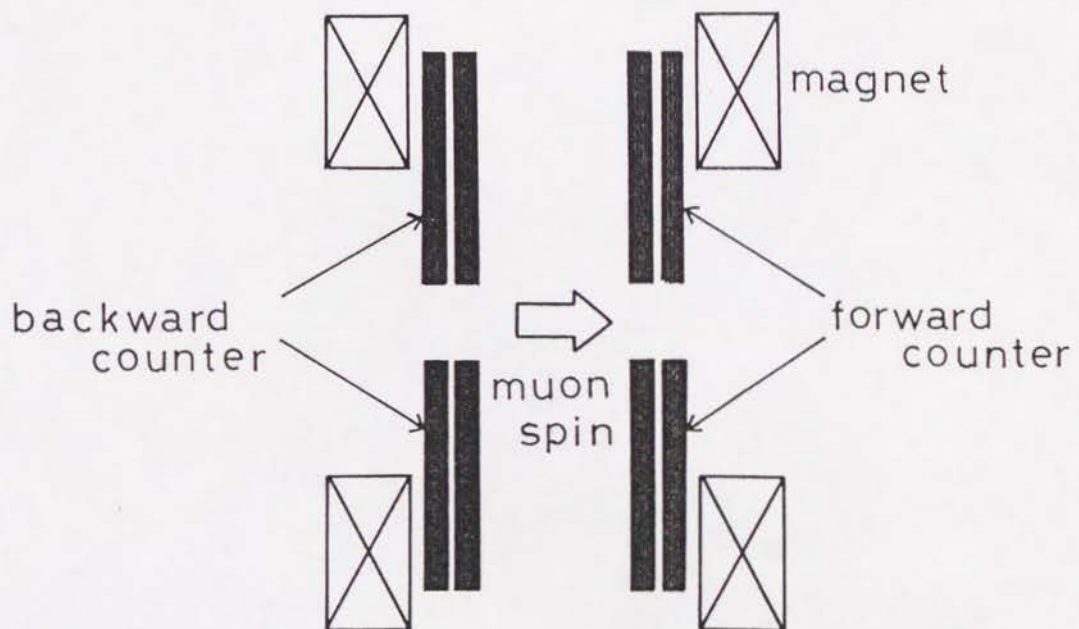


図 1 6 ミューオンスピン緩和

### § 3 結果および考察

#### 3. 1 X線回折による相同定と格子定数の組成依存

##### 3. 1. 1 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系

$x=0.04$ の試料について得られた室温でのX線回折パターンを図17に示す。図17(a)、(b)、(c)はそれぞれ試料 $[0]_s$ 、 $[Q0]_s$ 、 $[N0]_s$ の、また、(b')、(c')はそれぞれ試料 $[Q]_s$ 、 $[N]_s$ の回折パターンである。(a)、(b')、(c')は正方晶で、(b)、(c)は斜方晶で指数付けすることができる。(a)の正方晶は、1.2.3.3章で述べたようにCuをFeで置換したことに伴うマイクロドメイン生成によるものであり、酸素欠損によるものではない。一方、(b')、(c')の正方晶は酸素欠損によるものである。これらの試料の酸素量の違いは後に述べるように中性子回折によって確認された。また、(a)と(b')、(c')を比べてみると、後者の2試料の方がc軸が長くなっている。酸素欠損量の大きい $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ でc軸が長くなる傾向は、これまでも報告されている<sup>13)</sup>。どの試料にも不純物相の存在は認められない。

図18(a)、(b)、(c)はそれぞれ試料 $[0]_s$ 、 $[Q0]_s$ 、 $[N0]_s$ の格子定数のFe濃度依存を示す。 $[0]_s$ では $x=0.04$ で斜方晶から正方晶への転移が起こり、これはこれまでの他の研究者による報告とほぼ一致する<sup>53, 54)</sup>。一方、 $[Q0]_s$ では、若干、斜方晶の領域が広がり、斜方晶から正方晶への転移は $x=0.06$ で起こる。 $[N0]_s$ では斜方晶の領域が $x=0.15$ までさらに広がる。(a)、(b)、(c)すべてにおいて $x=0.18$ よりFe濃度の高い領域では第二相が出現し、単相は得られなかった。この固溶限界のFe濃度値はこれまでの報告(約27%)<sup>53)</sup>よりもかなり低い。

このように試料の斜方晶領域は、熱処理によって大きく影響を受けることがわ

かった。結晶構造と熱処理の間の関係をさらに詳しく検討するため、熱処理[NO]でFe高濃度領域まで安定化された斜方晶試料を酸素気流中で加熱し、結晶構造の変化を調べてみた。図19に示したように、[NO]<sub>s</sub>を酸素気流中においてT<sub>A</sub>℃まで加熱し、その温度で15分間保持した後、3℃/minの速度で室温まで徐冷した。その後、試料を取り出し、室温においてX線回折による相同定を行った。同じ操作をT<sub>A</sub>および試料のFe濃度を変えて行った。図20にT<sub>A</sub>と熱処理後の試料の格子定数の関係を示す。図からわかるように、いずれのFe濃度の試料もT<sub>A</sub>がある値を越えると、熱処理後の試料は斜方晶から正方晶に転移する。熱処理の前後で試料の重量はほとんど変化しなかったため、この正方晶はマイクロドメインによる正方晶[0]<sub>s</sub>と同じであると考えられる。転移温度は試料に含まれるFe濃度が高いものほど低くなる傾向がある。この結果は、[NO]<sub>s</sub>から[0]<sub>s</sub>への転移が熱処理に関して可逆的であり、[NO]<sub>s</sub>と[0]<sub>s</sub>の違いが試料中の酸素量よりむしろ原子配列と関係があることを示している。

また、すでに述べたように、不純物を含まない斜方晶YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>は、高温において（酸素欠損による）正方晶に転移することが知られている。熱重量分析においては空気中約650℃で斜方晶から正方晶への転移によるものと思われる分析曲線の変曲点が観測される（図5）。斜方晶[NO]<sub>s</sub>においてもこのような変曲点が観察されるのかどうかは興味深いことである。図21に熱重量分析により観察された変曲点のFe濃度依存を示す。これは、空気中10℃/minの昇温速度で、昇温時に得られたものである。約670℃において、Fe濃度依存のほとんどない変曲点が観測された。ここで、たとえば、x=0.04の試料については、10℃/minの昇温速度による800℃までの最初の測定において昇温時および降温時ともに熱重量分析曲線に変曲点が観測され、降温後の試料は斜方晶を示した。しかし、引き続いて800℃以上まで加熱すると、昇温時には変曲点は観測されたが、降温時には観測されなかった。そして降温後の試料は正方晶を示した。それ以後の昇降温では、変曲点は観測さ

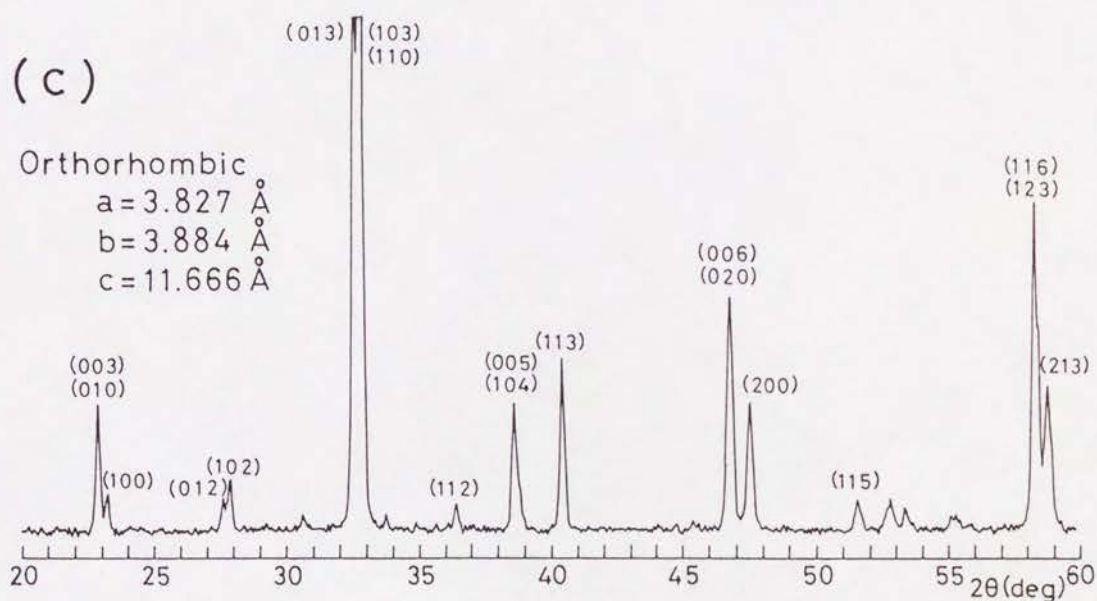
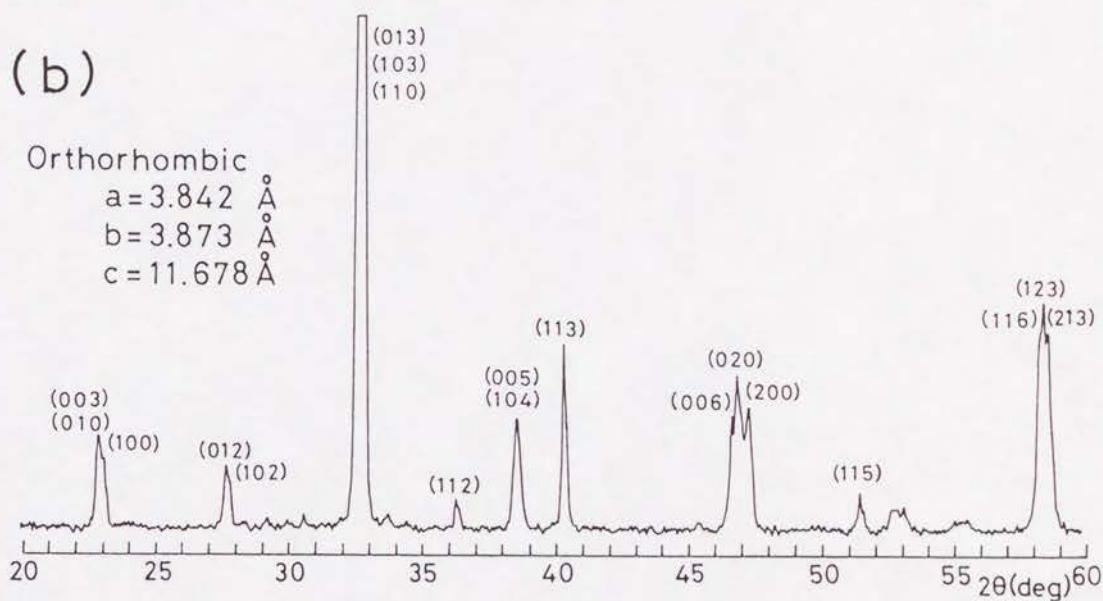
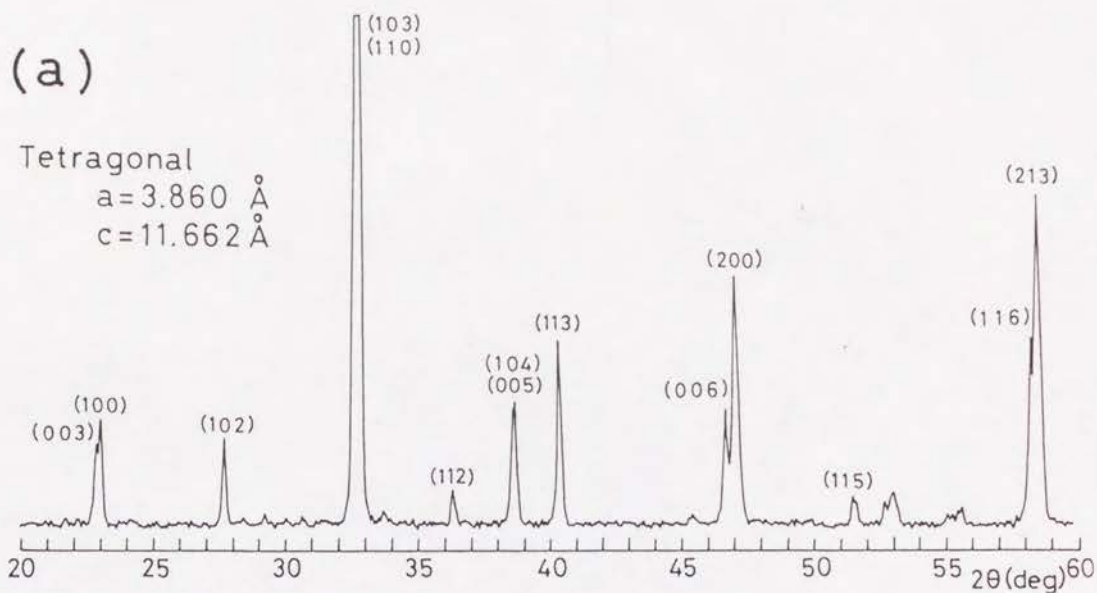


図 1 7  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$  の X 線回折パターン (a)  $[0]_s$ 、(b)  $[Q0]_s$ 、(c)  $[N0]_s$

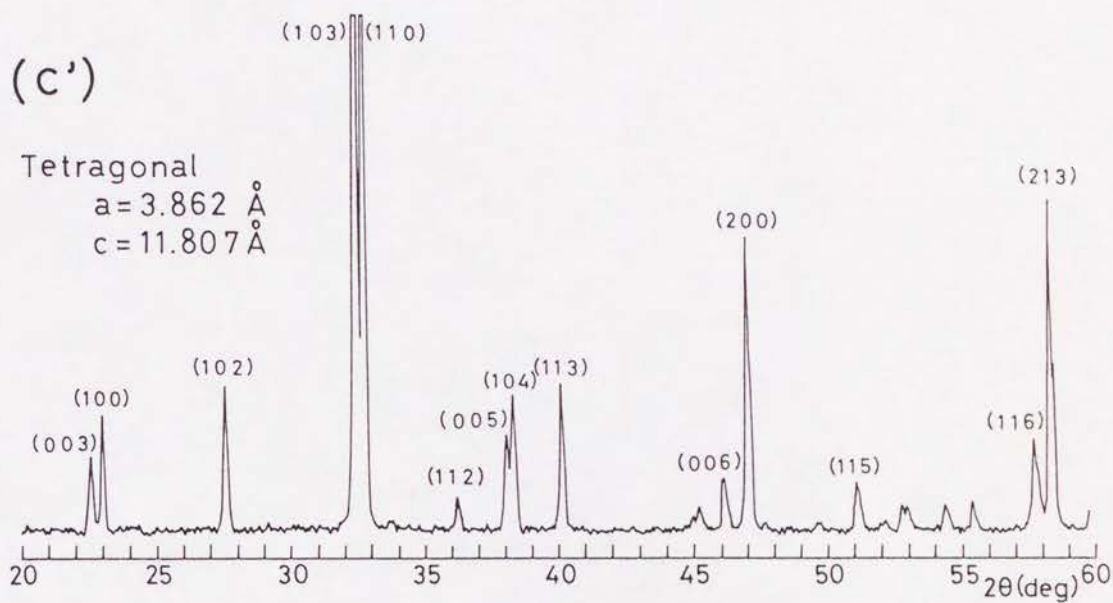
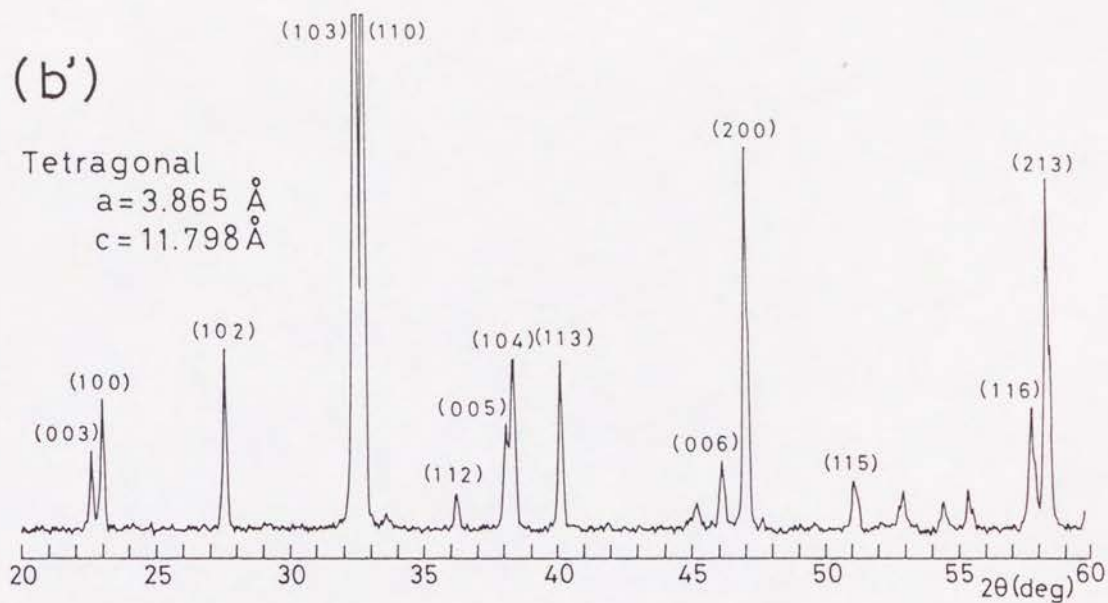


図 1 7  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$  の X 線回折パターン (b') [Q]<sub>s</sub>、(c') [N]<sub>s</sub>

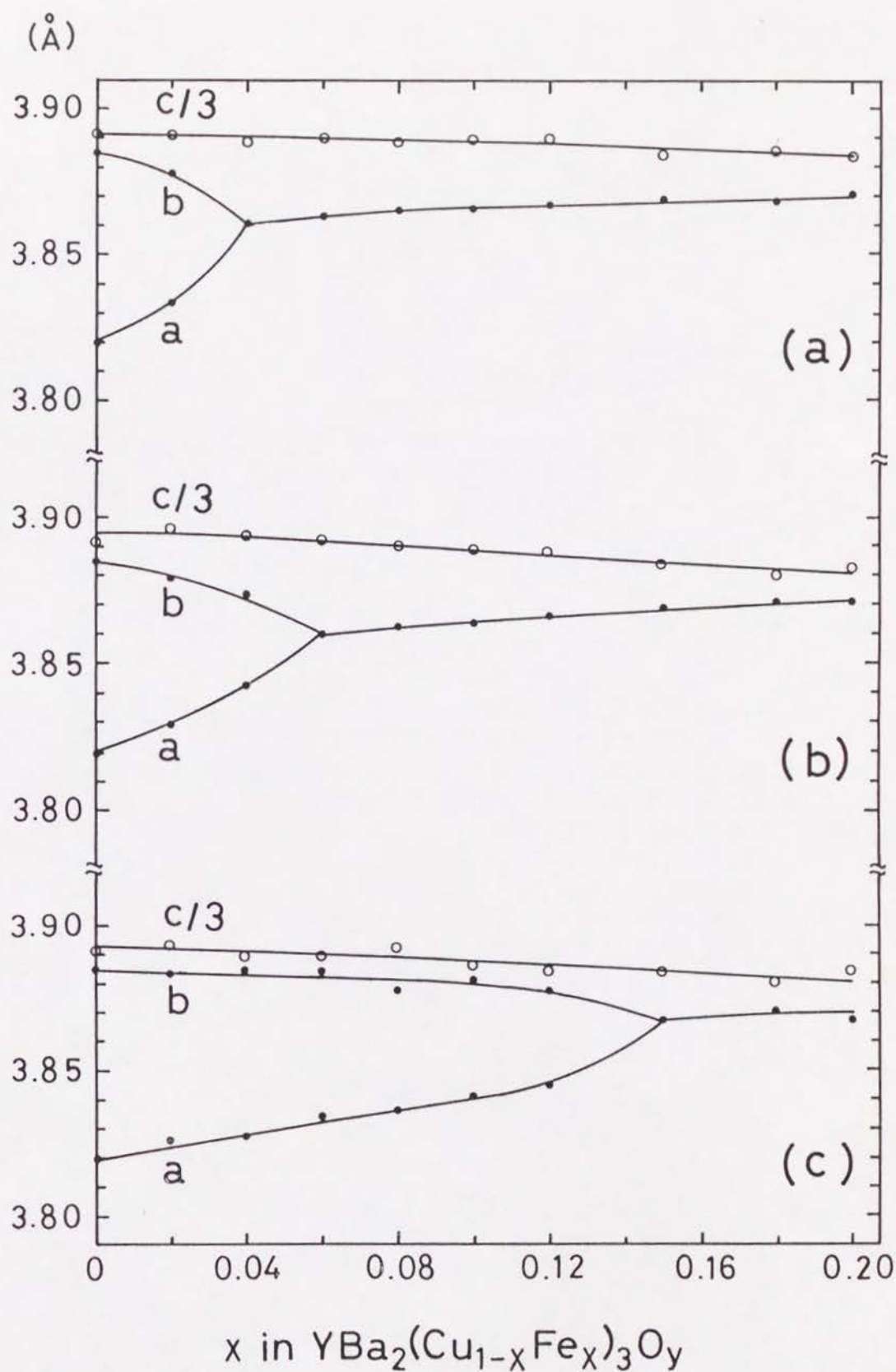


図 18  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$  の格子定数の Fe 原子濃度  $x$  依存 (a)  $[0]_s$ 、(b)  $[Q0]_s$ 、(c)  $[N0]_s$

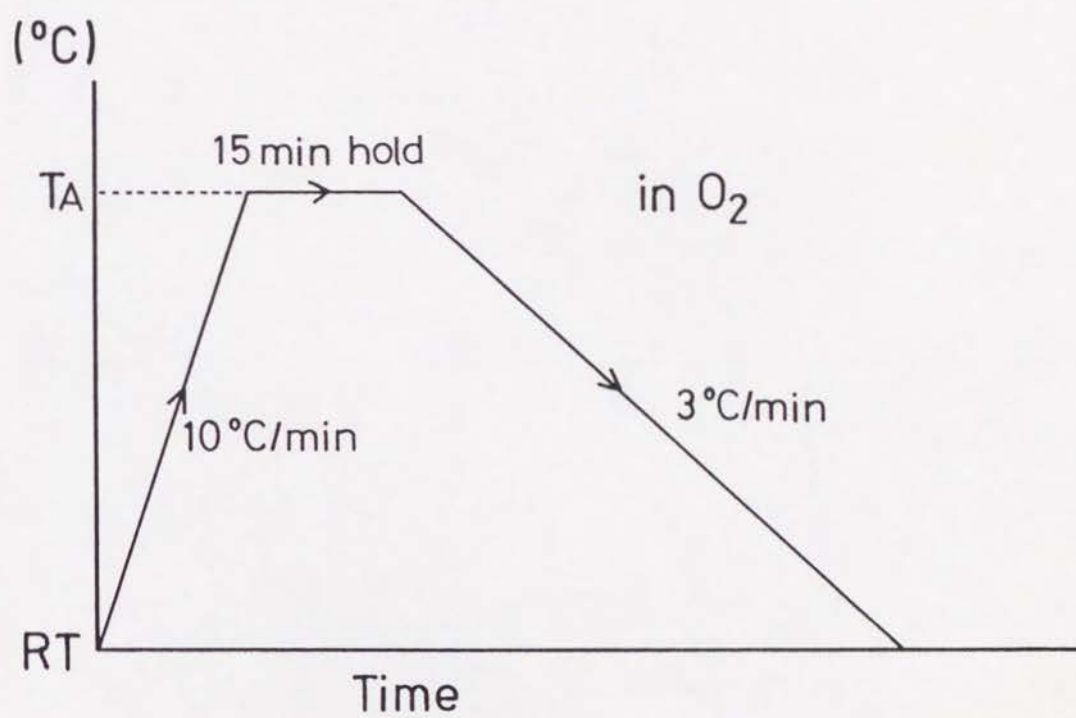


図 1 9  $[\text{NO}]_s$ に加えた熱処理過程

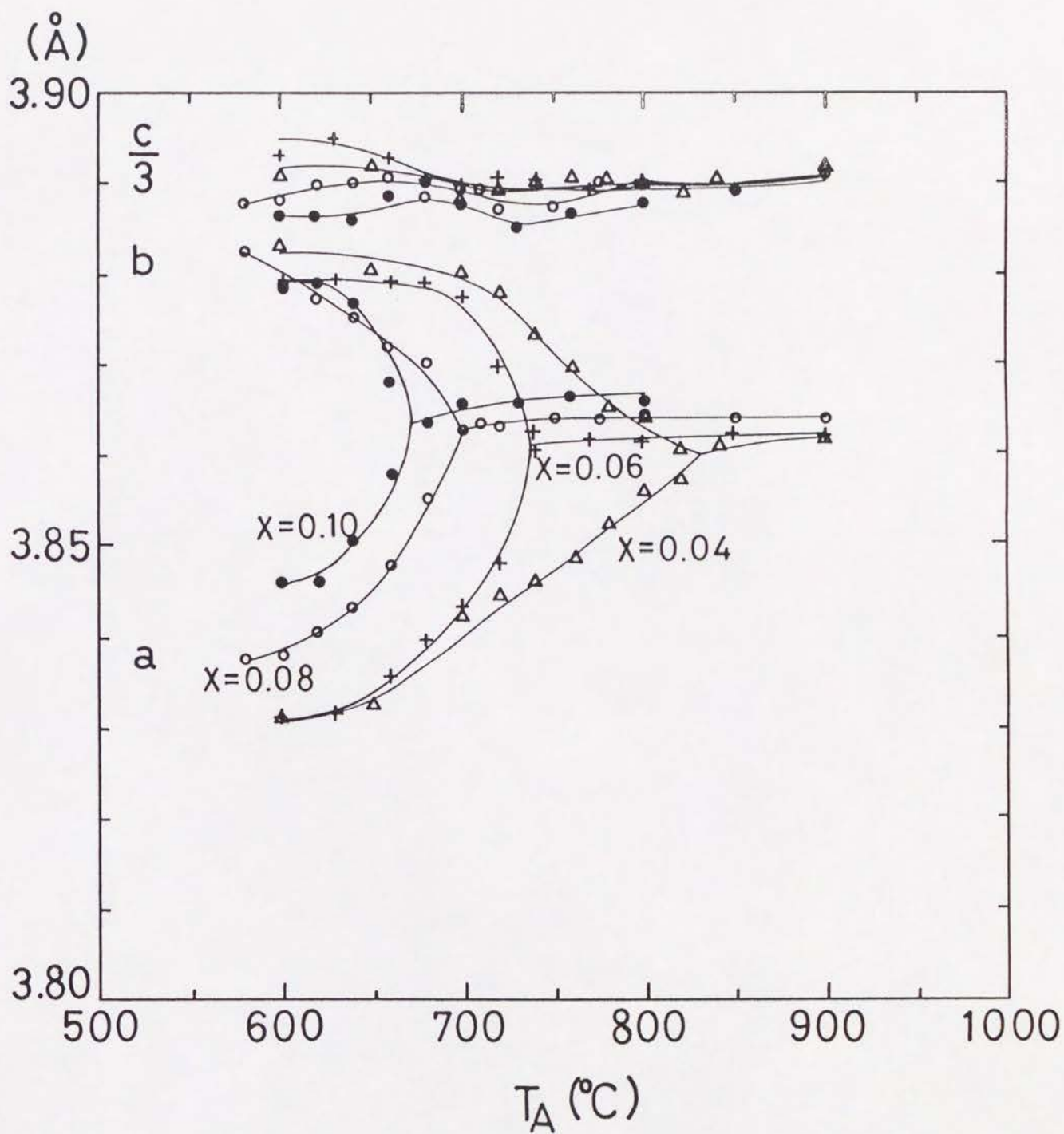


図 20 Fe置換 $[\text{NO}]_s$  ( $x=0.04, 0.06, 0.08, 0.10$ )のアニール温度  $T_A$ と格子定数の関係

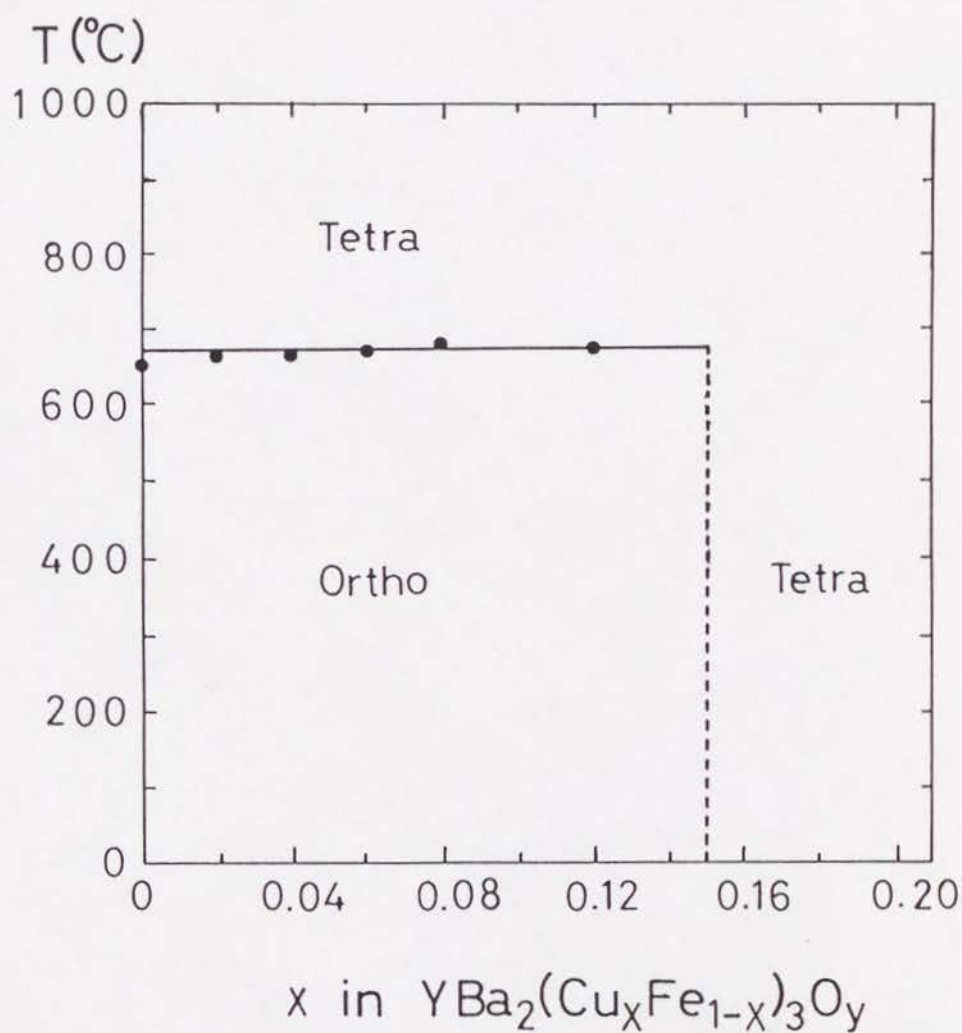


図 2 1 Fe置換 $[\text{NO}]_s$ において熱重量分析において観測された変曲点のFe原子濃度  $x$ 依存

れなかった。このことは、[NO]により安定化された斜方晶では、室温において斜方晶を示している限り高温において斜方晶から（酸素欠損による）正方晶への転移が観測されることを意味する。しかもその温度は試料中のFe濃度に依存しない。このことは、[NO]により安定化された斜方晶が、Cuの置換を受けていない斜方晶  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  と構造的に共通点を持っていることを示唆しているように思われる。

### 3. 1. 2 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$ 系

図 2 2 (a)、(b) はそれぞれ試料  $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$  の格子定数の Co 濃度依存を示す。Fe 置換系の場合と同様に、 $[\text{O}]_s$  では  $x=0.04$  で、 $[\text{NO}]_s$  では  $x=0.12$  で斜方晶から正方晶への転移が起こる。 $[\text{NO}]_s$  では、Fe 置換系の場合に比べて、若干、斜方晶の領域が狭くなっている。この系では、合成した  $0 \leq x \leq 1/3$  のすべての組成範囲にわたって単相が得られた。

Co 置換試料についても、熱処理 [NO] で Co 高濃度領域まで安定化された斜方晶の、マイクロドメイン正方晶への変化を、 $[\text{NO}]_s$  を酸素気流中で加熱することによって調べた。図 2 3 に  $T_A$  と熱処理後の試料の格子定数の関係を示す。Co 置換試料の場合も、Fe 置換試料の場合と同じように  $T_A$  がある値を越えると、冷却後の試料は斜方晶から正方晶に転移する。その温度は Fe 置換試料の場合とほぼ同じである。

また、熱重量分析により観測された斜方晶から正方晶への転移による変曲点を図 2 4 に示す。Fe 置換系の場合の結果とよく似ているが、Co 濃度の増加につれて転移点が少しずつ下がる傾向がある。

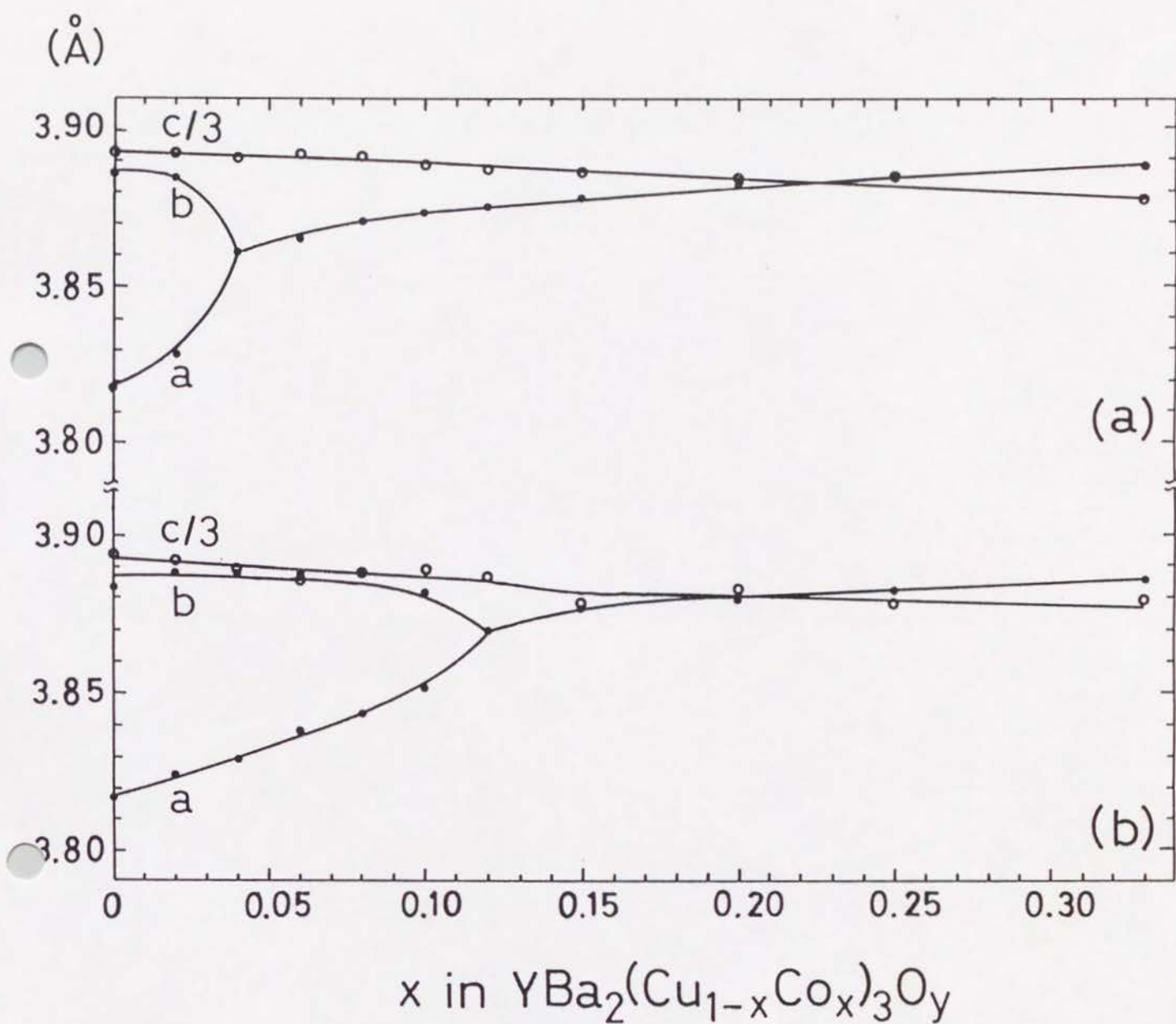


図 2.2  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$  の格子定数の Co 原子濃度  $x$  依存 (a)  $[0]_s$ 、(b)  $[\text{NO}]_s$

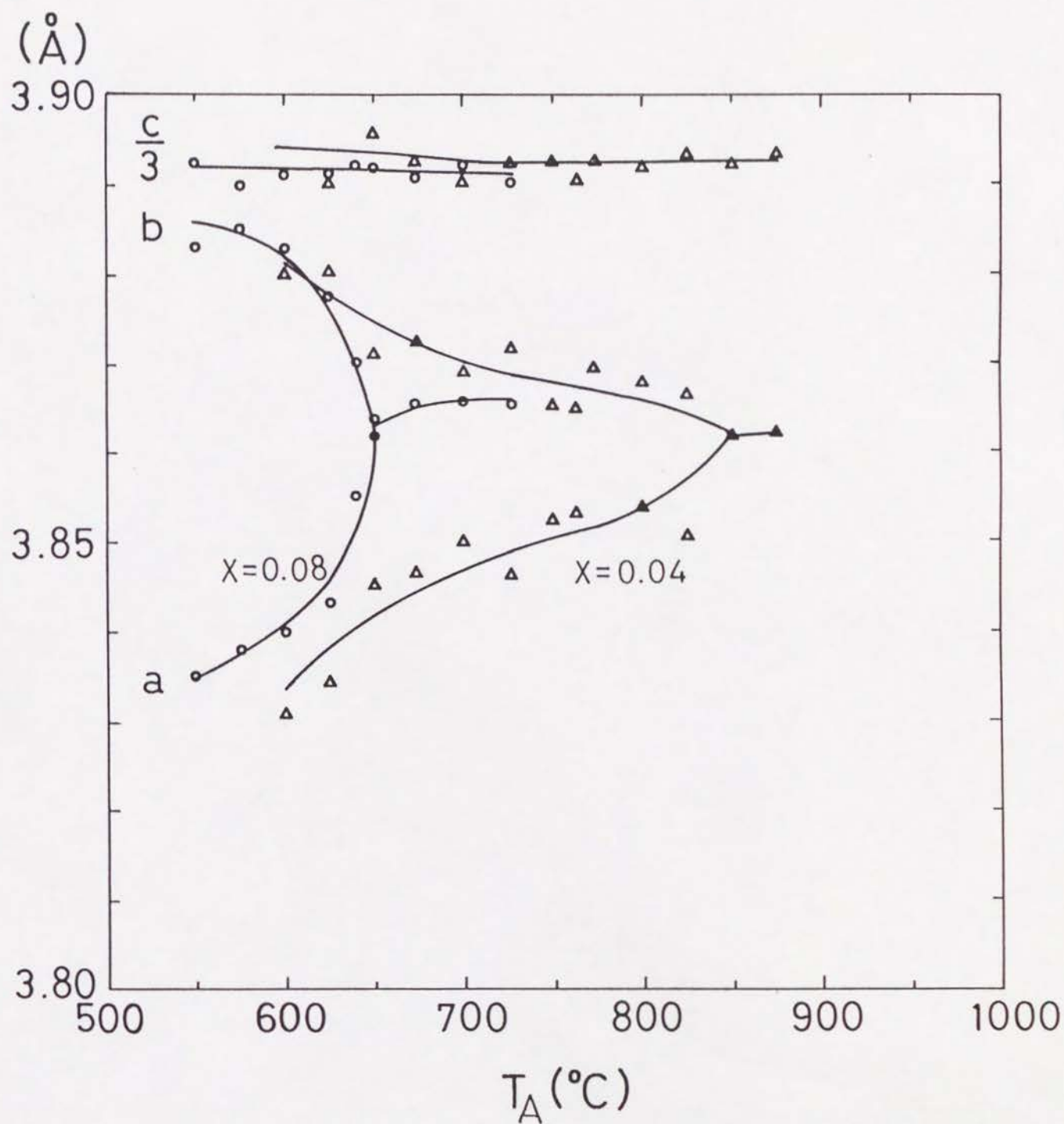


図 2 3 Co置換 $[\text{NiO}]_S$  ( $x=0.04, 0.08$ )のアニール温度  $T_A$ と格子定数の関係

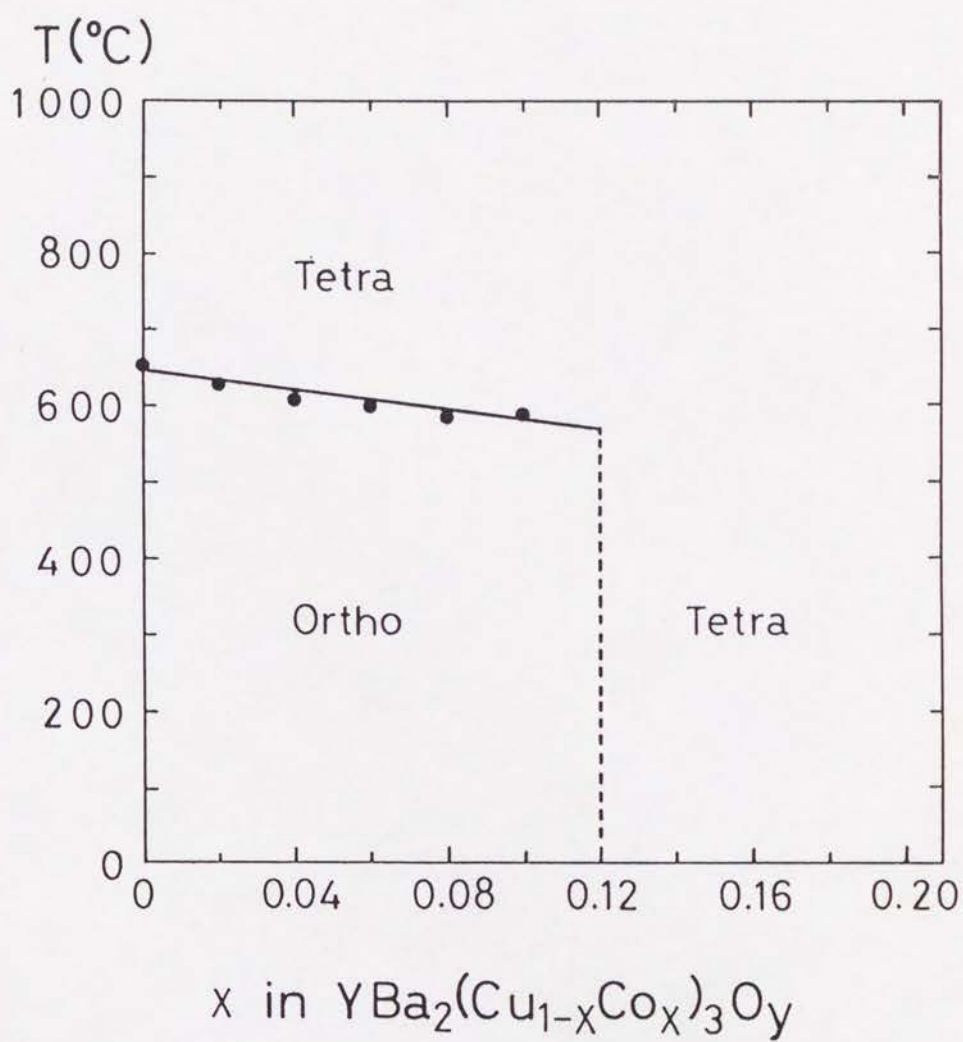


図 2 4  $\text{Co}$ 置換 $[\text{NO}]_s$ において熱重量分析において観測された変曲点の $\text{Co}$ 原子濃度  $x$ 依存

### 3. 2 超伝導性

#### 3. 2. 1 電気抵抗

##### 3. 2. 1. 1 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系

図 2 5 (a)、(b)、(c) は  $x \leq 0.12$  におけるそれぞれ試料  $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{QO}]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$  の電気抵抗の温度依存である。 $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{QO}]_s$  ではともに試料の Fe 濃度の増加にともなって、超伝導転移温度は下がっていき、また、常伝導状態の電気抵抗は、金属的な振る舞いから半導体的な振る舞いへと変化していく。一方、 $[\text{NO}]_s$  では、試料の Fe 濃度の増加にともなうこのような変化は小さい。

図 2 6 (a)、(b)、(c) はそれぞれ試料  $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{QO}]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$  の超伝導転移温度  $T_c$ 、転移幅  $\Delta T_c$  の Fe 濃度依存を示す。図においてバーの上端、黒丸、バーの下端は、それぞれ電気抵抗の値が onset 時の値の 90%、50%、10% になった時の温度である（以後、これらをそれぞれ  $T_c(0.9R_n)$ 、 $T_c(0.5R_n)$ 、 $T_c(0.1R_n)$  と略記する）。 $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{QO}]_s$  ではともに試料の Fe 濃度の増加にともなって、 $T_c$  は単調に下がっていく。両者の違いは、同じ Fe 濃度で比較した場合、 $[\text{QO}]_s$  のほうが若干  $T_c$  が低くなっていることである。一方、 $[\text{NO}]_s$  では、 $T_c(0.9R_n)$  は、Fe 濃度により依存せず約 85 K を示し、 $T_c(0.1R_n)$  は Fe 濃度の増加につれて下がっていくものの、 $[\text{O}]_s$  や  $[\text{QO}]_s$  に比べると高い値になっている。また、転移幅も Fe 濃度の増加とともに広がっていく。 $[\text{O}]_s$ 、 $[\text{QO}]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$  において同じ Fe 濃度で  $T_c$  を比較した場合、 $T_c([\text{NO}]_s) > T_c([\text{O}]_s) > T_c([\text{QO}]_s)$  となる。

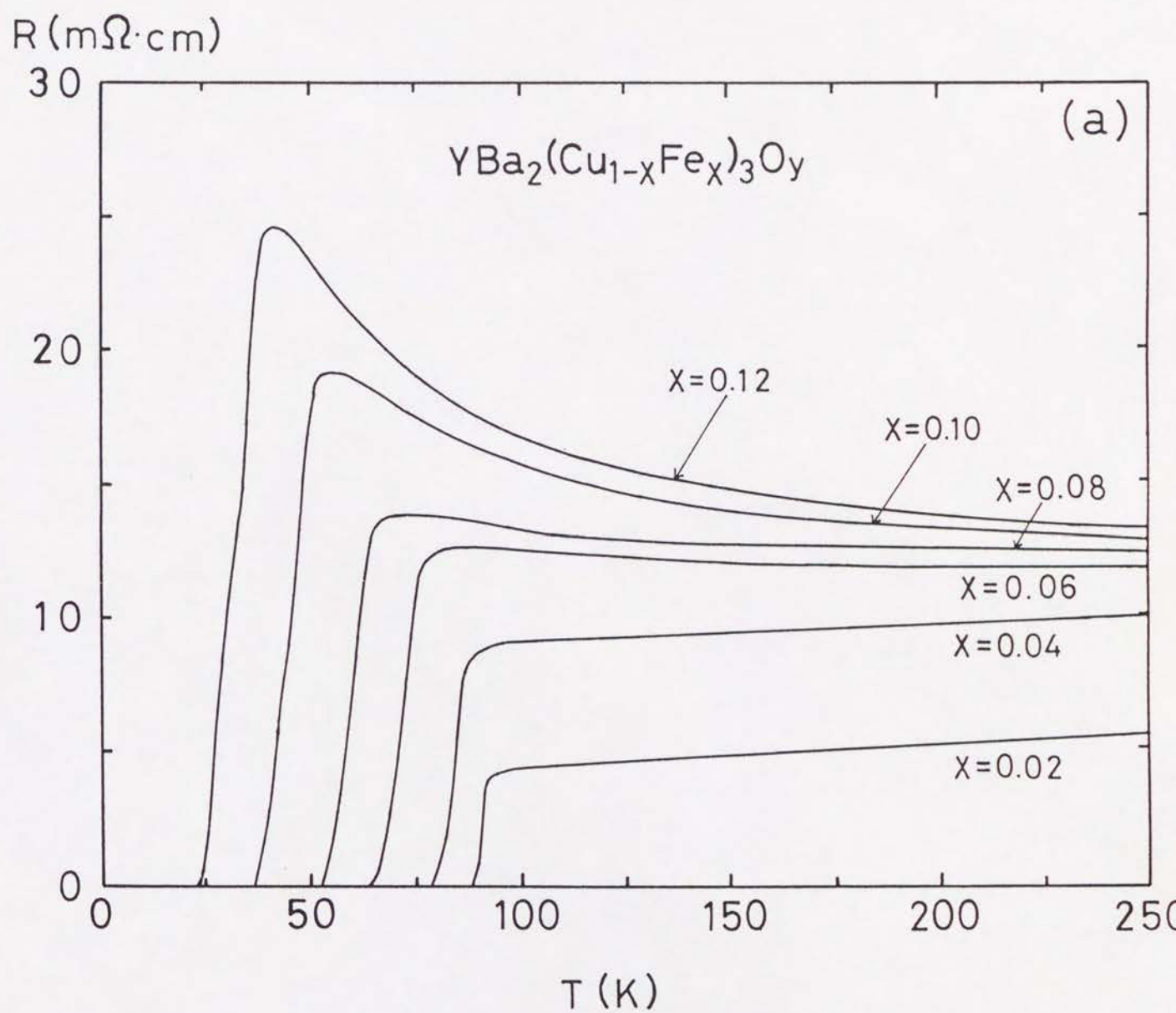


図 2 5 (a) Fe置換 $[0]_s$ の電気抵抗の温度依存

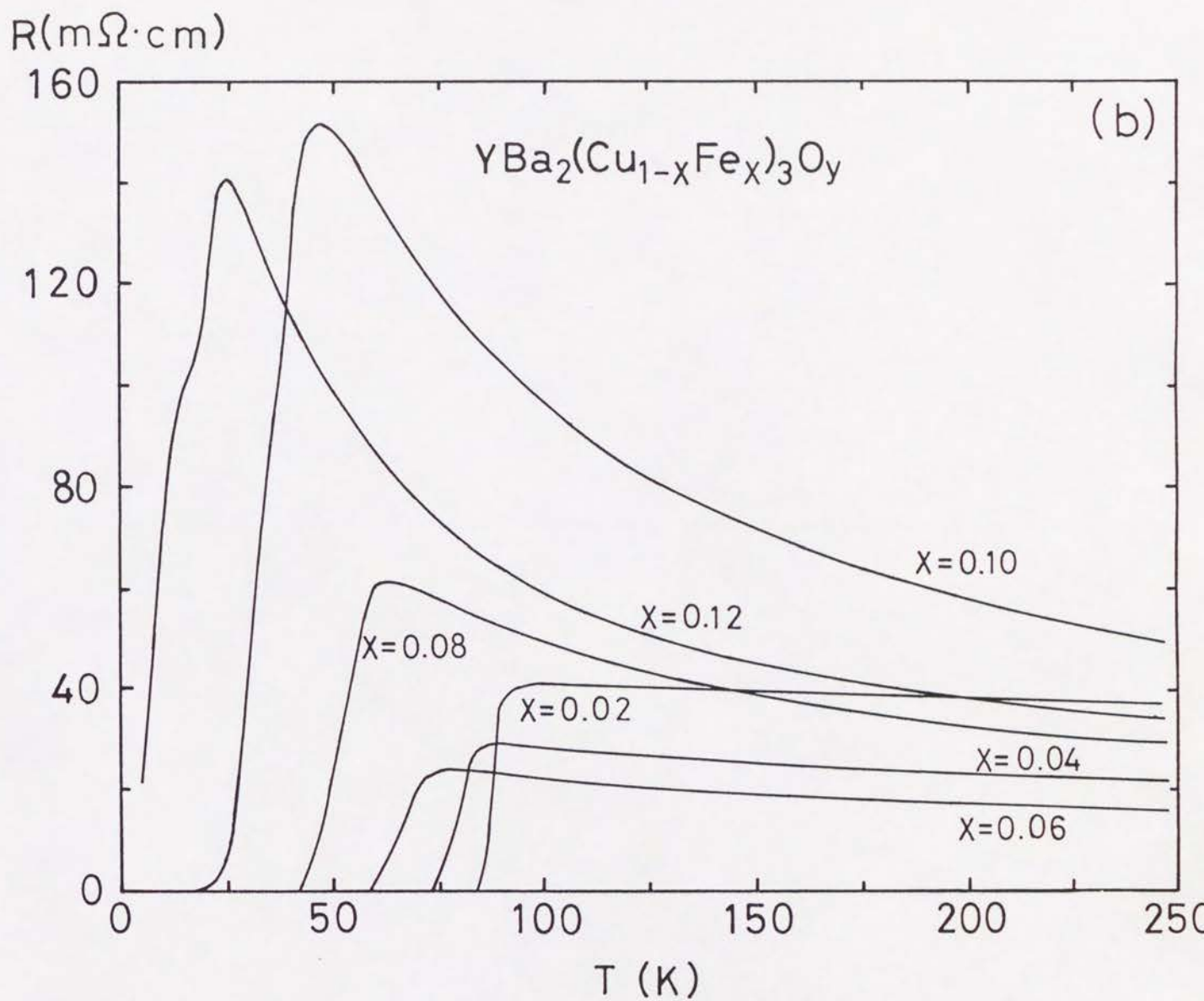


図 2.5 (b) Fe置換 $[\text{QO}]_s$ の電気抵抗の温度依存

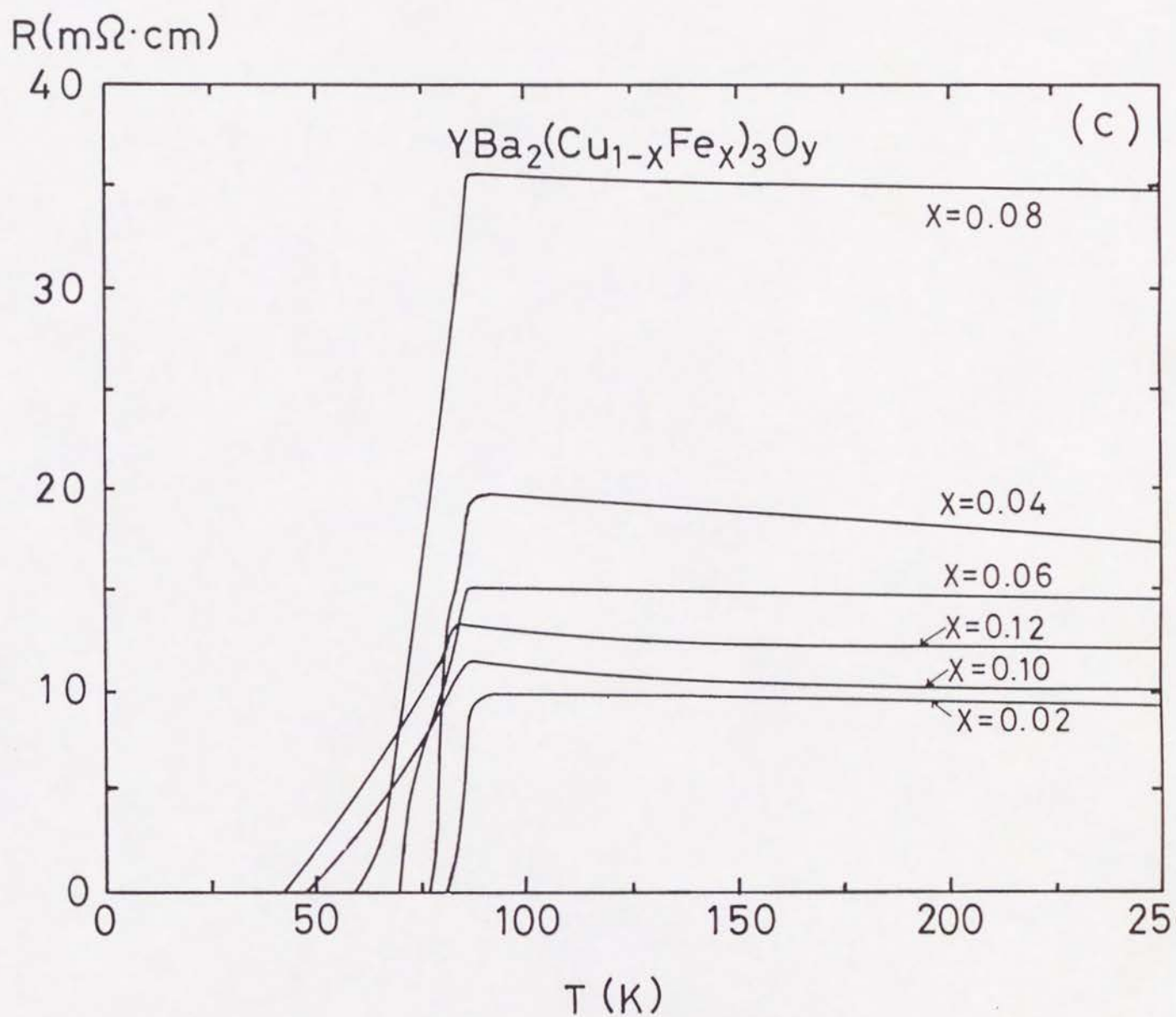


図 2.5 (c) Fe置換 $[\text{NO}]_s$ の電気抵抗の温度依存

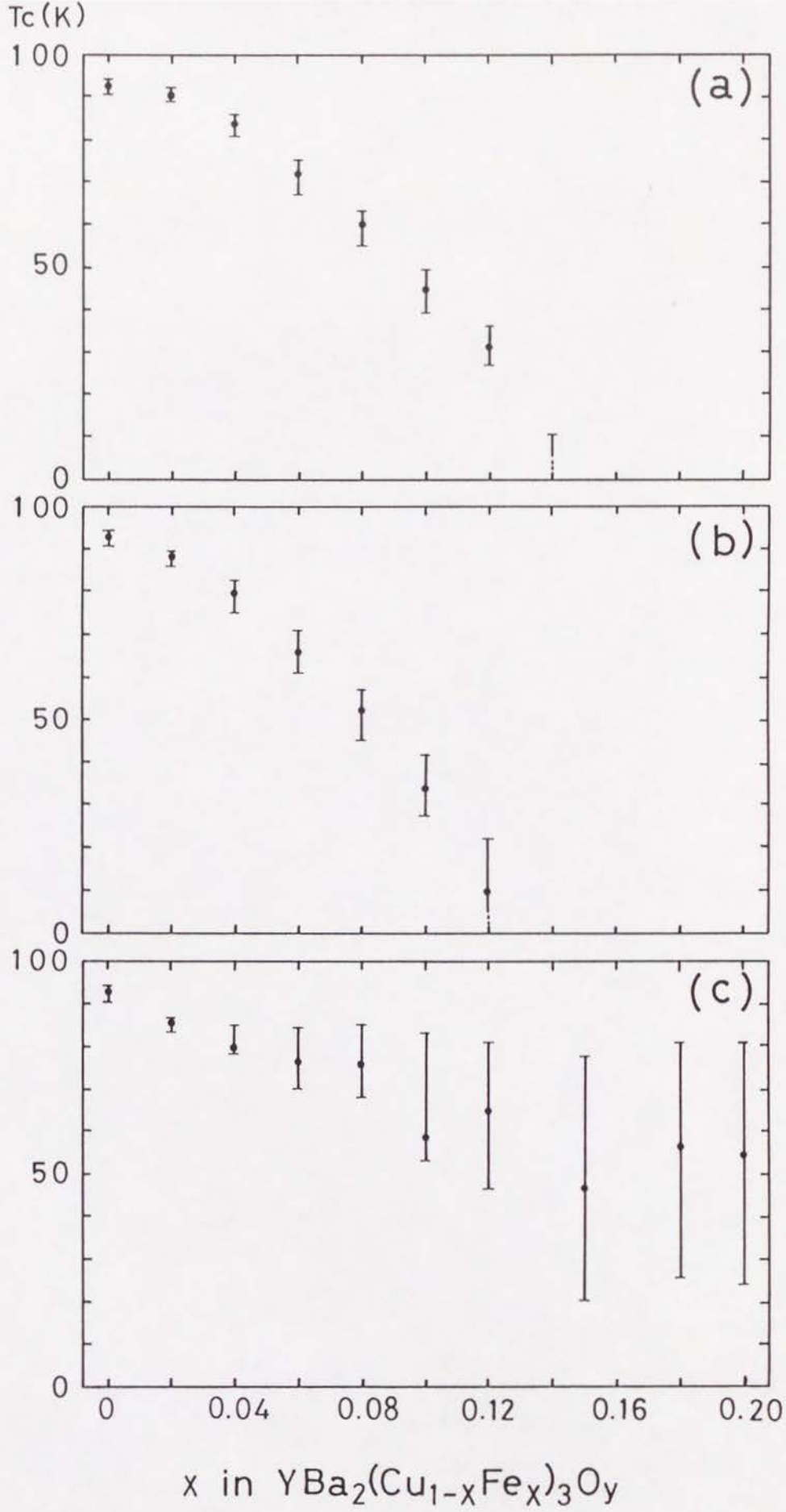


図 2.6  $T_c$  の Fe 原子濃度  $x$  依存 (a)  $[0]_s$ 、(b)  $[Q0]_s$ 、(c)  $[N0]_s$

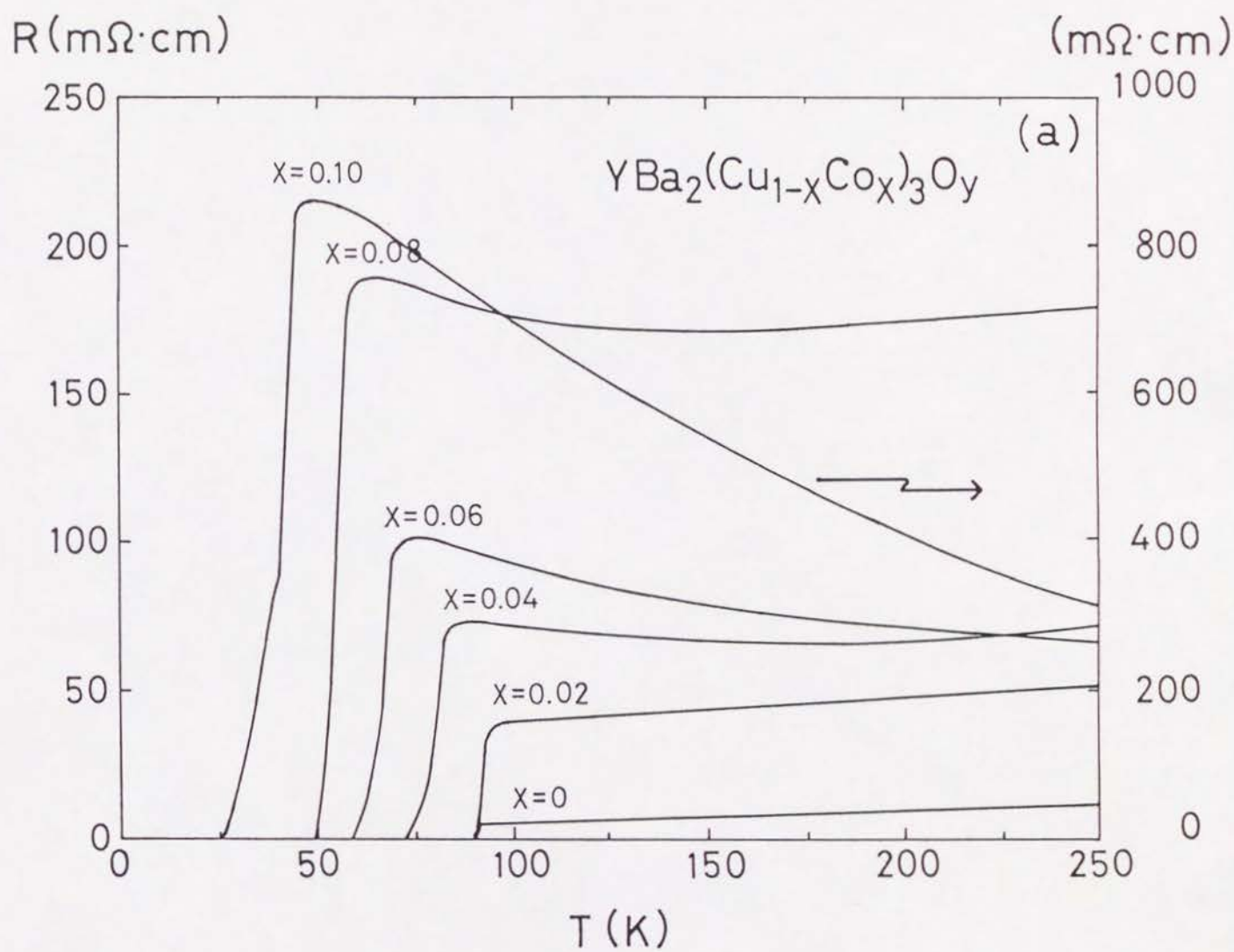


図 2 7 (a) Co置換 $[0]_s$ の電気抵抗の温度依存

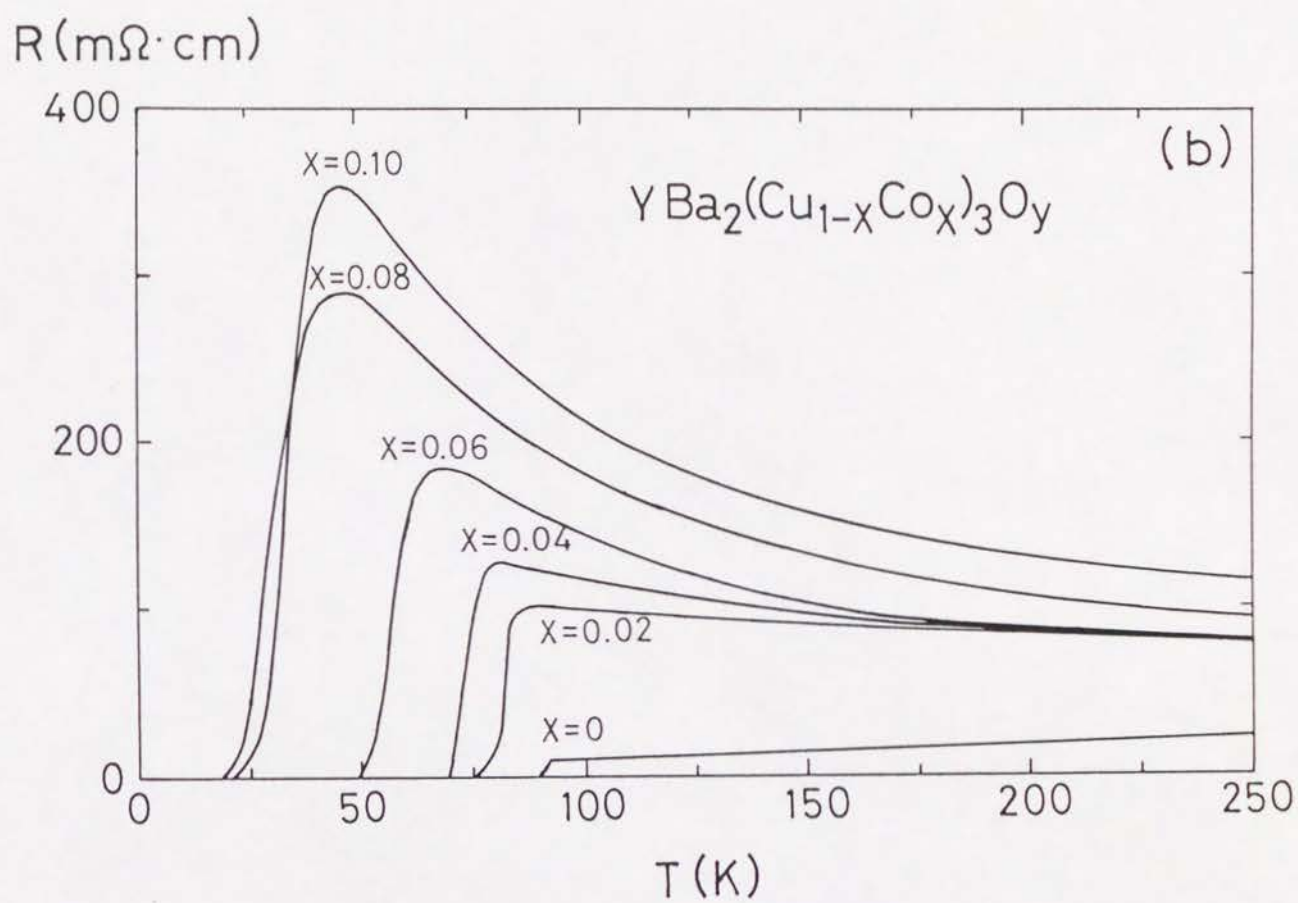


図 2 7 (b) Co置換 $[\text{NO}]_s$ の電気抵抗の温度依存

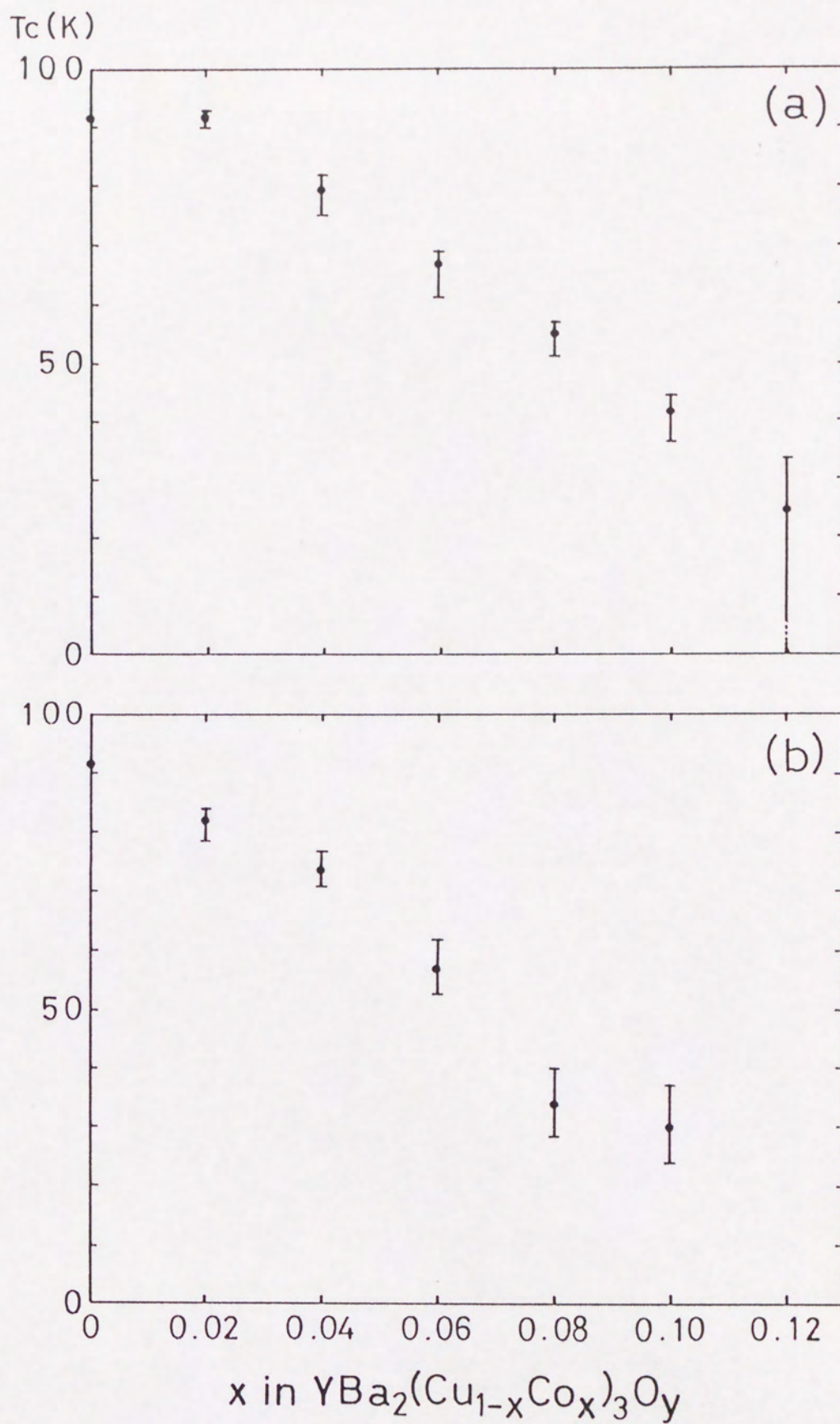


図 2.8  $T_c$  の Co 原子濃度  $x$  依存 (a)  $[\text{O}]_s$ 、(b)  $[\text{NO}]_s$

### 3. 2. 1. 2 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x)_3\text{O}_y$ 系

図 2 7 (a)、(b) は  $x \leq 0.10$  におけるそれぞれ試料  $[0]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$  の電気抵抗の温度依存である。ともに試料の Co 濃度の増加にともない超伝導転移温度は下がっていき、常伝導状態の電気抵抗は、金属的な振る舞いから半導体的な振る舞いへと変化していく。図 2 8 (a)、(b) はそれぞれ試料  $[0]_s$ 、 $[\text{NO}]_s$  の  $T_c$ 、 $\Delta T_c$  の Co 濃度依存を示す。Fe 置換試料の場合には、 $[\text{NO}]_s$  と  $[0]_s$  の間に明らかな違いが見られたが、Co 置換試料では両者の間に大きな違いはなく、似たような濃度依存を示す。同じ Co 濃度で  $T_c$  を比べた場合、 $T_c([0]_s) > T_c([\text{NO}]_s)$  となっており、Fe 置換試料の場合とは逆になっている。

### 3. 2. 2 複素帯磁率

#### 3. 2. 2. 1 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$ 系

図 2 9 は  $x=0.04$ 、 $0.08$ 、 $0.10$  の焼結試料  $[0]_s$  の複素帯磁率曲線  $\chi$  の温度依存である。試料にかけられた交流磁場は  $h_0=100\text{mOe}$ 、交流周波数は  $f=132\text{Hz}$  である。図 2 9 をみると  $\chi'$  には二段階の変化が認められる。高温側に見られる比較的緩やかな立ち上がり部分は、2.3 で述べたようにバルク超伝導相の出現に対応するものであり、低温側に見られる  $\chi'$  の急激な成長部分は、温度の低下により試料中の超伝導的に弱い部分にトンネル電流が流れ始め、試料全体が磁場に対して遮蔽されてしまうことによるものと考えられる。そして、この後者の転移温度付近で  $\chi''$  はピークを形成する。Fe 濃度の増加につれて  $\chi'$ 、 $\chi''$  とともに転移温度は下がっていき、転移幅が広がっていくが、転移の様子は本質的に変化しない。上述のような傾向は焼結体の超伝導体に一般に見られる現象であって、これまでも報告されて

いる<sup>98)</sup>。

図30は $x=0.04$ 、 $0.06$ 、 $0.08$ の焼結試料 $[NO]_s$ の $\chi$ の温度依存を示す。測定条件は図29の $[O]_s$ の場合と同じである。 $\chi'$ についてはFe濃度の低い $x=0.04$ の試料では $[O]_s$ と同じように、二段階の転移が明白に認められるのに対して、 $x=0.06$ 、 $0.08$ の試料では一見すると転移が一段階で起こっているように見える。また、 $\chi'$ 、 $\chi''$ ともに $[O]_s$ と比べると転移が鋭く起こっているように見える。 $x=0.10$ の試料についてこの転移温度付近の $\chi'$ を拡大したのが図31である。 $[NO]_s$ においても、体積分率がごく小さいながら転移が二段階で起こっているのがわかる。このことは、 $[NO]_s$ の電気抵抗において、onsetがFeの濃度の高い試料においても90K付近であることと一致する。また、 $\chi''$ のピーク面積はFe濃度の増加とともに小さくなっていく傾向がある。

これら $[O]_s$ と $[NO]_s$ の超伝導転移の性質を調べるため、試料にかける交流磁場の大きさを変えてみた。図32は $x=0.08$ の試料について、 $h_0=10mOe$ 、 $100mOe$ で測定した場合の $\chi'$ の温度依存である。 $[O]_s$ では、 $\chi'$ の高温側の立ち上がり部分は磁場の影響をほとんど受けないのに対し、低温側の急激な成長部分は磁場が大きくなると低温側にシフトする。これは、上述したように、前者がバルク超伝導相の出現に、後者が弱結合部分のトンネル電流による遮蔽効果の出現に対応する部分であることを示すものである。

一方、 $[NO]_s$ では、磁場変化に対する振る舞いが $[O]_s$ の場合と全く異なり、 $\chi'$ の磁場依存がほとんど見られない。磁場を $500mOe$ まで大きくしても磁場依存は観測されなかった。焼結体の酸化物超伝導体ではこれまでこのような振る舞いを示す試料は報告されていない。この現象は、試料 $[O]_s$ と $[NO]_s$ 中において試料中の磁束線の動きに差があることを示しているように思われる。

次にこれらの試料を粉末状態にしてグリスと混ぜ合わせ、粒子をお互いに絶縁させた状態で測定した。測定条件は $h_0=100mOe$ 、 $f=132Hz$ である。図33、34は

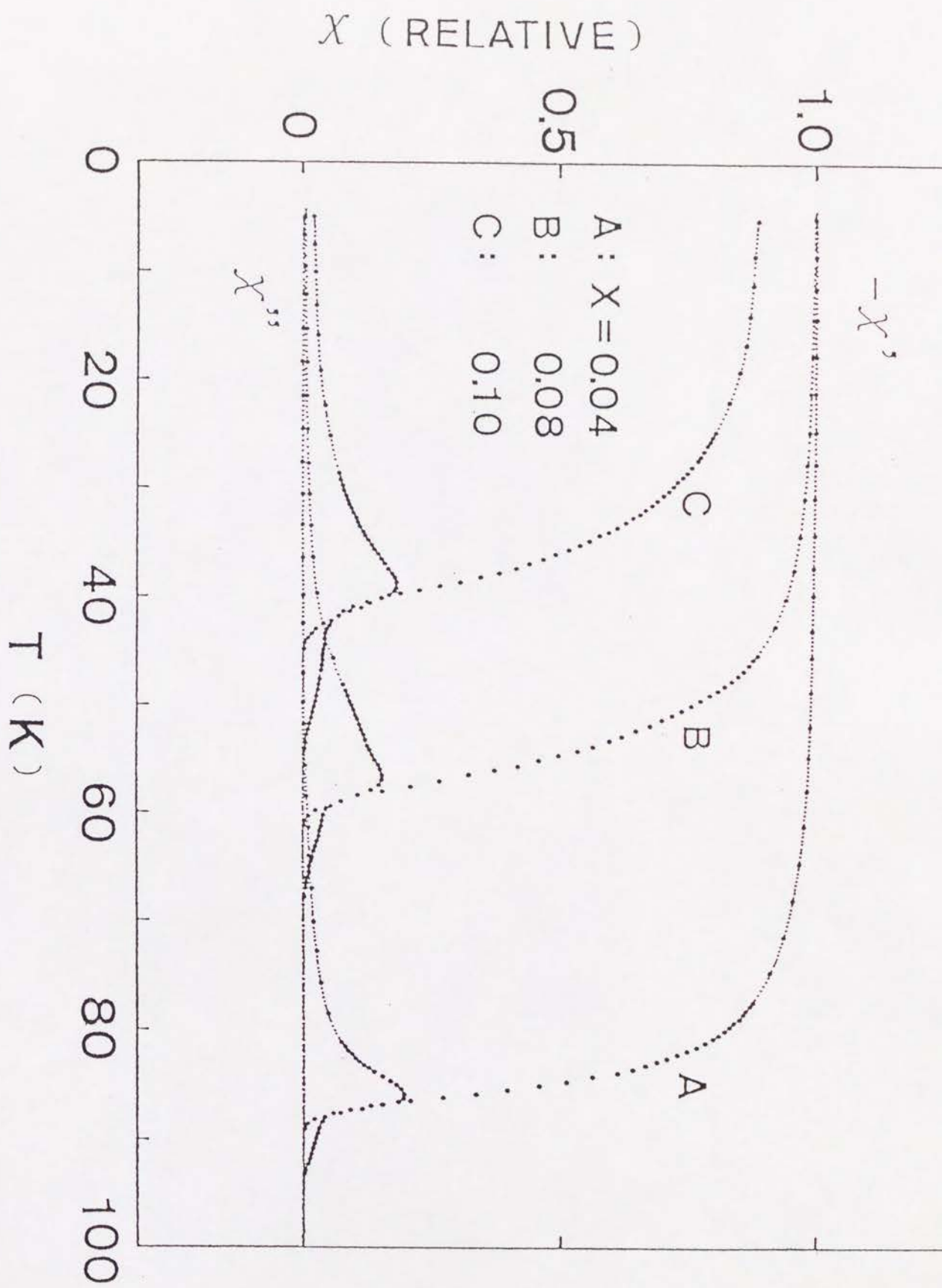


図 2.9 Fe置換[0]<sub>s</sub>の複素帯磁率の温度依存

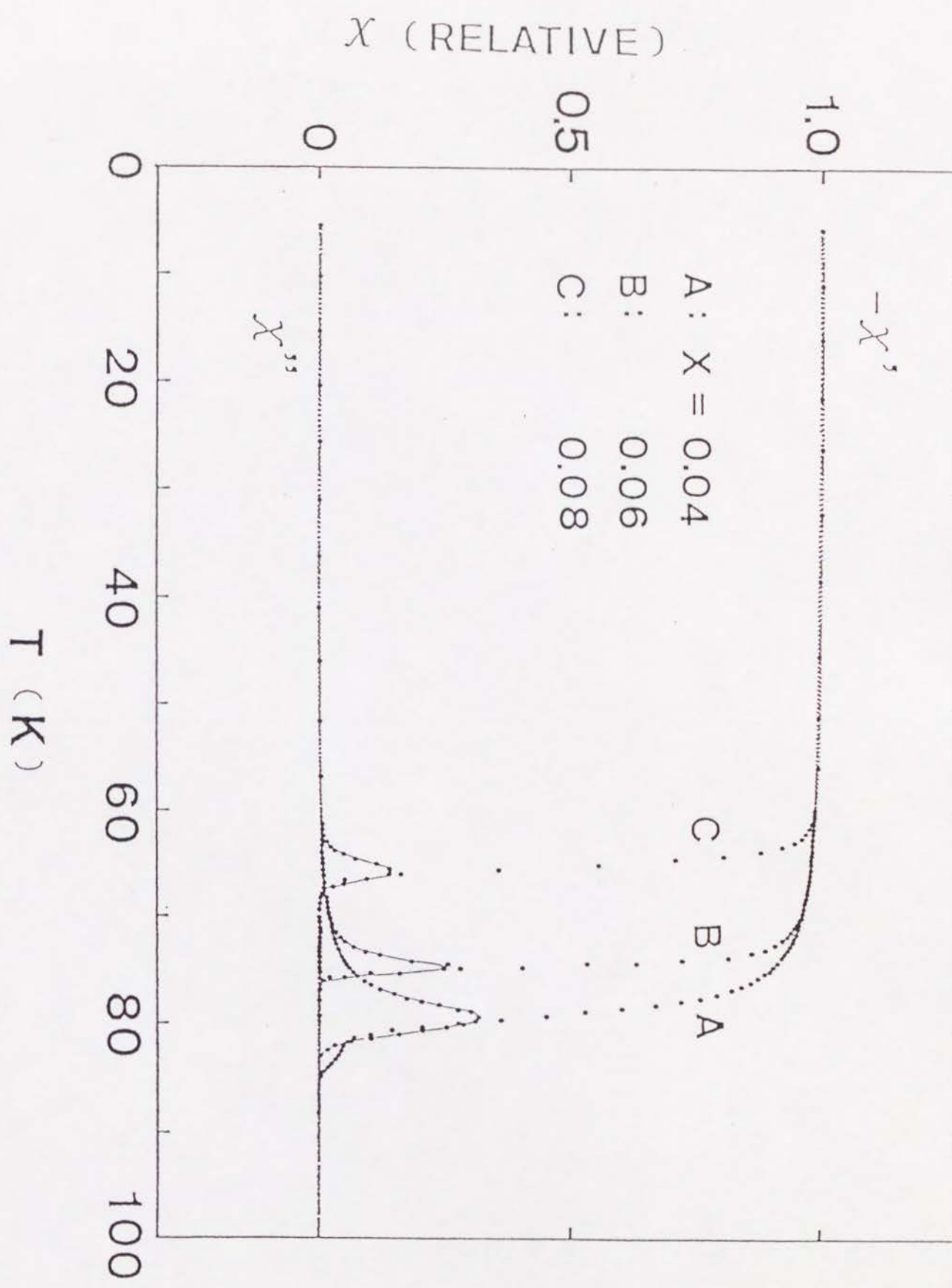


図 3 0 Fe 置換  $[NiO]_s$  の複素帯磁率の温度依存

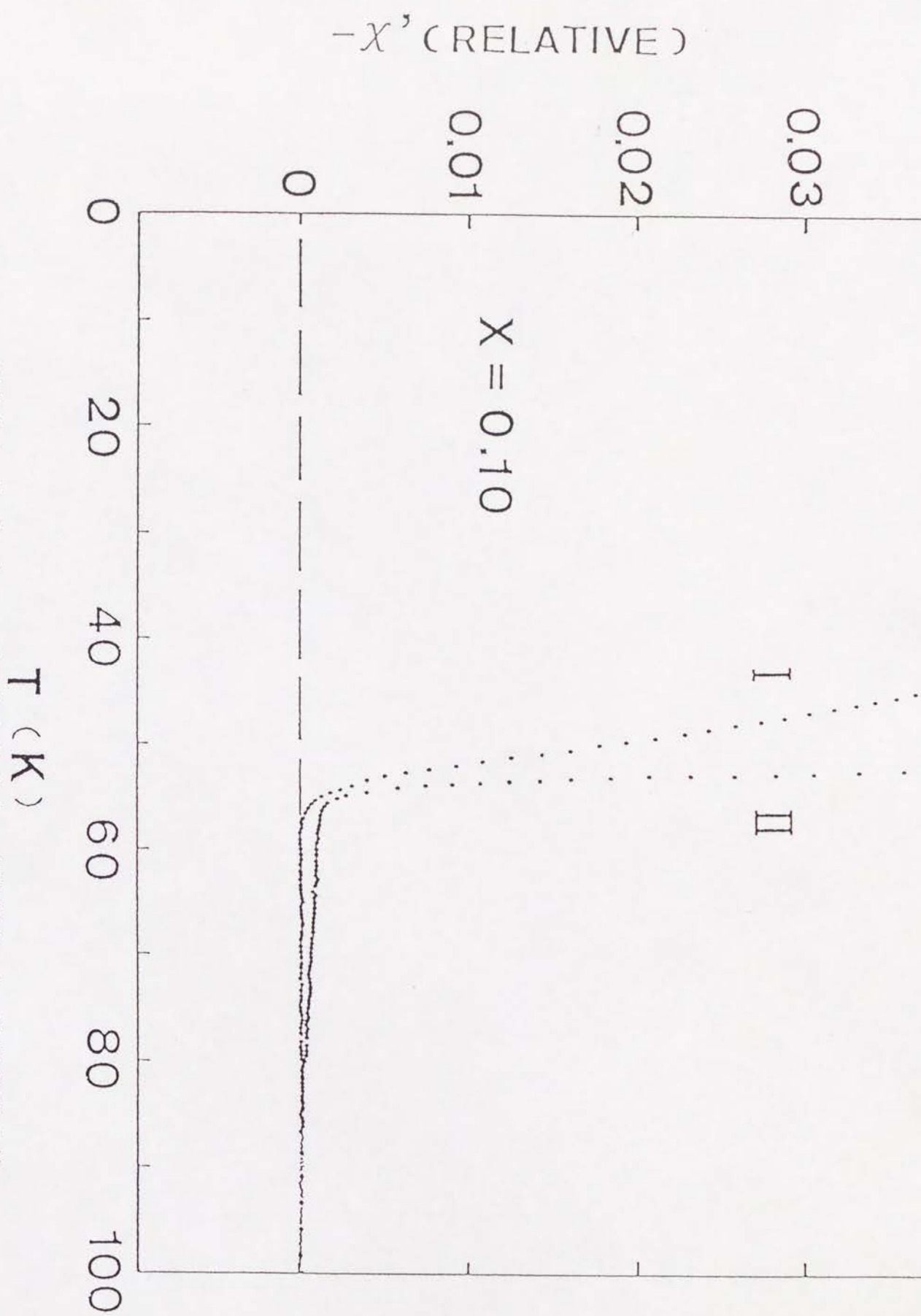


図 3 1 Fe 置換  $[0]_s$ 、 $[N0]_s$  ( $x=0.10$ ) の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存の拡大図 I  $\cdots [0]_s$ 、II  $\cdots [N0]_s$

$x = 0.08$

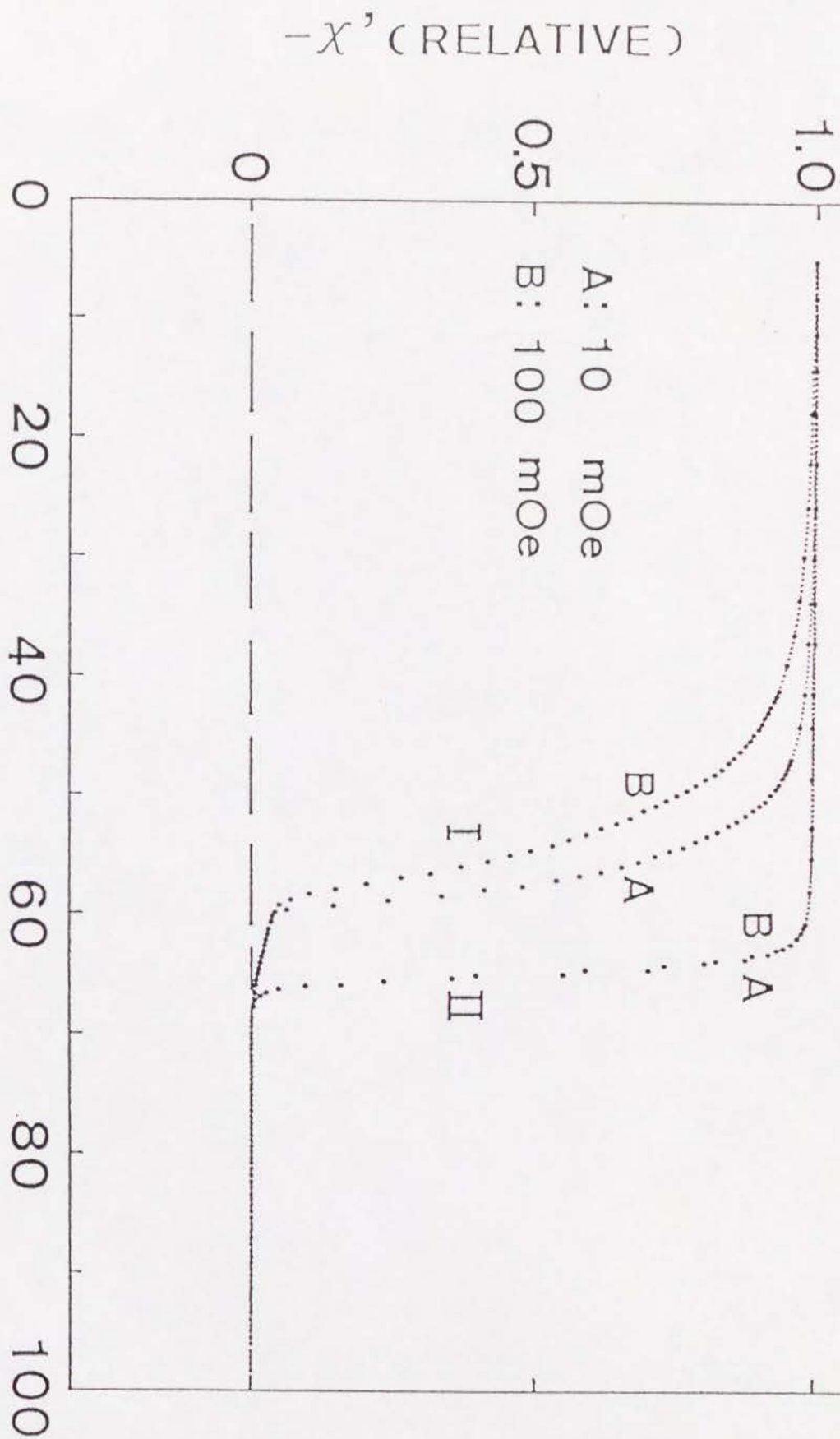


図 3.2 Fe置換  $[0]_s$ ,  $[N0]_s$  ( $x=0.08$ ) の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の磁場  $h_0$  依存  
 I ...  $[0]_s$ , II ...  $[N0]_s$

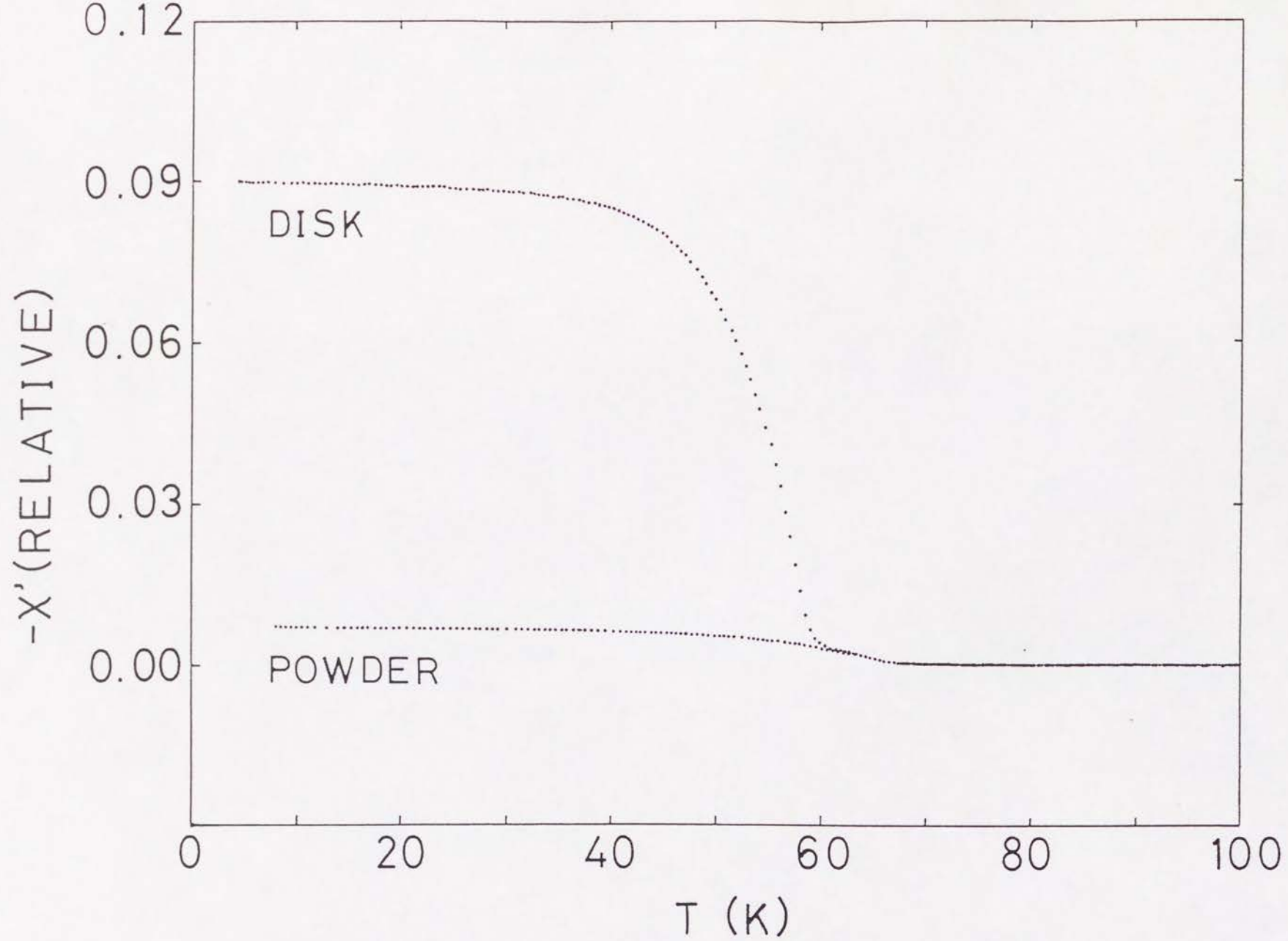


図 3 3 Fe置換 $[0]_s$  ( $x=0.08$ )の焼結試料および粉末試料の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存

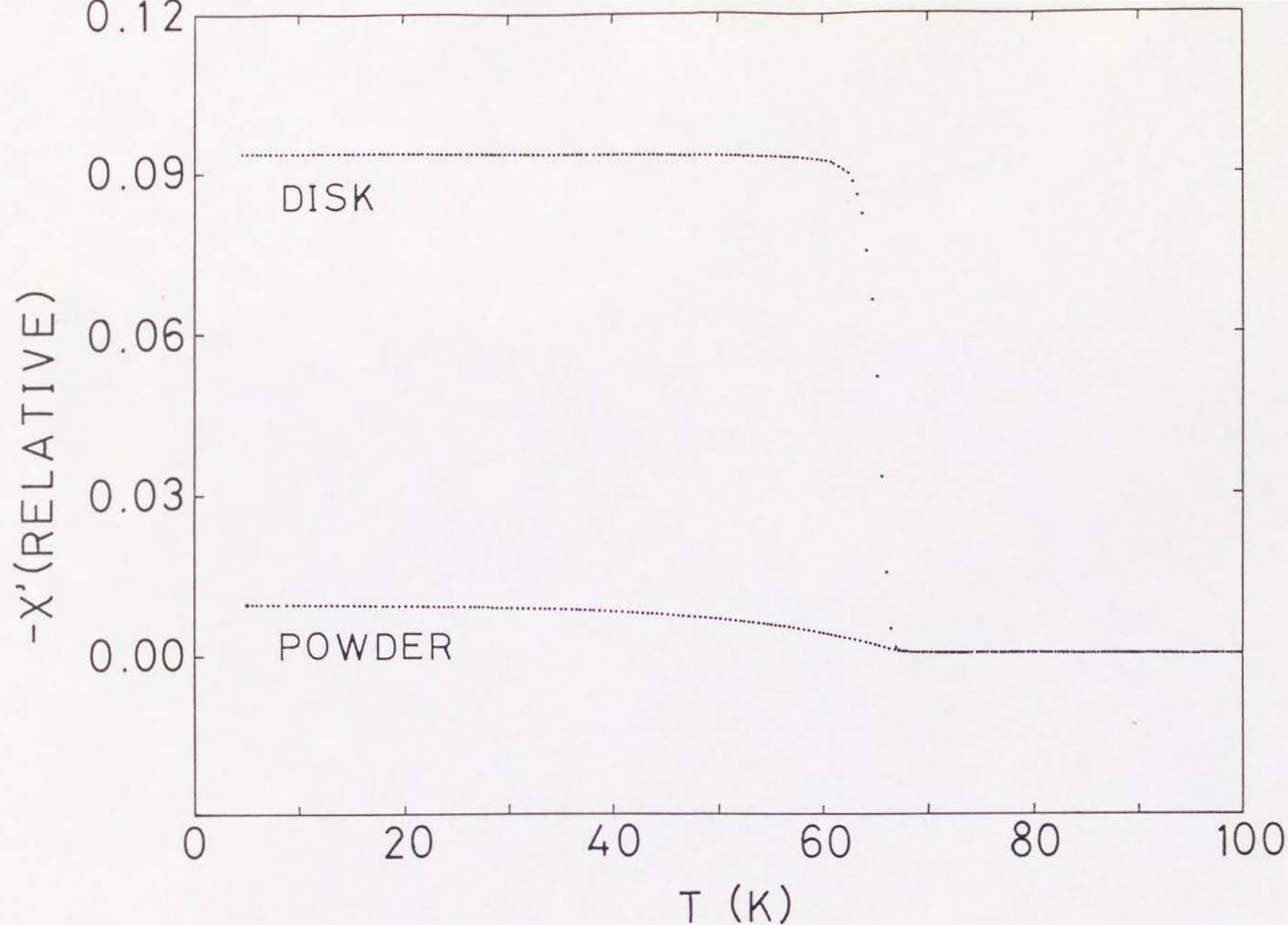


図 3 4 Fe置換 $[\text{NiO}]_s$  ( $x=0.08$ )の焼結試料および粉末試料の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存

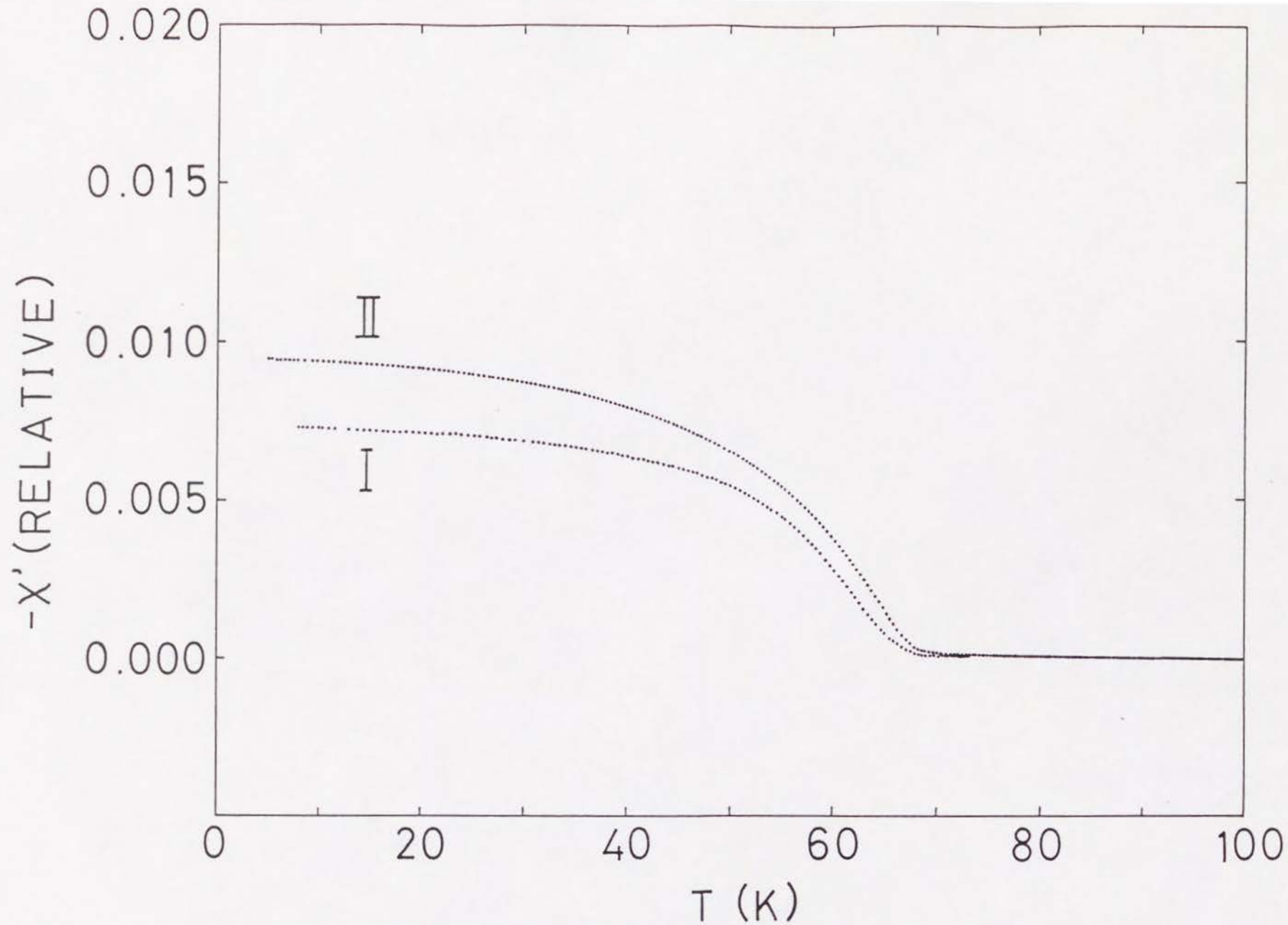


図 3 5 Fe置換 $[O]_s$ 、 $[NO]_s$  ( $x=0.08$ )の粉末試料の複素帯磁率の実数部分 $\chi'$ の温度依存(重量で正規化) I  $\cdots [O]_s$ 、II  $\cdots [NO]_s$

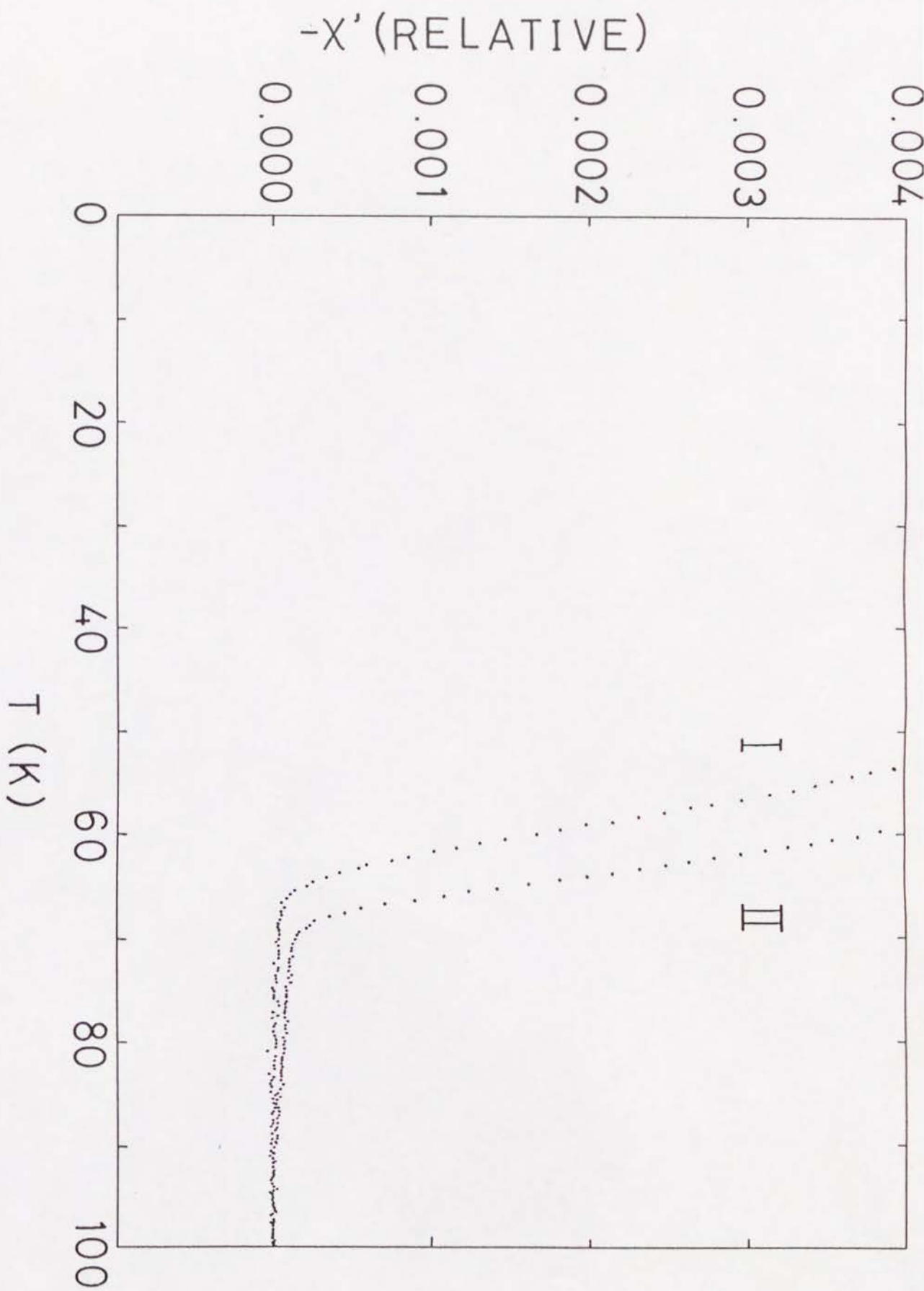


図 3.6 Fe置換  $[0]_s$ ,  $[NO]_s$  ( $x=0.08$ ) の粉末試料の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存の拡大図 I ...  $[0]_s$ 、II ...  $[NO]_s$

それぞれ $[0]_s$ 、 $[NO]_s$  ( $x=0.08$ ) の粉末試料および焼結試料の  $\chi'$  曲線である。粉末試料でも焼結試料とほぼ同じ温度で転移が始まるが、弱結合相に対応する  $\chi'$  の急激な成長は見られなくなる。 $[0]_s$  と  $[NO]_s$  で超伝導体の体積分率が異なるかどうかを調べるため、 $x=0.08$  の粉末試料について重量で正規化して両者を比較したのが図 3 5 である。 $[NO]_s$  の方が  $[0]_s$  よりも超伝導の体積分率が大きくなっているのがわかる。また、転移温度付近を拡大して示したのが図 3 6 である。 $[0]_s$  ではバルク超伝導相の出現に対応する一段階の転移しか観測されないが、 $[NO]_s$  では体積分率はごく小さいものの 90 K 付近から始まる転移と、70 K 付近から始まる転移の、二段階の転移が起こっているのが観察され、興味深い。

### 3. 2. 2. 2 $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_y$ 系

$x=0.02$ 、 $0.04$ 、 $0.06$ 、 $0.08$ 、 $0.10$  の焼結試料  $[0]_s$  の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$ 、虚数部分  $\chi''$  の温度依存をそれぞれ図 3 7、3 8 に示す。測定条件は Fe 置換試料の場合と同じ  $h_0=100mOe$ 、 $f=132Hz$  である。帯磁率曲線のプロファイルは Fe 置換試料の  $[0]_s$  とよく似ている。まず高温側にバルク超伝導相の出現による  $\chi'$  の緩やかな立ち上がりが観察され、引き続き低温側において弱結合部分のトンネル電流による遮蔽効果の出現による鋭い立ち上がりが観察される。そして後者の温度付近で  $\chi''$  にピークが観察される。また、 $x$  の増加につれて  $\chi''$  の幅は広がっていく傾向がある。

図 3 9、4 0 は  $x=0.02$ 、 $0.04$ 、 $0.06$ 、 $0.08$  の焼結試料  $[NO]_s$  のそれぞれ  $\chi'$ 、 $\chi''$  の温度依存である。この場合についても、 $[0]_s$  の場合と同じように超伝導転移温度は  $x$  の増加とともに下がっていくが、 $[0]_s$  の場合に比べて下がり方が大きい。 $x=0.10$  の試料については 4.2 K までにおいて超伝導転移は観測されなかった。また、 $x \geq 0.04$  の試料についてはバルク超伝導相の出現がはっきりしない。

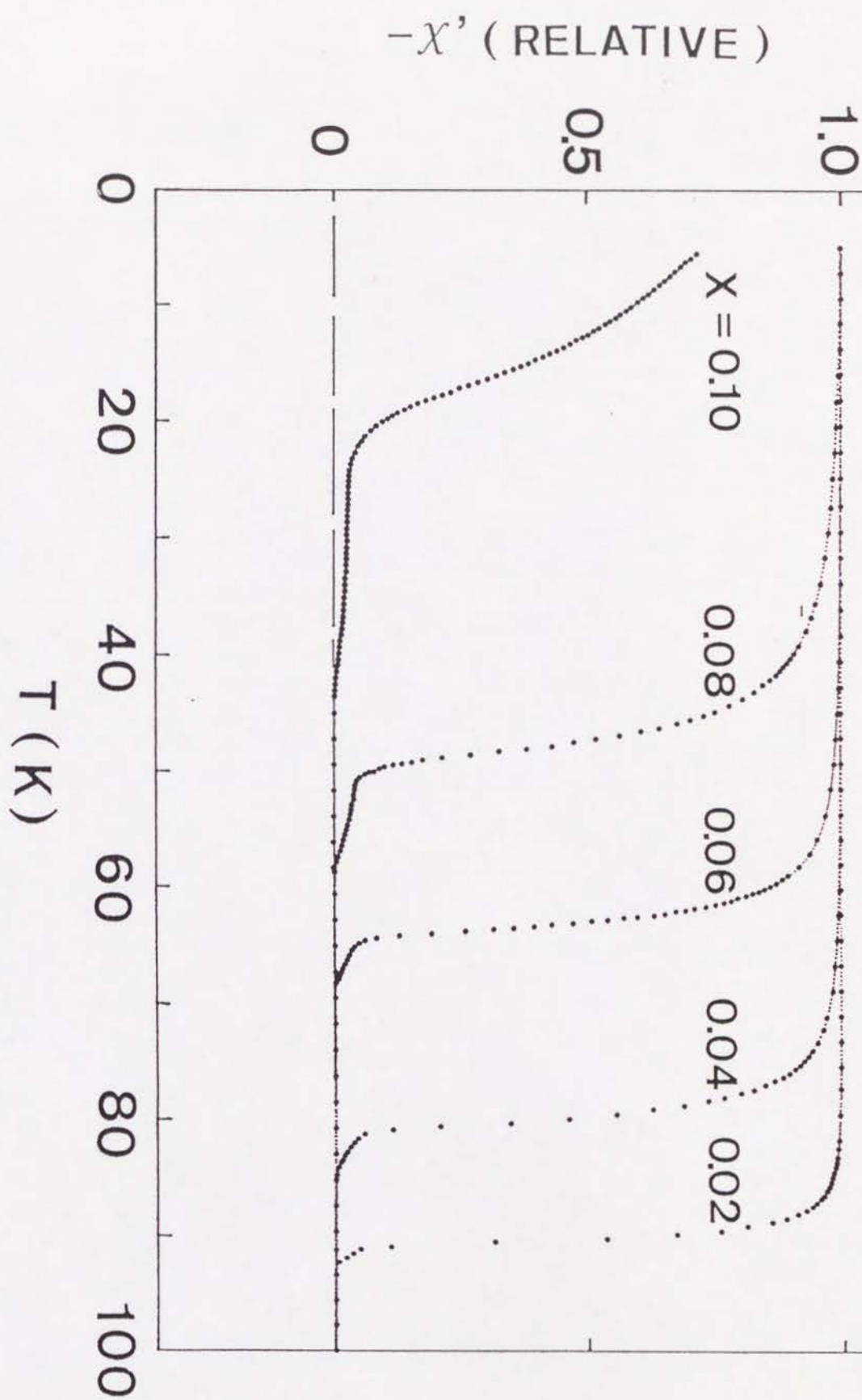


図 3 7 Co置換[0]<sub>s</sub>の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存

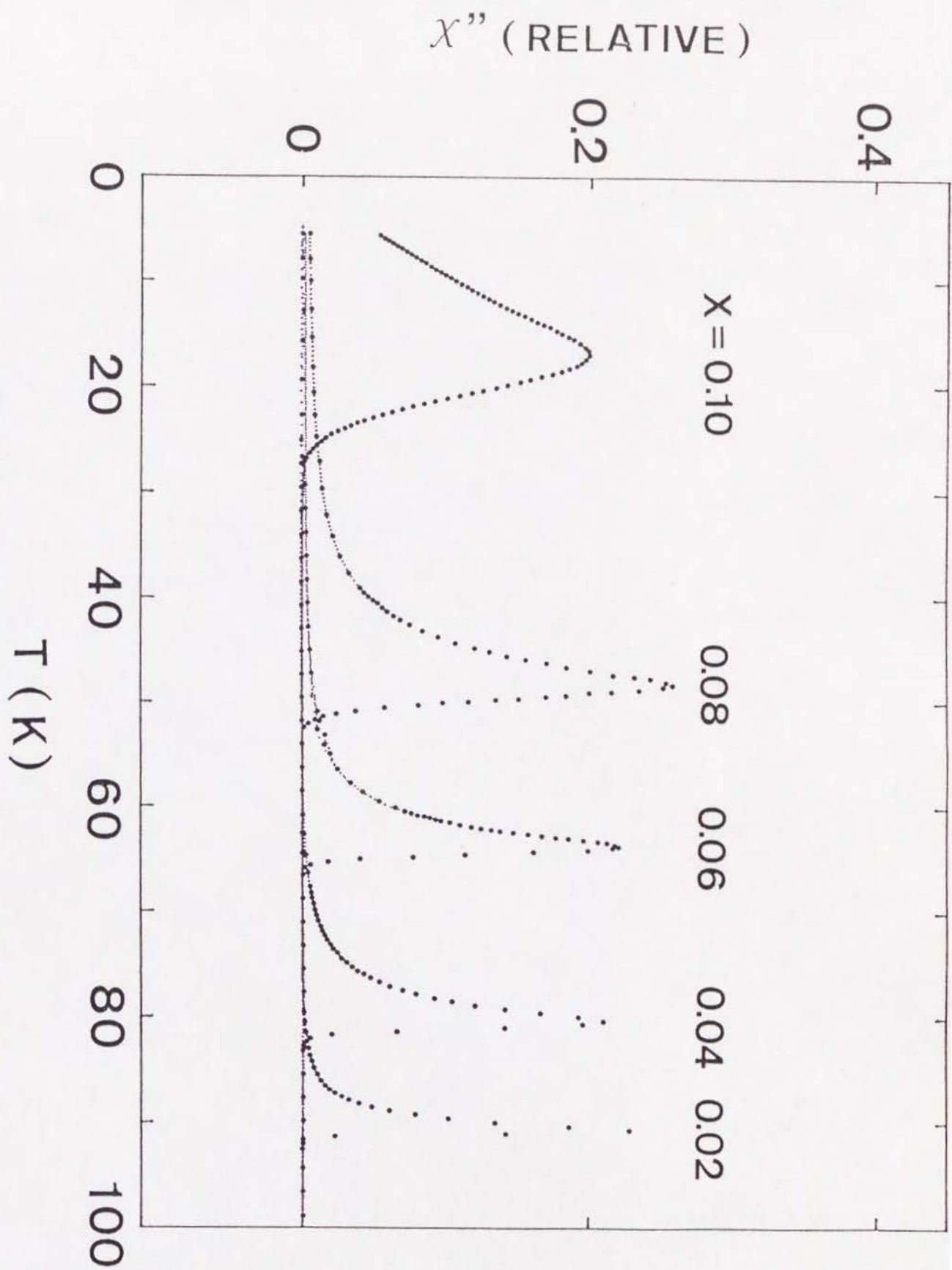


図 3 8 Co置換 $[0]_s$ の複素帯磁率の虚数部分 $\chi''$ の温度依存

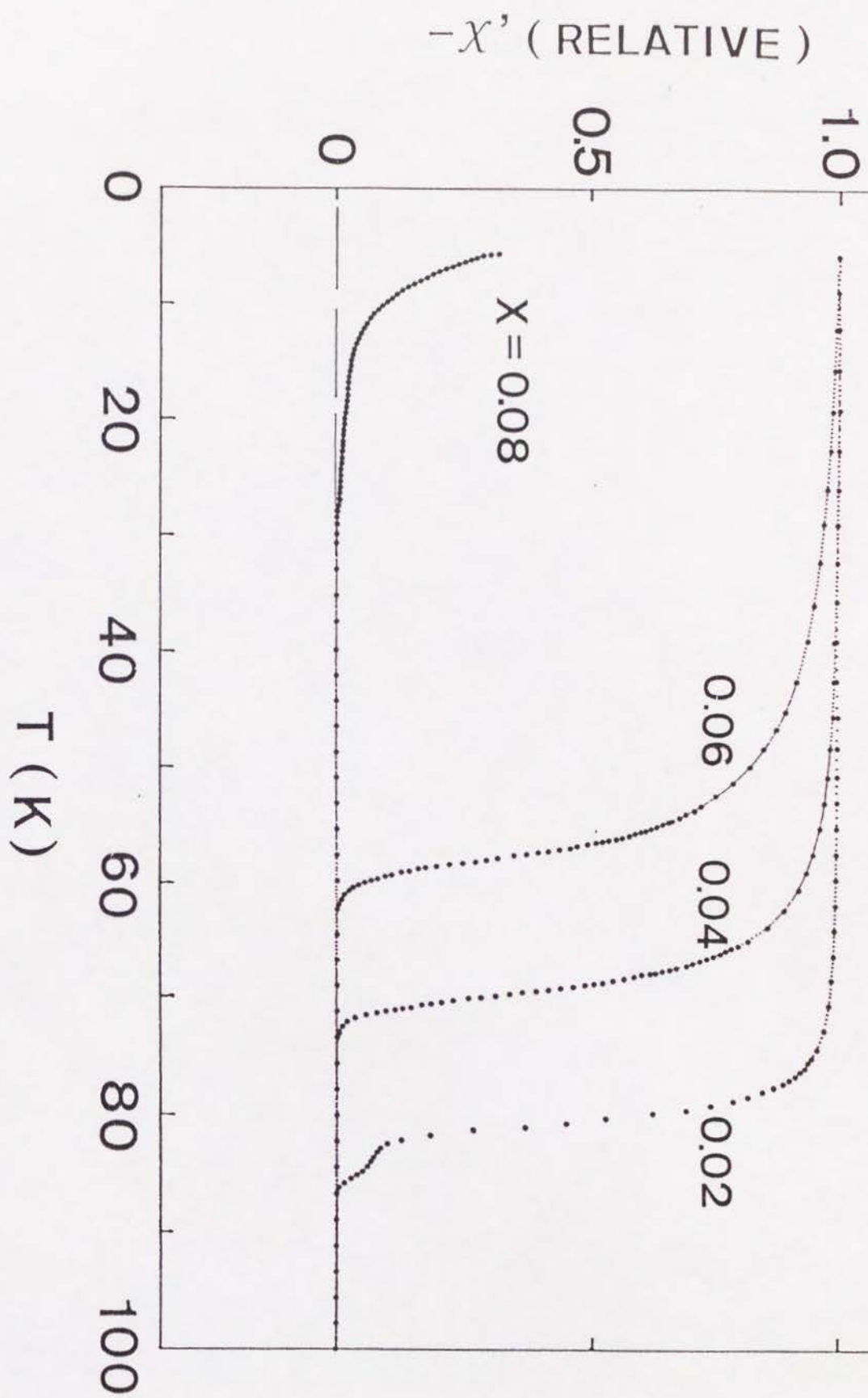


図 3 9 Co 置換  $[\text{Ni}]_s$  の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存

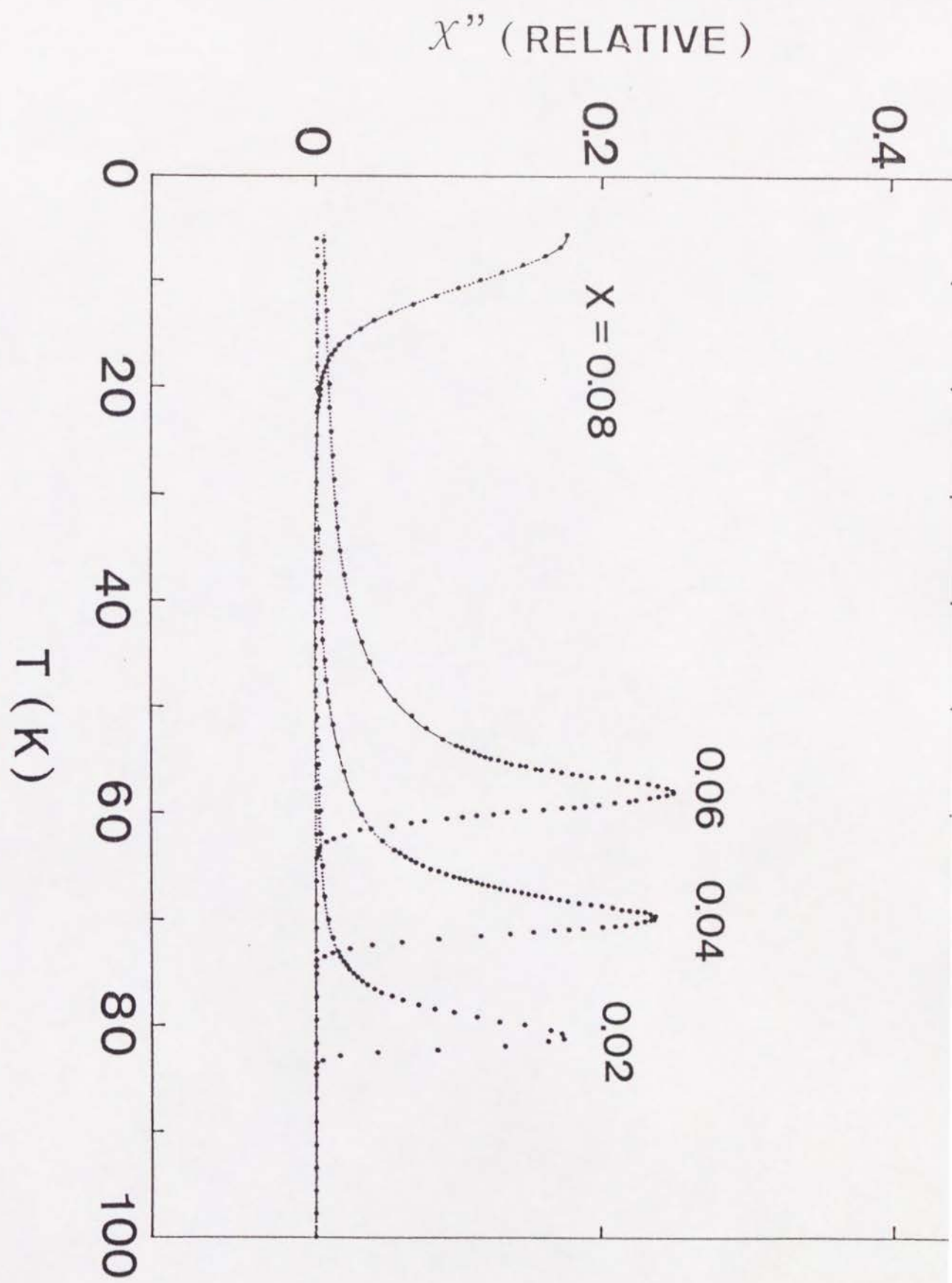


図 4 0 Co 置換  $[\text{NiO}]_s$  の複素帯磁率の虚数部分  $\chi''$  の温度依存

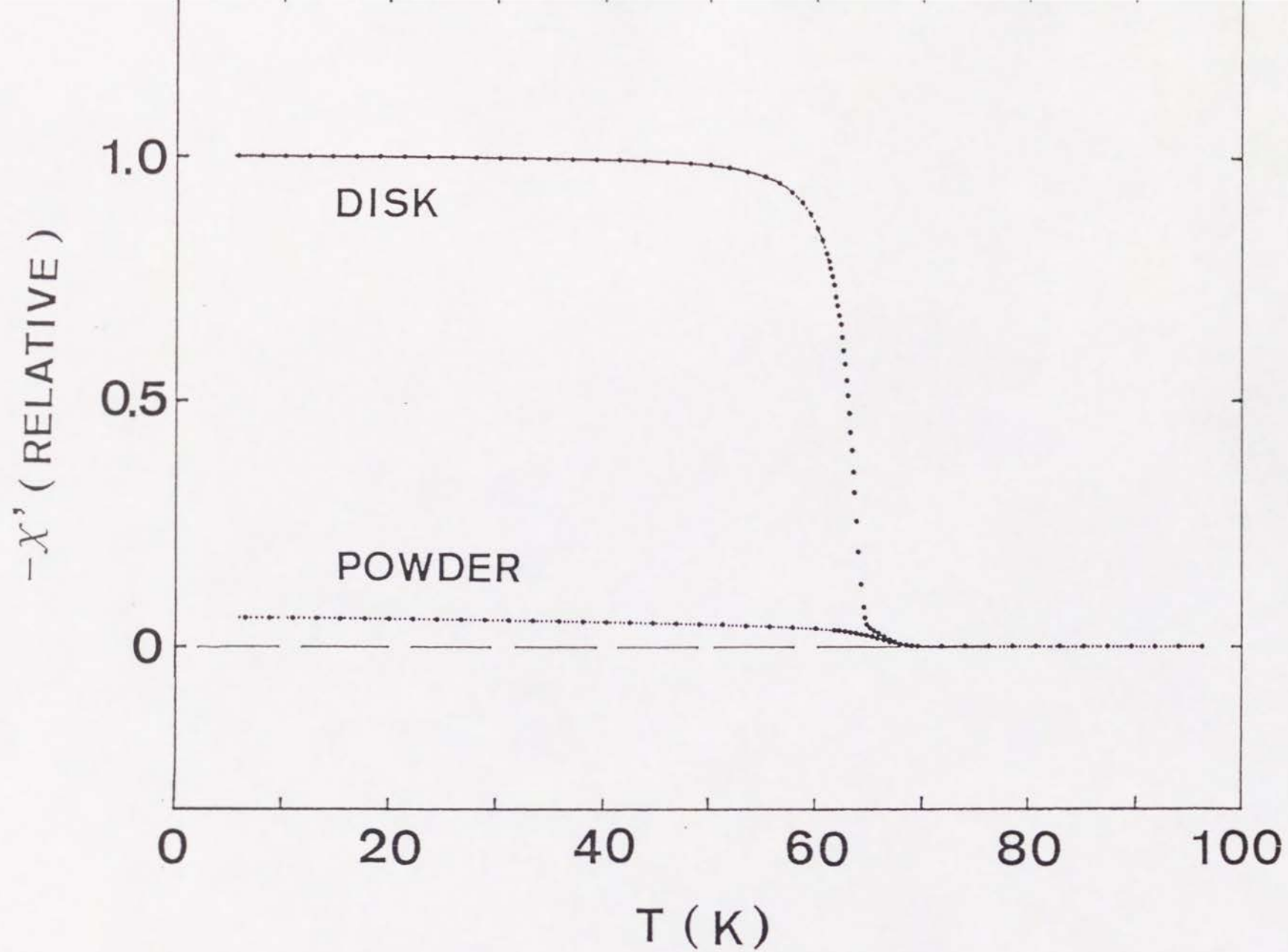


図 4 1 Co置換 $[O]_s$  ( $x=0.06$ )の焼結試料および粉末試料の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存

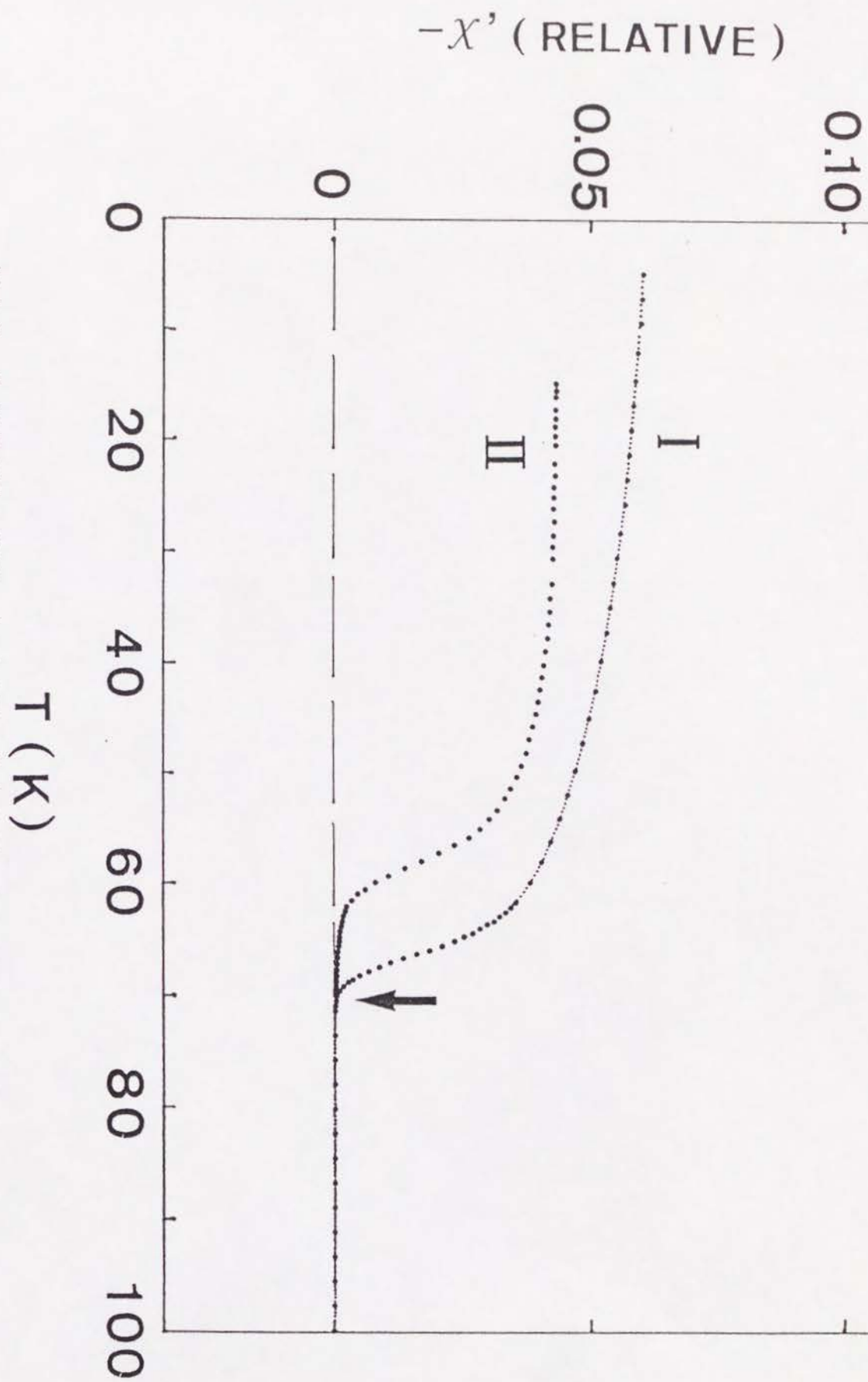


図 4.2 Co置換  $[0]_s$ ,  $[N0]_s$  ( $x=0.06$ ) の粉末試料の複素帯磁率の実数部分  $\chi'$  の温度依存の拡大図 I ...  $[0]_s$ , II ...  $[N0]_s$

Co置換試料についても粉末状態での測定を行った。図4-1は $x=0.06$ の試料 $[0]_s$ について、焼結体試料と粉末試料の $\chi'$ を示したものである。この測定により、このCo置換試料の超伝導相の体積分率は10%以下であり、Cu原子が置換されていない $YBa_2Cu_3O_y$ の体積分率が約40%であるのとは比べるとずっと小さくなっているのがわかった。また、図4-2は $[0]_s$ と $[NO]_s$ の $\chi'$ を比較して示したものである。 $[NO]_s$ の体積分率は $[0]_s$ よりも小さくなっている。この結果は、Fe置換試料の場合とは逆である。しかし、 $[NO]_s$ ではFe置換試料の場合と同じように $\chi'$ に二段階の転移が見られ、体積分率は小さいものの、 $T_{c\text{ onset}}$ は $[0]_s$ と同程度の高さである。

### 3. 3 メスバウアー効果

#### 3. 3. 1 $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$ 系 — $^{57}Fe$ 吸収メスバウアー効果—

図4-3 (a)、(b)、(c)、(b')、(c')はそれぞれ $x=0.04$ の試料 $[0]_s$ 、 $[Q0]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[Q]_s$ 、 $[N]_s$ の室温でのメスバウアースペクトルである。速度基準物質は室温での $\alpha$ -Feである。ここで $[0]_s$ 、 $[Q0]_s$ 、 $[NO]_s$ は超伝導体であり、 $[Q]_s$ 、 $[N]_s$ は絶縁体である。試料 $[0]_s$ のスペクトル(a)はこれまでの多くの研究者により報告されたスペクトルとよく似ており<sup>67-80)</sup>、また、試料 $[Q]_s$ 、 $[Q0]_s$ のスペクトル(b')、(b)と同様のスペクトルは、以前にNasuらにより報告されている<sup>75, 76)</sup>。

スペクトル(a)、(b)、(c)は、ともに左右対称な2本に四極子分裂した4成分、D-1、D-2、D-3、D-4(各成分の四極子分裂幅は、それぞれ $\sim 2$ 、 $\sim 1$ 、 $\sim 0.6$ 、 $\sim 1.5$  mm/s)から成るとして解析できた。一方、スペクトル(b')、(c')は、左右対称な2本に四極子分裂した3成分と6本に磁気分裂した1成分((b')においてはD-5、D-6、D-7、S-1、また(c')においてはD-8、D-9、

D-10、S-2) から成るとして解析できた。

$x=0.08$ の試料 $[O]_s$ 、 $[NO]_s$ の室温でのメスバウアースペクトルをそれぞれ図 4 4 (a)、(b) に示した。 $x=0.08$ の場合も $x=0.04$ の場合とほぼ同じ四極子分裂、アイソマーシフトの値を持つ 4 成分 (D-1、D-2、D-3、D-4) から成るとして解析できた。

以上のメスバウアースペクトルの各成分のパラメーター、相対強度を表 II にまとめて示した。特徴としては、共に酸素欠損量の大きい $[Q]_s$ 、 $[N]_s$ で各成分のパラメーター値が若干異なること、 $[Q]_s$ より $[N]_s$ の方が、磁気分裂の大きさおよび磁気分裂を示す成分の強度が強いこと、 $[NO]_s$ においてD-2成分の強度が特に強いことなどがあげられる。特に一番最初にあげた特徴は $[Q]_s$ と $[N]_s$ の間で置換原子の状態 (置換原子の価数、酸素配位状態など) に差があることを物語っているものと考えられる。

図 4 5 (a)、(b) はそれぞれ $x=0.08$ の試料 $[O]_s$ 、 $[NO]_s$ のスペクトルの温度依存 (4.2K ~ 77K) を示す。 $[O]_s$ においては11.5K 以下で、 $[NO]_s$ においては30K 以下でスペクトルにブロードディングが観測され始める。低温でのスペクトルが複雑なため、詳しい解析は行わなかったが、両試料において、4.2K で約450kOeの内部磁場を持った成分が観測される。4.2K におけるこの成分の強度は $[NO]_s$ の方が $[O]_s$ より強くなっている。

### 3. 3. 2 $YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_3O_y$ 系 — $^{57}Co$ 放射メスバウアー効果 —

図 4 6 (a)、(b)、(b') はそれぞれ $YBa_2(Cu_{0.96}Co_{0.04})_3O_y$ の試料 $[O]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ の室温でのスペクトルを示す。(a)、(b) については、狭い速度範囲での図を図 4 7 に示した。速度基準物質は室温での $\alpha$ -Feである。Fe置換系の $^{57}Fe$ 吸収メスバウアー分光の結果と同様に (a)、(b) は 2 本に四極子分裂し

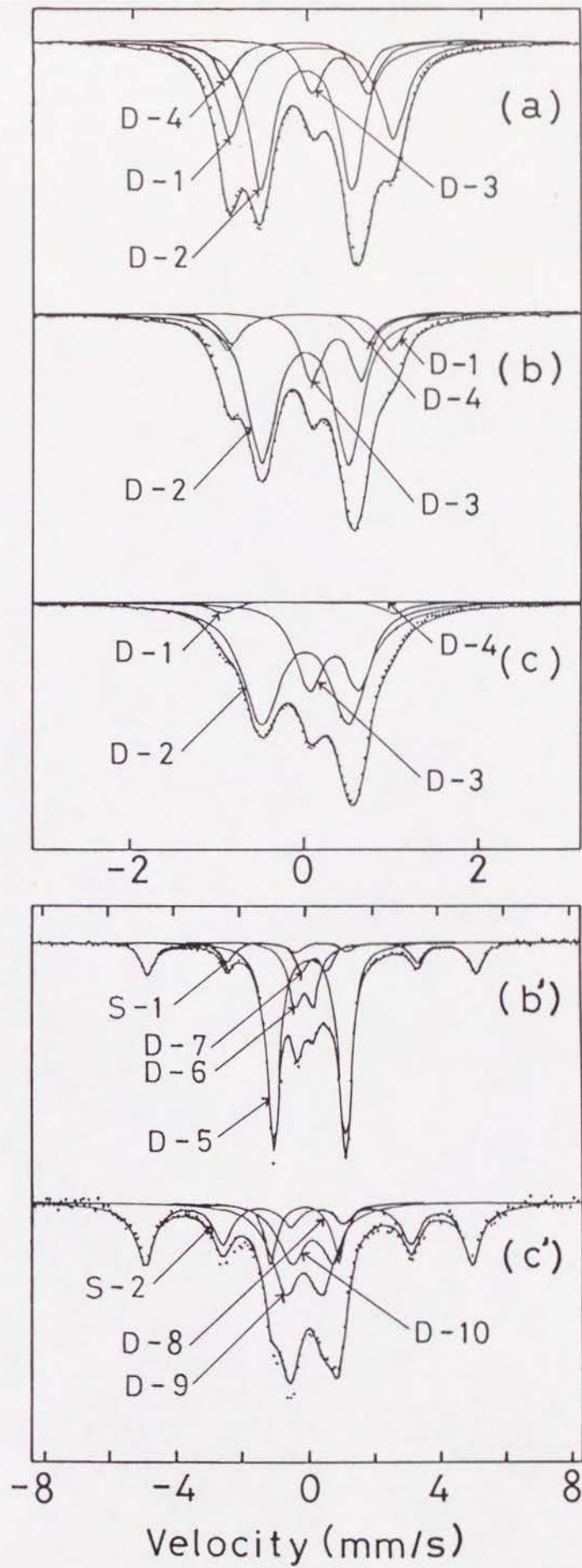


図 4.3  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_3\text{O}_y$  の室温での  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル (a)  $[0]_s$ 、(b)  $[Q0]_s$ 、(c)  $[N0]_s$ 、(b')  $[Q]_s$ 、(c')  $[N]_s$

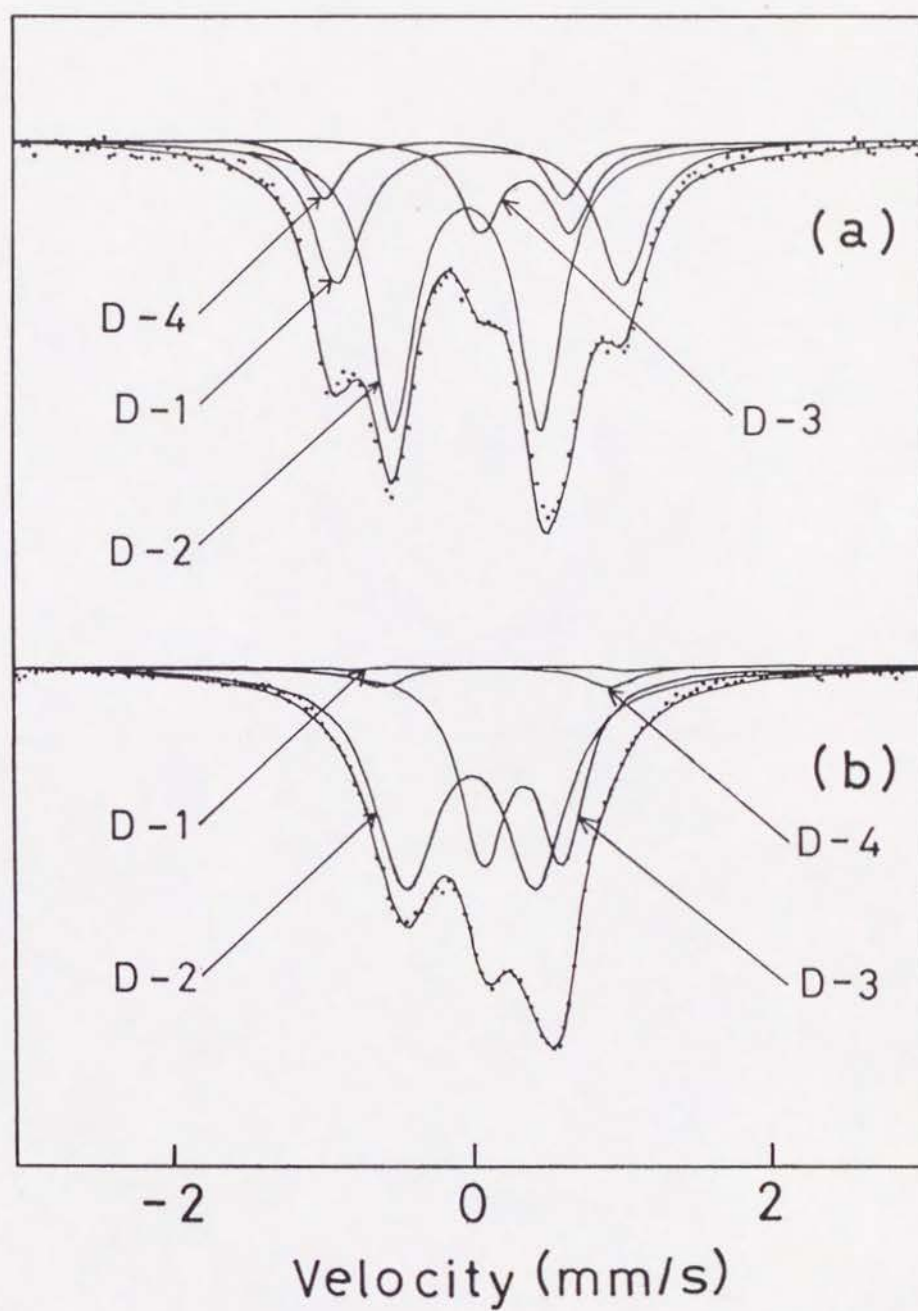


図 4 4  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})_3\text{O}_y$  の室温での  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトル (a)  $[0]_s$ 、  
(b)  $[10]_s$

$^{57}\text{Fe}$  Absorption Mössbauer

| YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>0.96</sub> Fe <sub>0.04</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> (x=0.04) |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  |       |       |                  |      |       | YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>0.92</sub> Fe <sub>0.08</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> (x=0.08) |      |    |                   |      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------------------|-------|------|-------------------|------|------|------------------|-------|-------|------------------|------|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----|-------------------|------|----|
| [O] <sub>S</sub>                                                                               |       |      | [QO] <sub>S</sub> |       |      | [NO] <sub>S</sub> |      |      | [Q] <sub>S</sub> |       |       | [N] <sub>S</sub> |      |       | [O] <sub>S</sub>                                                                               |      |    | [NO] <sub>S</sub> |      |    |
| δ                                                                                              | Δ     | A    | δ                 | Δ     | A    | δ                 | Δ    | A    | δ                | Δ     | A     | δ                | Δ    | A     | δ                                                                                              | Δ    | A  | δ                 | Δ    | A  |
| D-1                                                                                            | 0.04  | 1.87 | 33                | 0.02  | 1.87 | 13                | 0.04 | 1.97 | 4                |       |       |                  |      |       | 0.06                                                                                           | 1.90 | 28 | 0.10              | 1.84 | 1  |
| D-2                                                                                            | -0.03 | 1.04 | 44                | -0.03 | 0.98 | 58                | 0.00 | 1.00 | 63               |       |       |                  |      |       | -0.03                                                                                          | 0.99 | 50 | -0.01             | 0.86 | 58 |
| D-3                                                                                            | 0.36  | 0.63 | 13                | 0.28  | 0.56 | 19                | 0.28 | 0.56 | 33               |       |       |                  |      |       | 0.36                                                                                           | 0.60 | 14 | 0.33              | 0.52 | 37 |
| D-4                                                                                            | -0.17 | 1.56 | 10                | -0.09 | 1.54 | 10                | -    | -    | -                |       |       |                  |      |       | -0.18                                                                                          | 1.59 | 8  | 0.14              | 1.52 | 4  |
| D-5                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  | 0.08  | 2.08  | 57               |      |       |                                                                                                |      |    |                   |      |    |
| D-6                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  | -0.05 | 0.51  | 17               |      |       |                                                                                                |      |    |                   |      |    |
| D-7                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  | 0.25  | 0.73  | 8                |      |       |                                                                                                |      |    |                   |      |    |
| S-1                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  | 0.45  | -0.29 | 18 <sup>1)</sup> |      |       |                                                                                                |      |    |                   |      |    |
| D-8                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  |       |       |                  | 0.08 | 2.14  | 12                                                                                             |      |    |                   |      |    |
| D-9                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  |       |       |                  | 0.07 | 1.13  | 33                                                                                             |      |    |                   |      |    |
| D-10                                                                                           |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  |       |       |                  | 0.31 | 1.27  | 21                                                                                             |      |    |                   |      |    |
| S-2                                                                                            |       |      |                   |       |      |                   |      |      |                  |       |       |                  | 0.45 | -0.27 | 34 <sup>2)</sup>                                                                               |      |    |                   |      |    |

 $^{57}\text{Co}$  Emission Mössbauer

| YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>0.96</sub> Co <sub>0.04</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>y</sub> (x=0.04) |       |      |                   |       |      |                  |       |       | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>y</sub> |      |    |                   |      |    |                  |       |                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------------------|-------|------|------------------|-------|-------|-------------------------------------------------|------|----|-------------------|------|----|------------------|-------|------------------|
| [O] <sub>S</sub>                                                                               |       |      | [NO] <sub>S</sub> |       |      | [N] <sub>S</sub> |       |       | [O] <sub>S</sub>                                |      |    | [NO] <sub>S</sub> |      |    | [N] <sub>S</sub> |       |                  |
| δ                                                                                              | Δ     | A    | δ                 | Δ     | A    | δ                | Δ     | A     | δ                                               | Δ    | A  | δ                 | Δ    | A  | δ                | Δ     | A                |
| D-1                                                                                            | -0.08 | 1.94 | 68                | -0.07 | 1.87 | 31               |       |       | -0.02                                           | 1.89 | 7  | -                 | -    | -  |                  |       |                  |
| D-2                                                                                            | -0.06 | 1.10 | 9                 | -0.06 | 0.96 | 27               |       |       | 0.00                                            | 1.09 | 54 | 0.01              | 0.98 | 19 |                  |       |                  |
| D-3                                                                                            | 0.24  | 0.63 | 3                 | 0.20  | 0.57 | 40               |       |       | 0.29                                            | 0.51 | 4  | 0.24              | 0.55 | 76 |                  |       |                  |
| D-4                                                                                            | -0.24 | 1.49 | 20                | -0.20 | 1.59 | 2                |       |       | -0.24                                           | 1.49 | 35 | -0.15             | 1.87 | 5  |                  |       |                  |
| D-5                                                                                            |       |      |                   |       |      |                  | -0.05 | 2.02  | 49                                              |      |    |                   |      |    | 0.05             | 1.94  | 7                |
| D-6                                                                                            |       |      |                   |       |      |                  | -0.26 | 0.61  | 6                                               |      |    |                   |      |    | -                | -     | -                |
| D-7                                                                                            |       |      |                   |       |      |                  | 0.12  | 0.87  | 8                                               |      |    |                   |      |    | 0.27             | 0.96  | 13               |
| S-1                                                                                            |       |      |                   |       |      |                  | 0.32  | -0.30 | 37 <sup>3)</sup>                                |      |    |                   |      |    | 0.15             | -0.29 | 80 <sup>4)</sup> |

内部磁場は 1)295kOe、2)315kOe、3)282kOe、4)300kOe

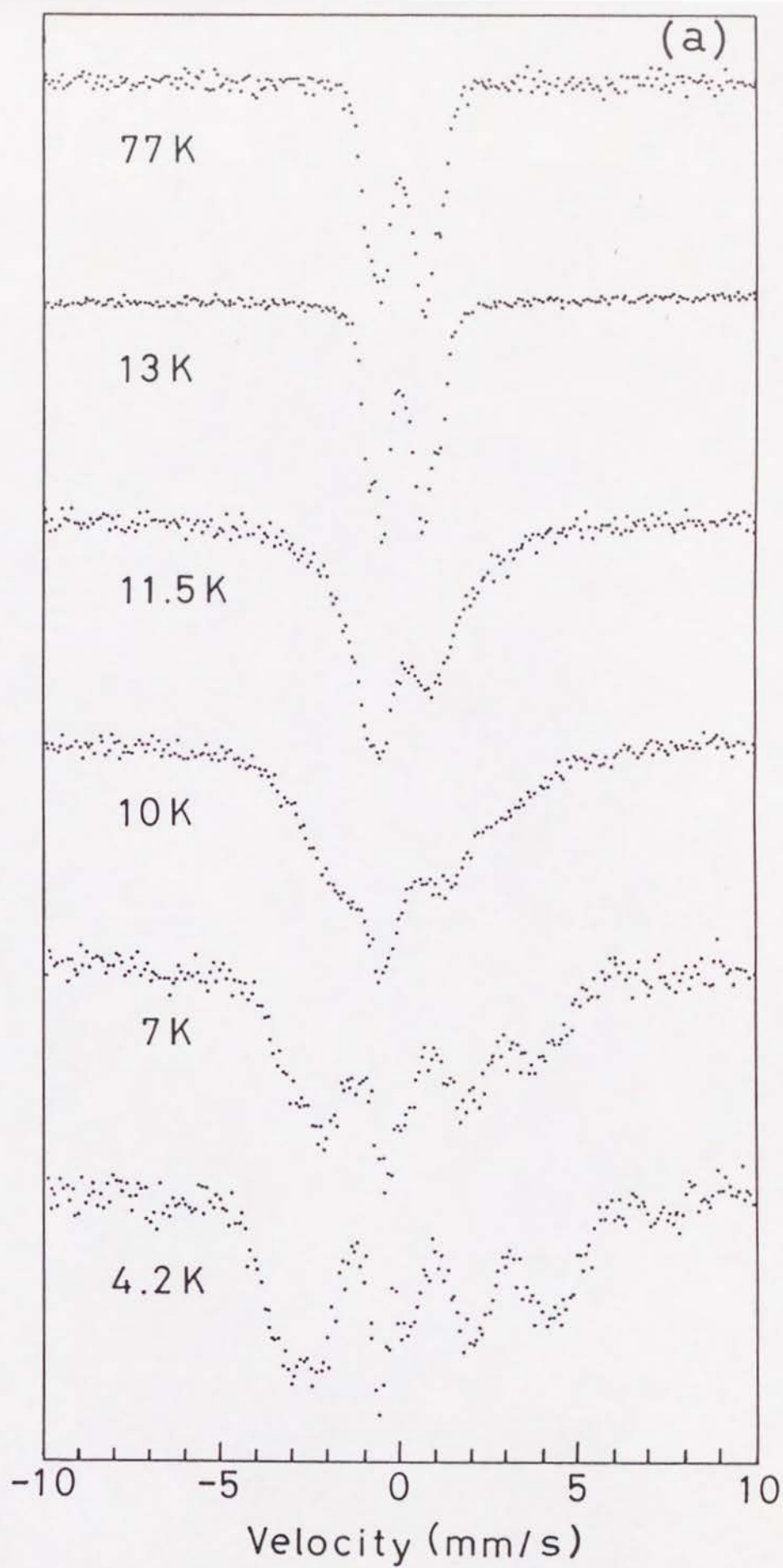


図 4 5 (a) Fe置換 $[0]_s$  ( $x=0.08$ )の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルの温度依存

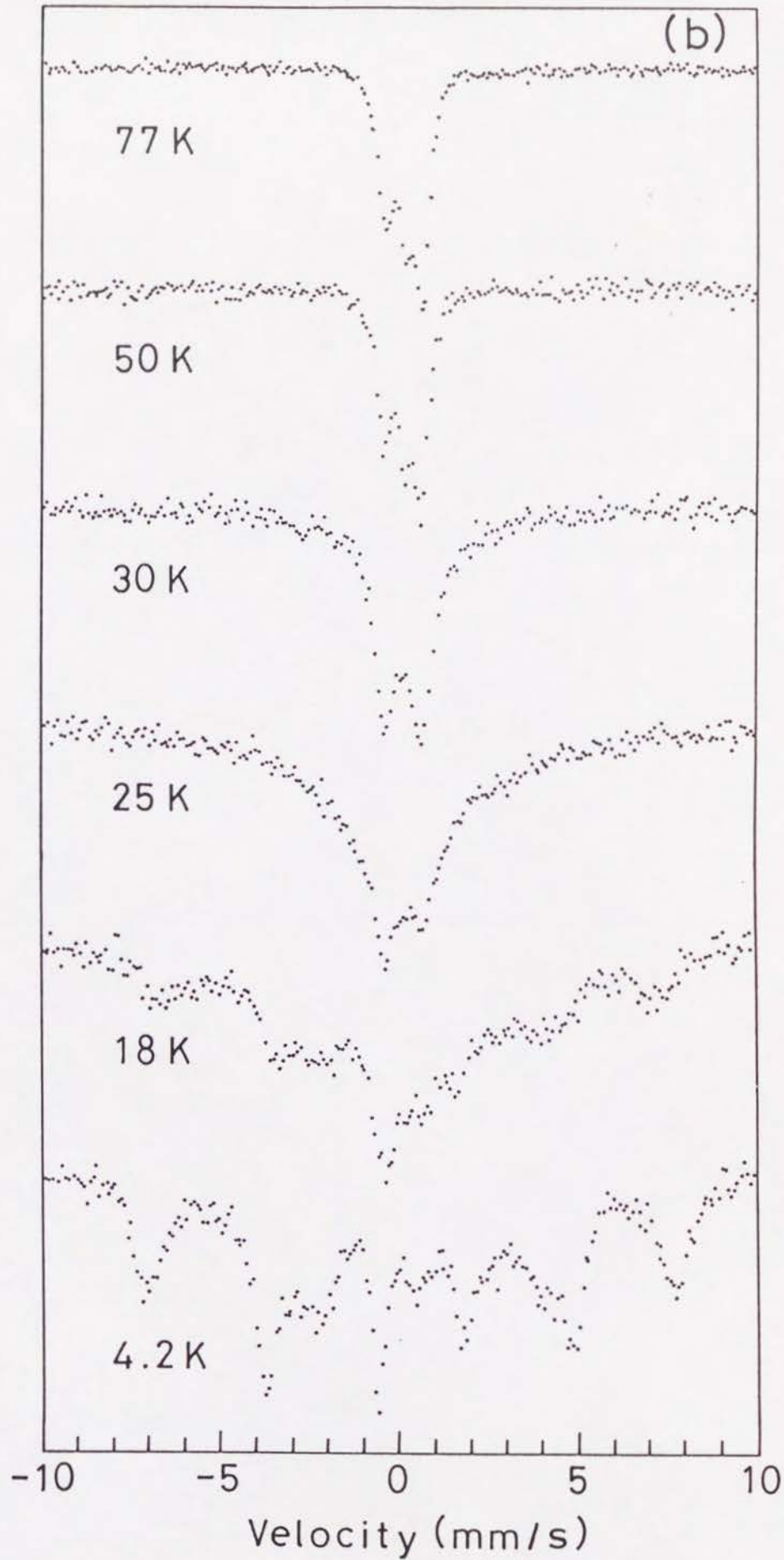


図 4 5 (b) Fe置換 $[\text{NO}]_s$  ( $x=0.08$ )の $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルの温度依存

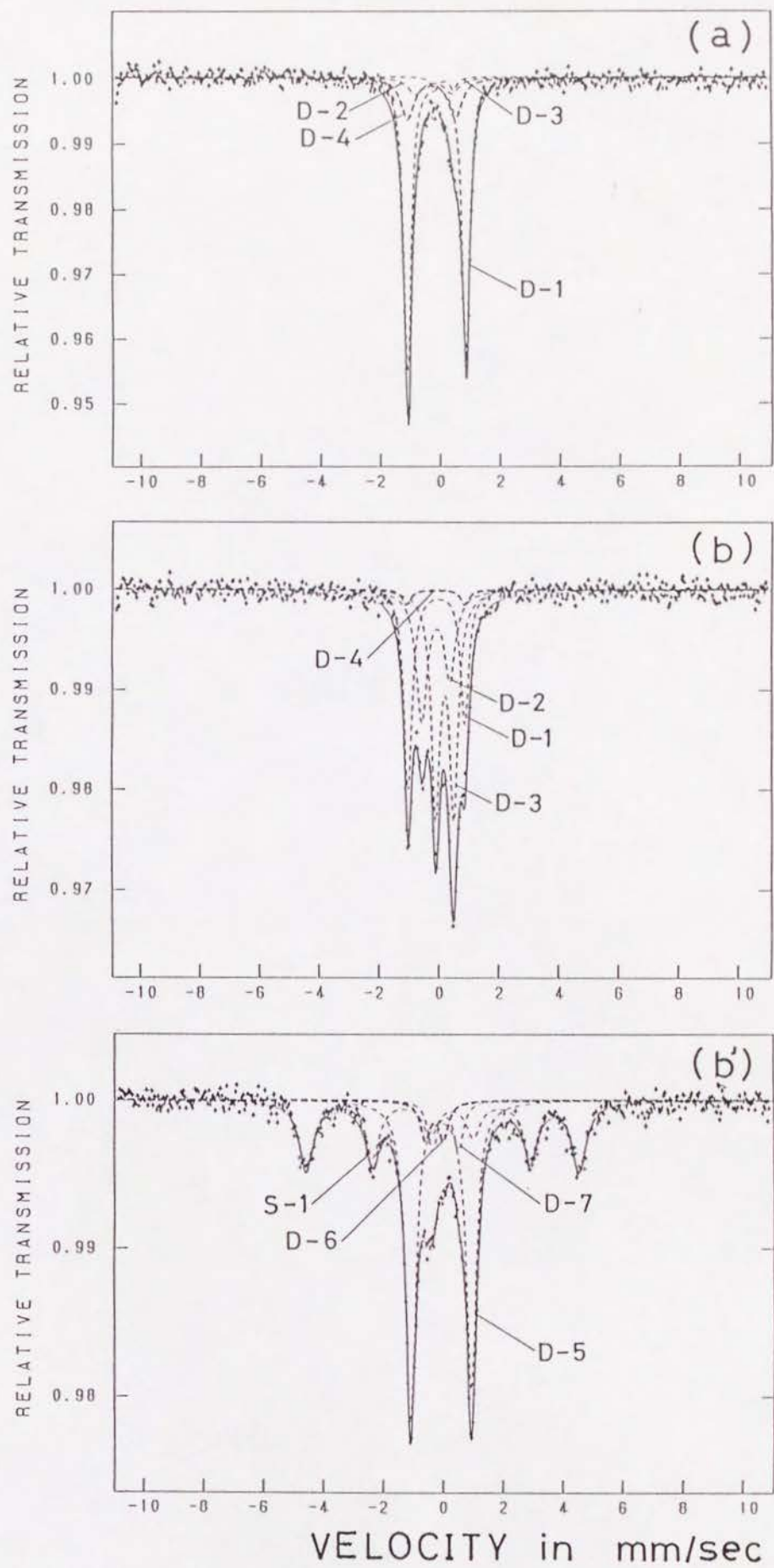


図 4.6  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Co}_{0.04})_3\text{O}_y$  の室温での  $^{57}\text{Co}$  放射メスバウアースペクトル  
(a)  $[0]_s$ 、(b)  $[\text{NO}]_s$ 、(b')  $[\text{N}]_s$

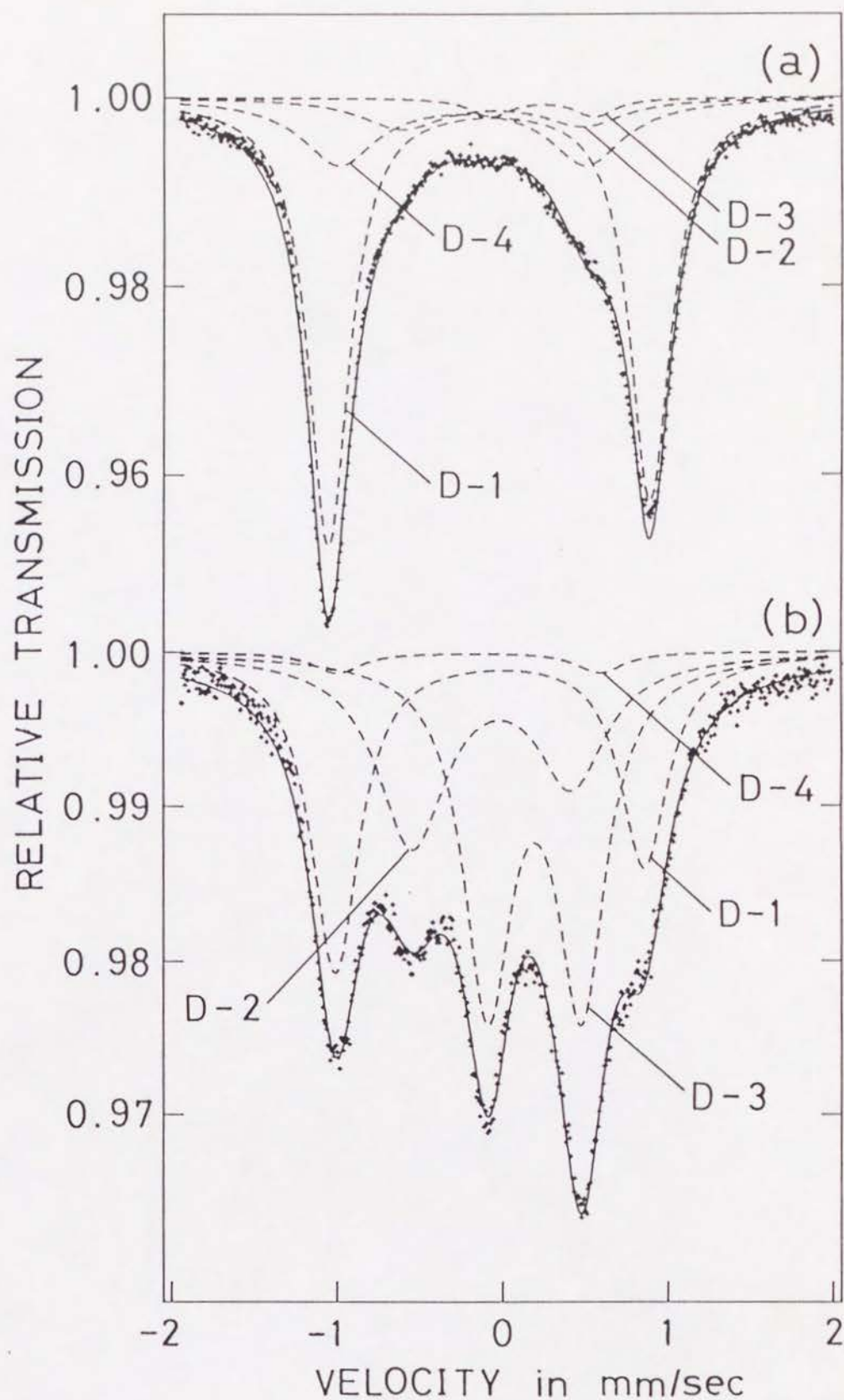


図 4.7  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.96}\text{Co}_{0.04})_3\text{O}_y$  の室温での  $^{57}\text{Co}$  放射メスバウアースペクトル  
(a)  $[0]_s$ 、(b)  $[10]_s$

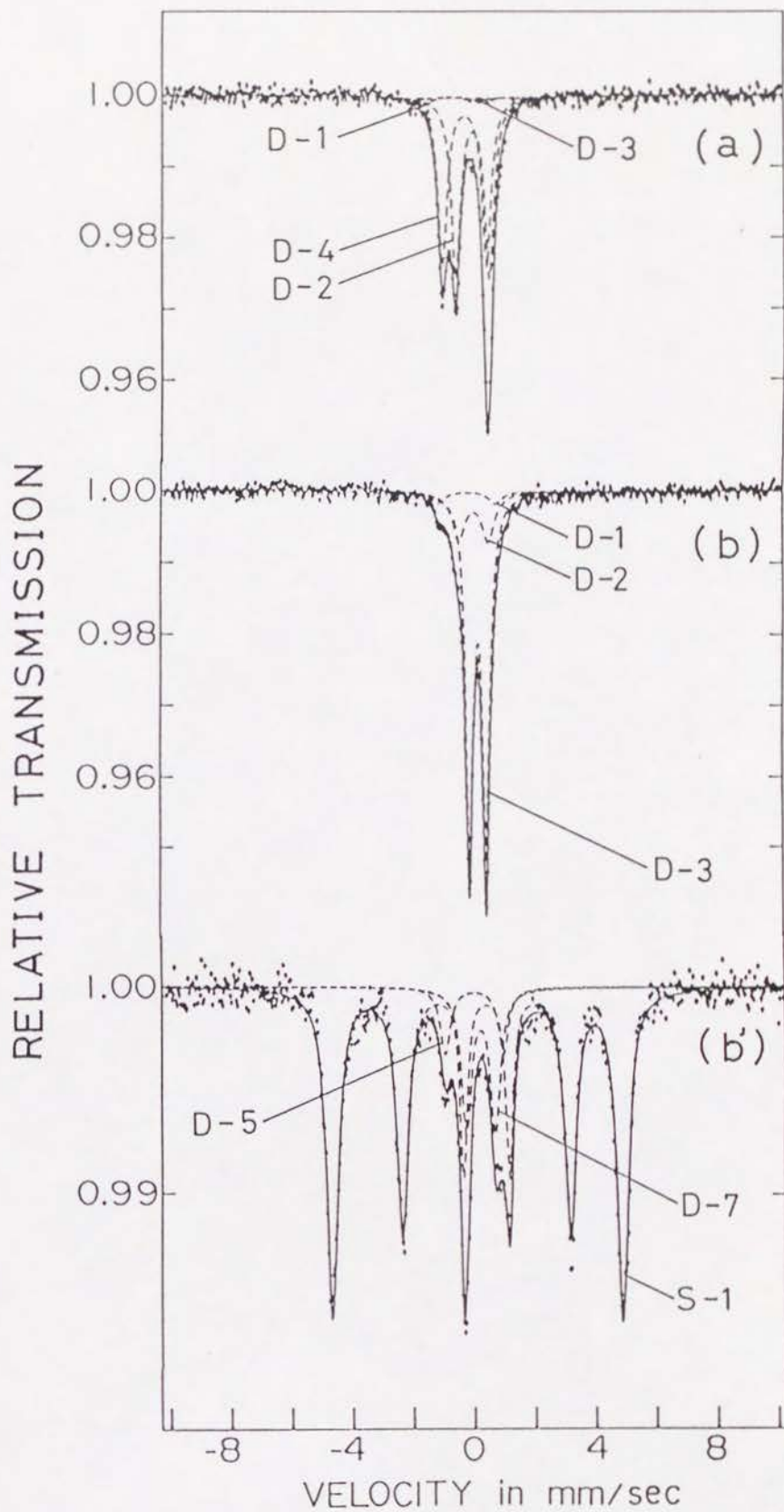


図 4 8  $^{57}\text{Co}$ を 37MBqドープした  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の室温での  $^{57}\text{Co}$ 放射メスバウアースペクトル (a)  $[0]_s$ 、(b)  $[\text{NO}]_s$ 、(b')  $[\text{N}]_s$

た4成分より成るとして、また(b')は2本に四極子分裂した3成分と6本に磁気分裂した1成分より成るとして解析できた。ピーク強度に若干の非対称性が観察されるのは、錠剤状の試料での測定であるため試料の配向によるものと考えられる。各成分のパラメーター、相対強度を表IIにまとめて示した。特徴として[0]<sub>s</sub>ではD-1成分の相対強度が強いこと、[NO]<sub>s</sub>ではD-2、D-3成分の相対強度が強くなることなどが上げられる。

一方、<sup>57</sup>Co放射メスバウアー分光は、原子数にしてごくわずかの<sup>57</sup>Coで測定が可能であるため、試料中のCo原子濃度が極端に低い場合でのCo原子の振る舞いを調べることができる。図48(a)、(b)、(b')は約37 MBqの<sup>57</sup>Coを含むYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>にそれぞれ熱処理[0]、[NO]、[N]を加えて得られた試料の室温でのメスバウアースペクトルである。この程度の<sup>57</sup>Co濃度ではCu原子数百万個のうち1個が<sup>57</sup>Coで置換されているにすぎず、Co原子間の相互作用をほとんど無視することができる。この場合のスペクトルもCo4%の場合と同様の成分から成るとして解析できた。特徴としては、[NO]<sub>s</sub>においてD-3成分の、[N]<sub>s</sub>において磁気分裂成分S-1の相対強度が非常に強いということが挙げられる。

### 3. 4 中性子回折による酸素量の決定

いくつかの試料については、中性子回折実験とそのRietveld解析を行った。Rietveld解析は、回折プロファイル自体を実測値にフィッティングするように結晶構造パラメーターを最適化して格子定数、原子位置を決定するものである。当初の目的はFe、Co置換原子がCu1、Cu2どちらのCuサイトに入っているかを調べることであった。しかしながら、CuとFe、Coの間の散乱径の差があまり大きくないため、置換原子のサイト選択性を有意義な差で決定することはできなかった。一方、中性子は酸素によって大きく散乱されるために試料中の酸素量に対しては、

表Ⅲ 中性子回折により決定した酸素量  $y$

|                                               | $[O]_s$ | $[NO]_s$ | $[Q]_s$ | $[N]_s$ |
|-----------------------------------------------|---------|----------|---------|---------|
| $YBa_2(Cu_{0.94}Fe_{0.06})_3O_y$ ( $x=0.06$ ) | 7.01    |          | 6.49    |         |
| $YBa_2(Cu_{0.92}Fe_{0.08})_3O_y$ ( $x=0.08$ ) | 7.03    | 7.02     |         | 6.27    |
| $YBa_2(Cu_{0.94}Co_{0.06})_3O_y$ ( $x=0.06$ ) | 6.93    |          |         |         |
| $YBa_2(Cu_{0.92}Co_{0.08})_3O_y$ ( $x=0.08$ ) |         | 6.94     |         | 6.19    |

かなり正確な情報を与えてくれる。そこで、置換原子の各サイトの占有率をある値に固定してRietveld解析し、試料中の酸素量についての情報を得ることにした。占有率については、後に述べるメスバウアー分光実験の結果に基づいて次のような値を用いた（後に述べるように、厳密にはFe、Co置換試料で占有率は同じでないが、解析には両者ともFe置換試料の場合の値を用いた。しかし、占有率を多少変化させても得られる酸素量  $y$  のばらつき  $\Delta y$  はせいぜい0.05であった。）。

$$[O]_s \rightarrow M1 : M2 = 9 : 1$$

$$[Q]_s \rightarrow M1 : M2 = 8 : 2$$

$$[N]_s, [NO]_s \rightarrow M1 : M2 = 7 : 3$$

ここでM1、M2はそれぞれCu1、Cu2サイトを占めた置換原子を示す。表Ⅲに解析の結果得られた各試料の酸素量をまとめて示す。注目すべきことは、

(1) Fe置換試料の $[O]_s$ 、 $[NO]_s$ では、酸素量 $y$ が7を超えることがあり、また、Co置換試料と比べた場合、Fe置換試料のほうが酸素量が多くなっている。

(2)  $[Q]_s$ よりも $[N]_s$ の方が酸素量が少ない。しかし、Cuの置換を受けていない $YBa_2Cu_3O_y$ の場合のように、 $y=6.0$ までは還元されない。また $[N]_s$ については、Co置換試料の方が酸素量が少ない。

などであろう。以上の結果の中には、これまで他の研究者によって指摘されているものもあるが、置換原子の分布、置換原子の周りの酸素の状態などを検討するうえで参考となるとと思われる。

### 3. 5 $\mu$ SRによる磁性測定

$x=0.08$ のFe置換試料 $[O]_s$ に2.5kGの横磁場をかけて(TF- $\mu^+$ SR)得られたミュオンスピン緩和関数 $AG_z(t)$ は、最小二乗法により $A \exp(-(\Delta t)^\nu/\nu) \cos(2\pi ft + \phi)$ という関数形でフィットできた。ここでAは温

度にほとんど依存せず、 $\nu$ は温度の低下とともに2から（80 K付近）1まで変化した。図 4 9 に緩和率  $\Delta$  の温度変化を示す。 $\Delta$ は温度が60 K付近まで低下したあたりで明らかに増加し始め、15 K以下で急激に増加する。また、 $\mu^+$ スピンの歳差周波数  $f$  の温度変化を図 5 0 に示す。60 K以下で  $f$  が減少しているのが観察される。 $[N0]_s$ において  $TF - \mu^+SR$ により得られた  $AG_z(t)$ は、 $A_1 \exp(-(\Delta_1 t)^\nu / \nu) \cos(2\pi f_1 t + \phi) + A_2 \exp(-\Delta_2^2 t^2 / 2) \cos(2\pi f_2 t + \phi)$  という2つの成分の和によりフィットできた。最良のフィットは40 K以上で $\nu=2$ 、40 K以下で $\nu=1$ として実現された。90 K以上では2番目の項、すなわち  $A_2 \exp(-\Delta_2^2 t^2 / 2) \cos(2\pi f_2 t + \phi)$  だけでフィットできた。緩和率  $\Delta_1$ 、 $\Delta_2$ 、歳差周波数  $f_1$ 、 $f_2$ 、非対称係数  $A_1/A_0$ 、 $A_2/A_0$ （ $A_0$ は100 Kでの非対称係数）の温度依存をそれぞれ図 5 1、5 2、5 3 に示す。 $\Delta_2$ は温度の低下とともに90 K付近から増加し始め、また、 $f_2$ も同じ温度あたりから減少し始める。これらは試料の超伝導状態に関係した現象であると考えられ、このことから第2項めの成分は、 $T_c \sim 90$  Kの超伝導領域に打ち込まれたミュオンからのシグナルであると考えられる。一方、 $\Delta_1$ は33 K以下で急激に増加する。 $f_1$ は33 K以上ではほとんど一定であるが33 K以下で減少する。これらの現象については、33 K以下における  $\Delta_1$  の値が大きいため（ $\sim 5 \sim 10 \mu s^{-1}$ ） $f_1$  の値（ $\sim 33 \mu s^{-1}$ ）を正確に決定することができないという問題が含まれているが、試料中に低温でなんらかの磁氣的秩序を示す部分があって、第1項めの成分はその領域に打ち込まれたミュオンからのシグナルであることを示しているものと思われる。また、 $A_1/(A_1+A_2)$ 、 $A_2/(A_1+A_2)$ の値は、それぞれ試料中における成分1と2の体積に比例することを考慮すると、図 5 3 から、20 Kから80 Kの間において成分2が試料中に占める割合、すなわち超伝導領域が試料中に占める割合は約33～45%であることがわかる（この割合は温度に弱く依存し、20 K以下で減少する。この現象が物理的に意味があるのか、あるいは  $\Delta_1$  の速い緩和によるフィッティング上での誤差によるのか

は明らかでない)。以上の結果は、 $[NO]_s$ はミクロに見て、 $T_c \sim 90\text{ K}$ の超伝導を示す領域と、超伝導を示さず低温においてなんらかの磁気秩序を示す領域から成っていることを示している。

$[O]_s$ 、 $[NO]_s$ ともに  $TF-\mu^+SR$  から得られる  $T_c$  の値と、電気抵抗測定から決定された  $T_c^{onset}$  の値はほぼ一致する。

試料の磁氣的性質をさらに詳しく調べるため、零磁場での  $\mu^+SR$  ( $ZF-\mu^+SR$ ) の実験を行った。図 5 4、5 5 はそれぞれ  $YBa_2(Cu_{0.92}Fe_{0.08})_3O_y$  の組成の試料  $[O]_s$ 、 $[NO]_s$  の零磁場下における緩和関数  $G_z(t)$  の温度依存を示す。図 5 5 を見ればわかるように、 $100\text{ K}$  における  $[NO]_s$  中のミューオンスピンの緩和は Gaussian 型で表される。超伝導転移温度である  $90\text{ K}$  付近では  $G_z(t)$  に変化は見られないが、 $36\text{ K}$  以下で  $\mu^+$  スピンの偏極度は急速に弱まってしまう。これはこの温度以下でのある種の磁気秩序の出現を示しているものと考えられる。 $[O]_s$  においてもミューオンスピンの緩和の様子は本質的に  $[NO]_s$  と同じであるが、磁気秩序を示す温度は  $[NO]_s$  より低く、 $20\text{ K}$  と  $10\text{ K}$  の間である。この結果は低温での  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光の結果 (図 4 5) と一致する。

高温における  $[NO]_s$  の  $G_z(t)$  が Gaussian 型をとるのは、 $\text{Cu}$  や  $\text{Y}$  核からの核双極子場によると考えられる ( $\text{Fe}$  核からの大きな磁場は、このような高温ではゆらぎが速いと考えられるので、 $\mu^+$  によつては観測されない)。低温にすれば  $\text{Fe}$  原子モーメントの凍結が起こり、ミューオンスピンの緩和に磁気秩序が観測されるようになると考えられる。この磁気秩序は長距離的なものではなく、スピングラスのような短距離的なものであろう。

$\mu^+SR$  による以上の結果は、メスバウアー分光による結果と同様に、 $[O]_s$  と  $[NO]_s$  における  $\text{Fe}$  原子の分布の違いを反映しているものと考えられる。

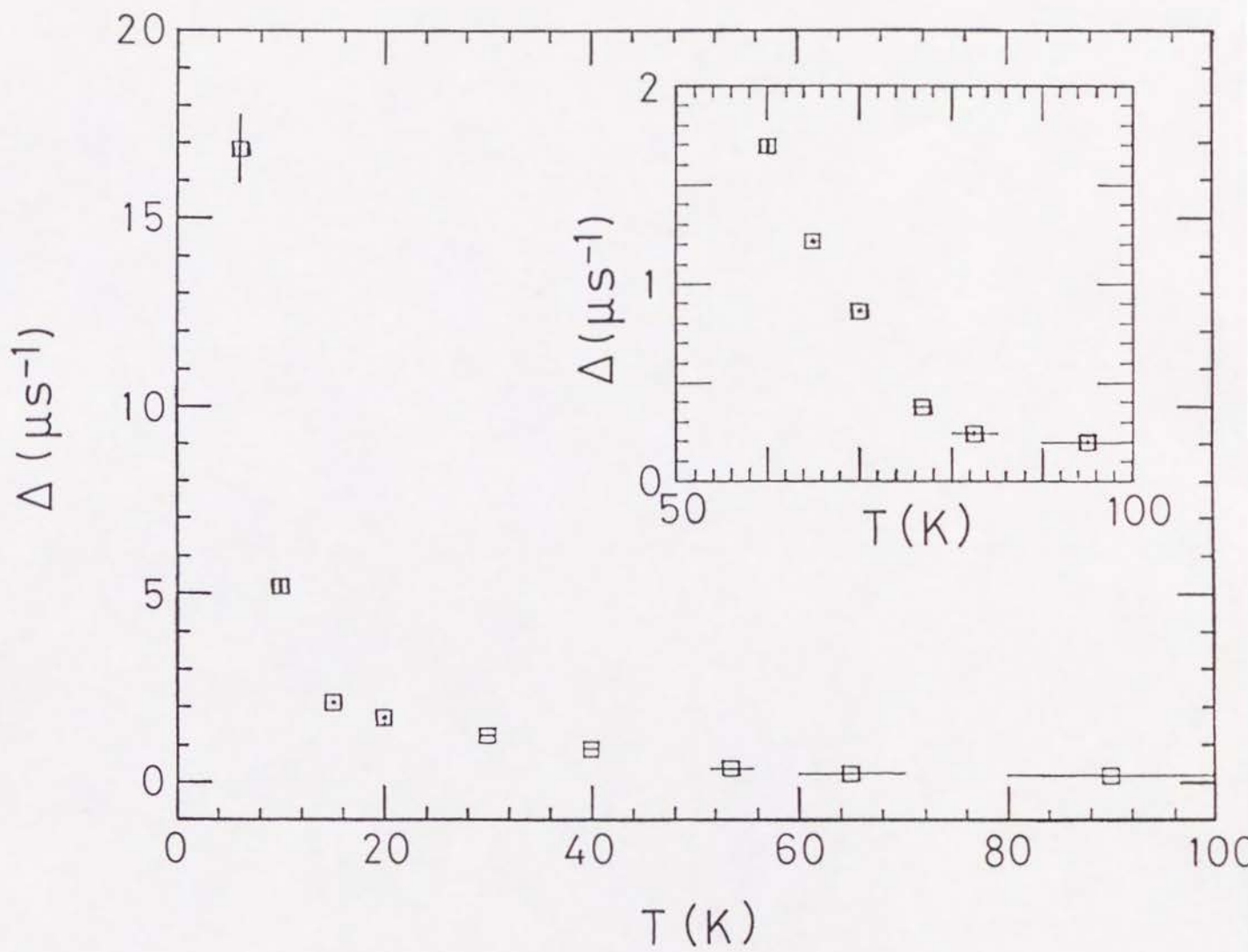


図 4 9 Fe置換 $[0]_s$  ( $x=0.08$ )の横磁場緩和率 $\Delta$ の温度依存

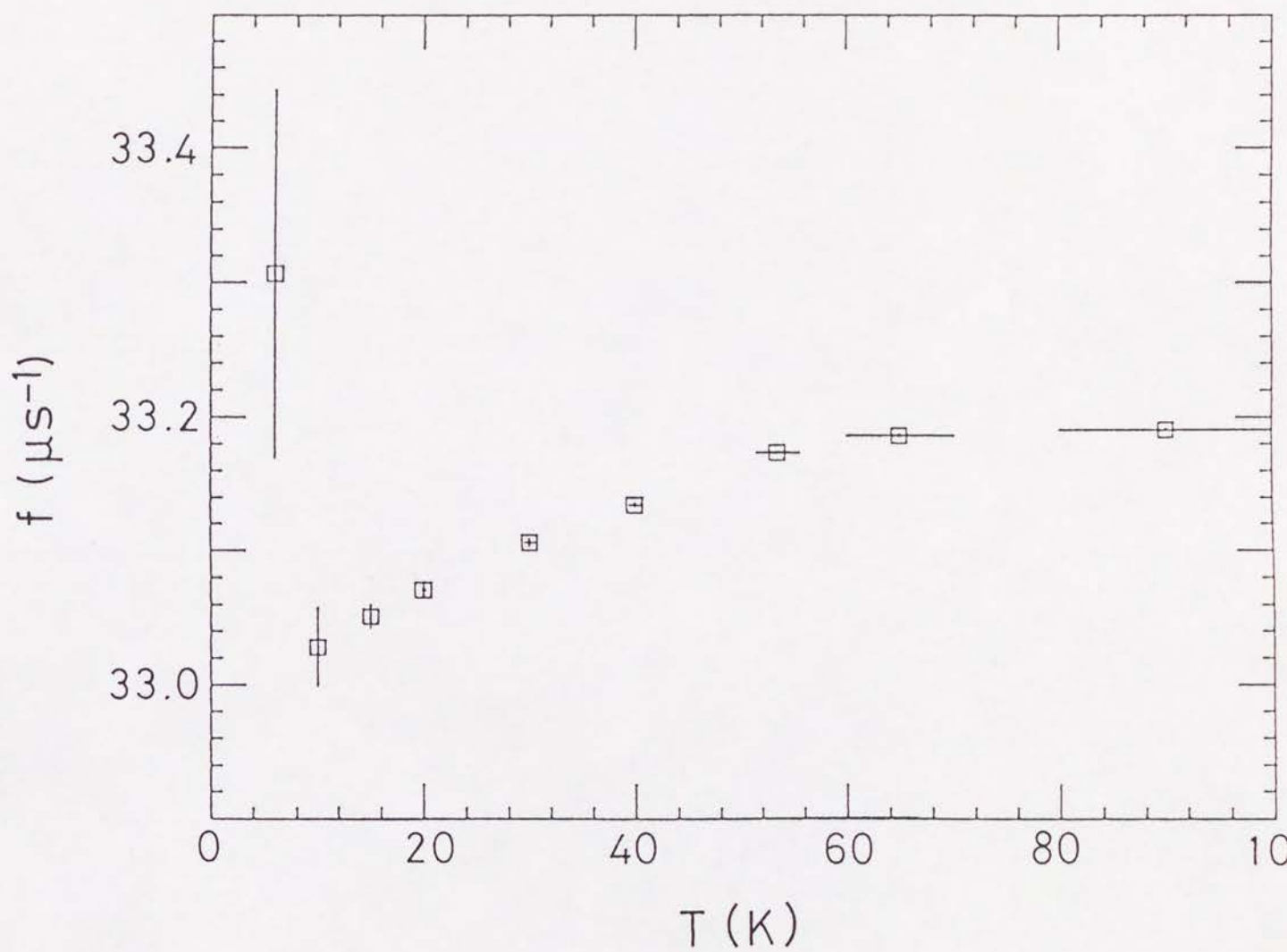


図 5 0 Fe置換[0]<sub>s</sub> (x=0.08)の横磁場ミューオン歳差周波数fの温度依存

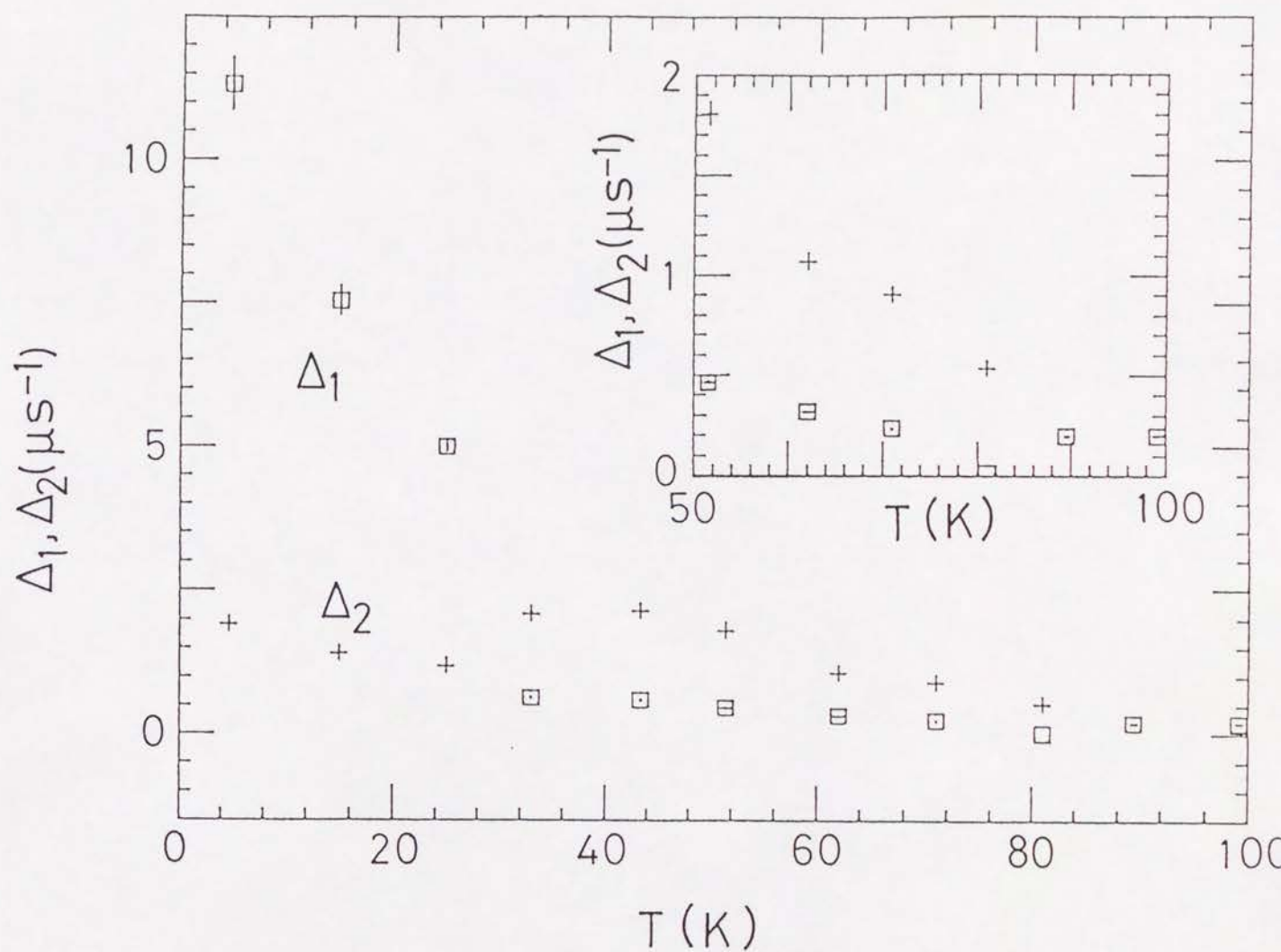


図 5 1 Fe置換[NO]<sub>s</sub> (x=0.08)の横磁場緩和率  $\Delta_1$  ( $\square$ )、 $\Delta_2$  (+) の温度依存

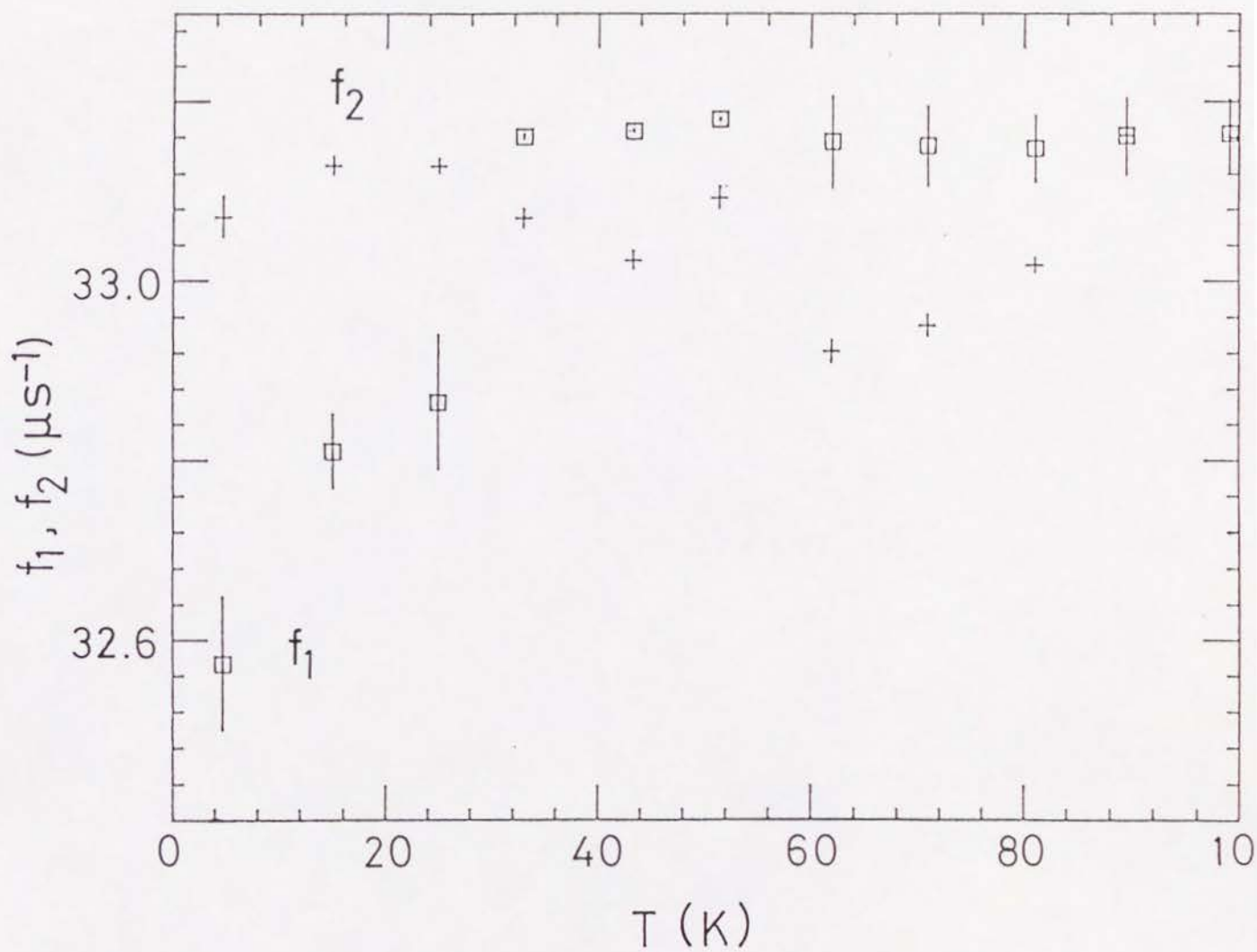


図 5.2 Fe置換  $[\text{NiO}]_s$  ( $x=0.08$ ) の横磁場ミューオン歳差周波数  $f_1$  (□)、 $f_2$  (+) の温度依存

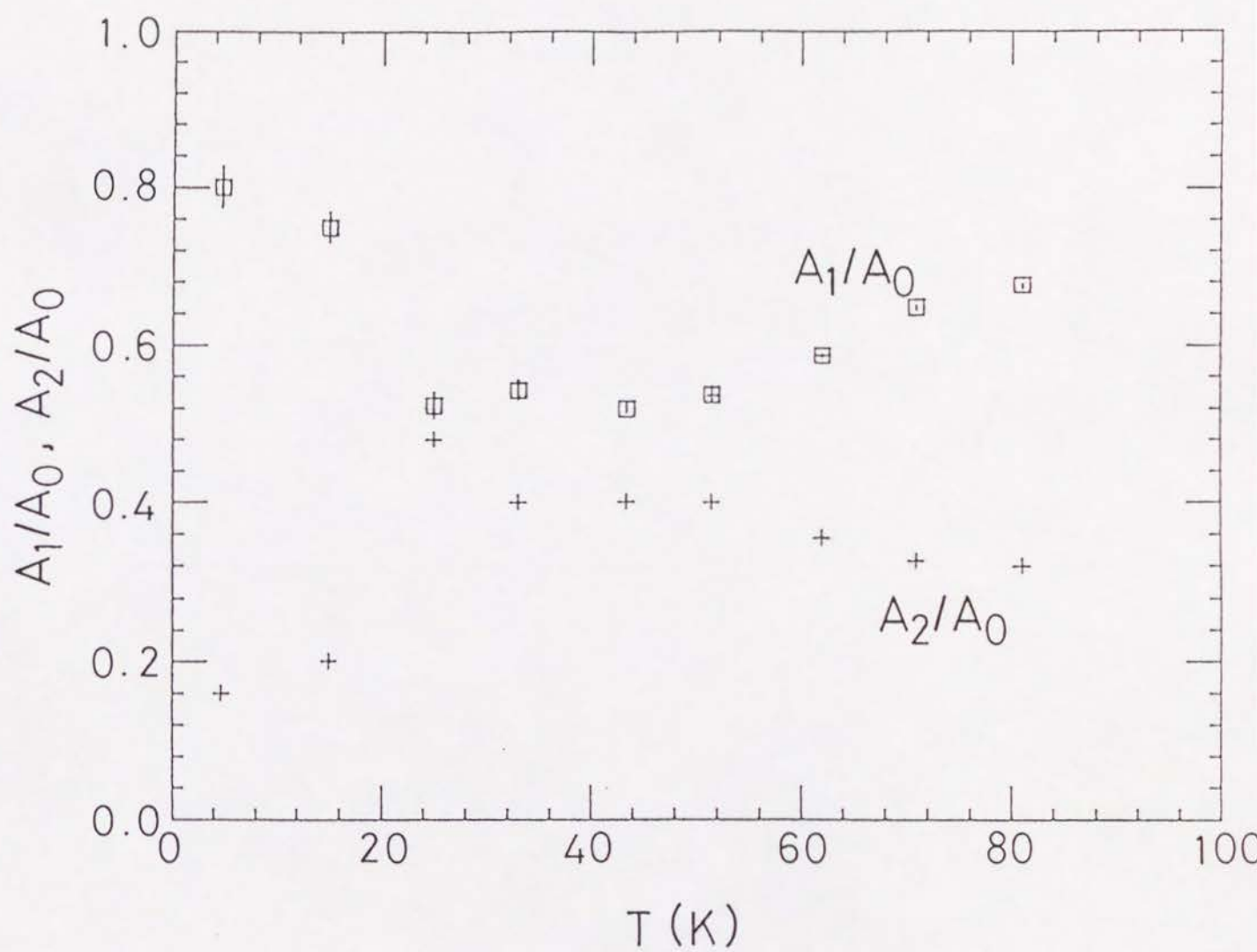


図 5.3 Fe置換  $[\text{NO}]_s$  ( $x=0.08$ ) の横磁場歳差非対称係数  $A_1$  (□)、 $A_2$  (+) の温度依存 (100Kでの非対称係数  $A_0$  で規格化)

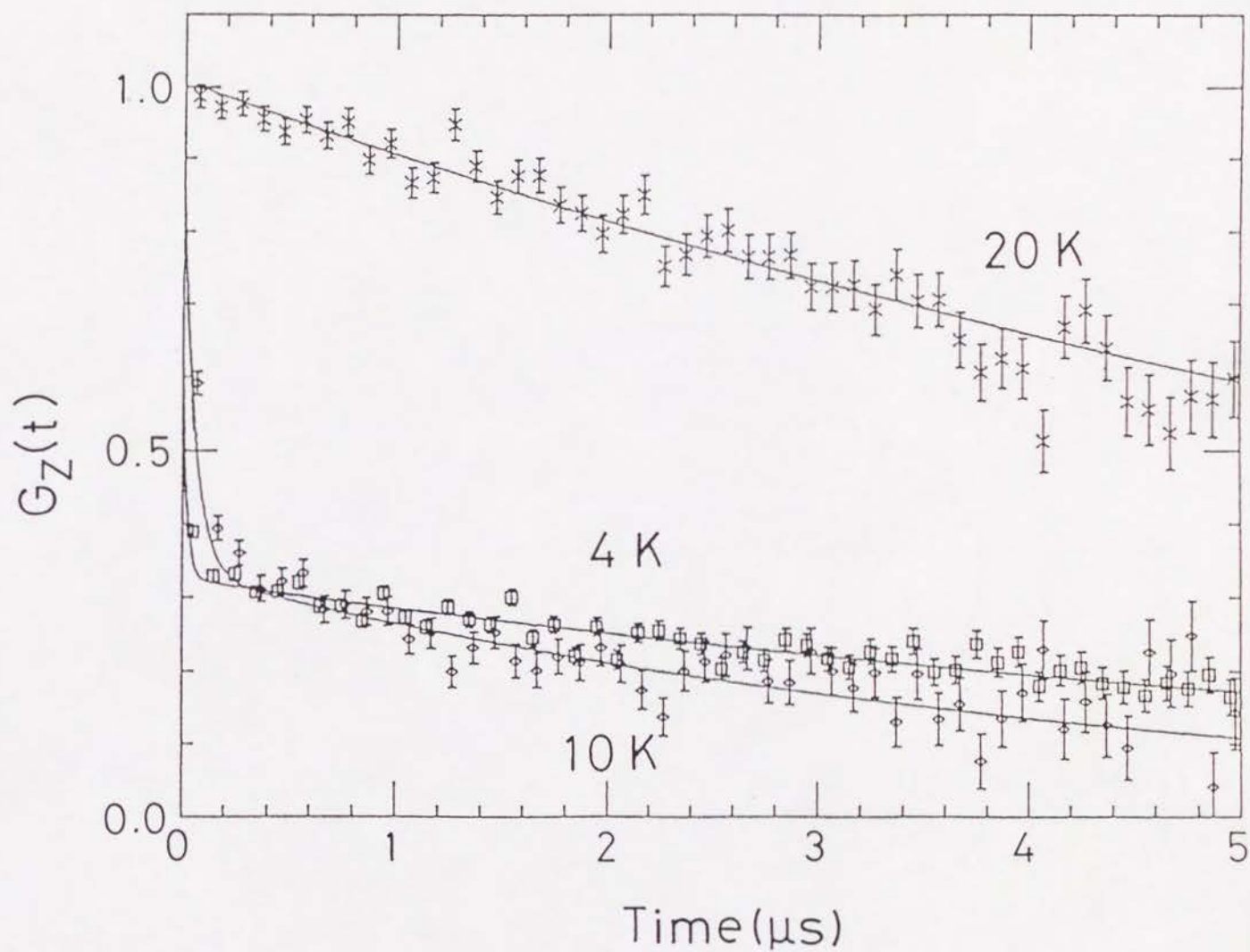


図 5 4 Fe置換 $[0]_s$  ( $x=0.08$ )の零磁場ミュオンスピン緩和関数  $G_Z(t)$ の温度依存

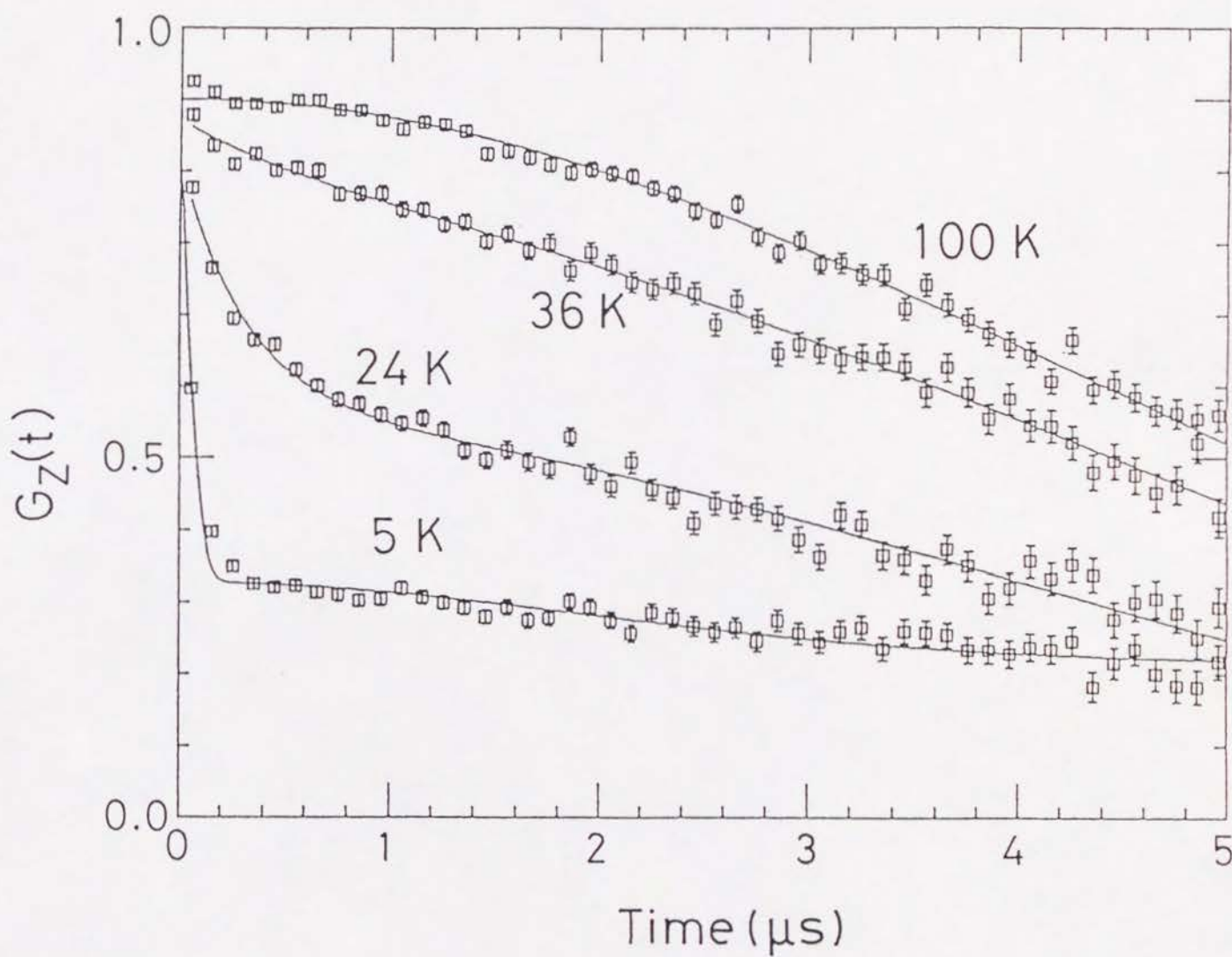


図 5 5 Fe置換[NO]<sub>s</sub> (x=0.08)の零磁場ミュオンスピン緩和関数  $G_z(t)$  の温度依存

### 3. 6 磁気天秤による直流帯磁率測定

図56 (a)、(b)、(c)はそれぞれFe置換試料 $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ の直流帯磁率 $\chi$ のFe原子濃度および温度依存を示す。図において、帯磁率は温度の下降に伴いゆるやかに上昇するが、超伝導試料 $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ では $T_c$ に対応する温度で試料のマイスナー効果による帯磁率の減少が見られる。この温度は $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ ともにFe原子濃度の増加に伴い低下し、 $[NO]_s$ の電気抵抗、複素帯磁率測定において観測されたような温度に依存しない $T_c^{onset}$ は見られない。これは、試料に加えた磁場の大きさ（複素帯磁率測定では0.10e、直流帯磁率測定では6kOe）による効果であると考えられる。また、 $[0]_s$ では $x=0.10$ の試料において、 $T_c$ 以下である約10Kに帯磁率のピークが観測され、また、 $[NO]_s$ の $x=0.10$ の試料においても約15Kに帯磁率の不連続点（図中、矢印の部分）が観測されたが、これは試料中のFe原子に起因する磁気秩序によるものと思われる。すでに述べたように、同様の磁気秩序は低温でのメスバウアースペクトル（図45）や、ミューオンスピン緩和関数（図54、55）においても観測された。 $\chi$ の値はFe原子濃度の増加につれて大きくなり、また、概して $[N]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[0]_s$ の順に大きくなる。

これらの試料の帯磁率は、Curie-Weiss則に従い、次式に示すように温度に依存しない部分 $\chi_0$ と温度に依存する部分 $C/(T-\theta)$ の和によって表すことができた。

$$\chi_{total} = \chi_0 + C/(T - \theta) \quad (1)$$

ここで、 $C$ はCurie定数、 $\theta$ はWeiss温度である。最小二乗法により決定した $\chi_0$ と $\theta$ の値を図57に示す。Cuの帯磁率はほとんど温度に依存しないことから $\chi_0$ は主としてCuに起因するものと思われる。よって、Fe原子あたりの平均有効磁気モーメント $P_{eff}$ は次の式によって計算できる。

$$P_{eff}^2 = C k_B / x N_A \mu_B^2 \quad (2)$$

ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $x$ はFe原子濃度、 $N_A$ はアボガドロ定数、 $\mu_B$ はボー

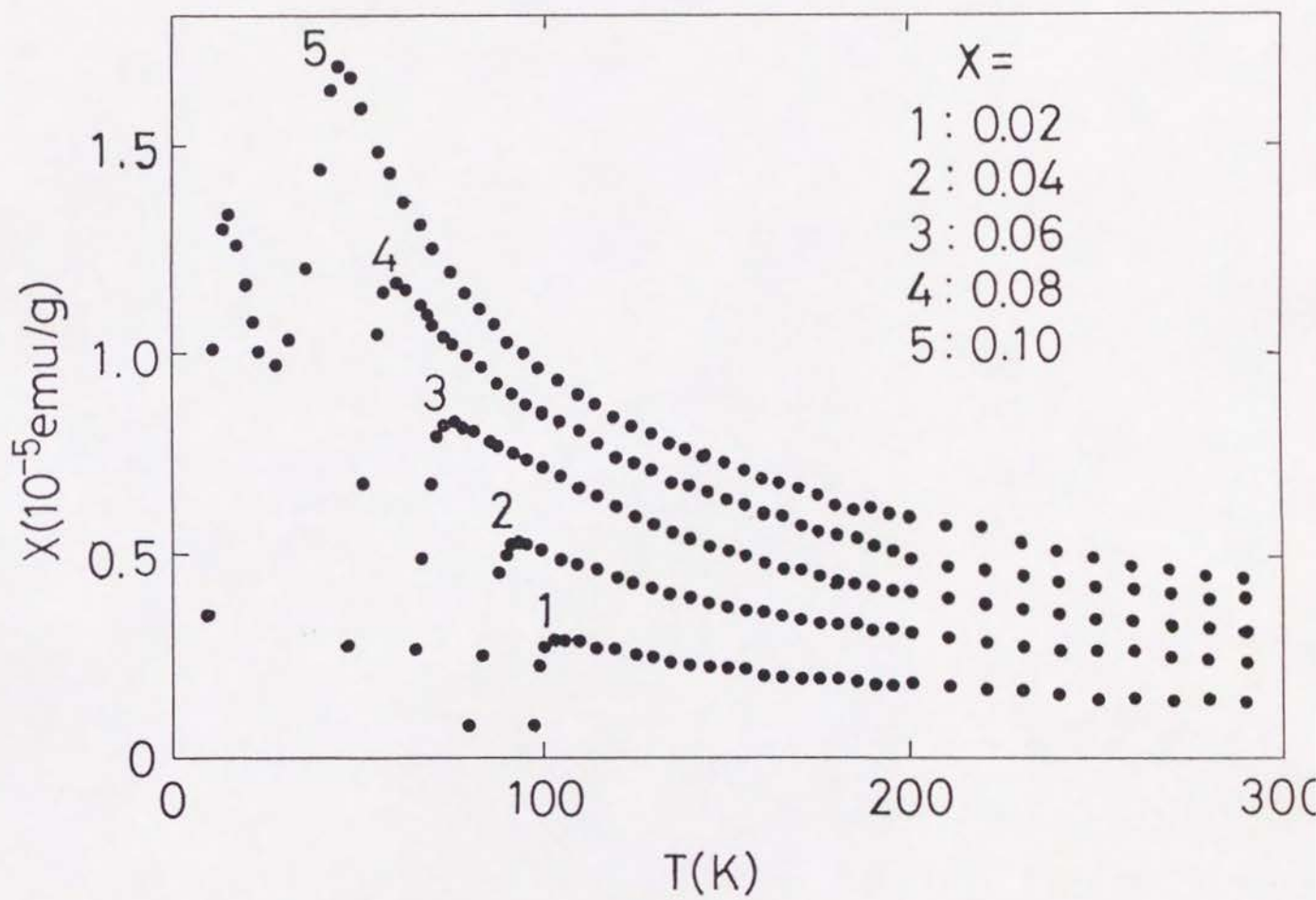


図 5 6 (a) Fe置換 $[0]_s$ の直流帯磁率の温度依存

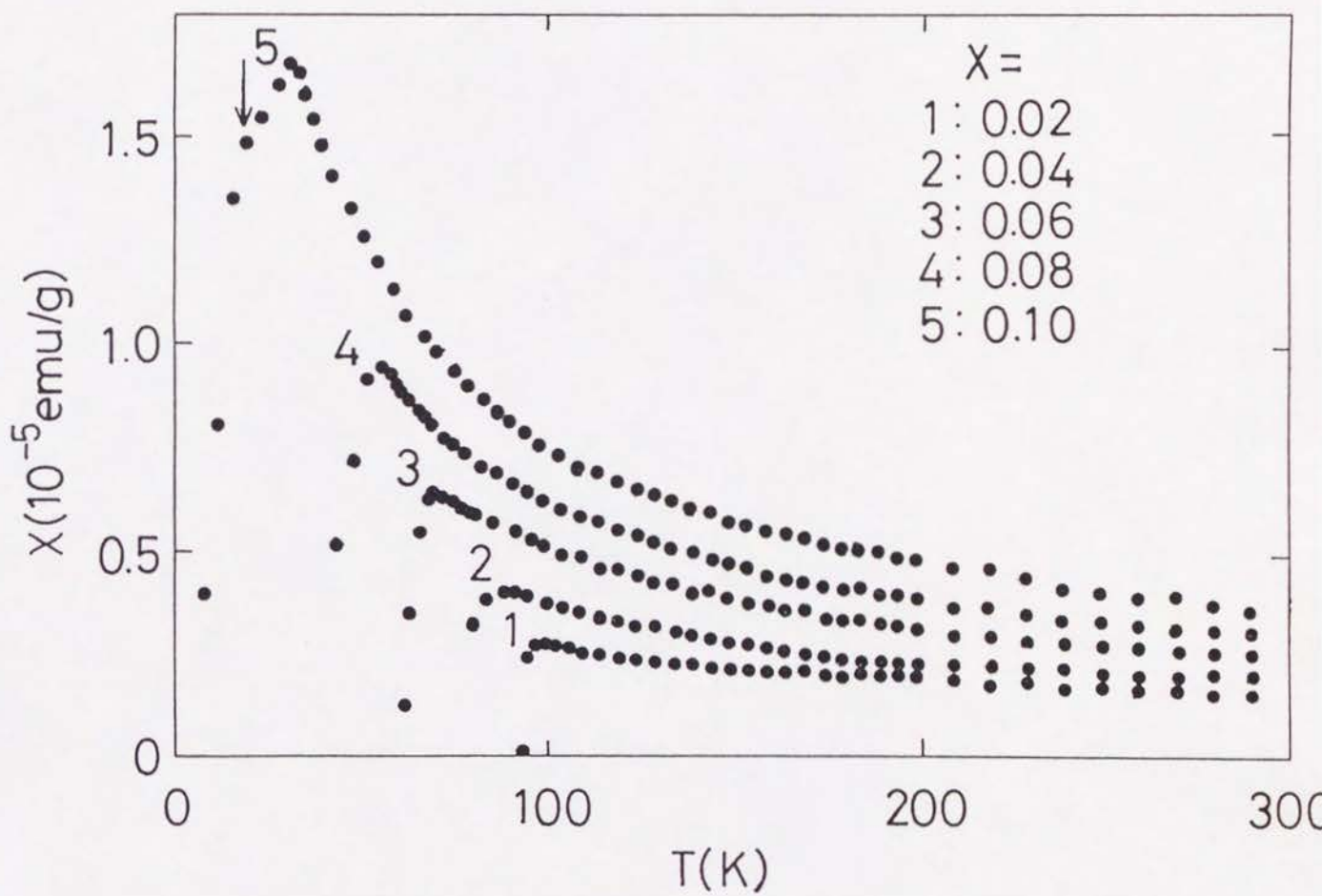


図 5 6 (b) Fe置換 $[\text{NiO}]_s$ の直流帯磁率の温度依存

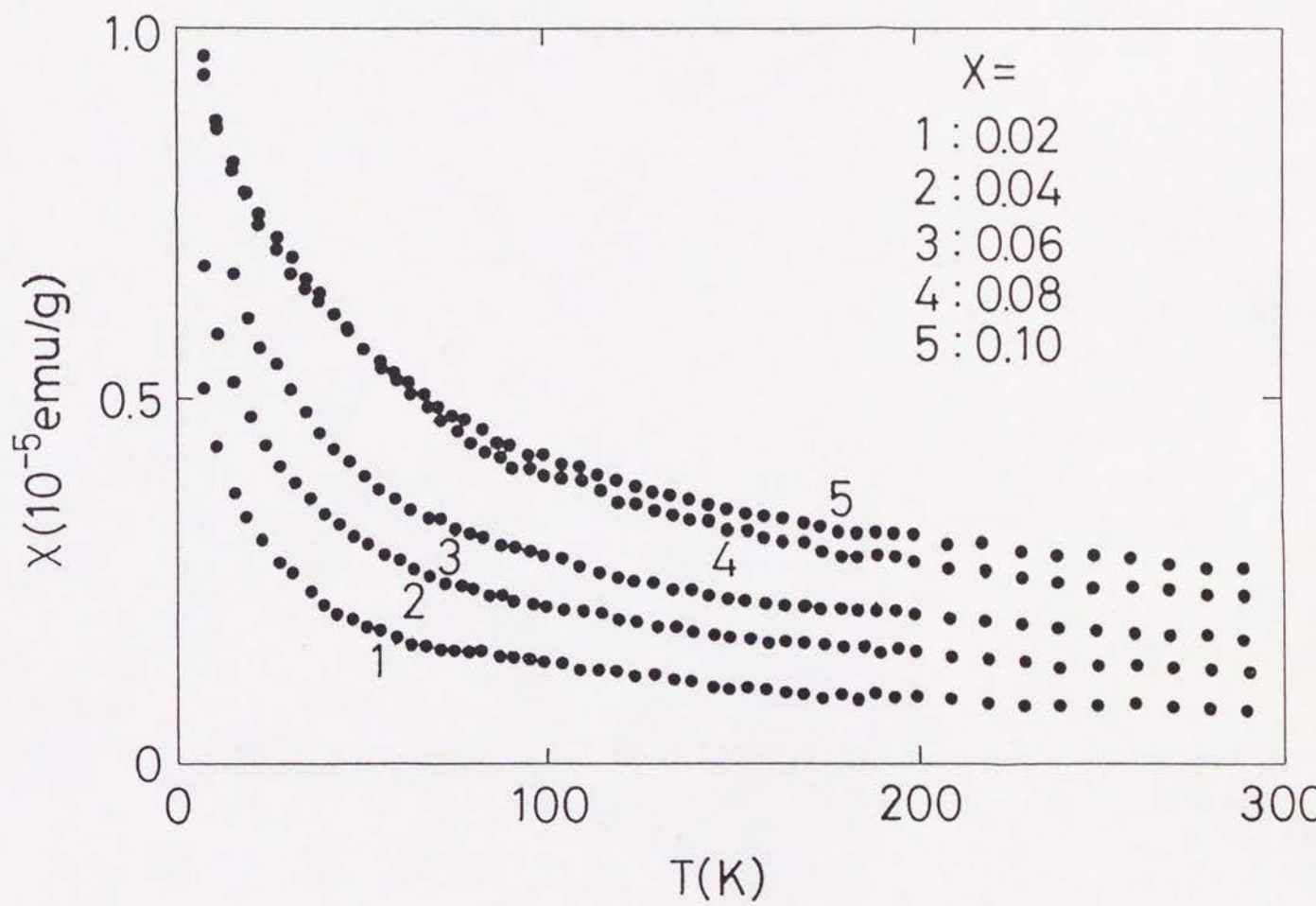


図 5 6 ( c ) Fe置換 $[N]_s$ の直流帯磁率の温度依存

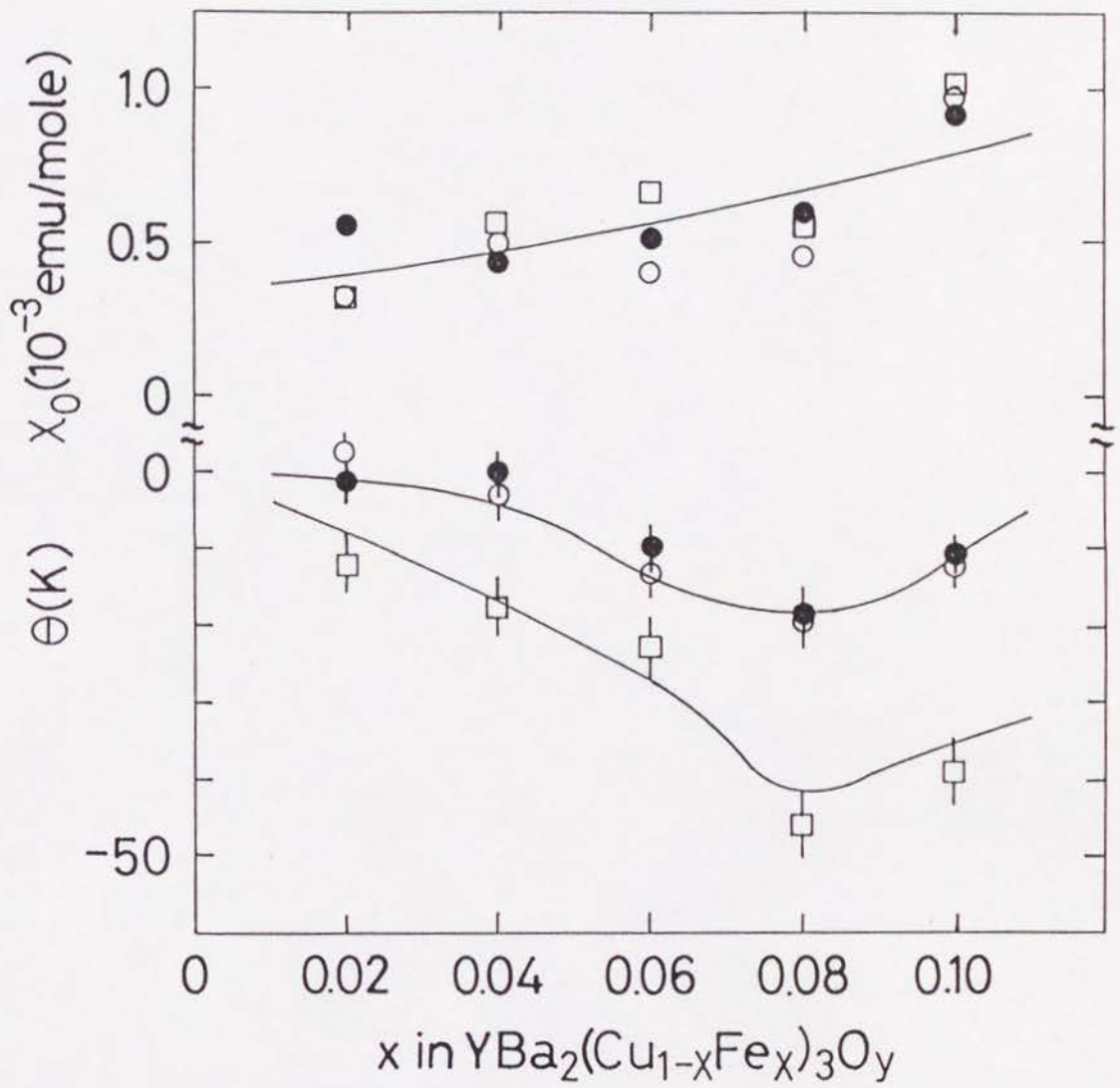


図 5.7 直流帯磁率曲線より求めた温度依存しない項  $\chi_0$  と Weiss 温度  $\theta$  の Fe 原子濃度  $x$  依存。○は  $[0]_s$ 、●は  $[NO]_s$ 、□は  $[N]_s$ 。

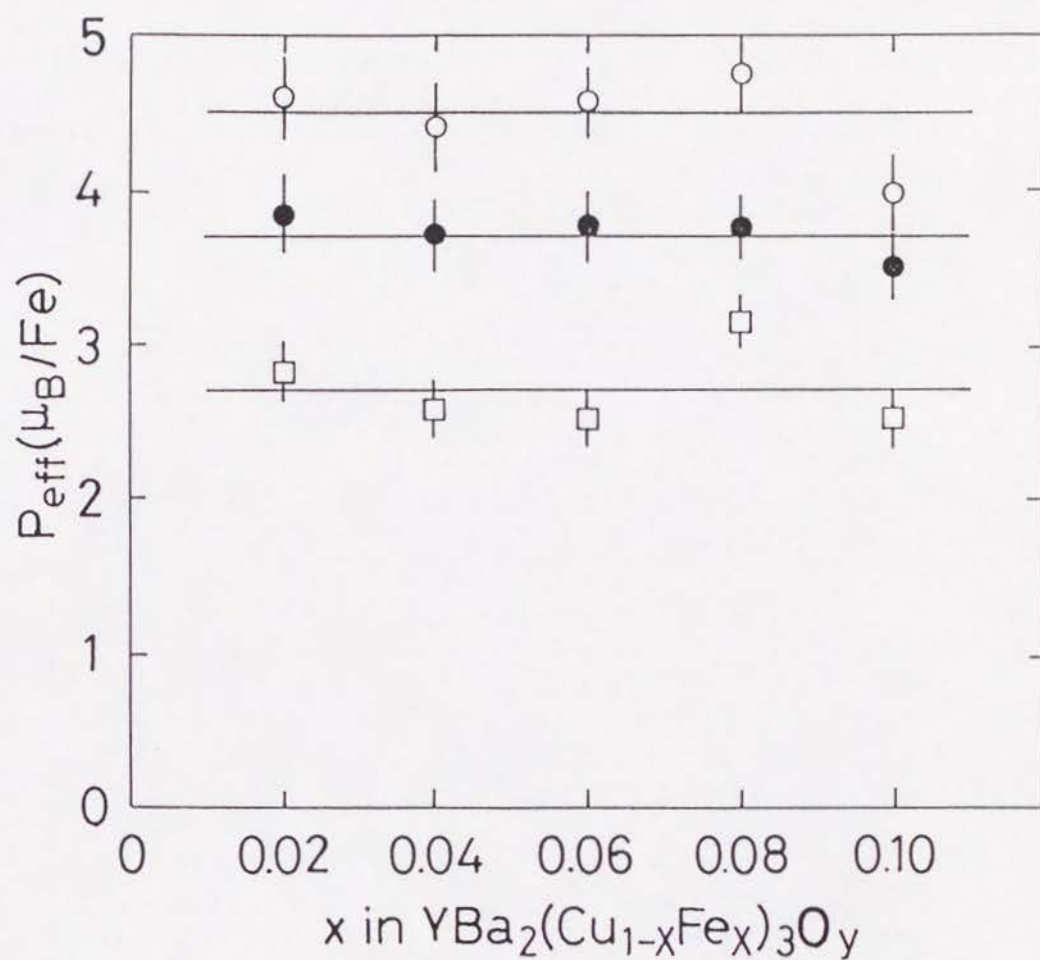


図 5.8 平均有効磁気モーメント  $P_{eff}$  の Fe 原子濃度  $x$  依存。○は  $[0]_s$ 、●は  $[N0]$ 、□は  $[N]_s$ 。

ア磁子数である。計算の結果得られた  $P_{eff}$  を図 5 8 に示す。平均の  $P_{eff}$  は  $[O]_s$  で  $4.5 \mu_B$ 、 $[NO]_s$  で  $3.7 \mu_B$ 、 $[N]_s$  で  $2.7 \mu_B$  となる。 $P_{eff}$  の差は、試料中の Fe 原子間の相互作用に違いがあることを示しており、それは試料中の Fe 原子分布状態の差に起因するものと思われる。

### 3. 7 置換原子の微視的構造と物性

#### 3. 7. 1 熱処理が置換原子分布 (Cu1、Cu2 サイト間) に及ぼす影響

以上述べて来たように、 $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$  ( $M=Fe, Co$ ) の結晶構造、超伝導性は熱処理法により大きく影響を受ける。これは、置換原子の微視的構造 (たとえば、置換原子の結晶内での分布や、置換原子の周囲の酸素原子の配位の様子など) が熱処理により影響を受けるためであると考えられる。この節では、結晶構造と置換原子の微視的構造との間の関係をこれまで得られた実験結果をもとにして議論する。

図 4 3、4 6、4 8 に示したように酸素欠損量の大きい試料  $[Q]_s$ 、 $[N]_s$  のメスバウアースペクトルは、室温において磁気分裂を示す。Nasu らは、この磁気分裂した成分が温度上昇に伴い内部磁場の大きさが小さくなるとともに強度も弱くなり、420K 以上で 2 本に四極子分裂した常磁性成分 D-3 と一致することを見いだした<sup>76)</sup>。また、これまでに、中性子回折や NMR の実験から、酸素欠損のある絶縁体  $YBa_2Cu_3O_6$  の Cu2 サイトの Cu は、 $T_N \sim 400K$  の反強磁性的長距離秩序を示すことがわかっている<sup>25, 26)</sup>。これらのことから、Nasu らは、酸素欠損量の多い試料 ( $[Q]_s$ 、 $[N]_s$ ) において観測される磁気分裂成分と、酸素量の多い試料 ( $[O]_s$ 、 $[QO]_s$ 、 $[NO]_s$  など) において観測される D-3 成分は、Cu2 サイトを占めた Fe 原子によると結論づけた。この結論は、本研究において、試料  $[Q]_s$ 、 $[N]_s$  の磁気分裂した成

分、S-1、S-2の相対強度が、それぞれ試料 $[Q0]_s$ 、 $[NO]_s$ のD-3成分の相対強度とほぼ一致することによっても支持される（400℃以下のような低温での酸化では、置換されたFe原子の、Cu2サイトからCu1サイトへの移動はほとんど起こらないと考えられるからである）。他の成分、すなわち、磁気分裂成分とD-3成分を除いた常磁性成分は、たがいに異なった酸素配位を持ったCu1サイト上のFe原子、Co原子によると考えられる。

表Ⅱから、メスバウアー測定の結果明らかとなった、2つのCuサイト間におけるFe、Co原子の分布について次のようにまとめることができる。

(1) 通常の熱処理を加えた試料、すなわち $[0]_s$ では、CoはほとんどCu2サイトには入らないが（Cu2サイトは数%）、Feは10数%がCu2サイトを占めている。

(2)  $[Q]_s$ 、 $[Q0]_s$ では、置換原子がCu2サイトを占める割合はやや大きくなり、 $[N]_s$ 、 $[NO]_s$ ではその割合がさらに大きくなる（30数%）。

(3) 置換がCu原子の数%程度である場合、置換原子分布は置換原子濃度によってあまり影響を受けないが、置換原子濃度が極端に低い場合、 $[N]_s$ 、 $[NO]_s$ ではCu2サイトを占める置換原子の割合は80%まで高くなる。

以上より、Fe、Co原子ともに両サイトを占めるが、熱処理条件および置換原子濃度によって2つのCuサイトを占める置換原子の割合は大きく変化することがわかった。特に、高温、還元雰囲気中に長時間さらされた試料では、Cu2サイトを占める置換原子の割合が大きくなっていることは興味深い。

既に述べたように、 $YBa_2Cu_3O_y$ のCuの一部をFe、Co、Ni、Znなどの他の金属元素で置換していった場合、FeとCoの場合では、約2~3%置換されたところで結晶構造が斜方晶から正方晶に転移するが、NiとZnの場合はこのような転移は起こらない。最近の中性子回折やEXAFSなどの実験結果は、FeやCoは主としてCu1サイトのCuと置換し、NiやZnは主としてCu2サイトのCuと置換することを示している<sup>57-91)</sup>。このことは、2つのCuサイトの間の置換原子の分布が結晶構造と密接な関係がある

ことを示しているように思われる。また、3.1で述べたようにFe、Co置換試料の結晶構造は、熱処理により大きく影響を受けることが本研究で明らかとなった。そこで、この結晶構造の熱処理効果を2つのCuサイト間の置換原子の分布という観点から次に検討してみる。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のCu2サイトの数はCu1サイトの2倍であるから、 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$ は次のように書き換えることができる。

$$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-a}\text{M1}_a)(\text{Cu}_{2-b}\text{M2}_b)_2\text{O}_y \quad (3)$$

ここで、 $a+2b=3x$

(3)式で、M1、M2はそれぞれCu1、Cu2サイトを占めた置換原子を示している。Fe置換系の場合を例にとると、熱処理[0]では、斜方晶から正方晶への転移は $x=0.04$ で起こる。 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー効果の結果より、この時、Cu1、Cu2サイトを占めたFe原子の比  $a/2b$  は  $87/13$ である。従って、

$$\begin{cases} a+2b=0.12 \\ a/2b=87/13 \end{cases} \quad (4)$$

という連立方程式を立てることができ、これを解いて(3)式は次のように書ける。

$$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{10.896}\text{Fe}_{10.104})(\text{Cu}_{20.992}\text{Fe}_{20.008})_2\text{O}_y \quad (5)$$

これからX線回折により正方晶と相同定される時の、Cu1-O面上の置換原子濃度は、約10%であると評価できる。Fe原子濃度が $x=0.04$ の試料[Q0]<sub>s</sub>の  $a/2b$  の値は  $81/19$  であり、同様の計算を行なうと、この時Cu1-O面上のFe原子濃度は $a=0.097$ になる。この値は上述の臨界濃度  $a=0.104$  より小さい。従って、 $x=0.04$ の[Q0]<sub>s</sub>は斜方晶であると予想され、実験結果と一致している。すなわち、[Q0]<sub>s</sub>における斜方晶領域の広がり、Cu1、Cu2サイトを占めた置換原子数の比の変化により説明することができる。

また、Fe原子濃度が $x=0.04$ の試料[N0]<sub>s</sub>の  $a/2b$  の値は  $67/33$  であり、Cu1-O面上のFe原子濃度は計算から  $a=0.80$  になる。この値は上述の臨界濃度  $a=0.104$  よ

りは小さく、この試料は斜方晶であることが予想され、これもまた実験結果と一致する。一方、Fe原子濃度が $x=0.08$ の試料 $[NO]_s$ の $a/2b$ の値は $63/37$ であり、これから $a=0.15$ が得られ、この値は $a=0.104$ よりも大きいことから正方晶であることが予想されるが、実験結果では斜方晶であった。

以上の議論は、 $[NO]$ により斜方晶領域がFe高濃度領域まで延びた現象を、2つのCuサイト間の置換原子の分布の変化だけに基づいて説明することはできないことを示している。従って、同一サイト間、すなわちCu1面内における置換原子の分布が、試料の結晶構造と深い関係があるのではないかということが考えられる。

次にCu1面内における置換原子分布について検討する。

### 3. 7. 2 熱処理が置換原子分布 (Cu1サイト内) に及ぼす影響

メスバウアー分光実験の結果は、Cu1サイト上の置換原子に環境の異なるものが何種類か存在することを示している。上述したように $[O]_s$ 、 $[QO]_s$ 、 $[NO]_s$ におけるD-3成分、 $[Q]_s$ 、 $[N]_s$ におけるS-1、S-2成分はCu2サイト上のFeによるものであると考えられ、そのほかの成分はCu1サイト上にあつて酸素配位状態が互いに異なる置換原子によるものであると考えられる。これらの成分がそれぞれどのような状態のFe原子に対応するかについては、研究者の間でも意見が分かれている。表IVにそれらをまとめて示す。その多くは、試料中のFe濃度あるいは酸素量を変化させた時のスペクトルの変化から各成分がどのような酸素配位状態に対応するかを推定している。Nasuらは、強磁場中で結晶軸を配向させた試料を作成し、この試料を用いて、結晶軸と $\gamma$ 線方向を変えたときのスペクトルの各成分のピークの非対称度の変化を測定した<sup>79, 80)</sup>。そして各成分の電場勾配の主軸の方向を決定し、構造から期待されるものと比較して各成分の酸素配位状態を予想した。それによれば、D-1成分は $a$ 、 $b$ 軸方向に各1個ずつ酸素が配位した四面体型酸素4配位状

表IV  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_y$  のメスバウアースペクトルの各コンポーネントの同定結果

| 報告者 (文献番号)               | 試料に関するコメント                   | コンポーネント <sup>1)</sup>                                                                      | 同定結果                                                      |
|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| H. Tang et al. (67)      | x=0.06、ただし、Gd系               | D-1(-0.12, 1.97, ?)<br>D-2(-0.17, 1.05, ?)                                                 | Cu1<br>Cu2                                                |
| M. Takano et al. (68)    | x=0.01、空气中400℃より<br>クエンチ     | D-1(0.04, 1.96, 32)<br>D-2(0.01, 1.20, 51)<br>D-3(0.28, 0.53, 17)                          | Cu2 (5 配位)<br>Cu1<br>Cu2 (6 配位)                           |
| X. Z. Zhou et al. (69)   | x=0.015、0.1、酸素中970<br>℃より徐冷  | D-1(0.04, 1.93, 25)<br>D-2(-0.03, 1.00, 66)<br>D-3(0.36, 0.58, 9)                          | Cu1 (平面4 配位)<br>Cu2<br>Cu1 (平面4 配位)                       |
| T. Tamaki et al. (71)    | x=0.01~0.067、空气中<br>910℃より徐冷 | D-1(0.04, 1.95, ?)<br>D-2(-0.02, 1.15, ?)<br>D-3(0.33, 0.61, ?)                            | Cu2<br>Cu1<br>?                                           |
| P. Boolchand et al. (73) | x=0.015、酸素中950℃より<br>徐冷      | D-1(-0.13, 1.84, 22)<br>D-2(-0.19, 1.14, 40)<br>D-3(0.02, 0.41, 9)<br>D-4(-0.29, 1.60, 29) | Cu1 (平面4 配位)<br>Cu1 (3 配位)<br>Cu2<br>Cu1 (四面体4 配位)        |
| S. Nasu et al. (74)      | x=0.05、空气中920℃<br>より徐冷       | D-1(0.03, 1.97, 42)<br>D-2(0.00, 1.22, 35)<br>D-3(0.27, 0.52, 11)<br>D-4(-0.16, 1.60, 12)  | Cu1 (四面体4 配位)<br>Cu1 (6 配位)<br>Cu2<br>Cu1 (5 配位?)         |
| B. D. Dunlap et al. (78) | x=0.01~0.05、酸素中<br>925℃より徐冷  | D-1(0.085, 1.90, ?)<br>D-2(-0.017, 1.13, ?)<br>D-3(0.384, 0.66, ?)<br>D-4(-0.194, 1.57, ?) | Cu1 (5 配位)<br>Cu1 (四面体4 配位)<br>Cu1 (6 配位)<br>Cu1 (平面4 配位) |

1) D-1、D-2、D-3、D-4は本研究の結果と対応させている。( )内の数字は順に、アイソマーシフト(mm/s)、四極子分裂幅(mm/s)、相対強度(%)。?は無記載を示す。

態に対応し、D-2成分はa、b軸方向に各2個ずつ酸素が配位した八面体型酸素6配位状態に対応している。

ここで $[O]_s$ 、 $[QO]_s$ 、 $[NO]_s$ のメスバウアースペクトルのD-1、D-2成分の相対強度に注目してみると、 $[O]_s$ に比べ $[QO]_s$ 、 $[NO]_s$ では、D-1成分の強度が弱くなり、D-2成分の強度が強くなっている。特にFe置換試料の $[NO]_s$ ではその傾向が強く、D-1成分はほとんど消滅している。すなわちNasuらの同定に従えば、 $[QO]_s$ 、 $[NO]_s$ では酸素6配位の置換原子の割合が多くなっている。

また、3.1.1において述べた、斜方晶試料 $[NO]_s$ が加熱されることによりマイクロドメイン正方晶試料 $[O]_s$ へ変化することについて考えてみる。この変化は、試料の酸素量の変化をほとんど伴わず、またその転移温度は $[NO]_s$ を焼鈍する温度や時間のみならず、試料の置換原子濃度にも依存する。このことは、 $[NO]_s$ の $[O]_s$ への変化が、置換原子の拡散によっていることを示しているように思える。

交流帯磁率の結果は、 $[NO]_s$ においてマトリックスよりも、より高い $T_c$ を持った領域の存在を示している。

以上のことを考えあわせて、申請者は、 $[NO]_s$ のCu1-0面において置換原子の集団、すなわち、“クラスター”が生じていて、これが $[NO]_s$ の斜方晶領域を広げているのではないかと考えた。

既に述べたように、 $YBa_2Cu_3O_y$ のCuの一部をFeやCoで置換した時の斜方晶から正方晶への結晶構造の変化は、これらの置換原子がCu1-0面に入るとともに、これらが5配位や6配位といった高酸素配位をとりやすいことにより起こると一般に考えられている。すなわち、置換原子がCu1-0面にランダムに入った時、Cuが置換されていない $YBa_2Cu_3O_y$ では空である(1/2 0 0)サイトに酸素が入り、この部分において局所的にCu-0チェーンの長距離秩序に乱れが生じてCu-0のマトリックスが斜方晶の小さいドメインに分割される。その状態は図59(a)に模式的に描かれている。図は、Cu1-0面の原子配置の状態を表しており、図中○は酸素原子、●は

銅原子、■は置換原子を示す。このドメインの大きさは、Cu1-0面上の置換原子濃度に依存する。置換原子濃度が低いときは、ドメインが大きくX線回折では斜方晶と相同定されるが、濃度が高くなるにつれてドメインの大きさは小さくなって、ある臨界値のところで正方晶と相同定されるであろう。この状態は試料[0]<sub>s</sub>の状態に対応する。

試料が高温で酸素分圧の低い状態に置かれると、Cu1-0面から多くの酸素が抜けていくが、置換原子のまわりの酸素は置換原子と強く結合しているため抜けにくいと考えられる。その状態は図59(b)に描かれている。試料[Q]<sub>s</sub>ではこの状態に近くなっていると考えられる。

試料がさらに強い還元雰囲気のもとに置かれると、置換原子の周囲の酸素原子も抜けていくことが予想される。置換原子のまわりから完全に酸素原子が抜けてしまうと、置換原子は酸素2配位となるが、FeやCoは低酸素配位を取りにくいことから、このような状態は非常に不安定であると考えられる。そこで、Cu1面上にある置換原子の一部は酸素5配位であるCu2サイトへ移動することが考えられる。さらに、Cu1面内においては図59(c)に示したような置換原子のクラスター化が進むであろう。このクラスター化によって、より少ない酸素数でより多くの置換原子が高酸素配位を取ることが可能になる。試料[N]<sub>s</sub>では、このようなクラスター化が卓越していると考えられる。

図59(c)に示した状態を、400℃以下のような低温で酸化してやると、このような低温ではCu1面内での置換原子の拡散は起こらないと考えられるので、置換原子のCu1面内での位置はそのまま保たれて図59(d)に示したようになるであろう。図59(d)では斜方晶のドメインが図59(a)よりはるかに大きくなっており、X線回折で斜方晶と同定されることが予想される。図59(d)は、試料[N0]<sub>s</sub>の原子配置の様子を示している。

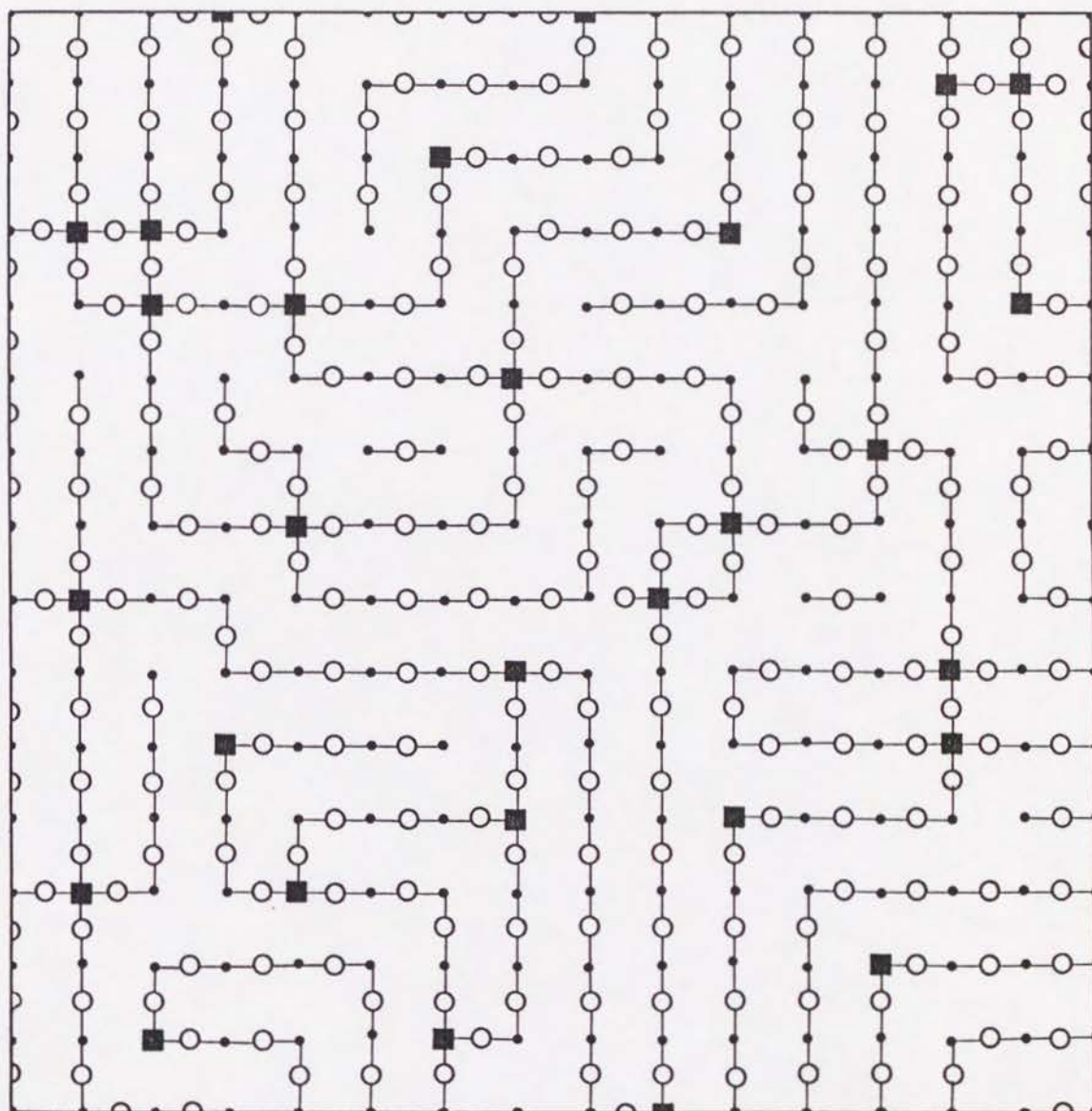


図 5 9 Cu1-0面上における原子配置の模式図（一例）。●はCu原子、■は置換原子、○はO原子。（a）マイクロドメイン構造（ $[0]_s$ ）。置換原子はランダムに分布する。

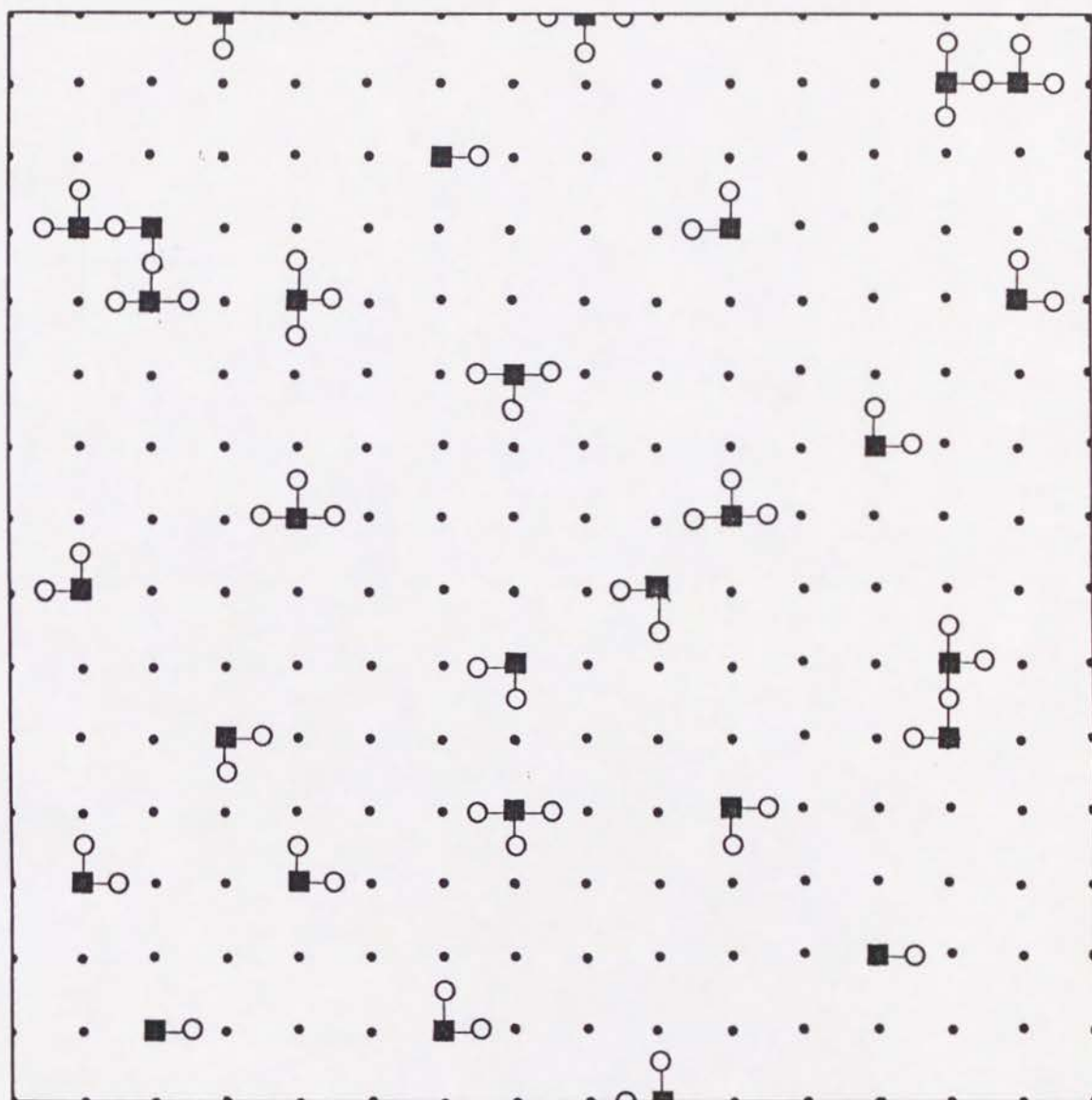


図 5 9 ( b ) ( a ) を還元した状態  $([Q]_s)$ 。置換原子の位置は ( a ) と同じである。

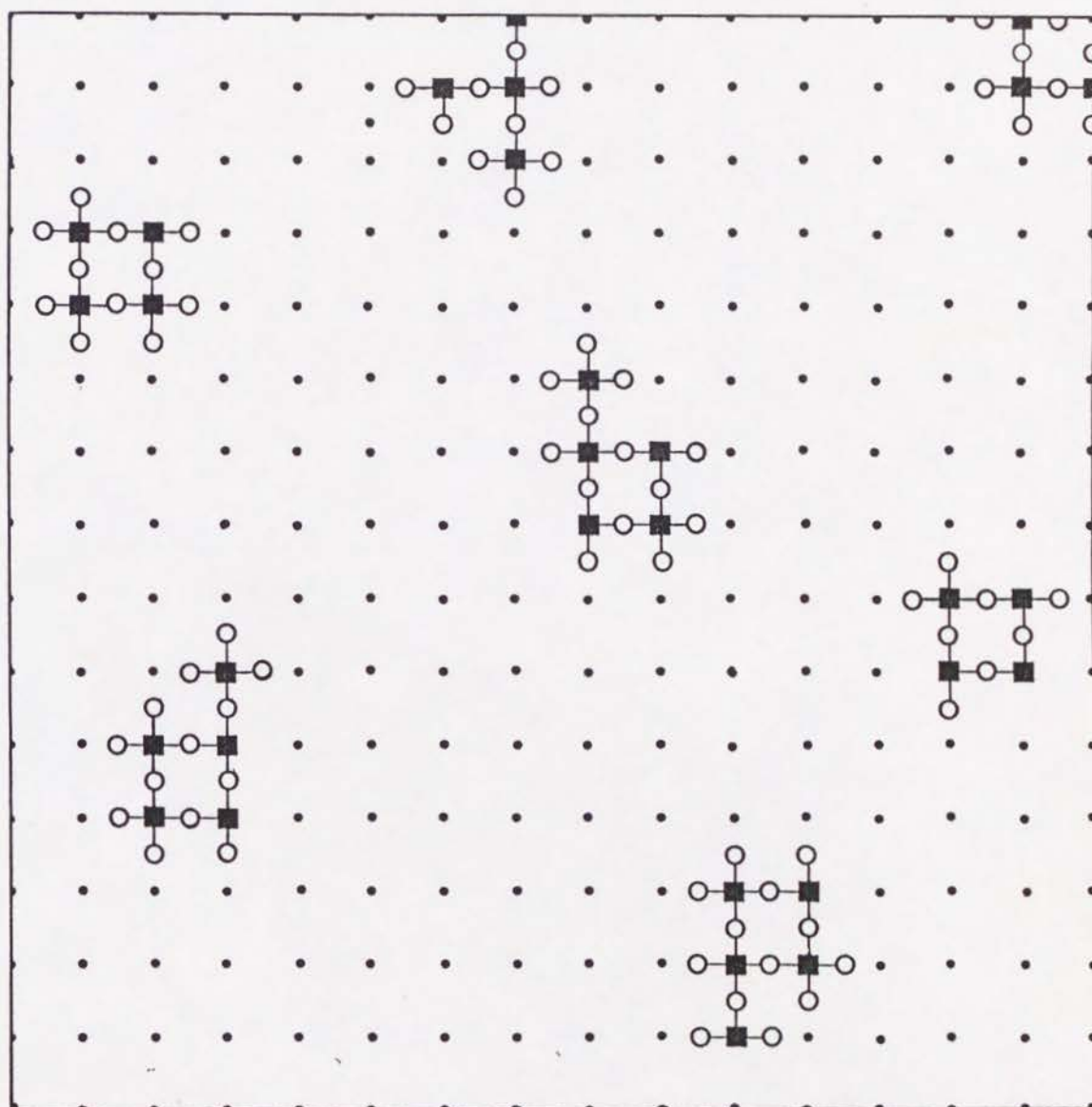


図 5 9 ( c ) 置換原子のクラスター状態 ( $[N]_s$ )。

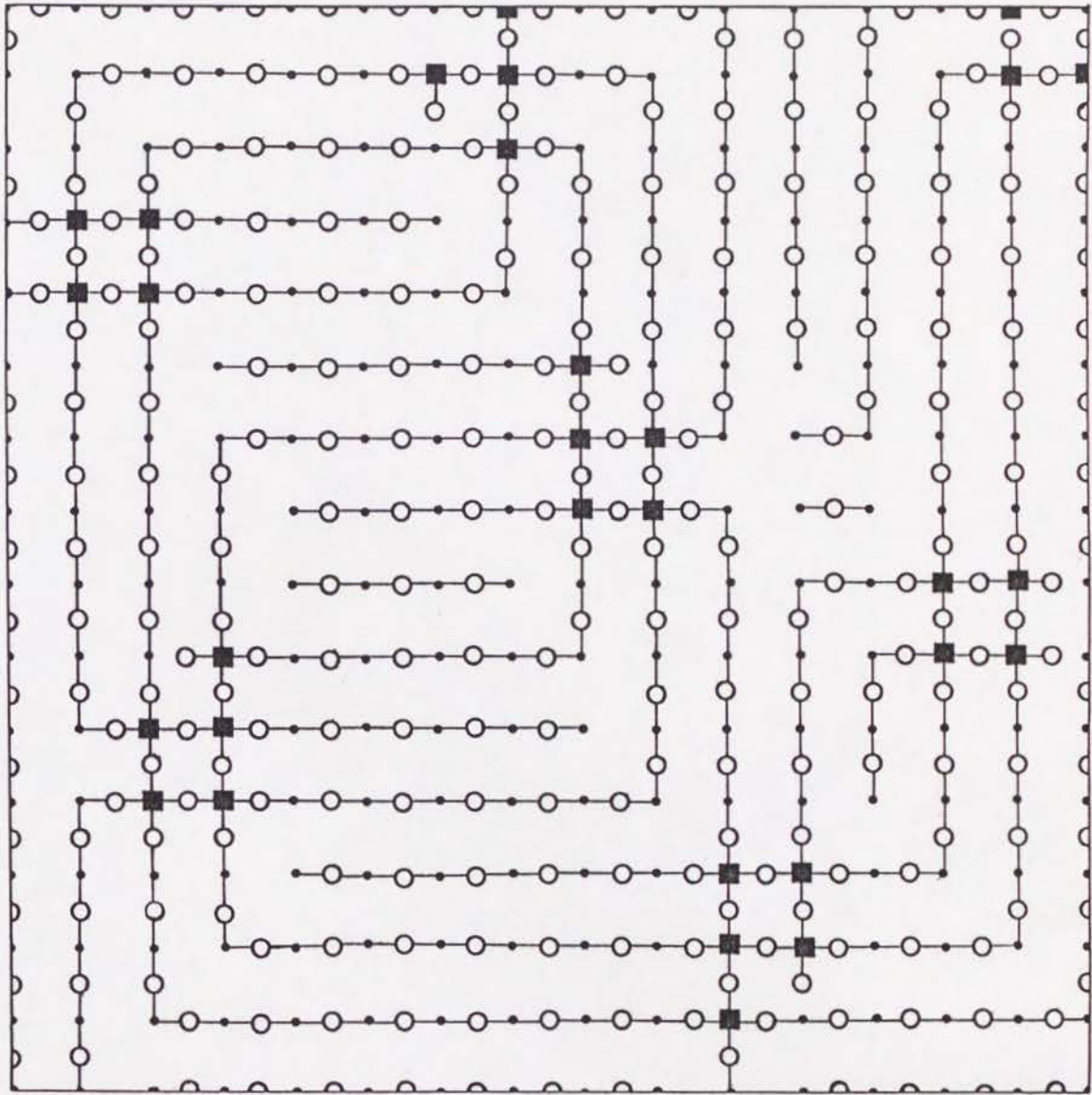


図 5 9 ( d )      ( c ) を低温酸化した状態 ( $[NO]_s$ )。 ( a ) に比べて斜方晶領域が広がっている。

### 3. 7. 3 置換原子分布が物性に及ぼす影響

この節では、以上述べた試料中の置換原子の分布の違いが、その物性にどのような形で現れているかを検討する。

電気抵抗、複素帯磁率などの物性の $[0]_s$ と $[NO]_s$ における違いは、Fe置換試料においてはつきりしている。 $[0]_s$ においては電気抵抗測定による $T_c^{onset}$ がFe原子濃度の増加につれて単調に下がるのに対し、 $[NO]_s$ においてはFe原子濃度によらず85 K程度の値を示す。複素帯磁率測定によっても同様の傾向が観察され、特に $[NO]_s$ の $\chi'$ については、粉末試料においても二段階の転移がみられる。 $[0]_s$ における $T_c$ の単調な低下は、これまでも多くの研究者によって報告され、不純物イオンによるPair Breakingのためであると一般に理解されている<sup>54, 92)</sup>。 $[NO]_s$ の $T_c^{onset}$ がCuが置換されていない $YBa_2Cu_3O_y$ の $T_c^{onset}$ に近い値を示すことは、両者に共通した性質があることを示唆している。 $[0]_s$ と $[NO]_s$ における置換原子の分布に注目すると、前者では図59(a)に示したように置換原子がCu1面上においてランダムに分布してCu-Oの一次元鎖が分断されているのに対して、後者では図59(d)に示したようにFe原子がCu1面上でクラスター化し、Cu-Oの一次元秩序がかなり広い範囲にわたって保たれていると考えられる。すなわち、 $[NO]_s$ は $YBa_2Cu_3O_y$ と構造的な共通点を持っており、これが90 K近い $T_c^{onset}$ となって現れていると理解できる。この結果は、試料の $T_c^{onset}$ がCu1-O面上の状態に大きく左右されることを意味しており、超伝導に対するCu1-O面の重要性を示すものである。

Co置換試料では、電気抵抗における $[0]_s$ と $[NO]_s$ の違いはFe置換試料ほど明白ではない。ともに置換原子濃度の増加につれて $T_c$ は単調に低下する。しかし、複素帯磁率測定では、体積分率は非常に小さいものの、 $[NO]_s$ においてもFe置換試料で見られたような二段階の転移が観察される。従って、Co置換の $[NO]_s$ においてもFe置換試料と同様に置換原子のクラスターが生成していると考えられる。

また、Fe置換試料の $[NO]_s$ についての複素帯磁率測定では、 $\chi'$ の磁場依存がほとんど観測されなかった。この現象は、試料中に侵入した磁束線の動きがなんらかの理由で妨げられていることを示しているものと解釈できる。 $[O]_s$ ではこのような現象は観測されないことから、 $[NO]_s$ 中に生成したFe原子のクラスターが磁束線のピン止め中心として働いているのではないかと予想されるが、明らかでない。VSMなどによるさらに系統的な実験が望まれる。

前節でも述べたように、Fe置換試料の $[NO]_s$ のメスバウアースペクトルでは、Cu2サイトを占めたFeに対応するD-3成分の割合が増え、さらにCu1サイトで酸素6配位をとったFeに対応するD-2成分の強度が強くなっている。Fe置換試料ほどその傾向は強くないが、Co置換試料においても同様の傾向が見られる。これは、試料が高温窒素中という強い還元雰囲気下に置かれたために、Cu1サイトを占めていた置換原子の一部が酸素5配位のCu2サイトへ移動するとともに、置換原子がCu1面内でクラスター化することにより酸素6配位の置換原子が増えたためと理解できる（図59(d)参照）。ここで置換原子がCu2サイトに移動して酸素5配位となること、あるいはCu1面内でクラスターを作って高酸素配位を保とうとすることは競合的に起こると考えられるが、この問題を考える上で、置換原子濃度が極端に低い場合の $^{57}\text{Co}$ 放射メスバウアー効果の結果は興味深い。図48に示したように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に $^{57}\text{Co}$ を37 MBqドーブした $[N]_s$ 、 $[NO]_s$ では、Cu2サイトを占める置換原子の割合は約80%の高い値をとる。実験に使用した試料中のCo濃度は、Cu原子数百万個にCo原子1個程度に相当する非常に低い値である。このため、Cu1面内のCo原子が拡散によって他のCo原子とCu1面内においてクラスターを作ることはほとんど不可能である。このような時は、Co原子のCu1面内でのクラスター化よりも、Cu2面への移動のほうが容易に起こると考えられる。Nathらも同様の試料について相対強度が約65%を占める磁気分裂成分の存在を報告しているが<sup>82)</sup>、彼らはこの成分をCu1サイトにあってC軸方向のみに酸素原子を持った酸素2配位

のCo原子に対応すると同定している。彼らは、置換原子濃度が高い場合の置換原子クラスターについては言及していない。

一方、Fe置換試料の $[Q0]_s$ 中の置換原子分布の状態であるが、Cu2サイトを占めたFe原子の割合や、酸素6配位をとったFe原子の割合は $[N0]_s$ ほど大きくなく、 $[0]_s$ と $[N0]_s$ の中間的である。また、電気抵抗測定による結果も、 $[N0]_s$ にみられたような特徴は見られず、むしろ $[0]_s$ に近い。これらのことから、 $[Q0]_s$ ではFe原子のクラスターが卓越していないと考えられる。

また、 $x=0.08$ のFe置換試料の $[0]_s$ 、 $[N0]_s$ のスペクトルは、図45に示したように低温において磁気分裂が観測された。超伝導性を示す試料が低温において磁気分裂を示す現象は他の研究者によっても報告されている。Tamakiらは、超伝導を示す $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$  ( $0.017 \leq x \leq 0.067$ )の低温でのスペクトルが、 $H_{hf}=480$ 、 $250$  kOeを持つ2種類の磁気秩序成分から成ることを報告した<sup>71)</sup>。Nasuらは、そのうち大きな磁気分裂幅を持つ成分が、室温で常磁性を示すスペクトル中のD-3成分と同じFe原子（すなわちCu2サイトを占めたFe原子）に対応し、磁気分裂幅の小さいブロードなスペクトル成分がD-1、D-2成分と同じFe原子（Cu1サイトを占めたFe原子）に対応することを指摘した<sup>74)</sup>。図45の4.2Kにおけるスペクトル中の $H_{hf}=450$  kOeを持った成分の相対強度に注目すると、 $[N0]_s$ のそれは $[0]_s$ のそれよりも強くなっている。 $[N0]_s$ の方がCu2サイトを占めたFe原子の割合は大きいから、このことはNasuらの指摘と一致している。また、Nasuらは、まずCu1サイト上のFe（磁気分裂幅の小さい方）が磁気分裂を示し、それより低温においてCu2サイト上のFe（磁気分裂幅の大きい方）が磁気分裂を示すこと、Cu1サイト上のFeが磁気分裂を示す温度は試料中のFe原子濃度、すなわちCu1-O面上のFe原子間距離に強く依存することも指摘した。図45からわかるように $[N0]_s$ が磁気分裂を示す温度（約30K）が $[0]_s$ のそれ（11.5K）よりも高いという実験結果は、Cu1面上におけるFe原子のクラスター化によりFe原子間距離が $[0]_s$ に比べて短くなっているため

として説明できる。

$\mu^+SR$ の結果もまた $[0]_s$ と $[NO]_s$ において置換原子の分布に差があることを示している。 $TF-\mu^+SR$ の結果は、 $[0]_s$ がすべて $T_c \sim 60K$ の1つの領域から成るのに対し、 $[NO]_s$ が $T_c \sim 90K$ を示す超伝導領域と、超伝導を示さず磁気秩序を持つ領域の2つの領域から成ること、そしてその割合が約40対60であることを示している。この結果もまた、 $[0]_s$ においてはFe原子がCu1面上においてランダムに均一に分布し、 $[NO]_s$ においてはクラスターによりFe原子濃度のゆらぎが試料中に生じているとして理解できる。超伝導を示さず磁気秩序を持つ領域がFe原子濃度の高い領域に対応しているであろうことを考慮すると、この60%という値は試料中のCu1-0面上におけるFe原子クラスターの大きさに相当すると考えられるが、 $\mu^+SR$ では、試料内に静止しているミューオンの位置が明確でないということ、また、ミューオンがどの程度まで離れた磁場を感じているのか不明であることから、この結果よりFe原子のクラスターの規模を定量的に見積もることは難しい。

$ZF-\mu^+SR$ の結果は、 $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ ともにそれぞれ20K以下、36K以下で磁気秩序を持つことを示している。これは、 $^{57}Fe$ メスバウアー分光の結果と一致し、同様にCu1-0面上での置換原子間での相互作用によるものとして理解できる。

直流帯磁率測定では、 $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ 中のFe原子の有効磁気モーメントが異なる、という結果が得られた。これはFe原子間の相互作用がこれらの試料において異なっていることを示している。図58の $P_{eff}$ には、Cu1サイトに置換したFe原子に起因するものと、Cu2サイトに置換したFe原子に起因するものが含まれている。そこで、メスバウアー分光の結果を使ってCu1サイトのFe原子のみに起因する $P_{eff}$ を評価してみる。Cu1、Cu2サイト上のFe原子による帯磁率をそれぞれ $\chi(1)$ 、 $\chi(2)$ とすると、全体の帯磁率 $\chi_{total}$ は、 $\chi(1)$ と $\chi(2)$ の和に等しい。Cu1、Cu2サイト上のFe原子が磁気秩序を示す温度は、上述したように30K以下で超伝導転

移温度以下であり、また、 $\theta$ の絶対値は図57に示したように小さい。よって、 $\chi(1)$ 、 $\chi(2)$ の $\theta$ の値は同じであるとみなすことができ、 $P_{eff}$ は次のように書き換えることができる。

$$P_{eff}^2 = C(1)P_{eff}(1)^2 + C(2)P_{eff}(2)^2 \quad (6)$$

$$C(1) + C(2) = 1 \quad (7)$$

ここで、 $P_{eff}(1)$ 、 $P_{eff}(2)$ はそれぞれCu1、Cu2サイト上のFe原子に起因する有効磁気モーメントであり、 $C(1)$ 、 $C(2)$ はそれぞれFe原子がCu1、Cu2サイトを占める割合である。メスバウアー分光の結果から、 $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ における $C(1)$ の値はそれぞれ0.9、0.7、0.7と評価できる。また、アイソマーシフトの値から、 $[0]_s$ と $[NO]_s$ におけるCu2サイト上のFe(D-3成分)はhigh spin状態の $Fe^{3+}$ であると考えられるので、 $P_{eff}(2)$ は、

$$P_{eff}(2) = 2 \{S(S+1)\}^{1/2} = 5.916 \mu_B \quad (8)$$

と計算できる。 $[N]_s$ では $T_N \sim 400 K$ 以下でCu2サイト上のFe原子は反強磁性を示すことがわかっているから<sup>25, 26)</sup>、 $P_{eff}(2) = 0$ と考えられる。よって、 $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ の $P_{eff}(1)$ はそれぞれ $4.4 \mu_B$ 、 $2.2 \mu_B$ 、 $3.2 \mu_B$ となる。図60に以上のようにして求めた $P_{eff}(1)$ のFe原子濃度依存を示す。これより $[0]_s$ 、 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ の平均のスピン量子数を計算すると、それぞれ1.7、0.8、1.2となる。 $[NO]_s$ 、 $[N]_s$ の $P_{eff}(1)$ が $[0]_s$ のそれよりも小さいのは、前者の試料中においてCu1面上のFe原子がクラスターを作っており、しかもFe原子間に反強磁性的相互作用が働いているためと理解できる。また、 $[NO]_s$ と $[N]_s$ における値の違いは試料の電気伝導度の違い、すなわち $[NO]_s$ が金属的、 $[N]_s$ が絶縁体であることによるものと思われる。金属的物質中のFe原子の磁気モーメントが、絶縁体中のFe原子の磁気モーメントよりも小さくなることはよく知られている。金属性反強磁性体 $V_2O_{3.06}$ 中の $^{57}Fe$ の超微細磁場は、絶縁性反強磁性体 $V_2O_{3.00}$ 中の $^{57}Fe$ のそれより40%も小さくなることが報告されている<sup>104)</sup>。

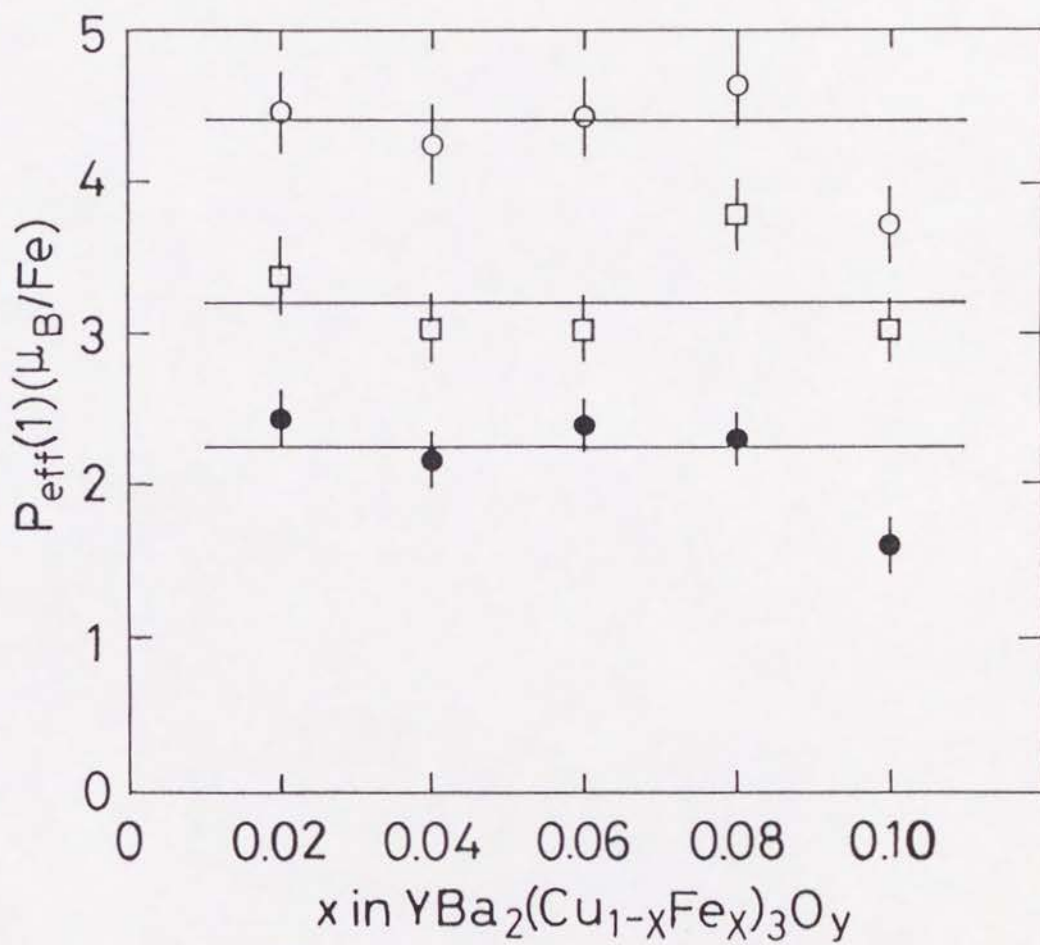


図 6 0 Cu1サイト上のFe原子の有効磁気モーメント  $P_{eff}(1)$  のFe原子濃度  $x$  依存。  
 ○は  $[0]_s$ 、●は  $[N0]_s$ 、□は  $[N]_s$ 。

クラスターの規模、形態については、これまでの実験結果からは明確でない。Fe原子のクラスターについては、これまでもいくつかの報告がなされている。Bordetらは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.77}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_{7.13}$ の試料について電子線回折を行い、Fe原子が $[1\ 1\ 0]$ と $[-1\ 1\ 0]$ 方向に直線的にクラスターを作っていることを報告した<sup>99, 100)</sup>。しかし、彼らの試料は空气中高温からの徐冷により得られた試料( $[0]_s$ )であった。一方、高温還元とそれに引き続く低温酸化という熱処理により合成した試料については、これまでにQiuら<sup>101)</sup>や、Smithら<sup>102)</sup>、Moodenbaughら<sup>103)</sup>により報告されている。報告者により熱処理条件(熱処理温度や時間)について若干の違いがあるが、ともにこの熱処理により置換原子高濃度領域まで斜方晶相が安定化されると報告している。QiuらやSmithらは、メスバウアー分光の結果から、高温還元によりCu2サイトを占めたFe原子の割合が増え、Cu1面上においてFe原子のクラスターが生じているという結論を得た。これは、申請者による結論と一致する。Moodenbaughらは電子顕微鏡による格子像の詳しい観察を行っている。酸素中960℃より徐冷した試料では、 $x=0.03$ の組成においてtweed状のコントラストが見えるが、 $x=0.12$ でもはやそのような微細構造が見えなくなるのに対し、アルゴン中830℃で還元後、酸素中400℃で酸化した試料では、弱いながらも $x=0.12$ においてもtweed状のコントラストと小さいtwin構造が認められると報告している。また、彼らはEXAFSによる測定も行っており、それによれば、(1) Fe原子は基本的にCu1サイトを占め、高温還元状態においてもCu2サイトへは移動しない、(2) 高温還元状態においてFe原子がCu1内で移動し、クラスターを形成するという可能性は除外できない、(3) しかし、高温還元-低温酸化という熱処理により斜方晶から正方晶へ転移したことの主たる原因は、Cu1-O面上での酸素原子の再配列によると考えられる、などの結論を得ている。電子顕微鏡による結果は、Fe原子のクラスターモデルと矛盾しないが、EXAFSの結果は、申請者らの結果と相反するものである。これについては、メスバウアー分光、EXAFSという測定手段の

違いを考慮する必要があるかもしれない。それぞれの実験結果の解釈の仕方を検討するとともに他のプローブによる実験（たとえばNMRなど）が必要となろう。また、熱処理法が $T_c$ に及ぼす影響は、報告者により差が見られる。高温還元－低温酸化という熱処理が従来の高温からの徐冷という熱処理に比べて、試料の $T_c$ を低下させる（Qiuら）、ほとんど変えない（Moodenbaughら）、高くする（Smithら）と結果はまちまちである。この結果から、QiuらはCu2サイトに入った $Fe^{3+}$ による磁気散乱がCu1サイトに入ったFeによる磁気散乱よりも超伝導電子対を容易に分離させてしまうと結論し、一方、SmithらはCu2サイト上のFeは超伝導には影響を与えないと結論している。申請者の結果は、Smithらの結果に近い。いずれにせよ、超伝導の置換原子効果を議論する時には、置換原子がどのサイトにどのような状態で入っているのかをきちんとおさえる必要があるだろう。

### 3. 7. 4 Fe置換試料とCo置換試料の相違点

Fe置換試料とCo置換試料では、物性および置換原子の分布についていくらかの違いが見られる。この節ではこの点について検討する。

メスバウアー分光の結果から、 $[0]_s$ では、Co原子はFe原子よりもCu1サイトを占める傾向が強いことがわかる。 $[NO]_s$ では、Fe、Co原子ともにCu2サイトを占める割合は高くなるが、両元素における差はあまりない。また、Cu1サイトを占めた置換原子に対応する、メスバウアースペクトルのD-1、D-2成分については次のような特徴がある。

(1) Co置換試料の $[0]_s$ ではFe置換試料の場合に比べてD-1の相対強度がかなり強い。

(2) Co置換試料の $[NO]_s$ では、 $[0]_s$ に比べてD-2成分の相対強度が強くなるが、Fe置換試料の場合ほど強くない。

D-1成分が四面体型酸素 4 配位、D-2成分が八面体型酸素 6 配位の置換原子に対応することから、これらの特徴は、Co原子はFe原子に比べて四面体型酸素 4 配位をとる傾向が強いことを示している。4 配位状態の置換原子の割合が多いということは、置換原子が入ることによる試料の酸素量の増加がCo置換試料において大きくないことを意味するが、実際、表ⅢをみてわかるようにCo置換試料ではFe置換試料に比べて試料の酸素量が少なくなっている。四面体型酸素 4 配位はCu-O一次元鎖の方向を変え、結晶構造の斜方晶から正方晶への転移に寄与する。また、Cuが置換されていない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ においてもtwin boundaryではCuは四面体型酸素 4 配位になっていると考えられるから、CoがCu-Oマトリックス中で四面体型酸素 4 配位をとった場合、Cu-Oマトリックスの受けるひずみは比較的小さいと考えられる。このことは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に対するCo原子の固溶域がFe原子に比べて大きいこと（本研究の結果ではCo原子の場合はCu原子の33%以上、Fe原子の場合は約18%置換可能）と関係があるかもしれない。

Fe置換試料とCo置換試料の超伝導性については次のような相違点を挙げることができる。

(1) Fe置換試料 $[\text{NO}]_s$ の電気抵抗測定による $T_c^{\text{onset}}$ はFe原子濃度にほとんど依存せず85K程度の値を示す。一方、Co置換試料 $[\text{NO}]_s$ のそれはCo原子濃度の増加とともに単調に低下する。

(2) Fe置換試料、Co置換試料ともに $[\text{NO}]_s$ の粉末試料の $\chi'$ においては、二段階の転移が見られる。

(3) 同じ置換原子濃度を持つ $[\text{NO}]_s$ と $[0]_s$ について超伝導の体積分率を比べると、Fe置換試料では $[\text{NO}]_s$ の方が大きく、Co置換試料では $[0]_s$ の方が大きい。

(2)の結果は、Fe、Co置換試料ともに試料中において $T_c$ の高い部分と低い部分が存在すること、すなわち、Cu1面上において置換原子のクラスターが存在することを示している。そして(1)、(3)の結果は、Co置換試料の $[\text{NO}]_s$ ではFe置換

試料に比べて超伝導の体積分率がかなり小さくなっていることを示している。その原因としては、Cu1面上における置換原子の分布、配列の微妙な差（Co置換試料ではFe置換試料に比べて酸素 4 配位の置換原子の割合が多いことなど）があることによる、あるいはCu2面内においても置換原子の分布、配列に差があることによるなどが考えられる。現在の時点でははっきりしないが、この点を明らかにするためには、置換原子の分布と超伝導体積分率の関係の精密で系統的な測定が必要であろう。

## § 4 まとめ

本研究では、超伝導酸化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の Cu の一部を Fe、Co で置換した  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$  について、その結晶構造、物性が熱処理によりどのような影響を受けるかを調べ、置換原子の分布、酸素配位状態などの微視的構造の観点から検討した。試料に加えた熱処理は、

(A) 酸素気流中  $850^\circ\text{C}$  より室温まで徐冷する (試料  $[0]_s$ )。

(B) 空气中  $930^\circ\text{C}$  より液体窒素中にクエンチし、その後酸素気流中  $400^\circ\text{C}$  以下で長時間焼鈍して酸化する (試料  $[Q0]_s$ )。

(C) 窒素気流中  $800^\circ\text{C}$  で長時間焼鈍して還元後、酸素気流中  $400^\circ\text{C}$  以下で長時間焼鈍して酸化する (試料  $[N0]_s$ )。

得られた試料について、X線回折、電気抵抗、複素帯磁率、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{57}\text{Co}$ メスバウアー分光、 $\mu^+\text{SR}$ 、直流帯磁率測定などを行った結果、次のようなことが明らかとなった。

(1) 試料の斜方晶領域は、試料に加えられた熱処理に大きく依存する。Fe置換試料の場合、 $[0]_s$  では  $x=0.04$  で斜方晶—正方晶転移が起こるが、 $[Q0]_s$  では  $x=0.06$ 、 $[N0]_s$  では  $x=0.15$  で転移が起こる。Co置換試料においても同様の結果 ( $[0]_s$  で  $x=0.04$ 、 $[N0]_s$  で  $x=0.12$ ) が得られた。

(2) 試料の超伝導性もまた熱処理により影響を受ける。Fe置換試料の場合、 $[0]_s$  では、 $T_c$  は Fe 原子濃度の増加とともに単調に低下するが、 $[N0]_s$  では、Fe 原子濃度に依存しない  $85\text{K}$  程度の  $T_{c0}^{\text{opt}}$  を示す。また、粉末試料の複素帯磁率測定では  $[N0]_s$  の  $\chi'$  において二段階の転移が見られた。この二段階の転移は Co 置換試料においても観測された。

(3) Fe置換試料と Co置換試料が熱処理により受ける物性の変化は概してよく似ているが、超伝導体積分率に差が見られる。すなわち、Fe置換試料の  $[N0]_s$  の超伝

導体積分率は $[0]_s$ より大きくなるのに対し、Co置換試料では逆に小さくなる。

(4) 熱処理法による物性の変化は、置換原子の分布が熱処理により変化するためとして理解できる。

(5) Fe原子はCu1、Cu2両サイトを占めるが、Cu1サイトを占める割合の方が大きい。熱処理(C)のような強い還元雰囲気中に置かれると、Cu2サイトを占めるFe原子の割合は大きくなる。Co原子についても同様のことがいえる。

(6)  $[0]_s$ では、置換原子はCu1面上においてランダムに分布しているが、 $[NO]_s$ では、Cu1面上において置換原子のクラスターが生成していると考えられる。

## § 5 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始たゆまぬ激励とご指導を頂いた小菅皓二教授に心よりお礼申し上げます。また、研究の細部にわたり有益なご助言を頂いた上田寛物性研究所助教授にお礼申し上げます。メスバウアー分光実験については那須三郎大阪大学助教授、高野幹夫化学研究所助教授に、複素帯磁率測定については間崎啓匡防衛大学校教授、安岡宏博士に、 $\mu$ SR測定については西田信彦東京工業大学助教授、大熊哲博士にそれぞれお世話になりました。金相学研究室の皆様には、実験その他でいろいろお世話になりました。永井宏大阪大学教授には、本論文をまとめるにあたり、暖かい励ましを頂きました。ありがとうございました。

最後に、いろいろな面で私を支えてくれた私の両親に感謝いたします。

## § 6 参考文献

- 1) H. Kammerlingh Onnes, *Ledien Comm.* 120b, 122b, 124c(1911).
- 2) J. R. Gavalier, *Appl. Phys. Lett.* 23, 480(1973).
- 3) D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen and R. Viswanathan, *Mat. Res. Bull.* 8, 777(1973).
- 4) A. W. Sleight, J. L. Gillson and P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* 17, 27(1975).
- 5) J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.* B64, 189(1986).
- 6) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, *Chem. Letters* 429(1987).
- 7) K. Kishio, K. Kitazawa, N. Sugii, S. Kanbe, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka, *Chem. Letters* 635(1987).
- 8) 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, 908(1987).
- 9) P. H. Hor, L. Gao, R. L. Meng, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, K. Forster, J. Vassilious, C. W. Chu, M. K. Wu, J. R. Ashburn and C. J. Torng, *Phy. Rev. Lett.* 58, 911(1987).
- 10) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang and M. S. Kleefisch, *Phys. Rev.* B36, 3608(1987).

- 11) 上田寛、小嶋信貴、吉川雅章、戸田広朗、光嶋章、小菅皓二、粉体および粉末冶金 34, 636(1987).
- 12) Y. Ueda, A. Mitushima, H. Toda, N. Kojima, M. Yoshikawa and K. Kosuge, Mat. Res. Bull. 23, 1409(1988).
- 13) Y. Ueda and K. Kosuge, Physica C156, 441(1988).
- 14) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1156(1987).
- 15) Y. Ueda and K. Kosuge, Physica C156, 441(1988).
- 16) M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi and J. Chenavas, Mat. Res. Bull. 22, 1685(1987).
- 17) C. Chaillout, M. A. Alario-Franco, J. J. Capponi, J. Chenavas, J. L. Hodeau and M. Narezio, Phys. Rev. B36, 7118(1988).
- 18) D. J. Werder, C. H. Chen, R. J. Cava and B. Batlogg, Phys. Rev. B38, 5130(1988).
- 19) M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi, J. Chenavas and M. Narezio, Physica C156, 455(1988).
- 20) 北沢宏一、岸尾光二、応用物理 57, 1644(1988).
- 21) Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, A. Katsui, T. Murakami, N. Kobayashi and Y. Muto, Physica 148B, 329(1987).

- 22) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, K. Koga and K. Terakura, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L796(1987).
- 23) T. Takabatake, M. Ishikawa and T. Sugano, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1859(1987).
- 24) N. Nishida et al., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1856(1987).
- 25) J. M. Tranquada, D. E. Cox, W. Kunmann, H. Moudden, G. Shirane, M. Suenaga, P. Zolliker, D. Vaknin, S. K. Sinha, M. S. Alvarez, A. J. Jacobson and D. C. Johnston, Phys. Rev. Lett. 60, 156(1988).
- 26) H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda and K. Kosuge, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 2659(1988).
- 27) T. Fujita, Y. Aoki, Y. Maeno, J. Sakurai, H. Fukuba and H. Fujii, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L368(1987).
- 28) P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 1891(1987).
- 29) K. N. Yang, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torikachvili, H. Zhou, M. B. Maple and R. R. Hake, Solid State Comm. 63, 515(1987).
- 30) H. Asano, T. Ishigaki and K. Takita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L714 (1987).
- 31) T. Ishigaki, H. Asano and K. Takita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L987 (1987).

- 32) H. Asano, T. Ishigaki and K. Takita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1064 (1987).
- 33) H. Asano, K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, T. Ishigaki, M. Nishino, M. Imai and K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1410(1987).
- 34) Y. Nakazawa, M. Ishikawa and T. Takabatake, Physica 148B, 404(1987).
- 35) B. W. Lee, J. M. Ferreira, Y. Dalichaouch, M. S. Torikachvili, K. N. Yang and M. B. Maple, Phys. Rev. B37, 2368(1988).
- 36) D. Mck. Paul, H. A. Mook, A. W. Hewat, B. C. Sales, L. A. Boatner, J. R. Thompson and M. Mostoller, Phys. Rev. B37, 2341(1988).
- 37) E. M. Engler, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. B. Beyers, G. Lim, P. M. Grant, S. S. P. Parkin, M. L. Ramirez, J. E. Vazquez and R. J. Savoy, J. Am. Chem. Soc. 109, 2848(1987).
- 38) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1546(1987).
- 39) T. Iwata, M. Hikita, Y. Tajima and S. Tsurumi, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L2049(1987).
- 40) Y. Koike, T. Nakanomyo, T. Hanaguri, T. Nomoto and T. Fukase, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L2069(1987).
- 41) S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L2076(1987).

- 42) K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano and K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L67(1988).
- 43) H. Akinaga, H. Katoh, K. Takita, H. Asano and K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L610(1988).
- 44) S. Li, E. Hayri, K. V. Ramanujachary and M. Greenblatt, Phys. Rev. B38, 2450(1988).
- 45) F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1616(1987).
- 46) W. I. F. David, W. T. A. Harrison, R. M. Ibberson, M. T. Weller, J. R. Grasmeder and P. Lanchester, Nature 328, 328(1987).
- 47) K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh and K. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L607(1988).
- 48) Gang Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du and C. L. Chien, Phys. Rev. B35, 8782(1987).
- 49) Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. Aoki, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, Nature 328, 512(1987).
- 50) Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki, T. Nojima and T. Fujita, Physica 148B, 357(1987).
- 51) M. G. Smith, J. Zhang and H. Oesterreicher, Mat. Res. Bull. 23, 563 (1988).

- 52) Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Higuchi, K. Fujimoto, T. Oikawa, A. Hattori and K. Furuse, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L832(1987).
- 53) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschütz and S. A. Sunshine, Phys. Rev. B37, 7458(1988).
- 54) Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki and T. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1982(1987).
- 55) D. Shindo, K. Hiraga, M. Hirabayashi, A. Tokiwa, M. Kikuchi, Y. Syono, O. Nakatsu, N. Kobayashi, Y. Muto and E. Aoyagi, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1667(1987).
- 56) Y. Maeno, T. Nojima, Y. Aoki, M. Kato, K. Hoshino, A. Minami and T. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L774(1987).
- 57) G. Roth, G. G. Heger, B. Renken, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Herrieu and B. Raveau, Physica C153, 972(1988).
- 58) P. Bordet, J. L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio and A. Santoro, Solid State Commun. 66, 435(1988).
- 59) J. L. Hodeau, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout and M. Marezio, Physica C153-155, 582(1988).
- 60) A. M. Balagurov, G. M. Mironava, A. Pajaczkowska and H. Szymczak, Physica C158, 265(1989).
- 61) Youwen Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh and P. Zolliker, Phys. Rev. B39, 6667(1989).

- 62) B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, C. Segre, A. E. Dwight, J. L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng and C. W. Kimball, *Physica* C158, 397(1989).
- 63) A. Koizumi, H. Maeda, N. Bamba, H. Maruyama, E. Takayama-Muromachi, Jun Shi, K. Shimizu, M. Mino and H. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L203(1989).
- 64) F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe and J. M. Tarascon, *Phys. Rev.* B39, 11603(1989).
- 65) H. Oyanagi, H. Obara, H. Yamaguchi, K. Murata, H. Ihara, T. Matsushita, M. Tokumoto, Y. Nishihara and Y. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 58, 2140(1989).
- 66) C. Y. Yang, A. R. Moodenbaugh, Y. L. Wang, Youwen Xu, S. M. Heald, D. O. Welch, M. Suenaga, D. A. Fischer and J. E. Penner-Hahn, *Phys. Rev.* B42, 2231(1990).
- 67) H. Tang, Z. Q. Qiu, Y. -w. Du, Gang Xiao, C. L. Chien and J. C. Walker, *Phys. Rev.* B36, 4018(1987).
- 68) M. Takano and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L1862(1987).
- 69) X. Z. Zhou, M. Raudsepp, Q. A. Pankhurst, A. H. Morrish, Y. L. Luo and I. Maartense, *Phys. Rev.* B36, 7230(1987).
- 70) S. Nasu, H. Kitagawa, Y. Oda, T. Kohara, T. Shinjo, K. Asayama and F. E. Fujita, *Physica* 148B, 484(1987).

- 71) T. Tamaki, T. Komai, A. Ito, Y. Maeno and T. Fujita, Solid State Commun. 65, 123(1988).
- 72) Chuck Blue, Khaled Elgaid, Ivan Zitkovsky, P. Boolchand, Darl McDaniel, W. C. H. Joiner, Jean Oostens and Warren Huff, Phys. Rev. B37, 5905(1988).
- 73) P. Boolchand, Chuck Blue, Khaled Elgaid, Ivan Zitkovsky, Darl McDaniel, Warren Huff, B. Goodman, G. Lemon, D. E. Farrell and B. S. Chandrasekhar, Phys. Rev. B38, 11313(1988).
- 74) S. Nasu, H. Kitagawa, T. Kohara, Y. Oda, T. Shinjo, K. Asayama and F. E. Fujita, Proc. JIMIS-5 : Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys, Suppl. to Trans. JIM 29, 543(1988).
- 75) V. Sedykh, S. Nasu and F. E. Fujita, Solid State Commun. 67, 1063 (1988).
- 76) S. Nasu, H. Kitagawa, T. Kohara, Y. Oda, T. Shinjo, K. Asayama and F. E. Fujita, MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats. Vol.6, 635(1989).
- 77) Y. Nishihara, H. Obara, T. Katayama, H. Oyanagi, K. Murata, Y. Kimura and K. Kajimura, J. Phys. Soc. Jpn. 58, 2925(1989).
- 78) B. D. Dunlap, J. D. Jorgensen, C. Segre, A. E. Dwight, J. L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng and C. W. Kimball, Physica C158, 397(1989).
- 79) S. Nasu, M. Yoshida, Y. Oda, T. Kohara, T. Shinjo, K. Asayama, F. E. Fujita, S. Katsuyama, Y. Ueda and K. Kosuge, J. Mag. Mat. 90&91, 664(1990).

80) 吉田誠、大阪大学基礎工学部修士論文

81) L. Bottyan, B. Molnar, D. L. Nagy, I. S. Szucs, J. Toth, J. Dengler, G. Ritter and J. Schober, Phys. Rev. B38, 373(1988).

82) A. Nath, S. Nagy, M. W. Barsoum, S. D. Tyagi and Y. Wei, Solid State Commun. 68, 181(1988).

83) A. Nath and Z. Homonnay, Physica C161, 205(1989).

84) Z. Homonnay, A. Nath, Y. Wei and T. Jing, Physica C174, 223(1991).

85) T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Hirabayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1727(1987).

86) T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono and M. Hirabayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L354(1988).

87) P. Zolliker, D. E. Cox, J. M. Tranquada and G. Shirane, Phys. Rev. B38, 6575(1988).

88) Y. Kohori, Y. Oda, H. Shibai, N. Okamoto and K. Asayama, J. Phys. Soc. Japan 57, 2632(1988).

89) F. Bridges, J. B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe and J. M. Tarascon, Phys. Rev. B39, 11603(1989).

90) C. Y. Yang, A. R. Moodenbaugh, Y. L. Wang, Youwen Xu, S. M. Heald, D. O. Welch, M. Suenaga, D. A. Fischer and J. E. Penner-Hahn, Phys. Rev. B42, 2231(1990).

- 91) H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, H. Asano, K. Shimizu, H. Moriwaki, H. Maruyama, Y. Kuroda and H. Yamazaki, *Physica* C157, 483(1989).
- 92) Y. Oda, H. Fujita, H. Toyoda, T. Kaneko, T. Kohara, I. Nakada and K. Asayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L1660(1987).
- 93) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L2087(1987).
- 94) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno and Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L580(1988).
- 95) Youwen Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh and P. Zolliker, *Phys. Rev.* B39, 6667(1989).
- 96) T. Krekels, G. Van Tendeloo, D. Broddin, S. Amelinckx, L. Tanner, M. Mehbod, E. Vanlathem and R. Deltour, *Physica* C173, 361(1991).
- 97) 岡崎紀明、神戸振作、酸化物超伝導体の化学（講談社）P232.
- 98) H. Mazaki, T. Takano, R. Kanno and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L780(1987).
- 99) P. Bordet, J. L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio and A. Santoro, *Solid State Commun.* 66, 435(1988).
- 100) J. L. Hodeau, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout and M. Marezio, *Physica* C153-155, 582(1988).

- 101) Z. Q. Qiu, Y. W. Du, H. Tang and J. C. Walker, J. Appl. Phys. 67, 5458(1990).
- 102) M. G. Smith, R. D. Taylor and H. Oesterreicher, Phys. Rev. B42, 4202(1990).
- 103) A. R. Moodenbaugh, C. Y. Yang, Yimei Zhu, R. L. Sabatini, D. A. Fischer, Youwen Xu and M. Suenaga, preprint
- 104) Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, T. Shinjo and T. Takada, Mat. Res. Bull. 12, 87(1977).