

論文の内容の要旨

論文題目 **YBaCo₂O_{5+x} (0.00 ≤ x ≤ 0.52) の酸素不定比性と構造・物性**

氏名 赤星 大介

<序>

銅酸化物高温超伝導体の発見は物性物理、物性化学の分野に大きな衝撃を与え、この後、強相関電子系の研究が飛躍的に進展した。高温超伝導体はペロフスカイト関連構造をとるため、ペロフスカイト型構造をとる遷移金属酸化物は特に注目を集めている。高温超伝導には CuO₂ 二次元正方格子が重要な役割を果たすことがわかっており、そして数ある高温超伝導体のなかでも、YBa₂Cu₃O_{6+x} (YBCO) は精力的に研究されてきた。その中で、YBCO と類似の MO₂-Y-MO₂ ブロック層を持つような銅酸化物以外の化合物の探索が成されてきたが、そのような化合物はほとんど報告されてこなかった。

その中の数少ない例が YBaCo₂O_{5+x} である。この物質を最初に報告したのは W. Zhou らで、YBaCo₂O_{5.00} の構造と酸素原子の配列に起因する 3×3×1 の長周期構造の存在を指摘した。しかしながら、詳しい構造や物性に関する報告は皆無であった。そこで、本研究では、様々な酸素量 x を持つ YBaCo₂O_{5+x} を合成し、酸素量 x の変化に伴う構造・物性の変化についての詳しい研究を行った。

<実験>

試料の合成は通常の固相反応法で行った。Y₂O₃、BaCO₃、CoO を所定の比で秤量、混合し、酸素中 980°C で焼成した。その後、粉碎、混合、焼成の操作を不純物相がなくなるまで繰り返す。

最後に、酸素中 980°C から徐冷することにより、酸素量 $x = 0.50$ の試料が得られる。このようにして得た試料をアルゴン雰囲気下、適当な温度で処理をすることにより、目的の酸素量を持つ試料を合成した。酸素量 x は水素雰囲気下での熱重量分析で求めた。この場合、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ は Y_2O_3 、 BaO 、 Co 金属に分解する。試料の同定は粉末 X 線回折、磁化の測定は SQUID 磁束計により行った。抵抗の測定は直流四端子法で行った。

<結果・考察>

本研究により、酸素組成の異なる三つの相が存在することがわかった。以下、それぞれの相について述べる。

$0.00 \leq x \leq 0.19$

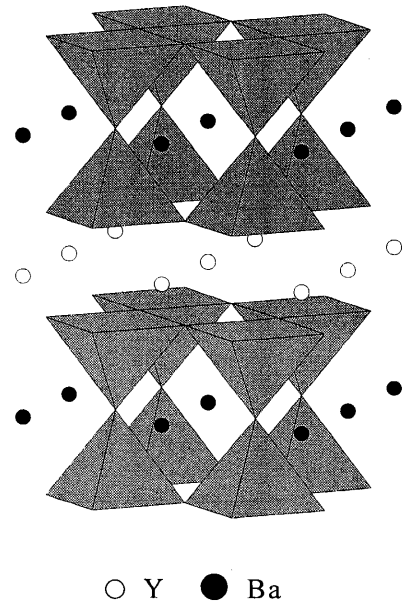
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ の基本構造は酸素欠損型ペロフスカイト構造であり、この相の定比組成である $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ の結晶構造を図 1 に示す。Y 原子と Ba 原子が c 軸方向に整列しており、すべての Co イオンは CoO_5 の正方ピラミッド型配位をとっている。この正方ピラミッドが角共有することにより二次元的な二重層を形成する。

この構造の興味深い点は、一つには Y 層は二枚の CoO_2 面に挟まれており、YBCO とよく似た CoO_2 -Y- CoO_2 ブロック層が存在するという点。もう一つは、Co イオン結晶学的サイトは一つしかないにもかかわらず、Co イオンの原子価は Co^{2+} 、 Co^{3+} の混合原子価状態であるという不均衡な状態にあるということである。

図 2 に $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ の磁化と抵抗の温度変化を示す。磁化-温度曲線には、350 K と 220 K に異常が見られる。その後、T. Vogt らによって、350 K において常磁性-反強磁性転移が起こり、同時に結晶構造は正方晶から斜方晶へと転移し、さらに 220 K で電荷整列が生じ、それと同時に Co のスピン状態も変化すると報告されている。

最近の我々の研究により、常磁性-反強磁性転移と正方晶-斜方晶転移は独立であることを確認した。さらに、220 K の電荷整列と同時に相分離現象を観測した。電荷整列に伴うマイクロなレベルでの相分離はこれまでに報告されているが、粉末 X 線回折により観測できるほどのマクロなレベルでの相分離の観測は本研究が初めてである。

この組成の酸素不定比性は、Y 層上に存在する酸素サイトの占有率の変化に起因し、この点が



○ Y ● Ba
図 1. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ の構造

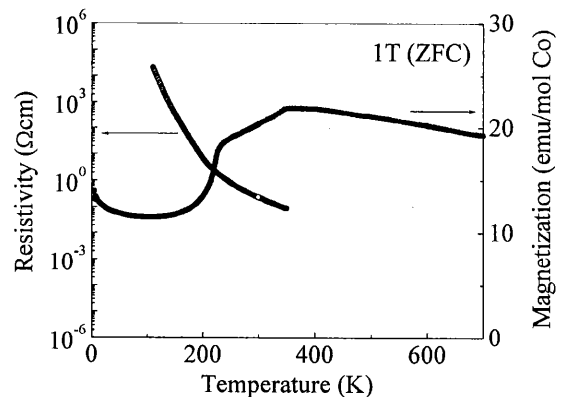


図 2. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ の磁化と抵抗の温度変化

YBCO と異なるところである。この組成領域においては、酸素原子の整列に起因する長周期構造は観測されなかったが、酸素量が増加すると、以下に示すように、長周期構造が現れる。

0.25 ≤ x ≤ 0.44

この組成領域では、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ の結晶構造は室温では正方晶であり、 $3 \times 3 \times 1$ の長周期構造を持つ。この相の定比組成は、 $x = 4/9 = 0.44$ である。図 3 は Y 層での酸素配列を示したもので、図に示した二種類の長周期構造が考えられる。この図では Y 原子は省略されている。Rietveld 解析の結果では、モデル(a)の可能性が高い。

図 4 に $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ の磁化と抵抗の温度変化を示す。260 K で常磁性-弱強磁性転移を起こし、190 K における磁化曲線により、この弱強磁性はスピンのキャントに起因しているものと考えられる。190 K では、弱強磁性-反強磁性転移を起こす。190 K で抵抗に異常が見られるが、それ以外の温度では抵抗に異常は観測されない。定比組成からずれると、各磁気転移は不鮮明になる。

0.50 ≤ x ≤ 0.52

この組成領域では、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ の結晶構造は、斜方晶であり、 $2 \times 1 \times 1$ の長周期構造を持つ (図 5)。この長周期構造は本研究により始めて見出された。 $2 \times 1 \times 1$ 長周期構造は、Y 層上の酸素原子が b 軸方向に一次元鎖を作り、その一次元鎖が a 軸方向に規則的に現われることにより得られる。この構造の定比組成は、 $x = 0.50$ である。Co イオンの平均原子価は $3+$ であるにもかかわらず、 CoO_6 の八面体と CoO_5 の正方ピラミッドが $1:1$ の比で存在する。この事実は $x = 0.00$ の場合とは対照的で興味深い。

図 6 に $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ の磁化と抵抗の温度変化を示す。 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ は、297 K で金属-絶縁体転移を起こす。抵抗は二桁近く変化し、転移とともに格

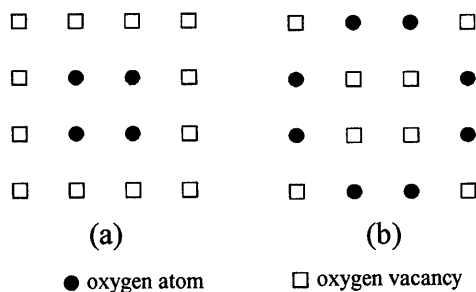


図 3

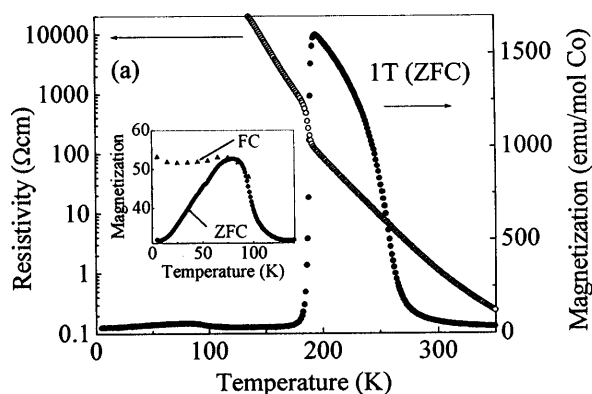


図 4. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ の磁化と抵抗の温度変化

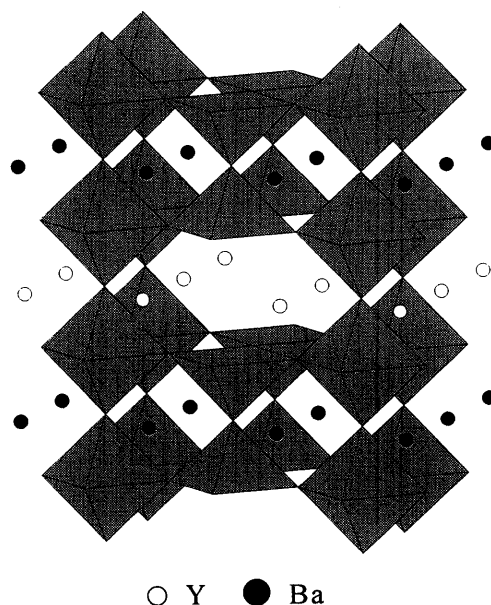


図 5. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ の構造

子定数が大きく変化する。金属-絶縁体転移温度のすぐ下の 290 K で常磁性-弱強磁性転移を起こす。270 K で弱強磁性-反強磁性転移を起こし、抵抗にも異常が見られる。5 K の磁化曲線は通常反強磁性的振舞いを示す。

磁化の挙動は、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ のものと類似していることがわかる。しかし、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.44}$ は $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ と異なり金属-絶縁体転移を起こさず、高温でも半導体のままである。

$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ における金属的振舞いには、

キャリア濃度（酸素量 x ）よりも、酸素原子の配列（長周期構造）が重要であると考えられる。

$0.45 \leq x \leq 0.49$ の酸素量を持つ試料は、 $2 \times 1 \times 1$ 、 $3 \times 3 \times 1$ の二相が共存していて、単相の試料は得られなかった。

230 K から 270 K の温度領域では負の磁気抵抗効果が観測される。この磁気抵抗効果は、磁場により、反強磁性状態から弱強磁性状態への転移が誘起されたためである。また、290 K から 297 K の間では正の磁気抵抗効果が観測される。これは、磁場により常磁性状態が、弱強磁性状態へと変化したためである。

以上をまとめると、 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ には酸素組成の異なる、三つの相が存在する。 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.00}$ においては、本研究により初めて電荷整列に伴うマクロなレベルでの相分離という非常に興味深い現象を観測した。 $2 \times 1 \times 1$ の長周期構造を持つ相で、金属-絶縁体転移、磁気抵抗効果といった興味深い物性を観測した。

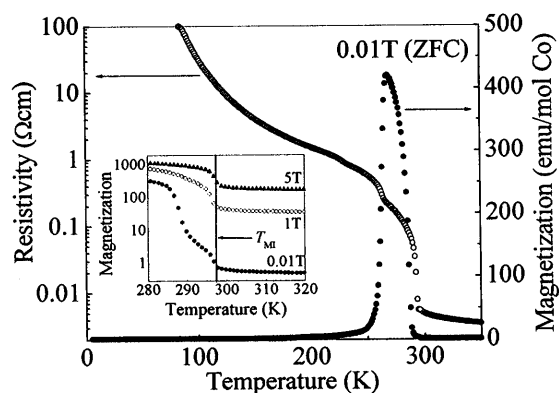


図 6. $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.50}$ の磁化と抵抗の温度変化