

Ce 置換した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導特性

H16年度入学 45番 藤代研究室 三上 真詩子

1. 序論

これまでに発見されている高温超伝導体は、主に銅酸化物で、ほぼ例外なく層状の結晶構造を持つ。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、ペロブスカイト型構造と岩塩構造が層状に積み重なった構造をしている。また、転移温度 T_c は最高で 40K を示す。La サイトに置換された Sr^{2+} イオンは La^{3+} イオンよりも大きく、CuO 面の歪みをもたらす。この歪みの原因は斜方晶から正方晶への構造相転移である。 $\text{La}^{3+}(1.216 \text{ \AA})$ を $\text{Ce}^{4+}(1.12 \text{ \AA})$ で置換することによって CuO 面の歪みが小さくなることが報告されているが、 $\text{Sr}(1.31 \text{ \AA})$ は +2 価、Ce は +4 価で置換されるので、キャリアドーピングは単純ではない。一方、CuO 面の歪みは磁束系相転移にも影響すると考えられる！また、磁束系相転移はキャリアドーピング量に敏感である。そこで、本研究では、Ce 置換量と臨界温度 T_c の関係を詳細に調べ、Sr 及び Ce を同時置換したときのキャリアドーピングに対する知見を得ることを目的とする。

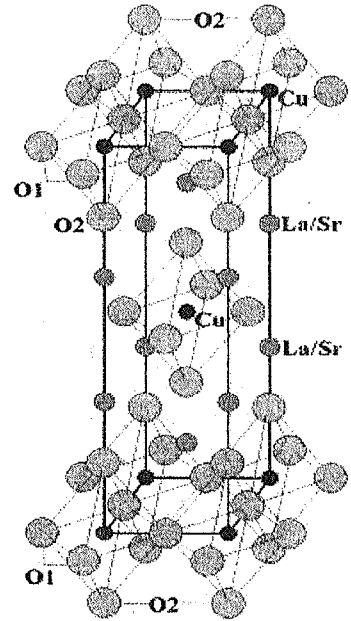


図 1 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造

2. 実験

(1) 試料作製

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 試料は固相反応法を用いて作製した。目的の組成となるように原料粉を秤量し、乳鉢で 30 分間混合した後、空气中 900°C で 12 時間仮焼きを行った。仮焼き粉を粉碎し混合した後、ペレット状に成形したものを空气中 1150°C で 48 時間焼結を行った。焼結後の試料を短冊状に切り出し、酸素中 850°C で 24 時間アニールを行った。

(2) 測定方法

電気抵抗率の測定は、直流四端子法により、10K~300K の温度範囲で行った。また、本焼結後に X 線回折を行い、不純物相の有無と、Ce 置換の確認を行った。

3. 実験結果と考察

図 2 に最適ドーピングの $x=0.15$ において Ce 置換量 y に対する電気抵抗率の温度依存性を示す。Ce 置換していない $y=0$ では、 $T_{c \text{ zero}}$ は 34.5K を示した。Ce を置換した $y=0.01, 0.05, 0.1$ では、 $T_{c \text{ zero}}$ はそれぞれ $29.5, 29.5, 28\text{K}$ となり、 $y=0$ の $T_{c \text{ zero}}$ よりも低い温度となった。これらのことから、Ce を置換し

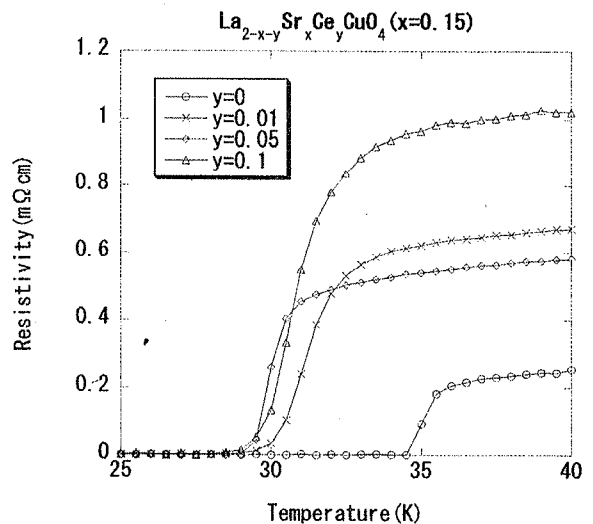


図 2 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ ($x=0.15$) の電気抵抗率の温度依存性

ていくと、 T_c が下がることがわかる。また、アンダードープの $x=0.12$, 0.1 でも同様に、Ce を置換していくと Ce 置換されていないものよりも T_c が低温となった。

図 3 に $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ の粉末 X 線回折の結果を示す。指数は高温正方晶相におけるものである。どちらも同じく単一相になっているように見えるが、 $\text{La}_{1.80}\text{Sr}_{0.15}\text{Ce}_{0.05}\text{CuO}_4$ では、 $2\theta = 28, 46^\circ$ 付近で不純物ピークが見られた。

図 4 に $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の(004)面付近の X 線回折のパターンを示す。 $y=0.01$ では単一相であるが、 $y=0.05$, 0.1 では $2\theta = 27.8^\circ$ 付近に不純物ピーク(図中矢印)が表れている。これらのことから、Ce が置換される量には限界(1%程度が上限)があり、 y の増加とともに不純物相が増大することがわかった。不純物相が何であるかは現在調査中である。

図 5 には、Sr 濃度 x に対する臨界温度 T_c の関係の測定結果を示す。図中の括弧内の数字は、 $y=0$ の場合の、その転移温度で相当するキャリア量を示す。またそのキャリア量は、過去の報告(H.Takagi, et al., PRB40,2254(1989))を参考に Sr 濃度から見積もった。

全ての結果で、Sr 濃度が最適ドープの $x=0.15$ 付近の方がより高い T_c となっている。

4. まとめ

本研究では $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の試料を作製し、Ce 置換量と臨界温度 T_c の関係を調べた。

電気抵抗率の結果から、Ce 置換量の増加とともに臨界温度 T_c が低くなることが確認された。Ce 置換されることで、キャリア量が最適ドープ値から、より離れるからであると考えられる。X 線回折の結果から、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の Ce 置換のできる量には限界があり、1%までは置換するが、5%は置換しない。限界値よりも過剰の Ce を置換すると不純物相が現れ、置換量が増加とともに不純物相が増大することが確認された。

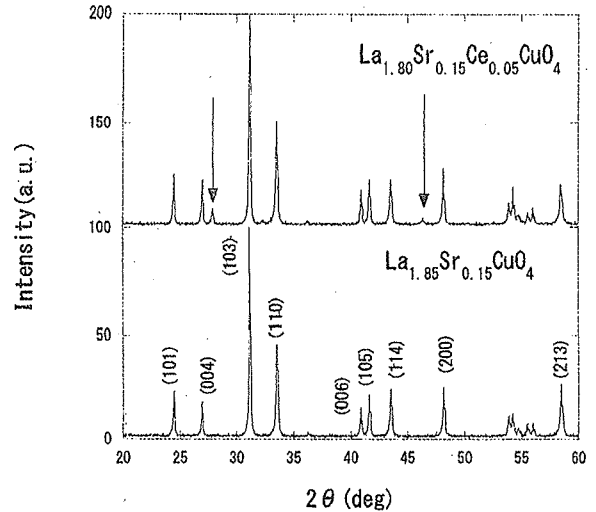


図 3 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の X 線回折パターン ($x=0.15, y=0, 0.05$ の場合)

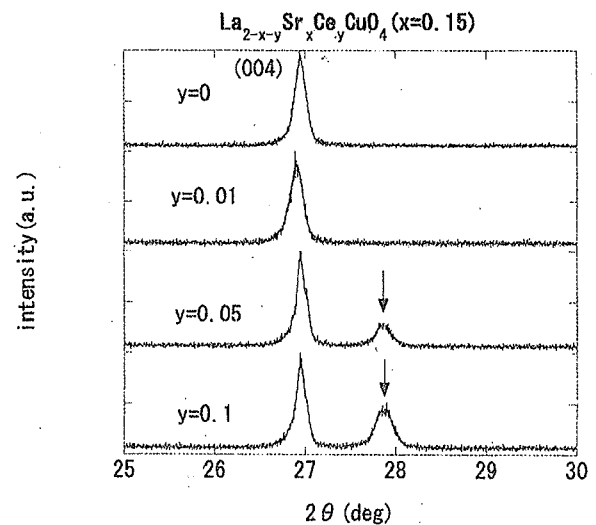


図 4 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の X 線回折パターン ($25 \leq 2\theta \leq 30$)

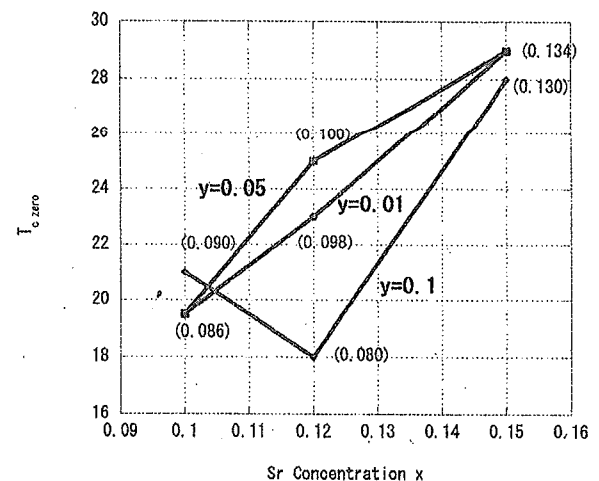


図 5 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の Sr 濃度 x に対する T_c の関係