

La_{2-x}Sr_xCuO₄ 超伝導体の La サイトの Ce 置換効果に関する研究

平成 17 年度入学 7 番 藤代研究室 大畑量子

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体の一つである La₂14 系では、+2 価の Ba イオンや Sr イオンを母物質 La₂CuO₄ の La サイトに置換することで超伝導性を示すようになる。La_{2-x}Sr_xCuO₄(LSCO)においては、Sr 濃度の増加に伴ってホール濃度が増加し、反強磁性状態から超伝導状態、通常の金属状態まで変化する。

またこの系では、Sr 濃度によって結晶構造が変化することが知られている。図 1 の相図に示されるように、La₂CuO₄は、高温では正方晶であるが 540K 付近で斜方晶へと構造相転移する。Sr 濃度の増加とともに、この構造相転移温度は単調に減少し、x=0.2 以上では構造相転移は起こらず低温においても正方晶となる。一方、Sr 濃度 x=0~0.3 付近を詳細に示した図 2 から分かるように、この系には超伝導転移温度 T_cが落ち込む点が存在する。この T_cの減少は、Sr 濃度 x=0.115(x=1/8)付近で斜方晶から低温正方晶への構造相転移による電子秩序の乱れが関係しており、1/8 問題と呼ばれる。

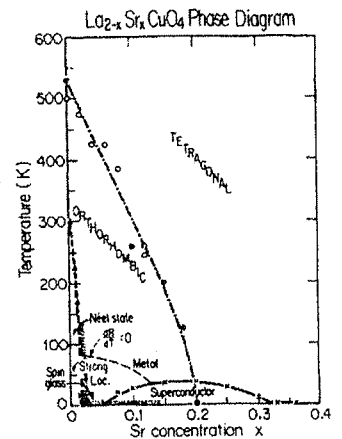


図 1 LSCO の相図

PHYSICAL REVIEW B46
14034(1992) B.Keimer et al.

LSCO では、正方晶から斜方晶への構造相転移に伴い超伝導を担う CuO₂ 面が歪むことが知られており、この CuO₂ 面の歪みは超伝導性に影響を与えていると考えられる。LSCO の真の姿を観測するためには、CuO₂ 面の平坦化が必要であると考えられる。これまでの報告例(PHYSICAL REVIEW LETTERS 76 1348 (1996) B.Dabrowski et al.)から、Sr 置換量の増加とともに CuO₂ 面の平坦性は向上することが知られている。しかし、Sr 置換は同時にキャリアドープを伴う。そこで本研究では、CuO₂ 面の平坦化とキャリアドープの制御を同時に行う目的で、LSCO に+4 価の Ce イオンを同時置換した La_{2-x-y}Sr_xCe_yCuO₄(LSCCO)の多結晶試料を作製し、その超伝導性を評価した。

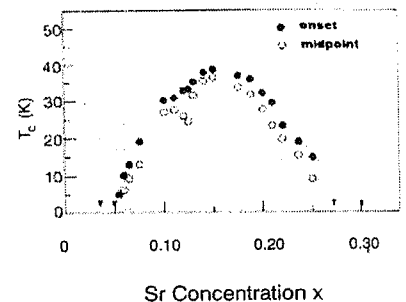


図 2 Sr 濃度 x と T_c の関係

PHYSICAL REVIEW B40 NUMBER4
(1989) H.Takagi et al.

2. 試料の作製方法

La_{2-x}Sr_xCuO₄ 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、自動乳鉢で 30 分間混合した後、空气中 900℃で 24 時間仮焼きを行った。仮焼きした粉を粉碎・混合したものをダイスに入れ、一軸プレス機を用いてペレット状に加圧・成形し、空气中 1150℃で 72 時間本焼結を行った。焼結後の試料を短冊状に切り出し、酸素中 800℃で 24 時間アニールし、測定試料とした。

3. 実験方法

粉末 X 線回折法を用いて、不純物相の有無の確認と Ce 置換の確認を行った。電気抵抗率の測定は、直流四端子法を用いて 10~300K の温度範囲で行った。また、熱膨張はストレインゲージ法を用いて 20~400K の温度範囲で測定した。

4. 実験結果および考察

図 3 に、LSCCO 多結晶試料(x=0.15)における(101)面、(004)面付近の X 線回折パターンを示す。Ce 置換量 y=0.02 では回折角 27.8° 付近において Ce₆O₁₁ の不純物相が現われることが分かる。よって、Ce は y=0.01 までは置換するが、y ≥ 0.02 では不純物が排出されることが分かった。

LSCCO($y=0.01$)試料の電気抵抗率測定結果を図4に示す。Ce置換したLSCCO試料では $x=0.180$ の時に最高の超伝導転移温度 T_c を示すことが分かった。ここで T_c は $\rho(T)=0$ となる温度で定義した。これは、オーバードープ領域にあったホール濃度がCe置換によって最適ドープ量に近づいたためと考えられる。さらにこれらのLSCCO試料と、Ce置換をしていないLSCO試料の電気抵抗率測定結果をもとに、 T_c のSr濃度依存性をCe置換量 $y=0$ と $y=0.01$ について図5に示す。LSCO試料では1/8問題に相当すると思われる超伝導性の抑制(dip)が $x=0.105$ 付近で見られるが、これは図2の文献値とはわずかに異なる結果となった。LSCCO試料では $x=0.120$ 付近に同じようなdipが見られた。dipの移動幅は、Ce置換量とほぼ矛盾しない結果であった。一方、今回の実験では T_c のピークがLSCOの最適ドープ値であるSr濃度 $x=0.150$ から、LSCCOでは $x=0.180$ へ大幅に移動し、dipの移動幅とは大きく異なった。このことについては、今後さらに詳しく測定を行い検討していく必要がある。

Sr濃度 $x=0.090\sim 0.180$ の組成におけるLSCO試料の熱膨張測定の結果を図6に示す。図中の矢印は、熱膨張の温度依存性の傾きに変化が現れる点である。この図より、Sr濃度が高くなるに従って、熱膨張の異常な点は低温側に移動することが分かった。この結果と図1の相図を比較すると、熱膨張に異常が見られたときの温度はLSCOの構造相転移温度とほぼ一致した。LSCCO試料の熱膨張測定においても同様の熱膨張の異常な点が見られたが、その時の温度はLSCOの結果とほぼ一致しており、相転移温度に対してCe置換量 $y=0.01$ ではほぼ影響がないことが分かった。つまりCe置換はキャリアドープ制御のみに効果があると考えられる。

5. まとめ

本研究では、LSCOにSrとCeを同時置換した $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ (LSCCO)の多結晶試料を作製し、Ce置換効果と超伝導性を検討するために、粉末X線回折、電気抵抗率、熱膨張の測定をした。

LSCCO多結晶試料のX線回折の結果より、Ce置換量 $y \geq 0.02$ では不純物である Ce_6O_{11} 化合物が排出されることが分かった。また電気抵抗率の測定結果から作成した T_c -(x, y)相図から、Ce置換によって T_c - x 曲線が右側にシフトすることが分かった。つまりCeを置換することによって、ほぼ仕込み量に相当するホール濃度が減少することが分かった。さらに熱膨張の測定から、構造相転移温度に対してCe置換量 $y=0.01$ ではほぼ影響がないことが分かった。以上よりLSCOのSrとCeの同時置換は、 CuO_2 面の平坦化とキャリアドープ制御を同時に行い、超伝導性を向上させる効果があるといえる。

今後の課題としては、Ceが結晶構造自体にどのような影響を与えているのかを明らかにするため、Ce置換量 $y \geq 0.02$ のLSCCO試料を作製し、その諸物性を評価することが求められる。しかしCe置換量 $y \geq 0.02$ で不純物の Ce_6O_{11} 化合物が現われることから、Ceがそれ以上置換されない可能性があるため、Ce置換試料の作製条件をさらに検討する必要がある。

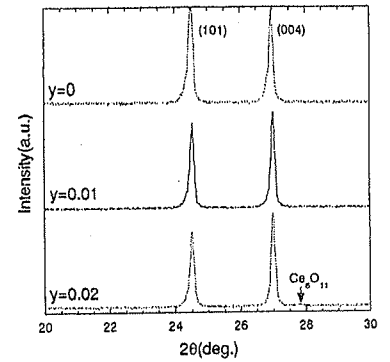


図3 LSCCOのX線回折パターン
($20 \leq 2\theta \leq 30$)

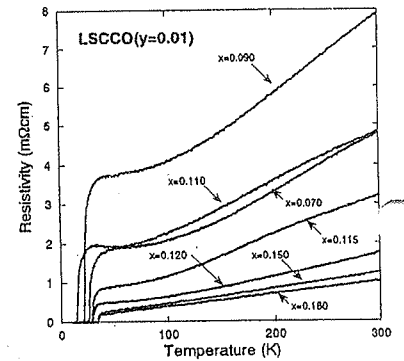


図4 電気抵抗率の温度依存性

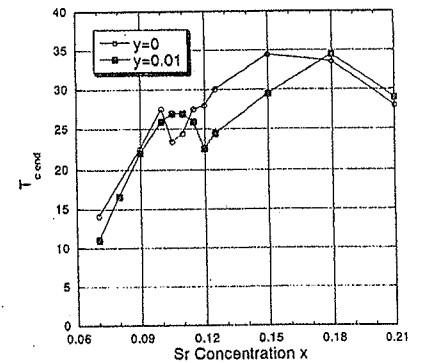


図5 $T_{c\text{end}}$ とSr濃度の関係

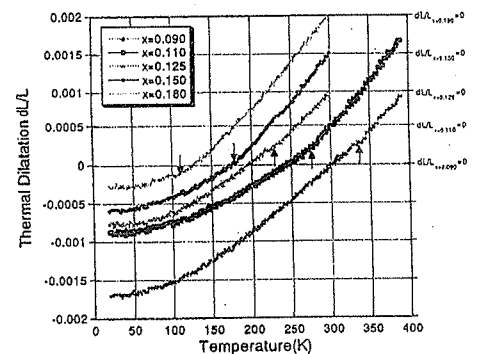


図6 各組成における熱膨張の温度依存性 ($y=0$)