

La_{2-x}ySr_xCe_yCuO₄ 超伝導体の単結晶成長と Ce 置換効果

材料物性工学専攻 博士前期課程 23207008 藤代研究室 今野 友貴

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体 La214 系 La_{2-x}M_xCuO₄ (M=Sr, Ca) において母物質である La₂CuO₄ は反強磁性を示すが、この La サイトに Sr²⁺ や Ba²⁺ を置換し、キャリアをドーピングすることによって超伝導を示すようになる。またこの系では、Sr 置換量によって構造が変化することが知られている。La₂CuO₄ では 540K 以下では斜方晶構造(LTO)に歪んでいるが、Sr 置換量の増加により斜方晶(LTO)への構造相転移温度は単調に減少し、約 x=0.2 以上では極低温まで正方晶(HTT)が安定となる。LSCO ではこの高温の正方晶から低温の斜方晶に構造相転移するに伴い、CuO₂ 面が歪むことが知られている。CuO₂ 面の歪みは Cu-O-Cu の結合角の 180° からのずれで定義できる。La_{2-x}M_xCuO₄ (M=Sr, Ca) において 10K での Cu-O-Cu 結合角と Sr 濃度(Ca 濃度)の関係を図 1 に示す。これからわかるように Sr 濃度(Ca 濃度)の増加とともに Cu-O-Cu 結合角が 180° に近付いており、CuO₂ 面の歪みが緩和されていることが

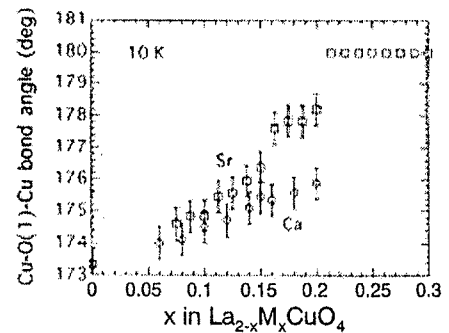


図 1. Sr 濃度(Ca 濃度)と Cu-O-Cu 結合角の関係

PHYSICAL REVIEW LETTERS 76
1348(1996) B. Dabrowski et al.

分かる。磁束状態に目を向けると、CuO₂ 面が比較的平坦である YBa₂Cu₃O_{7-δ} や Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} では磁束格子融解相転移(1次相転移)が観測しやすく報告例も多いが LSCO では非常に少ない。従って、CuO₂ 面の歪みは磁束状態と相関がある可能性がある。図 1 からわかるように CuO₂ 面の歪みは Sr 濃度を増加させることで抑えられる。しかし、Sr 置換はキャリアドーピングを伴う。そこで本研究では、CuO₂ 面の歪みを緩和させ、なおかつ超伝導性の低下をなくすために、Sr と Ce を同時置換した La_{2-x}ySr_xCe_yCuO₄ (LSCCO) の単結晶の育成をし、磁場中電気抵抗測定により磁束状態と CuO₂ 面の歪みの相関に対する知見を得ることを目的とした。また、本研究室では La214 系超伝導体の単結晶育成の条件が確立されていないため、TSFZ (Traveling Solvent Floating-Zone) 法による La214 系超伝導体の単結晶育成条件の確立、さらに、Sr と Ce を同時置換したときのキャリアドーピングの影響を明らかにすることも目的とした。

2. 試料の作製方法

LSCCO 多結晶試料について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 24 時間仮焼きを行った。仮焼き粉を粉碎し、乳鉢でよく混合した後、ペレット状に整形したものを空气中 1150°C で 72 時間焼結を行い、測定用試料とした。LSCCO 単結晶試料については TSFZ 法を用いて育成を行った。

3. 実験方法

試料の構造の評価には粉末 X 線回折法を用いた。LSCCO 多結晶試料においては Ce 置換効果を調べるために、電気抵抗率測定、熱膨張測定を行った。これらの測定は、ヘリウム冷凍機を用い、電気抵抗率測定は 10K~300K、熱膨張測定は 20~400K の範囲で行った。LSCCO 単結晶試料においては磁場中電気抵抗測定を行った。5T までの測定は本研究室の超伝導マグネットを用い、5T より高磁場の測定は東北大学金属材料研究所の 15T 超伝導マグネットを使用して行った。

4. 実験結果と考察

4-1. LSCCO 多結晶試料

固相反応法により作製した LSCCO 多結晶試料(x=0.15)の X 線回折パターンを回折角 20° ~ 30° の範囲で図 2 に示す。この図から LSCCO(x=0.15, y=0.02) では Ce₆O₁₁ の不純物相が現われることから、Ce は置換量 y ≥ 0.02 では全ては置換されず、Ce₆O₁₁ という不純物として排出されるということが分かった。次に、図 3 に T_c の Sr 濃度依存性を Ce 置換量 y=0 と y=0.01 について示す。T_c は ρ=0 となる温度で定義した。y=0 の試料におけるドーピング量が最適な Sr 濃度は良く知られているように x=0.15 であった。

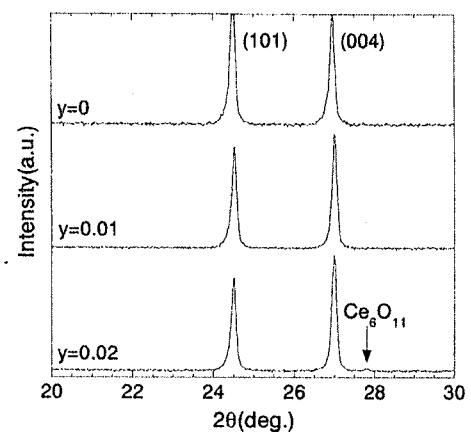


図 2. LSCCO(x=0.15)の X 線回折パターン

$y=0.01$ の試料では $x=0.18$ の試料において T_c が最大となった。このことから、Ce を置換すると電子が注入され、ホール濃度が減少することが分かる。また、 $y=0$ の試料で観測された $x=0.105$ 付近での dip は良く知られた 1/8 問題に起因するものであると考えられるが、報告されている LSCO における 1/8 問題は Sr 濃度 $x=0.115$ であるため、その報告とは一致しなかった。また、 $y=0.01$ の試料においては同様の dip が $x=0.12$ 付近にあることが分かる。 $y=0.01$ の場合、ホール量としては約 $p=0.10$ となるので $y=0$ の試料 ($p=0.105$) とほぼ同じホール量において dip が存在していると考えられる。よって、Ce は $y=0.01$ 仕込んだ場合は全て置換されているのではないかと考えられる。しかし、 T_c が最大となる Sr 濃度は Ce 量 $y=0$ と $y=0.01$ とでホール濃度 $p=0.03$ 分シフトしている。Ce 置換量 $y=0.01$ ではこのシフトの幅は理論上ありえない。よって、 $x=0.15, x=0.18$ の試料の T_c は再検討していく必要があると考えられる。

4.2. LSCCO 単結晶試料

TSFZ 法によって LSCCO の単結晶の育成を行った。まず育成条件を確立し、安定した育成を行えることが第一であるので、最も育成が容易である Ce を置換していない LSCO ($x=0.15$) の単結晶育成から始めた。条件として初めは空气中で育成を行ったが安定した成長が行えなかった。これは CuO が蒸発することによって石英管が曇ってしまうことと、熔融帯にバブルが発生し熔融帯が不安定になることが大きな原因であった。従って、この CuO の蒸発を抑え、なおかつバブルを抑えるために酸素圧 4atm で育成を行ったところ安定した成長が行えるようになった。成長後は、背面反射ラウエ法によりラウエ写真を撮り、単結晶であることが確認された結晶棒から短冊状試料を切り出し、酸素中 800°C で 168h 熱処理を行った。測定した単結晶は $x=0.15, y=0.01$ 、 $x=0.15, y=0.02$ の 2 つの組成であった。LSCCO ($x=0.15, y=0.02$) における磁場を ab 面に平行に印加した場合の電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ を図 4 に示す。

$\mu_0 H = 9T \sim 13T$ において $\rho(T)$ に磁束格子融解相転移 (1 次相転移) を反映したとびが観測された。次に磁場を c 軸に平行に印加した場合の電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ を図 5 に示す。

$\mu_0 H = 1T$ において $\rho(T)$ に 1 次相転移を反映したとびが観測された。よって、ホール濃度 $p=0.13$ である LSCO ($x=0.13$) より、同じホール濃度の LSCCO ($x=0.15, y=0.02$) のほうが CuO₂ 面の平坦性が良くなったことで磁束配置の自由度が向上し、1 次相転移が観測されるようになったのではないかと考えられる。

5. まとめ

Ce 置換とキャリアドーピングの関係を明らかにする、La214 系超伝導体の単結晶育成の条件確立、磁束状態と CuO₂ 面の歪みの相関に対する知見を得るという 3 つのことを目的として研究を行った。粉末 X 線回折により、Ce は Ce 置換量 $y \geq 0.02$ では全ては置換されず、Ce₆O₁₁ という不純物として排出されることが分かった。また電気抵抗率測定の結果から、1/8 問題に起因する T_c の Sr 濃度依存性の dip が Ce 置換量 $y=0$ の試料では $x=0.105$ 付近、Ce 置換量 $y=0.01$ の試料では $x=0.12$ 付近で観測された。これより Ce 置換量 $y=0.01$ では Ce は全て置換していると考えられる。TSFZ 法による単結晶育成においてある程度育成条件を確立することができた。得られた $x=0.15, y=0.02$ の単結晶試料に対して磁場中電気抵抗測定を行った結果、電気抵抗率の温度依存性 $\rho(T)$ に 1 次相転移を反映したとびが観測された。このことから、ホール濃度 $p=0.13$ である LSCO ($x=0.13$) より、同じホール濃度の LSCCO ($x=0.15, y=0.02$) のほうが CuO₂ 面の平坦性が良くなったことが磁束配置の自由度を向上させ、1 次相転移が観測されるようになったのではないかと考えられる。

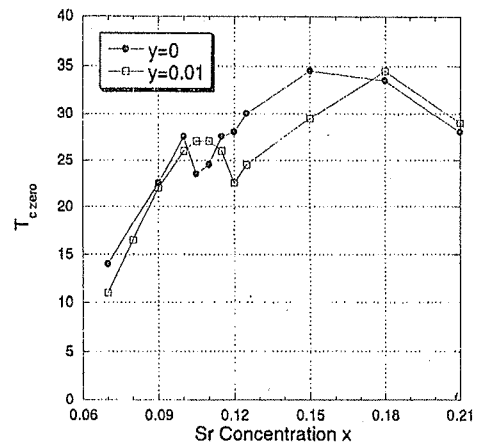


図 3. LSCCO の $T_{c,zero}$ の Sr 濃度依存性

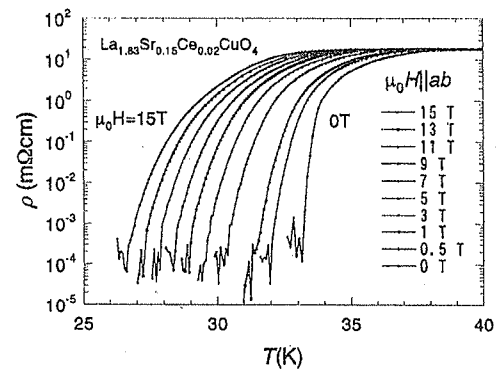


図 4. LSCCO ($x=0.15, y=0.02$) 単結晶における磁場中電気抵抗率の温度依存性 ($H//ab$ -plane)

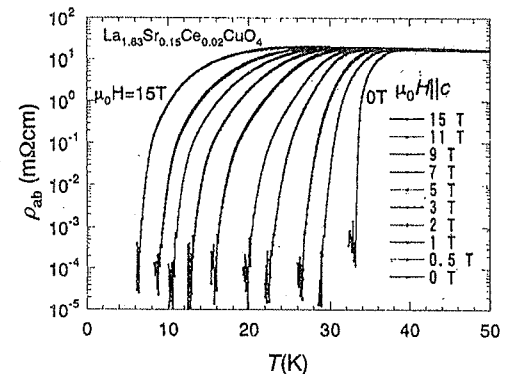


図 5. LSCCO ($x=0.15, y=0.02$) 単結晶における磁場中電気抵抗率の温度依存性 ($H//c$ -axis)