

# La214 系超伝導体の La サイトの Ce、Tb 置換効果

平成 18 年度入学 29 番 藤代研究室 高橋 良

## 1,はじめに

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  は反強磁性絶縁体であるが、この  $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Ba}^{2+}$  や  $\text{Sr}^{2+}$  で置換した場合はホールドープ型高温超伝導体、 $\text{Ce}^{4+}$  で置換した場合は電子ドープ型高温超伝導体になるということが分かっている。 $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換した  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) に関しては、 $0.06 < x < 0.25$  の範囲で超伝導特性を示す。最適ドープとなる  $x=0.15$  を境界に、 $x < 0.15$  ではアンダードープ、 $x > 0.15$  でオーバードープとなる。また、LSCO は構造相転移温度  $T_{d1}$  以下で正方晶から斜方晶へ構造相転移する。 $T_{d1}$  は Sr 置換量  $x$  に依存し、 $x$  の増加により単調に減少し、 $x > 0.2$  では極低温まで正方晶が安定となる。この構造相転移の際に  $\text{Cu-O-Cu}$  結合角  $\alpha$  が  $\alpha=180$  からずれて  $\text{CuO}_2$  面の平坦性は低下する。図 1 に Sr 濃度と  $\text{Cu-O-Cu}$  結合角の関係の報告結果を示す(1)。

そこで本研究室では、 $\text{CuO}_2$  面の平坦化とキャリア制御を同時に行うことを目的に、これまでに  $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{Ce}^{4+}$  を同時置換した  $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_4$  (LSCCO) の電気抵抗率  $\rho$  を測定し、超伝導転移温度  $T_c$  と Ce 置換量の関係を調べてきた。Ce 置換量  $y \geq 0.02$  では  $\text{Ce}_6\text{O}_{11}$  の不純物相が現れ、単一相が得られなかったので Ce の最大置換量を  $y=0.01$  とした。図 2 に Ce 無置換の LSCO 試料の電気抵抗率測定結果をもとに、LSCCO の  $T_{c, \text{mid}}$  と Sr 濃度の関係を示す、 $y=0$  の  $T_c(x)$  に対して  $y=0.01$  の  $T_{c, \text{mid}}(x)$  が全体的に右側にシフトし、Ce 置換量と dip あるいは最適ドープ値のシフト幅が一致している。従って、Ce 置換によって電子がドープされ、仕込み量に相当するホール濃度が減少することが確認されている。

$\text{La}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Tb}_y\text{CuO}_4$  (LBTCO) では、Tb の平均価数が  $x$  の増加に伴って 3.1( $x=0.060$ )から 3.6( $x=0.260$ )まで増加することが報告されている(2)。本研究では、+3 価と+4 価の混合状態をとり得る Tb と  $\text{Sr}^{2+}$  を同時置換した  $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Tb}_y\text{CuO}_4$  (LSTCO) 試料を作製し、X 線回折測定、電気抵抗率測定から Tb 置換効果を検討した。

## 2,実験

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Tb}_y\text{CuO}_4$  試料は  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  の原料粉から固相反応法で作製した。原料粉を秤量し、自動乳鉢で 60 分間混合した後、空气中  $900^\circ\text{C}$ 、24h で仮焼きを行った。その後、粉砕、混合した粉末をペレット状に形成し、空气中  $1150^\circ\text{C}$ 、72h で本焼結させた後、短冊状に切り出し、酸素中  $800^\circ\text{C}$ 、24h でアニール処理後、測定試料とした。

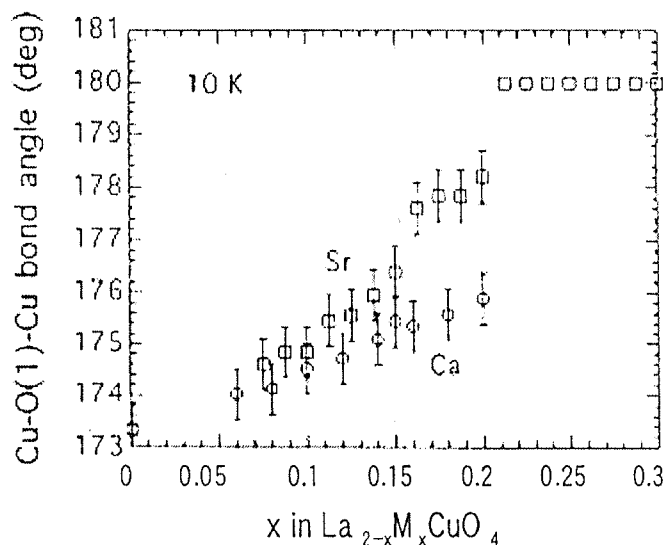


図 1, Sr 濃度と  $\text{Cu-O-Cu}$  結合角の関係 (1)

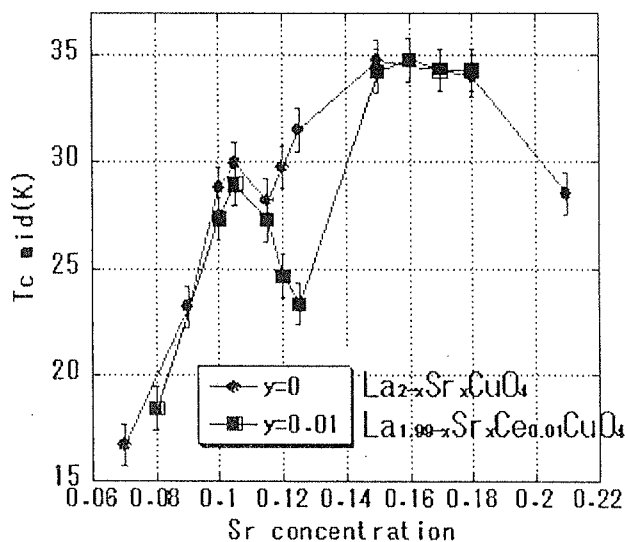


図 2,  $T_{c, \text{mid}}$  と Sr 濃度の関係

### 3. 結果と考察

本研究では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  において、1/8 問題の dip が確認できる  $x=0.115$ 、最適ドーピング値  $x=0.15$  付近の組成において、Tb 置換を行った。 $\text{La}_{2-x}y\text{Sr}_x\text{Tb}_y\text{CuO}_4$  ( $x=0.18$   $y=0\sim 0.05$ ) の X 線回折測定結果から、すべての組成において不純物相はみられず、単相が得られた。図 3 に LSTCO の X 線回折パターン ( $33.0\sim 34.2^\circ$ ) を示す。(110)面の回折ピークにおいて、Tb 置換を行う際、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{4+}$  のイオン半径は  $\text{La}^{3+}$  のイオン半径よりも小さいため、Tb 置換量の増加に伴い、高角度側へシフトしている。従って、La の一部が Tb によって置換されていることを確認した。図 4 に LSTCO ( $x=0.18$   $y=0\sim 0.05$ ) における  $T_{c \text{ mid}}$  の Tb 濃度依存性を示す。Tb が 4 価をとるならば、Tb 濃度の増加に伴い、ホール濃度が減少し、 $T_{c \text{ mid}}$  は上昇するはずであるが、今回の結果では、Tb 濃度が増加するに従い、 $T_{c \text{ mid}}$  は単調に減少している。これは Tb が +4 価をとらず、単に不純物として働いていると考えられる。また、LSTCO ( $x=0.12$   $y=0.005\sim 0.025$ ) は X 線回折測定結果から、すべての組成において不純物相が観測されず、単相が得られた。図 5 上に LSTCO ( $x=0.12$   $y=0.005\sim 0.025$ ) の電気抵抗率測定結果、下に LSTCO における  $T_{c \text{ mid}}$  と Tb 濃度依存性を示す。最低温 10K 付近まで測定したが、 $T_{c \text{ zero}}$  を観測することはできなかったため、転移温度付近の接線を取り  $T_{c \text{ zero}}$  を予測し、 $T_{c \text{ mid}}$  を決定した。 $y=0.005\sim 0.020$  まで  $T_{c \text{ mid}}$  は単調には減少しており、Tb が不純物として働いていると考えられるが、 $y=0.025$  の組成に関しては  $T_{c \text{ mid}}$  が上昇していることから、さらに検討が必要であると考えられる。

### 4. まとめ

本研究では、 $\text{CuO}_2$  面の平坦化とキャリア制御を目的として Ce 置換、Tb 置換効果について調査してきた。Ce 置換に関しては、図 1 に示した電子相図において、ホール濃度が減少し、全体的に右にシフトしており、その移動幅が Ce 置換量と一致している。従って、LSCO の Sr と Ce の同時置換は、 $\text{CuO}_2$  面の平坦化とキャリアドーピング制御を同時に行い、超伝導性を向上させる効果がある。Tb 置換に関しては、X 線回折測定の結果から Tb 濃度  $y=0.05$  まで不純物相は確認されず、置換可能である。 $x=0.18$   $y=0\sim 0.05$ 、 $x=0.12$   $y=0.005\sim 0.020$  までの組成では Tb 濃度の増加に伴い、 $T_{c \text{ mid}}$  が単調に減少している、従って、Tb は 4 価をとり、ホール濃度を減少させる効果はなく、不純物として作用している可能性が高い。しかし、 $x=0.12$   $y=0.025$  の組成において、 $T_{c \text{ mid}}$  が上昇するという結果が得られたため、Tb をさらに置換して、 $T_{c \text{ mid}}$  の挙動を検討する必要がある。

### 参考文献

- (1) B. Dabrowski et al. Phys. Rev. Lett 76 1348 (1996)
- (2) Xiuzeng et al. Department of physics, Faculty of science, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima 724

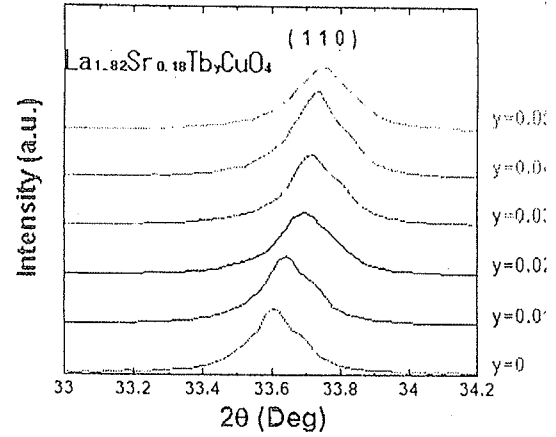


図 3, LSTCO の X 線回折パターン ( $33.0\leq \theta \leq 34.2$ )

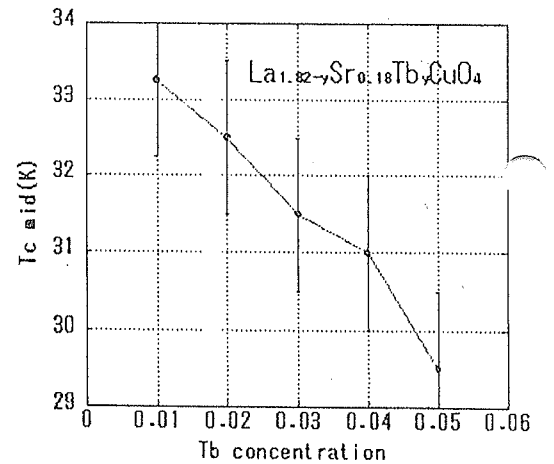


図 4,  $T_{c \text{ mid}}$  と Tb 濃度の関係

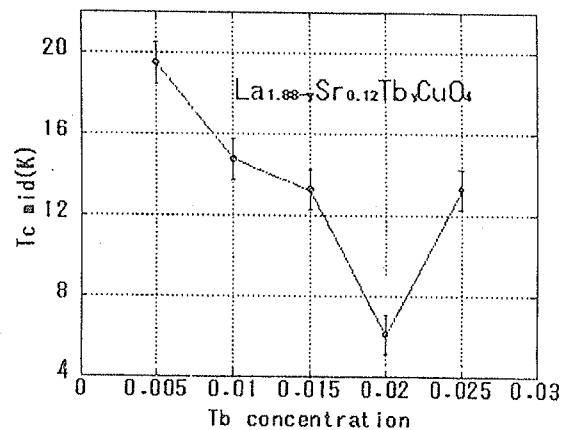
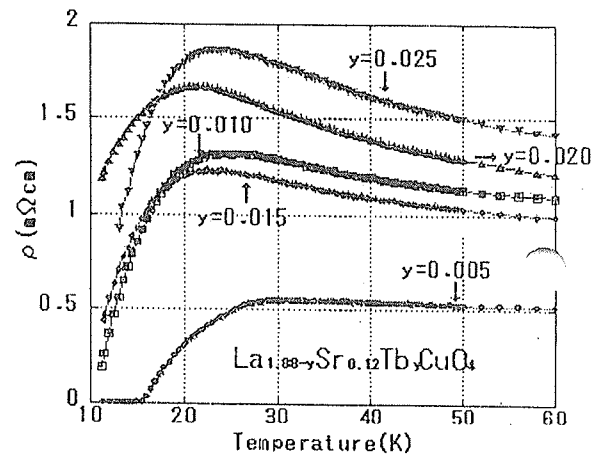


図 5, 上, LSTCO の電気抵抗率  
下,  $T_{c \text{ mid}}$  と Tb 濃度の関係