

酸化物超伝導体 Bi2201 単結晶の育成と超伝導特性

平成 20 年度入学 21208007 藤代研究室 氏家徹

1. 序論

銅酸化物超伝導体である $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) は層状ペロブスカイト構造を持ち、超伝導電流を担う CuO_2 面とブロック層が交互に積層している。キャリアドーピングがない状態では反強磁性絶縁体であるが、過剰酸素量 δ を制御することで CuO_2 面にホールがドーピングされ超伝導体となる。超伝導転移温度 T_C は過剰酸素量 δ に依存し、ドーム型の形状となる。低ドーピング領域の常伝導相にはホールドーピング型超伝導体の特徴である擬ギャップ状態が存在する。擬ギャップは面間電気抵抗率の温度依存性の振舞いを変化させる。面間電気抵抗率は擬ギャップ温度以下で上昇し、 T_C に達すると超伝導転移が起きる。擬ギャップについては超伝導転移の前駆現象であるという考えと、超伝導転移とは独立した現象であるという考えの 2 つの説がある。擬ギャップの形成機構を明らかにすることが、高温超伝導の発現機構の解明に繋がるとして、擬ギャップに関する研究が活発に進められている。擬ギャップは状態密度の減少、スピンギャップを引き起こすと考えられている。また、走査型トンネル分光法から結晶格子の対称性が 4 回対称から 2 回対称へ変化を伴うことが確認されている。磁場中電気抵抗率の角度依存性からも同様の対称性の変化を確認できると期待されているが、現時点では報告されていない。磁場中電気抵抗率の角度依存性を測定するためには単結晶が不可欠である。そこで、本研究では Bi2201 単結晶を育成することを目的として研究を進めた。

2. 実験方法

Bi2201 多結晶は固相反応法により作製した。 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CuO の粉末を Bi : Sr : Cu のモル比が 2.1 : 1.9 : 1 となるように秤量し、自動乳鉢で 1 時間混合し、空气中 24 時間、 800°C で仮焼きをした。その後ペレット状に成形し、空气中 48 時間、 850°C で本焼きした。単結晶は、仮焼きまでは多結晶と同様に行い、その後棒状に成形し、酸素中 48 時間、 860°C で本焼きした。原料棒の密度を上げるために本焼き後の棒にプレメルトを施し、1~2 気圧の酸素中で FZ 法により育成速度 0.50mm/h で単結晶を育成した。育成した単結晶は壁開かせて ab 面を取り出し、測定に使用した。取り出した単結晶のサイズは 2mm 角程度である。単結晶と多結晶の試料はいくつかの条件で熱処理を行った。構造評価は粉末 X 線回折法、ラウエ法、ロックンクカーブ測定を行い、物性評価は電気抵抗率測定、磁化測定を行った。超伝導転移温度 T_C は電気抵抗率の $T_{C\text{onset}}$ と $T_{C\text{zero}}$ の中点 $T_{C\text{mid}}$ から決定した。



図 1. Bi2201 単結晶

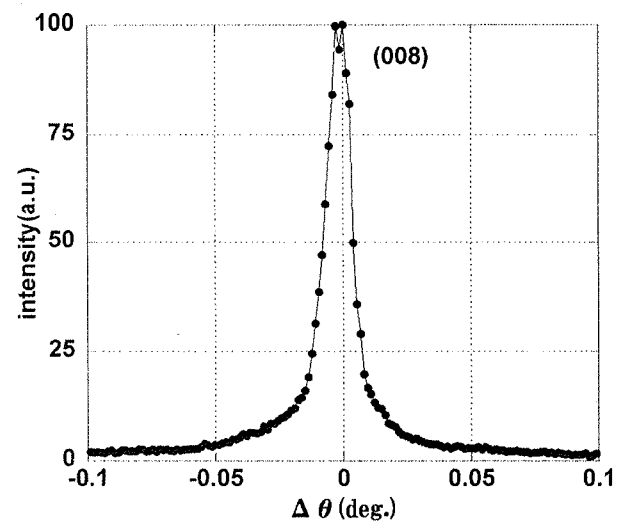


図 2. Bi2201 単結晶のロックンクカーブ

3.結果と考察

図1にFZ法により作製した単結晶の写真を示す。育成は右から左へ進んでおり、3cm程育成した。育成前半には筋が見られ、後半は棒が曲がり、平面が出てきた。結晶の成長は長さ方向にab面、厚さ方向にc軸が伸びる。c軸方向への結晶の成長速度がab面に比べて非常に遅いことが、棒が曲がる原因として考えられる。

図2にBi2201単結晶の(008)面($2\theta=29.3^\circ$)におけるロックンブ測定の結果を示す。この測定は試料の結晶性を評価するために行った。作製した試料の半値幅は 0.012° であり、結晶性が良いことが分かる。また、ラウエ法により4回対称が得られたため、作製した試料が良質な単結晶であることが確認できた。

図3にBi2201単結晶と多結晶の粉末XRDパターンを示す。多結晶では単相のXRDパターンが得られた。単結晶では $2\theta=25^\circ\sim 30^\circ$ の間に不純物ピークが現れた。これは育成過程において $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_{6+\delta}$ から組成が変化し、 $\text{Bi}_{2.3}\text{Sr}_{1.7}\text{CuO}_{6+\delta}$ が混入していると考えられる。この問題を改善するために、空气中育成や、酸素中焼結の原料棒を用いた育成を試みたが、現在までのところどちらの方法でも単相の試料を作製することはできなかった。

図4に単結晶と多結晶の電気抵抗率測定の結果を示す。Ar中48時間、 750°C で熱処理した単結晶試料において $T_{C\text{mid}}=9.4\text{K}$ が得られた。この値は文献値(20K)よりも大幅に低い。 $T_{C\text{mid}}$ が低下した原因としては、単相の単結晶が得られていないこと、熱処理が正しく行われていないことが考えられる。

図5に磁化測定の結果を示す。測定はZFC、印加磁場 $B=0.4\text{mT}$ で行った。多結晶(As-sintered)試料と、Ar中120時間、 500°C で熱処理を行った試料の2つを測定した。磁化は最低温の値で規格化した。どちらの試料も電気抵抗率測定 $T_{C\text{zero}}$ と磁化測定 $T_{C\text{onset}}$ がほぼ一致している。

4.結論

本研究では、擬ギャップについて議論するために必要となるBi2201単結晶の育成と物性評価を行った。FZ法により作製したBi2201単結晶はラウエ法、ロックンブ測定より結晶面が配向した良質な単結晶であることを確認した。粉末X線回折により得られたXRDパターンから多結晶は単相の試料であることを確認できたが、単結晶は不純物が混入していることがわかった。超伝導転移温度 $T_{C\text{mid}}$ は、Ar中120時間、 500°C の熱処理を行った単結晶試料において 9.4K が得られたが、文献値(20K)よりも低い。試料が単相でないことが起因していると考えられる。いくつか改善策を試みたが、単相の単結晶試料を作製することはできなかった。今後は、Pb置換の単結晶の育成を検討している。

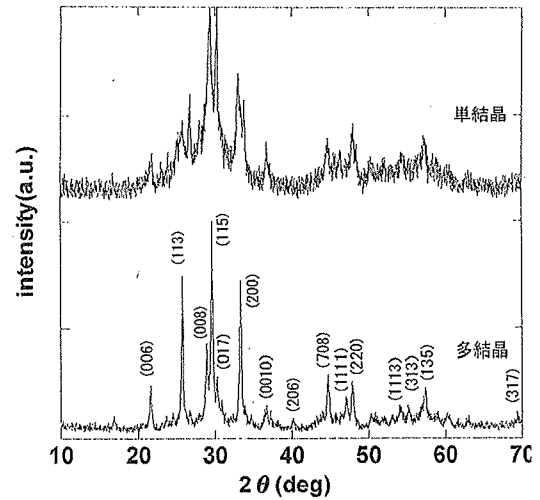


図3. Bi2201の粉末XRDパターン

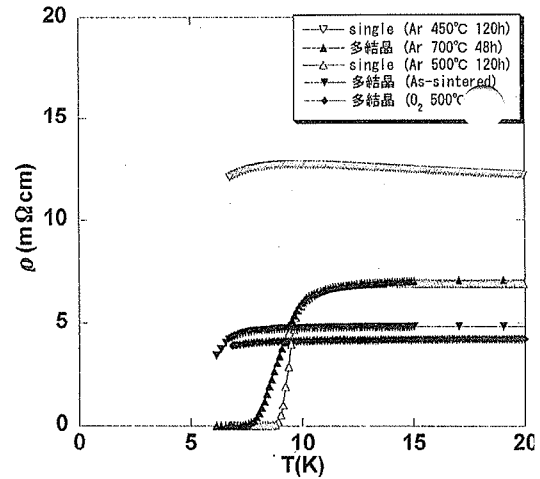


図4. Bi2201の電気抵抗率測定

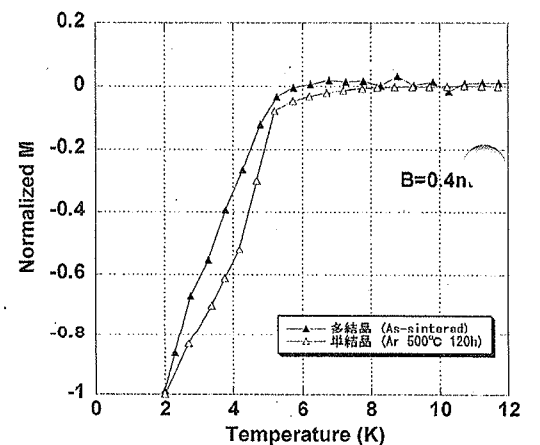


図5. Bi2201の磁化測定