

超伝導物性測定装置を用いた (La_{1-x}Sr_x)₂Cu₁O_{4-δ} 酸化物 超伝導物質の物性測定

内藤 勝之・瀧澤 辰洋・松瀬 丈浩

信州大学繊維学部精密素材工学科数理物理学講座

1. 1 序 文

平成3年度の教育研究特別経費の交付を受けて、超伝導物性測定装置の主要部分である冷却部（クライオスタット）を購入した。本装置で得られる最低温度は約10Kであり、温度制御は常温から手動とプログラム制御により比較的容易に出来るようになっていた。測定部は数理物理学講座研究費の大半を費やして購入し、当初目標にした抵抗と磁化率の多サンプル同時測定が可能になった。抵抗測定は8サンプル同時測定が可能であるが、磁化率測定の場合は4サンプル程度の同時測定が適当のようである。本報告では、本装置の性能を紹介するために、液体窒素温度以下で超伝導転移を示す(La_{1-x}Sr_x)₂Cu₁O_{4-δ} 酸化物超伝導物質を作成し、その電気抵抗と磁化率の測定結果を示す。また、その物質の粉末X線測定と結晶構造解析の結果も報告する。

1. 2 は じ め に

1986年、Bednorz と Müller による論文が^[1]発表されて以来、酸化物高温超伝導物質の探索と、発現機構に関する研究は現在まで非常に多くの研究者により進展されてきている。

なかでも液体窒素温度以上で超伝導転移を示す Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ}^[2] や Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y^[3] の酸化物超伝導体の出現は、実験的研究ばかりでなく、固体物理学の概念の変革を迫るほどの理論的研究の促進がなされている。今日まで進められている実験的、理論的研究からは、高温超伝導の発現機構に対する研究が完成したとは言い難いが、酸化物高温超伝導体の共通点は全て2次元 CuO₂ 面を有していることであり、その層状性と超伝導転移温度との関係は重要なこととして認識されている。

単層 CuO₂ 面を持つ酸化物高温超伝導体の代表例として La₂Cu₁O₄ を母体とする (La_{1-x}Sr_x)₂Cu₁O_{4-δ} がある^{[4][5][6][7][8]}。La₂Cu₁O₄ は K₂NiF₄ 型結晶構造を有し [Cu-O] の電荷は0であり反強磁性を示す酸化物である。この La₂Cu₁O₄ に Sr を添加し [Cu-O] に電荷をドーピングすると 0.02 ≤ x ≤ 0.14 の範囲で (La_{1-x}Sr_x)₂Cu₁O_{4-δ} は超伝導性を示す。さらに x ≥ 0.15 では常伝導性になってしまうことが分かっている。x = 0.075 で T_c が一番高くなり約40Kである。このことはドーピングされる電気量に従って (La_{1-x}Sr_x)₂Cu₁O_{4-δ} が半導体—超伝導体—常伝導体転移を示す物質であることを示している。またホール係数の測定からも興味あるドーピング依存性が存在している。

結晶構造に関しては $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 酸化物超伝導体とは異なり、母体である $La_2Cu_1O_4$ と $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_1O_4$ では面白い変化を示す。 $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_1O_4$ は K_2NiF_4 型正方晶であるが、 $La_2Cu_1O_4$ では ab 面で 45° 方向に変形した斜方晶であることが分かっている。

本報告では $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_1O_{4-\delta}$ サンプルを作成し、上記のような既に知られている実験事実を再確認することを目標にしている。このことは今後の教育、研究の発展に大きく寄与することと思われる。

以下の章で述べられることであるが、ここで特記すべきことは参考文献 [4] などを参考にすると $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_1O_{4-\delta}$ を作成するには非常に精密な作業が必要であるように受け取れるが、実際は $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ と同様比較的容易であったことである。

1. 3 $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_1O_{4-\delta}$ 酸化物超伝導体の作成法

サンプルの材料は La_2O_3 , $SrCO_3$, CuO の粉末 (いずれも純度99.9%以上) を使用した。これらの原料粉末を $(La_{1-x}Sr_x)_2Cu_1O_4$ の組成で Sr の含有量 x の値が $x=0$, 0.01, 0.03, 0.038, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15 になるように秤量し、それぞれエタノールと共に自動乳鉢で2時間程度混合攪拌し、乾燥後 $900^\circ C$ で5時間仮焼きをした。仮焼きされた粉末は粉碎し、攪拌後プレス圧粉してペレット (直径2 cm, 厚さ約0.3 cm) に成形し、次の焼結過程によって作成した。焼結過程は文献 [4] を参考にした。電気炉の温度を室温から $1050^\circ C$ まで10時間で昇温し、50時間保持し焼結した。その後 $500^\circ C$ まで5時間で降温し、50時間保持した後室温まで炉冷して完成させる。 Sr の含有量 $x=0.075$ のサンプルについては焼結温度 $1050^\circ C$ 及び $1000^\circ C$ から急冷したサンプルも作成した。このことは降温過程における Y 系との相違を調べることを主眼としている。すべてのサンプルは大気中で焼結した。

1. 4 電気抵抗, 磁化率測定の結果

電気抵抗はサンプルとしてペレットより $1\text{ cm} \times 0.2\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 程度の大きさに切り出し、電極部には銀ペーストを塗布し超伝導物性測定装置の直流四端子法により測定した。磁化率はサンプルを $0.6\text{ cm} \times 0.4\text{ cm} \times 0.2\text{ cm}$ 程度にペレットより切り出し、本装置の磁化率測定用の二次コイルの中に入れ、相互誘導起電力の変化をロックインアンプで測定した。電気抵抗の温度依存性の測定結果を図-1, 図-2, 図-3, 図-4に示す。図-1は Sr の含有量 $x=0$, 即ち $La_2Cu_1O_4$ と $x=0.01$ 即ち $La_{1.99}Sr_{0.02}Cu_1O_4$ の場合である。この図から分かるように $La_2Cu_1O_4$ は半導体特性の電気抵抗を示しており、極めてわずかなドーピングで金属的特性に転化する。またさらに $x=0$ の場合、以下で示す超伝導転移温度の付近で電気抵抗が変動していることは Sr ドーピングだけが母体 $La_2Cu_1O_4$ を超伝導体に転移させる方法でもないように思われる。図-2は $x=0.03$, 0.038, 0.05, 0.075 の場合であり、同様に図-3は $x=0.075$, 0.1, 0.125, 0.15 の場合である。図-2と図-3には比較のため $x=0.075$ の場合を両方の図にプロットした。以上の測定結果より Sr の含有量 x が0.038程度から0.125程度の範囲では40K以下で超伝導転移をすることが分かる。文献 [4] などからわかるように Sr の添加量 $x=0.075$

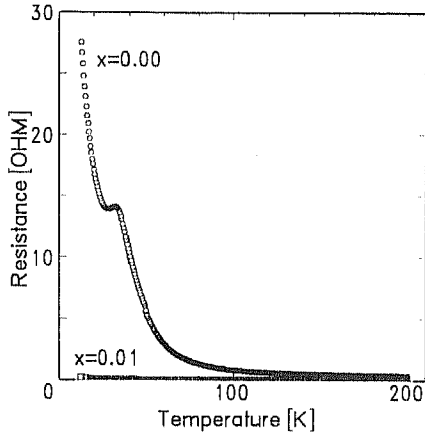


図-1 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の電気抵抗温度依存性
 $x = 0.0, 0.01$

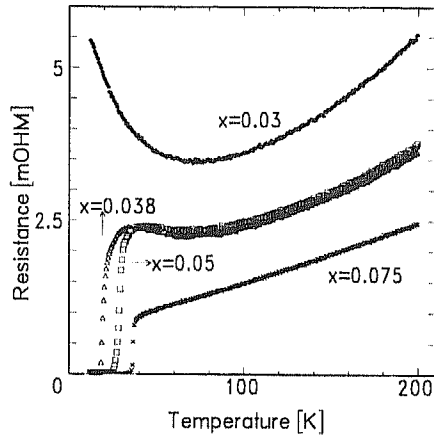


図-2 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の電気抵抗温度依存性
 $x = 0.03, 0.038, 0.05, 0.075$

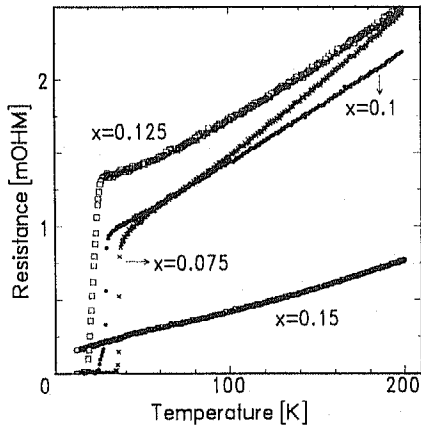


図-3 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の電気抵抗温度依存性
 $x = 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$

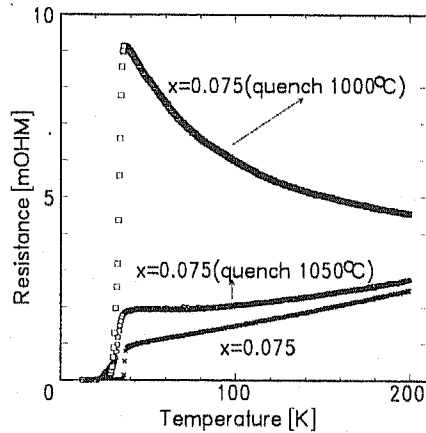


図-4 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の焼結過程の違いによる電気抵抗温度依存性
 $x = 0.075$

程度が一番高い超伝導転移温度を示している。

図-4 は焼結過程の違いによる電気抵抗の特性を表わしている。急冷していないサンプルと1050°Cから急冷したサンプルは40 K付近から200 Kまでは金属的变化を示し40 Kより低い温度で超伝導転移をしている。1000°Cから急冷したサンプルは40 K付近から200 Kまで半導体的な変化を示すが、やはり40 Kより低い温度で超伝導転移をしている。

このことからわかることはY系の場合は高温超伝導を得るには400°C前後で酸素を吸収することが非常に重要な降温過程であったが、 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の場合は酸素の吸着は低温部で行なわれていないようである。ここでは示していないが熱重量分析の実験

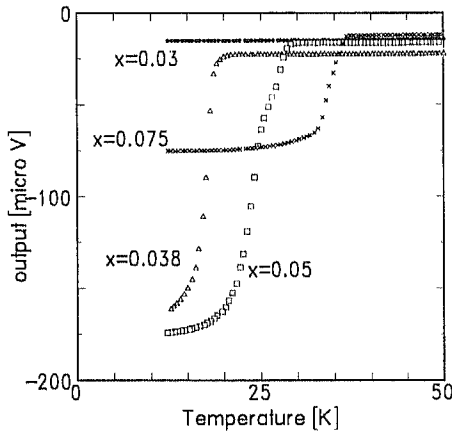


図-5 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の磁化率温度依存性
 $x = 0.03, 0.038, 0.05, 0.075$

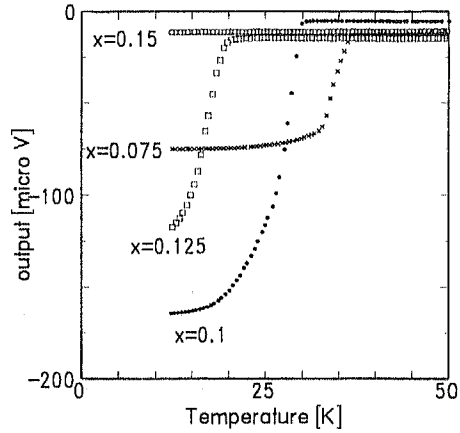


図-6 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の磁化率温度依存性
 $x = 0.075, 0.1, 0.125, 0.15$

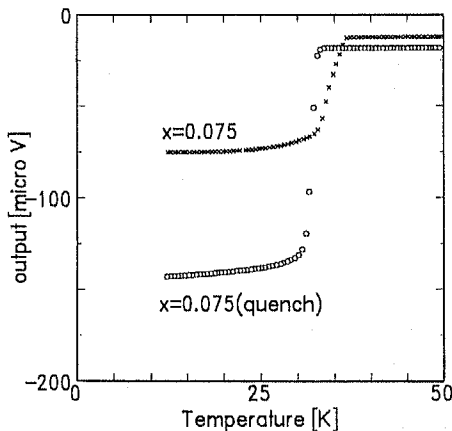


図-7 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の焼結過程の違いによる磁化率温度依存性
 $x = 0.075$

も行ない同様の結論を得ている。図-5, 図-6, 図-7には磁化率実数部の温度依存性の測定結果を示す。図-5は図-2に対応し, 図-6は図-3に対応している。やはり $x = 0.038$ 程度から0.125程度の範囲でマイスナ効果による超伝導転移を示している。図-7は $x = 0.075$ のサンプルを前節で述べた焼結過程で作製した超伝導物質と1050°Cから急冷した物質の特性の違いを示している。急冷していない物質の方が超伝導転移温度 T_c は高い。比較のため図-5, 図-6, 図-7に, それぞれ $x = 0.075$ の場合を規準にしたので重複してそれをプロットしてある。これらの結果から超伝導転移温度 T_c が一番高かったのは,

磁化率の温度依存性の図が示しているように $x = 0.075$ のサンプルであり T_c の onset はおよそ36.2Kであった。図には示していないが, 磁化率虚数部は, 転移点近くで $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ バルクと良く似た振舞いを示した。

以上測定して得られた電気抵抗, 磁化率の温度依存性は参考文献 [4] などの既に発表されている結果と酷似している。従って購入した超伝導物性測定装置は非常に良く機能していると言える。

1. 5 粉末 X 線測定と結晶構造解析の結果

焼結されたサンプルを再粉碎し粉末 X 線回折実験を行ない, 回折パターンを得た。そ

の回折パターンを基にして $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の結晶構造に関する知見を得た。また既に発表されている報告などで結晶構造を予め仮定し、コンピュータを使ったシミュレーションにより実験との比較を行なった。実験はアルミナ乳鉢を用いて試料を良く粉碎しガラス試料台に取りつけ広角ゴニオメーターを用いて $2\theta = 3^\circ$ から $2\theta = 80^\circ$ まで連続的に回折データを採取した。X線は回転陽極(Cu)型発生装置を使用し40kV, 40mAの条件で運転した。X線波長は以下1.5406 Åとして解析した。

電気抵抗率は $x = 0$ 即ち La_2CuO_4 と $x = 0.03$ 以上の場合とで特に低温の時、大きな差が見られるが粉末X線プロファイルにおいても $x = 0.03$ から $x = 0.038$ を境に $2\theta = 30^\circ$ 以上でピークの数に変化が現れる。これは、参考文献 [4] に述べられているようにおよそ $x = 0.038$ 以上で斜方晶から正方晶への転移が起こるためと思われる。 $2\theta = 13.5^\circ$ のピークを(002)面とするとc軸長は約13.2 Åとなるので、さらに $a = 3.8$ Åと仮定し K_2NiF_4 型の原子配置を適用し正方晶としてX線回折シミュレーションを行なった。図-8(a)に $x = 0.075$ の時の実験結果を示し、図-8(b)にシミュレーションの結果を示す。このシミュレーションではLa原子はSr原子のドーピング量を考慮してその占有率を変えている。さらに体心位置にあるLa原子を互いに反発するようにわずかに移動している。このようにLa原子を移動させることはピークの高さを実験に合うようにシミュレーションするのに重要なことである。ピークの幅はFWHM $=0.3^\circ$ としガウス関数で近似してある。この計算と実験結果を比較すると特に $x \geq 0.038$ で良く合っていて、これより面指数を付けることができる。それによるともっとも明るい面は(103)or(013)であり、又 $2\theta = \text{約}27^\circ$ のピークは(004)となるのでこれを規準にして x の変化に対応したc軸長の変化を求めることができる。それによると、 x を0.03から0.075, 0.1と増加するに従ってc軸は長くなり $x = 0$ と $x = 0.15$ のときのc軸長の差は約0.2 Åである。また $2\theta = \text{約}48^\circ$ のピークが(200)になるので同様にa軸長は短くなり $x = 0$ と $x = 0.15$ でその差は約0.03 Åである。

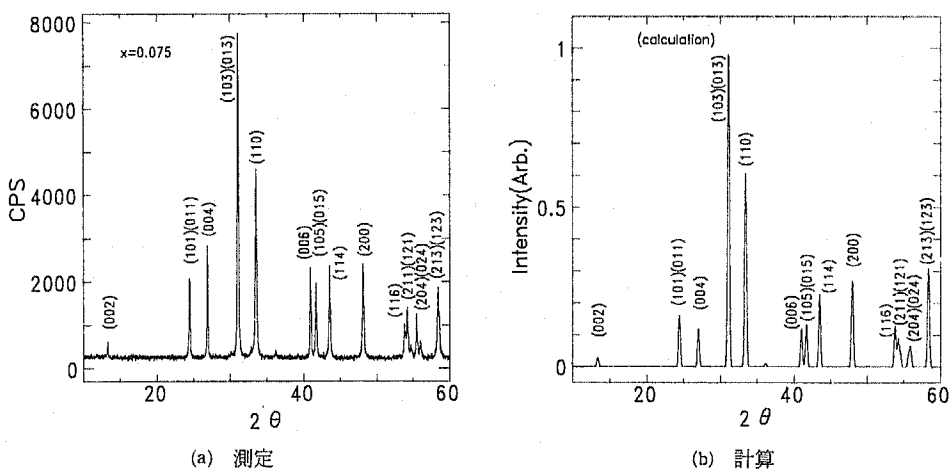


図-8 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ の粉末X線回折プロファイル $x = 0.075$

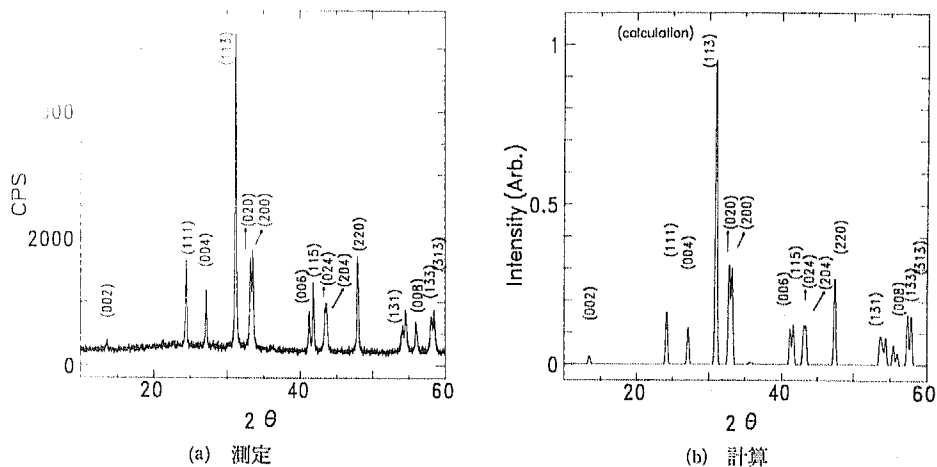


図-9 La₂Cu₁O₄の粉末X線回折プロフィール

$x = 0$ の場合いくつかのピークの分裂状況により a と b がわずかに異なる斜方晶と思われるがシミュレーションでは a 及び b を変えてもプロフィールの再現はできなかった。そこで unit cell を ab 面で 45° 傾けたものを新たに unit cell に取り直し計算してみると実験と良く合った^[8]。図-9(a)に実験結果、図-9(b)に同シミュレーションの結果を示す。unit cell を斜方晶及び、正方晶にとった場合のそれぞれの軸長には $a_0 \approx b_0 \approx \sqrt{2} a_T$, $c_0 \approx c_T$ の関係がある。添字の O は斜方晶, T は正方晶を表す。この場合の実験と計算との比較で注目すべきピークは $2\theta = \text{約} 33.5^\circ$ のもので正方晶の時、面指数は (110) で単一のピーク、斜方晶のとき (020)–(200) に置き変わるので 2 つのピークに分裂する。実験によると、ほぼ $x = 0.038$ を境に斜方晶、正方晶の転移が起こる。即ち $2\theta = 33 \sim 34^\circ$ のピークに着目することにより $x \leq 0.038$ で斜方晶、 $x \geq 0.038$ で正方晶に転移するものと思われる。

また $x = 0.075$ のとき急冷したものとそうでないものとの間に観測から分かる結晶構造の変化は認められない。

1. 6 結 論

酸化銅超伝導体 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_1\text{O}_{4-s}$ を作成した。この物質の電気抵抗、磁化率及び、結晶構造などが Sr の含有量 x を変えることでどのように変化するかを研究した。作成は従来、我々が行ってきた簡単な固体反応法によってなされたが、既に報告されている同物質の特性と比較してほとんど変わらないものを得ることができた。即ち、酸素流中で焼結等のプロセスを経なくとも比較的容易に良い特性を持った $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_1\text{O}_{4-s}$ を作成できることが分かった。

また、合わせて今回導入された超伝導物性測定装置の性能評価を行なうこともできた。

1. 7 謝 辞

本超伝導物性測定装置購入にあたり終始、協力をしていただいた当講座の鈴木昭弘教授に感謝いたします。

参 考 文 献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller
Z. Phys., **B64**, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao,
Z. J. Huang, Y. O. Wang and C. W. Chu
Phys. Rev. Lett., **58**, 908 (1987).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano
Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L209 (1988).
- [4] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota. S. Uchida and Y. Tokura
Phys. Rev., **B40**, 2254 (1989).
- [5] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg and E. A. Rietman
Phys. Rev. Lett., **58**, 408 (1987).
- [6] K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kanbe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi,
S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka
Chem. Lett., 429 (1987).
- [7] S. Kanbe, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, H. Takagi and S. Tanaka
Chem. Lett., 547 (1987).
- [8] R. M. Fleming, B. Batlogg, R. J. Cava and E. A. Rietman
Phys. Rev., **B35**, 7191 (1987).

Summary

Measurement of characteristics of oxide superconductor
 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_1\text{O}_{4-\delta}$
by the use of superconductivity measurement system

Katsuyuki NAITO, Tokihiro TAKIZAWA
and Takehiro MATSUSE

Department of Fine Materials Engineering, Faculty of Textile Science and Technology,
Shinshu University, Ueda, NAGANO 386, JAPAN

The temperature dependence ($T > 10\text{K}$) of electrical resistance and magnetic susceptibility of the oxide superconductor $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_1\text{O}_{4-\delta}$ have been measured by the use of the superconductivity measurement system which has been introduced by the grant in aid of special budget for education and research of Shinshu University 1991.

The samples were prepared by simple solid state reaction from appropriate mixtures of La_2O_3 , SrCO_3 and CuO . The dependence of heating and cooling processes are investigated and the oxide superconductor are shown to be relatively easily synthesized. It is shown that the measured electrical resistance and magnetic susceptibility are almost similar to that of the experimental results which have been already published [4].

The crystal structure of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_1\text{O}_{4-\delta}$ are also analyzed by comparing the measured powder X-ray diffraction pattern.