

電子ドープ型高温超伝導体における超伝導転移温度の決定因子

Determining Factor of Superconducting Transition Temperature in Electron-doped Cuprates
46112 高木・野原研究室 宇野沢圭一

高温超伝導体はすべて CuO_2 面をもち、ここに適量のキャリアがドープされることにより超伝導が発現する。しかし、同じ CuO_2 面を舞台としているながら、その超伝導転移温度 T_c は物質によって大きく異なる。そのため、より高い T_c を持つ物質の設計指針や高温超伝導の機構解明という観点から、 T_c の決定因子を探ることが渴望されている。

図 1 に示すように、高温超伝導体は反強磁性のモット絶縁体にキャリアをドープすることで発現する。 Nd^{3+} を Ce^{4+} で置換することで電子ドープを行っている $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では、反強磁性相と超伝導相が隣接していることから、両者の関係が協力関係にあるのか競合関係にあるのかが、メカニズムと関連した問題として大きな注目を集めている。これと関連してキャリア濃度一定のまま Nd を様々なランタノイドイオン Ln に変化させた $Ln_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ では、挿入図に示すように Ln を Pr から Gd にむけ小さくしていくと、化学圧力の効果により格子サイズが小さくなるが、これに伴って T_c は系統的に下がることが知られている。そこで、超伝導と反強磁性の関連をつかむためには、両者に対する格子の大きさの影響を比較することが重要と考えられる。しかし、この系の反強磁性秩序は巨視的な磁化測定では評価できないため、反強磁性相への格子効果は明らかとなっていない。そこで、微視的な磁気プローブであるミュオൺスピン回転法 (μSR 法) を利用することで、 Ln 置換を用いた化学圧力の下で反強磁性相が格子変形の影響を受けて、どのように相図上で変化するのかを調べることにした。

同様に格子の大きさに注目した研究として、物理圧力効果が挙げられる。 $Ln_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では、化学圧力と同様に物理圧力である静水等方圧にも T_c を抑制する効果のあることは確かめられている。しかし、 T_c に対する格子サイズの効果が高温超伝導に普遍的であるかという観点では、類似した構造を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (ホールドープ型) で T_c が上昇するという観測がなされており、この圧力効果の違いはキャリアの種類の違いに由来するのではないかという議論もなされている。しかし、結晶構造や物性が異方的であることから、圧力効果も CuO_2 面内と面間の効果に分解して検討する必要があると考えた。実際ホールドープ型では格子収縮の T_c への効果が異方的であること、符号の異なる各軸の寄与が足し合わさって正味として等方圧下で T_c が上昇していることがわかっている。キャリアの種類による圧力効果の違いを議論するためには、電子ドープ型においても異方的に格子歪みを制御して T_c への効果を評価する必要があると考えた。

本研究では、反強磁性と超伝導の相関、それらに対する格子効果を把握することを通じて T_c を向上させるための指針を得ることを目的とした。

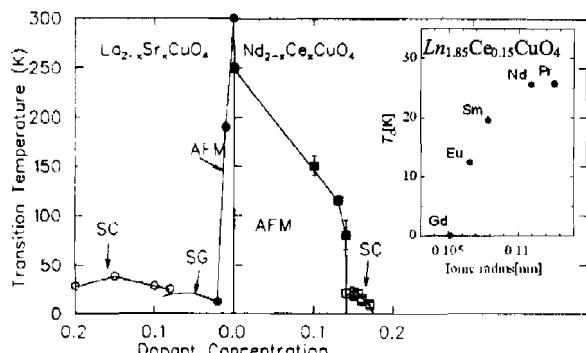


図 1. 高温超伝導体の電子相図^[1]

挿入図 T_c のランタノイド半径依存性^[2]

① 化学圧力による電子相図の変化

電子ドープ型高温超伝導体において、格子の大きさと反強磁性の関係を明らかにするために、局所的な磁気プローブであるミュオンスピン回転 (μ SR) 法を用いて反強磁性相の決定を行った。ランタノイドが (Pr,La) の固溶系と Nd の系については、 μ SR による反強磁性相の観察報告があるため、今回は $Ln=Sm, Eu$ の系について測定を行い比較することにした。 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($Ln=Sm, Eu$) でドープ量 x を変化させた多結晶体を固相反応法で合成し、Sm の系は Ar ガスフロー下で 960°C、17 時間、Eu の系は 885°C、12 時間の還元アニール処理を行ったものを測定試料とした。 μ SR 測定は高エネルギー加速器機構ミュオン科学研究施設で行った。

図 2 に Sm の系の $x = 0.05$ と 0.20 の代表的なデータを示す。得られたスペクトルを、

$A(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) + A_2 \exp(-\lambda_2 t) \cos[2\pi(f t + \phi/360)]$ でフィットすることで、 $f=0$ となり回転成分がなくなる温度で T_N を決定した。

組成を系統的に変化させた $Ln=Sm, Eu$ における測定から図 3 に示すように反強磁性の相図を完成させた。 Ln イオン半径が小さくなり格子収縮するとともに、反強磁性相は大きく高濃度側に張り出しており、図 1 の Nd 系の相図にみられるような超伝導相と反強磁相が隣接する関係はもはや成立していないことがわかった。これは、反強磁性の量子臨界点近傍で超伝導が現れているという描像とは相容れない結果で、むしろ反強磁性は超伝導を阻害している存在のように見える。

② 異方的な格子変形の超伝導への影響

$Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 単結晶を対象に、超伝導転移温度に及ぼす異方的な格子歪みの効果を、一軸圧力を用いて評価した。単結晶は溶媒浮遊帯域法 (TSFZ 法) で育成し、結晶軸を X 線ラウエ法で決定し、約 1mm 角の大きさに切り出した。単結晶を多結晶のカプセルの中に封入し、Ar フロー中で、920°C で 100 時間の還元アニールをすることにより、結晶中の酸素量を調整して超伝導特性の最適化を行った。研磨により CuO_2 面に平行で平坦な二面を用意し、ピストンシリンダー型クランプセルを用いて 0 から 0.6GPa の間で一様に加

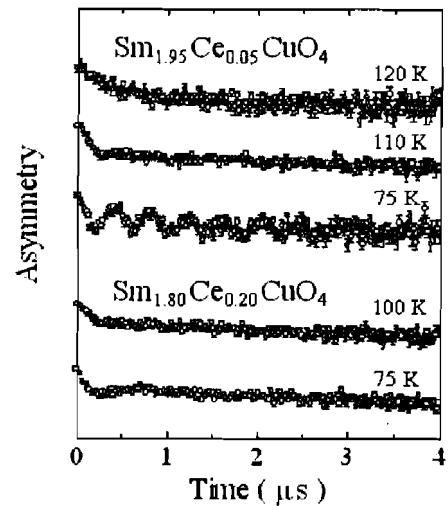


図 2 $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ の
 μ SR スペクトル

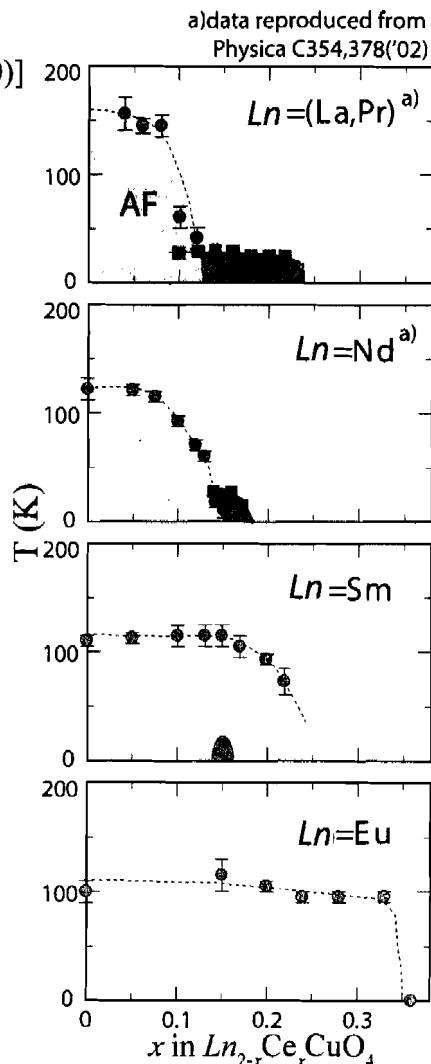


図 3 $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ の相図

圧した状態で、SQUID 磁束計による磁化測定で T_c を評価した。

図4に示すように、 CuO_2 面に垂直な一軸圧力により、 T_c は低下することが確認された。この T_c の低下は、静水等方圧に比べて数倍大きな変化量である。今回の結果は、 CuO_2 面の圧縮で T_c は上昇、面間の圧縮で T_c は下降すること、そして等方圧では面間の圧縮の効果が支配的になっていると考えることで理解できる。つまり、 CuO_2 面内、面間の効果に分解すると、各軸方向の変形の T_c に対する寄与は、電子ドープ型、ホールドープ型で共通であり、両者のバランスの違いが、等方圧下における両者の対照的な結果の原因になっているということがわかった。

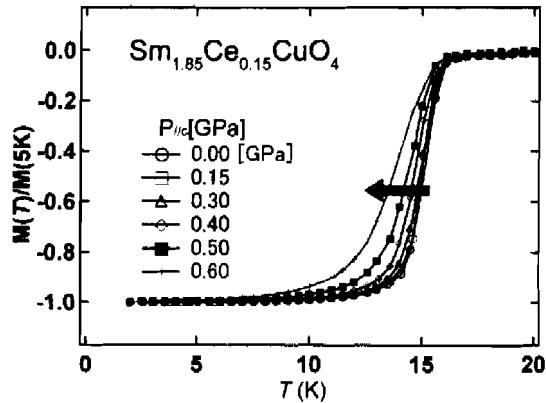


図4 $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の
 c 軸圧下での磁化測定

総括

本研究では、電子ドープ型高温超伝導体において反強磁性、超伝導の両面から格子変形に注目した実験を行った。結果、格子収縮により T_c が低下する背景には、反強磁性相が高濃度側へ張り出し超伝導と競合することが原因となっていることが示唆された。一方で超伝導への格子効果を異方性という観点からより詳しく検討したところ、 CuO_2 面内の圧縮は T_c を上昇させ、 CuO_2 面間の圧縮は T_c を低下させることがわかり、各軸の寄与としてはキャリアの種類によらないことを明らかにすることができた。

電子ドープ型では超伝導発現の舞台である CuO_2 面内の効果よりも、 c 軸の効果の方が大きいという特徴が明らかとなった。キャリアアドーピングのためにはブロック相の Ln^{3+} を Ce^{4+} で置換する必要があるが、イオン半径の違いや静電ポテンシャルの違いが乱れとして影響することに原因があるのではないかと考えている。特に、電子ドープ型ではホールドープ型より c 軸が短いことから、ブロック層の乱れの影響を受けやすいことが予想される。この観点から考えると c 軸の圧縮により T_c が低下するのは、ブロック相が CuO_2 面に近づくことにより、乱れの影響が大きくなるためであると考えられる。また、反強磁性相の格子収縮による高キャリア量側への張り出しも、ブロック層の乱れの影響で CuO_2 面にドープされたキャリアが局在化して、磁気秩序を阻害する効果が小さくなることに原因があるのではないかと考えている。

以上の結果をふまえると、より高い T_c を実現するためには、ブロック層の乱れ具合を小さくし、 a 軸が短く c 軸の長い物質設計をすればよいと結論される。

参考文献

- [1] G.M. Luke *et.al.* Phys. Rev. B **42**, 7981 (1990).
- [2] M. Naito and M. Hepp, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L485 (2000)