

# 超伝導を示す銅酸化物の単結晶育成と超伝導性

東北大学理学部

脇本 秀一

## ●目次

### 第1章 はじめに

### 第2章 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 系超伝導体の物性

#### § 2-1 構造

#### § 2-2 磁性

#### § 2-3 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の相分離

#### § 2-4 本研究の目的

### 第3章 単結晶育成

#### § 3-1 原理および育成装置

##### § 3-1-1. 結晶析出の原理

##### § 3-1-2. TSFZ法

##### § 3-1-3. 装置

#### § 3-2 単結晶育成

##### § 3-2-1 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

##### § 3-2-2 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ (仕込組成 $x=0.05, 0.07, 0.10$ )

##### § 3-2-3 Sr濃度

##### § 3-2-4 Bi濃度

### 第4章 過剰酸素を導入した系の物性

#### § 4-1 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

##### § 4-1-1 はじめに

##### § 4-1-2 過剰酸素の導入

##### § 4-1-3 実験結果

##### § 4-1-4 $T_N$ における磁化率のピークの比較

##### § 4-1-5 相分離

#### § 4-2 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$

##### § 4-2-1 はじめに

##### § 4-2-2 過剰酸素の導入

##### § 4-2-3 磁化測定

##### § 4-2-4 $T_N$ における磁化率のピークの比較

##### § 4-2-5 2次元スピン相関距離の測定

### 第5章 総括

## 第1章 はじめに

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ は世界初の高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ の母体物質であり、それ自身は $\text{Cu}^{2+}$ サイトに1個のホールが強いクーロン相互作用によって局在した反強磁性絶縁体である。 $\text{La}^{3+}$ サイトの $(\text{Sr},\text{Ba})^{2+}$ への置換、あるいは過剰酸素の導入によってキャリア(ホール)がドーピングされ、金属-絶縁体転移が生じ超伝導を示す。また複雑な層構造をとる銅酸化物超伝導体のなかで最も単純な構造を持ち、磁性と伝導(および超伝導)の相関を調べる観点から指標となるべき物質であると考えられている。事実Sr,Baをドーピングした $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ の系ではxの変化(すなわちホール濃度の変化)による系統的で詳細な物性測定が進んでいる。それに対し、過剰酸素を導入した $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の系では相分離により $\delta$ の異なる相が混在するため、本質にせまる系統的な物性測定は困難であった。その一方で結晶育成技術が向上し良質な単結晶による実験が進むにつれ、他の原子(Sr, Ba, 過剰酸素など)をドーピングすることにより結晶中に取り込まれるランダムネスの効果が問題とされ始めている。結晶中につくられたランダムポテンシャルは $\text{CuO}_2$ 面内の電子状態に影響を与え、磁性と伝導に影響を与える。そのため、よりランダムネスの少ない系での実験が理想的である。しかしホールをドーピングするために結晶になんらかの原子を混ぜる以上、ランダムネスが取り込まれることは決して避けて通ることのできない問題である。しかし、基本的に同じ系であっても $\text{La}^{3+}$ サイトに $\text{Sr}^{2+}$ が入る $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と、ブロック層の内部に埋まるように過剰酸素原子の入る $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ では結晶中のランダムネスに差があることが予測される。また前者の系では1つのSr原子で1つのホールがドーピングされるのに対し、後者の系では1つの過剰酸素原子で2つのホールが導入されることを考えれば、同じ量のホールをドーピングするのに過剰酸素によるホールドーピングでは半数の原子を導入すればよく、ランダムネスが少ない可能

性がある。事実、超伝導転移温度について比較すると、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では $x=0.15$ で最高の $T_C=38\text{K}$ をとるのに対し、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ では $\delta>0.06$ で $T_C=45\text{K}$ が観測されており、過剰酸素系の方がランダムネスが少ないと考えられる。さらに $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 系では1つの試料による系統的な実験が可能であり、 $\delta$ の変化による系統的な実験が可能である。

本研究では以上のような考えに基づき、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ および $\text{La}^{3+}$ の一部を $\text{Bi}^{3+}$ に置換することにより相分離を起こさないことが粉末試料により報告されている $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ において、TSFZ法により育成した単結晶を用い、熱処理により過剰酸素を導入し、SQUIDによる磁化測定、中性子散乱実験による2次元反強磁性スピン相関距離の測定を行った。

第2章では、これまでにわかっている $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の物性について本研究の背景となるところを述べる。第3章ではTSFZ法による単結晶育成として $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、本実験では用いていないが良質な単結晶が再現性良く得られた $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 、および $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ の単結晶育成とその評価について述べる。第4章では過剰酸素によりホールをドーブした系の物性として、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ については単結晶でのSQUIDによる磁化測定の結果から知ることのできた相分離の詳細について、 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ については3次元反強磁性秩序が消えるまでのホール濃度の単結晶試料を用いてのSQUIDによる磁化測定および3次元反強磁性秩序を示さない単結晶試料での中性子散乱実験によるスピン相関距離の測定について、過去に報告されている $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $0<x\leq 0.02$ )の結果と比較しながら述べる。最後に第5章で本実験のまとめと今後に残された課題について述べる。

## 第2章 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 系超伝導体の物性

### §2-1 構造

2-1-4系銅酸化物超伝導体は $\text{CuO}_2$ 面と非銅金属原子を含むブロック層が重なった層構造を持ち、ブロック層の原子配置によって $\text{CuO}_2$ 面を形成する構成要素が異なり、その構造によって $\text{CuO}_6$  8面体型(T構造)、 $\text{CuO}_5$ ピラミッド型(T\*構造)、 $\text{CuO}_4$ 正方形型(T'構造)の3種類(Fig.2-1)に分類される。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ はT構造をとり $\text{CuO}_6$  8面体はその物性に大きな影響を与える。T\*構造をとる物質として(Nd, Sr, Ce) $_2\text{CuO}_4$ 、T'構造をとる物質として(Nd, Pr, Sm) $_{2-x}(\text{Ce},\text{Th})_x\text{CuO}_4$ などがある。改めて $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の構造をFig.2-2に示す。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ は高温で正方晶(空間群I4/mmm)をとり低温で斜方晶(空間群BmabあるいはCmca)(以下本論文中ではBmabによる表記法を用いる)をとる。これは $\text{CuO}_6$  8面体がa軸まわりに回転するかたちで傾くために生じる<sup>1)</sup>。その構造相転移温度 $T_{T-O}$ は過剰酸素量 $\delta$ 、Srドーピング量 $x$ に依存しており、ストイキオメトリックな $\text{La}_2\text{CuO}_4$ で約500Kで、 $x$ 増加にともない減少し $x=0.2$ では構造相転移を起こさず、低温まで正方晶である。 $\delta$ 増加に伴っても減少傾向にあるが<sup>2)</sup>、相分離(§2-3参照)が起こるために系統的には調べられていない。

### §2-2 磁性

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ 中のCu原子は電気的中性条件から $\text{Cu}^{2+}$ として存在し、 $S=1/2$ のスピンをもち、酸素原子を介した超交換相互作用により $\text{CuO}_2$ 面内で反強磁性的に揃う。低温では面間の相互作用により3次元反強磁性秩序が実現し、そのスピン構造はFig.2-2に示されている。3次元反強磁性転移

温度 $T_N$ はストイキオメトリックな $\text{La}_2\text{CuO}_4$ で約325Kであり、Srドーブ量 $x$ の増加にともない急激に低下し、 $x=0.02$ ですでに3次元反強磁性秩序がない。過剰酸素量 $\delta$ の増加に対しては相分離 (§ 2-3参照)の影響で $\delta=0.04$ 付近まで $T_N=260\text{K}$ の相が存在し、 $\delta>0.05$ では $T_N$ は観測されないとする報告が多数で、Srドーブと同様な急激な $T_N$ の変化の報告は数少ない<sup>4)</sup>。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ では3次元反強磁性秩序は低対称の斜方晶で起こり、その際、スピン間には反対称交換相互作用(Dzjalosinsky-Moriya相互作用)が働き、スピンはCu-O平面から傾き、面内でc軸(長軸)方向の強磁性成分を持つ。T.Thioらによるとこの強磁性成分による磁化率が

$$\begin{aligned} (\chi_{-}^{+})^{-1} &= 2(J_{\perp} - k_B T / (\xi/a')^2) && (T < T_N) \\ &= k_B T / (\xi/a')^2 - J_{\perp} && (T > T_N) \end{aligned} \quad (2-1)$$

$\xi$  : 2次元反強磁性相関距離

$a'$  :  $\text{CuO}_2$ 面間の最近接Cu間距離

$J_{\perp}$  :  $\text{CuO}_2$ 面間の交換積分

で表され<sup>3)</sup>、 $T=T_N$ において発散するため、c軸方向に磁場を印加した磁化には $T_N$ にピークが現れる(Fig.2-3)。

次に $T>T_N$ での2次元反強磁性相関距離について述べる。これまで中性子散乱により調べられた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の2次元反強磁性相関距離 $\xi$ の逆数の温度変化の結果をFig.2-4に示す<sup>4)</sup>。基本的にキャリア導入にともない $\xi$ は小さくなる傾向が現れているが、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ は $S=1/2$ 、2次元ハイゼンベルク模型により予測される

$$\xi/a = C_{\xi} \exp(2\pi\rho_s/k_B T) \quad (2-2)$$

$a$  : 最近接Cu間距離

$2\pi\rho_s$  : spin stiffness定数

でよく説明されるのに対し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ については

$$\kappa(x, T) = \kappa(x, 0) + \kappa(0, T) \quad (\kappa \propto \xi^{-1}) \quad (2-3)$$

によって記述され、200K程度以下で温度に依存しないのが特長である。この原因としてJ.H. Choら<sup>23)</sup>は理論で予言されているホールの微視的相分離 (§ 2-3で述べる相分離とは異なる)によるものと主張している。つまりホールの微視的相分離によって、ホールを含む領域と含まない領域ができ、ホールを含む領域が含まない領域を包むかたちで壁となり、ドメイン構造ができる。そのためホールを含む領域で2次元スピン相関が絶ち切れ、相関距離 $\xi$ がドメインサイズ $L(x)$ 以上にはならないためである。J.H. Choらはその裏付けとして、 $\xi = L(x)$ となることから $T_N$ における磁化率のピークが、 $L(x)$ を反映した関数 $f(x)$  ( $f(x) \propto [L(x)]^2$ )を用いて

$$\chi(x, T) = \chi\{f(x)(T - T_N(x))\} \quad (2-4)$$

で表されるスケーリング則に従うとして、相分離を示す $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $\delta=0.01$ ) のホール濃度をSrドーブ量 $x$ で制御 ( $0 \leq x \leq 0.018$ ) した、粉末試料の反強磁性相において(2-4)式のスケーリング則が成り立つことを報告している。J.H. Choらの結果をFig. 2-5(a)(b)に示す。パラメータ $f(x)$ の変化をFig. 2-5(c)に示す。 $x$ の増加に伴い $f(x)$ が減少しているが、これはホールの微視的相分離のモデルに従って考えれば、ドメインサイズ $L(x)$ が減少していることになり、さらに $x$ の大きい領域に外挿して考えれば、Fig. 2-4での $x$ 増加に対して相関距離 $\xi$ が減少することに相当する。

しかし過剰酸素によりホールをドーブした系での同様のスケーリングの報告はまだ無い。

### § 2-3 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の相分離

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ の組成は必ずしも化学量論組成には従わず、特に酸素のストイキオメトリーは前節のように物性に大きく影響する。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ は作成

条件、および酸化熱処理によって過剰酸素を取り込み $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ となり、その過剰酸素は中性子散乱による構造解析からFig. 2-2の $O_i$ に位置することが知られている<sup>7)</sup>。電気陰性度の大きい酸素原子は結晶中で $\text{O}^{2-}$ (あるいは $\text{CuO}_6$  8面体の頂点酸素の変位を伴い、その頂点酸素と共有結合して $(\text{O}_2)^{2-}$ を形成するとの報告もある<sup>8)</sup>)となり、 $\text{CuO}_2$ 面にホールがドーブされるので基本的には $S_r$ をドーブするのと同じ効果が期待される。しかし $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ においては相分離が起こり過剰酸素量のことなる相が混在するため、絶対的な $\delta$ (ホール濃度)による物性の詳細な研究は困難である。

これまでの粉末試料による主な結果をFig. 2-6に $\delta$ -T相図としてまとめる。磁化測定から $0 < \delta < 0.04$ の領域において高温で3次元反強磁性(転移温度 $T_N \sim 260\text{K}$ )が、低温で超伝導(転移温度 $T_C \sim 30\text{K}$ )が同じ試料で観測され<sup>9)10)</sup>、 $\delta > 0.05$ では3次元反強磁性は現れないが、 $T_C$ の異なる複数の超伝導相が観測されている<sup>10)11)</sup>。中性子散乱による構造解析では $\delta=0.03$ の試料で320K以下で格子定数の異なる2種類の斜方晶が確認されており<sup>12)13)</sup>、過剰酸素量の異なる2相が混在すると考えられている。単結晶試料では過剰酸素導入が困難であり、高压下での熱処理により $\delta=0.04$ 、電気化学的方法で $\delta=0.12$ の試料が得られた報告<sup>14)</sup>があり、後者の試料では40Kに $T_C$ を持つ超伝導単相が $4 \times 3 \times 1\text{mm}$ サイズの結晶で実現している。しかしこれらの相分離の影響する物性は、試料の作成条件や過剰酸素の導入方法によっても差があり、上のような結果から $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の $\delta$ による物性をひもとくことは非常に困難である。

このような相分離は関連物質である $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ でも起こることが知られており、さらに過剰酸素が秩序(staging)することが報告されている<sup>15)</sup>。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ではまだそのような報告はないが、可能性は考えられる。

一方、Z. Hiroiらは $\text{La}^{3+}$ サイトに $\text{Bi}^{3+}$ をドーブした $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ の粉末試料において $x > x_0$  ( $0.05 < x_0 < 0.10$ )で相分離が抑えられると報告している<sup>16)</sup>。この物質は粉末X線回折の結果、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と同じ構造を持ち、

$\text{La}^{3+}$ をほぼ同じイオン半径で同じ価数の $\text{Bi}^{3+}$ で置換することから、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の代理として相分離を起こさない $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 試料を用いて $\delta$ による系統的な物性測定を行うことは有効であると考えられる。

## § 2-4 本研究の目的

本研究では第1章で述べたように、ランダムネスが少ないと考えられる過剰酸素によりホールをドーピングした2-1-4型銅酸化物において、単結晶試料において過剰酸素量を変化させ、SQUIDによる磁化測定、中性子散乱実験による2次元反強磁性相関距離の測定を通して $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と比較するのが主旨であり、Srドーピングと過剰酸素導入による効果の違いの有無を調べるのが目的である。

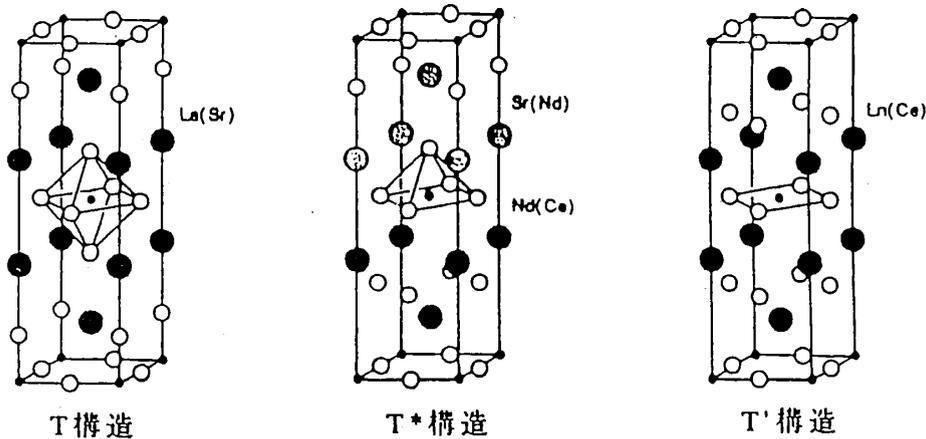


Fig.2-1 2-1-4型基本構造

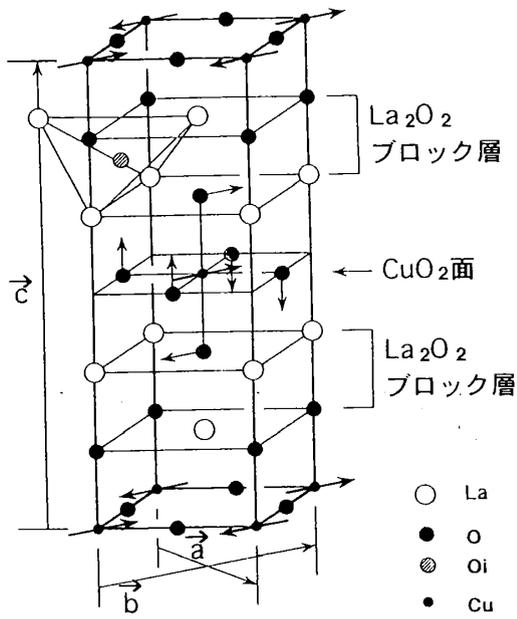


Fig2-2 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> の構造(Bmab)

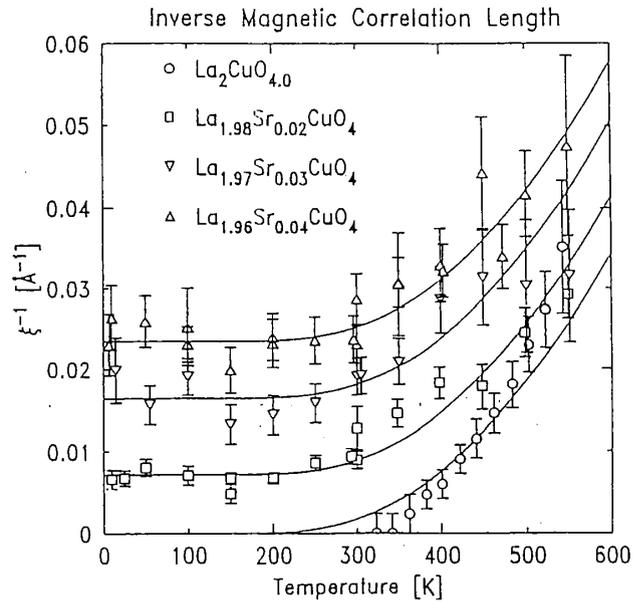


Fig.2-4 ξ<sup>-1</sup>の温度変化(Ref.4)

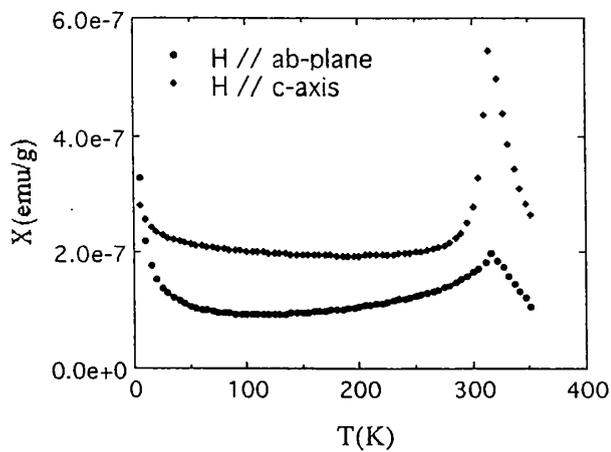


Fig.2-3 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の磁化率の温度変化

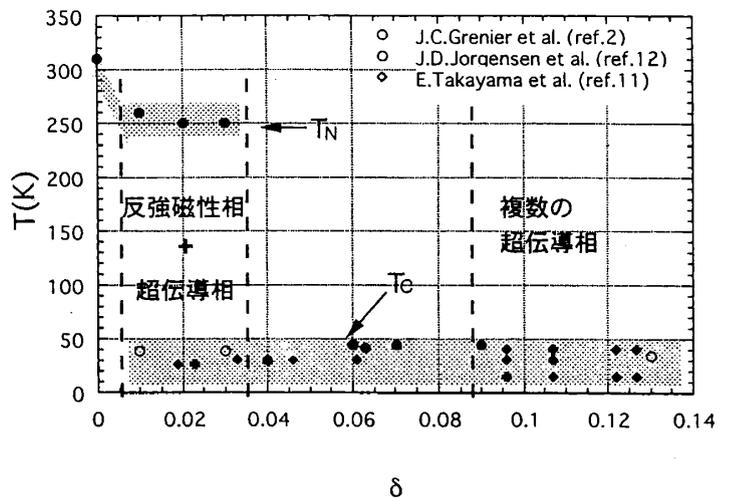


Fig.2-6 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 粉末試料によるデータ

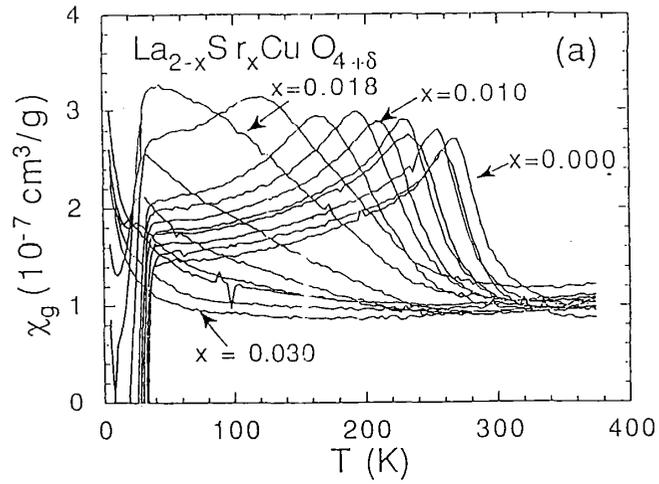


Fig.2-5(a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $\delta=0.01$ ) 粉末試料での  $x$  による磁化率の変化 (ref.23)

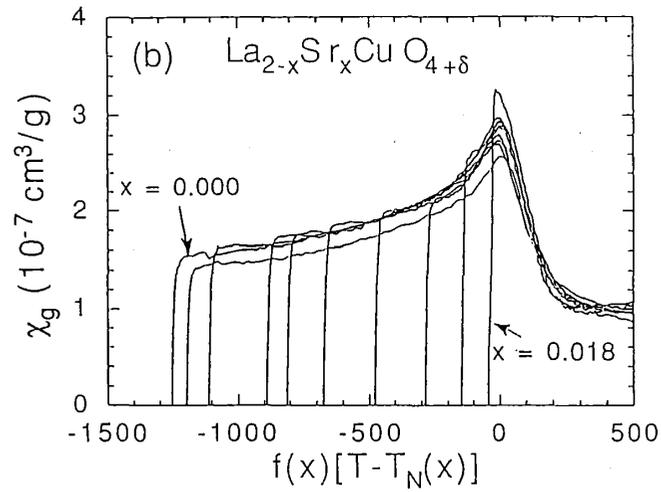


Fig.2-5(b)  $T_N$  における磁化率のピークのスケーリング

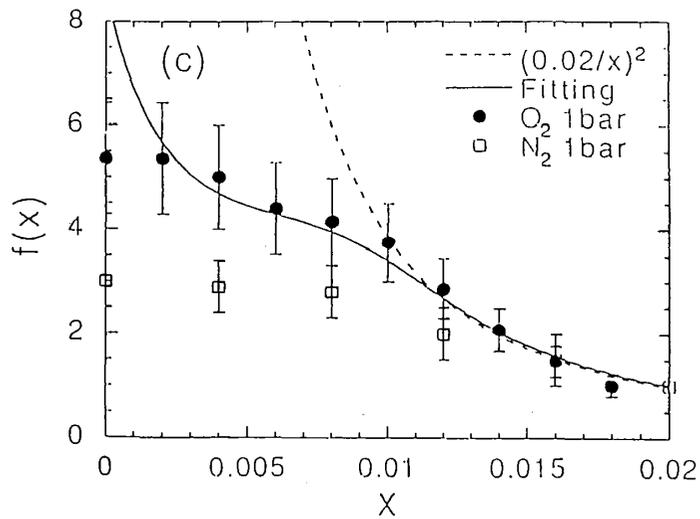


Fig.2-5(c) パラメータ  $f(x)$  の変化

## 第3章 単結晶育成

### § 3-1 原理および育成装置

#### § 3-1-1. 結晶析出の原理

一般に固体物質の温度を上昇させると、融点で調和溶融(congruent melt)するものと、非調和溶融(incongruent melt)するものがある。前者の場合はその物質自身の融液を冷却することにより結晶が析出するが、後者の場合は、別組成の融液（目的の物質をなにかの溶媒に溶かした溶液）から析出させることができる。具体的には非調和溶融物質ABがあるとき、A、Bの組成と温度に対してFig.3-1の様な相図が描け、図中のX-Y間の組成領域の融液を高温から低温へ徐々に冷やすと過飽和状態となり、物質ABが析出する。その主な手法として静置徐冷法(Slow Cooling method)、溶液引き上げ法(Top-seeded Solution-growth method)、溶媒移動帯溶融法(Travelling Solvent Floating Zone method)などがある。

#### § 3-1-2. TSFZ法

(溶媒移動帯溶融法:Travelling Solvent Floating Zone method)

TSFZ法は基本的にFig.3-2(a)のように、原料棒(多結晶)と種結晶の間に前節に述べた目的物質を析出する組成物質を溶媒(Solvent)としてはさみ加熱し溶融させる。その際、溶融帯には温度勾配がついており温度の低い部分(原料棒、種結晶に接した部分)が過飽和となる。この溶融帯を原料棒側へ徐々に移動させることにより原料棒が溶融帯に溶け込み、種結晶上に同量の結晶を析出する(Fig.3-2(b))。実際の育成に用いるFZ炉の概略はFig.3-3のようになっており、上部シャフトに原料棒、下部シャフ

トに種結晶を取付け、ハロゲンランプを楕円鏡面で集光し溶融帯を加熱する。そしてシャフト全体を一定速度で下側へ移動させ結晶を育成する。

TSFZ法は融帯をその表面張力によって空中に保持し結晶成長させるため、融帯の粘性がある程度必要であるが、容器(るつぼ)からの汚染の無い結晶が得られるのが利点である。

### § 3-1-3. 装置

当研究室にはFZ炉A(NEC製SC-4)、FZ炉B(アスカ製FZ-S15035WM-M)の2台の双楕円型光集中FZ炉がある。

現在これらの装置には温度勾配を急峻にするため、共にフィラメントサイズ4.4mmφ×14mmの500Wハロゲンランプ(ウシオ電気株式会社JCD100V-500WCX)をフィラメントが楕円長軸に対して垂直かつ水平にセットしており、また楕円鏡面には上部、下部に遮蔽が施してある。この装置改良によってsolventの原料棒への侵食が減少し、融帯の長時間安定保持が可能となり、単結晶育成の再現性が向上する<sup>17)</sup>。

楕円鏡面遮蔽角は通常

FZ炉A： 上部45度、下部60度

FZ炉B： 上部45度、下部45度

としてあるが、この遮蔽角は育成する物質によって調整を加えている。

操作特性としてはFZ炉Aが上下シャフト移動が連動式(ギャップ調整のため上部シャフトが5cm相対移動可能)であるのに対し、FZ炉Bは独立式(シャフト早送りに限り連動可能)である。

またFZ炉Bではランプ出力のマニュアル操作、およびプログラム操作が可能であり、さらにプログラム操作でのADCモードではMacintosh IIvxのLab. ViewおよびOmron製映像解析装置により、育成の際の溶融帯サイズの変化に対するランプ出力制御が可能である。

今回の単結晶育成はFZ炉Bにおけるマニュアル操作により行った。

## § 3-2 単結晶育成

§ 3-2-1  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ 原料粉はレアメタリック社製の純度99.99%のものを用いた。 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 原料粉は $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ の固相反応により作成した。各原料を化学当量論的組成(ストイキオメトリー)になるよう秤量し、焼成、破碎、混合の手順を焼成条件850度×12時間、900度×12時間、1000度×24時間、1000度×120時間の4回にわたり行った。粉末X線回折の結果、 $\text{La}_2\text{O}_3$ のピークが出ていたため、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の主ピークとの強度比較から $\text{La}_2\text{O}_3$ の含有量を計算し、 $\text{CuO}$ を加えて補正を行い、単相原料粉を得た。

ソルベントは基本的に相図上で得たい組成が析出する範囲内の組成を用いる。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ について報告されている $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}_2$  2元系相図はFig.3-4(a)(Oka et al.<sup>18</sup>)Fig.3-4(b)(Kojima et al.<sup>19</sup>)の通りであり、両者とも $\text{La}_2\text{CuO}_4$ - $\text{CuO}$ の疑2元系で考えれば $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の析出組成領域は60~93mol% $\text{CuO}$ でおよそ一致する。Hidakaら<sup>20</sup>)の報告によればSrをドーブした $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ( $0 < x < 0.4$ )- $\text{CuO}$ の疑2元系相図では共晶点温度が若干下がる以外は大きな変化がなく、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ の析出組成領域もほぼ60~93mol% $\text{CuO}$ であると考えられる。今回育成に用いたソルベントは $\text{La}_2\text{CuO}_4$ は80mol% $\text{CuO}$ 、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ は65mol% $\text{CuO}$ である。

育成条件をまとめて次ページに示す。

結果、育成は $\text{La}_2\text{CuO}_4$ で60時間、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ で110時間程度、安定に行うことができた。種結晶に焼結体を用いた $\text{La}_2\text{CuO}_4$ では、結晶棒の終端部分4.5mm $\phi$ ×15mmサイズ、シーディングを行った $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ では育成開始後10時間(10mm育成後)に単グレイン化し終端部までの7.7mm $\phi$ ×98mmサイズの単結晶を得た。特に

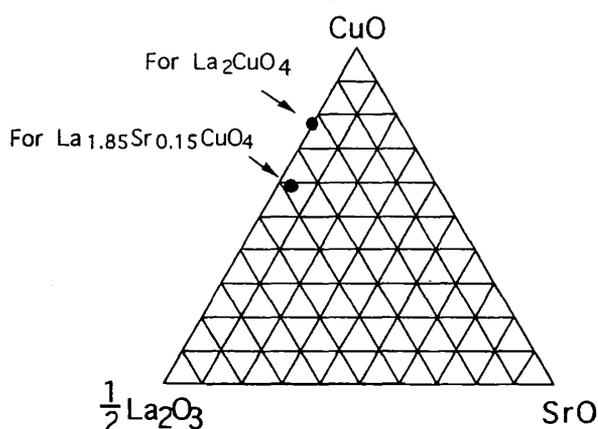
◆  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  育成条件

原料棒

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  : 1000Kg/cm<sup>2</sup> 静水圧プレス  
1050℃、30時間焼結  
直径6mm、長さ70mm

$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  : 1000Kg/cm<sup>2</sup> 静水圧プレス  
1100℃、24時間焼結  
直径8mm、長さ120mm

Solvent組成 :



融帯移動速度 : 1 mm/h  
上下軸回転 : 30/30 rpm  
炉内雰囲気 : air

◆  $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$  育成条件

1)  $x=0.05$  (仕込組成)

原料棒 : 1000Kg/cm<sup>2</sup> 静水圧プレス  
1000℃、30時間焼結  
直径7mm、長さ80mm

1) 2) いずれにおいても  
融帯移動速度 : 1 mm/h  
上下軸回転 : 30/30 rpm  
炉内雰囲気 : 酸素

Solvent組成 :  $\text{La}_{1.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CuO}_4 + \text{CuO}$  (80mol%)

2)  $x=0.07, 0.1$  (仕込組成)

原料棒 : 育成速度5mmで育成した結晶化原料棒  
直径4mm、長さ50mmを使用

Solvent組成 :  $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.07, 0.1$ ) +  $\text{CuO}$  (80mol%)

$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ については上で述べたものを含めて10本の結晶棒が同条件にて再現性良く育成でき、全部で約80gの単結晶を得ることができた。これらの結晶についてはラウエ写真により単結晶であることが確認された。また $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ については中性子散乱での(2 0 0)ブラッグ反射からモザイクの広がり角は0.3度であった。

### § 3-2-2 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ (仕込組成 $x=0.05, 0.07, 0.10$ )

原料粉は $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ の固相反応により作成した。各原料を化学当量論的組成になるよう秤量し、最終的に $x=0.05$ は1000度24時間、 $x=0.07, 0.10$ は950度24時間で焼成し、単相原料粉を得た。

育成条件をまとめて前ページに示す。

仕込組成 $x=0.05$ については $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と同様な条件での育成が可能であった。育成中Bi成分の蒸発が見られるので、育成定常状態でのランプ出力はできるだけ落とした。最終的に70時間安定に育成が行え、7.5mm  $\phi$   $\times$  40mmサイズの単結晶を得た。

仕込組成 $x=0.07, 0.10$ については950度24時間焼結(これ以上の温度での焼結を行うと原料棒が半溶融し、Bi成分の蒸発が見られた)したセラミックス原料棒を用いたところ、育成速度1mm/hでは融液の原料棒への染み込みが激しく、定常状態に至らず、安定した育成は行えなかった。育成速度を3~5mm/hにすると定常状態になり、粉末X線回折の結果、析出物は $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ 単相となっていたが単結晶にはならなかった。そこでセラミックス原料棒を育成速度5mm/hで結晶化させた結晶化原料棒を用い育成を行ったところ、40時間程度育成が行え、仕込量 $x=0.10$ では6mm  $\phi$   $\times$  15mmサイズの結晶を得ることができたが、再現性に乏しく、育成条件改良の必要性がある。結晶中のBi含有量については次節で述べる。

## § 3-2-3 Sr濃度

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は $0.05 < x < 0.25$ で超伝導を示し、その転移温度 $T_C$ は $x$ に依存し、 $x=0.15$ で最大の転移温度38Kをとる。また高温正方晶から低温斜方晶への構造相転移温度 $T_{T-O}$ も $x$ に依存する。今回得られた $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 単結晶についてSr濃度を調べるためSQUIDによるマイスナー磁化率の測定から $T_C$ を、中性子散乱実験から $T_{T-O}$ を求めた。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は $x$ の増加に伴い酸素が抜け易くなる傾向があり、育成された単結晶は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ となっている可能性が高いため、実験は酸素100cc/min.フロー中で920℃、36時間の熱処理の後行った。

SQUIDによるマイスナー磁化率の測定結果をFig. 3-5に示す。ゼロ磁場冷却の後2 Oe磁場中で測定したものである。結果から $T_C(\text{onset})=37.7\text{K}$ 、 $T_C(\text{middle point})=37.2\text{K}$ 、転移幅 $\Delta T_C=1.3\text{K}$ であり、 $x \sim 0.15$ であると考えられる。つぎに中性子散乱による(1 0 4)反射強度の温度変化をFig. 3-6(a)に示す。(1 0 4)反射は高温正方晶では観測されず低温斜方晶で観測されるので、反射強度が消失する温度が $T_{T-O}$ である。結果から $T_{T-O}=200\text{K}$ であり、H. Takagiら<sup>21)</sup>の結果との比較からも $x \sim 0.15$ であると言える。

## § 3-2-4 Bi濃度

$\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$ は結晶育成の際にBi成分の蒸発が見られ、得られた結晶は出発原料組成とBi濃度が異なると予想される。

出発原料組成 $x=0.05$ の場合、ランプ出力380Wで育成した結晶で酸素雰囲気中での熱処理を行うと $T_N=130\text{K}$ の反強磁性相と $T_C=24\text{K}$ の超伝導相がSQUIDによる磁化測定から確認された(Fig. 3-7)。ランプ出力355Wで育成した結晶では同様の熱処理により $T_N=80\text{K}$ の反強磁性相と $T_C=24\text{K}$

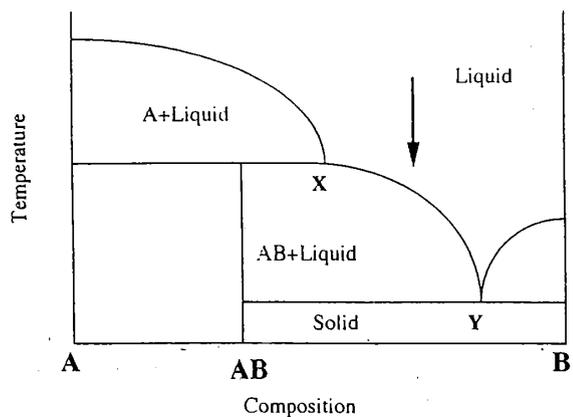


Fig.3-1 結晶析出の原理

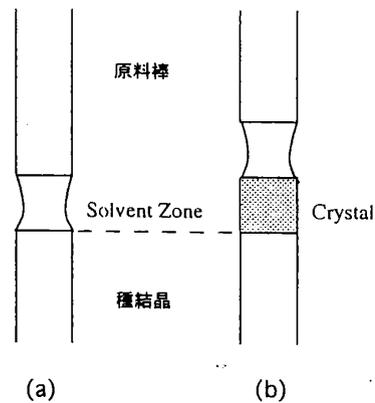


Fig.3-2 TSFZ法の原理

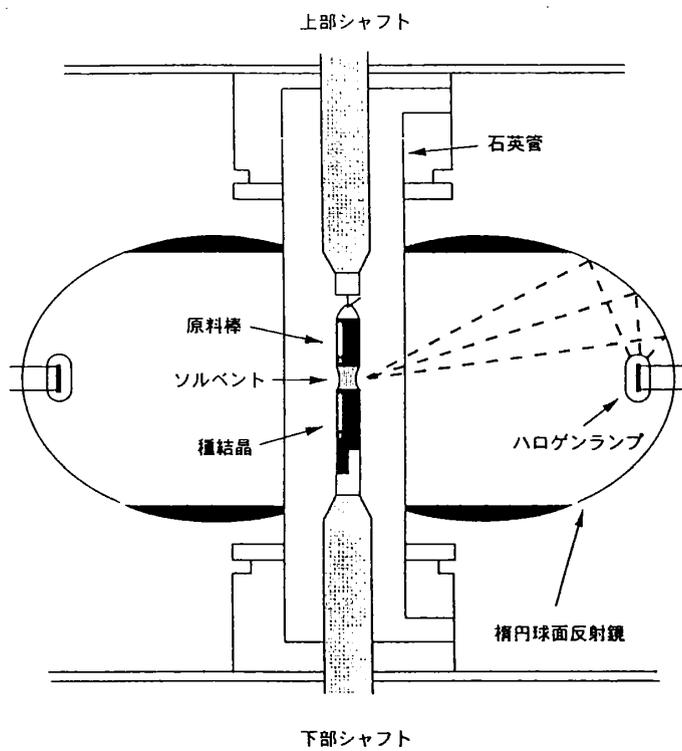


Fig.3-3 双楕円型光集中FZ炉

の超伝導相が確認でき (Fig.3-8)、いずれも相分離を起こしていた。7.5 mm  $\phi$   $\times$  40 mm サイズで得られた単結晶はランプ出力 300 W で育成しており、これは相分離を示さなかった (第 4 章参照)。Bi ドープ量  $x$  の増加により相分離が抑えられることを考えると、低出力で育成した結晶は、Bi 成分の蒸発が少なく、結晶中の Bi 濃度がより高くなったと考えられる。出発原料組成  $x=0.1$  ではランプ出力 340 W で育成した結晶で相分離は見られなかった。

第 4 章での物性測定に用いた結晶は出発原料組成  $x=0.05$  でランプ出力 300 W で育成したものであり、このような育成中の Bi 成分の蒸発を考えれば  $x < 0.05$  である。EPMA の測定からも  $x < 0.05$  であることが確認されたが、Bi 濃度の定量分析は行えなかったので、以後本論文中では  $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_4$  ( $x < 0.05$ ) と表記している。

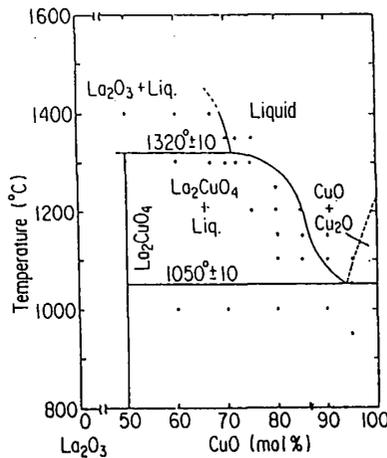


Fig.3-4(a) K.Oka(Ref.18)

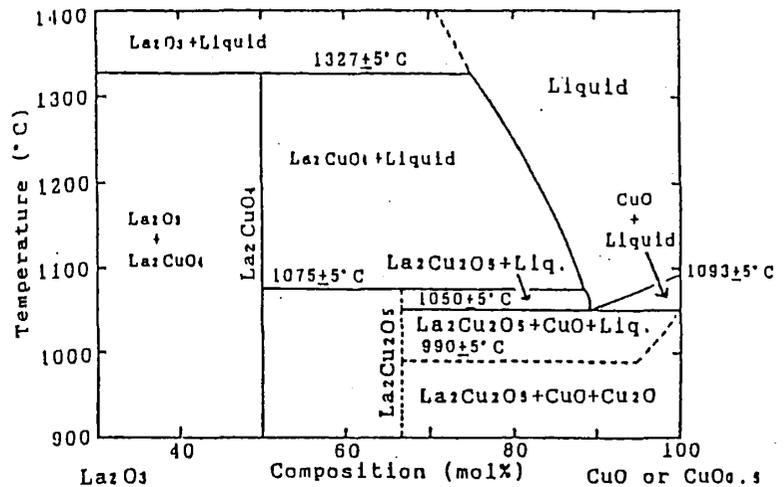


Fig.3-4(b) H.Kojima et al(Ref.19)

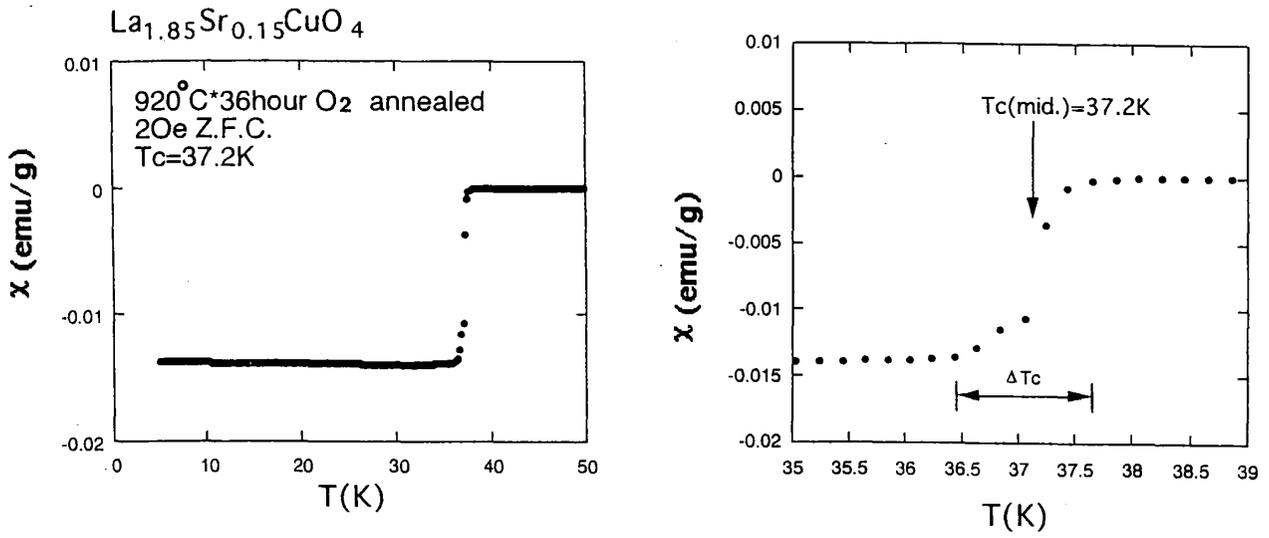


Fig.3-5 La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> マイスナー磁化率

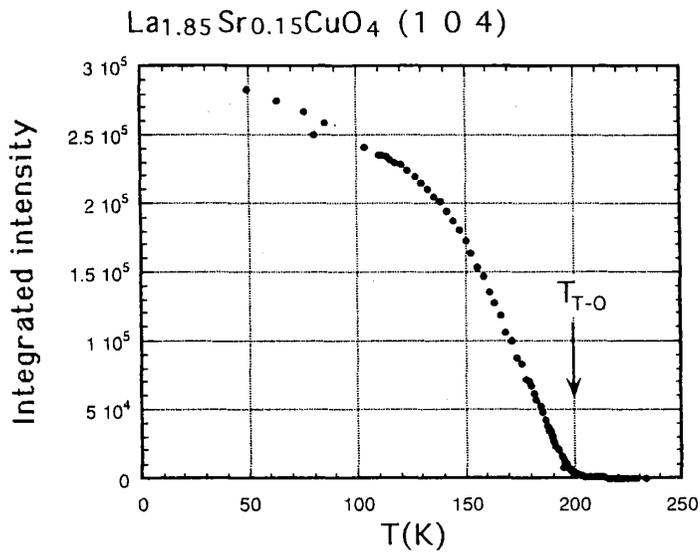


Fig.3-6 構造相転移温度

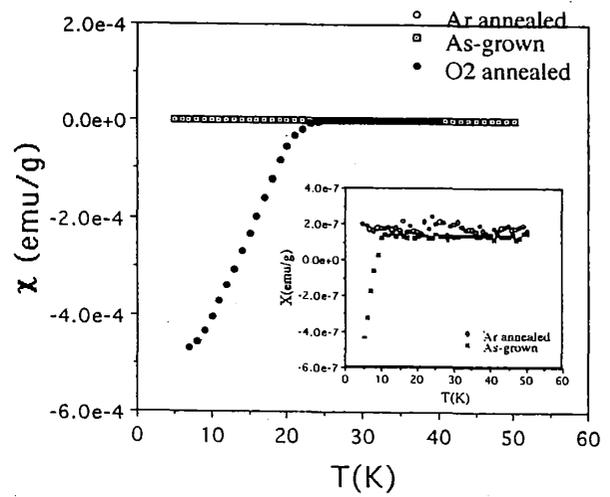
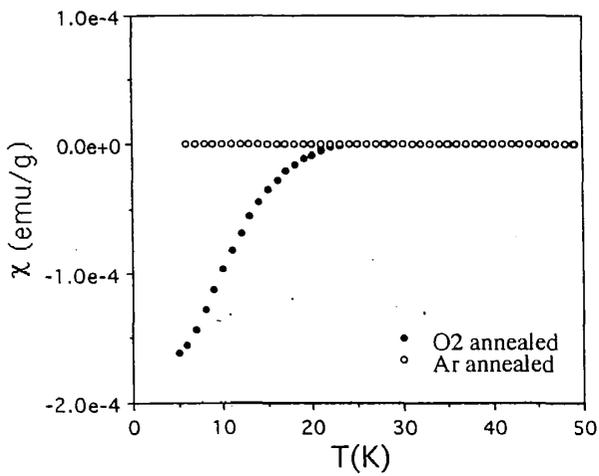
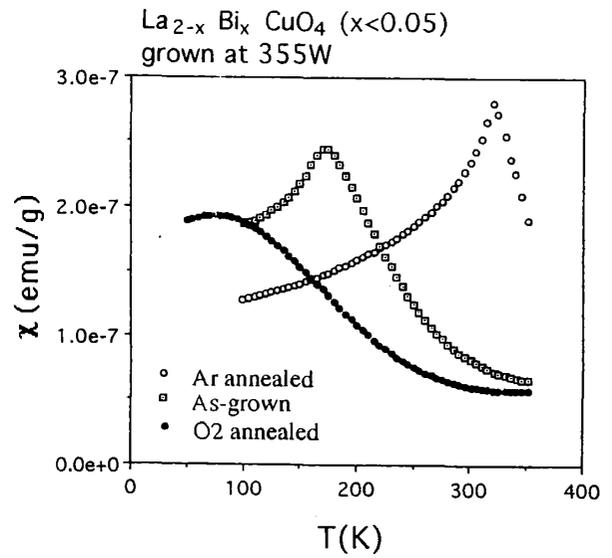
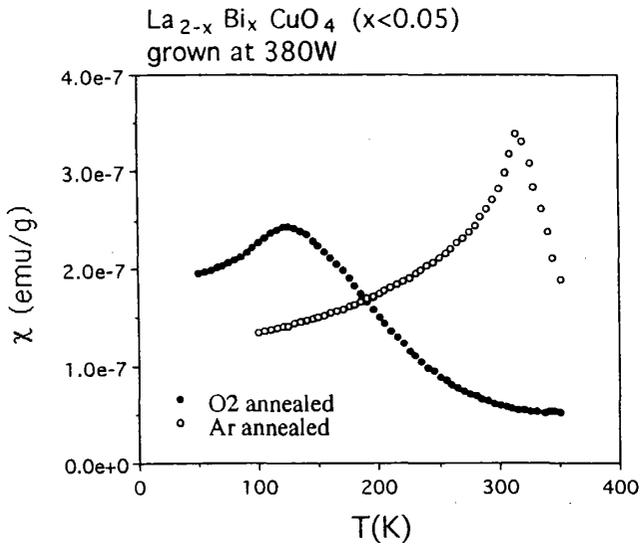


Fig.3-7 ランプ出力380Wで育成したLa<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>(x<0.05)

Fig.3-8 ランプ出力355Wで育成したLa<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>(x<0.05)

## 第4章 過剰酸素を導入した系の物性

### § 4-1 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

#### § 4-1-1 はじめに

$\text{La}_{2-x}(\text{Sr},\text{Ba})_x\text{CuO}_4$ などのドーピング量  $x$  によりホール濃度を制御した系ではその物性が系統的に調べられているのに対し、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の過剰酸素によりホール濃度を制御した系では、第2章で述べたように過剰酸素量  $\delta$ の異なる相が混在するという相分離現象が系統的物性測定の際の障壁となっている。この節では第3章で育成した $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 単結晶を用い、熱処理により系統的に過剰酸素を導入して行ったSQUIDによる磁化測定、およびその結果から考えられる相分離について述べる。

#### § 4-1-2 過剰酸素の導入

結晶への過剰酸素導入は酸化雰囲気中での熱処理により行われた。そのフローチャートをTable4-1に示す。基本的には還元雰囲気(Arガス)中の熱処理により育成された状態ですでに含まれる過剰酸素を一端ぬいた後、アルゴンと酸素の混合ガス中での熱処理により過剰酸素の導入を行い、酸素の分圧を変化させた5種類のサンプルを準備した。それらの一覧表をTable4-2に示す。サンプルA-4の過剰酸素量の値はヨウ素滴定法で決定した。なお、サンプルA-0の $\text{Log}(p\text{O}_2)$ の値は便宜的に-2.6とした。また過剰酸素量 $\delta$ の小さい領域では $\text{Log}(p\text{O}_2)$ と $\delta$ は近似的に比例関係にあることが $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ で報告されており<sup>24)</sup>、 $\delta$ の値の目安とするものとして $\text{Log}(p\text{O}_2)$ を用いた。

### § 4-1-3 実験結果

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  は § 2-2 で述べたように三次元反強磁性転移温度( $T_N$ )において磁化率にピークが現れる。SQUIDにより磁場1Tを C軸方向にかけて測定した磁化率の温度変化を Fig. 4-1 に示す。すべてのサンプルにおいて三次元反強磁性秩序が現れており、 $T_N$  は315Kから過剰酸素の導入にともない265Kまで減少し、 $\text{Log}(p\text{O}_2) \geq -1.3$  (サンプルA-2~4) では265K付近に一定となる。

サンプルA-2~4では超伝導が現れており、それらのマイスナー磁化率の測定結果を Fig. 4-2 に示す。測定はゼロ磁場で徐冷(室温から5Kまで冷却速度: 0.5K/min)したのち、磁場 2 OeをC軸方向にかけて行った。超伝導転移温度は $T_C$ (onset)ではいずれも35K付近で一致するが、 $\delta$ が大きくなるほど $T_C$ (middle point)は高温になり、転移はシャープになる。さらにこれらの超伝導特性には冷却速度依存性があり、急冷すると $T_C$ が大幅に下がり(Fig. 4-4)、 $\delta$ が小さいほどその効果は大きい。これは急冷することで過剰酸素が動ききれず、相分離が抑えられたためと考えられる。しかし $T_N$ および磁化率における $T_N$ でのピーク形状には冷却速度依存性は見られなかった。

以上、各々のサンプルに見られた $T_N, T_C$ を Fig. 4-3 にまとめる。 $\text{Log}(p\text{O}_2) \geq -1.3$ で相分離が起こっているのがわかる。

### § 4-1-4 $T_N$ における磁化率のピークの比較

$T_N$ で磁化率に見られるピークを、常磁性バックグラウンドをひいて比較したものが Fig. 4-5 である。相分離を示さないサンプルA-0, 1ではピークがブロードであり、相分離を示すA-2, 3, 4には共通して265Kに非常にシャープなピークが見られる。さらにA-2, 3ではピークの高温側にプロ

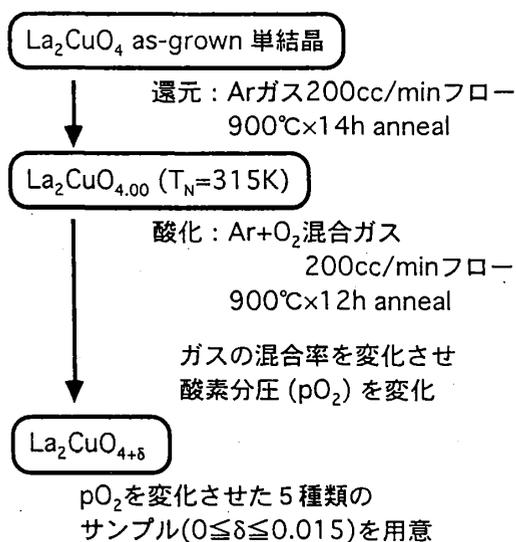
ードな成分が重なっている。このピーク幅は過剰酸素、あるいはホールの濃度分布を反映すると考えられ、A-2, 3, 4の $T_N=265\text{K}$ の反強磁性相内では分布が非常に小さく、均質な相であると考えられる。

§ 2-2で述べたように $T=T_N$ で磁化率に現れるピークについて、J.H.Choらは相分離を示す $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $\delta=0.01$ )のホール濃度を、Srドーブ量 $x$ で制御( $0 \leq x \leq 0.018$ )したサンプルの反強磁性相において、ホールの微視的相分離の結果、(2-4)式で表されるスケーリング則が成り立つことを報告している。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の過剰酸素でホール濃度を制御した系での反強磁性相において、同様のスケーリング則を調べた。明らかに $T > T_N$ に異常の見られるサンプルA-2,3を除いて調べた結果をFig.4-6(a)(b)に示す。また表現としてSr濃度 $x$ にかえてホール濃度 $p$ を用いている。全体的にスケーリング則に従うがパラメータ $f(p)$ について着目すると、J.H.Choらの $f(x)$ は $x$ の増加(ホール濃度の増加すなわち $T_N$ の低下)にともない減少するのに対し、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の相分離下の $T_N=265\text{K}$ 反強磁性相では相分離していない $T_N=280\text{K}$ の反強磁性相と比べ $f(p)$ が3倍まで増加する結果となった(Fig.4-6(c))。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の相分離下の $T_N=265\text{K}$ 反強磁性相が $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ での反強磁性相と異なる(ホールの分布に差がある)と考えられる。

次にA-2,3に見られるピークの高温側のブロードな成分についてであるが、A-2,3のピークからA-4のピークを差し引くと280Kにピークが残り、このピークは高さを補正すると同程度の $T_N$ を持つA-1のピークに合う(Fig.4-7)ことから、サンプルA-2, A-3には、さらに $T_N=280\text{K}$ の反強磁性相が存在すると考えられる。またA-2からA-3へと $\delta$ 増加にともない $T > T_N$ でのブロードな成分が小さくなることから、この $T_N=280\text{K}$ 反強磁性相は過剰酸素増加にともない減少していくと考えられる。

§ 4-1-5 相分離

以上のことからどのような相分離が起こっているかをFig. 4-9に模式的に示す。Fig.4-9上図に示すように、過剰酸素量によってI, II, IIIの領域に分けて考えると、領域 I では相分離を起こさず、過剰酸素は系全体にほぼ均等に導入され、反強磁性相単相となり、 $\delta$ の増加に伴い $T_N$ は減少していく。領域 II, IIIでは相分離をおこし、領域 II では過剰酸素、あるいはホールが非常に均一に分布していると考えられる $T_N=265K$ の反強磁性(AF1)相、それより大きい濃度分布を持つ $T_N=280K$ の反強磁性(AF2)相、および $T_C=34K$ の超伝導(SC)相の3相への相分離が起こる。さらに過剰酸素を導入していくとAF2相が減少していく。領域 III ではAF2相はなくなり、AF1相とSC相の2相への相分離が起こる。



Sample No.	pO <sub>2</sub>	Log(pO <sub>2</sub> )	δ
A-0	0.00	-2.6	~0
A-1	0.01	-2.0	*
A-2	0.05	-1.3	*
A-3	0.10	-1.0	*
A-4	1.00	0	0.015

\* undetermined

Table 4-2 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>試料一覧表

Table 4-1 過剰酸素導入のフローチャート

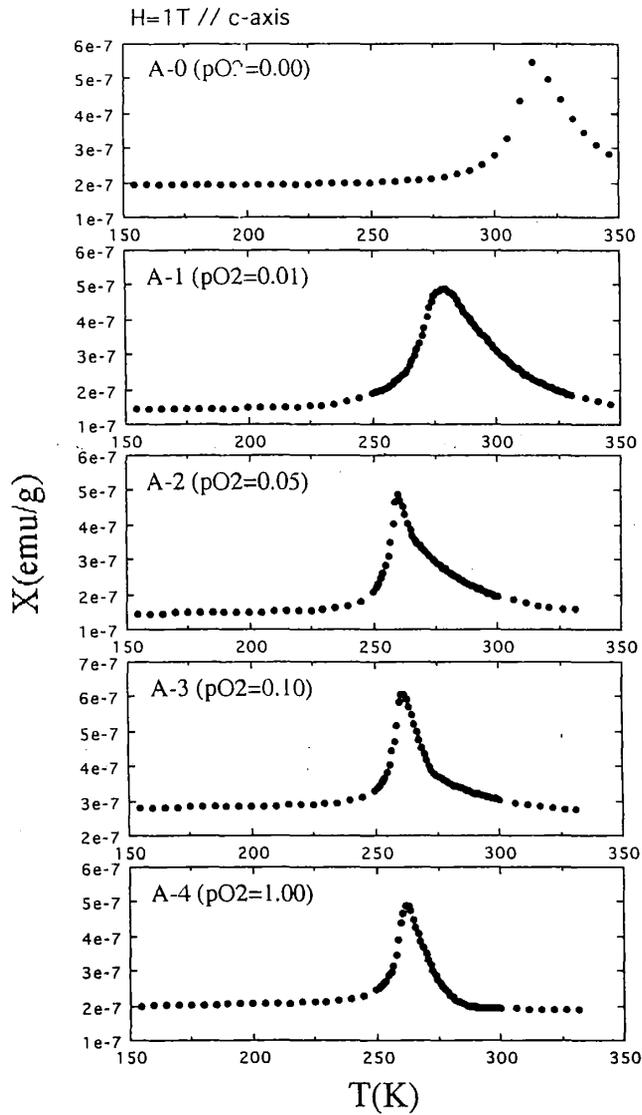


Fig.4-1  $T_N$ における磁化率のピークの変化

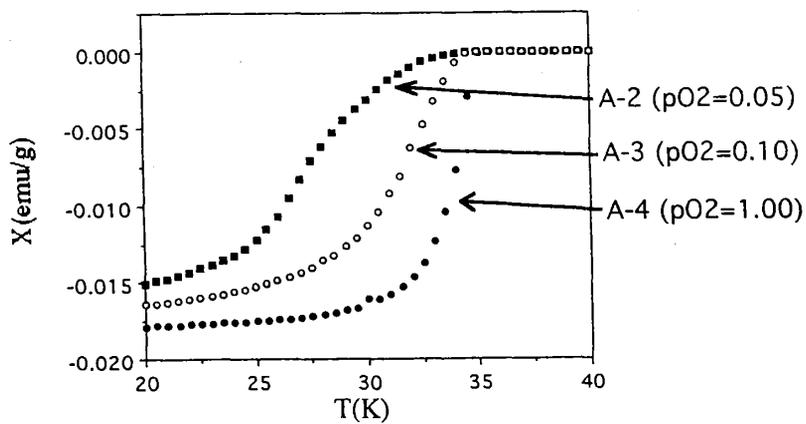


Fig.4-2 サンプルA2~4でのマイスナー磁化率

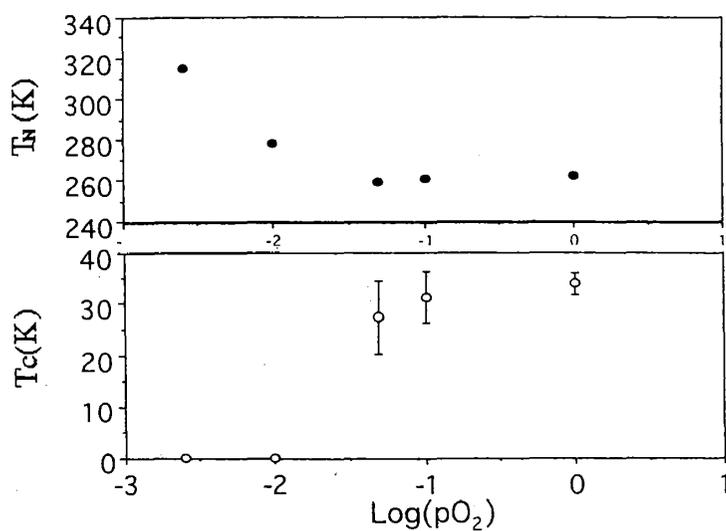


Fig.4-3 T<sub>c</sub>, T<sub>N</sub>のプロット

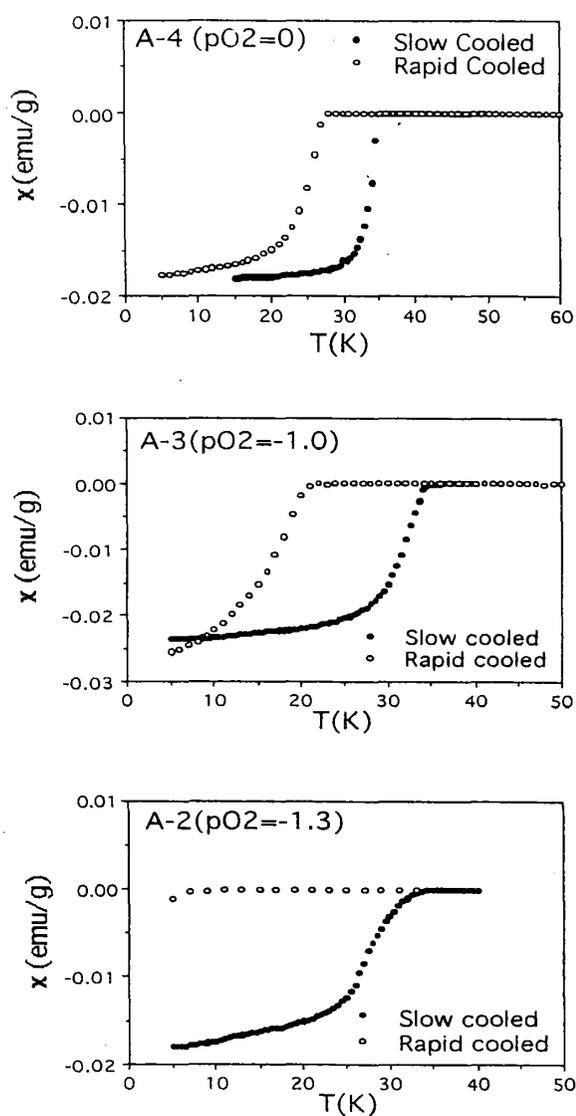


Fig.4-4 マイスナー磁化率の冷却速度依存性

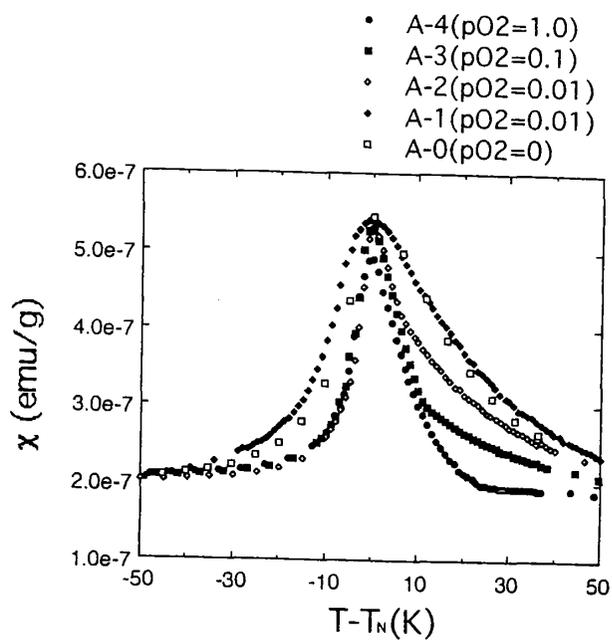


Fig.4-5 T<sub>N</sub>における磁化率のピークの比較

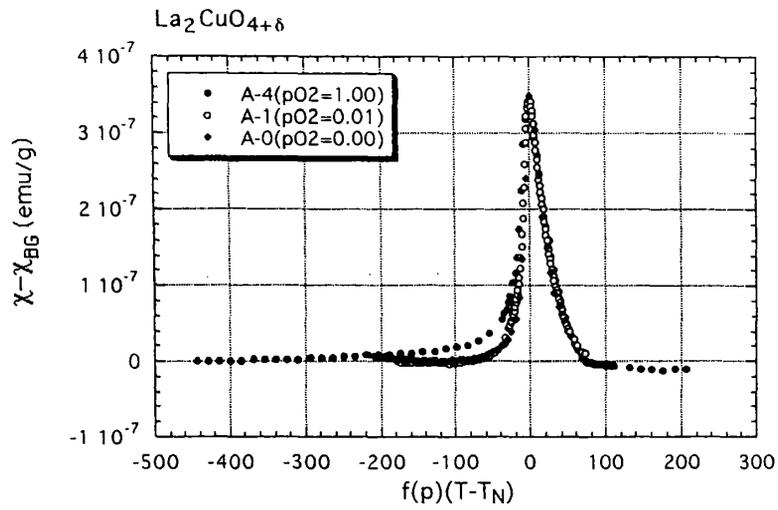


Fig.4-6(a)

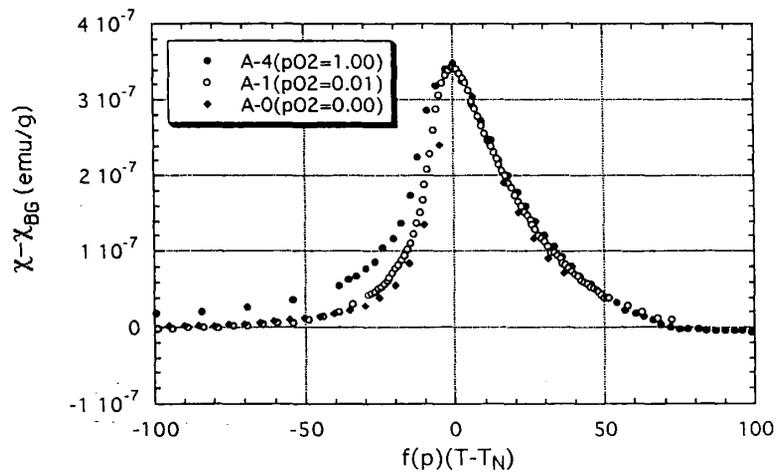


Fig.4-6(b)

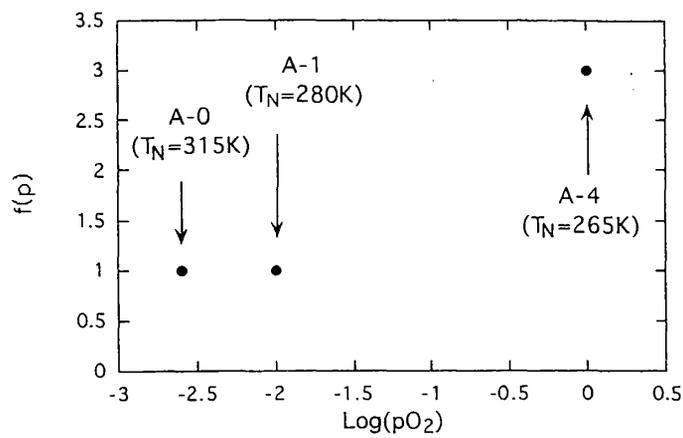


Fig.4-6(c) パラメータ $f(p)$ の変化

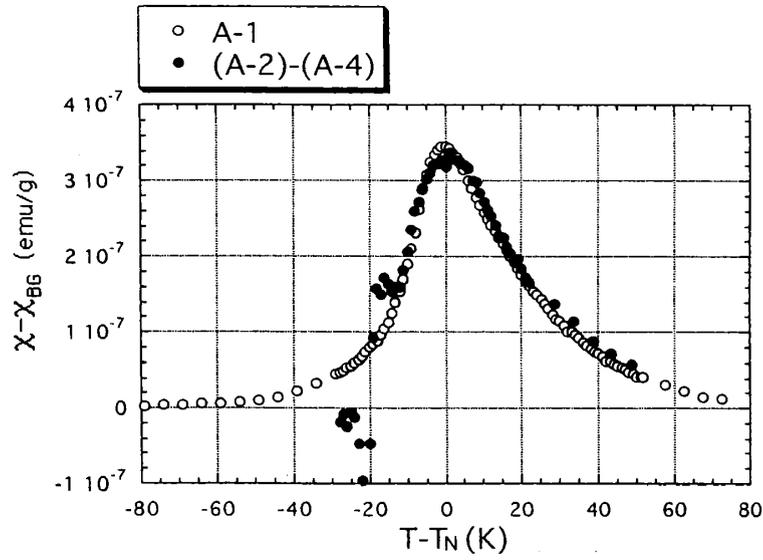


Fig.4-7

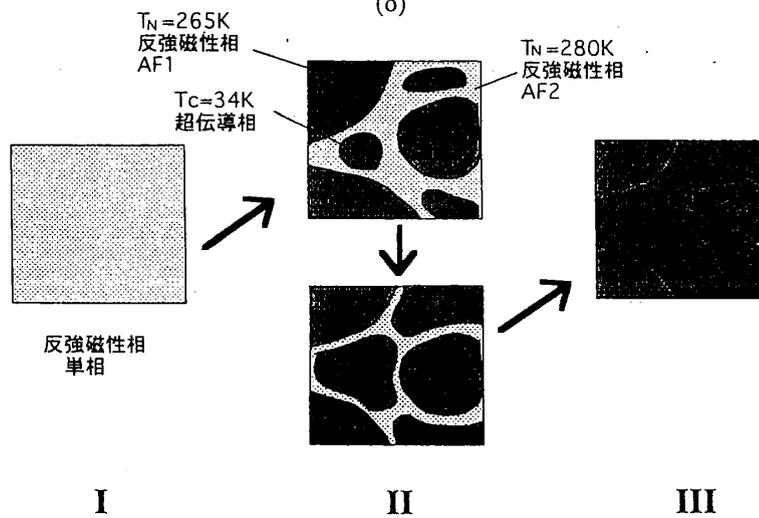
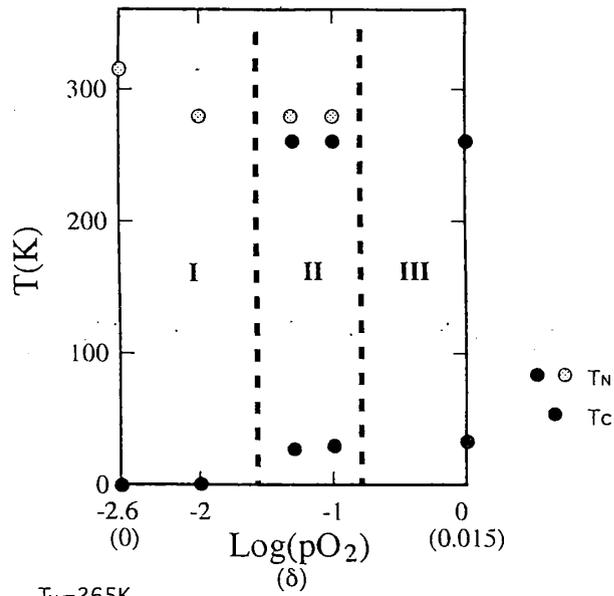


Fig.4-8 相分離の模式図

## § 4-2 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$

### § 4-2-1 はじめに

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ に過剰酸素を導入すると、前節で見たような相分離が問題となるが、 $\text{La}^{3+}$ の一部を同価数の $\text{Bi}^{3+}$ で置換した $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ では相分離が起こらない。第3章で述べたように出発組成 $x=0.05$ で育成した単結晶を用い、熱処理により過剰酸素を導入し、SQUIDで磁化測定を行ったところ、過剰酸素の変化により $T_N$ を315Kから10K以下まで連続的に変化させることができた。この章では得られた結果から $T_N$ での磁化率のピークに対し(2-4)式のスケーリング則について調べると共に、10K以下まで3次元反強磁性秩序を示さない試料について中性子散乱により2次元反強磁性スピン相関距離 $\xi$ の温度変化を調べ、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と比較する。

### § 4-2-2 過剰酸素の導入

過剰酸素導入は§ 4-1-2での $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ で行った方法と同様にして行った。さらに酸素1気圧中920度、および酸素3.2気圧中920度でアニールしたものを含めて、全10種類のサンプルを用意した。まとめてTable 4-3に示す。サンプルB-0の $\text{Log}(p\text{O}_2)$ の値は§ 3-1の $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ と同様に便宜的に-2.6とし、また $\delta$ の値の目安とする量として $\text{Log}(p\text{O}_2)$ を用いた。

### § 4-2-3 磁化測定

各々のサンプルのSQUIDによる磁化測定の結果をFig. 4-9に示す。

$\delta$ の増加に伴い、 $T_N$ が315Kから10K以下まで連続的に減少している。 $T_N$ と $\text{Log}(p\text{O}_2)$ の関係をFig. 4-10に示す。またすべてのサンプルで超伝導

は現れておらず、相分離していない。磁化率は $T_N$ の低下(過剰酸素の導入)に伴い、 $T_N$ でのピークはブロードに、またキュリー・ワイス的な成分が大きくなる傾向が見られる。

#### § 4-2-4 $T_N$ における磁化率のピークの比較

まずFig.4-9で得られた磁化率の温度変化から $T_N$ ピーク以外の常磁性バック・グラウンドをCurie-Weiss項を含めた

$$\chi_0 + C/(T + \Theta) \quad (4-2)$$

でフィッティングして差し引き、残ったピークに係数 $a$ をかけて高さを合わせ、横軸に $f(p)(T - T_N)$ で表したものがFig.4-11(a)(b) ((b)はピーク部分を拡大したもの)である。全体的に(2-4)式のスケーリング則に従うが、特に $T > T_N$ でよく合っており、 $T < T_N$ では(B-8,9を除いて) $\delta$ の増加に伴い、 $\chi(f(p)(T - T_N))$ 曲線が低温側へシフトしている。

各パラメーター( $f(p)$ ,  $C$ ,  $\Theta$ ,  $a$ ,  $\chi_0$ )の変化をFig.4-12(a)~(e)に示す。 $f(p)$ の過剰酸素量による変化は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ で報告されている $f(x)$ (Fig.2-5(c))と同様な変化をしている。Curie-Weiss項の $C$ は $\text{Log}(p\text{O}_2) > -0.3$ で大きく増加しており、また $\Theta$ は正で20K~80Kの値をとっている。過剰酸素導入にともない、 $a$ は増加傾向にあるが、 $\text{Log}(p\text{O}_2) > -0.3$ で増加が大きく、ピークの高さが変化していることを示している。 $\chi_0$ については減少傾向が見られる。

#### § 4-2-5 2次元スピン相関距離の測定

J.H.Choらの報告するホールの微視的相分離のモデルが正しいとすれば、前節のように $T_N$ での磁化率のピークに対し(2-4)式のスケーリング則が成り立っているので、2次元相関距離 $\xi$ の温度変化において、

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で見られるような低温で温度に依存しないという特徴が見られるはずである。10K以下まで3次元長距離秩序を示さない $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 単結晶試料を用い、中性子散乱により $\xi$ の温度変化を調べた。

測定原理について簡単に述べる。スピンの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ を $\omega$ について積分すると静的構造因子 $S(Q)$ が得られるが、これはスピンの同時刻相関関数 $\langle s(0)s(r) \rangle$ のフーリエ変換として与えられる。この同時刻相関関数が $\exp(-\kappa r)/\sqrt{r}$ で減衰すると仮定すると $S(Q)$ は $\kappa$ の幅を持つローレンツ型になる。その際、 $\kappa$ は相関距離 $\xi$ の逆数に相当する( $\xi^{-1}=\kappa$ )。中性子散乱実験ではエネルギー積分スキャンで $S(Q)$ を直接測定することができる。

中性子散乱実験は日本原子力研究所改3号炉内に設置された3軸型中性子分光器TOPANにより行った。装置概略図はFig. 4-13のようになり、実験は入射エネルギー30.3meV、コリメーターは第1コリメーターから順に15'-15'-15'-Bを用い、アナライザーを用いない2軸モードでのエネルギー積分スキャンにより $S(Q)$ の温度変化の測定を行った。測定データを330Kと80KについてFig. 4-14に示す。得られたデータから、分解能を畳み込んだLorentzianによりフィッティングを行う解析プログラムを使って $\xi^{-1}$ を決めた。

得られた $\xi^{-1}$ の温度変化をB. Keimerらの結果(Fig. 2-4)とあわせてFig. 4-15に示す。実線は、低温で温度に依存しない部分があると仮定して、 $S=1/2$ 、2次元ハイゼンベルク模型から予想される(2-2)式に定数項を加えた式でフィットしたものであり、定数項を加えない関数を使ったフィッティングよりも実験結果により良く合うことを強調しておきたい。

実験に用いた $\text{La}_{1.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CuO}_{4+\delta}$ は3次元反強磁性秩序を示さないもので、ホール濃度は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $x \geq 0.02$ に相当すると想像されるが、 $\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$ の $\xi^{-1}$ の温度変化とは定量的に異なった結果を与えていることも注目すべきである。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では低温での温度に依存し

ない領域が200K以下であるのに対してLa<sub>1.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>CuO<sub>4+δ</sub>ではそれが100K付近以下まで抑えられている。また最低温度でのξの値がLa<sub>1.98</sub>Sr<sub>0.02</sub>CuO<sub>4</sub>より大きくなっていることから、スピン相関の絶ち切られる距離(ホールの微視的相分離のモデルで言えばL(x))が大きくなっていると考えられる。

次に交換積分Jの値についてであるが、La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>では1500K程度の値で説明されているのに対し、La<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub>(x<0.05)では、もしもLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の相関距離ξの温度変化と同じ関数を適用するとするならば、フィッティングの結果からパラメータとして得られたJが約650KとなりLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>からの減少は大きい。しかし今回の実験では室温までの測定に留まっているので、より信用度の高いJの値を得るには、さらに高温までのξ<sup>-1</sup>の温度変化を測定する必要がある。

少なくともこの結果から、過剰酸素によるホールドーブと、SrドーブによるホールドーブではCuO<sub>2</sub>面への影響が異なる可能性のあることが示唆されたと考えられる。

Sample No.	pO <sub>2</sub>	Log(pO <sub>2</sub> )
B-0	0.00	-2.6
B-1	0.005	-2.3
B-2	0.01	-2.0
B-3	0.05	-1.3
B-4	0.10	-1.0
B-5	0.30	-0.5
B-6	0.50	-0.3
B-7	0.80	-0.1
B-8	1.00	0
B-9	3.2	0.5

Table 4-3 La<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> (x<0.05) 試料一覧表

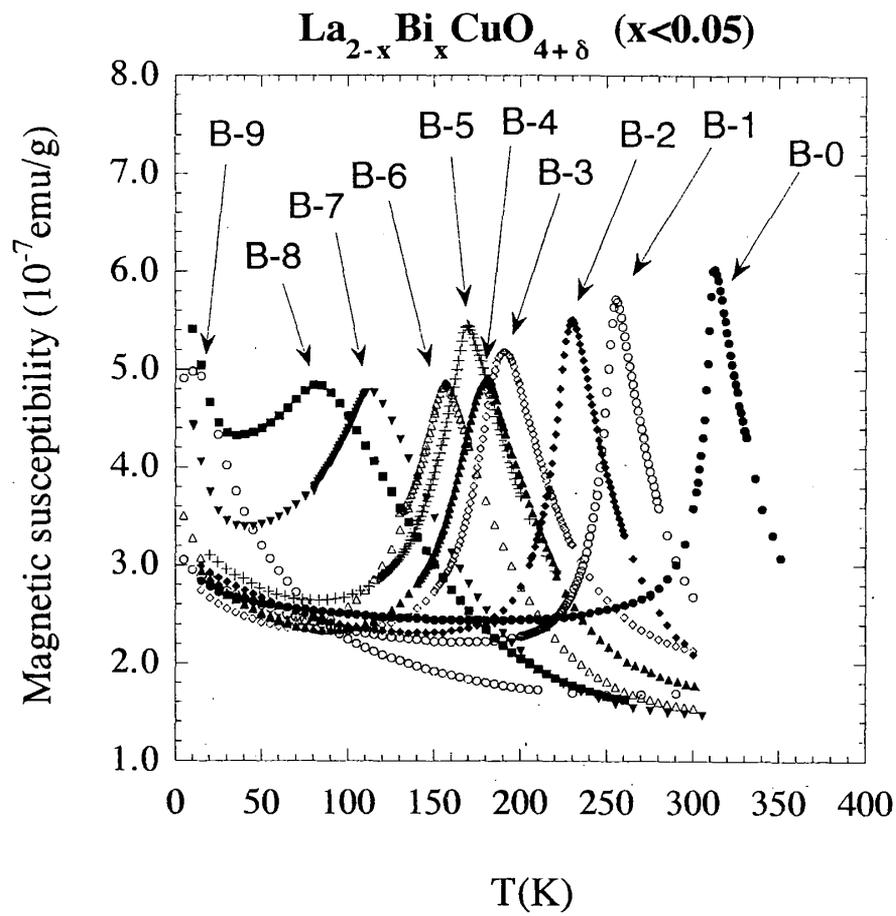


Fig.4-9

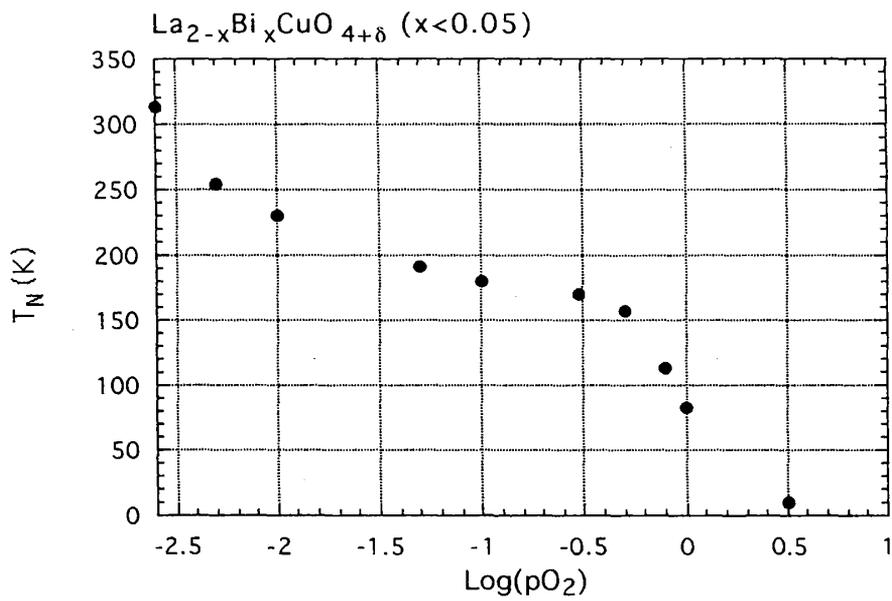


Fig.4-10 ネール温度の変化

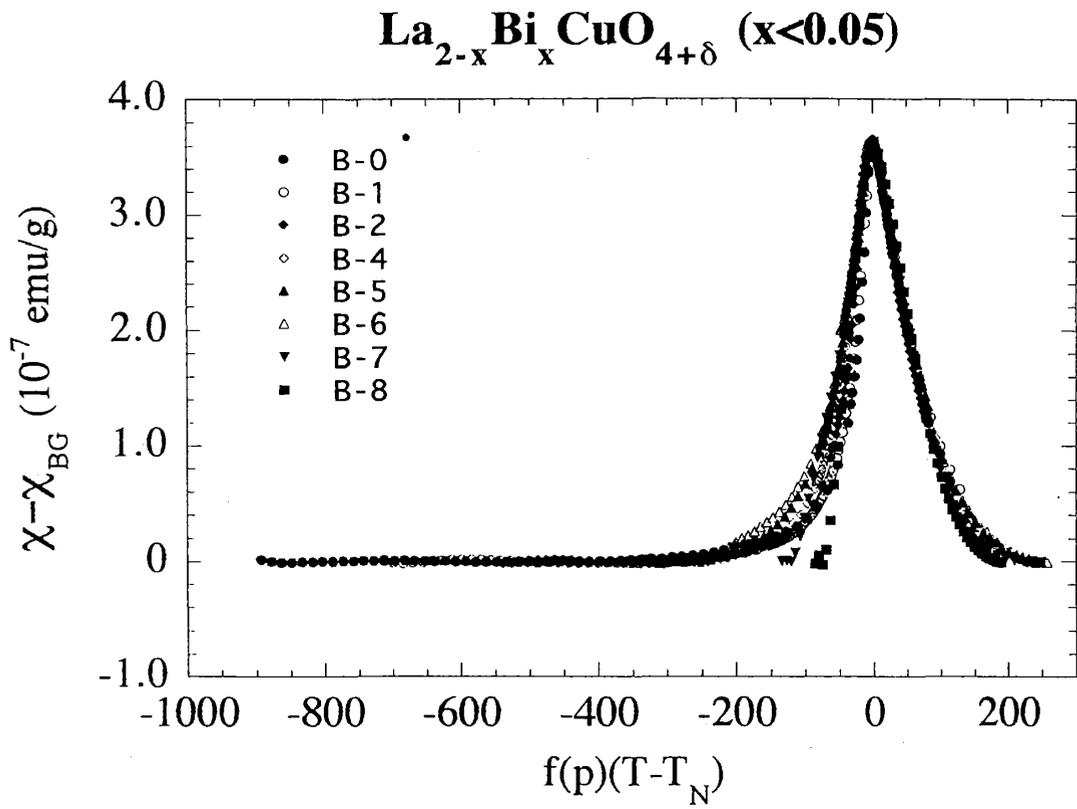


Fig.4-11(a)

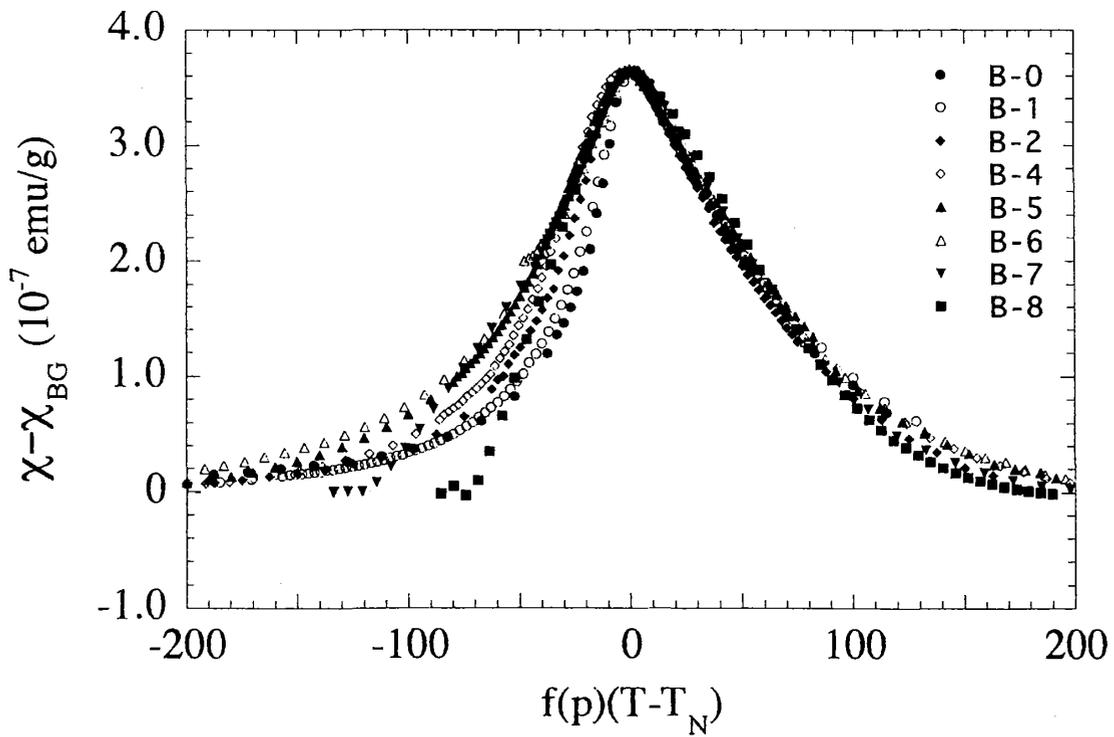


Fig.4-11(b)

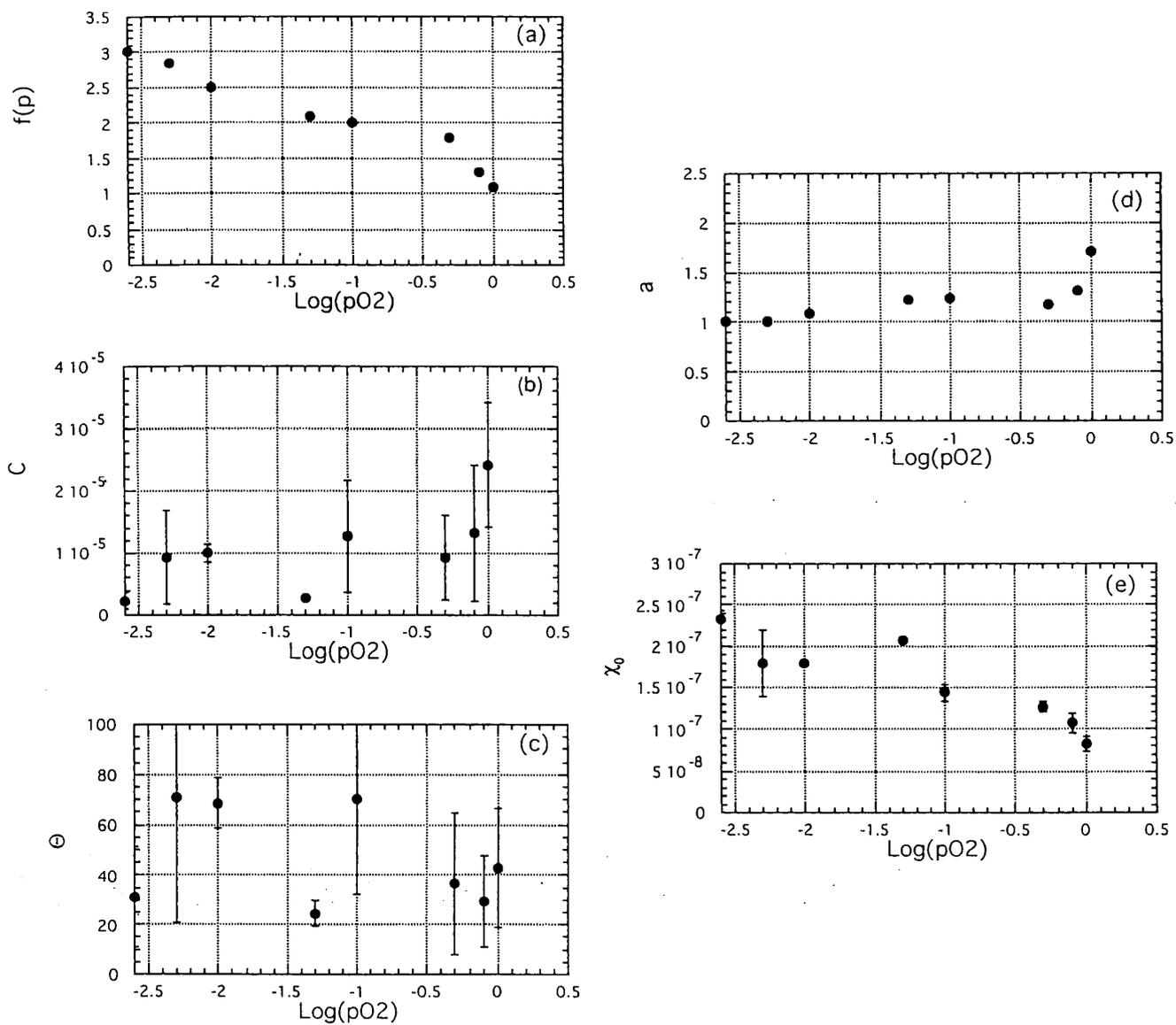


Fig.4-12 各パラメータの変化

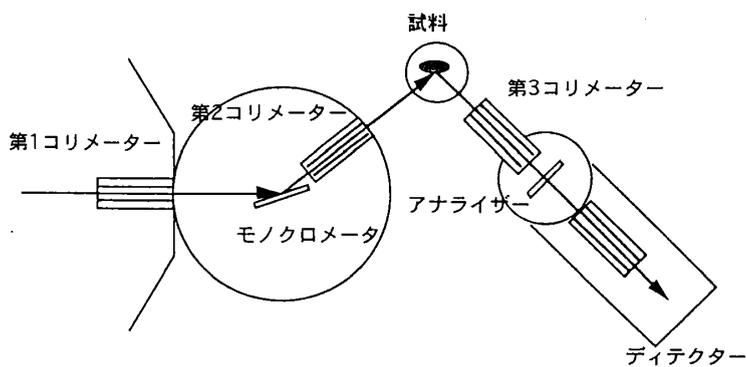


Fig.4-13 3軸型中性子分光器

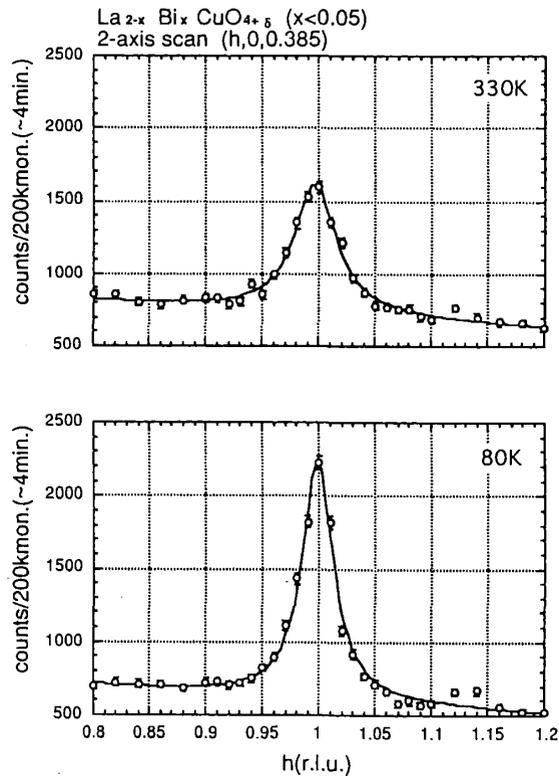


Fig.4-14

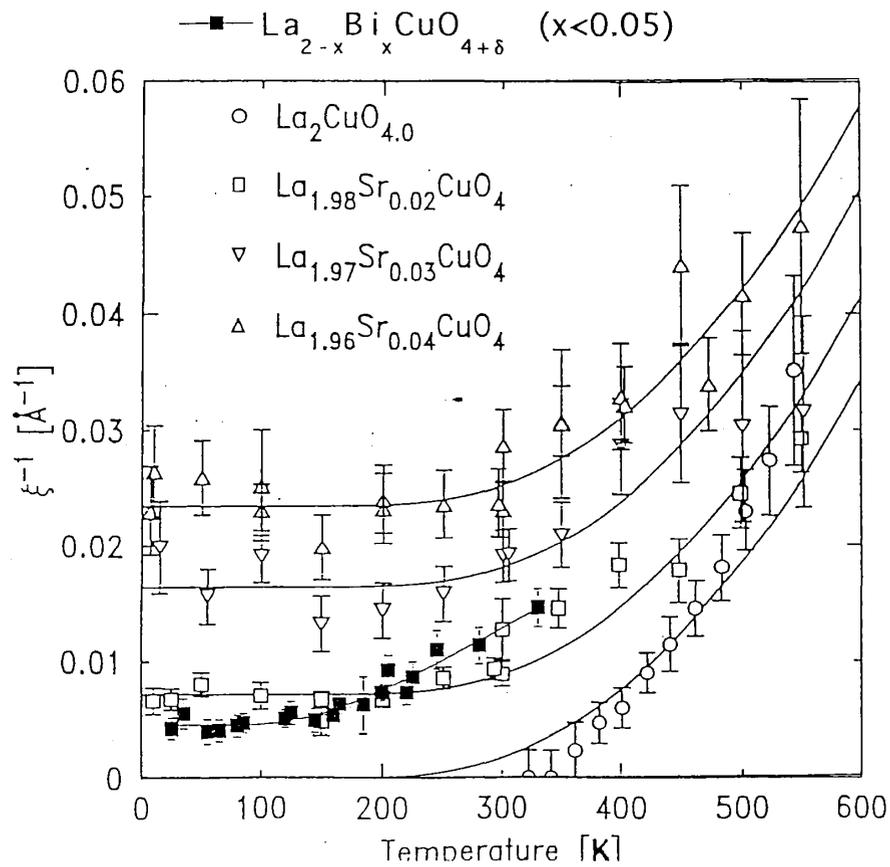


Fig.4-15  $\xi^{-1}$ の温度変化

## 第5章 総括

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ に過剰酸素導入によりホールをドーブした系はSrドーブによりホールをドーブした系に比べて、結晶中に取り込まれるランダムネスが少ない可能性があり、ホールドーピング効果に対する、より本質的な実験結果が得られる可能性がある。本研究ではそういった観点から、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ および $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ について、TSFZ法で育成した単結晶を用い、熱処理により過剰酸素を導入し、SQUIDでの磁化測定、中性子散乱実験による2次元スピン相関距離の測定を行った。実験結果から以下のような結論が導かれる。

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ では単結晶試料による磁化測定からこれまでの粉末試料による実験では得られなかった詳細なデータが得られ、 $\delta$ の少ない領域( $0 < \delta < 0.015$ )での相分離の様子がわかった。まず $0 < \delta < 0.006$ 程度の領域では相分離を起こさず反強磁性相単相であることが確認できた。さらに $0.006 < \delta < 0.011$ の領域ではこれまでの粉末試料で報告されていた $T_N=265\text{K}$ 反強磁性相と $T_C=34\text{K}$ 超伝導相以外に新しく $T_N=280\text{K}$ 反強磁性相の存在が確認され、3相の相分離が起こっていることがわかった。

$\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 系では相分離を起こさない単結晶試料を作ること的成功し、過剰酸素量の制御のみで $T_N$ を315Kから10K以下まで連続的に変化させることができた。SQUIDでの磁化測定から得られた $T_N$ 近辺の面間方向の磁化率のピークを使って $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ で報告されているのと類似のスケーリング則が適用できた。また $T_N$ が10K以下の試料について中性子散乱による $\xi$ の測定から、 $\xi$ が温度に依存しない領域によって低温の反強磁性長距離秩序が消失することを確認した。この実験結果は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で議論された微視的な相分離のモデルと矛盾しない。しかし単結晶による結果はスケーリング則からのずれも明らかに示しており、より詳細な解析が必要である。少なくとも過剰酸素によるホールドーブと、

Srドーピングによるホールドーピングでは、 $\text{CuO}_2$ 面への影響が異なることが示唆されたと考えられる。

今後の課題としては、今回 $\delta$ の値を求めることができなかったが、今後定量的な議論をしていくうえで、 $\delta$ の決定は必要不可欠である。さらに過剰酸素によるホールドーピングと、Srドーピングによるホールドーピングで、具体的にどのような差があるかを調べるためには、現在得られている相分離を起こさない $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 単結晶を用いて、 $\delta$ を系統的に変化させての $\rho$ の測定、および交換積分 $J$ の決定が重要であると考えられる。また最終的には $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ に十分な過剰酸素導入を行い、超伝導相単相試料をつくり、中性子散乱実験によるスピンドイナミクス測定から、磁性と超伝導の相関について研究していきたいと考えている。

## 謝辞

遠藤研究室に配属になってから3年間、遠藤康夫教授をはじめ、山田和芳助教授、武田全康助手、小野寺貢技官の当研究室のスタッフの皆様、東京都立大学の神木正史教授、山梨大学の細谷正一助教授、日本原子力研究所の根本啓次技官には多大なご指導をいただき深く感謝します。また物性研の中島健次助手、先輩の李哲虎さんには日頃から有意義な議論をしていただきました。東北大学工学部の小池助教授には、 $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ について教えていただきました。青山学院大学の秋光研究室の皆さんには試料の熱処理を急にさせていただくこととなったときに大変お世話になりました。皆さんに深く感謝します。

また常に健康に気遣ってくれた家族に心から感謝します。

今後も、ますます精力的に研究を続けていきたいと思っております。

参考文献

- 1) P.Boni et al. : Phys.Rev.B38 (1988) 185
- 2) J.C.Grenier et al. : Physica C 202 (1992) 209-218
- 3) T,Thio et al. : Phys.Rev.B38 (1988) 905
- 4) B.Keimer et al. : Phys.Rev.B45 (1992) 7430
- 5) K.Sun et al. : Phys.Rev.B43 (1991) 239
- 6) 松田雅昌 東北大学大学院博士論文
- 7) C.Chailout et al. : Physica C 158 (1989) 183-191
- 8) C.Chailout et al. : Physica C 170 (1990) 87-94
- 9) J.C.Grenier et al. : Physica C 202 (1992) 209-218
- 10) F.C.Chou et al. : Physica C 197 (1992) 303-314
- 11) E.Takayama et al. : Physica C 218 (1993) 164-178
- 12) J.D.Jorgensen et al. : Phys.Rev.B38 (1988) 11337
- 13) P.Zolliker et al. : Phys.Rev.B42 (1990) 6332
- 14) F.C.Chou et al. : Physica C 216 (1993) 66-76
- 15) J.M.Tranquada et al. : Phys.Rev.B50 (1994) 6340
- 16) Z.Hiroi et al. : Phys.Rev.B23 (1992) 14857
- 17) 李 哲虎 東北大学大学院修士論文
- 18) 岡 邦彦：電子技術総合研究所報告第940号
- 19) H.Kojima and I.Tanaka : Mechanisms of Superconductivity (1992) 76
- 20) Y.Hidaka and H.Takeya : High-Tc Single Crystal Growth in Japan
- 21) H.Takagi et al. : Phys.Rev.Lett.68 (1992) 3777
- 22) V.J.Emery et al. : Phys.Rev.Lett.64 (1990) 475
- 23) J.H.Cho et al. : Phys.Rev.Lett.70 (1993) 222
- 24) 小俣朋哉 東北大学大学院修士論文