

酸素制御したCaを豊富に含むBi2212超伝導体の構造と常伝導状態の磁性

1.はじめに

高温超伝導はその磁性が独特で、磁性と超伝導現象とは特に密接な関係があると言われている。なかでも常磁性相における磁性は注目されている。銅酸化物超伝導体の常伝導状態 ($T > T_c$) の帯磁率の温度変化を測定すると、ある温度 (T_{max}) 以下で帯磁率が減少しはじめるのが見られる。これはCuスピンの励起が抑えられる、いわゆるスピギャップに関連した物理現象であると考えられる。

これまでに研究室ではこの常伝導状態の磁性に特に注目して実験を行ってきた。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z}\text{Cu}_2\text{O}_y$ において酸素量 y がほとんど変化しないにもかかわらず、CaとSrの比を変えた場合ストロンチウム (Sr) 量 z が減少する (Ca-richになる) にしたがって T_{max} が明らかに増加することが分かった (図1) ¹⁾。

そこでCeによってキャリアを制御した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ce-doped Bi-2212)系および $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_2\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ce-doped Ca-rich Bi-2212)系で実験を行い磁気相図 (キャリアvs温度) を描いたところ、両者とも T_{max} はホール密度の増加と共に減少したが、オーバードープ領域でBi-2212では T_c と T_{max} が一致したにもかかわらずCa-rich Bi-2212では T_{max} は300K以上 (T_c は約75K) の値を示し一致しなかった (図2) ²⁾。

酸素量によってキャリアを制御した $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ca-rich Bi-2212)の場合も同様にオーバードープ領域で必ずしも T_c と T_{max} は一致しなかったが ³⁾、非常に多くの酸素を含むと T_c と T_{max} は一致することが明らかになった ⁴⁾。

Ca-richの場合 T_{max} が高くなる理由としては、a、b軸長の値がほとんど変化せず、c軸長が短くなっていることから、2枚の CuO_2 面間の距離が近づいてCuスピン間の相互作用が強くなったのではないかと推論された。

またBi系と構造の良く似ているオーバードープの $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ の試料 ($T_c=85\text{K}$) においてNMRで $1/T_1T$ からスピギャップの温度を決定したところ120Kとやはり T_c よりも高い温度であったと報告されている ^{5), 6)}。

ところで高温超伝導の理論モデルの1つであるt-Jモデルでは、温度 T_{RVB} 以下でスピノンが一重項凝縮し、温度 T_B 以下でホロンが凝縮するとし、この両方が凝縮する時に超伝導状態になると考えている ⁷⁾ (図3)。

我々が帯磁率の常伝導領域で見ることのできる T_{max} をこの T_{RVB} に関連する温度であると考え、もし T_c と T_{max} がオーバードープ領域で一致しなければ、スピノンとホロンのどちらも凝縮しているにも関わらず、超伝導状態にならない領域が存在する可能性がある事になる。また T_{max} が上昇しても T_c が上昇しないのも疑問となる。

この現象は高温超伝導における理論モデルであるt-Jモデルに対する反証となる可能性がある。そして高温超伝導を説明しようとする幾多の仮説を絞り込むのに有用な情報となるはずである。

この様に組成を少しずつ変化させることで、 T_{max} が少しずつ上昇する特徴を示す物質は他には見られないので、Bi2212は非常に興味ある物質であるといえる。

2.実験

上記の様な実験結果について、測定した試料が単相のBi-2212ではない可能性がある。Biの組成比が2.0では単相ができないとの報告がされているのである ⁸⁾。

よってBiの組成比を最も単相ができやすいとされる2.18 ($\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$) にして (ただし、この場合Cuサイトに約3%欠損ができると報告されている)、 T_c と T_{max} が過剰ドープ領域で一致しないことについての真偽を見極め、その理由を構造解析などから調べることを目的とした。キャリア温度は、酸素量を変化させて制御

した (Ca量 $x=1.0, 1.2, 1.4, 1.6$)。

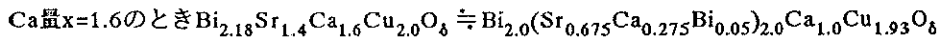
試料作製

試料は全てセラミックスで、固相反応法によって作製した。単結晶を作製しなかったのはCa-rich Bi-2212の単結晶作製は困難であると判断したためである。Bi系銅酸化物超伝導体ではBi-2201系、Bi-2212系、Bi-2223系の3つの相の構造がお互いに似ており、生成するのにごくわずかなエネルギー差しかないため各相が原子単位でミクロに混在してしまい単相試料が非常に得られにくい。したがって試料の攪拌や焼成温度条件などの試行錯誤を何度も何度も繰り返した。試料の評価は粉末X線回折で行った。

構造解析

CaとSrの組成比の変化に伴う構造の変化、酸素量による構造の変化を明らかにするために、Ca濃度 $x=1.0$ と $x=1.6$ の試料について粉末X線リートベルト解析によって構造解析を行った。これにより磁性の変化が起こる理由の手がかりが得られると期待できる。

パラメータを精密化する際には、過剰のBiやCaがCaサイトやSrサイトに入るものと考え、Cu原子が約3%欠損するという報告を考慮し⁸⁾、



という組成式を想定した。

帯磁率測定

T_c 、 T_{\max} を求める為に帯磁率測定を行った。 T_c は10Gで測定したマイスナー効果のオンセットで定義し、 T_{\max} は1Tで測定した常伝導領域の帯磁率のデータをD.C.Johnstonによって提案された曲線にフィットさせる事で求めた⁹⁾。D.C.Johnstonによれば、測定した帯磁率を次式で与えられると考えると、

$$\chi(p,T) = \chi_0(p) + \{\chi_{\max}(p) - \chi_0(p)\} \times F(T/T_{\max}(p))$$

(p :キャリア濃度、 $\chi_0(p)$:帯磁率の温度変化しない成分、 $\chi_{\max}(p)$:帯磁率の最大値)

T_{\max} と温度変化する帯磁率成分の最大値 χ_{\max}^{2D} で温度と帯磁率をそれぞれ規格化すると実験データが一本の曲線にのると報告されている。このフィッティングにより用いたSQUID磁束計の測定可能温度範囲外 ($T > 400\text{K}$) に T_{\max} がある場合にも T_{\max} の値を決定する事ができ、 T_{\max} 以外にスピンのゆらぎに相当する χ_{\max}^{2D} 、パウリ常磁性 $\chi^{\text{Pauli}} (= \chi_0 - \chi^{\text{core}} - \chi^{\text{VanVleck}})$ などの物理パラメータを得る事ができる。

酸素量の測定

試料の酸素量は、異なった酸素濃度雰囲気中でアニールすることで調整したが、銅酸化物高温超伝導体は CuO_2 面のキャリア密度の変化にしたがって物性が変化する事が知られている。したがってヨウ素滴定を行い、焼成条件などで敏感に変化する酸素量を決定した。

3. 結果

構造解析

構造解析 (リートベルト解析) の結果を図4にまとめた。試料は全てほぼ単相のBi-2212であることが確認でき、 a 、 b 軸長はあまり変化しないが、Ca量 x が1.0から1.6とCa-richになるにつれて c 軸長が0.62%短くなるのが確認できた。その内訳としては、BiO-CuO₂間が0.34%、SrO-CuO₂間が0.98%、CuO₂-CuO₂間が1.50%減少し、Ca-richになるにつれて全ての面間距離が短くなる事が分かった。

帯磁率測定

帯磁率測定の結果を図5、6に示す。Ca-richになるにつれて最高値の T_c は下がることが分かる。また図7にD.C.Johnstonカーブへのフィッティングの様子を示した。

D.C.Johnstonカーブへのフィッティングによって得られるパウリ常磁性

$\chi^{\text{Pauli}} (= \mu_B^2 D(\epsilon_F))$ は、フェルミ面での（ホール）状態密度 $D(\epsilon_F)$ (∞ m; 2次元のとき) を反映している。すなわち χ^{Pauli} は、 CuO_2 面のホール密度、ホールの有効質量を反映した物理量である。そこで今回、 χ^{Pauli} を横軸にとって実験データを整理した。

4. 考察

Ca量 $x=1.0$ のときはオーバードープ領域で T_c が下がり始めるあたりで T_c と T_{max} は一致するが、Ca-rich のときにはオーバードープ域で T_c が下がり始めても T_c と T_{max} は一致していないことが確認できる。

しかし、全ての組成 ($x=1.0\sim 1.6$) の T_c と T_{max} を χ^{Pauli} で整理し同じスケールで比較すると、 T_{max} が一本の曲線にのる事が新たに分かった (図8)。 T_{max} はある $\chi^{\text{Pauli}} (\sim 1.35 \times 10^{-4} (\text{emu/Oe} \cdot \text{mol}))$ を境にして傾きの異なる2つの直線からなっている様にも見える。また $\chi^{\text{Pauli}} \sim 2 \times 10^{-4} (\text{emu/Oe} \cdot \text{mol})$ 付近でCa量 $1.0\sim 1.6$ の全ての T_c と T_{max} が一致するよう見える。

スピンのゆらぎ $\chi^{\text{2D}}_{\text{max}}$ も χ^{Pauli} で整理した (図9)。すべてのデータ ($x=1.0\sim 1.6$) が一つの曲線にのることが新たに分かった。 $\chi^{\text{2D}}_{\text{max}}$ は χ^{Pauli} が増加すると共に直線的に減少し、ある $\chi^{\text{Pauli}} (\sim 1.35 \times 10^{-4} (\text{emu/Oe} \cdot \text{mol}))$ で一定となる。これは酸素量の変化に伴って注入されたホールがCuスピンを消滅させていくことを示唆していると考えられる。

また $\chi^{\text{2D}}_{\text{max}}$ が一定となるときの χ^{Pauli} と、 T_{max} のゆるやかな減少が急激な減少に変化し始めるときの χ^{Pauli} の値が、ほぼ一致している ($\chi^{\text{Pauli}} \sim 1.35 \times 10^{-4} (\text{emu/Oe} \cdot \text{mol})$) のには非常に注目できる。 T_{max} が減少するのはCuスピン間の (Oを介在した) 超交換相互作用 J が減少することを意味していると考えられる。すなわちCuスピンの消滅が抑制されると J の減少の傾きが変化するのが同時に起こっていることになる。

この現象を次の様に解釈した。ホール濃度が小さい場合 ($\chi^{\text{Pauli}} < 1.35 \times 10^{-4} (\text{emu/Oe} \cdot \text{mol})$)、 CuO_2 面に注入されたホールは酸素サイトに入り Zhang-Rice 一重項を形成し、Cuスピンを消滅させていく (図10)。ホール濃度が大きい場合 ($\chi^{\text{Pauli}} > 1.35 \times 10^{-4} (\text{emu/Oe} \cdot \text{mol})$)、Zhang-Rice 一重項が隣り合うサイトに生じることが多くなるはずである。このとき Zhang-Rice 一重項が解消されOスピンドウしが一重項を形成すると考えると、ホールが注入されたにも関わらずCuスピンが増えることになる。実際にはホールは CuO_2 面内を動き回るはずなので、Zhang-Rice 一重項が隣り合ったり離れたったりして Zhang-Rice 一重項の解消と形成を繰り返し、全体としてはCuスピンの消滅が抑えられる様に見えることができる。また隣り合うサイトに Zhang-Rice 一重項ができた場合、そのCuスピン間の J は非常に小さくなるはずである。

同じ χ^{Pauli} で T_{max} の値もほぼ同じあるにも関わらず Ca-rich になるにつれて、 T_c が下がる理由としては、d-wave 超伝導体の対破壊に有効な CuO_2 面におけるランダムなポテンシャルによる散乱が考えられる。d-wave 超伝導体では、磁気不純物でなくても不純物があると対破壊を引き起こすことが報告されている^{10),11)}。今回の系の場合、Ca-rich になると Sr サイトに過剰に含まれた Bi や Ca が入ると考えられる。したがって CuO_2 面の隣にある SrO 面の乱雑さが、ランダムなポテンシャルを CuO_2 面に生じさせ対破壊を生じさせている可能性がある¹²⁾。Ca-rich になると共に CuO_2 面によりランダムなポテンシャルを発生させ、 T_c を減少させたと考えられる。

5. まとめ

酸素量を制御した $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z}\text{Cu}_2\text{O}_y$ においてCa量を変化させたときの構造と磁性について研究を行った。構造の変化としてはCa-rich になるにつれて、全ての面間距離が縮まることが新たに分かった。

T_{\max} と T_c は必ずしもオーバードープ域で一致しないことが改めて確認できた。しかし T_{\max} はCa量によらずパウリ常磁性によって一義的に決まる事が初めて分かり、Ca-richになるにつれて T_c が下がることが判明した。 T_{\max} は χ^{Pauli} の増加と共にゆるやかに減少し、あるところから急激に減少し始める。また χ_{\max}^{2D} もCa量によらず χ^{Pauli} の増加と共に単調に減少し、あるところから一定になることが分かった。そして T_{\max} のゆるやかな減少が急激な減少に変化し始めるときの χ^{Pauli} の値と、 χ_{\max}^{2D} が一定になるときの χ^{Pauli} の値が一致することを発見しその理由を考察した。

参考文献

1. T.Iwamatsu and H.Uwe, J.Phys.Soc.Jpn. 62,1017(1993).
2. H.Uwe and H.Ohhashi, Physica C 235,1617(1994).
3. H.Uwe and H.Tokita, Czechoslovak J.Phys.46,1393(1996),Suppl.S3.
4. H.Tokita and H.Uwe and H.Asano, Advances in Superconductivity,127(1996).
5. S.Kambe, H.Yasuoka, A.Hayashi, Y.Ueda, Phys.Rev.B 47,2825(1993).
6. Y.Kitaoka et al., Physica C 179, 107(1991).
7. 福山秀敏、応用物理61,472(1992).
8. P.Majewski and B.Hettich, in Layered Superconductors-Fabrication, Properties and Application, Materials Research Society, Pittsburgh, 1992, p.627.
9. D.C.Johnston, Phys.Rev.Lett., 62, 957(1989).
10. R.J.Radtke, K.Levin, H.B.Schuttler, and M.R.Norman, Phys.Rev.B 48,653(1993).
11. L.S.Borkowski and P.J.Hirschfeld, Phys.Rev.B 49,15404(1994).
12. J.Arai, Y.Iwata, and K.Umezawa, Phys.Rev.B 54,12557(1996).

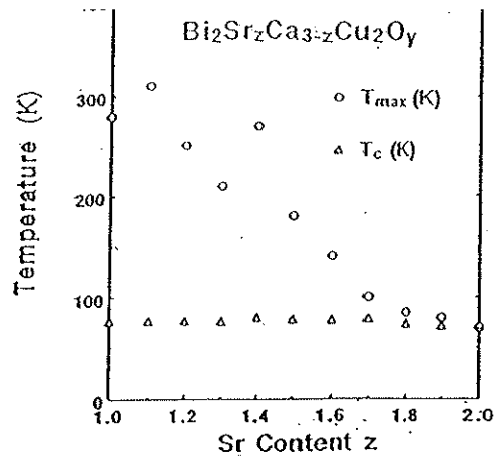


図1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における T_c と T_{max} の Sr 濃度依存性 ¹⁾

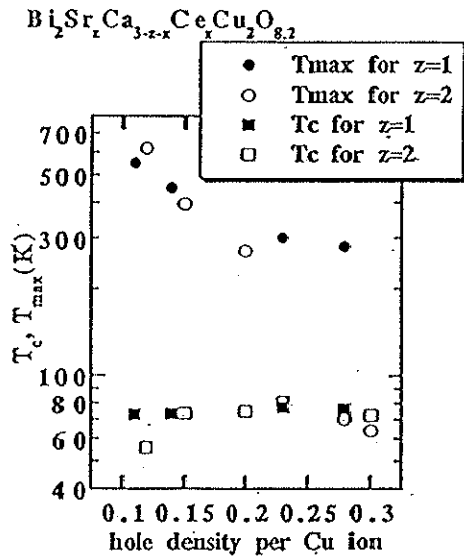


図2. $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$ における T_c と T_{max} のホール密度依存性 ²⁾

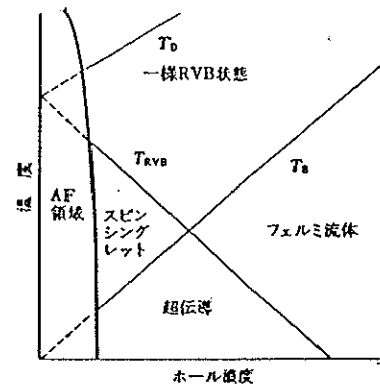


図3. t-J モデルに立脚して平均場近似によって得られた CuO_2 面の電子系に対する相図 ⁷⁾

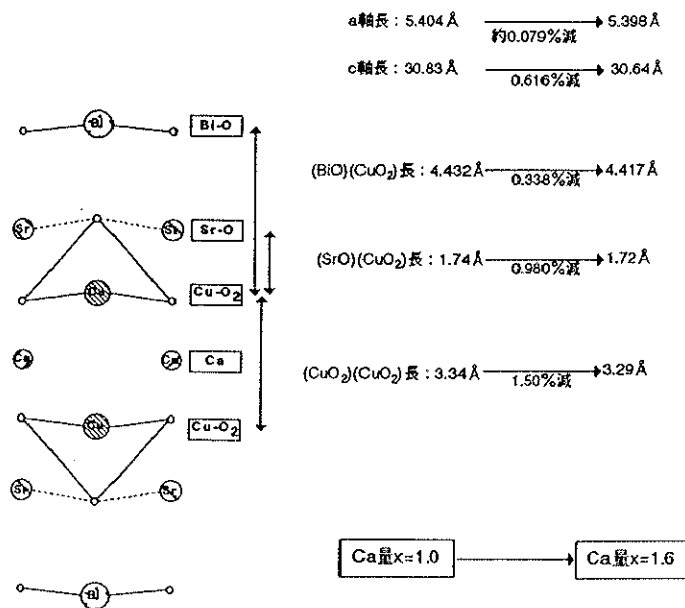


図4. CuO_2 面との面間距離の変化

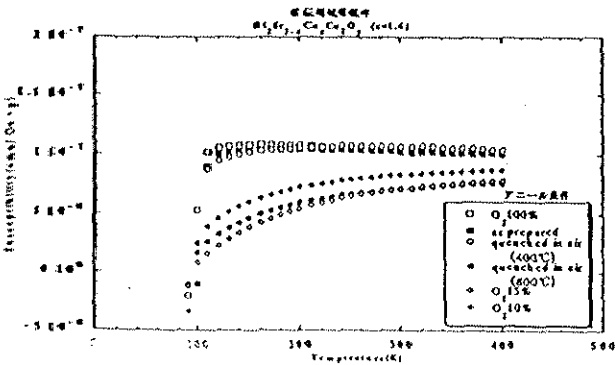
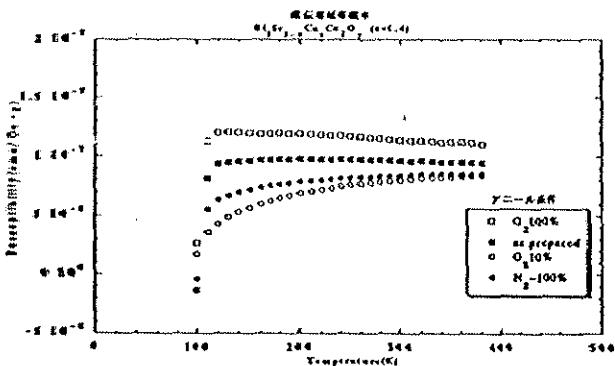
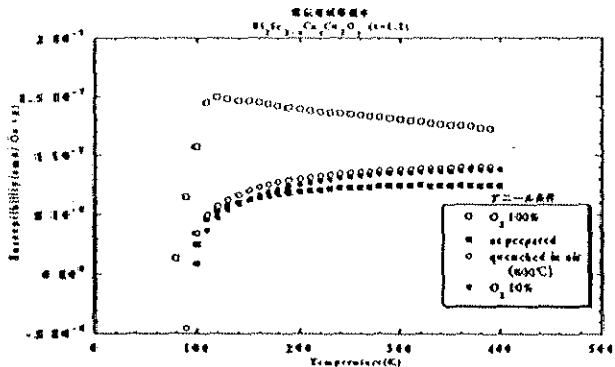
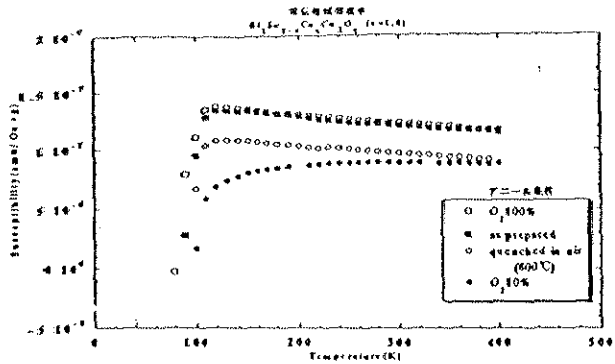


図5. 常伝導相の帯磁率 (上からx=1.0、1.2、1.4、1.6)

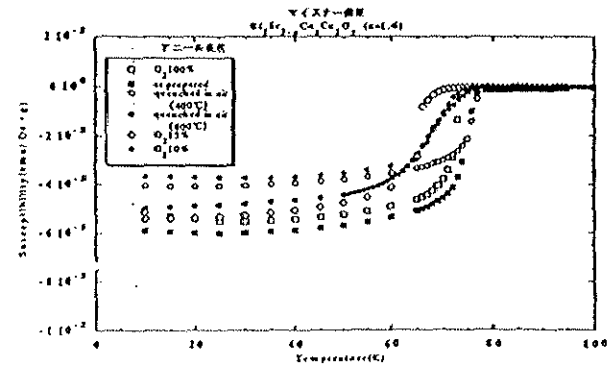
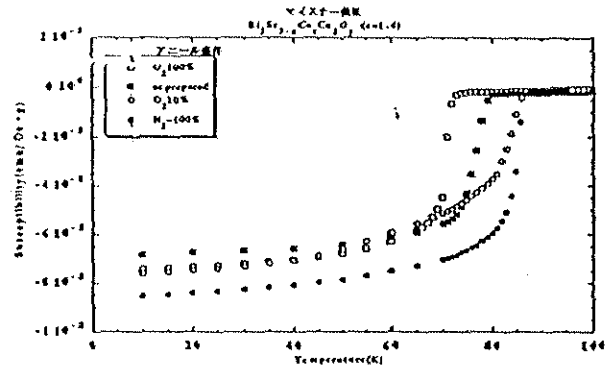
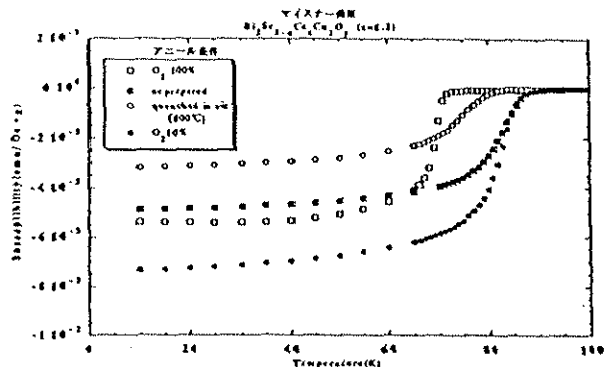
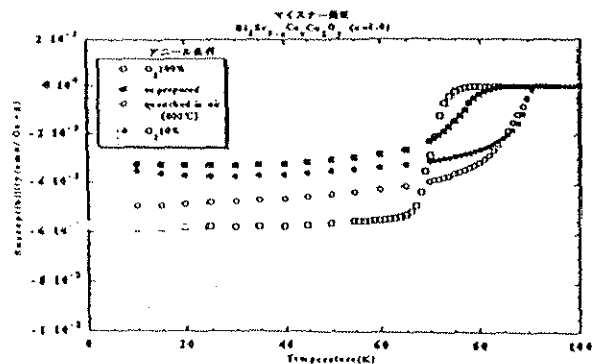
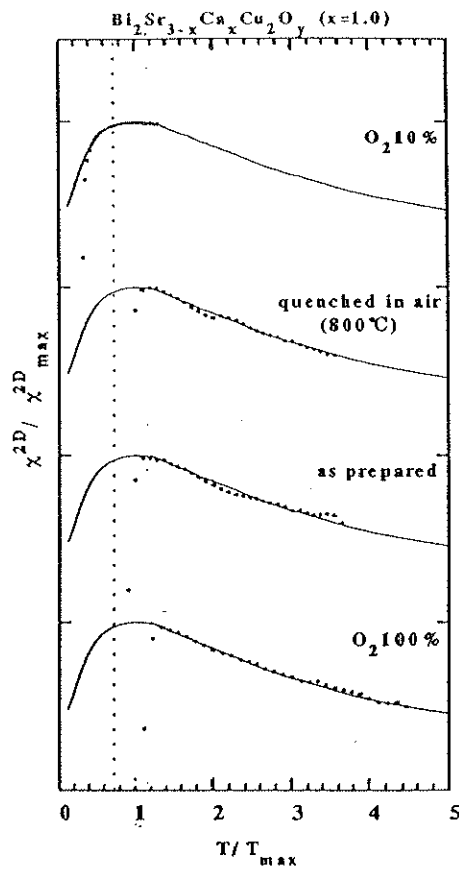
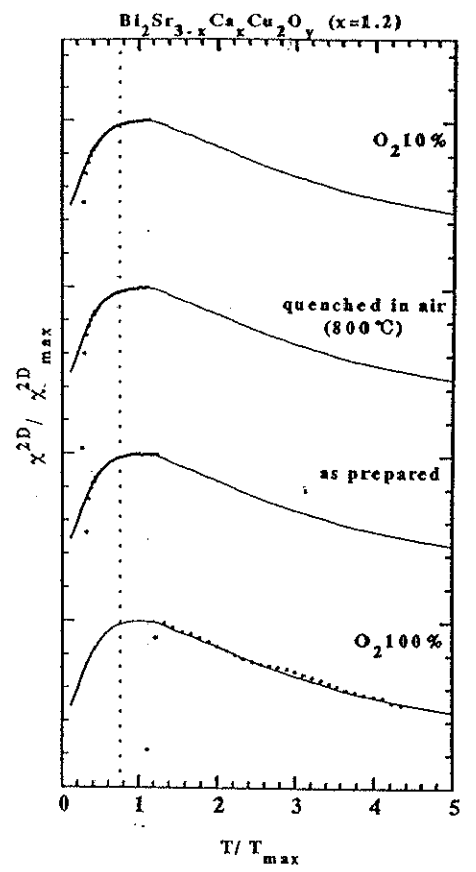


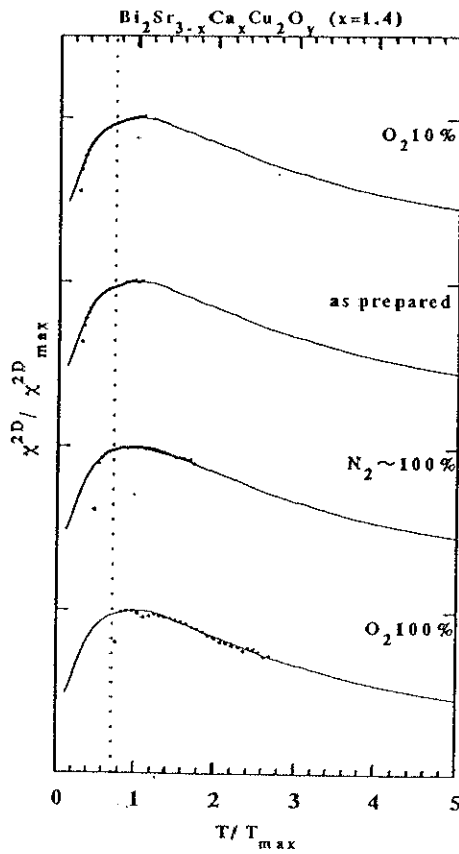
図6. マイスナー効果 (上からx=1.0、1.2、1.4、1.6)



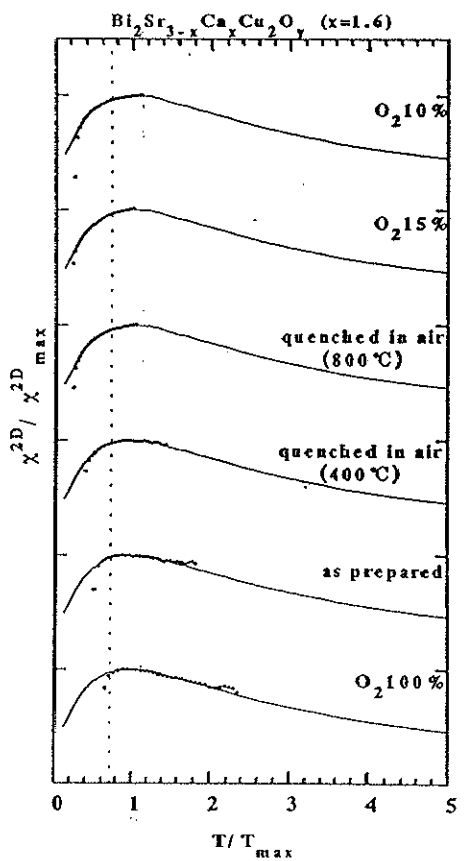
D.C. Johnston のフィッティングの様子 ($x=1.0$)
 (白丸は測定値、実線は Johnston のユニバーサル・ライン)



D.C. Johnston のフィッティングの様子 ($x=1.2$)
 (白丸は測定値、実線は Johnston のユニバーサル・ライン)



D.C. Johnston のフィッティングの様子 ($x=1.4$)
 (白丸は測定値、実線は Johnston のユニバーサル・ライン)



D.C. Johnston のフィッティングの様子 ($x=1.6$)
 (白丸は測定値、実線は Johnston のユニバーサル・ライン)

図7. Johnston のフィッティングの様子

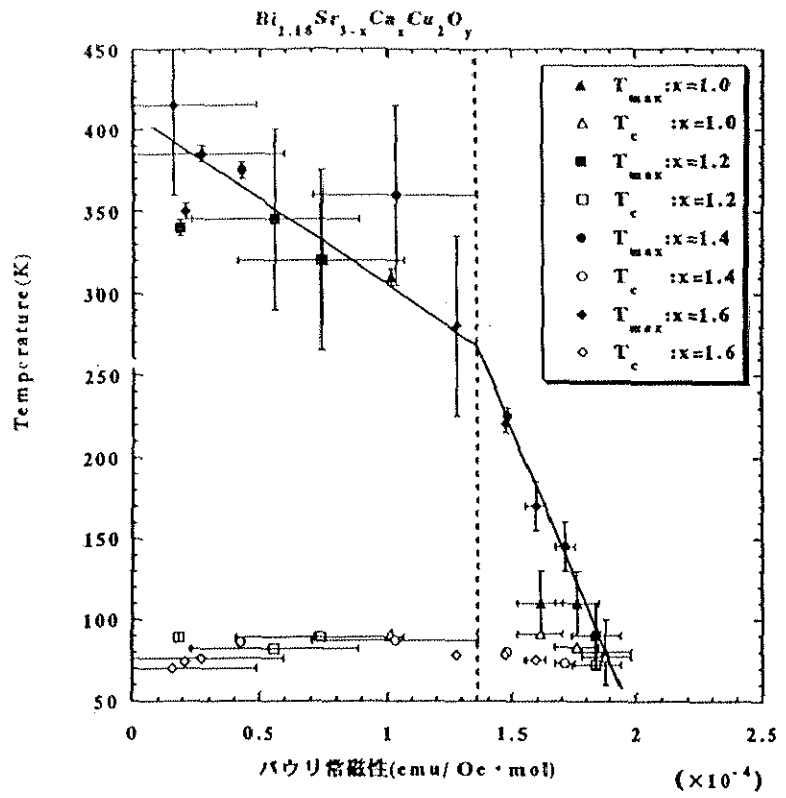


図8. T_c と T_{max} の変化をまとめたもの

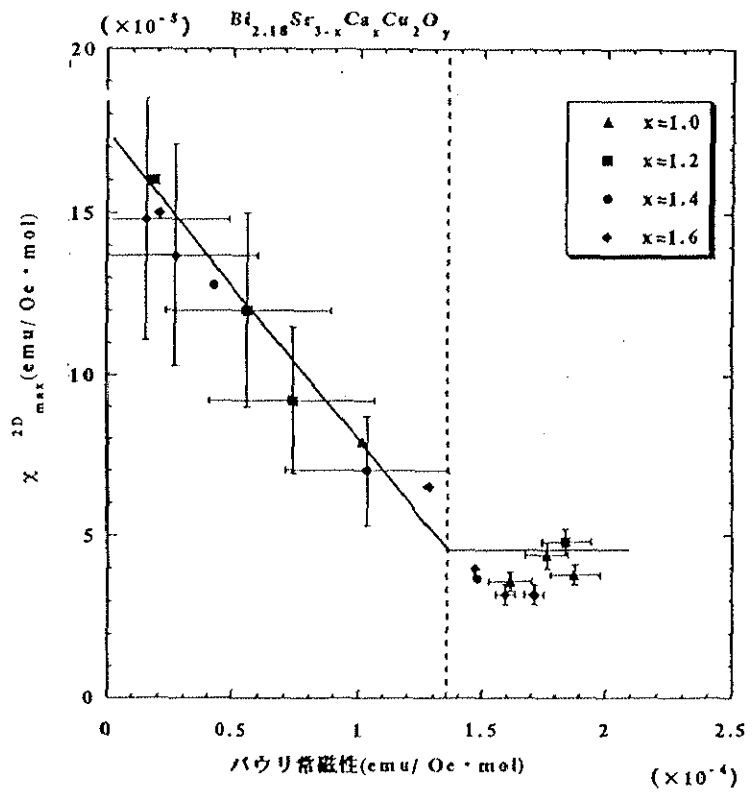


図9. $\chi^{2D_{\text{max}}}$ の変化

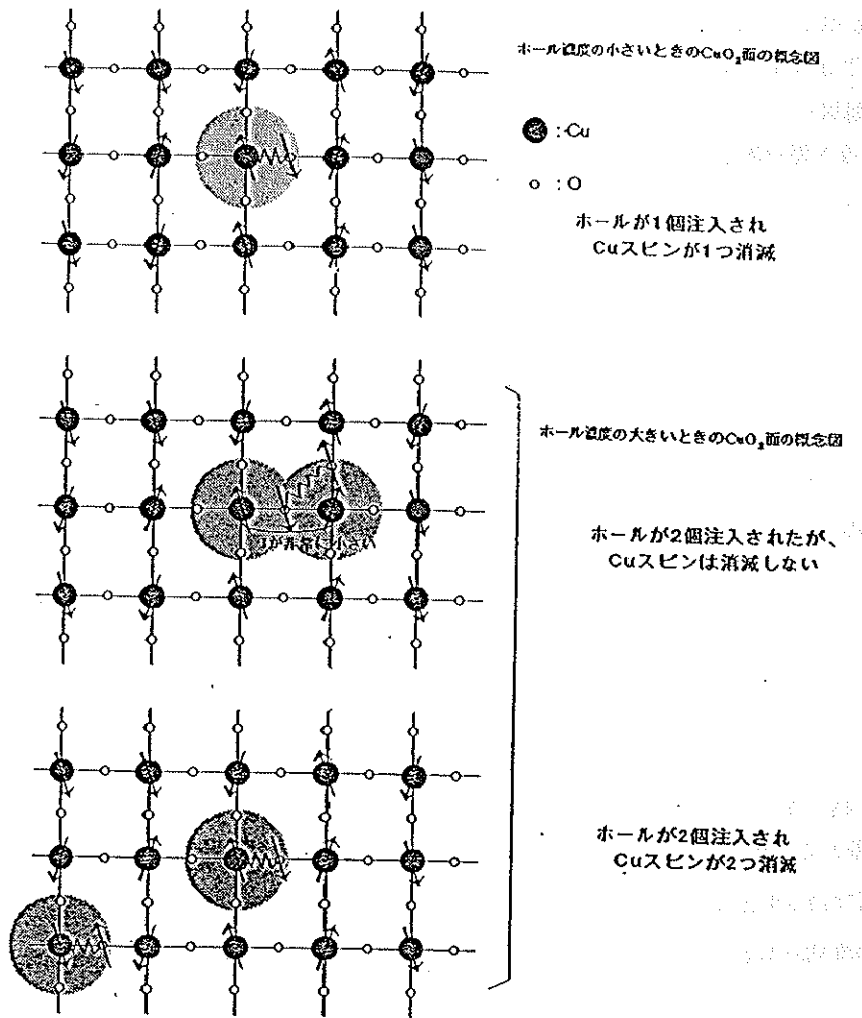


図10. ホールが注入されたときの CuO_2 面の概念図