

[研究]

三次元銅酸化物 ($\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$)

Three Dimensional Cuprate $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$

伊藤利充 山口博隆 松畑洋文 岡邦彦
T.ITO H.YAMAGUCHI H.MATSUHATA K.OKA

Physical properties of a three dimensional cuprate system, $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$, have been investigated using single crystal samples. The single crystals in the range of $x=1.50\sim 2.24$ were grown by the traveling-solvent floating-zone method. Magnetization, electric resistivity and Hall coefficient show anomalies at low temperature depending on x in the low hole-doping region ($x<2$). X-ray and electron diffraction studies revealed a cell-doubling along the c-axis in the range of $x<2$, suggesting the structural change has some relations with the physical anomalies. The phase diagram is presented, and the nature of the three dimensional cuprate is discussed in comparison with that of two dimensional one.

§ 1 はじめに

高温超電導は二次元のCu-Oネットワーク上で実現する。高温超電導体は電子構造や結晶構造に不安定性を持っており、温度や組成の変化に伴って多くの相転移やクロスオーバーを示す。超電導を含めてこれらの性質のうちいくつかは、強い反強磁性相関に深く関係していると考えられている。この磁気相関は強い電子相関に起因する超交換相互作用Jから生じており、低ドーピング領域や最適ドーピング領域で見られる。銅酸化物のJは、0.1~0.2eVと他の遷移金属酸化物に比べ非常に大きい。以上のような特徴をもった銅酸化物の次元を二次元から変化させた場合に系の性質がどのように変化して超電導が消失するかを調べることは、高温超電導体における次元性の果たす役割を明らかにする上で重要である。そのような観点から、本研究では未開拓である三次元のCu-Oネットワークをもつ物質の性質を初めて詳細に評価し、次元性に関する議論を可能にした。様々な三次元銅酸化物の中から、三次元性がよくCuの形式価数が2+付近でコントロールできる $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ を研究対象に選んだ。

§ 2 単結晶の育成・評価¹⁾

溶媒移動浮遊帯域法 (TSFZ法) を用い、高温超電導

体で培われた技術 (1-1 参照) を応用することによって単結晶育成を行った。 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の低温相であるという予想を基にして予備実験を積み重ねることにより育成条件を表1のように最適化した。その結果、高温超電導体の場合と同様に雰囲気が非常に重要であることがわかった。また、 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ が液相と共存

表1 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ のTSFZ法による結晶育成の最適条件

原料棒焼結温度	1 1 0 0
ソルベント組成	La : Sr : Cu = (0.26-0.03x) : 0.03x : 0.74
ソルベント重量	0.2 g
雰囲気	酸素 2 気圧
育成速度	0.5 mm/h
軸の回転速度	20 rpm

する温度・組成範囲は極めて狭いため、精度の高い制御が要求された。得られた単結晶は直径4mm・長さ40mm程度の大きさであり、物性研究を行うために十分な大きさのものである。粉末X線回折・ラウエ写真・ICPにより評価を行い、異相を含まず、結晶性がよい結晶を、組成を確認した上で実験に用いた。得られた単結晶の組成

KEY WORDS : $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$, three dimensional cuprate, single crystal, X-ray diffraction, electron diffraction, magnetization, resistivity, Hall coefficient

範囲は $x = 1.50 \sim 2.24$ である。(これはCuの形式価数に置き直すと2.19+から2.28+の範囲であり、高温超電導体の過剰ドーピング領域に相当する。)

§ 3 結晶構造²⁾

$\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ はEr-Rakhoらによって合成され、その結晶構造が報告されている³⁾。それは、図1に示すように、 ABO_3 型のいわゆるペロブスカイト構造に規則的な酸素欠損が生じた長周期構造となっており、正方晶系(空間群 $P4/mbm$)である。格子定数はペロブスカイトの基本格子の a_p に対して、 $a \sim 2\sqrt{2}a_p = 10.86 \text{ \AA}$ 、 $c \sim a_p = 3.86 \text{ \AA}$ の関係がある。Cu-Oのネットワークは、 ab 面内には八面体とピラミッド、平面が互いに頂点酸素を共有してつながっている一方、 c 軸方向には、いずれのユニットも 180° のO-Cu-O結合で延びた異方性を示している。しかし、Cu-O結合は、ピラミッドにおける頂点酸素-Cu間が 2.395 \AA と

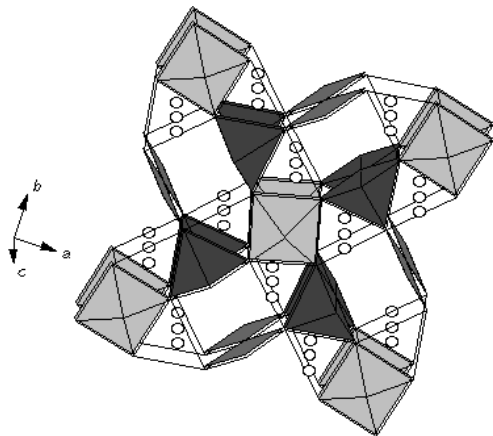


図1 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の結晶構造

長いほかは、大きな異方性はなく3次元的なネットワークが構成されている。

本研究では、系統的に x を変化させた単結晶試料について結晶構造を評価したところ、 $x < 1.9$ において、Er-Rakhoらの決定した構造(以下、基本構造)より長周期の変調構造を示すことがわかった。この変調構造を示す組成では、次節に示すように、低温で帯磁率や輸送現象に異常が見られ、結晶構造変化を伴った電子状態の変化を引き起こしていると考えられる。

変調構造の特徴は、図2の電子線回折写真に示すように、 $(h, k, m/2)$ (m :奇数)に現れる衛星反射の存在であり、 c 軸方向に2倍周期となっている。その強度 I は、 $I \propto T_5 - T$ のように温度に対して直線的に変化し(図3)、

T_5 における構造相転移を示唆する。格子定数の温度変化からも連続的に自発歪みが起こっていることを示しており、二次の構造相転移と考えられる。 T_5 は x の増加とともに低下し、 $x \sim 2.2$ では構造相転移が消失し、全温度領域で基本構造を保持している。しかし、低ドーピング域では、高温相においても低温相の衛星反射位置に散漫散乱が観測されるが、低温相の構造秩序のゆらぎのためと思われる。

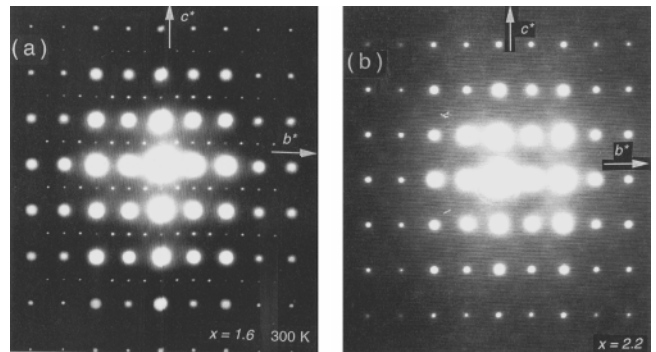


図2 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の電子線回折像

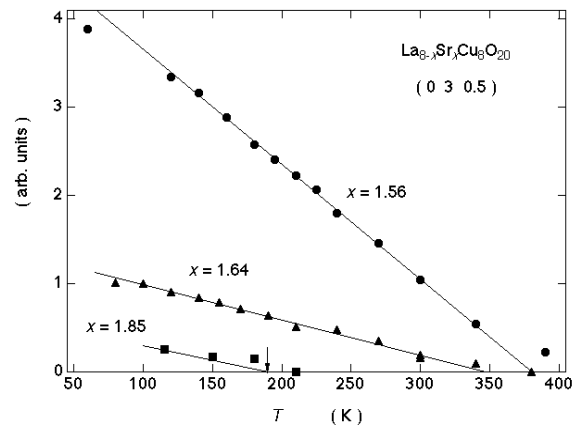


図3 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の $(3,0,1/2)$ 反射強度の温度依存性

低温相の構造の決定には至っていないが、消滅則から、空間群 $P4_22_12$ が候補としてあげられる。この原子変位は物性異常の解明のために今後明らかにする必要があると考えている。

§ 4 物性評価⁴⁾

磁気特性は主に磁化により評価した(図4)。磁化は異方的であり、大きな組成依存性を示す。広いSr濃度範囲で二種類の異常が現れる。 $H // [001]$ の磁化は温度減少とともに一度増大し、再び減少する。これらふたつの異常の現れる温度を T_{N1} および T_{N2} と定義する。磁化が増大

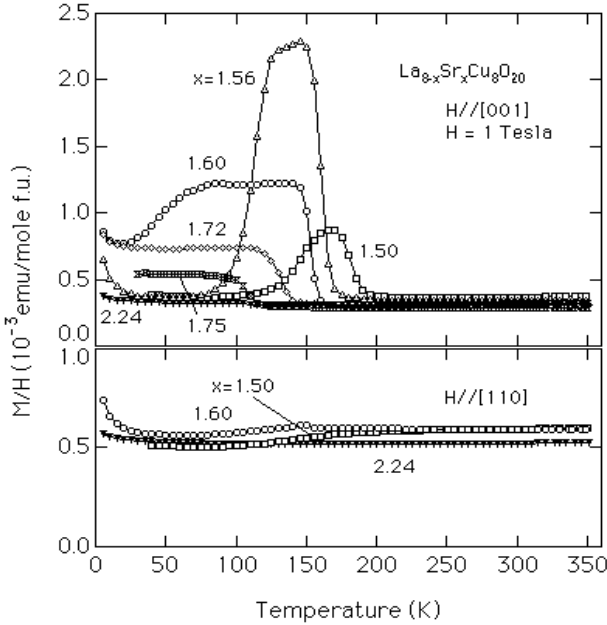


図4 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の異方的な磁化の温度依存性

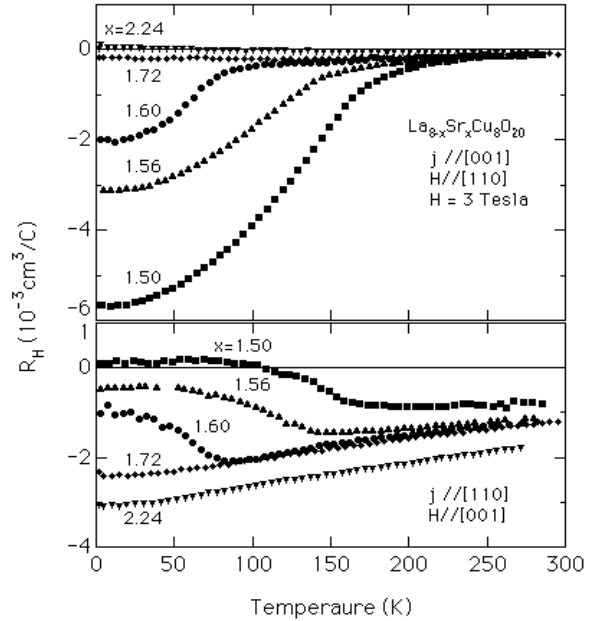


図5 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ の異方的なホール係数の温度依存性

した温度域で、 $H // [001]$ のときの磁場-磁化曲線を測定すると非線形で強磁性成分があることがわかった。この強磁性磁化成分の大きさは小さく、基本的には反強磁性に伴う弱強磁性と考えられる。 T_{N2} 以下で、ミューオンスピン緩和により内部磁場が観測されており、磁化に強磁性成分がないことから、この領域においても反強磁性秩序が存在すると考えられる。以上より T_{N1} と T_{N2} は反強磁性転移温度を表し、Sr濃度 x 増加とともに減少することがわかった。

ふたつの反強磁性転移温度において輸送特性にも異常が現れる。全組成域で電気抵抗は異方的で金属的な温度依存性を示すことから、異方的な三次元金属であると考えられる。抵抗率の温度依存性には T_{N1} と T_{N2} において折れ曲がりが見られ、転移温度よりも低温側で値が増加し、こぶ状の盛り上がりが見れた後、再び金属的な温度依存性を示す。反強磁性相転移温度以下でも金属であることから T_{N1} と T_{N2} 以下で二種類の反強磁性金属相が存在することが明らかになった。ホール係数の温度依存性を図5に示す。ホール係数も異方的で、室温での値は負である。 $j // [001]$ のときのホール係数の絶対値はSr濃度 x とともに増加する。この振る舞いは、二次元銅酸化物とは異なり、むしろ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ などの三次元系遷移金属酸化物に似ている。ホール係数には T_{N2} 以下で大きな変化が現れる。 $j // [110]$ のときのホール係数の絶対値は増大する。 $j // [001]$ のときのホール係数の絶対値は減少し、組成によっては符号が反転する。この劇的な変化はフェルミ準位近傍の電子構造の変化を強く示唆する。

以上の相転移温度や異常の現れる温度を相図として図6にまとめる。様々な物性から決められたこれらの温度はよく一致しており、互に関連した現象であることが理解できる。ふたつの転移温度はSr濃度 x とともに減少する。相図にはひとつの常磁性金属相とふたつの反強磁性金属相が存在する。反強磁性金属相はCuの形式価数2.26+という非常に大きな値まで安定である。この三次元系の相図は、高温超電導の現れる二次元銅酸化物の相図とは大きく異なっている。二次元系では金属相に反強磁性秩序は現れない。二次元系・三次元系のいずれも(おそらくJに起因する)反強磁性相関は強いが、三次元的な磁気的結合のある $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ では量子ゆらぎが抑えられ磁気秩序化すると考えられる。以上より、二次元系で発現する高温超電導が磁気的相互作用により生じているのであれば、磁気秩序化せずに強い量子ゆらぎを保っていることが重要であり、このことはスピンギャップ現象や超電導に重要な役割を果たしていると考えられる。

重い電子系において常磁性金属から反強磁性金属への転移の量子臨界点での非フェルミ流体の可能性について盛んに議論がなされているが、 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ においても同様に量子臨界点での振る舞いを探ることが可能と考えられる。後者ではJが大きいことから実質的により低温域にまで研究を進めていくことが可能であるという意味で重要な物質であることが明らかになった。高温超電導体も別のタイプの量子臨界点近傍の非フェルミ流体であると考えられているが、 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ はそれと比較して

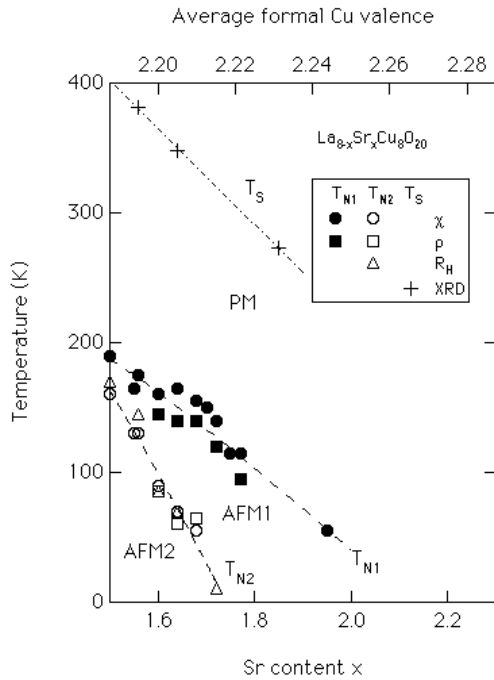


図6 La_{8-x}Sr_xCu₈O₂₀の相図

参考文献

- 1) T.Ito, H.Yamaguchi and K.Oka, Chinese Journal of low temperature Physics 19, 36 (1997)
 - 2) H.Yamaguchi, H.Matsuhata, T.Ito and K.Oka, Physica C 282-287, 1079 (1997)
 - 3) L.Er.Rakho, C.Michel and B.Rarean, J.Solid State Chem. 73, 514 (1988)
 - 4) T.Ito, H.Yamaguchi, K.Oka, K.Nozawa and H.Takagi, Physica C 282-287, 1123, (1997)
- (1999. 2.15 受付)

いく上でも重要な物質であることを明らかにした。

§ 5 まとめ

三次元銅酸化物La_{8-x}Sr_xCu₈O₂₀の単結晶育成に成功した。このことにより高温超電導体の単結晶育成技術が他の酸化物などに応用できることが実証されたことになり、今後の物質開発への波及効果が期待される。三次元銅酸化物では二次元系と同様にJが原因と思われる反強磁性相関が強いが、三次元系では二次元系と異なり磁気秩序が安定化することが明らかになった。この違いは次元性に起因すると考えられ、二次元系における反強磁性相関がスピンの量子ゆらぎという形で働くことが高温超電導体の重要な性質であることが理解された。高温超電導体を含め、様々なタイプの量子臨界点付近での非フェルミ流体的振る舞いが提案されているが、La_{8-x}Sr_xCu₈O₂₀もその一種である可能性が考えられ、重要な物質であることが明らかになった。