



Title	無限層Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub> の高圧合成と超伝導性
Author(s)	吉川, 信一; 鄧, 剛; 金丸, 文一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1992, 78, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/6554">https://hdl.handle.net/11094/6554</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# 無限層Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>の高圧合成と超伝導性

産業科学研究所 吉川信一・鄂 剛・金丸文一 (吹田3547)

## 1. 固体化学屋の独り言

酸化物超伝導体に関する研究もここ1、2年は新物質が発見されず、ブームは既に沈静化している。昨年はC<sub>60</sub>系の超伝導体へ多数の研究者が移っていった。小生たちは昔から新物質探索と称して、高圧合成法など特殊な合成手法を利用して、世の中のお役にたたない珍物質を色々と合成してきた固体化学屋である。化学組成や合成温度を変化させての通常の手法による新物質合成が行き詰ると、高圧力などの極限条件下での合成が重要となる。超伝導体の場合もまたしかりである。高圧力にも酸素などの気体圧(せいぜい数百MPa程度)、固体圧(1GPa以上)、水熱法などの液圧がある。酸化物超伝導体でも酸素圧はホールドープ型超伝導体の酸素欠損をなくすうえで、重要な役割を担ってきた。私達も固体圧の高圧装置中で過酸化物の加熱分解によって生じる酸素を圧縮しながら、Y系123相を合成し、7以上に酸素を入れようと随分苦労した。<sup>1,2)</sup>最近、無機材研のOkaiも類似した研究を行い酸素量7.7でT<sub>c</sub>=92Kと報告した。<sup>3)</sup>しかし我々の実験結果では酸素量7.3ですでに超伝導性はなくなり、半導体化している。また過剰酸素を含む場合も、酸素量7以下のY系123相の90K相の混在を避けることは容易ではなかった。またBi系は3GPa程度に加圧すると、2223→2212→2201と相転移し、T<sub>c</sub>が低下した。<sup>4)</sup>これら固体圧を酸化物超伝導体に応用した失敗を重ねた上で、今回の新超伝導体にたどり着いた。

銅の周りに酸素が平面四配位したCuO<sub>2</sub>導電面間にアルカリ土類金属がはさまれた、いわゆる無限層構造は様々な銅酸化物系高温超伝導体の究極の結晶構造と考えられる。つまりこれらの超伝導体ではCuO<sub>2</sub>導電面とその間に導電面に対してホール爻は電子を供給する複雑な構造をもつ修飾層からなっていた。しかし無限層構造では修飾層に対応するものは金属イオンだけで酸素を含まず極めて単純な結晶構造である。Siegristらおよび山根らはCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>(x=0.14および0.09)の極めて限られた組成で無限層構造を作れる事を報告した。<sup>5,6)</sup>高野らは6万気圧下でSrCuO<sub>2</sub>が無限層構造に相転移する事を報告した。<sup>7)</sup>その当時から無限層構造に対してホールをドープして超伝導化する可能性が指摘されていたが成功していなかった。最近高野らはSr-Cu-O系で高圧合成した試料中に、T<sub>c</sub>が60~100Kの超伝導体が存在する事を示した。<sup>8)</sup>しかし生成物は単一相ではなく超伝導性がどのような結晶構造の物質によるのかも明かでない。我々は以前にYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>に高圧下でCaをドープしようとした時にみられたT<sub>c</sub>≈20Kの無限層構造ではないかと考えられる未知相<sup>9)</sup>の存在を見いだした。これを単相化しようとした際に、単相化がより容易に思われたSrCuO<sub>2</sub>への希土類ドープを高圧下で試みた。電子ドープするためには導電面上のCu-O距離が長い程電子ドープされ易いと考えLa<sup>3+</sup>のドープを行った。ごく最近になって我々とは独立にSmithらがやはり高圧下でSr<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>を合成してT<sub>c</sub>=40Kの超伝導性を報告し、キャリヤーが電子である可能性を指摘した。<sup>10)</sup>これら無限層構造における超伝導性は結晶構造が単純で超伝導発現の機構が考え易いのみならず、導電面の間隔が短くフラックスが互いに相互作用して高い可能性も考えられ興味深い。<sup>11)</sup>本研究では高圧下でSrCuO<sub>2</sub>にLa<sup>3+</sup>をドープしてT<sub>c</sub>=43Kの超伝導体が得られたので、合

成方法と測定結果について報告する。<sup>1,2)</sup>

## 2. 新超伝導体の発見

所定のモル比に混合した  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  の混合物を  $950^\circ\text{C}$  で  $30\sim48$  時間仮焼して常圧相の  $\text{SrCuO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$  の混合物とした。これを正六面体型高圧力発生装置を用いて、3~5万気圧、 $950\sim1000^\circ\text{C}$  の高温高圧条件下で  $1\sim2$  時間処理して生成物を得た。高温高圧処理中に原料中の含有酸素量が変化しないように原料粉を金チューブ中に密封して処理したところ、 $\text{SrCuO}_2$  の無限層への相転移はみられたが  $\text{La}^{3+}$  のドープはおこらなかった。 $\text{La}^{3+}$  をドープするには  $\text{Cu}^{2+}$  を少し還元する必要があるのでないかと考え、金チューブを使わずに原料粉を直接 BN 容器に入れて高温高圧処理を行った。生成物の表面は還元が進みすぎて  $\text{Cu}_2\text{O}$  によると思われる赤褐色になっていたが、内部は黒色で図 1 の X 線回

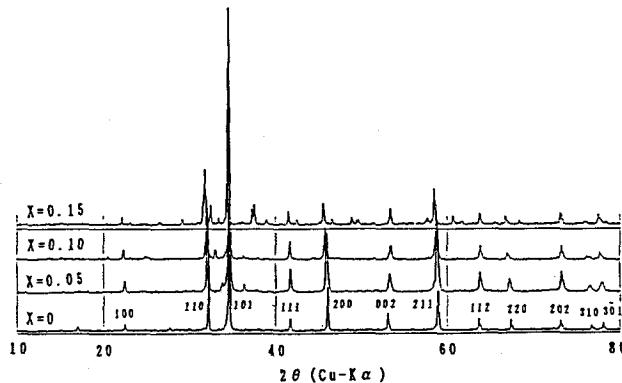


図 1  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ) の粉末 X 線回折図

折図のようにごく少量の不純物を含むものの、無限層構造をもつ化合物であった。 $\text{La}^{3+}$  ドープ量の増加とともに X 線回折線のピーク位置にシフトがみられ、 $x=0.15$  ではすでにかなり不純物がみられた。正方晶の格子定数  $c$  は図 2 に示すように、 $\text{Sr}^{2+}$  に比べてイオン半径が小さな  $\text{La}^{3+}$  のドープ量が増すとともに直線的に減少した。しかし  $a$  軸長はドープ量とともに伸びて、 $\text{La}^{3+}$  ドープによって  $\text{CuO}_2$  導電面に電子がドープされている可能性を示唆した。 $x=0.15$  では既に Vegard 則からズレしており、また粉末 X 線回折に不純物がみられた事からも固溶限界は  $x=0.12$  付近と考えられる。含有酸素量は  $\text{La}^{3+}$  ドープ量に

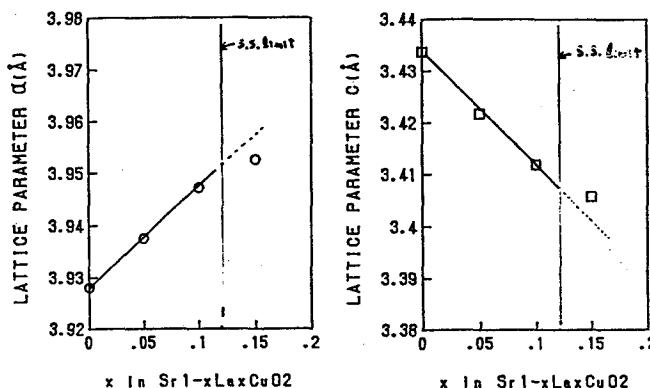


図 2 格子定数  $a$  および  $c$  の組成依存性

よらずほぼ一定の1.96~2.01の含有量であった。四端子法で電気抵抗を測定すると図3のように $x$ の値によらずほぼ一定の $T_c$ (onset)=43Kの超伝導性がみられた。 $x=0.1$ の時に常伝導の抵抗値および $4T_c$ とともに最も小さかった。0.2Oeの残留磁場中での磁化率測定でも $T_c$ (onset)=43Kのマイスナー効果による反磁性がみられ、マイスナー分率は $x=0.1$ の場合に最大で約30%であった。残留磁場中ではヒステリシスが見られなかつたが、100Oeの磁場中では図4のようにヒステリシスがみられた。しかし残留磁場中での測定と同様に $T_c$ (onset)=43Kであり、 $x=0.1$ でマイスナー分率が最大で約10%と

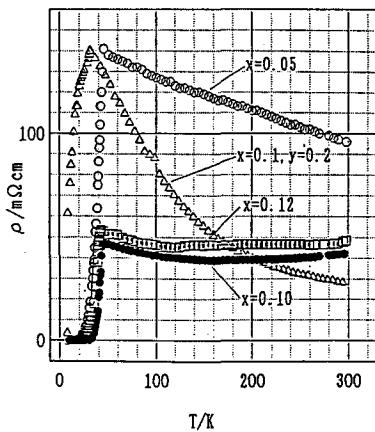


図3  $(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-x}La_xCuO_2$ の電気抵抗の温度変化

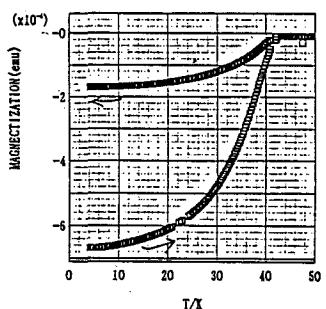
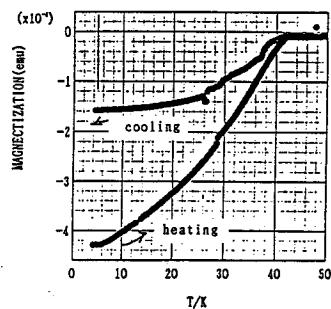
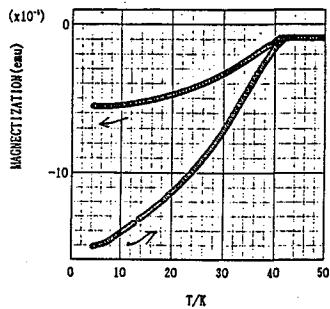


図4  $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ の1000Oeの磁場中における磁化の温度変化  
左から順に組成 $x$ と4KにおけるFCの体積分率は、 $x=0.05:5\%$ 、 $x=0.10:10\%$ 、 $x=0.12:6\%$

反磁性の引きが最も強かった。 $x=0.1$ の試料について300Kまでの常伝導状態における熱起電力は $-0.7 \mu V/K$ と、他の高温超伝導体における正の値の絶対値に比べて二桁小さい負の値を示した。<sup>13)</sup>しかし液体窒素温度以上300Kまでの温度域におけるホール係数は図5のように正の値であった。ホール係数の符号はドーピングの種類とは対応関係がなく、フェルミ面の形によって決まることが明らかになって

きている。<sup>14)</sup>電子ドープ系である $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ でもホール係数には正の符号をもつ。<sup>15)</sup>無限層構造をもつ $CaCuO_2$ についてのバンド計算結果<sup>16)</sup>によるとフェルミ面の形状は $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の場合ともよく似ており、やはりホール係数の符号は正となる可能性が高い。

Smithらによって報告された $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ ( $0.14 < x < 0.16$ )では $T_c$ (onset)=34~40K、格子定数 $a=3.942\text{--}3.944 \text{ \AA}$ であった。<sup>10)</sup>本研究における $Sr_{1-x}La_xCuO_2$

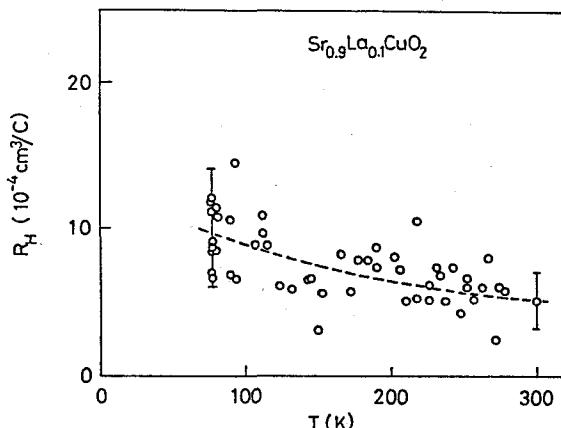


図5  $Sr_{0.9}La_{0.1}CuO_2$ のホール係数の温度変化

に関する実験結果と比較すると、無限層構造では  $a$  軸長が長い程  $T_c$  が高いのではないかと予測された。そこで  $(\text{Sr}_{0.8}\text{A}_{0.2})_{0.5}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$  の組成で高圧合成を行ったところ、 $\text{A}=\text{Ca}$  の時には無限層構造のほぼ単一相が得られた。しかし  $\text{A}=\text{Ba}$  の場合には  $\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{La}_3\text{O}_{14.1}$ <sup>17)</sup> や  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ではないかと思われる相がかなりの量混在した生成物が得られた。Srに比べてイオン半径の小さなCaを置換した試料では格子定数  $a=3.934\text{ \AA}$  と縮み、 $T_c(\text{onset})=38.5\text{ K}$  に低下した。Ba置換の場合は単一相でないためか、 $a=3.943\text{ \AA}$  とSrだけの場合に比べて縮み、 $T_c(\text{onset})=41\text{ K}$  であった。Ca置換体の実験結果および従来の報告値との比較から考えて無限層構造において  $T_c$  を向上させるためには  $a$  軸長を伸ばす必要があるようと思われる。

### 3. 謝 辞

酸素量の定量は堀場製作所分析センターの岡山順二氏に、ホール係数および熱起電力の測定は名古屋大学理学部の佐藤正俊氏にお願いした。記して謝意を表したい。

### 参考文献

- 1) S. Kikkawa, G. Er, F. Kanamaru, Y. Miyamoto, I. Matubara, and S. Kose, *Proc. 2nd Int'l Conf. Elec. Mat.*, 45 (1990).
- 2) 鄭剛、吉川信一、金丸文一、田中功：粉末および粉末冶金、38 (1991) 215.
- 3) B. Okai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 (1990) L2193.
- 4) 吉岡秀樹、吉川信一、金丸文一、宮本欽生：粉末および粉末冶金、37 (1990) 755.
- 5) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth, *Nature*, 334 (1988) 231.
- 6) 山根久典、宮崎謙、平井敏雄：日本セラミックス協会誌、97 (1989) 143.
- 7) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and K. Kusaka, *Physica C* 159 (1989) 375.
- 8) Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda and Y. Bando, *Physica C* 185-189 (1991) 523.
- 9) 鄭剛：大阪大学大学院理学研究科修士論文 (1991).
- 10) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert, *Nature*, 351 (1991) 549.
- 11) K. Kitazawa, "Ceramics : Toward the 21st Century" ed. by N. Soga and A. Kato, The Ceramic Society of Japan, Tokyo (1991), p279.
- 12) G. Er, Y. Miyamoto, F. Kanamaru and S. Kikkawa, *Physica C* 181 (1991) 206.
- 13) 佐藤正俊：私信
- 14) 浜田典昭：日本物理学会誌、46 (1991) 368.
- 15) Z. Z. Wang, T. R. Chien, N. P. Ong, J. M. Tarascon and E. Wang, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 3020.
- 16) D. Singh, W. E. Pickett and H. Krakauer, *Physica C* 162/164 (1989) 1431.
- 17) L. Er-Rakho, C. Michel, J. Provost and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 37 (1981) 151.