新しい酸化物超伝導体の探索：高圧合成

高野 幹夫

京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

Search of New Oxide Superconductors: High Pressure Synthesis

Mikio Takano

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji Kyoto 611.

Received October 17, 1991

Effects of high pressure on the formation, structure, and electrical and magnetic properties of Cu-oxides crystallizing in perovskite-related structures have been studied. Under 6GPa at 1223K ACuO_2 (A: $\text{Ba}_{1/3}\text{Sr}_{2/3} \sim \text{Sr}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}$) is stabilized in the $\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_2$ type structure and R_2CuO_4 (R: Y, Dy, Ho, Er, Tm) in the Nd_2CuO_4 -type structure. Very recently superconductivity with $T_c=50\text{K} \sim 100\text{K}$ has been detected in the A-Cu-O system free from any rare earth ion, Bi^{3+} , and Tl^{3+} , treated at 6GPa and $\sim 1273\text{K}$.

1 始めに

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ など T_c の記録を次々に更新する新しい物質の発見と、RVB、スピンバック、エニオンなど耳慣れない術語を使って語られる新しい超伝導機構の提唱は、固体化学、固体物理学、さらには材料科学と呼ばれる分野に理論と実験が激しく刺激し合う大騒動が起きて当分終りそうにないと思わせたが、ここ3年程 T_c に格段の上昇は見られず、また機構に関しても明確な判定のつかない状態に陥ってしまっている。

1つの原因は、 T_c に違いはあっても舞台が CuO_2 正方2次元格子に限られてしまっていることである。その枠を破るべく、Cu以外の遷移金属の酸化物やカルコゲナイドに77Kに届くような T_c をもつ超

伝導体が無いものかと、著者は周囲に迷惑をかけながら探しているがまだ行き当たらない。未開拓の窒化物も含め、幅広い物質探索が必要である。

銅酸化物超伝導体の新しいものを見つける手段としては、高圧を用いてきた。理由は以下の通りである。最初に挙げた例に見られるように、超伝導体はアルカリ土類元素や希土類元素 (counter cation、以下c.c.と略す) を銅と共に含む複合酸化物であるが、Cu-Oとc.c.-O結合は性格を異にして圧縮率や熱膨張係数に相当の違いがあるはずである。とすれば異なる圧力-温度領域での生成物は、同じ構造であっても異なる組成を、また同じ組成であっても異なる構造をとるといった変化を見せるはずである。

2 複合銅酸化物への高压の効果

2-1 $ACuO_2$ (A: アルカリ土類元素)

アルカリ土類元素と Cu^{2+} を含む相として $Ca_{1-x}CuO_2$ ($x \approx 0.18$)、 $SrCuO_2$ 、 $BaCuO_2$ の存在が知られているが、いずれも CuO_2 2次元正方格子を含むものではない。ただし、 $A = Ca_{0.9}Sr_{0.1}$ の近傍では、infinite-layer structureと呼ばれる構造 (Fig. 1) がつくられる¹⁾。この化合物の組成と構造は、 CuO_2 格子の-2の負電荷をAイオン層の+2の正電荷が打ち消すような単純なものである。我々は、6 GPaの高压下では、その組成範囲が少なくとも $A = Ba_{1/3}Sr_{2/3} \sim Sr_{1/3}Ca_{2/3}$ の範囲に広がることを明らかにした²⁾。薄膜試料では、さらにその範囲を $BaCuO_2$ まで広げることができると報告されている³⁾。

2-2 R_2CuO_4 (R: 希土類元素)

R_2CuO_4 は、 $R = La$ と $R = Pr \sim Gd$ では、それぞれT型とT'型と呼ばれる異なる構造をとり、前者はp型、後者はn型の超伝導体の母体になる。我々は、高压 (6 GPa) を用いると、 Y や $Dy \sim Tm$ などの小さいRイオンでもT'型構造が安定になることを明らかにした⁴⁾。 Y_2CuO_4 中では CuO_2 格子の歪みを反映する長周期構造と寄生強磁性が現れる⁵⁾。Fig. 2は、T'構造の格子定数の組成依存性を示す。最近、欧米数ヶ国の連合チームが、さらに詳細に磁性を調べ始めており、スピングラス的な振舞いが見出された⁶⁾。

2-3 $Sr_{1-x}Cu_{n+1}O_{2n}$ ($n = 3, 5, \dots, \infty$)

$Sr-Cu-O$ 系の高压処理実験から最近見つかったのが上記の一連の相であり、 $Cu_{1+1/n}O_2$ 2次元格子と $Sr_{1/n}$ 層が斜方晶 ($a \approx 3.92$, $b \approx n a$, $c \approx 3.5 \text{ \AA}$) のc軸に垂直に交互に積み重ねられた構造をとる⁷⁾。 $Cu_{1+1/n}O_2$ 格子の構造は、それまで他に例のないもの (Fig. 3) である。磁性の観点から見ると、ネール状態を基底状態とする正方格子とRVB状態を基底状態とする三角格子を細長く切り取って周期的に並べたものである点が興味深い。

3 新しい組成と構造をもつ超伝導体

これまでのところ、常圧では存在せず高压で初めて得られる超伝導体は、2-1に記した $SrCuO_2$ 系から見出されている。Fig. 4に示すa軸長の組成依存性はAイオンの平均半径の増加と共に順調な伸びを見せるが、 $A = Sr$ 当りで飽和する傾向が見られ、ついに安定組成範囲は $A = Ba_{1/3}Sr_{2/3}$ 付近で終る。 $Cu-O$ 結合が固いからである。このような構

造不安定性を解消するには、以下の2つの方法が有り得る。1つは、A位置に空孔を導入して、平均Aイオン半径を小さくすることで、もう1つは、 CuO_2 格子に過剰電子を注入して $Cu-O$ 結合距離を伸ばすことである。

まず、 $Sr/Cu < 1$ の出発組成酸化物を高压処理した我々の実験結果を示すと、Fig. 5に示すように超伝導体の存在することが帯磁率 (M/H , $H = 10 \text{ Oe}$) と抵抗の温度依存性に現れる⁸⁾。数多くの試料についての結果、 T_c は40~100 Kの範囲で、出発組成、圧力および温度により変化する。生成反応および生成相の同定については、文献中に参考にすべきデータが殆どないことや与えられるマシンタイムが多くないことなどからまだ充分とは言えない。同時に生成する他相の殆どは $Sr_{1-x}Cu_{n+1}O_{2n}$ の $n = 5$ のものであり、これが半導体であることと、infinite layer構造をとる相のa軸長が短くなり、 CuO_2 格子の酸化されていることを示すことから $Sr_{1-x}CuO_2$ と表される超伝導相がxにより T_c を変えると結論してよい。Sr欠陥の秩序配列を示すと思われる数種の超格子がTEMにより観察されている。単相試料を得るために、原料の吟味も含めて最大の努力をしている。

過剰の電子を CuO_2 格子に注入する作業がうまく進んだことが、最近Texas大Goodenough教授と阪大金丸教授のグループから報告された^{9,10)}。Srの一部を希土類元素で置換して、 $Sr_{1-x}R_xCuO_2$ ($R = La, Pr, Nd, Eu$) を合成している。後者の高压処理はかなり強い還元雰囲気で行われている。当然我々も何度か同様の実験を行っていたが、雰囲気への還元性が弱かったらしい。予想通り、a軸が希土類元素の置換量と共に伸びる。 T_c は、現段階では $Sr_{0.9}La_{0.1}CuO_2$ 当りが最高で43 Kである。 $(Nd, Ce)_2CuO_4$ に次ぐ第2のタイプのn型超伝導体という学問的面白さだけでなく、ひょっとすると構造の単純さ故に現在の T_c の壁 (130 K) を破れるかも知れないとの期待を持っていたが、はずれた。

現在のところ、高压を用いないと合成できないのが難点であるが、Infinite-layer構造をもつ超伝導相は、その構造の単純さとそれに基づく電子状態の単純さ故に大いに興味もたれる。

4 終わりに

以上、高压を用いた銅を含む複合酸化物の処理、合成実験の現状を簡単に記した。高压実験は面倒

だが、常圧での物質探索に飽き足らない外国のグループも作業を始めている。銅酸化物についても新しい展開が是非あって欲しいが、銅以外の遷移金属の化合物に新しい超伝導体を見つけるのもインパクトが大きい。微力ながら努力を重ねたいと考えている。武田保雄博士（三重大工）をはじめとする多くの共同研究者の御努力に感謝する。

文献

- 1) T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.W. Murphy and R.S. Roth: *Nature*, **334** (1988), 231.
- 2) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and K. Kusaka: *Physica C*, **159** (1989), 375.
- 3) M. Yoshimoto, H. Nagata, J. Gong, H. Ohkubo and H. Koinuma: *Proc. M2SC-HTSC III, Jpn.*, in press.
- 4) H. Okada, M. Takano and Y. Takeda: *Physica C*, **166** (1990), 114.
- 5) H. Okada, M. Takano and Y. Takeda: *Phys. Rev. B*, **42** (1990), 6813.
- 6) M. Tovar, X. Obradors, F. Perez, S.B. Oseroff, R.J. Duro, J. Rivas, D. Chateigner, P. Bordet and J. Chenavas: *Phys. Rev.*, in press.
- 7) Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Bando: *J. Solid State Chem.*, in press.
- 8) M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Bando and Y. Takeda: *Physica C*, **176** (1991), 441; Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda and Y. Bando: *Proc. M2SC-HTSC III, Jpn*; M. Takano, *Proc. Int. Workshop Electron, Prop. Mech. High-Tc Supercond. (Tsukuba, Jpn)*.
- 9) M.G. Smith, A. Manthiram, M. Zou, J.B. Goodenough and J.T. Markert: *Nature*, **351** (1991), 549.
- 10) Er Gang, S. Kikkawa, F. Kanamaru and Y. Miyamoto: *Physica C*, in press.

Fig. 1 Infinite-layer structure.

Fig. 2 Lattice constants for R_2CuO_4 stabilized in the Nd_2CuO_4 -type structure.

Fig. 3 Structure of a typical $\text{Cu}_{1+n}\text{O}_2$ plane formed in $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$. Arrows indicate Cu spins.

Fig. 4 Composition dependences of the lattice constants and the bond lengths of ACuO_2 . The Cu-O bond length $r_{\text{Cu-O}}$ is equal to $a/2$.

Fig. 5 Typical magnetic (a) and electrical (b) data obtained from the Sr-Cu-O system.