研 究

無限層 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の高圧合成と超伝導性

鄂 剛^{☆1}, 吉川 信一^{☆1}, 金丸 文一^{☆1}
宮本 欽生^{☆1}, 吉岡 秀樹^{☆2}, 元山 宗之^{☆2}

^{☆1} 大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8の1.

^{☆2} 兵庫県立工業技術センター, 〒654 神戸市須磨区行平町3-1-12.

High Pressure Synthesis of Infinite-layered $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ and Its Superconductivity

Er Gang^{☆1}, Shinichi Kikkawa^{☆1}, Fumikazu Kanamaru^{☆1}
Yoshinari Miyamoto^{☆1}, Hideki Yoshioka^{☆2} and Muneyuki Motoyama^{☆2}

^{☆1} ISIR, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567.

^{☆2} Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Suma, Kobe 654.

Received January 16, 1992

A new superconductor $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ having an infinite-layer structure was prepared in a reductive atmosphere applying high pressure synthesis. Its solid solution limit was around $X=0.12$. The $T_c(\text{onset})$ value was 43K independently on X and the volume fraction of the superconductor showed a maximum at $X=0.10$. Positive value was observed on a Hall effect measurement on the sample with $X=0.10$ in a temperature range above 77K.

1 緒言

銅の周りに酸素が平面四配位した CuO_2 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_2 導電面とその間に導電面に対してホール又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 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ($X=0.14$ 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^{1,2)}。高野らは6万気圧の高圧下で SrCuO_2 が無限層構造に相転移する事を報告した³⁾。その当時から無限層構造に対してホールをドーピング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_c が60~100Kの超伝導体が存在する事を示した⁴⁾。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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ に高圧下でCaをドーピングしようとした時にみられた $T_c \approx 20\text{K}$ の無限層構造ではないかと考えられる未知相⁵⁾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_2 への希土類ドーピングを高圧下で試みた。電子ドーピングするためには導電面上のCu-O距離が長い程電子ドーピングされ易いと考え La^{3+} のドーピングを行った。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 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ を合成して $T_c=40\text{K}$ の超伝導性を報告し、キャリアが電子である可能性を指摘した⁶⁾。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 J_c が高い可能性も考えられ興味深い⁷⁾。本研究では高圧下で SrCuO_2 に La^{3+} をドーブして $T_c=43\text{K}$ の超伝導体を得られたので、合成方法と測定結果について中間的な報告をする⁸⁾。

2 試料および実験方法

所定のモル比に混合した SrCO_3 、 La_2O_3 、 CuO の混合物を 950°C で30～48時間仮焼して常圧相の SrCuO_2 、 La_2O_3 、 CuO の混合物とした。これを正六面体型高圧発生装置を用いて、3～5万気圧、 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ の高温高圧条件下で1～2時間処理して生成物を得た。粉末X線回折はリガクRINTシステムによって測定し、 $32^\circ < 2\theta (\text{Cu-K}\alpha) < 80^\circ$ の10本の回折線を用いて最小自乗法により格子定数を精密化した。電気抵抗は銀ペーストを用いた四端子法で測定した。磁化率はホクサンHSSM-1000型SQUIDで測定した。含有酸素量は堀場EMGA-650によって定量した。XPSはアルバックファイエSCA MT-5500で測定した。

3 実験結果及び考察

高温高圧処理中に原料中の含有酸素量に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、 SrCuO_2 の無限層への相転移はみられたが La^{3+} のドーブはおこらなかった。 La^{3+} をドーブするには Cu^{2+} を少し還元する必要があるのではないかと考え、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 Cu_2O 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。 La^{3+} ドーブ量の増加とともに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、 Sr^{2+} に比べてイオン半径が小さな La^{3+} のドーブ量が増すとともに直線的に減少した。しかし a 軸長はドーブ量とともに伸びて、 La^{3+} ドーブによって CuO_2 導電面に電子がドーブ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 La^{3+} ドーブ量によらずほぼ一定の $1.96\sim 2.01$ 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 $T_c(\text{onset})=43\text{K}$ 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 Δ

T_c ともに最も小さかった。 0.2 Oe の残留磁場中での磁化率測定でも $T_c(\text{onset})=43\text{K}$ 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ったが、 100 Oe 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 $T_c(\text{onset})=43\text{K}$ であり、 $X=0.1$ でマイスナー分率が最大で約10%と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 $-0.7\mu\text{V/K}$ 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⁹⁾。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¹⁰⁾。電子ドーブ系である $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ でもホール係数は正の符号をもつ¹¹⁾。無限層構造をもつ CaCuO_2 についてのバンド計算結果¹²⁾によるとフェルミ面の形状は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 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。高圧合成したままの焼結体についてエッチングしながらXPSの測定を行った。 $\text{Cu } 2\text{P}_{3/2}$ 、 $2\text{P}_{1/2}$ ピークともに La^{3+} をドーブしても大きな変化は見られず、また明確なフェルミエッジも測定されなかった。

Smithらによって報告された $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ ($0.14 < X < 0.16$)では $T_c(\text{onset})=34\sim 40\text{K}$ 、格子定数 $a=3.942\sim 3.944\text{\AA}$ 、であった⁹⁾。本研究における $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ 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 $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_{1-x}\text{CuO}_2$ の組成で高圧合成を行ったところ、 $A=\text{Ca}$ の時には無限層構造のほぼ単一相が得られた。しかし $A=\text{Ba}$ の場合には $\text{Ba}_x\text{Cu}_a\text{La}_b\text{O}_{4.1}$ ¹³⁾や La_2CuO_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 置換の場合も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に思われる。

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。研究費の一部分は科学研究費重点領域研究「知的材料設計と新素材の創生」より支出された。記して謝意を表したい。

文献

- 1) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth, *Nature* 334 (1988) 231.
- 2) 山根久典、宮崎譲、平井敏雄：日本セラミックス協会誌、97 (1989) 143.
- 3) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and K. Kusaka, *Physica C* 159 (1989) 375.
- 4) Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda and Y. Bando, *Physica C* 印刷中.
- 5) 鄂剛：大阪大学大学院理学研究科修士論文 (1991).
- 6) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert, *Nature*, 351 (1991) 549.
- 7) K. Kitazawa, "Ceramics: Toward the 21st Century" ed by N. Soga and A. Kato, The Ceramic Society of Japan, Tokyo (1991), p279.
- 8) G. Ehr, Y. Miyamoto, F. Kanamaru and S. Kikkawa, *Physica C*, 181 (1991) 206.
- 9) 佐藤正俊：私信
- 10) 浜田典昭：日本物理学会誌、46 (1991) 368.
- 11) Z. Z. Wang, T. R. Chien, N. P. Ong, J. M. Tarascon and E. Wang, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 3020.
- 12) D. Singh, W. E. Pickett and H. Krakauer, *Physica C* 162/164 (1989) 1431.
- 13) L. Er-Rakho, C. Michel, J. Provost and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 37 (1981) 151.

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.15$).

Fig. 2 Variation of lattice parameters a and c with the amount of X.

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity of $(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$.

Fig. 4 Magnetization of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ under magnetic field of 100 Oe. Both x -value and volume fraction in field cooling at 4.2 K for the respective figures are $x=0.05$, 5%; $x=0.10$, 10%; $x=0.12$, 6% from left to right side.

Fig. 5 Temperature dependence of Hall coefficient for $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$.