研 究

種々の雰囲気での $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ の合成と元素置換小川 稔, 武田 保雄
今西 誠之, 山本 治

三重大学工学部, 〒514 津市上浜町.

Preparation of $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ under Various Oxygen Partial Pressure
and Substitution of ElementsMinoru Ogawa, Yasuo Takeda
Nobuyuki Imanishi and Osamu Yamamoto

Faculty of Engineering, Mie University, Tsu 514.

Received July, 5 1993

The solid solution region of infinite-layered copper oxide $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ was studied under various oxygen partial pressure. The stability region expanded with decreasing oxygen pressure. The trials for electron or hole doping were tried, the intercalation of Li ion by the discharge in Li-battery was possible forming $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{Li}_x\text{CuO}_2$ ($x \approx 0.2$). Both a and c axes increased with increasing x, indicating the reduction of oxidation state of Cu, but it did not bring about superconductivity.

1 はじめに

$\text{A}_2\text{B}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ($\text{A}=\text{Bi}, \text{Tl}; \text{B}=\text{Sr}, \text{Ba}$) 系超伝導酸化物の結晶構造の母構造となる $n \rightarrow \infty$ の $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ は 2 次元 CuO_2 格子の間にアルカリ土類金属が挿入されている簡単な構造で無限層構造と呼ばれる。無限層構造は LaNiO_2 でその存在が知られていたが¹⁾, Cu系では, T. Siegristらによってはじめて報告されたもので, 試料の組成は $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_2$ であった²⁾。一方, 山根らはこれとは別にこの構造をとる $\text{Ca}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{CuO}_2$ を報告した³⁾。いずれにしても大気圧下では $\text{Ca}:\text{Sr}=0.9:0.1$ 付近のごく狭い組成範囲でのみ安定な構造である。最近, 高野らは高圧合成法によってホールドーブ系の無限層超伝導体の合成に成功し^{4, 5)}, また同様の方法で Goodenoughら⁶⁾, 金丸ら⁷⁾ によって電子ドーブ系の無限層超伝導体 $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{CuO}_2$ (R : 希土類) が合成された。高圧合成では広い範囲のアルカリ土類の組合せ

が可能であった。高圧合成法の他に河合, 川合らのレーザー MBE による薄膜の無限層構造の合成も行われている。この場合も広い組成範囲の合成が可能で, 一部超伝導になるという報告もある。大気圧下で得られる無限層化合物は絶縁体に近い抵抗率を示し超伝導には至らない。この大気圧下で得られる狭い組成範囲の無限層構造酸化物にキャリアをドーブして超伝導を出現させようとする試みが多くなされている様だが, いまだ成功した報告はない。我々の目的は, 大気圧下で合成される無限層構造中に有効なキャリアをドーブし超伝導を出現させるための基礎研究として, この構造の安定領域を検討することである。またそれに合わせて様々な元素置換によるキャリアの注入を試みた。とくに一種の電気化学的還元というべきリチウム電池による Li イオンの挿入を行い, ある程度の CuO_2 平面の還元成功した。

2 実験

$\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ の合成においては出発原料として CaCO_3 , SrCO_3 , CuO 各粉末を用い, $x=0.925-0.8$ の試料を調製した. 錯体重合法⁶⁾ によって高分子ゲルを得た後, 仮焼を繰り返し, 最終的には 980°C で10時間, O_2 - N_2 混合ガス気流中で本焼した. アルカリ土類の一部をアルカリ金属で置換した試料の合成は, 原料として炭酸塩に比べてはるかに活性であり低温で反応を促進すると思われる過酸化物をを用いた. 過酸化物が水分や有機溶媒にたいして反応性が高いため上述のような方法で Cu -rich な組成で試料をつくり, 後にドライボックス中過氧化物と混合し焼成した. 希土類置換試料の合成には出発原料として $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, または Nd_2O_3 を用い, 錯体重合法によって試料を調製し, 各酸素分圧下, 980°C , 10時間で処理した. また, 以下に示す2極式コインタイプセルを用いた電気化学的リチウム挿入による還元も行なった.

$\text{Li}/1\text{M-LiClO}_4$ in $\text{PC}/\text{DME}/\text{Sample}$

試料は粉末X線回折法により同定し, 酸素量はヨードメトリーにより決定した. 抵抗率は通常の4端子法により室温から15Kまで測定した.

3 結果と考察

O_2 - N_2 混合ガス気流中の酸素分圧を変化させて, $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ ($0.925 < x < 0.8$) の焼成を行なった. 試みた酸素分圧下では温度が 980°C に近い領域でのみ無限層構造が出現した. 焼成時の雰囲気圧を1気圧酸素とすると, $x=0.9$ 付近のごく狭い組成範囲でのみ単一相の無限層化合物が得られたが, 酸素分圧を適度に低下させることでより広い組成範囲で単一相の合成が可能となった. Fig. 1に50% O_2 と25% O_2 雰囲気中で焼成した場合のXRDパターンを示す. 明らかに低い酸素分圧(25% O_2)の方が固溶域が広がっているのが分かる. 不純物相としては鎖状構造の $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{CuO}_3$ や $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Cu}_2\text{O}_3$ が主であった. この固溶範囲における格子定数は, Ca をよりイオン半径の大きな Sr で置換するにつれ直線的に増加した. その様子を3種の O_2 雰囲気における x に対する a , c 軸変化としてFig. 2に示す. 酸素分圧20%では $x=0.825-0.9$ の範囲で固溶体が生成されるが, これより低い酸素分圧では試料が焼成温度で融解した. Fig. 3は比較的容易に幅広い酸素分圧下で単一相の得られた2種の試料 ($x=0.875, 0.9$) について格子定数とヨードメトリーによって決定した酸素量の関係を示している. 酸素量は何れの試料の場合もほぼ2であるが, 合成時の酸素分圧が下がるにつれて僅かながら減少しており, 酸素分圧の低いところでは c 軸長と対称的な変化を示した. 酸素分圧の高いところで比較的大きな酸素量を示しているのは, 僅かに含まれる不純物相のためであ

Fig.1 XRD patterns for $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$.

Fig.2 Variation of lattice parameters for $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ prepared under various oxygen partial pressure.

Fig.3 Variations of lattice parameters and oxygen content for $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_y$ on partial oxygen pressure.

Fig.4 Variation of lattice parameters for Y doped $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ on oxygen partial pressure.

と思われる。無限層構造の出現領域は平均イオンサイズに加えて合成時の酸素分圧がかなりの影響を及ぼしていることが分かった。

アルカリ土類金属をアルカリ金属あるいは希土類元素での置換においては、いずれの場合も無限層構造が不安定化する方向へ反応が進み多量の置換は不可能であった。アルカリ金属置換の場合、過酸化物の利用によって低温度の反応の促進を期待したが、実際には無限層構造の分解が起こり、単一相として得ることが不可能であった。希土類置換の場合、非置換系に比べてより低い酸素分圧下で反応が促進された。極めて微量の置換ではあったが単一相として得られたイットリウム置換系についての格子定数変化をFig. 4に示す。10% O₂で焼成した試料の格子定数はa, c軸ともに東北大学のグループが報告した値と良く一致している⁹⁾。比較のために平均イオンサイズの等しいものを重ねておいたが、いずれの酸素分圧下においても特にa軸長の増加する傾向がみられた。このことはイットリウムド

ープによって無限層構造中にエレクトロンが注入されたことを示唆する結果であった。先のグループがCa_{0.82}Sr_{0.18}Y_{0.02}CuO₂の組成で抵抗率の異常を報告したが、我々が行なったFig. 4に示した様な組成では同様の現象は見られなかった。置換前の試料は絶縁体的であるのに対し、置換後の試料はいずれも半導体的挙動を示した。しかし超伝導には至らなかった。

Cu-O平面の還元の一つの方法として電気化学的リチウムドーピングを行なった。Ca_{0.85}Sr_{0.15}CuO₂または(Ca_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}CuO₂にリチウム電池を組んでリチウムを挿入した。リチウムのドーピング量をxとすると、xがかなりの量まで単一相であった。Fig. 5に(Ca_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}CuO₂の放電による電極電圧変化を示す。また、Fig. 6に各放電量で電流をとめたリチウム挿入にともなう格子定数変化を示す。あきらかに格子定数はx=0.2付近までa, c軸共に伸びており、それ以後の伸びはx=0.8までみられなかった。放電曲線を見るとx=0.2付近を境に2段階の放電反応であると考えられ

Fig.5 Discharge curve for the battery $\text{Li}/(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{Li}_x\text{CuO}_2$ ($0.15\text{mA}/\text{cm}^2$).

Fig.6 Variation of lattice parameters for Li-intercalated $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{Li}_x\text{CuO}_2$.

る。X=0-0.2までの放電反応では格子定数の伸びから考えても、リチウムの正確な位置は分かっていないが無限層構造へのリチウム挿入反応が実現されていると思われる。x=0.2以降の反応では試料調製の際に導電材として加えたアセチレンブラックへのリチウム挿入反応が起こっているのではないと思われる。リチウムをx=0.075-0.8まで挿入した試料についてSQUIDによる磁化率測定を行なった。結果をFig. 7に示す。いずれも超伝導には至らなかった。CuO₂平面は十分に還元されているものの、電子ドープ系超伝導体の出現の際に見られるCu-O距離は一般に~1.97Å近くであるので、この

Fig.7 Magnetic susceptibility of $(\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{Li}_x\text{CuO}_2$.

値にわずかに至らないことが原因であるのかも知れない。

謝 辞

この研究の費用の一部は文部省重点領域研究「高温超伝導の科学」の補助金によりました。

文 献

- 1) P. Levitz, M. Crespin, and L. Gataineau: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **79** (1983) 1195.
- 2) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth: Nature (London), **334** (1988) 231.
- 3) 山根久典, 宮崎譲, 平井敏雄: 日本セラミクス協会学術論文誌, **97** (1989) 143.
- 4) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto, K. Kusaka: Physica C, **159** (1989) 375.
- 5) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. bando and Y. Takeda: Nature, **356** (1992) 775.
- 6) M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert: Nature, **351** (1991) 549.
- 7) G. Er, Y. Miyamoto, F. Kanamaru and S. Kikkawa: Physica C, **181** (1991) 206.
- 8) M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson and P. Svedlindh: J. Appl. Phys., **69** (1991).
- 9) H. Matsuo, Y. Koike, T. Noji, N. Kobayashi and Y. Saito: Physica C, **196** (1992) 276.