炭酸基を含む新しい酸化物超伝導体

山根 久典, 宮崎 譲, 平井 敏雄

東北大学金属材料研究所, 〒980 仙台市青葉区片平2-1-1.

New Oxide Superconductors Containing Carbonate Groups

Hisanori Yamane, Yuzuru Miyazaki and Toshio Hirai

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku, Sendai 980.

Received November 26, 1992

Studies of newly discovered cuprates and cuprate superconductors containing carbonate groups were reviewed. Carbonate groups (CO_3), CuO_x and alkali-earth elements (Sr, Ba) comprised new block layers of $[(\text{Sr}, \text{Ba})_2(\text{C}, \text{Cu})\text{O}_x]$. Combination of the block layers containing CO_3 and previously known block layers (oxygen-deficient metal layers or fluorite layers) brought new compounds and superconductors. Superconducting transition temperatures of $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{2+2y+d}(\text{CO}_3)_{1-y}$, $(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})_{0.95}\text{Sr}_{2.05}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x(\text{CO}_3)_{0.6}$ and $(\text{Y}_{0.73}\text{Ce}_{0.27})_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{2.65}\text{O}_x(\text{CO}_3)_{0.35}$ were around 40, 68 and 17 K, respectively.

1 はじめに

これまでに発見された銅系酸化物超伝導体は、いずれも CuO_2 面とその間に挟まれるブロック層と呼ばれる金属元素や金属-酸素層により構成されており、ブロック層の種類やそれらの積層形態で分類がなされている^{1,2)}。そのため、既知のブロック層の新しい組み合わせに加え、

新たなブロック層の発見は新しい銅系酸化物超伝導体の探索領域を広げる上で重要な意味を持つ。

最近、従来より知られていた金属原子や金属原子と酸素からなるブロック層以外にイオン基の一つである炭酸基 (CO_3^{2-}) が CuO_2 面間のブロック層を構成することが明らかにされ、炭酸基を含む新しい超伝導体が発見された。本稿では、炭酸基を含む銅系酸化物の合成と結晶構造およびその超伝導について最近の研究を紹介する。

本稿は平成4年度秋期大会特別講演「炭酸基を含む新しい酸化物超伝導体」(山根久典)をもとにまとめたものである。

2 炭酸基を含む新物質の合成、 構造と超伝導

2.1 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ の合成と結晶構造

炭酸基を含む銅系酸化物 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ の存在は既に4年ほど前にSchneringらによって報告されていたが³⁾、当時この物質は Sr_2CuO_3 が生成する際の間中反応生成物と考えられていた。その後、Babuらは中性子回折によりこの物質の結晶

構造解析を行ったが、彼らもこの物質を中間生成物として扱っており、解析に用いられた試料には SrCO_3 が含まれていた⁴⁾。

著者らは、焼成時の CO_2 分圧をFig.1に●で示すような $\text{SrCO}_3 = \text{SrO} + \text{CO}_2$ の平衡 CO_2 分圧付近にすると $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ が安定に存在できることを見だし、室温までの急冷で単相試料を得ることに成功した⁵⁾。また、 SrCO_3 の平衡解離 CO_2 分圧付近下 900-1000°Cの条件では、空气中で一旦生成した Sr_2CuO_3 も $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ に変化することが確認された。

CO_2 分圧を0.1気圧に調整した雰囲気(CO_2 10% - O_2 90%)中1000°Cで合成された $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ 単相の粉末中性子回折パターンとリートベルト解析の結果をFig. 2に示す。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ の結晶構造は、格子定数 $a = 7.8045$, $b = 14.993 \text{ \AA}$ の正方晶で、電子線回折パターンをもとに決められた空間群は $I \bar{4}$ であった。解析により明かにされた結晶構造をFig.3に示す。この化合物の構造は CuO_2 面と炭酸基を含む $\text{Sr-CO}_3\text{-Sr}$ 層 ($[\text{Sr}_2\text{CO}_3]$) から構成されており、 $[\text{Sr}_2\text{CO}_3]$ がブロック層となることがわかる。CのまわりにOが平面3配位した炭酸基は、結晶構造中で規則的に配列している。

Fig. 1 Conditions of temperature and CO_2 partial pressure for preparation of $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ (●).

Fig. 2 Rietveld refinement profile of the neutron powder diffraction data for $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ ⁵⁾.

Fig.3 Crystal structure of $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)_5$.2.2 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{2+2y+d}(\text{CO}_3)_{1-y}$ 超伝導体

CuO_2 面と $[\text{Sr}_2\text{CO}_3]$ のブロック層からなる $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ は、Cuの価数が+2の半導体でこのままでは超伝導を示さないが、適当なキャリアの導入により超伝導体になることが期待されていた。こうしたなか、木下と山田は $\text{Sr}_2\text{CuO}_2(\text{CO}_3)$ のSrのほぼ半分をBaで、また、約10%の炭酸基を CuO_x で置き換えた化合物 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{2+2y+d}(\text{CO}_3)_{1-y}$ ($0.4 \leq x \leq 0.65$, $y \sim 0.1$)を50気圧の酸素圧下で合成することに成功した⁶⁾。泉らが行なった粉末中性子回折のリートベルト解析の結果によると、炭酸基と CuO_x の配置は統計的になっている⁷⁾。

この化合物は炭酸基を含む化合物の中では最初に発見された超伝導体であり、約40 Kで電気抵抗が下がり始め、26 Kでゼロ抵抗を示した。キャリアは約10%の炭酸基が CuO_x で置き換わったことにより導入されたと考えられている。

2.3 $\text{Y}_2\text{Sr}_5\text{Cu}_6\text{O}_{13.5}(\text{CO}_3)_{0.9}$ の合成と結晶構造

炭酸基を含む層が新たなブロック層となることが明らかにされたことから、従来より知られていたブロック層との組合せによる新しい超伝導体の探索も試みられた。既存のブ

Fig. 4 Products obtained in the system of $\text{SrO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}_x$ at 1000°C under $\text{PO}_2 = 1$ atm (a) and in the system of $\text{SrCO}_3(\text{SrO})-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}_x$ under $\text{PO}_2=0.9$ and $\text{PCO}_2 = 0.1$ atm (b)⁸⁾.

ブロック層のうち初めに試みられたのは、Yのブロック層との組合せであった。Fig. 4の(a)に示すように酸素雰囲気中1000°Cでは Y_2O_3 -SrO-CuO系内に $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ のY固溶相以外の化合物は存在しないが、1000°C、CO₂ 10% - O₂ 90%の雰囲気下では、新しい化合物 $Y_2Sr_3Cu_6O_{13.5}(CO_3)_{0.9}$ が合成された (Fig. 4(b))⁹⁾。

この物質の電子線回折パターンのうち a^* - c^* 面内では a^* 方向に基本反射の2から3倍の、また c^* 方向に2倍の長周期反射がみられた⁹⁾。高分解能電子顕微鏡観察により結晶構造が $YBa_2Cu_3O_x$ の結晶構造に類似していることが明らかになった。 a - b 面内では、炭素の位置を示すと考えられる明るい部分が電子線回折パターンと対応して a 軸方向に a 軸長の2から3倍、 c 軸方向に c 軸長の2倍の周期で観察された。さらに粉末中性子回折パターンのリートベルト解析により統計的な基本構造($a=3.8278$, $b=3.8506$, $c=11.1854$ Å)が明らかにされた⁹⁾。解析された基本構造や高分解能電子顕微鏡観察の結果をもとに推定した局所構造をFig. 5に示す。この新物質の構造はSrとCO₃基、CuO鎖からなるブロック層 $[Sr_2(C,Cu)O_x]$ と酸素欠損Y-Sr金属のブロック層の組合せで説明することができる。平面3配位の炭酸基は a - c 面

Fig. 5 Local crystal structure of $Y_2Sr_3Cu_6O_{13.5}(CO_3)_{0.9}$.

内に平行に位置しており、CuO鎖が b 軸方向に伸びている。Cuの平均価数は約+2.1で、抵抗率の温度変化は半導体的であり、超伝導転移はみられなかった。

2.4 $(Y_{0.5}Ca_{0.5})_{0.95}Sr_{2.05}Cu_{2.4}O_x(CO_3)_{0.6}$ 超伝導体

$Y_2Sr_3Cu_6O_{13.5}(CO_3)_{0.9}$ をもとに超伝導体为目的として、 Y^{3+} を Ca^{2+} に置換することによるキャリアの導入が試みられた。秋光らは、CO₂ 20% - O₂ 80%雰囲気中1050°Cで焼成することにより $(Y_{0.5}Ca_{0.5})_{0.95}Sr_{2.05}Cu_{2.4}O_x(CO_3)_{0.6}$ を合成し、0.1%のCO₂を含む100気圧のO₂雰囲気下700°Cで加熱処理を行なって超伝導体を得ることに成功した¹⁰⁾。Fig. 6にこの超伝導体の抵抗率の温度依存性を示す。 $T_c(\text{onset})$ は約68 Kで、38 Kで抵抗がゼロとなった。また、Fig. 7に帯磁率の温度依存性を測定した結果を示す。この試料の5 Kにおけるマイスナー体積分率は約5%であったが、最近の研究で酸素約40気圧1000°Cの処理により17%まで増えることが確認されている。

2.5 $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}$ 超伝導体

炭酸基を含むブロック層 $[Sr_2(C,Cu)O_x]$ に蛍石型層を組み合わせることも試みられ、 $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}$ の新しい化合物がCO₂ 20% - O₂ 80%の雰囲気中1030°Cで合成

Fig. 6 Resistivity vs. temperature for $(Y_{0.5}Ca_{0.5})_{0.95}Sr_{2.05}Cu_{2.4}O_x(CO_3)_{0.6}$.

Fig. 7 Magnetic susceptibility vs. temperature for $(Y_{0.5}Ca_{0.5})_{0.93}Sr_{2.05}Cu_{2.4}O_x(CO_3)_{0.6}^{10)}$.

された¹¹⁾。この試料は、900気圧の高圧酸素中750°Cで処理することにより、5 Kでの体積分率が約10%のバルクの超伝導特性が確認された。Fig. 8にこの超伝導体の帯磁率の温度変化を示す。反磁性の現れはじめの温度は約17 Kであった。Fig. 9に $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}$ の抵抗率の温度変化を示す。高圧酸素処理した試料は120 Kまで金属的な挙動を示し、15 K付近から急激に抵抗率が減少して5 Kで抵抗がゼロになった。

高圧酸素処理後の試料のX線回折パターンとリートベルト解析の結果をFig. 10に、また、b軸方向からみた結晶構造をFig. 11に示す。高圧酸

Fig. 8 Magnetic susceptibility vs. temperature for $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}^{11)}$.

Fig. 9 Resistivity vs. temperature for $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}^{11)}$.

Fig. 10 Rietveld refinement profile of the X-ray powder diffraction data for $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}^{11)}$.

Fig. 11 Projection of the crystal structure of $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}^{11)}$.

素処理前の試料の格子定数は、 $a = 3.832(1)$, $c = 27.7104(8)$ Åの正方晶であった。超伝導試料の格子定数は $a = 3.8272(1)$, $b = 3.8313(1)$, $c = 27.7077(6)$ Åの斜方晶で、処理前のものと比べ a 軸および c 軸の長さが減少している。

3 おわりに

炭酸基を含む化合物および超伝導体は、以上紹介した $Sr_2CuO_2(CO_3)$, $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Cu_{1+y}O_{2+2y+x}(CO_3)_{1-y}$, $Y_2Sr_5Cu_6O_{13.5}(CO_3)_{0.9}$, $(Y_{0.5}Ca_{0.5})_{0.95}Sr_{2.05}Cu_{2.4}O_x(CO_3)_{0.6}$, $(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Sr_2Cu_{2.65}O_x(CO_3)_{0.35}$ といった炭酸基(CO_3)が含まれていることを中心とした表記の他に、Bi系やTl系、Pb系の超伝導体で用いられているようなブロック層を意識した表記^{12,13)}で表すことができる。これに従うと、ここで紹介した炭酸基を含む化合物や超伝導体はそれぞれ CSr_2CuO_5 , $(C,Cu)(Sr,Ba)_2CuO_x$ (C1201), $(C_{0.4}Cu_{0.6})Sr_2(Y_{0.86}Sr_{0.14})Cu_2O_7$, $(C,Cu)(Sr,Ca)_2(Y,Ca,Sr)Cu_2O_7$, (C1212), $(C_{0.35}Cu_{0.65})Sr_2(Y_{0.73}Ce_{0.27})_2Cu_2O_x$ (C1222)と表すことができ、C系として分類

される。

炭酸基が新たなブロック層を構成し、従来から知られていたブロック層と組み合わせることが可能となったことから、今後、C系超伝導体のファミリーの全容が次第に明らかにされるものと期待される。

文献

- 1) Y. Tokura and T. Arima : Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990) 2388.
- 2) 秋光 純, 富本晃吉 : 日本結晶学会誌, **34** (1992) 273.
- 3) H.G. von Schnering, M. Hartweg, L. Walz, T. Popp, T. Becker and M. Schwarz : Jahresbericht des MPI für Festkörperforschung Stuttgart, (1988) 94.
- 4) T.G.N. Babu, D.J. Fish and C. Greaves : J. Mater. Chem., **1** (1991) 677.
- 5) Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi and T. Hirai : Physica C, **191** (1992) 434.
- 6) K. Kinoshita and T. Yamada : Nature, **357** (1992) 313.
- 7) F. Izumi, K. Kinoshita, Y. Matsui, K. Yanagisawa, T. Ishigaki, T. Kamiyama, T. Yamada and H. Asano : Physica C, **196** (1992) 227.
- 8) Y. Miyazaki, H. Yamane and T. Hirai : Physica C, **198** (1992) 53.
- 9) Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Ohnishi, T. Kajitani, K. Hiraga, Y. Morii, S. Funahashi and T. Hirai : Physica C, **198** (1992) 7.
- 10) J. Akimitsu, M. Uehara, M. Ogawa, H. Nakata, K. Tomimoto, Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Hirai, K. Kinoshita and Y. Matsui : Physica C, **201** (1992) 320.
- 11) Y. Miyazaki, H. Yamane, N. Kobayashi, T. Hirai, H. Nakata, K. Tomimoto and J. Akimitsu : Physica C, **202** (1992) 162.
- 12) 常盤文子, 庄野安彦 : 固体物理, **25** (1990) 97.