

K₂NiF₄ 構造をもつ M_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} (M=Ba,Ca) の構造 , 組成と超伝導特性に関する研究

金子淳* 清水一郎* 長尾聡子* 椎名稔* 大石克嘉*

Research for structure, composition and superconductivity of M_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} (M = Ba and Ca) with K₂NiF₄ structure

J. Kaneko*, I. Shimizu*, S. Nagao*, M. Shiina*, and K. Oh-ishi*

アブストラクト

M_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} (M=Ba, Ca) 固溶体を固相反応法により合成した。得られた試料を粉末 X 線回折実験 (XRD), 熱重量分析と電気抵抗率測定により評価した。XRD 実験より, Ba 添加を行った試料は, $0 \leq x \leq 0.3$ の全領域において正方晶 K₂NiF₄ 構造の単一相であり, その格子定数 a, c は, とともに, Ba 添加量の増加に伴い単調に伸張した。また, 酸素量は置換量に依存せず一定であった。一方, Ca 置換を行った試料は, $0 \leq x \leq 0.03$ の非常に狭い領域でのみ K₂NiF₄ 構造の単一相であり, $x > 0.03$ では La₂(Sr,Ca)Cu₂O₆ (2126 相) と思われる他相が出現した。この場合, 格子定数 a は, Ca 置換量の増加に伴い単調に伸張し, c は減少する傾向が見られた。Ba 添加試料では, $0 \leq x \leq 0.3$ の領域で, 超伝導特性は見られなかった。これに対して, Ca 添加試料では, 仕込みの Ca 添加量が $x \geq 0.1$ の場合, 超伝導特性が確認され, また, T_C は添加量 x に依存した。

はじめに

Sr_xLa_{2-x}CuO_{4-y} 酸化物は, $0 \leq x \leq 0.25$ の Sr 置換領域で超伝導特性を示し, また, その置換領域で超伝導転移温度 T_C は, x の増加に伴い上昇してゆき, x=0.15 で最大値をとった後低下し, 最終的に超伝導特性が, x=0.3 で消失することはよく知られている [1,2,3]。これは, La³⁺ サイトに価数の異なる Sr²⁺ の置換することにより, 酸化物中の Cu-O₂ 面にホールキャリアが導入されるため, 電気伝導性が増加し同時に超伝導特性も出現すること, また, T_C とホール量間の関係 [1,2,3] および T_C と Cu-O 結合距離間の関係 [3,4] もすでに指摘されている。佐藤等は [5], T_C と Cu-O 結合距離間の関係に関する興味から, Sr_{0.15}La_{1.85}CuO_{4-y} に高圧を印加しながら, 電気抵抗率を常温から 4.2 K の温度領域で測定する実験を行った。その結果によれば, Sr_{0.15}La_{1.85}CuO_{4-y} の T_C は印加圧力の増加に伴い上昇する。酸化物に印加する圧力の増加がその酸化物の結晶格子 (Cu-O 結合距離) を物理的に収縮させていると考えれば, この結果は, Cu-O 距離が短くなれば, より高い T_C が出現する可能性を示した例であると考えられる。その一方で, 大石と庄野 [3] は, 化学的な置換により, 見かけ上ホール量を変化させないで Sr_{0.15}La_{1.85}CuO_{4-y} の Cu-O 結合距離を伸張させた場合 (Ba_xSr_{0.15-x}La_{1.85}CuO_{4-y}), T_C が単調に減少する結果を示している。また, 同様な例として, Subramanian と Whangbo [6] によれば, 超伝導特性を示す Tl(SrLa)CuO₅ の Cu-O 結合距離を, 大きな Ba の置換により伸張させた場合 {Tl(Ba_xSr_{1-x}La)CuO₅}, Ba 置換の増加に伴い, 電気伝導性は金属的から半導体的挙動を経由した後, 絶縁体化する。この際, T_C の値は減少してゆき, 最終的には超伝導特性も消失する。以上の結果は, 大きな Ba の置換により Cu-O 結合距離を増加させることにより, T_C を低下させたり,

* 中央大学理工学部応用化学科 (〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27)

電気伝導性を変化させることが可能であることを示唆していると思われる。

Cu-O 結合距離を変化させるといふ観点からみると、最近、佐藤等 [7] は、(001) 方位をもつ LaSrAlO₃ 単結晶基板の上に Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y} 酸化物の薄膜を形成させて、その超伝導特性を評価し、バルク試料に関する文献データと比較・検討している。この場合、作製された Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y} 酸化物薄膜の格子定数 a は、Ba 置換量 x に依存せず、基板の LaSrAlO₃ 単結晶の格子定数 a (3.756 Å) に固定されていた。この値は、従来の格子定数の値 (3.783 Å) よりもずっと小さな値であった。その結果、従来、23 K ほどであった T_C は [3], 40 K まで上昇した。さらには、作製された薄膜を酸素中でアニールすると、その T_C は、50 K まで上昇することも明らかにした。これらの結果は、K₂NiF₄ 構造をもつ 214 系酸化物超伝導体には、Cu-O 距離を変化させることで、さらに高い T_C をもつ組成が存在する可能性があることを示唆していると考えられる。

その一方で、214 系超伝導酸化物については、その超伝導特性と金属的伝導性の相関に関する結果も興味深い。内田等 [8] によれば、Sr_xLa_{2-x}CuO_{4-y} について Sr 置換を行うと、電気伝導性は半導体的から金属的な性質に変化してゆき、 $x = 0.3$ (Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y}) 付近で完全な金属的特性を示し、同時に超伝導特性が消失することがわかっている。文献 [8] では、主としてホール係数の測定結果から、超伝導特性消失がその完全な金属的伝導特性と相関をもつことを指摘している。過剰な Sr 置換は、Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y} 中に多量のホールを生み出すため (オーバードープ状態)、Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y} の電気伝導特性は完全に金属的である。その金属的な電気伝導性が、超伝導状態の出現を妨げているのではないか、という考え方である。以上述べてきたように、214 系超伝導酸化物について、超伝導特性と Cu-O 結合距離の関係と金属的電気伝導性と超伝導特性の消失の関係を調べることは非常に興味深い。

本論文で、我々は、過剰なキャリアが導入されたため金属的伝導性でかつ非超伝導体である Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y} を出発点として、この酸化物に大きな Ba²⁺ を置換した (Ba_xSr_{0.3-x})La_{1.7}CuO_{4-y} と小さな Ca²⁺ を置換した (Ca_xSr_{0.3-x})La_{1.7}CuO_{4-y} という Cu-O 結合距離を変化させた試料を合成し、得られた試料の格子定数、酸素量と伝導特性や超伝導特性を評価したので報告する。

実験

(Ba_xSr_{0.3-x})La_{1.7}CuO_{4-y} および (Ca_xSr_{0.3-x})La_{1.7}CuO_{4-y} 試料は、固相反応法により合成した。市販の粉末試薬 SrCO₃, BaCO₃, CaCO₃, La₂O₃, および CuO 粉末 (純度はすべて、99.99%) を目的比に秤量し、乳鉢中で 1 時間混合した後、混合物を錠剤状にプレスし、白金板に乗せ、電気炉中 (大気中) で、950° - 12 時間反応焼結させた。得られた試料を粉碎・混合した後、再度錠剤状にプレスし、電気炉中 (大気中) で 1150° - 12 時間焼結させた後、炉冷した。

得られた試料を粉碎後、銅の K α 線を使った粉末 X 線回折装置で調べることにより、その合成、単一相領域を確認した。また、 2θ 値とミラー指数を最小自乗法で処理することにより、その格子定数の算出を行った。単一相試料の酸素量は水素還元法により測定した。試料の電気抵抗率は直流 4 端子法を用いて、常温から 12 K の温度領域で測定した。

結果と考察

Ba 添加の場合 { (Ba_xSr_{0.3-x})La_{1.7}CuO_{4-y} }

合成した Ba_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} 試料の粉末 X 線回折パターンを、添加量 x ($x = 0, 0.06, 0.15, 0.30$) とともに図 1(a) に示した。これらピークは、すべて正方晶 K₂NiF₄ 構造に帰属され、試料は $0 \leq x \leq 0.3$ の全領域で、正方晶 K₂NiF₄ 構造をもつ単一相として得られることがわかった。各々の回折ピーク位置 (2θ 位置) とそのミラー指数を最小自乗法プログラムで処理することによりもつめた結晶構造の格子定数 a , c を図 2(a) に示した。 a , c は、ともに置換量 x の増加に伴い、単調に伸張することが確認された。この単調な伸張は、ペガード則に従って、イオン半径が 1.29 Å である Sr²⁺ をイオン半径が 1.47 Å である Ba²⁺ で置換した事と一致していると思われる [10]。以上の結果から、Ba は、 $0 \leq x \leq 0.3$ の領域で Sr と置換していることが確

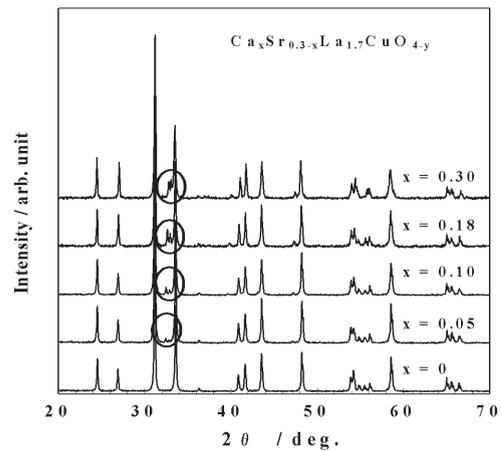
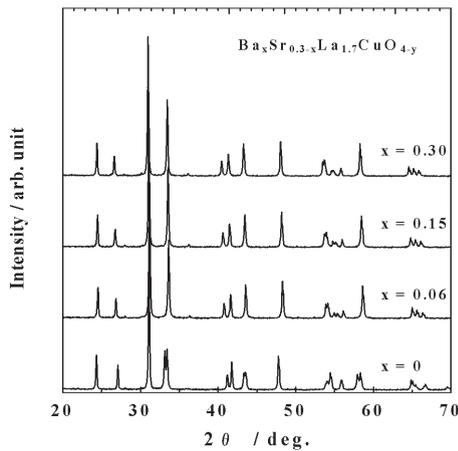


図 1(a) Ba_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} の粉末 X 線回折パターン 図 1(b) Ca_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} の粉末 X 線回折パターン

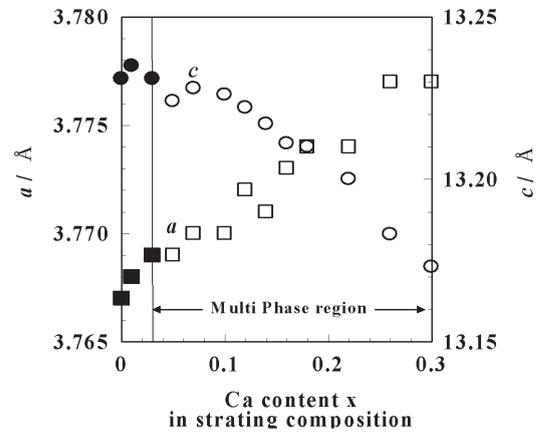
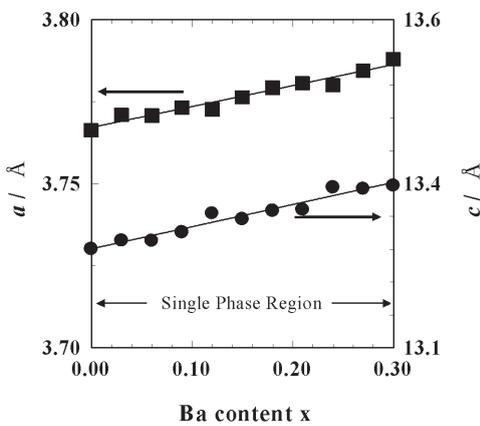


図 2(a) Ba_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} の格子定数の置換量依存性 図 2(b) Ca_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} の格子定数の置換量依存性

認められ、当初の目的物質が合成されたことがわかる。

合成された単一相試料の酸素量 4-y を水素還元法により測定した。得られた酸素量 4-y の測定値は、多少のばらつきが見られるものの、Ba 置換量には依存しておらず、およそ 3.97 で一定であることがわかった。電気的中性則を基本と考えれば、本酸化物の場合 $\{(Ba_xSr_{0.3-x})La_{1.7}CuO_{4-y}\}$ 、+2 価の Sr²⁺ を同価数の Ba²⁺ で置換しているため ($p = 0.3 - 2y$)、酸素量が一定の時は (y が一定)、概算されるホール量も一定であると考えられる。

以上示してきた格子定数 a 、 c および 酸素量、ホール量の結果をまとめると、合成された Ba_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} においては、CuO₂ 面に導入された電子的なホール量は変化せずに、構造的なイオン半径の違いのみの効果による結晶格子の単調な伸張が実現されていると考えられる。

Ba_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} の電気抵抗率を常温で測定した結果を、図 3 に示した。電気抵抗率 ρ は、Ba 置換量の増加に伴い単調に上昇している。この上昇は、Sr²⁺ の位置へのイオン半径の大きい Ba²⁺ の置換による結晶構造全体の伸張に伴い、電気伝導面である構造中の CuO₂ 面内の Cu-O 結合も伸張するためと予想される。すなわち、Cu-O 結合の伸張による Cu²⁺ と O²⁻ の各々の軌道の重なり減少が、電気抵抗率に影響を与えていることを示していると思われる。次に、常温 ~ 20 K までの温度領域で測定した試料の電気抵抗率を Ba 置換量とともに図 4 に示した。x = 0 の試料では、抵抗率は温度の下降に伴い直線的に低下する金属的な電気伝導性を示している。この結果は、既報の結果 [3] と一致する。Ba 置換量 x の増加とともに、常温での電

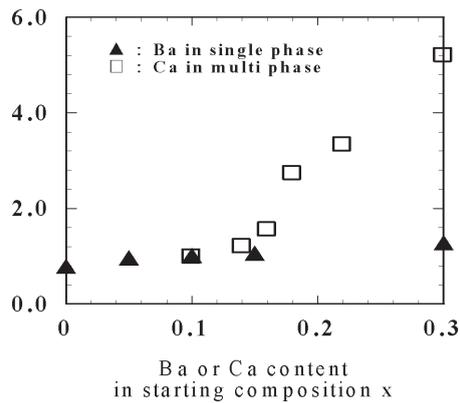


図 3 $M_x\text{Sr}_{0.3-x}\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}$ ($M=\text{Ba}$ and Ca) の常温の電気抵抗率の添加量依存性

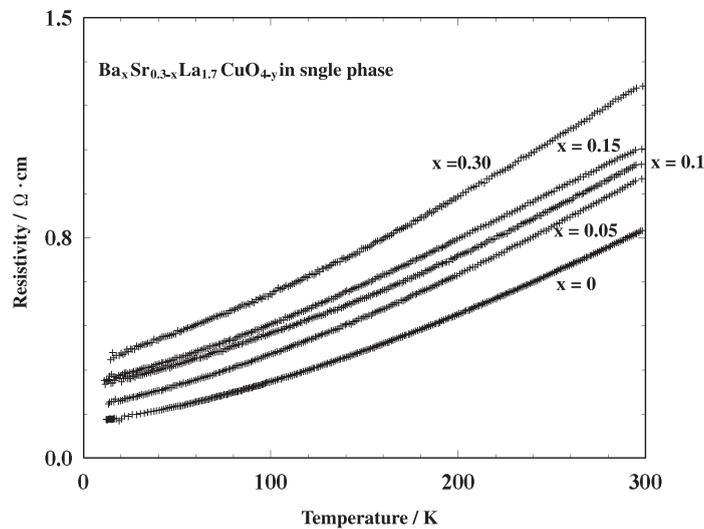


図 4 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.3-x}\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}$ の電気抵抗率の温度依存性

気抵抗率は多少上昇するものの、電気抵抗率の温度依存性は金属的であり、大きな温度依存性の変化は見られなかった。また、超伝導状態も確認されなかった。

今回のコンセプトに沿って、試料中に超伝導状態の発現を期待するとすれば、 Sr^{2+} サイトへ Ba^{2+} よりもさらに大きな +2 価のイオンを置換させることが必要であると思われる、興味深い。しかし、その対象となるイオンがあるとなれば、放射性的の Ra であるため、実験を進めることは非常に困難と思われる。

Ca 添加の場合 $\{(\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.3-x})\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}\}$

Ca 添加した試料の粉末 X 線回折パターンを、仕込みの Ca 量 x とともに図 1(b) 示した。Ba 添加の場合とは異なり、Ca 添加試料の場合には、 $0 \leq x \leq 0.03$ の非常に狭い領域でのみ単一相試料が得られた。 $x > 0.03$ の領域では、 $\text{La}_2(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_6$ (2126) と考えられる他相が生成した。Ca 添加試料の格子定数 a , c の仕込みの Ca 量 x 依存性を図 2(b) に示した。 x の増加に伴い、 c は減少するが、 a は逆に増加する傾向が見られた。この傾向は、単一相領域 ($0 \leq x \leq 0.03$) のみではなく、多相領域 ($0.03 < x \leq 0.30$) でも連続的に見られている。この結果から、Ca は、多相領域においても、定量的には不明だが、Sr サイトに置換していると思われる。格子定数の変化を考察してみると、イオン半径の小さな Ca の置換を考えれば (ベガード則)、 c の減少は推定される結果であるが、 a の増加は単にイオン半径的な考え方では説明ができない。この伸張は、イオン半径の小さな Ca の置換により酸素欠損が発生するため、もともと過剰に存在していたホールが消滅し、

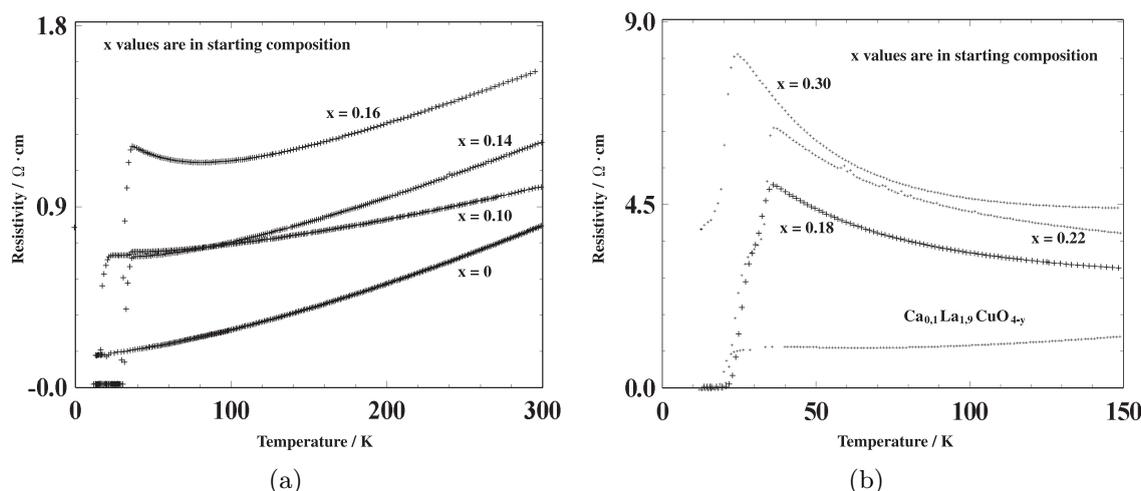


図 5 Ca_xSr_{0.3-x}La_{1.7}CuO_{4-y} の電気抵抗率の温度依存性

Cu-O 結合距離が伸びた結果であると考えられる．この果に付随して，試料の酸素量測定が望まれるが，多相試料の酸素量測定は不可能なため，実測値として確認することはできない．しかしながら，もしも，Ca 置換による酸素欠損によりホールが減少しているのなら，Ca の置換がより進行した試料では，超伝導特性が確認される可能性があると思われる．

常温における試料の電気抵抗率 ρ を，仕込みの Ca 量 x に対してプロットしたものを図 3 に示した． $0 \leq x \leq 0.03$ (単一相領域) と $0.03 < x \leq 0.10$ (2126 相の比較的少ない多相領域) では，電気抵抗率は， x の増加に伴い単調にかつ緩やかに上昇するが， $0.10 \leq x \leq 0.30$ (2126 相が多い多相領域) では， x に対する電気抵抗率の増加率が大きくなる傾向が見られた．電気抵抗率の増加には，伝導キャリアであるホールの減少による効果と他相である絶縁体の 2126 相の増加による効果の 2 つがあげられると思われる．この 2 つの効果から，前者を分離するためには，電気抵抗率の温度依存性を測定することが望まれる．実際にホールが減少しているのなら，過剰なホールの減少に依存した超伝導状態の発現が期待されるからである．

電気抵抗率の温度依存性を，仕込みの Ca 添加量 x が，0, 0.10, 0.14, 0.16 の結果を図 5(a) に，また，0.18, 0.22, 0.30 の結果を同図 (b) に示した．図 (b) には，比較ため，Ca_{0.1}La_{1.8}CuO_{4-y} の結果も示してある．また，0 抵抗となる温度で定義して求めた T_C を， x に対してプロットした結果も図 6 に示した．

仕込みの Ca 添加量 x が増加するに従い， $x = 0.10$ の時にはじめて超伝導転移が見られた．この場合，0 抵抗で定義した超伝導転移温度 T_C は，16 K であった．仕込み量 x が増加するに従い， T_C は上昇してゆき， $x = 0.14$ 付近で最大値となった後，低下した．仕込みの Ca 量 x の増加に伴う超伝導状態の出現の理由は，次のように考えられる．すなわち，過剰なホール量をもつ Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y} へのイオン半径の小さな Ca の置換により，構造内に酸素欠損が徐々に生成し，もともと過剰に存在していたホールが徐々に減少するため，超伝導に対して適度なホール量なると思われる．この考察は，本実験の $x = 0.14$ 試料の 32 K の T_C の値が，オーバードープ状態である Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y} よりも Sr 置換量の少ない Sr_{0.2}La_{1.8}CuO_{4-y} の約 30 K の T_C [1,2,3] とおおよそ一致している結果に支持されると考えられる．

試料中に他相が比較的多く存在する， $x = 0.18, 0.22$ の試料の場合，その電気抵抗率は，35 K 付近と 20 K 付近で，2 段階に降下する結果が得られた．20 K 付近での電気抵抗率の変化は，同図 (b) に示した Ca_{0.1}La_{1.8}CuO_{4-y} の超伝導転移に似ている．この結果は，試料中に 2 種類の超伝導相が存在していることを示していると考えられる．35 K 付近転移に付随した超伝導相は，Sr_{0.3}La_{1.7}CuO_{4-y} に Ca が置換したものであるのに対し，20 K の転移に付随した超伝導相は，他相としての Ca_xLa_{2-x}CuO_{4-y} ベースの相によるものと考えられる．この考察を示唆するように，仕込みの Ca 量が， $x = 0.30$ の試料の場合には，35 K 付近の転移はもはや見られず，20 K の転移のみが見られた．

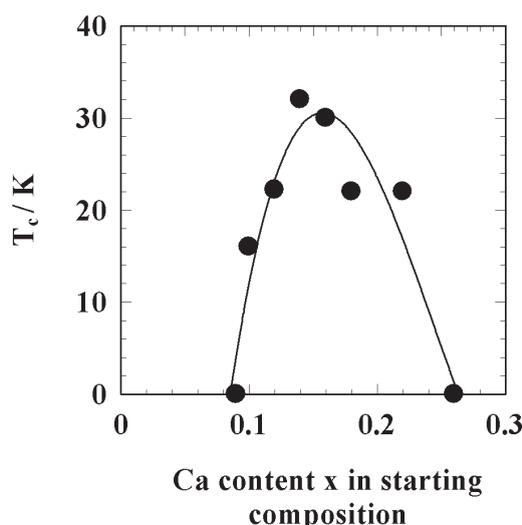


図 6 $\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.3-x}\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}$ の超伝導転移温度 T_C の Ca 添加量依存回折パターン

まとめ

本論文では、ホールが過剰にドーブされ金属的な電気伝導性を示し非超伝導体である $\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}$ の Sr^{2+} サイトに同一価数をもちイオン半径の異なる Ba^{2+} または Ca^{2+} の置換を試みた $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{0.3-x})\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}$ と $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.3-x})\text{La}_{1.7}\text{CuO}_{4-y}$ を、固相反応法で合成し、得られた試料の構造、組成と電気伝導性と超伝導特性を評価し、次の結果を得た。

Ba 添加を行った試料は、 $0 \leq x \leq 0.3$ の全領域において正方晶 K_2NiF_4 構造の単一相であり、その格子定数 a, c は、ともに、Ba 置換量の増加に伴い単調に伸張した。また、酸素量は置換量に依存せず一定であった。

一方、Ca 添加を行った試料は、 $0 \leq x \leq 0.03$ の非常に狭い領域でのみ K_2NiF_4 構造の単一相であり、 $x > 0.03$ では $\text{La}_2(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Cu}_2\text{O}_6$ (2126) 相と思われる他相が出現した。この場合、格子定数 a は、Ca 添加量の増加に伴い単調に伸張し、 c は増加する傾向が見られた。

Ba 添加した試料では、 $0 \leq x \leq 0.3$ の領域で、超伝導特性は見られなかった。これに対して、Ca 添加した試料では、 $x \geq 0.1$ の場合で、超伝導特性が確認され、また、 T_C は添加量 x に依存した。

参考文献

- [1] M. W. Shafer, T. Penney and B. L. Olson, Phys. Rev. **B 36** (1989) 4072–4050.
- [2] J. B. Torrance, A. Bezing, A. I. Nazzari, T. C. Huang and S. S. P. Parkin, Phys. Rev. **B 40** (1989) 8872–8877.
- [3] K. Oh-ishi and Y. Syono, J. Solid State Chem. **95** (1991) 136–144.
- [4] K. Kishio, K. Kitazawa, N. Sugii, S. Kanbe, K. Fueki, H. Takagi, and S. Uchida, Chem. Lett. (1987) 635–.
- [5] M. Sato, M. Onoda, S. Shamoto, S. Hosoya and Y. Maruyama, Chem. Lett. (1989) 1039–1042.
- [6] M. A. Subramanian and M. H. Whangbo, J. Solid State Chem. **96** (1992) 461–463.
- [7] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito, and A. Matsuda, Phys. Rev. **B 62** (2000) R799–R802.
- [8] S. Uchida, H. Takagi and Y. Tokura, Physica C **162-164** (1989) 1677–1680.
- [9] K. Oh-ishi, M. Kikuchi, Y. Syono, N. Kobayashi and Y. Muto, J. Solid State Chem. **83** (1989) 237–244.
- [10] R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst. **B25** (1969) 925–946.