

Ce⁴⁺または F⁻ドーピングによる T' 構造をもつ Nd₂CuO₄ 酸化物への電子キャリアの導入

Introduction of electron carriers into Nd₂CuO₄ oxide with T' structure by Ce⁴⁺ or F⁻ doping

応用化学専攻 草野 大志
KUSANO Hiroshi

1. 緒言

Nd₂CuO₄は図1に示される T'構造をもつ酸化物であり、構造中に電子キャリアを導入することで超伝導を発現する。この酸化物への電子キャリアの導入方法として、3価の Nd³⁺サイトへの 4 価の Ce⁴⁺の置換がよく知られている。

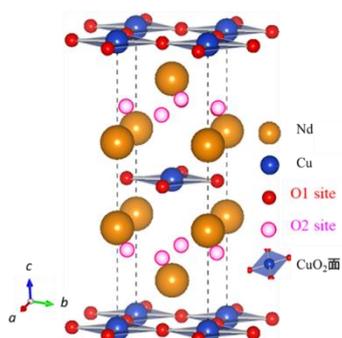


図1. Nd₂CuO₄の結晶構造(正方晶)

¹Ce⁴⁺の置換により、電気的中性則を満たすため Cu の価数が 2 価から 1 価に変化する。この時に放出される電子がキャリアとなる。この場合、超伝導の発現には Ce⁴⁺のドーピングに加えて、酸素欠損の導入が必須であり、Ce_xNd_{2-x}CuO_{4-y} となって初めて超伝導が発現する。

近年、当研究室ではこの酸化物の酸素欠損挙動に注目して研究を行ってきた。この酸化物は二つの酸素サイトを有しており、一つは CuO₂ 面を構成する面内 O1 サイト(6 配位)、もう一つが Nd-Nd 間に存在する頂点 O2 サイト(4 配位)である。MADEL プログラム²を用いた二つの酸素サイトのポテンシャルエネルギー計算によると、Ce 置換のない Nd₂CuO₄ では O2 サイトがより不安定であり、酸素欠損はこの O2 サイトから選択的に起こることが示唆された。しかし同時に Ce を置換していった場合、この二つの酸素サイトの持つエネルギーが互いに接近していくことも明らかになっている。このことは超伝導発現に不可欠である、不安定な O2 サイトからの選択的な酸素欠損を妨げることを意味しており、Ce⁴⁺置換はこの系の超伝導発現に対して不利であることが示唆されていた。

そこで本研究では別のアプローチからの T'型構造 Nd₂CuO₄ への電子キャリアドーピングを試みることにした。具体的には Ce⁴⁺置換に代表されるカ

チオン側からの価数変化ではなく、アニオン側からの価数変化に注目した。すなわち Nd₂CuO₄ の 4 つ存在する酸素イオン O²⁻をフッ化物イオン F⁻で置換し、構造全体の負電荷を減らすことで、銅の価数を 2 価から 1 価に変化させ構造中に電子キャリアをドーピングできないかと考えた。

F⁻を置換した Nd₂CuO_{4-z}F_zについて、超伝導転移の先行報告はあるが、詳細な結晶構造解析は行われていない。超伝導発現の条件についても、酸素欠損が必要であるか等、詳しく調べられていない。³そこで本研究では、T'構造をもつ Nd₂CuO₄ へ F⁻置換を試み、結晶構造解析や電気抵抗測定により物性を評価することで、電子キャリアが導入できるかどうか調べることを目的とした。また、上記で作製した試料について超伝導が発現する条件についても検証を行った。

2. 実験

目的物質である Nd₂CuO_{4-z}F_z は、次の手順で固相反応により合成した。フッ素源としての NdOF 及び NdO_{1.5} と CuO を zNdOF : (2-z)NdO_{1.5} : CuO を満たす化学量論比に秤量、メノウ乳鉢を用いて 1h 混合粉碎後、82MPa での一軸加圧により圧粉体を作製した。得られた圧粉体を電気炉内、大気中 860°C で 16 時間熱処理を行った。合成が予想される物質は、①Nd₂CuO₄ (F がドーピングされない場合) もしくは②(目的物質である Nd₂CuO_{4-z}F_z)と考えた。合成された物質に対して、XRD による相同定、Rietveld 法による結晶構造解析および四端子法による電気抵抗測定を行う事で、F⁻イオンがドーピングされた Nd₂CuO_{4-z}F_z が合成されたかどうか検証した。さらに SQUID を用いて作製した試料の磁化率の温度依存性の測定を行い、超伝導特性の有無を評価した。

3. 結果及び考察

作製した試料は XRD による相同定の結果、すべての F 仕込み量(0 ≤ z ≤ 0.30)で目的の T'型

構造の生成を確認し、 $0 \leq z < 0.25$ で単一相が得られた。構造中に電子キャリアが導入できたか確認するため、まず Rietveld 構造解析により酸素とフッ素の占有率計算を行った。しかし、酸化物イオン O^{2-} とフッ化物イオン F^- は電子数が同じであるためか、上手く占有率計算ができなかった。そこで構造解析後の格子定数に注目し、 F^- を仕込んだことで格子定数に変化が生じているか調べた。図 2 に F^- 仕込み量 z と Rietveld 構造解析で算出した格子定数の関係を示す。

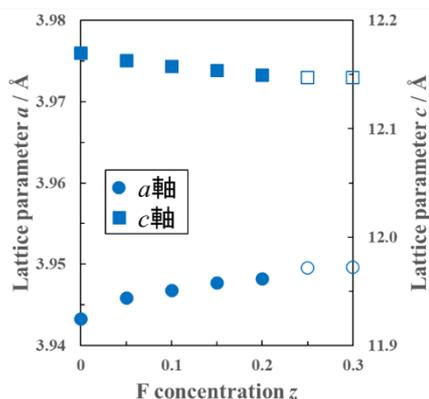


図 2. F^- 仕込み量 z と格子定数の関係
(白抜きは不純物 $NdOF$ を含む)

格子定数は F^- 仕込み量 z に依存して変化し、 a 軸は増加、 c 軸は減少した。 c 軸の減少は大きい酸化物イオン O^{2-} (6 配位 : 1.40 Å, 4 配位 : 1.38 Å) が小さいフッ化物イオン F^- (6 配位 : 1.33 Å, 4 配位 : 1.31 Å) で置換されたためと考えられる。⁴ a 軸の増加については、 F^- の置換により電気的中性則を満たすため、 Cu^{2+} (4 配位 : 0.57 Å) が大きい Cu^+ (4 配位 : 0.60 Å) へ変化したことに対応していると思われる。また、 F^- の仕込み量 $z = 0.30$ の試料について、四端子法で常温での電気抵抗率の測定を行ったところ、 $0.72 \Omega \cdot cm$ と測定され、絶縁体 ($\approx 10^6 \Omega \cdot cm$) である Nd_2CuO_4 と比べ、電気抵抗の減少がみられた。 F^- 仕込み量 z に依存した格子定数の連続的な変化および電気抵抗率の減少から、 T' 構造 Nd_2CuO_4 は O^{2-} の一部を F^- で置換し、構造中に電子キャリアを導入する事でより安定になることが明らかになった。

次いで超伝導発現条件の検証を行うため、まず電子キャリアが多いと予想される $z = 0.20, 0.25, 0.30$ の試料の磁化率の温度依存性を測定したところ、超伝導転移は確認されなかった。そこで、最も電子キャリアの量が多いと予想される $z = 0.30$ の試料に注目し、 Ar 気流中 $850 \sim 950^\circ C$ で熱処理を行った後、その状態で急冷することで構造中

に酸素欠損を導入し、同様に磁化率の温度依存性を測定した。

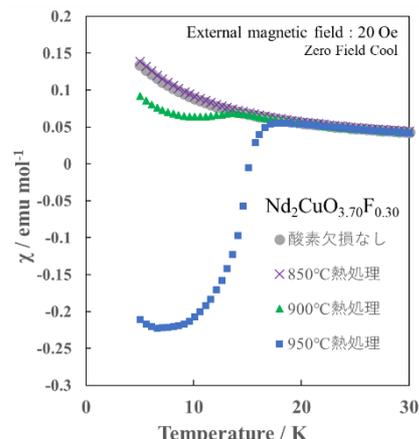


図 3. 酸素欠損を導入した $Nd_2CuO_{3.70}F_{0.30}$ ($z = 0.30$) の磁化率の温度依存性

$900^\circ C$ および $950^\circ C$ で熱処理し酸素欠損が導入された試料で超伝導発現に伴う反磁性転移を確認した。 F^- 置換による電子キャリアドーピングの場合でも超伝導発現には酸素欠損が必須であることが明らかとなった。

4. 結論

Nd_2CuO_4 酸化物に対し、従来の Ce^{4+} 置換とは異なる、 F^- 置換による電子キャリアのドーピングに成功した。 $z = 0.30$ の試料で超伝導転移を確認し、 Ce^{4+} 置換系と同様に F^- 置換系でも超伝導の発現には酸素欠損が必須であることを明らかにした。

引用文献

- (1) Takagi, H.; Uchida, S.; Tokura, Y. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1197-1200.
- (2) Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272-1276.
- (3) Sugiyama, J.; Ojima, Y.; Takata, T.; Sakuyama, K.; Yamauchi, H. *Physica C*. **1993**, *173*, 103-108.
- (4) Shanon, R. D. *Acta. Cryst.* **1976**, *A32*, 751-767.

対外発表

- (1) 草野大志, 渡邊晃平, 岡研吾, 大石克嘉, 小林亮太, 真島豊 : 日本セラミックス協会第 31 秋季シンポジウム, 2018, 名古屋, 口頭発表
- (2) 草野大志, 石寄友己, 岡研吾, 大石克嘉, 小林亮太, 真島豊 : 日本電子材料技術協会第 55 回秋季講演大会, 2018, 東京, 口頭発表
- (3) 草野大志, 高野寛也, 岡研吾, 渡邊美寿貴, 東原巧実, 大石克嘉 : The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies, 2019, 沖縄, ポスター発表