

# Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 構造を有する初めてのホールドープ型 銅酸化物超伝導体 La<sub>1.8-x</sub>Eu<sub>0.2</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> の合成

大学院工学研究科 加藤 雅恒 (kato@teion.apph.tohoku.ac.jp)

高松 智寿、野地 尚、小池洋二

## 1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体の母物質は一般に絶縁体である。この母物質を超伝導体にするには、適量な量のキャリア（電子またはホール）を注入しなくてはならない。最も代表的な銅酸化物高温超伝導体の母物質である  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln$ : ランタノイド元素) は、結晶構造がシンプルなため、高温超伝導の発現メカニズムの解明を目指して、これまで精力的に研究されてきた。この  $Ln_2CuO_4$  は主に2種類の結晶構造をとる。ひとつは図1(a)に示す  $K_2NiF_4$  構造 (通称 T 構造) で、もうひとつは図1(b)に示す  $Nd_2CuO_4$  構造 (通称 T' 構造) である。いずれも  $Ln_2O_2$  層と超伝導を担う  $CuO_2$  面とからなる。また、どちらも陽イオンのつくる骨格は同じで、酸素の配置が異なる。その結果、Cu をとりまく O の数に違いが生じ、T 構造では6個、T' 構造では4個となっている。

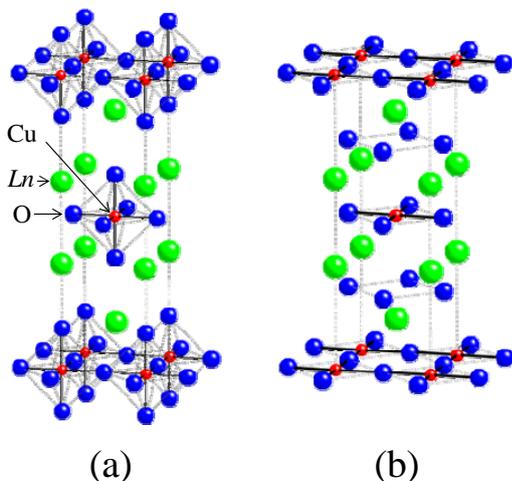


図1.  $Ln_2CuO_4$  ( $Ln$ : ランタノイド) の結晶構造。(a)  $K_2NiF_4$  構造 (T 構造)、(b)  $Nd_2CuO_4$  構造 (T' 構造)。 $Ln_2O_2$  層は T 構造では岩塩型構造、T' 構造では蛍石型構造である。

通常の方法では、イオン半径の大きな  $Ln = La$  のときは T 構造、小さな  $Ln = Pr \sim Gd$  のときは T' 構造をとる。しかし、約  $300^\circ C$  の低温で合成すると、 $Ln = La$  でも T' 構造をとることを我々は示した[1, 2]。これは以下のように説明できる。通常の固相反応法を用いて約  $1000^\circ C$  という高温で作製すると、 $La_2CuO_4$  は T 構造をとる。高温では、La-O 面と Cu-O 面の大きさはほぼ等しいが(図2(a))、低温になるとイオン結合的な La-O の方が共有結合的な Cu-O よりも縮み、サイズの不マッチが生じる。それを解消するため、T 構造を保ったまま  $CuO_6$  八面体は傾く(図2(b))。一方、La よりイオン半径の小さな  $Ln$  の場合、 $1000^\circ C$  という高温でさえ、T 構造では不マッチが生じる。そこで、Cu の直上の酸素(頂点酸素)が  $Ln-O$  面からシフトし  $Ln^{3+} - Ln^{3+}$  のクーロン反発で広がって不マッチを解消する(図2(c))。これが T' 構造である。以上より、不マッチを解消するには、歪んだ T 構造になるか T' 構造になるかの2種類がある。しかし、原子が動いて結晶を組む合成時には、わざわざ歪んだ T 構造よりも T' 構造をとることを好むので、ある温度以下で合成すれば、T' 構造の  $La_2CuO_4$  を作製できる。

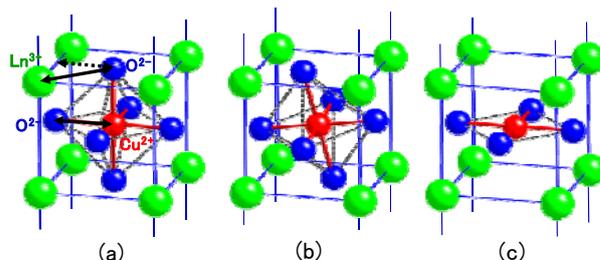


図2.  $Ln_2CuO_4$  の結晶構造の一部。(a) T 構造、(b) 歪んだ T 構造、(c) T' 構造。

約 25 年前の銅酸化物における高温超伝導体の発見以来、T 構造の  $Ln_2CuO_4$  はホールドープにより、T' 構造の  $Ln_2CuO_4$  は電子ドープにより反強磁性絶縁体から超伝導体に転移すると信じられてきた。また、ホールドープした T 構造  $Ln_2CuO_4$  の方が、電子ドープした T' 構造  $Ln_2CuO_4$  よりも超伝導転移温度  $T_c$  が高いという傾向がある。これらの理由を明らかにすることは、高温超伝導のメカニズムを解明し、室温超伝導体を探索する上でとても重要である。そこで、T' 構造  $Ln_2CuO_4$  へホールをドープした物質で超伝導が出現するかどうか、また、その  $T_c$  は電子を注入したときと比べて高くなるかどうかを調べることは非常に興味深い。しかし、その合成には誰も成功していなかった。また、約 7 年前、NTT (現農工大) の内藤ら[3]は、T' 構造の  $Ln_2CuO_4$  は反強磁性絶縁体ではなく、Cu 直上の Ln 面に入る過剰酸素をうまく取り除いてやると、ホールも電子もドープすることなく超伝導(いわゆるノンドープ超伝導)を示すことを報告し、その真偽が注目されていた。

このような状況の中で、ごく最近、我々は  $La_{1.8}Eu_{0.2}CuO_4$  において内藤らのノンドープ超伝導を再現するとともに、ホールドープした T' 構造の  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  ( $x=0.05$ ) を合成することに成功し、初めて超伝導転移を確認したので紹介する[4]。

## 2. 実験方法

銅酸化物は、通常、混合した原料粉を約  $1000^{\circ}C$  で加熱して合成する。このような高温では、ホールをドープした  $Ln_2CuO_4$  は T' 構造よりも T 構造が安定化する。ホールがドープされた  $CuO_2$  面はより小さくなり、T 構造でのサイズスマッチが解消されるからである。このため、ホールドープした T' 構造の合成が困難であった。そこで、本研究では、ホールドープした T 構造の  $Ln_2CuO_4$  を通常の合成法で作製しておき、これを T' 構造が安定な低温で T' 構造に変化させることを考えた。前述のとおり、T 構造と T' 構造では陽イオンの骨組みは同じで、酸素の位置が異なる。そこで、重い陽イオンが動かない低温で、一旦、酸素をある程度取

り除いた後、酸素を再導入した。低温でも軽い酸素イオンは動くことができ再配列し、T' 構造に変化すると考えたからだ。本研究では、 $Ln_2CuO_4$  における Ln として  $La_{1.8}Eu_{0.2}$  を選択した。La の一部をよりイオン半径の小さな Eu で置換したのは、T' 構造をいくらか安定化させるためである。また、ホールをドープするため  $La^{3+}$  の一部を  $Sr^{2+}$  で置換した。具体的な合成法を以下に記す。

試料作製は 4 段階で行った。まず、STEP 1 として、T 構造の  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  ( $x=0, 0.05$ ) を固相反応法を用いて作製した。次に、STEP 2 として、この T- $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  と還元剤  $CaH_2$  を Ar 雰囲気グローブボックス内でモル比 1 : 2 で混合し、ペレット状に成型した後、パイレックス管に真空封入した。これを  $225^{\circ}C$  で 24 時間加熱した。炉冷後、 $NH_4Cl$  / 無水エタノールを用いて副生成物の CaO と未反応の  $CaH_2$  を除去し、 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_{3.5}$  を得た。次に、STEP 3 として、 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_{3.5}$  を  $400^{\circ}C$  で 12 時間、酸素気流中で焼成することにより、T' 構造の  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  を得た。そして、最後に、STEP 4 として、ごくわずかに存在する過剰酸素を取り除くため、真空中、 $700^{\circ}C$  で 24 時間、還元アニールを行った。

## 3. 結果と考察

STEP 1 - STEP 3 の各段階で得られた試料  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_y$  ( $x=0, 0.05$ ) の粉末 X 線回折像を図 3 に示す。いずれも不純物のない単相の試料が得られたことがわかる。ここで、STEP 2 で得られた酸素欠損相  $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_{3.5}$  の結晶構造は回折像から  $Nd_2CuO_{3.5}$  と同じであることがわかった。この  $Nd_2CuO_{3.5}$  の結晶構造解析について 2 種類の報告があり、その構造を図 4 に示す[5,6]。本研究では、 $Sr_2CuO_3$  型 (通称 S 構造、図 4(a)) をもとに回折ピークに指数付けを行った。

次に、STEP 4 を経て最終的に得られた T'- $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$  の粉末 X 線回折像を図 5 に示す。わずかに  $La_2O_3$  のピークが見られた。これは、還元が強すぎて試料表面が分解したためである。また、 $x=0.05$  では高温安定相である T 構造の相が

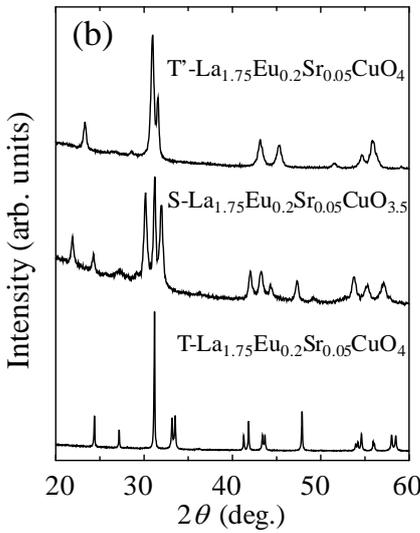
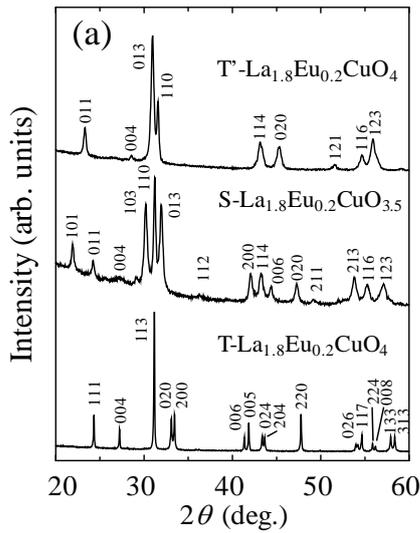


図3. STEP 1-3 で得られた試料  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  の粉末 X 線回折像。(a)  $x=0$ 、(b)  $x=0.05$ 。

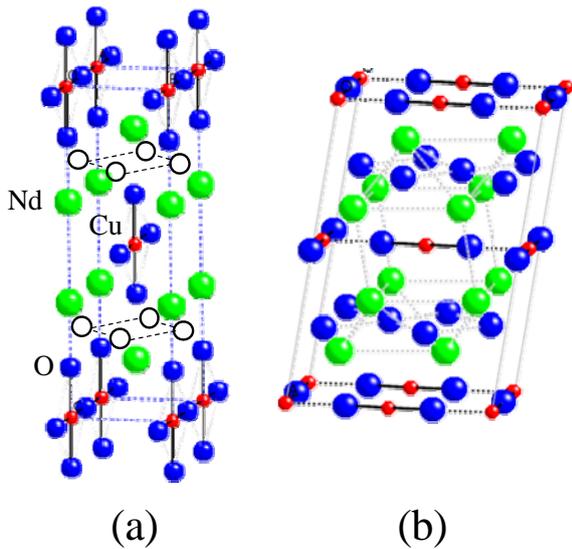


図4.  $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.5}$  の結晶構造。(a)  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  型 (白丸は過剰酸素) [5]、(b) 歪んだ T 型 [6]。

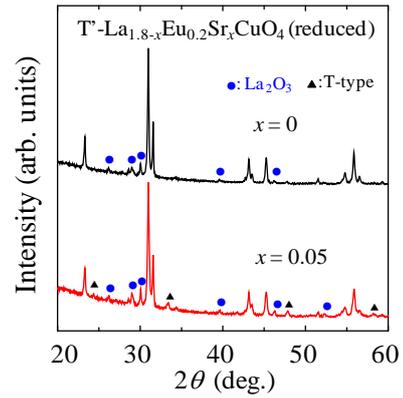


図5. STEP4 で得られた試料  $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の粉末 X 線回折像。

ごくわずかに見られた。

最終的に得られた試料  $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0, 0.05$ ) の直流磁化率  $\chi$  の結果を図6に示す。 $T_c$  は  $x=0, 0.05$  に対して各々 20 K と 13 K であった。

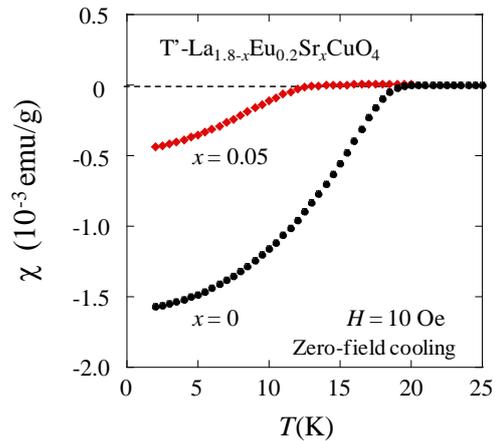


図6. STEP4 で得られた  $\text{T}'\text{-La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の直流磁化率の温度依存性。

$\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0$ ) で見られた超伝導は、先に述べたノンドープ超伝導である。これまでに発見されたノンドープ超伝導体はほとんど薄膜であり、バルク試料としては2例目である。ノミナルにはキャリアはドーピングされていないが、超伝導を示す。これは以下のように説明できる。 $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  では、Cu の形式価数は+2 であり、電子配置は  $3d^9$  で  $3dx^2-y^2$  軌道が半分占められた状態にあるが、電子間の強いクーロン斥力のため2つの準位に分裂する。そのため、 $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  は図7(a)のように絶縁体であると予想される。T 構造では  $\text{O}2p$  へのホールドーピングにより、T 構造では  $\text{Cu}3dx^2-y^2$  バンドへの電子ドーピングにより超伝導が出現すると考えられて

きた。しかし、T'構造はT構造よりも  $a$  軸長が大きい、すなわち  $\text{CuO}_2$  面内の Cu-O 距離は長いこと、また Cu の直上に酸素は存在しない、即ち Cu から負電荷の酸素イオンが遠ざかることを考慮すると、Cu サイトには電子が来やすくなる。そのため、T構造に比べて Cu バンドのエネルギー準位は深くなる。これにより、 $\text{Cu}3dx^2-y^2$  バンドと O  $2p$  バンドが一部重なり、 $\text{Cu}3dx^2-y^2$  バンドには電子が、O  $2p$  バンドにはホールが実質的にドーピングされているとみなせる。

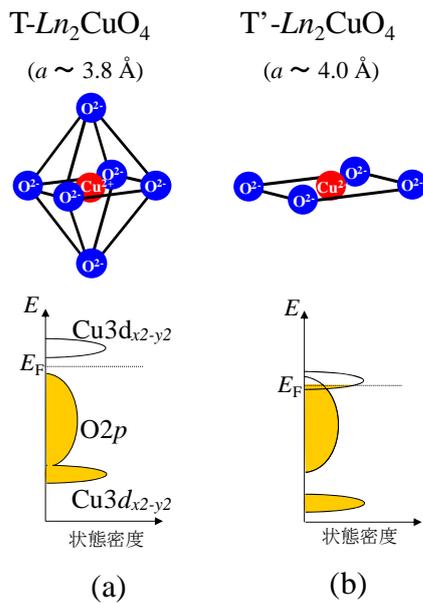


図7. (a) T- $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  と (b) T'- $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  における Cu の周りの酸素配位とフェルミ準位付近のバンド描像。

次に、T'- $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.05$ ) は T'構造を有する初めてのホールドーピング型超伝導体である。 $\text{La}^{3+}$  の一部を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換すると、すなわちホールがドーピングされると、図 7(b)において  $\text{Cu}3dx^2-y^2$  バンドの電子が減るとともに、O  $2p$  バンドのホールが増加する。どちらのバンドが超伝導に重要かは現時点ではわからないが、T構造での超伝導は O  $2p$  バンドへのホールドーピングによるものであることを考えると、T'構造の超伝導も同様に O  $2p$  バンドでのホールが超伝導を担っていると考えられる。実験結果としては、ホールドーピングにより  $T_c$  が低くなった。この結果が本質的であるのか、試料の質によるものかは重要な問題である。本質であるならば、T構造におけるホールドーピング型超伝導体で見られるように、ホールが多すぎるため  $T_c$

は低下したかもしれない。また、磁化率から見積もられる超伝導体積分率が小さいことを考慮すると、 $\text{CuO}_2$  面での酸素欠損、または Cu 直上の Ln 面に入る過剰酸素の存在が推測される。今後、アニール条件を適正化することにより、 $T_c$  や超伝導体積分率が向上する可能性がある。

最後に、本研究で超伝導化に成功した最大の要因は低温で T構造から T'構造に変換したことにあるが、もうひとつの要因は過剰酸素をほぼ完全に除去することができたことにある。T'構造では、過剰酸素は Cu の直上にあり、Cu との距離は  $\text{CuO}_2$  面内の Cu-O 間距離より小さい。そのため、局在性の強い  $\text{Cu}3dz^2$  バンドがフェルミ準位近傍に顔を出すことになる。これが超伝導を抑制し、また、反強磁性秩序を生みだしていると考えられる。

## 5. まとめ

T'構造  $\text{Ln}_2\text{CuO}_4$  では、電子をドーピングすることによって超伝導が発現すると長い間信じられてきたが、ホールをドーピングすることによっても超伝導を発現させることに初めて成功した。このことは、電子ドーピング型超伝導体とホールドーピング型超伝導体は超伝導発現のメカニズムが異なると考えられてきたが、両者とも O  $2p$  バンドへのホールドーピングが超伝導発現に重要であると統一的に理解できる可能性があることを示す。今後、この超伝導体の物性を研究することにより、銅酸化物における高温超伝導発現のメカニズムの解明に有力な情報が得られることを期待している。

## 参考文献

- [1] Y. Imai *et al.*, Chem. Mater. **19**, (2007) 3584.
- [2] T. Takamatsu *et al.*, Physica C **471** (2011) 679.
- [3] A. Tsukada *et al.*, Solid State Commun. **133** (2005) 427.
- [4] T. Takamatsu *et al.*, Appl. Phys. Express, **5** (2012) 073101.
- [5] J. Choisnet *et al.*, J. Mater Chem. **4**, (1994) 895.
- [6] D. R. Pederzoli and J. P. Attfield, J. Solid. State. Chem. **136**, (1998) 137.