

新しい電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体



New Electron-doped Superconducting Cuprate



¹ 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

² 科学技術振興機構 CREST

加藤雅恒¹, 梶田徹也¹, 小池洋二^{1,2}

¹ Department of Applied Physics, Tohoku University

² CREST, JST

M. Kato¹, T. Kajita¹ and Y. Koike^{1,2}

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体の母体は絶縁体であり、これを超伝導体にするためには、母体の CuO_2 面に適当な量の電子かホールをドーピングする必要がある。これまでに発見された数十種類にのぼる銅酸化物高温超伝導体の多くはホールドーピング系であり、電子ドーピング系は $(\text{Ln}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ [1] と $(\text{Sr}, \text{Ln})\text{CuO}_2$ [2] (Ln: ランタノイド) の2種類しかなく、電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体の物性研究はホールドーピング系に比べて遅れている。

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (X=Cl, Br) の結晶構造は、図1に示すように、代表的な高温超伝導体 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ と同じく K_2NiF_4 型構造をとる [3, 4]。 CuO_2 面を有し、 Cu^{2+} の上下には O^{2-} の代わりに X が配位する。 X は、 O^{2-} に比べてイオン半径が大きいため、また Cu^{2+} とのクーロン引力が小さいため、 CuO_2 面から遠ざかり、その結果、 X - X 二重層を形成する。この二重層は、ファン・デア・ワールス力により弱く結合し、また、負に帯電しているため、 Li^+ がインターカレートしやすくなっている。

これまでの経験則から、伝導面である CuO_2 面の Cu の上下に陰イオンがあるときはホールドーピング系の超伝導体になり、無いときは電子ドーピング系の超伝導体になると考えられてきた。実際に、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ と同じ結晶構造の銅オキシハライド $\text{A}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (A = Sr, Ca ; X = ハロゲン) において、これまでに超伝導化されているものには、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+x}$ (超伝導転移温度 $T_c = 46\text{K}$) [5]、 $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($T_c = 26\text{K}$) [6]、 $(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ($T_c = 24\text{K}$) [7] などがあるが、いずれもホールドーピング系である。しかし、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br) へのホールドーピングは成功していなかった。そこで、我々は、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br) は電子ドーピング系であると考え、 Li インターカレーションにより電子ドーピングを試み、超伝導化を図った。その結果、 Li

インターカレーションに成功し、 $T_c = 8\text{K}$ の電子ドーピング系新超伝導体 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の合成に成功した [8]。

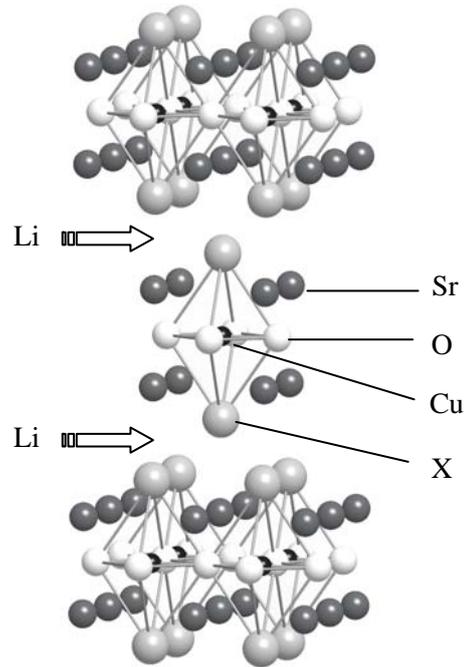


図1 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ の結晶構造

2. 試料作成

母体試料 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (X=Cl, Br) の作成は、通常の固相反応法を用いて行った。まず、初めに、 SrCuO_2 を作成した。原料粉末の SrCO_3 と CuO を定比に秤量、混合し、 925°C で 10 時間、空气中で仮焼した。これを粉砕、混合し、ペレット状に成型した後、 950°C で 20 時間、空气中で焼結した。得られた単相の SrCuO_2 に、粉末 SrCl_2 、 SrBr_2 を定比に加え、混合、ペレット状に成型した後、各々、 925°C 、 825°C で 24 時間、空气中で焼結した。 Li インターカレーションには、大きな表面積をポーラスな試料が必要であるため、得られた $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ に重量比 30% のナフタレンを加え、混合した。これを、直径 7mm、厚さ約 1.5mm のペレット状に成型し、 600°C で 6 時間、空气中で焼結して、ポーラスな試料を得た。

Li インターカレーションには、電気化学法を用いた。作業は、すべてアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で行った。パイレックスガラスで作製した山字型のセルを、図2に示す。また、図3にセットアップの概略図を示す。作用電極には、ペレット状試料 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ を 50 メッシュの Ni で挟んだものを用いた。ポーラスな試料が崩れない程度にしっかりと接触させる必要がある。対向電極と参照電極には、50 メッシュの Ni の両面に Li を圧着させたものを各々用いた。3 電極ともリード線には 0.25 φ の Ni 線

を用い、ポテンシostat/ガルバノスタットに接続した。電解液には、1mol/l の LiClO_4/PC (炭酸プロピレン) を用いた。Li 量は流れた電荷量から決定し、また、ICP 発光分析によっても確認した。



図2 Li インターカレーションセルの様子

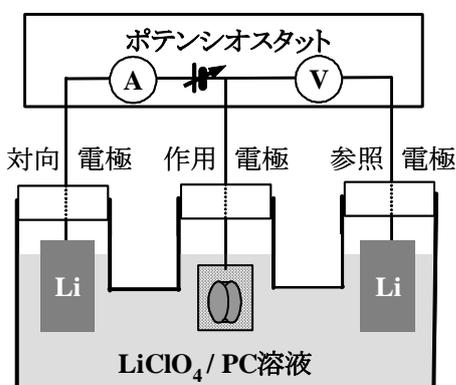


図3 Li インターカレーションセルの概略

3. 実験結果および考察

図4にサイクリックボルタモグラムを示す。横軸は参照電極 Li に対する作用電極の電位を、縦軸は対向電極—作用電極間に流れる電流を示す。初め、作用電極の電圧は約 3000mV を示す。0.1mV/sec の走査速度で、電圧を下げていくと、電流が流れ始め、800mV 付近でブロードなピークを示す。この振る舞いは、グラファイトへの Li インターカレーションの研究によると、約 800mV で PC が配位した Li^+ が試料表面にインターカレートし、さらに、電圧を下げていくと、配位した PC がとれ、 Li^+ が試料内にインターカレートしていくと考えられている[9]。さらに電圧を下げると急激に電流が流れ始めるが、これは金属 Li の析出によるものである。したがって、作用電極に定電圧 500mV をかけて Li インターカレーションを行った。その結果、Li インターカレーションに成功し、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ ($x \leq 0.34$)、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($x < 0.10$) を得た。X=Cl では、図4においても、約 800

mV 以下で電流が流れにくくなっており、X=Br に比べ、 Li^+ がインターカレートしにくいことがわかった。

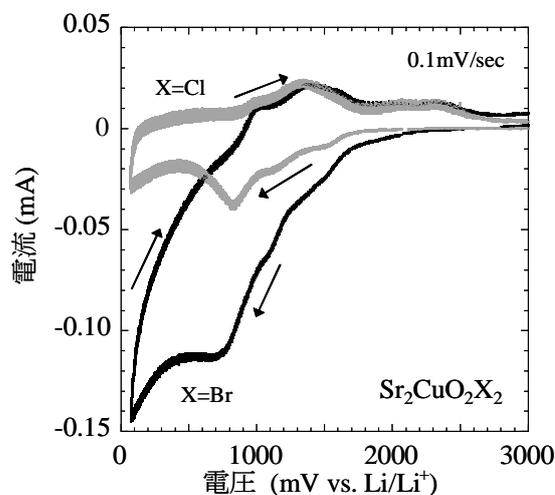


図4 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ のサイクリックボルタモグラム

図5に $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の粉末 X 線回折像を示す。Li インターカレーションした試料は、大気中で不安定なため、試料をグリースと混ぜて測定を行った。 $x \geq 0.15$ において、ピークの強度が下がり、アモルファス化していると思われる。また、Li インターカレーションによる格子定数の変化は見られなかった。 Li^+ が Br 四面体の中心にインターカレートされると、 c 軸は約 0.1 Å 伸びることになるが、Br が Cu^{2+} 方向にシフトして緩和しているのかもしれない。

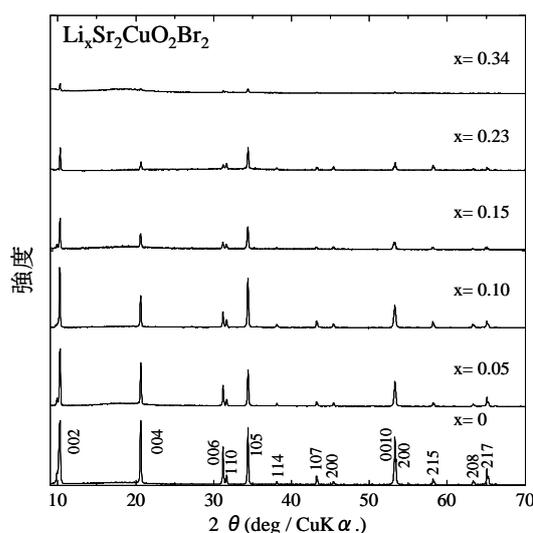


図5 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ の粉末 X 線回折像

$\text{Li}_{0.15}\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の直流磁化率の温度依存性を図 6 に示す。 T_c は 8K であった。また、磁場中冷却の 2K での磁化率から見積もった超伝導体積分率は、約 6% であり、バルク超伝導といえる。 $0 < x(\text{Li}) \leq 0.34$ においても、 $T_c = 8\text{K}$ の超伝導転移を確認したが、超伝導体積分率は数%で、 $x(\text{Li}) \sim 0.15$ でのみ超伝導は出現しているように思われる。しかし、試料内に Li の不均一があり、試料内部には Li がインターカレートされていない部分も存在すると思われる。したがって、実際に、超伝導を示している部分の Li 濃度 x は、0.15 より大きいと予想される。一方、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ($x < 0.10$) では、2K 以上で超伝導転移は確認できなかった。なお、粉末試料 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ を 1.6M n-ブチルリチウムヘキサン溶液 (和光純薬) に浸しておく方法でも Li インターカレーションを行ったが、2K 以上では超伝導は出現しなかった。還元力が弱く、 Li^+ はインターカレートされていないためと思われる。

$\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の電子ドーブに成功したのは、 a 軸長、すなわち、 CuO_2 面内の Cu-O 距離が大きく、 O^2 が Cu から離れているため、また、頂点陰イオンの Br も Cu から離れているため、Cu サイトのマードルンゲポテンシャルが低下し、負の電荷をもつ電子キャリアが Cu サイトに来やすいからであると推測される。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ より a 軸長の大きい $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ で Li^+ が入りやすいのもそのためであると思われる。10 年以上前に十倉 [10] によって提唱された経験則によれば、 CuO_2 面内の Cu-O 距離が 1.94 \AA より大きい場合は電子ドーブ系であり、小さい場合はホールドーブ系である。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の Cu-O 距離は 2.00 \AA であるから、確かにこの経験則に従う。

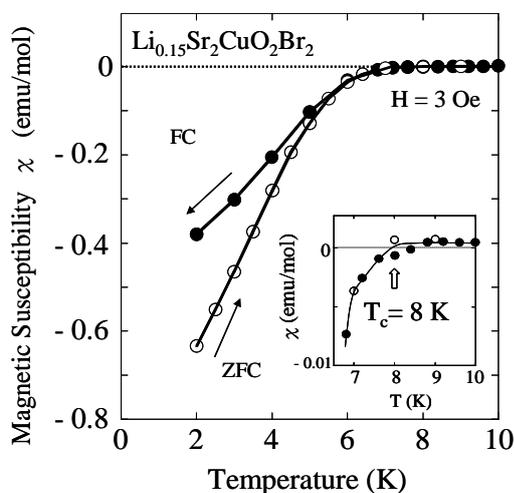


図 6 $\text{Li}_{0.15}\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の直流磁化率の温度依存性。ZFC はゼロ磁場中冷却、FC は磁場中冷却

4. まとめ

層状ペロブスカイト型銅オキシブロマイド $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ に対して、電気化学法を用いて、Li をインターカレーションすることにより、 $T_c = 8\text{K}$ の電子ドーブ系新超伝導体 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の合成に成功した。この新超伝導体も含め、電子ドーブ系銅酸化物高温超伝導体の T_c はホールドーブ系の T_c に比べて比較的低い。この T_c の違いの原因を明らかにすることは、高温超伝導の発現機構を解明する上で、非常に重要であると思われるが、これまでは、ホールドーブ系と電子ドーブ系では結晶構造が異なるという問題があった。しかし、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ は典型的なホールドーブ系超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同じ結晶構造をとるため、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ の物性を調べれば、電子ドーブ系とホールドーブ系との比較が単純になり、高温超伝導の発現機構の解明に有力な情報を引き出すことができると思われる。したがって、今回発見した $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ は、第 3 の電子ドーブ系銅酸化物高温超伝導体として物性研究への大きな寄与も期待できる。

また、ごく最近、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Br}_2$ よりも a 軸長の大きい $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{I}_2$ でも、 $T_c \sim 4\text{K}$ の超伝導転移を確認した。

参考文献

- [1] Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida: Nature, 337 (1989) 345-347
- [2] M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough and J. T. Markert: Nature, 351 (1991) 549-551
- [3] V. B. Grande and H. Muller-Buschbaum: Z. anorg. allg. Chem., 417 (1975) 68-74
- [4] V. B. Grande and H. Muller-Buschbaum: Z. anorg. allg. Chem., 433 (1977) 152-156
- [5] M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves and M. Slaski: Nature, 369 (1994) 382-384
- [6] Z. Hiroi, N. Kobayashi and M. Takano: Nature, 371 (1994) 139-141
- [7] 銭谷勇磁、佐保田周治、秋光純、久保田伸彦、綾部統夫: 「粉体粉末冶金」第 43 巻第 9 号 (1996) 1087-1089
- [8] T. Kajita, M. Kato, T. Suzuki, T. Itoh, T. Noji and Y. Koike: Jpn. J. Appl. Phys., 43(2004) L1480-L1481
- [9] J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher: J. Power Sources, 54 (1995) 228-231
- [10] Y. Tokura: Physica, C 185-189 (1992) 174-179