

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05163

研究課題名(和文) 一次元伝導性を持つプラセオ系銅酸化物の単結晶育成と圧力下における異方的伝導性

研究課題名(英文) Growth of single crystalline sample of one dimensional Pr-cuprate and its anisotropic conductivity under high pressure

研究代表者

石川 文洋 (Ishikawa, Fumihiro)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：50377181

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：銅系酸化物Pr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15</sub>- (Pr<sub>247</sub>)の単結晶育成を行い、その電気伝導性を測定した。多結晶試料での超伝導の発現の観点から、単結晶による電気伝導性の異方性と一次元伝導に起因した超伝導に着目した。高圧酸素雰囲気下で自己フラックス法での単結晶の育成条件を探索し、急冷過程を含むことで目標物質の育成に成功した。ファンデルポール法による電気抵抗は、その大きさが方位によって1,000倍異なり、低抵抗方向では低温で超伝導の兆候と考えられる抵抗の落ちが観測された。

研究成果の概要(英文)：Single crystalline samples of Pr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15</sub>- cuprate (Pr<sub>247</sub>) were grown and the electrical conductivity was measured. We have concentrated on the anisotropic conductivity of single crystal of Pr<sub>247</sub> and the appearance of superconductivity due to one-dimensional conductivity. Single crystalline samples were grown as size of about 0.2 mm in length under elevated oxygen pressure by a self-flux method. We successfully found one of the best conditions for growth including quench process in the sequence. Conventional Van-der-Pauw method was used to measure the electrical resistance along with the crystal axis. The value of resistance was quite different between two perpendicular edges in sample. On one edge, we suspected it along b axis in crystalline, resistance was 1,000 times larger than that on another axis. Moreover, on lower-resistance-edge, resistance dropped in low temperature around 12 K, suggesting appearance of superconductivity in this direction.

研究分野：高圧、低温などの極限環境における超伝導体の物性

キーワード：超伝導 高圧 単結晶 一次元伝導性

1. 研究開始当初の背景

プラセオ系銅酸化物  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  (Pr247)は近年発見された新しい超伝導物質であり、還元処理で酸素欠損を生じさせることによって超伝導が出現する。Pr247の結晶構造はCuO一重鎖構造とCuO二重鎖構造の積層からなっている。Pr247の超伝導転移温度  $T_c$ は酸素欠損量  $\delta$ により変化し、 $\delta = 0.5$ 付近で22 Kを最大値とするベルカーブ状の依存性を示す。Pr247における酸素欠損量は電子キャリア濃度の変化に対応することから従来の銅系酸化物超伝導体がCuO<sub>2</sub>面で伝導が生じているのに対して、Pr247ではCuO二重鎖の一次元的構造において伝導が生じていると予想される。CuO二重鎖の電気伝導性については、実験的には金属的なものであることが、また理論的には一次元伝導モデルで超伝導が生じることが示唆されている。しかし、Pr247単結晶の作成は困難であり、超伝導状態での電気伝導性の異方性を直接的に観測した実験結果は存在しない。

このようにPr247は他の銅系酸化物超伝導体と同じ結晶構造を持つ物質でありながら、まったく異なる物性をしめす特異な物質である。また過去に報告されている一次元伝導物質はほとんどが有機物質であり、また超伝導を示す物質の転移温度も1 K以下の極低温領域のものしか存在しない。Pr247の超伝導転移温度は20 K程度で、それらに比して非常に高い。Pr247の超伝導を単結晶試料で発現させ、この一次元超伝導性を明らかにできれば朝永ラッティンジャー液体として記述される一次元伝導物質の典型物質となりえる。

2. 研究の目的

Pr247における超伝導と一次元伝導性の関連を単結晶の伝導の異方性から解明することを目的とした。Pr247においては、伝導性の低いPrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Pr123)と同様にPrの4f電子とOの2p電子の混成のためキャリアが局在化しCuO<sub>2</sub>面の伝導が抑制されていると考えられる。CuO二重鎖をもつPrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (Pr124)においては金属的な振舞が見られることから、Pr247の超伝導はこのCuO二重鎖で生じていると考えられる。そのためPr247の電気伝導性はCuO二重鎖方向の一次元的な伝導が結晶軸のb軸方向に見られると考えられる。超伝導化した還元Pr247単結晶試料の伝導性についての報告がなく、超伝導の出現と一次元性電気伝導性の関連は解明されていない。この解明のためPr247単結晶試料の作成を行いその異方的伝導性から一次元伝導性及び超伝導の発現機構を解明を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)良質なPr247単結晶試料での超伝導現象の発現をめざし、その電気伝導性の測定から一次元伝導性を明らかにする。まずPr247単

結晶試料の育成を行なった。10気圧程度の高圧酸素雰囲気中で昇温可能な電気炉を用いて単結晶育成を行った。しかし従来報告されていたPr247単結晶の育成条件は本研究で用いた電気炉では再現しなかった。高温相であるPrBaO<sub>3</sub>やPr123が多く出現することからより低温側に最適条件があると予想された。この指針の定量的に評価するため、特に重要となる高圧酸素雰囲気下での融点探査を行った。

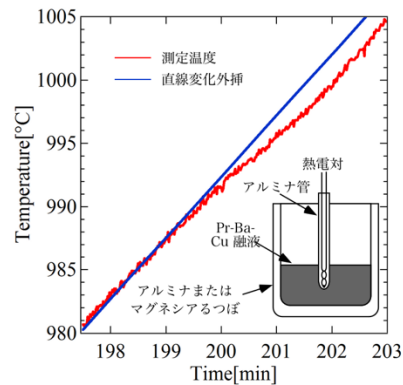


図1. 擬似的な示差熱測定の結果と温度測定の様式図。赤線実測温度、青線は直線変化を仮定した温度を示す。

図1のように、試料原料を取めたるつぼ中に熱電対を挿入し、昇温による融解時の温度降下を観測する擬似的な示差熱測定を行なった。この結果から10気圧の酸素雰囲気における Pr : Ba : Cu = 1 : 2 : 3相融液の融点を993 °Cと決めた。この温度を基準に、過去の報告にある急冷を挟んだ成長プロセスを用いて単結晶育成を行なった。図2に得られた試料の一つについてSEM画像を示す。

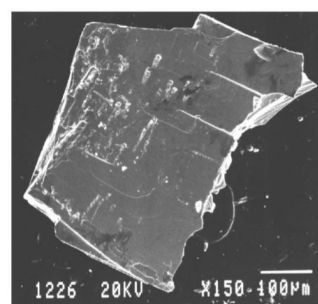


図2 Pr247 単結晶試料のSEM画像

(2)Pr247の超伝導化には酸素還元による電子ドーピングが必要であるが、還元のための熱処理により、試料に欠陥が生じている可能性が考えられた。より均質な試料を得る目的で、酸素欠損ではなく酸素をフッ素に置換することで電子キャリアドーピングを期待できる。フッ素置換によるドーピング効果を検証する目的で、フッ素化合物を原料に用いてPr247多結晶試料のフッ素置換を試みた。目的の247構造や、二重鎖構造をもつ124構造

を持つ試料は得られたが、フッ素置換によるドーピングの効果は観測されなかった。また、同様の効果を目指して、バリウムサイトのランタン、ストロンチウム置換も目指したが、いずれもドーピングの効果は見られず、超伝導を観測することはできなかった。

(3) 大型単結晶試料を得る目的で、アルカリフラックスを用いて基板に結晶成長を行うエピタキシャル成長法を試みた。これはイットリウム系銅酸化物について報告のある手法であり、プラセオジウム系でも育成の可能性があると期待できた。しかし、ネオジガレート基板を用いた場合は基板のネオジウムが溶出し、プラセオジウムとネオジウムが混合された銅系酸化物が形成された。基板材料に希土類元素を含まないチタン酸ストロンチウム基板では形成が確認できなかった。以上のように試料作成にあつては、急冷を挟んだ成長プロセスによる自己フラックス法による単結晶育成のみが成功した。

(4) 単結晶試料の伝導性の異方性についてはファンデルポーフ法を用いることとした。これは得られた単結晶試料がc面に配向した薄片状で最大でも0.2 mm角程度しかないこと、注目するb軸方向の伝導性はこの面内にあること、これまでの単結晶試料の測定から方形試料の4角の端子付けによる四辺方向の伝導性が測定できると判断したことによった。試料端面は結晶軸のa軸またはb軸に沿っているので、いずれの方位についても伝導性が測定できる。マイクロマンピューレータを用いて端子付けを行い、4 K冷凍機を用いて電気抵抗測定を行なった。

#### 4. 研究成果

(1) 急冷過程を含む自己フラックス法を用いて単結晶育成を行なった。図3に温度過程の模式図を示す。温度は図1の内挿図のように融液中に熱電対を挿入して測定した。

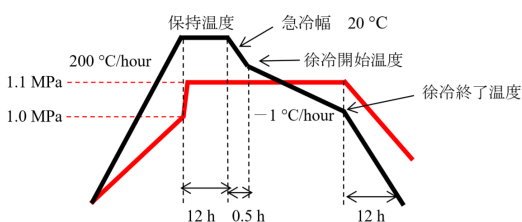


図3 単結晶育成の熱処理過程の模式図

得られた試料は、0.1 mm~0.2 mm角程度の薄片状であった。試料の同定は粉末X線回折装置を用いて行なった。図4に得られた試料についてのX線回折パターンを示す。試料は薄片状でc面配向しているため、回折計に設置するとc軸由来の回折線のみが得られ、c軸の長さからPr247相と、Pr123, Pr124相を区別した。この結果からいくつかの条件でPr247相及びPr124相がX線回折測定から確認された。薄片状の試料表面での回折結果を

図4に示す。いずれもc軸配向が確認できた。またPr123相が含まれていないことから、急冷過程により高温側に存在するPr123相をスキップできていることが確認できた。図5に温度条件と成長相の関係を示す。また、Pr247単結晶育成の最適条件は、表1のようにまとめられる。

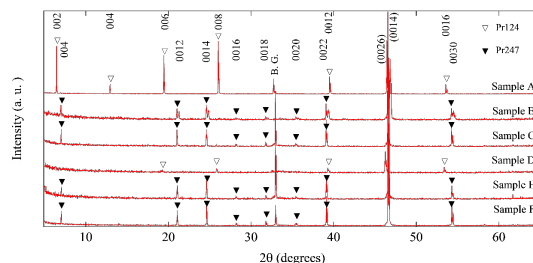


図4 単結晶試料のX線回折パターン

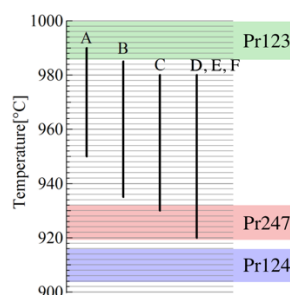


図5 Pr123, Pr124, Pr247の成長温度範囲の模式図

表1 Pr247単結晶育成の最適条件

初期組成	Pr : Ba : Cu = 1 : 2 : 3
るつば	マグネシアるつば
保持温度	1000 °C, 急冷幅: 20 °C
徐冷範囲	980 ~ 920 °C
徐冷速度	-1 °C/h
酸素圧力	1.1 MPa
試料	Sample D

図6にPr247相と同定した試料についてのラウエX線回折像を示す。c面のシミュレーション結果と一致するが、a, b軸の同定はできなかった。しかし(b)図の内部に示した試料写真のように試料の端面はa, b軸に沿っていることがわかった。

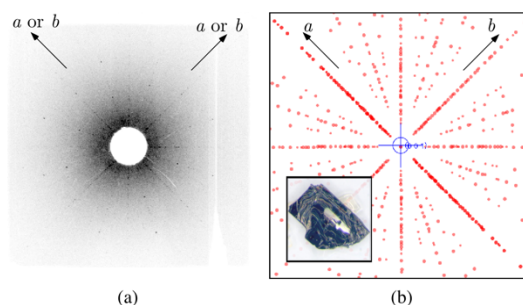


図6. Pr247単結晶の(a)ラウエX線回折像, (b)シミュレーション結果と試料写真。写真はX線回折像をとった向きを示している。



(2) Pr247またはPr124と同定された試料のいくつかについて、図7に示したように端子を4角に取り付け、ファンデルポープ法による電気抵抗測定を行なった。図8に電気抵抗の温度依存性の測定結果を示す。電気抵抗の温度依存性において特徴的なのは、試料の長辺方向、短辺方向に電流を流した場合、その対向する辺に現れる起電力とで得られる抵抗値が、それぞれで1000倍程度異なり、長辺方向が小さいことである。このような試料の方向による伝導性の違いはPr124単結晶においても報告されており、二重鎖方向のb軸方向の抵抗が小さい。

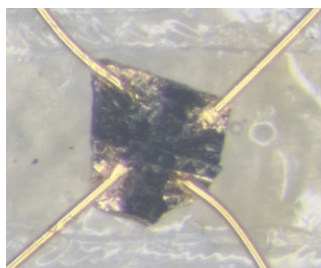


図7 ファンデルポープ法による電気抵抗用の端子を取り付けた単結晶試料

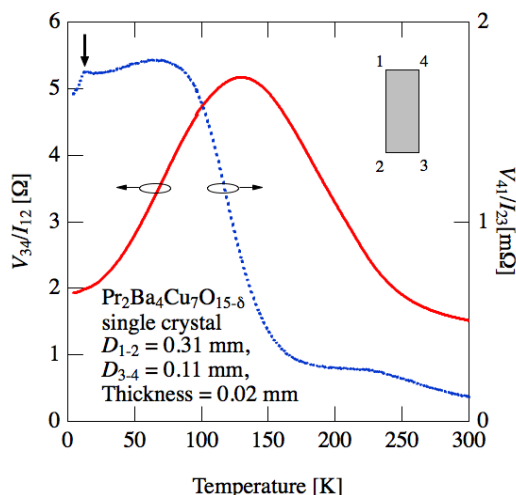


図8 ファンデルポープ法による単試料の電気抵抗測定の結果の温度依存性 (1)

このことから図8に示した試料の方向による抵抗の温度依存性の違いは、長辺方向にb軸、短辺方向にa軸に沿っており、電気抵抗の小さい長辺方向はPr247の二重鎖方向の抵抗を示していると考えられる。また、この方向では低温で抵抗の急落が出現しており、約12 KとPr247で観測される超伝導転移温度の典型的な値と一致している。ゼロ抵抗は観測されていないが、Pr247の二重鎖方向の超伝導出現を示唆していると考えられる。

(3)他の単結晶試料を用いたファンデルポープ法による電気抵抗測定の結果を図9に示す。この試料では方向による10倍程度の電気抵抗の違いが観測された。低温での抵抗の急落

は同様に抵抗が小さい方向で観測された。しかし、図8, 9で示した以外の多くの試料では抵抗値が非常に高く測定が不可能であった。これらの要因は絶縁体であるPr123相を含む試料が混在していること、抵抗が3方向の中で最も高いc軸方向の伝導性が影響していることが考えられる。また抵抗の低下のみでゼロ抵抗を示していないことから、還元処理や育成条件による酸素量の制御などを検討する必要がある。

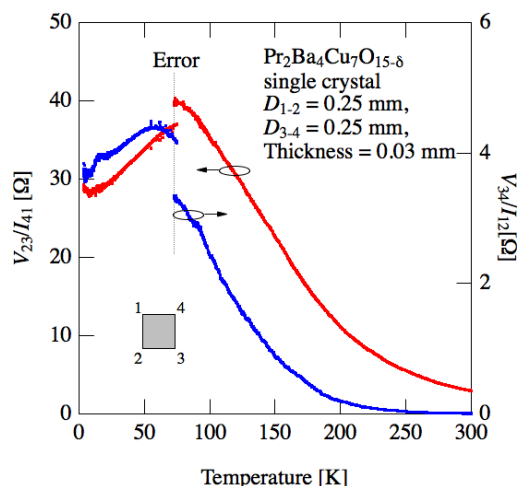


図9 ファンデルポープ法による単試料の電気抵抗測定の結果の温度依存性 (2)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計0件)

〔学会発表〕 (計8件)

1. 石川 文洋, 石井 敦也, 芳志戸 諭, 岩田 直樹, 大村 彩子, 山田 裕, Pr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>Oの高圧酸素下における合成条件と物性, 日本物理学会第73回年次大会, 2018年
2. 梅津 拓人, 石川 文洋, 伊藤 沙織, 大村 彩子, 松下 明行, 山田 裕, 高圧酸素雰囲気下におけるPr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15.0</sub>単結晶育成の条件探索2, 第58回高圧討論会, 2017年
3. 石井 敦也, 石川 文洋, 山田 裕, 岩田 直樹, 大村 彩子, Pr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15.0</sub>の合成条件と圧力効果の研究, 第58回高圧討論会, 2017年
4. 岩田 直樹, 芳志戸 諭, 佐藤 知可子, 伊藤 沙織, 石川 文洋, 大村 彩子, 山田 裕, 松下 明行, Pr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15.0</sub>酸化物の高圧酸素下での状態図と超伝導特性, 日本物理学会 第72回年次大会, 2017年
5. 伊藤 沙織, 佐藤 知可子, 芳志戸 諭, 岩田 直樹, 石川 文洋, 大村 彩子, 山田 裕, 松下 明行, 松下 能孝, 高圧酸素雰囲気下におけるPr<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15.0</sub>単結晶の育成条件探索および物性測定, 日本物理学会 第72回年次大会, 2017年

6. 芳志戸 諭, 石川 文洋, 山田 裕, 佐藤 知可子, 岩田 直樹, 大村 彩子,  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  酸化物の高圧酸素下での状態図と超伝導特性, 第57回高圧討論会, 2016年
7. 佐藤 知可子, 石川 文洋, 因幡 教信, 芳志戸 諭, 伊藤 沙織, 岩田 直樹, 大村 彩子, 山田 裕, 松下 明行, 高圧酸素雰囲気下における $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ 単結晶育成の条件探索, 第57回高圧討論会, 2016年
8. 因幡 教信, 石川 文洋, 芳志戸 諭, 佐藤 知可, 岩田 直樹, 住 柔, 中山 敦子, 大村 彩子, 山田 裕, 銅酸化物超伝導体  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  単結晶の育成条件の探索, 日本物理学会 第71回年次大会, 2016年

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

石川 文洋 (ISHIKAWA, Fumihiro)

新潟大学・自然科学系・准教授

研究者番号：50377181

### (2)研究分担者

山田 裕 (YAMADA, Yuh)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：10242835

(平成 27 年 3 月まで)

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：

### (4)研究協力者

( )