

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22340094

研究課題名（和文） ストロンチウム－銅－酸素からなる高温超伝導体の合成と酸素原子整列による T_c の向上研究課題名（英文） Synthesis of high- T_c superconductor composed of Sr, Cu and O and enhancement of T_c by ordering of apical O atoms

研究代表者

内田 慎一 (UCHIDA SHIN-ICHI)

東京大学・大学院理学系研究科・教授

研究者番号：10114399

研究成果の概要（和文）：銅酸化物高温超伝導体の一つ $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ($\text{Sr}_2\text{CuO}_{4-y}$) は、最初に発見された La 系と同じ K_2NiF_4 構造をもち、単位胞に CuO_2 面を 1 枚含む。Cu を囲む酸素八面体の頂点に位置する酸素原子そのものがドーパントであり、この酸素を規則整列させることで超伝導転移温度 T_c は La 系の倍以上、一層系としては最高の液体窒素温度 77 K を 20 K も上回る 98.5 K にも達することを本研究代表者を含むグループが実証した。この物質は、超伝導材料として、他の銅酸化物高温超伝導体にはない優位性をもつ；(1) Sr, Cu, O の 3 種類の元素だけで成り立つ、(2) これら 3 種類の元素には毒性がなく、また希土類や希少金属元素を必要としない、(3) ドーパント原子を整列させることが容易なため、格子乱れの無い超伝導体となる。しかしながら、純粋な単一相の試料作製が難しく、その物性研究が殆ど進んでいない。

本研究は、この超伝導体の多結晶試料を高温・高圧下で合成し、さらに、1) 塩素を含まない酸化剤の使用、2) ドーパント酸素の整列を促す低温アニール、3) Sr の一部を Ba に置換することによる T_c の向上と最高 T_c をもつ相の体積分率の増大を目標に実験を行った。その結果、 T_c は 100 K に迫るまで向上した。 T_c が 90 K を超える超伝導相の分率も向上したものの、単相試料の合成までには至らなかった。

そこで、分率が確実に 100% で同時に様々な物性測定が可能になる $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ の単結晶成長の試みを開始した。CuO 一次元鎖の物質 Sr_2CuO_3 の単結晶をフローティングゾーンで合成し、それを高圧・高温・高酸化雰囲気下で K_2NiF_4 構造に変換することに成功した。 T_c は未だ 40 K で、更に改良の余地があるものの、電気抵抗率等物性測定が初めて可能になった。

研究成果の概要（英文）： $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ($\text{Sr}_2\text{CuO}_{4-y}$) is an amazing copper oxide (cuprate) superconductor with the K_2NiF_4 crystal structure identical to the first high- T_c cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (La214) but with the superconducting critical temperature T_c well exceeding the liquid nitrogen boiling temperature 77 K. The structure is simplest among the known cuprates with only one CuO_2 plane in a unit cell, whereas T_c is highest among the single-layer cuprates. This compound has advantages for application; (1) it is composed of least number of elements, Sr, Cu, and O, (2) it does not contain toxic element nor rare-earth element, (3) it is free from atomic disorder, in which dopant atom is oxygen itself located at the apical site, as shown in our preceding study, and hence the dopant atoms are easy to order by low-temperature annealing. However, a difficulty is to synthesize single-phase material, since the apical-O atoms order in various forms with different T_c 's, which prevents physical characterization of this compound.

In the present study, we synthesized polycrystalline materials under high pressures and high temperatures, and post annealed them in order to promote ordering of dopant apical oxygen atoms. By optimizing the synthesis and annealing conditions, and by partial substitution of Ba for Sr, we succeeded in enhancing T_c to 98.5 K for $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3+\delta}$ which is highest so far recorded in single-layer cuprates, and even higher than T_c 's for bilayer YBCO and Bi2212. On the other hand, the volume fraction of this highest- T_c phase never reached 100%. Then, we started an endeavor to transform a single crystal Sr_2CuO_3 composed of CuO chain array to a crystal with K_2NiF_4 structure composed of CuO_2 planes. This transformation was successfully done under high pressure, high temperature, and high oxidation

atmosphere. At the moment, T_c is around 40 K and the size of the crystal is about 100 μm , but the superconducting volume fraction is certainly 100 %, and the crystal size is large enough to measure resistivity both in-plane and c-axis directions. Now, we stand on the starting point to investigate physical properties of this amazing high- T_c superconducting material.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2011年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2012年度	100,000	30,000	130,000
年度			
年度			
総計	9,500,000	2,850,000	12,350,000

研究分野：数学・物理・天文

科研費の分科・細目：物性 II

キーワード：新高温超伝導体、酸素ドーピング、頂点酸素原子配列、非希土類元素化合物、Sr214 単結晶、局所構造と T_c 、 $T_c = 98.5$ K

1. 研究開始当初の背景

銅酸化物高温超伝導体の多くは、母物質の反強磁性絶縁体にドーピングを施すことにより超伝導相が実現する。ドーピングは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のように元素置換、あるいは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ を典型例とする酸素量変化により行われる。後者の Y 系、Bi 系 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) そして最高の T_c を示す Hg 系 ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$) では、ドーパント酸素のサイト (電荷供給層) は CuO_2 面から比較的離れているため T_c に与える影響は少ない。一方、La 系のような場合は、電荷供給層である LaO 面が CuO_2 面に隣接しているため、ランダムなドーパント (Sr) 元素置換がもたらす結晶の乱れが T_c を減少させていることが申請者のグループ明らかにされた (H. Eisaki *et al.*, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 064512; K. Fujita, S. Uchida *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 097006)。

本研究の着想は、「もしドーパント原子を結晶中で整列させることができれば T_c を上昇させることができるであろう」ということにある。半導体 Si のドーパント原子 P を整列させることが難しいのと同様、La 系の Sr や Ba 原子を整列させることは不可能に近い。これらの「重い」原子を動かすことは、結晶が融解するような高温でなければ出来ないからである。本申請者は、これまで忘れられていたある銅酸化物に注目した。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ という組成をもつ化合物である。1993年に京大化研・高野・廣井グループにより高圧合成され、La 系の K_2NiF_4 に近い構造で $T_c = 70$ K で超伝導を示すことが確認された (Z. Hiroi *et al.*, *Nature* **364** (1993) 315)。その後、米国のいくつかのグループで

も合成され、熱処理 (ポストアニール) により T_c が 90 K を越えることが示された (例えば、P. D. Han *et al.*, *Physica C* **228** (1994) 126)。しかしながら、これらの試料では結晶構造の近い複数の相が混在しており、また高圧合成の際に用いる酸化剤 KClO_4 からの汚染を受けていて超伝導を示す相の割合 (超伝導分率) が極めて小さく、超伝導相の正確な同定は不可能であった。これがために、あまり注目されず「忘れられた高温超伝導体」となっていたのである。

2. 研究の目的

銅酸化物高温超伝導体の一つ $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ は、最初に発見された La 系と同じ K_2NiF_4 構造をもち、単位胞に CuO_2 面を 1 枚含む。酸素原子そのものがドーパントであり、このドーパント酸素を規則整列させることで超伝導転移温度 T_c は La 系の倍以上、液体窒素温度 77 K を充分上回る 90 K 超になる。特に、次の点で、他の銅酸化物高温超伝導体でない優位性をもつ；(1) Sr, Cu, O の 3 種類の元素だけで成り立つ、(2) これら 3 種類の元素には毒性がなく、また希土類や希少金属元素を必要としない。しかしながら、純粋な単一相の試料作製が難しく、その物性研究が殆ど進んでいない。本研究の最大の目的は、この物質の単相試料の合成であり、それにより、基本的物性測定が可能になり、これらを基に、他の銅酸化物高温超伝導体と比較して、ドーパント原子の乱れが T_c に与える影響、この物質の T_c を際立って高めている要因、 T_c をさらに高めるドーパント原子の最適配置を明らかにすることである。

3. 研究の方法

$\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ の多結晶試料を高圧装置を用い高圧・高温・高酸素雰囲気下で合成する。ドーパント酸素原子を整列させるために、低温（150–250 °C）でアニールを行い超伝導化させる。更に、Sr の一部を Ba に置換することにより結晶格子定数を変化させ超伝導相の安定化そして T_c の向上を図った。

単結晶育成に関しては、CuO 一次元鎖の物質 Sr_2CuO_3 の単結晶をフローティングゾーンで合成し、それを高圧・高温・高酸化雰囲気下で K_2NiF_4 構造に変換することを試みた。この変換のために様々な酸化剤を試し、 KClO_4 が最も適していることを見出した。この酸化剤は Cl を含むため $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$ が合成された可能性があるが、それと区別するため、エックス線を用いた構造解析を行った。

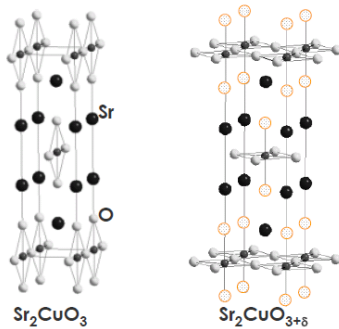


図1. 1次元 Sr_2CuO_3 と2次元 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ の結晶構造

4. 研究成果

(1) $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ の多結晶試料を高温・高圧下で合成し、さらに、1) 塩素を含まない酸化剤の使用、2) ドーパント酸素の整列を促す低温アニール、3) Sr の一部を Ba に置換することにより格子定数を変化させる、等最適条件の模索を行い、 T_c の向上を実現した。 T_c は Ba を 30% 置換した試料で 100 K に迫る 98.5 K まで向上した。Ba 置換により T_c が向上するのは、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ の格子の膨張に伴い、頂点酸素の位置がより CuO_2 面から離れるためと推定される。

一方、 T_c が 90 K を超える超伝導相の分率も向上したものの、単相試料の合成までには至らなかった。多分、結晶粒ごとに頂点酸素の整列パターンが微妙に異なるためだと考えられる。

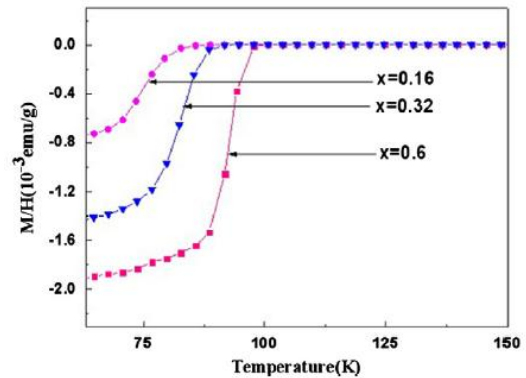


図2. $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3+\delta}$ の反磁性磁化率

(2) 1次元 CuO 鎖からなる銅酸化物 Sr_2CuO_3 単結晶を成長させ、これを高温・高圧・高酸素雰囲気下で次元 K_2NiF_4 構造の $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ ($\text{Sr}_2\text{CuO}_{4-y}$) に変換させることを試みた。酸化剤や温度・圧力を最適化することにより 100 マイクロメートルサイズの単結晶の育成に成功した。この変換のために様々な酸化剤を試し、 KClO_4 が最も適していることを見出した。この酸化剤は Cl を含むため $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}$ が合成された可能性があるが、成長した結晶の格子定数から、Cl を含まない所期の物質であることを確認した。世界で初めての $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 単結晶の合成である。

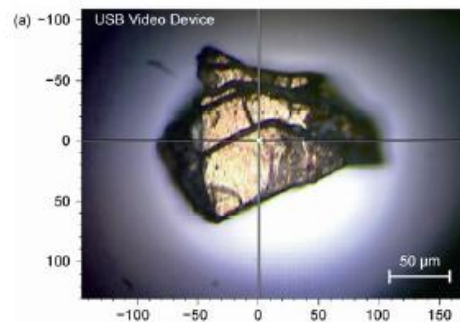


図3. $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 単結晶写真

100 μm のサイズは電気抵抗率測定には充分であり、下図に示すように、 CuO_2 面方向だけではなく、面に垂直方向(c 軸方向)の電気抵抗の温度依存性を測定できた。結晶の T_c は 40 K であったが、絶縁体的な c 軸電気抵抗の温度依存性から、結晶は、明らかにドーピング不足であり、従って、ドーピング量を増加させれば T_c の上昇が期待できる。微小ながら他の結晶は 90 K 級の T_c を示している。この努力を継続すれば、高度なスペクトロスコープを用いた物性実験を行える単結晶を得ることができるであろう。この「新」超伝導体

の物性研究に一步を踏み出すこととなった。

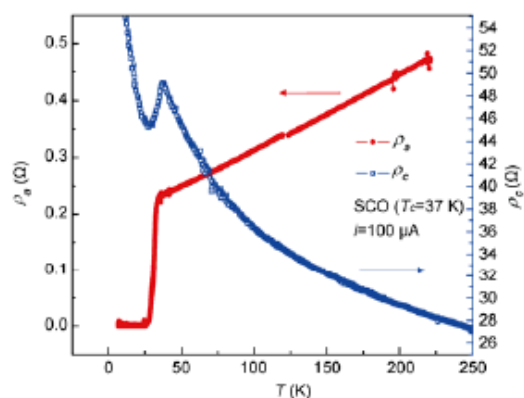


図4. $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 単結晶の面内、c 軸電気抵抗率の温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① W. Liang, Q. Q. Liu, L. Liu, T. Kakeshita, S. Uchida, and C. Q. Jin, Growth of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ superconductor single crystals at high pressure, Science China-Physics Mechanics & Astronomy, 査読有, Vol. 56, 2013, 691-693
DOI: 10.1007/s11433-5031-7
- ② S. Uchida, Forefront in the Elucidation of the Mechanism of High-Temperature Superconductivity, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 51, 2012, 010002-1-5
- ③ 内田慎一, 実験の進展—物性物理としての超伝導研究, 日本物理学会誌, 査読有, Vol. 66, 2011, pp.754-761
- ④ 内田慎一, 超伝導発現メカニズム探索の最先端, 応用物理, 査読有, 80 巻, 2011, pp. 383-386
- ⑤ W. B. Gao, Q. Q. Liu, L. X. Yang, Y. Yu, F. Y. Li, X. C. Wang, J. L. Zhu, C. Q. Jin, and S. Uchida, Cation effects in new superconductors $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, Physica C, 査読有, Vol. 470, 2010, 19-20
DOI: 10.1016/j.physc.2010.01.007

[学会発表] (計 2 件)

- ① S. Uchida, Road to Higher T_c , “25 Years after YBCO” Symposium, April 12, 2012, Hualien, Taiwan.
- ② C. Q. Jin and S. Uchida, Cation Effects in New Superconductors $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3+\delta}$, 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity (M2S-IX), September 12, 2010, Tokyo, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 慎一 (UCHIDA SHIN-ICHI)
東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号：10114399

(2) 研究分担者

研究者番号：

(3) 連携研究者

研究者番号：