

100 K 超級の臨界温度を有するカルシウムフリー多層型銅酸化物超伝導体

100 K-class superconductivity in calcium-free multilayered cuprates

産総研¹, イムラ材研², アイシン精機³, ○二宮博樹¹, 川島健司^{1,2,3}, 伊豫彰¹, 藤久裕司¹,
石田茂之¹, 荻野拓¹, 吉田良行¹, 後藤義人¹, 永崎洋¹

AIST¹, IMRA Material R&D Co., Ltd.², AISIN SEIKI Co., Ltd.³, ○Hiroki Ninomiya¹,
Kenji Kawashima^{1,2,3}, Akira Iyo¹, Hiroshi Fujihisa¹, Shigeyuki Ishida¹, Hiraku Ogino¹,
Yoshiyuki Yoshida¹, Yoshito Gotoh¹, and Hiroshi Eisaki¹

E-mail: hiroki.ninomiya@aist.go.jp

発見から 30 年以上が経過する銅酸化物高温超伝導体は、現在も常圧下で最も高い臨界温度 (T_c) を示す物質群であり、その母物質であるモット絶縁体にホールあるいは電子がドーピングされた二次元 CuO_2 面が超伝導発現の舞台である [1]。 CuO_2 面の層数を n とすると、これまでに見いだされた典型的なホールドープ系多層型銅酸化物の化学組成は、 $\text{Ae}_2\text{Ae}'_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}X_2$, $M\text{Ae}_2\text{Ae}'_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$, $M'_2\text{Ae}_2\text{Ae}'_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($\text{Ae} = \text{Ae}' =$ アルカリ土類 / 希土類金属, $X =$ ハロゲン, $M = M' =$ 金属 / 貧金属) で表され、それぞれ $02(n-1)n-X$, $M-12(n-1)n$, $M'-22(n-1)n$ と称される。多層型 ($n \geq 2$) の結晶は、 n の増加に伴い、 K_2NiF_4 型を基とする T 構造の CuO_2 面間に $\text{Ae}'\text{CuO}_2$ の無限層ユニットが一つずつ挿入された構造とみなすことができる。ここで、ブロック層を形成する Ae サイトの元素は、 Ba や Sr , Ca などイオン半径の大小に比較的柔軟であるが、 CuO_2 面を隔てる Ae' サイトは、イオン半径の小さな Ca や希土類金属に限定される傾向にある。経験的に、100 K 以上の T_c を有する物質には、その結晶構造に二枚以上の CuO_2 面が含まれることが知られているため [2]、銅酸化物高温超伝導体にとって Ca は重要な構成要素の一つである。

本研究において、我々は多層型銅酸化物の Ae , Ae' の両元素を Sr で置き換えられることを見出し、さらに、 Ae サイトに Ba を置換することに成功した [3]。具体的には、高压合成法を主に用いて各種銅酸化物の合成を行い、 Ca を含まない $n = 2$ の頂点ハロゲン系 $\text{Sr}_2\text{SrCu}_2\text{O}_4X_2$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) および $M(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{SrCu}_2\text{O}_y$ ($M = \text{Hg}/\text{Re}, \text{Tl}, \text{B}/\text{C}$) を得るに至った。このうち、0212-Cl と 0212-Br は室温で非金属的な抵抗を示し、キャリア導入の困難さが示唆されたが、それ以外の材料は as-synthesized の試料で $T_c = 20 - 80 \text{ K}$ 程度のバルク超伝導を示した。0212-F は、 CuF_2 を用いたトポケミカル反応を施すことで、頂点サイトの過剰な O^{2-} イオン脱離させ F^- イオンを挿入することができ、これにより T_c が 107 K まで上昇することが分かった。(Hg,Re)-1212 と Tl-1212 については、真空下での還元アニール処理で酸素量を最適化させることができ、それぞれ 110 K, 75 K の T_c を得た。

これらの物質は、 Ae , Ae' の両サイトが同種の元素からなるため、カチオンの化学的不均一性が生じにくい 100 K 級超伝導体であるとともに、0212-F や (B,C)-1212 には毒性元素が含まれない材料応用上のメリットが期待される。講演では、これらの合成方法や 0212-F の構造解析結果、 T_c へのポストアニール効果を報告する。

[1] e.g., A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).

[2] A. Iyo, Y. Tanaka, H. Kito, Y. Kodama, P. M. Shirage, D. D. Shivagan, H. Matsuhata, K. Tokiwa, and T. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 094711 (2007).

[3] H. Ninomiya, K. Kawashima, A. Iyo, H. Fujihisa, S. Ishida, H. Ogino, Y. Yoshida, Y. Gotoh, and H. Eisaki, Communications Materials (in press).