

層状ペロフスカイト構造の ニオブ酸化物超伝導

東京大学物性研究所 高野義彦

§1 はじめに

ベドノルツとミュラーの高温超伝導の発見より、はや10年の歳月が経過した¹⁾。この間多くの科学者がめいの乳鉢に夢を託して、物質探索に乗り出した結果、新たに数多くの高温超伝導体が合成され、実験的に結晶構造上の特徴が明らかになってきた。高温超伝導体は共通の構造として、 CuO_2 面とブロック層が交互に積み重なった、層状ペロフスカイト構造を持っている。 CuO_2 面はキャリアの無い状態で反強磁性絶縁体であるが、ホールまたは電子のキャリアが導入されるに従って、ネール温度も急激に低下し、超伝導が出現する。超伝導転移温度 T_c は、キャリア濃度が増すに従い上昇するが、最高の T_c を示した後、オーバードープ領域になるとかえって減少し、そして超伝導も消滅し、ただの金属に至る。このように T_c はキャリア濃度に対しベル型の曲線を描くが、同様の曲線は T_c の圧力変化においても得られており、圧力がキャリア濃度の変化に対応していることが示されている²⁾。超伝導は絶縁体と金属の境界領域に存在し、 CuO_2 面に適量のキャリアが導入されることによって出現することが、実験的に明らかになってきた。しかしながら、高温超伝導のメカニズムを説明する理論は、未だ完成に至っていない。

高温超伝導の発現メカニズムを、結晶化学的側面から研究するには、たとえば次のような手順が挙げられるだろう。

- (1) これまでとは異なった構造の銅酸素面を持った超伝導体の合成。
- (2) 銅を含まない層状ペロフスカイト構造の新た

な超伝導体の合成。

このような観点から見ると、最近話題に上っているラダー系超伝導体は、 CuO_2 面を2列ずつ切り分けたような一次元梯子構造を持っており、新しいタイプの銅酸素面を持つ超伝導体として興味深い^{3,4)}。この系の超伝導は、Caの組成と圧力にきわめて敏感であるなどの特徴を持っている。それに対し、前野らによるRu系超伝導の発見は、銅を含まない層状ペロフスカイト構造の超伝導体として記憶に新しい⁵⁾。

高温超伝導に類似した結晶構造を持つ、非銅系超伝導体を探索する気運が高まる中、最初に見いだされたRu系超伝導体 Sr_2RuO_4 は、奇しくもベドノルツとミュラーによる $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と同様の214構造であった。 T_c は約1 Kと低いものの、層状ペロフスカイト酸化物に超伝導を出現させるために、銅は必ずしも不可欠ではないことを示す、大きな一歩であったとともに、今後さらに、新たな4d電子系超伝導が見いだされることを、暗示していたと思う。

高温超伝導発見当初、 CuO_2 面の数が増えるに従って T_c も高まる傾向が見られた。実際La系においても、 CuO_2 面が1枚の214構造は T_c が約40 Kであるのに対し、2枚の2126構造(326構造とも呼ばれる)はより高い60 Kを示した^{6,7)}。しかし、この系で超伝導を示すものは、層間のサイトがCaの組成のみに限られており、その原因として、カチオンのサイトディスオーダーリングや余剰酸素などの影響が指摘されている⁸⁻¹¹⁾。Ru系においても、2126構造で超伝導が実現されれば、より高い転移点を持つであろうと期待された。そこで、Ca量をコントロールした試料 $\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x$

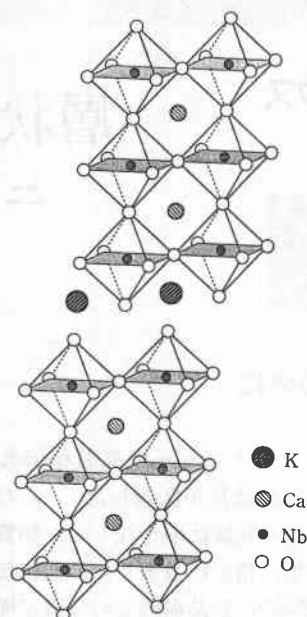
Ru_2O_7 の合成が試みられたが、超伝導はまだ確認されておらず、Ru 系で多層構造の超伝導体は完成されていない¹²⁾。

§2 キャリアドーピングにおけるソフト化学的手法の有効性

新たな超伝導体を合成する過程には、多くのハードルがあるが、中でもカギとなるプロセスにキャリアドーピングが挙げられよう。経験的にいかにも超伝導を示しそうな試料でも、キャリアが導入されなければ、目的は達成されない。一般によく用いられるキャリアドーピングの手法には、酸素量のコントロールやカチオンの置換などがある。結晶中の酸素量をコントロールすることでキャリア濃度を変化させる場合、より多くのホールを導入するためには、より高い酸素分圧下で焼成する必要がある。試料によってはHIP装置のような大がかりな高压装置を用いることもある。それに対し置換による方法は、異なる価数のカチオンで置き換えることで、キャリアを導入する手法で、たとえば3価のLaを2価のSrで置換するといった^{あんぱい}按排だ。出発原料の仕込量を変化させるなど比較的手軽ではあるが、固溶限界が狭い場合、十分なキャリアが導入できない恐れがあると同時に、同一サイトに異なるカチオンが混在することによって、乱雑さを生じることがあるという問題点もある。実際には、これら様々な手法を複合させることになる。

われわれの着目した $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造は¹³⁾、第1図に示すように、八面体型 NbO_2 面を3枚積み重ねた、層状ペロフスカイト構造である。この NbO_2 面とペロフスカイトシートを結ぶアルカリ金属サイトは、それぞれ高温超伝導体を構成する CuO_2 面とブロック層に対応し、結晶構造の特徴が高温超伝導体と大変類似している。この試料はニオブ5価の絶縁体であるので、キャリアを導入する必要がある。ところが水素還元を施しても、わずかに試料表面に色がつく程度で、置換も非常に難しく¹⁴⁾、従来の手法ではキャリア導入が大変困難な試料なのである。

それでは、酸素量のコントロールが困難で、し



第1図 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の結晶構造。

かも、固溶域も狭い試料に対しては、どのような手法が残されているのであろうか。M. J. Geselbracht らは興味深い方法でキャリアを導入し、新しい超伝導体を合成している¹⁵⁾。 LiNbO_2 の結晶構造は、Li を層間に持った層状構造を成している。結晶中の Li を結晶の基本構造を変えずに抜き出す、すなわちデインターカレーションによって、Nb は徐々に酸化され超伝導が出現するという報告だ。層状構造を持った結晶では、層間の結合が弱く、結晶の基本構造を変えることなく、トポクティックに層間のイオンを出し入れしたり、別のイオンや分子を挿入できる物質がある。このような反応をソフト化学などと呼ぶことがある^{16,17)}。

幸いなことに $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は、このようなソフト化学的な見地からも興味深い試料なのである。結晶構造が Ruddlesden-Popper タイプ¹⁸⁾と極めて類似しているが、アルカリ金属サイトを、カリウムが半分しか占有していない、という点で異なっている。この特徴が幸いして、インターカレーションやイオン交換などの、様々な層間反応に優れていることが、すでに報告されている¹⁹⁻²²⁾。山中らは、n-ブチルリチウム、n-ヘキサン溶液に浸す

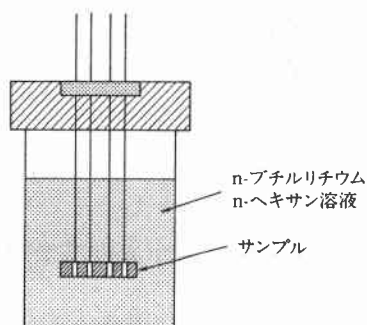
ことによって、母体結晶の基本構造を壊すことなく、トポタクティックにLiがインターカレートされ、それに伴って、電気伝導性が生じることを報告している²³⁾。

§3 層状ペロフスカイト・ニオブ酸化物のLiインターカレーション

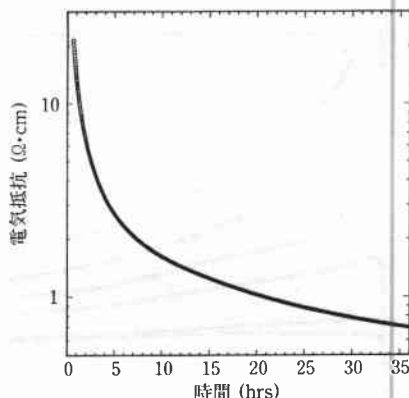
層状ペロフスカイト構造を持つニオブ酸化物には、様々なものが知られているが、 NbO_2 面の数を n とすると、次のように整理することができる。 $\text{M}^{\text{I}}(\text{LaNb}_n\text{O}_{3n+1})$ ($n=2$), $\text{M}^{\text{I}}(\text{CaNb}_n\text{O}_{3n+1})$ ($n=3$), $\text{M}^{\text{I}}(\text{CaNa}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1})$ ($n=4-7$), ($\text{M}^{\text{I}}=\text{アルカリ金属}$)^{13,24-26)}。この系の中でも、 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$) と KLaNb_2O_7 ($n=2$) を典型物質と考えて、Liインターカレーションによるキャリアドーピングを試みた。これらの試料にキャリアが導入されたならば、どのような物性を示すのであろうか。果たして超伝導は現れるのであろうか。以下に、われわれのグループが行った実験を中心に報告する。

3-1 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (3層構造)

母体試料は標準的な固相反応法で合成した。出発原料 K_2CO_3 , CaCO_3 , Nb_2O_5 を秤量する際、焼成中に蒸発する分として、予めカリウムを10%増量する。めのう乳鉢で十分混合した出発原料は、ディスク状に整形した後、電気炉で空気中 1150°C にて焼成する。さらに单相試料が得られるまで、混合、焼成を2,3回繰り返す。得られた試料は、一見落雁のような白色の絶縁体である。



第2図 サンプルセルの概略図。

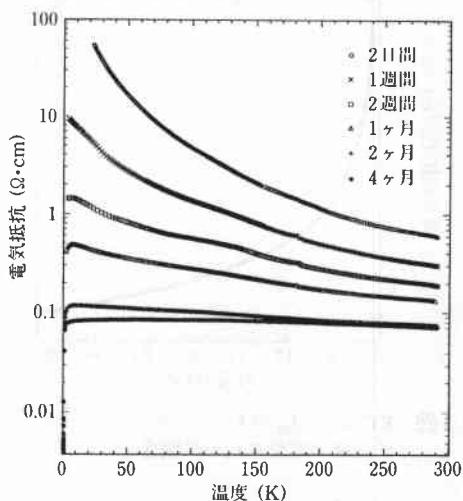


第3図 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のLiインターカレーション開始直後の電気抵抗の時間変化。

電気抵抗測定用に、特別のサンプルセルを用意することにした。第2図にその概略図を示す。棒状に整形したサンプルを用意し、四端子抵抗測定用に予め金線と金ペーストを用いて電極を付けておく。サンプルセルの上部は溶液と反応しないゴム製とし、四端子のリード線を通した上で密閉する。最後に、Liのインターカレーションを開始させるために、注射針を用いて n -ブチルリチウム、 n -ヘキサン溶液を注入する。この方法を用いたことにより、試料や溶液が無用に空気と反応することがなくなり、データの信頼性が高まると共に、実験が手軽になり、作業効率が向上した。

第3図に、インターカレーション開始直後の電気抵抗の時間変化を示す。サンプルセルに溶液を注入して、10分あまり経過すると測定可能となり、その後、抵抗が劇的に減少していく様子が見て取れる。それに伴い、試料の色は、白色から薄紫色を経て、徐々に黒色へと変化していく。このLiインターカレーションによる電気抵抗の減少は、徐々に穏やかになりながらも、4ヶ月以上にわたって継続した。

第4図に、インターカレーションの経過期間ごとの、電気抵抗の温度変化を示す。グラフは上から順に、2日、1週間、2週間で、一番下が4ヶ月間経過した試料のものである。初期の段階では、抵抗は温度の減少とともに勢よく増加し、半導体的挙動を示した。しかし、インターカレーションの期間が増すに従い、抵抗率も減少し、徐

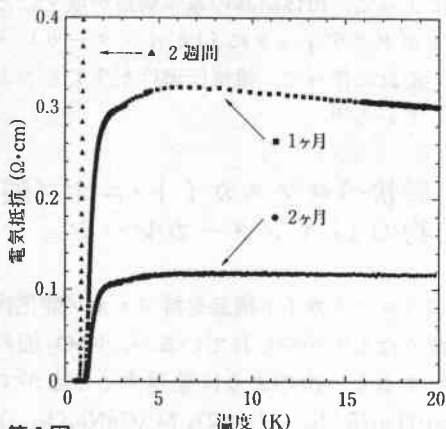


第4図 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のインターカレーションの経過期間ごとの、電気抵抗の温度変化.

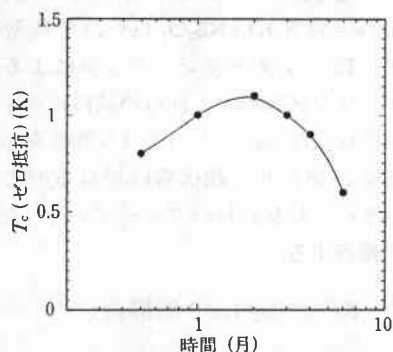
々に金属的伝導へと移行していく. 4ヶ月経過した試料では, 100 K 付近より低温で金属的な挙動となり, 約 1 K でゼロ抵抗を示し, 超伝導が出現した^{27,28)}.

第5図に, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の低温域での電気抵抗の振舞いを示した. これは ^3He 冷凍機を用いて約 0.5 K まで測定した結果である. インターカレーションを始めて1ヶ月間経過した試料の抵抗は, 温度が減少するに従い緩やかな上昇傾向を示しているが, 5 K 付近をピークに減少に転じ, 約 1 K でゼロ抵抗を示した. 第6図にゼロ抵抗を示した温度 T_c (ゼロ抵抗) とインターカレーションの期間の関係を示した. T_c (ゼロ抵抗) は初期の段階では, 期間が増すに従い上昇傾向を示しているが, 2ヶ月後の試料で最高温度 1.1 K を示した後徐々に減少し, ベル型のカーブを描いた. 超伝導転移温度がキャリアー濃度に依存しているかに見えるが, 詳しいことはまだわかっていない.

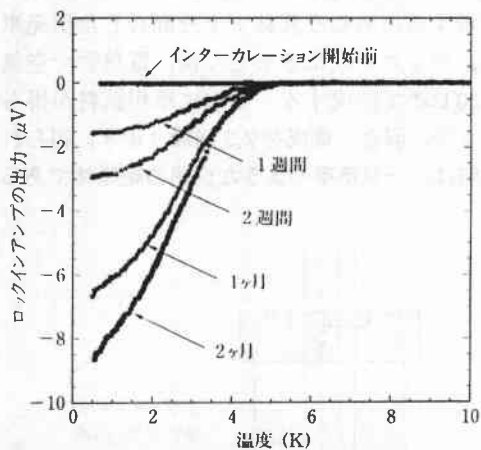
さらに詳しく超伝導転移温度を確認するために, 交流帯磁率測定を行った. 第7図には, ロックインアンプの出力を温度の関数としてプロットしてある. 約 5 K (T_c のオンセット) 以下でマイスナー効果によるシグナルの増大が見られ, インターカレーションの期間が長くなるにつれてより顕著になり, 2ヶ月経過した試料の 0.5 K での



第5図 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の低温域での電気抵抗の温度変化.



第6図 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の T_c (ゼロ抵抗) とインターカレーションの経過期間との関係.



第7図 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の帯磁率の温度変化.

超伝導体積分率は, Pb と比較することで, 約 8 % と見積もられた. しかし, その後さらに長期間

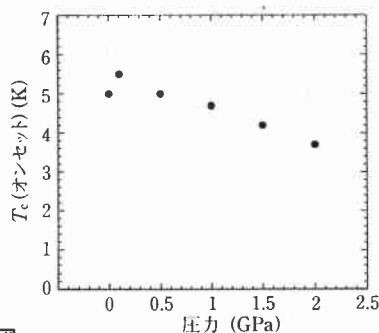
経過した試料では、約6ヶ月に至るまで、超伝導体積分率はほとんど変化しなかった。

交流帯磁率による T_c (オンセット)と電気抵抗による T_c (ゼロ抵抗)の異なりは、次のように考えられる。インターカレーションにより、Liは結晶の外側から挿入されてくる。したがって、Li濃度はおそらく不均一であり、そのことは同時に試料中のキャリア濃度が不均一であることを示唆している。電気抵抗測定でゼロ抵抗が観測されるためには、多結晶試料内を超伝導状態で結ぶ経路が完成されなければならない。仮に結晶内と粒界付近とはインターカレーションの速度が異なり、さらに超伝導転移温度がキャリア濃度に依存するならば、粒界をまたがった超伝導の経路は作られ難く、帯磁率の T_c (オンセット)よりゼロ抵抗の温度が低くなるであろう。これらの問題については、さらに詳しい研究を進めている。

現在、圧力下における電気抵抗の測定を行っている。試料にはインターカレーションを始めて約2週間経過したものを、圧力媒体にはn-ブチルリチウム、n-ヘキサン溶液を用い、定荷重方式²⁹⁾のピストンシリンダーにより加圧した。第8図に、 T_c (オンセット)の圧力効果を示す。 T_c (オンセット)は低圧側でいったん上昇した後、圧力が上がるに従い緩やかに減少する傾向を示した。これまでに、 T_c が1 GPa以下の圧力に、敏感であることがわかってきた。

3-2 KLaNb₂O₇(2層構造)

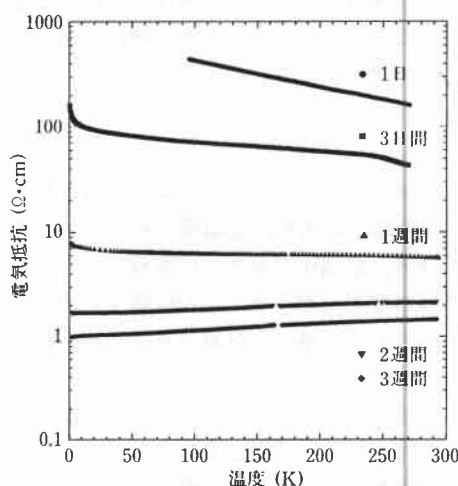
上に述べたように、3層構造のKCa₂Nb₃O₁₀は、 T_c が約5 Kの超伝導体であることが明らか



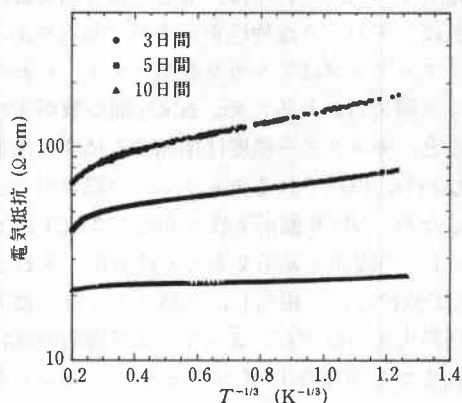
第8図
KCa₂Nb₃O₁₀の超伝導転移温度 T_c の圧力依存性。

になってきた。それでは、もしNbO₂面の数が変われば、どのような物性を示すのであろうか。キャリアドーピングはアルカリ金属サイト、いわばブロック層で行われるため、NbO₂面の数が少なくなると、キャリア濃度は増加するはずである。すなわち、供給されるキャリアの総量が一定であるなら、NbO₂面が2枚であるか3枚であるかは、1つの饅頭を兄弟2人で分けるか、それとも3人で分けるかに相当し、当然2人で分けた方が配当が大きいはずだ。よって、2層構造の試料にこれまでと同様なLiインターカレーションを施せば、より短時間に絶縁体から金属への転移を引き起こすことが期待され、願わくは超伝導も出現するかもしれない。

さっそく2層構造の試料KLaNb₂O₇を合成し²⁴⁾、Liインターカレーションを試みた。第9図にインターカレーションを施した期間ごとの、電気抵抗の温度変化を示した。初期の段階の試料では、温度の低下とともに抵抗が増加し、半導体的挙動を示した。その後、2週間から3週間ほど経過すると室温付近から金属的挙動となり、予想どおり、3層に比べて短期間に絶縁体から金属に転移していく様子が見て取れる。しかし、これまでのところ、超伝導と思われる電気抵抗の急激な減少は、0.5 K以上の温度では確認されていない。アンダードーピング領域の試料において、低温で急激



第9図 KLaNb₂O₇のインターカレーションの経過期間ごとの、電気抵抗の温度変化。



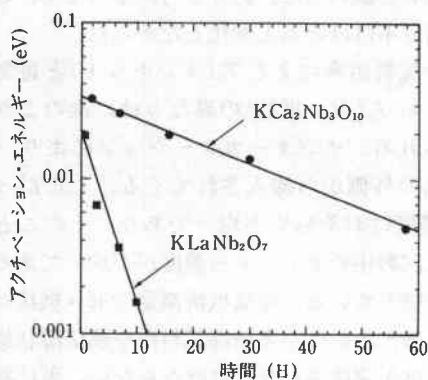
第10図 温度の $-1/3$ 乗の関数としてプロットした KLaNb_2O_7 の抵抗の温度変化.

に抵抗が増加する挙動が見られた. 第10図には, 抵抗の対数を温度の $-1/3$ 乗の関数としてプロットした. 比較的広い温度領域で直線的になり, 可変領域ホッピング伝導に一致した. このことから, 低温で見られた抵抗の増加は, ランダムポテンシャルによる局在化と思われる.

§4 まとめ

3層構造を持つ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と 2層構造を持つ KLaNb_2O_7 について, これまでに得られた実験結果を報告してきた. この系の研究は始まったばかりで, まだまだデータが少なく, 踏み込んだ議論はとてもできないが, 両者の物性の違いについて, この場で少し検討したい.

第11図には, 高温側の電気抵抗の温度依存性で, activation型に乗る部分から求めた, ギャップの大きさをプロットした. 2層構造の試料の方が, 3層構造に比べ, 短期間でギャップの大きさが縮まり, 金属化が速やかに進行している. どちらの試料でも, キャリアを供給するサイトが共通であるため, 単純に計算すれば, 層の数がキャリア濃度に反比例することになる. このことから, 層の数の少ない方が, 短期間に金属化することが予想され, 実験結果とも一致する. ところが, 3層構造の試料では, 約5Kに超伝導転移が観測されたが, 2層構造では金属的伝導を示すものの, ゼロ抵抗はまだ得られていない. インター



第11図 抵抗から見積もった $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と KLaNb_2O_7 のアクチベーション・エネルギーとインターカレーションの経過期間との関係.

カレーションの期間と, 挿入されたLi量やキャリア濃度の関係は, 今のところ明らかになっていないが, 早急に決定しなければならない課題である. それには, ホール効果の測定や ICP (Inductively Coupled Plasma) 分析などが有効である.

次に, 2層構造の試料で見られた可変領域ホッピング伝導は, なぜ3層構造では観測されなかったのであろうか. インターカレートされたLiイオンが, アルカリ金属サイトをランダムに占有した場合, 近接した領域にランダムポテンシャルを生み出す可能性がある. このランダムポテンシャルは, 隣接した NbO_2 面の電子を局在させる効果がある. 2層構造の場合, NbO_2 面は両方ともアルカリ金属サイトに隣接しているため, 低温で可変領域ホッピング伝導が観測されたと考えられる. それに対し, 3層構造の試料では, 中央の NbO_2 面はアルカリ金属サイトから遠く, ランダムポテンシャルの影響も少なく, 超伝導が出現し得たのではないだろうか. この系においては, NbO_2 面の電子がクーパー対を組む上で, 層の数が増えることによって, より良い環境が得られたものと思われる. 現在4層構造の試料の合成を進めているが, キャリアが導入されるとどのような物性を示すのか, 楽しみである.

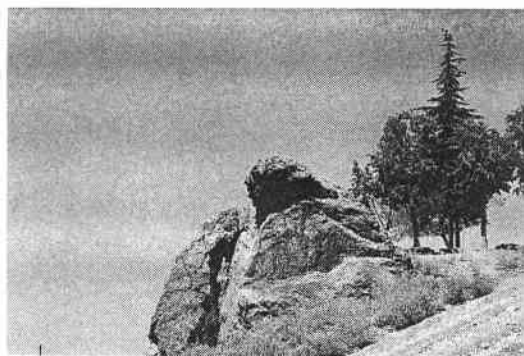
これまでに述べてきたように, 還元も化学的置換も難しいニオブ酸化物に, ソフト化学的な処置を施すことによって, 様々な物性の変化を見出すことができた. 今後, このような手法で, さら

に新たな超伝導体が発見されていくと思われる。物理と化学の学際には、まだまだ多くの宝物が潜んでいるのではあるまいか。

§5 おわりに

学会などでよく、なぜニオブの酸化物に着目したのかと質問される。もちろんいろいろな経緯があるわけだが、一つ思い当たる節がある！私が超伝導の研究に携わって間もない頃、マグネットの起源を訪ねて、古代ギリシアのマグネシア(現在のトルコのマニサ)を訪ねたことがある。そこでは当初の目的の磁鉄鉱は得られなかったものの、偶然にも石になったニオブーに出会った(写真³⁰)。元素名のニオブは、このニオブーから付けられている。私は元素のニオブより以前に、ニオブーに出会っていたのである。今このニオブ酸化物超伝導の研究に携わっているのも、彼女の導きかもしれない。ならば彼女の父タンタロス(元素のタンタル)にも、新たな超伝導が見いだせるかもしれない、と発見への夢は尽きない。

最後に、この研究は、私が東大物性研究所の中核的研究機関(COE)研究員に採用され、研究プロジェクトの一貫として2年間で行った成果であり、このような機会を与えてくださった毛利信男教授(東大物性研)に感謝する。今回報告したデータは、毛利信男教授をはじめ、山田谷時夫教授(横浜市大)、高柳滋教授(北海道教育大)、小川信



石になったニオブー。

二教授(東京電機大)との共同研究によるものである。試料合成に取り組んだ、武富賢征氏(東京電機大 M1)、鶴見治人氏(東京電機大 4 年)、そして、英文を校正していただいた、Bridget O'Neill 博士(当時 東大物性研、現在イリノイ大学)、Eric Williams 博士(東大物性研)に感謝する。さらに、ICPTM96 の発表以来、国際会議や学会において、多くの研究者の方々から、有意義なコメントを賜った。この場を借りてお礼申し上げたい。

〔参考文献〕

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- 2) H. Takahashi and N. Môri: in *Studies of High-Temperature Superconductors*, vol. 16, edited by A. V. Narlikar (Nova Sci., New York).
- 3) 毛利信男: 固体物理 **31** (1996) 797.
- 4) 上原政智: 日本物理学会誌 **52** (1997) 22.
- 5) Y. Maeno *et al.*: *Nature* **372** (1994) 532.
- 6) R. J. Cava *et al.*: *Nature* **345** (1990) 602.
- 7) K. Kinoshita, H. Shibata and T. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) 1632.
- 8) 桜井 健: 日本結晶学会誌 **34** (1992) 298.
- 9) Z. Q. Tan, S. M. Heald, S. W. Cheong, H. Y. Hwang, A. S. Cooper and J. I. Budnick: *Physica C* **184** (1991) 229.
- 10) Y. Takano, M. Isobe, T. Ami, M. Suzuki, M. Tamada, and T. Yamadaya: *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 169.
- 11) Y. Takano, T. Okada, S. Nakagawa, H. Suzuki, T. Matsumoto, S. Noro, and T. Yamadaya: *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 789.
- 12) S. Ikeda *et al.*: *Proceedings of MOS96*, (to be published in the *J. Low Temp. Phys.*).
- 13) M. Dion, M. Ganne and M. Tournoux: *Mater. Res. Bull.* **16** (1981) 1429.
- 14) D. Hamada, W. Sugimoto, Y. Sugahara and K. Kuroda: *J. Ceramic Soc. Japan*, **105** (1997) 284.
- 15) Margret J. Geselbracht *et al.*: *Nature* **345** (1990) 324.
- 16) 固体物理&金属物理セミナー別冊特集号「エキゾチック・メタルズ」(1983).
- 17) 月刊フィジックス **58** (1986).
- 18) S. N. Ruddlesden and P. Popper: *Acta Crystallogr.*, **11** (1958) 54.
- 19) A. J. Jacobson, Jack W. Johnson and J. T. Lewandowski: *Mater. Res. Bull.* **22** (1987) 45.
- 20) A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski and Jack W. Johnson: *Mater. Res. Bull.* **25** (1990) 679.
- 21) S. Hardin, D. Hay, M. Millikan, J. V. Sanders and T. W. Turney: *Chem. Mater.* **3** (1991) 977.
- 22) A. Nakamura: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 583.
- 23) 山中昭司: 日本化学会第58回春期年会講演予稿集 I (1989) 496.
- 24) J. Gopalakrishnan, Vasudeva Bahat and B. Raveau: *Mater.*

Res. Bull. 22 (1987) 413.

- 25) M. Dion, M. Ganne and M. Tournoux: *Revue de Chimie minérale* 23 (1986) 61.
- 26) A. J. Jacobson, Jack W. Johnson and J. T. Lewandowski: *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3729.
- 27) Y. Takano, H. Taketomi, H. Tsurumi, T. Yamadaya and

N. Môri: *Physica B*, August (1997), in press.

- 28) Y. Takano, S. Takayanagi, S. Ogawa, T. Yamadaya and N. Môri: *Technical Report of ISSP, Ser. A, No. 3245*, March 1997, *Solid State Commun.*, in press.
- 29) 高圧実験技術とその応用(丸善, 1969) p. 256.
- 30) 高野義郎: 古代ギリシア科学史の旅(丸善, 1996) p. 206.