

層状ランタン複合酸化物に関する研究

Layered Multinary Lanthanum
Oxide [La-M-O]

1 9 9 7

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第97号

目 次

第1章 研究概要および構成	1
Abstract	1
1.1 はじめに	2
1.2 研究概要	3
1.3 研究グループの構成員	6
1.4 バナジン酸塩研究会	6
1.5 執筆分担	6
第2章 Ln_2O_3 , $\text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4$, $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{希土類元素}$) の熱化学および超伝導に関する研究	7
2.1 Ln_2O_3 の溶解熱	7
2.2 $\text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4$ の熱化学	8
2.3 $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の熱化学	9
2.4 $\text{T}'\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$ の酸素欠陥と超伝導	9
2.5 結び	12
第3章 La_2CuO_4 および $(\text{La,Bi})_2\text{CuO}_4$ の KMnO_4 酸化に関する研究	13
3.1 KMnO_4 酸化による $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ の超伝導とスピノーダル分解	13
3.2 KMnO_4 酸化による $(\text{La,Bi})_2\text{CuO}_{4+x}$ の超伝導とスピノーダル分解	15
3.3 結び	16
第4章 銅酸化物超伝導体に関する研究 (I)	
— 超高压力下における高次層状銅酸化物の合成 —	18
4.1 $(\text{Cu,X})_m\text{A}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(m+n)+1}$ ($\text{A} = \text{Sr, Ba}; \text{X} = \text{C, P, Ge}$) 系超伝導体の高圧合成	18
4.2 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{O, F}$) 系超伝導体の高圧合成	22
4.3 $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+x}$ の結晶構造と超伝導	28
4.4 高圧安定超伝導相の臨界電流密度	32
4.5 結び	34
第5章 銅酸化物超伝導体に関する研究 (II)	
— 新物質と局在ホールを多量に含む超伝導体 —	36
5.1 複合型層状銅酸化物の合成	36
5.2 1212型銅酸化物超伝導体	37
5.3 1222型銅酸化物超伝導体	42
第6章 銅酸化物超伝導体に関する研究 (III)	
— 酸素過剰123型銅酸化物超伝導体の合成 —	43
6.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の高圧合成と超伝導	44
6.2 $\text{YLa}_{0.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.06+y}$ および $\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2+y}$ の高圧合成と超伝導	46
6.3 $(\text{Y,Pr})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高圧合成と超伝導	48

第7章 混合原子価バナジウム複合酸化物の合成と結晶構造に関する研究	50
7.1 カルシウムフェライト型構造の超構造をとる LnV_4O_8 の合成と結晶構造	50
7.2 ホランダイト関連相 $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ ($0.10 \leq x \leq 0.65$) と $\text{Ba}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ ($x = 1.09(1)$) の合成と結晶構造	55
第8章 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の構造相転移に関する研究	61
8.1 $P6_3/mmc$ 相から $P6_3mc$ 相への対称中心を失う二次相転移	62
8.2 六方晶系 $P6_3mc$ 相から斜方晶系 $Cmc 2_1$ 相への二次相転移	62
8.3 考察	66
第9章 磁気共鳴による微視的磁性に関する研究	70
9.1 $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 5$) のNMR	70
9.2 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ のNMR	72
9.3 多孔質シリコンのESR	78
第10章 準周期構造の構造解析法に関する研究	81
10.1 準結晶のクラスターモデル	81
10.2 準結晶の超構造	84
10.3 準結晶とカラーシンメトリー	86
10.4 準結晶と最大エントロピー法	88
10.5 準結晶構造の精密化	88
10.6 変調構造の超空間群	89
第11章 残された問題と将来への展望	91
第12章 研究成果	93
12.1 発表論文	93
12.2 試料提供	98
12.3 特許出願	98
12.4 表彰	98

第1章 研究概要および構成

Abstract

The results are reported of the researches performed in the 11th group of NIRIM between April 1992 and March 1997. Besides the title compounds and related ones, the activities of the 11th group have covered the development of methods for determining quasiperiodic structures. In the first chapter, an introduction, a synopsis in Japanese, a list of the group members, and a brief chronicle of work shops held by the 11th group are given. The contents of chapters 2 to 10 are summarized below. In chapter 11, we present our research plan, referring to the problems to be solved in the future. Chapter 12 includes the lists of publications, patents as well as official commendation and prizes received. The authors of each chapter are: [2] E. Takayama-Muromachi and T. Kawashima; [3] E. Takayama-Muromachi; [4] E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima, M. Isobe, S. Yu and A. T. Matveev; [5] A. Ono; [6] B. Okai, [7] Y. Kanke, K. Kato and T. Mohri; [8] Y. Kanke; [9] Y. Uchida, [10] A. Yamamoto.

Chapter 2: Thermochemistry of $T'-Ln_2CuO_4$. $T'-Ln_2CuO_4$ (Ln: rare earth) is a typical rare earth oxide having a layered structure. The T' phase exists for Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd and its structure is closely related to that of La_2CuO_4 (K_2NiF_4 structure). The T' phase has attracted a great deal of attention because it shows n-type superconductivity with T_c above 20 K after the rare earth element is partly substituted by Ce and after the introduction of oxygen vacancies. In the first part of this chapter, phase relation and phase stability of the T' -phases are discussed based on their thermochemical properties. The second part is devoted to oxygen deficiency of $T'-(Nd,Ce)_2CuO_4$. Superconductivity of the T' -phase is affected by the oxygen deficiency and detailed knowledge on it is needed to understand the superconductivity.

Chapter 3: Soft-chemical oxidization of $La_2CuO_{4+\delta}$ and $(La,Bi)_2CuO_{4+\delta}$. The La_2CuO_4 phase becomes superconducting after partial substitution of alkaline earth

element for La. It has been also known that superconductivity appears by introduction of excess oxygen. We found that the excess-oxygen introduction is possible by a chemical method, $KMnO_4$ oxidation in an aqueous solution. In this chapter, structural properties including spinodal decomposition and superconductivity of the $KMnO_4$ -oxidized samples are described in detail. Also, it is revealed that the spinodal decomposition is suppressed completely after the Bi-substitution for La.

Chapter 4: New Cu-based superconductors prepared under high pressure. During the last five years, we have explored many new series of superconductors using the high-pressure technique. In this chapter, we summarized their superconducting properties not only on T_c but also on J_c , as well as their chemical and structural properties. In addition, recent results are given on a spin ladder compound of $(Sr,Ca)_{11}Cu_{24}O_{41}$ which shows novel superconductivity not based on the CuO_2 plane.

Chapter 5: Localization of doped holes in cuprate superconductors prepared under high pressure. The universal relationships reported previously between critical temperature (T_c) and doped hole concentration (p) which is the number of holes per Cu atom in the CuO_2 sheets may be confirmed for many 1212-type cuprates by high-pressure technique. Nevertheless, it is revealed that a few 1212-type cuprates did not exhibit superconductivity even after annealing under very high pressures of oxygen. Moreover, the optimum values of p are different between Ga-1212 and Al-1212 cuprates, which are considerably higher than the expected ones. It is concluded that significant numbers of holes are localized in the CuO_2 sheets below T_c and are not associated with superconductivity. The diversity of the 1212-type superconducting cuprates is mainly due to large variations in hole localization.

Chapter 6: Behavior of overdoped 123-type superconductors. Heat treatment of $YBa_2Cu_3O_7$ under high

oxygen pressure produces $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+z}$, along with increasing amounts of other phases: BaO_2 , CuO and $\text{YCu}_2\text{O}_{4+z}$ ($0 \leq z \leq 0.4$), as more oxygen is supplied. Even when the oxygen content far exceeds 7, the onset temperature T_c of the superconducting transition remains unchanged at 91 ~ 92 K. Similar treatment produces overdoped $\text{YLa}_{0.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.06+z}$, $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+z}$ and $\text{Y}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+z}$ ($y \sim 1$) with T_c nearly unchanged. In the case of $\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2+z}$, although T_c remains unchanged with increase in y , the volume fraction of superconductivity is reduced to zero at $y = 0.2$.

Chapter 7: Structure of ternary vanadium oxides. α -, β - LnV_4O_8 ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}, \text{Y}$) and $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$, are discovered. Structures of α -, β - YbV_4O_8 and their composite phase, $\text{BaV}_{9.89}\text{O}_{17}$ and hollandite-type $\text{Ba}_{1.09}\text{V}_8\text{O}_{16}$ are determined. α - and β - LnV_4O_8 have superlattice structures of well-known CaFe_2O_4 , caused by ordered arrangements of Ln and vacant sites. $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ is a hollandite-related phase whose tunnel accommodates not only Ba and O atoms but also a V atom. Ba and O atoms form close-packed layers.

Chapter 8: Structural phase transition of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. The ferromagnetic metal $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ shows two-step second-order structural phase transitions on cooling: hexagonal $P6_3/mmc \rightarrow$ hexagonal $P6_3mc \rightarrow$ orthorhombic $Cmc2_1$. The kagomé-type V(1) octahedra forms a trimer in the $P6_3mc$ form, and branch into two types in the $Cmc2_1$ form. Two V(2) octahedra forming a face-sharing dimer branch into two types in the $P6_3mc$ form. The V(3) trigonal-bipyramid maintains one type among the three forms.

Chapter 9: Magnetic resonance studies. NMR study of high- T_c superconductors $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 5$) and the itinerant-electron magnet $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ are described, explaining the features of ^{63}Cu NMR of the square CuO_2 plane located at the center of the conducting layer in $\text{BSr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$ and $\text{BSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, and ^{51}V NMR of the V(1) site constructing the Kagomé lattice in $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. ESR study of the dangling bond in porous silicon is also presented.

Chapter 10: Method of structure analysis of quasiperiodic structures. For the structure refinement using X-ray data of single domain quasicrystals, we introduced a new method, which is based on

higher-dimensional cluster models and confirmed its efficiency. Higher-dimensional maximum entropy method was shown to be useful to modify initial quasicrystal models. We developed computer programs necessary for their structure refinement. It was shown that all known superstructures of decagonal quasicrystals occur because of chemical ordering of Al and transition metal atoms. In addition, tables of superspace groups for one- and two-dimensionally modulated structures were published in the WWW home page of NIRIM.

1. 1 はじめに

層状ランタン複合酸化物は、第11研究グループの解散に伴う再編成後の研究課題として、同研究グループの構成員有志によって共同提案されたものである。同研究グループは、グループ研究課題「バナジウムアルカリ金属」(昭和57~61年度)および「バナジウムブロンズ」(昭和62~平成3年度)を通じて、代表的な遷移金属であるバナジウムとアルカリ金属等を含む酸化物系を系統的にとりあげ、相平衡、構造および電気伝導性酸化物としての物性について研究を行うとともに、1986年年末から1987年にかけては、いち早く新超伝導銅酸化物を同定する研究を行い、その後も、「新超伝導材料マルチコアプロジェクト」にグループ構成員を参加させるなど、酸化物超伝導体の研究にも深く関わってきた。「層状ランタン複合酸化物」は、ランタンによって代表される希土類元素と遷移元素の複合酸化物を再編成後の課題とすることによって、上述の二つの流れを結合し、研究の継続性を維持しつつ新たな展開を図るべく提案され、希土類金属、アルカリ土類金属およびバナジウムを含む複合酸化物の合成と相平衡、および、高圧下・高酸素圧下での層状ペロブスカイト型銅酸化物超伝導体の物質探索と合成、並びに、得られた化合物の構造解析と物性の研究とをその内容とするものであった。銅酸化物超伝導体は、大きな金属イオンを含む層aと小さな金属(銅)イオンを含む層bから構成されており、既知の化合物から積層の仕方に関する法則を抽出できれば、これに従うあらゆる積層様式を列挙することによって、未知の化合物の存在を予測できるという特徴がある。通常の条件下で合成されるものでは、b層が2枚以上連続して出現することはないが、そのため、 $[\text{a層の数}] \geq [\text{b層の数}]$ となっているが、高圧下・高酸素圧下では、この禁則がやぶれて、可能な構造の数が一挙に増大することに期

待したのである。

第11研究グループでは、従来から、変調構造などの準周期構造に関する研究を行っており、平成4年度の再編成に際しては、新たな研究課題のもう一つの選択肢として、「準結晶」が提案された。1984年に初めて発見された準結晶は、結晶では許されない回転対称性(5回回転軸, 10回回転軸など)を有し、このため周期性を欠くが、準周期性と呼ばれる特殊な長距離秩序をもつ秩序相である。当初は、準安定相としてのみ存在し得ると考えられていたが、その後、アルミニウム(主成分)と遷移金属との3元合金などでは安定相としても存在すること分かって、結晶で言えば「単結晶」に相当する試料が得られるようになり、回折実験、物性測定などで精密な基礎データを得る条件は整いつつあった。しかし、何分にも新規の非周期構造であるため、構造解析、電子状態の理論のような基本的なことにさえも従来の方法が適用できず、新たな理論的実験的研究手法の開発が期待されていた。この課題提案は、準結晶の「単結晶」育成技術を開発し、得られた試料を用いて、精密な構造解析と物性測定を行うことにより、研究のブレークスルーを図ろうとするものであった。また、それまでの研究により、準結晶の構造も、変調構造、複合結晶と同様に、高次元空間群(超空間群)に従う仮想的結晶の3次元空間における断面として記述できることが分かっていたが、その解析方法の開発は、変調構造や複合結晶に比べて立ち後れていた。したがって、超空間群、高次元空間での構造の記述方法に関する理論的研究、構造精密化の手法、直接法による初期モデルの導出法等の研究を行って準結晶構造の解析法を確立することも、研究計画の重要な柱であった。この提案は結局採用されるに至らなかったもので、単結晶を自前で育成することはあきらめざるをえなかったが、構造解析およびそれに必要な理論的研究は、第11研究グループにおいて従来どおり実施された。

1. 2 研究概要

本報告書は、つぎのように構成されている。まず、簡単かつ典型的な層状希土類複合酸化物であり、しかも超伝導酸化物として基本的な Ln_2CuO_4 およびこれに関連する化合物を取り上げて、その熱化学と超伝導(第2章)およびソフトケミカルな処理による超伝導体化(第3章)について報告する。第4章から第6章までは、新しい銅酸化物超伝導体の高圧下での合成を中心として、合成されたものの組成、構造、および、超伝

導特性、ならびに、それらの間の関係についての報告にあてられている。第7章では、超伝導から離れ、第11研究グループの継続的研究対象であったバナジウム複合酸化物の相平衡、合成、および、構造について述べ、第8章では、そのなかで特に興味ある物性を示す $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の構造相転移に関する研究結果を報告する。第9章は、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、銅酸化物超伝導体のNMRなど、磁気共鳴による研究の報告にあてられている。第10章では、準結晶を中心として、準周期構造の構造解析法に関する研究の成果を報告する。以下に各章の研究の概要を記す。

[第2章] $\text{Ln}_2\text{O}_3\cdot\text{T}'\cdot\text{Ln}_2\text{CuO}_4$ 、および、 $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の977Kにおける溶解熱測定から生成反応の反応熱を求め、これらの化合物の安定関係について考察した。 Ln_2O_3 の溶解熱は、Lnのイオン半径の逆数に対しておおむね直線的に変化し、直線からのずれは、結晶場の安定化エネルギーによって説明できる。 Ln_2CuO_4 のT'型構造は、常圧下では、 $\text{Ln} = \text{Pr} \sim \text{Gd}$ に対して安定であり、これより大きいLnではT型(K_2NiF_4 型)が安定であるが、小さなLn(Y, Tb ~ Lu)では、 Ln_2CuO_4 は不安定となって $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ が出現することが知られている。また、 $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ は、Dyとこれより大きなLnに対しては不安定となり、T'- Ln_2CuO_4 とCuOに分解することが知られている。熱化学データもこれらを裏付けていることが分かった。通常n型半導体であるT'- $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は、 $0.14 \leq x \leq 0.18$ の範囲で、 T_c が最高24Kの超伝導を示すと報告されており、超伝導の発現には、微量の酸素欠陥が不可欠であることが分かっていたが、その濃度と T_c の関係については、諸説があった。本研究では、試料のアニール温度と酸素欠陥の関係および後者が超伝導性に及ぼす影響を詳細に調べ、酸素欠陥量 $\Delta y' = 0.02$ 付近まで T_c は $\Delta y'$ とともに上昇するが、その後 $\Delta y' = 0.03$ 付近までは一定であることが分かった。試料の一部が分解すると T_c が低下することがある。また、 $\Delta y'$ が超伝導特性に与える影響は、 x の値によって異なる。 x と格子定数の関係も詳細に調べた。

[第3章] 最初に発見された銅酸化物超伝導体は、 La_2CuO_4 のLaの一部をBaで置き換えたものであったが、その後、アルカリ土類による置換を行わなくても、過剰の酸素を導入して $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ とすれば、正孔が生じて超伝導体化することが分かった。電気化学的酸化によれば、室温付近でも高濃度の過剰酸素を導入できて、室温への冷却の過程で、過剰酸素の多い相と少ない相に相分離(スピノーダル分解)を起こす。本研

究によって、過剰酸素の導入は、 KMnO_4 水溶液による化学的酸化によっても可能であることが分かった。導入される酸素の量は、比較的低濃度の KMnO_4 溶液では、濃度 c_x の対数に対して直線関係を示す。 δ の見かけの最大値は、0.13程度である。熱測定によって酸化反応の反応熱を求め、固相中の過剰酸素の化学ポテンシャルを計算して、 $\mu_o = -26\text{kcal/mol-O}$ を得た。負の値は、室温1気圧の酸素中で、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ が熱力学的な安定相であることを示す。Laの一部をBiで置換すると、 δ は、 $\log(c_x)$ に対して急激に増大するようになるが、0.1程度で飽和する。また、スピノーダル分解は抑制される。

[第4章] 層状構造をとる銅酸化物高温超伝導体を分類記述する方法はいろいろあるが、ここでは、銅の平面4配位四角形が頂点を共有して正方格子をなした CuO_2 面と、Ca原子の面とが交互に積み重なった、いわゆる「無限層構造」から出発する方法による。Ca面を、 $n-1$ 枚おきに、例えば、AO-MO-AOのような3重面から成る構造ブロックで置き換えて得られる構造を、記号的に $\text{M-12}(n-1)n$ と表記するのである。4桁の数の1桁めはブロック層を構成するMO面の数、2桁めはAO面の数を表す。3桁めと4桁めは、それぞれ1周期中のCa面と CuO_2 面の数である。これらの数は、化学式 $\text{MA}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+m)}$ の中の金属元素の数に対応している。A原子は通常BaまたはSrであり、MにはCuのほか種々のものが可能である。また、Caの一部または全部は、SrまたはYで置き換えられることがある。我々が発見した高压安定超伝導相を、この表記法によって表4.1に記した。特に $(\text{Cu}_x\text{A})_m\text{A}_{n-1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+m)}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \text{C}, \text{P}, \text{Ge}$), $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$)については、第1節と第2節でやや詳しく述べた。後者は、表4.1では、 $02(n-1)n\text{-F}$ と表記されている。 $(\text{Cu}_x\text{C})\text{-1234}$ の中性子照射による磁束ピン止め処理後の臨界電流密度 $J_c = 6 \times 10^5 \text{A/cm}^2$ は、77K、1Tにおける最高値の一つである。

第3節では、高压下(3GPa以上)でスピラダー系超伝導体となる複合結晶 $(\text{Sr,Ca})_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}$ について、室温で詳細に構造を解析した。構造は、 CuO_2 面を含まない。0~9GPa、300~7Kの範囲で転移を起こさないことから、超伝導相も、本質的には、室温と同じ構造をとると結論できる。構造を構成する Cu_2O_3 層面に2本足の梯子状原子配列があって、梯子内のCu間に強力な反磁性結合が形成されている。SrサイトへのCa置換と圧力印加により Cu_2O_3 面と CuO_2 鎖が接近して局所的に四角錐状5配位が形成され、この位置で

正孔が梯子格子にセルフドープされて、パイポーラロンまたはd波対称のクーパ対が形成されると考えられる。超伝導の T_c は、5GPa程度までは、圧力とともに上昇するが(最高~13K)、それ以上の圧力ではかえって低下する。

第4節では、Ga-1223($T_c = 70\text{K}$), B-1223(75K), B-1234(110K), 0212-F(99K), 0223-F(111K), 0223(109K)の J_c と不可逆磁場 B_m を評価して、これらを支配する要因として、ブロック層内のイオンの電子状態と単位胞内の CuO_2 面の数が重要であることを示した。 CuO_2 面間の距離が J_c と B_m を支配するとする従来説は、成り立たない。

[第5章] 銅酸化物超伝導体の構造を記号で表記する方式は、上に述べた。異なる構造の単位胞を互層させることによってGa-1212/Ga-1222のような新しい複合型層状銅酸化物を設計することができる。ここで、Ga-1222は、Ga-1212のY面をさらに螢石型構造の層で置き換えた構造で、Y面のあった位置に2枚の陽イオン面と酸素原子が入る。Ga-1212/Ga-1222の理想組成は、 $\text{Ga}_2\text{Sr}_4\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ であって、Ga-2434と書けるが、合成試料のEDX分析値は、 $\text{Ga}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}(\text{Sr}_3\text{Nd})\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ であった。Cu,C-1212/C-1201もこのような複合型層状銅酸化物である。

層状銅酸化物は、ホールの注入によって超伝導体化し、通常、ホール濃度が銅原子1個あたり0.1~0.2となったところで最高の T_c を示す。しかし、高温高压下で合成した1212型銅酸化物の酸素含有量と T_c およびホール濃度と T_c の関係を詳細に調べると、2GPaの高酸素圧処理をしても超伝導体化しない物質、最高の T_c を得るためには銅の非常に高い平均原子価が必要な物質が存在する。これらの現象は、注入されたホールの一部が局在化するために起きると考えられる。

仕込組成 $\text{MSr}_2\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Cu}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}, \text{Cu}, \text{Cu}_{0.67}\text{Bi}_{0.33}, \text{Cu}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}$)のM-1222型銅酸化物を2GPa、1000°Cで合成した。Cu,Bi-1222以外は、50~52Kの T_c を示した。Ru_{1-x}Nb_xSr₂Sm_{1.2}Ce_{0.8}Cu₂O₁₀も超伝導体であって、1気圧下で合成できる。

[第6章] 高酸素圧合成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ は、 T_c を最高(92K)にする最適量ははるかに超える過剰酸素を含むにもかかわらず92Kの T_c を維持することが知られていたが、試料が不純物を含んでいたため、yの分析値(最大値0.7)を再検討する必要があった。今回は、常圧合成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ を KClO_4 と混合して5.5GPa、1150°Cにて2時間熱処理した。不純物の存在を考慮に入れて求めたyの最大値は、7.5~7.6で

あった。 $\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2+y}$ および $\text{YLa}_{0.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.06+y}$ も同様の振る舞いを示し、 y の最大値は、前者で少なくとも0.8、後者で少なくとも0.7を超える。また、 $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=7$)は、3を超える原子価のPrがYを置換すると CuO_2 面のキャリアが減少して超伝導性を失う。そこで、高酸素圧処理によって酸素を十分注入した状態での超伝導性を調べた。 $t=0.2$ の試料では、 y が8に達しても超伝導性が失われず、 T_c に大きな変化はない。

〔第7章〕 LnVO_4 - LnVO_3 - V_2O_3 - V_2O_5 系の1473Kにおける相平衡を封管法によって調べ、Lu系以外には存在しないとされていた LnV_4O_8 組成の化合物が、Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Yの系にも存在することを明らかにし、構造を決定した。 α 、 β の2形があって、いずれも CaFe_2O_4 型構造の超構造をとる。両形は、ポリタイプの関係にあって、 Ln^{3+} イオンの配列のみが異なっている。単結晶法による詳しい構造解析は、Yb V_4O_8 について行った。 α 型は1473K、 β 型は1623K(Lu V_4O_8)または1673K(Lu以外)で、それぞれ粉末試料が合成できる。LnV(III) $_3$ V(IV) O_8 中のV(III) $_3$ V(IV)の Al_3Ti または Ga_3Ti による置換を試みたが、成功しなかった。

Ba-V-O系を調べ、 $\text{Ba}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ の組成と結晶構造および新発見化合物 $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ の結晶構造を決定した。

〔第8章〕 遍歴型磁性体である $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の構造相転移を調べて、室温で $P6_3/mmc$ であった空間群が、低温では、 $P6_3mc$ を経て、 $Cmc2_1$ に変わることを明らかにするとともに、 $P6_3mc$ 相の構造パラメータを単結晶の200KにおけるX線回折強度に基づいて決定した。最低温相の空間群は、粉末、単結晶X線回折および中性子回折によって決定した。比熱測定と単結晶X線回折によれば、一段目の転移点は242.7K、二段目の転移点は80.1Kである。

〔第9章〕 高圧下で合成された $\text{BSr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$ (B-1245, 正方晶)の粉末試料を磁場下で配向させ、 c 軸に垂直に磁場を印加して測定した ^{63}Cu 核NMRスペクトル(130K, 85.3MHz)は、全半値幅が160Oeのシャープな吸収線とブロードで線形が鮮明でない吸収線から成り、前者は伝導層の中央に位置する CuO_2 面の軸対称なCuサイトに帰属される。他の CuO_2 面のCuサイトは、軸対称性が損なわれている。 $\text{BSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (B-1223)でも、中央の CuO_2 面のCuサイトのみが軸対称性を示す。軸対称性Cuサイトの純四重極周波数 ν_Q として8.3MHz, 4.9MHzが求められた。

遍歴型磁性体 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の電氣的磁氣的性質を理解す

るために、一つの六角板状単結晶(径 \sim 1mm, 厚み \sim 0.3mm)を用いたNMR測定を行った。カゴメ格子を組むV(1)サイトの V^{3+} の ^{51}V 核NMRの線幅は、電気四重極相互作用で分裂した多重線を識別できる程度に狭く、NMRシフトはほぼゼロで、その温度依存性は小さい。300Kでシフトが \sim 2%の共鳴線は、V(2)サイトの V^{4+} とV(3)サイトの V^{4+} との間の電荷揺動により、2つのサイトの ^{51}V 核NMRが動的に平均化したものと考えられ、245Kの構造相転移より低温域では電荷揺動が減少し、各サイトの共鳴線が分離して観測される。

室温で可視発光する多孔質シリコンのESRを測定した。スペクトルは C_{3v} 対称性を持つ表面Si原子のダングリングボンドで説明できる。このことは、発光過程に係わる試料表面が単結晶Siの結晶性を保持していることを示し、量子サイズ効果の発光機構への関与を示唆する。

〔第10章〕 準結晶の構造は対称性の高い原子クラスターから構成されており、複数種のクラスターを考慮することによって、すべての原子をいずれかのクラスターに所属させることができ、各クラスターの中心点の配列は、多次元モデル内の小さな占有領域で表現される。クラスター内の原子のパラメーターは、原子の占有領域を、所与の空間群の対称を満たすような仕方、クラスター中心の占有領域と同じ形と大きさの小領域に分割し、こうして得られた小領域の各々に位置、温度因子、占有率を定義して得られるモデル(多次元クラスターモデル)を最小二乗法で精密化することによって決定できる。d-Al-Mn-Pdにこの方法を適用して得た $R_w=0.12$ は、クラスター内の原子位置を固定して得られる R_w 値よりも、0.06 \sim 0.07小さかった。また、ときにモデルの変更再構築が必要となることがあるが、この目的に開発した最大エントロピー法による電子密度分布計算法を発展させ、その有効性を示した。

準結晶の超構造を理論的に検討して、超構造がAl原子と遷移金属原子の秩序配列に由来することを明らかにした。また、d-Al-Ni-Coの高温相の示す特別な消滅則が黒白空間群 $P10_3/mc'm'$ で説明できることを示し、構造のモデルを提案した。

一次元および二次元の変調構造を記述する超空間群の表を作成した。表は、無機材質研究所のWWWホームページに公開されている。

1. 3 研究グループの構成員

層状ランタン複合酸化物 (La-M-O) 研究グループの構成員並びに客員研究官等の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第11研究グループ 平成4年度発足

総合研究官 加藤克夫(平成4年4月～平成9年3月)

主任研究官 小野 晃(平成7年4月～平成9年3月)

毛利尚彦(平成8年4月～平成9年3月)

山本昭二(平成4年4月～平成9年3月)

内田吉茂(平成4年4月～平成9年3月)

室町英治(平成4年4月～平成9年3月)

菅家 康(平成4年4月～平成9年3月,
平成5年 主任研究官)

研究員 川嶋哲也(平成5年4月～平成9年3月)

客員研究官 長澤 博(平成4年4月～平成5年3月,
筑波大学教授)

岡井 敏(平成5年4月～平成9年3月,
工学院大学教授)

蔡 安邦(平成4年4月～平成8年3月,
東北大学助手, 平成5年 助教授)

小野田雅重(平成8年4月～平成9年3月,
筑波大学助教授)

李 興中(平成8年4月～平成9年3月,
東北大学助手)

科学技術特別研究員

磯部雅朗(平成7年10月～平成9年3月)

余 珊(平成8年10月～平成9年3月)

STAフェロー A. T. Matveev(平成7年2月27日～
平成8年8月26日, ベラルーシ)

A. Lachgar(平成8年3月1日～
平成8年5月24日, アメリカ合衆国)

K. Friese(平成8年3月1日～
平成8年3月31日, ドイツ)

外来研究員 磯部雅朗(平成5年7月～平成6年6月,
ソニー株式会社)

S. Weber(平成6年4月～平成9年3月,
筑波大学大学院)

1. 4 バナジウム酸塩研究会

第5回 平成4.8.27

議 題 X線による結晶表面の構造決定

出席者 H. Schulz

第6回 平成7.3.15

議 題 構造不整とポリタイプへの空間群部分群
関係の応用

出席者 O. Jarchow

第7回 平成7.4.27

議 題 n 次元結晶学とその固体物理への応用

出席者 D. Weigel

第8回 平成7.10.30

議 題 銅酸化物における準粒子の平均自由行程
とジョセフソンプラズモン

出席者 N.-P. Ong

第9回 平成9.3.7

議 題 低次元電気伝導性化合物の結晶構造と電
子バンド構造の特徴

出席者 M.-H. Whangbo

第10回 平成9.3.18

議 題 バナジウム酸化物系化合物の水熱合成と
構造

出席者 岡 与志男

1. 5 執筆分担

本報告書は、第11研究グループ構成員が、次のよう
に分担して執筆したものである。

第1章 加藤克夫

第2章 室町英治, 川嶋哲也(2.4)

第3章 室町英治

第4章 室町英治, 川嶋哲也(4.1,4.2), A. T. Matveev(4.1),
磯部雅朗(4.3), 余 珊(4.4)

第5章 小野 晃

第6章 岡井 敏

第7章 菅家 康, 加藤克夫(7.1.3), 毛利尚彦(7.1.4)

第8章 菅家 康

第9章 内田吉茂

第10章 山本昭二

第11章 小野 晃, 山本昭二, 内田吉茂, 室町英治,
菅家 康, 岡井 敏

第2章 Ln_2O_3 , $\text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4$, $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{希土類元素}$)の

熱化学および超伝導に関する研究

希土類酸化物 Ln_2O_3 と酸化銅 CuO の間には、 Ln と Cu の比が2:1の複酸化物、 Ln_2CuO_4 が存在する。しかし、その構造は希土類元素のイオン半径に依存し、最も大きい La の場合は K_2NiF_4 型(T型とも呼ばれる)に、 $\text{Ln}=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ではT'型に結晶化する。T型とT'型は共に CuO_2 面を基本とする層状構造である。両者で異なるのは酸素の配置であり、T型では銅は八面体配位をT'型では平面4配位を取る。希土類元素のイオン半径がさらに減少して $\text{Ln}=\text{Y, Tb-Lu}$ になると、2:1酸化物はもはや安定ではなくなり、代わりに新たな酸化物 $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (225相)が出現する。以上は常圧下での相関係であるが、高压下では事情が異なり、T'型酸化物が $\text{Ln}=\text{Y, Tb-Tm}$ においても安定化することが知られている^{1,2)}。

T'型酸化物は超伝導の観点から非常に重要な物質系である。3価の希土類元素を4価の Ce で置換して、電子を導入すると $T_c \sim 20\text{K}$ の超伝導が発現するからである³⁾。そのためこの系は様々な角度から研究されてきた。しかし、熱力学あるいは熱化学の観点からの研究はあまり多くない。本章ではT'型に焦点を当て、その熱化学的安定性や酸素欠損および超伝導を検討する。

2.1 Ln_2O_3 の溶解熱⁴⁾

高温溶解熱測定は酸化物の熱化学的特性を検討する手段として有力なものである。高温溶解熱測定とは、適当な熔融塩を高温に保持し、そこに試料を溶解させる時に発生する微量な熱を精密に測定する手法である。我々は $2\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ を溶媒として $\text{Ln}_2\text{O}_3, \text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4, \text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の高温溶解熱を測定し熱化学的検討を加えた。ここではまず Ln_2O_3 について得られた結果を述べる。

図2.1は977Kにおける Ln_2O_3 の溶解熱を希土類イオンのイオン半径の逆数に対してプロットしたものである。大まかに言って、溶解熱は $1/r$ に対して直線的に変化するが、幾つかの元素については明らかに直線関係からの偏倚が見られる。この偏倚には結晶場の安定化エネルギー(CFSE)が関係している可能性が強い。 La, Gd, Y, Lu の場合は球対称の電子配置を持つため($\text{La}^{3+}:4f^0, \text{Gd}^{3+}:4f^7, \text{Y}^{3+}:4f^6, \text{Lu}^{3+}:4f^{14}$), CFSEはいつもゼロになる。これらの元素の酸化物の溶解熱は図2.1でほぼ直線上に載っている。もっと一般的な場合の立方対称結晶場における4f電子のCFSEは次の式で計算される⁵⁾。

$$\text{CFSE} = (3/7n_1 - 1/7n_2 - 6/7n_3) 14Dq$$

ここに、 n_1, n_2, n_3 はそれぞれ立方体配位における t_{1g}, t_{2g}, a_{2g}

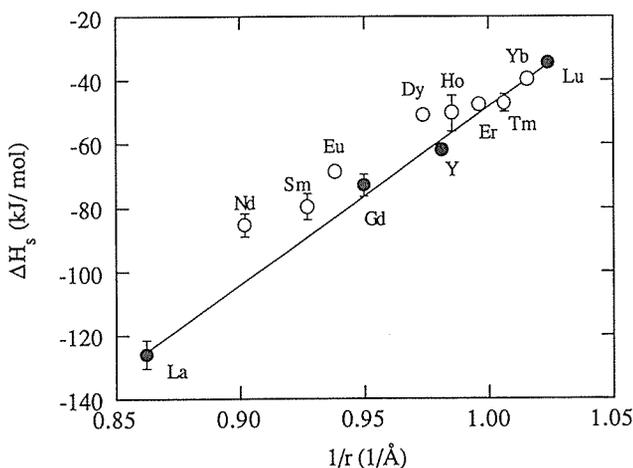


Fig. 2.1. Heat of solution of Ln_2O_3 as a function of reciprocal of ionic radius of Ln^{3+} ion, $1/r$.

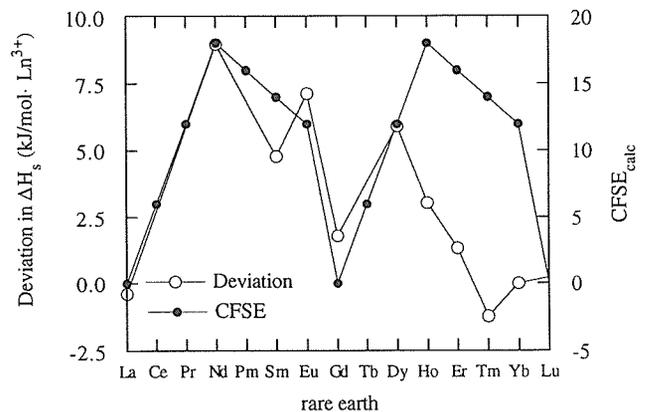


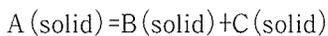
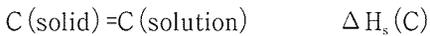
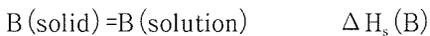
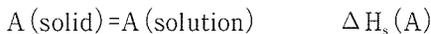
Fig. 2.2. Deviation of $\Delta H_s(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ from the straight line and crystal field stabilization energies for Ln^{3+} ions in terms of Dq .

軌道を占める f 電子の数であり, $14Dq$ は d 電子の場合の $10Dq$ に対応する結晶場の強さである。図 2.2 には全ての希土類元素について CFSE を計算し, Dq を単位としてプロットしてある。一方同じ図に $Ln=La, Gd, Y, Lu$ を結ぶ直線からの溶解熱の偏倚を重ねて見ると, 両者の間に相関が見られる。すなわち, 直線からの偏倚は固体状態と溶液状態における希土類イオンの CFSE の差を反映しているものと思われる。一般的に言って, 溶液状態での結晶場の強さは固体状態のそれに比べて小さいと考えられ, 直線からいつもプラス方向に偏倚している図 2.1 の結果をうまく説明できる。

4f 電子の CFSE は 3d 電子の場合と比較してはるかに小さい。このような小さな効果が観測されるのは, 高温溶解熱測定の有効性を示すものであることを強調しておきたい。

2.2 T'- Ln_2CuO_4 の熱化学⁴⁾

T'- Ln_2CuO_4 の熱化学を議論する前に, 溶解熱を測定することは即, 反応熱を求めることに他ならないことを指摘しておく。A=B+C の反応熱を計算するために, 一定温度 T における次のような熱プロセスを考える。



$$\Delta H = \Delta H_s(A) - (\Delta H_s(B) + \Delta H_s(C))$$

すなわち, 反応熱を求めるためには, A, B, C の溶解熱

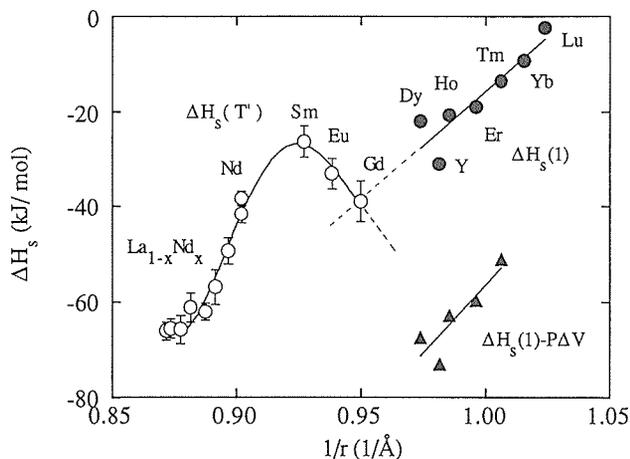
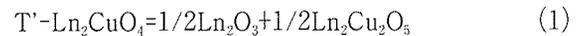


Fig. 2.3. Heats of solution of the T' phase, $\Delta H_s(T')$ and the mixture of Ln_2O_3 and $Ln_2Cu_2O_5$, $\Delta H_s(1)$ as functions of reciprocal of the ionic radius of Ln^{3+} . The heat of solution of the mixed system is defined by $\Delta H_s(1) = 1/2 \Delta H_s(Ln_2O_3) + 1/2 \Delta H_s(225)$.

をそれぞれ測定してその差を求めればよい。(ここで, $B(\text{solution}) + C(\text{solution}) = A(\text{solution})$ に伴う熱量は, 希薄溶液では無視できる。)

先に述べたように, 希土類イオンのイオン半径が小さくなると, T'型は不安定化し,



に従って分解する。そこで, 図 2.3 には T' 相の溶解熱 ($\Delta H_s(T')$) と Ln_2O_3 と $Ln_2Cu_2O_5$ の溶解熱の半分 ($\Delta H_s(1) = 1/2 \Delta H_s(Ln_2O_3) + 1/2 \Delta H_s(225)$) をプロットしてある。 $\Delta H_s(T')$ は $Ln=Sm$ に極大を持ち凸型に変化する。一方 $\Delta H_s(1)$ は $1/r$ に対して直線的に増大する。その直線を延長するとちょうど $Ln=Gd$ 付近で $\Delta H_s(T')$ の曲線と交わる。

一定温度, 一定圧力で $A=B+C$ の反応が起こるかどうかは, 反応の自由エネルギー, ΔG を求めそれが正か負かで判定できる。正なら反応は起きず, 負なら起こりうる。 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ の関係から, もし, $T\Delta S$ 項が小さいならば, $\Delta H < 0$ の時のみ反応は進行する。少なくとも ΔH が大きな正の値を取るような反応は起こり得ないであろう。このことから, 図 2.3 で $\Delta H_s(T') > \Delta H_s(1)$ の領域では T' が安定に存在し, $\Delta H_s(T') < \Delta H_s(1)$ の領域では, $1/2 Ln_2O_3 + 1/2 Ln_2Cu_2O_5$ への分解が起こることが予想できる。実際, 常圧下では $Ln=Gd$ より小さい希土類元素については T' 型物質は存在せず, 熱化学データからの予想と一致している。一方高圧下では, $Ln=Tm$ まで T' 型が合成されている。これらの T' 相の格子定数から, (1) の反応の体積変化を求め $\Delta H_s(1) - P\Delta V$

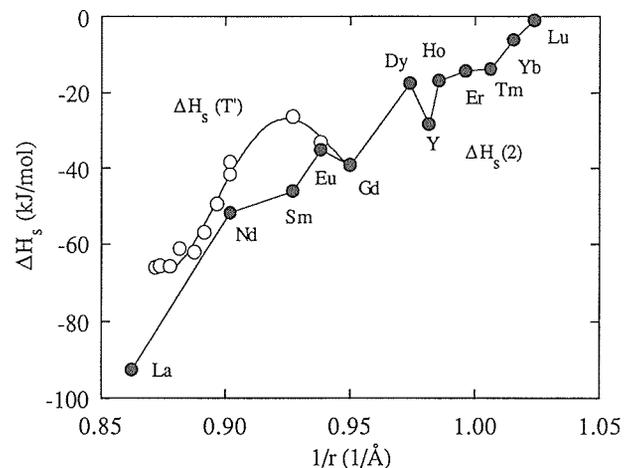


Fig. 2.4. Heats of solution of the T' phase and the mixture of Ln_2O_3 and CuO , $\Delta H_s(2) = \Delta H_s(Ln_2O_3) + \Delta H_s(CuO)$ as function of reciprocal of the ionic radius of Ln^{3+} .

Vを計算すると、高圧下での挙動が大まかに推定できる。図2.3で $\Delta H_s(1) - P\Delta V$ は8GPaにおける計算値であるが、実際にこの圧力下では、T型が安定化する傾向が見て取れる。

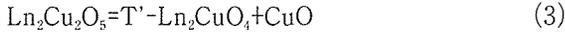
次に $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ の混合物に対するT相の安定関係を考察するため反応(2)を検討する。



図2.4に $\Delta H_s(\text{T}')$ と $\Delta H_s(2) = \Delta H_s(\text{Ln}_2\text{O}_3) + \Delta H_s(\text{CuO})$ をプロットしてあるが、両曲線は $\text{Ln}=\text{Gd}$ で交わっており、T型相は、Gdより小さい希土類元素については、 $1/2\text{Ln}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ に対してばかりでなく $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ に対しても不安定化することがわかる。

2.3 $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ の熱化学⁴⁾

$\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (225)相はDyより大きな希土類元素に対し、不安定化し、



に従って、 $\text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4$ とCuOに分解する。そこで、前節と同様に、 $\Delta H_s(225)$ と $\Delta H_s(3) = \Delta H_s(\text{T}') + \Delta H_s(\text{CuO})$ をプロットしてみる(図2.5)。 $\Delta H_s(225)$ の直線を延長すると、 $\text{Ln}=\text{Gd}$ 付近で $\Delta H_s(3)$ の曲線と交わる。したがって、合成実験の結果と熱化学データは完全に一致している。図2.3と図2.5は同じことを裏表から見たように思われるかもしれない。しかし、両者は全く独立な2つの事柄を示しているのである。図2.3で $\text{Ln}=\text{Gd}$ 付近に交点があるのは、Gdより小さな希土類元素に対してT型が不安定化することを意味し、図2.5は逆にGd以上に大きな希土類について225型が不安定化する

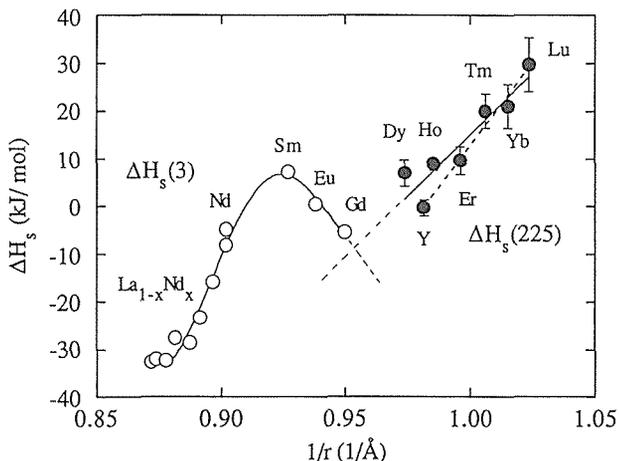


Fig. 2.5. Heats of solution of $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\Delta H_s(225)$ and the mixture of $\text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4$ and CuO , $\Delta H_s(3) = \Delta H_s(\text{T}') + \Delta H_s(\text{CuO})$ as functions of reciprocal of the ionic radius of Ln ³¹⁾.

ことを意味する。すなわち、 $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 系にはT'が225相のどちらか一方のみが存在し、両者が共存することはないのである。

今までの議論では $T\Delta S$ 項を無視して、 ΔH を近似的な熱力学ポテンシャルと考えてきた。その結果推定される相関係が実験とよく一致することから、逆に、反応(1), (3)の $T\Delta S$ 項はあまり大きくないと考えることができる。一方、図には示さないが $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5 = \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ の反応の ΔH は負である。つまり、 ΔH 項だけからすると、225相は $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ に対して不安定である。実際には225相が存在することから、その安定化には $T\Delta S$ 項が関与している、すなわち、225相のエントロピーは $\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ のそれに比べて大きいことが推定できる。

2.4 $\text{T}'\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$ の酸素欠陥と超伝導⁶⁾

十倉ら³⁾によって1989年に発見された $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ はT型に属するn型超伝導体である。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 試料は、常圧下では $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲で単一相が合成できる。as-grownの試料は半導体的な振る舞いを示すが、還元雰囲気中で酸素欠陥を導入すると $0.14 \leq x \leq 0.18$ の範囲の試料で超伝導転移が観察され、その T_c は最大で24Kを示すことが報告されている^{3,7,8)}。

この系で興味深いことは、酸素欠陥の導入が超伝導の発現にとって不可欠なことである。室町ら⁹⁾による熱天秤法を用いた研究によると、この系の超伝導の発現に必要な酸素欠損の濃度は極めて微量であり、酸素4に対して0.01程度であることが報告されている。ところが、さらに酸素欠陥を導入した場合、 T_c が低下するという報告⁹⁾とそのまま分解点まで最高値を保つという報告¹⁰⁾があり、不一致が見られる。また、他にもいろいろな報告¹¹⁻¹³⁾があるが、測定試料中に不純物を含む等、いずれもデータの信頼性が十分ではなく、固溶領域全般にわたる詳細な研究が必要であった。

我々は $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$)の単相試料を合成し、アニール温度と酸素欠陥の関係を熱天秤を用いて $P(\text{O}_2) = 10^{-3}\text{atm}$ において詳細に調査した。また超伝導性に与える酸素欠陥の影響を、試料が超伝導を示す範囲 $x = 0.14 \sim 0.175$ で詳しく調査した。

図2.6(a), (b)に $P(\text{O}_2) = 10^{-3}\text{atm}$ で得られたTG曲線、図2.7にTG曲線より求めた $P(\text{O}_2) = 10^{-3}\text{atm}$ におけるアニール温度と酸素欠陥濃度 $\Delta y'$ の関係を示す。 $x = 0$ の試料においては、600°C付近で酸素欠陥の導入による重量減少が発生し、およそ1100°Cで試料が分解していることが分かる。また、試料の分解温度はxの増加と

ともに上昇し、 $x=0.125$ 以上の試料では x に関わらず 1150°C 付近で一定になっている。酸素欠陥濃度 $\Delta y'$ は x の増加とともに規則的に減少しており、 $x=0.2$ の試料においては約 0.002 程度である。

図2. 8は酸素欠陥濃度 $\Delta y'$ に対する各試料の超伝導転移温度をプロットしたものである。基本的に、 T_c はある $\Delta y'$ 値までは増加し、それ以上の範囲ではそのまま一定の値を取り続けている。室町ら⁹⁾による以前の報告では、 $x=0.15$ の試料の T_c は $\Delta y'=0.01$ 付近で極大値をとり、それ以上の酸素欠陥濃度では減少すると報告されていたが、今回の結果では T_c は $\Delta y'=0.02$ 付近まで増加し、その後 $\Delta y'=0.03$ 程度までは一定であることが分かった。今回、還元処理の過程で一部が分解した試料において T_c が減少することが観察されているので、以前の報告で見られた T_c の減少は、おそらく試料の部分分解が原因ではないかと思われる。

図2. 9(a), (b)に $\Delta y'$ と5Kにおける直流磁化率の値の関係を示す。図2. 9(b)の5Kにおける直流磁化率の値は、試料中の超伝導の体積分率に対応する。 $x=0.14$ の試料においては体積分率は $\Delta y'$ に対して単調に増加し $\Delta y'=0.025$ 付近、つまり試料が分解する直前で最大となっている。一方、よりCe置換量の大きい $x=0.15$ や 0.16 の試料では、 $x=0.14$ に比べてより少ない酸素欠陥量で超伝導が発現していることが分かる。これは、3価のNdが4価のCeに置換されることによって既に電子がドーピングされているため、少ない $\Delta y'$ でも超伝導の発現に必要なキャリア濃度に達するためと考えられる。ところが、 $x=0.17$ 以上の試料ではCe置換のみで十分な量の電子がドーピングされている(つまり超伝導の発現に必要なキャリア濃度に達している)にもかかわらず超伝導が発現していない。

上の結果は、酸素欠陥濃度 $\Delta y'$ とCe置換量 x との間には、試料の超伝導特性に与える影響に関して相関があることを示唆している。しかし、Ce置換のみでは超伝導が発現しないことから、本質的には酸素欠陥の導入が超伝導の発現を左右していると言える。すなわち、酸素欠陥は電子をドーピングする役割と同時に超伝導の発現に関しても何らかの重要な役割を果たしているものと思われる。

図2. 10(a), (b)はCe置換量 x と格子常数の関係、および Ln_2CuO_4 (Ln:希土類元素)と比較したNd-系の(Nd,Ce)平均イオン半径と格子常数の関係を表したものである。図よりa軸、c軸とも x に対してほぼ直線的に変化していることが見て取れる。ただしa軸が x の増加とともに伸びているのに対し、c軸は逆に縮んでいる。一

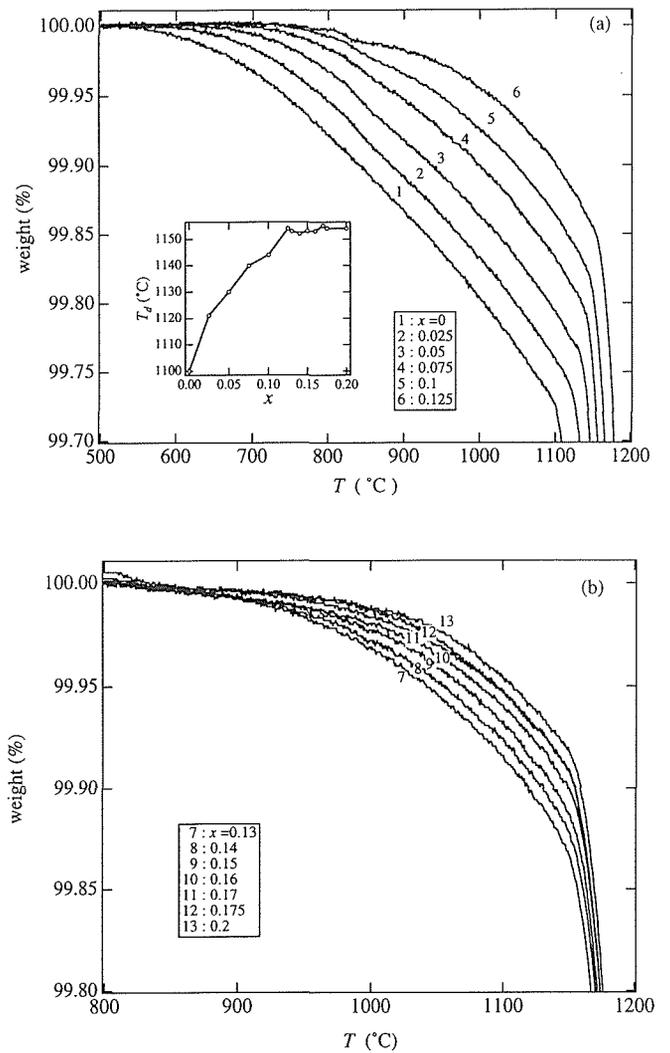


Fig. 2.6. TG curves for $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ in $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ atm. The insert in (a) indicates the decomposition temperature, T_d , as a function of x .

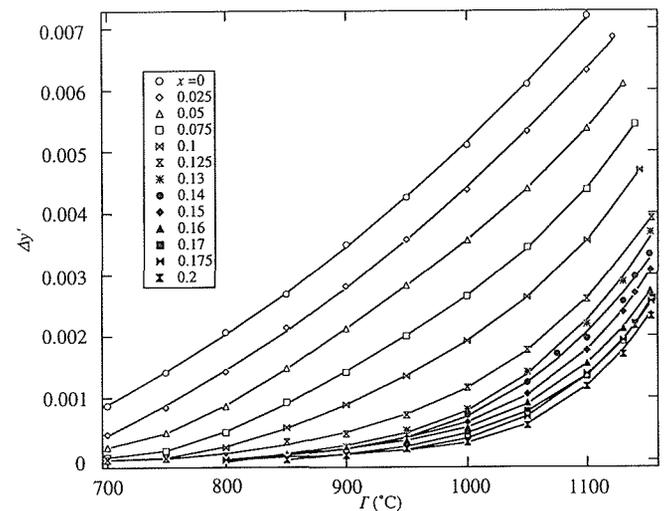


Fig. 2.7. Relative oxygen defect concentration, $\Delta y'$, in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{y-\Delta y'}$ in $P(\text{O}_2) = 10^{-3}$ atm. y' indicates the maximum oxygen content in 1 atm of O_2 .

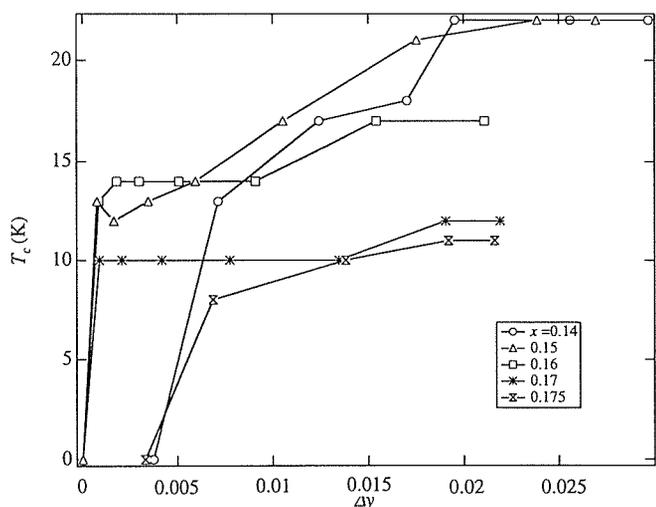
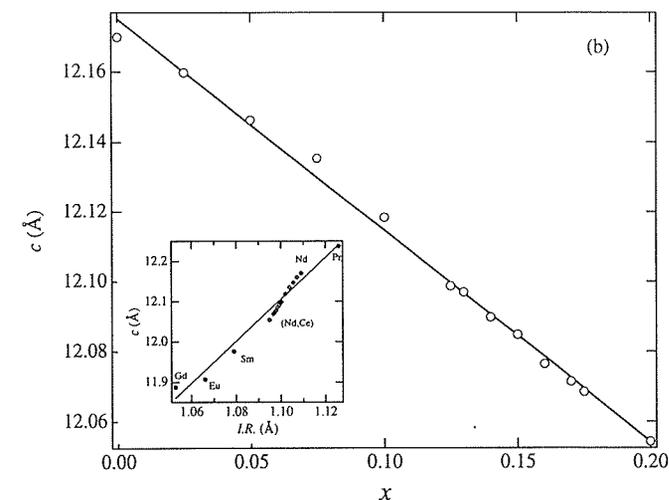
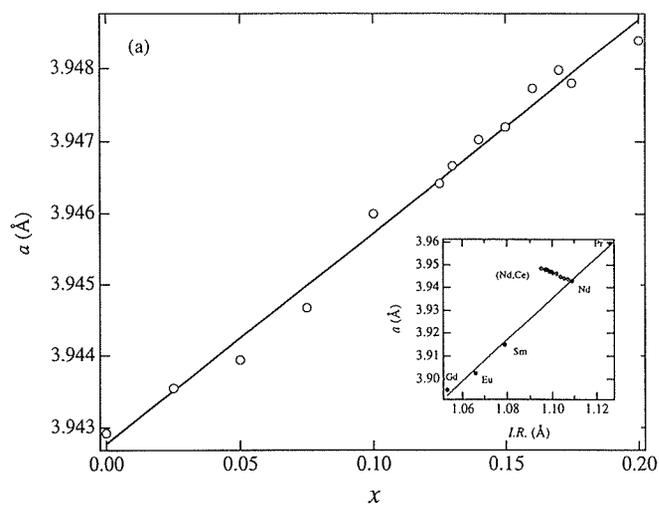
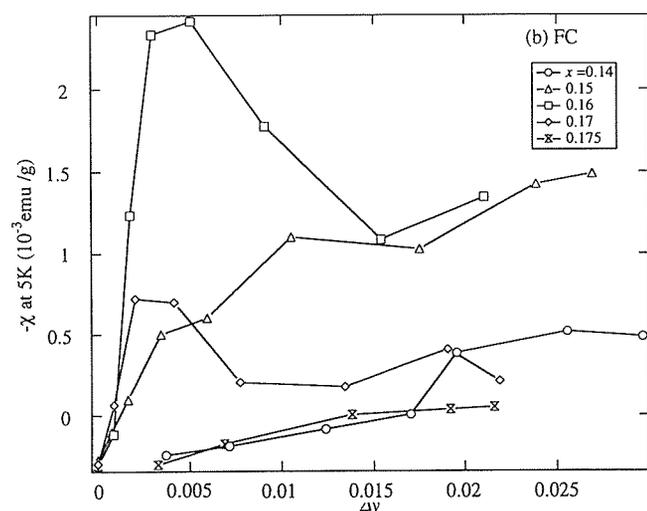
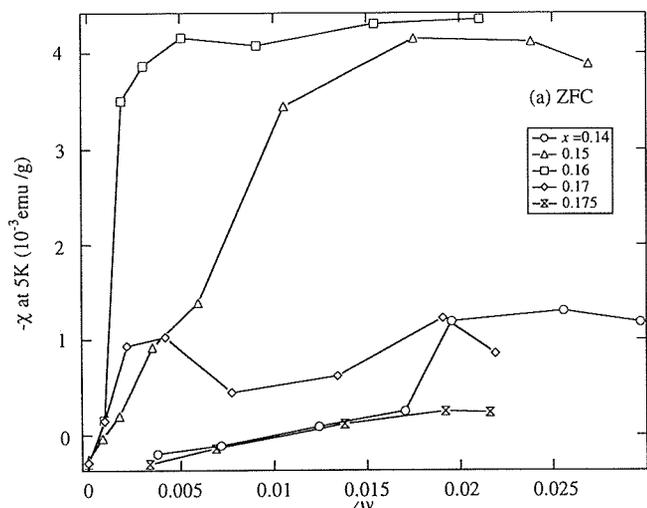


Fig. 2.8. Variation of T_c as a function of the oxygen defect concentration, $\Delta y'$.

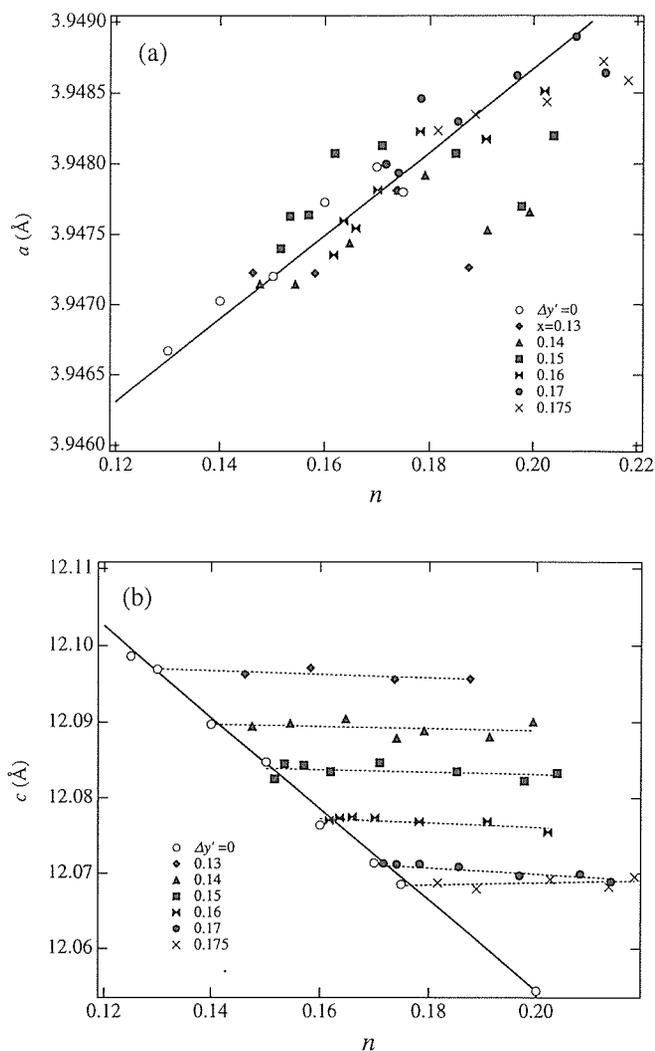


Figs. 2.10. Variation of the lattice parameters a and c for $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ as a function of x . The inserts indicate the lattice parameters of $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ and Ln_2CuO_4 (Ln : rare earth) as a function of ionic radius of Nd - Ce mixed ion or Ln ion.



Figs. 2.9. Variation of DC magnetic susceptibility at 5 K as a function of the oxygen defect concentration, $\Delta y'$. (a) zero-field cooling, (b) field cooling.

方, T' -構造の化合物の場合を見ると希土類イオンは 8 配位のサイトに位置するので, a , c 軸長とも Ln イオンのイオン半径に比例して直線的に増加している。 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 系についても同様に, イオン半径に対して格子常数をプロットした場合, (Nd,Ce) 平均イオン半径と格子常数の間に比例関係が成り立つと考えられる。実際, c 軸については Ce 置換とともに格子常数が減少し, 図 2.10(b) に示すように Ln_2CuO_4 で見られる関係とほぼ一致する。これに対し a 軸の場合は, Ce 置換とともに平均イオン半径が減少するにもかかわらず格子常数が増加している (図 2.10(a))。この a 軸の変化は, Ce 置換によりドーパされた電子が $Cu-O$ 結合の反結合性軌道に導入されると仮定すると説明できる。つ



Figs. 2.11. Variation of the lattice parameters a and c for $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{y-\Delta y'}$ as a function of carrier density per Cu atom, n . The carrier density is calculated by $n=x+2\Delta y'$. The solid lines in the figures are from the a (or c) vs. x plot in fig.2.10.

まりCu-O結合の反結合性軌道に電子が導入された場合、 CuO_2 面内のCu-O結合が弱くなるので、結果的に a 軸が伸びることになる。この仮定に基づけば、 a 軸の長さは電子密度によって決定されることになる。よってCe置換した試料でも酸素欠陥を導入した試料でも同じように電子が導入されるので、結果的に a 軸長はどちらの場合でも同じように伸びることになる。一方、 c 軸長はブロック層内の陽イオン半径によって決定されるので、Ce置換した試料でのみ長さが減少することになる。実際、図2.11に酸素欠陥を導入した試料の銅原子のキャリア濃度と格子常数の関係を示すが、 a 軸

については図2.10(a)に表されたCe置換のものと同様の伸長を示しているが、 c 軸長は酸素欠陥の量によらずほとんど変化していないことが分かる。

2.5 結び

T型銅酸化物は電子をドーピングするとn型の高温超伝導が発現するという点で非常に重要な物質である。n型超伝導は現在のところ、無限層物質とT型物質でのみ実現している。本章では、この重要な物質系の熱化学的あるいは固体化学的側面に焦点を当てた。

T型構造は層状構造の中でも最も簡単なものの部類に属する。しかし、固体化学からのアプローチは意外に少ない。今後、より詳細なデータを蓄積することで、その全体像が明らかになることを期待したい。なお、高温熱量測定はプリンストン大学Navrotsky教授らのグループとの共同研究である。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) H. Okada, M. Takano and Y. Takeda, *Physica C* **166**, 111 (1990).
- 2) P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J.L. Hodeau, M. Marezio, M. Perroux, G. Thomas and A. Varea, *Physica C* **193**, 178 (1992).
- 3) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- 4) E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.* **106**, 349 (1993).
- 5) K.B. Yatsumirskii and N.A. Kostromina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **9**, 971 (1964).
- 6) T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **219**, 389 (1994).
- 7) H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).
- 8) C.N. Pieczulewski, K.S. Kirkpatrick and T.O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2141 (1990).
- 9) E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, Y. Uchida, K. Kato and H. Asano, *Physica C* **159**, 634 (1989).
- 10) J.S. Kim and D.R. Gaskell, *Physica C* **209**, 381 (1993).
- 11) K. Suzuki, K. Kishio, T. Hasegawa and K. Kitazawa, *Physica C* **166**, 357 (1990).
- 12) J.-M. Tarascon, E. Wang, L.H. Greene, B.G. Bagley, G.W. Hull, S.M. D'Egidio, P.F. Miceli, Z.Z. Wang, T.W. Jing, J. Clayhold, D. Brawner and N.P. Ong, *Phys. Rev. B* **40**, 4494 (1989).
- 13) E. Wang, J.-M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull and W. R. McKinnon, *Phys. Rev. B* **41**, 6582 (1990).

第3章 La_2CuO_4 および $(\text{La,Bi})_2\text{CuO}_4$ の KMnO_4 酸化に関する研究^{1,2)}

第2章で述べたように、 La_2CuO_4 は K_2NiF_4 型の構造に結晶化し、岩塩型 LaO 面と CuO_2 面が LaO-LaO-CuO_2 ...という形に積み重なっている。この物質は半導体的性質を示すが、 La を一部アルカリ土類金属で置換すると、 CuO_2 面に正孔がドーピングされ超伝導が発現する。BednorzとMullerによる最初の高伝導超伝導体、 $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ は正にこの物質系である³⁾。

研究の進展に伴い、この系はアルカリ土類の置換を施さなくても、過剰酸素を導入することによって正孔が生じ、超伝導化することが明らかになってきた⁴⁾。過剰酸素を含む相、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ はいろいろな意味で大変面白い物質である。過剰酸素の導入は高温、高酸素圧下で行われてきたが、フランスのグループは、そのようなハードな方法ではなく、室温における電気化学的酸化によってより高濃度の過剰酸素を導入できることを見出した⁵⁾。また、精密な構造解析の結果、過剰酸素の位置が図3.1に示すように特定された。さらに、

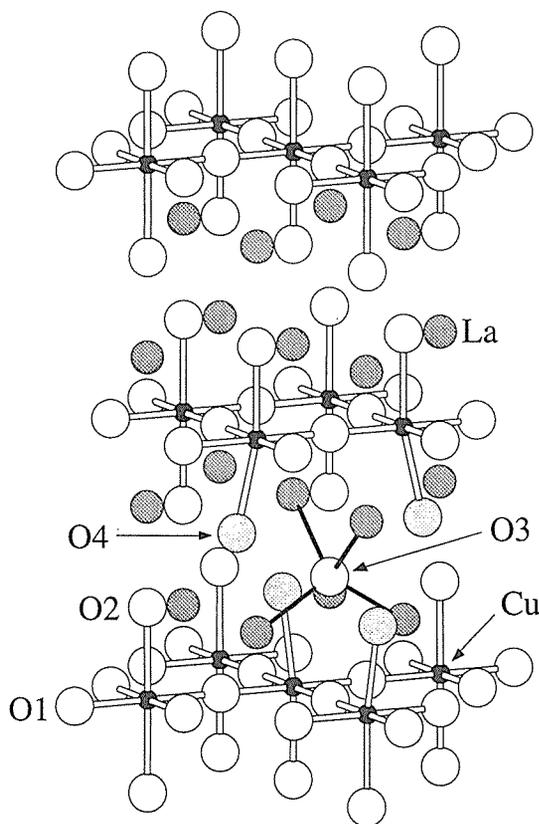


Fig. 3.1. Crystal structure of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Excess oxygen atom is located at the O3 site. (By courtesy of Dr. F. Izumi.)

高温からの冷却過程で、320Kにおいて過剰酸素の多い相と少ない相への相分離(スピノーダル分解)が起こることが明らかにされた⁶⁾。

我々は KMnO_4 水溶液による化学的な酸化によっても、過剰酸素の導入が可能なことを新たに発見した。またこの方法で合成した試料のスピノーダル分解について詳細な検討を加えた。さらに、 La 席に Bi を一部置換した系についての研究を行い、 Bi 置換がスピノーダル分解に及ぼす影響を検討した。

3.1 KMnO_4 酸化による $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の超伝導とスピノーダル分解

通常の固相法で合成した La_2CuO_4 を十分に粉砕し、 KMnO_4 の水溶液に投入するだけで、酸化反応が起こり、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ が生成する。過剰酸素量 δ は、 KMnO_4 水溶液の濃度 c_k 、処理温度に依存して変化する。図3.2は333Kで酸化した試料の過剰酸素量を c_k の対数に対してプロットしたものである。ここで、 δ' という記号を用いているのは、 δ の異なる複数の相の混合物が生成することがあるからである。つまり、 δ' は単一相を仮定したときの見かけの δ 値である。

過剰酸素量は、比較的低濃度の KMnO_4 溶液については、 $\log(c_k)$ に対してほぼ直線的に増大する。しかし、 $\delta' > 0.06$ の領域では直線関係からの明らかな偏倚が認められる。最大の(見かけの)過剰酸素量は $\delta' \sim 0.13$

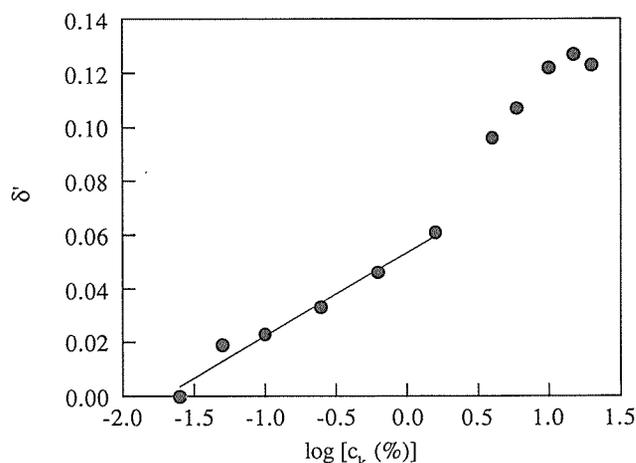


Fig. 3.2. Variation of net excess-oxygen content, δ' as a function of logarithmic KMnO_4 concentration, $\log(c_k)$.

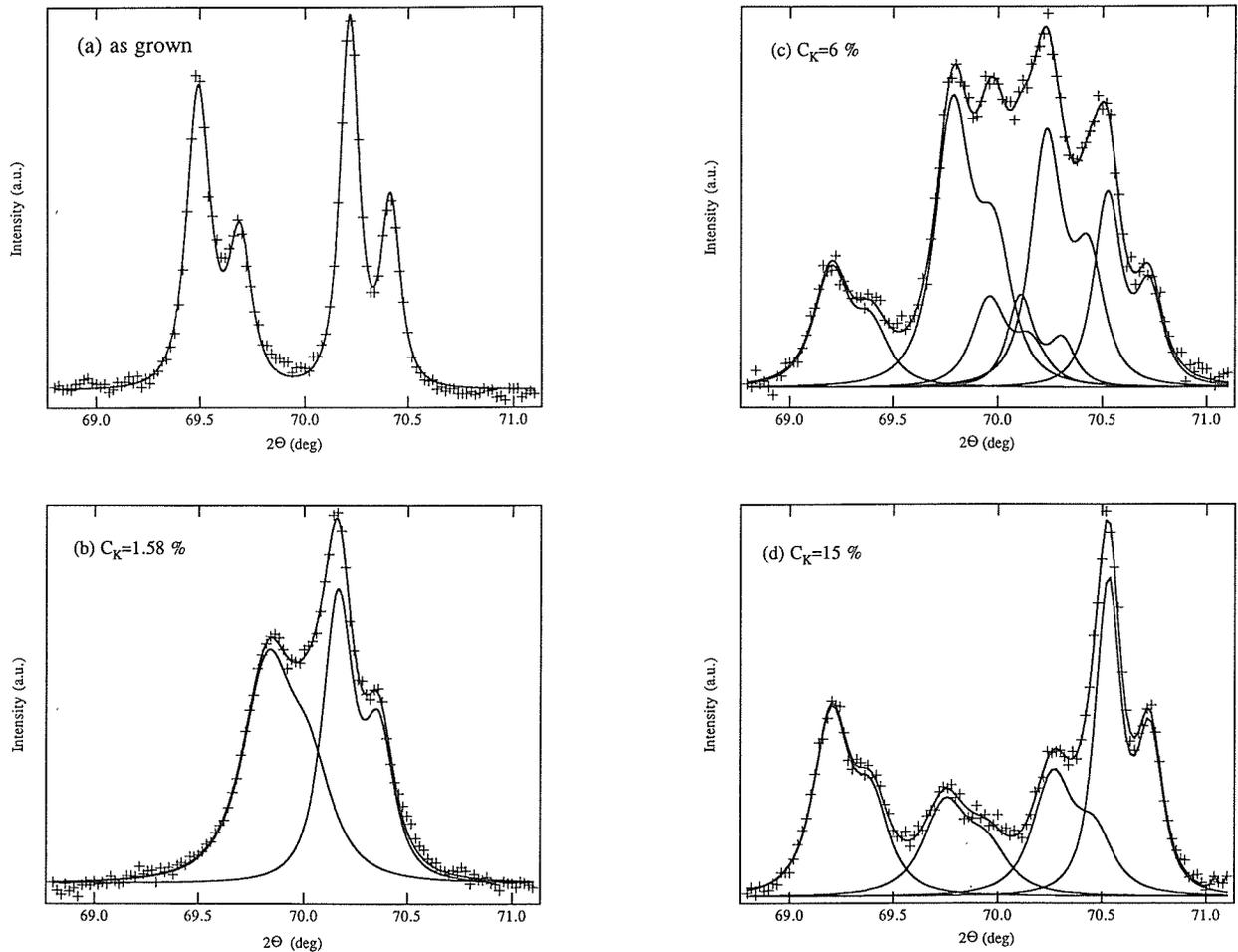


Fig. 3.3. Profile fitting for the X-ray patterns of the as-grown and the KMnO_4 -oxidized La_2CuO_4 .

であり、高酸素圧法によるよりもはるかに高濃度の過剰酸素が導入される。

図3.3には $2\theta = 70^\circ$ 付近のX線回折図形を与えてある。 La_2CuO_4 は斜方晶に属し、この 2θ 領域には040, 400の二つの反射が観測される。実際、酸化処理を行わない試料では、 $K\alpha_1, K\alpha_2$ を含めて2組4本のピークが存在している(図3.3(a))。 $c_k=1.58\text{wt}\%$ で酸化した $\delta'=0.061$ の試料でも、二つの反射が存在し、斜方晶の相がただ一つ含まれていることがわかるが(図3.3(b))、a,bの軸長の差は $\delta=0$ の場合より明らかに小さい。一方、 δ' が大きい領域、例えば $\delta'=0.127$ ($c_k=15\text{wt}\%$)では、4つの反射が観測される(図3.3(d))。すなわち2種類の斜方晶の相が存在している。このうち一方はa,b軸長の差は $\delta=0$ のときより大きくなっている。中間の領域、例えば、 $\delta'=0.107$ ($c_k=6\text{wt}\%$)ではさらに複雑な回折パターンが観測される(図3.3(c))。ここでは、最低6個の反射を仮定しないと、回折パターンが説明できず、3つの異なる斜方晶の相の存在が示唆される。酸化処理を行った試料に含まれる斜方晶の相の格子常数a, bの変化をまとめたものが図3.4である。

固溶体を高温から冷却する過程で、高濃度の溶質を含む相と低濃度の溶質を含む相への分離が起こることがあり、これをスピノーダル分解と呼んでいる。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ でも320Kにおいて、過剰酸素を多く含む相と、 δ がほとんどゼロの相へのスピノーダル分解が報告されている。図3.4はこのスピノーダル分解を仮定し、分解速度が δ に依存すると考えることによって理解できる。 $\delta < 0.06$ では分解速度が小さく333Kで生成した固溶体はそのまま凍結される。そのため、単一相が得られるが、斜方歪みは δ と共に減少し、より正方晶に近くなる。 δ が0.12付近の相は完全に分解し、 $\delta \sim 0.01$, $\delta \sim 0.22$ の2相混合物が得られる。後者の相は、 $\delta=0$ の相より大きな斜方歪みを持っている。一方、中間の δ では、分解は不完全に起こり $\delta \sim 0.01$, $\delta \sim 0.22$ の2相の外に、未分解の相が生き残っている。したがって、この領域では3相混合物が得られる。

先に述べたように、過剰酸素を導入した $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ は超伝導を示す。図3.5は試料の磁化率を見たものである。 δ が小さい試料(c_k が小さい試料)は一段階の超伝導転移を示す。これに対して、 $c_k > 10\%$ の場合はT_c

=40K, ~15Kで2段階の転移を示す。これは $\delta \sim -0.01$, $\delta \sim 0.22$ の2つの分解相に対応する T_c である。中間の c_k の4%, 6%では $T_c = 40, \sim 30, \sim 15$ Kにおいて3段階の転移が認められる。2段階目の転移は未分解の相の T_c に同定される。実際この転移は $c_k > 10\%$ において消失している。試料の超伝導特性は、X線解析の結果とよく対応している。

高温熱測定の手法を用いてこの系に関する熱測定を実施した。測定した熱量は次の反応に対応するもので、酸化熱(ΔH_{ox})と呼ばれるデータである。

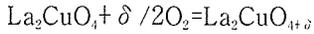


図3.6に ΔH_{ox} を見かけの過剰酸素量 δ' に対してプロットしてある。 ΔH_{ox} の δ' に対する傾き($d\Delta H_{ox}/d\delta'$)は1気圧の酸素ガスを標準としたときの、 $La_2CuO_{4+\delta}$ 中の過剰酸素の部分モルエンタルピーを表す。直線近似をして、その値は、 $\Delta H_o = -57 \pm 7$ kJ/mol-Oと計算される。部分モルエントロピーに関しては、上記の化学反応で、固溶体中の過剰酸素のエントロピーは、気体状態の酸素のそれに比べて無視しようと仮定して、酸素ガスのデータから $\Delta S_o = -103$ J/K mol-Oが求まる。両者から298Kにおける過剰酸素の化学ポテンシャルを次式で計算する。

$$\mu_o = \Delta H_o - T \Delta S_o = -26$$
 kJ/mol-O

μ_o が負であることは、室温(298K)において、酸素は気体としてよりも、 La_2CuO_4 中に過剰酸素の形である方が安定であることを示している。つまり、 $La_2CuO_{4+\delta}$ は熱力学的な安定相である。

3.2 $KMnO_4$ 酸化による $(La, Bi)_2CuO_{4+\delta}$ の超伝導とスピノーダル分解

高酸素圧法によって作成された試料についての研究から、La席を一部Biで置換するとスピノーダル分解が完全に抑制されることが知られている⁷⁾。そこで我々は、 $KMnO_4$ 酸化法を用いて、より高濃度の過剰酸素を含む系について、Bi置換がスピノーダル分解に及ぼす影響を検討した。

図3.7は単位式当たりBiを0.1だけ含む場合と、含まない場合の、過剰酸素量の $\log(c_k)$ プロットを比較したものである。微量のBi置換によって過剰酸素量は著しい影響を受けることがわかる。 $La_{1.9}Bi_{0.1}CuO_4$ では、過剰酸素量は $\log(c_k)$ に対して最初急激に増大するが、すぐに飽和し、一定値 ~ 0.1 を取るようになる。過剰酸素の増大に伴う、構造変化を見たのが図3.8(a)-(c)である。 $\delta = 0$ ($c_k = 0$)のときはBiを含まない相と同様に斜方晶の格子を取り、この 2θ 領域には2つの反射が存

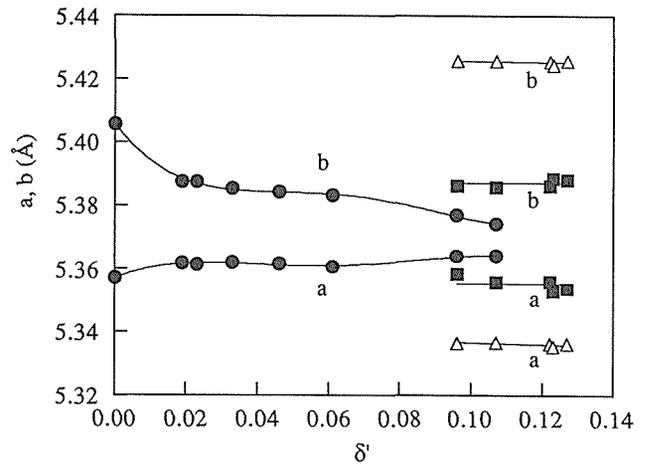


Fig. 3.4. Variation of the lattice parameters as functions of the net excess-oxygen content, δ' .

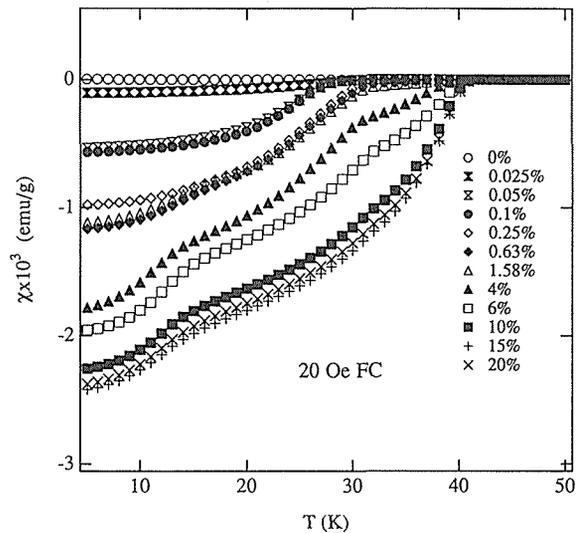


Fig. 3.5. Magnetic susceptibility data for the as-grown and the $KMnO_4$ -oxidized La_2CuO_4 .

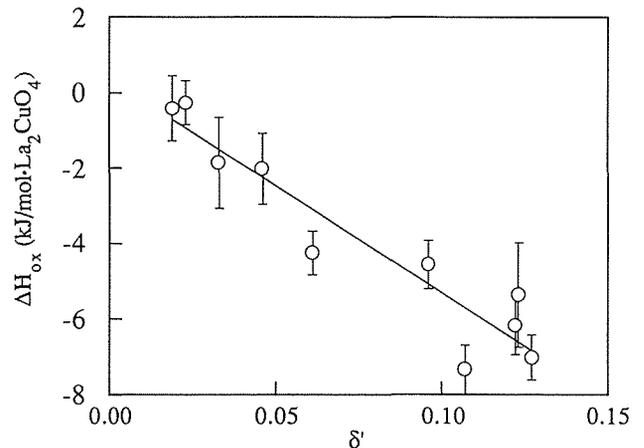


Fig. 3.6. Heat of oxidation for La_2CuO_4 as a function of the net excess-oxygen content, δ' .

在する。ただし、斜方歪みはBiの添加により小さくなる(図3.8(a))。高濃度の KMnO_4 溶液で処理した試料は一本の反射しか認められないことから正方晶の格子を持っている(図3.8(c))。すなわち、この場合スピノーダル分解は完全に抑制されている。低濃度の溶液から得られた試料の回折図形は少し複雑で、4つの反射を仮定してフィットされている(図3.8(b))。このうち、 $2\theta = \sim 69.7, 70.0^\circ$ にある2本の弱い反射はその位置が図3.8(a)と全く同じであり、 $\delta = 0$ の相と考えると良さそうである。他の二つの反射は過剰酸素を含む斜方晶の相に同定されるが、その斜方歪みは $\delta = 0$ の場合より小さい。図3.8(b)をどう解釈するかは必ずしも明らかではない。スピノーダル分解が起こって、2相の混合物が得られたとするのが一つの考え方である。しかし、そのためには、Biを含まない系では過剰酸素量が多いときスピノーダル分解が促進されたのに対して、Biを含む系では、 δ が小さいときにのみ分解が起こると仮定しなくてはならない。図3.9の格子常数の変化をみると、Biを含まない系とは全く異なっており、むしろ、スピノーダル分解は起きていないとした方が良さそうである。その立場に立つと、図3.8(b)は KMnO_4 酸化の速度があまり小さくなく、未反応の $(\text{La}, \text{Bi})_2\text{CuO}_4$ が一部残った結果と考えることができる。図3.10にはBiを含む系の磁化率を与えてある。全ての試料は一段階の超伝導転移を示しており、上の解釈と矛盾しない結果が得られている。

3. 3 結び

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ は超伝導を示し、室温近傍で過剰酸素濃度の高い相と低い相への分離が起こることから、多種

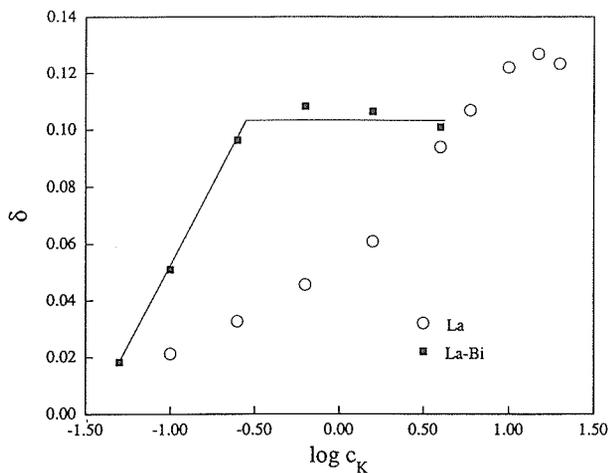


Fig. 3.7. Excess oxygen contents, δ for $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ as logarithmic functions of KMnO_4 concentration.

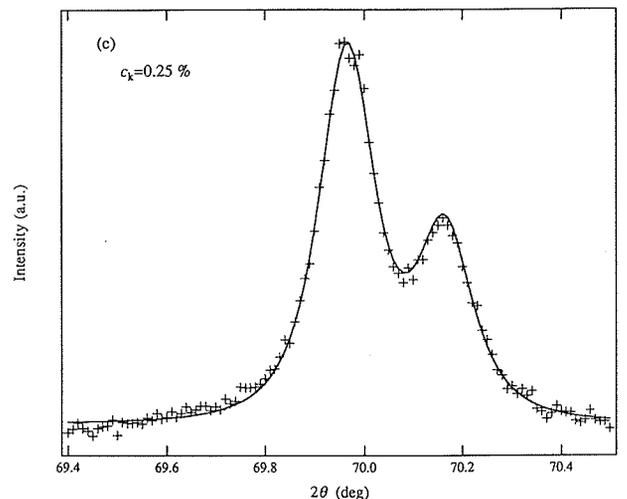
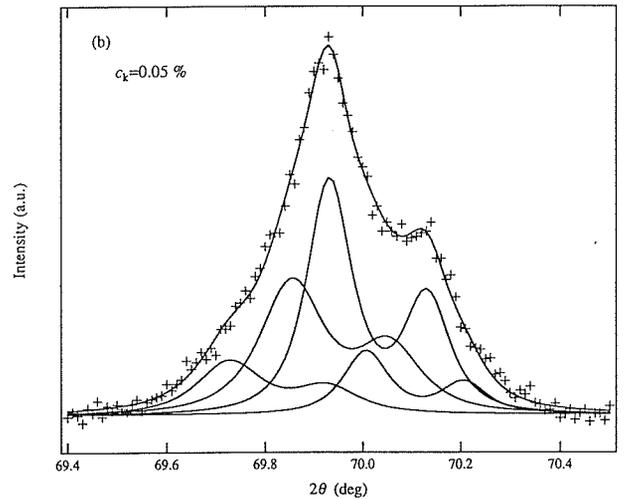
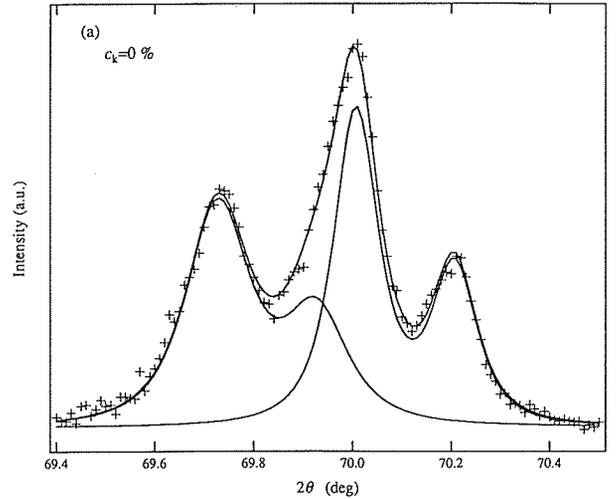


Fig. 3.8. Profile fitting of powder X-ray pattern of $\text{La}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$.

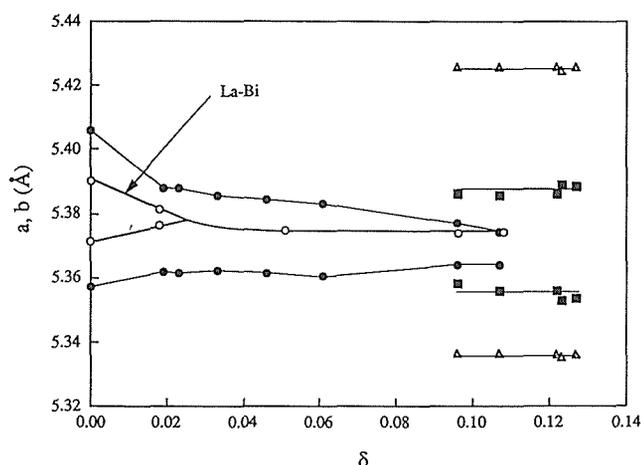


Fig. 3.9. Variation of a- and b-dimensions of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$. $\sqrt{2}a$ and $\sqrt{2}b$ are plotted for tetragonal lattices.

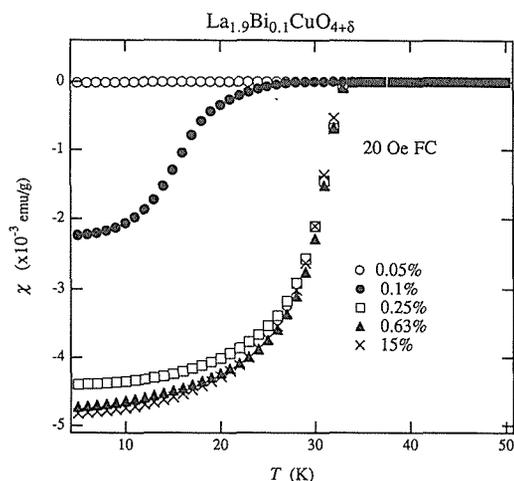


Fig. 3.10. Magnetic susceptibility data of $\text{La}_{1.9}\text{Bi}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$.

多様な研究が行われた。我々の研究は、化学的酸化という簡便な手法によって、高濃度の過剰酸素を含む試料を大量に取得することを可能にしたという点で、重要な貢献をなし得たと考えている。しかし、未だ解明されていない問題は多い。例えば、過剰酸素の位置の決定は今後に残された重要な課題の一つである。 δ が大きな相は複雑な電子線回折図形を与えることから、導入された過剰酸素は何らかの規則配列をしているものと思われるからである⁸⁾。また、スピノーデル分解の動的な機構についてはほとんど研究が進んでいない。化学的酸化というソフトケミカルな手法で超伝導体が合成できることから、試料合成に係る労力は格段に軽減されており、今後のさらなる展開を期待したい。

参考文献

- 1) E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky, *Physica C* **218**, 164 (1993).
- 2) E. Takayama-Muromachi and T. Kawashima, in " Superconductivity and Superconducting materials Technologies", P. Vincenzini, ed., p49 (Techna Srl, 1995).
- 3) J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- 4) 例えば, P.M. Grant, S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, M.L. Ramirez, J.E. Vazquez, G. Lim and R.D. Jacowitz, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2482 (1987).
- 5) J.C. Grenier, N. Laguyete, A. Wattiaux, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau and M. Pouchard, *Physica C* **173**, 139 (1991).
- 6) J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Sciber, E.L. Venturini and D. S. Ginley, *Phys. Rev. B* **38**, 11337 (1988).
- 7) Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, A. Sato and Y. Takeda, *Phys. Rev. B* **46**, 14857 (1992).
- 8) E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki and Y. Matsui, *Physica C* **207**, 97 (1993).

第4章 銅酸化物超伝導体に関する研究(I)

-超高压力下における高次層状銅酸化物の合成-

初期の超伝導体探索における最も重要な手法は、常圧下の固相合成であった。しかし、研究の進展に伴って、現在ではこれに代わる合成法が求められている。

「超高压合成」はその中でも最も注目を集めている手法である。本章では、当グループにおいて行われた超高压下における超伝導体探索研究について述べる。

高温超伝導体は例外なく、層状の構造を有している。その分類の方法は種々知られているが、図4.1に示した、いわゆる無限層構造を出発点にするのが簡単である。無限層構造はCuO₂組成の2次元面と、(Sr_{1-x}Ca_x)の金属面が交互に積み重なった、極めて単純な構造である。以下では、金属面をCaだけが占めている場合(x=1)を考える。

ほとんどの高温超伝導体は無限層物質のCa面を規則的に取り去って、代わりに適当な構造ブロックを挿入することによって得られる。例えばBaO-TiO-BaOという3重層をn-1枚おきに挿入するとTiBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}、すなわちTi-12(n-1)n系として知られている系列が得られる。BaO-TiO-TiO-BaOという4重層をn-1枚おきに挿入すると、Ti-22(n-1)nという記号で表せる系列、Ti₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}が実現する。nは単位式当たりのCuO₂面の枚数を表すが、常圧下で安定な相のほとんどはn=1,2であり、n>2が知られているのは、Bi系1系列(Bi-22(n-1)n)、上記のTi系2系列、Hg系1系列(Hg-12(n-1)n)のみである。

表4.1に当グループで発見された高压安定超伝導相をリストしてある。そこにはn>2の相を含む多数の系列が存在し、高压合成の有効性を如実に示している。これらの系列全てに触れることは紙面の関係から不可能であるため、以下では代表的な系や、最近の研究結果を中心に議論する。また、CuO₂面を基本とする高温超伝導体の範疇に入らない物質として(Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁を取り上げる。

4.1 (Cu,X)_mA_{n+1}Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+m)+1} (A=Sr, Ba; X=C, P, Ge)系超伝導体の高压合成

4.1.1 (Cu,C)-m(m+1)(n-1)n系¹⁻³⁾

炭酸基(CO₃基)を含む超伝導体の研究は、東北大、

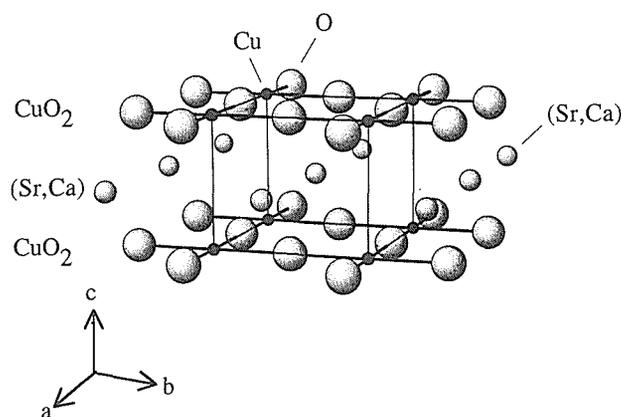


Fig.4.1. Crystal structure of infinite-layer phase, (Sr_{1-x}Ca_x)CuO₂.

Table 4.1. Superconducting transition temperatures of high-pressure stable phases discovered at NIRIM.

	n=2	n=3	n=4	n=5
(Cu,C)-12(n-1)n		67 K	117 K	
(Cu,C)-23(n-1)n		91 K	113 K	(90 K)
(Cu,S)-12(n-1)n		60~100 K (n=3~7)		
(Cu,P)-12(n-1)n		64~112K (n=3~6)		
(Cu,Ge)-12(n-1)n		90 K	89 K	
Ga-12(n-1)n		70 K	107 K	
Al-12(n-1)n		78 K	110 K	83 K
B-12(n-1)n		75 K	110 K	85 K
O2(n-1)n-F	99 K	111 K		

M-12(n-1)n means MA₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} (A=Sr or Ba)

宮崎ら⁴⁾, NTT, 木下ら⁵⁾の発見を契機に進展し、現在ではこれらの化合物群は高温超伝導体の中で大きなファミリーを構成するに至っている。しかしながら、これまでに多数の炭酸塩型超伝導体が常圧下で合成されているにもかかわらず、それらは一般的にT_cが低く、転移もブロードである。一方、高压下ではより超伝導特性の優れた物質群が安定に存在することが明らかになってきている。我々のグループでは、電総研に

おけるAgを含む高压安定型新超伝導体の発見の報⁶⁾を受けて始まったAg系の物質探索実験の過程で、一般式 $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_n\text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(m+n)+1}$ (以下 $(\text{Cu,C})-m(m+1)(n-1)n$ 系と表記する) で表される一連の炭酸塩型超伝導体を発見した¹⁻³⁾。

図4. 2に粉末X線回折、電子顕微鏡観察から得られた $(\text{Cu,C})-m(m+1)(n-1)n$ 系の結晶構造図を示す。いずれも5GPa, 1200~1250°Cで合成されたものであり、これまでに $m=1,2$ の各系列についてそれぞれ $n=3,4$ および $n=3,4,5$ がバルク試料として得られている。

$m=1$ の系列の結晶構造は、基本的にはTl(Hg)-12 $(n-1)n$ 型超伝導体と同形と見なすことができ、単にTl(Hg)-1223のTl(Hg)席を (Cu,C) の混合原子で置換したものと理解できる。ただし、 (Cu,C) 系で特徴的なことは (Cu,C) 面のCuとCが正方副格子のa軸方向に規則的に並んでいることである。さらに、隣の (Cu,C) 面ではこの配列は半周期ずれている($\cdots\text{Cu-C-Cu-C}\cdots$ に対して $\cdots\text{C-Cu-C-Cu}\cdots$)。この結果、正方副格子a, b, cに対して $a_s=2a$, $b_s=b$, $c_s=2c$ の超周期構造が実現している。

$m=2$ 系列では3枚のBaO面とそれを隔てる2枚の (Cu,C) O面がブロック層を形成している。つまり、5枚の原子面で1つのブロック層が構成されていることになる。こうしたブロック層は常圧、高压相を問わず初めての例であり大変興味深い。ここでも、 (Cu,C) 面のCuとCはa軸方向に規則配列をしており、また、同一ブロック内の2枚の (Cu,C) 面を見た場合、Cu, C配列の位相がいつも一致しているのに対し、隣り合うブ

ロック層の位相を比較すると、同一の場合 $((\text{Cu,C})-2334, 2345)$ と半周期ずれた場合 $((\text{Cu,C})-2323)$ の2種類がある。このため、 $n=3$ は $a_s=2a$, $b_s=b$, $c_s=2c$, $n=4, 5$ は $a_s=2a$, $b_s=b$, $c_s=c$ の超周期構造を取っている。どちらの場合も、少なくとも一つの炭酸基がそれぞれのBa原子と結合している。このことが、本来化学的に不安定と考えられるBaに富むブロック層の安定化に大きな役割を果たしているものと思われる。

表4. 2のEPMA分析の結果を見ると、各試料ともCu/(Ca+Ba)の陽イオン比が $(n+0.5m)/(m+n)$ に極めて良く一致していることが分かる。これは (Cu,C) 面のCu:Cの比が0.5:0.5であること、およびこの配列の規則性が非常に高いことを示唆している。また $(\text{Cu,C})-1234$ については、Argonne National Laboratoryとの共同研究により中性子リートベルト解析がおこなわれ⁷⁾、定性的には同様の結果が得られている。一方、Ba/Ca比についてのEPMAの結果は、明らかに理想組成からのずれを示している。とりわけ、 $m=2$ 系列のBa/Ca比は理想値よりも著しく小さく、Ba席の相当部分がCaによって置換されていることが分かる。

図4. 3に $(\text{Cu,C})-m(m+1)(n-1)n$ 系の直流磁化率のデータを示す。この系で特徴的なことは T_c の値が非常に高いことである。特に $(\text{Cu,C})-1234$ の117Kは数ある炭酸塩型超伝導体の中で最高値の一つに数えられる。

図4. 4は、 $(\text{Cu,C})-m(m+1)(n-1)n$ 系の正方副格子の格子常数を CuO_2 面と (Cu,C) O面の枚数の和、 $k(=m+n)$ に対してプロットしたものである。a, c軸ともkに対

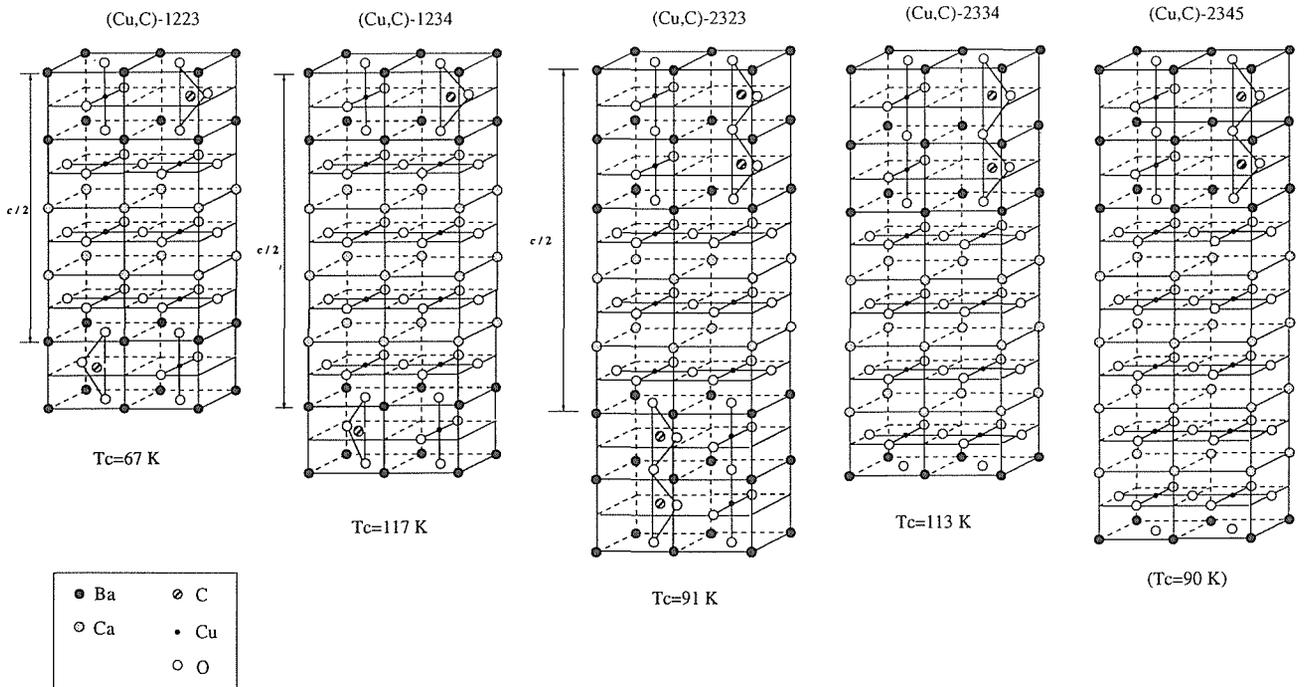


Fig.4. 2. Crystal structures of $(\text{Cu,C})-m(m+1)(n-1)n$.

して直線的に変化している。c軸長について見ると、m=2系列はm=1系列よりも上方に位置していることが分かる。これは、m=2系列が原子半径の大きなBaを単位格子あたりより多く含んでいるためであると考えられる。一方、a軸長は興味深い変化を示している。す

なわち、m=1系列ではkとともに減少するがm=2系列では逆に増大するのである。今のところ、この理由ははっきりしていない。

m=1系列のc軸長を見ると、これらの化合物が比較的二次元性の小さな結晶構造を有していることが分かる。これは、m=1系列の化合物が、臨界電流密度(J_c)、不可逆磁界に関して優れた特性を持っていることを予感させるものである。実際、金材技研、熊倉らによる一連の研究^{8,9)}で、(Cu,C)系の優れた J_c 、不可逆磁界特性が明らかにされた。

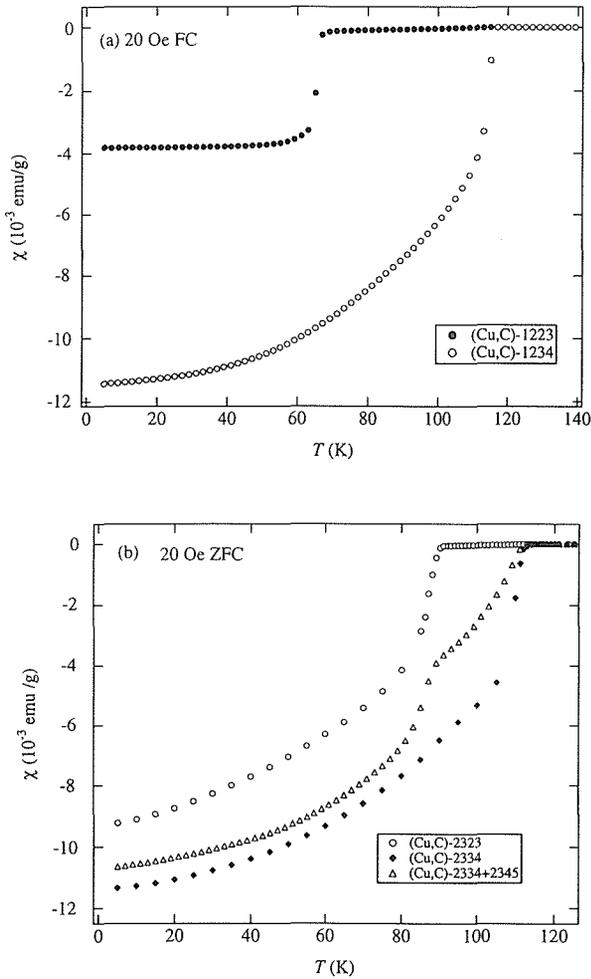


Fig.4. 3. DC magnetic susceptibility data of (Cu, C)-12(n-1)n (a) and (Cu,C)-23(n-1)n (b).

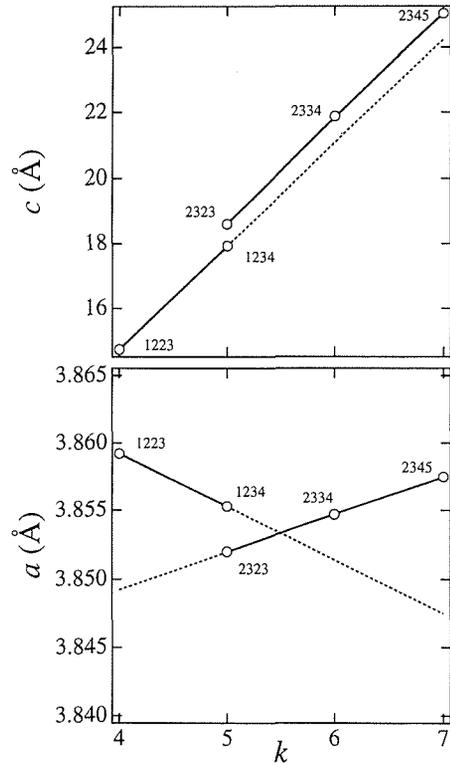


Fig.4. 4. The variation of the lattice constants of the tetragonal subcell as functions of k, the sum of numbers of (Cu,C) and Cu planes in a unit formula.

Table 4. 2. Results of chemical analysis for (Cu, C)-m(m+1)(n-1)n.

Compound	atomic ratio			
	Cu / (Ba+Ca)		Ba / Ca	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
(Cu,C)-1223	0.89±0.02	0.88	0.90±0.07	1.00
(Cu,C)-1234	0.89±0.03	0.90	0.51±0.05	0.67
(Cu,C)-2323	0.782±0.008	0.80	0.99±0.003	1.50
(Cu,C)-2334	0.828±0.002	0.833	0.62±0.01	1.00
(Cu,C)-2345	0.856±0.003	0.857	0.54±0.01	0.75

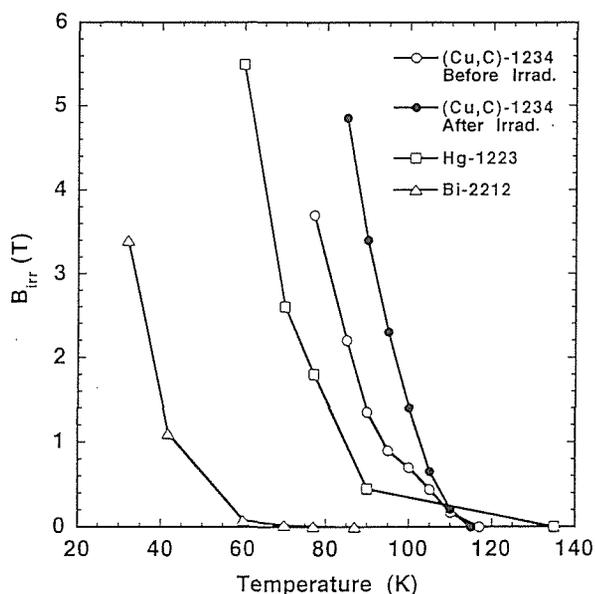


Fig.4.5. Enhancement of irreversibility field B_{irr} (T) for (Cu,C)-1234 by the neutron irradiation. For comparison, data of sintered Hg-1223 and textured Bi-2212 are also shown in the figure.

図4.5は(Cu,C)-1234の不可逆磁界をBi-2212、Hg-1223のそれと比較したものである。この図から、(Cu,C)系がBi系はもちろんHg系をもしのぐような高い不可逆磁界を示すことが分かる。同様の結果が(Cu,C)-1223についても得られており⁸⁾、 $m=1$ 系列が比較的二次元性の小さい電子構造を有していることが示唆される^{8,9)}。一方、 $m=2$ の系列の不可逆磁界は $m=1$ 系列より小さく⁹⁾、これも、(Cu,C)面を一枚追加することにより二次元性が増大した結果として理解できる。

(Cu,C)-1234の磁場下での J_c はそれほど大きくない^{8,9)}。これは、磁束のピン止め点となる欠陥がこの試料中にあまり多く存在していないことを意味している。よって、何らかの方法で試料中に構造欠陥を導入できれば J_c 値の向上が期待される。欠陥導入の手段としては、中性子や高エネルギーイオンの照射の有効性がかねてより報告されており¹⁰⁻¹⁵⁾、(Cu,C)-1234についても原研、岡安らによって中性子照射実験がおこなわれた⁹⁾。

実際に(Cu,C)-1234試料に中性子照射を施すと J_c 、不可逆磁界の両面において大幅な改善が見られる。図4.6は77Kにおける中性子照射前後の磁化曲線であるが、これより、Beanモデルを用いて1Tにおける粒内の J_c を計算すると、照射前は 7×10^3 A/cm²であった J_c が照射後には約2桁増大し、 6×10^5 A/cm²に達している。この値は77K、1Tにおける最高値の一つとして数えられるものである。

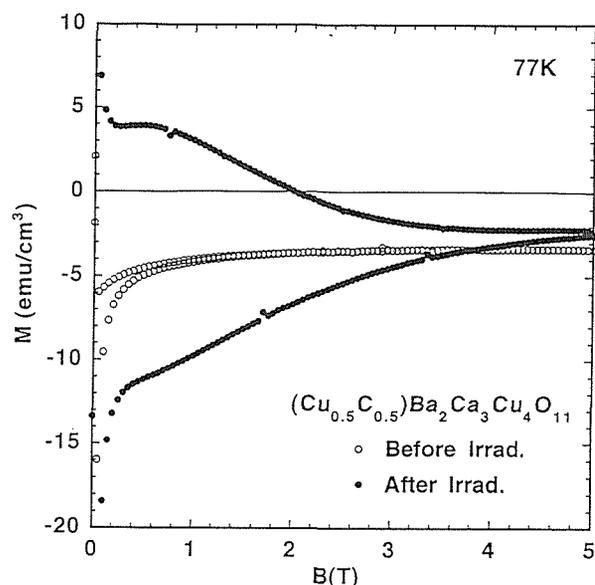


Fig.4.6. Magnetic hysteresis curves at 77K before and after neutron irradiation for (Cu,C)-1234 polycrystal.

上の結果から見ても、中性子照射がピン止め点の導入に有効であることは明らかである。しかし、今のところどのような欠陥が試料中に形成されているのかは定かでない。この点は今後の課題として残されている。

4. 1. 2 (Cu,P)-12(n-1)n系¹⁶⁾

5~6GPaの高圧下では、(Cu,C)-12(n-1)nと同様なシリーズが、X=Pについても合成できる。その一般式は、 $(Cu_{0.5}P_{0.5})Sr_2(Ca,Y)_{n-1}Cu_nO_n$ であり、 $n=3\sim 6$ の相の存在が確認されている。 $n=3, 4$ の相はかなり高い酸素分圧下でのみ安定化する相であるが、Caの一部をYで置換することで、平衡酸素分圧を下げるのが可能である。実際、 $(Cu_{0.5}P_{0.5})Sr_2(Ca_{1.8}Y_{0.2})Cu_3O_{9.45}$ の出発組成から、(Cu,P)-1223を主成分とする高圧試料が得られた。Y量を減少させて、 $(Cu_{0.5}P_{0.5})Sr_2(Ca_{1.9}Y_{0.1})Cu_3O_{9.3}$ を出発組成とすると、(Cu,P)-1223ではなく、(Cu,P)-1234相を主成分とする試料が得られる。一方、Yを含まない試料からは、より、高次の $n=5\sim 6$ の相が得られる。ただし、こうした高次相では積層欠陥がしばしば観測される。図4.7には単純な正方格子を取った時の(Cu,P)-12(n-1)nの格子常数を n に対してプロットしてある。 c 軸長は n に対して直線的に増大し、その傾き、 3.24 \AA は CuO_2 -Ca複合面の厚みに相当する。 a 軸長は最初大幅に増大するが、 n が大きくなるとほぼ一定値を取るようになる。

電子顕微鏡観察によると、ブロック層内の(Cu,P)面では、CuとPが a 軸方向にCu-P-Cu-P...と交互に規則配

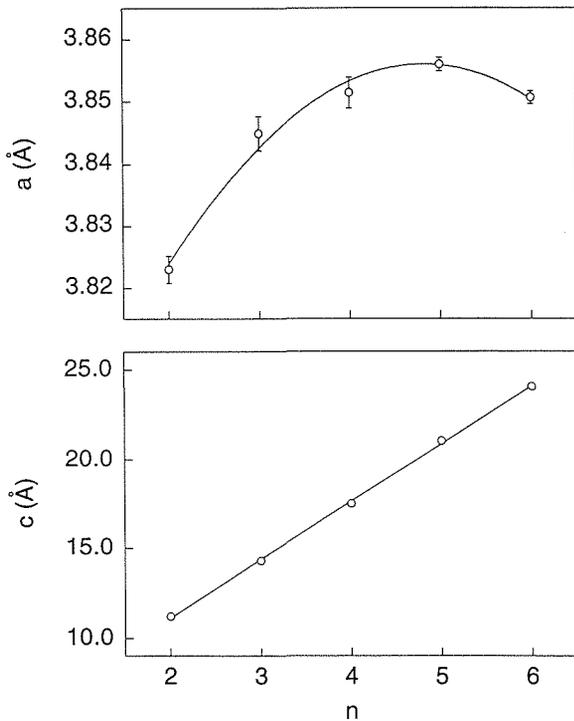


Fig.4.7. Lattice parameters of $(\text{Cu,P})-12(n-1)n$ as a function of n .

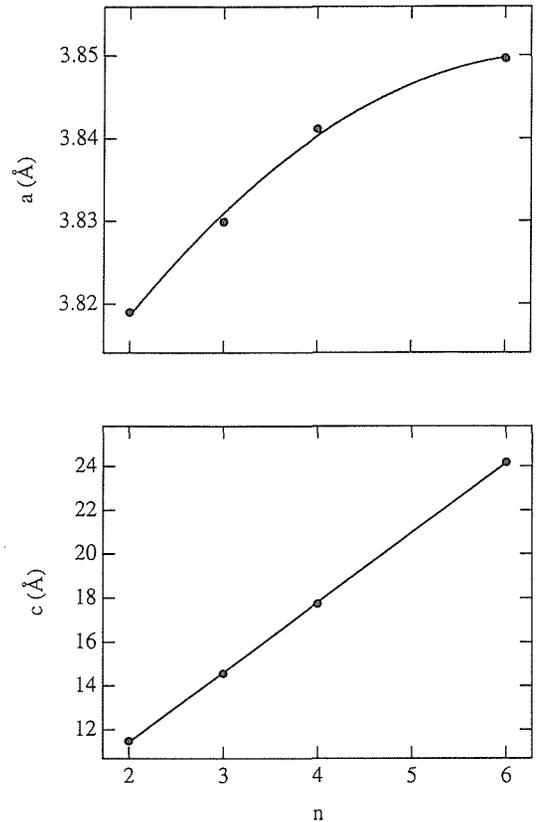


Fig.4.8. Lattice parameters of $(\text{Cu,Ge})-12(n-1)n$ as a function of n .

列をしている。単純な正方格子 a,b,c に対して、 $a_s=2a$ の超構造が実現しているのである。またその並びの位相は、隣り合う (Cu,P) 面で逆転することから、 c 軸方向にも2倍周期が観測される。すなわち、 $(\text{Cu,P})-12(n-1)n$ 系は $(\text{Cu,C})-12(n-1)n$ 系と全く同じ超構造、 $a_s=2a$ 、 $b_s=b$ 、 $c_s=2c$ を持っている。

合成された $(\text{Cu,P})-12(n-1)n$ 相はすべて超伝導を示した。その T_c は Y 量、酸素量等で変化するが、 $n=3$ で $80\sim 64\text{K}$ 、 $n=4$ で $112\sim 70\text{K}$ 、 $n=5,6$ で $\sim 80\text{K}$ であった。

4. 1. 3 $(\text{Cu,Ge})-12(n-1)n$ 系¹⁷⁻¹⁸⁾

高圧下では炭酸基、リン酸基等の酸素酸基が超伝導体のブロック層を占めることができることから、ゲルマニウム酸基の導入を試みた。その結果、 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_n\text{O}_y$ で示される超伝導体系列を発見した。この系列は、 $(\text{Cu,Ge})-12(n-1)n$ に他ならず、 (Cu,C) や (Cu,P) と基本的には同型である。現在までに、 $n=3,4,6$ の相が得られている。不思議なことに、 $n=5$ の相は見つかっていない。図4.8は正方格子の格子常数の n に対するプロットであるが、 (Cu,P) の時と同様な傾向が見られる。

相の安定性は z,x,y に依存して複雑であるが、一般的傾向として出発原料の Ge 量、 Y 量、過剰酸素量が小さいとき、 n が大きな相が、逆の時 n が小さな相が得られ

る。例えば、 $(\text{Cu}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_3\text{O}_{9.3}$ の出発組成からは $(\text{Cu,Ge})-1223$ のほぼ単一相が得られるのに対して、 $(\text{Cu}_{0.7}\text{Ge}_{0.3})\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.9}\text{Y}_{0.1}\text{Cu}_4\text{O}_{11.1}$ 、 $(\text{Cu}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10.85}$ からは、それぞれ、1234および1256相を主成分とする試料が得られる。 $(\text{Cu,Ge})-12(n-1)n$ の T_c は、 z,x,y に依存するが、その最高値は、 $n=3,4,6$ についてそれぞれ、90, 89, 78Kであった。

(Cu,C) 、 (Cu,P) と比較して、 (Cu,Ge) 系の大きな特徴は、ブロック層中の (Cu,Ge) 面で Cu と Ge が無秩序に配列していることである。このことは、電子線回折実験によって確認されている。また、 $z=0.5$ の出発組成からは良い試料が得られず、 $z<0.5$ であることも無秩序配列を支持している。

4. 2 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}\text{X}_2$ ($X=\text{O}, \text{F}$)系超伝導体の高圧合成

4. 2. 1 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 系¹⁹⁾

高圧安定型超伝導体 $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}$ (以下 $02(n-1)n$ 系と記す)は、1993年に広井²⁰⁾、安達²¹⁻²²⁾らによって発見された。この系の結晶構造はペロブスカイト類縁シリーズで、例えば $n=1$ が La_2CuO_4 と同じ K_2NiF_4 構造、 $n=2$ が $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ の2126構造である。これらは構造としては新しくないが、3価である La のサイトが全て2

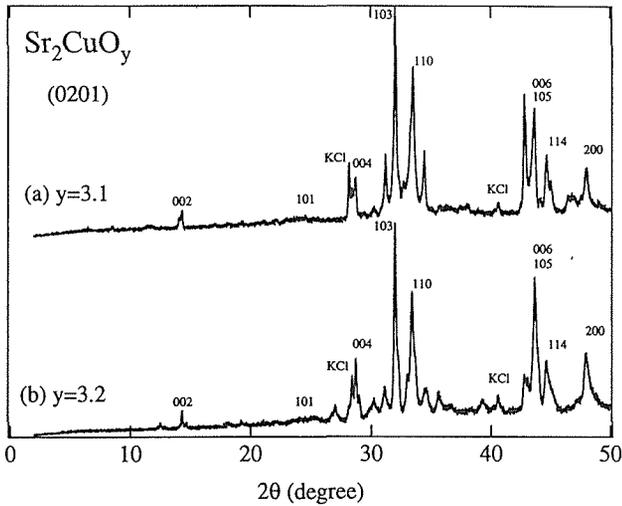


Fig.4. 9. Powder X-ray patterns of the samples having the nominal compositions, $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.1}$ (a) and $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3.2}$ (b). Indexes are given based on the tetragonal cells with $a=3.788(2)$, $c=12.434(8)$ Å (a) and $a=3.791(2)$, $c=12.425(7)$ Å (b).

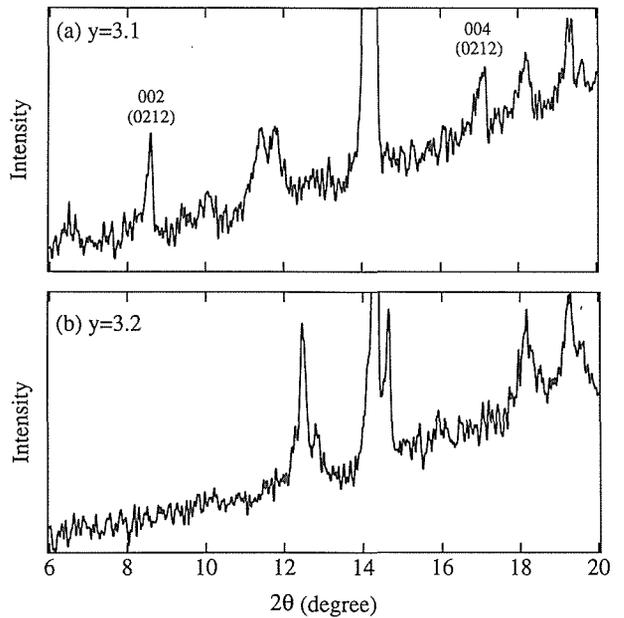


Fig.4. 11. Enlargement of the X-ray patterns in Fig. 4.9 for a lower 2θ range.

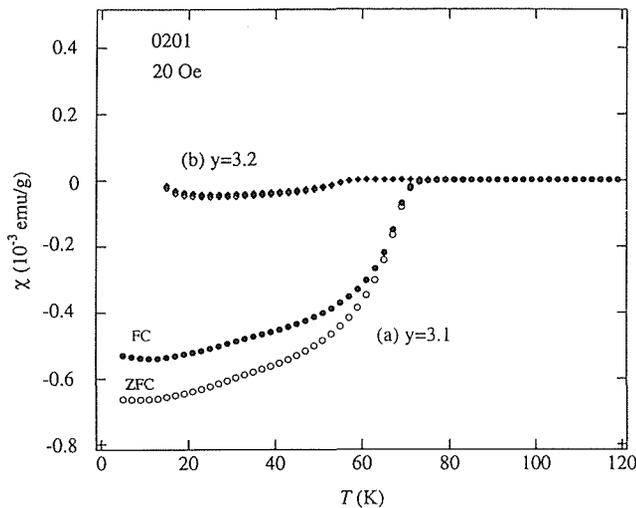


Fig.4. 10. DC magnetic susceptibility data of samples corresponding to Figs.4. 9(a) and (b).

価のアルカリ土類金属(Sr,Ca)に置き換わるため、高濃度のホールが導入されることになる。ただし、酸素欠損の導入も同時に予想されるため、実際はそう簡単ではない。ともかく、アルカリ土類と銅のみを含む酸化物系超伝導体という点で大変興味深い系であるが、高圧安定相ということもあって良質の試料を合成するのが非常に難しく、超伝導特性に関する詳しい研究はほとんど進展していない。実際、これまでに $n=1\sim 4$ の各相の存在が報告され、また、 $n=1, 2$ でそれぞれ $T_c=70\text{K}$, 100K を示すという報告²⁰⁾はあるものの、それらの物質が超伝導相であるかどうかも含め、依然として不明な点が多い系であった。

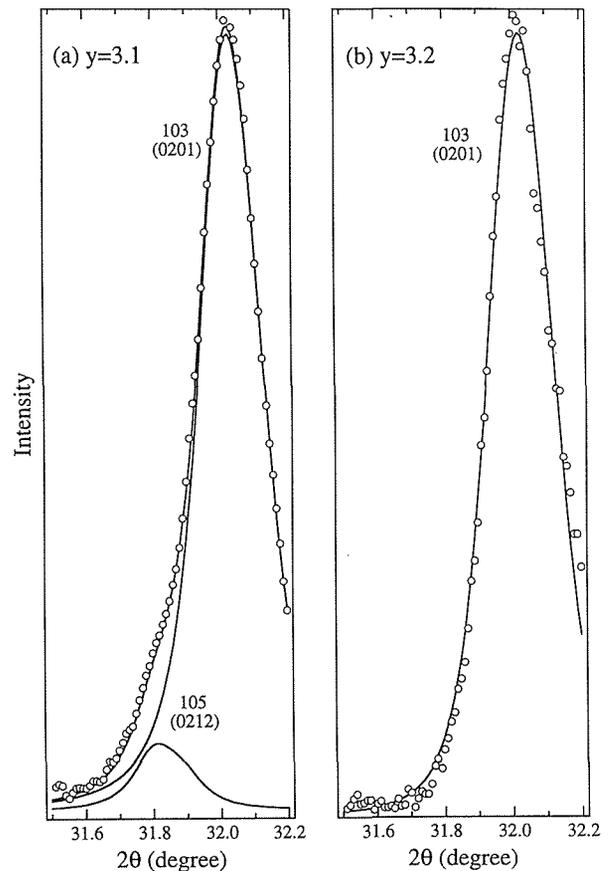


Fig.4. 12. Profile fitting of X-ray diffraction data in Fig.4. 9 near $2\theta=32^\circ$.

この系で最も関心のあるところは、 $n=1$ 相である $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+n}$ が果たして本当に超伝導体であるのかという点である。というのは、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+n}$ の結晶構造を中性リートベルト法により解析した結果、この化合物では

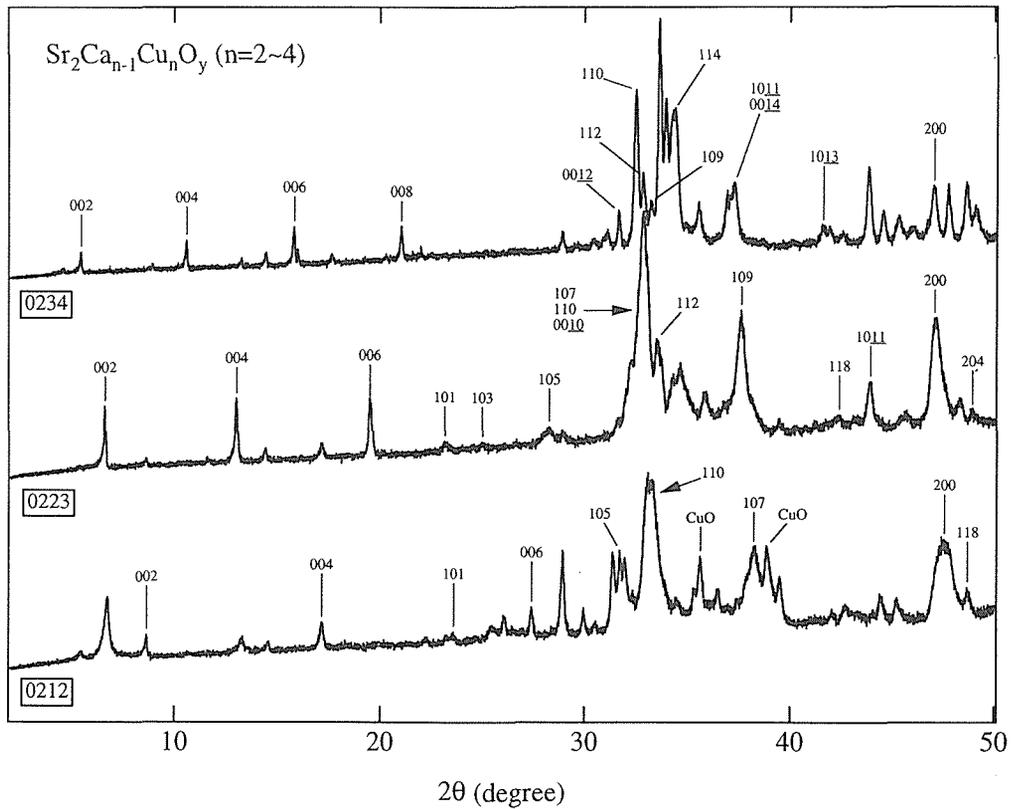


Fig.4. 13. Powder X-ray patterns of the O2(n-1)n (n=2~4) samples. Indexes are given based on the tetragonal cells with $a=3.821(4)$, $c=20.74(6)$ Å (0212), $a=3.863(1)$, $c=27.22(2)$ Å (0223) and $a=3.901(3)$, $c=33.82(2)$ Å (0234).

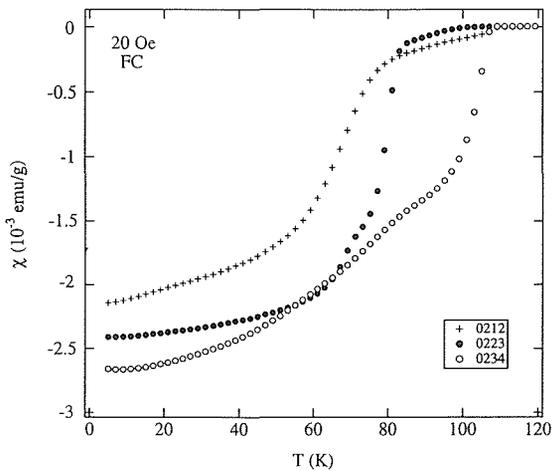


Fig.4. 14. DC magnetic susceptibility data of the O2(n-1)n (n=2~4) samples.

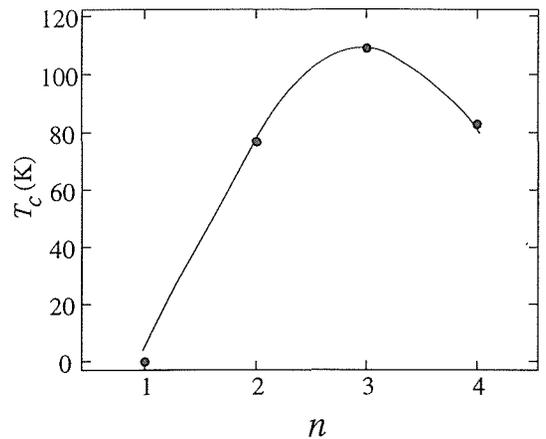


Fig.4. 15. The variation of the T_c (onset) of the O2(n-1)n phases as a function of n.

“CuO₂”面内の酸素原子の約半分が欠損していることが明らかになったからである²³⁾。言うまでもないが、銅酸化物超伝導体の場合、本質的に超伝導の発現に関わっているのはCuO₂面であり、この面が不完全な状態では超伝導は発現しないと考えられている。よって、そのCuO₂面の酸素が欠損している状態で超伝導が起こっているという広井らの報告²⁰⁾は大いに疑問の残るところである。

我々はこの系の詳しい超伝導特性を明らかにするために各相の単一相試料の合成を目指したが、実際に実験を始めてみると、生成物が酸素量・合成圧力・反応温度などの因子のわずかな違いによっても大きく異なってしまうことが明らかになってきた。結果的には、5~6GPa, 900~1300℃という幅広い条件下で数多くの実験を実行したにもかかわらず単一相の合成には至らなかった。しかし、各相を主相として含むバル

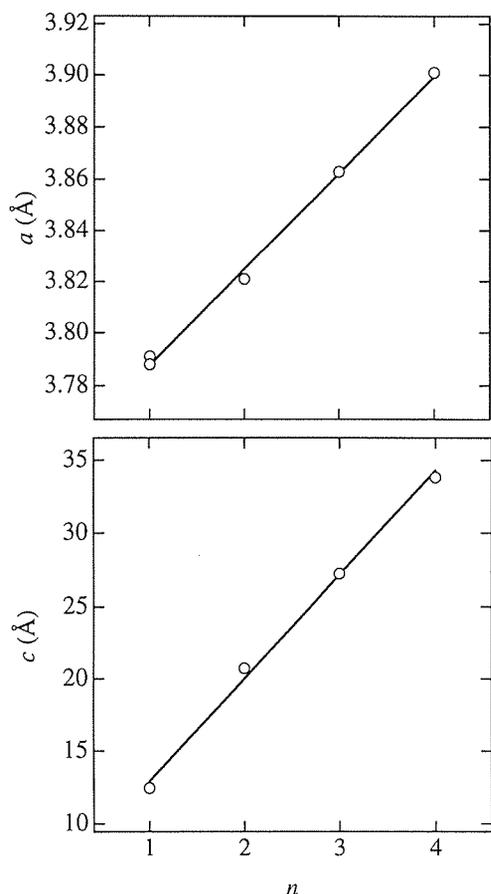


Fig.4.16. The variation of the lattice constants of the $O2(n-1)n$ phases as functions of n .

ク試料の合成には成功し、またそれぞれの試料の超伝導特性を比較検討することにより、この系の CuO_2 面の枚数と T_c との相関を明らかにすることができた¹⁹⁾。

図4.9に広井らの報告したものと同一の条件で合成した、酸素量の異なる Sr_2CuO_3 試料のX線回折パターンを示す。両者とも主なピークは0201相として指数付けされ、格子常数もほぼ一致しているが、図4.10に示す直流磁化率のデータを比べると、 $y=3.1$ の試料では70K付近に超伝導転移が観察されるのに対して、 $y=3.2$ の試料ではそれがほとんど観察されていない。また、 $y=3.1$ の試料に見られる超伝導転移も体積分率としては微量で、これが主相のものであるかは疑わしいところである。

図4.9のX線パターンを注意深く観察してみると、図4.11,4.12に示すように超伝導転移を示した $y=3.1$ の試料には、不純物として微量の0212相が含まれていることが分かる。後で述べるが、Caを含む0212相で77Kの超伝導転移が観察されているので、0201相の構造解析の結果²³⁾とあわせて考えると、0201相は超伝導相ではなく、観察された70K付近の超伝導転移の原因は不純物として含まれていた0212相によるものと考えられる

が妥当である。

より詳しく検討するために、我々は0212相を始め他の各相の単相試料の合成を試みたが、良質のものを得るのは非常に困難であった。図4.13に、 $n=2\sim 4$ 各相のこれまでに得られた試料の最良のX線回折パターンを示す。どの試料も混相で多くの未同定ピークを含んでいるが、いくつかの強い回折線はそれぞれの相で指数付けされる。この図より各相ともバルク試料としては合成されていることが分かる。とりわけ0223相は他相に比べるとかなり良質である。

$n=2\sim 4$ 各相の直流磁化率のデータを図4.14に示す。0223相はほとんど単一ステップの超伝導転移を示し、 T_c は109Kである。一方、0212相、0234相は各々不純物に含まれる0223相の T_c が見られるものの、メインの転移温度はそれぞれ77K、83Kである。図4.15に $O2(n-1)n$ 系の n と T_c の関係をまとめておく。

広井らは、0201相とCaを含まない0212相はそれぞれ $T_c=70K$ 、 $100K$ の超伝導体であると報告したが²⁰⁾、これらの値は、今回我々が報告した0212、0223各相の T_c と極めて近い値である。我々の実験によって得られた試料が全て混相であることから考えると、彼らの報告は、それぞれの試料中に微量含まれていた $n=2, 3$ 相の T_c を $n=1, 2$ の T_c として誤って観察したものと思われる。

$O2(n-1)n$ 系の n に対する格子常数の変化を図4.16に示す。 a 、 c 軸長の変化とも、 n に対して非常によい直線性を示している。 c 軸長は n に対しておよそ 6.4Å の勾配で単調に増加しており、これは n に対する無限層レイヤーのCa-CuO₂面の増加分に対応している。一方、 a 軸長の n に対する変化幅は $\sim 0.4\text{Å}$ であり、通常の超伝導体で観察されるものと比べると極めて大きい。

4. 2. 2 $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+5}F_{2+y}$ 系²⁴⁾

$Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_3$ 系超伝導体の頂点酸素をハロゲン元素のフッ素で置換した構造を持つ超伝導体 $Sr_2CuO_2F_{2+y}$ は1994年に初めて報告された²⁵⁾。これは母物質である常圧相 Sr_2CuO_3 を常圧下フッ素気流中で処理することにより得られたもので、 $T_c=46K$ の超伝導体である。その後いくつかのグループにより同様の結果²⁶⁻²⁷⁾が報告されているが、試料の磁化率データから見積もられた体積分率は小さく、転移もかなりブロードである。

結晶構造は先に述べた $O2(n-1)n$ -系の Sr_2CuO_3 と同様の K_2NiF_4 型であるが、2枚のSrO面の酸素がフッ素に置換され、さらに面間の原子間位置に過剰のフッ素原子が挿入されている。この過剰フッ素の導入により

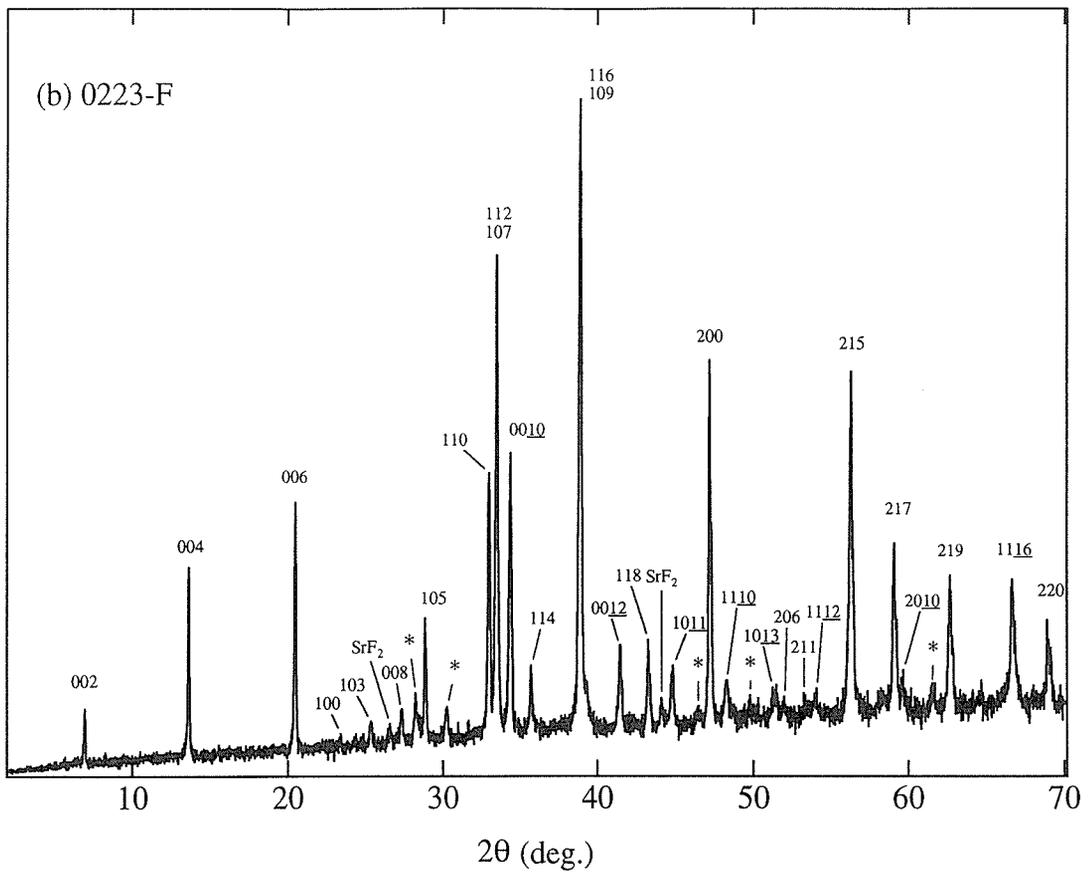
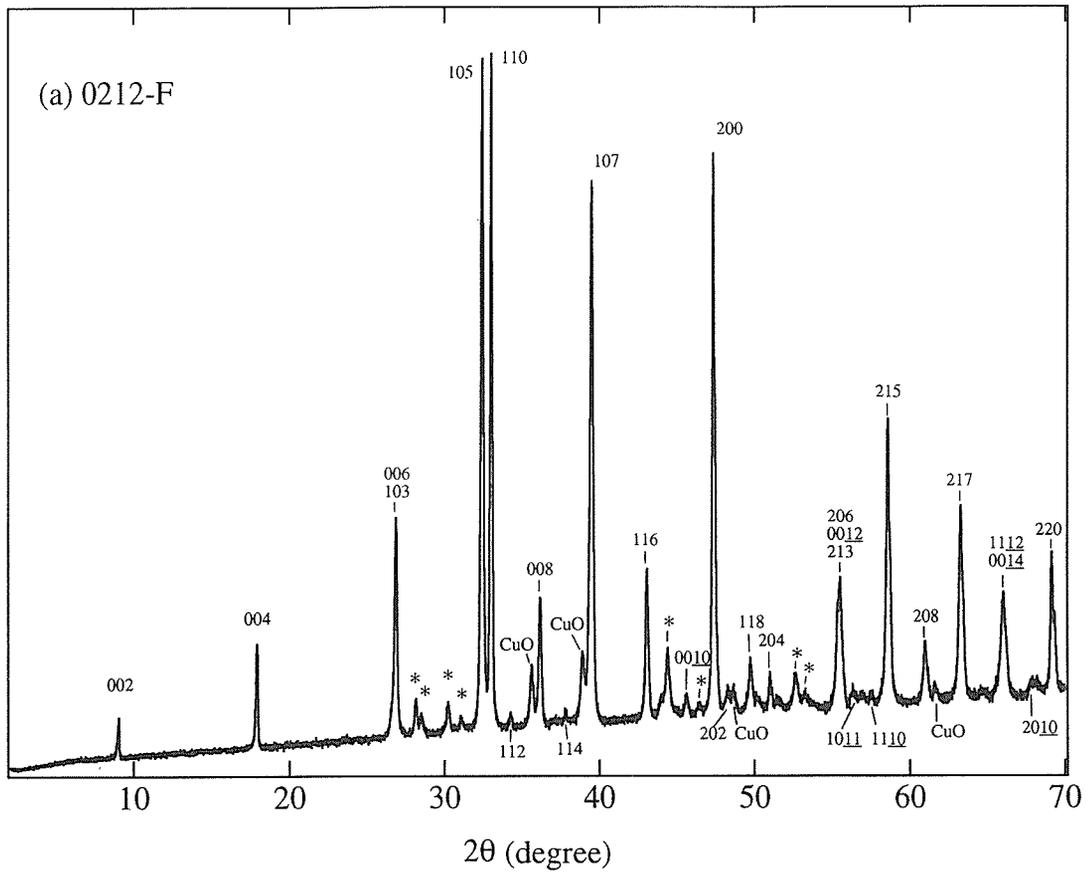


Fig.4. 17. Powder X-ray patterns of 0212-F (a) and 0223-F (b). Peaks due to unknown impurity phases are labeled by "*". Indexes are given based on the tetragonal cells with $a=3.843(1)$, $c=19.88(1)$ Å (a) and $a=3.840(1)$, $c=26.17(1)$ Å (b).

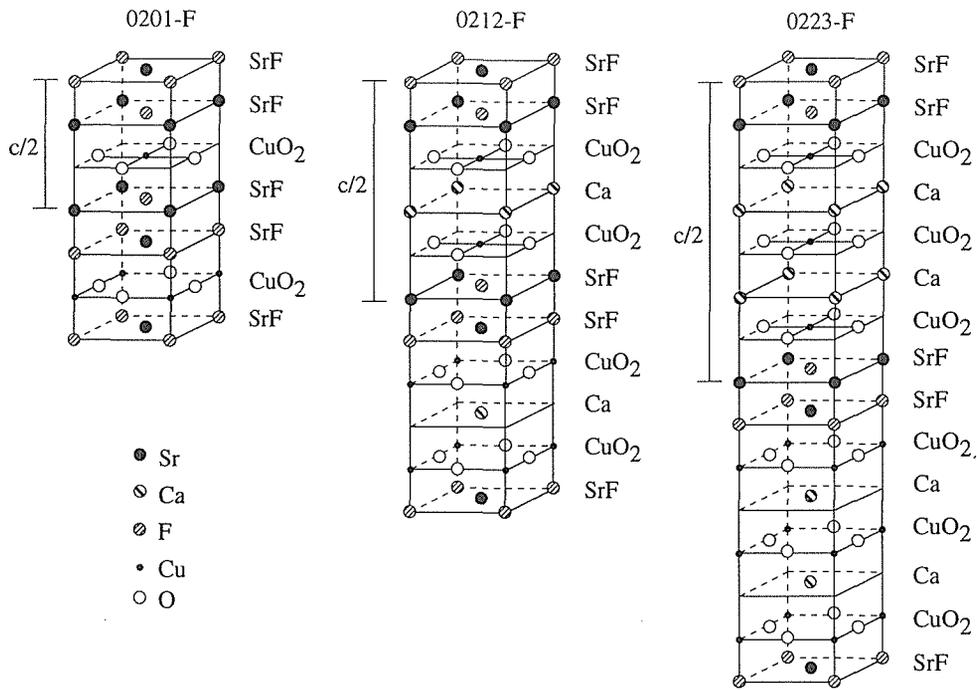


Fig.4. 18. Crystal structures of $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+6}F_{2y}$ ($n=1\sim 3$).

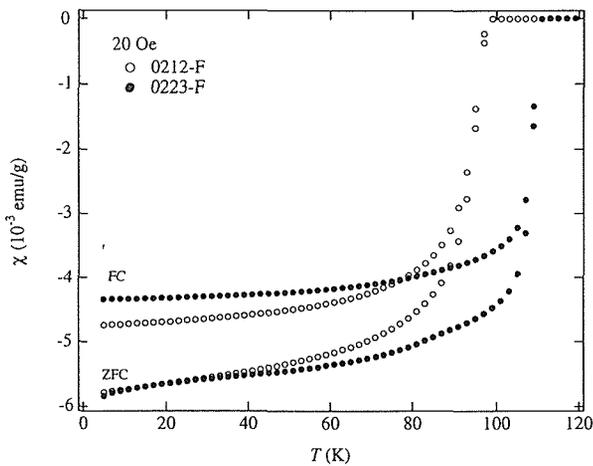


Fig.4. 19. DC magnetic susceptibility data of 0212-F and 0223-F.

ホールが形成され超伝導が発現していると考えられている。

構造的に見れば、いわゆる頂点酸素の位置がフッ素原子によって完全に占められているので、 $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ 系に比べてより安定であると考えられる。 $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ 系では $n=1\sim 4$ 相が高压下で合成できていることから見て、この系でも高压下ではさらに高次の化合物が合成できる可能性が高いことは容易に想像がつくことである。我々は、5.5GPa、1250℃の条件下でこの系の物質探索実験をおこない、ホモログスシリーズ $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+6}F_{2y}$ (以下、02(n-1)n-F系と表記する)に属する新超伝導体 $Sr_2CaCu_2O_4F_2$ 、 $Sr_2Ca_2Cu_3O_6F_2$ の合成に成功した²⁴⁾。

図4. 17に $Sr_2CaCu_2O_{4+δ}F_{2±y}$ と $Sr_2Ca_2Cu_3O_{6+δ}F_{2±y}$ の粉末X線回折パターンを示す。多少の未同定ピークを含むもののどちらもほぼ単一相であり、格子常数はそれぞれ、 $a=3.843(1)$ 、 $c=19.88(1)$ Å、 $a=3.840(1)$ 、 $c=26.17(1)$ Åである。c軸長を02(n-1)n系と比較してみると、02(n-1)n系の20.74 Å ($n=2$)、27.22 Å ($n=3$)に対し、02(n-1)n-F系では19.88 Å ($n=2$)、26.17 Å ($n=3$)となっており、02(n-1)n-F系では1 Å程度縮んでいることが分かる。これは、頂点酸素が原子半径の小さいフッ素原子に置換されていることを示している。

図4. 18に粉末X線回折、電子顕微鏡観察によって得られた02(n-1)n-F系の結晶構造を示す。2枚のSrF面がブロック層を構成し、その間をCa-CuO₂の無限層ユニットが満たしている。基本的には02(n-1)n系と全く同様の構造で、単にブロック層内の酸素原子がフッ素原子に置き換わっているだけである。

図4. 19の直流磁化率のデータを見ると、超伝導転移が非常にシャープであることが分かる。これは02(n-1)n-F系の結晶構造の安定性を反映したものと考えられる。 T_c は0212-Fで99K、0223-Fで111Kであり、他のハロゲン系超伝導体²⁸⁻³⁰⁾に比べると非常に高い。特に0223-F相の111Kは、前述のハロゲン元素を含まない0223相の T_c とほとんど同じである。これは、CuO₂面の構造とキャリア濃度が T_c を決定する重要な要因であり、ブロック層は単にキャリアの供給源としての役割のみを担っていることを示唆している。

02(n-1)n-F系では、キャリアを導入する手段とし

て過剰酸素・過剰フッ素の2種類が考えられるが、上の話に従えば $02(n-1)n$ -F系の T_c はキャリアの供給源によらず、ある適当なキャリア濃度で最大となるはずである。我々は実際に、過剰酸素と過剰フッ素の量をいろいろに変えた試料を合成し、それぞれについて超伝導特性を比較検討した。 0212 -F相については、 $Sr_2CaCu_2O_{4+\delta}F_{2y}$ ($0 \leq \delta \leq 1.0, y=0$)と $Sr_2CaCu_2O_{4+\delta}F_{2y}$ ($-0.1 \leq \delta \leq 0.8, y=0.4$)の2種類の試料について検討した結果、 T_c の最大値(99K)は、前者では $\delta=0.6$ 、後者では $\delta=0.3$ で得られた。つまりどちらの場合もほぼ $2\delta+y=1.1$ のときに得られたことになる。一方、 0223 -F相については、 $Sr_2Ca_2Cu_3O_{6+\delta}F_{2y}$ ($0 \leq \delta \leq 0.9, y=0$)と $Sr_2Ca_2Cu_3O_{6+\delta}F_{2y}$ ($0 \leq \delta \leq 0.2, 0 \leq y \leq 1.2$)の2種類を合成した。 T_c の最大値(111K)は、前者では $\delta=0.8$ 、後者で $\delta=0.2, y=1.2$ のときに得られた。これらの場合も、過剰酸素・過剰フッ素の量比によらず $2\delta+y=1.6$ 付近で最大の T_c が得られている。つまり $02(n-1)n$ -F系では、 T_c がキャリアの絶対量によって支配され、ブロック層の構造やキャリアの供給源とは直接的な相関がないことになる。これと同様の結果が、IIIb族元素をブロック層内に含む高圧安定型超伝導体についても得られている³¹⁾。

4. 3 (Sr,Ca)₁₄Cu₂₄O_{41+δ}の結晶構造と超伝導

最近、スピラダー系と呼ばれる物質群が高温超伝導体関連物質の新顔として注目を浴びている。ここで言うスピラダー系とはスピン1/2反強磁性ハイゼンベルグ鎖を横方向に並べた構造を持つ梯子型の化合物であり、構造面から言えば、従来からよく知られているハイゼンベルグ型反強磁性一次元鎖と高温超伝導体の伝導の舞台である反強磁性二次元面との中間に位置する。しかし、物理的には、その基底状態は両者を連続的に繋ぐものではなく、鎖の本数が偶数か奇数かによって大きく異なる。興味あるのは鎖の本数が偶数本の時、その場合には、短距離スピン相関のためにスピン一重項状態が基底状態として安定になり、磁気励起に有限のエネルギーを必要とするスピンギャップを持つ。これは最初理論的に予想され、その後、実験的にも確認された³²⁾。さらに興味深いことに、偶数本足のスピラダー系に正孔を注入するとスピン一重項相関は生き残ってd波対称超伝導あるいは電荷密度波が出現することが理論的に予言されており、その実験的検証を図るべく、種々の偶数鎖スピラダー系への正孔注入が試みられてきた。そして、昨年、2本足の梯子格子を有する $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41+\delta}$ において始めて超伝導

(高圧誘起)が見いだされ脚光を浴びている³³⁾。従来の高温超伝導体が CuO_2 面という反強磁性二次元面を伝導の舞台にしていたのに対し、この $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41+\delta}$ 系は CuO_3 面を持たない初めての銅酸化物超伝導体である。したがって、高温超伝導の発現機構解明への糸口としては勿論のこと、材料探索面においても新たな切り口を提案するものとして期待されている。

我々は、 $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41+\delta}$ において超伝導が起こる高圧下でのデータを重要視し、超伝導発現機構解明に資する知見を得るため結晶学的あるいは物性的側面からの解析を行った。

4. 3. 1 合成

$Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41+\delta}$ の合成において、通常雰囲気中での固溶限界は $x \sim 9$ 付近であるが、高圧酸素雰囲気中ではCaの高濃度置換が可能である。実験ではHIP装置(熱間等方圧装置)を用い $Ar+20\%O_2$ ガス $2,000kgf/cm^2$ 雰囲気中 $1,200^\circ C$ で熱処理することにより $x=13.6$ までの単一相(多結晶)試料が合成可能であることが判明した。

4. 3. 2 結晶構造

$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41+\delta}$ は複合結晶である。すなわち $[(Sr,Cu)_2Cu_2O_3]$ と $[CuO_2]$ 単位の副格子がa, b軸を共通として入れこになっており、c軸方向には不整合周期(近似的には10:7の格子定数比)を持っている。結晶構造は $[Cu_2O_3]$, $[(Sr,Ca)]$, $[CuO_2]$ の各面が積層したものであると考えられる(図4.20)。(2本足の)梯子格子は Cu_2O_3 面内にあり、梯子内のCu-O結合角は約 180° で強力な反強磁性結合($J > 1000K$)が達成されている。梯子間のCu-O結合角は約 90° で弱い磁氣的相互作用が存在

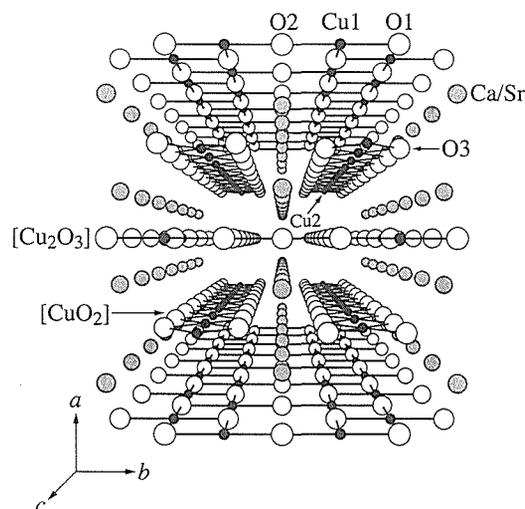


Fig.4.20. Crystal structure of $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41+\delta}$ ³⁵⁾.

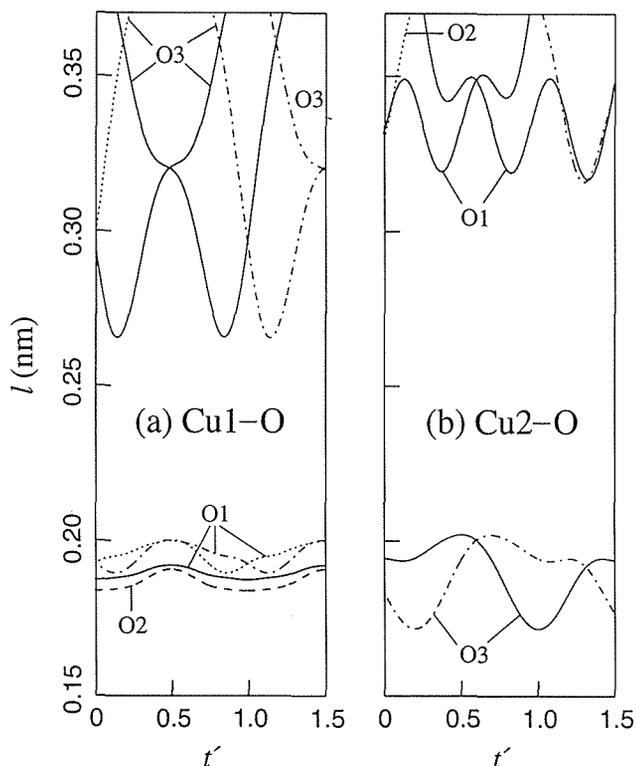


Fig.4.21. Cu-O interatomic distances in $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41+\delta}$ plotted against the four-dimensional coordinate, t' , around Cu1 in the ladder (a), and Cu2 in the 1-D chain (b). The O1, O2, and O3 indicate oxygen atoms along the leg-direction in the ladder, along the rung-direction in the ladder, and in the 1-D chain, respectively³⁵⁾.

するが、その原子配列上スピンはフラストレートして、梯子内のスピン相関の強さに比べると梯子間のスピン相関は無視できると考えられている。一方、 CuO_2 ユニットは $90^\circ Cu-O$ 結合を通じて一次元鎖を構成している。

本系の結晶構造はCa低濃度側試料については整合相近似で解析されていたが、今回、我々は超伝導を示すCa高濃度試料 $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41+\delta}$ の結晶構造を中性子線およびX線回折データと変調構造解析プログラムPREMOS³⁴⁾を用いて明らかにした³⁵⁾。図4.21にラダー面内のCu1原子および一次元鎖面内のCu2原子から見た周辺O原子の距離を4次元座標 t' の関数として示す。O1, O2, O3はそれぞれラダー面内の足方向の酸素、横木方向の酸素、一次元鎖面内の酸素を示す。ラダー、一次元鎖ともに面内ではCu-O結合がかなり変調していることがわかる。Ca非置換試料の場合にはこれほどの変調はなく、特にラダー面内のCu-O長は全ての位置でほぼ均一である。Ca置換量を増加させるとラ

ダー・一次元鎖面間距離が著しく減少するので、この面内の変調の増強はお互いに不整合な副格子間の相互作用が強まった結果であると解釈できる。ここで特に重要なのは面間距離が縮まった結果としてラダー面内のCu1原子と一次元鎖面内のO3原子が局部的に著しく接近することである。最短で約 2.7 \AA のCu1-O3距離が期待され(Ca非置換試料の場合は約 3.2 \AA)、これは高温超伝導体のCu-頂点酸素間距離に匹敵する。つまり、ラダー面内Cuでは局部的に5配位のピラミッド構造が形成されていることになる。一方、一次元鎖面内のCu2原子とラダー面内のO2, O3原子間距離は最短でも約 3.2 \AA であり、Cu2原子が5配位に結合しているとは考えられない。

$(Sr,Ca)_nCu_{2n}O_{4n}$ のCuの平均価数は+2.25である。すなわち正孔は既に内部に存在することになる。面間の相互作用が弱い場合、この正孔の大部分はより電気陰性

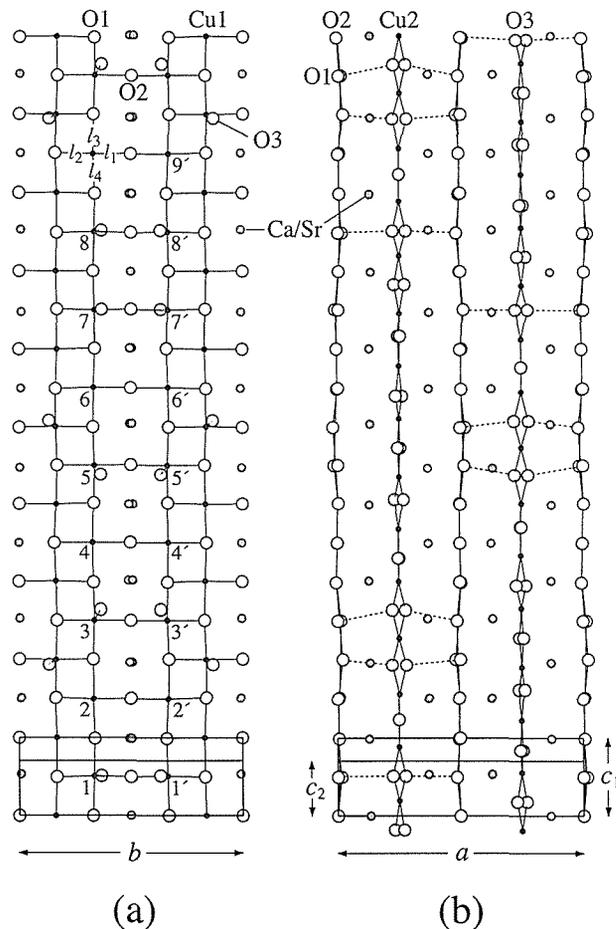


Fig.4.22 Arrangements of the atoms on the ladder and within its $\pm 2.82 \text{ \AA}$ along the inter-layer direction (a), and the side view of the modulated structure along the rung direction (b). The broken lines indicate Cu-O bonds between the ladder and 1-D chains³⁵⁾.

度の高い一次元鎖サイト上に存在すると考えられる。ただし一次元鎖内は 90° Cu-O結合であるため、電荷移行積分 t 値が小さく、正孔はほとんど局在状態にある。一方、Ca置換が進み、面間相互作用が大きくなると、一次元鎖内の正孔の一部は頂点酸素を介してラダー面内に流れ込むことが考えられる(セルフドープ)。事実、5配位ピラミッド構造を持つCu1周辺の-O1, -O3原子間距離は周囲に比べ短くなる傾向がある。これはラダー面内Cu-Oの反結合軌道に正孔が存在することを示唆している。Ca置換により電気抵抗は減少するので、伝導は t 値の大きいラダー面で起こっていると考えられる。図4.22にラダー面内の原子配置と面の上下 2.82\AA 以内に存在する一次元鎖面内酸素の原子配置、および横木方向から見た原子配置を示す。図内の破線はラダー面内Cu1と一次元鎖面内Oの結合を意味する。副格子間の不整合性のため c 軸方向の座標原点は任意であるが、平均的には約半分程度のラダー内Cu位置で5配位ピラミッド構造が存在すると予想される。また、結晶対称性から、ラダー内で5配位となるCu原子の横木方向に隣り合うCu原子は、必ず上下逆方向に頂点酸素を持つ5配位構造をとる。ラダー構造は本来エネルギー的に横木方向で正孔が結合しやすい状態を背景としているが、本系ではこれに加え、結晶構造的にも正孔が横木方向でカップルし、パイポーラロン形成あるいは d 波対称クーパー対形成に有利な環境が実現している。

一方、高圧下での結晶構造の変化についても検討を行った³⁶⁾。初期の一番の課題は超伝導の起こる高圧領域(3GPa以上)において結晶構造変態が起こりうるかどうかを調べることであった。実験では0~9GPa, 300~7Kまでの範囲でX線解析を行ったが、基本的には結晶構造変態は存在しないことが明らかになった。したがって超伝導相は常圧下で見られるものと本質的には同じであることが結論された。ただし、格子の圧縮および熱収縮に関しては、かなり特徴的な結果を得ることができた。図4.23にダイヤモンドアンビルセルを用いて測定した室温での格子定数の圧力変化を示す。圧縮には軸異方性があり面間方向で大きく、梯子の横木方向で小さい。正孔注入機構として重要な面間方向の収縮は超伝導最適圧力の5GPaで約4%であり、ラダー内Cu原子と一次元鎖内頂点酸素の接近に伴うラダー面への正孔注入が増強されると考えられる。圧縮による格子変形をCa置換の場合と比較すると、面間方向の収縮が大きい点では両者は一致し、1GPaあたり、Ca約1.2個の固溶置換による収縮に相当する。また、

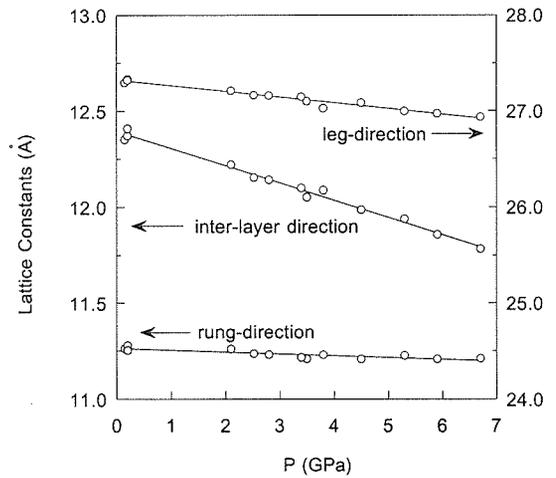


Fig.4.23. Pressure dependence of the lattice constants of $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ at room temperature³⁶⁾.

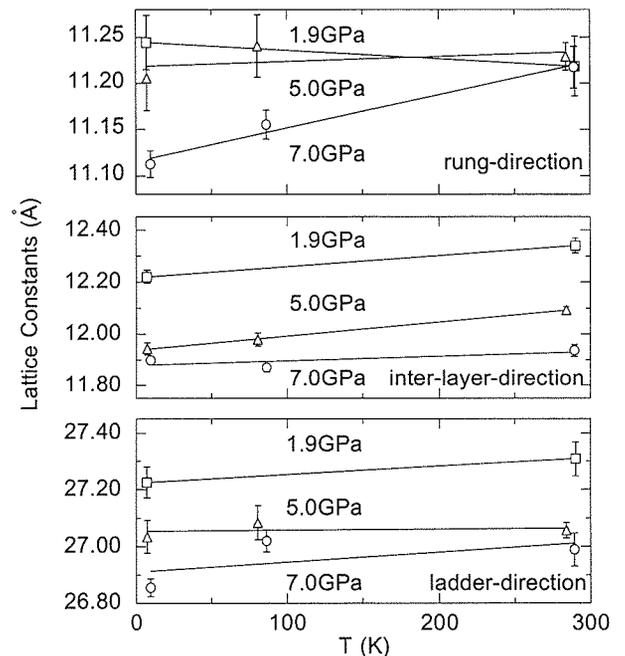


Fig.4.24. Temperature dependence of the lattice constants of $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ at 1.9, 5.0 and 7.0GPa³⁶⁾.

面内収縮では、Ca置換の場合は梯子方向、横木方向ともにほぼ同程度であるのに対し、圧縮の場合では梯子方向のみが縮むことになる。もし座標の全てが均一に収縮すると仮定すると、面内では梯子方向のCu-O距離のみが縮みこの方向の遷移積分が大きくなると考えられるので伝導性は一次的に近づくといえる。ただし、これは室温でのみ成立する議論であり、低温では少し様子が異なる。図4.24にキュービックアンビル型装置を用いて測定した低温X線回折から求めた格子定数の熱収縮を示す。常圧において圧縮あるいは熱的にも殆ど変化しなかった梯子の横木方向軸が7GPaの

高压では熱的に極めて収縮することがわかる。これは高压、かつ低温の超伝導領域において梯子面内の二次元性が発達することを示唆しており、三次元的秩序である超伝導発現の補助的な役割を果たしているとも考えることができる。

4. 3. 3 電気伝導特性

本系の超伝導が起こる3GPa以上の高压下での物性の測定は一般的には著しく困難である。我々は手始めとして最も基礎的データとなる電気抵抗の温度依存性について0~6GPaの範囲内で測定を行った(図4.25)³⁶⁾。常圧下における電気抵抗の温度依存性の最大の特徴は50~150Kの間でブロードな極大を示すことである。この抵抗の極大はCa濃度 x が約13以上で現れる。このCa濃度範囲での単結晶が作製できないため、この極大が物理的に本質的なものかどうか判断するのは難しいが、仮に本質であるとする、この電気抵抗のデータはNbSe₃などの擬一次元系物質の電荷密度波的な振る舞いを連想させる。つまり、高温側からデータを見たとき、150K付近で一度パイエルス転移を起こすが、系の微妙な二次元(あるいは三次元性)のためにフェルミ面のネスティングが不完全で再び金属状態に転移するというものである。圧縮により面間の相互作用を強めるとフェルミ面のネスティングはさらに悪くなるはずであるからブロードなピークが消えていくと推定することができる。超伝導の発現はこのブロードなピークの消失に合わせて起こると見れば、理論的に予言されている電荷密度波転移とd波対称超伝導の競合と考えることもできる。我々は以上のような推定に基づいて100K付近での電子線回折パターンを観察したがパイエルス転移に相当するような新たな格子秩序を見いだすことはできなかった。むしろ、本系のような複合結晶では副格子の不整合によるサテライト反射が支配的で、仮に電荷整列が起きているとしても本来あるサテライト反射に重畳するように現れる可能性がある。低温における散乱強度の定量的な解析は今後の課題かもしれない。

低温での電気抵抗の上昇は、この領域でバリアブルレンジホッピング伝導が成り立つことから、局在効果であると結論できる。この局在の原因はラダー面内の構造変調に伴うランダムポテンシャルに起因すると考えられる(アンダーソン局在)。局在準位の状態密度は抵抗上昇の傾きの逆数に依存することから、正孔密度の増加に伴い準位が増えていき局在が消失していくことがわかる。一方、キャリア熱励起の激しい常温での

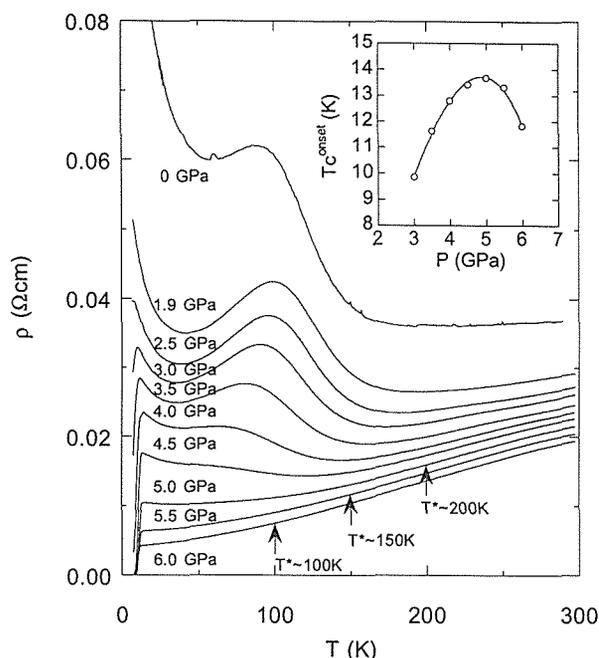


Fig.4.25. Temperature dependence of the resistivity in $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ at various pressures. The arrows show the temperature at which resistivity begins to deviate from the $\rho \propto T$ law. The inset gives T_c as a function of pressure³⁶⁾.

電気抵抗値は低温での局在などとは無関係に圧力の印加とともに直線的に減少する。これはラダー面への正孔のセルフドープが面間距離の縮小とともに増えるという描像を裏付けている。超伝導臨界温度 T_c の最高値は5GPaのときの約13Kであるが、これは低温での局在が完全に消失する圧力と一致する。つまり、 T_c の上昇は正孔濃度の増加と局在効果からの解放とともに起こると考えられる。

一方5GPa以上の圧力領域での T_c の減少は、正孔濃度の増加とともに反強磁性的スピン相関が破壊されることと関連しているように思える。5GPa以上の領域では、電気抵抗は高温では温度の一次に比例するが低温ではその傾きが鈍る。圧力、すなわち正孔濃度を上げるほどこの鈍りは少なくなり、温度の一次に比例する領域が広がっていく。これは高温超伝導体の場合のオーバードープ領域とは一見傾向が逆であるように思える。電子相関の強い系のフェルミ液体論によれば電気抵抗は、 $\rho = \rho_0 + AT^2$ (ρ_0 : 残留抵抗) で表現できる。特に反強磁性スピンゆらぎが $q=Q=\pi$ で局在している場合には、比例係数 A はスタガード磁化率 $\chi_q(T)$ に比例する。スピンラダー系でも高温ではスピンギャップとは無関係にスピンが励起されていると考えられるので、高温近似では高温超伝導体同様に磁化率

はキュリーワイス則に従うとすれば、高温領域での抵抗の温度の一次に比例する現象が説明できる。一方、スピンギャップより十分低温ではギャップを介しての熱励起の効果が支配的になるので抵抗の傾きは指数関数的に減少すると考えられる。ここで、抵抗が直線からズレ始める温度 T_c はスピンギャップの大きさの目安の温度であると考えられる。実験データから、正孔濃度の上昇とともにこのスピンギャップを特徴づける温度が減少していく様子が見て取れる。 T_c の減少が短距離RVB状態を特徴づけるスピンギャップ温度の減少に関連しているという点では定性的には高温超伝導体のオーバードープ領域の場合と同じであると考えられる。

4. 3. 4 結論

スピンラダー系 $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41+\delta}$ の超伝導の起源を調べるために、(1)高圧酸素下での合成、(2)結晶構造解析、(3)高圧、低温X線回折測定、(4)高圧電気抵抗の測定を行い、以下のことが判明した。

(1) 梯子格子面と一次元鎖面との距離がCa置換および圧力印加で著しく縮まることにより、局所的に CuO_2 配位多面体が形成され、その位置で正孔が梯子格子にセルフドープされる。対称性から、その正孔注入の位置は横木方向で隣り合うためにバイポーラロンまたはd波対称のクーパー対を形成しやすい。

(2) 高圧下で超伝導性を示す試料においても、高圧、低温下でも顕著な相転移（構造相転移、電荷密度波転移など）は認められず、超伝導相は常圧で見られる相と本質的には同じであり、超伝導自身もこの相の中で起こっている。

(3) 低温かつ高圧下では2次元相関が発達しており、クーパー対形成が助長されている可能性がある。

(4) 超伝導は正孔注入量および局在を誘起するランダムポテンシャルの遮蔽効果の増強により、 T_c は5GPa程度までは上昇するが（最大 $T_c \sim 13K$ ）、それ以上ではスピンギャップの減少（スピン相関の抑制）により減少する。

4. 4 高圧安定超伝導相の臨界電流密度³⁶⁻³⁷⁾

高温超伝導体の実用化に向けて、臨界電流密度 J_c と不可逆磁場 B_{irr} に関する研究が盛んに行われてきた。しかし、磁場印加下、特に高温側において、 J_c と B_{irr} が大幅に低下するのが実用化への大きな障害となっている。銅酸化物超伝導体の二次元性に基づくパンケーキ状磁束格子の形成や磁束格子の融解などが磁場中での

J_c が小さくなる主な原因と考えられており、このことから、 J_c と B_{irr} を決める要因は CuO_2 伝導層を隔てている距離 d_i （すなわちブロック層の厚み）と考えられてきた³⁸⁻³⁹⁾。測定の対象となった超伝導相が少ないなどの理由で、明確な結論は得られていないのが現状である。実用特性として重要な J_c と B_{irr} の改善および高 J_c を持つ新超伝導体の開発に有効な情報を得るため、 J_c と B_{irr} を支配する構造上のパラメータの解明が強く望まれている。

最近、多様な結晶構造、組成を有する新しい高圧安定超伝導シリーズが次々と発見されている。これらの新シリーズを研究対象に含めることによって、 J_c と B_{irr} を支配するパラメータについて、総合的な解明が可能になる。一般的に、銅酸化物超伝導体($M_nA_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1+\delta}$)の結晶構造はブロック層および CuO_2 面とCa面が積み重なった無限層ユニットで構成されている。そこで、本研究ではブロック層の構造が明らかに異なる新しい高圧安定シリーズ、B系⁴⁰⁻⁴¹⁾、Ga系⁴²⁾(MO面一枚)と $O2(n-1)n-F$ 系²⁴⁾、 $O2(n-1)n$ 系¹⁹⁾(MO面ゼロ枚)を研究対象とした。

4. 4. 1 実験

本研究では磁化ヒステリシス曲線を測定し、Beanモデルを用いて、高圧合成により発見された新超伝導体 $GaSr_2Ca_2Cu_3O_9$ (Ga-1223, $T_c=70K$)、 $BSr_2Ca_2Cu_3O_9$ (B-1223, 75K)、 $BSr_2Ca_3Cu_4O_{11}$ (B-1234, 110K)、 $Sr_2CaCu_2O_{4+\delta}F_{2\delta}$ (0212-F, 99K)、 $Sr_2Ca_2Cu_3O_{6+\delta}F_{2\delta}$ (0223-F, 111K)、 $Sr_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$ (0223, 109K)の J_c と B_{irr} を評価し、その結果を他の超伝導体の既存のデータと比較することによって、 J_c と B_{irr} を支配する構造上の因子を検討した³⁶⁻³⁷⁾。

4. 4. 2 結果と考察

1Tでの J_c と B_{irr} の温度依存性(規格化された温度、 T/T_c に対する)をそれぞれ図4.26と図4.27に示す。比較のため、(Cu,C)系⁸⁾、Hg系⁴⁴⁾、Bi系^{14,44)}のデータも示してある。 CuO_2 面の面間距離 d_i が短い材料ほどその J_c と B_{irr} が大きくなると報告されているが³⁸⁻³⁹⁾、各超伝導系の d_i の順番は以下のとおりである^{19,24,36)}。

$O2(n-1)n$ 系 < F系 < B系 < Ga系 < (Cu,C)系 < Hg系 < Bi系。図のように、今回の系列の d_i が短いにも関わらず、 J_c と B_{irr} が必ずしも小さくなく、また、 J_c と B_{irr} の大きさと d_i の大きさには明確な相関はないことが観測された。つまり、 CuO_2 伝導層を隔てている距離 d_i は J_c と B_{irr} を決める要因であると言う従来説が成り立たないことが明らかになった。

単一のMO面からなるブロック層を持つ超伝導相は

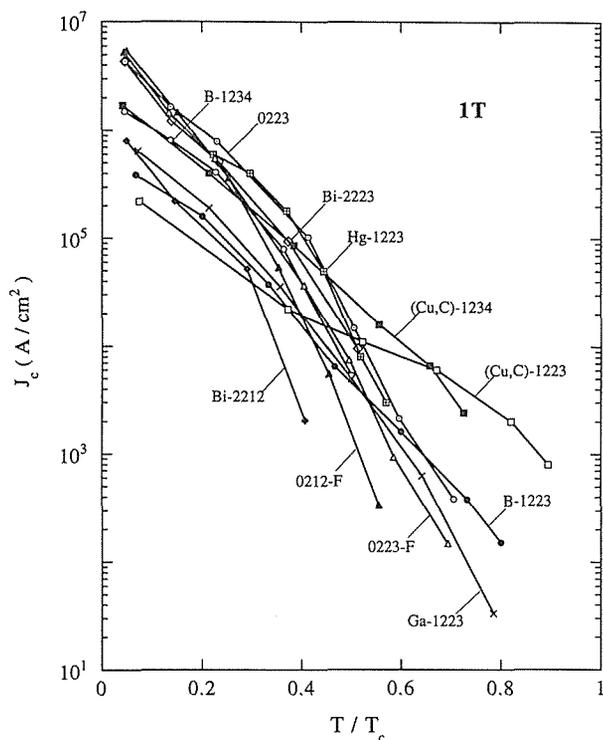


Fig.4.26. Dependence of J_c on the normalized temperature in a magnetic field of 1T for Ga-1223, B-1223, B-1234, 0212-F, 0223-F and 0223 compared with previous data for (Cu,C)-1223⁸⁾, (Cu,C)-1234⁸⁾, Hg-1223¹³⁾, Bi-2212¹⁴⁾ and Bi-2223¹⁴⁾.

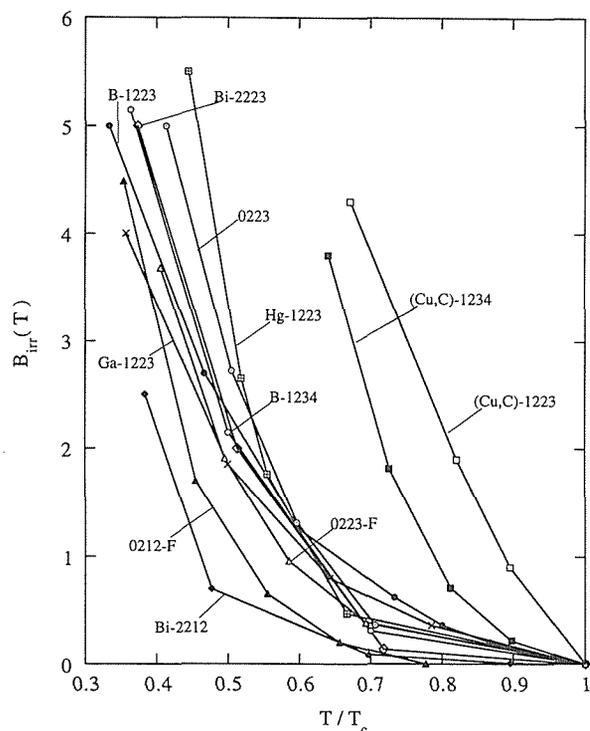


Fig.4.27. Dependence of the irreversibility field on the normalized temperature for Ga-1223, B-1223, B-1234, 0212-F, 0223-F and 0223 compared with previous data for (Cu,C)-1223⁸⁾, (Cu,C)-1234⁸⁾, Hg-1223¹³⁾, Bi-2212¹⁴⁾ and Bi-2223¹⁴⁾.

M-12(n-1)n(M=B, Ga, Hg, (Cu,C))で表わすことができる。M-12(n-1)n 系列では、隣接する2枚の伝導面に含まれるCuはc軸方向に、-Cu-O-M-O-Cu-のように頂点酸素とM元素を通じて結合している。系の異方性はCu間の距離 d_i だけではなく、M元素の電子状態にも影響されると考えられる。BとGa系の場合はブロック層中のBとGaイオンの電子順位がフェルミ順位よりかなり低いので、伝導への寄与は小さく、系の異方性が大きくなっていると考えられる。これに対して(Cu,C)系では、BとGaの代わりにCuが入っており、Cuの3d電子が伝導バンドにある程度寄与していることから、異方性が減少していると想定できる。これが、B, Ga系の d_i が短いにも関わらず、それらの J_c と B_{irr} が(Cu,C)系より小さくなっている主な理由と考えられる。つまり、 J_c と B_{irr} に影響するものとして、ブロック層中のMイオンの電子状態が重要である。

一方、ブロック層にMO面の存在しない0223と0223-F相において、0223-Fの J_c と B_{irr} はともに0223の場合より小さくなっている。O²⁻の2p電子が伝導帯にある程度寄与しているのに対して、F⁻イオンの電子

準位はそれより低いので、c軸方向の伝導が制限され、二次元性が大きくなっている。このため、0223-Fの J_c と B_{irr} が低下したと考えられる。したがって、 J_c と B_{irr} は d_i と言うよりブロック層中の陽、陰イオンの電子状態にかなり影響されると考えられる。また、同一のブロック層を有する(Cu,C)-1223と1234相、Bi-2223と2212相、B-1223と1234相、0212-Fと0223-Fの B_{irr} は明らかに異なる。過去の報告⁴⁵⁻⁴⁶⁾によると、系の異方性は単位胞内のCuO₂面の枚数nにも依存するので、この違いはCuO₂面の枚数nの違いによるものとして理解できる。 J_c と B_{irr} に影響するものとしては単位胞内のCuO₂面の枚数nも考えなければならないのである。

4. 4. 3 まとめ

本研究では、新しい超伝導体のGa系、B系、F系、02(n-1)n系について、 J_c と B_{irr} に関して系統的な研究を行った。その結果、CuO₂面の面間距離 d_i は J_c と B_{irr} を決める要因であるという従来説が成り立たないことが明らかになった。 J_c と B_{irr} を支配する構造上の因子としてはブロック層中の陽、陰イオンの電子状態や単位胞内

CuO₂面の枚数が重要な意味を持つことがわかった。したがって、J_cとB_{irr}の改善のため、ブロック層の厚みを小さくするのは必ずしも有効ではない。むしろ、ブロック層中にCuなどの伝導性を有するイオンを導入するあるいはブロック層中のM元素を一部Cuで置換することが有効と考えられる。

4. 5 結 び

本章では主として新しい高温超伝導体の高圧合成に焦点を当て、我々の5年間の研究をまとめた。紙面の関係から割愛せざるを得なかった成果も多いが、ここに紹介した結果だけからも、超伝導体の探索における高圧合成の有効性は明らかであると思う。高温超伝導体のT_cはどこまで上がるかが我々の興味を中心であるが、この問いに答えるためには、地道な探索研究を繰り返す外ない。高圧合成は今後もこの分野で中心的位置を占めるであろう。

本章の研究は超高圧ステーションの諸氏を初めとする所内の多くの方々の協力の基に行われたものである。特に名を記さないが、これらの方々に謝意を表す。また、所外の方々の支援も頂いた。特に、4.1の研究については金属材料技術研究所の熊倉浩明氏、戸叶一正氏等、4.3の研究については、金属材料技術研究所の松本武彦氏、唐捷氏、工業技術院物質工学工業技術研究所の早川博氏、筑波大学物質工学系の小坂孝幸氏等の協力が不可欠であった。これらの方々に謝意を表す。

参考文献

- 1) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **224**, 69 (1994).
- 2) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **227**, 95 (1994).
- 3) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **233**, 143 (1994).
- 4) Y. Miyazaki, H. Yamada, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi and T. Hirai, *Physica C* **191**, 434 (1992).
- 5) K. Kinoshita and Y. Yamada, *Nature* **367**, 313 (1992).
- 6) H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, H. Matuhata, A. Negishi and Y.S. Song, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L300 (1994).
- 7) Y. Shimakawa, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, H. Shaked, R.L. Hitterman, F. Izumi, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, *Phys. Rev. B* **50**, 16008 (1994).
- 8) H. Kumakura, T. Togano, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **226**, 222 (1994).
- 9) H. Kumakura, H. Kitaguchi, T. Togano, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, S. Okayasu and Y. Kazumata, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **5**, 1399 (1995).
- 10) R.B. van Dover, E.M. Gyorgy, L.F. Schneemeyer, J.W. Mitchell, K.V. Rao, R. Puzniak and J.V. Waszczak, *Nature* **342**, 55 (1989).
- 11) L. Civale, A.D. Marwick, T.K. Worthington, M.A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J.R. Clem and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 648 (1991).
- 12) W. Gerhauser, G. Ries, H.W. Neumuller, W. hmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko and S. Klaumunzer, *Rev. Lett.* **68**, 879 (1992).
- 13) J.R. Thompson, Y.R. Sun, H.R. Kerchner, D.K. Christen, B. C. Sales, B.C. Chakoumakos, A.D. Marwick, L. Civale and J.O. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2306 (1992).
- 14) H. Kumakura, H. Kitaguchi, T. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, S. Okayasu and Y. Kazumata, *J. Appl. Phys.* **74**, 451 (1993).
- 15) J. Schwartz, S. Nakamae, G.W. Raban, Jr, J.K. Heuer, S. Wu, J.L. Wagner and D.G. Hinks, *Phys. Rev. B* **48**, 9932 (1993).
- 16) M. Isobe, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **273**, 72 (1996).
- 17) A.T. Matveev, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui and E. Takayama-Muromach, *Physica C* **262**, 279 (1996).
- 18) A.T. Matveev, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui and E. Takayama-Muromach, *Physica C* **274**, 48 (1996).
- 19) T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **267**, 106 (1996).
- 20) Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma and Y. Takeda, *Nature* **364**, 315 (1993).
- 21) S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka and N. Mori, *Physica C* **208**, 226 (1993).
- 22) S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka and N. Mori, *Physica C* **212**, 164 (1993).
- 23) Y. Shimakawa, J.D. Jorgensen, J.F. Mitterman, B.A. Hunter, H. Shaked, D.G. Hinks, R.L. Hitterman, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C* **228**, 73 (1994).
- 24) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **257**, 313 (1996).
- 25) M. Ai-Mamouri, P.P. Edwards, C. Greaves and M. Slaski, *Nature* **369**, 382 (1994).
- 26) P.R. Slater, P.P. Edwards, C. Greaves, I. Gameson, M.G. Francesconi, J.P. Hodgers, M. Ai-Mamouri and M. Slaski, *Physica C* **241**, 151 (1995).
- 27) B. Morosin, E.L. Venturini, J.E. Schirber, R.G. Dunn and P.P. Newcomer, *Physica C* **241**, 181 (1995).
- 28) Z. Hiroi, N. Kobayashi and M. Takano, *Nature* **371**, 139 (1994).
- 29) C.-Q. Jin, X.-J. Wu, P. Laffez, T. Tatsuki, T. Tamura, S. Adachi, H. Yamauchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Nature* **375**, 301 (1995).
- 30) Y. Zenitani, K. Inari, S. Sahoda, M. Uehara, J. Akimitsu, N. Kubota and M. Ayabe, *Physica C* **248**, 167 (1995).
- 31) 例えば、室町英治, *応用物理* **64**, No.4, 325 (1995).
- 32) 最近のスピンラダー系の研究の総説として, E. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
- 33) M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
- 34) A. Yamamoto, *Acta Crystallogr. Sect. A* **49**, 831 (1993), *ibid.* **A52**, 509 (1996).
- 35) T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi

- and W. Hewat, accepted for J. Phys. Soc. Jpn.
- 36) M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, J.Q. Li, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, T. Matsumoto, H. Hayakawa, submitted to Phys. Rev. B.
- 37) S. Yu, Y. Okuda, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3378 (1996)
- 38) S. Yu, Y. Okuda, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 4293 (1996).
- 39) J.R. Clem, Phys. Rev. B**43** (1991) 7837.
- 40) D.H. Kim, K.E. Gray, R.T. Kampwirth, J.C. Smith, D.S. Richeson, T.J. Marks, J.H. Kang, J. Talvacchio and M. Eddy, Physica C **177**, 431 (1991).
- 41) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda, Physica C **241**, 137 (1995).
- 42) T. Kawashima, Y. Matsui, and E. Takayama-Muromachi, Physica C **254**, 131 (1995).
- 43) E. Takayama-Muromachi, and M. Isobe, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 1399 (1994).
- 44) U. Welp, G.W. Crabtree, J.L. Wagner and D.G. Hinks, Physica C **218**, 373 (1993).
- 45) S. Yu, Y. Okuda and E. Takayama-Muromachi, Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2169 (1996).
- 46) H. Yamaguchi, Proc. of The Int. Workshop on Superconductivity (1994, Kyoto) P.12.
- 47) H. Mukaida, K. Kawaguchi, M. Nakao, H. Kumakura, D.R. Dietderch and K. Togano, Phys. Rev. B**42** 2659 (1990).

第5章 銅酸化物超伝導体に関する研究(II)

-新物質と局在ホールを多量に含む超伝導体-

この章では新規の層状銅酸化物のいくつかを記載する。また、高酸素圧によってホールを多量にドーピングしても超伝導化しない層状銅酸化物や不足ドーピングの超伝導体について述べる。そして超伝導化しない理由や最適化しにくい理由を考察する。結論として、ホールの一部が局在化すること、その様相が化合物により著しく相違することが指摘される。これが銅酸化物超伝導体に見られる著しい多様性のひとつの原因と考えられる。

5.1 複合型層状銅酸化物の合成

銅酸化物超伝導体の分類と命名については、各個人の好みに応じていろいろである。それでも、Tl系の超伝導体が多発見された時点でかなり確立したと言える。すなわち、銅酸化物超伝導体を超伝導の主要舞臺であるCuO₂面とそれを結び付けている中間スラブ(ブロッキング層)とから成る積層構造とみる。この積層の仕方に基づいて、銅酸化物超伝導体の分類が行われている。個々の層(スラブ)の間の化学結合は強いのに、積層とか層状とか言うのは誤解を招きかねないという見解もあるが、ここでは層状という用語を感覚的・便宜的意味で使う。(地質学の「地層」を想起されたい。)積層構造を特徴付ける元素と積層の仕方は構造式のごとき化学式で表現される。例えば、TlBa₂YC_u₂O₇(Tl-1212)はTlが特徴的な元素で、CuO₂面に垂直な方向に順次TlO、BaO、CuO₂、Y、CuO₂、BaOのスラブが積層している。積層の仕方は4桁数字で表し、Tl-1212で説明すると、初めの12はBaO面に挟まれるTlO面の枚数とBaO面の枚数、後ろの12はCuO₂面に挟まれるY面の枚数とCuO₂面の枚数である。TlをCuに置き換えると、CuBa₂YC_u₂O₇(Cu-1212)となる。TlとCuとでは酸素に対する配位が相違するが、これを無視して、カチオンの積層の仕方を重視すれば、これらは同じファミリーの「層状」銅酸化物と見なせる。Tl-1212のYをCaに変え、更にCa面とCuO₂面の間に新たにCa面とCuO₂面をペアで挟み込めばTlBa₂Ca₂Cu₃O₉(Tl-1223)となる。ここでTlをHgに変えればHg-1223となる。もしTlの一部だけをHgに変えれば、Tl,Hg-1223となる。ま

た、Tl-1212のY面を螢石型構造の(Nd,Ce)₂O₂スラブに変更すればTlBa₂(Nd,Ce)₂Cu₂O₉となる。螢石スラブにはカチオン層が2枚あるので、それを数字の2で表し、Tl-1222と表示する。最後に22と同じ数字が並ぶのはこの物質だけである。参考のためにTl-1212とTl-1222の構造概念図を図5.1に図示しておく。

以上のような単純な銅酸化物を2つ取り出し、それらの単位格子を互層させると、新規の「層状」銅酸化物が設計される。これが複合型層状銅酸化物である。これはGa-1212/Ga-1222のように、互層する二つの単位格子を書き並べて表現される。最近この種の化合物は急増しており、分類上、一括した方が良い。この複合型層状銅酸化物を意識して発見したのが、Ga-1212/Ga-1222である。一方、Bi系の新規化合物を調査中、偶々発見されたのがCu₂C-1212/C-1201である。ここでC-1201はC(Sr,Ca)₂CuO₅で、そのゼロはY面のないことを意味している。

Ga-1212/Ga-1222銅酸化物の理想の組成式はGa-2434,

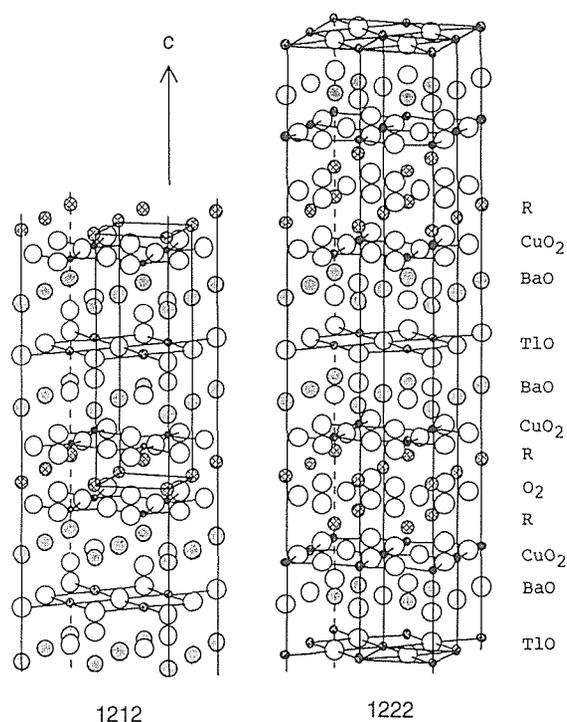


Fig.5.1 Schematic Structures of 1212- and 1222-type Cuprates. R= Y, Nd or Ce.

$\text{Ga}_2\text{Sr}_4\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ であるが、空气中、 1070°C で合成したサンプルのEDX分析結果によると $\text{Ga}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}(\text{Sr}_3\text{Nd})\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{O}_{16}$ であり、Srサイトの1/4をNdが置換していた。格子定数は $a=0.5458\text{nm}$ 、 $b=0.5535\text{nm}$ 、 $c=5.1300\text{nm}$ で c 軸の長さはGa-1212($c=1.15\text{nm}$)とGa-1222($c/2=1.40\text{nm}$)の積み重なりとして説明できる。この証明として、電子顕微鏡でHRTEM像を撮影した。単位格子内部の原子の積層状態は予想どおりだった¹⁾。

Cu,C-1212/C-1201の c 軸方向の積層は(Cu,C)O, SrO, CuO_2 , Ca, CuO_2 , SrO, CO, SrO, CuO_2 , SrO, CO, SrO, CuO_2 , SrO, CO, SrO, CuO_2 , Ca, CuO_2 , SrOである事が、HRTEM像によって解明された²⁾。別の言い方をすればCu,C-1212と $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ スラブとの積層で、Cu,C-1212/C-1201ということである。この化合物をバルクで得るために、仕込組成 $(\text{Sr,Ca})_{10}\text{Cu}_{6+x}\text{C}_{4-x}\text{O}_{21}$ の試料を2GPa, 990°C で加熱した。得られたサンプルは低角度に極めてブロードなX線回折ピークを示す。その 2θ 値はCu,C-1212/C-1201に期待される $c=3.41\text{nm}$ に矛盾しない²⁾。

5. 2 1212型銅酸化物超伝導体

層状銅酸化物にホールを少しドーブすると超伝導体になり、更にドーブしてホール濃度がCu 1個当たり0.1~0.2になると最高の T_c となる。ところが、M-1212(M=Ga,Al,B)銅酸化物のホール濃度(= CuO_2 面の銅の形式原子価-2.0)と T_c との関係は単純でない。ホールを相当ドーブしたのに容易に超伝導化しなかったり、最高の T_c を出すのに必要なホール濃度も異常に高かったりする。この現象はホールの一部がどこかに局在化していて、その量も化合物ごとに多様、と考えれば理解できる。M-1212(M=Ga,Al,B)銅酸化物では希土類元素をCaで置き換えてホールをドーブするが、酸素を導入してホールをドーブする1212型銅酸化物もある。この場合にもホールの局在化は起きるであろう。

銅酸化物にホールをドーブするには高圧あるいは高酸素圧が有効である。この目的のためにピストンシリンダー型高圧装置を使用した。圧力は2~2.5GPaで温度は $900\sim 1100^\circ\text{C}$ にて実験を行った。酸化剤としては KClO_3 を使い、金チューブにサンプルとともに封入した。圧力媒体には主にNaClとパイレックスガラスを使用した。温度はアルメルクロメル熱電対で測定した。合成サンプルの分析はエネルギー分散型X線(EDX)分析装置を使用した。超伝導転移温度(T_c)は反磁性シグナルの出始める温度を帯磁率測定装置(SQUID)で決定した。

5. 2. 1 $\text{MSr}_2\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ (R:Ho,Y;M:Ga,Al,B)の概説

このタイプの銅酸化物超伝導体はGa-1212について初めて発見された³⁾。 $x=0.0$ や 0.2 での構造解析から明らかな様に、酸素数は7.0である。したがって、 T_c はCaの量によって決まるホール濃度だけに依存する。この単純さを考えるとこれらの物質は重要であるが、研究はそれ程進展していない。その理由は、大気圧下では x の最大値は0.3(M=Gaの場合)と低く、しかも超伝導を示す反磁性のシグナルも弱いためである。MがAl,Bの場合には x の最大値はもっと低く、そのため明確な超伝導体すら得られていない。別の理由として、これらM-1212銅酸化物の合成上の困難さも指摘できる。例えば、Ga-1212では $\text{GaSr}_2(\text{R,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ の他に $\text{Ga}(\text{Sr,Ca})_2(\text{R,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ も出来易いため、単相の $\text{GaSr}_2(\text{R,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ を合成することは困難である。

Caの量は圧力に依存し、Ga-1212の場合、5GPaでは $x=1.0$ の銅酸化物も安定である⁴⁾。2GPaでは $x=0.52$ の超伝導体が合成できる⁵⁾。一方、M=Alの場合には2GPaで $x=0.59$ の超伝導体が合成されている。M=Bの場合には2GPaでは $x=0.50$ がほぼ最大値である。この様に高圧ではCaの多いM-1212銅酸化物が安定化するが、均質で大きな銅酸化物は必ずしも得られない。ひとつひとつの粒子は比較的均一でも、粒子間での組成のバラツキは大きい。このため、エネルギー分散型X線分析(EDX分析)での組成分析が必要になる。EDX分析では初めに反射電子線像を撮影して、分析すべき相の大きさや組成の均一性などを確認しておく。反射電子線像の例として、仕込組成が $\text{GaSr}_2\text{Tm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{MSr}_2\text{Ho}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ (M=Al,B)での場合を図5.2に図示した。反射電子線像では組成の違いは輝度(写真の濃淡)の変化として表現される。平均原子番号が大きい程、反射電子線像の輝度は明るくなる。

EDX分析データはSr,R,Caの原子数の合計を3.0に規格化する。その結果、Cuが2.0でM=Ga,Al,Bが1.0であれば、合成されたM-1212銅酸化物は化学量論組成そのものと言える。実際には0.05程度バラツクであろうが、これはカチオンや酸素の欠損や過剰を意味しない。実際の分析ではBは分析不可能で、Alの分析精度は高くない。これはAlK α のbackgroundの誤差が他の元素の場合と比べて大きいためである。B-1212については、 B_2O_3 を無視しても他の元素の分析結果に大きな誤りはないと仮定した。 B_2O_3 の重量%は6.8程度であるため、この仮定は妥当である。EDX分析の結果は、Ga-1212とAl-1212銅酸化物は化学量論組成そのもの

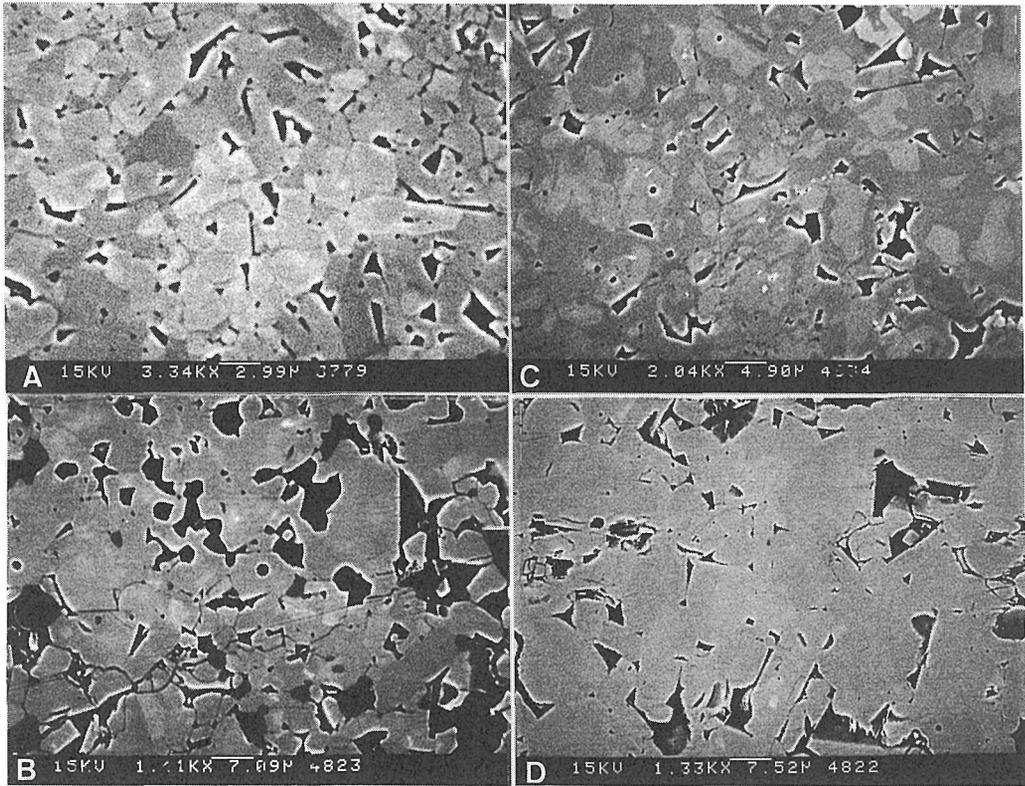


Fig.5.2 Images of Backscattered Electrons. A:GaSr₂Tm_{0.7}Ca_{0.3}Cu₂O₇, B,D: Darker grains are superconductors. BSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇, C: AlSr₂Ho_{0.65}Ca_{0.35}Cu₂O₇, Gray grains are Ho-rich 1212 cuprates which may be relics from the starting sample.

で、一方、B-1212では少量のCuがBを置換している、というものであった。

「酸素数は7.0であるので、 T_c はCaの量によって決まるホール濃度に依存する」と述べたが、単相試料が得られない場合には酸素量の分析ができないので、この直接証明は難しい。しかし、化学量論組成(MSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇)であれば、酸素欠損はどこにもないはずである。もしMO層にCuが少量置換すれば、酸素欠損が生じ得る。そうであれば、高压合成のサンプルとこれを空气中でアニールしたサンプルとでは T_c に顕著な違いが期待される。問題のGa-1212とAl-1212には、期待されるような顕著な違いは存在せず、著しい酸素欠損は認められない。

5. 2. 2 GaSr₂Tm_{1-x}Ca_xCu₂O₇の合成

TmではなくてYのGa-1212が一般に研究されてきた。ここではEDX分析の都合のため、表題のものを研究した⁵⁾。これが意外に良い結果をもたらした。従来の研究ではバルク超伝導体が1気圧で合成されたという報告はないが、これが得られた。すなわち、仕込組成で $x=0.30$ のGa-1212を、空气中で1010℃にて加熱することにより、不純物の少ない試料が合成された。このサンプルの反磁性シグナルは従来のものより1桁ほ

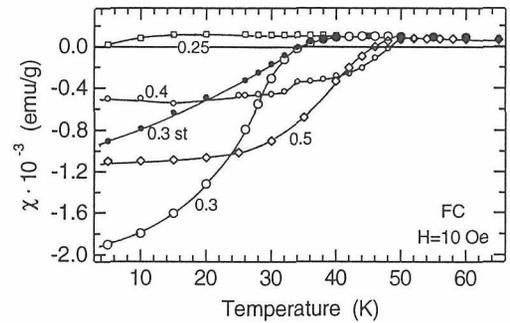


Fig.5.3 Magnetization Curves of Ga-1212 Samples. st: starting material prepared at 0.1 MPa, Open symbols: data for high-pressure samples, Nominal Ca contents of the samples are given in the figure.

ど強い(図5.3)。(仕込組成のCaの量がこれよりも多くても少なくともバルクの超伝導体は得られない。) EDX分析によると、仕込組成よりわずかにCaに富む結晶が多い。この超伝導試料に少量の酸化剤(KClO₃)を添加して、2GPaで1000℃にてアニールすると、Ga-1212の含有量は増加した。合成後の金チューブと封入された試料全体の重量変化はなく、金チューブと試料との反応も見られなかった。 T_c はほぼ40Kで1気圧で合成されたサンプルとほとんど変わらないが、

5Kでの反磁性シグナルは強くなった(図5.3)。このサンプルを空气中で500℃にてアニールしても、 T_c は2K低下するのみであった。EDX分析の結果ではSrがほぼ2.0の結晶粒子と、SrサイトをかなりCaが置き換えた結晶とが認められた。後者の場合、TmサイトのCaは0.30よりかなり小さい。

以上の様に2種類の結晶相ができる傾向は、他の仕込組成の試料でも認められた。特に、仕込組成でCaが多い場合にはSrをかなりCaで置き換えるGa-1212が多い⁵⁾。超伝導の出現にはCuO₂面にホールがドーパされねばならないが、このためにはTmサイトのCaが多いことが必要である。これを考慮すると、すべてのGa-1212が超伝導体ではなく、SrをあまりCaが置き換えていない結晶粒子の方が超伝導体と判断された。酸素数を7.0とすれば、EDX分析の結果からCuO₂面の銅の形式原子価が求まる。これと T_c との関係を複数のサンプルについて求め、それらを一括して図5.4に図示した。比較のため代表的な超伝導体であるLa_{2-x}Sr_xCuO₄の場合⁶⁾も図示してある。明らかに、今回研究したGa-1212はCaが多いけれども不足ドーパや最適ドーパの超伝導体である。なお、酸素数を7.0と仮定した根拠は次の4点である。[1]カチオン比では化学量論組成が成立している。しかもx=0.0や0.2のGa-1212の構造解析では酸素数は7.0とされている。[2]1気圧でのアニールによる T_c の変化は存在しないかごく小さい。酸素数の変化は無視できるほど小さいと判断される。(x=0.50のサンプルでは1気圧の酸素中550℃でアニールしても、 T_c に変化はなかった。)[3]酸素欠損の起こる可能性のあるサイトはCuO₂面であるが、しかし、そこに少量の酸素欠損があると超伝導は消失するであろう。実際、ここに酸素欠損のある超伝導体の報告例はない。[4]YはCuO₂面の8個の酸素と結合しているが、CuO₂面の酸素欠損はこの結合を破壊し、結晶を

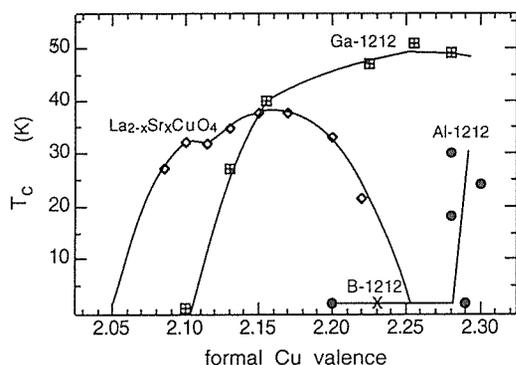


Fig.5.4 T_c vs. Formal Cu Valence of the CuO₂ Sheet of MSr₂R_{1-x}Ca_xCu₂O₇ (M= Ga, Al or B, R= Tm or Ho).

不安定化させる。したがって、ここに酸素欠損のある1212型層状銅酸化物の報告例はない。

5. 2. 3 AlSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇と BSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇

AlSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇の高圧合成法はGa-1212と本質的に同じで、化学量論組成の仕込組成の試料を空气中で1030℃にて加熱した。このサンプルと少量の酸化剤(KClO₃)を金チューブに封入し、2GPaで1100℃にて3hアニールした。1気圧ではCaの固溶量は小さいため、仕込組成がAlSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇ (x=0.20)の試料でも単相のサンプルは得られない。これを高圧アニールすると、Al-1212の量は飛躍的に増大した。他の仕込組成の試料でも類似の現象が見られた。EDX分析の結果ではAl-1212相のSrは化学式当りほぼ2.0であったが、Caの量は粒子間でかなりバラツキがあった。分析データではx=0.59が最高のCa含有量であった。このサンプルの T_c は24~26Kであった。一方、x=0.58のAl-1212が多いサンプルでは超伝導が見られなかった。超伝導の出現に必要なCaの量xはおおよそ0.58以上と判断される。

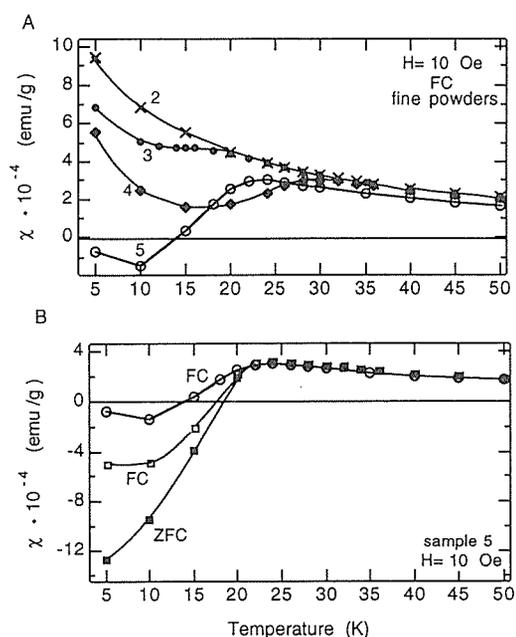


Fig.5.5 Magnetization Data for Al-1212. A: data for finely pulverized samples, numerical symbols: sample names, B: data for roughly crushed sintered sample 5, A magnetization curve for finely pulverized sample 5 with weak diamagnetic signals is shown for comparison. FC: measurements on cooling, ZFC: measurements on heating.

乳鉢で細かくしたサンプルの帯磁率の温度依存性を図5.5Aに示した。反磁性シグナルの弱いものが多いが、これは超伝導の体積分率が低いことを意味するわけではなく、超伝導体の量のごく少ないためであろう。ただし、 T_c が24Kのサンプルでは反磁性シグナルはかなり強いし、超伝導体の量もおよそ50%ほどもある。バルク超伝導体と言えよう。これに関連して、乳鉢で粉碎する前の比較的粗い粒子の集合体について、 T_c が24Kのサンプルの10Kでの反磁性シグナルは図5.5Aの2倍ほどもある(図5.5B)。このサンプルを空气中で500°C、75min、600°C、15minアニールしても T_c の低下はなかった。Ga-1212と同じくAl-1212にも酸素欠損はほとんどないと思われるので、酸素数を7.0として、EDX分析で得られたCaの量 x から(CuO₂面の)銅の形式原子価を求めた。これと T_c との関係を図5.4に黒丸で示した。

B-1212について、仕込組成がBSr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇ ($x=0.5,0.6$)の試料を1000°Cで空气中で加熱した後、室温まで徐冷した。 $x=0.6$ の試料を炭素分析器で分析したところ、カーボンは0.0066重量%であった。高圧アニールは2GPa、1000~1100°C、3hで行った。高圧アニールされたサンプルのEDX分析の結果はB_{1-y}Cu_ySr₂Ho_{1-x}Ca_xCu₂O₇で表すことができ、 x, y の値は温度、酸素分圧、時間などにより変化した。しかし、同じサンプルでは粒子間の組成のバラツキは小さい。今までに得られたデータでは y は0.00~0.17、 $x < 0.51$ である。 y が大きくなると、 x は小さくなる傾向がある。 y が0.00~0.08では、 x は0.46~0.50であった。合成された多くのB-1212では、BのサイトをCuが少し占有している。したがって、B,Cu-1212と表示する方が良い。

$y=0.06, x=0.47$ のサンプルでは超伝導は見られず、ホール濃度が不足している。しかし、適当な x, y を持つサンプルを酸素気流中で500°C、0.5hアニールすると、かなり強い超伝導シグナルが32~36K以下に現れた。B,Cu-1212の銅の形式原子価の最低値を求めるには、B,Cu-1212をB-1212とCu-1212の固溶体と考えれば良い。後者の銅の形式原子価を最低の2.0とすれば、平均化された銅の形式原子価は $y=0.10, x=0.47$ の場合2.23以上となる。銅の形式原子価は高いけれども反磁性は確認できない(図5.4)。

5. 2. 4 ホール濃度と T_c との関係

図5.4にM-1212(M=Ga,Al,B)銅酸化物のCuO₂面の銅の形式原子価と T_c との関係が図示されている。すぐに分かるように、 T_c が最高になるGa-1212の銅の形式原

子価はおよそ2.25であり、これは通常の超伝導体では過剰ドーピングのために超伝導が失われてしまうほど大きな値である。また、超伝導化に必要な最小の銅の形式原子価もかなり高い。この点について、Al-1212とB-1212では更に特徴的であり、銅の形式原子価が非常に高くとも超伝導化しない。通常の超伝導体の代表であるLa_{2-x}Sr_xCuO₄では過剰ドーピングのために超伝導が失われてしまう程の量のホールをドーピングしても、Al-1212ではまだ超伝導が出現しない。ここでホール濃度の定義は形式原子価から2.0を引いたものである。

最近の研究によれば^{7,8)}、 T_c/T^* (T^* :その物質での T_c の最高値)とホール濃度に普遍的関係が知られている。ホール濃度が0.05ほどで超伝導が現れはじめ、0.16ほどで最高になる。これより過剰になると T_c は低下して、0.25~0.30では超伝導性が失われる。こういう普遍的関係から見ると、M-1212(M=Ga,Al,B)銅酸化物の特異性は明らかである。しかしながら、この特異性は多量のホールが T_c 以下でどこかに局在しているため、と考えれば容易に説明がつく。超伝導に関与しているホール濃度は実際には低いのである。銅の形式原子価が非常に高いサンプルなのに室温での電気抵抗が高いのもこれで説明できる。このようなM-1212(M=Ga,Al,B)銅酸化物に見いだされた特性は実はごく一般的な性質で、他の銅酸化物にも見られる。その例を次の節で述べたい。

5. 2. 5 1212銅酸化物の高酸素圧アニール

Cu_{1-x}M_xSr₂YC₂O₇で表される1212型銅酸化物(Cu, M-1212)では、酸素量を増加させてホールをドーピングできる。しかし、高酸素圧でアニールしても超伝導化しない銅酸化物としてCu_{1-x}C_xSr₂(Y,Sr)Cu₂O₇とCu_{1-x}Cr_xSr₂YC₂O₇が知られている^{9,10)}。また、Cu_{1-x}Ti_xSr₂YC₂O₇やCu_{1-x}Ga_xSr₂YC₂O₇では酸素量 z を非常に大きくしないと、最高の T_c を得られない⁹⁾。このような銅酸化物の多くでは、ホール濃度が非常に高いと推定されるのにホールの不足状態にある。これらの現象もホールが局在化していることで説明できる。

Cu_{0.6}C_{0.4}Sr₂(Y,Sr)Cu₂O₇とCu_{0.8}Cr_{0.2}Sr₂YC₂O₇について、酸化剤の量を少しずつ増やしながら超伝導体化を試みたが、結局実現しなかった。酸素が結晶に入らなかったわけではなく、 c 軸の長さは著しく短くなっている。2GPa、1000°Cでの熱処理のために、組成が変化した可能性もあるが、YをHoに変えたサンプルでの分析結果でもその事実はない。カーボン量が低下した

可能性はあるが、これは超伝導体化にはむしろ好ましい。次にSrの一部をBaに置き換えてCr-1212の超伝導体化を試みた。その結果、置換したBaが増加すると T_c は高くなることが分かった¹⁰⁾。Baの量がゼロの場合の T_c は0Kと推定され、SrのみのCr-1212での結論と一致した。

1気圧の酸素中で徐冷されたCr-1212 ($\text{Cu}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{YCu}_2\text{O}_7$)の酸素量 z は N_2+H_2 混合ガス中での還元による重量変化と中性子回折から求められており、7.0である。したがって、Crの原子価は3で¹¹⁾、銅の平均形式原子価は2.28と計算される。ホールが CuO_2 面と中間層(CuO 面と SrO 面)のどちらに多く分配されるか問題であるが、文献(11)によると CuO_2 面の方に少し濃集する。結論として、Cr-1212では CuO_2 面の銅の形式原子価が高いにも拘わらず、超伝導化しない。

同じ組成のCr-1212について、超伝導化に必要な酸素量を調べた。高酸素圧アニール後の z は酸化剤の量から計算され、超伝導化に必要な酸素量は7.28以上と判断された¹⁰⁾。高圧低温でアニールされたCr-1212のCrの原子価は3以上に増加しているかも知れない。しかし、Crの原子価は6ではなく(もしそうだと、酸化剤のすべての酸素がCrの酸化に使われたことになるし、モル体積も大きすぎる)、5以下だと推定される。そうだとすると、超伝導化に必要な銅の平均形式原子価は2.34以上となる(図5.6)。

次に、 $\text{Cu}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{YCu}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti, Ga}$)の酸素量 z から求めた銅の平均形式原子価と T_c との関係について述べる。1気圧で合成したサンプルは粉末X線データでは1212銅酸化物のみから成る。したがって、酸素量 z は N_2+H_2 混合ガス中での還元による重量変化から求まる。これらの試料の高酸素圧アニールは2GPa、800℃で行われた。金チューブと試料との反応はないので、 z はアニール前の試料の酸素と酸化剤からの酸素とを加えて求めた。酸素量 z と T_c の関係から、 T_c が最高になる銅の平均形式原子価はTi-1212では2.36、Ga-1212では2.42と判明した(図5.6)¹²⁾。

ホールが CuO_2 面と中間層とにどう分配されるか問題である。 T_c とホール濃度との間にある普遍的関係式を考慮して、最高の T_c のGa-1212について、 CuO_2 面のホール濃度を0.16とする。すると、中間層のホール濃度は1.07(銅の形式原子価では3.07)になる。 a 軸の長さであるCu-Cuの距離は、 CuO_2 面と CuO 面とで同じであることを考慮すると、ホールの分配係数は1.0に近いと予想される。2価と3価のCuのイオン半径には0.01nm程の大きな相違があるため、どちらか一方に特

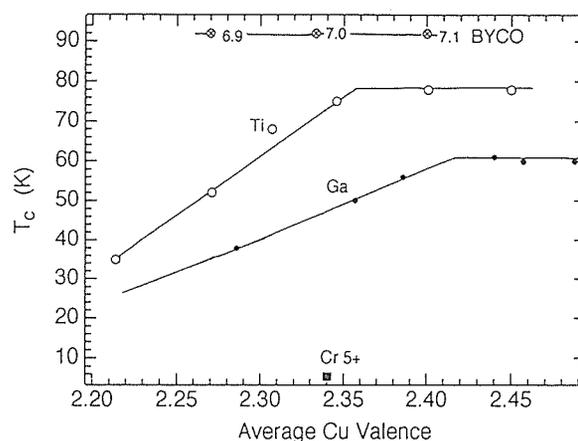


Fig.5.6 T_c vs Average Formal Cu Valence of $\text{Cu}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{YCu}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ti, Ga, Cr}$).

別にホールが濃集すると結晶格子は歪み、不安定化してしまう。それ故 CuO_2 面での銅の形式原子価は2.16で、 CuO 面では3.07というのは異常であろう。これは T_c とホール濃度との間の普遍的関係式をそのまま単純にGa-1212などに適用できないことを意味している。普遍的関係式を使うためには、ホール濃度から局在化したホールの濃度を差し引いて、超伝導に参与するホール濃度を求めておく必要がある。

5. 2. 6 高圧アニールでの組成変化

1212型銅酸化物を高圧アニールすると組成変化が起きることがある。酸化剤を加えずに $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ を2GPa、1100℃に1hほど加熱した後、クエンチする。得られたサンプルを粉末にして、酸素ガス中で500~400℃にて3hアニールする。このサンプルの T_c は76Kであり92Kではない。高圧アニールの時に何らかの変化が生じたと推定される。EDX分析によると、 $\text{Ba}_{1.92}\text{Y}_{1.08}\text{Cu}_3\text{O}_7$ であった。わずかではあるが組成に変化が生じた。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ は少しホール過剰であることを考えると、 $\text{Ba}_{1.92}\text{La}_{1.08}\text{Cu}_3\text{O}_7$ の場合と同じく、酸素アニールされた $\text{Ba}_{1.92}\text{Y}_{1.08}\text{Cu}_3\text{O}_7$ はホール濃度が最適状態と期待される。しかし実際には著しい T_c の低下が起きている。酸素量の著しい低下がその理由のひとつかも知れないが、 c 軸の長さは短い。0.5MPaの酸素中のアニールでも T_c は83Kにしか上昇しない¹³⁾。

以上のような高圧アニールでの組成変化をいろいろな化合物で見いだすべく、実験したところ $\text{Sr}_{1.9}\text{Ho}_{0.1}\text{Cu}_3\text{O}_7$ と $\text{Ba}_{1.9}\text{Y}_{1.1}\text{Cu}_{2.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_7$ の存在が明らかになった。後者については、高圧アニール前後での T_c の低下は40Kに達する。これは組成変化だけではなく結晶内元素分布の変化をも示唆している。一方、 $\text{CuSr}_2\text{TmCu}_2\text{O}_7$ (Cu,

Cr)Sr₂HoCu₂O_z, (Cu,Mo)Sr₂HoCu₂O_zについては有意の組成変化は認められていない。

5. 3 1222型銅酸化物超伝導体

すでに述べたように、1212型銅酸化物のY面を螢石型構造の(Nd,Ce)₂O₂スラブに変更すれば1222型銅酸化物が設計される。例えばTiBa₂(Nd,Ce)₂Cu₂O₉(Ti-1222)である。この銅酸化物を超伝導化するには(Nd,Ce)₂O₂スラブの酸素量を増やしたり、Tiを別の元素、CuとかCu+Ceとかに置き換えたり、NdとCeの量比を変えたりして、ホールをドープする。CuOスラブや(Nd,Ce)₂O₂スラブでは酸素量が合成条件に依存する。そしてこの酸素量はホール濃度に直接関係してくる。酸素量の多い銅酸化物を安定化できる高酸素圧合成は、1222型銅酸化物の超伝導体化に有利である。

高圧合成を試みた1222型銅酸化物の仕込組成を列挙すると、CuO面の組成についてはCu_{0.6}Ce_{0.4}, Cu,Cu_{0.67}Bi_{0.33}, Cu_{0.8}Mo_{0.2}で、CuO面以外の組成はすべてSr₂Y_{1.2}Ce_{0.8}Cu₂O₉である。高圧安定型化合物であるCu-1222を除いて、合成温度をうまく設定すればこれらの仕込組成の試料から単一相のサンプルを1気圧で作成できる。しかしながらCu,Ce-1222, Cu,Bi-1222は超伝導化しない。Cu,Mo-1222についてはT_cは40K以下と低い。これらの試料に少量の酸化剤を加えて、2GPa,1000℃にて3hほど加熱したところ、Cu,Bi-1222を除いてT_cは50~52Kになった。Cu,Bi-1222については多相のサンプルに変化していた。そこで温度を下げてアニールしたがそれでも明瞭な超伝導は認められなかった。一方、Cu-1222については1気圧で合成されたCu,Ce-1222が高圧下でも残存しており、Cu-1222の超伝導との区別が困難である。逆にCu,Ce-1222を高圧下でアニールした場合、少量のCu-1222が形成される。この複雑さを避けるため、Cu-1222の仕込組成からCeO₂成分を取り除いた出発試料を作成し、熱処理する。これに取り除いた分のCeO₂を加えて、Cu-1222の最終的な出発試料とした。この試料を使用した場合、高酸素圧ではCu,Ce-1222は形成されず、Cu-1222のみが出来た。T_cは52Kであった^{14,15)}。

正方晶のCu,Ce-1222を高酸素圧下でアニールすると斜方晶に変化する。EDX分析では明瞭な組成の変化は認められない。一方、HRTEM imageの観察により

(Cu,Ce)O面が相対的にCuに富んでいるCuO_x面とCeに富んでいるCeO_y面とにc軸方向に秩序化したことが分かった。a軸方向にも3倍周期の超構造が見られた。新たに出来たCuO_x面に酸素が導入されてCu,Ce-1222は超伝導化したのであろう。

1212型銅酸化物や1222型銅酸化物ではいろいろな組成の化合物が知られている。これら多様な銅酸化物ではYをGd,Sm,Ndなどに変えると安定化する場合がある。例えばNbSr₂SmCu₂O₈である。NbではなくRuの場合もそうであるが、これらは超伝導体ではない。NbやRuを含む銅酸化物超伝導体を得るには、ホールをドープし易い1222銅酸化物を作成すれば良い。そこでNb_{1-x}Ru_xSr₂Sm_{1.2}Ce_{0.8}Cu₂O₁₀の合成を1気圧下で行った¹⁶⁾。X線回折データによると、xが0.76以上のサンプルには少量の不純物が認められたが、他のものではほぼ単相のサンプルであった。x=1.0と0.76のサンプルの不純物は強磁性物質であるため、反磁性は昇温過程の5~20Kに認められるだけであった。しかし超伝導体であることは間違いない。x=0.50と0.0のサンプルでは十分に強い反磁性が25Kから32K以下に見られた。

参考文献

- 1) A. Ono, L.L. He, S. Horiuchi, A. Watanabe, *Physica C* **247**, 91 (1995).
- 2) A. Ono, S. Horiuchi, M. Tsutsumi, *Physica C* **226**, 360 (1994).
- 3) J.T. Vaughey, J.P. Thiel, E.F. Hasty, D.A. Groenke, C.L. Stern, K.R. Poeppelmeier, B. Dabrowski, D.G. Hinks and A.W. Mitchell, *Chem. Mater.* **3**, 935 (1991).
- 4) M. Isobe, K. Kosuda and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **227**, 351 (1994).
- 5) A. Ono, M. Tsutsumi, *Physica C* **271**, 325 (1996).
- 6) N. Yamada, M. Ido, *Physica C* **203**, 240 (1992).
- 7) S.D. Obertelli, J.R. Cooper and J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* **46**, 14928 (1992).
- 8) M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu and N.E. Floer, *Physica C* **176**, 95 (1991).
- 9) A. Ono and S. Horiuchi, *Physica C* **249**, 33 (1995).
- 10) A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L1528 (1995).
- 11) T.G.N. Babu and C. Greaves, *Physica C* **207**, 44 (1993).
- 12) A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L201 (1996).
- 13) A. Ono, *Physica C* **280**, 93 (1997).
- 14) A. Ono and S. Horiuchi, *Physica C* **216**, 165 (1993).
- 15) A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1599 (1993).
- 16) A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1121 (1995).

第6章 銅酸化物超伝導体に関する研究(Ⅲ)

- 酸素過剰123型銅酸化物超伝導体の合成 -

本章に述べるのは、酸素過剰(オーバードープ)の123型銅酸化物の合成であるが、問題の発端となったのは $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の合成で得られた結晶構造結果であった。この123型銅酸化物の $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は常圧では作れず、高酸素圧下で初めて合成され、60Kの超伝導転移温度 T_c を示したのであるが、結晶構造は斜方晶でなく正方晶であった¹⁾。予想はといえば斜方晶だったのである。というのは、標準となる123型の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO)では $y=6$ では非金属性で正方晶であるが、酸素量が増すとともに結晶構造は斜方晶となり、電気伝導は金属的になり超伝導性も現われ、転移温度も斜方晶の $y=7$ では $T_c=92\text{K}$ の最高値となることが知られていたからである。

123型の結晶構造と金属伝導、超伝導性とは物理的にも対応する。YBCOは層状構造で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の場合、 c 軸に垂直に結晶面が $\text{Y,CuO}_2, \text{BaO}, \text{CuO}, \text{BaO}, \text{CuO}_2$ の面の順に繰り返され、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ では上記 CuO 面が酸素のない Cu 面にとって代わる。 Cu 面は等方的だから $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は正方晶であるが、 CuO 面だと CuO 鎖が一

方向に並んで非等方的となるから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は斜方晶となる。また $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の伝導を担うキャリアは CuO_2 面に生じた $(y-6.5)/2 \equiv p_{\text{sh}}$ の量の空孔で²⁾、 y の増加と共に空孔が増えるから、正方晶からずれるに従って伝導性は良くなり超伝導転移温度も上がる。そこで123型銅酸化物では超伝導性をとるものは斜方晶となる、と一般的に考えられているのである。

それでは超伝導の $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YSCO)はなぜ正方晶であるのか。超伝導を示すのだからキャリアが不足しているのではなく、むしろ $y>7$ のため CuO 面に余分な酸素が加わり、等方的な CuO_2 面の形に近づいて正方晶となったと考えるのが自然であろう。そこでこれを調べるが必要になったが、対象物質としては高圧下でしか合成できないYSCOより、常圧で合成できるYBCOを用いる方が有利である。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (以下必要に応じて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ とも $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ とも書くが、混乱はないであろう)の高酸素圧合成は $y=0.7$ まで行われ、 T_c が測られたが、ここでも結果は予想外であった。それは図6.1に示すように、 T_c が $y=0.7$ ($p_{\text{sh}}=0.6$)まで変化せず92Kのまま一定だったからである³⁾。高温超伝導の理論は現在まだ確立していないが、有力な理論の一つ t - J モデルでは相図が示され(図6.2)⁴⁾、ドーピングの増加と共に T_c が下がるとき

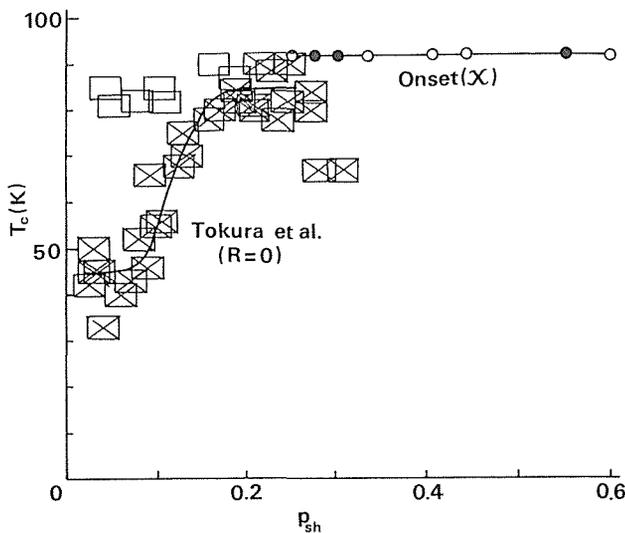


Fig. 6.1. Diagram of hole concentration in the CuO_2 sheets, p_{sh} versus T_c for the 123 system. Squares: reproduced from ref. 2. Circles: ref. 3. (Closed circles: interpolated values of y)

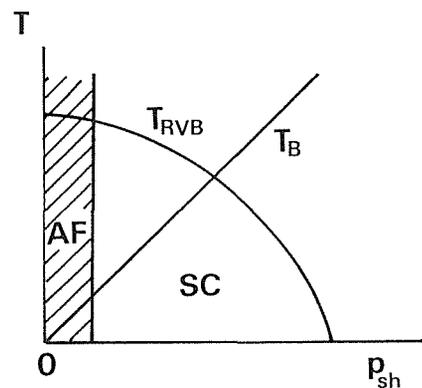


Fig. 6.2. Phase diagram of t - J model. p_{sh} versus T_c . $T_c = \min(T_B, T_{\text{RVB}})$. T_B : Bose-condensation temperature of holon. T_{RVB} : stabilization temperature of singlet-state spinon. SC: superconducting. AF: antiferromagnetic.

れ、この理論の範囲内では合理的でありこれが通説になっている。したがってもし図6.1が正しければ理論の方に修正を求める問題となるのである。

高酸素圧合成された $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の酸素分布は電子顕微鏡の直接観察によってまず調べられ、CuO面の様相が等方的な CuO_2 面に近づいて来ることが観察されたが、その際、生成物に不純物がある程度含まれていることも指摘された⁵⁾。これは本研究にとって無視できない事実である。というのは $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の y はLECO TC-136(不活性ガスでの融解, 赤外吸収)による酸素分析から求めたのだが、その際不純物ゼロとして算出したからである。そもそもこの問題は $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ が正しく作られているか、つまり y の値が正しく求められているかがポイントであったが、ここにその再検討が迫られることになった。不純物を含まないオーバードープの123構造を作ること、もし不純物混入が避けられないものなら、不純物を同定すること、これが再出発の目標となったのである。

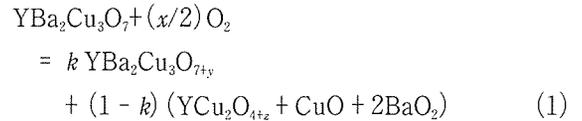
6. 1 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の高圧合成と超伝導

実験は常圧合成のYBCOを高酸素圧処理するだけであるが、一応の手順を説明しておく。まず出発物質の $YBa_2Cu_3O_y$ の y はLECOで $6.99 \pm 0.07, 6.90 \pm 0.05$ ³⁾と求められていたが、ここでは以下の実験の精度を考え、7に設定する。酸素供給剤としては $KClO_4$ を用いた。これらを一緒に金カプセル中に封入して加圧加熱すればよいのだが、ここに $KClO_4$ からの発生酸素が金カプセルからリークする、という問題を片付けなければならない。以前の実験には高圧装置として六方押し立方アンビルを用いたので、発生圧は準静水圧的であり、金カプセルの中に試料と $KClO_4$ とを分離して封入しても O_2 リークの問題は生じなかったが、今回はベルト装置で一軸優越加圧のため、発生酸素は常にリークするのである。これを防ぐために、試料と $KClO_4$ とを混合攪拌して金カプセルに封入して処理する方法をとることになった。(KClとYBCOとは全く反応しないことが予備実験で確かめてある。)但しそれでも酸素が洩れることがあるから、実験の目的のためには試料に吸収された酸素量をその都度チェックしなければならない。それは金チューブの重量を高温高圧処理前後に測定することである。(金チューブを囲む圧力媒体としてNaClを用いるから、実験後金チューブに付着するNaClを洗い去って金チューブだけの秤量を正確に行うことができる。)標準的な重さの数値をあげると、試料約300mg, $KClO_4$ 約10mg, 金チューブの総量は

1400mg程度で、秤量は0.1mgまで正確である。この0.1mgというのは酸素の原子数にすると0.01以下である。

最初予備実験として最適処理の温度と時間を求め、不純物をできるだけ少なくすることを試みたが、結局300℃~1200℃の範囲で不純物の発生を防げないことが判明したので、以下、目標を不純物の同定に切り替えた。標準処理条件は1150℃, 2時間, 5.5GPaである。

処理後回収した試料のX線回折を測定することによって、高酸素圧処理では次の反応が起っていることが判明した。



ここに $(x/2)O_2$ は $KClO_4$ によって供給された酸素で、これが一部YBCOに吸収されて $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ となり、残りはYBCOを分解して YCu_2O_{4+z} , CuO , BaO_2 を作るのである。 YCu_2O_{4+z} は最近高圧合成が発表された YCu_2O_4 ⁶⁾のオーバードープ状態で、別の高酸素圧実験から z が $0 \leq z \leq 0.4$ の範囲に存在すると分かった。図6.3に式(1)の右辺の状態にある物質(a)と YCu_2O_4 型化合物など(b)のX線回折線図を示す。

式(1)から y を求めるのであるが、 z は上述のとおりで x は既知。一方 k は未知であるが、この未知量はX線回折線図から求めることができる。何となれば図6.3(a)のX線回折線が試料成分比を正確に反映しているものなら、 BaO_2 の回折線(002)+(101)とYBCOの(110)+(103)+(013)の強度比を測ることによって(1)式の右辺の $k/(1-k)$ が分かるはずだからである。このための予備実験としてYBCOと BaO_2 との混合物についてX線回折線の強度比をとって調べたところ、予想どおりこ

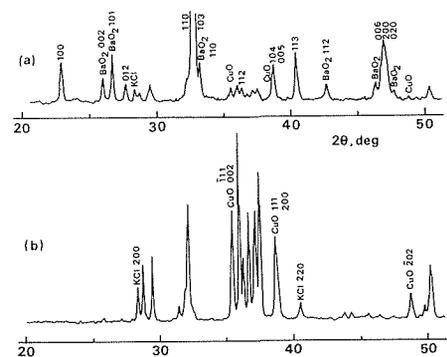


Fig. 6.3. X-ray diffraction patterns (Cu $K\alpha$) of heat-treated (a) $(YBa_2Cu_3O_7 + 0.25KClO_4)$ and (b) oxide mixture of initial composition $(1/2Y_2O_3 + 3CuO + 0.375KClO_4)$ which later proved to be $YCu_2O_{4.2} + CuO + 0.375KCl$.

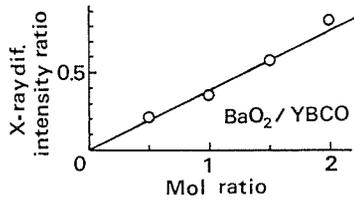


Fig. 6.4. Ratio of X-ray intensity versus mol ratio for mixtures of YBCO and BaO₂. Intensity of (013)+(110)+(103) of YBCO is compared with that of (002)+(101) of BaO₂.

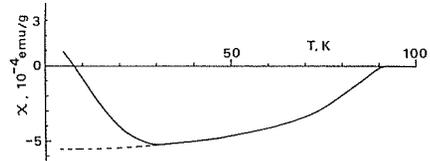


Fig. 6.7. Magnetic susceptibility versus temperature of a specimen whose nominal composition was initially YBa₂Cu₃O_{8.5}. Dia- and paramagnetic contributions are due to YBa₂Cu₃O_{7+y} and YCu₂O_{4+z}, respectively.

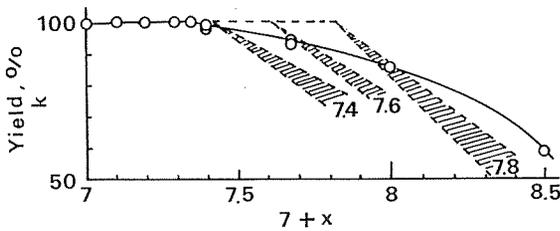


Fig. 6.5. Yield k of YBa₂Cu₃O_{7+y} versus $7+x$, where $7+x$ was the oxygen content in the initial material of nominal composition YBa₂Cu₃O_{7+x}. Broken lines: yield of YBCO under the assumption of fixed oxygen contents which are shown in the figure.

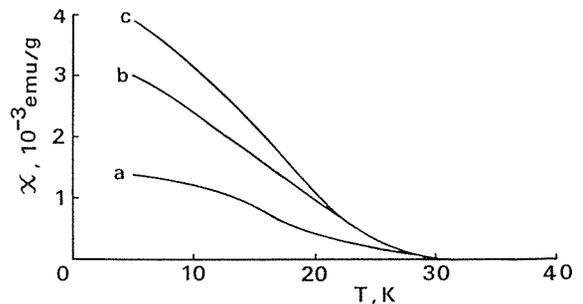


Fig. 6.8. Magnetic susceptibility versus temperature of (a) YCu₂O₄ + CuO, (b) YCu₂O_{4.2} + CuO and (c) YCu₂O_{4.4} + CuO.

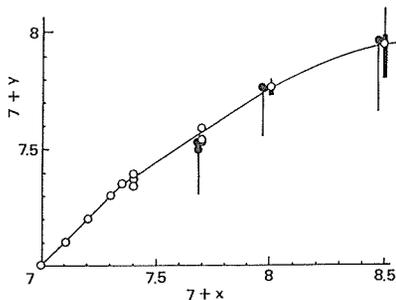


Fig. 6.6. Relationship between $7+x$ and $7+y$. Mixture YBa₂Cu₃O₇ + 0.25xKClO₄ was heat-treated under pressure, and YBa₂Cu₃O_{7+y} was produced along with other phases. Open circles: X-ray diffraction measurement. Closed circles: magnetic measurement. Thick bars indicate more probable values in error bars.

ここで少し違った角度からの考察として、YBa₂Cu₃O_{7+y}の y に上限があるか否か、を実験で求められた生成率 k を使って調べてみる。いま上限値があるとしてその値を w とする。このとき式(1)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + (x/2)\text{O}_2 \\ = k \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y} \\ + (1-k)(\text{YCu}_2\text{O}_{4+z} + \text{CuO} + 2\text{BaO}_2) \end{aligned} \quad (2)$$

もちろん $x > w$ である。ここで w の値として例えば0.4とか0.6とかを入れてみると、 k は図6.5の斜線のようにになる。これは実験結果に合わないから、いまの x の範囲内ではこのような上限はないと言える。

酸素吸収量 y は試料の帯磁率測定からも求められる。帯磁率による T_c 測定の際、不純物を伴う試料においては、低温でYCu₂O_{4+z}による常磁性部分が現われるから(図6.7)、この部分の大きさを使って $k/(1-k)$ を推定できるのである。そのための基礎資料としてYCu₂O_{4+z}の帯磁率測定を行った(図6.8)。なおBaO₂やCuOの帯磁率は非常に小さい。図6.8の曲線のうち、 $z=0$ のものは図6.7の常磁性部分の曲線に合わないから、ここで z の範囲にも制限が加わる。このようなことを考慮して、図6.6に帯磁率測定から求めた y として、

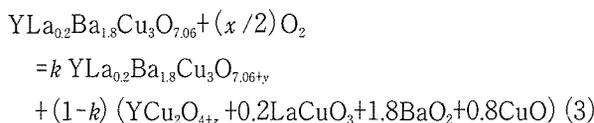
れがモル比に比例しているという結果が得られたので(図6.4)、この関係を利用することにした。こうして x に対するYBa₂Cu₃O_{7+y}の生成率 k が求められ(図6.5)、酸素量 $7+y$ も求まった(図6.6の白丸とエラーバー)。

その値を黒丸とエラーバーで記入した。以上で $0.2 \leq z \leq 0.4$ が、より確かな z の範囲であると分かったので、既に求めたX線回折線強度による y の推定値(白丸)も再検討すると、同じエラーバーでも確実な方とそうでない方が区別できる。そこでより確実な方を太いエラーバーで示した。こうして最終的に求めた y の値は、X線回折線強度によっても帯磁率測定によってもほぼ一定の値に収まることが見られるであろう。オーバードープのYBCO合成の最初の仕事³⁾では、不純物の影響を考慮せず酸素供給量 x =酸素吸収量 y と考えていたが、今回の実験によってその修正の必要が示された。しかしその量は、前回の $7+y$ の最大値7.7を7.5~7.6に落とすといった程度であって、YBCOのオーバードープはここで再確認された。なおオーバードープ試料の結晶構造が y の増加と共に斜方晶から正方晶に移ることを示す格子定数の図はここでは省略する。

6. 2 $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+y}$ および $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2+y}$ の高圧合成と超伝導

YBCOの T_c 対ドープ量の関係は予想外であり、また理論の示すところと大いに異なるから、他の123型構造でもこの点を調べる必要がある。そこで選んだのが $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2}$ と $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06}$ である。前者には、La/Baの比を増やすと超伝導でなくなるこの系で、酸素の供給によりそれが回復されるのではないか、の可能性を調べる目的があり、後者はLa-Ba系とYBCOとを結ぶ位置に存在するためである。いずれも常圧での合成方法が発表されており^{7,8)}、酸素値も $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06}$ のは測定された値であり、 $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2}$ には内挿値を与えることができた。出発物質はそれぞれ発表された方法で作られた。

実験はYBCOの場合と全く同じで、不純物同定のためにまず予備実験でY-La-Cu-O系の高圧下での反応を調べ、La-Cu-O系では $LaCuO_3$ とCuOのみ存在すること、 $LaCuO_3$ 、CuO、 YCu_2O_{4+z} は互いに反応しないことなどを確かめた。これらの結果を用いると、 $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06}$ の高酸素圧処理の場合



が成立し(但し $x > 0.4$, $0 \leq z \leq 0.4$)、 $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2}$ に対しては、 $x > 0.7$ で

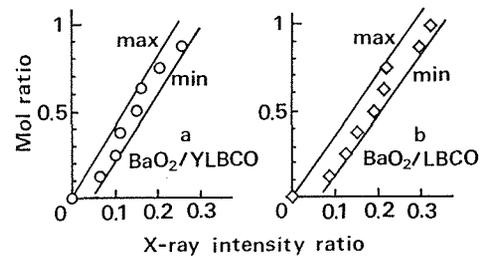
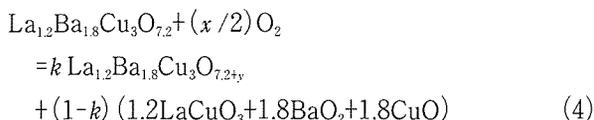


Fig. 6.9. Molar ratio versus X-ray intensity ratio for mixtures of BaO_2 - (a) $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06}$ or (b) $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2}$. Intensity of (013)+(110)+(103) of $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06}$ or $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2}$ is compared with that of (002)+(101) of BaO_2 . "Max" and "min" mean maximal and minimal mol ratio of BaO_2 expected.

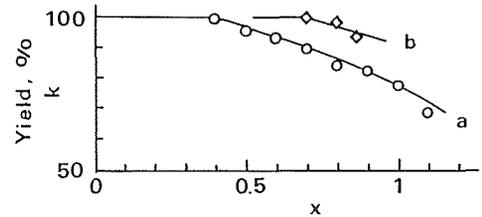


Fig. 6.10. Yield k of (a) $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+y}$ and (b) $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2+y}$ versus supplied oxygen content x .

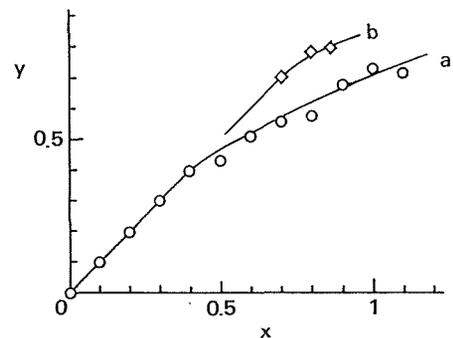


Fig. 6.11. Relationship between x and y , where x and y are supplied and absorbed oxygen contents, respectively. (a): $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+y}$, (b): $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2+y}$.

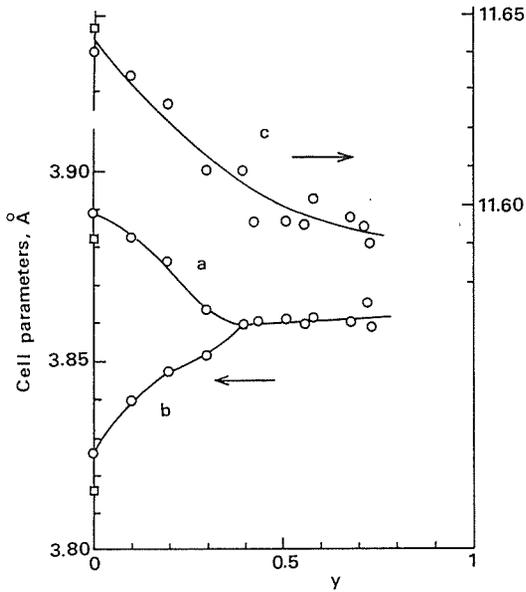


Fig. 6.12. Cell parameters of $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+y}$. Open squares: starting material, open circles: heat-treated under pressure.

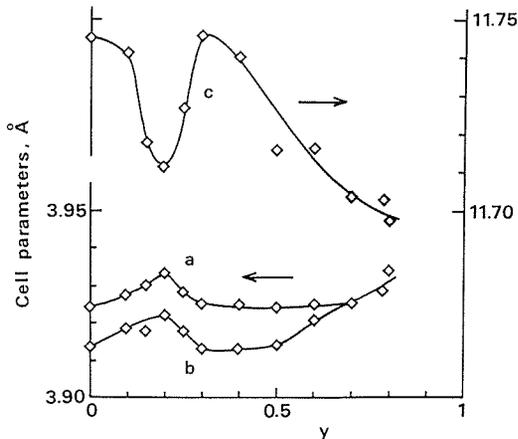


Fig. 6.13. Cell parameters of $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2+y}$.

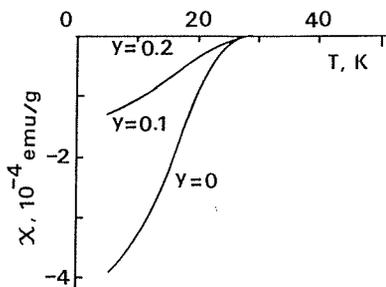


Fig. 6.14. Magnetic susceptibility versus temperature of $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2+y}$ at $y = 0, 0.1$ and 0.2 .

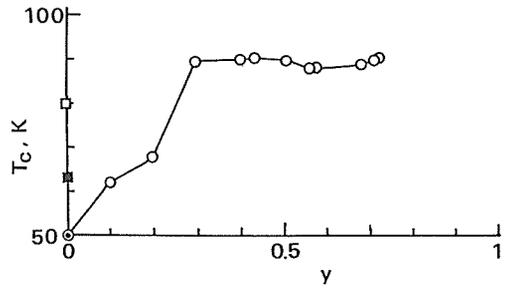


Fig. 6.15. T_c versus y for $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+y}$. Open square: starting material, closed square: treatment time of 0.25 h, closed circle: 1 h, open circles: 2 h.

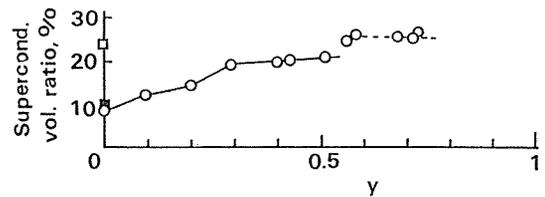


Fig. 6.16. Volume fraction of superconductivity in $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+y}$. Open square: starting material, closed square: treatment time of 0.25 h, open circles: 2 h. A dotted line is drawn to indicate the sudden rise in volume fraction of superconductivity estimated for $y > 0.5$.

9)。ここで研究の目的を試料が吸収する酸素量の下限を求めることとし、 BaO_2 の量をできるだけ多く見積もることとする。図6.9のmaxという直線がこれに対応する。これによって得られた生成率 k を図6.10に、酸素吸収量 y を図6.11に示す。格子定数の変化は図6.12, 13のとおりである。 T_c は通常どおり帯磁率測定から求めるが、 $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2}$ では高酸素圧処理をすると、 T_c は変わらないものの超伝導体積率が減少して超伝導性を失う(図6.14)。このとき丁度格子定数にも異常があらわれる(図6.13)。 $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06}$ では出発物質の T_c は80Kであるが、酸素供給せずに高温高压処理すると処理時間とともに50Kまで下がり、以後 y の増加によって上昇してほぼ90Kに止まる(図6.15)。このような傾向は超伝導体積率でも同様で、常圧作成の試料が24%だったのが高温高压処理で10%まで下がり、その後20%程度まで回復する(図6.16)。ところで、この図6.16では $y > 0.5$ で超伝導体積率が急に上がっている

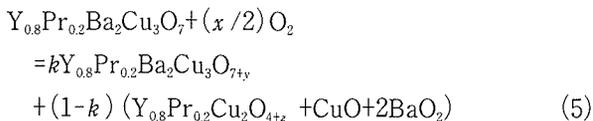
が成り立つことが分かる。YBCOの場合と同じく k をX線回折線の強度比から求めるために、試料と BaO_2 についてX線強度比とモル比の関係を予備的に調べた(図6.

が、これは不純物が発生する領域での現象である。前述のように不純物を過大評価する方針をとったため、123構造の割合を過小評価し、そのため超伝導体積分率の見掛けの増大となって現われたのである。この点を取ってみても $YLa_{0.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.06+2y}$ では、少なくとも $y > 0.7$ であり、 $La_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_{7.2+2y}$ では少なくとも $y > 0.8$ の酸素が吸収されたと言える。

6. 3 (Y,Pr)Ba₂Cu₃O_y の高圧合成と超伝導

(Y,Pr)Ba₂Cu₃O_y をとり上げたのは、YをPrで置換して超伝導性が失われる原因として、Prの原子価が3を超えるため、CuO₂面のキャリアを減少させているのではないかと考えられるからである。そこでY-Prの系について高酸素圧処理をして、キャリアの供給源O²⁻を十分保った状態での超伝導性を調べることにした。出発物質の合成法は以前のやり方どおりで、その組成は小数点一桁までの精度で $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.0}$ と $Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7.0}$ とである⁹⁾。ここで酸素量はLECOの分析による。以下、主として $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.0}$ について述べる。

実験方法はこれまでと同様であるが、今回の処理時間は1時間とした。ここで特徴的なことは酸素のリークが全くなく、酸素吸収量を求める系統的な実験が非常にやりやすかったことである。Prによって試料にOが速く取り込まれたのであろう。試料 $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.0}$ の高酸素圧処理で発生する不純物は $Y_{0.8}Pr_{0.2}Cu_2O_{4+2z}$ ($-0.15 \leq z \leq 0.15$) などであって、反応式は次のように表わされる。



予備実験から、BaO₂と試料のX線回折線強度比についてYBCOの時のように、(強度比)=2.6×(モル比)の関係が成立することが分かったので、これを使って $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7+y}$ の生成率 k を求めると図6.17のようになる。ここから得られた酸素吸収量 y は図6.18に示され

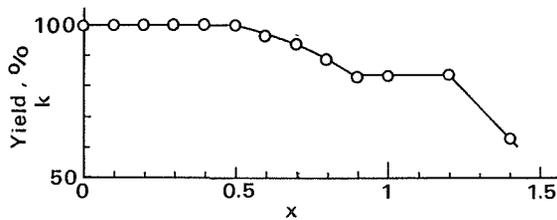


Fig. 6.17. Yield k of $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.0+y}$ versus supplied oxygen content x .

る。エラーバーは $-0.15 \leq z \leq 0.15$ に対応する。ここで特徴的なことは酸素量 $7+y$ がほぼ8で飽和していることであり、CuO面がCuO₂面の状態になって落ち着く、と解釈できる。図6.17, 18と(5)式とを合わせて見ると、供給酸素量 x を1.2から1.4に増やしても123構造の中に吸収されず、試料が $Y_{0.8}Pr_{0.2}Cu_2O_{4+2z}$, CuO, BaO₂に分解されるのが分かる。T_cの変化は図6.19のとおり、かなり単調で、Prの価数が作用しているというような単純なものではない。それより注目すべきは、123構造で酸素量が8になってもT_cにさほどの変化が現われない、ということであろう。

最初T_cが約50Kであった $Y_{0.7}Pr_{0.3}Ba_2Cu_3O_{7.0}$ に高酸素圧処理をすると、T_cは35K程度まで下がったが、T_c測定に $Y_{0.8}Pr_{0.2}Cu_2O_{4+2z}$ の常磁性が測定を邪魔するので、詳し

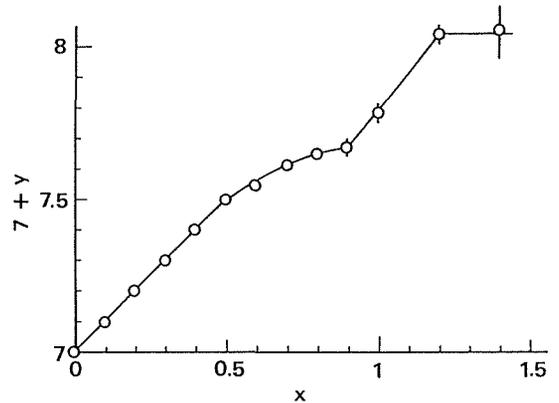


Fig. 6.18. Relationship between x and $7+y$ for $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.0+y}$, where x and y are supplied and absorbed oxygen contents, respectively. Error bars are due to $-0.15 \leq z \leq 0.15$ in accompanied $Y_{0.8}Pr_{0.2}Cu_2O_{4+2z}$.

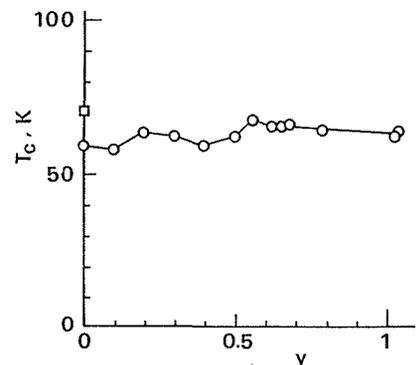


Fig. 6.19. T_c versus y for $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.0+y}$. Open square: starting material, open circles: heat-treated under pressure.

くは調べなかった。また(Y,Pr)Ba₂Cu₃O₇の格子定数変化の図示も省略するが、様相は図6.12と同様である。

参考文献

- 1) B. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2181 (1990).
- 2) Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzari, Phys. Rev. B **38**, 7156 (1988).
- 3) B. Okai and M. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1378 (1991).
- 4) 福山秀俊, 日本物理学会誌 **52**, 178 (1997).
- 5) S. Horiuchi, Y. Matsui and B. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L59 (1992).
- 6) B.H. Chen, D. Walker, E.Y. Suard and B.A. Scott, Chem. Mater. **7**, 355 (1995).
- 7) A. Tokiwa, Y. Syono, M. Kikuchi, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi, T. Sasaki, O. Nakatsu and Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1009 (1988).
- 8) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1516 (1987).
- 9) B. Okai, M. Kosuge, H. Nozaki, K. Takahashi and M. Ohta, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L41 (1988).

第7章 混合原子価バナジウム複合酸化物の合成と結晶構造に関する研究

バナジウム(V)は酸化物中で2価($3d^3$)から5価($3d^0$)までの酸化数を取りうる。このうち V^{3+} - V^{4+} 酸化物は温度による金属-絶縁体転移を示す場合が多い^{1,2)}。その電気伝導性は、主に $3d$ 電子間のクーロン反発と $3d$ バンド幅との大小関係で決まるとされてきた。反発が大なら絶縁体、バンド幅が大なら金属に近づく。 $3d$ 電子間のクーロン反発は、銅酸化物超伝導体で重要とされる、 $3d$ バンドと酸素の $2p$ バンドとの電位差と共に、遷移金属酸化物の電気伝導性磁性を支配する要因の一つである^{3,4)}。 V^{3+} - V^{4+} 酸化物は、 Ti^{3+} - Ti^{4+} 酸化物、 Cr^{3+} - Cr^{4+} 酸化物等と共に、そのクーロン反発とバンド幅とが拮抗する場合が多く、その大小関係により遷移金属酸化物の電気伝導性磁性がどのように変わるかの見地から興味深い物質群である。

7.1 カルシウムフェライト型構造の超構造をとる LnV_4O_8 の合成と結晶構造

Ln_2O_3 - V_2O_3 - V_2O_4 系の既知相は、 $LnVO_3$ ペロブスカイト($Ln=La-Nd, Sm-Lu, Y$)⁵⁾、 $Ln_2V_2O_7$ パイロクロア($Ln=Tm-Lu$)^{6,7)}、 LuV_4O_8 ⁸⁾、 $Ln_7V_3O_{16}$ ($Ln=Tm-Lu$)⁸⁻¹⁰⁾である。このうち、 LuV_4O_8 、 $Ln_7V_3O_{16}$ ($Ln=Tm-Lu$)については粉末X線回折データは示されたが⁸⁾、指数付けはなされていない。酸素分圧制御法により、1473Kでの Ln_2O_3 - V_2O_3 - V_2O_4 系($Ln=La$ ¹¹⁾、 Pr ¹²⁾、 Nd ¹³⁾、 Sm ¹⁴⁾、 Eu ¹⁰⁾、 Gd ¹⁵⁾、 Tb ¹²⁾、 Dy ¹⁶⁾、 Ho ¹⁶⁾、 Er ¹⁷⁾、 Tm ⁹⁾、 Yb ¹⁰⁾、 Lu ⁸⁾、 Y ¹²⁾)の相平衡図が示されたが、既知パイロクロア相 $Tm_2V_2O_7$ 、 $Yb_2V_2O_7$ を含んでおらず、他の研究¹⁸⁻²⁰⁾と相容れない。以上を背景に、周期表でLuの隣にあり比較的安価なYbを手始めに、石英封管法により $LnVO_3$ - $LnVO_3$ - V_2O_3 - V_3O_5 系を調べた。

7.1.1 α -、 β - LnV_4O_8 ($Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$)の合成

(a) α - YbV_4O_8

出発物質の V_2O_3 と Yb_2O_3 (共に99.9%)から $YbVO_3$ 、 $YbVO_4$ 、 V_2O_3 および V_2O_4 をまず合成し、 $YbVO_3$ 、 $YbVO_4$ と V_2O_3 、または $YbVO_3$ 、 V_2O_3 と V_2O_4 を目的比に混合した。混合物の約1gを、あらかじめ石英管に入れた白金カプセルに入れ、 N_2 雰囲気中423Kで0.5h乾燥後真空封入し、1473Kで1日加熱し、生成物を粉末X線

回折で調べた。生成物を上記手順で再度乾燥、封入し、1473Kで2-3日加熱する操作を、回折パターンが不変となるまで繰り返した。通常1回の加熱で平衡に達したが、 $Yb_2V_2O_7$ を含む領域は平衡到達までに2-3回の加熱を要した。 YbV_4O_8 近傍の組成で、 LuV_4O_8 と同様な回折パターンを示す新相を得た。結晶は、 $YbVO_3$ 、 V_2O_3 と V_2O_4 を1:1.1:0.4のモル比に混合し、その約0.5gを白金管に封入し、1623Kで1日加熱することにより、柱状単結晶として得られた。振動写真とワイセンベルグ写真から単斜晶系、格子定数 $a=9.1\text{ \AA}$ 、 $b=10.6\text{ \AA}$ 、 $c=5.8\text{ \AA}$ 、 $\beta=90.2^\circ$ 、消滅則は、 $h0l$ のとき $h+l=2n$ 、 $0k0$ のとき $k=2n$ と判明した。消滅則から空間群は一義的に $P2_1/n1$ である。EPMA分析から $Yb/V=0.97(1)/4$ が得られ、 YbV_4O_8 の組成が確認された。以下、この新相を α - YbV_4O_8 とする²¹⁾。

(b) β - YbV_4O_8

α - YbV_4O_8 の単結晶育成法を探す過程で、 $YbVO_3$ 、 V_2O_3 と V_2O_4 を2:2:1のモル比に混合し、その約0.5gを白金管に封入し、1673Kで1日加熱したら、 α - YbV_4O_8 と同一組成のもう一つの新相が、結晶として得られた。生成物は部分熔融状態を経ており、結晶は柱状ではなく針状であった。振動写真とワイセンベルグ写真から、斜方晶系、 $a=9.0\text{ \AA}$ 、 $b=21.4\text{ \AA}$ 、 $c=5.8\text{ \AA}$ のA底心格子と読み取れるが、指数 l が偶数の斑点が位置、強度共に斜方対称を示すのに反し、 l が奇数の斑点は、位置こそ対称であるが強度は非対称であるから、斜方晶系ではあり得ない。擬斜方晶系(実は $\alpha \cong 90^\circ$ の単斜晶系)A底心格子の(010)面に関する双晶とすれば、特異な消滅則も解釈できる。既約単位胞は、擬斜方格子の基本ベクトル \mathbf{a}_0 等に対して $\mathbf{a}_\parallel = \mathbf{a}_0$ 、 $\mathbf{b}_\parallel = (\mathbf{b}_0 - \mathbf{c}_0)/2$ 、 $\mathbf{c}_\parallel = \mathbf{c}_0$ を満たす。既約単位胞の空間群は $P2_1/n1$ である²²⁾。調べた試料はすべて双晶であった。粉末試料は、 $YbVO_3$ 、 $YbVO_4$ と V_2O_3 を1.1:0.9:3のモル比に混合し、上記方法で1673Kで1日加熱して得た。この試料は部分熔融状態を経ていない。以下、この新相を β - YbV_4O_8 とする²¹⁾。

(c) $LnVO_3$ - $LnVO_3$ - V_2O_3 - V_3O_5 系

α 相と β 相の粉末X線回折図形を図7.1に、格子定数を表7.1に、1473Kでの相平衡図を図7.2に示す。 LuV_4O_8 ⁸⁾は、 α - YbV_4O_8 と同型である。前者は、1473K

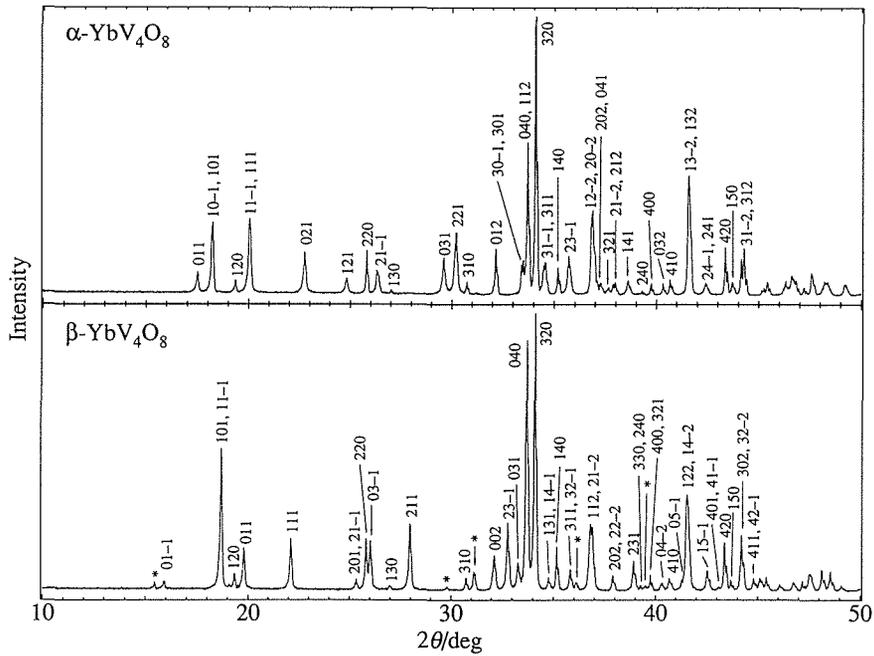


Fig. 7.1 X-ray powder diffraction profiles taken with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The upper is for α - YbV_4O_8 ; monoclinic, $P12_1/n1$, $a = 9.0660(7) \text{ \AA}$, $b = 10.6244(10) \text{ \AA}$, $c = 5.7622(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90.195(7)^\circ$. The lower is for β - YbV_4O_8 ; monoclinic, $P2_1/n11$, $a = 9.0625(7) \text{ \AA}$, $b = 11.0086(9) \text{ \AA}$, $c = 5.7655(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.070(7)^\circ$. Asterisk marks in the lower indicate pyrochlore phase as impurity.

Table 7.1 Lattice parameters of α - LnV_4O_8 (monoclinic $P12_1/n1$) and β - YbV_4O_8 (monoclinic $P2_1/n11$) phases determined by powder X-ray diffraction. The diffraction data of α - LnV_4O_8 ($\text{Ln} \neq \text{Yb}$) were analyzed by *RIETAN*⁵⁵⁾.

phase	$a / \text{ \AA}$	$b / \text{ \AA}$	$c / \text{ \AA}$	$\alpha / \text{ deg}$	$\beta / \text{ deg}$	$V / \text{ \AA}^3$
α - DyV_4O_8	9.1325(2)	10.6881(3)	5.7784(2)		90.193(2)	564.02(3)
α - HoV_4O_8	9.1151(3)	10.6730(3)	5.7748(2)		90.188(3)	561.81(3)
α - ErV_4O_8	9.0985(2)	10.6559(3)	5.7708(2)		90.184(3)	559.49(3)
α - TmV_4O_8	9.0829(2)	10.6399(3)	5.7668(2)		90.185(3)	557.30(3)
α - YbV_4O_8	9.0660(7)	10.6244(10)	5.7622(6)		90.195(7)	555.02(6)
α - LuV_4O_8	9.0567(2)	10.6122(2)	5.7607(2)		90.186(2)	553.67(2)
α - YV_4O_8	9.1148(2)	10.6739(3)	5.7743(2)		90.194(3)	561.78(3)
β - YbV_4O_8	9.0625(7)	11.0086(9)	5.7655(5)	105.070(7)		555.42(6)

で LuV_4O_8 ($7.93 \leq x \leq 8.05$)の固溶域を持つが⁵⁸⁾, 後者は固溶域を持たない(図7.2)。パイロクロア相にも固溶域はなく, $\text{Yb}_2\text{V}_2\text{O}_{6.95}$ の組成を持つ(図7.2)。 β 相粉末試料は単相としては得られていない。最良の試料は $\text{YbV}_4\text{O}_{7.95}$ の仕込み組成から得たが, 不純物としてパイロクロア相を含む(図7.1)。 β 相の組成の厳密な決定はできないが, α 相の類推から YbV_4O_8 と結論した。

$\text{Ln} \neq \text{Yb}$ の α 相, β 相の合成を試みた²³⁾。 LnVO_3 ,

LnVO_4 と V_2O_5 から, 1473Kで α - LnV_4O_8 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Y}$)が得られた(表7.1)。1623Kで β - LuV_4O_8 が⁵⁾, 1673Kで β - LnV_4O_8 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$)が得られたが, まだ不純物の少ない β 相試料は得られていない。

以前の研究^{9, 10, 12, 16, 17)}で α - LnV_4O_8 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$), およびパイロクロア相 ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}$)が現われなかったのは, 反応速度の問題である。

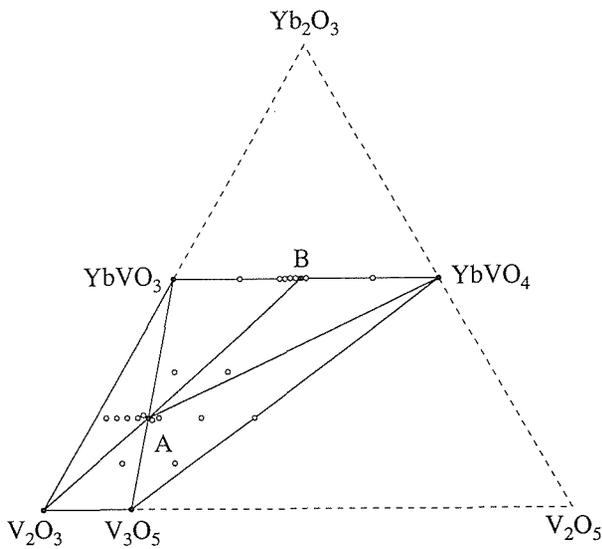


Fig. 7.2 Phase diagram of the $\text{YbVO}_4\text{-YbVO}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_3\text{O}_5$ system at 1473 K. (A) $\alpha\text{-YbV}_4\text{O}_8$, (B) $\text{Yb}_2\text{V}_2\text{O}_{6.95}$. Solid and open circles show single-phase and multi-phase compositions, respectively.

1473Kでは、 LnVO_4 から LnVO_3 への還元は、競合する LnVO_4 からパイロクロア相への還元よりも相当速く、また、 LnVO_3 と LnVO_4 の混合物からのパイロクロア相の生成反応は遅い。事実、1473Kで $\text{Yb}_2\text{V}_2\text{O}_{6.95}$ を含む領域は、1日の加熱では平衡に達せず、最低もう1回の加熱(2-3日)を要した。北山らの1473Kでの加熱時間(6h)⁸⁻¹⁷⁾は、 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ と LuV_4O_8 の生成には充分であったが、他の系では不十分であったと思われる。

7. 1. 2 $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$ の結晶構造^{21,22)}

(a) $\alpha\text{-YbV}_4\text{O}_8$

試料は、[100]、[010]、[001]方向の長さが各0.050mm、0.030mm、0.075mmの単結晶である。測定は、黒鉛で単色化した $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$)を用い、Enraf-Nonius CAD4回折計により293Kで行った。格子定数は22反射の 2θ 角 ($61^\circ < 2\theta < 67^\circ$)で決定した。 ($-14 \leq h \leq 14$, $-17 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 9$, $2\theta \leq 70^\circ$)と ($-12 \leq h \leq 12$, $1 \leq k \leq 14$, $-8 \leq l \leq 0$, $2\theta \leq 60^\circ$)の範囲で4306個の回折強度を測定した。全測定時間327.1hで0.5%の減衰があり、線形の強度減衰補正を行なった。 F 値に対する吸収補正係数は1.458-2.208の範囲であった ($\mu = 22.958\text{ mm}^{-1}$)。3613個の非零測定反射を点群対称 $12/m1$ を仮定して平均し、独立な2447反射 (F について $R_{int} = 0.012$)を得、 $I > 1.5\sigma(I)$ を満たす2132反射を解析に用いた。構造モデルはパターン関数の最小値関数法で導出した。中性原子の原子散乱因子と異常分散項は文献²⁴⁾

の値を用いた。構造パラメータは、消衰効果補正のパラメータと共に、 MolEN ²⁵⁾により F 値に基づき精密化した。

(b) $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$

試料は、 $0.040\text{mm} \times 0.030\text{mm} \times 0.070\text{mm}$ の双晶である。Enraf-Nonius CAD4回折計により、黒鉛で単色化した $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$)を用いて、室温で測定した。格子定数は、24反射の 2θ 角 ($54.9^\circ < 2\theta < 59.6^\circ$)から $a = 9.030(5)\text{ \AA}$, $b = 21.44(3)\text{ \AA}$, $c = 5.752(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 89.911(3)^\circ$, $\beta = 90.004(3)^\circ$, $\gamma = 90.004(4)^\circ$ となった。 β 角と γ 角は誤差範囲で 90° であり、唯一 α 角が 90° からずれているとみなせる。 A 底心の消滅則を満たす $0 \leq h \leq 12$, $-29 \leq k \leq 29$, $0 \leq l \leq 8$, $2\theta \leq 60^\circ$ の範囲で回折強度を測定した。全3516測定反射のうち、 $I > \sigma(I)$ を満たす2998反射を用いた。 $\mu = 23.1\text{ mm}^{-1}$ に基づき、吸収補正を行なった (F に対する補正係数1.373-1.574)。4本の禁制反射を除き、点群 $2/m11$ に基づいて平均して、1515個の独立な反射が得られた。そのうち、実際に平均化を受けた反射は1261対 ($R_{int} = 0.017$)である。文献²²⁾では、 $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$ の構造を Yb と V_4O_8 の二つの部分から成る複合構造として記載しているが、ここでは、上述の A 底心擬斜方格子と空間群 $A2_1/d11$ に基づく再解析²¹⁾を紹介する。中性原子の原子散乱因子と異常分散項は文献²⁶⁾の値を用いた。構造パラメータは、各双晶個体に対応する二つのスケール因子と消衰効果補正のパラメータ(1個)と共に、 FMLS ²⁷⁻²⁹⁾により、文献³⁰⁾の方法で F 値に基づいて精密化した。

$\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$ の空間群は、普通ならば、 $P2_1/n11$ で記載されるが(図7.1説明文)、 $A2_1/d11$ とする方が、 α 相の結晶構造との比較に都合がよい。図7.3に示す A 格子の格子定数から、 P 格子の格子定数を求めると、 $a = 9.030\text{ \AA}$, $b = 11.097\text{ \AA}$, $c = 5.752\text{ \AA}$, $\alpha = 104.94^\circ$ となり、粉末回折からの値(図7.1, 表7.1)と有意に異なる。この不一致は結晶試料が双晶であること、粉末回折データの指数付けに擬斜方晶性による符号の曖昧さがあることによると考えられる。

図7.3に[001]方向から見た $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$ の結晶構造を示す。両構造は $c(\alpha\text{-YbV}_4\text{O}_8) \doteq c(\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8) \doteq 2c(\text{CaFe}_2\text{O}_4)$ を満たす、カルシウムフェライト(CaFe_2O_4)構造³¹⁾(斜方晶系, $Pnam$)の超構造である。 CaFe_2O_4 では、全原子が $z = 1/4$, $3/4$ の $Pnam$ の鏡面上にあるが、 $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$ の全原子位置は対応する面からずれている。 α 相, β 相の構造解析では、 $V(m)$ と $V(m+2)$ および $O(n)$ と $O(n+4)$ ($m = 1, 2; n =$

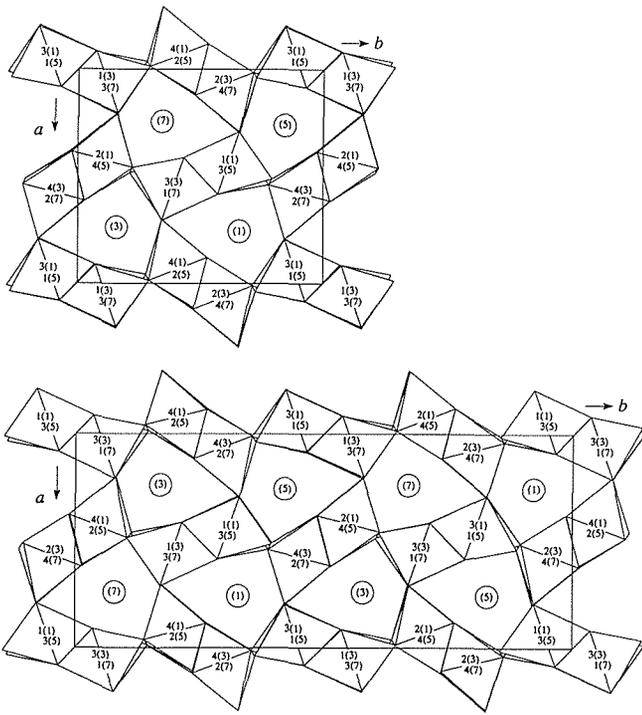


Fig. 7.3 Crystal structures of α -YbV₄O₈ (upper, monoclinic, $P12_1/n1$, $a = 9.0648(3) \text{ \AA}$, $b = 10.6215(4) \text{ \AA}$, $c = 5.7607(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.184(3)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.030$, $R_w = 0.029$, $w = \sigma^{-2}(F)$, $-4.988 < \Delta \rho \leq 4.99e \text{ \AA}^{-3}$) and β -YbV₄O₈ (lower, in $A2_1/d11$ notation, monoclinic, $A2_1/d11$, $a = 9.030(5) \text{ \AA}$, $b = 21.44(3) \text{ \AA}$, $c = 5.752(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.911(3)^\circ$, $Z = 8$, $R = 0.029$, $R_w = 0.032$, $w = \sigma^{-2}(F)$) viewed along $[001]$ drawn by *ATOMS*⁵⁶⁾. Octahedra and circles indicate VO₆ coordination octahedra and Yb atoms, respectively. The numbers out of parentheses show types of the V atoms. Odd numbers in parentheses indicate approximate z coordinates of the V and Yb atoms multiplied by 8.

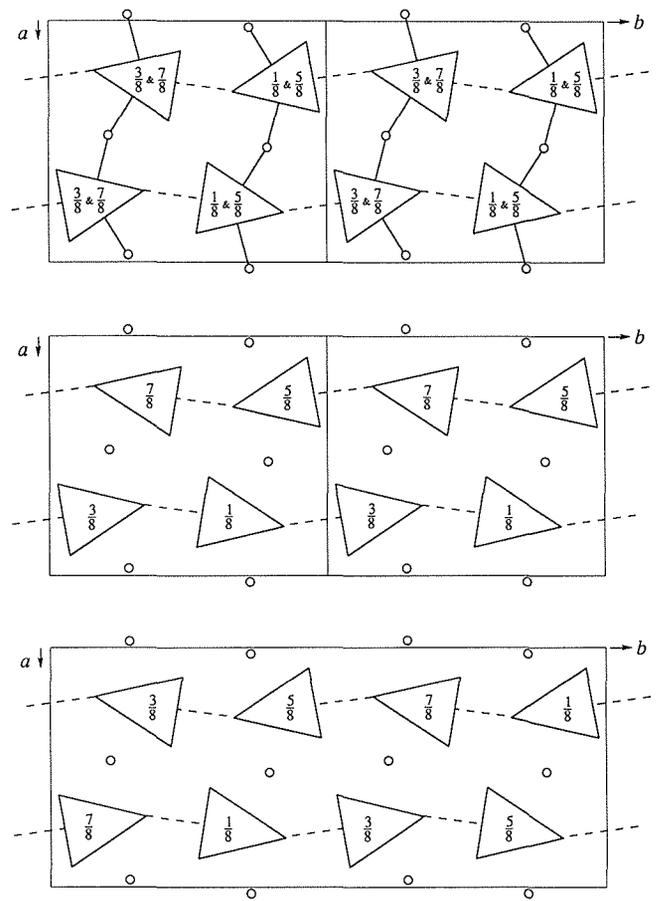


Fig. 7.4 Locations of Ca or Yb coordination polyhedra in CaFe₂O₄ (upper), α -YbV₄O₈ (middle), and β -YbV₄O₈ (lower). Fractions express z coordinates of Ca atoms in terms of α -YbV₄O₈ cell dimension (upper), approximate z coordinates of Yb atoms (middle), and those defined by the $A2_1/d11$ notation (lower). Trigonal-prism type O atoms are located at the corner of triangles. Circles show planar-triangular type O atoms. The planar-triangular type O atoms are shared by two Ca atoms in CaFe₂O₄, but are not shared by two Yb atoms in α - and β -YbV₄O₈. Broken lines indicate bonding between distant O atom and Ca or Yb cation.

1-4)が各々CaFe₂O₄のFe(m)とO(n)に対応するように原子に番号を付けた。V(Fe)の配位多面体はすべて八面体であり、稜と頂点を共有して、 $[001]$ に平行なトンネルのある骨格構造を形成する。この骨格構造は3構造に共通である。Yb³⁺(Ca²⁺)はトンネル内にあり、三角柱型6配位+平面3配位の9配位をとる。平面3配位のYb-O距離のうち一つは α 相で3.384(3) Å, β 相で3.402(8) Åと長い。これはCaFe₂O₄型相³¹⁻³³⁾にも共通する。他のYb-O, V-O距離はShannonのイオン半径³⁴⁾からの計算値にほぼ一致する。

3構造はYb³⁺, Ca²⁺の配置で識別できる(図7.4)。

CaFe₂O₄のCa²⁺は9配位席を全部占めるが、YbV₄O₈のYb³⁺は、 $[001]$, $[100]$ 両方向からみて9配位席を一つおきに占める。Yb³⁺は、(010)面に平行な、擬面心を持つ波打った長方形を単位とする網を成す。 α 相と β 相とでは、この網の積み重なり方が異なる。 β 相のYb³⁺網は、 $(b+c)/4$ ずつまたは $(b-c)/4$ ずつずれて積み重なるが、 α 相のYb³⁺網は、 $b/2+c/4$ のずれと $b/2-c/4$

のずれが交互におこるジグザグの積み重なり方を示す。 β 相の b 軸長は、 α 相の b 軸長の2倍であることに注意せよ。

α -, β - YbV_4O_8 の最短Yb-Yb距離は、いずれも一つのOを共有するYb-O-Ybであるにもかかわらず、各々5.4996(2) Å, 5.552(8) Åと長く、 VO_6 八面体の稜共有ジグザグ鎖で隔てられたYb間のYb-Yb距離と、 α 相で0.4321 Å, β 相で0.387 Åしか変わらない。両相のYb席と空席との配列は、Yb³⁺間の静電反発を最小にするために、Yb³⁺を3次的に一様に分布させるような配列とみなせる。両相のV-O骨格構造の制限下では、このような分布は、 α -, β - YbV_4O_8 構造、あるいは両者の混合した構造に限り可能である。上述の最短Yb-Yb距離は、ペロブスカイト相(GdFeO_3 ³⁵), 3.898 Å), パイロクロア相($\text{Yb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ¹⁹), 3.512 Å), LnVO_4 型相³⁶⁾(YbVO_4 ³⁷⁾, 3.852 Å), ガーネット相($\text{Yb}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ³⁸), 3.076 Å)の最短Ln-Ln距離よりもかなり長い。Lnを発光中心とする固体レーザーの場合、Ln-Ln距離が長ければ濃度消光を小さくできるので、 α -, β - LnV_4O_8 のVを、不対電子を持たない陽イオンで完全に置換できれば、良いレーザー材料になると思われる。

7. 1. 3 α -, β - YbV_4O_8 の平行連晶³⁹⁾

β - YbV_4O_8 の双晶を採取したバッチからは、 α -, β - YbV_4O_8 のいずれとも異なる結晶が見つかることがある。特異な消滅則を示し、格子の形は斜方晶系に属するが、回折図形の強度分布は mmm の対称を示さない点は、 β - YbV_4O_8 に似ている。 YbV_4O_8 の別のポリタイプであるかのような印象を与えるが、実は、 β 相の双晶(分域I, II)と α 相(分域III)が分域構造をなす平行連晶である。任意に選んだ試料のX線回折強度を測定し、5次元の指数付けを行ったのち $FMLS$ ²⁷⁻²⁹⁾によって構造の精密化を試みたところ、 $R(F)=0.050$, $R_w(F)=0.038$ となり、各分域の体積比は、0.105:0.655:0.240であった。分域構造全体は、 $P2_1(n)m$ の対称を有する層から成るOD構造⁴⁰⁾であって、亜群族 $P2_1(n)m\{n_{2s}(2_2)2_{s-1}\}$ で記述される。すべての分域を、 $A=9.057$ Å, $B=10.619$ Å, $C=2.878$ Åの単位胞に畳み込んだ構造は、 CaFe_2O_4 の構造と同型で、 $Pnam$ の対称を示す。亜群族記号中の s の値は、 $a=A$, $c=2C$ に基づいて $\pm 1/2$ である。分域IとIIは、 $a=A$, $b=2B$, $c=2C$ のA格子と亜群 $A2_1nm\{n_{1/2,\pm 1/2}1\}$, 分域IIIは、 $a=A$, $b=B$, $c=2C$ のP格子と亜群 $P2_1nm\{12_1\}$ で、それぞれ記述される最大秩序構造である。すべての原子は、鏡面 $11m$ 上に位置する。図7.5に、分域構造の仮想的

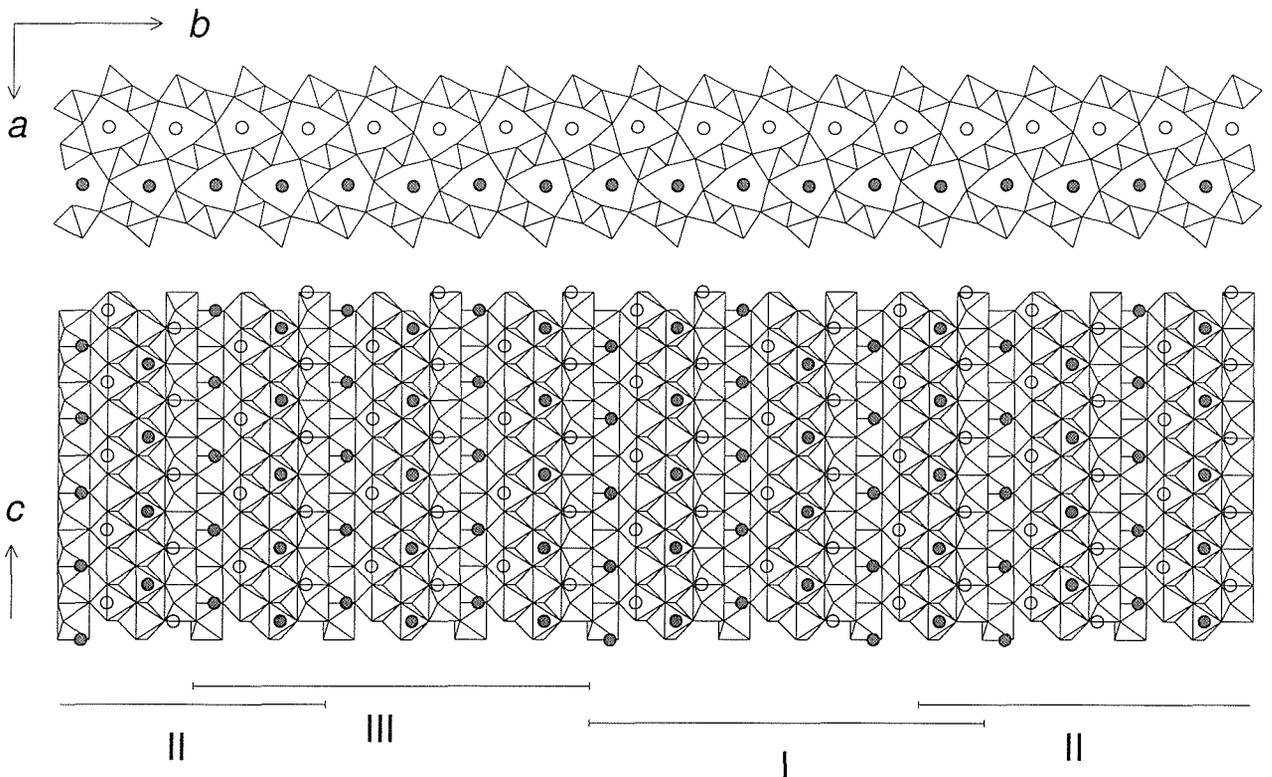


Fig. 7.5 Parallel intergrowth of α - and β - YbV_4O_8 . I and II: domains of β phase. III: domain of α phase.

な断片を示す。 V_4O_8 の骨格は、全構造を通じて連続し、 Yb^{3+} の配列のみが分域を形成している。分域境界には、しばしば共有境界層が存在する。

β 相の構造に亜群 $A2_1nm \{n_{1/2, \pm 1/2} 11\}$ を適用することは、 $A2_1/d 11$ で記述した構造の非対称単位中のすべての原子の z 座標を、 $1/8$ または $5/8$ に固定することを意味する。ちなみに、このような条件下で構造を精密化すると、 $R(F)=0.059$, $R_w(F)=0.057$ を得る。

7. 1. 4 LnM_3TiO_8 ($Ln=Y, Yb$; $M=Al, Ga$)の合成の試み

7.1.2の最後に述べたように、 α -, β - LnV_4O_8 の V を、不対電子を持たない陽イオンで完全に置換できれば、レーザー材料になる可能性がある。そこで、 α -, β - LnV_4O_8 の $V^{3+}V^{4+}$ を不対電子のない $Al^{3+}Ti^{4+}$, $Ga^{3+}Ti^{4+}$ で置換することを試みた。

Y_2O_3 , Yb_2O_3 , α - Al_2O_3 (各1273Kで仮焼), β - Ga_2O_3 (873Kで仮焼), ルチル型 TiO_2 (1073Kで仮焼)を $LnAl_3TiO_8$ または $LnGa_3TiO_8$ ($Ln=Y, Yb$)の組成となるようアルミナ乳鉢で混合し、アルミナボートにつめ所定の温度で焼成後水中急冷し、粉末X線回折で生成物を調べた。 Y - Al 系の場合1473K 3日, 1473K 3 + 7日は共に $Y_2Ti_2O_7 + \alpha$ - Al_2O_3 , 1673K 1日, 1873K 20minは共に $Y_2Ti_2O_7 + \alpha$ - Al_2O_3 + 微量の $Y_3Al_5O_{12}$ となった。文献⁽⁴¹⁾と似た結果である。 Y - Ga 系の場合1473K 3日, 1473K 3 + 7日, 1673K 1日はすべて $Y_2Ti_2O_7 + \beta$ - Ga_2O_3 + 微量の $Y_3Ga_5O_{12}$, 1873K 20minは熔融状態を経ており、 γ - $Ti_2O_7 + \beta$ - Ga_2O_3 (固溶体) + ガラス相となった。 β - Ga_2O_3 固溶体の回折ピークは、高角側へのシフトが見られた。 Yb - Al 系の場合1473K 3日は $Yb_2Ti_2O_7 + \alpha$ - Al_2O_3 + 不明相, 1673K 1日は $Yb_2Ti_2O_7 + \alpha$ - Al_2O_3 , 1873K 20minは $Yb_2Ti_2O_7 + \alpha$ - Al_2O_3 + 微量の $Yb_3Al_5O_{12}$ となった。 Yb - Ga 系の場合1473K 3日, 1673K 1日は共に $Yb_2Ti_2O_7 + \beta$ - Ga_2O_3 + 微量の $Yb_3Ga_5O_{12}$, 1873K 25minは熔融状態を経ており $Yb_2Ti_2O_7 + \beta$ - Ga_2O_3 (固溶体) + $Yb_3Ga_5O_{12}$ + ガラス相となった。

すべての場合で $Ln_2Ti_2O_7$ (パイロクロア相)が生成し、目的相は得られなかった。文献⁽⁴²⁾を参考に、 $Ln_2Ti_2O_7$ の生成を速度論的に防げれば目的相が得られると期待し、まず Ln_2O_3 と M_2O_3 との複酸化物をつくり、それと TiO_2 との反応を試みた。今のところすべての場合で $Ln_2Ti_2O_7$ の生成がみられ、目的相は得られていない。

7. 2 ホランダイト関連相 $BaV_{10-x}O_{17}$ ($0.10 \leq x \leq 0.65$) と $Ba_xV_8O_{16}$ ($x=1.09(1)$)の合成と結晶構造^(43,44)

Byströmら^(45,46)によるホランダイトの構造決定以来、多くの関連相が研究されてきた。これらは3価と4価の遷移金属陽イオンを含むので、冒頭に述べたように、バナジウム系で興味深い新相が期待できる。既知のバナジウムホランダイト関連相は、常圧で得られた Ba_xVO_2 (1173Kで $0.15 \leq x \leq 0.17$)⁽⁴⁷⁾, $Bi_{1.7}V_8O_{16}$ ⁽⁴⁸⁾, 高圧で得られた $K_2V_8O_{16}$ ⁽⁴⁹⁾, $A_{2-x}V_8O_{16}$ ($A=K, Tl$)⁽⁵⁰⁾, $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ ($A=K, Rb$)⁽⁵¹⁾, $K_{3.46}V_{40.6}O_{68.3}$ ⁽⁵²⁾である。このうち Ba_xVO_2 は構造が解析されていない。 Ba - V - O 系を調べ、 $Ba_xV_8O_{16}$ ⁽⁴⁴⁾の組成と結晶構造を決めると共に、新相 $BaV_{10-x}O_{17}$ ⁽⁴³⁾を発見し、その結晶構造を決定した。

7. 2. 1 合成

V_2O_5 と $BaCO_3$ (共に99.9%)から BaV_2O_6 , $Ba_3V_2O_8$, V_2O_3 および V_2O_4 をあらかじめ合成しておき、これらを原料として目的とする合成を行った。

(a) $Ba_xV_8O_{16}$

粉末試料は以下の手順で得た。 BaV_2O_6 , V_2O_3 , V_2O_4 を $x:2x:4-3x$ のモル比に混合し、その約1.5gを7.1.1と同手順で白金カプセル/石英管に真空封入し、1173Kで1日加熱し、生成物を粉末X線回折で調べた。生成物を同手順で再度封入し、1473Kで2-3日加熱する操作を、回折パターンが不変となるまで繰り返した。2回(1 + 5日)の加熱で平衡に到達していた。仕込み組成 $x=1.07, 1.08, 1.09, 1.095, 1.10, 1.11, 1.12$ のうち、 $x=1.07-1.09$ は $Ba_xV_8O_{16} + V_2O_4$, $x=1.095, 1.10$ は単相 $Ba_xV_8O_{16}$, $x=1.11, 1.12$ は $Ba_xV_8O_{16}$ + 不明相が得られた。格子定数の組成による変化はなく、後述する単結晶試料のEPMA分析からは、 $Ba/V=1.09(1)/8$ が得られた。 $Ba_xV_8O_{16}$ は固溶域を持たず、 $x=1.09(1)$ の組成を持つと結論した。

単結晶試料は以下の手順で得た。 BaV_2O_6 , V_2O_3 , V_2O_4 を1.1:2.2:0.7のモル比に混合し、その約1.5gを、7.1.1の手順で白金カプセル/石英管に封入した。それを873Kで20h加熱後、100K/hで1173Kまで昇温し、1173Kで1ヶ月保持した。黒色柱状晶が得られた。振動写真とワイセンベルグ写真により、ホランダイト構造と矛盾しない正方晶系、 $a=10.0\text{Å}$, $c=2.9\text{Å}$ の体心格子を確認した。可能な空間群は $I4/m$, $I4$, $I\bar{4}$ である。

(b) $BaV_{10-x}O_{17}$

$Ba_3V_2O_8$, V_2O_3 , V_2O_4 を1:1.5:1のモル比に混合し、その約1.2gを7.1.1の手順で白金カプセル/石英管に封

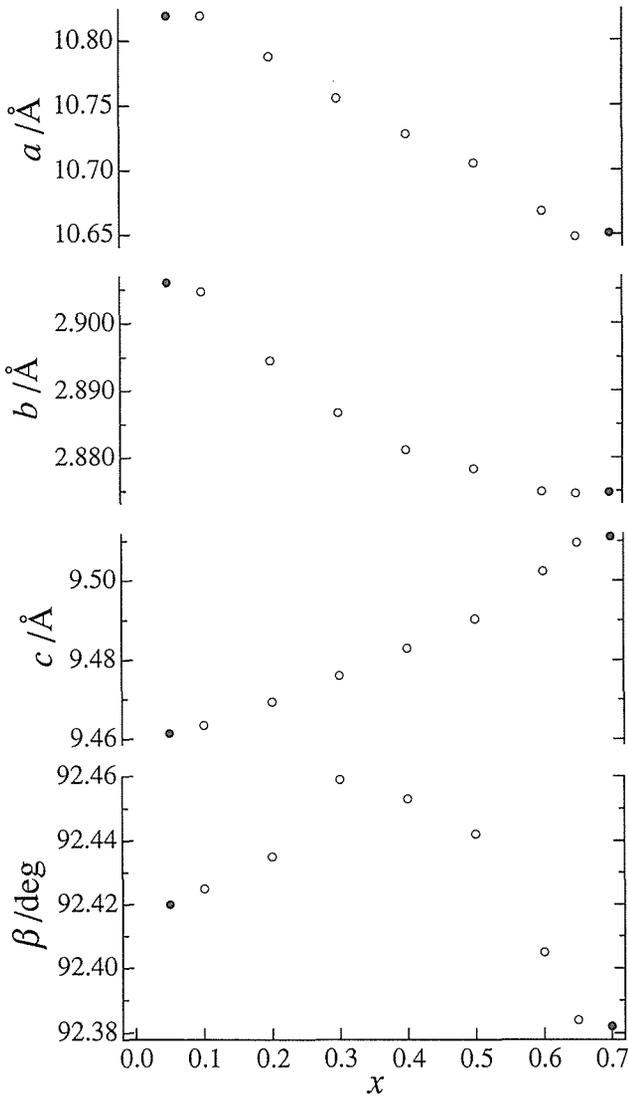


Fig. 7.6 Lattice parameters versus x for $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$. Open and filled circles indicate single-phase and multi-phase regions, respectively.

入し、1523Kで59h加熱したら、白、黒、茶色の結晶の混合物が得られた。黒色六角柱状結晶を振動写真とワイゼンベルグ写真で調べた。単斜晶系、 $a = 10.8 \text{ \AA}$ 、 $b = 2.9 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.5 \text{ \AA}$ 、 $\beta = 92^\circ$ の体心格子を有する新相であった。可能な空間群は $I2/m$ 、 $I2$ 、 Im である。EPMA分析から $V/\text{Ba} = 9.89(2)$ が得られた。この相は1473Kでも得られたので、1473Kでの相平衡により組成を調べた。新相は $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8 - \text{V}_2\text{O}_3$ タイラインの酸化側にあり、 V/Ba 比について固溶域を持つことがわかった。後述の構造解析の初期段階で四つのO席が見つかり、 $\text{BaV}_{10}\text{O}_{16}$ ($Z = 1$)の組成で解析にはほぼ成功した。EPMAによる分析結果を考慮すれば、真の組成は $\text{BaV}_{9.89}\text{O}_{16}$ と示唆される。しかし、この組成は $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8 - \text{V}_2\text{O}_3$ タイラインの還元側にあり、相平衡と矛盾するので、過剰酸素が必要である。この過剰酸素に対して唯一可能なO

(5)席は、半分をBaが占め、半分が空席の2a位置(原点)であった。その空席を全部Oが占めれば組成は $\text{BaV}_{9.89}\text{O}_{17}$ となる。半分をBaが占める2a位置の残り半分が、空席かO席かは、X線では区別できない。しかし、 $\text{BaV}_{9.89}\text{O}_{17}$ の組成は後述の熱天秤データと矛盾しない。O(5)がなければ、V(3)は異常な四角錐型5配位をとり、二つのV(3)がOを介せず直接向かい合うことになるが、O(5)があれば、V(3)は通常の八面体型6配位をとることになる。したがって、O(5)の存在は結晶化学の観点からも支持される。V欠陥 $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ モデルに基づく仕込み組成では、幅広い x 値で単相が得られた(後述)が、Ba欠陥モデル、O欠陥モデル、 $\text{A}_{2-x}\text{V}_{8+2x}\text{O}_{16+x}$ モデル⁵¹⁾では単相は得られなかった。以上から、この新相の組成は $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ であり、単結晶試料の組成は $\text{BaV}_{9.89}\text{O}_{17}$ である。

粉末試料は以下の手順で得た。 $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 V_2O_3 、 V_2O_4 を1:13-6 x :1+4.5 x のモル比に混合し、その約1.5gを7.1.1の手順で白金カプセル/石英管に封入し、1473Kで1日加熱し、生成物を粉末X線回折で調べた。生成物の封入、加熱の手順を繰り返したが、1回目の加熱ですでに平衡に達していた。0.10 ≤ x ≤ 0.65で単相が得られ、 $x = 0.05$ 、0.70の試料は不純物を含んでいた(図7.6)。ゆえに、 $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ の固溶域は0.10 ≤ x ≤ 0.65である。

熱天秤(Perkin Elmer TGA7)で、 $x = 0.10$ 、0.40、0.65の単相粉末試料の組成を調べた。各々約0.1gの $\text{BaV}_{9.90}\text{O}_y$ 、 $\text{BaV}_{9.60}\text{O}_y$ 、 $\text{BaV}_{9.35}\text{O}_y$ 試料を、酸素雰囲気中で室温から873Kまで10K/minで昇温し、873Kで保持した。全試料で質量は約573Kから増えはじめ、873Kに到達後30min以内で一定になった。加熱後のVの酸化数を+5として、組成値 y を求めた。 y 値17.16($x = 0.10$)、17.12($x = 0.40$)、17.12($x = 0.65$)が得られ、 $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ の組成とO(5)の存在が確認された。

7. 2. 2 結晶構造

(a) $\text{Ba}_{1.09}\text{V}_8\text{O}_{16}$

試料は、 $[110]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[001]$ 方向の長さが各0.032mm、0.032mm、0.110mmの柱状晶である。測定は、黒鉛で単色化した $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)を用い、Enraf-Nonius CAD4回折計により295Kで行った。格子定数は22反射の 2θ 角 ($80^\circ < 2\theta < 90^\circ$)で決定した。0 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 5, $2\theta \leq 90^\circ$ を満たす、 $hkl/\bar{h}\bar{k}l$ 対の回折強度を測定した。全測定時間105.9hで1.6%の減衰があり、線形の強度減衰補正を行なった。 F 値に対する吸収補正係数は1.167-1.210の範囲であった。最終結果は、全1438測定反射から得た $4/m$ に

関して独立な671反射(F について $R_{int} = 0.010$)のうち、 $I > 1.5\sigma(I)$ を満たす580反射を用いて得た。中性原子の原子散乱因子と異常分散項は文献²⁴⁾の値を用いた。構造パラメータは、消衰効果補正のパラメータと共に、SDP⁵³⁾により F 値に基づき精密化した。

組成が $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ となるよう、Baの占有率を固定し、 $I4/m$ の構造モデル⁴⁵⁾から解析を始めた。 R 値は0.039まで下がったが、差フーリエ合成で $4e$ 位置(0, 0, z)に無視し得ない残差電子密度が認められた。組成を $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ に固定したまま、Ba席を $2b$ 位置(0, 0, $1/2$)と $4e$ 位置(0, 0, z)に分裂させて解析した。 $R = 0.016$, $-0.609 \leq \Delta\rho \leq 0.640e\text{\AA}^{-3}$ の良い結果が得られた。さらに、平均化しない反射強度を用いて可能な3空間群 $I4/m$, $I4$, $I\bar{4}$ を比較した。 $I4$, $I\bar{4}$ では $I4/m$ より低い R 値は得られなかったため、二つのBa席を持つ $I4/m$ モデルから最終結果を得た。

(b) $BaV_{9.89}O_{17}$

試料は、[010], [100], [001], [101]方向の厚さが各0.100mm, 0.064mm, 0.056mm, 0.040mmの六角柱状晶である。黒鉛で単色化した $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$)を用い、Enraf-Nonius CAD4回折計により295Kで測定した。格子定数は22反射の 2θ 角($85^\circ < 2\theta < 90^\circ$)で決定した。 $2\theta \leq 90^\circ$ を満たす($-21 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 5$, $-18 \leq l \leq 0$)と、($-21 \leq h \leq 21$, $-5 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 18$)の範囲で回折強度を測定した。全測定時間202.1hで1.0%の減衰があり、線形の強度減衰補正を行なった。 F 値に対する吸収補正係数は1.190-1.809の範囲であった。全2840測定反射のうち、2516非零測定反射を $I2/m$ について独立な1378反射(F について $R_{int} = 0.010$)に平均化し、 $I > 3\sigma(I)$ を満たす1158反射を用いて最終結果を得た。中性原子の原子散乱因子と異常分散項は文献²⁴⁾の値を用いた。構造パラメータは、消衰効果補正パ

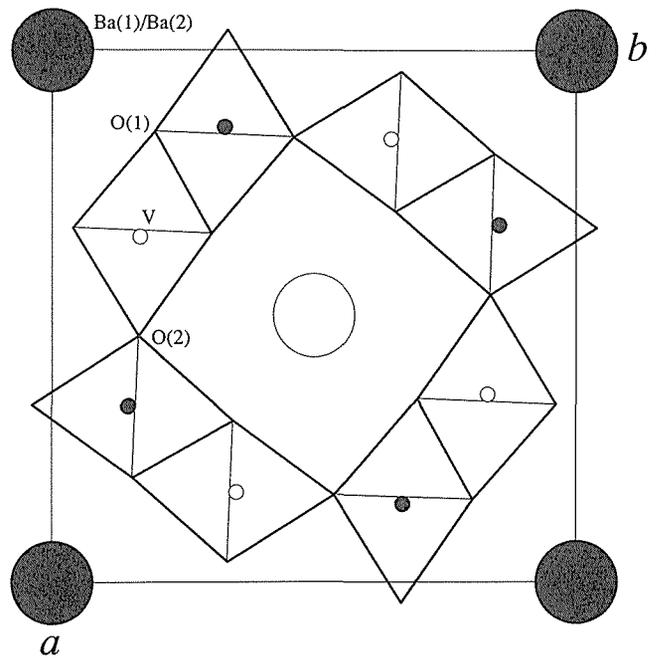


Fig. 7.7 Projection of the structure of $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ (tetragonal, $I4/m$, $a = 9.9805(2)\text{\AA}$, $c = 2.8755(1)\text{\AA}$, $Z = 1$, $R = 0.016$, $R_w = 0.027$, $w = \sigma^{-2}(F)$, $-0.609 \leq \Delta\rho \leq 0.640e\text{\AA}^{-3}$) on to (001) drawn with ATOMS⁵⁶⁾. Large and small circles indicate Ba and V atoms, respectively. The y coordinates of open circles are 0 and those of filled circles are $1/2$. Open and hatched tetragons denote coordination octahedra of V atoms, whose V atoms' y coordinates are 0 and $1/2$, respectively.

ラメータと共に、SDP⁵³⁾により F 値に基づいて精密化した。

構造モデルはパターン関数の最小値関数法で導出した。平均化しない反射のうち、 $I > 3\sigma(I)$ を満たす2109反射を用いて、可能な3空間群 $I2/m$, $I2$, Im を

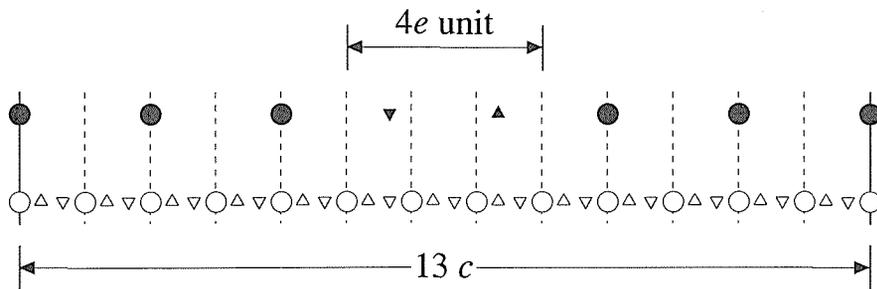


Fig. 7.8 Ba-configuration in $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ in the tunnel along [001]. Dashed lines indicate unit-cell boundaries. Circles and triangles show the Ba(1) and Ba(2) sites, respectively. A set of solid circles and solid triangles shows an example for possible configuration of occupied Ba sites. According to the space group, $I4/m$, which has the center of symmetry, numbers of \blacktriangle and \blacktriangledown should be equal.

比較した。 $I2/m$ では解析に成功したが、 $I2$ では等方性温度因子が負となるO原子があり、 Im では収束しない構造パラメータがあったので、 $I2/m$ モデルで最終結果を得た。

7. 2. 3 考察

Ba_xO_2 ($0.15 \leq x \leq 0.17$)⁴⁷⁾と $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ は共に1173Kで得られ、共に正方晶系であり、ほぼ等しい格子定数の体心格子を持つ。同一物質と思われるが、前者の $Ba/V=1.20/8-1.36/8$ は可変であり、後者の値 $1.09/8$ よりかなり大きい。この違いは合成法の違いによると思われる。前者は、目的組成の混合物を直接バイコールガラスに真空封入して、それを加熱して得られた。この方法では、混合物とガラスとの反応を防げない。ガラスによるBaOの吸収を補償するため、過剰なBaが必

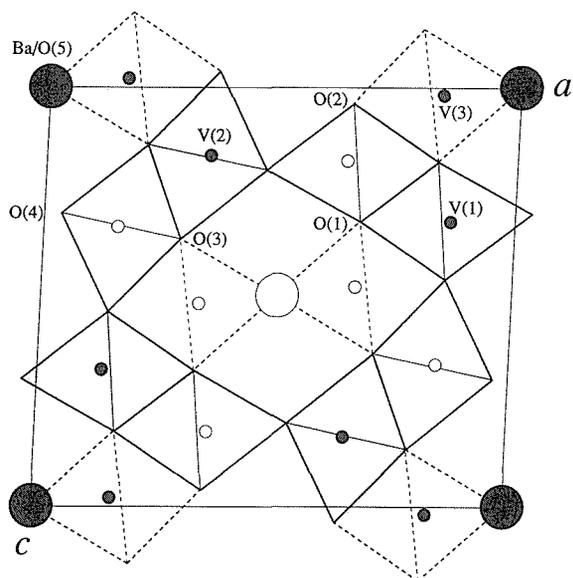


Fig. 7.9 Projection of the structure of $BaV_{9.89}O_{17}$ (monoclinic, $I2/m$, $a = 10.8130(12) \text{ \AA}$, $b = 2.9034(1) \text{ \AA}$, $c = 9.4640(9) \text{ \AA}$, $\beta = 92.417(5)^\circ$, $Z = 1$, $R = 0.040$, $R_w = 0.066$, $w = \sigma^{-2}(F)$, $\Delta/\sigma < 0.005$ and $-4.10 \leq \Delta\rho \leq 6.87e \text{ \AA}^{-3}$) on to (010) drawn with *ATOMS*⁵⁶⁾. Large circles and small circles indicate Ba/O(5) atoms and V atoms, respectively. The y coordinates of filled circles are 0 and those of open circles are 1/2. Hatched and open tetragons denote coordination octahedra of V atoms, whose V atoms' y coordinates are 0 and 1/2, respectively. The V(3) site is a vanadium deficient site so that its coordination octahedra are expressed by broken lines.

要であり、また、ガラスが過剰Baをすべて吸収できる限り、単相の生成物が得られたと思われる。 $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ の合成では、その反応は、混合物と石英管との間にある白金カプセルにより防ぐことができた。事実、仕込み $Ba/V=1.10/8$ と生成物のEPMA分析値 $Ba/V=1.09 \pm 0.01$ は誤差範囲内で一致する。

$Ba_{1.09}V_8O_{16}$ はホランダイト構造をとる(図7.7)。 $Ba(1)$ 、 $Ba(2)$ は共にトンネル内にあり、8配位をとる。 $Ba(1)$ は $2b$ 位置にあり、その占有率 $0.3841(7)$ は $5/13 \div 0.3846$ にほぼ等しい。 $Ba(2)$ は $4e$ 位置にあり、その占有率 0.0804 は $1/13 \div 0.0769$ にほぼ等しい。したがって、各トンネルは $13c$ ごとに $Ba(1)$ 原子を5個、 $Ba(2)$ 原子を2個含むとみなせる。隣り合う $Ba(1)-Ba(1)$ 距離は $2.8755(1) \text{ \AA}$ と短いので、同時には占められ得ない。 Ba^{2+} はトンネル内でなるべく均一に分布すると仮定すれば、以上から、図7.8のモデルが得られる。このモデルでは、 $Ba(1)-Ba(1)$ 距離は $Ba(1)-Ba(2)$ 、 $Ba(2)-Ba(2)$ 距離の両方より長いので、 $Ba(1)$ の $[001]$ 方向熱振動は $Ba(2)$ のそれよりも大きいと予想される。異方性温度因子を見ると、 $Ba(1)$ の $U_{11}=0.01019(9)$ と $Ba(2)$ の $U_{11}=0.0087(2)$ はほぼ等しいのに対

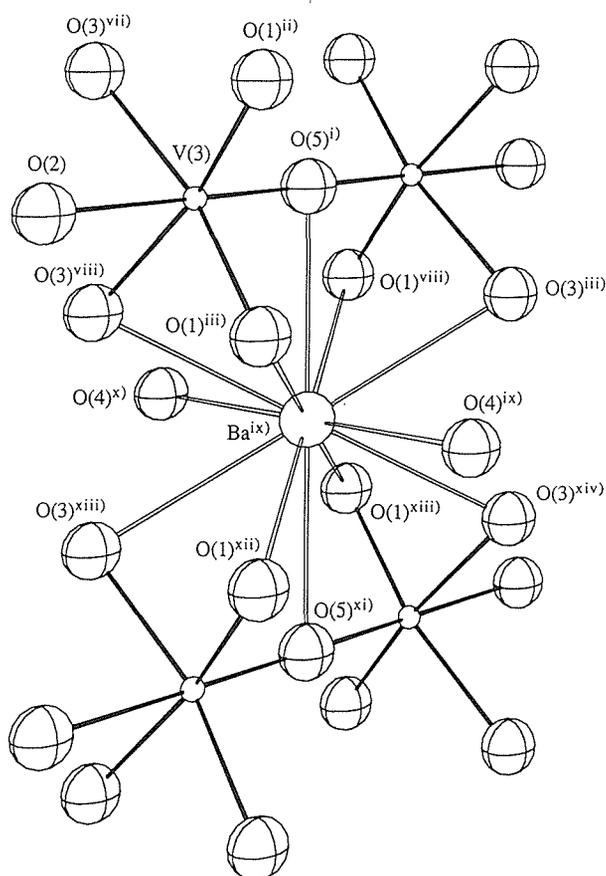


Fig. 7.10 Coordinations of V(3) and Ba atoms drawn with *ORTEP II*⁵⁷⁾. Symmetry operations are shown in Ref⁴³⁾.

して、Ba(1)の $U_{33}=0.0271(2)$ はBa(2)の $U_{33}=0.0060(4)$ よりもかなり大きく、上記モデルを支持する。[001]を回転軸とする振動写真に超格子層線は検出されなかったので、図7.8のモデルで、13c中の4e単位(4e unit)の配置に周期性はない。このモデルの組成 $Ba_{1.077}V_8O_{16}$ は、実際の $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ とほぼ一致する。

$BaV_{10-x}O_{17}$ はホランダイトに関連した構造をとる(図7.9)。V(1)とV(2)の八面体が単斜晶系に歪んだホランダイト骨格構造をつくる。BaとO(5)がトンネル内の2a位置を半分ずつ占める。V(3)席はトンネル内の4i位置にあり、その占有率 g は $1.35/4 \leq g \leq 1.90/4$ の範囲で変わる。トンネル断面は、 $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ では正方形だが、 $BaV_{10-x}O_{17}$ では[100]方向に長く[001]方向に短く歪んだ菱形である。この歪みによりV(3)の八面体配位が実現しており、V(3)席の占有率が大きくなるほどa軸が伸びc軸が縮んで菱形の歪みが大きくなる(図7.6)。

Ba/O(5)席は同じy座標を持つ二つのV(3)席に挟まれる(図7.10)。そのBa/O(5)-V(3)距離は $1.8010(7) \text{ \AA}$ と短いので、Ba/O(5)席をBaが占める場合は、その両側のV(3)席は空席である。したがって、V(3)席の少なくとも半分は空席である。V(3)席の占有率から、O(5)原子の両側のV(3)席の、67.5%以上95%以下($1.35/2-1.90/2$)をVが占めることになり、O(5)原子1個は、平均 $1.35-1.90$ 個のV(3)原子に配位する。被占V(3)席の分布が均一ならば、O(5)原子の両側のV(3)席が二つとも空席にはならない。静電反発を最小にするため、Ba席とO(5)席は交互に並ぶはずである。この秩序配列があれば、格子定数 b は2倍になる。事実、[010]を回転軸とする振動写真では、 $2b$ に相当するストリーク状の層線が見られる。しかし、この層線のワイセンベルグ写真を長時間露光で撮影しても、斑点は見られない。したがって、BaとO(5)の秩序はトンネル内に限られ、トンネル間の秩序は存在しない。トンネル内秩序とトンネル間無秩序は、ホランダイト相⁴⁰⁾にも見られる。

$BaV_{10-x}O_{17}$ は $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ ($A=K, Rb; x \doteq 1$)⁵¹⁾とほぼ同型だが、2点で異なる。(1)前者のBa/O(5)比は1に固定だが、後者のA/O(5)比は1未満で可変である。したがって、後者のAとO(5)との配列はトンネル内でも無秩序である。(2)前者では、O(5)原子の両側のV(3)席は完全には占められないが、後者の対応する席は完全に占められる。この2点の違いは、 Ba^{2+} と A^+ との価数の違いによると思われる。 $Ba^{2+}-O^{2-}$ 間の静電引力は、トンネル内秩序を生むために十分な強さを

持つが、 A^+-O^{2-} 間の引力は充分ではない。これらの2種類の相で、O(1)-O(4)陰イオンは各々3個以上のV陽イオンと結合するが、O(5)陰イオンは2個のBa/A陽イオンと高々2個のV陽イオンに結合する。陽イオンの価数を考慮すれば、O(5)はO(1)-O(4)よりも静電的に不安定である。 A^+-O^{2-} 間の引力は充分強くはないので、 $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ のO(5)は、安定となるために二つのV(3)に結合しなければならないが、 $Ba^{2+}-O^{2-}$ 間の引力は充分強いので、 $BaV_{10-x}O_{17}$ のO(5)は二つのV(3)に結合する必要はないと思われる。 $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ の超構造を取る $K_{3.46}V_{40.6}O_{68.3}$ ⁵²⁾では、トンネルがKの多い方とO(5)の多い方に分かれるが、この場合でもすべてのO(5)は二つのV(3)に結合しており、上の議論と矛盾しない。結合原子価和⁵⁴⁾の計算から、 $BaV_{10-x}O_{17}$ ($x=0.11$)と $A_{2-x}V_{8+2x}O_{16+x}$ ($A=K; x=1.22$)では、V(3)席に V^{3+} が入り、V(1)とV(2)席には V^{3+} と V^{4+} の両方が入るとの示唆が得られた⁴³⁾。

$BaV_{10-x}O_{17}$ のBaは12配位を取り、BaとOとで(101)面に平行な $chhchh \cdots$ 配列の最密充填層をつくる。Baはすべてc層に入る。この最密充填構造を持つ $BaV_{10-x}O_{17}$ は1473Kで合成できる。一方、最密充填構造を取らない $Ba_{1.09}V_8O_{16}$ は1173Kで得られ、1223Kで合成するとそのいくつかの粉末X線回折ピークがブロードとなり、1273K以上では分解する。BaとOとの充填の違いが、この2相の高温での安定性の違いの一因と思われる。

LnV_4O_8 ($Ln \neq Yb$)の合成はA. Lachgar(短期STAフェロー、米国ウェイクフォレスト大学化学科)が、 YbV_4O_8 の平行連晶の構造解析はK. Friese(同上、独国ハンブルク大学鉱物学岩石学科)が、それぞれ主として行なった。

α - LnV_4O_8 ($Ln \neq Yb$)のリートベルト解析にあたり、当所の泉富士夫氏、太田智子氏、粉末X線回折実験にあたり、当所の和田壽璋氏、単結晶X線回折実験にあたり、当所の佐藤晃氏、EPMA分析にあたり、当所の小須田幸助氏にそれぞれ御協力頂いた。深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) F.J. Morin, Phys. Rev. Lett. **3**, 34 (1959).
- 2) S. Kachi, K. Kosuge and H. Okinaka, J. Solid State Chem. **6**, 258 (1973).
- 3) N.F. Mott, "Metal-Insulator Transition", (Taylor & Francis, London, 1974).
- 4) J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen, Phys. Rev.

- Lett. **55**, 418 (1985).
- 5) G.J. McCarthy, C.A. Sipe and K.E. McIlvried, Mater. Res. Bull. **9**, 1279 (1974).
 - 6) G.V. Bazuev, O.V. Makarova, V.Z. Oboldin and G.P. Shveikin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **230**, 869 (1976).
 - 7) K. Kitayama and T. Katsura, Chem. Lett., 815 (1976).
 - 8) K. Kitayama and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 1358 (1978).
 - 9) K. Kitayama and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 1084 (1983).
 - 10) K. Kitayama, H. Sou and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 3415 (1983).
 - 11) K. Kitayama, D. Zoshima and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 689 (1983).
 - 12) K. Kitayama and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **58**, 948 (1985).
 - 13) K. Kitayama, C. Mizokuchi and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 695 (1983).
 - 14) K. Kitayama and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 889 (1977).
 - 15) K. Kitayama and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 1820 (1982).
 - 16) K. Kitayama and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **57**, 1222 (1984).
 - 17) K. Kitayama, T. Sugiura and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 458 (1979).
 - 18) G.V. Bazuev, A.A. Samokhvalov, Y.N. Morozov, I.I. Matveenko, V.S. Babushkin, T.I. Arbuzova and G.P. Shveikin, Sov. Phys. Solid State **19**, 1913 (1977).
 - 19) T. Shin-ike, G. Adachi and J. Shiokawa, Mater. Res. Bull. **12**, 1149 (1977).
 - 20) J.E. Greedan, Mater. Res. Bull. **14**, 13 (1979).
 - 21) Y. Kanke and K. Kato, Chem. Mater. **9**, 141 (1997).
 - 22) K. Kato, Y. Kanke und K. Friese, Z. Kristallogr. **212**, 110 (1997).
 - 23) A. Lachgar, Y. Kanke, T. Ohta and F. Izumi, in preparation.
 - 24) International Tables for X-Ray Crystallography Vol. IV (Kynoch Press, Birmingham, 1974).
 - 25) C.K. Fair, *MolEN* (Enraf-Nonius, Netherlands, 1990).
 - 26) International Tables for X-Ray Crystallography Vol. C (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
 - 27) K. Kato, Acta Crystallogr. Sec. B **46**, 39 (1990).
 - 28) K. Kato, Acta Crystallogr. Sec. A **50**, 351 (1994).
 - 29) K. Friese, O. Jarchow und K. Kato, Z. Kristallogr. im Druck.
 - 30) K. Kato, Z. Kristallogr. **212**, 423 (1997).
 - 31) B.F. Decker and J.S. Kasper, Acta Crystallogr. **10**, 332 (1957).
 - 32) A.F. Reid, A.D. Wadsley and M.J. Sienko, Inorg. Chem. **7**, 112 (1968).
 - 33) J. Akimoto and H. Takei, J. Solid State Chem. **79**, 212 (1989).
 - 34) A.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sec. A **32**, 751 (1976).
 - 35) S. Geller, J. Chem. Phys. **24**, 1236 (1956).
 - 36) J.A. Baglio and G. Gashurov, Acta Crystallogr. Sec. B **24**, 292 (1968).
 - 37) B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham and L.A. Boatner, J. Solid State Chem. **109**, 197 (1994).
 - 38) F. Euler and J.A. Bruce, Acta Crystallogr. **19**, 971 (1965).
 - 39) K. Friese, O. Jarchow, K. Kato and Y. Kanke, Z. Kristallogr. im Druck.
 - 40) K. Dornberger-Schiff, "Grundzüge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten", Abh. Deut. Akad. Wis. Berlin, Kl. Chem. Geol. Biol., Jg. 1964 [3] (Akademie-Verlag, Berlin, 1964).
 - 41) 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤誠軌, 日本化学会誌 **9**, 1623 (1974).
 - 42) 伊賀武雄, Bull. Ceram. Soc. Jpn. **32**, 214 (1997).
 - 43) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and K. Kosuda, J. Solid State Chem. **113**, 125 (1994).
 - 44) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and K. Kosuda, J. Solid State Chem. **115**, 88 (1995).
 - 45) A. Byström and A.M. Byström, Acta Crystallogr. **3**, 146 (1951).
 - 46) A. Byström and A.M. Byström, Acta Crystallogr. **4**, 469 (1951).
 - 47) J.C. Bouloux, J. Galy and P. Hagenmuller, Rev. Chim. Miner. **11**, 48 (1974).
 - 48) F. Abraham and O. Mentre, J. Solid State Chem. **109**, 127 (1994).
 - 49) H. Okada, N. Kinomura, S. Kume and M. Koizumi, Mater. Res. Bull. **13**, 1047 (1978).
 - 50) W. Abriel, F. Rau and K.-J. Range, Mater. Res. Bull. **14**, 1463 (1979).
 - 51) W. Abriel, C. Garbe, F. Rau and K.-J. Range, Z. Kristallogr. **176**, 113 (1986).
 - 52) W. Abriel and K.-J. Range, Z. Kristallogr. **178**, 225 (1987).
 - 53) B.A. Frenz and Associates Inc., and Enraf-Nonius, *Structure Determination Package*, 4th ed. (1985).
 - 54) I.D. Brown and D. Altermatt, Acta Crystallogr. Sec. B **41**, 244 (1985).
 - 55) F. Izumi, "The Rietveld Method", R.A. Young, ed., Chap. 13 (Oxford Univ. Press, Oxford, 1993).
 - 56) E. Dowty, *ATOMS*, (Shape Software, Tennessee, 1993).
 - 57) C.K. Johnson, *ORTEP II*. Report ORNL-5138 (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976).

第8章 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の構造相転移に関する研究

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は NaVO_3 融液の電解還元で見いだされた¹⁾。結晶構造は、室温で六方晶系 $P6_3/mmc$ に属し、NaとOが六方最密充填構造をとり²⁾、マグネトプランバイト型永久磁石材料 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の構造と関連する(図8.1)²⁾。 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ はスピネルブロック(S)とRブロックから成り、[001]方向に沿って、単位格子あたりRSRSと配列する³⁾。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ はRブロックのみから成り、対応する配列はRRである²⁾。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は3種のV席を持つ。V(1)八面体は、[001]に垂直な面内で稜共有のカゴメ格子を成す。V(2)八面体は、[001]に垂直な鏡面($z=1/4, 3/4$)上の八面体面を、同じV(2)八面体と共有し、面共有二量体を成す。V(3)席はその鏡面上にあり、三方両錐型5配位をとる。V(1)、V(2)、V(3)の席数比は3:2:1である²⁾。

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は、キュリー点(T_c)が64.2Kの、[001]を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を示し、5Kで組成式当たり $1.7\mu_B$ の自発磁化を示す⁴⁾。 T_c 以上で温度依存性のある常磁性、240K以上でキュリー・ワイス常磁性を示す⁴⁾。[001]方向の電気抵抗率($\rho_{//}$)は温度によらず金属的だが、[001]に垂直方向の抵抗率(ρ_{\perp})は80K以下と245K以上で金属的、80-245Kで半導体的であり、 T_c で異常を示す^{4,5)}。245Kの転移点は240Kの磁化率の異常にほぼ対応する。同型の $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ⁶⁾も対応す

る転移を約70K($=T_c$)と約320Kに持つが、 T_c 以下で絶縁体となる点で $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ と異なる⁷⁾。

磁気秩序を担いうる元素としてV以外持たない物質が自発磁化を示す例は、パイロクロア型 $\text{Lu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ⁸⁾、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ に限られ、なかでも自発磁化と金属伝導性が両立する例は $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ に限られる。 V_2O_3 、 V_2O_4 等に対し成功してきた、クーロン反発とバンド幅との競合の概念⁹⁾だけでは、自発磁化と金属伝導性との両立は説明しきれない。モット転移とされる V_2O_3 の金属-絶縁体転移は、菱面体晶系 $R\bar{3}c$ (高温、金属側)から単斜晶系 $I2/a$ (低温、絶縁体側)への転移^{10,11)}を、パリエルス転移とされる V_2O_4 の金属-絶縁体転移は、正方晶系 $P4_2/mnm$ (高温、金属側)から単斜晶系 $P2_1/c$ (低温、絶縁体側)への転移¹²⁻¹⁴⁾を伴う。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の磁性電気伝導性の理解、磁気構造の解明のため、低温での構造相転移の有無の吟味および結晶構造の決定は不可欠である。200Kでの単結晶構造解析、30Kでの粉末回折とリートベルト解析、20Kでのパイフット対回折強度の比較、比熱、回折プロファイルの温度変化等から、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は冷却により、六方晶系 $P6_3/mmc$ 相から六方晶系 $P6_3mc$ 相を経て斜方晶系 $Cmc2_1$ 相へと、二つの二次構造相転移を示すことを見いだした。

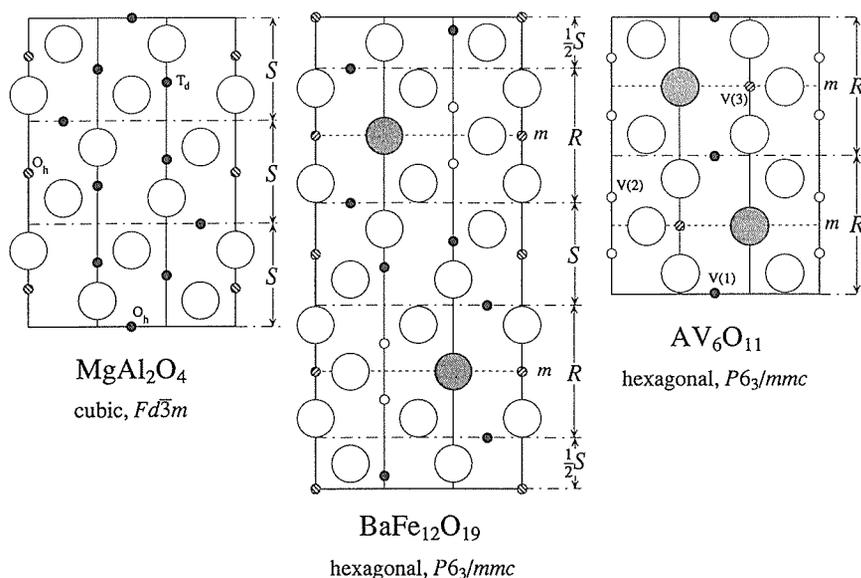


Fig. 8.1 (111) sectional view of cubic MgAl_2O_4 (spinel), and (110) sectional views of hexagonal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (magnetoplumbite-type) and hexagonal $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$.

8. 1 $P6_3/mmc$ 相から $P6_3mc$ 相への対称中心を失う二次相転移¹⁵⁾

キュリー・ワイス則に従わない常磁性と、半導体的 ρ_{\perp} を示す領域の結晶構造決定のため、200Kでの単結晶回折データを得た。用いた試料は室温での構造決定²⁾に使ったもの同一で、[410], [230], [001]の各方向の長さが0.20mm, 0.17mm, 0.08mmの板状晶である。黒鉛で単色化したMoK α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)を用い、Enraf-Nonius CAD4回折計により測定した。冷窒素ガスの吹き付けで試料温度を200Kに調節した。回折データは、六方晶系の対称性と $h = k$ のとき $l = 2n$ となる消滅則を示した。格子定数は22反射の 2θ 角 ($82^\circ < 2\theta < 90^\circ$) で決定した。 $0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 5$, $0 \leq l \leq 26$, $|h| \geq |k|$, $2\theta \leq 90^\circ$ を満たす, hkl/hkl 対の回折強度を測定した。全1258測定反射のうち, $I > 1.5\sigma(I)$ を満たす1217反射を解析に用いた。全測定時間102.1hで減衰は0.1%以内だったので、強度減衰補正は行わなかった。 F 値に対する吸収補正係数は1.336-1.758の範囲だった。中性原子の原子散乱因子と異常分散項は文献¹⁶⁾の値を用いた。構造パラメータは、消衰効果補正のパラメータと共に、SDP¹⁷⁾により F 値に基づいて精密化した。

200Kにおける可能な空間群は $P6_3/mmc$, $\bar{P}6_2c$, $P6_3mc$ である。 $I > 1.5\sigma(I)$ を満たす1217個の反射強度を用いてこれらを逐一検討した結果, $P6_3/mmc$, $\bar{P}6_2c$ では解析は成功せず, $P6_3mc$ による解析のみが成功した(表8.1)。200Kでの測定の後, 室温で回折強度を再度測定し, 三つの空間群を吟味した結果, $P6_3/mmc$ に戻っていた。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は200K-室温間のある温度で,

$P6_3/mmc - P6_3mc$ の可逆な構造相転移を起こす。 $P6_3mc$ は $P6_3/mmc$ の非同形最大部分群の一つ¹⁸⁾なので, $P6_3/mmc - P6_3mc$ 転移は二次である。上記の1217個の反射強度を, $6mm$ に基づいて平均して得た独立な1183個の反射強度 (F について $R_{int} = 0.013$) を用いて, 表8.1のモデルDに基づいて, 200Kでの構造パラメータを精密化した。 $R = 0.022$, $R_w = 0.039$, $w = \sigma^{-2}(F)$, $\Delta/\sigma < 0.005$, $-2.18 \leq \Delta\rho \leq 2.04e \text{ \AA}^{-3}$ であった。

8. 2 六方晶系 $P6_3mc$ 相から斜方晶系 $Cmc2_1$ 相への二次相転移

8. 2. 1 粉末回折とリートベルト解析¹⁵⁾

自発磁化を示し, ρ_{\perp} が金属的な領域の結晶構造を調べるため, 30Kでの粉末回折実験を行なった。中性子回折用の試料は, NaVO_3 , V_2O_3 , V_2O_4 の2:4:1のモル比混合物を, Ptカプセルを用いた石英封管法^{2,5)}により, 最終温度993Kで加熱して得た。日本原子力研究所東海研究所JRR-3M炉のHRPD¹⁹⁾で, 106.5Kおよび30Kで粉末中性子回折データ ($\lambda = 1.823 \text{ \AA}$) を得た。試料をバナジウム円筒缶に入れ, その缶をアルミニウムチャンバーに入れ, チャンバー内をHeで満たした。試料温度はHe冷凍機で調節した。

粉末X線回折データは, 物質工学工業技術研究所のMACサイエンス社製MXP3回折計(CuK α , カウンター側に黒鉛モノクロメータを持ついわゆる万歳ゴニオ型)で得た。文献^{2,5)}の方法(ただし最終加熱温度993K)で得た $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 単結晶を砕き, 選択配向を防ぐため, ほぼ同体積のセメダインC(セルロース系接着剤)およびアセトンと共に混合し, 乾燥後砕いたものを試

Table 8.1 Space group examination on $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ at 200 K using the 1217 reflections with $I > 1.5\sigma(I)$. N_p is the number of structural parameters.

Space Group	Model	N_p	R	R_w	$\Delta\rho/e\text{ \AA}^{-3}$	
$P6_3/mmc$	A	24 ^a	0.093	0.178	$-20.94 \leq \Delta\rho \leq +18.15$	
$\bar{P}6_2c$	B	24 ^b	0.087	0.171	-22.13	+15.83
$P\bar{6}2c$	C ^c	24 ^b	0.087	0.171	-22.10	+15.88
$P6_3mc$	D	43	0.023	0.040	-2.56	+2.05
$P6_3mc$	E ^c	43	0.023	0.041	-2.57	+2.06

^a Anisotropic thermal parameters cannot be assigned to O(2). ^b Anisotropic thermal parameters can be assigned to neither O(1) nor O(2). ^c Starting atomic coordinates for models C and E were derived from those of models B and D by changing (x, y, z) to $(-x, -y, z)$ and $(x, y, -z)$, respectively. Both $\bar{P}6_2c$ and $P6_3mc$ include mirror planes, so neither B/C pair nor D/E pair is an enantiomeric one. B and C, or D and E are essentially congruent, but differently related to the external form of the specimen.

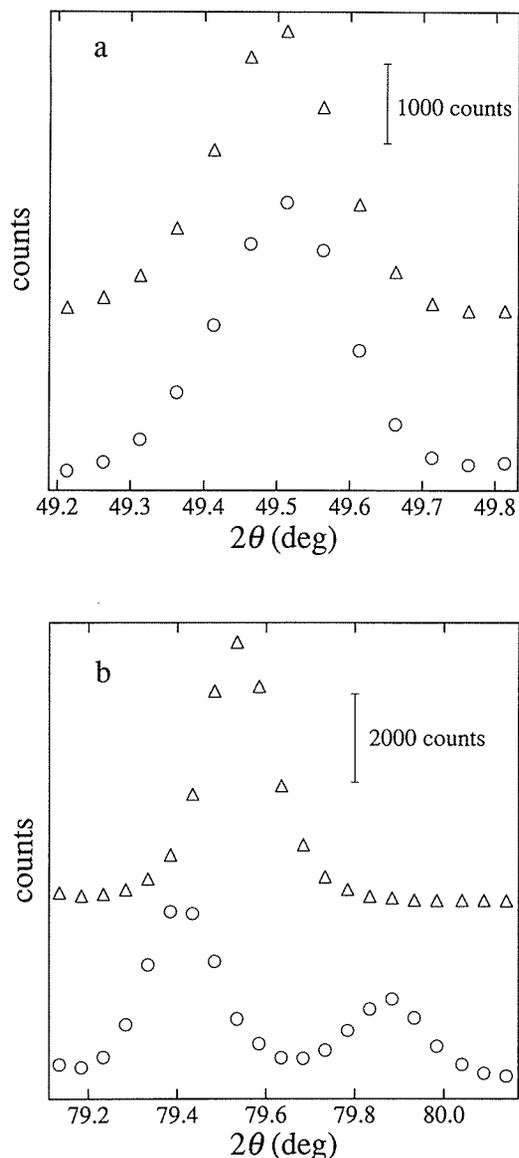


Fig. 8.2 Neutron powder diffraction profiles of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. (a) and (b) show 006 and 220 reflections, respectively. (○) and (△) indicate data at 30 K and 106.5 K, respectively.

料とした。その試料を銅容器に入れ、He冷凍機に固定し、Al箔輻射熱シールド、Be窓を取り付けた。窓内を油回転ポンプで真空とした後、密栓した。その後、試料温度をHe冷凍機で調節した。

粉末中性子回折データを見ると、106.5K、30K共に006反射は分裂しないのに対し、106.5Kでは1本の220反射が30Kでは2本に分裂する(図8.2)。30Kでの中性子およびX線回折データは、 $\mathbf{a}_0 \equiv \mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h$, $\mathbf{b}_0 \equiv -\mathbf{a}_h + \mathbf{b}_h$, $\mathbf{c}_0 \equiv \mathbf{c}_h$ を満たす斜方格子で指数が付き、 $h+k=2n$, $k=0$ のとき $l=2n$ の、二つの消滅則を示した。 \mathbf{a}_0 等は斜方晶系での単位格子ベクトルを、 \mathbf{a}_h 等は六方晶系でのそれを表わす。可能な空間群は $Cmcm$ (点群 mmm)、 $C2cm$ ($2mm$)、 $Cmc2_1$ ($mm2$)の3種である。

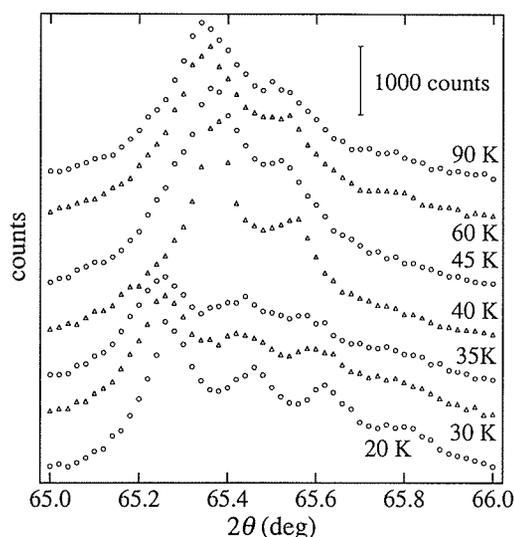


Fig. 8.3 Temperature dependence of the 220 powder X-ray diffraction of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$.

後述の8.2.2により、空間群は $Cmc2_1$ と判明した。 $Cmc2_1$ に基づき、30Kでの中性子およびX線粉末回折データのリートベルト解析²⁰⁾に成功した。ただし、 $Cmc2_1$ は対称心を欠くので、構造決定には、本来単結晶回折データが必要である。中性子回折用試料は不純物として微量の V_2O_5 を含んでいたため、そのデータは2相混合物として解析した。今回の30Kでの中性子回折データからは、ノイズレベルを越える磁気回折は検出できなかった。

粉末X線回折の200反射プロファイルの温度依存性(図8.3)から、 $P6_3mc-Cmc2_1$ の転移点を35-40Kと判断したが、後述の比熱等(8.2.3)により80.1Kと判明した。この誤差は、セルロース系接着剤の熱伝導の悪さのためと思われる。

8.2.2 単結晶X線回折²¹⁾

8.1と同一試料を用いて、筑波大学理工学系の低温X線回折装置により単結晶回折実験を行ない、斜方晶相の超構造の有無の吟味と点群の判定を行なった。 χ 軸回転に制限があるため、 $00l$ 測定では (320) 面、 $hk0$ 測定では $(00\bar{1})$ 面をサファイア製支持棒(小倉宝石精機)に張り付けた。サファイアは低温で熱の良導体である。また、測定対象の回折線に支持棒からの回折が重ならないよう、支持棒に対する試料の配向を調節した。4軸回折計(511.1, Huber)に取り付けられたHe冷凍機(DE201, Air Products)に、その棒を固定した。さらにカプトン膜輻射熱シールドと黒鉛窓を取り付けた。黒鉛窓内をターボ分子ポンプで真空引きし、試料温度をTEMCON-IV(野田幸男, 千葉大学)で調節

Table 8.2 Diffraction intensities (counts s⁻¹) of Bijvoet pairs $00l/00\bar{l}$ and $hk0/h\bar{k}0$ at several temperatures. Anomalous dispersion terms¹⁶⁾: $\Delta f' = 0.008$ (O), 0.030 (Na), 0.267 (V); $\Delta f'' = 0.006$ (O), 0.025 (Na), 0.530 (V). Errors are estimated to be $2 \times \text{intensity}^{1/2}$. X-ray generating power was 50 kV \times 120 mA except for the measurement on 220, $\bar{2}20$, $4\bar{2}0$ and $\bar{4}20$ (40 kV \times 80 mA).

$00l$	300K	20K	300K2	$hk0$	100K	20K	100K2
002	2550 \pm 101	2735 \pm 105		400	640 \pm 51	685 \pm 52	
$00\bar{2}$	2580 \pm 102	2491 \pm 100		$\bar{4}00$	630 \pm 50	680 \pm 52	
				040	688 \pm 52	764 \pm 55	
004	3114 \pm 112	3382 \pm 116		$\bar{0}40$	701 \pm 53	760 \pm 55	
$00\bar{4}$	3207 \pm 113	3090 \pm 111					
				600	1202 \pm 69	1364 \pm 74	1135 \pm 67
006	83 \pm 18	83 \pm 18		$\bar{6}00$	1097 \pm 66	1395 \pm 75	1073 \pm 66
$00\bar{6}$	87 \pm 19	74 \pm 17		060	1426 \pm 76	1466 \pm 77	1288 \pm 72
				$\bar{0}60$	1314 \pm 72	1400 \pm 75	1242 \pm 70
008	3519 \pm 119	3899 \pm 125	3696 \pm 122				
$00\bar{8}$	3589 \pm 120	3630 \pm 120	3750 \pm 122	220	2210 \pm 94	3498 \pm 118	
				$\bar{2}20$	2239 \pm 95	3572 \pm 120	
0012	2504 \pm 100	3015 \pm 110	2729 \pm 104	$\bar{4}20$	2166 \pm 93	3373 \pm 116	
$00\bar{1}2$	2665 \pm 103	2563 \pm 101	2893 \pm 108	$\bar{4}20$	2077 \pm 91	3517 \pm 119	
0014	548 \pm 47	743 \pm 55		440	726 \pm 54	897 \pm 60	731 \pm 54
$00\bar{1}4$	565 \pm 48	622 \pm 50		$\bar{4}40$	686 \pm 52	892 \pm 60	691 \pm 53
				$\bar{8}40$	714 \pm 53	933 \pm 61	781 \pm 56
0016	173 \pm 26	207 \pm 29		$\bar{8}40$	728 \pm 54	922 \pm 61	694 \pm 53
$00\bar{1}6$	173 \pm 26	162 \pm 25					
0020	329 \pm 36	313 \pm 35					
$00\bar{2}0$	329 \pm 36	400 \pm 40					

した。入射X線は、黒鉛モノクロメータを通した回転陰極型X線源(RU-300, 理学電機)からのMoK α である。試料全体にX線(断面積1.4mm \times 1.0mm)が照射されていることを確認した。

指数はすべて六方晶系で議論する。斜方晶相の超構造の有無の吟味のため、 $00l$ 方向を300K($P6_3/mmc$)と20K(斜方晶系)で、 $h00$, $0h0$, $hh0$, $2hh0$ の各方向を100K($P6_3mc$)と20Kで、 ω - 2θ 走査により測定した。どの温度でも衛星反射は見られず、斜方晶相は超構造を持たないことが判明した。

斜方晶相の点群の判定のため、 $00l/00\bar{l}$, $h00/h\bar{0}0/0h0/0\bar{h}0$, $hh0/h\bar{h}0/2hh0/2h\bar{h}0$ の各バイフット組回折強度を、300Kと20K, または100Kと20Kで、 ω 走査

により測定した。各温度で、各組の測定は4.5h以内に終了したので、入射X線強度の時間変化は無視できた。測定中に結晶方位のずれ等の非可逆変化が生じていないことを確かめるため、20Kでの測定後に、各バイフット組強度を最初の温度で再度測定した。 $00l$ 反射は温度によらず通常のプロファイルを示す。 $hk0$ 反射のプロファイルは、100Kでは正常だが20Kではブロードになる。その後100Kに戻すと正常形に復帰する。これは、六方晶-斜方晶転移にともなって、3種の方位の異なるドメインが形成されるためである。

表8.2にバイフット対の回折強度を示す。 hkl と $h\bar{k}l$ とは同じ光路長を持つので、吸収補正なしに強度を比較できる。 $h00$ - $0h0$ 間、 $hh0$ - $2hh0$ 間の強度差は吸収

($\mu = 7.164\text{mm}^{-1}$)²⁾の違いによる。また、20Kでは六方晶系の対称性を失うので、 $h00$ と $0h0$ 、 $hh0$ と $2\bar{h}h0$ は非等価となる。20Kでは、3種ドメイン形成のためすべての $hk0$ 反射は3つに分裂するが、 $00l$ 反射はその影響を受けない。したがって、20Kでの $hkl/h\bar{k}l$ 対の強度は比較できないが、20Kでの $hkl/h\bar{k}l$ 対の強度は比較できる。 $hkl/h\bar{k}l$ 対の強度は、300Kでは等しいが20Kでは有意に異なる。例えば、強度の強い $002/00\bar{2}$ 、 $004/00\bar{4}$ 、 $008/00\bar{8}$ 、 $0012/00\bar{1}2$ の各パイフット対の強度は、誤差を考慮しても有意に異なる。可能な3空間群 $Cmcm$ (点群 mmm)、 $C2cm$ ($2mm$)、 $Cmc2_1$ ($mm2$)のうち、 $hkl \neq h\bar{k}l$ を満たすのは $Cmc2_1$ のみであり、斜方晶相は空間群 $Cmc2_1$ に属することが判明した。 $Cmc2_1$ は $P6_3mc$ の非同形最大部分群の一つ¹⁸⁾なので、 $P6_3mc - Cmc2_1$ 転移は二次である。

8. 2. 3 比熱²²⁾

転移点を決めるため、文献^{2,5)}の方法(ただし最終加熱温度993K)で得た $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 単結晶を用いて、筑波大学物理工学系の交流法比熱計²³⁾で比熱を測定した。試料の片面に二組の熱電対を張り付け、熱電対の他の端を銅製熱だめ上の電極に固定した。試料表面にハロゲンランプからの4.5Hzの断続光を当てることにより、周期的に加熱した。試料に固定したクロメル-コンスタンタン熱電対により、熱だめを基準とした試料温度の交流成分および直流成分を測定し、熱だめ温度はPt抵抗温度計(Lake Shore PT103)で測定した。試料と熱だめとの温度差および交流成分の振幅に基づいて20-300Kの比熱を求めた(図8.4)。64.3K、80.1K、242.7Kに λ 型のピークを持ち、それら以外では持たない。したがって、 $P6_3/mmc - P6_3mc$ 転移点は242.7K、 $P6_3mc - Cmc2_1$ 転移点は64.3Kか80.1Kである。当初8.2.1で、粉末X線回折(図8.3)から、 $P6_3mc - Cmc2_1$ の転移点を35-40Kと判断したが、誤りと判明した。その原因は、8.2.1で述べたように、選択配向を防ぐために用いたセルロース系接着剤の熱伝導の悪さと思われる。

$P6_3mc - Cmc2_1$ 転移点を決めるため、比熱測定に用いた試料の220反射の温度依存性を、8.2.2と同じ方法で調べた。ただし、入射X線は $\text{AgK}\alpha$ 、走査は χ 走査である。プロファイルを図8.5、ピーク強度を図8.6に示す。プロファイルは80K以上で通常だが、それ以下ではブロードとなる。これは、 $P6_3mc - Cmc2_1$ 転移による3種のドメインの形成を反映する。試料温度モニターは試料と低温源との中間につけたので、真の試料

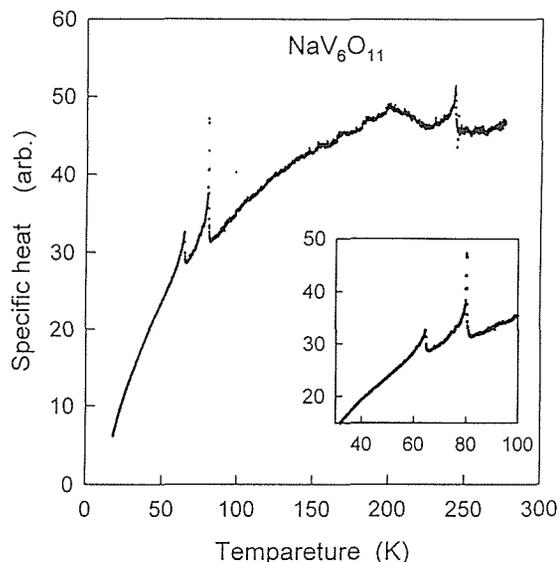


Fig. 8.4 Specific heat of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ as a function of temperature.

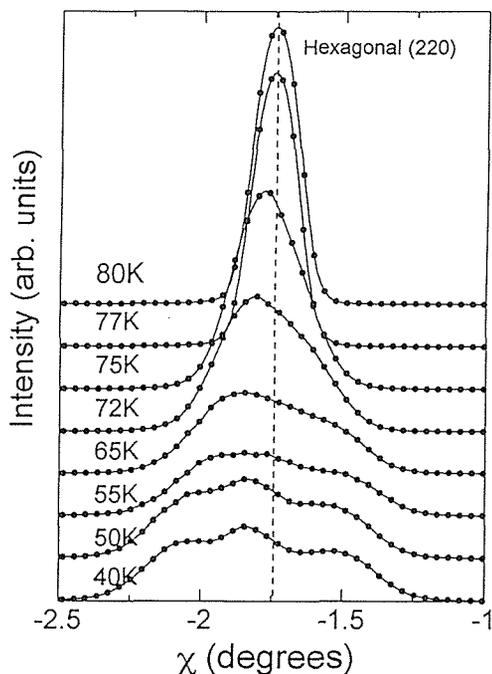


Fig. 8.5 Temperature dependence of the rocking curve of the 220 single crystal X-ray diffraction of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$.

温度は計測温度よりも高い可能性はあるが、低い可能性はない。したがって、真の $P6_3mc - Cmc2_1$ 転移点が、ブロードニングが起こる80Kよりも低い64.3Kではあり得ない。ゆえに $P6_3mc - Cmc2_1$ 転移点は80.1Kである。ブロードニングが、ある温度幅をもって起こるのは、 $P6_3mc - Cmc2_1$ 転移が二次転移のためである。 $Cmc2_1$ は $P6_3mc$ の非同形最大部分群の一つである¹⁸⁾。

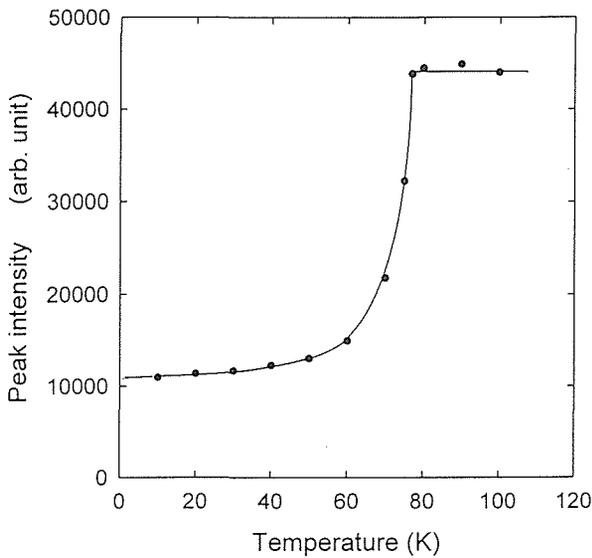


Fig. 8.6 Peak intensity of the 220 single crystal diffraction of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ as a function of temperature.

8. 3 考 察

構造相転移の要約を、表8.3と図8.7に示す。原子座標、原子間距離等の具体的な数値は別途報告した¹⁵⁾。 $P6_3/mmc$ - $P6_3mc$ 転移点(242.7K)は、キュリー・ワイス常磁性-非キュリー・ワイス型常磁性転移点(240K)、 ρ_{\perp} の金属-半導体転移点(245K)とほぼ一致する。 $P6_3mc$ - $Cmc2_1$ 転移点(80.1K)は、 ρ_{\perp} のもう一つの金属-半導体転移点(80K)とほぼ一致し、 T_c (64.2K)よりも高い。 $P6_3mc$ は $P6_3/mmc$ の、 $Cmc2_1$ は $P6_3mc$ の非同形最大部分群の一つであり¹⁸⁾、 $P6_3/mmc$ - $P6_3mc$ 、 $P6_3mc$ - $Cmc2_1$ 転移は共に二次である。ゆえに、各構造相転移で原子配列は連続的な仕方では変わる。 $P6_3/mmc$ 相と $P6_3mc$ 相、 $P6_3mc$ 相と $Cmc2_1$ 相は平衡状態で共存しない。

8. 3. 1 $P6_3/mmc$ - $P6_3mc$ 転移

$P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移の際、 $[001]$ に平行な3枚の $(1\bar{2}0)$ 鏡面は保持され、全原子はその鏡面上に留まるが、 $z=1/4, 3/4$ の $[001]$ に垂直な鏡面は消滅する。V(2)、O(1)、O(3)席は、各々1:1の比率で2種に分かれる。格子定数は a, c 共に僅かに短くなる。 $P6_3/mmc$ 相のV(1)八面体は、二つのV(1)-O(3)距離が四つのV(1)-O(1)距離よりもやや長い、ヤーン-テラー歪みを示す。したがって、V(1)の d_e 準位は、高い一準位と低い二重縮退準位に分裂する。V(1)は4価(d^1)よりも3価(d^2)が有利と予想され、マーデルングエネルギー計算²⁾と矛盾しない。 $P6_3mc$ 相では新たな歪みがV(1)八面体に加わる。3組のO-V(1)-Oは $P6_3/mmc$ 相では

直線を成すが、 $P6_3mc$ 相では直線を成さない。V(1)-O(11)とその反対側のV(1)-O(12)結合、同様にV(1)-O(31)とV(1)-O(32)結合は、 $P6_3/mmc$ 相では等価だが $P6_3mc$ 相では非等価となる。

V(2)八面体は、 $P6_3/mmc$ 相でもすでに大きな歪みを示す。共有面を成すO(2)とV(2)との距離は、V(2)-O(1)距離よりも長い。 $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移により、面を共有するV(21)八面体とV(22)八面体は非等価となるが、その原子間距離と結合角の変化は比較的小さい。V(3)は、O(2)による平面3配位、O(3)による直線2配位の三方両錐型5配位をとる。 $P6_3/mmc$ 相のV(3)は、O(2)が成す正三角形と同一平面上にあり、二つのV(3)-O(3)結合は等価だが、 $P6_3mc$ 相では、V(3)はその平面上からはずれ、V(3)-O(31)結合とV(3)-O(32)結合は非等価となる。

$P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移による原子間距離の最大の変化は、V(1)-V(1)距離におこる。 $P6_3mc$ 相のV(1)は $P6_3/mmc$ の $6g$ 位置 $(1/2, 0, 0)$ からずれ、正三角形のV(1)三量体を成す。V(1)-V(1)距離は短い三量体内と長い三量体間との2種に分かれる。 ρ_{\perp} の温度依存性は、 $P6_3/mmc$ 相で金属的、 $P6_3mc$ 相で半導体的である。V(1)-V(1)距離は、 $P6_3/mmc$ 相では均一だが、 $P6_3mc$ 相ではV(1)三量体形成により長短2種に分かれ、 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[110]$ の3方向に沿って長短長短…の周期を成す。一見、この変化からV(1)での電荷密度波形成が期待され、それが ρ_{\perp} の金属-半導体転移の原因に見える。一方、電子構造計算²⁰⁾によれば、 $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移で最も変化する d バンドはV(1)の d バンドだが、変化の仕方は電荷密度波形成ではなく、深い d バンドの安定化である。概念的には、電荷密度波形成はフェルミ面でのバンドの分裂に、深いバンドの安定化は既存のバンド分裂の分裂幅の拡大に当たる。その計算では、上記金属-半導体転移の原因は、V(1)でのキャリア密度の変化と、V(1)三量体の無秩序電子スピンによるキャリア散乱の二つとして

8. 3. 2 $P6_3mc$ - $Cmc2_1$ 転移

$Cmc2_1$ 相では、 $P6_3mc$ 相が持つ $[001]$ に平行な3枚の $(1\bar{2}0)$ 鏡面が消滅し、全原子はその $(1\bar{2}0)$ 面上からずれる。 $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ 転移による席の分裂に加え、V(1)、O(11)、O(12)、O(2)席が各々1:2の比率で2種に分かれる。 $P6_3mc$ 相のV(1)三量体は正三角形を成し、 $[001]$ に垂直な平面上にあるが、 $Cmc2_1$ 相ではV(1a)V(1b)₂の二等辺三角形となり、その平面上

からはずれる。格子定数を六方晶系的に換算すると、 $a = 5.6814 \text{ \AA}$, $c = 13.0621 \text{ \AA}$, $\beta = 120.319^\circ$ となる。 $P6_3mc \rightarrow Cmc 2_1$ 転移は、 a , c 共に僅かに短くなり、 β 角が 120° よりも大きくなることに相当する。その β 角を考慮すれば、 $V(1a)V(1b)_2$ の二等辺三角形は、 $V(1a)-V(1b)$ 距離が長く $V(1b)-V(1b)$ が短い形と予想されるが、詳細な議論には単結晶X線回折による結晶構造決定が必要である。一見、 $V(1)_3$ 正三角形から $V(1a)V$

$(1b)_2$ 二等辺三角形への変化が、 $P6_3mc-Cmc 2_1$ 転移に伴う $[001]$ 方向電気抵抗率の異常の原因に見える。一方、電子構造計算²⁴⁾によれば、 $P6_3mc \rightarrow Cmc 2_1$ 転移に伴う d バンドの最大の変化は、 $V(2)$ と $V(3)$ の深い d バンドの安定化である。この計算²⁴⁾は一つの指針となるが、 $V(1)$ は基本的に低スピンの一重項 d^2 としている(厳密にはスピン分極により d^{2-x})。筆者の知る限り、低スピン d 電子状態をとるTi, Vの酸化物はなく、検

Table 8.3 Summary of the structural phase transitions in $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. "Curie-Weiss", "paramag" and "spontaneous" represent Curie-Weiss paramagnetism, paramagnetism and spontaneous magnetization, respectively. "+" and "-" indicate the sign of $\partial \rho_{\perp} / \partial T$. "+", "++" and "+++" indicate gentle, moderate and steep $\partial \rho_{\perp} / \partial T$ slopes, respectively. Atoms are shown with their positions.

mag.	Curie-Weiss	240K	paramag	64.2K	spontaneous
$\partial \rho_{\perp} / \partial T$	+	245K	-	80K ++	64K +++
	$P6_3/mmc$ (hexagonal)	242.7K	$P6_3mc$ (hexagonal)	80.1K	$Cmc 2_1$ (orthorhombic)
Temp.	room temp.		200K		30K
$a / \text{\AA}$	5.7123(1)		5.7049(2)		5.6814(2)
$b / \text{\AA}$					9.9040(4)
$c / \text{\AA}$	13.0974(4)		13.0796(8)		13.0621(5)
Z	2		2		4
V(1)	V(1) 6g		V(1) 6c		V(1a) 4a V(1b) 8b
V(2)	V(2) 4e		V(21) 2a V(22) 2a		V(21) 4a V(22) 4a
V(3)	V(3) 2d		V(3) 2b		V(3) 4a
Na	Na 2c		Na 2b		Na 4a
O(1)	O(1) 12k		O(11) 6c O(12) 6c		O(11a) 4a O(11b) 8b O(12a) 4a O(12b) 8b
O(2)	O(2) 6h		O(2) 6c		O(2a) 4a O(2b) 8b
O(3)	O(3) 4f		O(31) 2b O(32) 2b		O(31) 4a O(32) 4a

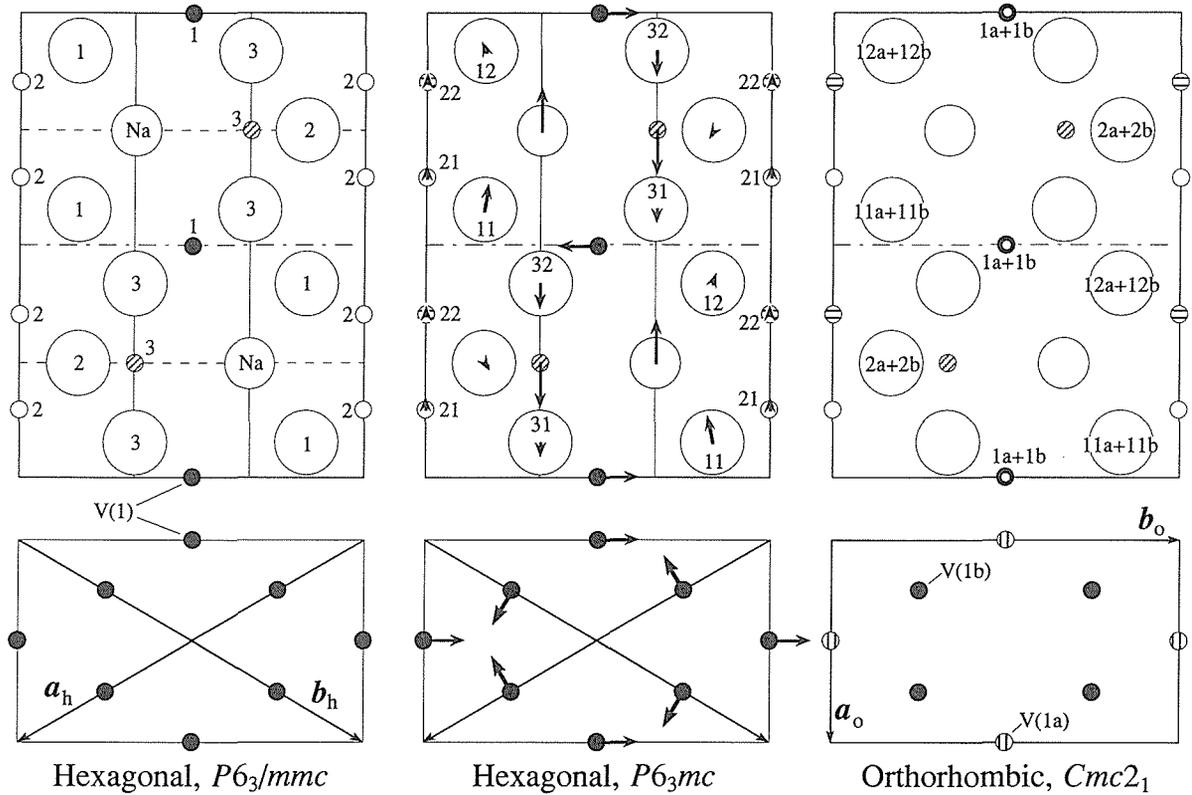


Fig. 8.7 Summary of the structural phase transitions in $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. The upper and lower figures show (110) and (001) sectional views in hexagonal notation. Large, medium and small circles indicate O, Na and V atoms, respectively. Arrows in the middle figures indicate atomic displacements which are accompanied with the transition from the $P6_3/mmc$ form (room temperature) to the $P6_3mc$ form (200 K).

討の余地がある。

$P6_3mc - Cmc2_1$ 転移点 (80.1K) は T_c (64.2K) よりも高いので、磁気秩序相は $Cmc2_1$ 相である。 $Cmc2_1$ は対称心を欠くので、磁気秩序相では反対称相互作用^{25,26)} が存在する。即ち、秩序を担う各スピンのモーメントは、磁化容易軸である [001] に平行とは限らない。電気伝導性の理解、磁気構造解明のため、 $P6_3mc \rightarrow Cmc2_1$ 転移に伴う 3 種ドメイン形成を防ぐ方法の確立、単結晶 X 線回折による $Cmc2_1$ 相の結晶構造決定、単結晶中性子回折による磁気構造決定が必要である。

粉末中性子回折実験にあたり、日本原子力研究所東海研究所の船橋達氏、森井幸生氏、低温粉末 X 線回折実験にあたり、物質工学工業技術研究所の秋葉悦男氏、He 冷凍機による低温単結晶 X 線回折実験にあたり、筑波大学物理工学系の大嶋健一氏、重松宏武氏 (現名古屋大学工学研究科)、松尾隆二氏 (現理学電機株式会社)、比熱測定実験にあたり、筑波大学物理工学系の喜多英治氏、山田整氏 (現理化学研究所)、秋葉朗氏 (現オムロン株式会社)、また、リートベルト解析

にあたり、当所の泉富士夫氏、冷窒素ガス吹き付け法による低温単結晶 X 線回折実験にあたり、当所の (故) 磯部光正氏、佐藤晃氏にそれぞれ御協力頂いた。深く感謝申し上げます。

文献

- 1) M.E. de Roy, J.P. Besse, R. Chevalier and M. Gasperin, *J. Solid State Chem.* **67**, 185 (1987).
- 2) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, *Acta Crystallogr. Sec. C* **48**, 1376 (1992).
- 3) W.D. Townes, J.H. Fang and A.J. Perrotta, *Z. Kristallogr.* **125**, 437 (1967).
- 4) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2530 (1991).
- 5) Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and Y. Matsui, *J. Solid State Chem.* **89**, 130 (1990).
- 6) Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, *J. Solid State Chem.* **92**, 261 (1991).
- 7) Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, *Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, Tokyo*, p722 (1992).
- 8) G.V. Bazuev, O.V. Makarova, V.Z. Oboldin and G.P. Shveikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **230**, 869 (1976).

- 9) N.F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968).
- 10) E.P. Warekois, J. Appl. Phys. **31**, 346S (1960).
- 11) P.D. Dernier and M. Marezio, Phys. Rev. B **2**, 3771 (1970).
- 12) G. Andersson, Acta Chem. Scand. **10**, 623 (1956).
- 13) J.M. Longo and P. Kierkegaard, Acta Chem. Scand. **24**, 420 (1970).
- 14) S. Westman, Acta Chem. Scand. **15**, 217 (1961).
- 15) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, J. Solid State Chem. **112**, 429 (1994).
- 16) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV (Kynoch Press, Birmingham, 1974).
- 17) B.A. Frenz and Associates Inc., and Enraf-Nonius, *Structure Determination Package*, 4th ed. (1985).
- 18) International Tables for Crystallography, Vol. A (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992).
- 19) Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi, N. Minakawa, Y. Shimojo and A. Ishida, Proc. 4th Int. Symp. on Advanced Nuclear Research, Mito, p. 280 (1992).
- 20) F. Izumi, "The Rietveld Method", R.A. Young, ed., Chap. 13 (Oxford Univ. Press, Oxford, 1993).
- 21) Y. Kanke, H. Shigematsu, K. Ohshima and K. Kato, J. Appl. Crystallogr. **28**, 599 (1995).
- 22) A. Akiba, H. Yamada, R. Matsuo, Y. Kanke, T. Haeiwa and E. Kita, submitted to J. Phys. Soc. Jpn.
- 23) T. Haeiwa, E. Kita, K. Siratori, K. Khon and A. Tasaki, J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 3381 (1988).
- 24) D.-K. Seo and M.-H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc. **118**, 3951 (1996).
- 25) I. Dzyaloshinski, J. Phys. & Chem. Solids **4**, 241 (1958).
- 26) T. Moriya, "Magnetism", G.T. Rado and H. Suhl, eds., Vol. I, Chap. 3 (Academic Press, New York, 1963).

第9章 磁気共鳴による微視的磁性に関する研究

核磁気共鳴(NMR)や電子スピン共鳴(ESR)を用いた、スペクトルの外部磁場方向依存性の測定により、局所対称性の異なる同種のイオンサイトの識別や、回転操作により重なるイオンサイトのスペクトルを分離して調べることが可能である。酸化物高温超伝導体や非銅系の遷移金属酸化物の電気伝導性や磁性の特徴を解釈する上で、サイトごとの微視的な磁性に関する知見を得ることが必要になる。ここでは、その例として高圧合成で得られる酸化物超伝導体 $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3,5$)中の酸素4配位(平面型) CuO_2 面のCu核NMR、遍歴型磁性体 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ のカゴメ格子を組むV(1)サイトのV核NMR、またESRの例として多孔質シリコン中のダングリングボンドについて報告する。

9.1 $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3,5$)のNMR

酸化物超伝導体は、超伝導を担う正孔キャリアが動きやすい CuO_2 面を含む伝導層と、伝導層にキャリアを供給するブロック層が交互に積み重なってできている。高圧合成では伝導層を形成する CuO_2 面の枚数が多い化合物が得られるため、より高い T_c を示す化合物の出現が期待される。最近、無機材質研究所の高圧合成により、伝導層中の CuO_2 面の枚数が3, 4, 5枚の一連の酸化物超伝導体が見いだされているが、 T_c の最高値は117Kである¹⁾。ブロック層の構成元素を変えることにより伝導層中のキャリア濃度を制御する試みがなされているが、117Kを超える化合物は得られていない。一つの要因として、 CuO_2 面の枚数が増えると、伝導層に十分なキャリアが供給されず、 CuO_2 面間にキャリア濃度の分布(ブロック層に近い CuO_2 面と中央の CuO_2 面のキャリア濃度が異なる)ができることが考えられている。核磁気共鳴(NMR)/核四重極共鳴(NQR)により結晶学的に異なる CuO_2 面ごとの銅イオンの電子状態を識別できることが、常圧下で合成される酸化物超伝導体の多くの研究で明らかにされている。本研究では、高圧合成条件(8GPa, 1100~1200°C, 1~3時間)で合成された $\text{BSr}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$ (B-1245)と $\text{BSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (B-1223)試料のNMR測定を行い、Cu核NMR吸収線が特定の銅イオンサイトに帰属できることを示す。

高圧合成によりBイオンをブロック層に含む BSr_2

$\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3-5$)が単一相として合成され、 $n=3, 4, 5$ の T_c は、それぞれ、75, 110, 85Kを示す^{2, 3)}。図9.1に、結晶構造モデルを示す。B-1245の結晶構造は正方晶に属し、伝導層は2枚の酸素5配位(ピラミッド型) CuO_2 面と3枚の酸素4配位(平面型) CuO_2 面から成り、結晶学的に異なる3種類の銅イオンサイトが存在する。磁化率の異方性により、単一ドメインから成る酸化物超伝導体粉末のc軸を印加磁場方向に揃えることができる。パラフィン融体中にB-1245粉末(約

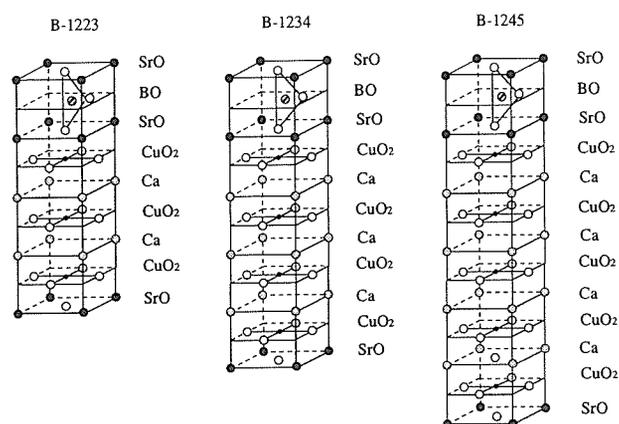


Fig. 9.1. Crystal structure of $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3,4,5$). Oxygen position in the BO plane is not known.

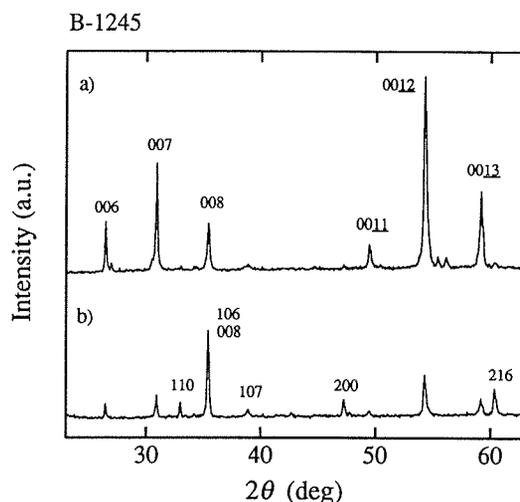


Fig. 9.2. X-ray powder diffraction pattern of a) an aligned powder, and b) a randomly oriented powder sample of B-1245.

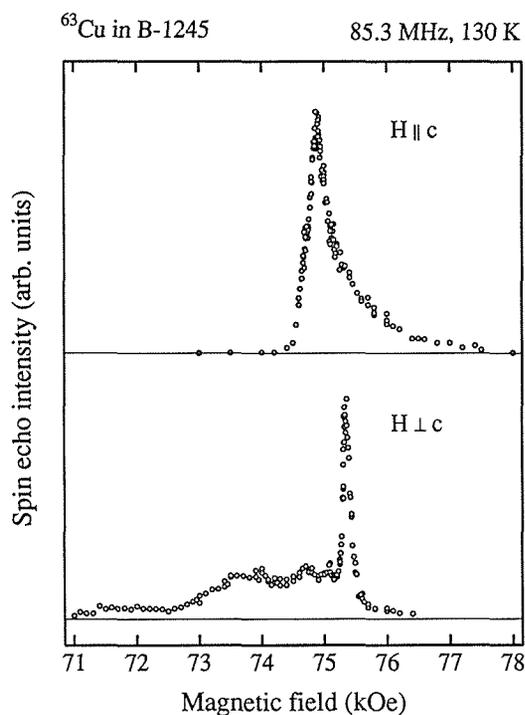


Fig. 9.3. ^{63}Cu NMR spectra at 130 K and 85.3 MHz of the aligned B-1245 powder sample with $H \parallel c$ and $H \perp c$.

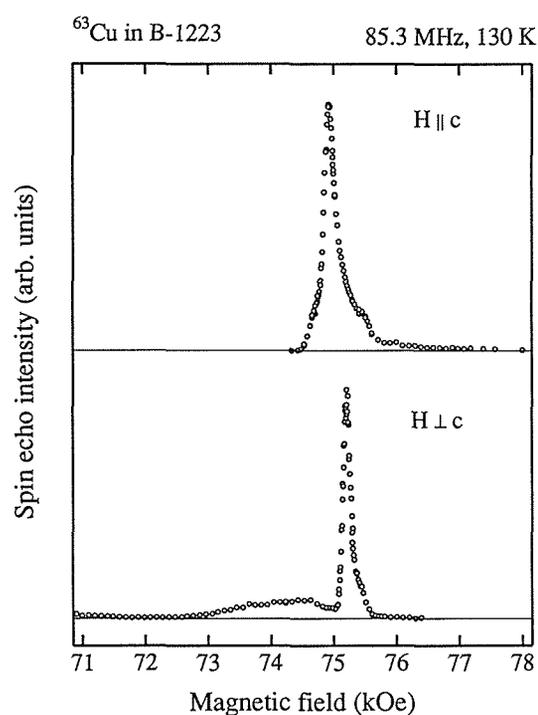


Fig. 9.4. ^{63}Cu NMR spectra at 130 K and 85.3 MHz of the aligned B-1223 powder sample with $H \parallel c$ and $H \perp c$.

50mg)を分散し、磁場下でパラフィンを固化して得られた配向試料の粉末X線回折パターンを図9.2に示す。図中のb), a)は、配向前後のもので、磁場配向されていることが分かる。

配向試料のc軸に平行および垂直に磁場を印加し、磁場を掃引しながらスピネコー強度を測定して求めた ^{63}Cu 核NMRスペクトル(130K, 85.3MHz)を図9.3に示す。 $H \perp c$ のNMRスペクトルは、全半値幅が約160 Oeのシャープな吸収線とブロードで線形が鮮明でない吸収線から成る。前者の強度比は約1/5であり、この吸収線は5枚の CuO_2 面のうちの中央の酸素4配位 CuO_2 面の軸対称なCuサイトに帰属される。これは、磁場配向試料ではa, b軸はランダムに分布するが、c軸を対称軸とする軸対称なCuサイトのNMRシフトはc軸と外部磁場のなす角度のみに依存するので、 $H \perp c$ のスペクトルは粉末パターンではなく、線幅が狭いスペクトルになるためである。他の CuO_2 面のCuサイトは、Bイオンを含むブロック層の影響を受け、軸対称性が損なわれている。ブロック層の影響によるCuサイトの局所対称性の歪みは、中央のCuサイトでは打ち消され、軸対称性を維持している。

図9.4に、2枚の酸素5配位 CuO_2 面と1枚の酸素4配位 CuO_2 面から成るB-1223の磁場配向試料の ^{63}Cu 核NMRスペクトル(130K, 85.3MHz)を示す。B-1245と

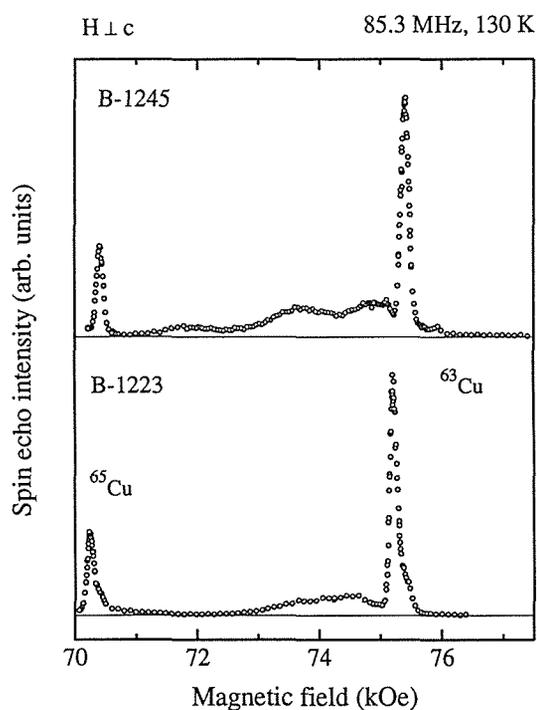


Fig. 9.5. Cu NMR spectra at 130 K and 85.3 MHz of the aligned B-1245 and B-1223 powder sample with $H \perp c$.

同様に、 $H \perp c$ のNMRスペクトルは、全半値幅が約150 Oeのシャープな吸収線とブロードな吸収線から成り、シャープな吸収線は中央の酸素4配位 CuO_2 面の

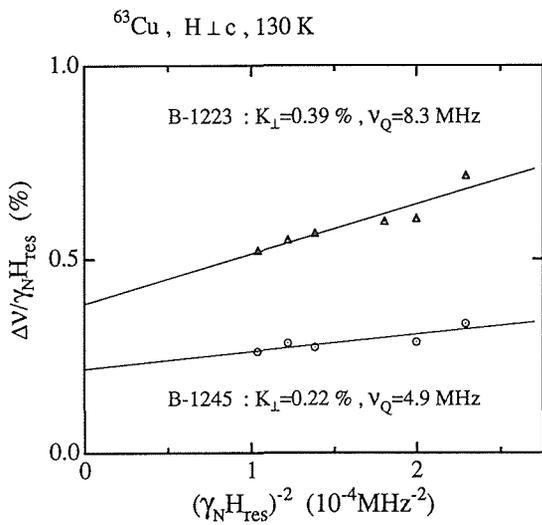


Fig. 9.6. Frequency dependence of NMR frequency shift of ^{63}Cu NMR narrow absorption line at 130 K of the aligned B-1245 and B-1223 powder sample with $H \perp c$.

軸対称なCuサイトに帰属される。図9.5に、同一測定条件によるB-1245とB-1223の $H \perp c$ のNMRスペクトルを示す。71kOeより高磁場域のスペクトルが ^{63}Cu 核によるもので、この差がB-1245の中央の CuO_2 面を挟む2枚の酸素4配位 CuO_2 面のc面内の粉末パターンになる。ここに示したスペクトルは、Cu核($I = 3/2$)の四重極モーメントと核の周りのイオンやキャリア電荷が核の位置に作る電場勾配との相互作用(電気四重極相互作用)により中心線と1対の側線に分裂したうちの中心線のCu核NMRスペクトルで、軸対称性を持つCuサイトの中心線の、磁場を対称軸に垂直方向に印加したときのNMRシフトは、ナイトシフトと四重極効果の二次摂動によるシフトの和から成り、次式で与えられる。

$$\frac{\Delta \nu}{\gamma_N H_{\text{res}}} = K_{\perp} + \frac{3 \nu_Q^2}{16(1+K_{\perp})(\gamma_N H_{\text{res}})^2} \quad (9.1)$$

ここに、 H_{res} は共鳴磁場、 γ_N は核磁気回転比(^{63}Cu 核では1.1285kHz/Oe)、 $\Delta \nu$ は測定周波数と $\gamma_N H_{\text{res}}$ との差、 K_{\perp} はナイトシフトの垂直方向成分、 ν_Q は純四重極周波数で四重極モーメントと電場勾配に比例する量である。図9.6は、図9.5のシャープな ^{63}Cu 核NMR吸収線の、測定周波数を66MHzから99MHzの範囲で変えたときの $\Delta \nu / \gamma_N H_{\text{res}}$ を $(\gamma_N H_{\text{res}})^2$ に対してプロットしたものである。共鳴位置は、磁場掃引によるスピネコー強度測定とフーリエ変換スペクトル測定を併用して決め、外部磁場強度は、NMRプローブに使われた

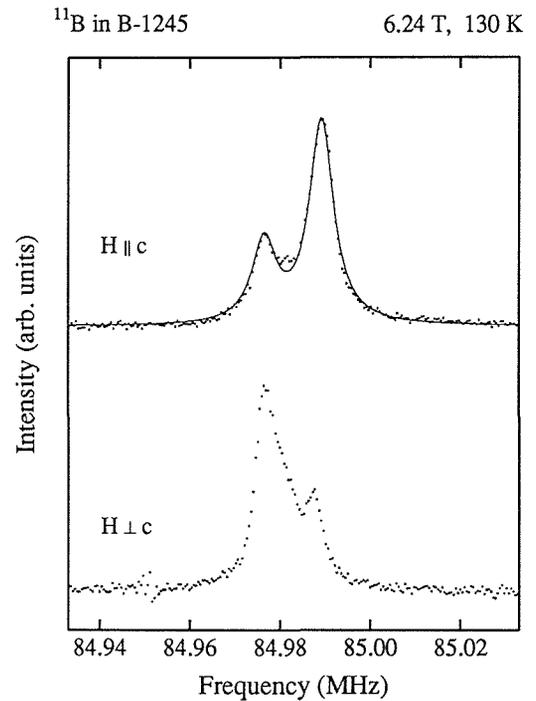


Fig. 9.7. ^{11}B NMR spectra at 130 K and 6.24 T of the aligned B-1245 powder sample with $H \parallel c$ and $H \perp c$.

銅材料の ^{63}Cu 核バックグラウンドNMR信号を水溶液中のNa核NMR信号で校正して決めた。(9.1)式を用いて、B-1223で $K_{\perp} = 0.39\%$ 、 $\nu_Q = 8.3\text{MHz}$ 、B-1245で $K_{\perp} = 0.22\%$ 、 $\nu_Q = 4.9\text{MHz}$ が求められた。酸素4配位 CuO_2 面の枚数が増えると ν_Q が減少する傾向を示すが、これは中央の CuO_2 面の電子状態の低次元性の減少を示している。

図9.7に、 $H \parallel c$ および $H \perp c$ におけるB-1245の ^{11}B 核のフーリエ変換NMRスペクトル(6.24T, 130K)を示す。 $H \parallel c$ のスペクトルは、実線で示すように2本のローレンツ型曲線で表され、いずれの全半値幅も6.5kHzで、強度比は1:2.5である。180°パルス後の磁化回復速度は両者で異なり、2種類のBイオンサイトの存在を示唆している。B-1223のB核NMRスペクトルも、強度比1:1.5の2本の吸収線から成る。

現在、磁場配向度の向上と、中央に位置する酸素4配位 CuO_2 面のCu核NMR吸収線のナイトシフトや緩和時間の温度依存性の測定を進めている。

9.2 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ のNMR

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ は、金属的電気伝導性を示す磁性体で、3種類のVイオンサイトが存在し V^{4+} と V^{3+} の混合原子価状態にある。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の電氣的磁氣的性質を理解するために、それぞれのVイオンサイトが示す微視的な磁

性を知ることが必要である。本研究では、一つの六角板状 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 単結晶(径 $\sim 1\text{mm}$, 厚み $\sim 0.3\text{mm}$)を用いたNMR測定により、NMR吸収線が各Vイオンサイトに帰属できることを示す。

9. 2. 1 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の磁性の特徴

$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の物性を特徴づける温度の全てが、図9.8に示す(001)面内方向の電気抵抗率の温度依存性に現れている。キュリー温度 64.2K 以下で磁化容易軸が[001]軸の一軸磁気異方性を示し、 5K の飽和磁化は $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 当たり $1.7\mu\text{B}$ と小さい⁴⁾。 81K と 245K では構造相転移を伴い⁵⁾、 245K の金属-半導体転移では磁化率、 ^{51}V 核NMRにも異常が見られる⁶⁾。この化合物の磁性の特徴として、磁氣的秩序状態における異常ホール効果とゼロ磁場NMRの測定結果が上げられる。磁場が[001]軸方向、電流が(001)面内のホール起電圧の磁場依存性は、異常ホール効果と正常ホール効果を明瞭に示し、磁化曲線との比較により異常ホール係数 R_1 と正常ホール係数 R_0 が求められる。図9.9に示した R_1 は、磁性金属FeやNiの R_1 と同様に、 T_c の低温側で極値を持つ温度依存性を示し、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ が遍歴型の磁性体であることを示唆している。磁壁内と磁区内の ^{51}V 核のゼロ磁場NMR吸収線が、 4.2K で $39, 74, 100\text{MHz}$ に観測される⁷⁾。磁壁内の ^{51}V 核NMRは、高周波磁場に追従して磁区の大きさが変動し、それに伴う磁壁内の磁化の向きの振動により高周波磁場が増強されるため、数ワットの高周波パルスで観測される。

9. 2. 2 一つの単結晶のNMR

図9.10 a)とb)に、 300K において 8.8T の磁場を[001]

軸に平行および垂直方向に印加したときの ^{23}Na 核と ^{51}V 核のフーリエ変換NMRスペクトルを示す。 ^{23}Na 核NMRスペクトルは、電気四重極相互作用で分裂した中心線と1対の側線から成り、図に示した磁場方向は中心線と側線の間隔の角度依存性を用いて決めた。2種類の ^{51}V 核NMRスペクトルが観測され、 300K でNMRシフトが -2% の強度の強い1本の吸収線は、温度を下げるとともに共鳴周波数が大きく減少し、常磁性状態のVイオンに因る信号である。他はシフトがほぼゼロの、ほとんど温度依存性を示さない複雑な多重線構造を示す。この多重線は、以前に100個程度の六角板状単結晶を(001)面と六角形の辺の方向を揃えて張り合わせた試料を用いたNMR測定でも観測されていたが、このスペクトルの解析ができなかった⁷⁾。1個の単結晶でも複雑さは変わらず、フーリエ変換スペクトルは微分形のような複雑な多重線構造を示す。当初は手に負えないものと思っていたが、スペクトルの複雑さは、電気四重極相互作用により分裂した、分裂間隔の小さな多数の吸収線が重なっているためにフーリエ変換の位相調整がうまくできないためで、これはVイオンサイトの特徴を反映したものであることが分かってきた。図9.10の測定条件で磁場の方向を変えて測定すると、図9.11に示すように特定の角度でこの微分形の多重線スペクトルは強度が強い1本または2本の吸収線と小さい多重線が重なったスペクトルになる。ここで、 Θ は[001]軸と磁場のなす角度である。 $\Theta=138.7^\circ$ のoneと示した部分は、本来1本であるべき吸収線が単結晶の方位設定が不十分のために分裂したものと考えられる。実験結果の特徴を整理すると、 Θ が 41.3° と 138.7° で等強度の2本の吸収線が測定される。ま

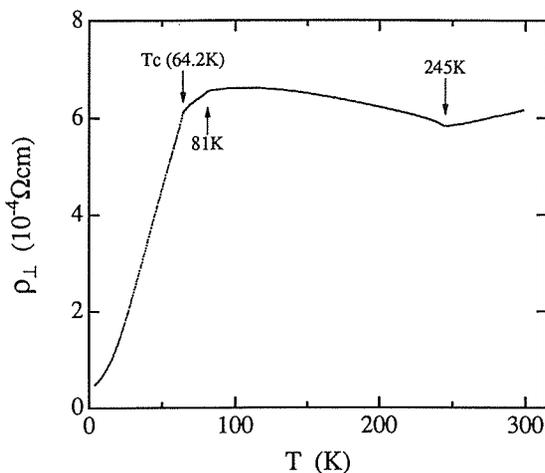


Fig. 9.8. Temperature dependence of resistivity within (001) plane of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$.

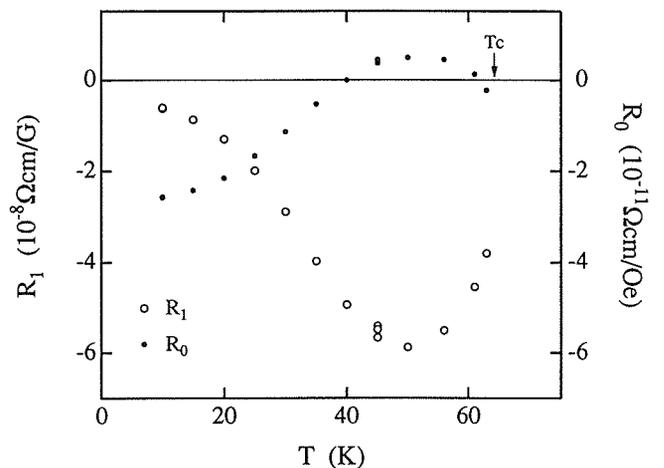


Fig. 9.9. Temperature dependence of ordinary and extraordinary Hall coefficients, R_0 and R_1 , of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$.

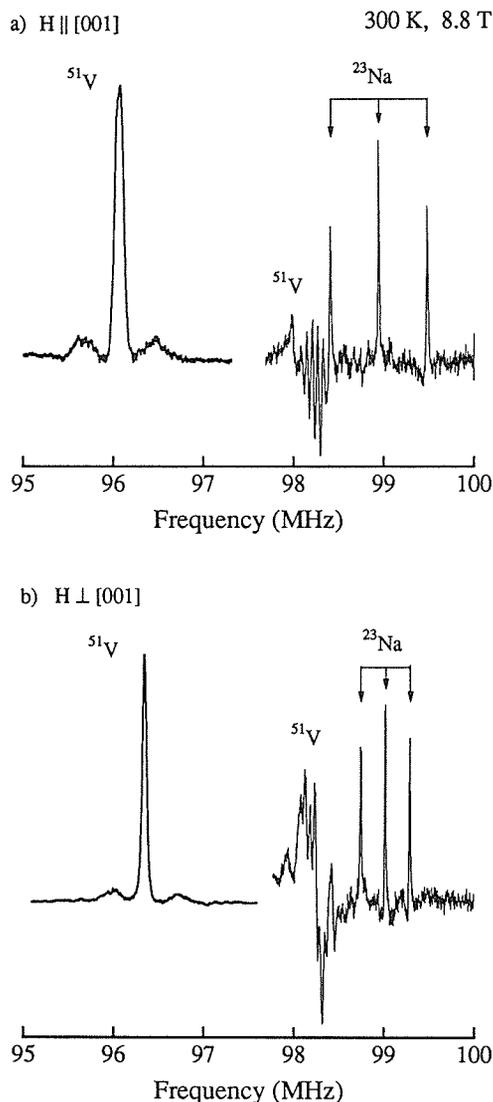


Fig. 9.10. ^{51}V and ^{23}Na NMR spectra at 300 K and 8.8 T of one single crystal of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ with $H \parallel [001]$ and $H \perp [001]$.

た、 $\Theta = 72.5^\circ$ と 107.5° では 1 本の吸収線が観測され、その強度は $\Theta = 41.3^\circ$ の場合にほぼ等しい。図 9.11 に示した NMR 吸収線は、全て結晶学的に等価な V イオンサイトに帰属されるべきものである。

核スピン $I = 7/2$ の ^{51}V 核 NMR は、電気四重極相互作用の 1 次の摂動によって中心線と 3 対の側線に分離し、その相対強度は 7:12:15:16:15:12:7 になる。 ^{51}V 核のまわりの局所対称性が軸対称のとき、対称軸と外部磁場のなす角を θ とすると、側線の間隔は $(\nu_Q/2)(3\cos^2\theta - 1)$ の角度依存性を持つ。この場合、 θ が 54.7° と 125.3° のとき側線は中心線に重なり 1 本の吸収線を示す。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の結晶構造内には三つの異なった V イオンサイト V(1), V(2), V(3) が存在する。単位胞中の化学式単位の数 $Z = 2$ で、単位胞中に 2 個の V(3) サイトがある。V(3) 原子位置は $[001]$ 軸を対称軸とす

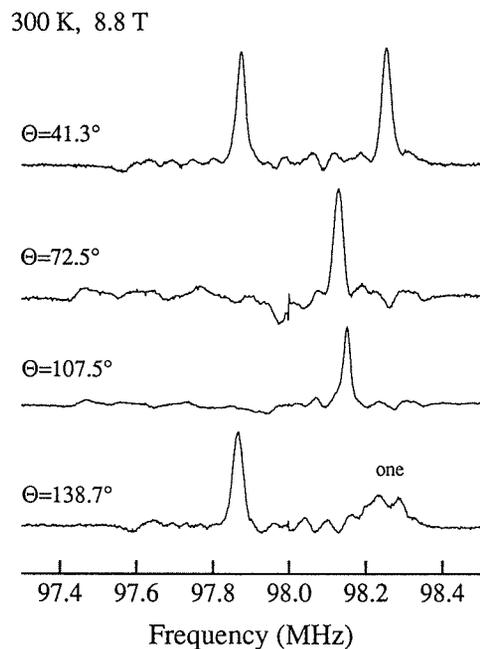


Fig. 9.11. Angular dependence of ^{51}V NMR absorption lines of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ with a nearly zero NMR shift at 300 K and 8.8 T.

る D_{3h} 対称性を持ち、V(3) サイトにおける電場勾配テンソルは $[001]$ 軸を対称軸とする軸対称性を示すと考えられる。従って、V(3) が側線を示すとすると、外部磁場が $\Theta = 54.7^\circ$ と 125.3° のとき 1 本の吸収線を示すことになり、また、V(3) が図 9.11 に示されるように特定の Θ で 2 本の吸収線を示すことはない。V(2) サイトは単位胞中に 4 個あり、V(2) 原子位置は $[001]$ 軸を対称軸とする C_{3v} 対称性を持つ。V(2) サイトにおける電場勾配テンソルも $[001]$ 軸を対称軸とする軸対称性を示すと考えられ、図 9.11 のスペクトルの特徴は説明できない。

V(1) サイトは単位胞中に 6 個あり、 C_{2v} 対称性を持つ。核のまわりの局所対称性が軸対称性を持たないとき、側線の間隔は $(\nu_Q/2)(3\cos^2\theta - 1 - \eta \sin^2\theta \cos 2\phi)$ の角度依存性を持つ。 (θ, ϕ) は核の位置における電場勾配テンソルの主軸座標系 (X, Y, Z) における外部磁場方向の極座標で、 η は X, Y 軸方向の非対称性を表す変数である。図 9.12 に、(a, b) 面に投影した 6 個の V(1) サイト $V_{11} \sim V_{16}$ を示す。白丸の $V_{11} \sim V_{13}$ は $z = 0.5$ の V(1)、黒丸の $V_{14} \sim V_{16}$ は $z = 0$ の V(1)、大きな白丸は $z = 0.09$ と 0.59 の O(3) を示す。 V_{11} と O(3) を結ぶ実線は、(a, b) 面に垂直な鏡映面を表し、O(3) サイトは $[001]$ 軸を対称軸とする C_{3v} 対称性を持つ。図 9.11 のスペクトルの特徴を説明するためには、外部磁場が鏡映面内で回転する場合と図 9.12 に示した磁場の回転が考えられる。図中の実線で示した矢印 H は、 $[001]$ 軸より Θ 傾

いた磁場方向の(a, b)面上の投影図であり、波線の矢印 H_i は、各 V_{ii} サイトに印加した磁場方向を、 V_{ii} サイトに変換したものである。図に示した磁場回転では、 V_1 と V_6 、 V_2 と V_6 、 V_3 と V_4 のNMR吸収線が重なり、それぞれの組が $3\cos^2\theta - 1 - \eta \sin^2\theta \cos 2\phi = 0$ を満たす磁場方向で、側線は中心線に重なり1本の吸収線を示す。スペクトルの特徴を説明するように電場勾配テンソルの主軸座標系(X, Y, Z)と非対称性変数 η が決めるが、現在、最終的な解析結果は得られていない。各 V_{ii} サイトは鏡映面内にあるので、主軸X, Y, Zの内の一つは鏡映面に垂直であり、他は面内にある。図9.11で、1本または2本の吸収線が観測される磁場方向は $\Theta = 90^\circ$ に関して対称になっているが、これは主軸Zが[001]軸に平行であることを示すが、この条件の基では(X, Y, Z)と η が決められない。図9.11に示した $\Theta = 41.3^\circ$ 以外の値の確認実験が必要である。

以上、Vイオンサイトの対称性に基づいて図9.11のNMR吸収線の特徴を説明したが、これらの吸収線と大きな負のシフトを持つ吸収線との強度比、 $\Theta = 41.3^\circ$ の2本の吸収線のNMRシフトの差、および245Kの相転移より低温側での2本の吸収線の線形についての実験結果を簡単に説明する。図9.13に示すように、シフトが-2%の吸収線と図9.11の $\Theta = 41.3^\circ$ の2本の吸収

線は、ローレンツ曲線で表され、その強度比は1:0.33:0.37である。 $\Theta = 72.5^\circ$ における強度比も1:0.36で、いずれも、ほぼ1/3の強度比を示す。負のシフトを示す ^{51}V 核NMR吸収線は、V(2)サイトの V^{4+} とV(3)サイトの V^{4+} との間の電荷揺動により、2つのサイトの ^{51}V 核NMRが動的に平均化したものと考えている。単位胞中のV(2), V(3)サイトの和は6個で、6個のV(1)サイトが2個ずつ組を作り3本の吸収線を示すので、強度比は1/3になる。図9.11の $\Theta = 41.3^\circ$ の2本の吸収線のNMRシフトの磁場依存性を図9.14に示す(白丸は低周波数側の吸収線)。NMRシフトはナイトシフトKと電気四重極相互作用の二次の摂動による項の和で、 $\Delta\nu/\nu_L = K + D(\theta, \phi)/\nu_L^2$ と表される。ここで、 ν_L はNMR試料コイル中の単結晶試料の側に置いた NaVO_3 水溶液中の ^{51}V 核のNMR周波数、 $\Delta\nu$ は単結晶試料の ^{51}V

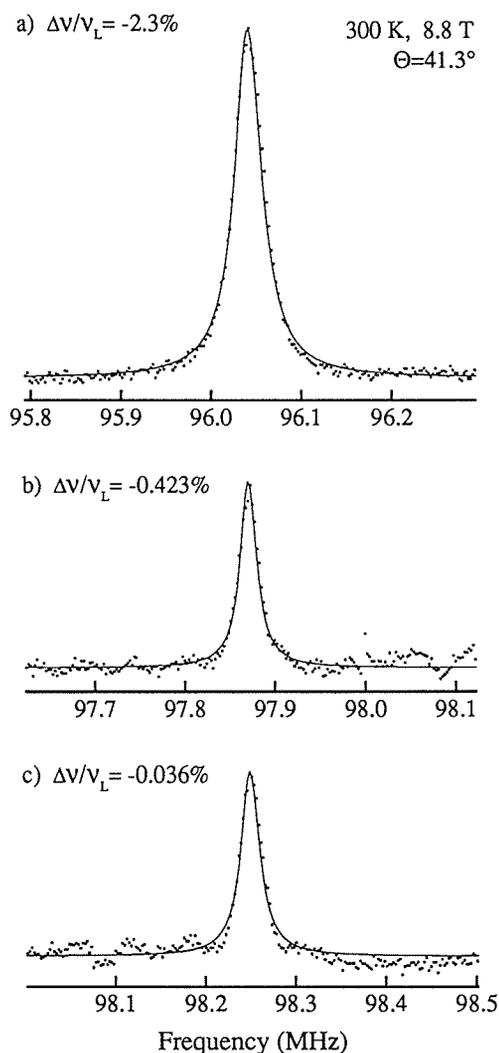


Fig. 9.13. ^{51}V NMR absorption lines having the NMR frequency shift of -2.3, -0.423 and -0.036 % at 300 K for $\Theta = 41.3^\circ$, where Θ is the angle of the magnetic field with respect to [001] axis.

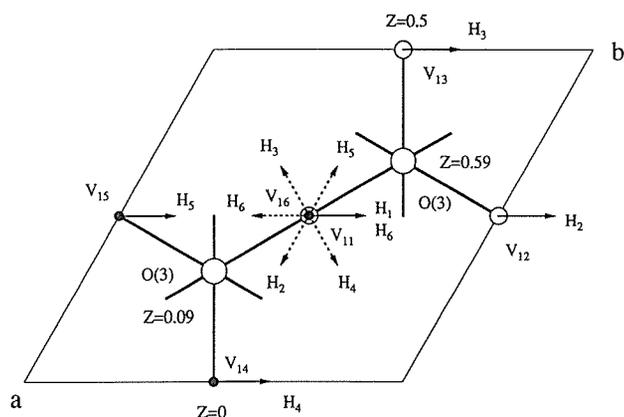


Fig. 9.12. Schematic projection view of the V(1) site on the c-plane. Solid and smaller open circles represent V(1) with $z = 0$ and $z = 0.5$, respectively, and the larger open circles O(3) with $z = 0.09$ and 0.59 . The lines connecting V_{ii} with O(3) represent the mirror plane perpendicular to the c-plane. The magnetic field direction having an angle Θ with respect to [001] axis is shown by the arrows projected on the c-plane.

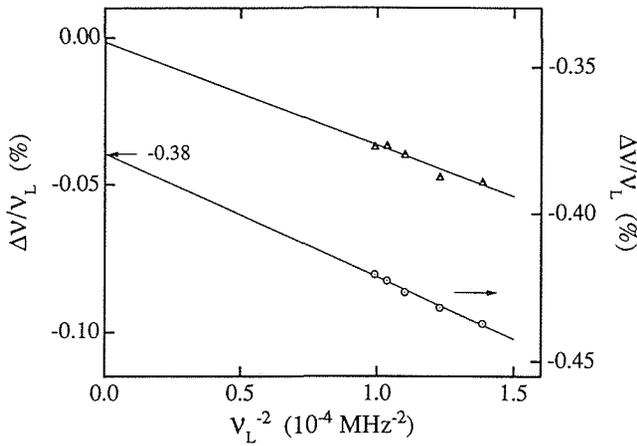


Fig. 9.14. Frequency dependence of NMR frequency shift of ^{51}V NMR absorption line for $\Theta=41.3^\circ$ at 300 K.

核NMR周波数と ν_L との差である。図中の直線の勾配がほぼ等しいことから、2本の吸収線のNMRシフトの差はナイトシフトの差(-0.001%と-0.38%)に因ることが分かる。図9.15に、 $\Theta=41.3^\circ$ の2本の吸収線の温度依存性を示す。転移温度245Kに近づくと高周波数側の吸収線の線幅が広がり、235Kでは多重線に分裂する。これは、転移温度以下の結晶構造でも V_{11} は鏡映面上にあるのが、電気四重極相互作用を記述する変数が変わり、この外部磁場方向は $(\nu_Q/2)(3\cos^2\theta - 1 - \eta \sin^2\theta \cos 2\phi) = 0$ を満たさなくなったためである。

電場勾配の主軸、純四重極周波数 ν_Q 、非対称変数 η やナイトシフトの主値と主軸を決めていないが、図9.10に示したシフトがゼロの多重線は、単位胞中に6個あるV(1)の共鳴線が電気四重極相互作用によって中心線と3対の側線に分裂したものとと言える。マードルゲエネルギーの計算からV(1)は V^{3+} と考えられ⁸⁾、局在性を強調した描像で見れば、V(1)サイトはスピン $S=1$ の V^{3+} がカゴメ格子を組み、強い幾何学的競合からスピン揺らぎが大きいと予想される。その意味で、V(1)サイトの ^{51}V 核NMRの線幅が四重極効果で分裂した多重線を識別できる程度に狭く、ナイトシフトがほぼゼロであることは驚きである。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の結晶構造の特徴をうまく取り入れた、最近のWhangboらの電子バンド構造計算⁹⁾に基づくV(1)の電子状態の描像を簡単に紹介しておく。カゴメ格子を作るV(1)とその配位酸素O(1)とO(3)から成る V_3O_8 層中に、V(1)の配位酸素のうち2個のO(3)と2個のO(1)が作る2種類の平面がそれぞれ稜共有で連なっている。この平面内に分布する2種類の t_{2g} 軌道が、それぞれV-V間の重なりを通じて結合軌道・反結合軌道に対応するバンド

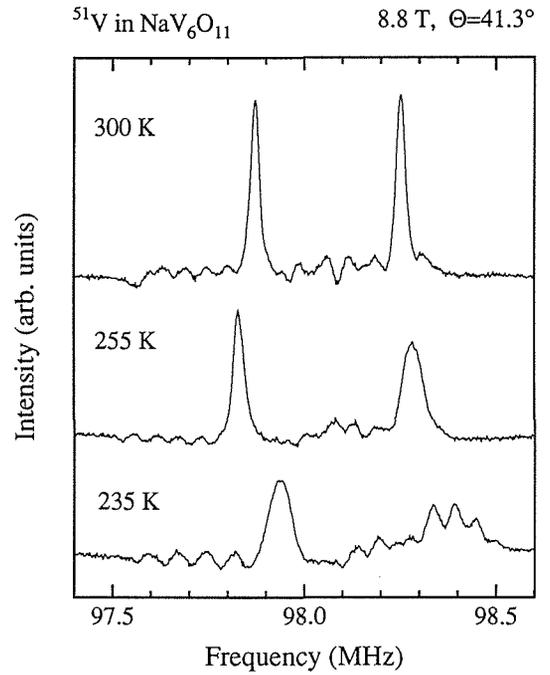


Fig. 9.15. Temperature dependence of ^{51}V NMR spectra for $\Theta=41.3^\circ$ at 8.8 T.

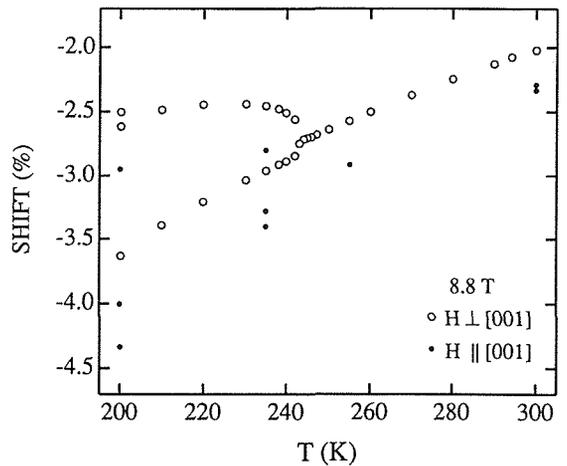


Fig. 9.16. Temperature dependence of ^{51}V NMR frequency shift. The open and solid circles represent the data with $H \perp [001]$ and $H \parallel [001]$, respectively.

を形成している。 V^{3+} の2個の3d電子は結合軌道に対応するバンドを占めるので、基本的には V_3O_8 層は非磁性であり、V(2)とV(3)から成る V_3O_{11} 層から導入される僅かな常磁性電子が存在する。V(1)サイトのNMRスペクトルの特徴から、このような遍歴性を強調した描像が、実際のV(1)の電子状態に近いと考えられる。

1個の単結晶を用いたNMR測定により得られたV(2)とV(3)サイトの ^{51}V 核NMRと ^{23}Na 核NMRの特徴を簡単

に説明する。図9.10のシフトが-2%の ^{51}V 核NMR吸収線の共鳴周波数の温度変化をシフト $\Delta\nu/\nu_L$ の温度依存性として図9.16に示した。磁場が[001]軸に垂直のとき、共鳴周波数は白丸で示すように温度が下がるとともに減少し、243Kで2本の共鳴線に分裂する。200Kで、高周波数側の共鳴線はさらに2本に分裂する。243K以下で分裂した共鳴線のシフトの平均値を取ると、300Kから200Kまでシフトの絶対値の温度依存性は、磁化率の温度依存性と一致する。黒丸は、磁場が[001]軸に平行のときの共鳴周波数の温度変化を示す。243K以下で、低周波数側の共鳴線が2本に分裂する。転移温度より高温側のNMRシフトはナイトシフトであり、298Kにおけるナイトシフトの角度依存性は、 $K(\theta) = K_{\text{iso}} + K_{\text{ax}}(3\cos^2\theta - 1)$ で表され($K_{\text{iso}} = -2.$

2%, $K_{\text{ax}} = -0.1\%$)、[001]軸を対称軸とする軸対称性を示す。 $T > 243\text{K}$ で観測される1本の共鳴線は、V(2)サイトの V^{4+} とV(3)サイトの V^{4+} の間の電荷揺らぎのために、それぞれのサイトの ^{51}V 核NMR吸収線が動的に平均化したものと考えられる。243K以下では、電荷揺らぎが減少し、各サイトの共鳴線が分離して観測され、 $H \perp [001]$ の高周波数側の共鳴線は、200Kで2本に分離することから、V(2)サイトに帰属され、 $H \parallel [001]$ では低周波数側の共鳴線が、243K以下で2本に分離することから、V(2)サイトの共鳴線と考える。現在、この説明の妥当性を吟味するために、スペクトルの異方性と各Vサイトのd軌道の対称性を検討している。

図9.17 a)とb)に、298K, 9.4Tにおける ^{23}Na 核NMRの側線と中心線の共鳴周波数の差 $\Delta\nu$ と、中心線の周波数 $\nu_{1/2}$ とラーモア周波数 ν_L (NaVO_3 水溶液の ^{23}Na 核NMR周波数)の差(中心線のずれ δ)の角度依存性を示す。 $\Delta\nu$ は、 $\Delta\nu(\theta) = (\nu_Q/2)(3\cos^2\theta - 1)$ で表され($\nu_Q = 540\text{kHz}$)、[001]軸を対称軸とする軸対称性を示し、Naの位置が[001]軸を対称軸とする D_{3h} 対称性であることを反映している。 ^{51}V 核NMR測定的外部磁場の印加方向は、 $\Delta\nu$ から決めた。中心線のずれは、 $\delta(\theta) = \delta_{\text{iso}} + \delta_{\text{ax}}(3\cos^2\theta - 1)$ で表され($\delta_{\text{iso}} = 47\text{kHz}$, $\delta_{\text{ax}} = -30\text{kHz}$)、[001]軸を対称軸とする軸対称性を示す。電気四重極相互作用の二次の摂動による中心線のずれは、 $(1-9\cos^2\theta)(1-\cos^2\theta)$ の角度依存性を持つ。従って、図9.17 b)の中心線のずれは、V(2)とV(3)サイトの V^{4+} のスピンの揺らぎが ^{23}Na 核の位置に作る静的な局

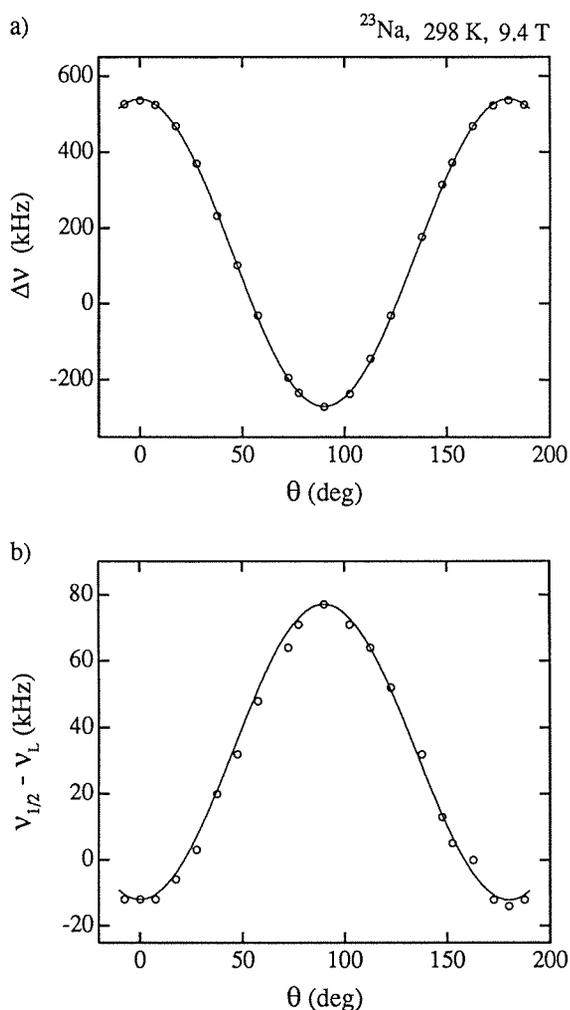


Fig. 9.17. Angular dependence of the central line and the satellites of ^{23}Na NMR of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ at 298 K and 9.4 T. a) The frequency interval between the central line and the symmetrically placed satellites. b) The frequency shift of the central line.

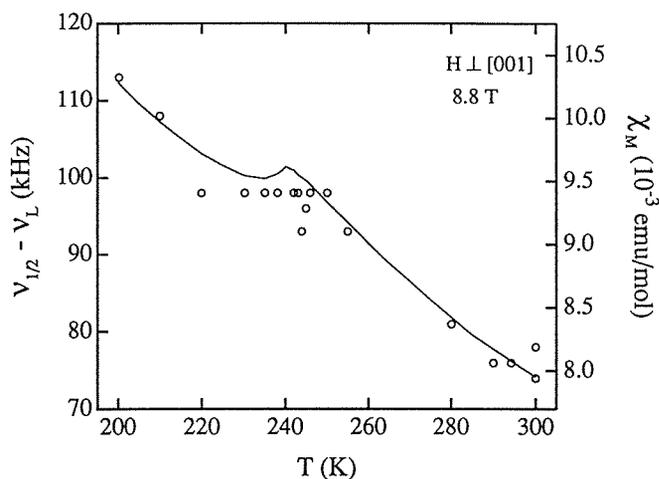


Fig. 9.18. Temperature dependence of the frequency shift of the central line of ^{23}Na NMR. The solid line represent the temperature dependence of the magnetic susceptibility.

所磁場に因る (Super-transferred Hyperfine Coupling)。このことは、図9.18に示すように中心線のずれの温度依存性が磁化率の温度依存性と同じことから言える。

9. 3 多孔質シリコンの ESR

多孔質シリコン(ポーラスシリコン, PS)膜は、主にSiデバイスの絶縁酸化膜としての特性(低温度酸化, 酸化に伴う低体積変化, Si結晶構造を保持した酸化膜)に注目して1970年後半から構造と生成機構について研究がなされていた。HF水溶液中でSi単結晶を陽極, Ptを陰極として一定電流(約200mA/cm²以下)を流すと, Siの溶出反応が局所的に進行して電流方向(試料表面に垂直方向)に伸びた微細孔が形成され, 無数の微細孔と残留Si(ともに数~数十nm程度の大きさ)から成るPS膜(膜の色は黒色または赤褐色)が作られる。1990年に, 室温で可視発光することが報告された。間接遷移型半導体で, バンドギャップが1.1eV (1127nm)のSiから作られたPSが可視域で強い発光を示すことから, 発光にはPS内のナノ構造Siの量子サイズ効果が指摘され, 発光機構解明のための研究が活発になされてきた。また, PSを用いたエレクトロルミネッセンス(EL)が確認されており, Siを主体にしたエレクトロニクスデバイス作成技術が使えるオプトエレクトロニクス材料としての応用が期待されている¹⁰⁾。研究の当初は, 量子サイズ効果の関与を指摘する報告と, 類似した光物性を示すSi-H-O化合物やアモルファスSi相などがPSの表面に生成し発光起源となっているとの主張もあり, 統一的理解が得られていなかった。PSの電子スピン共鳴(ESR)測定を行い, ESRスペクトルがC_{3v}対称性を持つ表面Si原子のダングリングボンドで説明でき, 発光が起こるPSの表面はSiの結晶構造を保持していることを示した¹¹⁾。

図9.19に, (100)PS膜の(0 $\bar{1}1$)面内に外部磁場を印加したときの, 室温におけるXバンドESRスペクトルを示す。(100)PS膜は, (100)Siウエハー上にPS層を作成したのち, 電流値を増やし基板SiからPS層を剥離して得られた3×6×0.03mm³(0.47mg)の膜である(東京農工大学越田研究室作成)。磁場方向は, Si(100)ウエハーに付いている(011)面を基準にして決めた。磁場が[001]軸に平行B∥[001]のとき, 1本の共鳴線が観測され, 実線で示されるように線形はローレンツ曲線で良く記述できる。常磁性中心の濃度は, 約3.4×10¹³mg⁻¹である。B∥[111]とB∥[011]のスペクトルは, 強度比が, それぞれ3:1と1:1の二つのローレンツ曲線の和

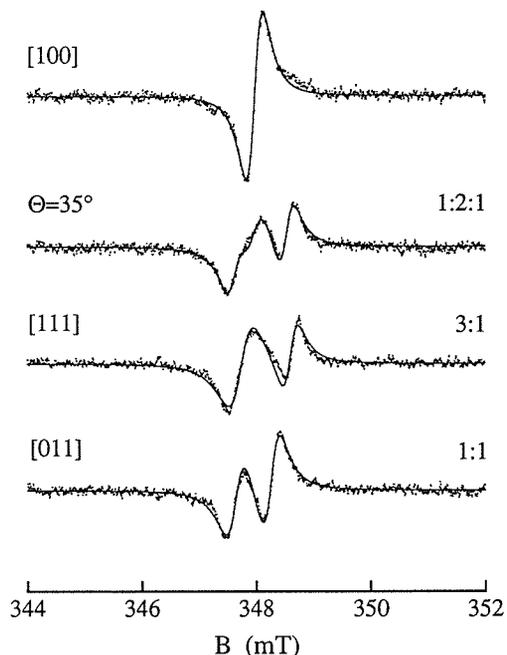


Fig. 9.19. Typical ESR spectra of the (100) porous Si film for a rotation with the magnetic field perpendicular to the [0 $\bar{1}1$] axis at room temperature with the microwave frequency of 9.770 GHz.

で表される。これらのスペクトルの特徴は, 常磁性中心がC_{3v}対称性を持つことを示す。シリコンの結晶構造中には, C_{3v}対称性を持つ常磁性中心の独立なサイトは4個あり, 便宜的に対称軸の方向が[111], [1 $\bar{1}1$], [$\bar{1}11$], [$\bar{1}\bar{1}1$]軸のサイトを, それぞれサイト1, 2, 3, 4と呼ぶ。磁場方向を指定すると, 分離して観測される成分共鳴線の数と, 重なる共鳴線の数から成分共鳴線の強度比が, 対称性から決められる。図9.19のΘ=35°は, (0 $\bar{1}1$)面内の外部磁場と[100]軸との角度を示し, この磁場方向では対称性から成分共鳴線の本数は3で, 強度比は1:2:1である。実線は, 三つのローレンツ曲線の強度比は固定し, それぞれの共鳴磁場と線幅を変数として最小自乗法で求めた。このようにして求めた共鳴磁場の角度依存性を, 図9.20の白丸でg値($h\nu = g\beta B$, ここにhはプランク定数, ν はマイクロ波周波数, β はボルツマン定数)として示した。三角は, 成分共鳴線が分離できないスペクトルを示す。図中には, 各共鳴線のサイト番号を示した。この磁場回転では, サイト3と4の共鳴線は全ての角度で重なっている。C_{3v}対称性の対称軸と外部磁場との角度を θ とすると, スピン1/2の常磁性中心の共鳴磁場の角度依存性は, $g = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$ で表される。図中のΘを θ に変換し, 上式を用いて $g_{\parallel} = 2$.

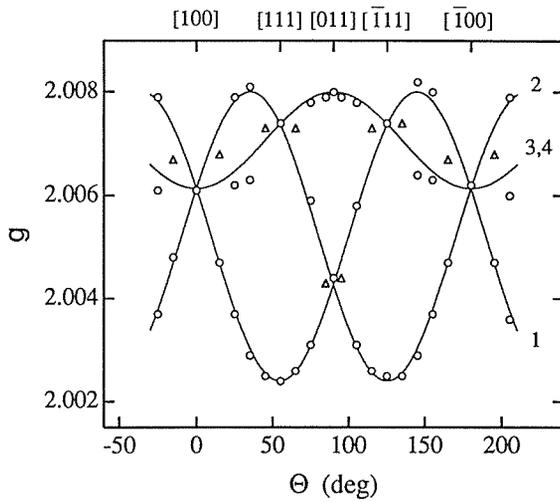


Fig. 9.20. Angular dependence of the ESR line positions of the (100) porous Si film rotated about the $[0\bar{1}1]$ axis at room temperature. Each ESR line is assigned to its site. The triangles show the spectra, whose two component lines could not be separated.

0.0024 ± 0.0002 と $g_{\perp} = 2.0080 \pm 0.0002$ が求められる。得られた値を用いて、共鳴磁場の角度依存性を Θ の関数として図9.20に実線で示した。

図9.21に、(111)PS膜の(111)面内に外部磁場を印加したときのESRスペクトルを示す。図中の Θ は、外部磁場方向とSi(111)ウエハーに付いている $(\bar{1}10)$ 基準面との角度で、 $\Theta = 0^\circ$ と 15° のスペクトルは、強度比が、それぞれ1:2:1と2:1:1の三つのローレンツ曲線の和で表される。また、 $\Theta = 30^\circ$ のスペクトルは、等強度の二つのローレンツ曲線の和で表される。これらの特徴は、常磁性中心が C_{3v} 対称性を持つことを示す。共鳴磁場の角度依存性を、図9.22に示す。これらの角度依存性は、 $g_{\parallel} = 2.0020 \pm 0.0001$ と $g_{\perp} = 2.0088 \pm 0.0001$ を用いて図中の実線のように表され、この磁場回転では、サイト1の共鳴磁場は角度依存性を示さない。

(100)と(111)PS膜の対称軸 $\langle 111 \rangle$ 方向の g シフト(電子スピンの g 値 $g_e = 2.0023$ との差)は、それぞれ $\Delta g_{\parallel} = +0.0001$ と -0.0003 のように小さな値を示す。この特徴は、単結晶Si中の原子空孔に隣接するSi原子に局在するダングリングボンドが示す特徴と同じで、その g テンソルは $\Delta g_{\parallel} = 0$ の軸対称性を持つ。また、発光効率の低下を伴う表面H原子の脱離によりESR信号強度が増大する。これらのことから、観測された常磁性中心は C_{3v} 対称性を持つ表面Si原子のダングリングボンドに帰属できる。この結果は、発光過程に係わる

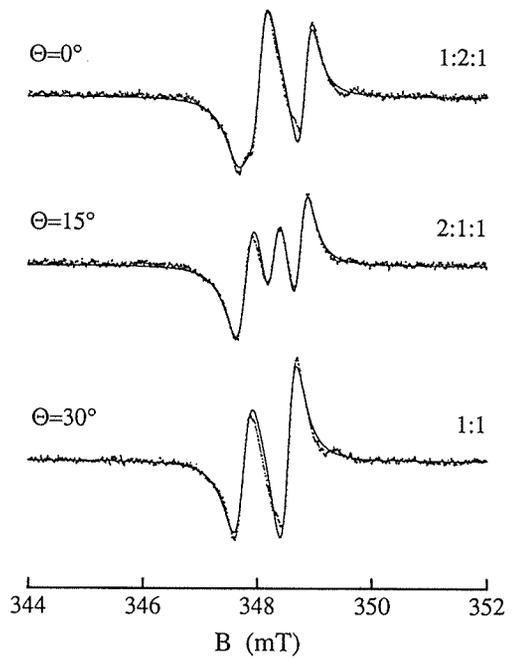


Fig. 9.21. Typical ESR spectra of the (111) porous Si film for a rotation with the magnetic field perpendicular to the $[111]$ axis at room temperature with the microwave frequency of 9.777 GHz.

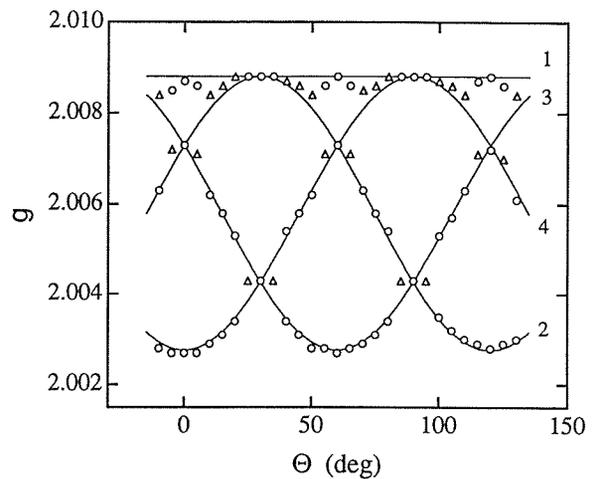


Fig. 9.22. Angular dependence of the ESR line positions of the (111) porous Si film rotated about the $[111]$ axis at room temperature. Each ESR line is assigned to its site. The triangles show the spectra, whose two component lines could not be separated.

PSの表面は単結晶Siの結晶性を保持していることを示唆し、量子サイズ効果が関与する発光機構を支持している。

参考文献

- 1) 室町英治, 応用物理 **64**, No.4, 325 (1995).
- 2) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda, Physica C **241**, 137 (1995).
- 3) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, Physica C **254**, 131 (1995).
- 4) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 2530 (1991).
- 5) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, J. Solid State Chem. **112**, 429 (1994).
- 6) Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, Ferrites: Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites, p722 (1992).
- 7) Y. Uchida, Y. Kanke, J.S. Lord and P.C. Riedi, J. Magn. & Magn. Mater. **140-144**, 163 (1995).
- 8) Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, J. Solid State Chem. **92**, 261 (1991).
- 9) D.-K. Seo and M.-H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc. **118**, 3951 (1996).
- 10) 越田信義, 応用物理 **66**, No.5, 437 (1997).
- 11) Y. Uchida, N. Koshida, H. Koyama and Y. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **63**, 961 (1993).

第10章 準周期構造の構造解析法に関する研究

この研究は、バナジウムブロンズグループにおいて研究された準結晶および変調構造の構造解析に関する研究を発展させたものである。

準結晶が1984年暮れにAl-Mn合金で発見されて以来、12年がたった¹⁾。この間準結晶の構造は多次元の結晶として、またその対称性は結晶点群に属さない多次元空間群で記述出来ることが明らかになった。発見後数年は粉末試料か、欠陥の非常に多い単準結晶しか得られなかったが、1987年以降いくつかの良質単(準)結晶が得られるようになって、1000個以上の独立な回折強度が得られるようになり、構造解析は新たな段階に入った²⁾。すなわち精密構造解析が可能な実験データの収集が可能になった。しかしながら準結晶は原子配列に周期性がなく、結晶では許されない高い回転対称性を持つため、従来の解析法が全く使えなく、また解析法の発展がまだ不十分であったため、グループ結成時点では精密に構造解析された準結晶はなかった。

我々は準結晶の精密構造解析を可能にすべく、新たな方法を考案した。この方法は多次元空間で周期的な構造を与えその3次元空間の断面として準結晶の構造を得る、いわゆる断面法を用いるが^{3,4)}、これまでに発見された準結晶がすべて高い対称性を有する原子クラスターからなること^{5,6)}に注目し、クラスターの配列を仮定して、クラスター内の原子の位置、占有率等を精密化するものである。特に、複数の原子クラスターを考えると、すべての原子がどれかのクラスターに属することに着目した⁷⁾。このようなモデルを採用することによって、すべての原子の可能な原子変位を精密化できる。これを多次元空間の周期構造に基づいて行った。後述するように、これは多次元空間内の原子の占有領域を、原子クラスターの占有領域で分割することによって行うことが可能である。また、構造モデルの精密化の際、モデルの変更再構築を必要とする場合があるが、このために多次元空間における最大エントロピー法による電子密度分布計算法を発展させ、準結晶に適用して、有効性を確かめた。またこれらの方法に必要なコンピュータプログラムを開発した。これによって、準結晶の本格的な構造精密化を行った。またこの5年間に準結晶の超構造の研究が活発に行われた。これは1992年枝川が10方晶Al-Ni-Co準結晶で超

構造を発見したことに端を発している⁸⁾。この超構造の理論的な研究を行い、超構造はAlと遷移金属原子のオーダリングによって起こることが明らかとなった。

10.1 準結晶のクラスターモデル

本研究では準結晶のクラスターモデルの研究を10方晶および20面体晶準結晶において行った。これは筆者らが1988年に20面体晶Al-Mn準結晶の研究で導入した多次元クラスターモデルを発展させたものがあるが、当時は準結晶はクラスターとそれをつなぐ繋ぎ原子を考えていた¹⁾。しかしこのモデルは繋ぎ原子の位置を精密化するのが困難であるため、新たに複数のクラスターを持つモデルを考える。これによって、すべての原子はいずれかのクラスターに属させることができる。これを10方晶Al-Cu-Co準結晶、20面体晶Al-Pd-Mn、Zn-Mn-Yおよび10方晶Al-Mn-Pd準結晶に適用した。ここでは10方晶Al-Cu-Co、20面体晶Al-Pd-MnおよびZn-Mn-Yの構造解析結果について述べる。

(a) Al-Cu-Co準結晶のクラスターモデル⁹⁾

我々は1990年に10回対称Al-Co-Niの回折図形の消滅則と大体の強度を説明する初めてのモデルを提案したが¹⁰⁾、このモデルのクラスターは小さく、約5Å程度である。1991年にはBurkovによって別のモデルが提案された⁷⁾。これは5回と10回対称の2種類の原子

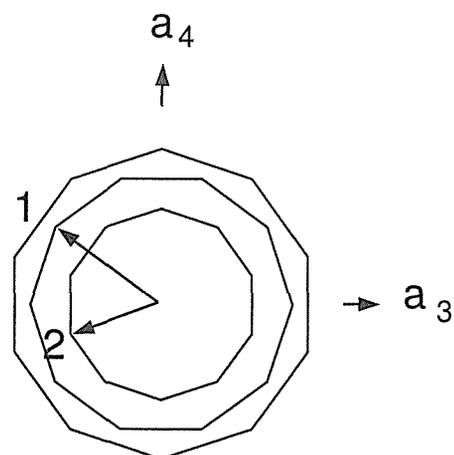


Fig. 10.1. The occupation domains generating cluster centers. Our model (the innermost decagon) and Burkov model (the middle decagon).

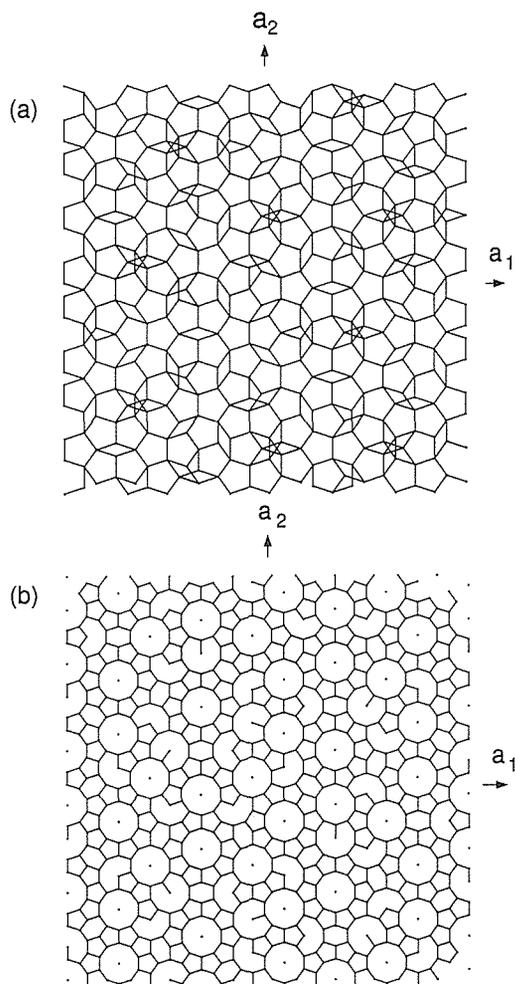


Fig. 10.2. Our model (a) and Burkov model (b). There is a cluster at the center of each decagon in (b).

クラスターからなり、その他に繋ぎの原子を必要としない。10回対称のクラスターは半径が約 12\AA で 12\AA 間隔で互いに継っている。そのクラスターの中心は、図10.1の真中の10角形の占有領域を5次元10方晶格子の原点に置くと得られる(図10.2(b))。一方電子顕微鏡像からは 20\AA 間隔で継ったクラスターの配列が観測されているが⁶⁾、これはこのモデルでは説明できない。そこで我々は電子顕微鏡観察から得られた直径約 20\AA のクラスターを持ち、それが一辺が 20\AA の5角形Penroseパターンの頂点にあるモデルを導いた。このモデルのクラスターの中心は図10.1の最も内側の10角形の占有領域を同じ位置に置けば得られる。クラスターの中心の分布を図10.2(a)に示す。

クラスター中心の占有領域を決定した後、その周りの原子を導く方法は1988年に我々によって示された⁴⁾。この方法でAl-Cu-Co準結晶の占有領域を計算すると、図10.3のようになる。5次元の単位胞には4つの占有領域が存在するが、図10.3(b, c)の2つが独立であり、他の2つはそれらから5次元空間群 $P10_5/mmc$

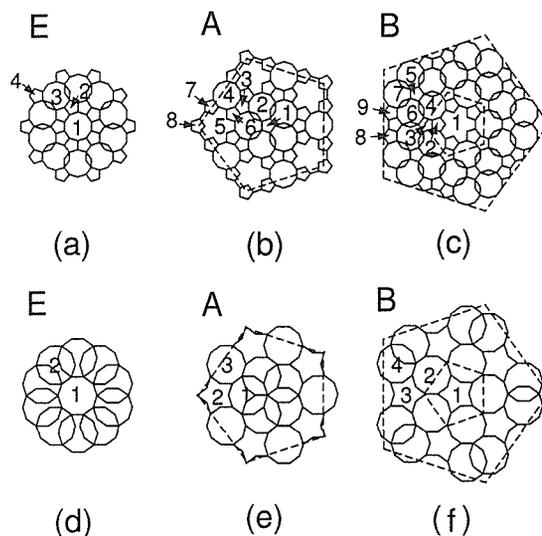


Fig. 10.3. Occupation domains of our model (a-c) and Burkov model (d-f). The domains A and B are at $(i, i, i, i, 5z)/5$ ($i=0, 1, 2$) in a 5-dimensional coordinate system. The domain E is not for atom positions but for vertices of solid lines. The domains A and B generate atom positions in Fig. 4.

の対称操作で得られる。図10.3(a)は原子の位置ではなく構造の特徴を説明するのに都合の良いクラスターを囲む枠を書くためのものである。これらによって得られた構造を10回軸方向から投影したものが、図10.4(a)である。同様に図10.3(d-f)からは図10.4(b)が得られる。

我々のモデル(図10.4(a))では10角形で囲まれたクラスターが5角形を共有して継っている。その時クラスター間距離は約 20\AA である。一方Burkovモデル(図10.4(b))ではほとんどが5角形を共有しないで継る。その時のクラスター間距離は約 12\AA である。これらの中心を結ぶと図10.2となる。

10方晶Al-Cu-Coは2層からなる層状構造をとる。2つの層は5次元空間群 $P10_5/mmc$ の10回軸に垂直な鏡映面($z=1/4$ と $z=3/4$)上にある。それらの面上の原子を図10.5に示す。このモデルは電子顕微鏡像を説明する他、回折図形に見られる消滅則をも説明するものであるが、これに基づいた構造の精密化はまだ行われていない。これはその後質の良い準結晶が作られ、詳しく調べられた結果、弱い超格子反射が見られるものが多いことによる。当初Al-Ni-Coもここで述べたような構造を取ると考えられたが、これには多くの超構造があることが分かってきた。したがってこれらの構造の精密化には5次元超構造モデルが必要である。これについては次節で述べる。ここで述べたモデルはしか

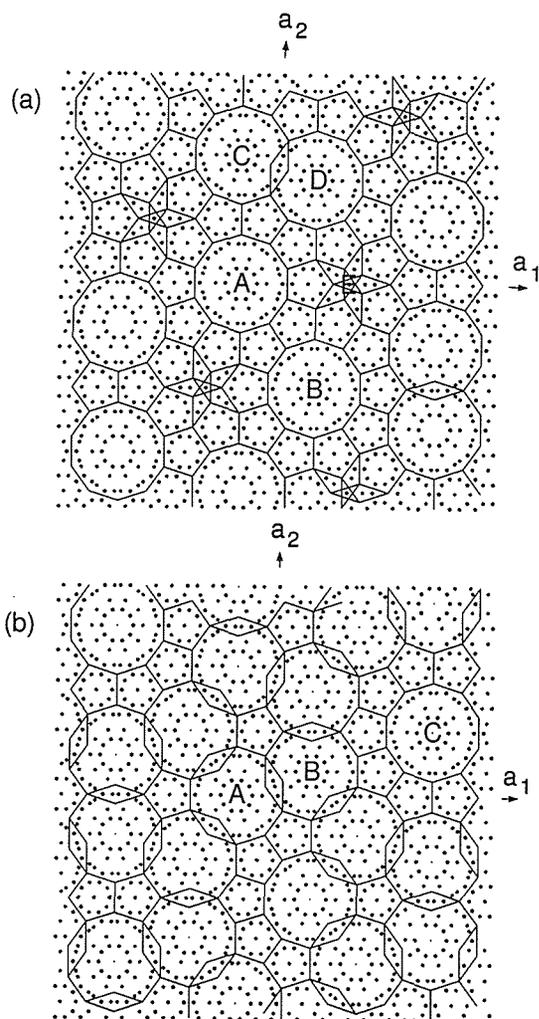


Fig. 10.4. Projection of our model (a) and Burkov model (b) along the 10-fold axis.

しながら超構造を考える上での基礎を与えた。

(b) 20面体晶準結晶Al-Pd-Mnの構造¹¹⁾

6次元空間群 $Fm\bar{3}5$ を持った面心型20面体対称準結晶の明確な構造モデルはまだ提出されていなかったが、単純20面体格子をもつi-Al-Mnなどとは異なった構造であることが、フランスのグループによって指摘されていた¹²⁾。この構造の特徴は、面心20面体格子の $(0,0,0,0,0,0)$, $(1/2,0,0,0,0,0)$, $(3/4,1/4,1/4,1/4,1/4,1/4)$ に原子が存在し、特にi-Al-Mnにあった3次元Penrose図形の辺央に原子がないことである。ここでは単結晶法で1137個の独立な反射を測定し、このことを確認するとともに、6次元クラスターモデルを構築し3次元空間の明確なモデルを導いた。このモデルは、一辺が $\tau^3 a$ ($a = 5.4 \text{ \AA}$, $\tau = (1+\sqrt{5})/2$)の3次元Penrose図形を原子で修飾することによって得られる。この大きな3次元Penrose図形は頂点に花型20面体、辺央に菱面20面体、鋭角菱面体の対角線上に2つの菱形30面体がある。したがってこれらが適当に原子

で修飾されたモデルを考えることができる。面心格子を得るには、パリティが偶の頂点と奇の頂点に原子配置の異なった花型20面体をおく。また菱面20面体は極性を持ち、鋭角菱面体の対角線上の2つの菱形30面体も原子配置が異なっている。2つの花型20面体の修飾のされ方を図10.6に示す。このようなモデルは一辺が $\tau^3 a$ の菱形30面体、花型20面体および菱面20面体の原子占有領域からなる複雑な形の原子占有領域を考えることによって得られる。原子占有領域の球対称からのずれは測定された反射を用いたFourier図からもわかる。大きな占有領域を構成する小さな占有領域はそれぞれ異なった占有率で構成原子によって占有されていることをFourier図は示している。各領域の原子の占有率は構造の精密化によって決定されなければならない。このモデルを用いて原子位置、温度因子、占有率を精密化し、 $R_w = 0.106$ を得た。特に $(3/4, 1/4, 1/4, 1/4, 1/4, 1/4)$ にある占有領域はPdのみによって占有されていることが分かった。

(c) 20面体晶準結晶Zn-Mg-Yの構造¹³⁾

最近発見された安定なF型準結晶 $Zn_{50}Mg_{42}Y_8$ (i-Zn-Mg-Y)の単結晶X線回折実験を行ない741個の独立な反射強度を得た。空間群は $Fm\bar{3}5$ ($a = 10.4 \text{ \AA}$)でi-Al-Pd-Mn等と同じであるが、強度分布は大きく異なっており、新しい面心(F)型準結晶構造を示唆している。PattersonおよびFourier解析の結果、大きな占有領域が平均構造(格子定数 $a_0 = a/2$)の偶数パリティの格子点および偶数奇数パリティの辺央、体心にあることが判明した。しかし奇数パリティの格子点の占有領域については、はっきりした結果が得られなかった。これに基づいて、一辺が $\tau^3 a_0$ の3次元Penrose図形の各辺を $\tau:1$ に分ける点と、鋭角菱面体の体対角線を $\tau:1:\tau$ に分ける点にBergmanクラスターをおいたモデルを考えた。このモデルでは各々の大きな占有領域は一辺が $\tau^3 a_0$ の花型12面体、菱面20面体、菱面30面体からなっている複雑な多面体である。各々の小さな占有領域の位置、温度因子、占有率をパラメータとして、精密化を行なった結果、 $R_w = 0.23$ を得た。これは同様の方法で精密化したi-Al-Pd-Mnの $R_w = 0.106$ と比べて良くない¹⁴⁾。モデルの改良を行なうため、最大エントロピー法(MEM)で電子密度分布を計算した。MEMでは $R_w = 0.053$ ($R = 0.060$)が得られた。図10.7に補空間での占有領域のMEM図を示す。MEM図には部分的に鋭いピークが見られ、原子種のはっきりしたオーダリングを示唆している。実空間-補空間断面のi-Al-Pd-MnのMEM図と

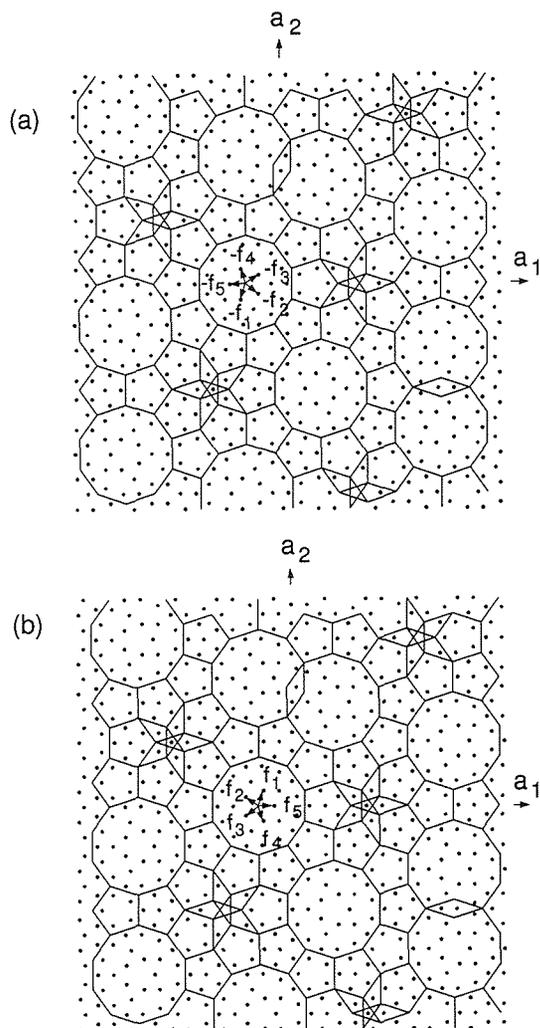


Fig. 10.5. Two atom layers of Al-Cu-Co quasicrystals. (a) $z=1/4$. (b) $z=3/4$.

i-Zn-Mg-Yの同様の図を比較すると後者では各占有領域の理想位置から実空間方向への変位が非常に大きいのが特徴である。MEM図からはBergmanクラスターが3次元Penrose図形の鋭角菱面体の体対角線上にあることが読みとれるが、各辺を $\tau:1$ に分ける点のBergmanクラスターはコンピュータのメモリーの制限から来るMEM図の分解能の悪さもあってははっきりしない。

10.2 準結晶の超構造

20面体準結晶の超構造には、2倍の格子定数の面心、および単純20面体格子を持つものが発見されている。これらの単位胞体積は通常の構造のもの2倍、および64倍である。また10方晶準結晶には5倍の単位胞体積を持つものと、16倍のものが知られている。後者は4次元空間で格子定数が2倍になったものである。これらの超構造の原因解明のため理論的な研究を行った。ここでは一辺が2倍になった超構造を考えるため、8回対称および20面体対称タイリングの考察に

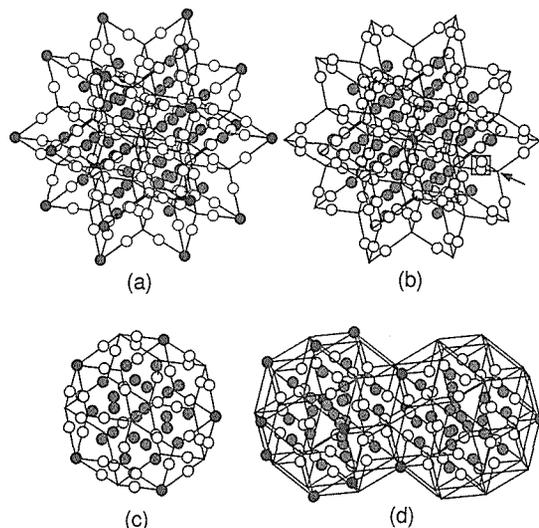


Fig. 10.6. Flower-shaped icosahedral clusters located at even- and odd-parity vertices (a,b), rhombic icosahedron (c) and rhombic triacontahedron (d).

ついて記す。また体積が5倍になったAl-Ni-Co準結晶の具体的なモデルと回折図形を与えた。これにも2つの構造が知られている。

(a) 超構造と一般化準周期パターン

共役法あるいは射影法によって n 次元($n=8, 10, 12$) n 角格子から無数の D_n 対称のタイリングが得られる事が知られている¹⁵⁾。また12次元20面体格子からも無数の20面体対称のタイリングが得られる。これらの中の1つは $n/2$ 次元の n 角格子あるいは6次元20面体格子から得られるものと一致する。これらはBeenkerタイリング、3次元Penroseタイリング等として知られている。 n 次元空間から導かれるタイリングは $n/2$ 次元から得られるものの $2^{n/2}$ 倍の超構造である。ここでは8角対称(20面体対称)のタイリングについてこのことを示す。8次元(12次元)空間から群論により、Beenker(3次元Penrose)タイリングに必要な4(6)次元部分格子を選ぶ。これは2倍の格子定数を持つ。8(12)次元格子の占有領域の4(6)次元超面での断面は16(64)個の占有領域になり、これらは4(6)次元格子の6(8)個の特殊点に分類される。断面がどこを通るかによって占有領域の形は異なるが、ある断面ではこれらはすべて同じ形になり、超構造ではなくなる。このときBeenker(3次元Penrose)タイリングが得られる。 D_8 対称の超構造とその占有領域を図10.8に示す。

(b) Al-Ni-Co超構造の5次元モデル¹⁶⁾

10方晶 $Al_{70}Ni_{15}Co_{15}$ 等では低温で通常の相にくらべて単位胞が5倍になった超構造が現れることが枝川らによって示された⁸⁾。以前に我々はPenrose図形はこのよ

うな超構造と考えることができることを指摘した⁶⁾。例えば、辺の長さがaの菱形Penrose図形は同じ辺の長さの五角形Penrose図形の超構造である。しかしAl-Ni-Coの実際の高温相の構造は超構造であり、五角形Penrose図形ではないので、ここでは超構造を示さない10.1で考えたAl-Cu-Coの構造を持つ仮想的な高温相を考える。これは $(i, i, i, i, 5z)/5$ ($i=1, 2, 3, 4$)に原子があり、空間群 $P10_5/mmc$ を持つ。実際 $d\text{-Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, $d\text{-Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ の平均構造は $(i, i, i, i, 5z)/5$ にのみ(少なくとも大きな)占有領域があると考えられている。この点は5回軸上にあり、その部位対称は $5m$ であるので、各原子の占有領域はこの対称性を持たなければならない。低温相の格子ではこれらの点の部位対称は m となり、5回対称性はなくなってしまう。したがって、高温相で $(i, i, i, i, 5z)/5$ と等価な点は低温相では5つの5回軸で導かれる等価点にわかれる。この5個の点にある原子の占有領域はその部位対称から5回対称である必要はない。もし5回対称の占有領域を置くと、それらの点は並進操作でも等価になり、高温相の格子を得る。しかし、5回対称が破れると、並進操作では等価ではなくなり、超格子となる。このような機構を考えると、高温相の構造が分かった時、その占

有領域を歪めて、5回対称を失わせることによって、超格子反射を生じさせることができる。 $(0, 2, -1, 1, 5z)/5$ および $(0, 4, -2, 2, 5z)/5$ ($z=1/4$)に図10.9の占有領域を置いたモデルを考える。また超空間群は $P10_5/mcm$ をとる。これは図10.10に示す構造を与える。この構造ではクラスターがPenrose図形の頂点にあるのが分かる。図10.11に超構造の回折図形を示す。このようにして得られる超構造では、主反射の強度は高温相とあまり変わらず、衛星反射が生じる。実際の準結晶ではそのような変化が見られるので、この考え方を支持しているように思われる。図10.11は $\text{Al}_{70}\text{Ni}_{15}\text{Co}_{15}$ の低温相の回折図形の特徴をよく再現している。

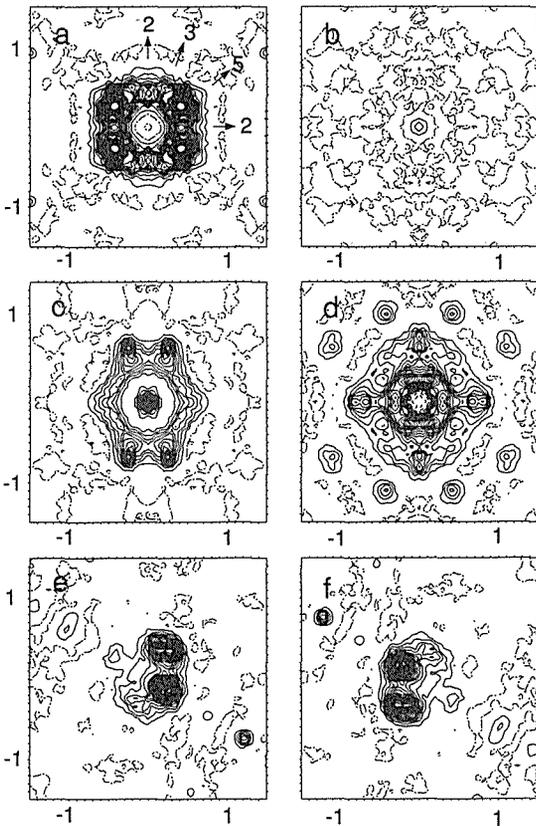


Fig. 10.7. MEM electron density maps of icosahedral Zn-Mg-Y quasicrystals in the internal space.

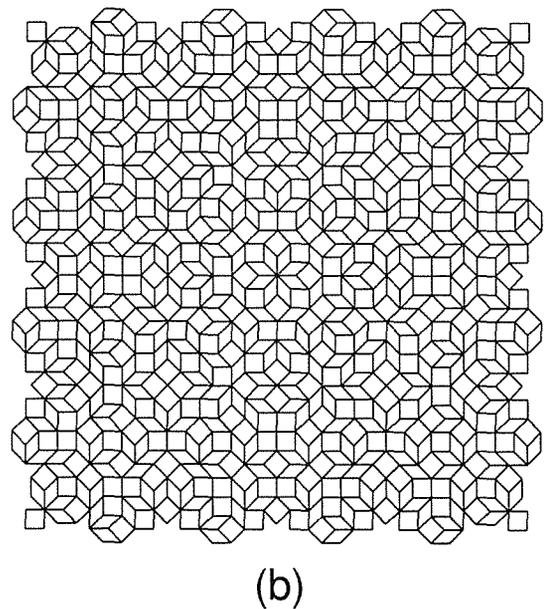
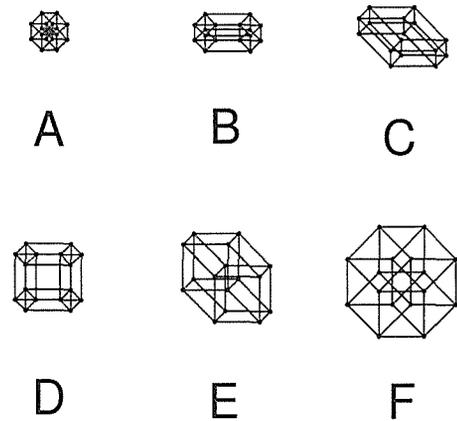


Fig. 10.8. Six occupation domains (a) and a quasisuperperiodic pattern obtained from them (b). A:(0, 0, 0, 0), B:(1, 0, 0, 0)/2, C:(1, 1, 0, 0)/2, D:(1, 0, 1, 0)/2, E:(1, 1, 1, 0)/2, F:(1, 1, 1, 1)/2.

(c) 10方晶Al-Ni-Co準結晶の高温相の構造

10方晶Al-Ni-Coはいくつかの超構造をもつ準結晶として知られているが、高温では1次の衛星反射のみが見られる相があることが知られている¹⁷⁾。このような構造は最初に発見された超構造⁹⁾の高温相であると考えられている。この相の5次元構造モデルを提案した。衛星反射の次数は相似変換で入れ替わるが、空間群はこれによって変わらない。したがってこのような消滅則は空間群によるものではなく厳密に成り立つものではないと考えられる。いくつかのモデルを検討した結果、対称中心を持つ黒白空間群 $P10_5/mc'm$ を持つモデルが回折図形の特徴をよく説明できることが分かった。(プライムは次節で説明する反対称操作を表す。)これは一辺が約20Åの五角形Penrose図形の各頂点に、5回対称の周期が4Åの柱状クラスターを置いたものである。クラスターは向きが2種類あって一方は他方を36°だけ回転したものである。この2つのクラスターの分布によっていくつかの異なる対称性をもつモデルが考えられが、10回対称パターンの特徴を良く説明するモデルは前に述べた黒白空間群を持つている。同様の空間群を持つ低温相も考えられる。低温相はこのクラスターが一辺20Åの菱形Penrose図形の頂点にある。この低温相と高温相はともに2つの独立な占有領域を持つが、形が異なっている。したがってこの相転移は原子座標のPhasonジャンプを伴う。実際の準結晶の高分解能電子顕微鏡像では五角形と菱形のクラスター配列が混在しているのが観測されている。この構造は反対称c鏡映面はあるがc鏡映面は無いので空間群 $P10_5/mcm$ のc鏡映面による消滅則は破れている。実際低温相高温相共に回折図形にはそのような消滅則の破れが見られるものがある。

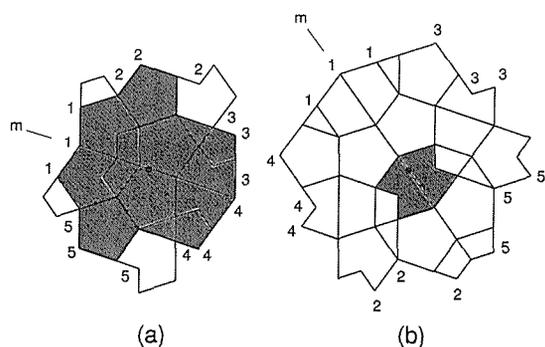


Fig. 10.9. The occupation domains of a 5-dimensional model of the high temperature phase in decagonal Al-Ni-Co quasicrystals.

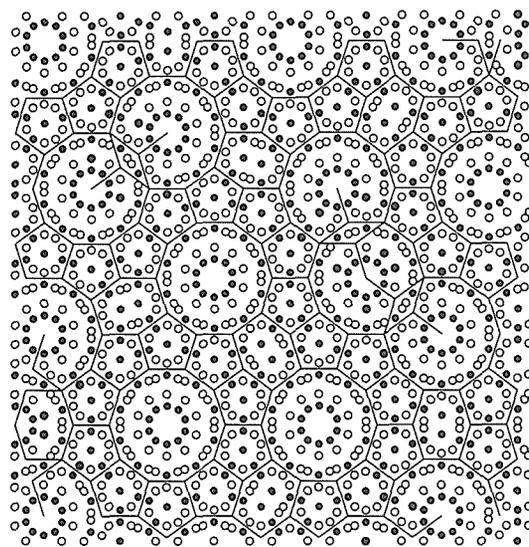


Fig. 10.10. Projection of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals along the 10-fold axis.

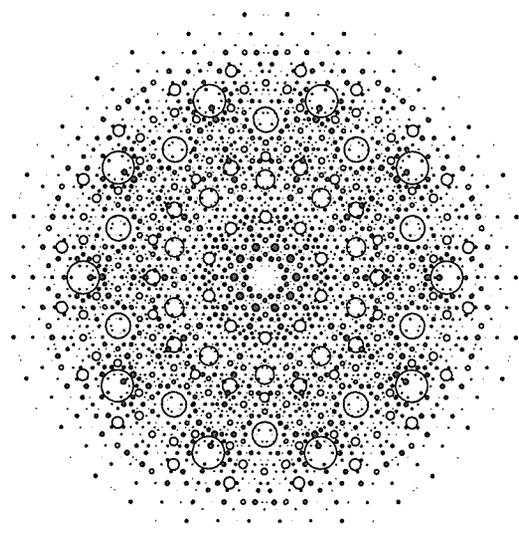


Fig. 10.11. Diffraction pattern of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals. White and black circles represent main and satellite reflections.

10.3 準結晶とカラーシンメトリー¹⁸⁾

10方晶準結晶の対称性は一般に5次元空間群で指定されるが、中にはそれでは解釈できない消滅則を示すものがある。前に述べたd-Al-Ni-Coの高温相もそうであるが、d-Al-Ni-Feあるいはd-Al-Co-Niの変調構造と言われているものもその一つである¹⁸⁾。これは8Å周期を持ち10回軸に垂直な回折面で偶数次のものは通常の10方晶準結晶の回折図形を示すが、8Å周期に対応する奇数次の面は全く異なる回折図形を示す。これは枝川らによって見出された超構造の逆格子ベク

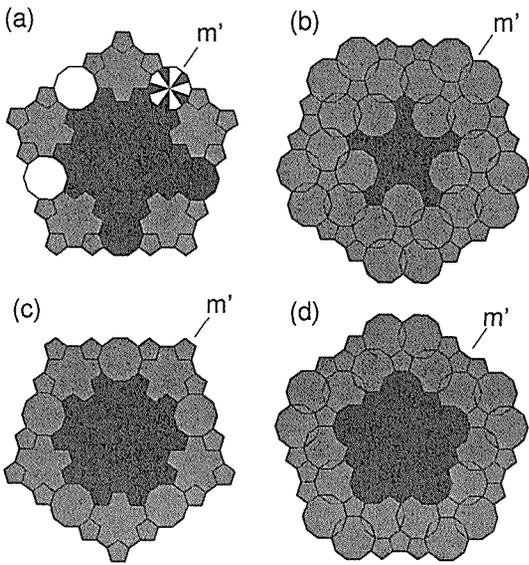


Fig. 10.12. Occupation domains of a 5-dimensional model of the high temperature phase in decagonal Al-Ni-Fe quasicrystals. The centers of (a) and (c) are at $(0, 2, -1, 1, 1.25)/5$, and those of (b) and (d) are at $(0, 4, -2, 2, 1.25)/5$. There are 40 occupation domains in a unit cell which are obtained from these 4 by symmetry operations.

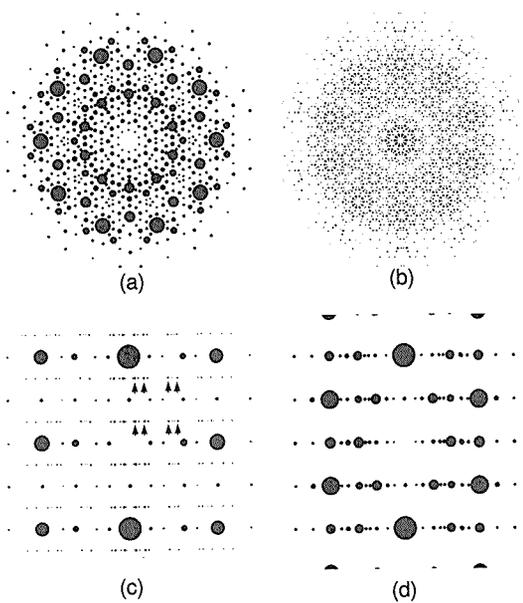


Fig. 10.13. Diffraction patterns of a model of d-Al-Ni-Fe quasicrystals with space group $P_{2c} \overline{10}2m'$. The zero-th layer normal to the 10-fold axis (a), the first layer (b) and two layers normal to them (c) and (d).

トルを用いると指数付けができる⁸⁾。即ち偶数次面には衛星反射は見られず、奇数次面にのみ現れる。

このような消滅則は空間群では説明ができない。一方合金では1つの原子位置を2つの原子が統計的に占めることがしばしばである。その際異なった原子が占めても原子位置はあまり変化しないことがある。このことは新たな消滅則の原因となりうる。これが黑白空間群(磁気空間群)で説明できることが分かった。磁性体の場合もスピンの如何によって、原子位置が変わることがないため、特異な消滅則が現れる。その場合は群の対称操作として原子位置の変換とスピン向きの変換およびスピンの反転操作を合わせたものを考える。スピン反転を伴う対称操作は反対称操作といわれる。合金では反対称操作は原子位置の変換後原子の種類を入れ換えると考えられる。

10方晶Al-Ni-Feは対称心を持たない空間群をもつ準結晶として知られているが、 8\AA 周期に対応する回折面上に変調構造によるとされる衛星反射が見られることも知られている¹⁹⁾。このような衛星反射はAl-Ni-Fe準結晶だけでなく、10方晶Al-Ni-CoのCo-rich側等でも見られる。しかし変調構造の原因については不明であった。我々はこれが枝川らによって発見された超構

造の単位胞をさらにc軸(10回軸)方向に2倍した($c \approx 8\text{\AA}$)超構造であることを示した。この構造は10回軸に垂直な回折面で偶数層では衛星反射が見られず、奇数層では衛星反射のみが強いのが特徴である。このため通常の空間群の消滅則では説明できず、変調構造によるものと考えられた。しかしこれは黑白空間群を考えることで説明ができる。これは通常磁性体の対称性を記述するのに用いられる。磁性体では反対称操作によって非磁性原子は対称操作と同様に交換されるが、磁性原子はさらに磁気モーメントが反転する。準結晶でも非磁性原子に対応する灰色原子と、磁性原子に対応する黑白原子を考える。後者は反対称操作で色が入れ替わる。今の場合白原子はAlを黒は遷移金属原子を表すものとする。10方晶Al-Ni-Fe準結晶に特有の回折図形は一辺が約 20\AA の五角形Penrose図形の各頂点に、同一方向を向いた5回対称の周期が 8\AA の柱状クラスターを置くモデルで説明できる。クラスターは2種類あって一方は他方を $c/2$ だけずらしたものである。黑白空間群 $P_{2c} \overline{10}2m'$ を持ち図10.12の独立な4つの占有領域を持つモデルを考える。ここでプライムのついた対称操作は原子位置の変換の後原子の種類(この場合はAlと遷移金属)を入れ換える操作を表す。 P_{2c} は、c軸(10回軸)にそって、 $1/2$ 並進し色を反転する操作を含む黑白空間群のブラベ格子を表す。

このモデルで計算されたd-Al-Ni-Feの回折図形を

図10.13に示す。図10.13(a), (c), (d)は電子回折で良く見られる回折図形に似ており、特に(c)に矢印で示した点が変調構造による衛星反射であるとされたものである。(a)には衛星反射は見られないが、第1層(b)には多数の衛星反射が見られる。この回折面は電子回折では得られないが、最近Co-richのd-Al-Co-Niのプリセッション写真がとられ、これによく似ていることが確認された。またこの面は一般に散漫散乱が強く、従来ははっきりしたスポットが観測されないものが多かった。d-Al-Ni-Coで観測されている散漫散乱の様もこれと関係しているかも知れない。

10回軸に垂直な偶数次の回折面が衛星反射を持たないことは、 P_2 で表されるブラベ格子の反対称並進操作によることを示すことができる。したがってd-Al-Ni-Feあるいはd-Al-Co-Niに見られる特有の消滅則は黑白空間群で説明される。

10. 4 準結晶と最大エントロピー法¹³⁾

Fourier図による電子密度は打ち切り効果のため、電子密度が負になったり、ピークの高さが実際よりかなり小さく出るなど、実際の電子密度と異なる。これは最大エントロピー法を用いることによって大きく改善されることが知られている。この方法では、結晶の単位胞の一辺をn等分し、その格子点で電子密度を計算する。これを準結晶に適用する際、準結晶は5次元あるいは6次元の結晶として記述されるため、分点の数が多くなり、コンピュータのメモリーが不足することがしばしばある。我々は準結晶では回折強度は回折ベクトルの内部空間成分が小さいものだけが観測され、系統的に偏っていることを考慮すれば、必要なメモリーの大きさは、用いた単位胞の取り方によって異なることを明らかにし、適当な単位胞を用いれば大型のワークステーションで計算ができることを示した。実際この方法を6次元結晶であるi-Al-Pd-Mnとi-Zn-Mg-Yに適用してそれを実証した。図10.7の電子密度はこの方法で500MBのワークステーションで計算したものである。また通常の方法を修正し、収束回数を大きく改善した。これは次節で述べる10方晶Al-Mn-Pd準結晶の精密化の過程で要したモデルの変更にも有効であった。一般にモデルの妥当性を検討するのに、差Fourier図を用いるより、最大エントロピー法により電子密度を計算した方が分かりやすい。したがってこの方法は、準結晶の精密化に有効である。

10. 5 準結晶構造の精密化¹⁴⁾

多次元クラスターモデルに基づいた構造精密化は10.1で述べた20面体対称準結晶の解析でも用いているが、ここでは直観的により理解しやすい5次元クラスターモデルによる10方晶Al-Mn-Pd準結晶の精密構造解析の手法について述べる。

準結晶の発見以来高分解能電子顕微鏡による多くの研究で、準結晶はその対称性と関連する高い対称性の原子クラスターからなり、その配列が周期的ではないが、規則正しく(準周期的に)並んでいることが明らかになってきた。したがって、準結晶構造の精密化は準結晶のこのような特徴を反映したものでなければならぬ。ここではいくつかの原子クラスターを考え、その構造は周りの環境によらずどこでも同じ構造を持っていると仮定する。しかしクラスター内の原子の位置、温度因子等は対称性の制限以外は課さないものとする。即ちクラスターの配置は固定したまま、クラスターの構造を精密化することを考える²⁰⁾。

10方晶準結晶の原子位置は、5次元空間の2次元内部空間上に広がった占有領域を決めると定まる。多次元クラスターモデルの特徴は占有領域をクラスターの配列に関係した小さな多角形の集まりとして与えるものである(図10.14)、その小さな多角形は、互いに周りの環境が近似的に等しい原子に対応するものである(図

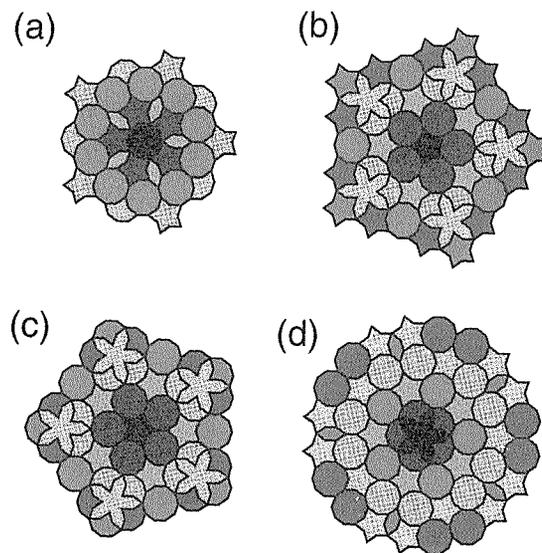


Fig. 10.14. Four independent occupation domains used in a 5-dimensional model of decagonal Al-Mn-Pd quasicrystals. Centers of (a)-(d) are at $(0, 0, 0, 0, 1/4)$, $(-1/5, 1/5, 1/5, 1/5, 1/4)$, $(1/5, 1/5, 1/5, 1/5, 0.38)$, and $(2/5, 2/5, 2/5, 2/5, 0.44)$. (For the original color figure, see ref. 20.)

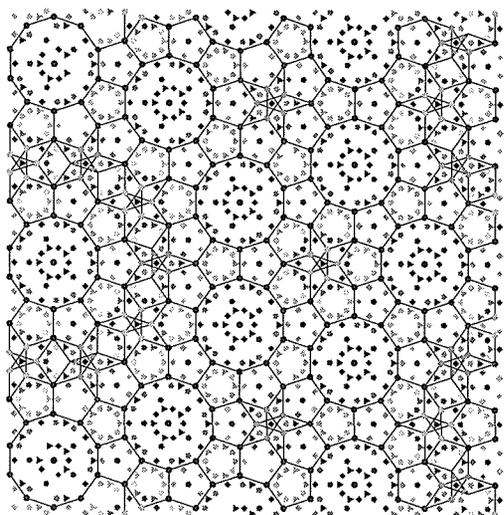


Fig. 10.15. Projection within a half period of decagonal Al-Mn-Pd quasicrystals along the 10-fold axis. Circles, triangles, squares and pentagons are atom positions obtained from (a)-(d) in Fig. 10.14 and their color represents that they are obtained from the parts with the same color. (For the original color figure, see ref. 20.)

10.15)。こうすることで、クラスターの構造を至るところ同じにすることができる。この小さな多角形の各々に位置、温度因子、占有率を定義でき、これを最小2乗法で決定することによって、構造を精密化できる。この方法によってクラスター内の原子位置を精密化できるようになり、また繋ぎ原子を含まないクラスターモデルの採用によってすべての原子の精密化が可能になる¹⁴⁾。

この方法の有効性は最近行ったd-Al-Mn-Pd準結晶の構造精密化で示された²¹⁾。これは10回軸方向に約12 Åの周期を持ち、それに垂直な面内では周期を持たない構造をとる。多次元クラスターモデルを用いた我々の最近の解析では、この準結晶は対称心のない空間群 $P10_3mc$ を持つことが明らかとなった。ここでは周りの環境の違いを考慮するため217個のパラメータを導入して R_w 因子12%を得た²²⁾。一方クラスター内の原子位置を精密化しないで理想位置に固定すると、6-7%高い R_w 因子を得る。

10.6 変調構造の超空間群

変調構造の対称性は超空間群で記述できることが知られている。1次元変調構造の解析に必要な4次元超空間群はすべて計算されており775個ある。これらは International Tables for Crystallography Vol. Cに掲

載されているが、これによって解析が容易になり、最近超空間群に基づいた変調構造の解析が盛んに行われている。変調構造には、この他に2次元および3次元変調構造が知られており、理論的には変調の次元に制限はない。しかしながら、2, 3次元変調構造は2, 3の例を除いて解析されていない。これはこれらに対する超空間群が計算されていないためであると思われる。2次元変調構造の解析に必要な5次元超空間群は数が多く3000個以上存在すると思われる。我々はこれらを以前に計算していたが、数が多いため、等価なものを重複して数えたり、必要なものを見落としている可能性があり、公表していなかった。しかし、このような状況を改善するためには、現在分かっているものを公開した方が、望ましいと考え、WWWの無機材質研究所ホームページ(www.nirim.go.jp)で公開した。現在4次元の超空間群対の左右対掌対を除く759個の超空間群の対称操作、回折条件、およびそれと等価な超空間群の表、および対応する5次元超空間群3355個の表を掲載している。

参考文献

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984).
- 2) A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2, **26**, L1505 (1987).
- 3) A. Yamamoto and K.N. Ishihara, Acta Crystallogr. Sec. A **44**, 707 (1988).
- 4) A. Yamamoto and K. Hiraga, Phys. Rev. B **37**, 6207 (1988).
- 5) K. Hiraga, F.J. Lincoln and W. Sun, Mater. Trans. JIM **32**, 308 (1991).
- 6) K. Hiraga, W. Sun and A. Yamamoto, Mat. Trans. JIM **35**, 657 (1994).
- 7) S.E. Burkov, Phys. Rev. Lett. **67**, 614 (1991).
- 8) K. Edagawa, M. Ichihara, K. Suzuki and S. Takeuchi, Philos. Mag. Lett. **66**, 19 (1992).
- 9) A. Yamamoto, Sci. Rep. RITU, **A42**, 207 (1996).
- 10) A. Yamamoto, K. Kato, T. Shibuya and S. Takeuchi, Phys. Rev. Lett. **65**, 1603 (1990).
- 11) A. Yamamoto, A. Sato, K. Kato, A.P. Tsai and T. Masumoto, Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals, K.H. Kuo and S. Takeuchi, editors, Vol. 150-151, p211 (Trans Tech Pub., Aedermannsdorf, 1994).
- 12) M. Boudard, M. De Boissieu, C. Janot, G. Heger, C. Beeli, H.-U. Nissen, H. Vincent, R. Ibberson, M. Audier and J.M. Dubois, J. Non-Cryst. Solids **153&154**, 5 (1993).
- 13) A. Yamamoto, S. Weber, A. Sato, K. Kato, K. Ohshima, A.P. Tsai, A. Niikura, K. Hiraga, A. Inoue and T. Masumoto, Philos. Mag. Lett. **73**, 247 (1996).
- 14) A. Yamamoto, Y. Matsuo, T. Yamamoto, A.P. Tsai, K. Hiraga and T. Masumoto, Aperiodic '94, G. Chapuis and

- W. Paciorek, editors, p393 (World Sci. Pub., Singapor, 1995).
- 15) J.W. Whittaker and R.M. Whittaker, Acta Crystallogr. Sec. A **44**, 105 (1988).
- 16) A. Yamamoto and S. Weber, Phys. Rev. Lett., **78**, 4430 (1997).
- 17) K. Edagawa, H. Tamaru, S. Yamaguchi, K. Suzuki and S. Takeuchi, Phys. Rev. **50**, 12413 (1994).
- 18) A. Yamamoto and S. Weber, Phys. Rev. Lett., **79**, 861 (1997).
- 19) M. Saito, M. Tanaka, A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, J. Appl. Phys. **31**, L109 (1992).
- 20) A. Yamamoto, Acta Crystallogr. Sec. A **52**, 509 (1996).
- 21) S. Weber and A. Yamamoto, Philos. Mag. **A**, **76**, 85 (1997).
- 22) S. Weber, *Application of the five-dimensional maximum entropy method to the structure refinement of decagonal $Al_{10}Mn_{17}Mn_{13}$* , PhD thesis, Univ. Tsukuba, Tennodai, Tsukuba, 305, Japan (1997).

第11章 残された問題と将来への展望

第2, 3章で取り上げた $T'-T-Ln_2CuO_4$ は、典型的な希土類層状酸化物である。これらは超伝導に関連しても非常に重要な物質群であり、膨大な物質データが蓄積されてきた。また、今後も蓄積され続けるであろう。しかし、熱化学的データは、それが合成にとって最も基本的な特性であるにもかかわらず、不十分であった。我々は、信頼できる生成熱、反応熱のデータを提示したという点で一定の貢献をなし得たと考えている。今後、比熱の測定や、エントロピー項の決定等を行うことによって、相安定性のより精緻な検討が可能になると思われる。

これらの物質群は、比較的単純な結晶構造にもかかわらず、複雑で興味深い化学的性質を示す。第2章における、酸素欠損の導入や、第3章における過剰酸素の導入およびスピノーダル分解はその好例である。それらが超伝導の発現に結びついている点も強調されるべきである。我々の研究によって、酸素欠陥や過剰酸素のマクロな振る舞いについては一定の理解が得られた。しかし、例えば、過剰酸素の配置や、スピノーダル分解の動的機構等については未解明の点が少なくない。今後の課題は多いと言わねばならない。

超高圧下における物質合成、特に高温超伝導体および関連物質の合成は、グループ研究5年間の柱の一つであった。その結果、第4章に示したように種々の超伝導体が新たに発見され、当初の目標はほぼ達成された。我々の高圧合成実験のほとんどは6GPa以下の領域で行われてきた。この領域の研究が終わったわけではないが、2~3GPaと6GPaでは全く異なった相が得られることが多いことから類推すると、8GPa領域ではさらに新たな展開が期待できる。また8GPa領域では、超伝導体の融点が増えるため、1800℃程度までの実験が可能になると想定され、この点でも今後の展望が開けると考えている。

物質系に目を向けると、我々は、主として、 CuO_2 面を基本とした層状構造における新しいブロック層の開発とその挿入頻度 n の制御という点に焦点を合わせ、その結果、高圧下では多種多様なブロック層の挿入が可能であること、また n が大きな高次構造まで安定化させることができることを実証した。この分野に限っても、今までに例がないアルカリ金属を含むブ

ロック層の開発など魅力的な課題が少なくない。さらに、第4章第3節の14-24相についての研究からも明らかのように、 CuO_2 を基本としない新規な超伝導体の可能性も決して否定できない。高圧合成はこの分野でも大きな貢献をなし得ると考えている。

第4章第4節で述べた高圧安定超伝導体の J_c 測定では、一連の物質群について系統的な測定を行うことによって、新しい知見が得られた。物質開発とリンクした物性測定の重要性が示された研究であったと言える。合成と物性の連携を今後さらに強めることによって、探索研究がより充実したものになると期待される。

第5章の研究については、ホールが局在化する理由を明らかにするために、多量のCaがドーピングされたA1-1212やB-1212の CuO_2 面の構造を調べる必要がある。また、局在化しているホールの存在を物理学的データで明示すること、換言すれば、ホールの局在化に由来する物性を提示することが必要である。例えば、かなり多くのホールが局在化していれば、温度を上げていくと、ある温度以上ではホールの非局在化が起こることも考えられる。また、強磁場をかけた場合、磁場、温度、電気抵抗の関係はどうなるのかも興味深い。

酸素の多量のドーピングによって123構造の CuO 面が CuO_2 面になることは、合成の方からは、第6章の研究ではほぼ言えたと思われるが、構造解析、物性の研究はこれからである。ドーピングを実証的に示すものとしては、電子顕微鏡による直接観察があるのみであるから、X線回折の精密測定、中性子回折測定を行わねばならない。さらに、オーバードーピングにおける電子状態の研究が必要である。 t - J モデルの相図との比較をするにしても、オーバードーピングで実際にキャリアが増えているか否か、の基礎的問題に全く手がつけていないのである。エネルギーの点から考えると、オーバードーピングの酸素は O^{2-} の形で格子点に入り込んでいくはずだが、まずこの点をたしかめねばなるまい。(最終的には、 O^{2-} 位置には、空孔ができると思われる。)それには、Hall係数、 μ SRによるキャリア数測定、XPS、TEELSによる酸素原子の電子状態測定などを行うことである。あるいは、スピン格子緩和率など

に見られるCuO面とCuO₂面の違いの研究なども考えられるが、これらの研究のための試料は提供できる。

第7章第1節に述べたLnV₄O₈は、比較的簡単な構造をとっている。3～4価のバナジウム酸化物は、特に、最密充填構造、対称性の高い構造、または単純な結晶構造をとる場合、金属伝導性または自発磁化を示す可能性が高いので、LnV₄O₈は、この意味で興味ある物質である。残念なことにYbV₄O₈では、試料が強磁性のパイロクロアを不純物として含んでいたため、磁性が調べられなかった。V原子は、八面体型6配位をとるので、Ti, Cr, Mn等で全置換可能であると思われる。これらの物質を合成して電気伝導性と磁性を調べることも、興味ある研究課題である。また、V³⁺V⁴⁺をAl³⁺Ti⁴⁺またはGa³⁺Ti⁴⁺で置換する試みは、今のところ成功していないが、LnV₄O₈のVを、不対電子を含まない陽イオンで完全に置換できれば、濃度消光の小さいレーザー材料が期待できる。まだ様々な組み合わせを試みる余地がある。

第7章第2節のBaV_{10-x}O₁₇は、バナジウムの占有率が変化する数少ない固溶体の一つであり、BaとOは最密充填構造をつくる。Vの、Ti, Cr, Mn等による全置換を試み、電気伝導性磁性を調べたい。

V以外に磁気秩序を担い得る元素を含まない物質で、自発磁化を示すものとしては、パイロクロア型Lu₂V₂O₇、NaV₆O₁₁、SrV₆O₁₁が知られているのみであり、自発磁化と金属伝導性が両立しているのは、第8章でその相転移について検討したNaV₆O₁₁に限られる。自発磁化を示すCmc2₁相の構造および磁気構造の決定が強く望まれるが、相転移に伴う3重双晶の形成がその大きな障害となっている。双晶形成を防ぐ方法の確立、あるいは、3重双晶となっても構造が解析できるような実験方法の開発が望まれる。また、高压下でのみ合成されるKV₆O₁₁およびBaV₆O₁₁の構造と電気伝導性磁性も興味ある研究対象である。

酸化物高温超伝導体や非銅系の遷移金属酸化物の電

気伝導性や磁性の特徴を解釈するために、構成元素のサイトごとの微視的な磁性に関する知見を得ることが必要になる。核磁気共鳴(NMR)を用いた、スペクトルの外部磁場方向依存性の測定により、局所対称性の異なる同種のイオンサイトの識別や、回転操作により重なるイオンサイトのスペクトルを分離して調べることが可能である。第9章では、その例として高压合成で得られる酸化物超伝導体BSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} (n=3,5)中の酸素4配位(平面型)CuO₂面のCu核NMR、遍歴型磁性体NaV₆O₁₁のカゴメ格子を組むV(1)サイトのV核NMRを示した。これらの共鳴線のナイトシフトや緩和時間の温度依存性を測定することにより、各サイトのCuイオンやVイオンの3d電子の振る舞いの特徴を調べることができる。

酸化物高温超伝導体や非銅系の遷移金属酸化物の電気伝導性や磁性の研究では、良質の試料を、信頼性が高く、精度の高い結晶構造解析、電気伝導度や磁化率などの巨視的な物理量測定、NMRのように各サイトごとの微視的な磁性の測定により、総合的に研究することの重要性が認識されつつある。そのような研究環境と研究集団があれば、おもしろい特性を示す物質が見いだせる可能性が高いと言える。

準結晶の精密構造解析はまだ始まったばかりである。第10章の研究では多次元クラスターモデルを用いて、i-Al-Pd-Mnおよびd-Al-Mn-Pd準結晶で1000個以上の回折強度に対して、10%程度のR因子を得ることに成功したが、この方法ですべての準結晶の解析がうまく行くかどうか、多くの準結晶を解析してみる必要がある。現在のやり方では、クラスター配列の情報を電子顕微鏡像から得ているが、これをX線回折強度から求めることも次の課題である。また、準結晶の超構造が多数発見されてきたが、超構造の解析には多数の弱い回折強度を収集する必要があり、イメージングプレートを用いた写真法などの実験的な工夫が必要とされる。引き続きこれらの研究を行う予定である。

第12章 研究成果

12. 1 発表論文

- K. Friese, O. Jarchow und K. Kato, "Die Struktur des fehlgeordneten Kompositkristalls $(\text{LaS})_{1,18}\text{VS}_2$: Eine Betrachtung als Domänenstruktur", *Z. Kristallogr.* **212**, 648 (1997).
- K. Friese, O. Jarchow, K. Kato und Y. Kanke, "Verschiedene Aspekte der Kristallstrukturen von YbV_4O_8 . III. Domänenstruktur aus parallel verwachsenen Bereichen der α - und β -Phasen und gruppentheoretische Betrachtung ihrer Symmetrie", *Z. Kristallogr.* **212** (1997) im Druck.
- H. Haneda, A. Watanabe, Y. Uchida, J. Tanaka, S. Shirasaki and S. Isaki, "Effect of Mn ions on the piezoelectric property of $(\text{Pb,Lu})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3045 (1992).
- S. Horiuchi and A. Ono, "Twin boundary structure of a superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ crystal", *Interface Sci.* **2**, 239 (1995).
- M. Isobe, T. Kawashima, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "A new series of high- T_c superconductors $\text{AlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 4, T_c = 110\text{K}; n = 5, T_c = 83\text{K}$) prepared at high pressure", *Physica C* **234**, 120 (1994).
- M. Isobe, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "High-pressure synthesis of Ca/Al-based cuprate superconductors", *Adv. Supercond.* **7**, 281 (1995).
- M. Isobe, K. Kosuda and E. Takayama-Muromachi, "Identification of 70K Superconducting phase in the Y-Ca-Sr-Ga-Cu-O system", *Physica C* **227**, 351 (1994).
- M. Isobe, K. Li, Y. Matsui, F. Izumi, K. Kanke and E. Takayama-Muromachi, "Synthesis, crystal structures and superconductivity of new copper oxyfluorides $\text{Sr}_2\text{RCu}_2\text{O}_5\text{F}$ ($R = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb}$)", *Physica C* **269**, 5 (1996).
- M. Isobe, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "High-pressure synthesis of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_2\text{GaCu}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$)", *Physica C* **222**, 310 (1994).
- M. Isobe, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "Synthesis and crystal structures of 326-type new cuprates, $(\text{Nd,Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_6$ ", *Adv. Supercond.* **9**, 353 (1997).
- M. Isobe, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New series of oxyphosphate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{P}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Ca,Y})_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, $((\text{Cu,P})-12(n-1)n, n = 3 - 6)$ prepared under high pressure", *Physica C* **273**, 72 (1996).
- M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, J.-Q. Li, Y. Matsui, T. Ohta, M. Onoda, F. Izumi, S. Nakano, T. Matsumoto, H. Hayakawa and E. Takayama-Muromachi, "Crystal structure and physical properties of the spin-1/2 two leg ladder system, $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41+\delta}$ ", *Physica C*, in the press.
- F. Izumi, J.D. Jorgensen, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, S. Pei, T. Matsumoto, R.L. Hitterman and Y. Kanke, "Pressure-induced structural changes and charge transfer in $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ", *Physica C* **193**, 426 (1992).
- F. Izumi, Y.-I. Kim, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, "Neutron powder diffraction study of phase separation in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ oxidized in KMnO_4 solutions", *Physica C* **235-240**, 841 (1994).
- F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, "Crystal structures and phase equilibria", in "High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering, New Concepts", D. Shi, ed., p81 (Pergamon, New York, 1995).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi and K. Kato, "Crystal structure of the magnetoplumbite-type oxide $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ", *J. Solid State Chem.* **104**, 319 (1993).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi, E. Akiba and K. Kato, "Structural phase transitions of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ and $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ", *Proc. 5th Int. Symp. Adv. Nucl. Ener. Res.* **2**, 213 (1993).
- Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, "Crystal structure of $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ ($T = \text{Ti, Cr, and Fe}$)", *KENS REPORT-IX*, p43 (1993).

- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, "Structural phase transitions in the ferromagnetic vanadium oxide $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", *J. Solid State Chem.* **112**, 429 (1994).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, "Structural phase transitions in the ferromagnetic vanadium oxide $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", *JAERI-NSL-Report*, p70 (1993).
- Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, S. Funahashi and K. Kato, "Crystal structure of the magnetoplumbite-type oxide $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ", *JAERI-NSL-Report*, p30 (1993).
- Y. Kanke and K. Kato, "Rare-earth mixed-valence vanadium oxides with superlattice structures of calcium ferrite", *Chem. Mater.* **9**, 141 (1997).
- Y. Kanke and A. Navrotsky, "A calorimetric study of the lathanide aluminum oxides and the lathanide gallium oxides: Stability of the perovskites and the garnets", submitted to *J. Solid State Chem.*
- Y. Kanke, H. Shigematsu, K. Ohshima and K. Kato, "Space-group determination of the orthorhombic form of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", *J. Appl. Crystallogr.* **28**, 599 (1995).
- Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and K. Kosuda, "Synthesis and crystal structure of hollandite-related vanadium-deficient solid solution $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ ($0.10 \leq x \leq 0.65$)", *J. Solid State Chem.* **113**, 125 (1994).
- Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato and K. Kosuda, "Synthesis and crystal structure of priderite-type barium vanadium oxide $\text{Ba}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ ($x = 1.09(1)$)", *J. Solid State Chem.* **115**, 88 (1995).
- K. Kato, "Strukturverfeinerung des Kompositkristalls im mehrdimensionalen Raum. II", *Acta Crystallogr. Sec. A* **50**, 351 (1994).
- K. Kato, "Darstellung und Strukturverfeinerung verzwilligter Kristalle im mehrdimensionalen Raum", *Z. Kristallogr.* **212**, 423 (1997).
- K. Kato, K. Hirota, Y. Kanke, A. Sato, K. Ohsumi, T. Takase, M. Uchida, O. Jarchow, K. Friese und G. Adiwidjaja, "Die Kristallstruktur des Bleigermanats $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ ", *Z. Kristallogr.* **210**, 188 (1995).
- K. Kato, Y. Kanke und K. Friese, "Kommensurable Kompositstruktur des $\beta\text{-YbV}_4\text{O}_8$ ", *Z. Kristallogr.* **212**, 110 (1997).
- K. Kato, Y. Kanke and K. Ohsumi, "Structure determination of $\text{Pb}_{11}\text{Ge}_3\text{O}_{17}$ ", *Photon Factory Activity Report 1993*, p64 (1994).
- K. Kato, K. Kosuda, Y. Saito und H. Nagasawa, "Die modulierte Struktur von $\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($x = 2, 12$)", *Z. Kristallogr.* **211**, 522 (1996).
- K. Kato, Y. Oka, T. Yao and Y. Kanke, "Crystal structure of zinc hydroxide sulfate vanadate (V), $\text{Zn}_7(\text{OH})_3(\text{SO}_4)(\text{VO}_4)_3$ ", submitted to *Z. Kristallogr.*
- K. Kato, M. Onoda, A. Sato, N.-W. Cho, S. Kikkawa, F. Kanamaru, K. Ohsumi, T. Takase, M. Uchida, O. Jarchow and K. Friese, "Structure of one-dimensionally disordered composite crystal $(\text{LaS})_{1.18}\text{VS}_2$ ", *Photon Factory Activity Report 1994*, p53 (1995).
- K. Kato, M. Onoda, A. Sato, N.-W. Cho, S. Kikkawa, F. Kanamaru, K. Ohsumi, T. Takase, M. Uchida, O. Jarchow und K. Friese, "Struktur des ein-dimensional fehlgeordneten Kompositkristalls $(\text{LaS})_{1.18}\text{VS}_2$ ", *Z. Kristallogr.* **210**, 432 (1995).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$) prepared at high pressure", *Physica C* **224**, 69 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "A new series of oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$ ($n = 4, 5$) prepared at high pressure", *Physica C* **227**, 95 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "A new oxycarbonate superconductor $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ ($T_c = 91\text{K}$) prepared at high pressure", *Physica C* **233**, 143 (1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New series of oxide superconductors, $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3 - 5$) prepared at high pressure", *Physica C* **254**, 131 (1995).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New oxyfluoride superconductors $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}\text{F}_{2\pm y}$ ($n = 2; T_c = 99\text{K}$, $n = 3; T_c = 111\text{K}$) prepared at high pressure", *Physica C* **257**, 313 (1996).
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "High pressure synthesis and superconduct-

- ing properties of $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1 \sim 4$) and $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2\pm y}$ ($n = 2 \sim 5$)", *Physica C*, (Proc. M₂S-HTSC-V), in the press.
- T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, "Oxygen deficiency and superconductivity in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ", *Physica C* **219**, 389 (1994).
- T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, "Preparation of several new series of superconductors under high pressure", Proc. 3rd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p293 (1996).
- T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, "Superconductivity in the series of compounds $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 1\sim 4$) prepared under high pressure", *Physica C* **267**, 106 (1996).
- N.R. Khasanova, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi and A.W. Hewat, "Crystal structure of the superconductor $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{GaO}_9$, synthesized at high pressure", *Physica C* **258**, 227 (1996).
- N.R. Khasanova, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi and A.W. Hewat, "Crystal structure of the superconductor $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{GaO}_9$, prepared at high pressure", *Physica C* **263**, 200 (1996).
- N.R. Khasanova, F. Izumi, T. Ohta, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, "Determination of the superstructure of $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{AlO}_7$ by neutron powder diffraction", KENS REPORT-XI, in the press.
- H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, S. Okayasu and Y. Kazumata, "Flux pinning and irreversibility lines of new oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$) and $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$ ($n = 3, 4$)", *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 1399 (1995).
- H. Kumakura, K. Togano, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, "Critical current densities and irreversibility lines of new oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$)", *Physica C* **226**, 222 (1994).
- J.-Q. Li, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Matsui, "Short-range-order state in the $\text{Sr}_2\text{Nd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{5+y}\text{F}_{1+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) superconducting system", *J. Appl. Phys.* **81**, 1628 (1997).
- Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and J. Akimitsu, "Structures of oxycarbonate superconductors examined by high-resolution transmission electron microscopy", *Studies of High Temperature Superconductors*, A. Narlikar, ed., Vol. **15**, p145 (Nova Sci. Pub. Inc., 1995).
- Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi and J. Ramirez-Castellanos, "High-resolution transmission electron microscopy of new superconductors", Proc. 2nd NIRIM Int. Symp. Adv. Mater., p69 (1995).
- A.T. Matveev, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New high- T_c superconductor, $(\text{Ge}_z\text{Cu}_{1-z})\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ ((Ge,Cu)-1223) prepared under high pressure", *Physica C* **262**, 279 (1996).
- A.T. Matveev and E. Takayama-Muromachi, "High-pressure synthesis of a new superconductor, $\text{AlSr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{Cu}_3\text{O}_9$, the $n = 3$ member of the $\text{AlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ family", *Physica C* **254**, 26 (1995).
- A.T. Matveev, J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, "New high- T_c superconductors $(\text{Ge}_z\text{Cu}_{1-z})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 4, 6$) prepared at high pressure", *Physica C* **274**, 48 (1997).
- T. Naka, T. Matsumoto, Y. Kanke and K. Murata, "Magnetization and Hall effect under high pressure in $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", *Physica B* **206-207**, 853 (1995).
- M. Ohta and A. Ono, "Protonic conduction in cubic and hexagonal $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ crystals", *J. Mater. Sci. Lett.* **15**, 1487 (1996).
- B. Okai, K. Kato and A. Ono, "High-oxygen-pressure synthesis of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L541 (1996).
- B. Okai and K. Kato, " T_c of overdoped $\text{YLa}_{0.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.06+y}$ and $\text{La}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.2+y}$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L473 (1997).
- B. Okai and K. Kato, "High-oxygen-pressure synthesis of superconducting $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* in the press (1997).
- A. Ono, "Preparation of new superconducting cuprate $(\text{Ru,Nb})\text{Sr}_2(\text{Sm,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1121 (1995).
- A. Ono, "Superconductivity in Cr-1212 cuprates $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{YCu}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_z$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1528 (1995).
- A. Ono, "Critical-temperature optimization in

- Sr₂YCu₃O_z and Sr₂TmCu₃O_z", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L12 (1996).
- A. Ono, "Oxygenation and critical-temperature optimization in *M*-1212 cuprates (Sr,Ba)₂YCu_{2.8}M_{0.2}O_z (*M* = Ti, Ga, Ge, Al)", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L201 (1996).
- A. Ono, "Large critical-temperature depression in Ga-1212 cuprate Ba₂YCu_{2.85}Ga_{0.15}O_z by annealing at high pressures of oxygen", Physica C **269**, 301 (1996).
- A. Ono, L.L. He, S. Horiuchi and A. Watanabe, "Preparation and structure of a new layered cuprate Ga₂(Sr,Nd)₄Nd₃Cu₄O_z", Physica C **247**, 91 (1995).
- A. Ono and S. Horiuchi, "Superconducting cuprates in the Ba-Y-Cu-O and Ba-Y-Cu-C-O systems prepared at ~1.5GPa", Physica C **247**, 319 (1995).
- A. Ono and S. Horiuchi, "High-pressure synthesis of (Cu,C)(Ba,Y)₂YCu₂O_z and (Cu,C)Sr₂(Y,Sr)Cu₂O_z", Physica C **249**, 33 (1995).
- A. Ono and S. Horiuchi, "High-pressure synthesis of superconducting cuprates with 1212- and 1222-type structures", Studies of High Temperature Superconductors, A. Narlikar, ed., in the press (Nova Sci. Pub. Inc.).
- A. Ono and M. Tsutsumi, "Composition dependence of the critical temperature in superconducting Ga-1212 GaSr₂Tm_{1-x}Ca_xCu₂O₇", Physica C **271**, 325 (1996).
- M. Onoda, M. Saeki, A. Yamamoto and K. Kato, "Structure refinement of the incommensurate composite crystal Sr_{1.145}TiS₃ through the Rietveld analysis process", Acta Crystallogr. Sec. B **49**, 929 (1993).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and A. I. Kirkland, "New compound Sr₃Ca₃Cu₆O_{12±δ} with modulated superstructures", Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1591 (1995).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and A.I. Kirkland, "Structural study of Sr₃Ca₃Cu₆O_{15±δ} by HRTEM", Physica C **262**, 285 (1996).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, "Microstructural characterization of GaSr₂Ca₂Cu₃O_{9+δ}, *n* = 3 member of the homologous series of compounds GaSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}", Physica C **251**, 279 (1995).
- J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, "Structural disorders in the superconducting GaSr₂Ca₃Cu₄O₇", J. Solid State Chem. **123**, 378 (1996).
- Y. Shimakawa, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, H. Shaked, R.L. Hitterman, F. Izumi, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, "Crystal structure of (Cu,C)Ba₂Ca₃Cu₄O_{11+δ} (*T*_c = 117K) by neutron powder diffraction analysis", Phys. Rev. B **50**, 16008 (1994).
- E. Takayama-Muromachi, "Oxygen deficiency and structural phase transition in (La_{1-x}Ba_x)₂CuO₄", Physica C **185-189**, 833 (1991).
- E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, "New series of high-*T*_c superconductors, GaSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} (*n* = 3, *T*_c = 70K; *n* = 4, *T*_c = 107K) prepared at high pressure", Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1399 (1994).
- E. Takayama-Muromachi, F. Izumi and T. Kamiyama, "Oxygen deficiency and structural phase transition in (La_{1-x}Ba_x)₂CuO₄", Physica C **215**, 329 (1993).
- E. Takayama-Muromachi and T. Kawashima, "Preparation of La₂CuO_{4+δ} and (La,Bi)₂CuO_{4+δ} in an aqueous solution of KMnO₄", in "Superconductivity and Superconducting Materials Technologies", P. Vincenzini, ed., p49 (Techna Srl., 1995).
- E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima, M. Isobe and Y. Matsui, "High-pressure and high oxygen-pressure syntheses of oxide superconductors", Physica C **235-240**, 987 (1994).
- E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima and Y. Matsui, "A new series of oxycarbonate superconductors (Cu_{0.5}C_{0.5})_mBa_{m+1}Ca_{n-1}Cu_nO_{2(m+n)+1}", Proc. Fourth World Cong. Supercond. Vol. I, K. Krishen and C. Burnham, eds., p522 (NSA, Linthicum Heights, 1994).
- E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima, A.T. Matveev, M. Isobe, J. Ramirez-Castellanos and Y. Matsui, "Superconductivity of *M*-12(*n*-1)*n* series of compounds prepared under high pressure", Cze. J. Phys. **46** (Suppl.), 1461 (1996).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda,

- "New oxyborate superconductor, $\text{BSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ ($T_c = 110\text{K}$) prepared at high pressure", *Physica C* **241**, 137 (1995).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and J. Ramirez-Castellanos, "New series of oxysulphate superconductors ($\text{Cu}_{0.5}\text{S}_{0.5}$) $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3 - 7$), prepared at high pressure", *Physica C* **252**, 221 (1995).
- E. Takayama-Muromachi, A.T. Matveev, M. Isobe, T. Kawashima and Y. Matsui, "High-pressure syntheses of high T_c superconductors (Cu_xX) $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($X = \text{Ge}, \text{P}, \text{C}, \text{S}$)", *Physica C (Proc. M₂S-HTSC-V)*, in the press.
- E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky, "Thermochemical study of Ln_2O_3 , T' - Ln_2CuO_4 , and $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{rare earth}$)", *J. Solid State Chem.* **106**, 349 (1993).
- E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky, "Superconducting, structural and thermochemical properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ prepared by KMnO_4 oxidation", *Physica C* **218**, 164 (1993).
- E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki and Y. Matsui, "Direct oxidation of La_2CuO_4 in an aqueous solution of KMnO_4 ", *Physica C* **207**, 97 (1993).
- A.P. Tsai, A. Sato, A. Yamamoto, A. Inoue and T. Masumoto, "Stable one-dimensional quasicrystal in a Al-Cu-Fe-Mn System", *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L970 (1992).
- Y. Uchida, Y. Kanke, J.S. Lord and P.C. Riedi, "NMR study of ordered $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ", *J. Mag. & Mag. Mater.* **140-144**, 163 (1995).
- Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, "Magnetic properties of MV_6O_{11} ($M = \text{Na}, \text{Sr}$)", *Ferrites: Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites*, p722 (1992).
- Y. Uchida, N. Koshida, H. Koyama and Y. Yamamoto, "Paramagnetic center in porous silicon: A dangling bond with C_{3v} symmetry", *Appl. Phys. Lett.* **63**, 961 (1993).
- Y. Uchida, N. Koshida, H. Koyama and Y. Yamamoto, "Paramagnetic center in porous silicon: A dangling bond with C_{3v} symmetry", *Adv. Mater.* '93, VI **19A**, p75 (1994).
- S. Weber and A. Yamamoto, "Five-dimensional maximum entropy method applied to the structure refinement of decagonal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ ", *Acta Crystallogr. Sec. A* **52**, Suppl. C-385 (1996).
- S. Weber and A. Yamamoto, "Application of the five-dimensional maximum entropy method to the structure refinement of decagonal $\text{Al}_{70}\text{Mn}_{17}\text{Pd}_{13}$ ", *Philos. Mag. A*, **76**, 85 (1997).
- A. Yamamoto, "Unified setting and symbols of superspace groups for composite crystals", *Acta Crystallogr. Sect. A* **48**, 476 (1992).
- A. Yamamoto, "Ideal structure of icosahedral Al-Cu-Li quasicrystals", *Phys. Rev. B* **45**, 5217 (1992).
- A. Yamamoto, "A five dimensional model of decagonal Al-Pd-Mn quasicrystals", *Acta Crystallogr. Sec. A* **49**, 337 (1993).
- A. Yamamoto, "Determination of composite crystal structures and superspace groups", *Acta Crystallogr. Sec. A* **49**, 831 (1993).
- A. Yamamoto, "Composite crystal structures and superspace groups", *Aperiodic '94*, G. Chapuis and W. Paciorek, eds., p87 (World Sci. Pub., Singapore, 1995).
- A. Yamamoto, "Crystallography of quasiperiodic crystals", *Acta Crystallogr. Sect. A* **52**, 509 (1996).
- A. Yamamoto, "5D superstructure model of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals", *Acta Crystallogr. Sec. A* **52**, Suppl. C-386 (1996).
- A. Yamamoto, "Structure of decagonal $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ quasicrystals", *Sci. Rep. RITU A* **42**, 207 (1996).
- A. Yamamoto, Y. Matsuo, T. Yamanoi, A.P. Tsai, K. Hiraga and T. Masumoto, "Structure refinement of quasicrystals", *Aperiodic '94*, G. Chapuis and W. Paciorek, eds., p393 (World Sci. Pub., Singapore, 1995).
- A. Yamamoto, A. Sato, K. Kato, A.P. Tsai and T. Masumoto, "An ideal model of icosahedral Al-Pd-Mn quasicrystals", *Quasicrystals and Imperfectly Ordered Crystals*, K.H. Kuo and S. Takeuchi, eds., Vol. **150**, p211 (Trans Tech. Pub., Aedermannsdorf, 1994).
- A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, "Rietveld analysis of the composite crystal in superconducting $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+y}$ ", *Physica C* **201**, 137 (1992).
- A. Yamamoto and S. Weber, "Five dimensional superstructure model of decagonal Al-Ni-Co quasicrystals", *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4430 (1997).

- A. Yamamoto, S. Weber, A. Sato, K. Kato, K. Ohshima, A.P. Tsai, K. Hiraga, A. Inoue and T. Masumoto, "Electron density of icosahedral Zn-Mg-Y quasicrystals determined by a maximum entropy method", Proc. ICQ V, p124 (World Sci. Pub., Singapor, 1995).
- A. Yamamoto, S. Weber, A. Sato, K. Kato, K. Ohshima, A.P. Tsai, A. Niikura, K. Hiraga, A. Inoue and T. Masumoto, "Electron density of icosahedral Zn-Mg-Y quasicrystals determined by a six-dimensional maximum entropy method", Philos. Mag. Lett. **73**, 247 (1996).
- K. Yanagisawa, Y. Matsui, K. Shoda, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi, "Modulated structures of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ examined by high-resolution transmission electron microscopy", Physica C, **196**, 34 (1992).
- S. Yu, Y. Okuda and E. Takayama-Muromachi, "Critical current densities and irreversibility field in Pb-doped and Pb-free $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2619 (1996).
- S. Yu, Y. Okuda, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, "Critical current densities and irreversibility fields of high T_c superconductors, $\text{GaSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ and $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$)", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 3378 (1996).
- S. Yu, Y. Okuda, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, "Critical current densities and irreversibility fields of high T_c superconductors $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ and $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{F}_{2+y}$ ($n = 2, 3$)", Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 4293 (1996).
- 菅家 康, " AV_6O_{11} ($A = \text{Na}, \text{Sr}$) の結晶構造と磁性", 日本結晶学会誌, **35**, 209 (1993).
- 菅家 康, " 金属-絶縁体転移", 日本結晶学会誌, **35**, 244 (1993).
- 菅家 康, " 駆け出し合成屋の中性子回折入門記", 波紋 Newtron Network News **3**, No. 1, 37 (1993).
- 毛利尚彦, " CoO への $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶", J. Ceram. Soc. Jpn. **105**, 183 (1997).
- 室町英治, " 高圧合成による新しい高温超伝導体", 応用物理 **64**, 325 (1995).
- 室町英治, " $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_m\text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(m+n)+1}$ 系超伝導体", ISTEJジャーナル **8-2**, 55 (1995).
- 室町英治, " 新しい高温超伝導体 - 高圧下における物質探索 -", NSMFニュース, No. 47, 12 (1994).
- 山本昭二, " Rietveld 法による準周期構造の解析", 日本結晶学会誌, **34**, 148 (1992).
- 柳澤佳寿美, 松井良夫, 正田 薫, 室町英治, 堀内繁雄, " 変調構造を有するピスマス系複合酸化物の表面構造の高分解能電顕観察", 表面科学 **13**, 275 (1992).

12. 2 試料提供

内田吉茂 平成4. 5

スイス チューリヒ ETH V_2O_5 単結晶

岡井 敏 平成6. 3

ロシア レベデフ物理学研究所 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ 焼結塊

菅家 康 平成6. 5

フランス CNRS 固体物理学研究所 $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ 等粉末

12. 3 特許出願

菅家 康, 加藤克夫, 室町英治, 小須田幸助

平成5. 8. 3 特願平5-210992

$\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$ ($0 < x < 0.7$) の組成を持つ化合物及びその合成法

菅家 康, 加藤克夫, 室町英治, 小須田幸助

平成6. 4. 5 特願平6-93055

プリドライト型化合物およびその合成法

12. 4 表彰

室町英治

業績表彰, 科学技術庁長官表彰

平成4. 5. 19

高温超伝導酸化物の研究において, 新規化合物の組成決定及び構造モデルの提唱, さらに, 構造設計の指針を確立して研究の基礎構築に貢献

松井良夫, 室町英治, 堀内繁雄

論文賞(日本表面学会) 平成5. 12. 1

変調構造を有するピスマス系複合酸化物の表面構造の高分解能電顕観察

発行日 平成9年10月31日

無機材質研究所研究報告書第97号
層状ランタン複合酸化物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
