

イオン交換法により作製した層状ペロブスカイト型ニオブ酸塩, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, における超伝導の可能性

竹澤 幸・寺西 喬*・石川宏典*・徳光俊章*・戸田健司*・上松和義・佐藤峰夫

新潟大学工学部化学システム工学科, 950-2181 新潟市五十嵐2の町 8050

*新潟大学大学院自然科学研究科, 950-2181 新潟市五十嵐2の町 8050

Possibility of Superconductivity in a Layered Perovskite Niobate, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, Synthesized by an Ion Exchange Reaction

Sachi TAKEZAWA, Takashi TERANISHI,* Hironori ISHIKAWA,* Toshiaki TOKUMITSU,* Kenji TODA,* Kazuyoshi UEMATSU and Mineo SATO

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

*Graduate School of Science and Technology, Niigata University, 8050, Ikarashi 2-nocho, Niigata-shi 950-2181

We prepared low temperature phase of triple layered perovskite $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ by an ion-exchange reaction. Li-intercalated low temperature phase, $\text{Li}_{0.79}\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, shows strong diamagnetic signal around at 7.8 K. The magnetic phase transition temperature of Li-intercalated low temperature phase is higher than that of Li-intercalated high temperature phase.

[Received July 7, 2006; Accepted August 24, 2006]

Key-words : Niobate, Layered perovskite, Ion-exchange, Intercalation, Superconductor

1. 緒 言

1986年に臨界温度 $T_c = 30$ K を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見されてから、今日まで二次元 CuO_2 層を有する多くの高温超伝導体が合成されている¹⁾。しかし、現在まで高温超伝導銅酸化物における超伝導メカニズムを完全に説明するような理論は存在していない。高温超伝導体という銅系化合物に限られるが、多くの低臨界温度の酸化物超伝導体が報告されている²⁾。その中でも、銅系高温超伝導体と類似の層状ペロブスカイト構造を持つ材料は、銅系超伝導体のメカニズムを考察するうえでも非常に興味深い^{3),4)}。ニオブを中心骨格とする Dion-Jacobson 相のイオン交換性層状ペロブスカイト型酸化物 $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ が層間にリチウムやナトリウムをインターカレートすることにより超伝導性を示し、臨界温度は約 5 から 6 K であることが報告されている^{4)~6)}。これは中心骨格元素であるニオブの一部が五価から四価へ還元され、電子が d 軌道に導入されたことにより起こるものである。この化合物は、高温超伝導銅酸化物と同様に層状ペロブスカイト構造を持ち、また CuO_2 面にホールがドーブされた高温超伝導銅酸化物と対照的に電子が二次元的に広がった NbO_2 面にドーブされている。

この超伝導体の母体である $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ と同形の層状ペロブスカイトタンタル酸塩 $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ は直接的な固相反応により合成することはできない。そのため、安定な $\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ をまず合成し、低温でのイオン交換反応にて $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ を合成する⁷⁾。その研究の過程において、イオン交換により作製した試料は構造歪みの小さな低温相 (LT 相) であり、熱処理により格子定数の異なるより歪んだ高温相 (HT 相) が得られることが分かった。タンタルとニオブはイオン半径や化学的な性質が似ていることから、ニオブ化合物においても同様の結果が得られるのではないかと思われる。同一組成の化合物において格子定数の異なる二つの相が得られれば、構造歪みの超伝導特性に与える影響を比較することができる。そして、層状ペロブ

スカイト構造を持つ非銅系超伝導体の研究は、高温超伝導体の機構解明にもつながると期待される。本研究ではイオン交換法により作製した Li ドープ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の LT 相及び HT 相の超伝導性の可能性を報告する。

2. 実 験

2.1 試料の合成

和光純薬工業製の Rb_2CO_3 (99.9%)、高純度化学製の CaCO_3 (99.99%)、和光純薬工業製の Nb_2O_5 (99.99%) を原料として $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を合成した。始めに所定の原料をメノウ鉢でアセトンを加え十分に混合した。この際、アルカリ成分の蒸発による損失を補うため、そしてフラックスとして結晶性を向上させるために Rb_2CO_3 を 50 mol% 過剰に加えた。その後、試料中に含まれるアセトンを完全に蒸発させるために赤外線乾燥を 15 min 行い、40 Mpa の圧力下でペレット成型を行った。このペレットをアルミナるつぼに入れ、電気炉中において 800°C で 12 h 仮焼成を行い、ペレットを粉碎した。そして再びペレットに成型を行った後、 1100°C で 4 h 焼成した。

次に、この試料を約 10 倍量の関東化学製の KNO_3 (99.9%) と混合し、アルミナるつぼに入れ、 350°C で 24 h 加熱してイオン交換反応を行った。反応後にフラックスを蒸留水で洗浄し、LT 相の $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を得た。LT 相の熱安定性を評価するため、熱重量/示差熱同時分析 (TG-DTA: Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis) を行った。測定には TG-DTA6300 (EXSTAR 6000 セイコー電子工業製) を用いた。HT 相の $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は、イオン交換により得られた LT 相の試料を 1000°C で 1 h 加熱することにより得られる。構造を比較するための対照試料として、既報に従い固相反応でも HT 相の $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を合成した⁵⁾。

2.2 化学的なりチウムインターカレーション

密閉ガラス瓶に、試料と n -ブチルリチウム n -ヘキサン溶液 (1.59 M) を入れ、栓をして時々かくはんして反応を行った。 n -ブチルリチウム n -ヘキサン溶液は空気中の水・酸素・二酸化

炭素と激しく反応するため、すべての操作は窒素の充満したグローブボックス内で行った。反応時間は二週間を目安に行った。 n -ブチルリチウム n -ヘキサン溶液に浸った試料は上澄みを除去した後、ヘキサンで2回洗浄した。それをグローブボックス内で真空乾燥させた。リチウムをインターカレーションした $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を大気中に放置しておく、還元されていた四価のニオブが酸化され五価に戻ってしまう。この酸化を防ぐために乾燥した試料は、石英アンプルの中で真空に引きながら封入し、保管した。挿入したリチウムの定量は、HITACHI 製、Z-5000 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いて行った。アンプル中で保管しておいた試料を測り採り、フッ酸 2~3 ml に浸す。それをポリ容器において 150°C で温める。試料が溶けたフッ酸溶液を硝酸水溶液 (0.1 M) で希釈し、Li 標準溶液から引いた検量線よりインターカレーションされた Li 濃度を決定した。

2.3 結晶構造解析

LT 相及び HT 相の構造の違いはわずかな酸化物イオンの変位に伴うものであるため、X 線回折実験から決めることは困難である。そのため、酸化物イオンの位置を正確に決定できる粉末中性子回折実験を、東北大金研の高効率中性子粉末回折装置 HERMES で行った⁸⁾。中性子の波長は、0.18207 nm である。各粉末試料を直径 10 mm のバナジウム製の円筒ホルダーに入れて測定し、得られた回折パターンをプログラム Rietan2000 により Rietveld 解析して結晶構造を決定した⁹⁾。

リチウムのインターカレーションを行った試料は空気中での安定性に乏しいために、X 線回折パターンの測定用の試料はグローブボックス内において取り扱った。まずアンプル中に保管しておいた試料を取り出し、真空グリースを加えてよく混ぜた後に、試料板に塗布した。その後に試料板を手製の気密容器中にセットし、容器内にアルゴンガスを流しながら測定を行った。粉末 X 線回折データは、理学電気製、ローターレックス RU-200BVS 型を用いて得た。測定には広角ゴニオメーターにてステップスキャン方式とし、各ステップにおける強度をフロッピーディスクに記録した。

2.4 インターカレーション化合物の磁気特性の測定

インターカレーション化合物は、空気中で不安定であるため抵抗率を正確に決定することは困難である。また、低温相は準安定相であり、焼結体を得ることはできない。電気伝導度の測定を行うことができるほど大きな単結晶試料を得ることも困難である。そのため、超伝導の可能性はマイスナー効果による反磁性の測定で評価した。磁化率は、QUANTUM DESIGN 製の SQUID Magnetometer MPMS-XL を用い測定した。試料をつめたカプセルを外径約 5.0 mm の石英管の中に入れ、真空に引きながら封入し、装置内に取り付けた。印加磁場は 50 Oe であり、冷媒は液体ヘリウムを用いて測定を行った。

3. 結果と考察

イオン交換反応により合成した LT 相に対して TG-DTA 測定を行った結果、不可逆の相転移が 950°C 付近に見られた。そこで、この LT 相を 1000°C で 1 h 加熱することにより HT 相を合成した。固相反応はこの温度以上であるため、高温反応で得られる試料は必ず HT 相である。LT 相の粉末中性子回折パターンに対する Rietveld 解析の結果を図 1 及び表 1 に示す。LT 相は、空間群 $P2_1/m$ の単斜晶であり、結晶学的パラメーターは $a=0.7740(1)$ nm, $b=0.7707(1)$ nm, $c=1.4885(2)$ nm, $\beta=97.44(2)^\circ$ で $Z=4$ である。信頼度因子は、 $R_{\text{wp}}=9.42\%$, $R_p=7.11\%$, $R_e=3.29\%$, $R_1=3.36\%$ そして $R_F=1.64\%$ と十分に収束

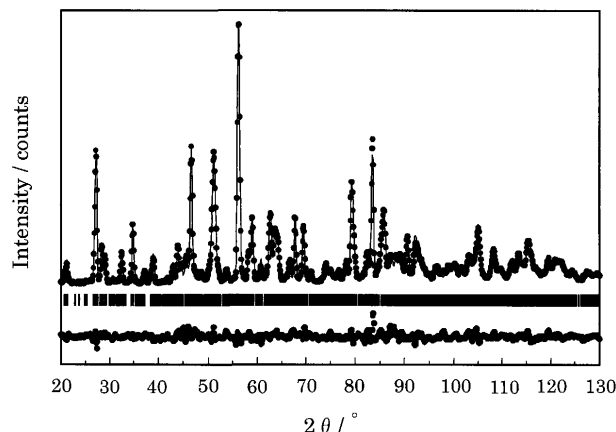


Fig. 1. Powder neutron fitting pattern for low temperature (LT) phase of layered perovskite, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, synthesized by an ion-exchange reaction. The calculated and observed patterns are shown on the top by the solid line and the dots, respectively. The vertical marks in the middle show the positions calculated for Bragg reflections. The trace on the bottom is a plot of the difference between the calculated and the observed intensities.

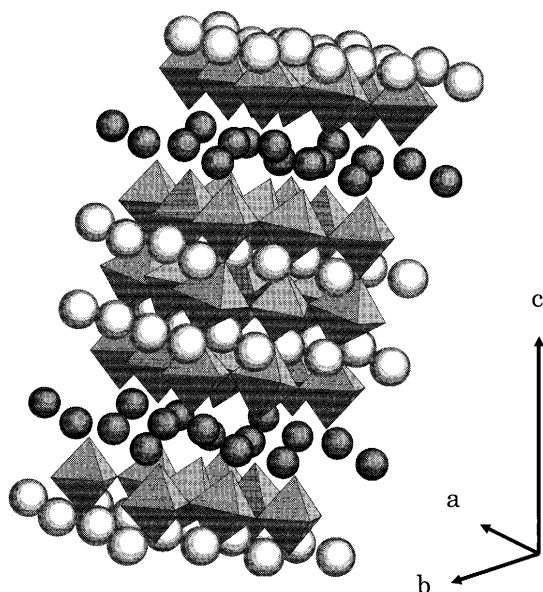
Table 1. Crystallographic Data of Low Temperature (LT) Phase $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ Synthesized by an Ion-Exchange Reaction

Atoms	site	x	y	z	$B/\text{\AA}^2$	
Ca1	2e	0.182(4)	0.25	0.863(3)	1.3(6)	
Ca2	2e	0.282(5)	0.25	0.146(3)	1.3(6)	(= Ca1)
Ca3	2e	0.713(6)	0.25	0.828(2)	1.3(6)	(= Ca1)
Ca4	2e	0.793(6)	0.25	0.150(3)	1.3(6)	(= Ca1)
K1	2e	0.378(8)	0.75	0.482(4)	1.3(6)	
K2	2e	0.881(8)	0.75	0.479(3)	1.3(6)	(= K1)
Nb1	2a	0.0	0.0	0.0	0.1(4)	
Nb2	2b	0.5	0.0	0.0	0.1(4)	(= Nb1)
Nb3	4f	0.424(2)	-0.002(1)	0.709(1)	0.1(4)	(= Nb1)
Nb4	4f	0.928(2)	0.013(1)	0.714(1)	0.1(4)	(= Nb1)
O1	4f	0.489(3)	-0.050(2)	0.867(1)	1.2(4)	
O2	4f	0.417(3)	0.0092(6)	0.593(1)	1.2(4)	(= O1)
O3	4f	0.687(4)	-0.025(2)	0.748(1)	1.2(4)	(= O1)
O4	2e	0.449(5)	0.250	0.766(2)	1.2(4)	(= O1)
O5	2e	0.416(5)	0.75	0.715(2)	1.2(4)	(= O1)
O6	2e	0.529(4)	0.25	0.977(2)	1.2(4)	(= O1)
O7	4f	0.237(3)	-0.051(1)	-0.020(1)	1.2(4)	(= O1)
O8	4f	-0.066(2)	-0.030(2)	0.875(1)	1.2(4)	(= O1)
O9	4f	0.932(3)	0.053(2)	0.599(1)	1.2(4)	(= O1)
O10	4f	0.181(4)	0.023	0.734(1)	1.2(4)	(= O1)
O11	2e	-0.067(5)	0.25	0.755(2)	1.2(4)	(= O1)
O12	2e	0.944(5)	0.75	0.723(2)	1.2(4)	(= O1)
O13	2e	0.069(4)	0.25	0.984(2)	1.2(4)	(= O1)

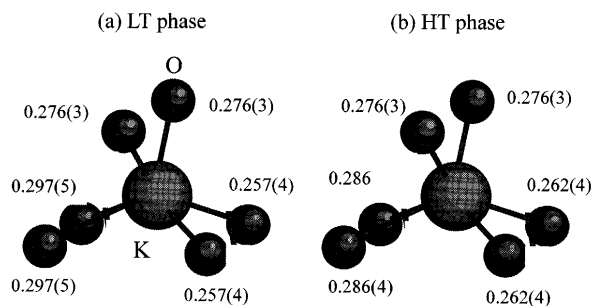
している。比較のために固相反応で合成した HT 相の解析結果を表 2 に示す。HT 相も空間群 $P2_1/m$ の単斜晶であり、結晶学的パラメーターは $a=0.7741(1)$ nm, $b=0.77062(9)$ nm, $c=1.4856(2)$ nm, $\beta=97.48(1)^\circ$ である。信頼度因子は、 $R_{\text{wp}}=9.03\%$, $R_p=6.93\%$, $R_e=3.32\%$, $R_1=2.33\%$ そして $R_F=1.11\%$ とこちらの相に対しても Rietveld 構造解析は十分に収束している。LT 相の結晶構造を図 2 に示す。LT 及び HT 両相の基本構造は、ほぼ同一である。二つの相の違いは、LT 相において積層方向にあたる格子定数 c が大きいということであり、これは結晶構造におけるわずかな配位の歪みの差から生じている。この

Table 2. Crystallographic Data of High Temperature (HT) Phase $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ Synthesized by a Conventional Solid State Reaction

Atoms	site	x	y	z	B/ \AA^2
Ca1	2e	0.207(6)	0.25	0.842(2)	0.4 (13)
Ca2	2e	0.282(6)	0.25	0.151(3)	0.4 (13) (= Ca1)
Ca3	2e	0.675(4)	0.25	0.882(2)	0.4 (13) (= Ca1)
Ca4	2e	0.790 (5)	0.25	0.150(3)	0.4 (13) (= Ca1)
K1	2e	0.397(6)	0.75	0.469(3)	0.4 (13)
K2	2e	0.868(7)	0.75	0.492(2)	0.4 (13) (= K1)
Nb1	2a	0.0	0.0	0.0	0.04(11)
Nb2	2b	0.5	0.0	0.0	0.04(11) (= Nb1)
Nb3	4f	0.428 (2)	-0.005(1)	0.7142(9)	0.04(11) (= Nb1)
Nb4	4f	0.926(2)	0.016(1)	0.7096(9)	0.04(11) (= Nb1)
O1	4f	0.496(3)	-0.034(2)	0.868(1)	0.9 (12)
O2	4f	0.410(3)	0.014(2)	0.596(1)	0.9 (12) (= O1)
O3	4f	0.687(3)	-0.09 (2)	0.730(1)	0.9 (12) (= O1)
O4	2e	0.453(4)	0.25	0.744(2)	0.9 (12) (= O1)
O5	2e	0.430(6)	0.75	0.725(2)	0.9 (12) (= O1)
O6	2e	0.431(5)	0.25	0.983(2)	0.9 (12) (= O1)
O7	4f	0.237(3)	-0.057(1)	-0.021(1)	0.9 (12) (= O1)
O8	4f	-0.002(3)	-0.048(2)	0.873(1)	0.9 (12) (= O1)
O9	4f	0.909(3)	0.055(2)	0.595(1)	0.9 (12) (= O1)
O10	4f	0.182(4)	0.022(2)	0.752(1)	0.9 (12) (= O1)
O11	2e	-0.071(4)	0.25	0.775 (2)	0.9 (12) (= O1)
O12	2e	0.931(5)	0.75	0.721(2)	0.9 (12) (= O1)
O13	2e	0.034(5)	0.25	0.973(2)	0.9 (12) (= O1)

Fig. 2. Crystal structure of low temperature (LT) phase, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

挙動は、類似のタンタル酸塩 $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ と類似している⁷⁾。図 3 に LT 及び HT 相に対する K-O の配位環境と結合距離を、表 3 に Nb-O の結合距離を示す。LT 相において K-O の結合距離のばらつきが大きいことが分かる。一方で、HT 相の方が Nb-O の歪みは大きい。これは合成方法の違いによるものである。本化合物において NbO_6 配位多面体における Nb-O 結合の歪みは、K-O 結合との競合により起きる。Nb-O 結合は K-O 結合よりも強いために、低温での反応においては、母結晶である $\text{RbCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ の NbO_6 多面体構造を保持するように、K の

Fig. 3. Environment around potassium ion in the (a) low temperature (LT) phase and (b) high temperature (HT) phase of $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.Table 3. Bond Distances of NbO_6 Octahedral in Layered Perovskite, $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

(a) HT phase		(b) LT phase	
Bond	Bond distance (nm)	Bond	Bond distance (nm)
Nb1-O7 ($\times 2$)	0.210(2)	Nb1-O7 ($\times 2$)	0.194(2)
Nb1-O8 ($\times 2$)	0.190(2)	Nb1-O8 ($\times 2$)	0.187(2)
Nb1-O13 ($\times 2$)	0.1989(9)	Nb1-O13 ($\times 2$)	0.202(1)
Nb2-O1 ($\times 2$)	0.196(2)	Nb2-O1 ($\times 2$)	0.200(2)
Nb2-O6 ($\times 2$)	0.200(1)	Nb2-O6 ($\times 2$)	0.197(7)
Nb2-O7 ($\times 2$)	0.191(2)	Nb2-O7 ($\times 2$)	0.205(2)
Nb3-O1	0.230(2)	Nb3-O1	0.236(2)
Nb3-O2	0.174(2)	Nb3-O2	0.172(2)
Nb3-O3	0.199(3)	Nb3-O3	0.205(4)
Nb3-O4	0.202(1)	Nb3-O4	0.212(1)
Nb3-O5	0.189(1)	Nb3-O5	0.190(1)
Nb3-O10	0.206(3)	Nb3-O10	0.197(3)
Nb4-O3	0.192(3)	Nb4-O3	0.201(3)
Nb4-O8	0.239(3)	Nb4-O8	0.242(2)
Nb4-O9	0.171(2)	Nb4-O9	0.173(2)
Nb4-O10	0.199(3)	Nb4-O10	0.194(3)
Nb4-O11	0.204(1)	Nb4-O11	0.191(2)
Nb4-O12	0.206(1)	Nb4-O12	0.204(1)

配位だけを歪ませることにより構造歪みを調整する。一方で、高温反応においては Nb-O と K-O の両方の配位が安定な位置を取るように、Nb-O 多面体もある程度歪むことにより構造を安定化する。すなわち、LT 相は低温でのみ存在できる準安定相である。今回、低温でのイオン交換反応を用いることで初めて LT 相を得ることができた。

LT 相と HT 相の両試料とも *n*-ブチルリチウムと反応することにより、白色であった試料が薄い青色になり、時間の経過とともに濃い藍色に呈色した。この色の変化は五価であるニオブが四価に還元されたために起こる。*n*-ブチルリチウムと二週間反応させた各試料における挿入されたリチウム量は、試料 1 mol 当たり約 0.35~0.89 mol であった。層間に組成式当たり一つだけのカリウムをもつ Dion-Jacobson 相の $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ は、層間イオンとペロブスカイト層の相互作用が弱いいため、容易に層内へリチウムをインターカレートできる。磁化率測定は、電子のドーパ量の影響を除外するために Li 挿入量がほぼ等しい約 0.8 mol の Li 量を含む試料を用いた。

図 4 に $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ におけるリチウムの化学的インターカレーション前後における粉末 X 線回折パターンを示す。インターカレーション後も基本構造はほとんど変わらないが、ペ

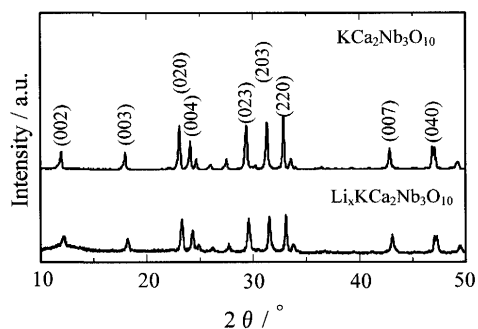


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (LT phase) before and after Li-intercalation reaction.

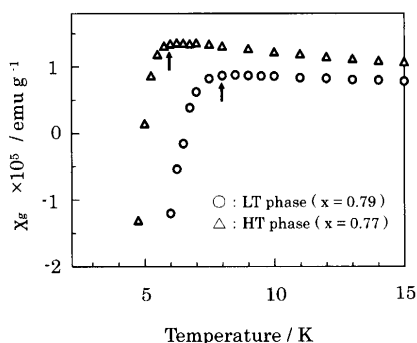


Fig. 5. Temperature dependence of magnetic susceptibility for the Li-intercalated low temperature (LT) phase $\text{Li}_{0.79}\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and high temperature (HT) phase $\text{Li}_{0.77}\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

ロブスカイト層の積層方向に相当するピークが大きく高角側へシフトしており、積層方向に収縮していることが分かった。格子定数は、リチウムインターカレーション前では $a=0.77434$ (5) nm, $b=0.77073$ (4) nm, $c=1.48778$ (9) nm, $\beta=97.344$ (4)° であるのに対し、インターカレーション後には $a=0.7718$ (1) nm, $b=0.7694$ (2) nm, $c=1.4825$ (4) nm, $\beta=97.17$ (1)° であり、インターカレーションに伴う格子の収縮が見られる。これは、層間に存在するイオンの電荷が増大したことにより相互作用が強くなったためであり、金属をインターカレーションしたイオン交換性層状ペロブスカイトに対する従来の構造解析の報告と一致する^{10),11)}。

図5に磁化率の温度依存性を示す。LT相及びHT相ともに強い反磁性挙動を示している。前述のように電気伝導度の温度依存性を測定することが困難であるため、超伝導転移であると断定することはできない。しかし、HT相における5.5 K以下での強い反磁性信号が過去の報告と一致していることから、LT相及びHT相とも超伝導体である可能性が高い^{4)~6)}。そして、この超伝導に伴うと思われる磁気転移の臨界温度はLT相が7.8 KそしてHT相が5.5 Kであり、イオン交換法で合成した構造歪みの小さいLT相のほうが高くなっている。この高い臨界温度には再現性があった。銅酸化物超伝導体のような強相関電子系において電子物性は、元素置換による遷移金属のdバンド幅の制御(バンド幅制御)とdバンドの占有電子数の制御(フィリング制御)に影響される。今回合成した $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ において、臨界温度は合成した約0.35~0.89 molのリチウム挿入量の範囲で明確な濃度依存性を示さず、フィリング制御には強い影響を受けていない。これは、インターカレーション反応が

二相共存のような形で進行し、インターカレーションした超伝導相と非超伝導相が混在した状態で存在するためかもしれない^{12),13)}。このような挙動は、リチウム二次電池の正極材料へのリチウムのインターカレーションでしばしば観察される現象である。

一方で、転移温度は八面体の傾きの違いに対しては鋭敏であり、バンド幅制御には強く関連している。現段階で、バンド幅の変化の影響を考察することは難しいが、リチウムインターカレーションのような低温反応での合成では、リチウムは平均的に存在するのではなく不均一に存在していると考えられる。ランダムに占有されたリチウムイオンのサイトは、その近傍にランダムポテンシャルの影響を強く与え、電子を局在化させる傾向にある¹³⁾。これらは、アンダーソン局在として知られている現象である。実際に、Takanoは二層の層状ペロブスカイト $\text{Li}_x\text{KLaNb}_2\text{O}_7$ においてアンダーソン局在に関連すると思われる可変領域ホッピング伝導を観測している¹³⁾。本化合物において、構造の歪みが大きくバンド幅の狭いHT相よりもバンド幅の広いLT相でランダムポテンシャルによる電子の局在化の影響が少なかった可能性がある。

結晶構造の観点から考えると、特に超伝導に関連すると思われる三層のペロブスカイトにおける中間の層における酸化物イオンの位置⁵⁾について、類似のイオン交換性層状ペロブスカイト $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ に対して二つのサイトに平均的に分布するスプリットモデルが提案されている¹⁴⁾。二次元性の強い層状ペロブスカイト化合物では、わずかな構造変化も電子物性に大きな影響を与える¹⁵⁾。今回の結晶構造解析にはHERMESを用いたが、単斜晶の複雑な構造解析に対しては装置の精度が限界に近い。そのため、インターカレーション化合物を含めて、より高い精度での中性子回折実験を行う必要がある¹⁶⁾。また、今回の多結晶試料では、リチウム濃度に不均一性、すなわちキャリア濃度の不均一性が存在すると思われる¹³⁾。そのため超伝導特性をより詳細に調査するには、平均的な超伝導特性の測定だけでなく、超伝導特性を直接支配する NbO_2 面の微細領域のキャリア濃度を評価できるRaman分光法のような光学的な手法の導入も必要であると思われる¹⁷⁾。

4. まとめ

イオン交換性層状ペロブスカイト $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ に、格子定数の異なるLT相とHT相が存在することが分かった。両相のリチウムインターカレーション化合物 $\text{Li}_x\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とも低温で強い反磁性の信号を示し、超伝導体である可能性を持つ。LT相の方が、より高い磁気転移温度7.8 Kを示した。もし、LT相の反磁性が超伝導転移によるものであるならば、これは非銅系層状ペロブスカイト酸化物における超伝導転移温度として最も高い値である。

References

- 1) Bednorz, J. B. and Muller, K. A., *Z. Phys.*, Vol. B64, pp. 189-193 (1986).
- 2) Geselbracht, M. J., Richardson, T. J. and Stacy, A. M., *Nature*, Vol. 345, pp. 324-325 (1990).
- 3) Maeno, Y., Hashimoto, H., Yoshida, K., Nishizaki, S., Fujita, T., Bednorz, J. G. and Lichtenberg, F., *Nature*, Vol. 372, pp. 532-534 (1994).
- 4) Fukuoka, H., Isami, T. and Yamanaka, S., *Chem. Lett.*, pp. 703-704 (1997).
- 5) Takano, Y., Taketomi, H., Tsurumi, H., Yamadaya, T. and Mori, N., *Physica B*, Vol. 237-238, pp. 68-70 (1997).
- 6) Nagai, I., Abe, Y., Kato, M., Koike, Y. and Kakihana, M.,

- Solid State Ionics*, Vol. 151, pp. 265-268 (2002).
- 7) Toda, K., Takakuwa, S., Sakai, N., Teranishi, T. and Sato, M., *Key Eng. Mater.*, Vol. 169-170, pp. 231-234 (1999).
 - 8) Ohoyama, K., Kanouchi, T., Nemoto, K., Ohashi, M., Kajitani, T. and Yamaguchi, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, pp. 3319-3326 (1998).
 - 9) Izumi, F. and Ikeda, T., *Mater. Sci. Forum*, Vol. 321-324, pp. 198-203 (2000).
 - 10) Toda, K., Teranishi, T., Takahashi, M., Ye, Z.-G. and Sato, M., *Solid State Ionics*, Vol. 113-115, pp. 501-508 (1999).
 - 11) Toda, K., Takahashi, M., Teranishi, T., Ye, Z.-G., Sato, M. and Hinatsu, Y., *J. Mater. Chem.*, Vol. 9, pp. 799-803 (1999).
 - 12) Patoux, S., Wurm, C., Morcrette, M., Rouse, G. and Masquelier, C., *J. Power Sources*, Vol. 119-121, pp. 278-284 (2003).
 - 13) Takano, Y., *Kotaibutsuri*, Vol. 32, pp. 737-744 (1997) [in Japanese].
 - 14) Amow, G. and Greedan, J. E., *Acta Cryst. C*, Vol. 54, pp. 1053-1055 (1998).
 - 15) Noguchi, Y., Miyayama, M., Oikawa, K., Kamiyama, T., Osada, M. and Kakihana, M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41 (11B), pp. 7062-7075 (2002).
 - 16) Nishimoto, S., Matsuda, M., Harjo, S., Hoshikawa, A., Kamiyama, T., Ishigaki, T. and Miyake, M., *J. Solid State Chem.*, Vol. 179, pp. 1892-1897 (2006).
 - 17) Kakihana, M., Osada, M. and Petrykin, V., *Physica C*, Vol. 338, pp. 144-150 (2000).