



Title	酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ へのLi添加による T_c 向上
Author(s)	堀内, 健; 川合, 知二; 河合, 七雄
Citation	大阪大学低温センターだより. 1991, 73, p. 9-12
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8182
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

酸化物高温超伝導体

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ へのLi添加による T_c 向上

産業科学研究所 堀内 健, 川合知二, 河合七雄 (吹田3552)

1. はじめに

ベドノルツとミュラーの発見以来、¹⁾ 多数の酸化物高温超伝導体が知られてきている。これらの結晶構造は共通要素として CuO_2 平面構造の2次元的連なりを持つことがわかってきた。例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi系2212相, 図1) は空气中で焼結するとほぼ80 Kの T_c を持つ超伝導体であり、Cuイオンはピラミッド型で5配位を取り、その底面が CuO_2 2次元層を形成している。このCu位置を他の金属、例えば遷移金属のFe, Co, Ni, Znで置換しても、その置換量の増加に伴ない T_c が低下することが報告されている。²⁾

さて、酸化物高温超伝導体の母体物質の一つとして La_2CuO_4 が知られている。この物質はCuイオンが八面体配位をとり、このCu位置がアルカリ金属の一つのLiイオンで半分置換された $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ がDemazeauらによって発見されている。³⁾ 我々がCu位置にLi置換を試みたBi系2212相のCuの配位構造は La_2CuO_4 と異なっている。この場合Li添加量の増加に伴って T_c が向上し、 T_c が92 Kに達することを見いだした。⁴⁾ また、X線回折パターンによればLi添加に伴いCuOのピークが強くなることが観測される。これらのことはLiイオンがBi系2212相のCu位置に置換していることを示唆する。この

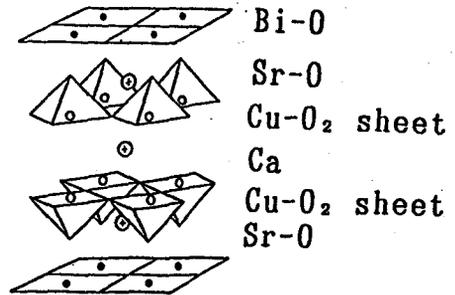


図1. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ の結晶構造。

LiイオンがCu位置に置換しているかどうかを確かめる為に、Li添加のBi系2212相単相生成条件を検討し、組成分析及び格子定数の測定を行なったので、この結果を述べる。

2. 実験方法

Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , Li_2CO_3 の各粉末を所定のモル比になるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した後、アルミナボート上で550℃、5時間仮焼して均一化をはかった。その後、ペレット状に加圧整形したものをアルミナボート上で740℃から840℃、37時間で焼結し、室温で急冷して試料を得た。相の同定を粉末X線回折装置を用いて行なった。試料全体の組成分析には原子吸光分析装置と黒鉛による還元法を用いた酸素メーターを使用している。結晶粒毎の組成分析を分析SEMを用いておこなった。超伝導特性は抵抗-温度測定及び低温センターの超伝導量子干渉装置(SQUID)を用いたマイスナー測定で評価した。格子定数はSi標準をもちいてX線回折ピークより測定した。

3. Cu位置へのLi置換と超伝導特性

Bi:Sr:Ca:(Cu:Li)=2.2:1.8:1.05:(2.15-x:x) で $x=0, 0.2, 0.4, 0.7$ のモル比の出発原料を用いて740℃-840℃で焼結すると、ほぼ単相の2212相のX線回折パターンが得られた。図2(a)は $x=0.7$ 即ち33%Li添加した試料のX線回折パターンである。図2(b)に $x=0$ の試料の回折パターンを示す。マイスナー測定によれば33%Li添加の試料は最高の T_c 、92 Kを示し $x=0$ の試料の T_c に比べても10 K高くなっていて(図3(a))、さらに $R-T$ 測定によっても $T_c^{zero}=91$ Kを示すことがわかった。

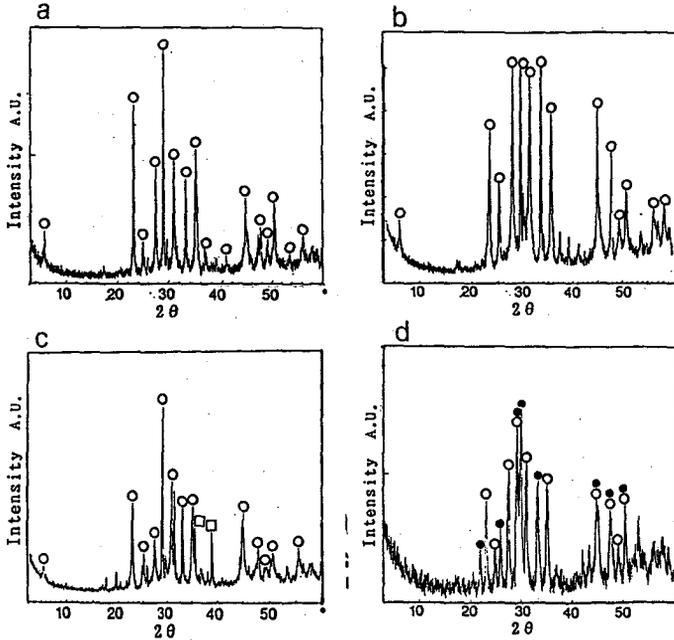


図2. (a)-(d)のモル比Bi:Sr:Ca:Cu:Liの出発原料から焼結した試料のX線回折パターン。
 (a) 2.2:1.8:1.05:1.45:0.7, (b) 2.2:1.8:1.05:2.15:0,
 (c) 2.2:1.8:1.0:2.15:0.7, (d) 2.2:1.8:1.0:1.2:0.
 ○: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi系2212相), □: CuO ,
 ●: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ (Bi系2201相)。

$x=0$ のモル比からCuを減らさずにLiを添加した場合にはBi系2212相の回折ピーク以外にCuOのピークが強く現れる(図2(c))。この場合、 T_c は85 Kにとどまった。また、 $x=0$ のモル比からCuを減らしただけでは2212相に加えて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ (Bi系2201相)が生じ(図2(d))、これはCuの不足を示している。つまり、ほぼ単相のBi系2212相の回折パターンを得るために添加LiはCuの不足を補い、同時に T_c の向上をもたらすことがわかる。このことから添加LiがBi系2212相の結晶構造中に入り、そのCu位置を占めていると考えられる。

さて、以上の結果を組成分析から確かめてみる。 $x=0$ の試料と33%Li添加の試料の焼結後の組成を試料全体について原子

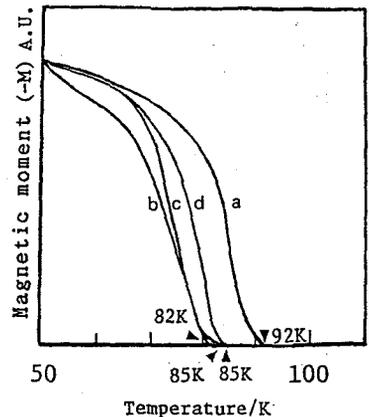


図3. 図2の(a)-(d)の試料に対応するマイスナー曲線。

表1. モル比、Bi:Sr:Ca:(Cu:Li)=2.2:1.8:1.05:(2.15-x:x) ($x=0, x=0.7$)の出発原料から焼結した試料の元素分析結果。 $x=0$ の試料についてはCu=2.15, $x=0.7$ の試料についてはCu=1.45で規格化した。

x	Atomic ratio					
	Bi	Sr	Ca	Cu	Li	O
0	2.16	1.79	0.94	2.15	0	8.43
0.7	2.10	1.75	0.98	1.45	0.48	7.81

吸光分析と酸素メーターを用いて調べ、Cu含有量は出発組成と同じとして各元素の化学組成比を算出し表1に示した。焼結試料の組成比は出発組成比と若干の変動が見られるが、添加Liが試料中に残存していることを示している。酸素量はLi添加によって減少する。 $x=0$ の試料ならびに33%Li添加試料の結晶粒はSEM写真で観察すると、同じ板状の粒子である(図4)。分析SEMによって結晶粒一つ一つのBi, Sr, Ca, Cuの組成を調べると、 $x=0$ の試料の結晶粒はBi系2212相の組成にほぼ近いのに対して、33%Li添加の試料の結晶粒でCuの分析結果は $x=0$ の試料より小さくなっていることが確かめられたが、残念なことに粒子によってばらつきが見られる。

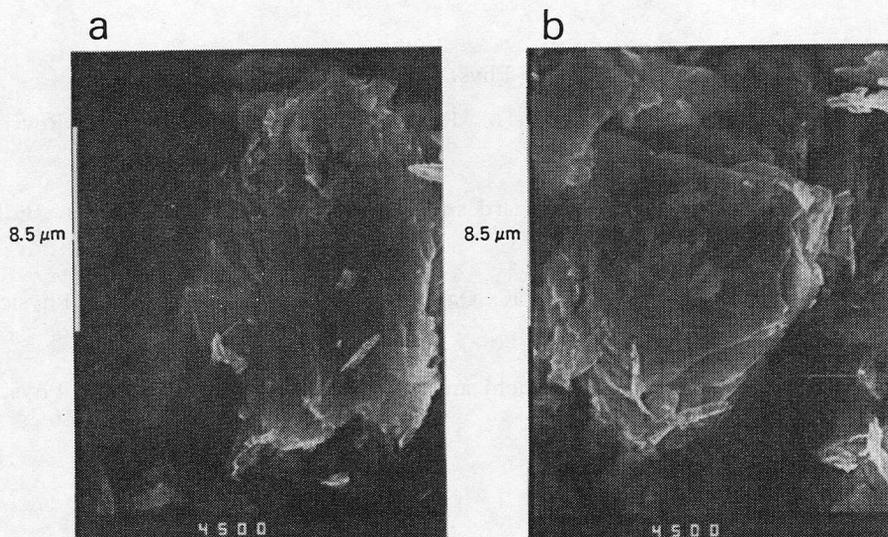


図4. モル比、Bi:Sr:Ca:(Cu:Li)=2.2:1.8:1.05:(2.15-x:x), (a) $x=0$, (b) $x=0.7$ の出発原料から焼結した試料のSEM像。

Li⁺イオンのイオン半径(90 nm)とCu²⁺イオンのイオン半径(87 nm)は比較的近い値をとるのでLi置換による格子定数の変化は小さいと予想される。しかしながら、測定結果はLi添加に伴ないc軸長が伸び、Li添加量 $x=0.4$ でほぼ一定になる。これに対してa軸長の変化は認められない(図5)。Bi系2212相は含有酸素量の減少によってc軸長が伸びることが報告されていることから、⁵⁾ Li添加によるc軸長の伸びは、Li添加の際の酸素量の減少と対応していると考えられる。

以上の諸結果から、Cu位置にLiが固溶し、電荷の中性を保つために、酸素含有量が減少し、その結果c軸が長くなると判断される。今後、Li置換の固体化学的な検討を進め、 T_c 向上の原因について化学的アプローチを行いたい。

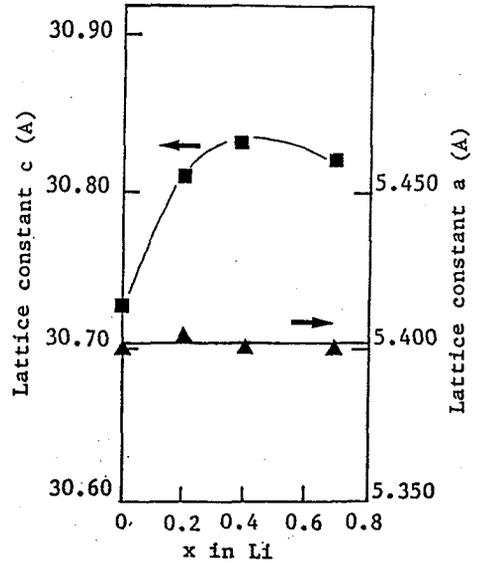


図5. モル比、Bi:Sr:Ca:(Cu:Li)=2.2:1.8:1.05:(2.15-x:x)の出発原料から焼結した試料の格子定数 a , c .

参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- 2) A. Maeda, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase and K. Uchinokura : Phys. Rev. **B41** (1990) 4112.
- 3) G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard and P. Hagenmuller : Mater. Res. Bull. **7** (1972) 913.
- 4) T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi and S. Kawai : Physica C **161** (1989) 561.
- 5) M. Kawasaki, S. Nagata, K. Takeuchi and K. Koinuma : Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L2227.