研 究

La_{2-x}Bi_xCuO₄ の合成と超伝導

武田 保雄^{☆1}, 佐藤 敦^{☆1}, 今西 誠之^{☆1}
 山本 治^{☆1}, 広井 善二^{☆2}, 高野 幹夫^{☆2}
 坂東 尚周^{☆2}

^{☆1} 三重大学工学部分子素材, 〒514 津市上浜町.

^{☆2} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ丘.

Synthesis and Superconductivity of La_{2-x}Bi_xCuO₄

Yasuo Takeda^{☆1}, Atsushi Sato^{☆1}, Nobuyuki Imanishi^{☆1},
 Osamu Yamamoto^{☆1}, Zenji Hiroi^{☆2}, Mikio Takano^{☆2}
 and Yoshichika Bando^{☆2}

^{☆1} Department of Chemistry, Faculty Engineering, Mie University, Kamihamacho Tsu 514.

^{☆2} Institute of Chemical Research, Kyoto University, Gokanoshio Uji 611.

Received September 9, 1991

La_{2-x}Bi_xCuO_{4+z} (0<x<0.2) was prepared under oxygen pressures between 1bar and 0.5kbar. The solid solution La_{2-x}Bi_xCuO_{4+z} showed superconductivity only after being annealed under high oxygen pressure. For La₂CuO_{4+z} the superconducting transition temperature, T_c, was almost independent of z at around 40K, while the T_c of Bi-doped samples showed a strong dependence. The superconductive volume fraction was considerably increased by the Bi doping. The known phase separation into nearly stoichiometric La₂CuO₄ and superconducting La₂CuO_{4+z} seems to be suppressed by the Bi-for-La substitution.

1 はじめに

La₂CuO₄に過剰の酸素をドーピングするとT_c=40Kあたりの超伝導性を示す事がよく知られている¹⁾。高酸素圧下で処理して酸素ドーピング量を増やすと超伝導の体積分率が増加する。Jorgensen等²⁾は中性子構造解析の結果から、これをほとんどstoichiometricな反強磁性相と酸素richな超伝導体相の二相に低温で相分離するためと報告した³⁾。しかしLaにSrやBaを置換した場合に比べてはるかに超伝導になる割合が少ない。これはおそらく低温で起こる相分離のため分相したドメインの大きさが小さいためと思われる。

我々は以前、Laの一部をイオン半径の小さい同じ3価のNdを置換した⁴⁾。これはLa³⁺より小さいNd³⁺を導入する事によりLaOとCuO₂層のミスマッチを大きくしてより多くの酸素を取り込ませようとした物であった。予想に反してドー

ピングしても酸素量の飛躍的な増加は見られなかった。ところがこの置換によりT_cは低下するが高酸素圧下で合成する事により超伝導の体積分率が飛躍的に増加しT_cに酸素量依存性がみられるようになった。Po₂=60kbで合成されたLa_{1.8}Nd_{0.2}CuO_{4.08}はその体積分率が10%以上となり同じ条件で作られたLa₂CuO_{4.08}に比べ10倍以上の大きさとなった。これはJorgensenの言う相分離が抑えられたためと考えられる。

本報告ではLa³⁺よりイオン半径が少し大きく6sの不活性電子対を持ち希土類とはかなり性質の異なる3価のBiを置換した結果について報告する。Biを添加したLa_{1.98}Bi_{0.02}CuO_{4.08}(Po₂=500atmで合成)ではその体積分率がやはり10%以上になりPo₂=60Kbで合成されたLa_{1.8}Nd_{0.2}CuO_{4.08}と同等になる。

2 実験

$\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+x}$ ($x=0-0.2$) 固溶体の原料粉末は通常の固相法といわれるゾルゲル法によって得た。固相法では La_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO を 950°C ($x=0$)– 850°C で仮焼後、 1050°C ($x=0$)– 900°C ($x=0.2$)、酸素ガス気流中で16h焼成した。ただしこの方法では La_2O_3 と Bi_2O_3 の融点の大きな違いのため部分熔融など起こり試料が不均一となりやすい。硝酸塩にクエン酸をゲル化剤として加えて熱分解するゾルゲル法で得られた粉末を、 600°C , 800°C で仮焼、 850 – 1000°C で O_2 中、16h で本焼して得られた試料は均一な ($1\mu\text{m}$) の粒子であった。これらを酸素圧下、 600°C 、 0.1kb と 0.5kb で48h処理した。以下のデータはいずれもゾルゲル法で作成した物について述べる事にする。固相法の試料と差は見られないが帯磁率の測定においてはその粒子径が小さいために固相法の試料の1/5程度の反磁性の値となる。

電気抵抗は4端子法で測定した。帯磁率はSQUID磁力計で測定した。マイスナーシグナルは10Gの磁場で、常伝導状態の磁化率は1000Gの磁場で測定した。

3 結果と考察

粉末X線回折の測定から $x=0.2$ が固溶限界でありすべて K_2NiF_4 構造であった。図1にBi濃度による格子定数の変化を示す。斜方晶の La_2CuO_4 がBiの添加により急激に正方晶へ変化し、a軸、c軸ともかすかに増加しているのが分かる。多分、 Bi^{3+} の方が La^{3+} より大きいせいであろう。a及びc軸は両方とも酸素量の増加と共に大きくなっている。

$\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+x}$ は酸素圧下で処理する事により始めて超伝導になる。図2に $x=0.05$ の試料の1bar、0.1、0.5kbで処理した場合の電気伝導変化を示す。常伝導部分の抵抗が

Fig. 1. Lattice parameters for $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+x}$.

Fig. 2. Electrical resistivity for $\text{La}_{1.95}\text{Bi}_{0.05}\text{CuO}_{4+x}$ prepared under various oxygen pressures.

Fig. 3. Electrical resistivity for $\text{La}_{2-x}\text{Bi}_x\text{CuO}_{4+x}$ prepared under $\text{Po}_2 = 0.5\text{kbar}$.

a) $x=0$, b) $x=0.05$, c) $x=0.10$, d) $x=0.15$.

Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility for $x=0$, 0.05 , and 0.20 annealed at 0.5kbar . The cusp around 250K shifts to lower temperature with increasing x and disappears for $x>0.10$.

酸素量と共に下がり、超伝導転移点が次第に上昇する。T_cが酸素量変化を示すようになり、La₂CuO_{4+x}とは大きく異なる点である。図3に0.5kbで処理したx=0, 0.05, 0.10, 0.15の試料の電気伝導度を示す。La₂CuO₄にみられる250K付近のなだらかな山(相分離によるとか、反強磁性転移によるとか言われている)がx=0.05になると見られなくなる。確かに図4に示すように帯磁率の測定結果では反強磁性転移点がBiの添加と共に低下し消えていくのが分かる。もし図3の抵抗の山が相分離により起こるならBiの添加と共に相分離が抑えられていく事の間接的な証拠となる。

図5にx=0.0, 0.03, 0.05, 0.07, 0.15の0.5kb処理の試料の帯磁率変化を示す。図6にはx=0.05と0.15の0.1と0.5kbの異なった酸素圧下で処理された試料の帯磁率変化を示す。試料は何れもゾルゲル法で作成した物で測定時に粉末にした。Biが0.05入るだけでT_cと反磁性の大きさが酸素圧の増加と共に増えている。ほぼx=0.07あたりでその効果が最大となる。Bi添加量がさらに増えると超伝導の体積分率が低下しているが、それは同合成条件で取り込まれる酸素量が少なくなるためであろう。固相法で作ったx=0.05のP_{O₂}=0.5kbの試料では $\chi = -2.618 \times 10^{-3}$ emu/gの値を示しほぼ12%の超伝導体積分率に相当する。La_{2-x}A_xCuO₄ (A=Ba, Sr)系とだいたい同じ値である。Ndを置換してもこのような体積分率が得られるが60kbの酸素圧を必要とする。いずれにせよBiやNdを置換した試料の常伝導相での抵抗は低下し金属的となり、T_cが酸素量に依存するようになる。図7に0.5kbで処理したx=0.0と0.05の試料を測定速度を変えながら帯磁率を測定した結果を示す。まず粉末試料を一気に5Kまで冷却(約10秒)後、60Kまで昇温し10Gの磁場で冷却しながら測定(quench)、その後、試料を350Kまで昇温して60Kまでゆっくり冷却し(0.5K/min)、それから10Gの磁場で測定(slow cool)した。Laのみの場合ではslow coolの方がT_cが3°上がり反磁性の大きさも倍になる。相分離の状態が異なっている事を如実に示している。それに比べx=0.05では変化はみられない。以上の結果を考えるとBiやNdがK₂NiF₄構造の岩塩層に入る事により酸素の移動が抑えられLa₂CuO_{4+x}に見られた相分離が消滅する事が明かとなった。

謝辞

この研究の費用の一部は重点領域研究「超伝導体の化学」の補助金によりました。感謝します。

文献

- 1) G. Demazeau, F. Tresse, Th. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, H. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay,

Fig. 5. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of La_{2-x}Bi_xCuO_{4+x} showing a Meissner signal as a function of Bi content for P_{O₂}=0.5kbar.

Fig. 6. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of La_{2-x}Bi_xCuO_{4+x} showing a Meissner signal as a function of oxygen pressure applied for x=0.05 and x=0.15.

Fig. 7. Cooling rate dependence of the Meissner curve for x=0 (a) and 0.05 (b) treated at 0.5kbar. The meaning of "quench" and "slow cool" are described in the text.

Venturini and D. L. Dekker,¹ Phys. Rev. B 38(1988),
11377.

A. Sulpice, and R. Tuornier, Physica C 153-155(1988),
824.

3) Y. Takeda, K. Yoshikawa, O. Yamamoto and M. Takano, J.
Solid State Chem., 92(1991), 241.

2) J. D. Jorgensen, B. D. Dabrowski, Shiyu Pei, D. G.
Hinks, L. Sederholm, B. Morosin, J. E. Schirber, E. L.