Li 添加 Bi-2212 相の生成過程

藤原 正志, 菊池 丈幸, 長江 正寛, 中島 英喜, 高田 潤

岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

The Formation Process of Li-added Bi-2212 Phase

Masashi Fujiwara, Takeyuki Kikuchi, Masahiro Nagae
Hideki Nakajima and Jun TakadaDepartment of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka,
Okayama 700.

Received October 5, 1995

SYNOPSIS

Effects of the Li-addition to the Bi-2212 phase on the formation process and the superconductive properties were studied for the samples with the nominal compositions of Bi : Sr : Ca : Cu : Li = 2 : 1.5 : 1.5 : 2 : x ($x=0$ to 0.6). The samples were heated at 560-860°C for 1 to 48h in air. Monophasic Bi-2212 samples was obtained for $x=0.2$ to 0.6 by heating above 730°C, which was approximately 100°C lower than that of the sample with $x=0$. A new compound containing Li element was formed in the temperature range between 700 and 720°C, which remarkably promoted the formation of the Bi-2212 phase. The lattice parameter c of the Bi-2212 phase increase with increasing Li content. The temperature dependence of magnetic susceptibility showed that T_c rose up to 90K for the sample with $x=0.4$ heated at 750°C for 12h.

KEY WORDS

2212 phase, Li-addition, formation process, lattice parameter, T_c , oxygen content

1. 緒言

層状銅系酸化物超伝導体への元素添加および元素置換は、超伝導相の構造、超伝導特性さらには生成過程に大きく影響するばかりでなく、新たな構造や特性を発現させる有効な手段の一つである。Bi-2212相は形式組成を $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_x$ と表した場合に、大気中での熱処理によって Sr と Ca が相互置換し $1.25 \leq y \leq 2.0$ の範囲で単相が得られることが G.S.Grader ら¹⁾によって報告されている。結晶構造は正方晶であり格子定数 a , c は y の増加に伴って直線的に減少する。

我々は、Li 添加 Bi-2212 相に関するこれまでの一連

の研究²⁻⁴⁾から、① Li 添加 2212 相は Li 無添加 2212 相に比べて著しく低温かつ短時間に単相試料が得られる、② c 軸長は Li 固溶量に比例して変化する、③ 試料中の Li は熱処理過程で蒸発により仕込量より著しく減少することを報告し、Bi-2212 相への Li 添加の有効性を見出した。しかし Li 添加 2212 相の単相試料が得られる限界条件および生成促進の原因については明らかではなく、これらの点の解明のためには Li 添加 2212 相の生成過程の詳細な検討が必要である。更に、単相組成域での格子定数の Li 固溶量依存性および Li 添加 2212 相の超伝導特性についての検討は十分でない。

本研究では、組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_z$ に Li を添加し、仕込み組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Li}_x\text{O}_z$ ($x=0\sim0.6$) からなる Li 添加 2212 相の生成過程について、無添加 2212 相の生成過程と比較検討し明らかにすることを目的とした。特に生成相の変化、2212 相の Li 固溶域、格子定数の Li 固溶量依存性および超伝導特性に注目し詳細に検討した。

2. 実験方法

出発原料として試薬特級 Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO および Li_2CO_3 を用いて所定の組成 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Li}=2:1.5:1.5:2:x$ ($x=0\sim0.6$) に秤量・混合し、 $90^\circ\text{C}\cdot 1\text{h}$ 乾燥した粉末を出発原料粉とした。これを直径 20mm, 厚さ約 1mm のペレット状に成形した。Li 無添加材($x=0$)は $560\sim 860^\circ\text{C}$ で $1\sim 24\text{h}$, $1\sim 2$ 回熱処理した。他方, Li 添加材は $560\sim 800^\circ\text{C}$ で $1\sim 48\text{h}$, $1\sim 3$ 回熱処理した。熱処理は全て大気中にて行った。得られた試料について、粉末 X 線回折による相の同定と格子定数測定、電気抵抗測定、帯磁率測定、ICP 組成分析を行った。さらに試料中の酸素量の決定にはヨードメトリー法を用いた。格子定数測定には内部標準試料として Si 粉末を用いた。

3. 結果および考察

最初に、Li 添加原料粉と Li 無添加原料粉とでの 2212 相の生成過程の比較のため種々の温度にて原料粉の熱処理を行った。熱処理は全て大気中 12h とした。

Fig.1 に Li 無添加原料粉($x=0$)の熱処理温度による生成相の変化を示す。 560°C (a)の熱処理により出発原料の他に Bi_2CuO_4 および Bi_4CaO_7 が生成し、 670°C (c)で 2201 相が生成した。共存相として $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{O}_z$, Bi_2CuO_4 , $\text{Bi}_{0.46}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.54}\text{O}_z$ および CuO が認められた。2212 相は 750°C (d)以上の熱処理により生成が始まり、 830°C 以上の熱処理でのみほぼ単相試料が得られた。

他方, Li 添加材($x=0.2$)の場合の生成相の変化を Fig.2 に示す。2201 相の生成は 610°C (b)の熱処理により明瞭に認められた。この結果は Li 無添加材の場合と対照的であり、この温度では Li 無添加材に 2201 相の生成は認められない。更に 700°C (c)の熱処理により、従来全く報告例のない新しい化合物(図中↓で

Fig.1 XRD patterns of the samples with $x=0$ heated at various temperatures for 12h.

● : 2212 phase, ■ : 2201 phase, ▼ : SrCO_3 ,
△ : $\text{Bi}_{0.46}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.54}\text{O}_z$, ▲ : $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{O}_z$, ◆ : Bi_2CuO_4
◇ : Bi_4CaO_7 , □ : CuO , ▽ : CaO

示した)の生成が認められた。この化合物は、Li 無添加材ではいずれの熱処理温度でも認められないことから Li を含んだ化合物であると推察される。2212 相の生成は 720°C (d)での熱処理では全く認められないが、 730°C (e)の熱処理によりほぼ単相近くまで生成した。 750°C (f)の熱処理では 2212 相の回折ピーク強度が強くなつて鋭くなる。このように熱処理が僅か 10°C 高いだけで 2212 相が爆発的に生成することは非常に驚くべきことで興味深い。また、単相試料の得られる温度が、Li 無添加材と比較して約 100°C 低いことも注目すべきである。

以上の検討から Li 添加により 2212 相の生成が著しく低温かつ急速に進行するのは、Li 添加 2212 相の生成に 700°C 付近から生成する Li を含んだ新しい化合物が深く関与しているためと考えられる。その組

Fig.2 XRD patterns of the samples with $x=0.2$ heated at various temperatures for 12h.

● : 2212 phase, ■ : 2201 phase, ▼ : SrCO_3 ,
 △ : $\text{Bi}_{0.46}(\text{Sr}, \text{Ca})_{0.54}\text{O}_z$, ▲ : $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{O}_z$,
 ◇ : Bi_2CuO_4 , □ : CuO , ↓ : unknown phase

成および結晶構造についての詳細は現在検討中である。

Li 添加材($x=0.2$)を 730°C および 750°C で 12h 熱処理した試料(Fig.2(e), (f))の電気抵抗温度曲線を Fig.3 に示す。いずれの試料とも電気抵抗は 90K 付近より急激に減少を始め、 75K 以下で裾引きが認められた。 730°C で熱処理した試料は $T_c(R=0)=64.0\text{K}$ を示し、一方、 750°C で熱処理した試料は $T_c(R=0)=71.5\text{K}$ を示した。これは熱処理温度による 2212 相の結晶性および酸素量の違いあるいは粒界での弱結合などに起因すると推察されるが詳細は検討中である。

次に、生成相の熱処理時間による変化を検討するために、Li 添加材がほぼ単相となる 730°C (Fig.2(e))にて種々の時間熱処理を行った。Fig.4 に Li 添加材($x=0.2$)を 730°C で 1~12h 熱処理した試料の XRD パターンを示す。1h(a)の熱処理で回折ピークはブロードであるが、既に 2212 相の生成が認められる。2212 相以外に 2201 相, CaO , $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{O}_z$ が生成している。3h(c)の熱処理により 2212 相はほぼ単相試料が得られ

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity normalized at 300K for the samples with $x=0.2$ heated at 730°C (a) and 750°C (b) for 12h.

Fig.4 XRD patterns of the samples with $x=0.2$ heated at 730°C for various periods.

● : 2212 phase, ■ : 2201 phase, □ : CuO ,
 ▲ : $\text{Bi}_3\text{Sr}_4\text{Ca}_3\text{O}_z$, ▼ : CaO

ていることが分かる。その後熱処理時間の延長により 2212 相の回折ピークは鋭くなる。このように Li 添加により 2212 相は極めて短時間に生成することが分かった。

Li 無添加材($x=0$)および Li 添加材($x=0.2$)を 730°C で 12h 熱処理した試料の電気抵抗曲線を Fig.5 に示す。Li 無添加試料(a)は半導体的挙動を示し、 80K 付近に

Fig.5 Temperature dependence of electrical resistivity normalized at 300K for the samples with $x=0$ (a) and 0.2 (b) heated at 730°C for 12h.

Fig.6 Temperature dependence of magnetic susceptibility for the samples with $x=0$ (a), 0.2 (b) and 0.4 (c).

2212 相のオンセットは認められない。このことから Li 無添加の場合、 730°C の熱処理では明らかに 2212 相は生成しないと判断される。他方、Li 添加試料(b)の電気抵抗は、常伝導域で金属的挙動を示し 90K 付近より急激に減少し始め、 $T_c(R=0)=64.0\text{K}$ を示した。この試料($x=0.2$)の T_c は、熱処理時間の延長により抵抗の裾引きが改善され、更に上昇することが期待される。

Li 添加量が $x=0, 0.2$ および 0.4 のほぼ 2212 相単相試料(750°C , 12h)の帯磁率測定結果を Fig.6 に示す。 $x=0$ の試料の反磁性開始温度($T_c(\text{dia.})$)は 83K を示した。 $x=0.2$ の試料では $T_c(\text{dia.})=84\text{K}$ を示し顕著な T_c の上昇は見られない。しかし、 $x=0.4$ の試料は $T_c(\text{dia.})=90\text{K}$ を示し、 $x=0$ の試料と比較して T_c が約 7K の上昇が確認された。

Fig.7 XRD patterns of monophasic samples of 2212 phase with $x=0$ to 0.6 heated under various conditions.

● : 2212 phase

Fig.8 Li contents (normalized by $\text{Cu}=2.0$) determined by ICP analysis as a function of the nominal composition for the samples with $x=0, 0.2, 0.4$ and 0.6 heated at various temperatures.

Fig.7 に Li 添加量 $x=0, 0.2, 0.4$ および 0.6 を二回焼成した試料の XRD パターンを示す。全ての試料において不純物はほとんど認められず $x \leq 0.6$ で単相が得られた。ここで注目すべき点は、単相試料を得るためには $x=0$ 試料 (a)では 845°C での熱処理が必要であるのに対し、Li 添加材((b)~(d))では著しく低温(740°C)での熱処理で十分なことである。次に、これら単相試料を用い 2212 相の Li 固溶域および格子定数変化について以下に詳細に検討を行った。

Fig.8 にこれら試料中の Li 量を ICP 組成分析により求めた結果を示す。組成は $\text{Cu}=2.0$ として規格化した。

Fig.9 Li content dependence of lattice parameter c . The Li content is normalized by $\text{Cu}=2.0$.

横軸には仕込み時の Li 量, 縦軸には分析値を示している。試料中の Li 量は従来の報告^{2,3)}の通り熱処理により著しく減少しており Li 固溶量は $x=0.2$, 0.4 および 0.6 でそれぞれ 0.012 , 0.065 および 0.19 であった。Li 添加量 $x>0.6$ では現在までに単相試料は得られていない。従って現時点では 2212 相($\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_z$)への Li 固溶限は 0.19 と判断される。

Fig.9 に 2212 相の格子定数 c と Li 固溶量の関係を示す。ここでは示していないが, a 軸長は Li 固溶量に依存せず $5.40\text{\AA}$ であった。Fig.9 より c 軸長は Li 固溶量と共に増加するが, その増加は二段階で変化する。つまり, 低 Li 固溶量域 ($0\sim0.012$) の c 軸は急激に増加するのに対し, Li 固溶量 $0.012\sim0.19$ の範囲では緩やかに直線的な増加を示すことが分かった。図中の点線は, 2212 相を還元処理 (Ar 雰囲気中, $620^\circ\text{C}\cdot 3\text{h}$) した試料の c 軸長を示している。Li 添加材の c 軸長は, 固溶量の増加により還元試料の c 軸長よりも長くなっていることが分かる。このことから特に Li 固溶量の多い試料での c 軸の伸長は, Deshimaru ら⁵⁾の報告している酸素量の減少によるものではなく固溶によるものであると判断される。またヨードメトリー法による酸素量の定量分析より, Li 無添加試料 (Fig.7(a)) は $z=8.27$, Li 添加試料 (Fig.7(b)) は $z=8.13$ であり, Li 添加量の増加と共に 2212 相の酸素量 z は減少することが分かった。

これまでに 2212 相の格子定数は, 酸素量の変化⁵⁾や元素固溶¹⁾に依存することが報告されている。これらの報告と本研究結果を総合すると, 低 Li 固溶量域試料 ($0\sim0.012$) での c 軸の著しい伸長は, 主に酸素量の変化による影響であるのに対し高 Li 量の試料

(固溶量 0.19) での c 軸の増加は主として Li 固溶によると推察する。

4. 結言

2212 相の生成過程への Li 添加の影響, 2212 相への Li 固溶量および格子定数の Li 固溶量依存性を検討するため, 仕込み組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{Li}_x\text{O}_z$ ($x=0\sim0.6$) の試料を $560\sim860^\circ\text{C}$ で $1\sim48\text{h}$ 熱処理を行い, XRD, 電気抵抗測定, 帯磁率測定, ICP 組成分析およびヨードメトリー分析を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) Li 添加材には $700\sim720^\circ\text{C}$ の範囲で従来報告例のない Li を含んだ新しい化合物が生成することを見出した。
- 2) Li 添加材での 2212 相の生成は Li 無添加材に比べて著しく低温 (約 100°C) かつ急速に起こる。このことより Li 添加試料での 2212 相の生成機構は Li 無添加試料の場合とは異なると考えられる。Li 添加 2212 相の生成には, $700\sim720^\circ\text{C}$ で生成する新しい化合物が深く関与していると推察する。
- 3) 2212 相の Li 固溶限は約 0.19 ($\text{Cu}=2.0$ で規格化) であった。
- 4) c 軸長は Li 固溶量と共に伸長する。Li 固溶量の少ない試料での著しい c 軸の伸長は, 主に 2212 相中の酸素量変化に起因するのに対し, 固溶量の大きな試料での c 軸の緩やかな伸長は主に Li の固溶による影響と考えられる。

文献

- 1) G.S.Grader, E.M.Gyorgy, P.K.Gallager, H.M.O'Bryan, D.W.Johnson Jr., S.Sunshine, S.M.Zahurak, S.Jin and R.C.Shewood: *Phys. Rev.*, **B38** (1988) 757.
- 2) 高田, 遠藤, 草野, 難波: 粉体および粉末冶金, **39** (1992) 763.
- 3) 高田, 遠藤, 草野, 難波: 粉体および粉末冶金, **40** (1993) 196.
- 4) J. Takada, T. Niinae, K. Endo, Y. Kusano, T. Nanba, Y. Ikeda, Z. Hiroi and M. Takano: *Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, 1993. July*, pp 1302-1305.
- 5) Deshimaru, T. Otani, Y. Shimizu, N. Miura and N. Yamazoe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1990) L1798.