研 究

錯体重合法による $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ の合成とそのラマン散乱井上 京由^{☆1}, 垣花 真人^{☆1}, 長田 実^{☆1}, 栃原信二郎^{☆2}安岡 宏^{☆2}, 間崎 啓匡^{☆2}, 八島 正知^{☆1}^{☆1} 東京工業大学応用セラミックス研究所, 〒226 横浜市緑区長津田町4259.^{☆2} 防衛大学校数学物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.Polymerized Complex Synthesis and the Raman Scattering of $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ Atsuyoshi Inoue^{☆1}, Masato Kakihara^{☆1}, Minoru Osada^{☆1}, Shinjiro Tochiwara^{☆2}Hiroshi Yasuoka^{☆2}, Hiromasa Mazaki^{☆2} and Masatomo Yashima^{☆1}^{☆1} Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta Midori-ku,Yokohama 226. ^{☆2} Department of Mathematics and Physics, The National Defense Academy,

1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239.

Received October 29, 1996

SYNOPSIS

High-purity polycrystalline samples of $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ with $x=0-1$ have been prepared by the polymerized complex method. X-ray powder diffraction and complex magnetic susceptibility measurements have shown that the samples are of a single-bulk Bi2201 phase without any impurity such as $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_6\text{Cu}_7\text{O}_y$, CuO , $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_y$. The dependence of the superconducting transition temperature $T_c(\text{onset})$ with increasing La content has a parabolic-like behavior with maximum $T_c(\text{onset})=16.6$ K at $x=0.3$. We have investigated the effect of La substitution for Sr on Raman spectra of $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$. The apical-oxygen phonon at $\sim 630\text{cm}^{-1}$ softens by $\sim 20\text{cm}^{-1}$ with increasing La content, when x goes from 0 to 1. This change can be interpreted in terms of the charge redistribution induced by decreasing the Cu and Bi valences with La doping.

KEY WORDS

$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ superconductor, Polymerized complex method, Complex magnetic susceptibility, Raman scattering

1 緒言

酸化物高温超伝導体の機構を解釈する上で、ホール密度の変化に伴う諸物性の変化を調べることは非常に重要である。p型超伝導体の原型である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ では、ホール密度と超伝導転移温度(T_c)には密接な相関関係があり、ホール密度の変化に伴い T_c はベル型の相関関係を持つことが広く知られている^{1,2)}。この相関関係は、Bi系酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1, 2, 3$; Bi2201, Bi2212, Bi2223)にも成立する。Bi2212においては、Caサイトに希土類(例えば、Y)を置換することにより、また、Bi2201においてもSrサイトにLaを置換することにより、この相関関係が確認されてい

る³⁾。このBi系酸化物超伝導体においてBi2201は、 $n=1$ であり、CuがOと八面体を構成する $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_4$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)と同様の構造を持っている。すなわち、 CuO_2 面が一層のみであることから、ホール密度の変化が T_c の変化に直接反映する重要な物質系である。しかしながら、(定比組成 $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{CuO}_{6+d}$ を持つ試料の) $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換量の増加に伴う T_c の変化では、既往の研究においてバラツキがみられる^{3,4)}。この一つの要因として、通常よく用いられている固相法における焼成温度(800~900℃)が、研究者によって異なっていることが背景として挙げられる。この焼成温度の違いから、試料中の酸素量に違いが生じ、また、組成比にも定比組成 $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{CuO}_{6+d}$

からのずれが生じていると考えられる。Idemotoら⁹⁾は、Bi2201の相図を研究し、大気中で820~840℃の焼成温度範囲で、狭い組成の領域ではあるが、BiがSrサイトに少し固溶した組成を有する試料において単相試料を得ることができたと報告している。

そこで、本研究では、同様のBi系超伝導体においてBi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+d}の良質な単相試料の合成に成功し¹⁰⁾、また、酸化物高温超伝導体の均一合成に有効であることが知られている錯体重合法^{11,12)}を用い、Bi_{2.1}Sr_{1.9-x}La_xCuO_{6+d} (x=0-1)の組成を有する良質な多結晶試料を作製した。さらに、Sr²⁺/La³⁺置換に伴うT_cの変化を複素帯磁率測定により精密に測定した。これに加え、ホール密度の変化に伴う電子状態の変化を研究するのに有効であるラマン散乱測定を実施した。これらの結果より、観測されたラマンスペクトルの変化をホール密度の変化に伴うT_cの変化と関連づけて議論する。

2 試料作製及び実験方法

2.1 試料作製及び評価

Bi_{2.1}Sr_{1.9-x}La_xCuO_{6+d} (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0)の試料は、クエン酸とエチレングリコールを用いた錯体重合法により作製した。各金属塩は、それぞれSrCO₃、CuCO₃の高純度炭酸塩（セイミケミカル株式会社製、CuCO₃は純度99.99%以上、SrCO₃は純度99.9%以上）およびBi(NO₃)₃・5H₂O、La(NO₃)₃・6H₂Oの硝酸塩（関東化学株式会社製、Bi(NO₃)₃・5H₂Oは純度99.5%以上、La(NO₃)₃・6H₂Oは純度99.99%以上）を用いた。クエン酸のカルボキシル基と金属イオンが錯形成するときBi, Sr, La, Cuおよびクエン酸の価数をそれぞれ+3価, +2価, +3価, +2価, -3価であると仮定し、金属イオンのモル比がBi : Sr : La : Cu = 2.1 : 1.9-x : x : 1 (0 ≤ x ≤ 1) となるように、精密に秤量した。そして、Cu, Sr, Laの順にクエン酸とエチレングリコールの透明な混合溶液に溶解させた。このとき、エチレングリコールは金属150 mmol当たり約200 ml用いた。さらに別の容器でエチレングリコールに溶かしたBi(NO₃)₃・5H₂Oを加えた後、完全に溶解させ、加熱攪拌し、茶褐色のポリエステル樹脂を得た。これを450℃に設定したマントルヒーターで加熱分解させ、前駆体粉末を得た。この前駆体粉末に対し、800℃で6時間仮焼し、粉碎混合後、830℃で12時間焼成した。さらに一軸加圧でペレットに成型し、

850℃で24時間の焼成を行った。このとき、すべて大気中で焼成した。

生成相の同定には、マックサイエンス社製MXP³VA X線粉末回折装置を用いた。格子定数の算出には、Siを内部標準として加え、観測されたピークを用い最小自乗法により求めた。

2.2 複素帯磁率法¹³⁾

超伝導転移温度(T_c)は、Hartshorn bridgeを用いた複素帯磁率法¹³⁾により測定した。この複素帯磁率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実数部 χ' は試料の磁気遮蔽効果に対応し、虚数部の χ'' は試料中におけるエネルギー損失に対応している。試料内に温度勾配が生じることを避け、測定結果の再現性を保証するために試料の温度は室温から0.3 K/minの割合でゆっくり低下させた。印加磁場振幅は100 mOe、周波数は132 Hzを用いた。

2.3 ラマン散乱

ラマンスペクトルの測定は、Jobin-Yvon/愛宕物産社製T64000ラマンシステムにより行った。励起波長として、Ar⁺レーザーの514.5 nm線を使用し、試料でのビーム径を100 μm程度に集光し、散乱光を後方散乱配置により測定した。試料の損傷を避ける為、入射光のレーザー出力は試料上で20 W/cm²以下になるようにした。散乱光はJobin-Yvon/愛宕物産社製T64000トリプルスペクトロメーターを用いて分光し、液体窒素で冷却したCCD(charge coupled device)検出器を用いて検出した。露光時間は1200-1800秒、波数分解能は4 cm⁻¹以下である。

3 結果及び考察

錯体重合法により作製したBi_{2.1}Sr_{1.9-x}La_xCuO_{6+d} (x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0)の多結晶体に対してX線粉末回折を行った。それぞれのX線粉末回折図形をFig. 1に示す。X線粉末回折パターン上の指数は、空間群R_h/mmmに属する正方晶の単位格子を持つと仮定した場合に付けられるものである。尚、指数付けが行われていないピークは、変調構造の為に生じたものであり、観測されたピークの同定には、Ikedaら¹⁴⁾及びIdemotoら⁹⁾のX線粉末回折図形を参照した。その結果、Bi2201の合成時にしばしば混在が認められた不純物 (Bi₁₇Sr₁₆Cu₂O₉, CuO, Bi₂Sr₃Cu₂O₉など) はいずれの組成でも検出されなかった。わずかに3回の焼成により、単相である試料を合成することに成功した。

Fig. 1 X-ray powder-diffraction patterns, using Cu K α radiation, $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) polycrystalline samples prepared by the polymerized complex method.

Fig. 2 Real (χ') and imaginary (χ'') components of χ vs temperature for a polycrystalline sample of $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.7}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+d}$. The amplitude of the applied field (h_0) is 100 mOe and the frequency (f) is 132 Hz.

Fig. 2に $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.7}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+d}$ の複素帯磁率測定の結果を示す。 $T_c(\text{onset})$ は χ' のゼロ点からのずれより精密に決定した。また、 χ'' が転移幅に対応した温度領域で単一ピークを形成していることから、超伝導的な不純物を含まない単相であることがわかった。

Fig. 3 Variation of the superconducting onset transition temperature ($T_c(\text{onset})$) of $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ as a function of La content, x . For comparison, the reported data of ref.3 are also plotted in the same figure.

次に、La置換量の増加に伴う T_c の変化をFig.3に示す。 $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ ($x=0-1$)のLa置換量の増加に伴う T_c の変化は、Maedaら³⁾による結果とほぼ一致し、La置換量の増加に伴いベル型の曲線を描くように変化した。本研究では、 $x=0.3$ の組成のときに最も高い $T_c = 16.6$ Kを示した。また、 $0.0 < x < 0.5$ の範囲で超伝導転移が観測され、 $x > 0.6$ の組成では液体ヘリウム温度(4.2 K)以上において超伝導を示さなかった。この T_c の変化は、最高の T_c を示す時の最適なホール密度以上にある状態(オーバードープ状態)から、それ以下の状態(アンダードープ状態)まで変化する CuO_2 面のホール密度の減少を反映した変化である。そこで、ホール密度の変化に伴う T_c の変化の関係について考察を深めるため、ホール密度の変化に伴う電子状態の変化及び構造上の変化に敏感であるラマン散乱測定を実施した。

$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+d}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$)のラマンスペクトルをFig.4に示す。ラマンモードの帰属には、Kakihanaら¹⁵⁾により提案されたラマンモードの帰属を用いた。 $x=0$ において 460cm^{-1} 、 630cm^{-1} 付近に観測されたモードは、それぞれ Bi-O 層の酸素に関するモード(O_B)、頂点酸素に関するモード(O_S)に帰属されている。

次に、La置換量の増加に伴うラマンスペクトルの変化について考察する。顕著な変化は、 630cm^{-1} 近傍に現れる O_S モードで観測され、La置換量の増加に伴い単調に約 20cm^{-1} 低波数側にシフトを示した。

Fig.4 Raman spectra of $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6.4d}$ ($x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) polycrystalline samples using a conventional macro Raman configuration.

Fig.5 The frequency of the apex oxygen O_{Sr} Raman mode and the c lattice parameter as a function of La content x in $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6.4d}$.

ここで、格子の圧縮や拡大により引き起こされる

フォノン周波数の変化を近似的に求めることのできるグリュネイゼン近似(Grüneisen approximation)を考える^{16,17)}.

$$\gamma = -(1/3) [d(\ln \nu)/d(\ln c)] \quad (1)$$

式(1)において γ は Grüneisen パラメーター、 ν は周波数、 c は c 軸長を示している。La 置換量の増加に伴う構造上の変化では、 Sr^{2+} (1.26 Å) と La^{3+} (1.16 Å) のイオン半径の違いから、単調に c 軸長が減少することを確認した(Fig.5)。式(1)によれば、La 置換量の増加に伴う c 軸長の減少に起因した格子圧縮の効果による O_{Sr} モードの変化は、高波数側にシフトするはずである。しかし、観測された O_{Sr} モードは低波数側にシフトしており、全く逆の変化をしていることから、単純な格子圧縮の効果から説明することはできない。

そこで、フォノン周波数が結合距離に反比例する¹⁸⁾ことに着目すると、既往の研究では、ヨードメトリーによる測定の結果 Bi, Cu の価数が $x=0.0$ の時 $\text{Bi}^{3.09}/\text{Cu}^{2.06}$ から $x=0.8$ の時 $\text{Bi}^{3.06}/\text{Cu}^{1.92}$ まで減少すること⁹⁾、及び Bi- O_{Sr} -Cu の結合距離が $x=0.0$ の時 4.55 Å から $x=0.3$ の時 4.68 Å まで拡大することが報告されていることから^{8,19)}、次のように考えられる。すなわち、系全体の電気的中性条件を考慮すると、2 価の Sr サイトに 3 価の La が置換することにより、Bi, Cu の価数が減少し、Bi- O_{Sr} -Cu の結合力が低下する。そして、Bi- O_{Sr} -Cu の結合距離が拡大することに起因して、La 置換量の増加に伴い頂点酸素(O_{Sr})モードが低波数側にシフトしたと解釈することができ。このことは、 $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6.4d}$ の CuO_2 面のホール密度の減少に伴う超伝導転移温度(T_c)の変化の要因の一つとして電荷移動効果が関与していることを示唆していると考えられる。

4 まとめ

錯体重合法を用いて $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6.4d}$ の前駆体を合成し、従来の固相法に比べ短い焼成時間で、ほぼ単相である試料を作製することに成功した。また、複素帯磁率測定により精密に決定された $T_c(\text{onset})$ は、 $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換量の増加に伴い、ベル型の曲線に沿って変化した。この時、 $x=0.3$ で $T_{c,\text{max}}=16.6$ K を示した。また、 $0.0 < x < 0.5$ の範囲で超伝導転移を示したが、 $x > 0.6$ の組成では超伝導を示さ

なかった。さらに、ラマン散乱測定では、 630 cm^{-1} 近傍の O_g モードにおいて、 $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ 置換量の増加に伴い約 20 cm^{-1} の低波数側へのシフトが観測された。これらの変化は、 $\text{Sr}^{2+}/\text{La}^{3+}$ のイオン半径の違いによる単純な格子圧縮の効果では説明できず、Bi, Cu の価数が減少すること起因した変化であると解釈することができる。すなわち、観測されたラマンスペクトルの変化は、 CuO_2 面のホール密度の減少を反映しており、 T_c の変化とも密接に関係していると考えられる。

謝辞

本研究は、文部省科学研究費補助金 (No.08455012 及び No.4482) の援助を受けて実施したものである。

文献

- 1) See, e.g., M.S. Shafer, T. Penney and B.L. Olson: Phys. Rev., **B36** (1987) 4047.
- 2) See, e.g., Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzari: Phys. Rev., **B38** (1988) 7156.
- 3) A. Maeda, M. Hase, I. Takeda, K. Noda, S. Takebayashi and K. Uchinokura: Phys. Rev., **B41** (1990) 10.
- 4) Y. Idemoto, H. Tokunaga and K. Fueki: Physica., **C231** (1994) 37.
- 5) C.V. Narashimha Rao, H.J. Trodahl and J.L. Tallon: Physica., **C225** (1994) 45.
- 6) B.C. Sales and B.C. Chakoumakos: Phys. Rev., **B43** (1991) 16.
- 7) A.J. Smits, W.J. Elion, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Jongh and W.A. Groen: Physica, **C199** (1992) 276.
- 8) N.R. Khasanova and E.V. Antipov: Physica., **C246** (1995) 241.
- 9) Y. Idemoto, S. Kobayashi and K. Fueki: Physica., **C229** (1994) 47.
- 10) 垣花真人, 安彦毅哉, 杉谷嘉則, 長田実, 八島正知, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 安岡宏: 粉体および粉末冶金, **42** (1995) 735.
- 11) 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘, 間崎啓匡, 安岡宏: 粉体および粉末冶金, **40** (1993) 137.
- 12) M. Kakihana: J. Sol-Gel Sci. Tech., **6** (1996) 7.
- 13) T. Ishida and H. Mazaki: Phys. Rev., **B20** (1979) 131.
- 14) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano: Physica., **C159** (1989) 93.
- 15) M. Kakihana, M. Osada, M. Käll, L. Börjesson, H. Mazaki, H. Yasuoka, M. Yashima and M. Yoshimura: Phys. Rev., **B53** (1996) 11797.
- 16) C. Tomsen, R. Lin, M. Bauer, A. Wittlin, L. Genzel, M. Cardona, E. Schonherr, W. Bauhofer and W. König: Solid State Commun., **65** (1988) 55.
- 17) H.J. Trodahl, R.G. Buckley and C.K. Subramanian: Phys. Rev., **B47** (1993) 47.
- 18) See, e.g., 藤森宏高, 垣花真人, 八島正知, 間崎啓匡, 安岡宏, 吉村昌弘: 粉体および粉末冶金, **42** (1995) 792.
- 19) C.C. Trardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry and A.W. Sleight: Phys. Rev., **B38** (1988) 225.