研 究

アモルファス金属錯体法を用いた $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ の合成と
キャラクタリゼーション佐藤 泰史^{☆1}, 吉岡恒太郎^{☆1}, Valery Petrykin^{☆1}, 長田 実^{☆1}, 垣花 真人^{☆1}, 田中 仁人^{☆2},
山口 愛^{☆2}, 勝又 隆玄^{☆2}, 安岡 宏^{☆2}^{☆1}東京工業大学応用セラミックス研究所, 〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259.^{☆2}防衛大学校応用物理学科, 〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20.Synthesis and Characterization of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ Tetragonal Superconductor
by an Aqueous Solution Technique Using Citric AcidYasushi Sato^{☆1}, Kohtaro Yoshioka^{☆1}, Minoru Osada^{☆1}, Valery Petrykin^{☆1}, Masato Kakihana^{☆1},
Yoshito Tanaka^{☆2}, Ai Yamaguchi^{☆2}, Takahiro Katsumata^{☆2} and Hiroshi Yasuoka^{☆2}^{☆1}Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda Midori-ku, Yokohama 226-8503.^{☆2}Department of Applied Physics, The National Defense Academy, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239-8686.

Received August 6, 2001

SYNOPSIS

Polycrystalline samples of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ tetragonal superconductor for Ca content (x) from 0.0 to 0.6 were synthesized by a simple aqueous solution technique using citric acid. The combined results of X-ray diffraction and Raman scattering analysis indicated that the polycrystalline samples for the entire Ca content (x) were of single-phase character. The T_c onset values for (x) from 0.0 to 0.6, determined precisely from the complex magnetic susceptibility measurements, increased from 45.0 K for x=0.0 to 78.7 K for x=0.4, remained almost constant at 80 K between x=0.5 and x=0.6. It was also found that sintering condition affected rather dramatically superconducting properties in this system.

KEY WORDS

cuprate superconductor, Raman scattering, amorphous citric acid method, gel, carrier concentration, doping, sintering condition

1 緒 言

90 K級 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は P 型超伝導体であり, 2 種類の Cu サイト (CuO_2 面と Cu 鎖サイト) と Y^{3+} や La^{3+} といった希土類が主に占める希土類サイト, そして Ba^{2+} が主に占める Ba サイトからの構造をとる. この物質の超伝導特性については, Cu 鎖部分の酸素量に応じて CuO_2 面上へのホールキャリアが変化する事が知られており, 酸素量 (δ) が 7 の場合, 超伝導転移温度 (T_c) は 90 K であるのに対し, δ が減少するに従い T_c は低下して行き, δ が約 6.4 付近で非超伝導体となる¹⁾. このように酸素量の変化による CuO_2 面へのキャリアの導入に関する研究はこれまで数多く報告されているが, 酸素量を正確に制御するためのアニール条件や酸素量の決定方法に多くのテクニックを必要とする²⁾. これに対して, この系では金属元素を異なる原子価のもので置換する事でホール量を変化させる事も可能である. 例えば, Y^{3+} をイオン半径の近い Ca^{2+} で置換した場合, 電荷補償によりホールを生みだし, 結果的に CuO_2 面中の

キャリア濃度を増加させる³⁾. 逆に Ba^{2+} を La^{3+} で置換した場合には, 電荷補償により電子が生じ, キャリア濃度を減少させる⁴⁾. このように試料作製の段階で酸素を均一に試料へ導入できれば, カチオン置換のみで系のホールキャリアを制御する事が可能になり, 酸素量制御による方法より正確かつ容易な方法だといえる.

$(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (CLBCO) は YBCO 系酸化物超伝導体の類似物質であり, Ca^{2+} が Y サイト単独に, La^{3+} が Y および La サイトそれぞれに置換する正方晶酸化物超伝導体である^{5,6)}. 既往の固相法による研究では, $\text{Ca}(x)=0.5$ まで単相試料の作製が可能であるとされており, T_c は $\text{Ca}=0.0\sim0.5$ の間で $40\sim80$ K まで上昇する⁷⁾. つまり, この系は, 希土類サイトに Ca^{2+} と La^{3+} が同時に占有する事で電荷補償によりホールを生成させる事ができるため, カチオンの仕込み組成による CuO_2 面中のホール濃度の調整が可能になる.

本研究では, この系におけるカチオンドーピングと CuO_2 面

上のキャリア濃度との相関を調査するための前段階として、この系の高純度試料の作製方法について検討を行った。作製方法には、均一な多元系複合酸化物の合成方法として知られるアモルファス金属錯体法^{7a)}を用いて、Caドーパ量(x)が0.0~0.6までの均一な試料の合成を試みた。そして、作製した試料について、従来のXRDに加え、超伝導体中の不純物を検出するのに優れた能力を持つラマン分光法⁹⁾と超伝導転移温度(T_c)の決定以外にも目的外の超伝導物質の検出に対しても有効な交流複素帯磁率法¹⁰⁾を用いて試料の均一性を確認した。また、試料純度に対して焼成条件が及ぼす影響についても調査した。

2 試料及び実験方法

La_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , $\text{CuCO}_3\text{-Cu(OH)}_2$ を出発原料とし、それらを目的組成に応じて秤量した後、120°Cのホットプレート上で加熱したクエン酸水溶液(300ml ビーカを使用)に溶解させた。この時の水溶液の組成比は、[金属:クエン酸:水]=[1:7:40]である。原料粉末を完全に溶解させた後、ホットプレート温度を150°Cまで上げ、液量が約100ml以下になるまで保持した。その後200°Cまで上げ、ゲル化させた後、マントルヒーターにより約450°Cで加熱し灰化させた。得られた灰化した試料は粉碎し、さらに電気炉により600°Cで12時間焼成し非晶質前駆体とした。続いて、この前駆体をアルミナボートにのせ、空气中900°Cで10時間仮焼成を行った。試料粉末はペレット状に成型した。その後、酸素雰囲気中910~950°Cで24時間本焼成し、続けて1°C/minの速度で400°Cまで降温させた後、その状態で24時間アニーリングを行った。得られた試料の生成相の同定には、マックスサイエンス社製

MXP^{3VA}粉末X線回折装置を用いた。さらにラマンスペクトルの測定については、Jobin-Yvon/愛宕物産社製T64000ラマンシステムを使用した。試料の超伝導特性の評価と試料中の超伝導的な不純物の検出に対しては、Hartshornブリッジ¹⁰⁾を用いた交流複素帯磁率測定装置を用いて行った。

3 実験結果及び考察

アモルファス金属錯体法により合成した $x=0.0\sim0.6$ までの $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ の粉末X線回折パターンをFig.1に示す。Ca=0.0において、極微量の BaCuO_2 不純物と考えられるピークがステップスキャンにより観測されているものの、これ以外の試料においては Ca_2CuO_3 や BaCuO_2 といった不純物の存在⁹⁾は観察されず、正方晶の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と同じXRDプロファイルであった。格子定数はCa量の増加に応じて減少しており、特にc軸長ではほぼ直線的に変化した。これは、イオン半径の小さい Ca^{2+} が希土類サイトへ選択的に置換した結果と考えられる。さらに微量の不純物の存在を確認するため、 $\text{Ca}(x)=0.0\sim0.6$ 試料粉末のマクロラマンスペクトル測定を行った。一般にラマン分光法では、金属的伝導を持つ物質より、半導体的あるいは絶縁体的な物質の振動モードを検出し易い⁹⁾。そのため、今回予想されるような絶縁体不純物を検出に対しては、非常に有効な方法であるといえる。Fig.2に各組成のラマンスペクトルを示す。Ca(x)=0.1~0.6の試料のラマンスペクトルについては不純物として予想される Ca_2CuO_3 に起因したピークやシフトは観察されず、これらの試料が単相であると判断する事できる。以上の事より、アモルファス金属錯体法を用いた本研究では、Caの固溶限を従来の $x=0.5$ から0.6付近まで拡大する事に成功したと考えられる。一般に幅広い固溶域を実現するには、構成する金属イオ

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ polycrystalline samples with $x=0.0\sim0.6$ prepared by amorphous citrate method.

Fig.2 Raman spectra of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ polycrystalline samples with $x=0.0\sim0.6$ prepared by amorphous citrate method.

ンの混合状態を高める必要がある。通常の金属イオンの拡散を利用した固相反応法の場合では、高温(1000°C以上)での焼成を必要とするが、YBCO系のような酸化物超伝導体では固溶体を形成するより先に溶融分解を起こしてしまい、単相試料を得る事が非常に困難である。これに対して、アモルファス金属錯体法で合成した試料は、すでに前駆体の時点で高い金属イオンの混合状態が達成されている事が期待される。そのため、本来YBCO系の適切な焼成温度とされる900°C付近においても、従来の固相法であるならば実現不可能であった組成の固溶体の合成が可能になったものと考えられる。

$\text{Ca}=0.0$ については、XRD結果に反し、約 640 cm^{-1} 付近に BaCuO_2 のモードが明瞭に現れている^{8,11,12}。過去のLa123系固溶体の研究によると、Ba量の多い組成については、高酸素雰囲気中で作製した場合、Baサイトに La^{3+} を多く含んだLa123系固溶体と BaCuO_2 の混相になる¹³。本研究はすべての組成について酸素雰囲気中で焼成したため、Ba量の多い $\text{Ca}=0.0$ では、上記のような事態が生じたものと推測できる。そのため、空気中で本焼成を行った後、窒素雰囲気中で600°C、15時間アニーリングし、さらに酸素雰囲気中で400°C、48時間アニーリングを行った。その結果、この試料については、 BaCuO_2 フリーの単相試料である事が確認できた (Fig.3)。

ところでFig.2に示す各組成のラマンスペクトルでは、Ca量の増加に伴いCu鎖-頂点酸素($\text{Cu}(1)-\text{O}(4)$)の結合に起因する 535 cm^{-1} のモードの相対強度が減少するのに対し、 565 cm^{-1} 付近に新しいモードの相対強度の増加が確認できる¹³。このモードは、Baサイトに置換した La^{3+} が頂点酸素 $\text{O}(4)$ を変位させた事により出現した別の頂点酸素モードと帰属できる^{13,14}。

Fig.3 Raman spectra of $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ polycrystalline samples with $x=0.0$ polycrystalline samples, where (A) was sintered and annealed under oxygen atmosphere, (B) was sintered under air, and then annealed under nitrogen and oxygen atmosphere. The trace of BaCuO_2 appears in (A).

CLBCO系では、Ca/Ba比率の変化により組成を変化させるため、La量は全組成域でも一定量であるため、 Ca^{2+} が希土類サイトに選択的に置換した場合、 La^{3+} は Ca^{2+} 量と同じ量だけBaサイトに置換する事になる。このため、 565 cm^{-1} 付近に現れる新しいモードの強度は、結果的としてBaサイト中の La^{3+} 濃度を表している¹³。

複素帯磁率測定では、超伝導転移温度(T_c)を決定する他に、超伝導試料の均一性を見る事も可能である。例としてFig.4に焼成条件の異なる $\text{Ca}=0.4$ の複素帯磁率測定結果を示す。ここで実数部 χ'_1 はMeissner効果および超伝導電流による磁気遮蔽効果を表し、虚数部 χ''_1 は、ヒステリシス損失を表している¹⁰。仮に試料中に複数の超伝導相が存在した場合、 χ'_1 曲線はそれに対応し複数の転移曲線が重なり合ったものになり、 χ''_1 曲線上にも複数のピークが出現する。950°C、8時間で本焼成した試料の χ'_1 は不連続な転移を示し、 χ''_1 曲線は大きく分けて2つのピークが現れている。この事はこの試料中には2種類の超伝導相の存在を意味している¹⁰。これに対し、910°C、8時間で焼成した試料の χ'_1 曲線は非常にシャープな転移を示しており、完全反強磁性への転移温度幅(ΔT_c (10~90%))は2K以内であった。また χ''_1 曲線は1本の鋭いピークのみ現れていた。つまりこの結果は、910°Cで焼成した試料が超伝導的に単相試料である事を示している。

試料中に2種類以上の超伝導体が含まれる理由として、次の事が考えられる。Fig.5にFig.4の試料のラマンスペクトルを示すが、ここで950°C、8時間で焼成した試料には約 610 cm^{-1} 付近にピークが現れている。このピークは、Cu鎖-酸素に起因したモードであり、Cu鎖周りの酸素に欠陥が生じる際に現れる事が知られており^{11,12,15}、この状態での T_c は本来の値よりも低下する。950°Cで焼成した試料では、比較的高い焼成温度により結晶粒が大きく成長し(光学顕微鏡での観察によると $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度であった)、その結果、試料への酸素の均一な拡

Fig.4 Real and imaginary components of the complex magnetic susceptibility χ'_1 and χ''_1 versus temperature T for $(\text{Ca}_{0.40}\text{La}_{0.6})(\text{Ba}_{1.35}\text{La}_{0.65})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ polycrystalline samples sintered at 910 and 950°C, where $\mu_0 H_{AC} = 0.01\text{ mT}$ and $f = 132\text{ Hz}$. Data are normalized by mass.

Fig.5 Raman spectra of $(\text{Ca}_{0.40}\text{La}_{0.6})(\text{Ba}_{1.35}\text{La}_{0.65})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ polycrystalline samples sintered at 910 and 950°C.

散が起こりづらくなった事が予想できる。そのため、試料中にCu鎖周りの酸素不均一を生じた領域が出現し、この領域が本来の低い T_c を持つ超伝導相として振る舞う事が理由として考えられる。これに対して、910°C、8時間の試料は、結晶粒は約1 μm 程度と比較的小さい粒から構成されており、そのスペクトルにはCu鎖の酸素欠陥に起因するモードは見られなかった。よって、910°Cで焼成した試料については、Cu鎖周りの酸素はある程度均一に分布しており、超伝導相として振る舞うような酸素不均一な領域は存在しないと考えられる。このように適切な焼成条件を選ぶ事により、Cu鎖周りの酸素の不均一を防止し、超伝導的にも単相化できる事が明らかになった。

Ca=0.0~0.6までの超伝導転移温度(T_c)をFig.6に示す。 T_c 値は、Ca量(x)が0.0~0.4まで増加するに従い45.0Kから78.7Kまで上昇し、x=0.5~0.6において約80K一定であった。 $\text{Ca}^{2+}/\text{La}^{3+}$ の置換により生成したホールが、超伝導体の舞台となる CuO_2 面に注入された結果と考えられる。また、ここで得られた T_c 値は、既往の研究⁹⁾のものより向上しており、試料の均一性が向上した事に起因するものと考えられる。

4 ま と め

本研究では前駆体合成法としてアモルファス金属錯体法を用い、さらに適切な焼成条件を選択し、 $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ 系酸化物超伝導体の合成を試みた。その結果、得られた超伝導体試料は、XRDおよびラマン分光法、複素帯磁率法より、高純度単相試料である事が確認された。さらに既往の研究と比べCa置換量をx=0.6まで拡張する事に成功した。また、超伝導転移温度(T_c)はCa置換量の増加と共に増加し、x=0.5~0.6で最高点(80K)に達した。今後、さらにCa固

Fig.6 Dependence of T_c vs. Ca content (x) in $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ polycrystalline samples from x=0.0 to x=0.6 made by amorphous citrate method.

溶限の拡張を検討し、より綿密なCa置換量と CuO_2 面中のキャリア量との相関関係を明らかにしたいと考えている。

謝 辞

本研究は、文部科学省の科学研究費補助金(13450264)の援助を受けて行われました。

文 献

- 1) R.J.Cava, A.W.Hewat, E.A.Hewat, B.Batlogg, M.Marezio, K.m.Rabe, J.J.Krajewski, W.F.Peck, Jr. and L.W.Rupp, Jr.: "Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ ", Physica C, 165(1990)419-433.
- 2) R.J.Cava, B.Batlogg, C.H.Chen, E.A.Ramirez, S.M.Zahurak and D.Werder: "Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ($0.3 < \delta < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains", Phys. Rev. B, 36(1987)5719-5722.
- 3) K.Yoshimura, T.Kiyama and K.Kosuge: "Superconducting properties of the $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ system", (Proceeding of ISS1994) Advances in Superconductivity VII, 377.
- 4) R.J.Cava, B.Batlogg, R.M.Fleming, S.A.Sunshine and E.A.Ramirez: " $\text{Ba}_{2-x}\text{La}_x\text{YCu}_3\text{O}_{7+\delta}$ perovskite compounds: Crystal chemistry", Phys. Rev. B, 37(1988)5912-5915.
- 5) D.Goldschmidt, G.M.Reisner, Y.Direktovitch, A.Kinzhnik, E.Gartstein, G.Kimmel and Y.Eckstein: "Tetragonal superconducting family $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_y$: "The effect of cosubstitution on the transition temperature", Phys. Rev. B, 48(1993)532-542.

- 6) D.Goldschmidt, A.Kinzchnik, Y.Direktovitch, G.M.Reisner and Y.Eckstein: "Variation of T_c and resistivity in charge-compensated $(\text{Ca}_x\text{La}_{1-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_y$ ", Phys. Rev. B, 49(1994)15928-15935.
- 7) M.Kakihana: "Sol-Gel preparation of high temperature superconducting oxide", J. Sol-Gel Sci. Technol., 6(1996)7-55.
- 8) M.Kakihana, S.Kato, V.Petrykin, J.Backstrom, L.Börjesson and M.Osada: "A simple and reproducible way to synthesize $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ under 1 atm oxygen by amorphous citrate method", Physica C, 321(1999)74-80.
- 9) 垣花真人, 八島正知, 吉村昌弘: "ものづくりとスペクトロスコーピー, 第5講 酸化物超伝導体をつくるー化学合成とラマン散乱", 分光研究, 43(1994)320-336.
- 10) 間崎啓匡: "複素帯磁率による超伝導体の研究", 粉体粉末冶金, 44(1988)811-816.
- 11) H.J.Rosen, R.M.Macfarlane, E.M.Engler, V.Y.Lee and R.D.Jacowitz: "Systematic Raman study of effects of rare-earth substitution on the lattice modes of high- T_c superconductors", Phys. Rev. B, 38(1988)2460-2465.
- 12) M.Kakihana, L.Börjesson, S.Eriksson, P.Svedlindh and P.Norling: "Raman spectra, superconductivity, and structure of Co-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ", Phys. Rev. B, 40(1989)6787-6796.
- 13) K.Yoshioka, Y.Sato, V.Petrykin, M.Kakihana, Y.Tanaka, A.Yamaguchi and H.Yasuoka: unpublished.
- 14) N.Yoshida, R.Nishitani, Y.Sasaki and Y.Nishina: "Systematic Raman scattering study on substitutional effects in solid solution systems of $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$ and La)", Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989)1757-1759.
- 15) M.Kakihana, S.Eriksson, L.Börjesson, L.G.Johansson, C.Ström and M.Käll: "Charge-transfer and compression effects of isomorphous substitutions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", Phys. Rev. B, 47(1993)5359-5365.