

# Bi-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスの 超伝導特性に及ぼす Li 添加効果

阿 武 俊 彦\*・小 柳 剛\*\*・大 島 洋 一\*\*\*  
藤 井 隆 満\*\*\*\*・平 井 英 利\*\*\*・松 原 覚 衛\*\*  
藤 井 一 宏\*・大 門 宏\*

## Effect of Li Addition on Superconductivity in Bi-Sr-Ca-Cu-O System

Toshihiko ANNO\*, Tsuyoshi KOYANAGI\*\*, Youichi OHSHIMA\*\*\*  
Takamitsu FUJII\*\*\*\*, Hidetoshi HIRAI\*\*\*, Kakuei MATSUBARA\*\*  
Kazuhiro FUJII\* and Hiroshi DAIMON\*

### Abstract

The effects of Li addition for the Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics on their superconductivities have been investigated. Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting ceramics with 2212 phase were successfully obtained at low temperatures below 800°C by addition of LiF and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> which acted as a flux. The obtained ceramics exhibited the superconducting transition with the T<sub>c</sub> onset of 93K and the T<sub>c</sub> end of 85K, which was detected by the electrical resistivity and magnetic susceptibility measurements. This high transition temperature, as compared with T<sub>c</sub>=75K of Bi-Sr-Ca-Cu-O system with 2212 phase, was related to an increase of *c*-axis lattice constant by containing Li ions.

### 1. はじめに

1986年の初め, Bedonorz と Müller により超伝導転移温度 T<sub>c</sub>=30K をもつ La-Ba-Cu-O 系酸化物超伝導体が発見された<sup>1)</sup>. この超伝導体は従来の金属系と異なる酸化物であり, しかもそれまでの金属系超伝導体 Nb<sub>3</sub>Ge で記録された最高の23K を超える超伝導転移温度をもつ. それ以来, この新しい超伝導酸化物の研究は, 基礎物性, 応用の両面で精力的に進められた. 1987年には Y-Ba-Cu-O 系酸化物超伝導体の転移温度が液体窒素温度を超えることが報告されて以来<sup>2)</sup>, 実用化研究にも拍車がかかり, 内外で激しい開発競争が展開され

た. また, 1988年に前田らによって発見された希土類を含まない Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導体は超伝導転移温度が110K であり<sup>3)</sup>, T<sub>c</sub>=124K の Tl-Ba-Ca-Cu-O 系<sup>4)</sup>とともに100K を超える超伝導体である. しかし, この Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体は, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> (2201) 相, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (2212) 相, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (2223) 相の3つの相が存在し, それぞれ超伝導転移温度 T<sub>c</sub>が20K, 75K, 110K をもつ<sup>3)</sup>. これらの相のうち, T<sub>c</sub>=110K の2223相のみを得ることは困難であり, 熱力学的により安定な T<sub>c</sub>=75K の2212相が容易に生成する. これに関しては, Pb を添加することにより, 安定に生成することが可能となったが, 同時に Pb の添加の有無による超伝導の機構の違いに関する議論が行われている<sup>5)</sup>.

このように, 液体窒素温度を超える超伝導体がこの3年間でいくつか報告されているが, その機構については依然はっきりとしない. しかし, 超伝導体の設計に関する法則性が見出されるようになった. これを挙

\*宇部興産(株)

\*\*電子工学科

\*\*\*学部電子工学科

\*\*\*\*大学院電子工学専攻

げると<sup>6),7)</sup>,

1. 1～3 価の価数を取り得る銅が含まれている。
2. 銅と酸素の結合面の酸素から電子を取り去る、または銅へ電子を供給することにより生じた正孔または電子が Cu イオンとスピン交換相互作用を起こしながら運動している。
3. イオン性の高い希土類またはアルカリ土類元素と酸素の結合層と、共有結合性をもつ銅と酸素の結合層の 2 次元構造となったペロブスカイト構造を形成している。
4. 酸化物超伝導体は常伝導状態の電気抵抗が半導体と金属の中間に位置して、酸素欠陥やイオン種の置換など化学構造因子の変化で作りだされる金属-絶縁体相転移の境界領域で超伝導状態が出現している。

このように同じ物質においても、わずかな構造の違い（格子定数、酸素含有量、価数状態等）が大きく超伝導性に影響しており、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導体についてもこれらを調べることによって、この高温超伝導体の機構の解明、及び今後の高  $T_c$  材料の新しい設計指針を得ることが期待される。

本研究では、イオン半径が小さく、銅のイオン価数を変化させることのできる Li を Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導体に添加し、その超伝導特性に及ぼす効果について研究を行った。また、Ca を Li で置換した場合についても研究を行った。Li が Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物の結晶中に割り込む、または置換することにより、その超伝導特性が変化すれば、この系での超伝導特性の機構を解明する手がかりとなると考えられる。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製方法

原料として純度 99.9% の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  の粉末を用い、Li 源として純度 99.9% の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{LiF}$  を用いた。Fig. 1 に作製方法のフローチャートを示す。これらの原料の混合は、成分の不均一による超伝導特性の劣化を防ぐために、湿式法により混合を行った。また、 $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  はともに水に溶けやすいために Li が流出しないように、脱媒はロータリーエバポレータにより行った。原料混合段階で  $\text{LiF}$  を添加した場合、 $600^\circ\text{C}$  で溶融して、仮焼が困難であったため、 $\text{LiF}$  を除いて混合した原料を  $840^\circ\text{C}$ , 12 時間仮焼、反応させた粉末に  $\text{LiF}$  を混合して焼成を行った。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  については、秤量段階で全原料を混合する方法によって作製した。仮焼は横置き管状炉タイプの電気炉を用い、アルミナ

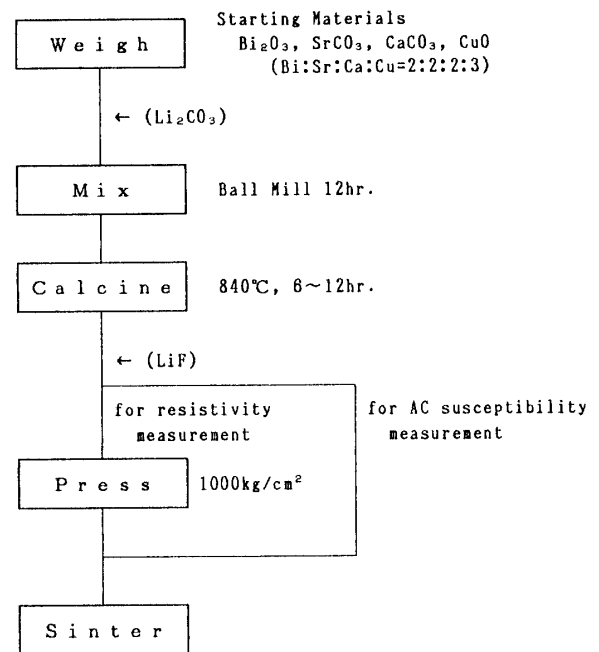


Fig. 1 Flow sheet for typical process of Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics.

るつぼ中に原料粉 50 g を入れて行った。磁化率の測定用には、仮焼した粉末を焼成した粉末を用い、抵抗測定用には  $20\text{mm}\phi \times 1 \sim 2\text{mm}$  に成形を行ったペレット (2 g) を用いた。

### 2.2 試料の測定方法

作製した試料の結晶性及び生成した相は X 線回折測定により同定し、表面、結晶の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた。

元素分析は誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP)、及び波長分散型 X 線分析法 (EPMA) を用いた。また、焼成の際の反応を調べるために、熱分析として、示差熱分析 (DTA)、熱重量分析 (TG) を行った。

超伝導性の測定は、磁気的には交流帯磁率の温度変化による測定を行った。また、試料の抵抗の温度特性は、成形体を用いて直流四端子法により調べた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 LiF 添加効果

Li を添加した試料の反応温度を調べるために TG 及び DTA による熱分析を行った。試料は、仕込み組成  $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$  の混合粉 1 mol に対

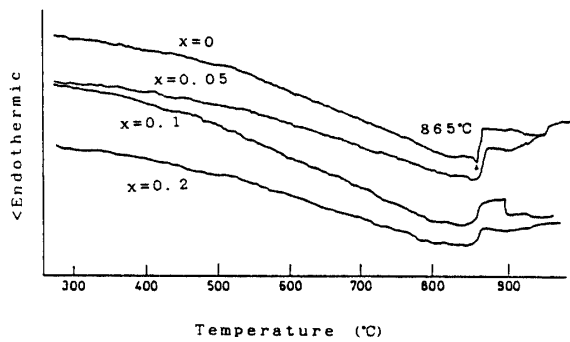
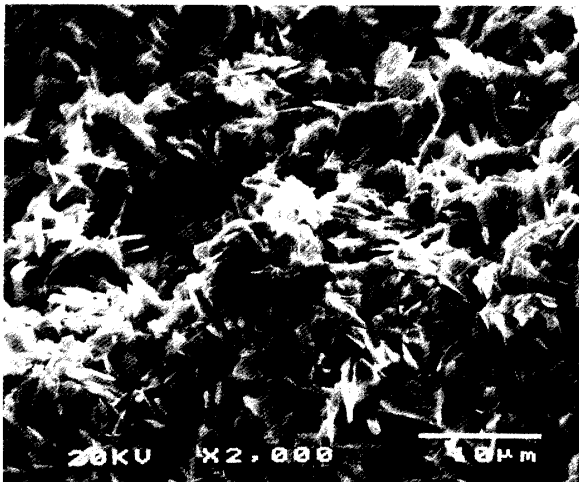


Fig. 2 DTA curves of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + x\text{LiF}$



(a)



(b)

Fig. 3 SEM images for (a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sintered at  $820^\circ\text{C}$  and (b) LiF-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sintered at  $780^\circ\text{C}$  for 12hrs.

し, Li 添加量を  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2\text{mol}$  を添加したものを用いた. Fig. 2 に DTA の結果を示す. LiF を添加しても, それによる明確な吸熱や発熱反応は認められず, また添加しないときに見られた  $865^\circ\text{C}$  でのピークも Li 添加量が増加するにつれて消失して, 低い温度から反応が起こっていると考えられる. しかし, 溶融が終了したと思われる温度は  $875^\circ\text{C}$  で添加量にかかわらずほぼ一定で, 一部溶融または反応を開始する温度が添加量に応じて低下したと考えられる.

Fig. 3 は, LiF を添加した試料としない試料の SEM 像である. 図(a) は Li を添加せず  $820^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成したものであるが, 結晶粒は小さな板状であり平均粒径が  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  であるのに対して, 図(b) に示すように, Li を  $x = 0.4$  添加した場合には,  $780^\circ\text{C}$  でも結晶粒は  $20 \mu\text{m}$  程度まで成長しており, 低温で結晶成長が促進されていることがわかった.

さらに, 成長している相を調べるために TEM 像の観察を行った. Fig. 4 に LiF を添加した試料の TEM 像を示す(図(a)). 比較として LiF を添加しない試料の TEM 像を図(b) に示す. 図(a) より Li 添加により生成する相は,  $c$  軸長が  $30\text{\AA}$  の  $2212$  相と, 図には示されていないが  $c$  軸長が  $24\text{\AA}$  の  $2201$  相とであるが, 他の相が混在して成長するインターグロースは確認されなかった. これに対し, Li を添加しないものは, それぞれ  $c = 24, 30,$  及び  $36\text{\AA}$  の  $2201$  相,  $2212$  相,  $2223$  相の成長が同一粒内で発生して, インターグロースが多く存在している. KCl がフラックスとして有効であることが知られているが<sup>8)</sup>, LiF も Bi-Sr-Ca-Cu-O 系における良好なフラックスとなることがわかった.

LiF の仕込み量に対して試料中に Li がどの程度残存しているかを調べるために, ICP 分析を行った. この結果を Fig. 5 に示す. この結果より, 焼成温度  $850^\circ\text{C}$  では, Li は仕込み量に比例して試料中にほぼ半分程度残存しており, 作製中には Li は大幅に減少していないことがわかった.

焼成した試料の組成分布を調べるために EPMA による組成分析を行った. 分析した試料面の SEM 像を Fig. 6 に示す. この図より暗い領域と明るい領域の 2 つに大きく別れることがわかる. この 2 つの領域に対して EPMA による点分析を行った結果を Table 1 に示す. これより, SEM 像で暗い領域は Bi がほとんど存在しておらず, Sr-Ca-Cu-O 系の酸化物であり, このことから, Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 の仕込み組成に対して, 試料中には  $2212$  相,  $2201$  相と Sr-Ca-Cu-O 相が存在していると考えられる.

さらに EPMA による F の面分析を行った結果を

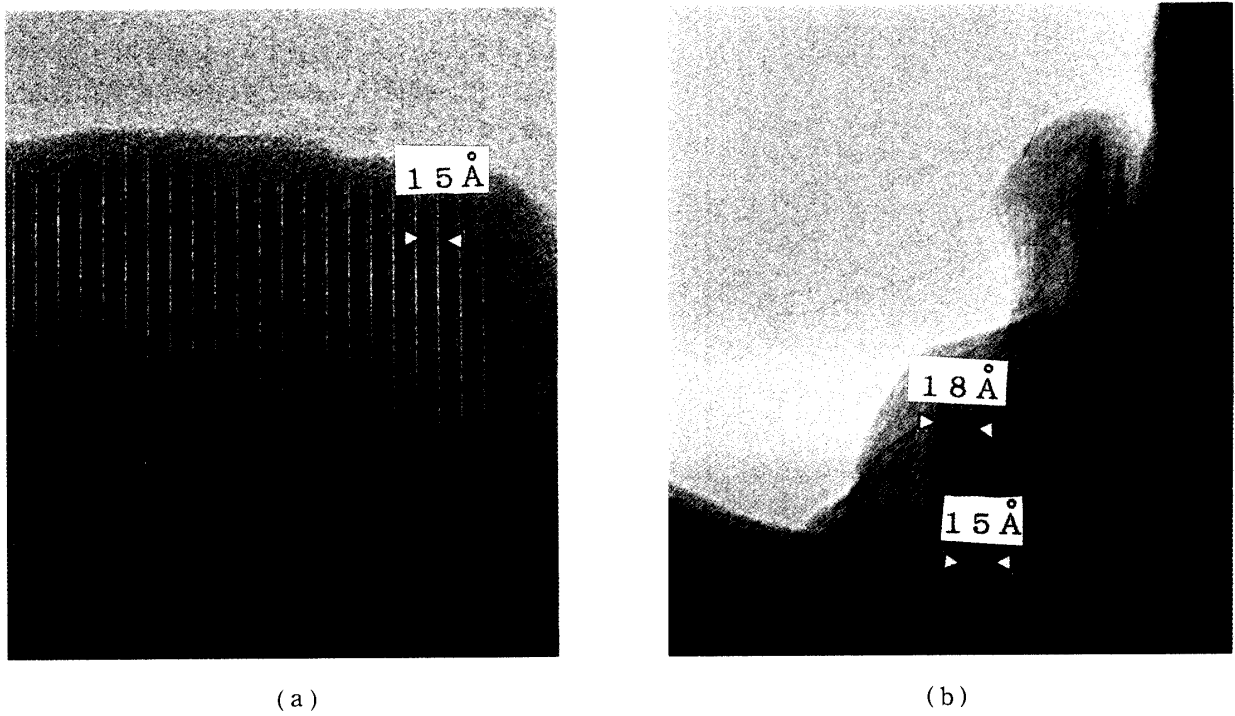


Fig. 4 TEM images for (a) LiF-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  and (b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

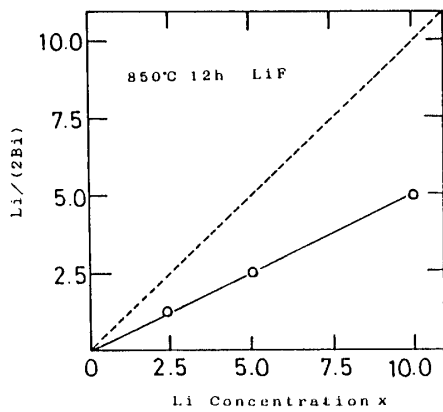


Fig. 5 Li content of ceramics versus composition ratio of LiF added to  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , and  $\text{CuO}$ .

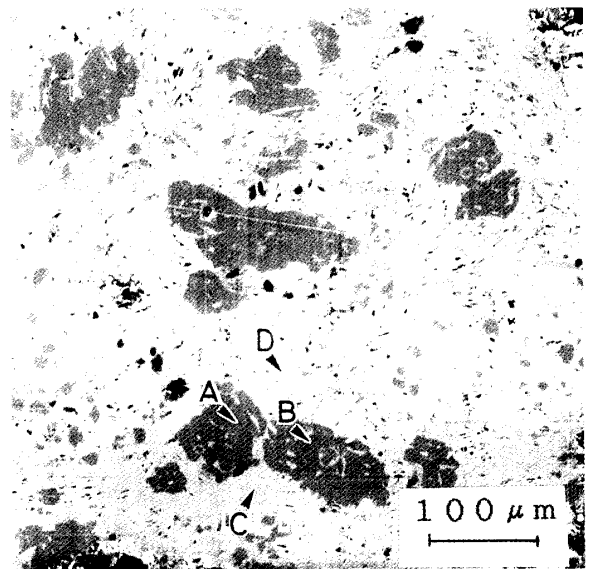


Fig. 6 SEM image of LiF-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . The marks of A, B, C, and D denote the positions where the compositions were measured by EPMA analysis shown in Table 1.

Table 1 List of composition at points shown in Fig. 6 for LiF-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  by EPMA analysis.

POINT	Bi	Sr	Ca	Cu	O	F
A	68	4915	2298	4407	1810	0
B	73	4991	2200	4433	1796	0
C	377	4350	1553	1464	1163	1
D	399	5075	1180	1102	1168	15

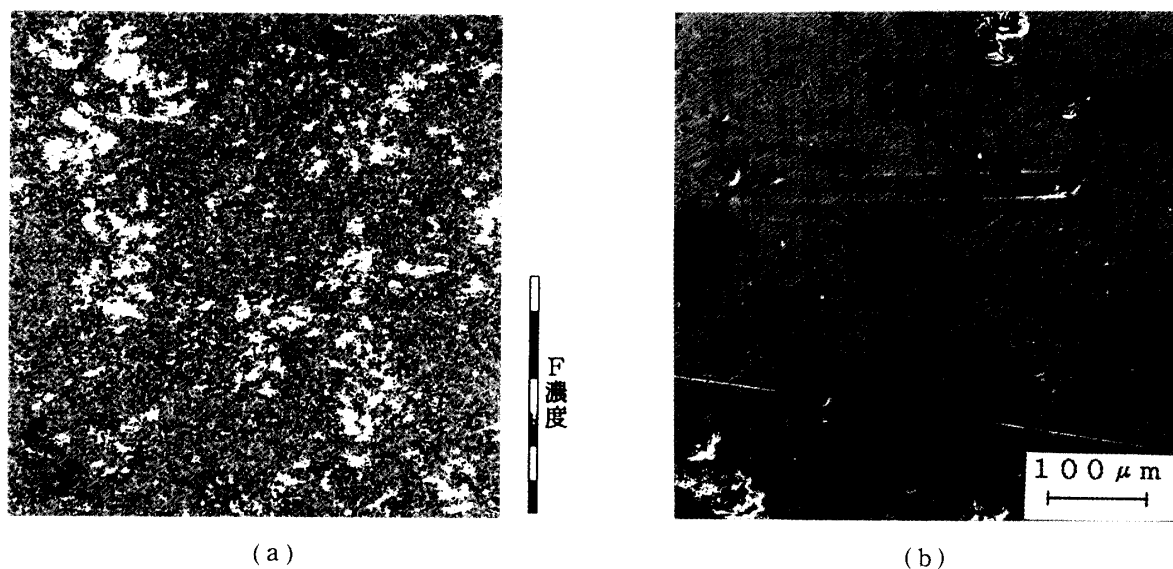


Fig. 7 (a) X-ray ( $\text{F K}\alpha_{12}$ ) and (b) SEM images for LiF-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

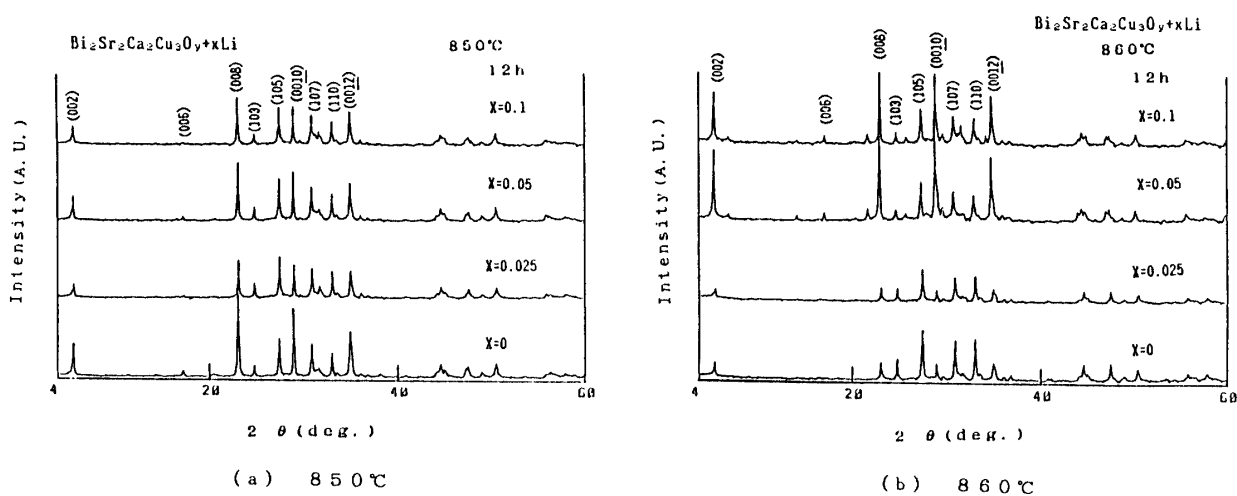


Fig. 8 XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + x\text{LiF}$  with different  $x$  sintered at (a)  $850^\circ\text{C}$  and (b)  $860^\circ\text{C}$  for 12hrs.

Fig. 7 に示す(図(a)), 図(b)に示すSEM像と比較すると, Fは暗い領域のSr-Ca-Cu-O系酸化物中には存在しておらず, 2212相の板状結晶のすきまに粒子を包み込むように存在していることがわかった。

Fig. 8は添加量を  $x=0, 0.025, 0.05, 0.1$ として, 焼成温度850°Cと860°Cで焼成時間12時間で作製した試料のX線回折パターンである。850°Cまでは添加量にかかわらず2212相の単相である。また,  $c$ 面からの回折が強く, SEM像で示すように板状結晶が成長していることがわかる。しかし, 860°Cで焼成すると添加量  $x=0.05$ 以上では, わずかに2201相のピークが観測され, 2212相の分解が起こっている。また,  $x=0.025$ 以下でもX線回折ピーク強度が低下して構造が壊れつつあることがわかった。880°Cでは添加しない試料からも2201相が観測されており, これは前述のTG, DTAの結果で示すように, この温度では試料が溶融し始めているためと考えられる。

このX線回折パターンから2212相の  $c$ 軸長を求めたものがFig. 9である。この図より850°Cまでは30.66~30.68Åとなり多少のばらつきはあるが,  $c$ 軸長は850°Cまでは余り変化していない。したがって, 850°C以下ではLiは構成元素の一部と置換しているとは考えられず, 構造のひずみが緩和されていると考えられる。一方, 850°Cより高い温度で焼成した試料では,  $c$ 軸が伸び, Liの添加量が多いほどこの傾向は強くなる。しかし, 30.85Åが上限で, これ以上に伸びようとする, 2212相が分解している。850°Cより高い温度では, Liが2212相の結晶中に割り込むために  $c$ 軸が伸びてくると考えられる。

Liを添加したBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物の超伝導特

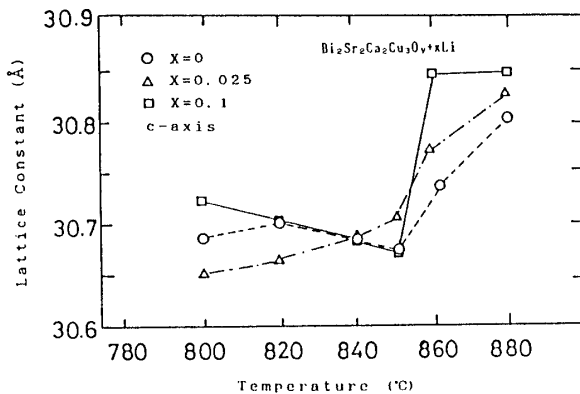


Fig. 9 Sintering temperature dependences of  $c$ -axis lattice constant for Li-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y+x\text{Li}$ .

性として, 交流帯磁率の温度特性を調べた。Fig.10はLi添加量  $x=0, 0.05, 0.1$ を添加して, 780°C, 12時間で焼成した試料の交流帯磁率の温度特性である。LiFを添加することにより低温ではほぼ単相の2212相を生成でき, 超伝導状態への転移幅も狭くできた。この結果からも, Liにはフラックスとしての効果があり, 低温成長剤として有効であることがわかった。また, この試料の超伝導特性は  $c$ 軸長がほとんど変化しなかった焼成温度850°Cまで変化はなかった。しかし, 860°C以上で焼成した試料の超伝導特性は大きく変化した。Fig.11は860°C, 12時間で焼成した試料の交流帯磁率の温度依存性である。Li添加量が増加するにつれて超伝導転移開始温度  $T_{\text{con}}$ が高くなり,  $x=0.1$ のとき2212相で報告されている値に比べて約15Kも高い  $T_c=89\text{K}$ となった。この焼成温度は2212相の  $c$ 軸が急激に伸びた温度と一致しており, このことが  $T_{\text{con}}$ の上昇と関係し

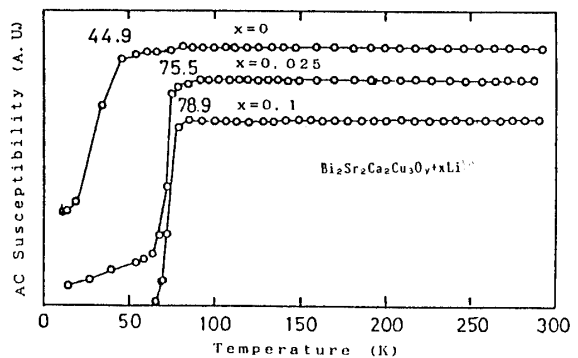


Fig.10 Temperature dependences of AC susceptibility of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y+x\text{LiF}$  with different  $x$  sintered at 780°C for 12hrs.

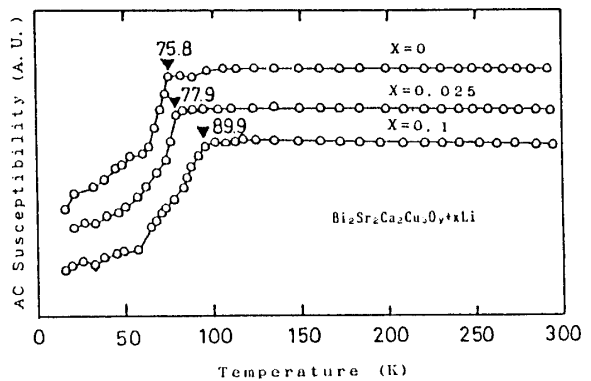


Fig.11 Temperature dependences of AC susceptibility of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y+x\text{LiF}$  with different  $x$  sintered at 860°C for 12hrs.

ていると考えられる。しかし、 $T_c=90\text{K}$ の単一相を得るために焼成時間を24時間、焼成温度を $865^\circ\text{C}$ として焼成を行った試料については、 $T_{\text{con}}=90\text{K}$ 相は観測されず、焼成条件が非常にきびしいものであることがわかった。これは、 $90\text{K}$ 相を得る焼成温度が溶融温度近くであり、少しの温度上昇でも溶融するために、 $90\text{K}$ 相が成長できないためと考えられる。

### 3.2 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 添加

$\text{LiF}$ を添加したBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物は、従来の2212相の超伝導転移開始温度( $T_c=75\text{K}$ )より高い温度で超伝導状態に転移する相が存在することが明らかになった。しかし、この相の生成する原因として $\text{LiF}$ のLiとFのどちらであるか、または両方なのかについて明らかでなく、これを調べるためにLi源として $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を用いて試料を作製し、その超伝導特性を調べた。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ では $\text{LiF}$ では困難であった原料混合段階での混合が可能であり、混合比がBi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 2: 3の混合粉1 molに対してLiのモル数で $x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0$ となるように $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を添加した。

X線回折測定の結果よりLi添加量 $x=0.1\sim 0.3$ までは、焼成温度 $780^\circ\text{C}$ の低温でも2212相が成長しており、 $\text{LiF}$ と同様のフラックス効果が確認された。しかし、 $x=0.5$ 以上では異相が析出しており、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の添加では $x=0.5$ 程度が上限であると考えられる。また、焼成温度が $840^\circ\text{C}$ 以上では、 $x=0.1$ 以上で溶融した。

Fig. 12にX線回折パターンより求めた2212相の $c$ 軸長の焼成温度依存性を示す。また、焼成温度 $800^\circ\text{C}$ で作製した試料の $a$ 軸長とLi添加量との関係をFig. 13に示す。Liを添加しない試料は、 $840^\circ\text{C}$ まで $c$ 軸長は大きく変化せず、焼成温度に対して単調に増加している。これに対して、Liを添加した試料では、焼成温度が上がるにつれて $c$ 軸長は $30.60\text{\AA}$ を最小として一度軸が短くなり、それから再び増加して、最大 $30.80\text{\AA}$ 程度まで伸びて溶融する。この $c$ 軸が最小となる温度はLiの添加量が多いほど低温となる。これは $\text{LiF}$ の場合と同様であり、変化の割合は小さいが、この構造変化を起こす原因はFでなくLiと考えられる。焼成温度を上げるにつれて $c$ 軸が一度減少するのは、フラックスの効果で構造のひずみが緩和され、より密度の高い結晶が得られるためと考えられる。しかし、これ以上の高い温度では、Liが結晶中に割り込むなどの構造の変化により増加する方向に変わる。この増加はLiを添加しない試料でも観測されることから、Li添加によりこの効果が強調されているように考えられる。 $a$ 軸に対しては、Liの添加量に応じて単調に減少していることから単位

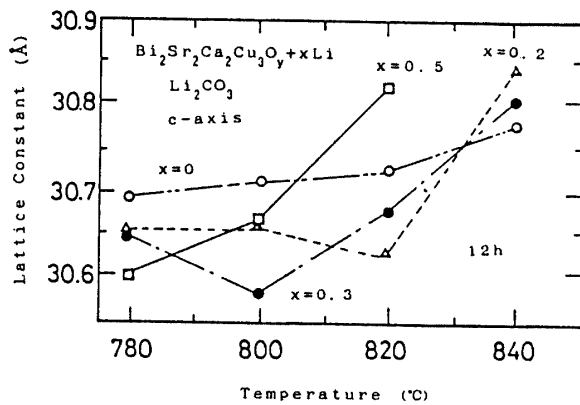


Fig. 12 Sintering temperature dependences of  $c$ -axis lattice constant for Li-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

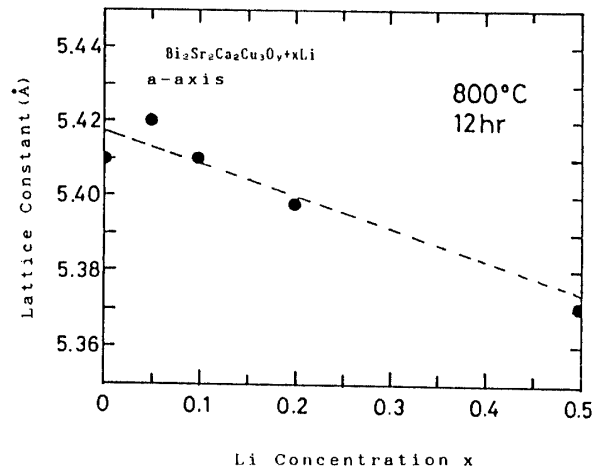


Fig. 13 Li concentration dependence of  $a$ -axis lattice constant for Li-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sintered at  $800^\circ\text{C}$  for 12hrs.

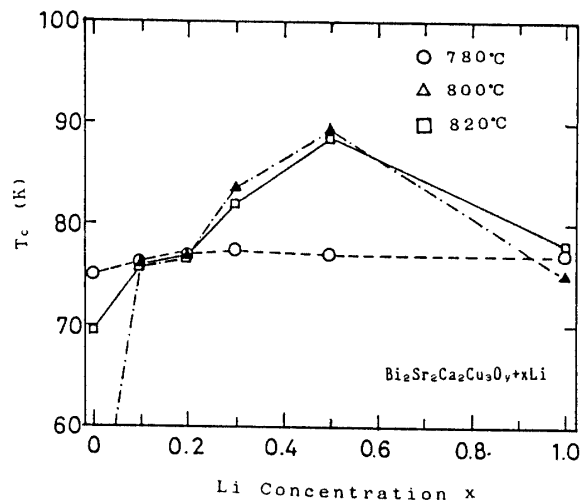


Fig. 14 Li concentration dependence of  $T_{\text{con}}$  for Li-added  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  sintered at  $780^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , and  $820^\circ\text{C}$  for 12hrs.

胞の体積は変化せず、*c* 軸だけが長く伸びていると考えられる。したがって、構成元素との置換よりも、構造のすきまに割り込んで *c* 軸方向に単位胞を伸ばしていると考えられる。

Fig.14は、焼成温度780°C ~ 820°C で12時間焼成した試料の交流帯磁率より求めた超伝導転移開始温度  $T_{con}$  と Li の添加量の関係を示す。焼成温度780°C では、Li 添加量にかかわらず  $T_{con}$  は75K でほぼ一定であるが、800°C 及び820°C で焼成した試料は、Li 添加量が増加するにつれて  $T_{con}$  も上昇しており、 $x=0.5$  で最高の89.3 K まで上昇した。しかし、840°C ではこのような傾向は見られなかった。これを先述の *c* 軸との関係で考察すると、*c* 軸が最短となって次に伸び始めたときに、このような  $T_c=90K$  の相が現われる傾向があり、それが Li の添加量と関係があるため、構造の変化に何らかの Li の寄与があると考えられる。しかし、LiF 添加でみられたように30.80Å 以上でなくても  $T_{con}$  の上昇が観測されているが、これは  $Li_2CO_3$  を原料から混合している作製法の違いのために、構造中へ Li が入りやすいためと考えられる。いずれの Li 源においても、溶融温度より10~20°C 低い焼結温度で *c* 軸が伸び、90K 付近で超伝導特性を示すことから、Li が90K 相の生成に何らかの役割を果たしているのは確かであると考えられる。2212 相の  $T_c$  が上昇するいくつかの報告があるが、この原因については、まだはっきりとわかっていない<sup>9),10)</sup>。

$Li_2CO_3$  を添加して800°C で焼成した試料の抵抗と交流帯磁率の温度特性を Fig. 15 に示す。この図から、得られた試料は超伝導転移開始温度が89K で、零抵抗温度が85K であった。

### 3.3 Ca の Li 置換

これまで仕込み組成を Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 2 : 3 一定としたが、生成する相はほとんど2212相であるので、仕込み組成は Ca と Cu が過剰である。しかし、超伝導を担う Cu-O 平面への他元素の置換は超伝導特性を損なう恐れがあるために、過剰となる Ca を Li で置換することを行った。

LiF を添加した実験から溶融温度よりわずかに低い温度で焼成した試料は90K 付近で超伝導特性を示すことから、Bi : Sr : Ca : Li : Cu = 2 : 2 : 2-x : x : 3 の仕込み組成で、Li 置換量を  $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0$  として焼成温度を変化させて作製し、外観より溶融したかどうか調べた。焼成温度810°C で  $x=0.1$  の試料が溶融し始め、 $x=0.5$  以上では2212相が生成する温度以下で溶融することがわかった。

Fig. 16 に Li 置換量  $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$  で焼成温

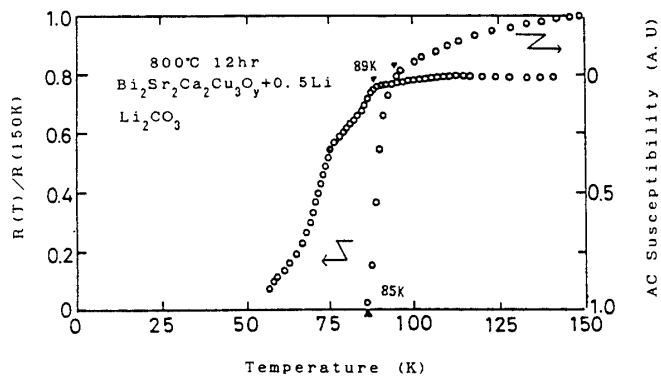


Fig.15 Temperature dependences of resistivity and AC susceptibility for  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y + 0.5Li$  sintered at 800°C for 12hrs.

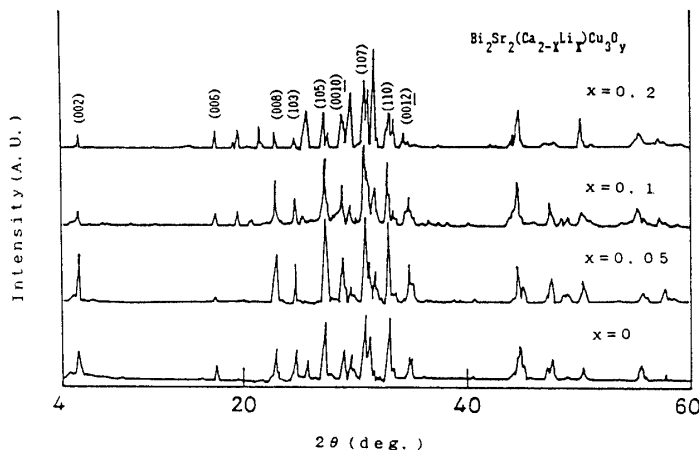


Fig. 16 XRD patterns of  $Bi_2Sr_2(Ca_{2-x}Li_x)Cu_3O_y$  with  $x=0, 0.05, 0.1,$  and  $0.2$  sintered at 800°C.

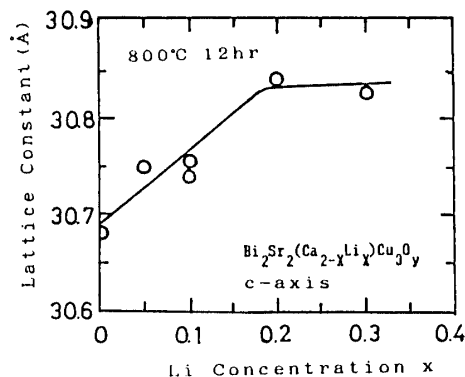


Fig. 17 Li concentration dependence of *c*-axis lattice constant for  $Bi_2Sr_2(Ca_{2-x}Li_x)Cu_3O_y$  sintered at 800°C for 12hrs.



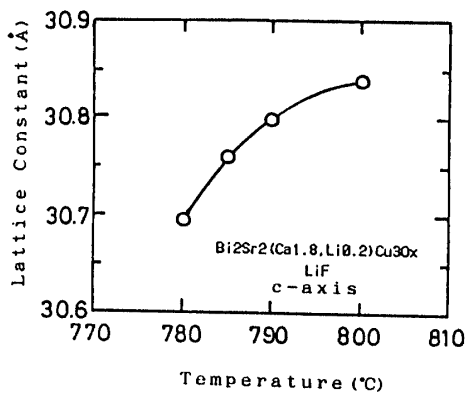


Fig.18 Sintering temperature dependence of  $c$ -axis lattice constant for  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$ .

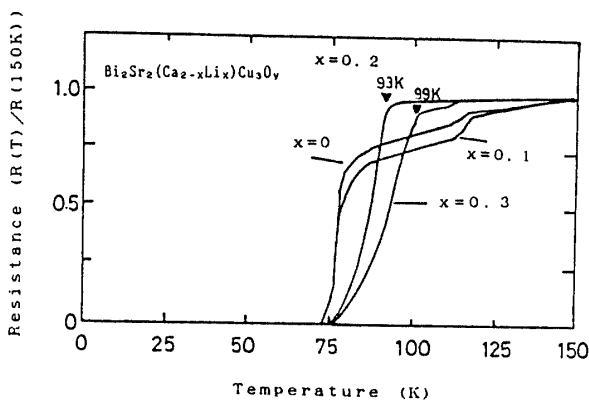


Fig.19 Temperature dependences of resistivity for  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ca}_{2-x}\text{Li}_x)\text{Cu}_3\text{O}_y$  with  $x=0, 0.1, 0.2,$  and  $0.3$  sintered at  $790^\circ\text{C}$  for 24hrs.

度 $800^\circ\text{C}$ で作製した試料のX線回折パターンを示す。Li置換を行っていない試料は、2201相が認められたが結晶性が悪く、Li置換量が $x=0.05\sim 0.1$ の試料では、ほぼ完全に2212相が生成しており、反応が促進されていることがわかった。しかし、 $x=0.2$ 以上では $19.6^\circ$ 付近に別の相と思われるピークが現われ、2212相の分解が始まっていることがわかった。

Fig.17, 18はそれぞれ焼成温度を $800^\circ\text{C}$ 一定としたときのLi置換量と2212相の $c$ 軸長の関係、及び置換量 $x=0.2$ 一定としたときの焼成温度と $c$ 軸長の関係を示したものである。この図より焼成温度が高いほど、またLi添加量が多いほど $c$ 軸が伸びる傾向にある。この場合も $c$ 軸長の最大値は $30.82\sim 30.85\text{\AA}$ で、これ以上伸びなかった。また、Li置換量 $x=0.2$ 以上では、 $c$ 軸の長さが飽和しており、Li置換量に関わらず $c=30.85\text{\AA}$ の領域が得られた。

Fig.19に焼成温度 $790^\circ\text{C}$ で24時間焼成を行った試料

の抵抗温度特性である。置換量が増加するにつれて超伝導転移温度 $T_{\text{con}}$ が上昇し、置換量 $x=0.3$ の試料では $T_{\text{con}}=99\text{K}$ となりLi添加と同様に $90\text{K}$ 相が生成することがわかった。しかし、零抵抗温度は $77\text{K}$ であり、余り改善されなかった。また、 $110\text{K}$ 付近に2223相による超伝導転移が観測されたが、これは置換量に関わらず観測されることから、 $T_c=90\text{K}$ の相と $T_c=110\text{K}$ をもつ2223相との関連は認められなかった。

#### 4. 結論

Bi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物超伝導体にLiF及び $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を添加して超伝導特性に及ぼす影響を調べた。

得られた結果を要約し、以下に示す。

1. 仮焼粉にLiFを添加することで、 $780^\circ\text{C}$ の低温でも2212相が成長し、また原料混合時に $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を添加することによっても同様の効果を得た。これよりLiF及び $\text{Li}_2\text{CO}_3$ がBi-Sr-Ca-Cu-O系酸化物に対するフラックスとして効果があることがわかった。
2. LiFを $0.1\text{mol}$ 添加して $860^\circ\text{C}$ で焼成した試料は、交流帯磁率の温度依存性より超伝導転移開始温度が $89.3\text{K}$ に上昇した。これは、X線回折測定より $c$ 軸の伸びる温度と一致していることがわかった。
3.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を $0.5\text{mol}$ 添加して $800\sim 820^\circ\text{C}$ で焼成しても交流帯磁率の温度依存性より超伝導転移開始温度が $89.3\text{K}$ に上昇した。また、抵抗の温度特性より、超伝導転移開始温度 $93\text{K}$ 、零抵抗温度 $85\text{K}$ であった。この場合も $c$ 軸が伸びる焼成温度であり、このことから、 $T_c=90\text{K}$ の相の生成はLiが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ の構造中に入り、何らかの構造変化を引き起こすことが関係していると考えられた。
4. Caの仕込み組成の一部をLiFで置換すると、Li添加と同様に、焼成温度 $800^\circ\text{C}$ の低温で $T_c=90\text{K}$ 相を得ることができた。

#### 参考文献

- 1) J.G.Bednorz and K.A.Müller: Z.Phys., **B64**, 189(1986).
- 2) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu: Phys.Rev.Lett., **58**, 908 (1987).
- 3) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: Jpn.J.Appl.Phys., **27**, L209 (1988).
- 4) Z.Z.Sheng and A.M.Hermann: Nature, **332**, 138(1988).
- 5) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.

- Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki : Jpn. J.Appl.Phys., **27**, L1041 (1988).
- 6) 北沢宏一 : 応用物理, **58**, 690 (1989).
- 7) 前川禎通 : 応用物理, **58**, 702 (1989).
- 8) T.Shishido, D.Shindo, K.Ukei, T.Sasaki, N. Toyota and T.Fukuda : Jpn.J.Appl.Phys., **28**, L791 (1989).
- 9) S.Miura, T.Yoshitake, T.Manako, Y.Miyasaka and N.Shohata : Appl.Phys.Lett.,**55** 1360(1989).
- 10) N.H.Wang, C.M.Wang, H.C.I.Kao, D.C.Ling, H. C.Ku and K.H.Lii : Jpn.J.Appl.Phys., **28**,L1505 (1989).

(平成元年10月14日受理)