

第2章 測定方法

2-1.X線回折

粉末X線回折は、試料の結晶構造の確認と、格子定数の決定のために行った。ただしBi系銅酸化物超伝導体の場合モジュレーション構造があるために、指数付け出来ないピークも存在する。

ii) 測定原理

本実験では、粉末X線回折のために粉末ディフラクトメーターを用いた。ディフラクトメーターは、図3.1.1に示すように、X線発生装置、角度 2θ を測るゴニオメーター、X線強度を測る計数装置、コントロール部の4つの部分からなる。

X線発生装置のターゲットには、Cuを用いている。X線の固有スペクトル（特性X線）のうち、 K_{β} 線はNiのフィルターで排除し、 K_{α} 線だけを取り出して測定に用いた。 K_{α} 線は、厳密には、 $K_{\alpha 1}$ （波長 $\lambda_1=1.5405\text{\AA}$ ）と $K_{\alpha 2}$ （波長 $\lambda_2=1.54444\text{\AA}$ ）の2つに分かれている。しかし、波長が非常に接近しているので、1本と見なし、これを K_{α} 線と呼んでいる。 K_{α} 線の波長 λ は、 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ の強度の比が2:1であることから、これらの加重平均で求めると

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{1}{3}(2\lambda_1 + \lambda_2) = \frac{1}{3}(2 \times 1.5405 + 1.5444) \\ &= 1.5418\text{\AA}\end{aligned}$$

となる。この値を用いて、後の計算を行った。線源の印加電圧は35KV、18mAとした。

面指数を (h,k,l) 、面間隔を d_{hkl} 、X線の波長を λ 、線源と試料面とのなす角度を θ とすると、ブラッグの反射条件から

$$\begin{aligned}2d_{hkl}\sin\theta &= \lambda \\ d_{hkl} &= \frac{\lambda}{2\sin\theta} \dots\dots\dots(3.1.1)\end{aligned}$$

となる。ただしX線は、酸素のような比較的原子番号の小さな原子には、ほとんど散乱されない。

また、面間隔 d_{hkl} と逆格子ベクトル G との間には

$$d_{hkl} = \frac{2p}{|G|}$$

なる関係がある。格子定数が a 、 b 、 c で与えられ、相互に直交している系では、逆格子ベクトル G が

$$G = \left(\frac{2p}{a}h, \frac{2p}{b}k, \frac{2p}{c}l \right)$$

で表されるので、 (h,k,l) に属する面の面間隔は

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{|G|^2}{(2p)^2} = \left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2$$

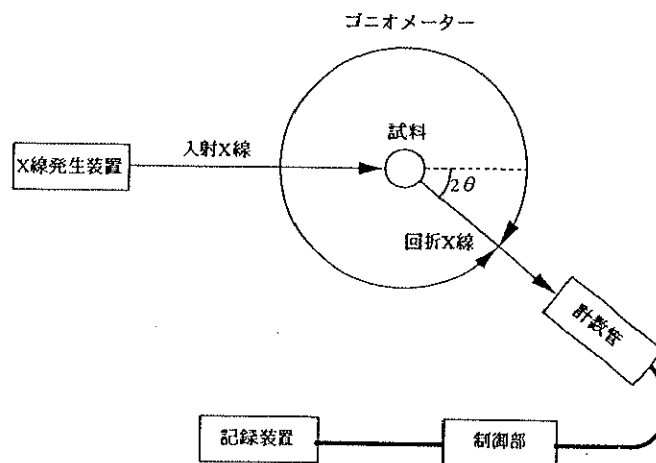
となる。本実験では、a軸は(2,0,0)面、b軸は(0,2,0)面、c軸は(0,0,10)面での反射より求められるので

$$\frac{1}{d_{200}^2} = \frac{2^2}{a^2} \quad a = 2d_{200} \dots \dots \dots (3.1.2)$$

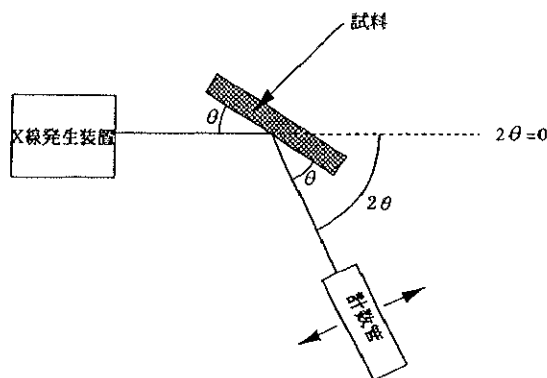
$$\frac{1}{d_{020}^2} = \frac{2^2}{b^2} \quad b = 2d_{020} \dots \dots \dots (3.1.3)$$

$$\frac{1}{d_{0010}^2} = \frac{10^2}{c^2} \quad c = 10d_{0010} \dots \dots \dots (3.1.4)$$

となる。(1)式で求めた d_{hkl} を(2)、(3)、(4)式に代入すれば、a、b、c軸の長さ(格子定数)が求められる。



ゴニオメーター



粉末ディフラクトメーター

2-2. 酸素量の測定

2-2-1. 酸素量の測定

本実験の試料は、すべてセラミックである。Bi、Sr、Ca、Cu等の金属元素は、仮焼き、本焼きによって蒸発することなく最初の仕込み量とおりに入っているとしたが、酸素はどれだけ入っているのか正確には分からない。しかし酸素量が実験に及ぼす影響は非常に大きい（キャリア濃度は酸素量によって変化する等）ため、その量を正確に把握しておく必要がある。そこでヨウ素滴定（複式滴定法）によって酸素量を求めることにした。

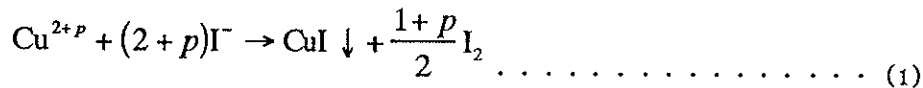
1) 測定原理（複式滴定法）

複式滴定法ではBi、Cuイオンの価数を固定しない滴定と、固定した滴定の2種類の滴定を行って両者の結果を用いて酸素量を算出する。

複式滴定法は単式滴定法に比べ、チオ硫酸ナトリウムの濃度決定や銅酸化物試料の吸湿性にかかわる系統誤差がほとんどないのが利点である。（主な欠点としては2回滴定を行わなければならないので、試料が2倍必要になる事である。）

a) Bi、Cuイオンの価数を固定しない滴定

Bi系銅酸化物超伝導体の試料を過剰のヨウ化カリウムKIのもとで酸性溶液に溶かすと、次の反応が起こる。

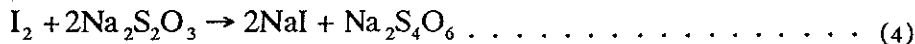


(Bi^{3+} は I^- と反応しない。) よって、 Bi^{3+q} 1モルに対して $q/2$ モルの I_2 が、 Cu^{2+p} 1モルに対して $(1+p)/2$ モルの I_2 が生成される。

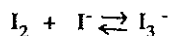
$\text{Bi}_{R(\text{Bi})}\text{Sr}_{R(\text{Sr})}\text{Ca}_{R(\text{Ca})}\text{Cu}_{R(\text{Cu})}\text{O}_y$ の試料 n モルを多量のKI溶液に溶かすと、化合物中のBiイオン $nR(\text{Bi})$ モルと、Cuイオン $nR(\text{Cu})$ モルが、上式のように反応を起こし、 I_2 は、

$$\frac{R(\text{Bi}) \times nq}{2} + \frac{R(\text{Cu}) \times n(1+p)}{2} \equiv i(\text{mol}) \dots \dots \dots (3)$$

生成する。この I_2 量を滴定で求めることになる。滴定に用いられたチオ硫酸ナトリウム溶液($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)は、生成された I_2 と次のような反応を起こす。



水に難溶の I_2 は過剰のKIと反応し、三ヨウ化物イオン I_3^- をつくって



なる平衡状態にあるため、 I_3^- の黄色が消えるところが(4)の反応の終点である（ただしBi系試料の場合、Biイオンの為に黄色が消えることはない）。 I_3^- の濃度が 10^{-7}mol/l 程度でも紫色を呈するデンプンを指示薬として用い、紫色が消えるところで終点を判定することができる。

したがって、 i モルの I_2 に対して $2i$ モルの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ が消費される。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の規定度を N 、滴定量を $r(\text{ml})$ とすると、次式が成り立つ。

$$2i = \frac{N \times r}{1000} \dots \dots \dots (5)$$

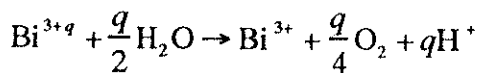
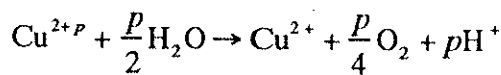
試料のモル数は分子量M(g/mol)、試料の質量W₁(g)を用いて n = W₁/M と書け、(3)、(5) から

$$R(\text{Bi}) \times q + R(\text{Cu}) \times (1 + p) = \frac{NMr_i}{1000W_1} \dots \dots \dots (6)$$

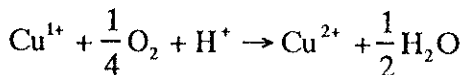
となる。

b) Bi、Cuイオンの価数を固定する滴定

まず試料を酸性溶液に溶かすことにより、Cuの価数を2に、Biの価数を3に固定する。



ただし、p<0のときには、Cu¹⁺を2価に固定するのに酸素が必要になる。



次に過剰のKIを加えて(1)、(2)式にしたがって滴定すれば、(6)式を使って(Cuの価数を2に固定した場合を考えているので p=0、q=0として)、

$$R(\text{Cu}) = \frac{NMr_2}{1000W_2} \dots \dots \dots (7)$$

となる。ここでW₂(g)、r₂(ml)は、それぞれこの過程で用いた試料の質量とNa₂S₂O₃溶液の滴定量である。

c) 2つの滴定結果から酸素量yを算出する

まず(6)、(7)から

$$\frac{q \times R(\text{Bi}) + (1 + p) \times R(\text{Cu})}{R(\text{Cu})} = \frac{r_1/W_1}{r_2/W_2} \dots \dots \dots (8)$$

試料の組成が Bi_{R(Bi)}Sr_{R(Sr)}Ca_{R(Ca)}Cu_{R(Cu)}O_y となっているとすると電気中性条件から

$$R(\text{Bi}) \times (3 + q) + R(\text{Sr}) \times 2 + R(\text{Ca}) \times 2 + R(\text{Cu}) \times (2 + p) + y \times (-2) = 0 \dots \dots (9)$$

(8)、(9)式から (q × R(Bi) + (1 + p) × R(Cu)) を消去すると酸素量 y が求められる。

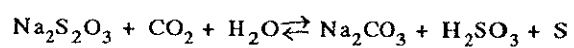
$$y = \frac{1}{2} \left\{ 3R(\text{Bi}) + 2R(\text{Sr}) + 2R(\text{Ca}) + \left(1 + \frac{r_1/W_1}{r_2/W_2} \right) \cdot R(\text{Cu}) \right\}$$

実際の滴定は文献1の手順にしたがって行った。

また、酸性溶液中に過剰のKIが存在すると、I⁻が溶存酸素により酸化されI₂が遊離する。これを防ぐために滴定

は、濾過フラスコに約8分間Arガスを流してから行い、液面が空気に触れないようにした。

Na₂S₂O₃溶液には少量のNa₂CO₃を加えた。そうしなければ空気中のCO₂を吸収して液がやや酸性となり



のような反応で亜硫酸が生じて妨害になるおそれがある。

2-3. 帯磁率測定

超伝導転移温度 T_c と疑ギャップ温度 T_{max} を求めるために、SQUIDにより帯磁率の測定を行った。

i) 測定原理

直流帯磁率はQuantum Design社のSQUID磁束計(MPMS-R2)を用いて測定した。磁場は超伝導マグネットにより発生する。試料は超伝導磁束勾配計の1次コイルの中に挿入され、2次コイルがrfSQUIDに結合されている。試料が検出コイルの中で上下移動すると、空間的な磁束の変化が生じる。測定回路は概知の磁化率の試料を使って校正されているので、磁束計の読みから試料の磁化率が求められる。なお、附属した超伝導マグネットは、強制的にクエンチさせることによって残留磁場を10Oe以下に抑えることができる。

[1]測定した帯磁率の補正について

SQUIDで測定したデータには以下の補正を施した。なお試料の形状による磁化の変化は、非常に小さかったので全て無視した。ただなるべく形状の影響を受けないように磁場の方向に細長くなるように加工した。

1. 残留磁場の補正について

今回の実験では1Tおよび10Gの磁場をかけて帯磁率の測定を行っている。先に述べたように今回使用したSQUID磁束計(MPMS-R2)では10G以下の残留磁場が存在する可能性がある。これは10Gの磁場をかける時には無視できない。(1Tの磁場をかけるときには無視した)したがって、次のように補正をした。

10Kで10GのCF(Cooling Field)と-10GのCFの磁化を測定し、それらの差の絶対値を2で割った値を5Kでの真の磁化とした。10GのCFの値と真の値の差から残留磁場を算出し、10Gをかけた時の真の磁化を補正して求めた。すなわち+10Gかけたとき測定される磁化を $M_+ = M_{true} + a'$ 、-10Gかけたとき測定される磁化を $M_- = M_{true} - a'$ と考えると(真の磁化を M_{true} 、残留磁場による余分な寄与を a' とする)、真の磁化は $M_{true} = (M_+ + M_-) / 2$ と算出することができる。

2. 配向性の補正について

1Tをかけて測定した常伝導領域の帯磁率のデータに関して、この補正を行った。10Gをかけてマイスナー効果を測定する際には、(T_c を求めるのが主目的なので)無視した。

測定に使用した試料はセラミックスであるが、Bi-2212はc軸方向に極端に長い構造なのでペレットにする時にかけた圧力のために結晶が一定方向に少し揃ってしまう。Bi-2212は配向性のある試料なので、これを補正する必要がある。

圧力方向に沿って磁場をかけた時の帯磁率を χ_l とし、圧力方向に垂直に磁場をかけた時の帯磁率を χ_t とすると平均の帯磁率は

$$\chi = \frac{\chi_l + 2\chi_t}{3}$$

と書くことができる。

ii) 超伝導転移温度 T_c の決定法

超伝導特性は10Oeの印加磁場で測定し超伝導転移温度 T_c は、反磁性帯磁率(マイスナー効果)のオンセット温度で定義した。

iii) 疑ギャップ温度 T_{max} の決定法

我々の研究室のSQUIDの測定可能温度範囲は400Kまでである。 T_{\max} は T_c 以上の常伝導領域で観測できるが、 T_{\max} が400Kを越えるときはその値を決定することができない。しかしD.C.Johnstonのスケーリング則が成り立つとすれば、フィッティングによって T_{\max} を決めることができる。その方法を以下に紹介する。

D.C.Johnstonは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の帯磁率を解析しており、 $T/T_{\max} = 0.69$ より高温側ではスピン1/2のハイゼンベルグ反強磁性正方格子の高温展開理論(HTSE)に¹¹⁾ フィットでき、低温側ではまだ理論が確立されていないが、温度と帯磁率を規格化すると、全ての組成におけるデータが一本の曲線に乗るとしている。

実際、スピン1/2正方格子ハイゼンベルグ反強磁性に対する正確な高温展開(HTSE)計算がなされているが、 $T/T_{\max} = 0.69$ 以上の範囲で、(La系の)実験データはこの計算結果に一致するものの、それ以下の低温では実験データは高温展開理論(HTSE)に一致しなくなる。

しかし理論的に難しい $0 < T/T_{\max} < 0.69$ のT範囲では、実験結果はSchwinger boson 平均場理論 (SBMFT)の予言よりも、 16×16 正方格子のモンテ・カルロの結果に比較的一致している。そして $T \rightarrow 0$ になるにつれて、実験データは徐々にspin-wave-theoryの値に近付いていく。このように $T/T_{\max} = 0.69$ 以下の範囲で実験結果と上手く一致する理論は、見つけられていないのが現状である。(図2-1)

そこで本研究においても $T/T_{\max} = 0.69$ より高温側は高温展開理論(HTSE)にフィットし、低温側はJohnstonがLa系で示した曲線にフィットさせ、フィッティングから T_{\max} の値を得た。

以下にJohnstonの方法について、さらに具体的に説明する。

測定した帯磁率が次のような項からなっているとす。

$$\chi(p, T) = \chi_0(p) + [\chi_{\max}(p) - \chi_0(p)] \cdot F\left[\frac{T}{T_{\max}(p)}\right]$$

ここで $\chi_0(p)$ は温度変化しない成分で $\chi_{\max}(p)$ は帯磁率の最大値である。Fだけが温度変化し、残りの項はキャリアー濃度pだけに依存する。以下pは省略する。 χ の温度変化が、Cu上に局在しているスピンの2次元反強磁性的スピン相関のゆらぎによるものとする、帯磁率の温度変化する成分 χ^{2D} は測定した帯磁率 χ から温度変化しない成分 χ_0 を引いたもの、すなわち

$$\chi^{2D} = \chi - \chi_0$$

に相当する。また、帯磁率の最大値に対しても

$$\chi_{\max}^{2D} = \chi_{\max} - \chi_0$$

が成り立つ。したがって温度変化する帯磁率成分 χ^{2D} は

$$\chi^{2D} = \chi_{\max}^{2D} \cdot F\left(\frac{T}{T_{\max}}\right)$$

となる。よって測定した帯磁率 χ から温度変化しない成分 χ_0 を引き、 χ^{2D}_{\max} で規格化し、温度も T_{\max} で規格化すると

$$F\left(\frac{T}{T_{\max}}\right) = \frac{\chi^{2D}\left(\frac{T}{T_{\max}}\right)}{\chi_{\max}^{2D}}$$

となる。ここではFはF(1)=1、F(∞)=0となる関数であり、すべての測定結果が1つの理論線に乗るはずである。また温度変化しない成分 χ_0 は

$$\chi_0 = \chi^{\text{core}} + \chi^{\text{V.V}} + \chi^{\text{Pauli}}$$

の3成分に分けられる。 χ^{core} はイオン核の帯磁率の項で、 $\chi^{\text{V.V}}$ はVan Vleck常磁性の項で、 χ^{Pauli} はパウリ常磁性の項である。 $\chi^{\text{V.V}}$ は

$$\chi^{\text{V.V}} = 1.20 \times 10^{-4} (\text{emu/mol} \cdot \text{Oe})$$

で¹¹⁾、 χ^{core} はそれぞれイオン核の帯磁率が分かっているので¹²⁾ ($\text{Bi}^{3+} : -25 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Sr}^{2+} : -15 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Ca}^{2+} : -11 \times 10^{-6}$ 、 $\text{Cu}^{+} : -15 \times 10^{-6}$ 、 $\text{O}^{2-} : -12 \times 10^{-6}$ (emu/mol · Oe))、それらの和で与えられる。よって χ^{Pauli} は

$$\chi^{\text{Pauli}} = \chi_0 - \chi^{\text{core}} - \chi^{\text{V.V}}$$

より求められる。

実際には、コンピューターを使いパラメーターとして T_{\max} 、 χ_{\max}^{2D} 、 χ_0 を入力してフィッティングを行なう。

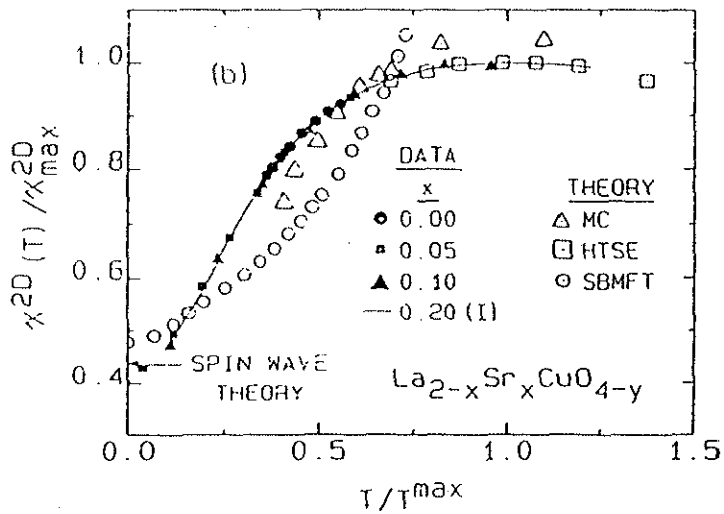
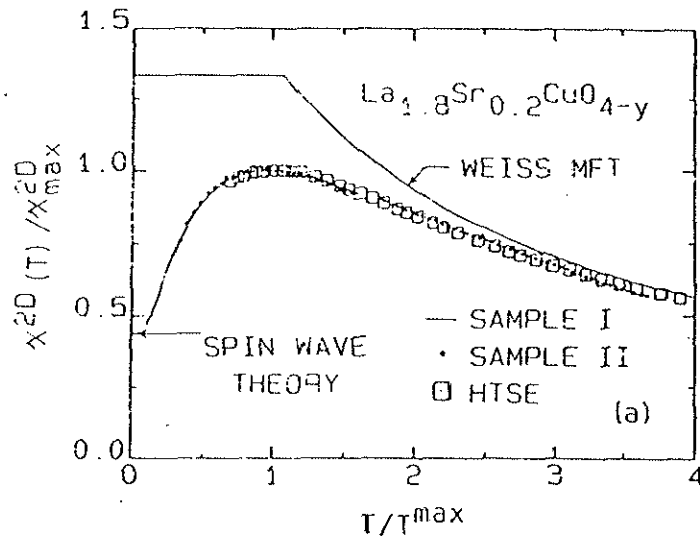


Fig. 1. Cu^{2+} sublattice susceptibility $\chi^{2D}(T)/\chi_{\max}^{2D}$ vs T/T^{\max} for the samples in Fig. 1. Theoretical predictions and the Weiss molecular-field (MFT) prediction are shown for comparison.

2-4. 構造解析～リートベルト解析

Bi 2212におけるCaとSrの比率を変化させたとき、Bi-2212が構造的にどう変化した為に磁性が変化するを調べるためにリートベルト解析を行った。

ii) リートベルト解析とは？

リートベルト解析とは簡単に言えば、ある予想される構造を仮定（原子の占有率や位置などのパラメーターを含む）したときに得られるX線回折スペクトルと実際の実験スペクトルを比較し、実験スペクトルに合う様にパラメーターを決定する方法である。

この方法により、CaとSrの比率を変化させたときのBi 2212の構造的変化を知ることができる。ただし、酸素のような軽い原子のX線散乱断面積は小さいので酸素の占有率や位置をX線回折リートベルト解析では決定することはできない。したがって当然、頂点酸素やCuO₂面の酸素の位置を特定することは不可能である。

iii) リートベルト解析の際に仮定した組成式

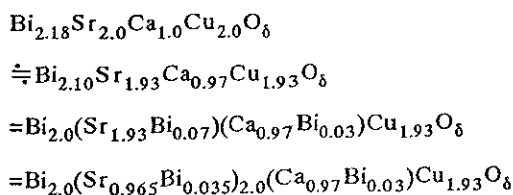
Bi³⁺はアルカリ土類イオンを置換することが知られている。今回Biが多めに入っているので、Bi-2212の場合、組成比がBi=2.18、Sr=2、Ca=1、Cu=2で、Bi+Sr+Ca=5となるように組成式を書き直すと

Bi_{2.10}Sr_{1.93}Ca_{0.97}Cu_{1.93}O_yとなり、約3%のCu欠損があることになる。すなわちBiが過剰なのではなくCuが欠損していると言うことができる。Bi³⁺、Sr²⁺、Ca²⁺、Cu²⁺としてBi_{2.10}Sr_{1.93}Ca_{0.97}Cu_{1.93}O_yと言うBi-2212相に対する電荷の計算をすると(2.10×3 + 1.93×2 + 0.97×2 + 1.93×2 =) 15.96e⁺となり、formalな組成Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈の時の(2×3 + 2×2 + 1×2 + 2×2 =) 16e⁺と良く一致する¹³⁾。

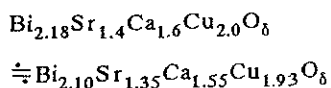
また高温超伝導体を含む複合酸化物では、(1)イオン半径が同程度で、(2)価数が同程度で、(3)化学的性質が類似する元素は互いに置換することができると言われているが、特に超伝導銅酸化物では、高酸化数の陽イオンは、それよりイオン半径のやや大きい低酸化数の陽イオンにより置換されやすく、逆に低酸化数の陽イオンは、それよりイオン半径の小さい高酸化数の陽イオンにより置換されやすいという¹⁴⁾。ところでBi系銅酸化物に含まれるBi³⁺、Sr²⁺、Ca²⁺のイオン半径は、それぞれ1.03 Å (Bi³⁺, 6配位)、1.18 Å (Sr²⁺, 5配位)、1.12 Å (Ca²⁺, 5配位のデータがないため6配位のデータ)であるので¹⁵⁾このことから、過剰のBiはSrサイトやCaサイトに入ることが予想される。

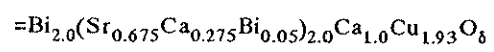
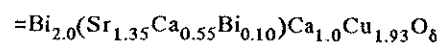
そこでリートベルト解析の際に仮定した組成式は次のようにした。先に述べたようにBi³⁺はアルカリ土類イオンを置換することが知られている。Biサイトの組成比が2.0でBi+Sr+Ca=5となるように組成式を書き直すと以下のようなになる。

Ca量x=1.0のとき



Ca量x=1.6のとき





参考文献

1. 固体物理Vol.26No.4(1991)235.
2. セラミックス25(1990)No.12,1135.
3. キレート滴定 上野景平 南江堂.
4. 基礎化学選書 分析化学 長島弘三、富田功 裳華房.
5. 基礎教育 分析化学 奥谷忠雄、河島拓治、保母敏行、本水昌二 東京教学社.
6. 基礎教育 分析化学実験 内海諭、奥谷忠雄、河島拓治、磯崎昭徳 東京教学社.
7. Y.Idemoto, T.Toda, K.Fueki, *Physica C*249(1995)123.
8. Y.Idemoto, K.Fueki, *Physica C*168(1990)167.
9. Y.Idemoto, S.Kobayashi, K.Fueki, *Physica C*229(1994)47.
10. Y.Yamaguchi et al., *J.Phys.Soc.Jpn.* 58(1989)2256.
11. D.C.Johnston, *Phys.Rev.Lett.* 62(1989)957.
12. 物理定数表 飯田修一他共編 朝倉書店 (1978) .
13. P.Majewski et al., *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.275*(1992)627.
14. 泉富士夫、東京工業大学講義ノート.
15. R.D.Shannon, *Acta Cryst.*(1976).A32, 751.