

第3章 Bi-2212系による実験

3-1. 試料作製と評価

I) はじめに

先に述べたように、この系ではBi-2201型、Bi-2212型、Bi-2223型の3つの相の構造がお互いに似ており、ごくわずかなエネルギー差しかないため単相試料が非常に得られにくい。実際、以前我々の研究室で測定を行ったBi-2212試料の質が悪いのではないかとの指摘を受けた。そこで良質の試料を作製する事に大変な精力をつぎ込んだ。

II) なぜ単結晶を作製しないのか

Bi系銅酸化物の単結晶の作製については理想的な組成に近いものであれば、ある程度作製法が確立されているようである。しかしCaとSrの比を少しずつ系統的に変化させた単結晶試料の作製は非常に困難である。Bi-2212の理想組成の単結晶ですら研究室での作製経験がなく、短期間でCaとSrの比が変化した単結晶を作製するのは非現実的であると判断した為、セラミックでの試料作製を行い測定をすることにした。実際、CaとSrを系統的に変えた単結晶試料での実験報告の例は見られない。

III) 良い試料を作製するために

P.J.Majewski はBi系銅酸化物高温超伝導体の相平衡と結晶化学についてまとめ、Bi系銅酸化物の作製に関する図3-1～図3-4のような相図を提示している¹⁾。それによれば次の事を明らかに読み取ることができる。

- 1) Biの組成値は2.0ではなく2.18とし、 $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ としたときに単相のBi-2212が最もできやすい。
- 2) $0.8 < (\text{Caの組成値}) < 1.7$ の範囲で単相が得られる。

そこで今回の実験でも、Biの組成値を2.18としCaの組成比を1.0～1.6まで変化させた。

IV) 過剰Biは何処へ行くのか

Bi-2212のBiの理想的な組成値は2.0である。Biの組成値を2.0ではなくした時に、過剰なBiは格子内のどこに入るのかと言う疑問が出てくる。P.Majewski らはこれを次のように説明している²⁾。

Bi^{3+} 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-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 $\text{Bi}_{2.10}\text{Sr}_{1.93}\text{Ca}_{0.97}\text{Cu}_{1.93}\text{O}_y$ 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。 Bi^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} として $\text{Bi}_{2.10}\text{Sr}_{1.93}\text{Ca}_{0.97}\text{Cu}_{1.93}\text{O}_y$ というBi-2212相に対する電荷の計算をすると $(2.10 \times 3 + 1.93 \times 2 + 0.97 \times 2 + 1.93 \times 2 =) 15.96e^+$ となり、formalな組成 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ の時の $(2 \times 3 + 2 \times 2 + 1 \times 2 + 2 \times 2 =) 16e^+$ と良く一致する。

同様にBi-richの組成の方が単相が得られやすいというのはBi-2223相 ($\text{Bi}_{2.31}\text{Sr}_{1.85}\text{Ca}_{1.85}\text{Cu}_{2.77}\text{O}_y$) の場合にも当てはまり (約8%のCu欠損があることになる)、Eiblによって発表されているCuサイトに欠損があるという実験結果³⁾と良く一致している。

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たが、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。⁴⁾ところでBi系銅酸化物に含まれる

Bi^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} のイオン半径は、それぞれ 1.39 \AA (Bi^{3+} , 12配位)、 1.44 \AA (Sr^{2+} , 5配位)、 1.35 \AA (Ca^{2+} , 5配位のデータがないため6配位のデータ) であるので⁵⁾ 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。

iv) 試料作製方法の実際

セラミック試料はすべて通常の固相反応法で作製した。作製手順は以下のとおり ([1]~[6]) である (図3-5)。

[1] 秤量

出発原料には、

Bi_2O_3	純度99.9% (融点 817°C)、
SrCO_3	純度99.9% (融点 1497°C)、
CaCO_3	純度99.9% (融点 1339°C (100atm))、
CuO	純度99.9% (分解 1026°C)、

を用い、化学量論的に秤量した。

[2] 攪拌

秤量した試薬を乳鉢に入れ、乳棒を用いて1時間程攪拌する。

[3] 仮焼き、攪拌

仮焼きは、試薬から炭酸ガスを放出させ、完全に反応(固相反応)させるために行う。そのため、できるだけ高い温度で焼くことが望ましい。しかし出発原料の中には、作製しようとする物質(例えば $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi-2122)) よりもかなり低い温度で融解してしまう物もあるので、融点よりも低い温度で仮焼きを行った。試薬の中で一番融点が高いのは Bi_2O_3 の 817°C なので、これより低い温度(760°C 、 805°C)で仮焼きを2回行い、 Bi_2O_3 を融点の高い物質に変化させた。

その後、焼いた試料が均一になるように粉碎、攪拌し、温度を変えて再度仮焼きを行った。X線回折で試料の評価を行いながら単相ができるまでこの過程を繰り返し、焼成する温度(約 840°C ~ 870°C)や時間の微調整を行った。

[4] プレス成形

数回の仮焼きを経て単相の試料ができた後、攪拌した試料を油圧式のハンドプレス(島津製作所)を用いてペレットに成形した。

[5] 本焼き

ペレット状にした試料を焼結させ、粒成長を促し、粉末から固形物にするために本焼きを行った。

[6] 酸素量調整

酸素量の調節など、必要に応じて焼成雰囲気を変え、アニール、クエンチなどを行った。

v) 試料の評価

試料の評価は粉末X線回折で行った。図3-6~図3-9に粉末X線回折の測定パターンを示す。モジュレーション構造の為に起こる衛星反射のピーク以外は、全てのピークについて指数付けすることができ、ほぼ単相の試料が得られた。

粉末X線回折パターンのピークの角度から格子定数を計算した(図3-10)。a, b 軸長はほとんど変化しないが、c 軸長はCa-richになるにつれて短くなるのが分かる。これはSrイオンの方がCaイオンよりも、イオン半径が小さいことを反映しているものと考えられる。また酸素量の違いによって格子定数の変化は見られなかった。

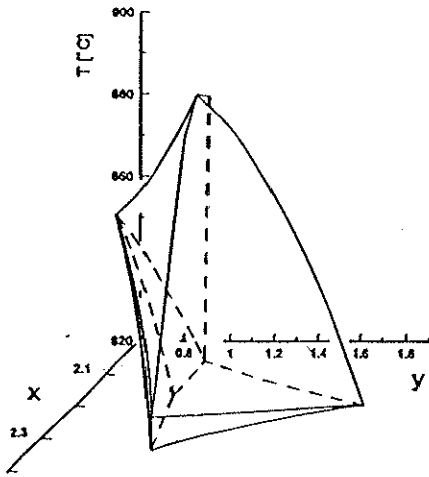


図3-1 $\text{Bi}_x \text{Sr}_{3-y} \text{Ca}_y \text{Cu}_2 \text{O}_{8+\delta}$ のBi量、Ca量、温度を変化させたときの単相が得られる範囲

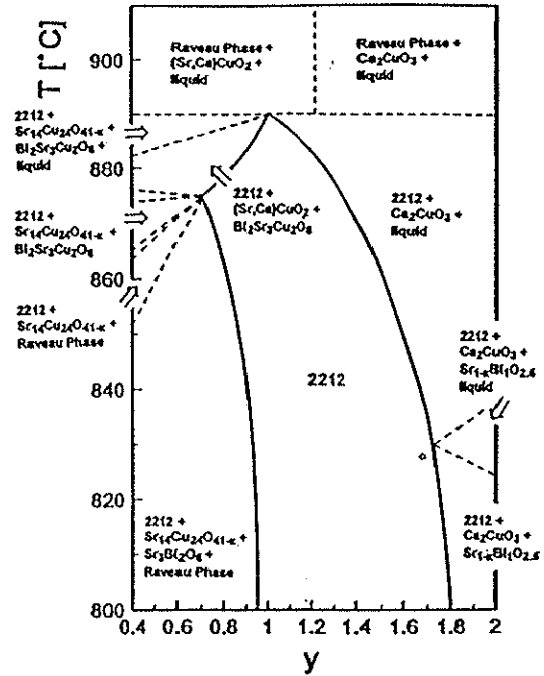


図3-2 Bi量が2.18で $\text{Bi}_{2.18} \text{Sr}_{3-y} \text{Ca}_y \text{Cu}_2 \text{O}_{8+\delta}$ のCa量、温度を変化させたときの単相が得られる範囲

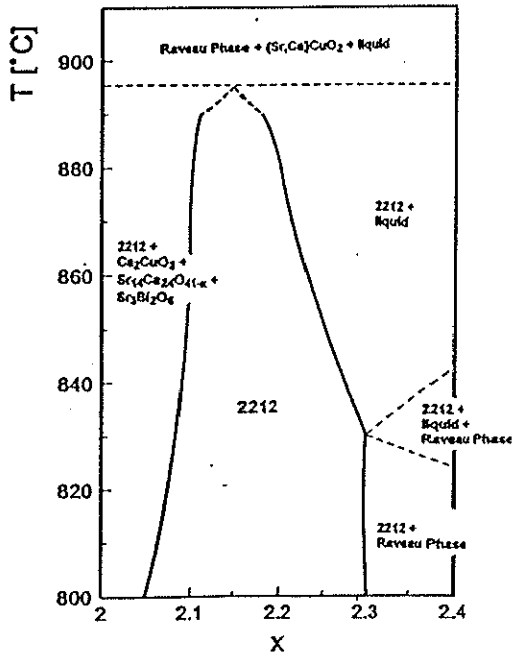


図3-3 Ca量が1.0で $\text{Bi}_x \text{Sr}_2 \text{Ca}_1 \text{Cu}_2 \text{O}_{8+\delta}$ のBi量、温度を変化させたときの単相が得られる範囲

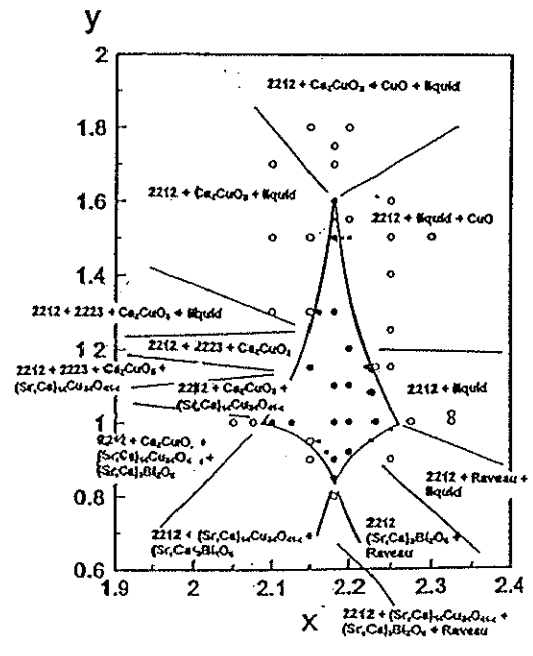


図3-4 焼成温度が820~870°Cで $\text{Bi}_x \text{Sr}_{3-y} \text{Ca}_y \text{Cu}_2 \text{O}_{8+\delta}$ のBi量、Ca量を変化させたときの単相が得られる範囲 (黒丸が単相ができる範囲)

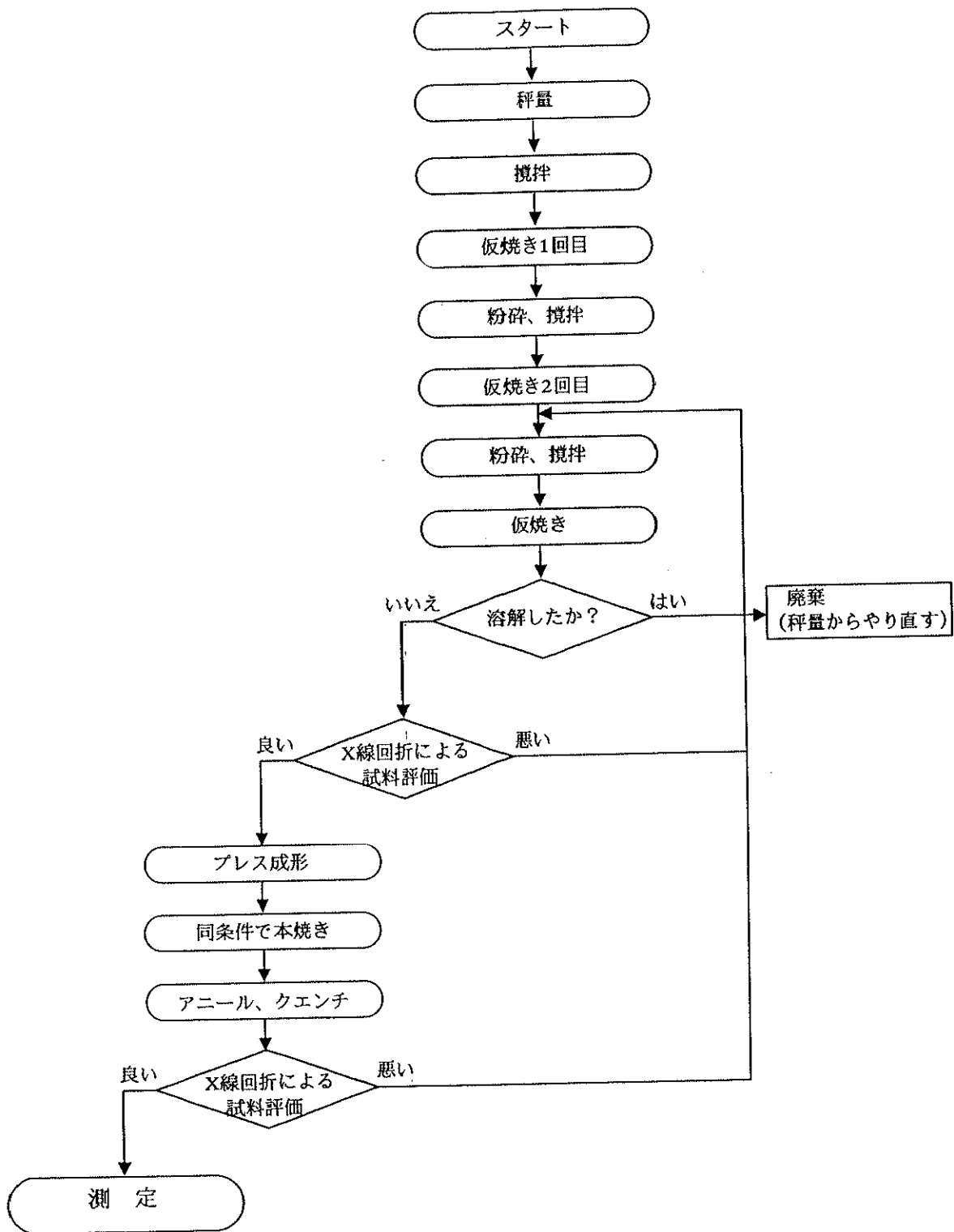


図3-5 試料作製の流れ図

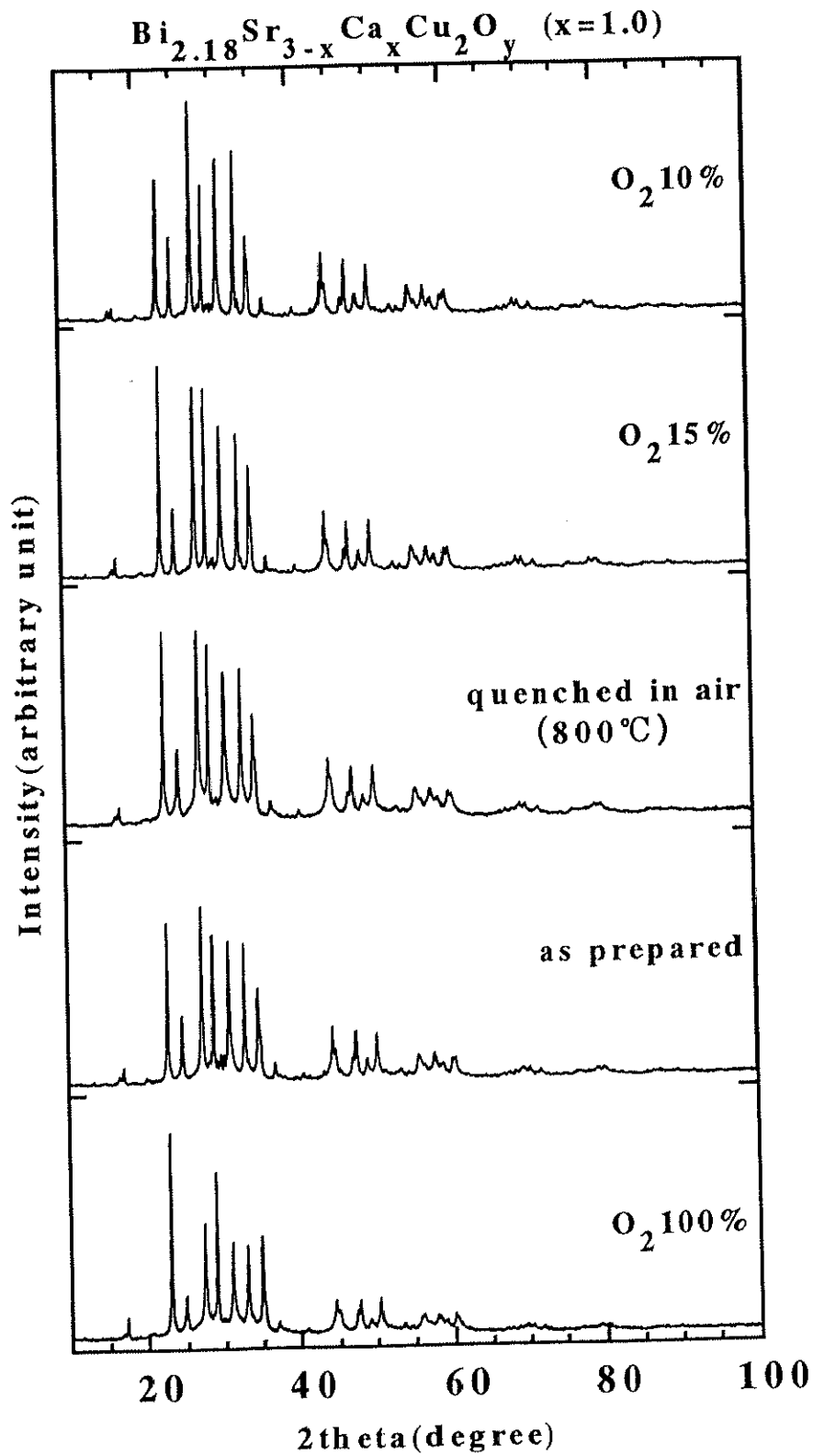


図3-6. 粉末X線回折パターン (Ca量 $x=1.0$)

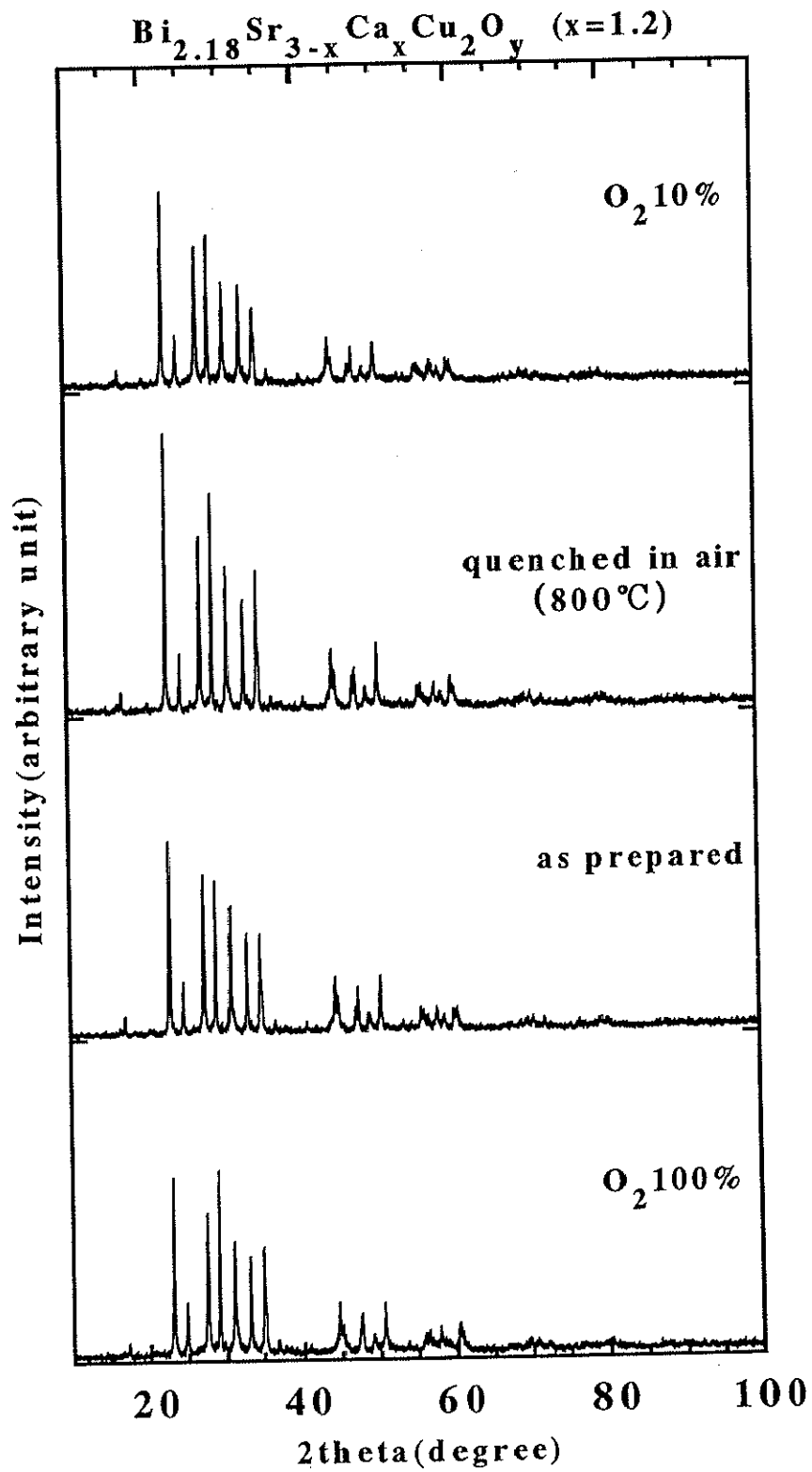


図3-7 . 粉末X線回折パターン (Ca量 $x=1.2$)

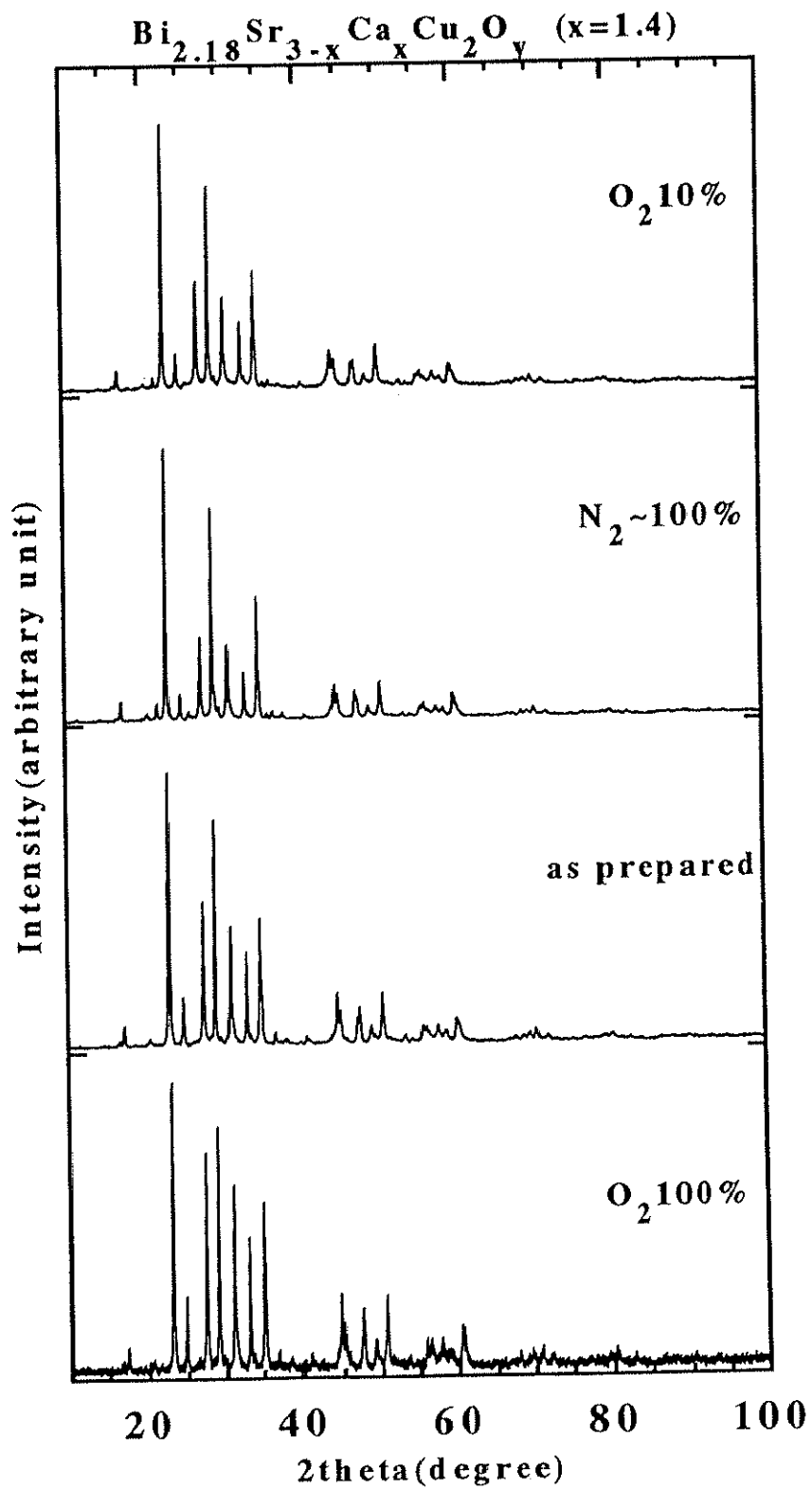


図3-8. 粉末X線回折パターン (Ca量 $x=1.4$)

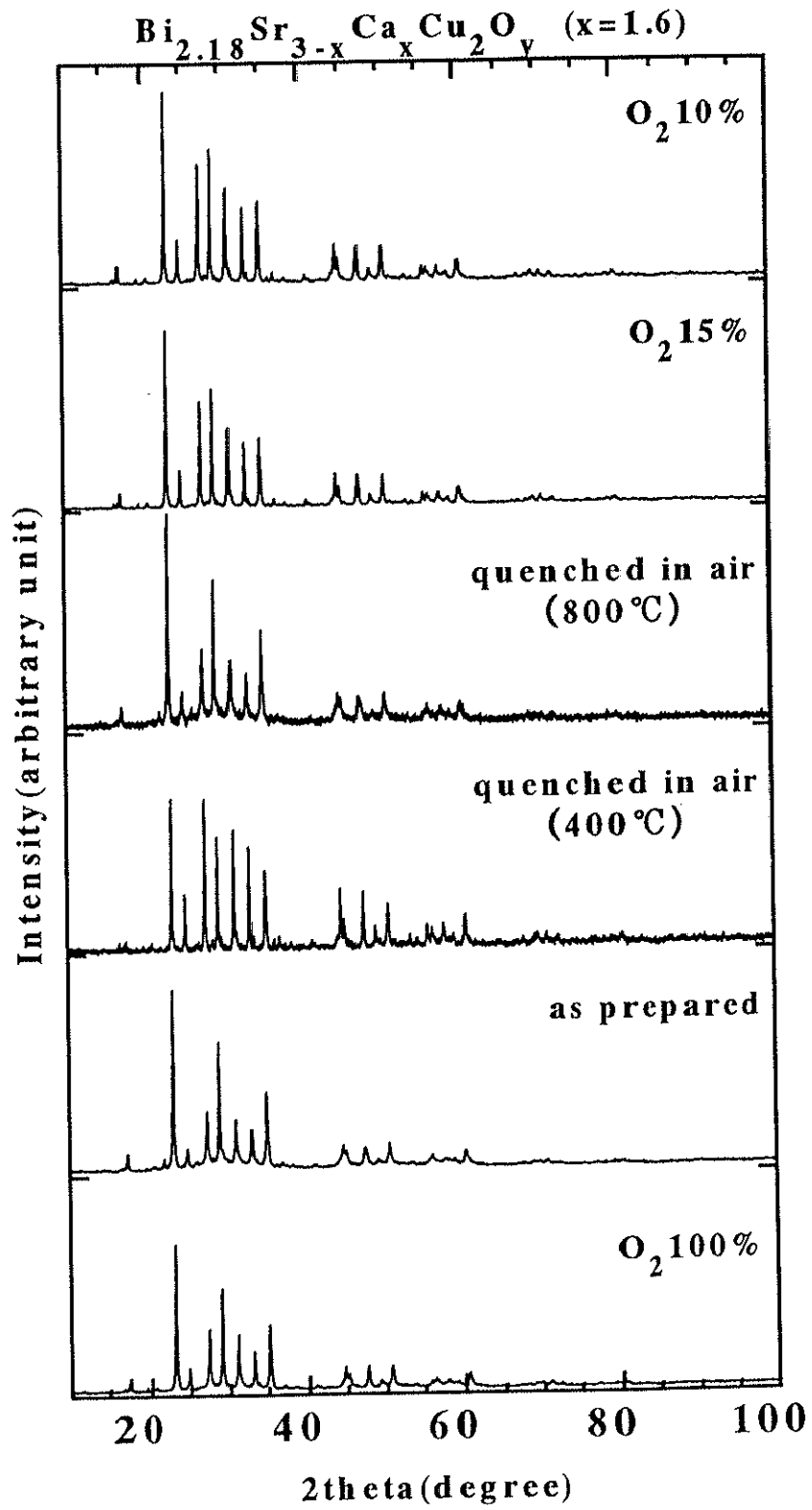


図3-9. 粉末X線回折パターン (Ca量 $x=1.6$)

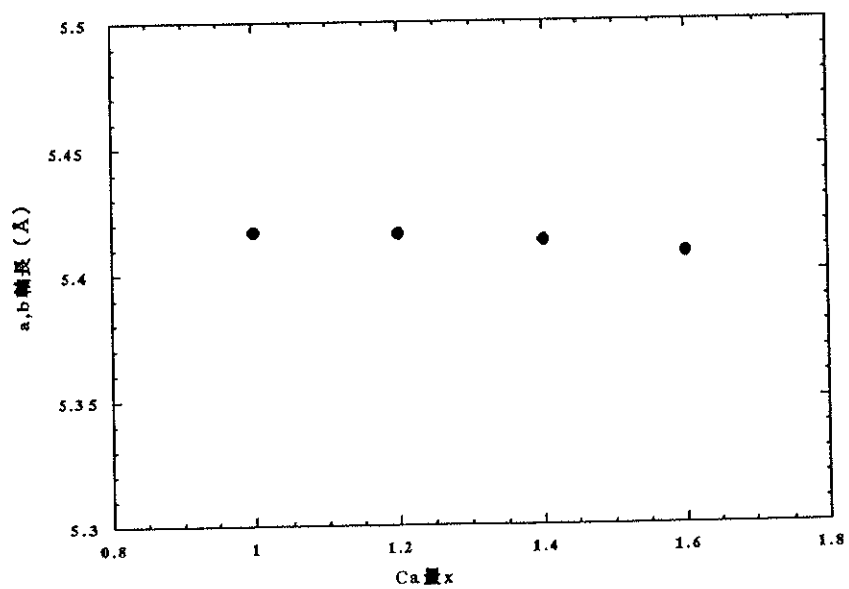
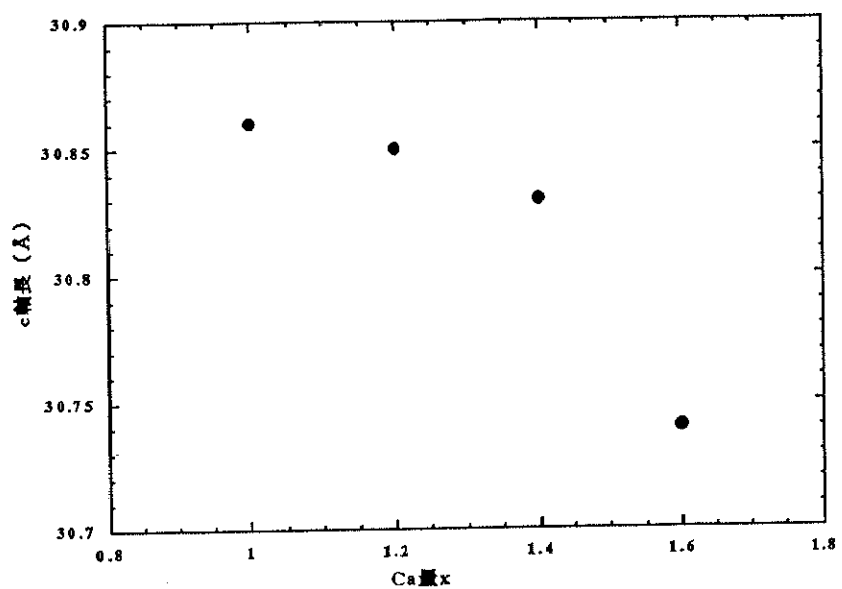


図3-10. 粉末X線回折パターンから算出した格子定数

3-2. 酸素量の測定結果

一般的に銅酸化物では、酸素量が増加するとキャリア（ホール）が増える事が知られている。それは酸素が、（伝導を担っているCuO₂面の）Cuイオンの電子を奪うためと考えられている。そして過剰酸素は主にBi-O面に入ると言われている。

ヨウ素滴定によって測定した酸素量を表3-1に示す。ほぼ期待通りに酸素が多い雰囲気でもアニールしたもののほど、酸素を多く含む事が分かる。

またBiの価数を+3価であるとして、電気中性条件からCuイオン1つ当たりのホール濃度[Cu-O]⁺を見積もった。

組成	アニール条件	酸素量(y)	ホール濃度
Ca量 x= 1.0	O ₂ 100%	8.379	0.379
//	as prepared	8.340	0.340
//	800°C quenched in air	8.326	0.326
//	O ₂ 10%	8.324	0.324
Ca量 x= 1.2	O ₂ 100%	8.357	0.357
//	as prepared	8.340	0.340
//	800°C quenched in air	8.333	0.333
//	O ₂ 10%	8.332	0.332
Ca量 x= 1.4	O ₂ 100%	8.329	0.329
//	as prepared	8.342	0.342
//	N ₂ ~100%	8.326	0.326
//	O ₂ 10%	8.322	0.322
Ca量 x= 1.6	O ₂ 100%	8.345	0.345
//	as prepared	8.344	0.344
//	800°C quenched in air	8.340	0.336
//	400°C quenched in air	8.336	0.340
//	O ₂ 15%	8.329	0.329
//	O ₂ 10%	8.325	0.325

表3-1 Bi₂Sr_{3-x}Ca_xCu₂O_y のヨウ素滴定によって得られた酸素量

3-3. 帯磁率の測定結果

10Gの磁場のもとでSQUID磁束計で測定したマイスナー効果の様子を図3-11に示す。アニール条件の違いによって T_c が変化しているのが分かる。またCa-richになるほど T_c の変化の幅が狭くなり、最高値の T_c が低くなっているのが分かる。

また1Tの磁場のもとで測定した常伝導相の帯磁率の温度変化を図3-12に示す。アニール条件の違いによって常伝導域で最高の帯磁率を示す T_{max} の値が変化しているのが分かる。図3-13～図3-16に常伝導相の帯磁率の温度変化をJohnstonのユニバーサル・ラインとフィッティングしたものを載せた。横軸、縦軸は、それぞれは T_{max} 、 χ_{max}^{2D} で規格化してある。表3-2にはフィッティングから得られたパラメータ (T_{max} 、 χ_{max}^{2D} 、 χ_0)、 T_c 、酸素量、キャリア密度等をまとめて載せた。

特に酸素量の少ない試料の常伝導相の帯磁率の場合、Johnstonのユニバーサル・ラインに（特に高温展開理論の部分に）フィッティングする部分が、どうしても少なくなる。そこで、さらに高温側でもJohnstonのユニバーサル・ラインに、本当にフィッティングさせる事ができることを確認するために、磁気天秤でさらに高温まで帯磁率を測定した。測定には各々のCa量の試料の中で酸素量が最も少ない試料を用いた。その結果、今回使用したSQUID磁束計の測定可能温度範囲以上（400K以上）でも、確かに実験データがJohnstonのユニバーサル・ラインにのる事が確認することができた（図3-21）。

Johnstonのユニバーサル・ラインに対するフィッティングの誤差の見積もりについて

試行錯誤の結果、3つのパラメータがあるこのフィッティングの場合、最も上手くフィッティングすると必ずと3つのパラメータの組が1通りだけ決定することが分かった。しかしフィッティングの善し悪しを人間の目で見て主観的に判断することになるので、客観性に欠け曖昧さ残る。そこで、その曖昧さの程度を示しておく。

例として次の4つの場合を示す。（図3-17～図3-20）

- 1) 実験データが $T/T_{max} \gg 1$ 付近にあるとき ($x=1.0 : O_2 100\%$)、
- 2) 実験データが $T/T_{max} > 1$ 付近にあるとき ($x=1.4 : O_2 100\%$)、
- 3) 実験データが主に $T/T_{max} = 1$ 付近にあるとき ($x=1.4 : \text{as prepared}$)、
- 4) 実験データが主に $T/T_{max} \leq 1$ 付近にあるとき ($x=1.4 : O_2 10\%$)。

この時の誤差を図3-11～図3-14に示したように、次のように見積もった。

- 1) $60 \leq T_{max} \leq 100$ 、 $3.6 \times 10^{-5} \leq \chi_{max}^{2D} \leq 4.1 \times 10^{-5}$ 、 $8.2 \times 10^{-5} \leq \chi_0 \leq 9.3 \times 10^{-5}$
- 2) $130 \leq T_{max} \leq 160$ 、 $2.9 \times 10^{-5} \leq \chi_{max}^{2D} \leq 3.5 \times 10^{-5}$ 、 $7.0 \times 10^{-5} \leq \chi_0 \leq 7.7 \times 10^{-5}$
- 3) $220 \leq T_{max} \leq 230$ 、 $3.7 \times 10^{-5} \leq \chi_{max}^{2D} \leq 3.7 \times 10^{-5}$ 、 $4.9 \times 10^{-5} \leq \chi_0 \leq 4.9 \times 10^{-5}$
- 4) $320 \leq T_{max} \leq 430$ 、 $1.04 \times 10^{-4} \leq \chi_{max}^{2D} \leq 1.61 \times 10^{-4}$ 、 $-3.13 \times 10^{-5} \leq \chi_0 \leq -8.88 \times 10^{-5}$

ユニバーサルラインのピークが実験データで観測されないときほど誤差が大きく、特に4)の実験データが $T/T_{max} < 1$ にあるとき、誤差が大きくなる事が分かる。

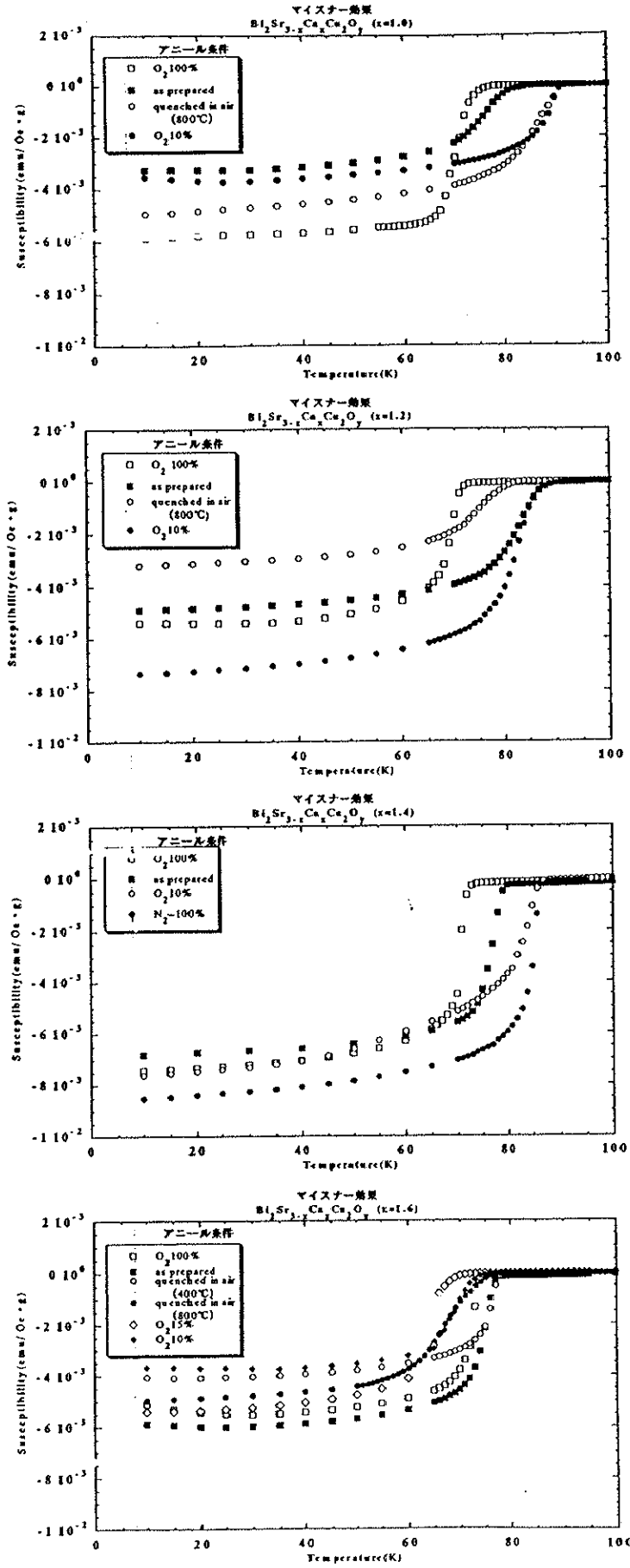


図3-11. マイスナー効果 (上から $x=1.0$ 、 1.2 、 1.4 、 1.6)

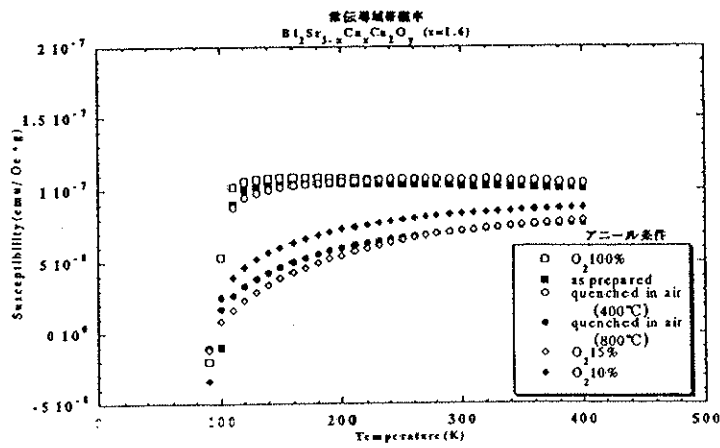
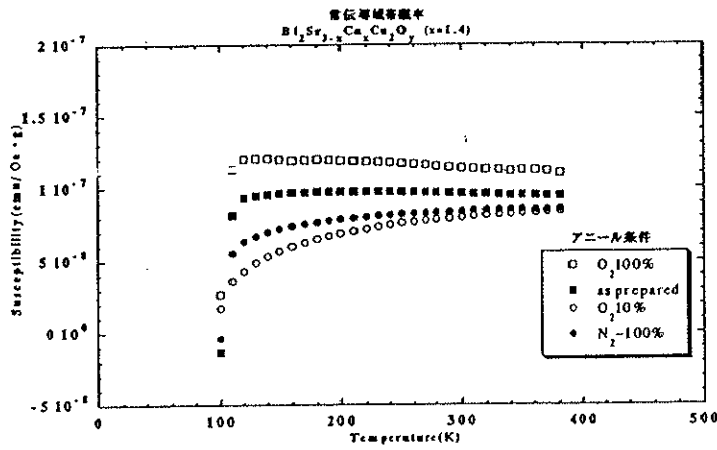
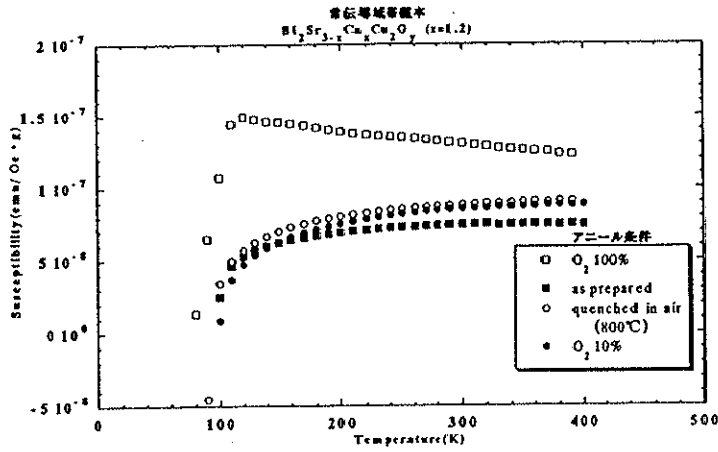
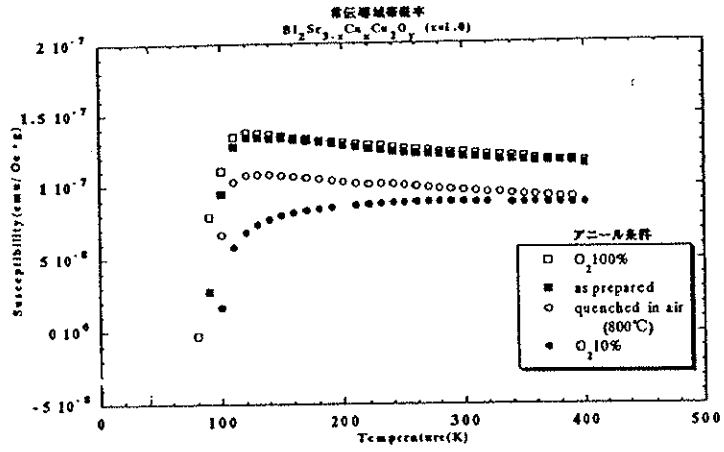


図3-12. 常伝導相の帯磁率 (上から x=1.0, 1.2, 1.4, 1.6)

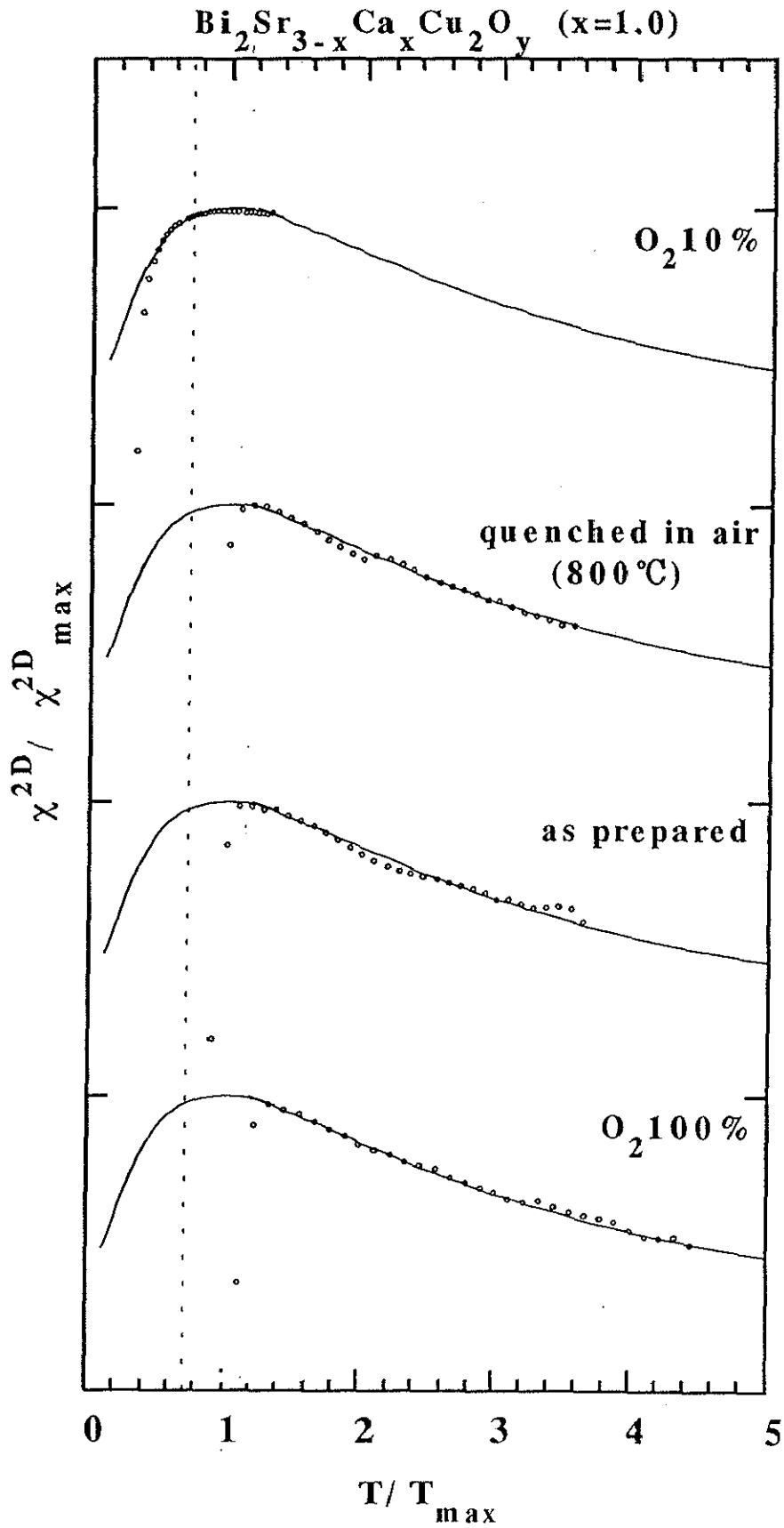


図3-13. D.C. Johnstonのフィッティングの様子 ($x=1.0$)
(白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

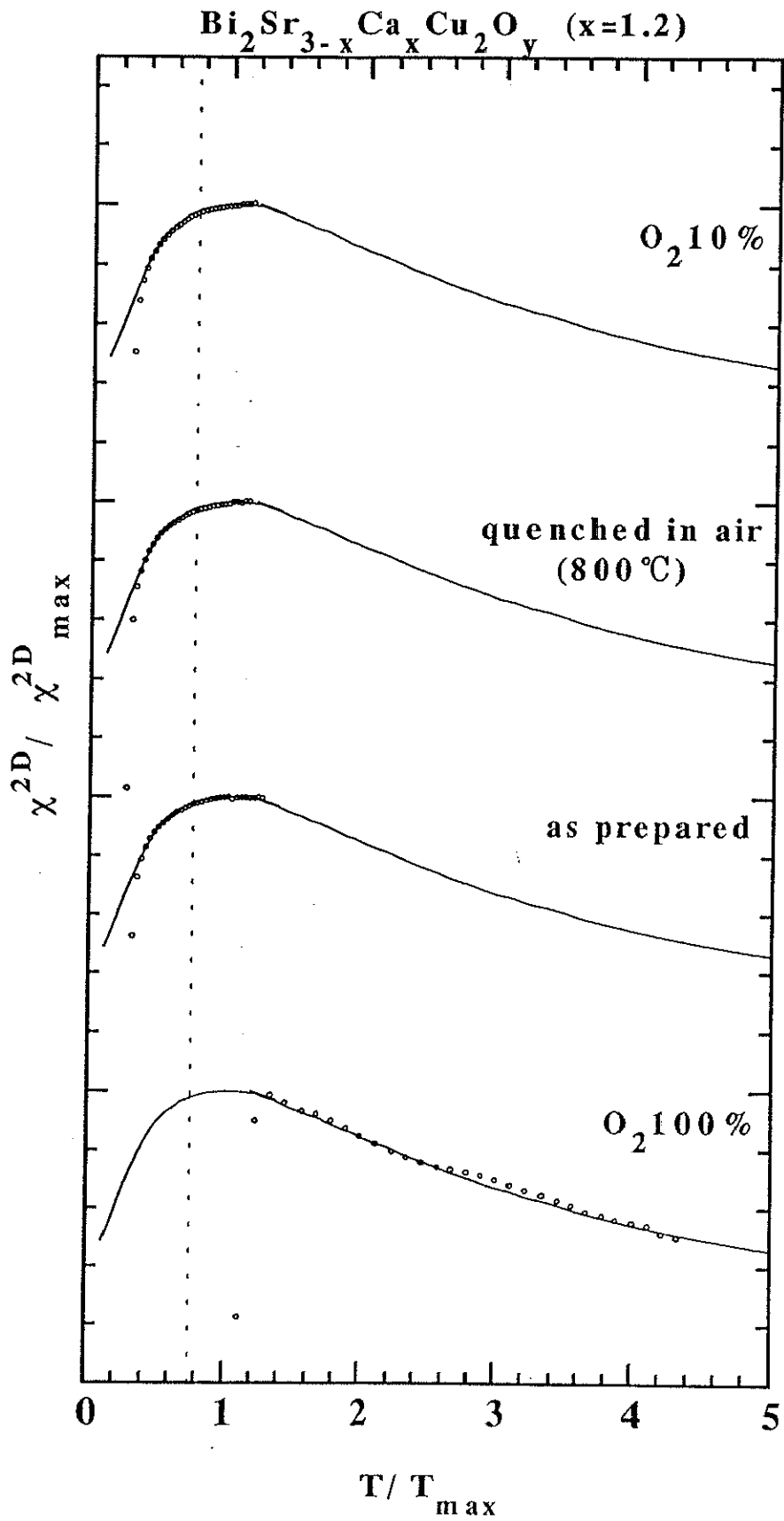


図3-14. D.C.Johnstonのフィッティングの様子 ($x=1.2$)
(白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

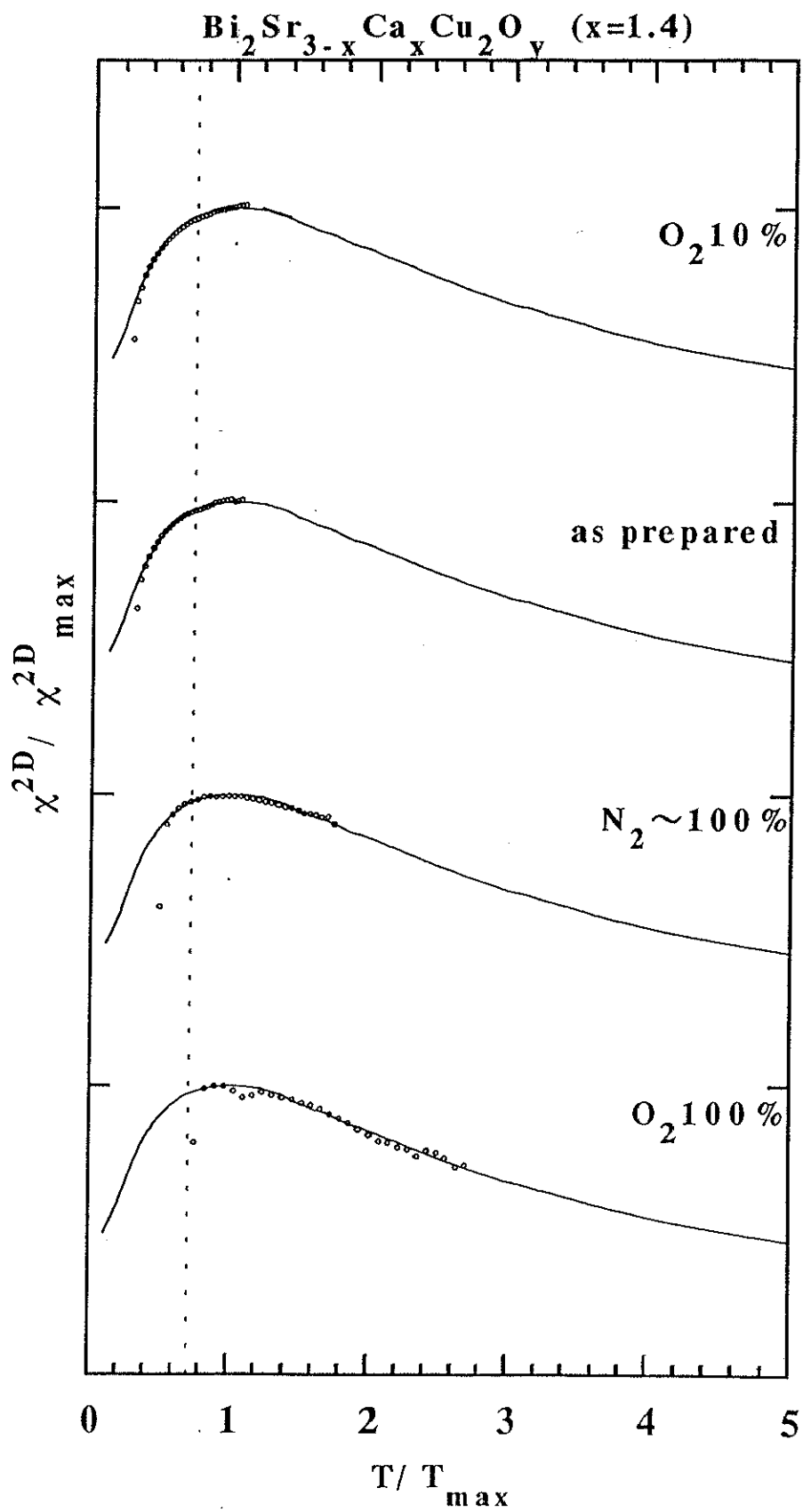


図3-15. D.C.Johnstonのフィッティングの様子 ($x=1.4$)
 (白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

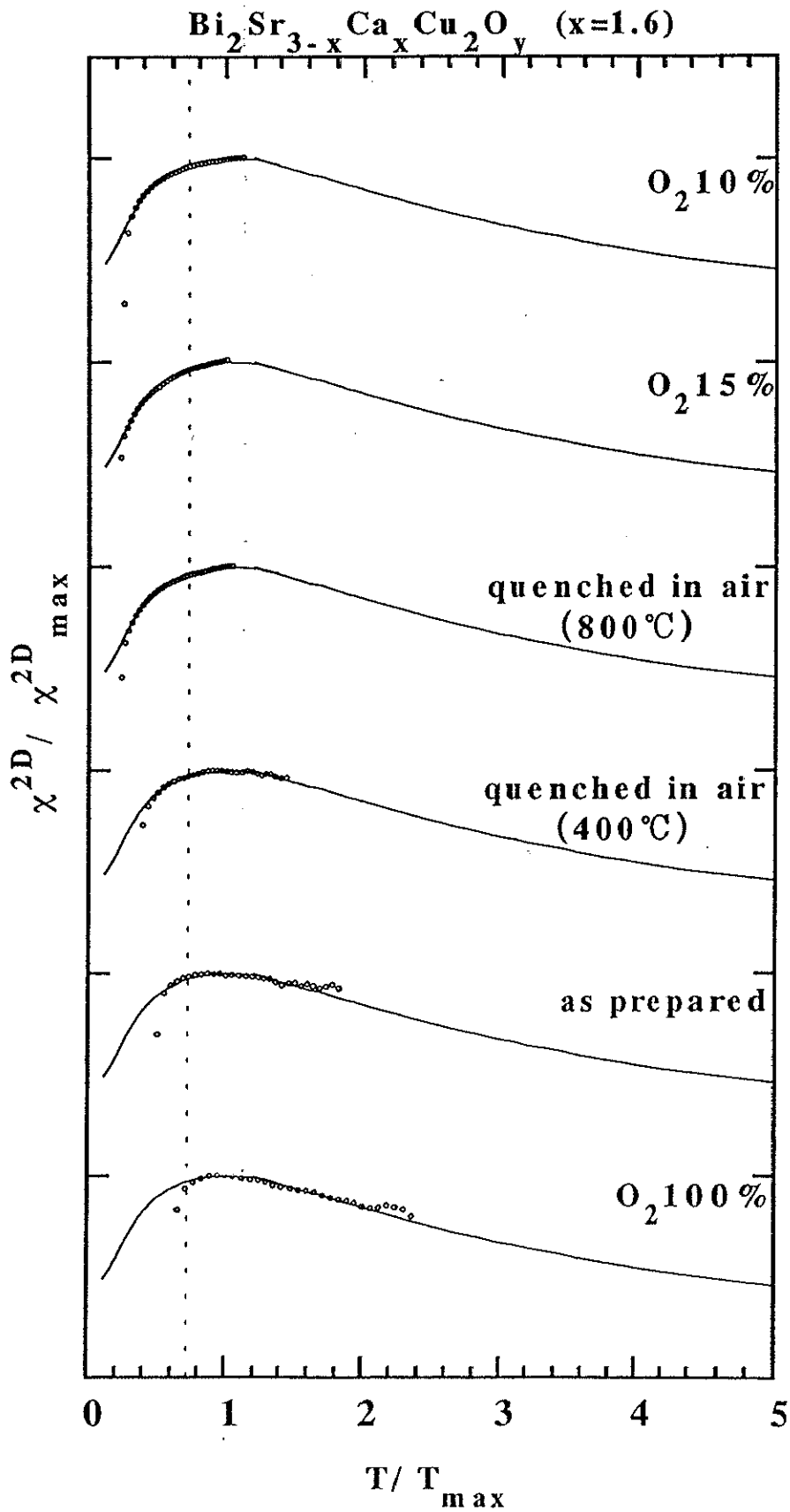


図3-16. D.C. Johnstonのフィッティングの様子 ($x=1.6$)
(白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

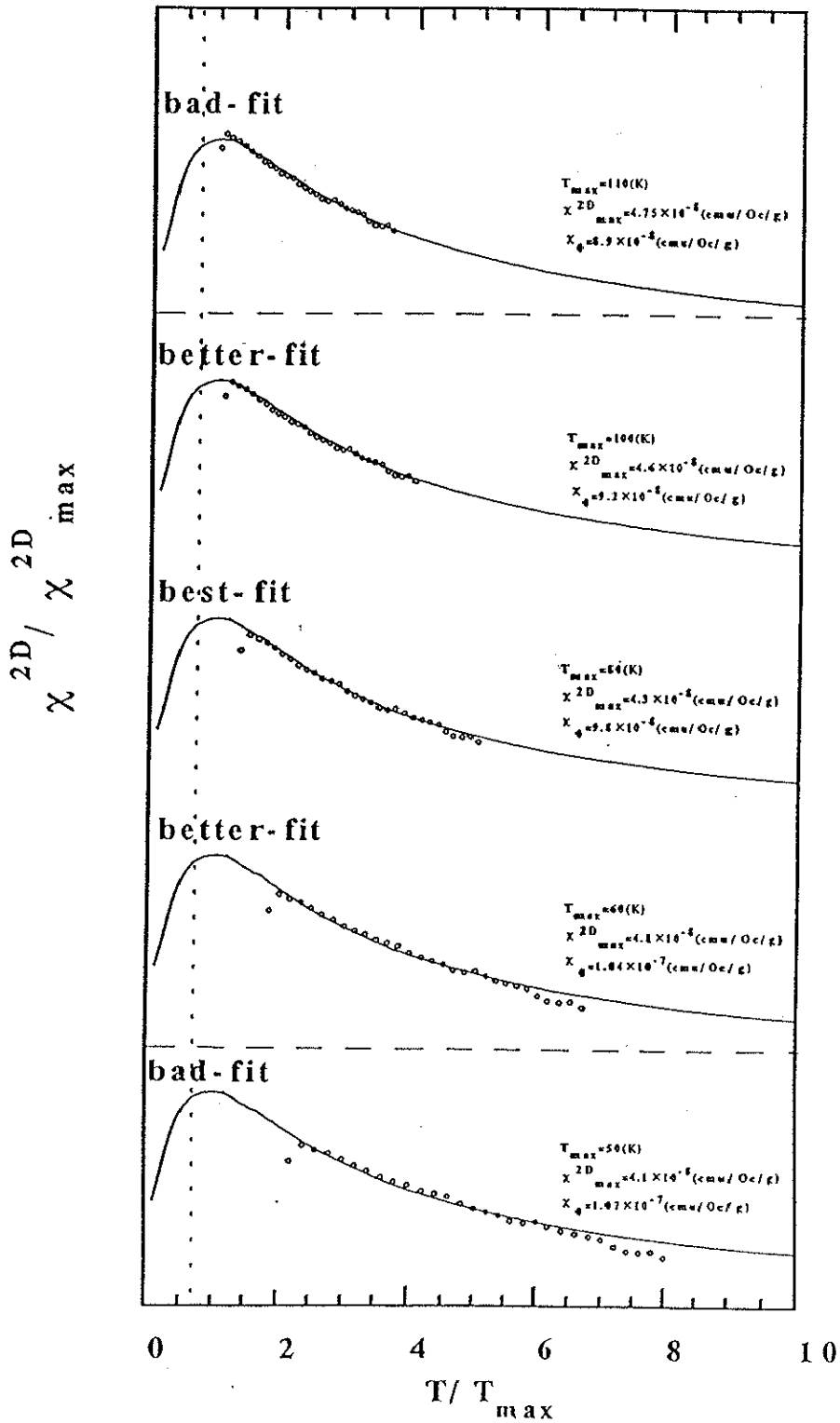
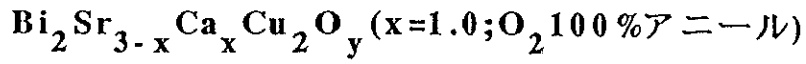


図3-17. D.C.Johnstonのフィッティングの誤差の見積もり ($x=1.0; \text{O}_2$ 100%)
(白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

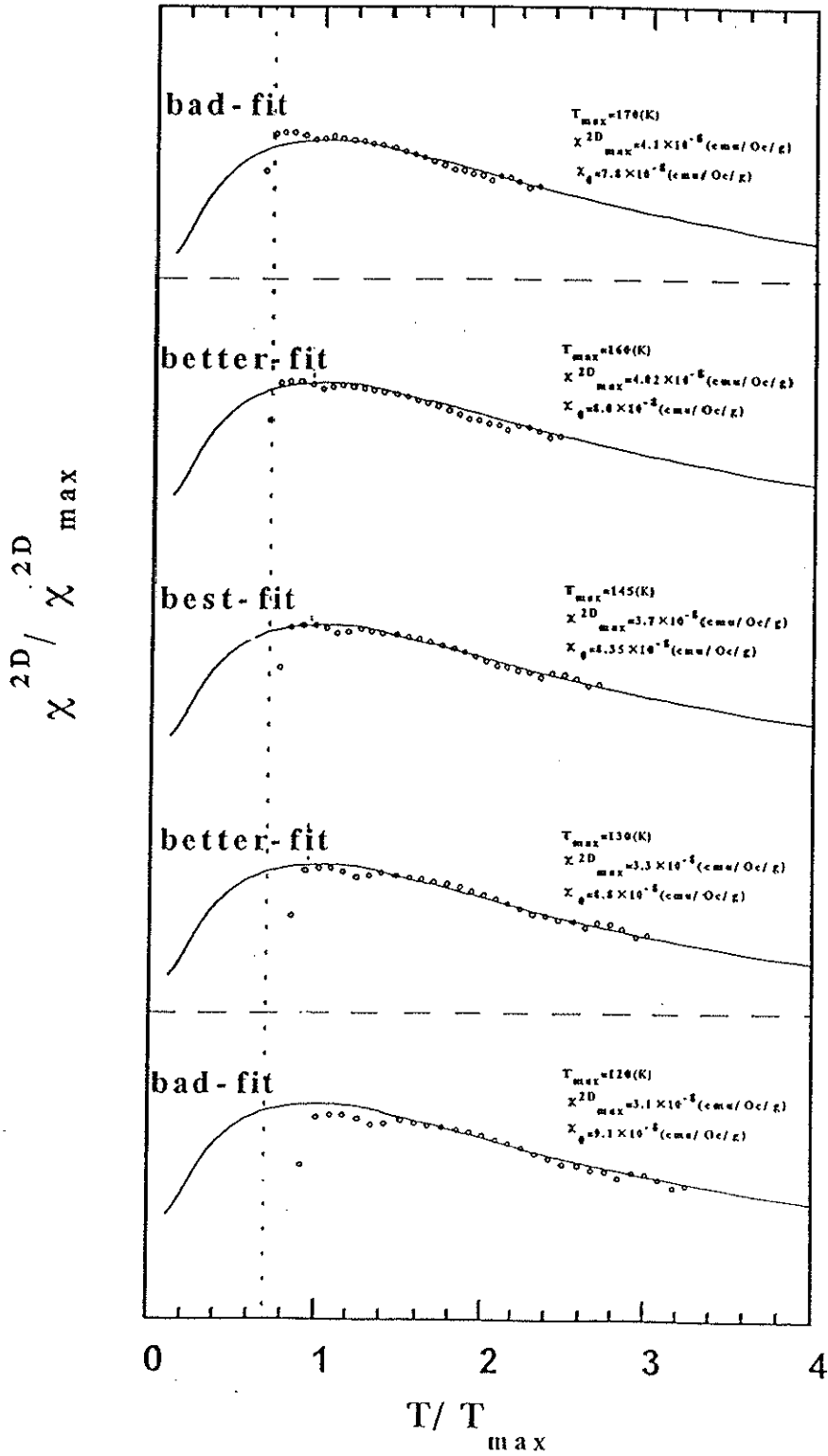
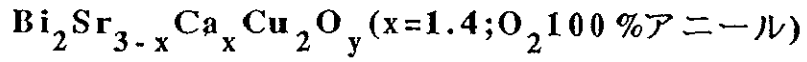


図3-18. D.C.Johnstonのフィッティングの誤差の見積もり ($x=1.4; \text{O}_2$ 100%)
(白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

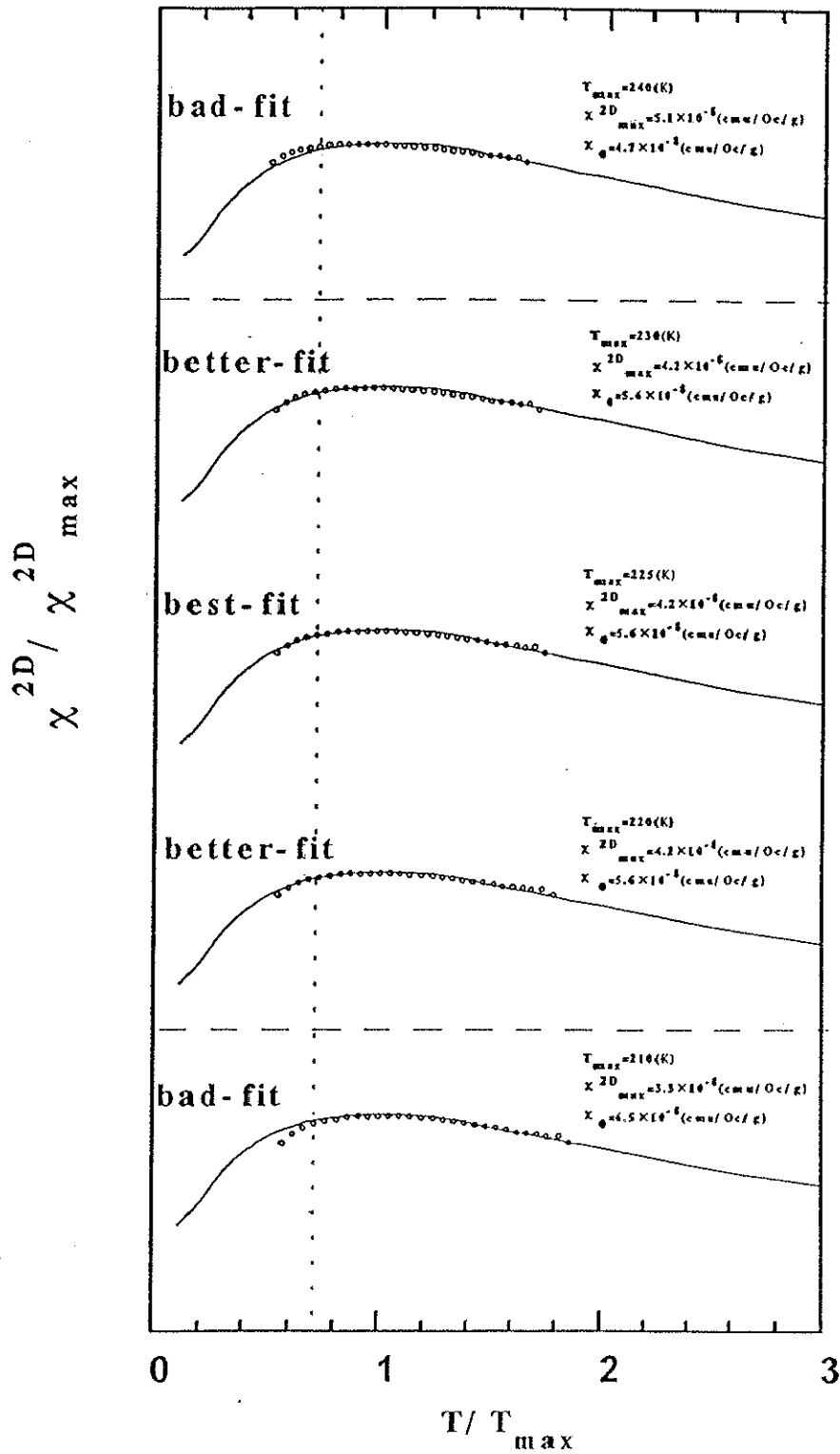
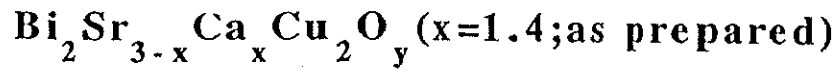


図3-19. D.C.Johnstonのフィッティングの誤差の見積もり ($x=1.4$: as prepared)
(白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

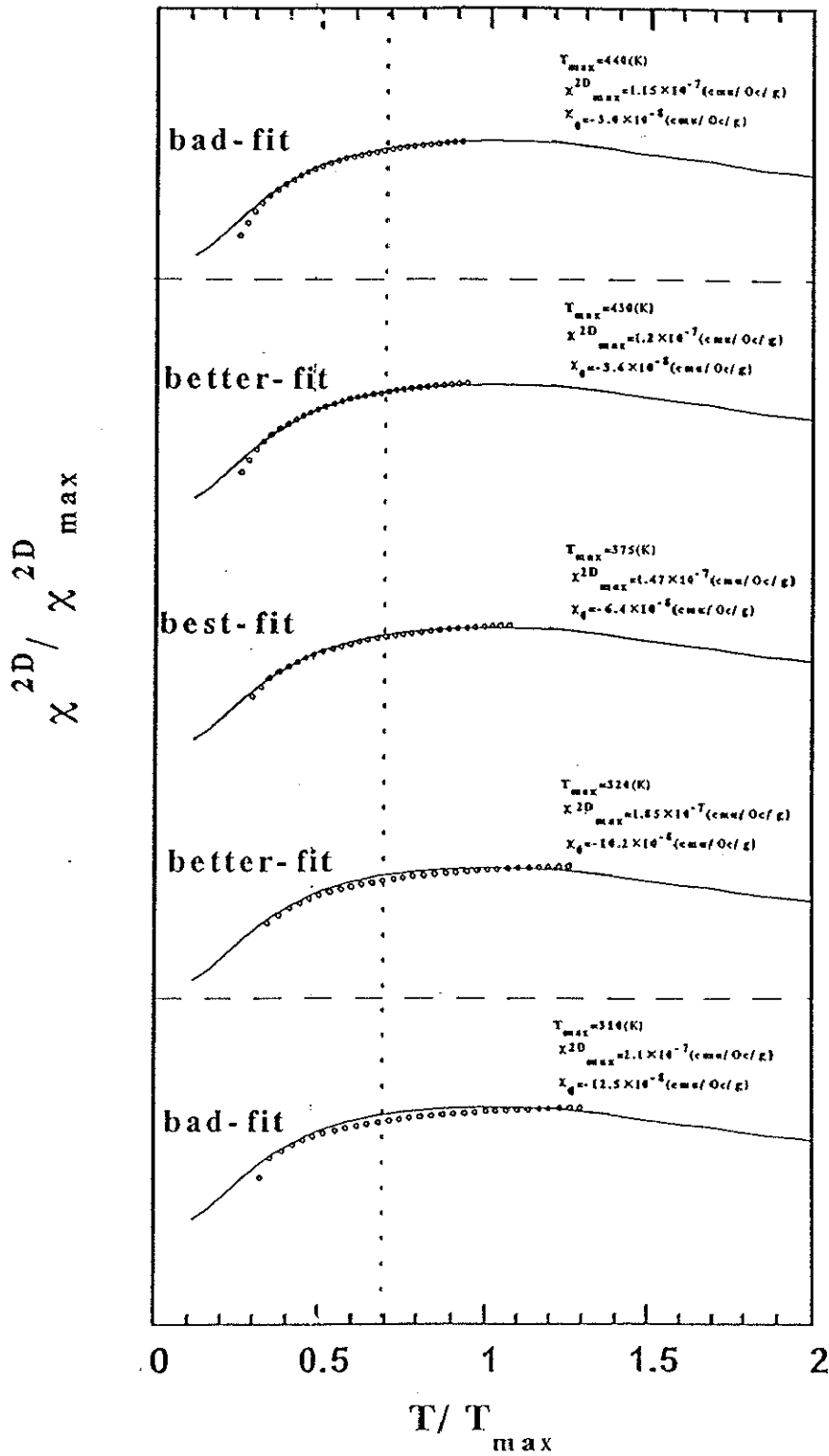
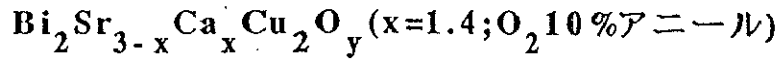


図3-20. D.C.Johnstonのフィッティングの誤差の見積もり ($x=1.4$; O_2 10%)
 (白丸は測定値、実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

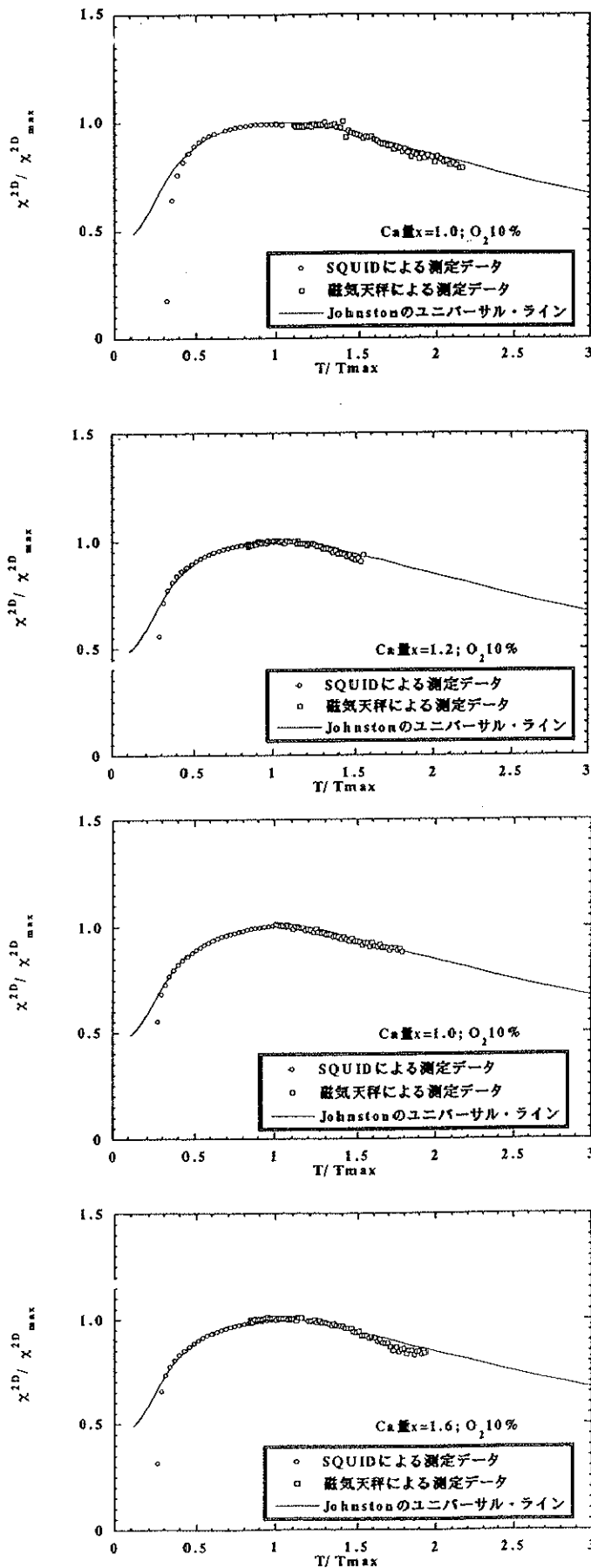


図3-21. 磁気天秤測定による帯磁率のD.C.Johnstonカーブへのフィッティング
 (白丸はSQUIDによる測定値、白四角は磁気天秤による測定、
 実線はJohnstonのユニバーサル・ライン)

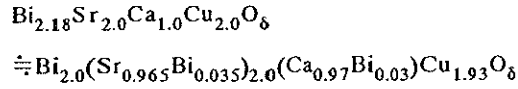
組成	アニール条件	酸素量 y	T_c (K)	T_{max} (K)	χ_{max}^{2D} (emu/Oe · mol)	χ_0 (emu/Oe · mol)	χ_{Pauli} (emu/Oe · mol)
Ca1.0	O ₂ 100%	8.379	77	80	3.8×10^{-5}	8.7×10^{-5}	1.88×10^{-4}
//	as prepared	8.340	83	110	4.4×10^{-5}	7.6×10^{-5}	1.76×10^{-4}
//	quenched in air (800°C)	8.326	91	110	3.6×10^{-5}	6.09×10^{-5}	1.61×10^{-4}
//	O ₂ 10%	8.324	91	310	7.9×10^{-5}	8.9×10^{-7}	1.01×10^{-4}
Ca1.2	O ₂ 100%	8.357	72	90	4.8×10^{-5}	8.4×10^{-5}	1.84×10^{-4}
//	as prepared	8.340	89	320	9.2×10^{-5}	-2.6×10^{-5}	7.34×10^{-5}
//	quenched in air (800°C)	8.333	82	345	1.2×10^{-4}	-4.36×10^{-5}	5.57×10^{-5}
//	O ₂ 10%	8.332	89	350	1.4×10^{-4}	-6.3×10^{-5}	3.63×10^{-5}
Ca1.4	O ₂ 100%	8.329	73	145	3.2×10^{-5}	7.27×10^{-5}	1.71×10^{-4}
//	as prepared	8.342	80	225	3.7×10^{-5}	4.9×10^{-5}	1.48×10^{-4}
//	N ₂ -100%	8.326	87	360	7.0×10^{-5}	4.3×10^{-6}	1.03×10^{-4}
//	O ₂ 10%	8.322	86	375	1.28×10^{-4}	-5.6×10^{-5}	4.24×10^{-5}
Ca1.6	O ₂ 100%	8.345	75	170	3.2×10^{-5}	6.14×10^{-5}	1.59×10^{-4}
//	as prepared	8.344	78	220	4.0×10^{-5}	4.95×10^{-5}	1.47×10^{-4}
//	quenched in air (400°C)	8.340	78	280	6.5×10^{-5}	3.06×10^{-5}	1.28×10^{-4}
//	quenched in air (800°C)	8.336	76	385	1.37×10^{-4}	-7.1×10^{-5}	2.67×10^{-5}
//	O ₂ 15%	8.329	70	415	1.48×10^{-4}	-8.2×10^{-5}	1.56×10^{-5}
//	O ₂ 10%	8.325	74	360	1.46×10^{-4}	-7.1×10^{-5}	2.66×10^{-5}

表3-2 Johnstonのフィッティングから得られたパラメータ

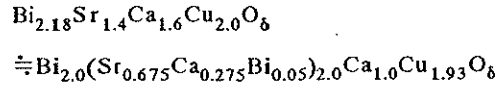
3-4. 構造解析の結果

Ca量x=1.0のときとCa量x=1.6のときの試料についてリートベルト解析を行い構造の変化を調べた。仮定した構造は以下の様に、過剰のBiやCaがCaサイトやSrサイトに入るものと考えた。

Ca量x=1.0のとき



Ca量x=1.6のとき



その結果、得られたパラメータをまとめたものを表3-3に載せた。原子間の距離はCuO₂面のCu原子を中心に考えc軸方向の距離のみを考えた。

酸素量の違いによる構造の系統的な変化は観ることができなかったため、Ca量x=1.0、Ca量x=1.6のときの得られた値をそれぞれ平均して示したのが図3-22である。Ca-richになるにつれて、全ての面間距離が縮んでいるのが分かる。

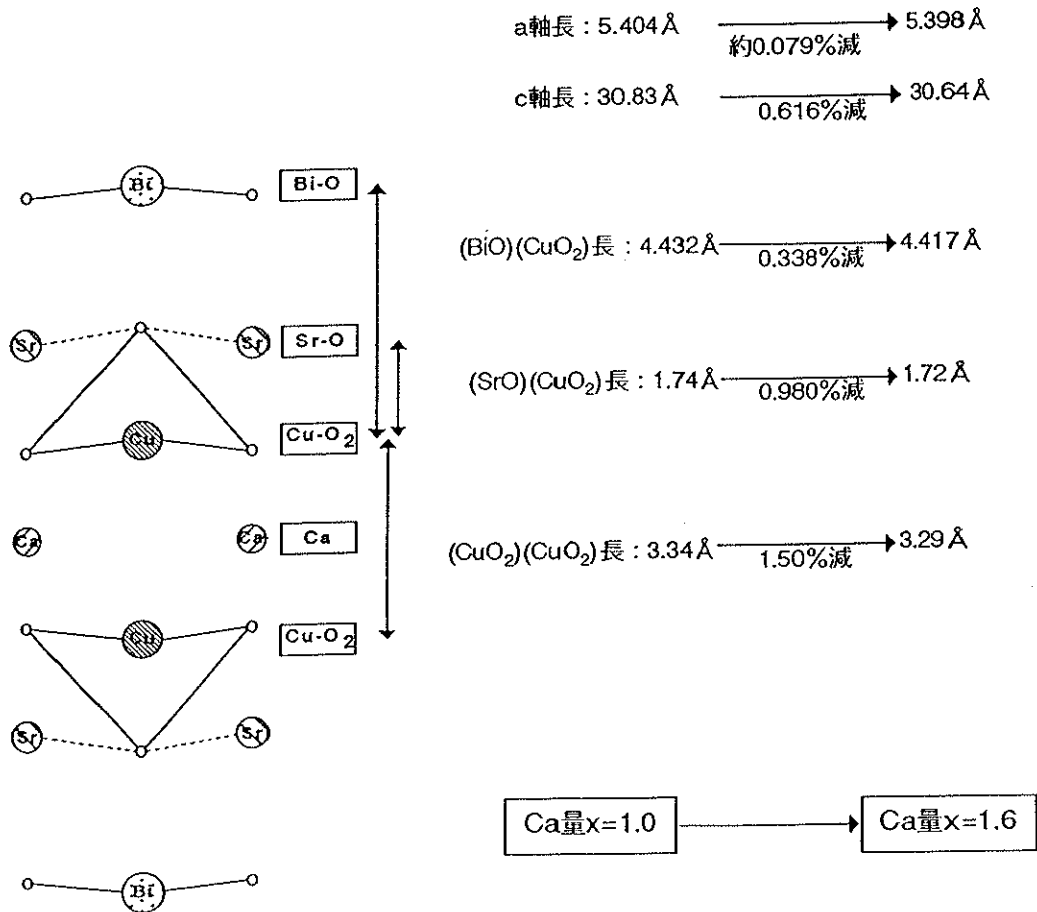


図3-22. Ca量が変化したときのCuO₂面との面間距離の変化

参考文献

1. Bismuth-Based High-Temperature Superconductors 第6章 edited by H.Maeda and K.Togano.
2. P.Majewski et al., Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.275(1992)627.
3. O.Eibl, Physica C, 184 (1991), 93.
4. 泉富士夫、東京工業大学講義ノート.
5. R.D.Shannon, Acta Cryst.(1976).A32, 751.

	Ca量x=1.0 O ₂ 100%	Ca量x=1.0 as prepared	Ca量x=1.0 quenched in air(800℃)	Ca量x=1.0 O ₂ 10%	Ca量x=1.6 O ₂ 100%	Ca量x=1.6 as prepared	Ca量x=1.6 O ₂ 10%
R _{WP}	9.33	9.59	9.69	10.64	9.96	9.50	13.00
R _p	7.31	7.65	7.64	8.47	7.81	7.58	10.34
RR	27.37	24.30	25.45	22.01	23.05	25.02	24.58
R _c	3.21	3.19	2.69	3.66	4.54	4.06	4.42
S	2.9073	3.0011	3.5990	2.9052	2.1952	2.3382	2.9388
d	0.2895	0.2824	0.2082	0.3226	0.4261	0.4462	0.3438
RI	5.58	5.13	4.99	5.60	6.46	7.17	5.08
RF	3.20	2.97	2.93	3.60	3.80	4.03	3.26
a軸長(Å)	3.821	3.820	3.820	3.8220	3.817	3.817	3.818
c軸長(Å)	30.80	30.80	30.86	30.865	30.59	30.67	30.64
Cu-Ca (Å)	1.67	1.67	1.67	1.67	1.65	1.64	1.64
Cu-O(Cu) (Å)	0.145	0.216	0.207	0.247	0.199	0.144	0.214
Cu-Sr (Å)	1.75	1.74	1.73	1.72	1.72	1.75	1.71
Cu-O(Sr) (Å)	2.2	2.11	2.2	2.08	2.01	2.03	2.07
Cu-Bi (Å)	4.44	4.43	4.43	4.43	4.40	4.43	4.42
Cu-O(Bi) (Å)	4.03	3.91	3.91	3.82	3.64	3.73	3.88

表3-3. リートベルト解析から得られた
a, c 軸長、面間距離