Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y 超伝導酸化物の T_c , 結晶構造の金属組成, 酸素量依存

井手本 康・山脇健太郎・小浦延幸・神山 崇*・及川健一*・泉 富士夫**

東京理科大学理工学部工業化学科, 278-8510 野田市山崎 2641

*高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 305-0801 つくば市大穂 1-1

**物質・材料研究機構物質研究所, 305-0044 つくば市並木 1-1

Cation Composition and Oxygen Content Dependence of Crystal Structure and T_c for Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y

Yasushi IDEMOTO, Kentarou YAMAWAKI, Nobuyuki KOURA, Takashi KAMIYAMA,*
Kenichi OIKAWA* and Fujio IZUMI**Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science,
2641, Yamazaki, Noda-shi 278-8510

*Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1, Oho, Tsukuba-shi 305-0801

**Advanced Materials Laboratory, National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi 305-0044

Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y (Tl-2223 system) superconducting oxides with various Tl contents and Cu contents were prepared. We investigated the relation between crystal structure and superconducting property dependence of Tl and Cu content. First, we obtained an almost single-phase material at a Tl content $2-x=1.7$ and the Tl-2223 phase remained the main phase in the region of $2-x \geq 0.631$ of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y. T_c was about 120 K for the Tl-2223 in a wide range of $0.631 \leq 2-x \leq 1.761$. Second, we obtained a single-phase at $2-x=1.777$ and Cu content $3+z=3.284$ of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y. The T_c (zero) dependence of Cu/Tl ratio, showed a maximum value of 122 K at Cu/Tl ratio = 2.026. Based on results of crystal structure refinements by powder neutron diffraction, it was found that the change in bond length and angle dependence of average Cu valence were similar for Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y and Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y. However, the structural change dependence on average Cu valence of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y was large as compared to that of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y, because the substitution of Cu for Tl causes only a limited distortion of the crystal structure. Moreover, the T_c dependence on average Cu valence shows the same tendency for Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y and Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y. T_c (zero) reached the highest value of 122 K at ~ 2.07 of average Cu valence. T_c was related to the average Cu valence and flatness of the CuO₂ and BaO planes.

[Received June 4, 2002; Accepted July 24, 2003]

Key-words: High T_c superconducting oxide, Neutron diffraction analysis, Crystal structure, Critical temperature, Oxygen content, Tl system, Copper valence, Tl content

1. 緒 言

超伝導酸化物は構成元素の組成変化が金属の価数, 酸素量, 超伝導特性に大きく影響を与える構造敏感な性質を有している。また, 組成変化に伴い結晶構造も変化する。したがって金属の価数, 酸素量と結晶構造, 超伝導特性の相関について検討することは非常に重要である。構成元素の組成比を制御する手法としては金属サイトを非化学量論組成にする方法や, 焼成条件を変化させる方法などがある。また, 金属の価数を制御する手法としては, 金属サイトにそのサイトの価数とは異なる価数を持つ金属を置換する方法や, 金属成分の組成は変化させずに酸素雰囲気下やアルゴン雰囲気下などでのアニール処理, 又は高酸素圧処理によって酸素量を変化させる手法がある。

Tl 系 2223 相 (Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_y) は高温超伝導酸化物の中でも臨界温度 (T_c) が最高で 125 K と高いという利点がある¹⁾。しかし, Tl の蒸発により単一相の合成が困難である。これまでに, Tl 系 2223 相に関する Rietveld 法による結晶構造解析についていくつか報告がある^{2)~5)}。Tl 系において金属成分を非化学量論組成に制御した報告として, Tl 系 2212 相について Tl 組成が欠損しているが単一相が得られること⁶⁾, Tl 系 2223 相については Tl 組成を 1.4 まで減少させても結晶構造は安定に存在し, 更に Tl 組成の変化によって試料中の Cu の価数が変化し, T_c が上昇するとの報告がある^{7), 8)}。しかし, これらは Tl や Cu などの詳細な価数や結晶構造については検討していない。また, 元素置換に関しては, Tl 系 1223 相において Tl サイトへ

Cu を置換⁹⁾, Tl 系 2223 相においては Tl サイトへ Ca を置換していることが報告¹⁰⁾されている。これまでの著者らの研究で Tl サイトへ Cu が置換していることが示唆されている¹¹⁾。一方, この系の物性に関するものとして, Tl 系における Tl, Cu の価数分析法¹²⁾, Tl 欠損している試料についての化学分析¹³⁾, Tl_{2-x-z}Ba₂Ca_{n+z}Cu₃O_{10-y} において x を 0~0.9 まで変化させたときのそれぞれの x におけるホール濃度を化学分析により測定し, T_c と比較した報告¹⁴⁾があるが, これらについても Tl と Cu のそれぞれの価数分析を行っていない, 構造と超伝導特性との相関については明らかでない。著者らはこれまでに Tl 系 2223 相の Ba サイトへの Sr 置換¹⁵⁾, Ca サイトへの Y 置換を行い¹⁶⁾, 更に Ca サイトへ Y を 0.05 置換した試料における Tl の組成変化について検討し, Tl 組成 1.2 までについて報告している¹¹⁾。

そこで, 本報では Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_y (Tl 系 2223 相) の Tl 組成のみを変化及び Tl サイトと Tl 欠損サイトに入ると考えられる Cu を過剰にした非化学量論組成の試料 Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y を合成し, これらの組成変化に伴う Tl, Cu の価数及び結晶構造の変化と T_c との関係を検討した。また, 金属組成が一定でアニール処理によって過剰酸素量を変化させた試料についても同様な検討を行い, これらの Tl, Cu の価数, 結晶構造の変化と超伝導特性の関係を比較, 検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

焼成時に蒸発しやすい Tl が含まれているため, まず Tl 以外の金属成分についてシュウ酸塩共沈法を用いて均一で粒径の細かいプレカーサーを作製した. 1 mol/l の Ca(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ と 0.25 mol/l の Ba(NO₃)₂ 溶液を Ba : Ca : Cu = 2 : 2 : 3 + z とするように混合し, シュウ酸, エタノールで共沈することによりシュウ酸塩粉末を得た¹¹⁾. Cu 組成 3 + z はこのときに制御した. 得られたシュウ酸塩粉末を 400°C, 空气中で 4 h 熱分解, 900°C, 空气中で 24 h の焼成を 2 回行うことによりプレカーサーを得た. 得られたプレカーサーに所定量の Tl₂O₃ (99.9%) を加えてめう乳鉢で混合することによって Tl 組成 2 - x を制御し, この粉末を 40 MPa の圧力でペレットに成形後, 860°C, 酸素雰囲気中で 4.5 h 本焼を行うことにより, 目的試料 (Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y) を得た. なお, 本焼はペレットを同組成の粉末で覆い被せ, るつぽでふたをし, 更に酸素雰囲気中で行うことにより, Tl の蒸発を極力抑えた.

2.2 試料の相同定と金属組成, Tl, Cu の価数の決定

得られた試料 (Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y) の相の同定は粉末 X 線回折法により, 金属組成は ICP 発光分光分析法により決定した. Tl, Cu の価数はプロモメトリー¹⁷⁾及びヨードメトリーにより求めた¹⁶⁾.

2.3 臨界温度 (T_c) の決定

直流四端子法による抵抗率測定により T_c の決定を行った. なお, 測定の際に印加した電流は 3 mA とし正負両方向に流して得られた電流, 電圧の平均値を用いて抵抗率を決定した. このときの測定試料の断面積は, 試料によって異なるが, およそ 7 mm² であった. また, T_c (onset) は抵抗率が急激に減少する前後の抵抗率の変化から接線法により求め, T_c (zero) は電流を反転しても電圧が反転しなくなった温度と定義し, このときの抵抗率は室温の抵抗率に比べて 3~4 けた低い値であった.

2.4 結晶構造解析

結晶構造は粉末中性子回折を測定し, そのデータを Rietveld 法によって解析することにより決定した. 粉末中性子回折は文部科学省高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の Vega で測定を行った. 測定は TOF 法によって行い, 粉末試料約 2.0 g ~ 2.5 g を直径 9.2 mm のバナジウム製のホルダーに入れて室温中で測定を行った. 得られたデータについては TOF 粉末中性子回折データ用の Rietveld 解析プログラム RIETAN-2001T¹⁸⁾ によって解析を行った.

3. 結果及び考察

3.1 Tl 組成のみを変化させた試料について

3.1.1 Tl 組成 2 - x と生成した相, 金属組成, Tl, Cu の価数の関係

得られた本焼後の試料の金属組成分析結果を表 1 に示す. これ以降, 組成比は金属成分の組成の和がユニットセル 1/2 中の金属サイトの数の 9 になるように決定した. Tl 組成は 0.442 から 2.047 まで制御できた. 以後, 本文中の Tl 組成 2 - x は表 1 の分析組成によって示す. これらの試料について粉末 X 線回折測定を行い, その結果の一例を図 1 に示す. Tl 組成 2 - x = 1.696 で若干のプレカーサーが見られたが, ほぼ単一相を得ることができ, 2 - x がこれ以下になると Tl 系 1223 相とプレカーサーが, 2 - x がこれ以上になると Tl 系 2212 相が見られたが, Tl の定比組成 2 に対して 0.631 になっても Tl 系 2223 相が主相を保っていた. このことより, Tl 系 2223 相の形成に最

Table 1. Analytical Composition of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y

Nominal Tl content	Nominal Cu content	Tl	Ba	Ca	Cu
0.5	3.00	0.442(3)	2.423(4)	2.368(3)	3.767(5)
0.7	3.00	0.631(2)	2.540(8)	2.060(1)	3.769(6)
1.3	3.00	1.229(1)	2.206(3)	2.172(2)	3.393(4)
1.7	3.00	1.650(1)	2.096(8)	2.058(7)	3.196(1)
1.9	3.00	1.696(1)	2.088(7)	2.051(2)	3.165(6)
2.3	3.00	1.960(3)	1.978(9)	1.952(3)	3.111(5)
2.5	3.00	2.047(7)	1.912(8)	1.945(5)	3.063(2)

Fig. 1. X-ray powder diffraction patterns of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y. (a) 2 - x = 0.631, (b) 2 - x = 1.401, (c) 2 - x = 1.696, (d) 2 - x = 1.960

■: Tl-1223 phase, ▲: precursor, ●: Tl-2212 phase

適な組成が 2 - x = 1.7 付近であることが分かる. なお, これらの粉末 X 線回折パターンは選択配向性を有しているために, これらから Tl-2223 相に対する第 2 相の生成割合を見積もるのは困難である.

次に, 本系で混合原子価をとる Tl, Cu の価数と Tl 組成の関係を図 2 に示す. Tl の価数は常に 3 価で一定であり, Cu の価数は Tl 組成の減少に伴って低下した. これは先に述べた粉末 X 線回折の結果より, Tl 組成の小さい領域においてはプレカーサーの存在が確認され, プレカーサー中で Cu は 2 価をとっていることによる影響及び欠損した Tl サイトへ Cu がイオン半径の近い 2 価で置換していることが原因と考えられるが, これらについては 3.3.4 節でも触れる.

3.1.2 Tl 組成と臨界温度 T_c の関係

Tl 組成の変化に伴う臨界温度 (T_c) の変化について検討した. その結果を図 3 に示す. T_c (zero) は 2 - x = 1.761 のとき

Fig. 2. Relation between average valences of Cu, Tl and Tl content, $2-x$, of $\text{Tl}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

Fig. 3. Relation between T_c and Tl content, $2-x$, of $\text{Tl}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.
○: $T_c(\text{onset})$, □: $T_c(\text{zero})$

に最高値122 Kを示した。また、Tl組成の減少にもかかわらず、 T_c は広いTl組成の範囲 ($0.631 \leq 2-x \leq 1.761$) でTl-2223相級である約120 Kを保持していた。Tl組成が2に近い領域においては急激な T_c の低下が見られたが、これについては生成したTl-2212相の影響によると考えられるが、Tl組成の小さい領域で生成したTl-1223相は T_c の低下にあまり影響を及ぼしていない。なお、 T_c がTl-2223相級である120 K付近を保持している組成における T_c の支配要因については、3.3節で結晶構造及びCuの価数などの観点から述べる。

3.2 Tl組成, Cu組成を同時に変化させた試料について

3.2.1 Cu/Tl組成比と生成した相, 金属組成, Tl, Cuの価数の関係

Tl, Cu組成を同時に変化させた本焼後の試料の金属成分の組成分析結果を表2に示す。これより、Ba組成及びCa組成がほぼ2であり、欠損したTlをCuが補っていることが分かる。以後、Tl, Cu組成を同時に変化させた試料の組成につい

Table 2. Analytical Composition and Cu/Tl Ratio of $\text{Tl}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3+z}\text{O}_y$

Nominal Tl content	Nominal Cu content	Tl	Ba	Ca	Cu	Cu/Tl
1.5	3.35	1.378(0)	2.020(4)	2.070(3)	3.572(2)	2.563
1.6	3.50	1.368(5)	2.052(4)	2.061(5)	3.519(2)	2.572
1.7	3.35	1.459(2)	2.009(2)	2.075(2)	3.457(3)	2.367
1.9	3.24	1.715(3)	2.038(5)	2.022(3)	3.207(4)	1.870
	3.30	1.579(2)	2.033(2)	2.004(1)	3.386(2)	2.144
2.1	3.24	1.777(5)	1.951(9)	1.987(9)	3.284(5)	1.848
	3.30	1.630(2)	2.068(4)	2.000(4)	3.302(2)	2.026

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Tl}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3+z}\text{O}_y$.
(a) $2-x=1.777$, $3+z=3.284$, (b) $2-x=1.579$, $3+z=3.386$,
(c) $2-x=1.459$, $3+z=3.457$
■: Tl-1223 phase, ▲: precursor, ●: Tl-2212 phase

ては表2に示したようにCu/Tl組成比で検討し、そのように表記する。得られた試料の粉末X線回折パターンの一例を図4に示す。3.1節で述べたTl組成のみを変化させた試料ではTl-2223相の単一相を得ることはできなかったが、欠損したTlサイトへ若干のCuを置換することにより図4(a)で示したようにTl-2223相の単一相を得ることができた。一方、Cu組成をこれ以上に増加させると、第2相の生成が見られた。以上より、Tl-2223相の形成には図4(a)の組成が最適組成であることが示唆された。

次に、Cu/Tl組成の変化に伴うTl, Cuの価数の変化について検討した。Cu/Tl組成比とTl, Cuの価数の関係を図5に示す。Tlの価数は常に3価で一定であり、Cuの価数はCu/Tl組成比の増加に伴って減少している。この結果は、3.1.1節で述べたTl組成の減少に伴う挙動と対応している。これは図4に示したように粉末X線回折結果よりCu/Tl組成比の増加に伴い、プレカーサーの存在が確認され、プレカーサー中でCuは2価をとっていること、及び欠損したTlサイトへCuがイ

Fig. 5. Relation between average valences of Cu, Tl and Cu/Tl ratio of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y.

Fig. 6. Relation between $T_c(0)$ and Cu/Tl ratio of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y.

オン半径の近い 2 価で置換していることが原因であると考えられる。また, Cu/Tl 組成比 2.367 の試料については Cu の価数は特に低い値を示しているが, これは粉末 X 線回折測定においてブレカーサーの量が最も多かったことと対応している。

3.2.2 Cu/Tl 組成比と臨界温度 T_c の関係

Cu/Tl 組成比と臨界温度 (T_c) の関係を図 6 に示す。 T_c は Cu/Tl 組成比が 2.026 のときに最高値 122 K をとり, 最適な Cu/Tl 組成比があることを示している。また, Cu/Tl 組成比の多い領域では T_c は急激に低下しているが, これは 3.2.1 節でも述べたように生成した第 2 相の影響によるものと考えられる。なお, T_c の支配要因については 3.3 節で結晶構造及び Cu の価数などの観点から述べる。

3.3 組成変化に伴う結晶構造解析

3.2 節より, Tl 量, Cu/Tl 組成比により, Cu の価数, T_c が変化していた。これらの Cu の価数, T_c と結晶構造の関係を検討するため, Tl 量, Cu/Tl 組成比の変化に伴う結晶構造変化を粉末中性子回折により詳しく検討した。

3.3.1 結晶構造モデル

Tl-2223 相の結晶構造は, 図 7 に示したように空間群 I4/mmm の正方晶に属する。構造解析は, この図の構造モデルに

Fig. 7. Crystal structure of Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y. O4*: $x-0.5, 0.5+y, 0.5-z$

Fig. 8. Rietveld refinement patterns for Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y. ($2-x=1.777$, $3+z=3.284$) Plus marks show observed neutron diffraction intensities, and a solid line represents calculated intensities. The vertical marks below the patterns indicate the positions of allowed Bragg reflections (upper: BaCuO₂ phase, lower: Tl-2223). The curve at the bottom is the difference between the observed and calculated intensities in the same scale.

基づき, TOF 粉末中性子回折測定の結果について Rietveld 解析を行った。Tl 組成を変化させているために TlO 面, 導電面である CuO₂ 面, それらにはさみこまれている Ca, BaO 面の組成による変化を検討した。構造解析結果の一例として, Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y ($2-x=1.777$, $3+z=3.284$) の試料の粉末中性子回折パターン及び Rietveld 解析を行ったパターンを図 8 に, このときの主相の Tl 系 2223 相の結晶構造パラメーターを表 3 に示す。解析に際しては, Tl³⁺, Ca²⁺, Cu²⁺ のイオン半径¹⁹⁾ が近く相互にサイト置換する可能性が考えられること, これまでに Tl サイトへの Ca 置換や Ca サイトへの Tl 置換の報告^{20,21)} があり, これらについても検討を行った結果, Tl サイトへ Cu が置換しているモデルが最も S 値 ($=R_{wp}/R_e$) が低く, ICP による金属成分の組成分析結果ともよく対応しているために, 以後はこのモデルを用いた。なお, Tl の占有率については可変にすると収束しないため, ICP 法で分析した組成で固定した。また, Tl 組成を変化させているので, Tl サイトへ置換した Cu と O4 サイトの占有率は可変とし, 原子変位パラメーターについては一部異方性原子変位パラメーターを使用

Table 3. Final Results of the Rietveld Refinements for $\text{Ti}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3+z}\text{O}_y$ ($2-x=1.777$, $3+z=3.284$) in Space Group $I4/mmm$ (Tetragonal, $Z=2$). U_{ij} are Anisotropic Thermal Parameters and B are Isotropic Thermal Parameters. Numerics in Parentheses are Estimated Standard Deviations of the Last Significant Digit, and Those without Deviations were Fixed

$R_{wp}=5.93\%$ $R_e=3.21\%$ $R_p=4.14\%$ $S=1.85$ $a=0.38515(1)\text{nm}$ $c=3.56695(6)\text{nm}$
 $\text{Ti}-2223:97.9\%$, $\text{BaCuO}_2:2.1\%$ ($a=b=c=1.8298(3)\text{nm}$), $U_{12}=U_{13}=U_{23}=0\text{pm}^2$

Atom	Site	x	y	z	g	U_i (pm^2)	$B(\text{nm}^2)$
Ti	4e	1/2	1/2	0.22000(7)	0.889	-	(a)
Cu/Ti	4e	=x(Ti)	=y(Ti)	=z(Ti)	0.067(5)	-	(a)
Ba	4e	0	0	0.14463(9)	1	(b)	-
Ca	4e	0	0	0.04581(11)	1	(c)	-
Cu1	2b	1/2	1/2	0	1	-	(d)
Cu2	4e	1/2	1/2	0.08942(5)	1	-	(e)
O1	4c	1/2	0	0	1	(f)	-
O2	8g	1/2	0	0.08773(6)	1	(g)	-
O3	4e	1/2	1/2	0.16409(9)	1	(h)	-
O4	16n	0.6055(18)	1/2	0.27506(13)	0.226(3)	-	(i)

- (a) $B=0.0147(6)$ (f) $U_{11}=U_{22}=61(11)$, $U_{33}=199(21)$
 (b) $U_{11}=U_{22}=38(11)$, $U_{33}=171(21)$ (g) $U_{11}=U_{22}=33(7)$, $U_{33}=206(14)$
 (c) $U_{11}=U_{22}=36(10)$, $U_{33}=71(19)$ (h) $U_{11}=U_{22}=100(11)$, $U_{33}=251(21)$
 (d) $B=0.0045(6)$ (i) $B=0.0209(23)$
 (e) $B=0.0043(4)$

した。なお、表2においてCu/Tiという表記はTiサイトへ置換したCuを表している。また、Ti組成の変化に伴い主相以外の相が存在する可能性があることから、試料により必要に応じてTi系2223相、Ti系1223相、Ti系2212相そしてBaCuO₂の4相同時の解析を行った。ただし、主相のTi系2223相以外の相の含有率が解析の結果、正の値をとらないときは、その相は除いた。また、主相以外の相は含有率が低く、精密な解析は困難であるため、格子定数及びスケールファクターのみを精密化した。また、Ti組成2-xのみを変化させ、Tiのみを欠損させた試料についても同様に検討したところ、TiサイトへCuが置換しているモデルが最もよくフィッティングしており、Tiサイトに欠損は残るがその一部をCuが置換しているモデルで解析した。これ以後で述べる結合距離、結合角についての検討はすべて主相であるTi-2223相について行った。

3.3.2 Ti組成2-xのみを変化させた試料について

まず、Ti組成2-xとc軸方向の結合距離について検討した。Ti組成の減少に伴い、TiO₄面周りのTi-O3及びTi-O4の結合距離については、いずれも減少しており、Ti組成の減少に伴い酸素がTiサイトへ近付く傾向が見られた。また、導電面である3枚のCuO₂面は互いに近付く傾向にあり、それに挟まれたCaはCu₂O₂面に近付く傾向が見られた。

次に、ab面内方向の結合距離についてはTi組成の減少に伴い、Ba-O3の結合距離は増加していた。これはc軸方向の検討により、Ti組成の減少に伴いO3はTiサイトへ近付いていたことによる影響と考えられる。また、Cu₂O₂面、BaO3面そしてTiO₄面の平坦性について検討したところ、O3-Ba-O3の結合角は他の二つに比べて小さく、BaO3面の平坦性が悪いことが分かった。また、単一相に近い試料ほど各面の平坦性は良くなる傾向が見られた。

また、結晶構造と T_c との関係について検討を行ったところ、Cu₂O₂面、BaO3面そしてTiO₄面の平坦性の良い試料ほど T_c は高い傾向が見られた。

3.3.3 Cu/Ti組成比を変化させた試料について

ここでは、まずCu/Ti組成比とc軸方向の結合距離につい

Fig. 9. Relation between bond lengths of Cu1-Cu2, Cu1-Ca, Cu2-Ca and average valence of Cu.

○, △, □, Solid line: $\text{Ti}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$
 ●, ▲, ■, Broken line: $\text{Ti}_{2-x}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3+z}\text{O}_y$

て検討を行ったところ、導電面であるCuO₂面周りのCu1-CaはCu/Ti組成比=2.026に極大値を、Cu1-Cu2及びCu2-Caは極小値をおのおのとしている。また、TiO₄面周りの原子間距離についてはCu/Ti組成比の増加に伴い、Ti-O3の結合距離が大きく減少し、TiとO3が互いに近付いており、その結果Cu2-頂点酸素O3とTi-O4の結合距離が大きくなっている。また、ab面内方向の結合距離についてはCu/Ti組成比の増加に伴ってBa-O3の結合距離は増加し、これは3.3.2節で述べたTi組成の減少に伴う傾向と一致している。また、Cu₂O₂面、BaO3面そしてTiO₄面の平坦性について検討したところ、単一相に近い試料ほど各面の平坦性は良く、Ti組成のみ変化させた試料とその傾向は一致していた。また、この場合もCu₂O₂面、BaO3面そしてTiO₄面の平坦性の良い試料ほど T_c は高い値を示していた。

3.3.4 Cuの価数変化に伴う物性、結晶構造と T_c の関係について

ここまではTi及びCu/Ti組成比の変化に伴う物性、結晶構造と T_c の関係について検討してきたが、これらの組成変化に伴い変化するCuの価数をキーパラメーターとしてこれらとの関係について検討した。Cu/Ti組成比を変化させた試料は、Ti組成のみを変化させた試料と比較すると、組成の変化幅が小さいにもかかわらずCuの価数は大きく変化した。次に、Ti及びCu/Ti組成比を変化させることによるCuの価数変化に伴う結晶構造の変化について検討した。まず、c軸方向の結合距離の変化について検討した。Cu1-Cu2, Cu1-Ca, Cu2-Caのc軸方向の距離とCuの価数の関係を図9に、Ti-O4, Cu2-O3, Ti-O3のc軸方向の距離とCuの価数の関係を図10に示した。導電面であるCuO₂面周りの結合距離については、Cuの価数の増加に伴い、CuO₂面は互いに遠ざかり、それに挟まれたCaはCu₂O₂面に近付くことが分かった。また、TiO₄面周りはCuの価数の増加に伴いO3及びO4はTiサイトから遠ざかっており、その結果Cu2-頂点酸素O3の距離が近付くことが分かった。また、このc軸方向の結合距離については、Ti組成のみ変化させた試料もCu/Ti組成比を変化させた試料も

Fig. 10. Relation between bond lengths of Tl-O4, Cu2-O3, Tl-O3 and average valence of Cu.

○, △, □, Solid line: Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y
●, ▲, ■, Broken line: Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y

Fig. 11. Relation between bond lengths of Cu2-O2, Ba-O3 and average valence of Cu.

○, △, □, Solid line: Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y
●, ▲, ■, Broken line: Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y

Cu の価数に対して同じ傾向を示していたが、欠損した Tl サイトへ Cu を置換した Cu/Tl 組成比を変化させた試料の方はその変化幅が非常に小さかった。次に、 ab 面内方向の結合距離について Cu2-O2, Ba-O3 の結合距離と Cu の価数の関係を図11について示す。Cu の価数の増加に伴い、Cu2-O2 は若干減少、Ba-O3 は大きく減少した。ここで、Tl 組成のみ変化した試料と Cu/Tl 組成比を変化させた試料について比較してみると、 c 軸方向についての傾向とは異なり、 ab 面内方向の原子間距離の変化幅については両者共ほぼ同じ変化幅であった。このことから、欠損した Tl サイトへ Cu を置換した試料は c 軸方向の構造の歪みを抑制する効果を有しているが、 ab 面内方向にはその影響がないことが分かった。また、Cu2O2₂面、BaO3 面そして TlO4 面の平坦性について、Cu2-O2-Cu2,

Fig. 12. Relation between bond angles of Cu2-O2-Cu2, O3-Ba-O3, O4*-Tl-O4* and average valences of Cu.

O4*: $x-0.5, 0.5+y, 0.5-z$
○, △, □, Solid line: Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu₃O_y
●, ▲, ■, Broken line: Tl_{2-x}Ba₂Ca₂Cu_{3+z}O_y

Fig. 13. Relation between content of Tl-2223 phase and average valence of Cu.

O3-Ba-O3, O4*-Tl-O4*の結合角と Cu の価数の関係を図12に示した。これより、Cu の価数の増加に伴い各面の平坦性は向上していることが分かった。また、Cu/Tl 組成比を変化させた試料はその変化幅が非常に小さかった。更に、各面の平坦性については Cu/Tl 組成比を変化させた試料の方が良いことが分かった。

また、Rietveld 解析より求めた試料中の Tl-2223 相の含有率と Cu の価数の関係を図13に示す。Cu の価数の減少に伴い、Tl-2223 相の含有率は減少したが、Cu/Tl 組成比を変化させた試料の方がその減少は少なかった。これと図2, 図5の結果を併せて考えると、Tl-2223相の欠損した Tl サイトには、Cu²⁺

Fig. 14. Relation between T_c and average valence of Cu for $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ and $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_{3+z}O_y$.
 ○, Solid line: T_c (onset) of $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$
 □, Solid line: T_c (zero) of $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$
 ●, Dotted line: T_c (onset) of $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_{3+z}O_y$
 ■, Dotted line: T_c (zero) of $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_{3+z}O_y$
 △, Broken line: T_c (onset) of annealed sample for $Tl_{1.71}Ba_2Ca_2Cu_{3.20}O_y$
 ▲, Broken line: T_c (onset) of annealed sample for $Tl_{1.71}Ba_2Ca_2Cu_{3.20}O_y$

が置換していることが示唆される。以上のように、Cu/Tl 組成比を変化させた試料の方が Cu_2O_2 面、BaO3 面及び TlO4 面の平坦性が良く、Cu の価数が変化しても Tl-2223 相の含有率の低下が少ないことから、Tl-2223 相の安定性のためには、Tl サイトへ置換した Cu が大きな役割を果たしていることが分かった。

このように、Cu の価数と結晶構造の間に相関関係が見られたので、次に T_c と Cu の価数の関係について図 14 に示す。Tl 組成のみを変化させた試料も、Cu/Tl 組成比を変化させた試料も Cu の価数が 2.069 付近で T_c は最大値をとっており、 T_c に対して最適な Cu の価数であることを示している。また、同組成においてアニール処理によって酸素量を変化させた試料についても併せて示したが Cu の価数の増加に伴い T_c が上昇するドーピング領域が見られた。

以上より、Tl 組成のみ、Cu/Tl 組成比を変化させた試料とも結晶構造変化、 T_c の変化について、Cu の価数をキーパラメーターとすると同様の傾向を示すことが分かった。また、 T_c と結晶構造の関係については、 Cu_2O_2 面、BaO3 面、TlO4 面の平坦性が関係していると考えられる。

4. 結 論

(1) Tl 組成のみを変化させた試料 $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ については、Tl 組成 $2-x=0.631$ まで主相は Tl-2223 相を保ち、 T_c も Tl 系 2223 相級の約 120 K 付近を保持していた。また、 $2-x=1.7$ 付近で最も単一相が得られやすかった。

(2) Cu/Tl 組成比を変化させた試料 $Tl_{2-x}Ba_2Ca_2Cu_{3+z}O_y$ については、 $2-x=1.777$, $3+z=3.284$ で Tl-2223 相の単一相が得られた。

(3) Tl の価数は、組成変化に依らず 3 価で一定であり、Cu の価数は、Tl 組成が減少するほど、Cu/Tl 組成比が増加するほど減少した。また、Cu の価数が高いほど、Tl 系 2223 相の単一相が得られやすかった。

(4) 結晶構造解析結果より、単一相に近い試料ほど、 Cu_2O_2 面、BaO3 面、TlO4 面の平坦性は良く、特に Cu_2O_2 面、BaO3 面の平坦性が良い試料ほど、 T_c が高い傾向が見られた。

(5) Tl-2223 相の安定性に欠損した Tl サイトへ置換した Cu が寄与しており、欠損した Tl サイトへ置換した Cu は c 軸方向の構造の歪みを抑制する傾向が見られた。

(6) Tl 組成、Cu/Tl 組成比の変化にかかわらず、Cu の価数が 2.069 付近で T_c は最高値 122 K が得られた。

References

- Freitas, P. P. and Plaskett, T. S., *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 3657-3659 (1988).
- Kikuchi, M., Kajitani, T., Suzuki, T., Nakajima, S., Hiraga, K., Kobayashi, N., Iwasaki, H., Shyono, Y. and Muto, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 28, pp. L382-L385 (1989).
- Kajitani, T., Hiraga, K., Kikuchi, M., Nakajima, S., Nagase, K. and Shyono, Y., *Physica C*, Vol. 167, pp. 212-220 (1990).
- Sinclair, D. C., Aranda, M. A. G., Attfield, P. and Rodriguez-Carvajal, J., *Physica C*, Vol. 225, pp. 307-316 (1994).
- Ogborne, D. M., Weller, M. T. and Lanchester, P. C., *Physica C*, Vol. 200, pp. 167-174 (1992).
- Michel, C., Martin, C., Hervier, M., Maignan, A., Provost, J., Huve, M. and Raveau, B., *J. Solid State Chem.*, Vol. 96, pp. 271-286 (1992).
- Bernhard, K. and Gritzner, G., *Physica C*, Vol. 196, pp. 259-263 (1992).
- Nanjundaswamy, K. S., Manthiram, A. and Goodenough, J. B., *Physica C*, Vol. 207, pp. 339-346 (1993).
- Yamamoto, H., Tanaka, K., Tokiwa, K., Hirabayashi, H., Tokumoto, M., Nawazish, A. and Ihara, H., *Physica C*, Vol. 302, pp. 137-142 (1998).
- Liu, R. S. and Edwards, P. P., *Physica C*, Vol. 179, pp. 353-357 (1991).
- Idemoto, Y., Nishikawa, J., Koura, N., Kamiyama, T. and Izumi, F., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 110, pp. 180-185 (2002) [in Japanese].
- Paranthaman, M., Manthiram, A. and Goodenough, J. B., *J. Solid State Chem.*, Vol. 87, pp. 479-482 (1990).
- Manthiram, A., Paranthaman, M. and Goodenough, J. B., *Physica C*, Vol. 171, pp. 135-146 (1990).
- Paranthaman, M., Foldeaki, M. and Hermann, A. M., *Physica C*, Vol. 192, pp. 161-165 (1992).
- Idemoto, Y., Nishikawa, J., Koura, N., Kamiyama, T. and Izumi, F., *Physica C*, in preparation.
- Idemoto, Y., Matsuzawa, M., Koura, N., Richardson, J. W. Jr., Loong, C.-K. and Takeuchi, K., *Phys. Rev. Lett.*, to be submitted.
- Ohnishi, H. and Sekine, K., "Sin-Jikken-Kagaku-Kouza 9 Bunseki-Kagaku[1]," Ed. by Nihon-Kagakukai, Maruzen (1976) pp. 98-98 [in Japanese].
- Ohta, T., Izumi, F., Oikawa, K. and Kamiyama, T., *Physica B*, Vol. 234-236, pp. 1093-1095 (1997).
- Shannon, R. D. and Wilmington, D., *Acta Crystallogr.*, Vol. A32, pp. 751-767 (1976).
- Sinclair, D. C., Aranda, M. A. G., Attfield, P. and Rodriguez-Carvajal, J., *Physica C*, Vol. 225, pp. 307-316 (1994).
- Liu, R. S., Hervieu, M., Michel, C., Raveau, B. and Edwards, P. P., *J. Solid State Chem.*, Vol. 100, pp. 186-190 (1992).