高温超伝導体 (Hg,Pb)–1223 の単結晶 X 線構造解析

○北 尚憲・山脇 康知・佐々木 聡・Lee, S. R.

(東工大応セラ研)

水銀系超伝導体は比較的高い転移温度 (T_c) を持つことで知られている。とりわけ、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223) は、現在最高の T_c ($= 135 \text{ K}$) を持つため、その結晶構造及び原子挙動について大きな興味を持たれている。本研究では Hg-1223 と同じ結晶構造を持つ (Hg,Pb)–1223 ($T_c = 125 \text{ K}$) の常温下における単結晶 X 線構造解析を行い、その回折強度データから原子配置等の構造パラメータと席占有率を求めた。

反射強度測定には、Rigaku 製 4 軸回折計 AFC-5 を用いた ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$)。使用した単結晶は $0.10 \times 0.10 \times 0.03 \text{ mm}$ の板状である。また、結晶の安定化のために Pb と Sr がドーピングされており、組成分析から得られた化学組成は、 $\text{Hg}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.24}\text{Ca}_{1.83}\text{Cu}_{3.31}\text{O}_{8+\delta}$ であった。また、空間群 $P4/mmm$ に属し、格子定数は $a = 3.819(1)$, $c = 15.400(7) \text{ \AA}$ と求まった。得られた積分強度データを、結晶の形を考慮した吸収補正プログラム ACAC A で補正し、最小二乗法プログラム RADY で結晶構造の精密化を行った。

表 1 には精密化を行なった結晶構造パラメータと席占有率の概要を示す。Hg–1223 は、二次元正方格子状に連結する複数の CuO_2 面などの層による交互積層構造を持っている。また、Hg–O 層の酸素が一部欠損している特徴があり、今回の実験で、その層部分の酸素の席占有率が 31 (4) % であることが分かった。また、Hg, Ba, Ca のサイトに他の原子が置換されていることが分かり、最終的な化学組成は、 $[\text{Hg}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}][\text{Ba}_{0.59}\text{Sr}_{0.93}\text{Ca}_{0.14}\text{Cu}_{0.31}][\text{Ca}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}]\text{Cu}_3\text{O}_{8.31}$ と表現できた。発表では更に、既往の研究との統合的な比較を試みる。

Site	Atom	Occupancy	z
1a	Hg	0.5	0
	Pb	0.5	
2h	Ba	0.295	0.1700(2)
	Sr	0.465	
	Ca	0.070	
	Cu	0.170	
2h	Ca	0.845(9)	0.3923(4)
	Sr	0.155	
1b	Cu(1)	1.088(8)	1/2
2g	Cu(2)	1.007(6)	0.2893(3)
2e	O(1)	1	1/2
4i	O(2)	1	0.2980(9)
2g	O(3)	1	0.133(2)
1c	O(4)	0.31(4)	0

表 1 (Hg,Pb)–1223 の z 座標と席占有率