研 究

Tl-Ba-Ca-Cu-O系超伝導体の構造と超伝導特性

日本電気(株)基礎研究所、 島川祐一、久保佳実、真子隆志、中林幸信、五十嵐等
同 環境技術研究所、 佐藤哲朗

Yuichi Shimakawa, Yoshimi Kubo, Takashi Manako, Yukinobu Nakabayashi, Tetsuro Satoh and Hitoshi Igarashi: Crystal Structures and Electrical Properties of Tl-Ba-Ca-Cu-O Superconductors.

Three samples having general composition $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ ($n=1, 2$ and 3) were synthesized, and were examined their electrical properties and crystal structures. Rietveld refinement revealed that as n increased the lattice parameter, a , and interatomic distance Cu-O(2) became shorter, and the Tl-O and Ba-O layers showed a tendency to become flatter. Possible substitution of about 10% of the Ca-site with Tl ion in the 2212 and 2223 phases was also suggested. (Received June 28, 1988)

1. 緒言

最近、転移温度 (T_c) が 100 K を越える超伝導体として Bi-Sr-Ca-Cu-O 系 [1]、 Tl-Ba-Ca-Cu-O 系 [2] が相次いで報告された。これらの物質は共にペロブスカイト類似層を含む層状構造を成し、その構造と超伝導特性の関係を調べることは極めて興味深い。本研究では $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ 、 $n=1, 2, 3$ で表される3つの相を合成し、それらの結晶構造の関連、及び構造と転移温度の関係を、電気抵抗、交流帯磁率、EPMA、X線回折の測定により検討した。X線回折による結晶構造の解析にはRietveld法を用いた。

2. 実験

試料は酸化物法により合成した。原料として Tl_2O_3 、 BaO 、 CaO 、 CuO を用い、 $\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:0:1$ (2201相)、 $2:2:1:2$ (2212相)、 $2:2:2:3$ (2223相) の比となるように混合し、プレスした後、白金または金で包み、これを 890°C から 900°C の温度で焼成した。

超伝導特性は直流4端子法による電気抵抗の測定、及び自己インダクタンス法による交流帯磁率の測定により検討した。

X線回折は $\text{Cu-K}\alpha$ 線を用い、 2θ が 10° から 100° の範囲で測定した。回折データはデイクラクトメーターを 0.02° 毎に4秒間固定させて集めた。解析にはRietveld法による解析プログラムRietan [3] を用いた。

3. 結果及び考察

各相の電気抵抗、及び交流帯磁率の温度変化を図1、2に示す。転移温度、 T_c ($R=0$) は、各々、116 K (2223相)、98 K

(2212相)、4 K (2201相) であり、交流帯磁率の測定からは極めて鋭い超伝導転移を示していることがわかる。しかしながら、転移温度は試料作成条件により変化し、2212相では $T_c=85$ K から 100 K、2201相では non-super から $T_c=30$ K までのものが得られた。

構造解析に用いた試料は、2201相 (900℃、5分間焼成、non-super)、2212相 (890℃、10時間焼成、 $T_c=85$ K)、2223相 (890℃、10時間焼成、 $T_c=116$ K) である。Rietveld法による構造解析には、TEM観察の結果 [4-6] から図3に示す構造モデルを仮定して行った [7] 温度因子は等方性として、また酸素イオンの占有率は1と仮定した。各相に対する精密化の結果を表1に、また実測及び精密化による計算の回折パターンを図4に示す。この結果を見ると、2212相と2223相でCaイオンの占有率が大きくなっていることが注目される。このことは、これらの相においてCaイオンのサイトが他のイオンで置換されていることを示唆している。イオン半径からはTl (Ⅲ) イオンがCa (Ⅱ) イオンと置換している可能性が高いと考えられ、この置換を考慮した精密化の結果、2212相においてCaサイトの12%がTlイオンで、Tlサイトの3%がCaイオンで置換され、2223相においてはCaサイトの8%がTlイオンで、Tlイオンの3%がCaイオン

Fig.1 Temperature dependences of the dc resistivity.

Fig.2 Temperature dependences of the ac susceptibility.

Fig.3 The structure models.

Fig.4 Rietveld refinement patterns. The dots are observed intensities, and the solid lines calculated intensities.

で置換されていることが示された [8]。

さらに構造解析の結果から得られた格子定数、原子面間距離、結合距離を表2に示す。Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}においてnが大きくなるに従い、Tcの上昇と共に、格子定数aとCu-O(2)の結合距離が短くなっている。またTl-O面、Ba-O面はnが大きくなるに従って平坦になっている。

なお、同じ組成で焼成条件により異なる転移温度を示した試料のX線回折パターンはほぼ同じであり、これらの試料の詳細な構造解析を現在検討中である。

Tl₂Ba₂CaCu₂O₈

Space group I4/mmm; a = 3.85032(7), c = 29.2997(6)Å.

Atom	Site	x	y	z	B/Å ²	g
Tl	4e	0.5	0.5	0.2139(2)	0.91(17)	0.96(1)
Ba	4e	0	0	0.1220(3)	0.45(8)	1.05(1)
Cu	4e	0.5	0.5	0.0545(7)	0.22(4)	1.05(3)
Ca	2a	0	0	0	0.45(8)	1.40(5)
O(1)	4e	0	0	0.216(4)	4.5(21)	1
O(2)	4e	0.5	0.5	0.143(3)	2.2(10)	1
O(3)	8g	0	0.5	0.052(2)	1.1(5)	1

Rwp=8.46 Rp=6.14 Re=5.07 Ri=5.25 Rf=3.82

Table 1 Crystallographic data.

Tl₂Ba₂CuO₆

Space group I4/mmm; a = 3.85944(6), c = 23.1272(4)Å.

Atom	Site	x	y	z	B/Å ²	g
Tl	4e	0	0	0.2031(2)	1.18(11)	0.995(6)
Ba	4e	0.5	0.5	0.0841(2)	0.59(5)	1.009(9)
Cu	2a	0	0	0	0.29(3)	0.994(2)
O(1)	4e	0.5	0.5	0.212(2)	6.9(18)	1
O(2)	4e	0	0	0.114(2)	3.4(9)	1
O(3)	4c	0	0.5	0	1.7(4)	1

Rwp=8.35 Rp=6.19 Re=5.74 Ri=3.25 Rf=3.01

Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀

Space group I4/mmm; a = 3.84775(8), c = 35.5859(7)Å

Atom	Site	x	y	z	B/Å ²	g
Tl	4e	0	0	0.2201(2)	2.15(21)	0.96(1)
Ba	4e	0.5	0.5	0.1452(2)	1.07(11)	1.04(1)
Cu(1)	4e	0	0	0.0903(5)	0.53(5)	1.03(3)
Ca	4e	0.5	0.5	0.0456(6)	1.07(11)	1.23(4)
Cu(2)	2a	0	0	0	0.26(3)	1.03(4)
O(1)	4e	0.5	0.5	0.220(2)	3.5(19)	1
O(2)	4e	0	0	0.160(2)	1.7(10)	1
O(3)	8g	0	0.5	0.088(1)	0.8(5)	1
O(4)	4c	0	0.5	0	0.8(5)	1

Rwp=8.93 Rp=6.30 Re=4.41 Ri=7.24 Rf=5.22

Table 2 Crystallographic information including lattice parameters, metal-sheets separations, roughnesses of layers, and interatomic distance (Å).

n	a	c	Tl-Tl	Tl-Ba	Ba-Cu(1)	Cu(1)-Ca	Ca-Cu(2)	Tl-O(1)	Ba-O(2)	Cu(1)-O(3)	Cu(2)-O(4)	Cu(1)-O(2)
1 (2201)	3.8594	23.127	2.169	2.752	1.944			0.21	0.69	0		2.64
2 (2212)	3.8503	29.300	2.115	2.692	1.977	1.596		0.06	0.62	0.07		2.59
3 (2223)	3.8478	35.586	2.128	2.665	1.953	1.590	1.622	~0	0.53	0.08	0	2.48

(謝辞)

Rietveld法による粉末X線解析プログラムを提供していただいた無機材質研究所、泉富士夫先生に感謝いたします。本研究を行うにあたり有益な討論と助言をいただきました飯島澄男主管研究員、米沢正智部長、内海和明課長に感謝いたします。

References

- [1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)L209
- [2] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: Nature 332(1988)138
- [3] F. Izumi: J. Crystallogr. Soc. Jpn. 27(1985)23 [in Japanese]
- [4] S. Iijima, T. Ichihashi and Y. Kubo: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)1817
- [5] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Shimakawa, T. Manako and Y. Kubo: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)1837
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Shimakawa, T. Manako and Y. Kubo: Jpn. J. Appl. Phys.
- [7] Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako, T. Satoh and H. Igarashi: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)1581
- [8] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, Y. Nakabayashi and H. Igarashi: Physica C