研 究

ヨウ化鉄を反応物とした Bi 系2212相超伝導体へのヨウ素インターカレーション

坪田 崇, 村本 渉, 大橋憲太郎

金沢工業大学工学部, 〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1.

Iodine Intercalation into the Bi2212 Superconductor Using FeI₂ as a Reactant

Takashi Tsubota, Wataru Muramoto and Kentaro Ohhashi

Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921.

Received October 3, 1995

SYNOPSIS

We examined the possibility of FeI₂ intercalation into Bi₂Sr₂CaCu₂O_y polycrystalline superconductor. It was found that FeI₂ was not intercalated in Bi₂Sr₂CaCu₂O_y, but I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y and Fe₂O₃ were produced by vapor phase reaction of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y and FeI₂. Separation of diffraction lines (200), (020) for I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y suggest that the oxygen of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y reacted with Fe of FeI₂. Lattice constance c for I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y varied from 18.3 to 18.8 with increasing x. I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y coexisted with Bi₂Sr₂CaCu₂O_y between x = 0.67 and 0.90. Resistance was increased and T_c was lowered by iodine intercalation.

KEY WORDS

intercalation, iodine, FeI₂, BiSrCaCuO system

1 緒 言

Bi系銅酸化物超伝導体Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu₂O_y(n=1,2,3)において, ハロゲンであるヨウ素(I₂)¹⁻³⁾, 臭素(Br₂)⁴⁻⁶⁾, 臭化ヨウ素(IBr)⁷⁾のインターカレーションが報告されている. ハロゲン分子がBi系超伝導体のBi-O二重層間にインターカレートすることで, それぞれ3.6, 2.0, 2.1 Å層間距離を広げ, c軸の増大, 空間群の変化, c軸方向の電気伝導性の変化⁸⁾等をもたらす. IBi₂Sr₂CaCu₂O_yの脱ヨウ素過程では, c軸長はインターカレートしているヨウ素濃度に依存し, ヨウ素濃度60~100%でc軸長が直線的に比例し, 60%以下でインターカレート相と非インターカレーション相が共存することが報告されている⁹⁾.

ハロゲン化物であるヨウ化銀(AgI)¹⁰⁾, 塩化水銀(Hg₂Cl₂)¹¹⁾のBi₂Sr₂CaCu₂O_yへのインターカレーション

も報告されており, それぞれBi-O二重層間を7.4, 1.75 Å広げる. 塩化水銀インターカレーション物質(Hg₂Cl₂)_{0.73}Bi₂Sr₂CaCu₂O_yでは他のインターカレーション物質がT_cの低下を示すのに対し, T_cの増加を示している(72→86K).

ハロゲンおよびハロゲン化物のインターカレーションによる超伝導性の変化は興味深く, 本研究では新しいインターカレーション化合物の探索のため, ハロゲン化物であるヨウ化鉄(FeI₂)のBi₂Sr₂CaCu₂O_y多結晶体へのインターカレーションを試みた. その結果, FeI₂のインターカレーションは行われず, ヨウ素のみのインターカレーションによるI_xBi₂Sr₂CaCu₂O_yが得られた. この試料において, ヨウ素量の変化によるc軸長の変化, およびI_xBi₂Sr₂CaCu₂O_yとBi₂Sr₂CaCu₂O_yの共存がX線回折により観察されたのでここに報告する.

2 試料の作製および評価

パイレックスガラス管内に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (以下 Bi2212) 多結晶体と FeI_2 を接触しないように入れ、ロータリーポンプで排気(約0.2Torr)した後、封管した。これを、電気炉で250℃、3~72時間熱処理を行った。熱処理後、取り出したBi2212を測定試料とし、熱処理前後の重量変化、粉末X線回折(マックスサイエンスMXP3, $\text{CuK}\alpha$, 40kV, 20mA)および直流4端子法による電気抵抗測定により評価を行った。また、熱処理後の FeI_2 残留物のメスbauer一分光測定も行った。

3 実験結果

Fig.1に(a)熱処理前、(b)~(f)さまざまな処理時間で行った熱処理後の試料の粉末X線回折図を、Fig.2にFig.1の $2\theta = 20 \sim 24^\circ$ 付近の拡大図を示す。熱処理後、インターカレーションによる新しい回折線が現れ、(f)ではヨウ素を反応物に用いて作製したインターカレーション化合物 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (以下IBi2212)と同様のパターンが得られた(Fig.3参照)。このため、これらの回折線に対してIBi2212と同様な指数付けを行い、▼で示した。●はBi2212、◆は未知相である。▼(00 ℓ)回折線の位置は(b)~(f)になるに従って、低角度側へ移動し、それに連れ●(008), ●(117), ●(0012)回折線などのBi2212の回折線強度が弱くなっている。Fig.2において▼(005)回折線を例にとると、▼(005)回折線が $2\theta = 24.3^\circ$ から 23.7° まで徐々に移動し、それに連れて●(008)回折線強度が弱くなっている。▼(00 ℓ)回折線の低角への移動はc軸長の増大を意味し、Bi2212の減少すなわちIBi2212相の増加に伴って $c = 18.3 \sim 18.8 \text{ \AA}$ へと変化している。

熱処理後の試料を $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ として、熱処理前後の重量変化からxを見積もった。このxとc軸長との関係をFig.4に示す。▼がIBi2212相、○がBi2212相のc軸長で、比較しやすいようにIBi2212のc軸長は2倍してある。IBi2212相は $x = 0.67$ から現れ、 $x = 0.94$ までの増加に伴い増大し、 $x = 0.67$ から 0.90 まではBi2212相とIBi2212相が共存している。Fig.4の▼(IBi2212), ●(Bi2212)はMuraokaらによるTGAでの脱ヨウ素過程から求めた $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ のc軸のヨウ素濃度依存性である⁹⁾。IBi2212相とBi2212相の共存や、 $x = 0.6$ からのc軸のxにともなった増大など、同じような傾向が見られる。

Fig.5, 6に電気抵抗-温度曲線を示す。xの増加に伴い抵抗は増加し、XRDによりIBi2212相の存在が認められた $x = 0.67, 0.94$ において、約5KのTcオンセットの低下(約80K→75K)が確認された。

熱処理後の試料のc軸の変動はIBi2212でのc軸の変化

Fig.1 XRD patterns for (a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ and (b) - (f) iodine intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ using FeI_2 as a reactant.

▼: iodine intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$

●: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ◆: unknown phase

Fig.2 XRD patterns for sample (b) - (f) in Fig.1.

▼: iodine intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$
 ●: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ◆: unknown phase

Fig.3 XRD patterns for $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ using I_2 as a reactant and sample (f) in Fig.1.

と同様であり、 FeI_2 のインターカレーションを意味するような $\text{IBi}_2\text{2212}$ 以上の c 軸の増大は示さなかった。また、熱処理後の FeI_2 残留物はメスbauer分光測定の結果 Fe_2O_3 であった。これらのことから、 FeI_2 の Fe が酸化して Fe_2O_3 となり、 I_2 のみが $\text{Bi}_2\text{2212}$ にインターカレートしたことがわかる。 Fe と反応した酸素として、考えられるのはガラス管内に残留する空気中の酸素あるいは $\text{Bi}_2\text{2212}$ 中の酸素である。Fig.3で観察される反応物の違いによるXRDの違いは、(200), (020)回折線($2\theta = 33.1^\circ$)の分離が FeI_2 を用いた場合でのみ見られることである。この回折線の分離の原因として、酸素が抜けたことによる正方晶から斜方晶への構造変化が考えられ、 FeI_2 を用いた場合でのみ現れるということから、 Fe と $\text{Bi}_2\text{2212}$ 中の酸素との反応によるものと考えることができる。

Fig.4 Dependence of c -axis parameters on x for $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (▼) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (○). The closed marks were referred from ref.9.

Fig.5 Temperature dependence of resistance for $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$.

Fig. 6 Temperature dependence of resistance for $I_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

4 結 言

ヨウ化鉄(FeI_2)の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ へのインターカレーションを試み, 以下の結果を得た.

・ヨウ化鉄中の鉄は Fe_2O_3 となり, ヨウ素のみが $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ にインターカレートして $I_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ となった.

・ $x = 0.67 \sim 0.90$ の間で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ と $I_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の共存が見られ, x の増加に連れて $I_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の c 軸長は $18.3 \sim 18.8 \text{ \AA}$ まで変化した.

・ x の増加に伴って電気抵抗は増加し, 臨界温度 T_c も低下した.

謝 辞

メスバウアー分光測定に御協力下さった京都大学化

学研究所の細糸信好氏に深く感謝致します.

文 献

- 1) X.-D. Xiang, S. McKernan, W. A. Vareka, A. Zettl, J. L. Corkill, T. W. Barbee III and Marvin L. Cohen : NATURE **348**(1990)145.
- 2) N. Kijima, R. Gronsky, X.-D. Xiang, W. A. Vareka, A. Zettl, J. L. Corkill and M. L. Cohen : Physica C **190**(1992)597.
- 3) Y. Koike, K. Sasaki, A. Fujiwara, M. Mochida, T. Noji and Y. Saito : Physica C **208**(1993)363.
- 4) Y. Koike, T. Okubo, A. Fujiwara, T. Noji and Y. Saito : Solid State Commun. **79**(1991)501.
- 5) T. Okubo, A. Fujiwara, Y. Koike, T. Noji and Y. Saito : Physica C **185-189**(1991)847.
- 6) H. Nakashima, D. M. Pooke, N. Motohira, T. Tamura, Y. Nakayama, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Yamafuji : Physica C **185-189**(1991)677.
- 7) M. Mochida, Y. Koike, K. Sasaki, A. Fujiwara, T. Noji and Y. Saito : Physica C **212**(1993)191.
- 8) X.-D. Xiang, W. A. Vareka, A. Zettl, J. L. Corkill, M. L. Cohen, N. Kijima and R. Gronsky : Phys. Rev. Lett. **68**(1992)530.
- 9) Y. Muraoka, M. Kikuchi, N. Ohnishi, K. Hiraga, R. Suzuki, N. Kobayashi and Y. Syono : Physica C **204**(1992)65.
- 10) H. Kumakura, J. Ye, J. Shimoyama, H. Kitaguchi and K. Togano : Jpn. J. Appl. Phys. **32**(1993)894.
- 11) Y. Muraoka, M. Kikuchi, N. Ohnishi, N. Kobayashi, K. Hiraga and Y. Syono : Physica C **233**(1994)247.