研 究

FeI₂を反応物とした Bi₂Sr₂Ca_(n-1)Cu_nO_y (n=2,3) 超伝導体へのヨウ素インターカレーションにおける超伝導特性のヨウ素挿入量依存性

杉俣 悦郎, 那須 昭一, 大橋憲太郎

金沢工業大学工学部, 〒921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1.

The Dependence of the Superconductivity on Intercalant Amount in Iodine Intercalation of Bi₂Sr₂Ca_(n-1)Cu_nO_y (n=2,3) Superconductors by Using Reactant FeI₂

Etsuro Sugimata, Syouichi Nasu and Kentaro Ohhashi

Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka, Nonoichi-machi, Ishikawa 921-8501.

Received July 5, 1999

SYNOPSIS

We have investigated the influence on the superconductivity of X for I_xBi₂Sr₂Ca_(n-1)Cu_nO_y (n=2,3) prepared by intercalation into Bi2212 single crystal, Bi2212 and Bi2223 polycrystalline superconductors by using FeI₂ as reactant. The coexistence of Bi2212 phase and stage-1 intercalated phase is found in the range 0.2≤X≤0.9 by using XRD of single crystal samples. The sharp slope, dT_c/dX, is also found for X≥0.9 from the measurement of the resistivity of I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y single crystal samples. The slope of I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y polycrystalline samples is different from ones of single crystal samples and I_xBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y polycrystalline samples.

KEY WORDS

Bi2212 single crystal, Iodine intercalation, FeI₂, T_c, Anisotropy of resistivity

1 緒 言

層状構造を有する Bi 系銅酸化物超伝導体は, c 軸方向の結合が弱く BiO 二重層間に他の化学種を取り込み易い化学的性質を有している。これまでにヨウ素¹⁾や臭素²⁾および数種類のハロゲン化物を反応物としたインターカレーションについての研究の報告がなされている。インターカレーションを行うことにより, BiO 二重層間の拡張に伴い c 軸長が増大し, 電気伝導の温度依存性や異方性が変化する。臨界温度は殆どの反応物におけるインターカレーションの後では低下している。これは, c 軸長の増大による結晶構造の変化^{3,4)}, あるいはインターカレント・ホスト物質間の電荷移動によるキャリア濃度の変化^{5,6)}が原因と考えられている。2212 相単結晶では c 軸方向の常伝導特性がインターカレーションを行うことにより, 半導体的なものから金属的伝導に変化する^{7,9)}。また, 2212 相多結晶ではインターカレーション化合物中のインターカレント量に対する臨界温度の依存性について報告されている^{6,10)}。

インターカレーションによる超伝導特性への影響についての調査研究は, 高温超伝導の出現機構や超伝導特性に関連して重要であると考え。我々は, これまでに遷移金属およびハロゲン化物インターカレーションによる磁性和超伝導性の

共存や BiO 二重層間の更なる拡張についての実験的調査として, 塩化鉄(FeCl₃)あるいはヨウ化鉄(FeI₂)の 2212 相¹¹⁾および 2223 相多結晶¹²⁾へのインターカレーションを行った。その結果, 塩化物では塩素による超伝導体の分解が生じるが, FeI₂ではヨウ素のみのインターカレーションが行われたことを見出した。

本研究では 2212 相単結晶, 2212 相および 2223 相多結晶体への FeI₂を反応物としたヨウ素インターカレーションによる I_xBi₂Sr₂Ca_(n-1)Cu_nO_y (n=2,3)の合成を試み, ヨウ素挿入量 X による結晶構造や臨界温度への影響について比較・調査の実験研究を行った。その結果, 2212 相単結晶ではホスト相と化合物相との共存が, 0.2≤X≤0.9 の範囲で XRD 測定から見出された。また, 2212 相においては単結晶と多結晶とで, 多結晶においては 2212 相と 2223 相とで, 臨界温度のヨウ素量 X に対する依存性が異なる傾向を示す興味深い結果が得られたのでここに報告する。

2 実験方法

ホスト物質である 2212 相単結晶は浮遊帯域(FZ)法¹³⁻¹⁵⁾により育成した。初めに, 原料粉に Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO を用

いて固相法によりロッドの合成を行った。金属イオンのモル比がBi: Sr: Ca: Cu = 2.2: 1.8: 1: 2になるように秤量し混合した後、810°Cで12h金箔上にて仮焼成を行い、粉碎混合後198MPaでペレット状に成形し845°Cで48h焼成これを2回行った。粉碎混合後260MPaで棒状に静水圧成形し870°Cで72h焼成した。この原料ロッドを用いてハロゲンランプ赤外線加熱装置を使用したFZ法により、成長速度1mm/hで2212相単結晶を育成した。

2212相多結晶は、金属イオンモル比がBi: Sr: Ca: Cu = 2: 2: 1: 2になるように秤量し混合した後、198MPaの圧力を加えて成形し800°Cで20h金箔上にて仮焼成を行った。仮焼成後、粉碎混合し784MPaで成形し840°Cで48h一次焼成を行った。そして再度粉碎混合し784MPaで成形したものを925°Cで部分溶解を行い870°Cで12h焼結した。部分溶解を行うことで約90Kの零抵抗を有する多結晶体を合成し、臨界温度において単結晶と比較する事が出来る。

2223相多結晶は、上記の原料粉に更にPbOを加えて、金属イオンモル比がBi: Pb: Sr: Ca: Cu = 1.84: 0.34: 1.91: 2.03: 3.06になるように秤量し混合した後、800°Cで16h金箔上で仮焼成を行い、粉碎混合後396MPaで成形し845°Cで120h焼結した。

インターカレーションは宿主物質と反応物の温度に差を付けて、二温度制御により行った。まず、宿主物質約0.08gとFeI₂を接触しないように内径8mmのパイレックスガラス管に入れ、約0.3Torrに減圧して封管した。このとき封管後のパイレックスガラス管の長さが約8cmとなるようにした。宿主物質の温度を161±0.5°C、反応物を160±0.5°Cとして48hインターカレーションを行った。このとき、FeI₂の量を宿主

物質1molに対して2212相単結晶では0.2~1.5mol, 2212相および2223相多結晶では0.5~3.5molの間でそれぞれ変化させて、インターカレートされるヨウ素量を制御した。尚、昇温速度は20°C/hとした。

得られた試料について、表面走査あるいは粉末X線回折による相同定と格子定数の決定、直流四端子法による電気抵抗測定を行った。ヨウ素挿入量Xは、2212相単結晶においては蛍光X線分析顕微鏡による組成分析と、表面走査のX線回折での宿主物質とインターカレーション化合物とのピーク強度(測定範囲内における全ピーク強度の和)比から決定した。22212相および2223相多結晶においては、インターカレーション前後の重量測定から決定した。

3 結果および考察

宿主物質を2212相単結晶としたときのインターカレーション前後での表面走査のX線回折結果をFig.1に示す。ヨウ素量X=1.0において、BiO二重層間が3.55Å拡張しstage-1化合物の回折線が認められた。Xの増加に伴い2212相の割合が減少し、インターカレーション化合物の割合が増加しており、X=0.74では宿主相と化合物相が共存しているのが分かる。この他、0.2≤X≤0.9の試料で宿主相と化合物相との共存が認められた。尚、図中のヨウ素量XはX線回折の宿主物質相と化合物相とのピーク強度比から算出した値である。

Fig.2に宿主物質を2212相および2223相多結晶としたときのインターカレーション前後の粉末X線回折測定結果を示す。尚、多結晶におけるヨウ素量Xはインターカレーション前後の重量測定から算出した値で、X'で表示する。2212相ではX'=0.78, 2223相ではX'=0.65とインターカレート

Fig.1 XRD patterns for Bi₂Sr₂CaCu₂O_y single crystal and I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y intercalated by FeI₂. X were calculated from the ratio between intensities of host and intercalated compound phase.

Fig.2 XRD patterns of (a) Bi₂Sr₂CaCu₂O_y and I_xBi₂Sr₂CaCu₂O_y polycrystalline samples, (b) Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y and I_xBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y polycrystalline samples. X' were determined by weight change measurements before and after intercalation.

されたヨウ素量が飽和値 $X=1.0$ に満たなかったが、ホスト物質と stage-1 のインターカレーション化合物の共存が認められた。X が 1.0 に達しなかったのは、FeI₂ を分解するために必要な O₂ のホスト物質からの放出が不十分であったためと考えられる^{11,12}。

Fig.3 と Fig.4 に 2212 相単結晶におけるインターカレーション前後の ab 面内方向と、c 軸方向の電気抵抗測定の結果をそれぞれ示す。ここで、電気抵抗が下がり始める温度を臨界温度 T_{con} とした。単結晶試料において、電気抵抗測定はインターカレーション前後の試料片から、約 1.5mm×3.0mm×30μm サイズの微小薄片を切り出して行った。ホスト物質中にインターカレートされたヨウ素の分布には、場所によってかなりの差がある。そこで、電気抵抗測定における電圧測定用端子間の正確なヨウ素量を決定するために、蛍光 X 線分析顕微鏡による組成分析を行った。組成分析は電気抵抗測定を行う前に、切り出した各薄片に対して行った。複数回の測定から平均値を算出したが、約 100μmφ のスポット照射による組成分析のため、ヨウ素量の大小によって測定ポイントごとに測定誤差に違いが生じた。そこで、X 線回折のホスト物質とインターカレーション化合物とのピーク強度比から、組成分析値の誤差を算出した。その結果、 $0 \leq X \leq 0.2$ では ± 0.1 、 $0.2 < X \leq 0.8$ では ± 0.2 、 $0.8 < X \leq 1.0$ では ± 0.05 の誤差を含むと考えられる。尚、蛍光 X 線分析顕微鏡により決定したヨウ素量は X'' で表示する。面内方向の測定において、 $X''=0.92$ では 115, 95, 83K に抵抗の低下がみられる。115K の低下はインターカレーション前のホスト物質に、X 線回折では検出されない程微小の 2223 相が混じっていたため、2223 相の T_{con} が検出されたと考えられる。 $X''=0.92$ における 95K と 83K の低下は、前者が 2212 相、後者がインターカレーション化合物相の T_{con} で、これは 2 相共存の結果と考えられる。c 軸方向の電気伝導は、ホスト物質において常伝導領域で半導体的であったものが

$X''=0.95$ の stage-1 化合物においては金属的になり、臨界温度が 94K から 80K に 14K だけ低下した。これは、これまでに報告されている結果^{7,9} とほぼ一致する。X の増加に伴い抵抗が低下し、 $X''=0.91$ では僅かに半導体性を示し、 $X''=0.95$ で臨界温度が急激に低下している。インターカレーション化合物の臨界温度は面内方向とほぼ同じであったが、2 相共存が原因と考えられる二段階の T_{con} は認められなかった。面内方向、c 軸方向共に X' が 0.8~0.9 まではホスト物質の T_{con} はほとんど変化せず、 $X' \geq 0.9$ でインターカレーション化合物の臨界温度のみを示すようになった。

Fig.5 と Fig.6 に 2212 相および 2223 相多結晶におけるインターカレーション前後の、電気抵抗測定の結果をそれぞれ示す。X' はインターカレーション前後の重量変化から決定したヨウ素量である。尚、 $X'=1.00$ の試料は反応物を I₂ としたときの stage-1 のインターカレーション化合物で、比較のために付け加えた。2212 相では X' の増加に伴い T_{con} が低下した。2223 相では、X' の増加に伴い転移幅は拡大したが、 T_{con} の低下は $X'=0.65$ で 115K から 112K に 3K、 $X'=1.00$ でも 112K に 3K と僅かにとどまった。2212 相では、 $X'=0.32$ で既に T_{con} が低下していることからインターカレートされたヨウ素が、2 枚の CuO₂ 面に影響したと考えられる。2223 相において、CuO₂ 面 3 枚全てにヨウ素が影響すると仮定するなら、2212 相と同様に T_{conset} が低下すると考えられるが、ほとんど低下していないことから、インターカレートされたヨウ素は外側 2 枚の CuO₂ 面には影響を及ぼすが、中央の 1 枚には殆ど影響しないと考えられる。しかしながら、2212 相単結晶においては 2 相共存により T_{conset} は変化しておらず、単結晶と多結晶では異なる結果を示した。これは、単結晶と多結晶の結晶面のエピタキシャル性の差に起因すると考えられるが、詳細については現在検討中である

Fig.7 に 2212 相単結晶、2212 相および 2223 相多結晶にお

Fig.3 In-plane resistivity vs temperature curves for Bi₂Sr₂CaCu₂O_y and I_x-Bi₂Sr₂CaCu₂O_y single crystal samples. X'' were determined by using fluorescent X-ray analysis microscope.

Fig.4 Out-of-plane vs temperature curves for Bi₂Sr₂CaCu₂O_y and I_x-Bi₂Sr₂CaCu₂O_y single crystal samples. X'' were determined by using fluorescent X-ray analysis microscope.

ける T_{con} のヨウ素量 X に対する依存性を示す。図において 2212 相単結晶の X には X' を用いており、多結晶体の $X=1.0$ の黒点はヨウ素によるインターカレーションの結果である。2212 相単結晶では X が $0.8 \sim 0.9$ までは殆ど変化せず、 $X \geq 0.9$ で急激に低下している。2212 相多結晶では X の増加に伴いほぼ比例的に低下しているが、2223 相多結晶では $X=1.0$ まではほとんど変化しなかった。2212 相多結晶における T_{con} の変化は、縦軸をミッドポイントとすると以前に報告されたもの⁹⁾ とほぼ一致する。

4 結 言

2212 相単結晶、2212 相および 2223 相多結晶に対して、

Fig.5 Temperature dependence of resistance for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ and $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ polycrystalline samples. X' were determined by weight change measurements before and after intercalation.

Fig.6 Temperature dependence of resistance for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ polycrystalline samples. X' were determined by weight change measurements before and after intercalation.

FeI_2 を反応物としたヨウ素インターカレーションを行い、電気伝導の異方性、結晶構造そして T_{con} への影響について比較・検討を行った。その結果、2212 相単結晶では $0.2 \leq X \leq 0.9$ でホスト相と stage-1 のインターカレーション化合物相との 2 相共存が認められた。 $X \geq 0.9$ で T_{con} が急激に低下し、2212 相多結晶とは異なる傾向を示した。また、2212 相と 2223 相との多結晶でも T_{con} の X 依存性において異なる傾き dT_{con}/dX を示した。

5 謝 辞

蛍光 X 線分析顕微鏡による組成分析を行うにあたりご指導いただきました、石川県工業試験場、北川賀津一様に深く感謝いたします。

6 文 献

- 1) X.-D.Xiang, S.McKernan, W.A.Vareka, A.Zettl, J.L.Corkill, T.W.Barbee III and Marvin.L.Cohen: "Iodine intercalation of a high-temperature superconducting oxide", *Nature*, 348(1990) 145-147.
- 2) H.Nakashima, D.M.Pooke, N.Motohira, T.Tamura, Y.Nakayama, K.Kishio and K.Kitazawa: "Intercalation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with Iodine and Other Halogens", *Physica C*, 185-189(1991)677-678.
- 3) X.D.Xiang, A.Zettl, W.A.Vareka, J.L.Corkill, T.W.Barbee III and M.L.Cohen: "Epitaxial Intercalation of the Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Series", *Phys. Rev. B*, 43(1991)11496.
- 4) X.D.Xiang, A.Zettl, W.A.Vareka, J.L.Corkill, T.W.Barbee III, M.L.Cohen, N.Kijima and R.Gronsky: "Tuning High- T_c Superconductors via Multistage Intercalation", *Science*, 254

Fig.7 Dependence of T_{con} on X for $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ and $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. ($\square$) out of plane for single crystal samples, ($\circ$) in plane for single crystal samples, (∇) $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ polycrystalline samples, ($\triangle$) $\text{I}_x\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ polycrystalline samples. Closed symbols correspond to samples intercalated by I_2 .

- (1991)1487.
- 5) Y.Koike, T.Okubo, A.Fujiwara, T.Noji and Y.Saito: "Trial of Intercalation of Br and Li into Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (n=1,2,3)", Solid State Communications, 79(1991)501-505.
 - 6) Y.Koike, K.Sasaki, A.Fujiwara, M.Mochida, T.Noji and Y.Saito: "Crystal Structure and Superconductivity of Iodine-Intercalated Bi₂Sr₂CaCu₂O₈I_x (0 ≤ x ≤ 1)", Physica C, 208(1993)363-370.
 - 7) X.D.Xiang, W.A.Vareka, A.Zettl, J.L.Corkill and M.L.Cohen: "Metallization of the Resistivity Tensor in Bi₂Sr₂CaCu₂O_x through Epitaxial Intercalation", Phys. Rev. Lett., 68(1992)530-533.
 - 8) D.Pooke, K.Kishio, T.Koga, Y.Fukuda, N.Sanada, M.Nagoshi, K.Kitazawa and K.Yamafuji: "Charge Transfer Associated with Iodine Intercalation in Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y, n=1-3", Physica C, 198 (1992)349-354.
 - 9) A.Fujiwara, Y.Koike, T.Noji and Y.Saito: "Changes of the Dimensionality and T_c through the Iodine Intercalation and Oxidation in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d} Single Crystal", Phys. Rev. B, 52 (1995)15598-15606.
 - 10) M.Mochida, Y.Koike, K.Sasaki, A.Fujiwara, T.Noji and Y.Saito: "Synthesis and Superconductivity of IBr-Intercalated Bi₂Sr₂CaCu₂O₈", Physica C, 212(1993)191-198.
 - 11) 坪田 崇, 村本 渉, 大橋憲太郎: "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", 粉体および粉末冶金, 43(1996)191-194.
 - 12) 杉俣悦郎, 那須昭一, 大橋憲太郎: "I₂あるいはFeI₂を反応物とした Bi₂Sr₂Ca_(n-1)Cu_nO_y (n=2,3) 超伝導体へのヨウ素インターカレーション", 粉体および粉末冶金, 46(1999)981-984.
 - 13) S.Takekawa, H.Nozaiki, A.Umezono, K.Kosuda and M.Kobayashi: "Single Crystal Growth of the Superconductor Bi_{2.0}(Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0})Cu_{2.0}O₈", J. Cryst. Growth, 92(1988)687-690.
 - 14) D.H.Ha, K.Oka.F.Iga and Y.Nishihara: "Homogeneity of Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+d} Crystal Boules Growth by the Travelling Solvent Floating Zone Method", Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993) 778-781.
 - 15) G.D.Gu, K.Takamuku, N.Koshizuka and S.Tanaka: "Growth and Superconductivity of Bi_{2.1}Sr_{1.9}Ca_{1.0}(Cu_{1-y}Fe_y)₂O_x Single Crystal", J. Cryst. Growth, 137(1994)472-478.