Bi 系酸化物超伝導体における酸素含量, 変調構造および 超伝導特性の相関

(1992 年 5 月 20 日 受理)

弟子丸雄一・清水陽一・三浦則雄
山添 昇*・広井善二†・板東尚周†

Pb を添加した 2223 相と 2212 相の両試料について, 酸素含量の及ぼす結晶構造ならびに超伝導特性への影響について検討した。昇温脱離 (TPD) 法を用いた検討より, 両試料ともに 350~600 °C において微量の酸素 (2.5×10^{-5} mol/g) が脱離することがわかった。また, 昇温酸化 (TPO) 法により, 両試料とも 600 °C までに脱離した酸素は, 5 % O_2 -He 気流中, 約 100~350 °C において可逆的に吸収されることがわかった。Pb 添加 2223 相の反磁性開始温度 ($T_{c,dia}$) は 600 °C までの酸素脱離にともない 111 K から 96 K へと 15 K 低下したが, 酸素を再収着させると可逆的にもとの値まで回復した。一方, Pb 添加 2212 相も同様な挙動を示したが, T_c の変化方向はまったく逆であった。両試料ともに, 酸素含量の減少にともない c 軸長, 変調構造周期は増加し, それらの変化はいずれも可逆的であった。したがって, 観測された脱離酸素は Bi-O 層中の過剰酸素に由来すると考えられる。また, 両試料系における酸素含量変化にとまなう T_c の挙動は, 主に CuO_2 面のホール濃度によって決定され, 最高の T_c を与える最適ホール濃度が存在すると考えられる。一方, 酸素含量変化にとまなう c 軸長および変調周期の T_c に対する直接的な影響は少ないと考えられる。

1 緒 言

Bi-Sr-Ca-Cu-O(BSCCO) 酸化物超伝導体の発見¹⁾以来, この超伝導相の構造解析や調製法など数多くの研究がなされてきた。BSCCO 系においては三つの超伝導相, すなわち臨界温度 (T_c) が 10 K 級の 2201 相, 80 K 級の 2212 相, および 110 K 級の 2223 相が存在することが知られている。これらの酸化物ではいずれも Bi-O 層中に過剰の酸素が存在^{2)~6)}し, この過剰酸素が一種のホールドナーとなって CuO_2 面のホール濃度に影響を及ぼす^{7~9)}と考えられている。したがって, これらの酸化物では, 酸素

含量, すなわちホール濃度の変化と超伝導特性の変化とは密接な関係にあると考えられる。たとえば, 2212 相の場合には, UV 光照射^{10,11)}やクエンチ処理¹²⁾などにより酸素含量を減少させると T_c が上昇するといういくつかの報告がある。また, 著者らは Pb や Sr/Ca 組成比の異なる 2212 相試料についての酸素含量と T_c との相関を報告^{13,14)}している。一方, 2223 相の場合には, Pb 添加が超伝導相の体積分率の増加に効果的であるとされる¹⁵⁾が, 組成, 焼成温度および焼成時間などの調製条件の設定¹⁶⁾を厳しく行わないと, 純度の高い単相試料を得るのは難しい。そのため, 純度の高い 2223 相についての超伝導特性と酸素量との相関についての報告^{17,18)}は少ない。ところで, これらの BSCCO 系酸化物には, b 軸方向に変調構造^{19~21)}が存在することが知られている。

九州大学大学院 総合理工学研究科 材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園 6-1

† 京都大学化学研究所, 611 宇治市五ヶ庄

1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209(1988).

2) J. Zhao, M. S. Seehra, *Physica C*, **159**, 639(1989).

3) G. Miehe, T. Vogt, H. Fuess, M. Wilhelm, *ibid.*, **171**, 339(1990).

4) S. Oliver, W. A. Groen, C. van der Beek, H. W. Zandbergen, *ibid.*, **157**, 531(1989).

5) Y. Le Page, W. R. Mckinnon, J. M. Tarascon, P. Barboux, *Phys. Rev. B*, **40**, 6810(1989).

6) H. W. Zandbergen, W. A. Groen, F. C. Mijhoff, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *Physica C*, **156**, 325(1988).

7) T. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2327(1988).

8) W. A. Groen, D. M. de Leeuw, *Physica C*, **159**, 417(1989).

9) T. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L197(1989).

10) M. Kawasaki, S. Nagata, K. Takeuchi, H. Koinuma, *ibid.*, **27**, L2227(1988).

11) K. Takeuchi, M. Kawasaki, M. Yoshimoto, Y. Saito, H. Koinuma, *ibid.*, **29**, L70(1990).

12) Y. Idemoto, K. Fueki, *Physica C*, **168**, 167(1990).

13) 弟子丸雄一, 大谷哲也, 清水陽一, 三浦則雄, 山添 昇, セラミックス論文誌, **99**, 774(1991).

14) Y. Deshimaru, T. Otani, Y. Shimizu, N. Miura, N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1798(1991).

15) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikaeda, Y. Tomii, H. Mazaki, *ibid.*, **27**, L1041(1988).

16) 弟子丸雄一, 大谷哲也, 清水陽一, 三浦則雄, 山添 昇, 日化, **1990**, 1329.

gi の Pb 置換あるいは Ca の Y 置換などによる 2212 相の変調構造周期の変化を調べた報告²²⁻²⁵⁾はあるが, 変調構造と酸素含量および超伝導特性との相関についての報告は, 著者らの知る限り見あたらない。

そこで本研究は, 高純度の 2223 相試料についての酸素収脱着挙動を, 著者らがこれまで用いてきた手法である昇温脱離 (TPD) 法²⁰⁾によって調べることににより, まず酸素含量と超伝導特性との相関について検討を加えた。さらに, 酸素含量の異なる試料についての変調構造周期を調べることににより, 酸素含量, 変調構造, および T_c との相関について, 2212 相の場合と比較しながら検討した。

2 実験方法

2223 相試料については, 以前報告¹⁶⁾した単相試料の合成条件に従って調製した。すなわち, 仕込比で $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10.1-y}$ となるように, 所定量の各硝酸塩 (Bi, Sr, Ca, Cu) および酢酸鉛を硝酸水溶液に溶かし, 350°C で蒸発乾固した。次に, 得られた粉末を 820°C で 12 時間仮焼成した後, 粉碎して 210 MPa でディスク状に成型した。これを, 空气中, 845°C で 60 時間本焼成した後, 室温まで炉冷した。2223 相の純度を高めるために本焼成の過程は合計 3 回行った。

得られた試料については, まず粉末 X 線回折装置 (理学電機製, 4011, $\text{CuK}\alpha$ 線使用) により結晶相の同定および格子定数の決定を行った。また, 直流磁化については, 十分微粉化した粉末試料を用い, 超伝導量子干渉素子 (SQUID) を使用した高感度磁化測定装置 (HOXAN 製, HSM-2000) により, 磁場強度を 10 Oe として 4 K から室温の温度範囲で測定した。電気抵抗測定は, 直方体試料 ($2\times 2\times 10\text{ mm}$) を用いて通常の四探針法により行った。変調構造の周期は, 透過型電子顕微鏡 (日本電子製, JEOL 2000 EX) を用いて得られた電子線回折パターンにより決定した。

TPD 法を用いる酸素の収脱着挙動の測定には, 以前に報告¹³⁾した真空系と流通系を組み合わせ装置を用い, 整粒した試料約 0.5 g を用いて行った。この場合, 試料を酸素中, 600°C で 1 時

間前処理した後, He ガス流 ($60\text{ cm}^3/\text{min}$) 中, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱昇温し, 脱離ガスを, 熱伝導度検出器 (TCD) および四重極質量分析計により検出し, TPD 曲線を得た。

3 結果と考察

3.1 Pb 添加 2223 相試料からの酸素脱離

調製した $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10.1-y}$ (以下 Pb 添加 2223 相と略す) 試料についての X 線回折パターンを図 1 に示すが不純

Fig. 1 X-Ray diffraction pattern of the sample prepared

Fig. 2 Temperature dependence of the electrical resistivity of the sample (Pb-doped 2223 phase)
The data are normalized at 250 K

Fig. 3 TPD chromatograms from the sample (Pb-doped 2223 phase)
Sample A : as-prepared,
Sample B : heated up to 620°C in He,
Sample C : treated with pure oxygen at 600°C for 1 h after the above He treatment

- 17) N. Miura, H. Suzuta, Y. Deshimaru, Y. Shimizu, H. Sakashita, N. Yamazoe, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, **184**, 189(1990).
- 18) Y. Idemoto, S. Ichikawa, K. Fueki, *Physica C*, **181**, 171(1991).
- 19) Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, E. Takayama-Muromachi, S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L 1241(1988).
- 20) S. Ikeda, K. Aota, T. Hatano, K. Ogawa, *ibid.*, **27**, L 2040(1988).
- 21) Y. Matsui, S. Horiuchi, *ibid.*, **27**, L 2306(1988).
- 22) 福島 伸, 丹生ひろみ, 中村新一, 竹野史郎, 安藤 健, セラミックス論文誌, **97**, 986(1989).
- 23) N. Fukushima, H. Niu, S. Nakamura, S. Takeno, M. Hayashi, K. Ando, *Physica C*, **159**, 777(1989).
- 24) T. Onozuka, Y. Iwabuchi, T. Fukase, H. Sato, T. E. Mitchell, *Phys. Rev. B*, **43**, 13066(1991).
- 25) T. Onozuka, A. Tokiwa, Y. Syono, Y. Koike, Y. Saito, *Physica C*, **185-189**, 885(1991).
- 26) N. Miura, H. Suzuta, Y. Deshimaru, Y. Shimizu, H. Sakashita, N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 1112(1989).

物ピークがまったく見られないため、本試料は 2223 単相であることがわかった。図 2 にはこの試料の電気抵抗の温度依存性を示すが、超伝導転移温度は $T_{c, \text{end}} = 105 \text{ K}$ であった。

図 3 には Pb 添加 2223 相についての TPD 曲線を示した。試料-A は未処理試料、試料-B は He 中で 600°C まで昇温した試料、試料-C は He 中で 600°C まで加熱後に酸素処理を行った試料である。試料-A についての TPD 曲線には、 300°C 以下での大きな脱離ピークが見られる。質量分析計の質量スペクトルより、この時の脱離ガス種は H_2O および CO_2 であり、未処理試料では表面がかなり汚れていることがわかった。この試料を He 中で加熱処理すれば、表面の汚れはすべて取り除かれるため、試料-B では当然ながらガスの脱離はまったく観察されなかった。一方、酸素処理を行った試料-C については、酸素の脱離が約 350°C から始まり、 600°C までに約 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ の酸素が脱離した。このようなガスの脱離挙動は、以前に報告¹³⁾した $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.9-y}$ (Pb 添加 2212 相) の場合とほぼ一致しており、 600°C までの酸素脱離量も $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ とほぼ同程度量であった。

3.2 磁化-温度曲線

上述した試料-A, B, C について、直流磁化測定を行った結果を図 4 に示す。試料-A は表面がかなり汚れているにもかかわらず反磁性開始温度 (以下 $T_{c, \text{dia}}$ とする) は 111 K とかなり高い値を示しており、これらの吸着ガスは 2223 相試料の超伝導特性にほとんど影響していないことがわかる。一方、He 中での加熱処理により酸素をある程度脱離させた試料-B では、 $T_{c, \text{dia}}$ は 96 K まで低下しているし、 4 K での磁化の大きさも試料-A の約半分まで減少している。このことは図 3 の TPD 曲線で示したような 600°C までの微量の酸素脱離によって、本 2223 相試料の超伝導特性が大きく低下することを示している。さらに、試料-B を 600°C で酸素処理し、酸素を再び吸着させた試料-C では、試料-A とほぼ同様な温度-磁化曲線が得られた。このことは、微量の酸素の収脱着によって超伝導特性が可逆的に変化することを示している。このような可逆変化は Pb 添加 2212 相試料でも同様にみられることを報告¹³⁾しているが、変化の方向はまったく逆である。すなわち、2212 相試料では試料-A, B, C に対する $T_{c, \text{dia}}$ は、それぞれ、 $72, 95, 69 \text{ K}$ であり、酸素脱離により 2223 相の場合とは逆に T_c が上昇した。TPD の結果からは、2212 相と 2223 相についての 600°C までの酸素脱離量はほぼ同定程度であるこ

Fig. 4 Temperature dependence of dc magnetization for the sample (Pb-doped 2223 phase) at 10 Oe
Samples A, B, and C: same as Fig. 3

とを示したが、このような同程度量の微量酸素の収脱着にともない超伝導特性が可逆的に、しかも両試料で逆方向に変化するということは、興味深い結果である。

3.3 結晶構造の変化

Pb 添加 2223 相について、X線回折分析から求めた c 軸長は、図 5 に示すように試料-A で $37.07 \text{ \AA}$ 、試料-B で $37.10 \text{ \AA}$ 、試料-C では $37.07 \text{ \AA}$ であった。 a 軸長についてはいずれも $5.408 \text{ \AA}$ であり、差はみられなかった。このように、酸素を脱離させる

Fig. 5 Relationship between lattice constant c and amount of sorbed oxygen for the various samples

Fig. 6 Electron diffraction patterns for the various as-prepared samples

(a): Pb-doped 2223 phase, (b): Pb-doped 2212 phase
Incident beams are parallel to the $[001]$ direction. The diffraction pattern has satellite spots along the b^* -axis

と c 軸長がわずかではあるが伸び、酸素収着により c 軸長は縮んで元の値に可逆的に戻るといふ挙動は、上述の T_c の変化ともよく対応している。Pb 添加 2212 相の場合も、試料-A, B, C に対する c 軸長は、図 5 に示すようにそれぞれ 30.85, 30.89, 30.83 Å であり、2223 相の場合と同様に酸素脱離により c 軸は伸びる傾向にある。2212 相の c 軸長に及ぼす酸素脱離処理の影響については、これまでも報告⁹⁾されているが、本研究のように 2223 相試料において酸素の収脱着により c 軸長が可逆的に変化し、しかもその変化が T_c の変化とも良く対応しているという報告例は見当たらない。

図 6 には透過型電子顕微鏡を用いて得られた Pb 添加 2223 相試料 (a) と Pb 添加 2212 相試料 (b) における c 軸入射による電子線回折パターンを示す。両試料とも未処理状態 (試料-A) のものを用いているが、いずれも a 軸長の 7~8 倍の b 軸方向への非整数倍超格子構造を示していることがわかる。このことは変調構造周期 (s) が 7~8 であることを意味する。ただし、従来の Pb を含まない試料についての変調周期は 2223 相, 2212 相ともに 5 前後であると報告^{27,28)}されている。本試料では Pb をかなり添加しているため、このような変調周期の差は Pb 添加量の違いによると考えられる。実際、両試料系において Pb 添加により変調構造周期が増加したといういくつかの報告^{20,22,23)}がある。

図 7 には、酸素含量を変化させた試料について、測定箇所の異なる各 7 枚の電子線回折パターン写真より求めた変調周期の平均値を示した。600 °C で He 処理した試料 (試料-B) の酸素含量を基準とし、TPD 曲線より求めた酸素吸収量を横軸に示している。2223 相試料の場合、試料-A で s が約 7.8 ± 0.2 程度であるが、He 処理により酸素を抜いた試料-B では約 8.3 ± 0.2 まで増加している。さらに、再び酸素処理した試料-C では 7.8 ± 0.1

となり、試料-A の場合に近い値に戻っている。2212 相の場合には、周期の変化の程度は 2223 相の場合より小さいが、ほぼ同様な傾向を示した。すなわち、試料-A の s は 6.9 ± 0.2 、試料-B で 7.2 ± 0.2 、さらに試料-C では 6.7 ± 0.2 と変化した。このように両試料の変調周期とも酸素の収脱着にともない可逆的に変化し、その変化の方向は一致していることがわかった。酸素含量の絶対値については、本試料のような多量の Pb を含む場合には化学分析がかなり困難であるため、まだ決定できていないが、後述するような酸素収脱着実験の結果から求めた酸素含量の変化値を図 7 の上側の横軸に示した。これより、0.05 程度の酸素含量の可逆的な変化で変調周期も可逆的に変化していることがわかる。これまで、Pb を添加しない 2212 相試料においては、Y, Pb, Nd などを置換して、格子定数を変化させることにより変調構造が変わったとする報告^{22,23,29)}があるが、2223 相についての変調周期の変化を調べた例はほとんどない。このような Pb を添加しない 2212 相における変調構造の変化は、Bi-O 層に存在する過剰酸素量に主に起因しているとする報告^{5,25,30,31)}が多いが、本研究の Pb 添加 2223 相についても同様に、Bi-O 層内での過剰酸素の出入りにより変調周期が変化しているものと考えられる。すなわち、本研究で取り上げた未処理試料においては、いずれも最初から酸素が過剰な状態にあると考えれば、He 中での 600 °C までの加熱処理により、主に Bi-O 層内の過剰酸素が脱離し、この過剰酸素間の間隔が延びることによって c 軸長が伸びるとともに、変調周期も増加すると考えることができよう。

3.4 T_c の酸素収着量依存性

600 °C 以下で収脱着する微量の酸素の T_c に及ぼす影響をより詳細に調べるために、酸素含量を変化させたいくつかの 2223 相試料について $T_{c, \text{dia}}$ を測定した。そのためにまず、未処理試料を TPD 装置内で He 気流中、600 °C で 30 分間処理した後、室温まで炉冷し、その後、5% 酸素 (He 希釈) 気流中において 10 °C/min で所定温度まで昇温し、酸素をある一定量吸収させた

Fig. 7 Relationship between modulation period and amount of sorbed oxygen (oxygen content) for the various samples

Oxygen content: y in $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_{10.1-y}$ or y' in $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.9-y'}$

- 27) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 361(1988).
28) Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, E. Takayama-Muromachi, S. Takekawa, S. Horiuchi, *ibid.*, **27**, 827 (1988).

Fig. 8 TPO chromatograms from the samples (2212 and 2223 phase)

Carrier gas: 5 vol% O_2 in He

- 29) H. Niu, N. Fukushima, S. Takeno, S. Nakamura, K. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 784(1989).
30) G. Calestani, C. Rizzoli, M. G. Francesconi, G. D. Andreotti, *Physica C*, **161**, 598(1989).
31) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki, H. Asano, *Phys. Rev. B*, **42**, 4228(1990).

試料を得た。このように昇温しながら酸素の収脱着挙動を調べる方法は、一般に昇温酸化 (TPO) 法と呼ばれる。図 8 には Pb を添加した 2223 および 2212 相試料についての 600 °C までの TPO 曲線を示す。両試料とも約 100 °C 付近より酸素の吸収 (収着) が始まり、200 °C 付近でピークをとった後、約 350 °C 以上で逆に脱離し始める。酸素脱離が起こるまでに吸収する全酸素量は両試料とも 2.5×10^{-5} mol/g 程度であり、前述の試料-C についての TPD 曲線から求めた 600 °C までの脱離酸素量とほぼ一致する。

そこでここでは、2223 相試料について、100~350 °C の間のいくつかの異なる温度までの酸素吸収を行い、その時の TPO 曲線に基づいて酸素吸収量を決定した 6 種類の試料を作製した。これら各試料について、直流磁化測定により $T_{c,dia}$ を決定した。その結果を、以前報告¹³⁾した Pb 添加 2212 相試料の場合と比較して図 9 に示した。横軸は図 7 と同様、左端が 600 °C での He 処理直後の状態を示し、この時点での酸素吸収量および酸素含量の増加量を 0 としている。したがって、右側になるほど酸素吸収が起こって酸素含量が増加することを示す。右端の測定点は、350 °C 付近まで酸素を吸収させた状態であり、これは未処理試料の状態とも一致する。まず、Pb 添加 2223 相の場合は、600 °C で He 処理した試料に酸素を吸収させると $T_{c,dia}$ が上昇傾向を示し、 0.8×10^{-5} mol/g 程度の酸素吸収により T_c が 96 K から 106 K へと 10 K も高くなる。その後は T_c の上昇は緩やかであり、酸素含量が 2.5×10^{-5} mol/g まで増加した時点で 111 K を示した。一方、Pb 添加 2212 相の場合には、600 °C He 処理の時に 95 K を示した $T_{c,dia}$ は、酸素含量が増加するとともに逆に低下し始め、酸素含量が 2.8×10^{-5} mol/g と増加した未処理状態では 72 K まで低下した。このように Pb 添加 2223 相と Pb 添加 2212 相における T_c と酸素含量との相関はまったく異なるが、前述したように両試料の酸素収脱着挙動やそれともなう c 軸長および変調構造周期の変化方向には大きな差は見られない。このことは、本試料系の酸素含量の変化にともなう c 軸長や変調周期といった構造的な変化が超伝導特性に及ぼす影響は小さい

が、酸素含量変化にともなう電子的な変化である CuO_2 面のホール濃度の変化が、 T_c に直接的に影響を及ぼしていることを示している。これまでに、Bi-O 層の過剰酸素量の変化が CuO_2 面のホール濃度に影響し、結果として T_c を変化させるという報告¹¹⁾はなされているし、2212 相では最高の T_c を与える最適ホール濃度が存在することも報告^{13,32,33)}されている。したがって、このような考えに立って図 9 を見直せば、 T_c に対して最適なホール濃度の状態は、Pb 添加 2223 相試料では未処理状態よりも高酸素含量側に、Pb 添加 2212 相試料では He 処理試料よりも低酸素含量側に存在すると思われる。すなわち、未処理試料について考えれば、2223 相試料ではホール濃度は最適な状態か、あるいはやや不足気味の状態にあるが、2212 相ではホール濃度は過剰の状態にあるといえる。このように、Pb 添加 2223 相と Pb 添加 2212 相の酸素含量と T_c の相関に違いが見られるのは、両相の未処理試料におけるホール濃度の状態に最初からかなり差があると考えれば説明できよう。ただし、このようにホール濃度に最適値が存在する理由についてはまだ未解明であるが、結晶構造的な要因もこのことにある程度かかわっている可能性がある。したがって、この点については今後さらに検討する必要がある。

4 結 論

Pb 添加 2223 相と Pb 添加 2212 相の両試料について、酸素含量変化にともなう結晶構造的変化ならびに超伝導特性の変化について検討し、次のような知見を得た。

1) 昇温脱離 (TPD) 法による酸素収着挙動の検討より、両試料ともに 350~600 °C において微量の酸素 (2.5×10^{-5} mol/g) が脱離することがわかった。

2) 昇温酸化 (TPO) 法による酸素収着挙動の検討より、両試料とも 5% O_2 -He 気流中、約 100~350 °C において 600 °C までに脱離した酸素 (約 2.5×10^{-5} mol/g) を可逆的に吸収 (収着) することがわかった。

3) Pb 添加 2223 相の $T_{c,dia}$ は、600 °C までの酸素脱離にともない 111 K から 96 K へと 15 K 低下したが、酸素を再収着させると可逆的にもとの値まで回復した。このような酸素の収脱着にともなう T_c の変化方向は Pb 添加 2212 相試料とはまったく逆であった。

4) 両試料ともに、酸素含量の減少 (増加) にともない c 軸長、変調構造周期は増加 (減少) し、その変化はいずれも可逆的であった。このような酸素含量の変化にともなう変調構造周期の変化から推察すると、600 °C 以内に脱離する酸素は Bi-O 層中の過剰酸素であると考えられる。

5) 両試料系における酸素含量変化にともなう T_c の挙動は CuO_2 面のホール濃度によって決定され、最高の T_c を与える最適ホール濃度が存在すると考えられる。一方、酸素含量変化にともなう、 c 軸長および変調構造変化の T_c への直接的な影響は少ないと考えられる。

本研究の一部は、文部省科学研究費重点領域研究「新超伝導体の化学」の援助によった。

32) A. Moto, A. Morimoto, T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 1144(1989).

33) S. Kambe, M. Kawai, T. Kawai, *Phys. Rev. B*, **42**, 2669(1990).

Fig. 9 Relationship between $T_{c,dia}$ and amount of sorbed oxygen (oxygen content) for the samples (2212 and 2223 phase)

Oxygen content: y in $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{8.06}\text{O}_{10.1-y}$ or y' in $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.9-y'}$

Relationships between Oxygen Content, Modulation Period and
Superconducting Property of Bi-Based Superconducting OxidesYuichi DESHIMARU, Youichi SHIMIZU, Norio MIURA, Noboru YAMAZOE*,
Zenji HIROI[†] and Yoshichika BANDO[†]*Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences,
Kyushu University; Kasuga-shi 816 Japan*[†] *Institute for Chemical Research, Kyoto University; Uji-shi 611 Japan*

The influences of oxygen contents on the structural parameters and superconducting properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O samples (2223 and 2212 phases) were examined. Temperature-programmed-desorption (TPD) measurements revealed that sorption and desorption of small amounts of oxygen ($2\sim 3\times 10^{-5}$ mol/g) took place reversibly for both samples below 600 °C (Figs. 3, 8). The lattice parameter along *c* axis and the structural modulation period along *b* axis in each sample were found to increase as oxygen content decrease and *vice versa* (Figs. 5, 7). These reversible changes in structural parameters could be explained to result from the desorption and sorption of excess oxygen in Bi-O layer. The dependence of T_c on the oxygen content for the 2223 sample was quite different from that for the 2212 sample, i.e., with decreasing the oxygen content T_c of the former decreased by 15 K from 111 K to 96 K, while the latter increased (Figs. 4, 9). These results suggest that for both samples T_c is related with the hole concentration in CuO₂ plane which is controlled by oxygen content.