

Unit Cell Parameter Dependence of PBSCCO System Superconductor Crystals on Oxygen and Temperatures

Sukenari Tsunakawa, Mitsuo Konno, Takanori Akimoto, Takuya Matsuda,
Masayasu Kawahara, Noriyuki Iwata and Etsuko Oki

Department of Engineering, Material Science Section, Toin Yokohama University, 1614
Kurogane-cho, Aoba-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-ken, Japan, 225-8502

Fax: 81-045-972-5972, e-mail: tunakawa@cc.toin.ac.jp

The pure high T_c PBSCCO (Bi2223) ceramic superconductor was synthesized by the improved solid state reaction. PbO was added after the calcination and the firing at 1123K for 5 days was carried out two times repeatedly. The oxygen contents in the electric furnace were controlled under the four different conditions which were 0, 5, 10 and 20% respectively. The products were considered to be the two phase systems composed of 2223 and 2212, except the specimens yielded by the high oxygen partial pressure conditions. The cluster length of the crystal synthesized under the high O_2 contents conditions was contracted with cooling, though it was expanded in the low O_2 contents specimens. Quantitative analysis of the metallic elements by ICP method and the T_c estimations by electrical resistivity measurements were also carried out.

Key Words : Bi2223, Bi2213, X-ray diffraction, Rietveld Analysis, Cluster

1. 緒言

PBSCCO 系超伝導体については、焼成時の酸素分圧を変化させたとき、単位胞中のクラスター部位の構造に影響が顕れるという報告^{1~3)}があるが、純物質の合成が不完全なため単相の X 線回折パターンが得られず、クラスター挙動の詳細な解明が困難である。本研究は、空気中での焼成で高 T_c 相単相が得られる合成法を確立し、さらに異なる酸素分圧条件下での焼成を実施し、Rietveld 解析により高 T_c 相および低 T_c 相の結晶構造、特に単位胞内のクラスターの挙動を観測したものである。各試料に対して 4 端子法により T_c を測定するとともに、反応メカニズム解明の基礎データを得るため、ICP による元素分析を実施した。

2. 実験

2. 1 試料調整

出発原料は予め乾燥させた高純度 (3N 以上) の PbO, Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, CuO である。金属原子比を 0.34:1.84:1.91:2.03:3.06 とし PbO を除く原料粉末を瑪瑙乳鉢内で混合し、1073K で 24 時間仮焼した。仮焼後 PbO を添加混合し、1 軸成形でペレット化したのち、水圧成形でより密に圧縮した。本焼は 1123K、120 時間の条件で 2 回実施した。この工程において、 T_c や結晶構造に対する炉内酸素分圧の影響を調べるため、酸素分圧を 0, 5, 10, 20% に制御した。気体を石英管で炉外に導き、IJIMA 製の微量酸素分析計 RO-102 で連続測定した。ただし、純窒素を注入しても酸素濃度は 2.5% が最低でありそれ以下にはならなかったが、この試料を以後 0% と記述することとする。

2. 2 X 線回折

X 線回折装置はリガク製 RINT2500 である。

線源は CuK α 、測定は測定時数法、測定角度範囲は 10 ~ 75°、ステップ幅は 0.02°、係数時間は 1.2 s である。この試料は、注意して粉碎しても板状の形を保っていて著しい配向性を示す。配向を防ぐために予めサンプルホルダーの底面にシリコングリースを塗布し、その上に試料粉末を振りかけるようにして付着させ測定に供した。

2. 3 Rietveld解析

Rietveld解析は上述の X 線回折装置に付属する HP コンピュータ内の Rietveld 解析プログラム、RIETAN⁴⁾ を用いて行った。従来の研究^{1~3)} では長軸のみに目立った変化が現れており本研究でもそれが確認されたので、各パラメータの z 方向に特に注目して精密化を実行した。

3. 結果と考察

3. 1 合成結果

合成法では仮焼と本焼の工程を改良した。仮焼のときに PbO を加えず、仮焼後に添加したことである。高純度 2223 を得ようとする試みは、すでに多く報告^{5~9)} されているが、その中で焼成時に Pb が揮散し消費するという報告⁶⁾ を参考にした。各工程における試料を採取して ICP 分析を行った結果、文献と同様の現象が確認された。これを表 1 に示す。反応機構についても種々報告^{7, 8)} されていて、これらの中で 2223 と 2212 間の関係が検討されている。本研究における合成法検討の過程においても 2212 が 2223 に変化することが明らかになった。本焼成は 2 回に分けて実施した。途中で一度冷却したのち粉碎し再成形することによって、固相における反応の均一性を高めることができた。これらの改良

Table 1. The ratios between the metallic elements (mol). Sr (mol) was fixed at 1.91.

(1) raw materials (2) after calcination (3) after the 1st firing (4) after the 2nd firing

	Pb	Bi	Sr	Ca	Cu
(1)	0.34	1.84	1.91	2.03	3.06
(2)	0.33	1.68	1.91	1.97	2.92
(3)	0.25	1.68	1.91	2.00	2.96
(4)	0.22	1.69	1.91	2.00	2.95

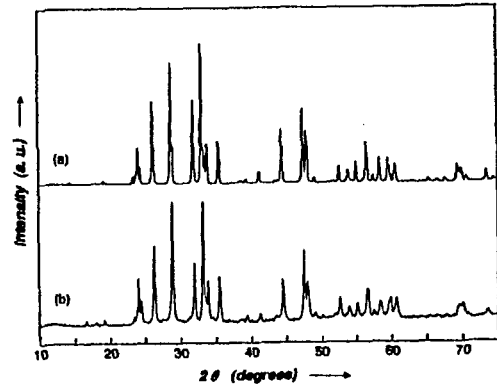


Fig 1. X-ray diffraction patterns of Bi2223 phase. (a) computer simulated theoretical pattern (b) the measured diffraction pattern of the synthesized Bi2223

の結果、計算機シミュレーションによる理論パターンと殆ど完全に一致する実測データを得ることができた。その結果を図 1 に示す。

なお、本報では酸素分圧 20%, 0% の解析結果について報告するが、0% の場合は 2223 の他に 2212 が生成する。X 線回折パターンの強度より両者の比率は 13 : 7 と推定できた。その他の不純物は Rietveld 解析上は無視できるので、2相 2成分系として解析を実行した。

3. 2 結晶構造の考察

われわれは前報³⁾ において、Bi2223 の単位胞中の CuO 面を含む部分をサブユニットと定義し、その c 軸方向の長さの温度変化を測定し報告した。本研究はその精度を向上させたものであるが、‘正孔を生ずる CuO 網面に関連した部分が超伝導性発現の構造的要素となっている’ という一般に認められている事実にもとずいて、これをクラスターと呼ぶことにする。クラスターは 2 個存在し、c 軸方向に重なっている。

単位格子パラメーターの温度変化は c 軸方向のみ顕著であり、a, b 軸方向にはほとんど認められなかった。焼成時の酸素濃度 20% の試料での c 軸は、298K において 37.11(3) Å, 83K において 36.98(8) Å と明らかに収縮しているが、変位量としては 0.125 Å で c 軸の 0.34% にとどまっており、他の超伝導セラミックス、例えば La₂CuO_{4+x} における 0.91%¹⁰⁾ などと比較して非常に小さい。クラスターの長さは常温で 15.43(0) Å, 83k では 15.34(2) Å と 0.6% の収縮率を示した。この差は当然単位胞の c/2 に位

置するBiO-BiO間の距離の増加を意味するものである。一方、焼成時の酸素濃度 0% の場合は、c 軸の縮小は 37.20(3) Å から 37.12(3) Å と 0.22% の収縮になり、このときクラスターは対照的に 15.45(6) Å から 15.52(5) Å と 0.06(9) Å の伸びを示している。

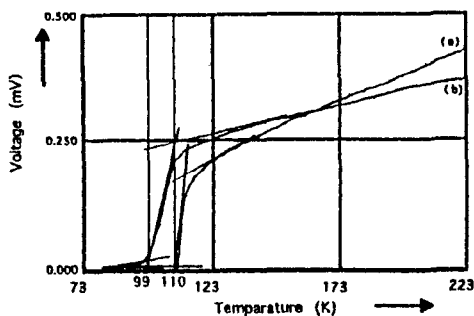


Fig 2.. Electrical resistivity. (a) high O₂ contents
(b) low O₂ contents

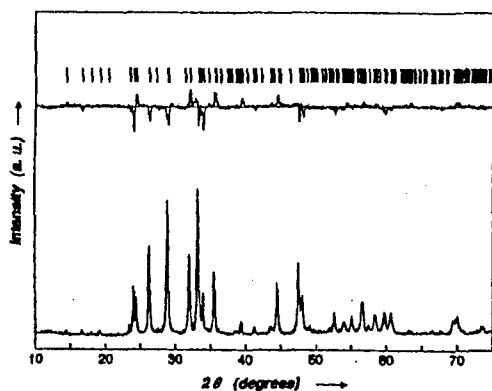


Fig 3. The result of the Rietveld analysis:
O₂ 20% at 298K

4 端子法で測定したT_cは両者間で大きな差は認められないが、ゼロ抵抗の温度は明確に差があり、0%の方が11K低い。その結果を図2に示す。酸素位置に分布する欠陥数によって、金属酸化物層間の面間隔の温度変化に差があるのは当然であるが、膨張と収縮の挙動が逆転するのは興味深い。酸素濃度0%のときは試料のX線回折パターンは前述の如く2212と2223の2成分系であることを示しているの、Rietveld解析は2成分系のデータをインプットして行った。温度は298K, 200K, 150K, 120K, 110K, 100K, 83Kの7条件である。

Rietveld解析結果の例として、20%雰囲気での試料の298Kの結果を図3に示した。図4はc軸の温度変化のグラフである。酸素量が多い

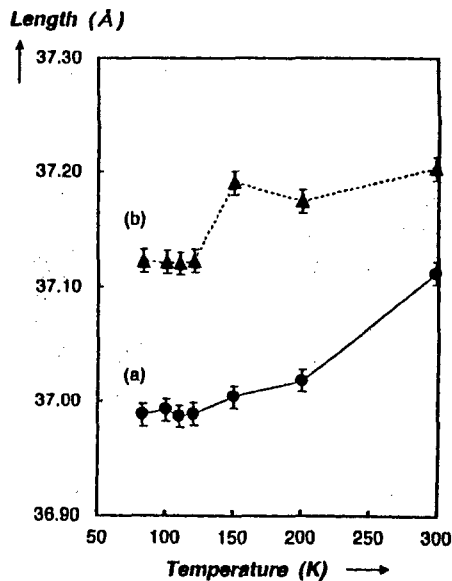


Fig 4. The temperature dependence of c-axis.
(a) ● : O₂ content 20% , (b) ▲ : O₂ content 0%

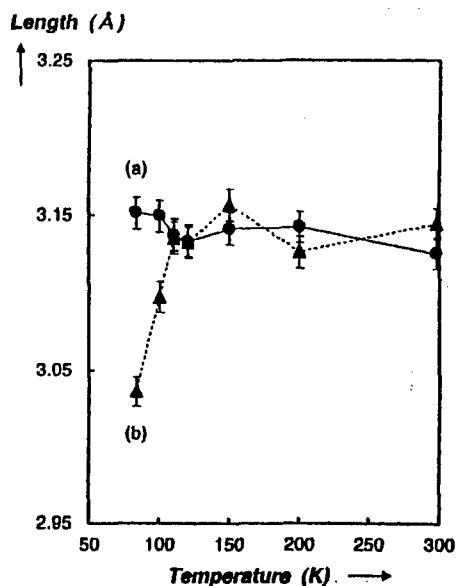


Fig 5. The temperature dependence of BiO-BiO distance. (a) ● : O₂ content 20% , (b) ▲ : O₂ content 0%

試料は、常温より150Kまでの冷却で大きく収縮するが、酸素位置に欠陥があるとこの温度領域では、c軸全体が長く保たれると推定される。

Rietveld解析により Bi(Pb) の z 方向パラメータを求めることで BiO-BiO間の距離を算出し、クラスター長を計算する。こうして得られたBiO-BiO間の距離とクラスター長の温度との関係を示したのが、図5と図6である。これらから、前報¹⁻³⁾の結果が再現され、精密化され

たことが分かる。酸素位置欠陥の少ないBi2223では、クラスター長は温度の低下とともに収縮し、BiO-BiO間の距離がそのとき増大する傾向を示すが、欠陥の多い試料では全く反対の傾向を示し、クラスターは冷却により膨張しBiO-BiO間での収縮が起こると推定される。Tc付近あるいはそれ以下の温度では、この現象が顕著であるように思われるのは興味深いことである。ただしこの種の実験では、慎重な再現性の確認が必要であり、厳密な誤差範囲の査定のためにもさらに繰り返し測定を続ける予定である。

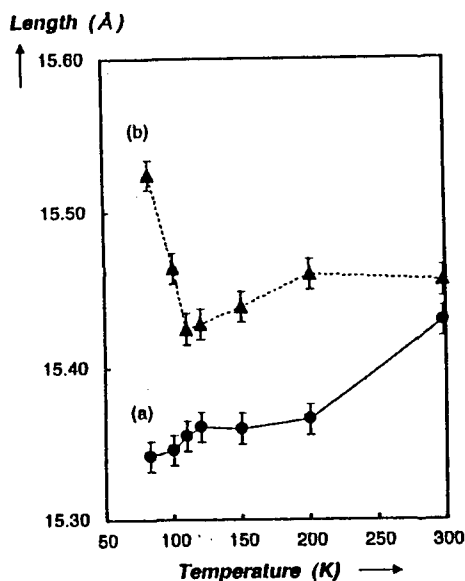


Fig 6. The temperature dependence of cluster length.

(a) ● : O₂ content 20% , (b) ▲ : O₂ content 0%

4. 結論

(1) 高Tc相PBSCCOの高純度のものを合成することに成功した。

(2) われわれが前報で報告した結果をさらに詳細な実験と解析により確認した。すなわちBi2223において酸素含有量が多いときは、CuO面を含むクラスターが冷却とともに収縮し、クラスター間の間隔はむしろ広がる傾向にあるが、酸素含有量が少ない時はこの傾向は逆転する。

(3) セラミックス超伝導体における超伝導現象発現のメカニズムは、未だ理論的に解明されていない。多くの困難な問題を内蔵しているこの重大な課題を解く条件を整えるには、何よりも、結晶構造に関するTc付近での詳細な解析データを地道に蓄積することが必要と考えられ

る。本研究はこうした認識にたって続行されているものであるが、CuO面の超伝導現象への寄与は、当然その上や下に位置する他の原子網面との相互作用と密接に関係しているはずであり、本研究の結果は、その酸素欠陥量との関係において興味ある情報を提供するものと考えられる。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、種々貴重な情報を提供していただいた三菱化学横浜総研の木島博士および東京工業大学長津田の李博士に深く感謝する。

6. 参考文献

- 1) 吉澤：桐蔭横浜大学修士論文, 1995年3月
- 2) 松原：桐蔭横浜大学修士論文, 1997年3月
- 3) S.Tsunakawa et.al.: Appl.Superconductivity Vol.5. Nos 1-6, pp 87-91, 1997
- 4) 泉富士雄：結晶学会誌, 27, 23 (1985)
- 5) N.Kijima et al. JJAP Vol.28, No. 5, May, 1989, pp.L787-L790
- 6) G.Rietveld et. al. : Physica C 241(1995) 273-278
- 7) A.Maeda et. al. : JJAP, Vol. 28, NO. 4, April, 1989, pp.L. 576~L.579
- 8) 例えば, Awano et. al. : JJAP, Vol. 30, 5A May, 1991, pp.L806~L.808 など
- 9) 例えば下野等 : J.Cer.S.J. 101 [12] p1346 (1993)、下野、木嶋、永田 : J.Cer.S.J. 106 [12] p1201 (1998) など
- 10) J.D.Jorgensen et. al. : Phys. Rev.B Vol.38, No.16, 11 337~11 345

(Received December 17, 1999; Accepted August 16, 2000)