

## Bi-2212 相における Sr/Ba 置換と結晶化学

## Sr/Ba-substitution and crystal chemistry in the Bi-2212 phase

東北大工 °加藤 雅恒, 渡邊 知晟, 伊藤 稜平, 高野 宏輝, 川股 隆行, 野地 尚

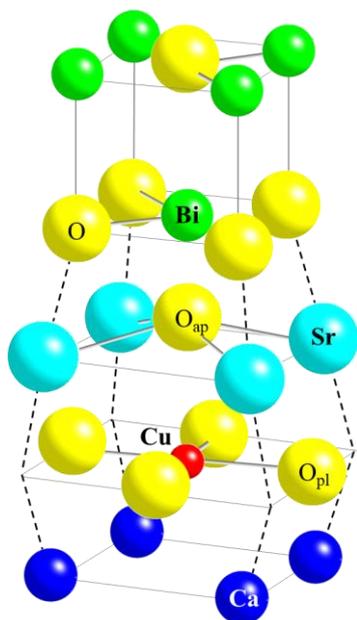
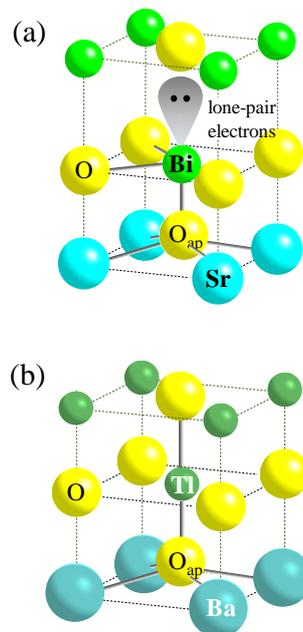
Tohoku Univ., °M. Kato, T. Watanabe, R. Ito, K. Takano, T. Kawamata, T. Noji

E-mail: kato@teion.apph.tohoku.ac.jp

Bi 系銅酸化物超伝導体は Tl, Hg 系超伝導体と比べて  $T_c$  が低い. 化学組成式の比較から Sr サイトを Ba で置換すると大幅な  $T_c$  の向上が期待され, 多くの試みがなされてきた. しかし,  $\text{BaBiO}_3$  が生成してその試みは成功していなかった. 我々は, Fig.1 に示すように, Bi-O 層と Sr/Ba-O 層のサイズミスマッチが原因であると考え,  $\text{Bi}^{3+}$  を大きな  $\text{Pb}^{2+}$  で置換し, その電荷補償のため  $\text{Ca}^{2+}$  を  $\text{Nd}^{3+}$  で置換することにより Ba 置換した  $\text{BiPbBa}_2\text{NdCu}_2\text{O}_8$  を合成することに成功した. なお, Nd より小さい希土類 RE の場合には合成できず, Ca 層の大きさも重要であることが分かった.

$\text{Bi}^{3+}$  より小さい  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ではサイズミスマッチがさらに大きいと予想されるにもかかわらず Ba 置換が可能である. その理由は, Fig.2 に示すように,  $\text{Bi}^{3+}$  の電子配置は  $6s^2$  で  $\text{sp}^3$  結合のため Bi-O 面内で 2 つの O との結合を要するが,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  の電子配置は  $6s^0$  で上下の O と直線 2 配位をとり, Tl(Hg)-O 面内では O と結合せずサイズを自由に変化できるためと考えられる.

$\text{BiPbBa}_2\text{NdCu}_2\text{O}_8$  に対して, Nd の Ca 部分置換, 高酸素圧アニール等を行ったがホールドーピングはできなかった.  $a$  軸長が大きいためと考えて  $\text{BiPbSr}_2\text{NdCu}_2\text{O}_8$  においてもホールドーピングを試みたが成功しなかった.  $\text{Ca}^{2+}$  サイトが高価数の  $\text{RE}^{3+}$  になり正電荷のホールが  $\text{CuO}_2$  面に供給されにくいためと考えられる.

Fig. 1. Lattice size-mismatch in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ .Fig. 2. Schematic diagrams of the coordination of (a)  $\text{Bi}^{3+}$  ion in the Bi-2212 phase and (b)  $\text{Tl}^{3+}$  ion in the Tl-2212 phase.