

Bi系では T_c を向上させるには

Bi系では CuO_2 面はほぼフラットです。

最大の欠点はHg系やTl系のBaサイトが、より小さなSrであるため
Cu-O(頂)間距離が短いことです。

しかし、SrのBa置換は超難題とされてきました。

なぜBi系ではSr→Ba置換が難しいのか？

2枚層で比べると

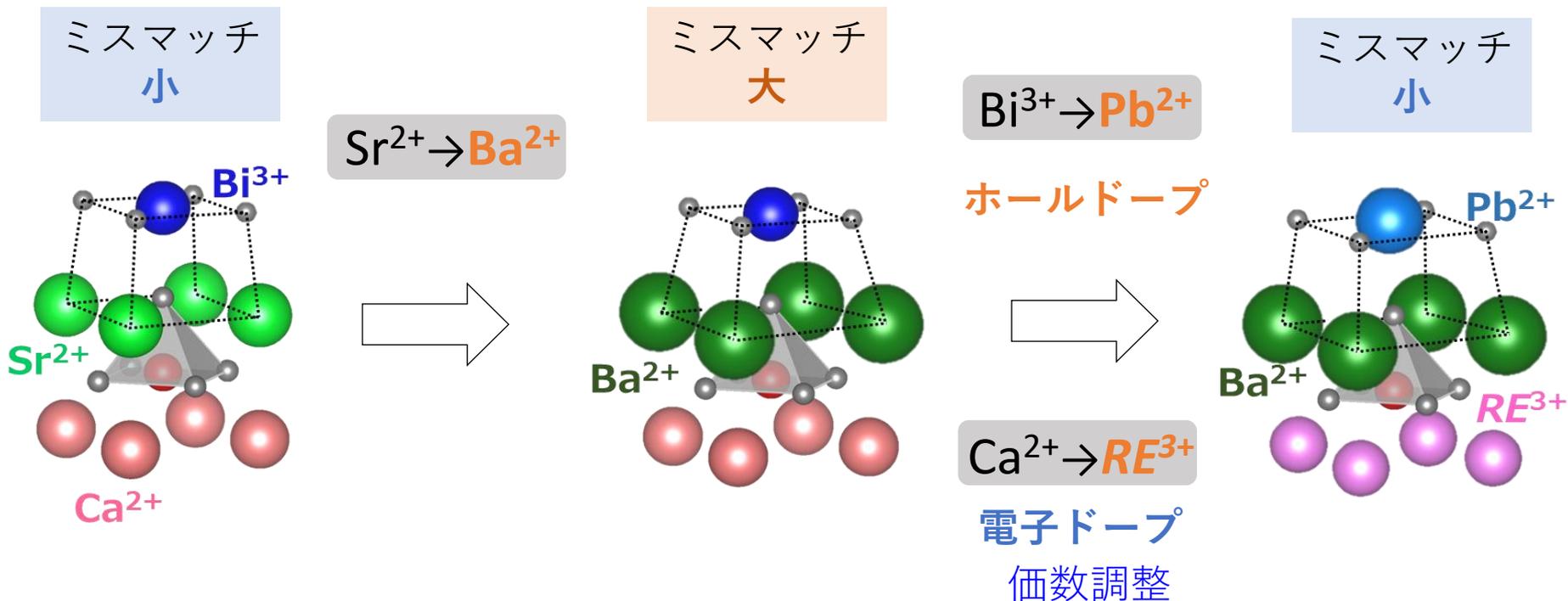
HgBa ₂ CaCu ₂ O _{6+δ}	$T_c =$	125 K
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O _{8+δ}		110 K
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ}		90 K

Bi-2212でもSrをBaで置換すると高 T_c が期待されるが・・・
(Cuと直上の酸素との距離が広がるから)

1つには、安定なペロブスカイト型BaBiO₃が生成しやすい

我々はサイズミスマッチに着目.

Bi³⁺を大きなPb²⁺に置換して格子のサイズミスマッチを抑制

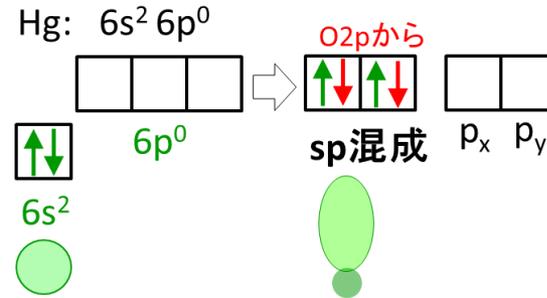
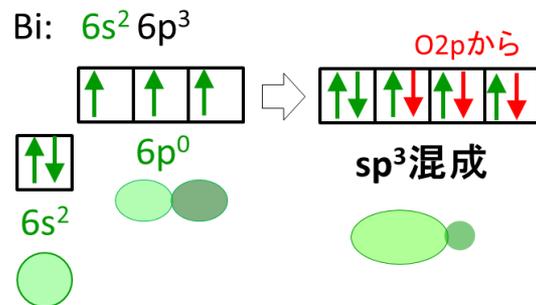
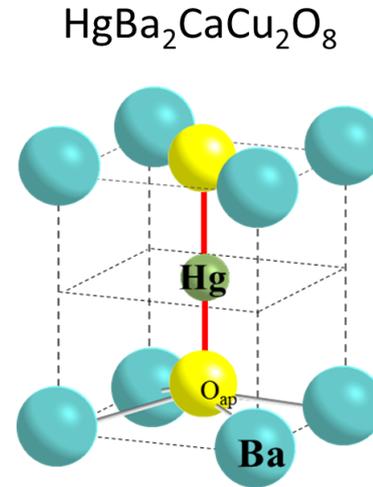
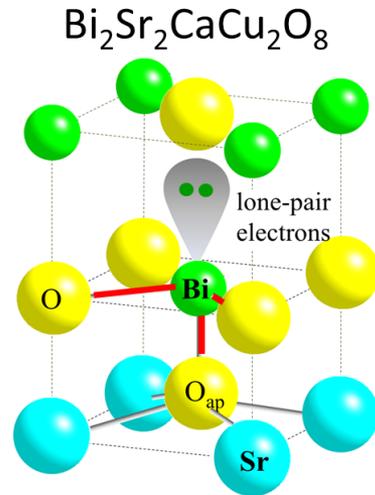


Ndより小さいREでは合成難
→Ca層の拡大も重要

BiPbBa₂NdCu₂O₈の合成に成功

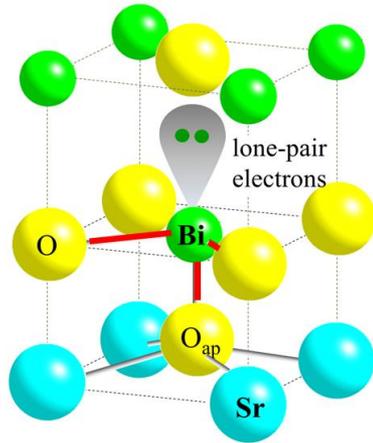
ホールドープには現在のところ成功していない。
RE³⁺がCuO₂面へのホールドープを抑制している？

なぜBiより小さいHgやTlでは可能なの？



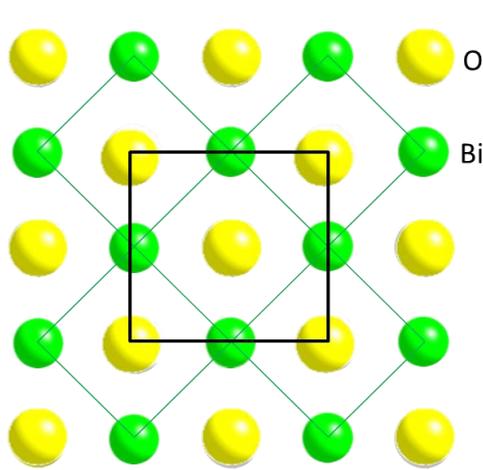
Biは面内で酸素と結合しなくてはならないので、面内方向には広がれないが

Hg, Tlは面内で酸素と結合する必要ない (上下の2つの酸素とのみ結合) ので面内方向のサイズは自由



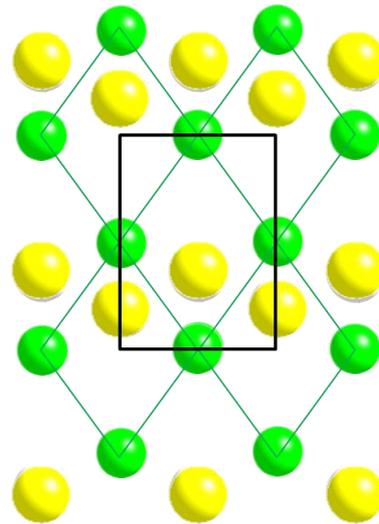
このs-p混成のため
(過剰酸素が無いとき)
直方晶となる

厳密には単斜晶で 11l ピークはブロードに



BiとOが接しないから構造組めない

正方晶



直方晶

Bi系における過剰酸素

Bi系ではBi-O面内に過剰酸素を容易に取り込みます。

その結果 (1) 過剰ホールドープ (2) 変調構造 をもたらし T_c を低下させます。

過剰酸素を取り込む理由は、Sr-O面に比べて小さなBi-O面を拡げるためです。

Bi-2212相で、過剰酸素を完全に取り除くことにより、 T_c^{onset} は102Kを示し、初めて100Kを超えることに成功しました。