



Title	Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の作製と構造
Author(s)	本間, 工士; Honma, Norio; 山谷, 和彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 144, 49-55
Issue Date	1988-12-27
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42161">https://hdl.handle.net/2115/42161</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	144_49-56.pdf



## Bi—Sr—Ca—Cu—O 系超伝導体の作製と構造

本間 工士 山谷 和彦\* 阿部 寛\*

(昭和63年9月30日受理)

### Superconductivity and Crystal Structure in high- $T_c$ Bi-Sr-Ca-Cu Oxides

Norio HONMA, Kazuhiko YAMAYA and Yutaka ABE

(Received September 30, 1988)

#### Abstract

The superconductivity and the crystal structure were investigated in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system with the following chemical compositions of Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2, 4 : 3 : 3 : 4 : and 2 : 2 : 2 : 3. It was found in the chemical composition of 2-2-1-2 that the single phase of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  with the superconducting transition temperature,  $T_c$  of 80K was obtained on the sintering condition of 860°C and 16 hours. It was determined that the lattice parameters are  $a = 5.417\text{\AA}$ ,  $b = 5.417\text{\AA}$  and  $c = 30.872\text{\AA}$  and the period of the incommensurate in the direction of the  $b$ -axis is 4.77. On the other hand, the multiphase mixtures was obtained in other chemical compositions, although the main phase is  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ . For various chemical compositions and sintering conditions, the magnitude of the  $a$ - and  $b$ -axis of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  were almost constant but that of the  $c$ -axis extremely varied and was the lowest for the highest value of  $T_c$ . The correlation between the magnitude of  $T_c$  and that of the  $c$ -axis is very similar to that in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . This suggests that the oxygen content plays a role on the magnitude of  $T_c$  and that of the  $c$ -axis also in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .

#### 1. ま え が き

La—Ba—Cu—O 系が、高温超伝導体であることが示されて以来<sup>1)</sup>、より高い超伝導転移温度  $T_c$  を持つ超伝導体の探索が各方面で精力的に進められてきた。その結果、液体窒素温度(77.3K)を超える  $T_c$  を持つ Y—Ba—Cu—O 系の発見<sup>2)</sup> に引き続き、Bi—Sr—Ca—Cu—O 系<sup>3)</sup>、Tl—Ba—Ca—Cu—O 系<sup>4)</sup> において高温化が図られた。しかしながら、超伝導の発現機構は未だ明らかになっておらず、超伝導材料としての設計、特性制御の点からもその解明が強く望まれている。超伝導発現機構の手がかりとなる基礎物性を明らかにしていくことは、超伝導研究の大きな役割の一つである。

このような観点から、我々は、 $T_c \simeq 80\text{K}$  および  $\simeq 110\text{K}$  と異った2つの  $T_c$  を持ち、80K 相は非整合構造<sup>5)</sup> を持つ興味深い超伝導体である Bi—Sr—Ca—Cu—O 系に注目し、焼結条件を変えた場合の超伝導特性および構造の変化の様子を明らかにした。さらに 80K 単一相を得る最適焼結条件

を明らかにし、非整合構造の存在とその周期を粉末 X 線回折測定から得ることができた。

## 2. 試料の作製および測定

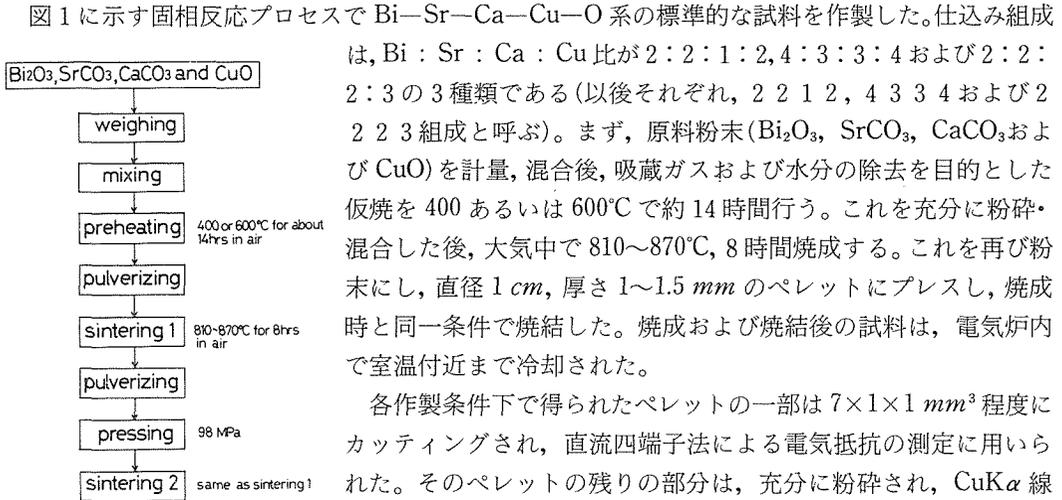


図1 固相反応プロセス

した作製プロセスの途中でも必要に応じて行われた。

図1に示す固相反応プロセスで Bi—Sr—Ca—Cu—O 系の標準的な試料を作製した。仕込み組成は、Bi : Sr : Ca : Cu 比が 2 : 2 : 1 : 2, 4 : 3 : 3 : 4 および 2 : 2 : 2 : 3 の 3 種類である (以後それぞれ, 2 2 1 2, 4 3 3 4 および 2 2 2 3 組成と呼ぶ)。まず, 原料粉末 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CuO}$ ) を計量, 混合後, 吸蔵ガスおよび水分の除去を目的とした仮焼を 400 あるいは 600°C で約 14 時間行う。これを十分に粉砕・混合した後, 大気中で 810~870°C, 8 時間焼成する。これを再び粉末にし, 直径 1 cm, 厚さ 1~1.5 mm のペレットにプレスし, 焼成時と同一条件で焼結した。焼成および焼結後の試料は, 電気炉内で室温付近まで冷却された。

各作製条件下で得られたペレットの一部は  $7 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$  程度にカッティングされ, 直流四端子法による電気抵抗の測定に用いられた。そのペレットの残りの部分は, 十分に粉砕され,  $\text{CuK}\alpha$  線を用いた粉末 X 線回折測定に用いられた。測定角度は,  $2\theta = 5$  (一部は 4) ~  $65^\circ$  の範囲で行われた。粉末 X 線回折測定は, 図1に示

## 3. 測定結果と考察

400°C での仮焼後の X 線回折パターンには, 各原料に対応するピークしか見られなかった。これは, 400°C では反応が何も起こっていないことを示す。一方, 600°C での仮焼後の X 線回折パターンは, 400°C 仮焼の場合に加え,  $2\theta = 26.6, 28.8$  (主ピーク),  $30.4^\circ$  に大きなピークを持つ相の形成を示した。これは, 600°C では反応が生じ, 新たな相が形成されていることを示す。しかし, 焼成および焼結後には, これらのピークは見られず, 80K 相を多く含む多相構造であった。

### 3.1 最適焼結温度

焼成および焼結温度に対する  $T_c$  の関係を図2に示す。2 2 1 2, 4 3 3 4 および 2 2 2 3 の 3 組成とも焼成・焼結温度が融点より 10~20°C 低い時, 超伝導転移の幅が最も狭く, しかもゼロ抵

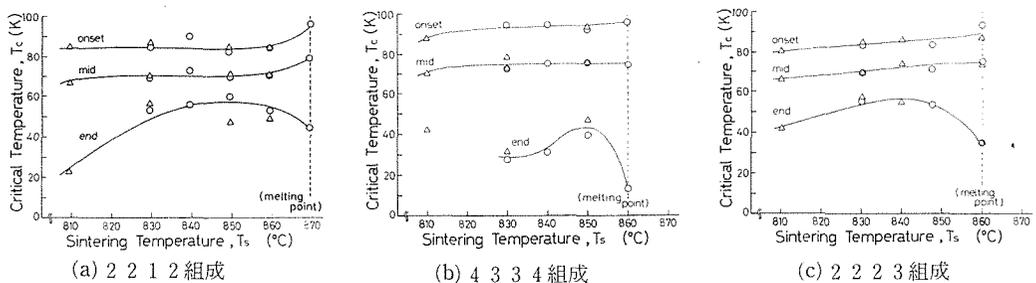


図2 焼成・焼結温度と  $T_c$  の関係

(3本の実線は, 上から順に 80K 相における超伝導転移のオンセットポイント, ミッドポイント, エンドポイントを示す。また,  $\circ, \triangle$  はそれぞれ仮焼温度 400, 600°C に対応する。)

抗で定義する  $T_c$  のエンドポイント(以後単に  $T_c$  と記す)も一番高い。4 3 3 4 組成の 830°C~融点直下にわたる焼成・焼結温度での  $T_c$  は、他の組成と比べて 10K 以上低い。さらに最適焼成・焼結温度域も融点下-10°C 前後のごく狭い範囲に限られるが、この温度域は同じ組成から出発し 80K 単一相を得た Tarascon らのデータ(最適反応温度が融点下-10~-30°C)<sup>6)</sup> とほぼ一致する。前田らもこの仕込み組成を含む  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_y$  の  $0.4 < x < 0.6$  においてほぼ単一相を得ている<sup>7)</sup> が、我々は 4 3 3 4 組成からは単一相を得ることができなかった。

最も高い  $T_c$  は、60K で、400°C 仮焼、850°C で焼成・焼結した 2 2 1 2 組成において得られた。図 3 にこの試料と合わせて、同じ組成で融点直下の 870°C で焼成・焼結した試料の抵抗率と温度の関係を示す。両者とも超伝導転移領域より高い温度では、金属的な抵抗率変化を示している。最適温度である 850°C で焼成・焼結された試料には、80K 相に対応する超伝導転移しか見られないが、870°C で焼成・焼結したのものには、加えて 110K 相もわずかに見える。この試料の  $T_c$  は、110K 高温相が存在するにもかかわらず、逆に低くなっている。X 線回折パターンは、80K 相の他に、8~22K の  $T_c$  を持つ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  相<sup>8)9)</sup> の存在を示した。しかし、110K 相の明確な存在は確認できなかった。このことから融点直下で焼成・焼結された試料では、大部分 80K 相が形成され、8~22K 相、さらにごく少量の 110K 相の 3 つの相が少なくとも存在すると結論される。そのため、超伝導転移幅が大きく、しかも  $T_c$  は低くなると考えられる。融点直下で焼成・焼結された他の組成の試料においても、この多相混在の傾向が見られた。

図 2 に示した  $T_c$  は、多相構造を持つバルクについての値であることを考慮すると、400°C 仮焼と 600°C 仮焼とで差はないものと思われるので、以後特に両者を区別しない。

### 3.2 焼成・焼結時間

4 3 3 4 組成の最適温度である 850°C で 8 時間焼成、およびその後さらに 8 時間ペレットで焼結した試料の X 線回折パターンをそれぞれ図 4(a), (b) に示す。8 時間焼成後では、 $\text{Cu}_2\text{O}$  層を 1 つしか持たない  $C \approx 24\text{\AA}$  の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  が大部分を占め、加えて Ca 層を狭んで  $\text{Cu}_2\text{O}$  層を 2 つ持つ  $C \approx 30\text{\AA}$  の層状ペロブスカイト構造の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ <sup>6)</sup> がわずかに見られる。不明ピークが存在

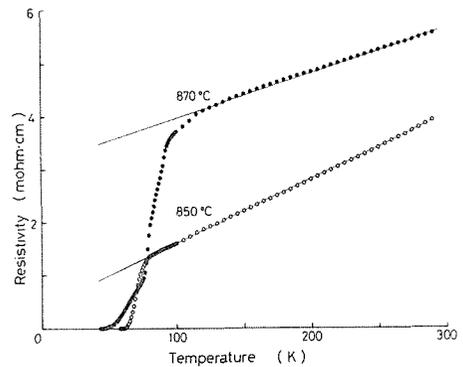
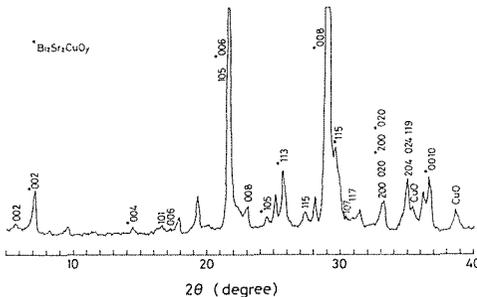
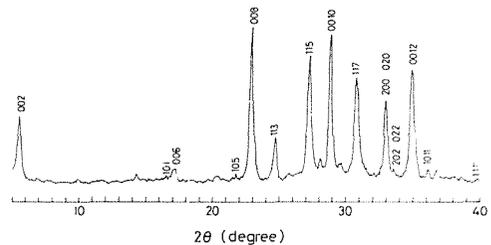


図 3 2 2 1 2 組成における超伝導転移(○, ● はそれぞれ 850, 870°C での焼成・焼結に対応する。)



(a) 8 時間焼成後(主な相は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ )



(b) 16 時間焼成・焼結後(主な相は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ )

図 4 4 3 3 4 組成の X 線回折パターンにおける焼成・焼結時間の効果

在するものの指数付けされた回折線から、 $T_c = 8\sim 22\text{K}$ の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  と  $T_c \simeq 80\text{K}$ の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の結晶構造はそれぞれ、 $5.413 \times 5.416 \times 24.481 \text{\AA}^3$ 、 $5.416 \times 5.417 \times 30.844 \text{\AA}^3$  と  $c$  軸だけが約  $6 \text{\AA}$  異なる擬正方晶と決定された。この試料をさらに8時間焼結すると、一部不明ピークが残っているもののその他のピークは全て  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  に対応し、もはや  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  相は見られない。8時間焼成による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  の形成、その後の8時間焼結による消滅は、最適温度で焼成・焼結された  $2\ 2\ 1\ 2$  組成の試料にも見られた。しかし、この試料をさらに8時間再焼結しても、X線回折パターンおよび  $T_c$  に大きな差はなかった。 $2\ 2\ 2\ 3$  組成において、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$  の明らかな形成は見られなかったが、8時間焼成後にあった原料粉末の一つである  $\text{CuO}$  に対応するピークが、その後の焼結によって消滅した。これらのことから、3組成とも単一相に近い  $80\text{K}$  相を得るには、焼成および焼結を合わせて16時間以上行う必要があると結論される。

### 3.3 80K 単一相

$(hkl)$  で示される面とその隣接面との距離  $d$  は、斜方晶系における格子定数をそれぞれ  $a$ 、 $b$ 、 $c$  とすると

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

で表わされる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  は  $b$  軸の約5倍の周期を持つ非整合構造を取っている。この場合の面間距離  $d$  は、変調周期を  $s$ 、さらに整数値  $m$  を加えた  $(hkml)$  で面を定義すると次のように修正される<sup>10)</sup>。

$$1/d^2 = h^2/a^2 + (k + m/s)^2/b^2 + l^2/c^2$$

$2\ 2\ 1\ 2$  組成で  $600^\circ\text{C}$  仮焼、 $860^\circ\text{C}$  焼成・焼結した試料の X 線回折パターンにこの  $(hkml)$  を用いて指数付けを行った。主ピークに対し1%以上の強度を持つ全てのピークについて指数付けが

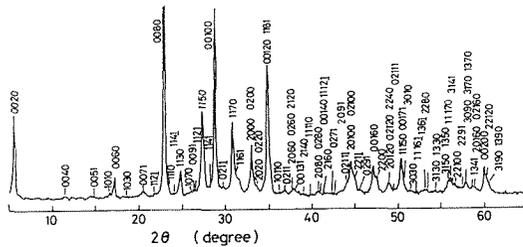


図5  $2\ 2\ 1\ 2$  組成における  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  単一相の X 線回折パターン

できた。このことから、この試料はほぼ  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の単一相と結論される。図5にこの試料の X 線回折パターンを示す。また、最小2乗法で求めた格子定数および非整合構造の変調周期はそれぞれ、 $a = 5.417 \text{\AA}$ 、 $b = 5.417 \text{\AA}$ 、 $c = 30.872 \text{\AA}$ 、 $s = 4.77$  である。この周期は、小野田ら<sup>10)</sup>、Sunshine ら<sup>11)</sup> のデータと良く一致する。表1に観測された  $2\theta$  と計算から求めた  $2\theta$  に対応する面間距離を示す。

$2\ 2\ 1\ 2$  組成における異った焼成・焼結条件および他の組成から、単一相は得られず、全て  $80\text{K}$  相の他に不明相を持つ多相構造であった。

以上から、 $80\text{K}$  相である  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  の単一相を得るには、 $2\ 2\ 1\ 2$  組成で  $600^\circ\text{C}$  仮焼、 $860^\circ\text{C}$  焼成・焼結が必要と結論される。

### 3.4 結晶構造の変化

$2\ 2\ 1\ 2$  組成からほぼ単一相が得られ、回折線の指数付けが成功した。これにより、多相構造中の  $80\text{K}$  相の結晶構造を決定することが可能となった。

図6に  $2\ 2\ 1\ 2$  組成における格子定数と焼成・焼結温度の関係を示す。格子定数  $a$  あるいは  $b$  に対して、両者の差は全ての試料で  $0.1\%$  以下であった。このように結晶構造が擬正方晶であることから、ここでは  $a$  および  $b$  軸の平均値を用いた。全温度域にわたって、 $a$  および  $b$  軸はほとんど変化していないのに対し、 $c$  軸は  $2\ 2\ 1\ 2$  組成の最適焼成・焼結温度である  $860^\circ\text{C}$  付近に最小値を持つ変化を示した。この傾向は他の組成にも見られた。図6の横軸を  $T_c$  に取り直したものが図7

表 1 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> 単一相の X 線回折データ ( $a = 5.417\text{\AA}$ ,  $b = 5.417\text{\AA}$ ,  $c = 30.872\text{\AA}$ ,  $s = 4.77$ )

H	K	L	M	2 $\theta$ calc ( d calc )	2 $\theta$ obs ( d obs )
0	0	2	0	5.725 ( 15.436 )	5.700 ( 15.504 )
0	0	4	0	11.465 ( 7.718 )	11.430 ( 7.741 )
0	0	5	1	14.750 ( 6.005 )	14.750 ( 6.006 )
1	0	1	0	16.614 ( 5.336 )	16.600 ( 5.340 )
0	0	6	0	17.233 ( 5.145 )	17.190 ( 5.158 )
1	0	3	0	18.508 ( 4.794 )	18.510 ( 4.793 )
0	0	7	1	20.427 ( 4.347 )	20.430 ( 4.347 )
1	1	2	-1	21.688 ( 4.097 )	21.700 ( 4.095 )
0	0	8	0	23.046 ( 3.859 )	23.040 ( 3.860 )
1	1	1	0	23.400 ( 3.801 )	23.420 ( 3.798 )
1	1	4	-1	23.901 ( 3.723 )	23.920 ( 3.720 )
1	1	3	0	24.800 ( 3.590 )	24.780 ( 3.593 )
1	0	7	0	26.052 ( 3.420 )	26.030 ( 3.423 )
0	0	9	1	26.206 ( 3.400 )	26.230 ( 3.397 )
1	1	2	1	26.458 ( 3.369 )	26.470 ( 3.367 )
1	1	5	0	27.399 ( 3.255 )	27.390 ( 3.256 )
1	1	4	1	28.322 ( 3.151 )	28.330 ( 3.150 )
0	0	10	0	28.920 ( 3.087 )	28.930 ( 3.086 )
0	2	1	-1	29.666 ( 3.011 )	29.680 ( 3.010 )
1	1	7	0	30.919 ( 2.892 )	30.930 ( 2.891 )
1	1	6	1	31.201 ( 2.866 )	31.220 ( 2.865 )
2	0	0	0	33.070 ( 2.709 )	33.070 ( 2.709 )
0	2	0	0	33.070 ( 2.709 )	33.070 ( 2.709 )
2	0	2	0	33.591 ( 2.668 )	33.590 ( 2.668 )
0	2	2	0	33.590 ( 2.668 )	33.590 ( 2.668 )
0	0	12	0	34.873 ( 2.573 )	34.870 ( 2.573 )
1	1	8	1	34.871 ( 2.573 )	34.870 ( 2.573 )
1	0	11	0	36.040 ( 2.492 )	36.050 ( 2.491 )
0	2	1	1	36.771 ( 2.444 )	36.740 ( 2.446 )
2	0	6	0	37.523 ( 2.397 )	37.520 ( 2.397 )
0	2	6	0	37.523 ( 2.397 )	37.520 ( 2.397 )
2	1	2	0	37.579 ( 2.393 )	37.600 ( 2.392 )
0	0	13	1	38.050 ( 2.365 )	38.030 ( 2.366 )
2	1	4	0	38.963 ( 2.311 )	38.950 ( 2.312 )
1	1	11	0	39.816 ( 2.264 )	39.800 ( 2.265 )
2	0	8	0	40.695 ( 2.217 )	40.700 ( 2.217 )
0	2	8	0	40.695 ( 2.217 )	40.700 ( 2.217 )
0	0	14	0	40.924 ( 2.205 )	40.930 ( 2.205 )
1	1	12	-1	41.008 ( 2.201 )	41.010 ( 2.201 )
2	1	6	0	41.183 ( 2.192 )	41.210 ( 2.190 )
0	2	7	1	42.169 ( 2.143 )	42.180 ( 2.142 )
2	0	9	1	42.675 ( 2.119 )	42.640 ( 2.120 )
0	2	11	-1	44.005 ( 2.058 )	44.030 ( 2.056 )
2	0	10	0	44.496 ( 2.036 )	44.500 ( 2.036 )
0	2	10	0	44.496 ( 2.036 )	44.500 ( 2.036 )
2	2	1	-1	45.015 ( 2.014 )	45.000 ( 2.014 )
0	2	9	1	45.471 ( 1.995 )	45.470 ( 1.995 )
0	0	16	0	47.097 ( 1.929 )	47.090 ( 1.930 )
2	2	0	0	47.468 ( 1.915 )	47.470 ( 1.915 )
2	0	12	0	48.820 ( 1.865 )	48.820 ( 1.865 )
0	2	12	0	48.820 ( 1.865 )	48.820 ( 1.865 )
2	2	4	0	49.001 ( 1.859 )	49.000 ( 1.859 )
0	2	11	1	49.354 ( 1.846 )	49.330 ( 1.847 )
1	1	15	0	50.326 ( 1.813 )	50.340 ( 1.812 )
0	0	17	1	50.370 ( 1.811 )	50.360 ( 1.812 )
3	0	1	0	50.635 ( 1.803 )	50.630 ( 1.803 )
3	0	3	0	51.371 ( 1.779 )	51.350 ( 1.779 )
1	1	16	-1	52.052 ( 1.757 )	52.080 ( 1.756 )
1	3	6	-1	53.183 ( 1.722 )	53.180 ( 1.722 )
2	2	8	0	53.402 ( 1.716 )	53.420 ( 1.715 )
3	1	3	0	54.283 ( 1.690 )	54.280 ( 1.690 )
1	3	3	0	54.283 ( 1.690 )	54.280 ( 1.690 )
3	1	5	0	55.879 ( 1.651 )	55.720 ( 1.650 )
1	3	5	0	55.679 ( 1.651 )	55.720 ( 1.650 )
1	1	17	0	56.041 ( 1.641 )	56.050 ( 1.641 )
3	1	4	1	56.200 ( 1.637 )	56.190 ( 1.637 )
2	2	10	0	56.544 ( 1.627 )	56.510 ( 1.628 )
2	2	9	1	57.366 ( 1.606 )	57.390 ( 1.605 )
3	0	9	0	57.691 ( 1.598 )	57.710 ( 1.597 )
3	1	7	0	57.731 ( 1.597 )	57.710 ( 1.597 )
1	3	7	0	57.730 ( 1.597 )	57.710 ( 1.597 )
1	3	4	1	58.510 ( 1.577 )	58.490 ( 1.578 )
2	0	16	0	58.751 ( 1.571 )	58.740 ( 1.572 )
0	2	16	0	58.751 ( 1.571 )	58.740 ( 1.572 )
0	0	20	0	59.922 ( 1.544 )	59.930 ( 1.543 )
2	2	12	0	60.236 ( 1.536 )	60.210 ( 1.537 )
3	1	9	0	60.397 ( 1.533 )	60.410 ( 1.532 )
1	3	9	0	60.396 ( 1.533 )	60.410 ( 1.532 )

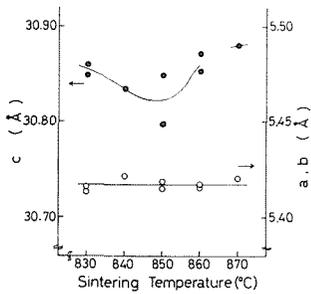


図6 2 2 1 2 組成における格子定数と焼成・焼結温度の関係

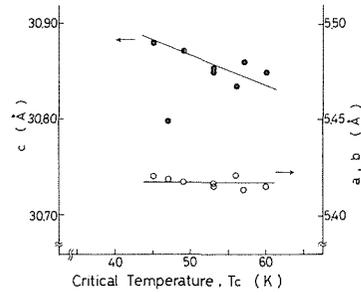


図7 2 2 1 2 組成における格子定数と  $T_c$  の関係

である。 $c$ 軸が縮むのに従って  $T_c$  が上昇しているのがわかる。この  $c$  軸の伸縮と  $T_c$  の関係は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  のそれと関連しているかも知れない<sup>12)</sup>。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の  $T_c$  は、対向する陽イオンの Ba からなる層の間に、陰イオンの O がどの程度の量存在するかで決定されている。同じような機構を考えると、80K 相の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  において  $y$  が増加すると  $c$  軸が縮み、 $T_c$  は上昇すると推論される。事実、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  における非整合構造は、Bi 二重層に狭まれた酸素の欠損に起因しているという報告<sup>5)</sup>もある。

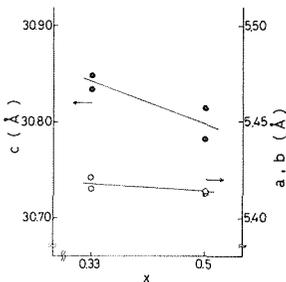


図8  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_y$  における格子定数と  $x$  の関係

次に仕込み組成による結晶構造の変化を示す。2 2 1 2 および 4 3 3 4 組成は  $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_2\text{O}_y$  と記述した場合、それぞれ  $x = 0.33, 0.5$  に対応する。この時の格子定数の変化を図8に示す。 $a$  および  $b$  軸(図7と同じ理由で平均値を用いた)はほとんど変化していないが、 $c$  軸は  $x$  の増加で明らかに小さくなっている。この傾向は前田らの報告<sup>7)</sup>と一致する。 $x$  の増加は2つの陽イオンの組成比を変化させ、イオン半径の小さな Ca の占有率が増加すると、 $c$  軸の減少を引き起こしていると考えられる。このように考えると4 3 3 4 組成から得られた80K相は、厳密には  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  から少しズレた組成 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-\delta_1}\text{Ca}_{1+\delta_2}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ) を持っている と推論される。

### 3.5 不純物相

2 2 1 2, 4 3 3 4 および 2 2 2 3 と異った組成から出発したにもかかわらず、得られた超伝導相は80K相である  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  のみであった。後者の2組成では、80K相以外の不純物相が形成されることは明らかである。しかしながら、Bi—Sr—Ca—Cu—O系は多元系反応から得られること、反応の均一性の問題、さらにX線回折パターンは80K相の持つ非整合構造の影響もあり複雑であることから、不純物相の同定は非常に困難である。

我々の得た多くの試料は、 $2\theta = 29.3, 30.1^\circ$  および  $(hklm) = (112-1)$  とほぼ同じ角度  $2\theta = 29.7^\circ$  に比較的大きな不明ピークを示した。これらは、Hazen らが見出した超伝導相とは異なる  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ ,  $(\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{Cu}_{1.75}\text{O}_3$  および  $\text{Sr}_{0.9}\text{Bi}_{1.1}\text{O}_{2.55}$ <sup>13)</sup> に相当しているのかも知れない。しかし、詳細は不明で、今後の研究課題である。

## ま と め

Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 1 : 2, 4 : 3 : 3 : 4 および 2 : 2 : 2 : 3 の仕込み組成から80K相である  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  を作製する最適条件を調べた。その結果、80K単一相を得るには、① 2 2 1 2

組成で、② 860°C、③ 16 時間以上の焼成・焼結が必要であることがわかった。その格子定数は、 $a = 5.417\text{\AA}$ 、 $b = 5.417\text{\AA}$ 、 $c = 30.872\text{\AA}$  で、非整合構造の変調周期は 4.77 と決定された。また、他の化学組成においても 80K 相を主として得るには、融点下  $-10\sim-20^\circ\text{C}$  で 16 時間以上の焼成・焼結が必要であった。

$a$ 、 $b$  軸は異った焼成・焼結条件および仕込み組成で、ほとんど変化しなかった。しかし、 $c$  軸はこれらの条件とともに大きく変化し、最適反応温度付近で焼成・焼結を行うと、 $c$  軸は最小となった。また、仕込み組成において Sr を減少、Ca を増加させると  $c$  軸は縮む傾向を示した。2 2 1 2 組成では、 $c$  軸の減少とともに  $T_c$  が上昇することがわかった。これは  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  と同じように、酸素量が構造と超伝導特性に強い影響を与えているのかも知れない。

本研究は、北海道大学工学部と北海道電力(株)が共同して昭和 64 年 3 月までの予定で行っている「酸化物超伝導体の作製と基礎物性」の題目のもとで実施されたものであることを付記する。

#### 参考文献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys.*, **B64** (1986), 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. G. Wang and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987), 908.
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L209.
- 4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: *Nature*, **332** (1988), 138.
- 5) D. Shindo, K. Hiraga, M. Hirabayashi, M. Kikuchi and Y. Syono: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L1018.
- 6) J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Baarboun, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang: *Phys. Rev.*, **B37** (1988), 9382.
- 7) A. Maeda, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Nakayama, T. Wada, S. Okuda, T. Itoh, M. Izumi, K. Uchinokura, S. Uchida and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L661.
- 8) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L2080.
- 9) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau: *Z. Phys.*, **B68** (1987), 421.
- 10) M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (1988), L833.
- 11) S. A. Sunshine, T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, D. W. Murphy, R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. M. Fleming, S. H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J. J. Krajewski, S. M. Zahurak, J. V. Waszczak, J. H. Marshall, P. Marsh, L. W. Rupp, Jr. and W. F. Peck: *Phys. Rev.*, **B38** (1988), 893.
- 12) E. Takayama—Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (1987), L1156.
- 13) R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadjidakos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1174.