SrCO₃-Bi₂O₃-CuO 擬 3 成分系の相平衡

菅井徳行・今井捷三*・大矢銀一郎**・山下 努

東北大学電気通信研究所, 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

*北陸先端科学技術大学院大学, 923-12 石川県能美郡辰口町旭台 15

**宇都宮大学工学部電気電子工学科, 321 宇都宮市石井町 2753

Phase Equilibrium in the SrCO₃-Bi₂O₃-CuO Pseudo-Ternary System

Tokuko SUGAI, Syozo IMAI*, Gin-ichiro OYA** and Tsutomu YAMASHITA

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi 980

*Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST) Hokuriku, 15, Asahidai, Tatsunokuchi-machi, Nomi-gun, Ishikawa 923-12

**Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Utsunomiya University, 2753, Ishii-cho, Utsunomiya-shi 321

[Received June 2, 1993; Accepted November 16, 1993]

The subsolidus pseudo-ternary phase diagram in the system SrCO₃-Bi₂O₃-CuO was constructed by using prereacted binary compounds. The composition of superconducting Raveau (R) phase was determined to be Sr₂Bi₆Cu₃O₁₇ (563), and it melts at 920°C. Besides R-phase, two ternary compounds with composition of Sr₇Bi₆Cu₄O₂₀ (764) and Sr₂₈Bi₁₈CuO₅₆ (28-18-1) were found. The former phase was identified as the already-reported "collapsed 221" (C) phase, and it melted incongruently above 870°C. The latter showed a perovskite-type structure related to that of K₃MoF₆, and had a cubic symmetry with $a_0 = 8.506 \text{ \AA}$.

Key-words: SrCO₃-Bi₂O₃-CuO system, Superconducting Raveau-phase, Collapsed-221 phase, Perovskite phase

1. 緒 言

Michel ら¹⁾及び Akimitsu ら²⁾による Sr-Bi-Cu-O 系の超伝導体の発見に引き続いて, Maeda ら³⁾によって, Ca を含む Sr-Bi-Cu-O 系の高温超伝導体が見出された. この系列の高温超伝導体の組成は Sr₂Bi₂CuO₆ と CaCuO₂ の結合系に相当し, 一般式 Sr₂Bi₂Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n} ($n=1, 2, 3$) として表されている. また n の数の増加に伴いその超伝導転移温度 (T_c) は, $\sim 20 \text{ K}$ ($n=1$), 85 K ($n=2$) 及び 105 K ($n=3$)^{4)~6)}と段階的な上昇が知られている. しかし, これらの系の不純物相を含まない単一結晶相をもつ組成は, 一般式に表されたような化学量論比に準拠せずより複雑な組成比を示している. その中で最高の T_c をもち応用面でも重要性の高い $n=3$ の単一相は, SrCO₃-CaO-Bi₂O₃-CuO 4 成分系からの合成は困難とされている.

これらの系の基幹成分となる Sr₂Bi₂CuO₆ (221; $n=1$) の組成物の結晶相については, Chakoumakos ら⁷⁾や Roth ら⁸⁾による詳細な研究が報告されている. 彼らは 2 SrCO₃-Bi₂O₃-CuO の組成物の固相反応によって生成された超伝導相は, 長時間の熱処理によって漸次消滅し, それに代わって "collapsed-221" と称される非超伝導相 (以下 C 相と省略) が生成されることを明らかにした. 一方, 真の超伝導相は 221 の化学量論的組成比から Sr 不足側に存在

し, Raveau (以下 R 相と省略) 相固溶体^{9),10)}と総称され, 特定の組成比をもつものではなく一般に, Sr_{2-x}Bi_{2+x}CuO_y¹¹⁾として表示されている.

多成分系で構成される複合化合物において, その組成や相平衡条件を明確にすることは, 再現性のある合成法の確立と併せて新材料開発の観点からも重要である.

図 1 に今までに報告された SrCO₃-Bi₂O₃-CuO 擬 3 成分系化合物と, 著者らの実験結果 (p. t) を示した. これらのすべてが単一結晶相をもつものではないが, 超伝導 R 相を除いて追認された化合物は極めて少なく, また前述の C 相についても組成的には明確にはされていない.

この研究は, SrCO₃-Bi₂O₃-CuO 擬 3 成分系における超伝導体化合物 ($n=1$) の組成を特定し, それを基に $n=2$ 及び $n=3$ の単一相合成の端緒を得ることを目的として着手されたものである. 化合物の存在及びその組成や固溶領域等に関しては, 液相を含む相平衡状態図から明らかにすることを試みた. 図 1 に実線で示した系, すなわち SrBi₃O_{5.5}-SrCuO₂ (a) 及び Bi₂CuO₄-SrCO₃ 系 (c) から R 相化合物

Fig. 1. Ternary system composed of SrCO₃-BiO_{1.5}-CuO. The solid circles indicate the location of the ternary compound, and the numbers indicate the molar ratios of each component (Sr : Bi : Cu). A solid lines (a, b, c) are pseudo-join, which were investigated present study.

Sr₅Bi₆Cu₃O₁₇(563), SrBi₂O₄-SrCuO₂ 系(b) から C 相化合物 Sr₇Bi₆Cu₄O₂₀(764), 更に Sr₃Bi₂O₆-SrCuO₂ 系からペロプスカイト型の新しい化合物 Sr₂₈Bi₁₈CuO₅₆(28-18-1) を見出し得た. ここでは, これらの系の相平衡に関する実験結果について報告する.

2. 実験方法

試料は SrCO₃, Bi₂O₃ 及び CuO 等の酸化物及び炭酸化合物を原料とし, 通常の固相反応法によって大気中で調製した. 状態図の作成に用いた試料は, あらかじめ所要の温度で合成した 2 成分系の化合物を端成分とし, それぞれの量比に混和, 円板状に加圧成形したのち固相温度以下 ~ 20°C 程度で焼成, 必要に応じてこれらの操作を繰り返した.

各試料の熱的性質の測定には, 示差熱重量分析装置 (TG-DTA) を用いて行った. 測定試料は約 50 mg の微粉末, 標準試料には α-Al₂O₃ を用いている. 白金容器中に試料粉末を充填, 5 ~ 10°C/min の一定速度で加熱-冷却し, 加熱過程における吸熱反応曲線から固相温度を, 冷却過程における発熱反応曲線から液相温度を決定した. 測定温度の精度は ±5°C 以内である. 主として DTA による測定は ~1100°C までであり, それ以上の高温における試料の状態の変化は, 急冷試料の観察などによった.

生成結晶相の同定及び格子定数の測定は, Cu Kα 線を用いた X 線粉末回折法により行った.

試料の化学的組成は, X 線マイクロアナライザー (EPMA) によって定性分析, また必要に応じ原子吸光・蛍光光度計を用い Sr については蛍光法, また Bi, Cu については原子吸光法によって定量した. 試料溶液は微粉末試料約 100 mg を希塩酸中で加温分解して調製した.

電気抵抗は銀ペーストを用いた通常の実験法によって測定し, その温度特性から超伝導転移温度 (T_c) を求めた. 測定は室温 ~ 4.2 K までの冷却過程で行い, 温度の検出には Au 0.07%Fe-クロメル熱電対を用いた.

3. 実験結果及び考察

3.1 SrCO₃-Bi₂O₃-CuO 擬 3 成分系化合物

この実験によって得られた SrCO₃-Bi₂O₃-CuO 擬 3 成分系の組成共生図を図 2 に示した. 結晶相の同定に用いた試料の多くは大気中 850°C で合成している. 試料は図に示したように, 3 成分系の全域にわたっておりその数は 110 余に達する.

この実験において確認し得た化合物の位置を黒丸で, また Sr:Bi:Cu の組成比で 563 (R 相), 764 (C 相) 及び 28-18-1 (ペロプスカイト相) として表示した.

この実験の結果は, R 相を除いて図 1 に白丸で示したように既報のものとは一致せず, 722, 941⁹⁾ 及び 322, 845¹⁰⁾ 等の化合物は見出されていない. これらについては Hong ら¹²⁾ の実験でも未確認とされており, その存在については更に検討を要する. 中でも 722, 941 については, 微量の Li₂CO₃ を添加物とした合成法であるために, 純粋な

Fig. 2. Subsolidus phase equilibria in SrCO₃-BiO_{1.5}-CuO system.

SrCO₃-Bi₂O₃-CuO 系とは異なった生成物となる可能性も否定できない.

前述したように 221 の組成物の結晶相は, はじめに生成された R 相が焼成時間の経過につれて C 相へと変化する. 一方, 16-17-7 の X 線回折図¹⁰⁾ は C 相のそれと見掛け上よく合致している. この実験で見出された C 相の組成は 764 であり組成的な矛盾を残しているが, これらの事実は 3 成分系化合物としての C 相の存在を明確にする証拠となり得る.

この系の組成物は 221 の場合にみられるように, 一般に反応速度が遅く平衡状態を得るには長時間を要する場合がある. 更に SrCO₃ 過剰組成の領域は, SrCO₃ が未反応物として残留するために生成相の同定をより複雑とする要因ともなっている. この 3 成分系内においてペロプスカイト相の存在は既に指摘されている⁷⁾ が, 以下に述べるように単一相をもつ組成はこの実験によって明らかにされたものである.

3.1.1 R 相化合物: Sr₅Bi₆Cu₃O₁₇(563)

多成分で構成される複合酸化物は, 一般に純粋な化合物を端成分とした場合の中間相として独立して存在し, 一定の組成比をもって形成される場合が多い. したがって, 221 の組成を含む R 相の相関係を解明するための一つの手段として, SrBi₃O_{5.5}-SrCuO₂ 及び Bi₂CuO₄-SrCO₃ 系等の部分系を検討した. 端成分とした SrBi₃O_{5.5} は Bi₂O₃ の β 型固溶体 (β_{ss})^{13),14)} で 960°C, また Bi₂CuO₄¹⁵⁾ は 840°C でいずれも合致熔融 (congruent melt) することが知られている.

図 3 は, DTA と急冷法によって得られた固相-液相温度を基に作図した SrBi₃O_{5.5}(β_{ss})-SrCuO₂ 系の状態図である. 940°C にみられる β_{ss} の液相温度は, SrCuO₂ の増加に伴って 850°C の共晶温度まで低下する. 共晶組成は 35 mol% SrCuO₂ 近傍にあり, SrO 42.5-Bi₂O₃ 46.5-CuO 11.0 mol% に相当する.

この組成から SrCuO₂ 過剰側の液相を含む領域からは, R 相の単結晶が初晶として晶出する. その領域は 40 ~ 75

Fig. 3. The $\text{SrBi}_3\text{O}_{6.5}\text{-SrCuO}_2$ system. ●: DTA-measured liquidus and solidus temperatures, ○: partial melting observed by quenching runs.

mol%までの広がりを見せるが、この間における液相温度の変化は比較的小さく緩慢な曲線となっている。一方、850°Cの固相線は10~45 mol%付近まではほぼ一定であるが、50 mol%を超えると徐々に上昇し、58~62 mol%の間では液相-固相の温度差は接近してくる。この系では58~62 mol% SrCuO_2 の間が R 相の固溶領域に相当し、その中間にある60 mol% SrCuO_2 が液相温度の最高値920°Cを示している。この組成は $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ (563)に相当する。

液相線は75 mol%を超えると急激に上昇し、この組成から SrCuO_2 側では R 相は検出されない。この領域の液相温度は、 CuO の分解 ($2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$) 温度1050°Cを超え、更に融液と試料容器との反応が一層激しくなるために DTA による液相温度の決定は困難となる。

一方、 $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-SrCO}_3$ の擬2成分系は221の組成を含み、図3の系とはほぼ直交する関係にあり、かつその交点が563の組成に相当する。また、 SrCO_3 過剰の組成は固相反応に高温を要することと、生成された SrO の不安定性などのために結晶相の同定は複雑なものとなる。したがって、全系にわたる状態図は作製し得なかったが、563, 221の組成を含む部分的なものとして図4に示した。

この系の共晶温度は800°Cで比較的低く、その組成は~7 mol% SrCO_3 にある。7 mol% から40 mol% SrCO_3 付近までの液相を含む領域からは淡黄色透明の板状結晶

Fig. 4. The $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-SrCO}_3$ system. ●: DTA-measured liquidus and solidus temperatures, ○: partial melting observed by quenching runs.

Table 1. X-Ray Diffraction Data for Ceramic Sample Prepared from $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ (563) and Single Crystals Grown from Its Melt

Ceramics(563)		Grown crystal from melts		h k l
$d_{\text{obs.}}$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}$	I/I_0	
12.440	14	12.440	8	0 0 2
5.2727	1	-	-	1 0 1
-	-	4.4139	1	1 0 3
4.1106	50	4.0956	50	0 0 6
3.4634	65	3.4621	10	1 1 3
3.2522	3	3.2587	2	1 0 6
3.0763	85	3.0701	100	0 0 8
3.0153	100	3.0153	20	1 1 5
-	-	2.9568	5	1 0 7
2.9051	7	2.9005	3	-
2.6883	50	2.6977	8	2 0 0
2.5851	6	-	-	1 1 7
2.4628	10	2.4596	15	0 0 10
-	-	2.3404	2	2 1 3
2.2521	1	-	-	2 0 6
-	-	2.1994	2	1 1 9
-	-	2.1300	2	2 1 5
2.0531	3	2.0540	5	0 0 12
2.0286	20	2.0295	3	2 0 8
1.9317	12	1.9282	5	1 1 11

($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}\beta_{\text{ss}}$) が、またそれを超える組成からは黒色薄板状の R 相単結晶が得られる。221の組成物は、~860°C付近の固相温度以上で分解溶解する。この組成の融液から晶出する結晶は R 相固溶体であり、C 相の結晶は検出されていない。またこの系における R 相の固溶領域は58~65 mol% SrCO_3 の範囲にあり、563の組成に相当する62.5 mol% SrCO_3 で液相温度の最高値920°Cを示し、図3の結果とよく合致している。

563の組成をもつ多結晶質磁器試料と、その組成の融液から得られた単結晶集塊の X 線粉末回折の結果を表1に示した。格子定数はそれぞれ、磁器試料: $a_0 = 5.377\text{\AA}$, $c_0 = 24.619\text{\AA}$, 単結晶集塊: $a_0 = 5.395\text{\AA}$, $c_0 = 24.578\text{\AA}$ の正方晶系である。両者の間にはわずかな差異がみられるが、回折図は R 相の単一相であることを示している。結晶試料の(115)の回折強度は磁器試料のそれと比べて著しく弱くなっているのが特徴的である。このことは、 $c(001)$ 面をもつ薄板状晶として成長する単結晶の成長方向の異方性が、より顕著に現れた結果とみられる。

563の組成物から固相反応によって得られた磁器試料の TG-DTA 曲線を図5に示した。DTA 曲線の冷却過程において890°Cにみられる唯一の鋭敏な発熱反応は、融体の凝固に対応するものであり合致溶解に近い反応を示唆している。一方、加熱過程においては、900°C近傍から融解に伴う段階的な吸熱反応が始まるが、それとほとんど同時に TG 曲線の変化がみられる。この TG 曲線における重量減少は、吸熱反応に追従して~950°Cまで連続的に減少し、その後~1020°Cまでは一定値を示している。この間の重量減はほぼ 1 wt% に相当し、また冷却過程においてもその重量は復元せず非可逆的な反応となっている。

この重量減少は910~950°Cの温度範囲内に限定されることから、 Bi_2O_3 の揮散あるいは CuO の分解等とは別の要因によるものとみられる。磁器試料に残留する未反応の

Fig. 5. TG-DTA curves for Sr₅Bi₆Cu₃O₁₇ in static air. The sample used here was prepared by furnace cooling from 850°C in air.

CO₂ の放出による可能性も否定できないが、EPMA による測定結果 (図 6) からは炭素成分に関する明確な差を見出し得ていない。

図 6 に示したように、磁器試料と単結晶試料における金属成分の組成比は定性的にはよい一致をみせている。しかし、組成的な差異は格子定数のわずかな変動として見出されており、また融解に伴う重量減少は必然的に組成変動を伴うことをも示唆している。

一方、原子吸光・炎光分析による定量分析結果は金属原子比 (Sr : Bi : Cu) で、磁器試料 (0.88 : 1 : 0.45)、単結晶集塊試料 (0.97 : 1 : 0.45) として示され、後者の方が Sr を多く含む。この分析では測定試料として比較的多量を要するために、結晶層間の夾雑物や包有物などが分析結果に影響を与えるが、組成変動を示す一つの証拠となり得

Fig. 6. Results of EPMA analysis of surface of (a) ceramics with composition of Sr₅Bi₆Cu₃O₁₇(563), and (b) single crystals grown from melt of 563.

る。重量減の起因及びそれに伴う結晶組成の決定については、構成元素の原子価や酸素の定量を含む組成分析が必要であり、それらについては今後の検討課題として残されている。

R 相固溶体の組成を含む SrBi₃O_{5.5-x}SrCuO₂ 擬 2 成分系、すなわち、SrBi_{3-3x}Cu_xO_{5.5-3.5x} 系磁器試料の抵抗-温度特性を図 7 に示した。この図にみられるように、超伝導転移を示す試料は $x=0.66$ 及び 0.70 の極めて狭い範囲で、R 相の固溶限からわずかに SrCuO₂ 過剰組成のものである。

先に Garcia-Alvarado ら¹⁶⁾ によって示された Sr₂Bi₂CuO₆(221) の組成を基準とした場合の超伝導体の組成は、Sr/Bi の組成比 (A) で表すことができる。彼らは $A \geq 0.95$ を超伝導体の組成的な必要条件とし、同時に $A < 0.85$ を超える Sr の不足は Cu-O 面の周囲の酸素欠損を導入するために、非超伝導性となることを指摘している。

著者らの実験において超伝導性を示した試料の組成比 A は $1.0 \sim 1.1$ に相当し、R 相の固溶領域 $A = 0.8 \sim 0.9$ はそれに含まれない結果となっている。この結果は単一結晶相の組成 ($A = 0.75$) では超伝導転移を示さず、不純物相を含む $A = 1.0$ の組成で ~ 6 K の $T_{c, on}$ を観察した Chakoumakos ら⁷⁾ の報告とも一致する。

3.1.2 C 相化合物 : Sr₇Bi₆Cu₄O₂₀(764)

221 の化学量論的組成から得られる結晶相は、はじめに R 相の生成を経てから C 相に変化する過程をたどる。しかし、200~400 時間を要しても微量の R 相の混在は避けられず完全な C 相の単一相は得られない^{7), 8)}。生成反応を促進させるために、焼結試料の粉碎-焼成の反復繰り返し一つの方法であるが、あらかじめ固相反応により調製した 2 成分系化合物を、端成分として合成する方法がより簡便でかつ時間的な短縮も図れるものと考えられる。

Fig. 7. Normalized resistance vs. temperature (200 K-4.2 K) for SrBi_{3-3x}Cu_xO_{5.5-3.5x} ceramic samples. The sample used here was prepared by furnace cooling from 850°C in air.

Fig. 8. The SrBi_2O_4 - SrCuO_2 system. ●: DTA-measured liquidus and solidus temperatures, ○: partial melting observed by quenching runs.

例えば、221の組成物は Bi_2CuO_4 - SrCO_3 (1:2), Sr_2CuO_3 - Bi_2O_3 及び SrCuO_2 - SrBi_2O_4 等の擬2成分系から与えられる。これらの系から生成される結晶相は、当初からC相を主体としたR相との混合物である。これは原料試薬の混合物、2 SrCO_3 - Bi_2O_3 - CuO から出発した場合とは明らかに生成過程を異にしており、生成反応をより促進する方法としての効果がみられる。したがって、C相化合物の探索は、上述の系などの部分系を用いて行った。

図8に、 SrCuO_2 - SrBi_2O_4 擬2成分系の状態図を示した。この系は図3の $\text{SrBi}_3\text{O}_{5.5}$ - SrCuO_2 系に接近した結合線であるが、この系内には221と322¹⁰⁾の組成を含むことからそれらの結晶相についての知見をも得ることができる。

状態図の固相-液相曲線は図3とほぼ同様な傾向を示している。30 mol% SrCuO_2 に840°Cの共晶温度をもち、 SrCuO_2 の増加に伴い緩慢な上昇曲線となる。共晶組成から~75 mol% SrCuO_2 までの間において322の相は検出されていない。一方、端成分の組成比が4:3に相当する57 mol% SrCuO_2 、すなわち $\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764)の組成物は表2に示したようなX線回折図を与えている。すべての回折線は斜方晶系としての指数付けが可能で、その格子定数は $a_0=5.424\text{\AA}$, $b_0=23.178\text{\AA}$ 及び $c_0=24.488\text{\AA}$ である。この結果はC相^{7),8)}及び16-17-7¹⁰⁾のそれと極めてよく一致している。R相に比較してC相の固溶領域は比較的狭い。840°Cにおける固相線は50 mol% SrCuO_2 付近から幾分上昇傾向にあり、764の組成では860°Cを示す。この温度を超えるとC相はR相と液相に分解溶解する。液相を含む領域からR相が晶出する範囲は、共晶組成から~70 mol% SrCuO_2 まで広がる。したがって図8は、この系の融液からC相の単結晶は得られないことを示している。この事実は、3成分系のどの組成からもC相の単結晶は得られなかったとするRothら⁸⁾の報告とも一致する。

また、C相は764の組成を与える次の系からも合成できる。

Table 2. X-Ray Diffraction Data for C-Type Compounds of $\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764)

d obs.	d cal.	I/I ₀	h k l
11.92	12.30	14	0 0 2
9.40	-	3	
6.188	6.120	1	0 0 4
5.940	5.923	1	0 1 4
5.335	5.286	2	1 1 0
4.525	4.518	1	1 0 3
4.356	4.340	1	0 5 2
4.086	4.082	50	0 0 6
3.863	3.854	5	0 6 0
3.704	3.696	6	0 5 4
3.544	3.526	13	1 5 0
3.342	3.342	38	0 2 7
3.183	3.186	12	0 3 7
3.061	3.061	80	0 0 8
3.040	3.035	100	0 1 8
2.949	2.960	100	0 2 8
2.891	2.891	12	0 8 0
2.868	2.859	5	1 5 5
2.712	2.712	45	2 0 0
2.645	2.649	60	2 0 2
2.446	2.449	45	0 0 10
2.421	2.420	4	1 1 9
2.310	2.318	2	0 10 0
2.265	2.259	2	2 0 6
2.199	2.193	2	2 4 5
2.179	2.165	4	0 5 10
2.115	2.108	1	2 2 7
2.029	2.033	18	0 1 12
1.961	1.955	15	2 8 2
1.893	1.889	25	1 10 0

これらはいずれも大気中850°C、20時間で単一相として合成される。しかし原料試薬、すなわち7 SrCO_3 +3 Bi_2O_3 +4 CuO の混合物から合成する場合は、850°Cの温度で200時間以上の長時間の処理を必要とする結果を得ている。これは221からC相が生成される経過と類似しており、安定相を得るための条件は出発原料によって異なることを示している。

3.1.3 ペロブスカイト型化合物： $\text{Sr}_{28}\text{Bi}_{18}\text{CuO}_{56}$

3成分系内におけるペロブスカイト(P)相の存在について、さきにCasaisら¹⁷⁾はその組成を421、等軸晶系 $a=8.480\text{\AA}$ として報告した。しかし純粋な単一相のものではなく、不純物の混在も同時に認めている。著者らも421の組成について、 Bi_2CuO_4 - SrCO_3 (1:4)や $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ - SrCuO_2 系からの合成を試みた¹⁸⁾。比較的広範囲にわたってP相の生成を確認しているが、この組成近傍から単一相は見出し得ていない。

一方、この実験では $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6$ - SrCuO_2 擬2成分系の9:1の組成比からP型の単一結晶相が見出された。この組成は $\text{Sr}_{28}\text{Bi}_{18}\text{CuO}_{56}$ に相当する。表3に示したようにX線粉末回折結果は K_3MoF_6 型ペロブスカイトのそれとよく合致した回折線をもち、不純物相は検出されていない。等軸晶系でその格子定数は、 $a_0=8.506\text{\AA}$ である。この化合物は、大気中800~850°Cの温度範囲で~20時間の焼成に

Table 3. X-Ray Diffraction Data for Perovskite-Type Compound of $\text{Sr}_{28}\text{Bi}_{18}\text{CuO}_{56}$ (28-18-1)

d obs.	d cal.	I/I ₀	h k l
4.9238	4.9112	2	1 1 1
4.2669	4.2532	23	2 0 0
3.0054	3.0074	100	2 2 0
2.5686	2.5648	1	3 1 1
2.4596	2.4556	1	2 2 2
2.1266	2.1265	22	4 0 0
1.9031	1.9021	6	4 2 0
1.7323	1.7363	14	4 2 2

Fig. 9. Schematic diagram of phase formation range; Region I corresponds to formation of perovskite phase, region II multi phase.

よって合成できる。しかし焼成温度が870°Cを超えるかあるいは850°Cでも200時間を超える長時間の熱処理を加えた場合、P相は分解し多相混合物となる。分解生成相はSr₂Bi₂O₅相を含み、Sr₃Bi₂O₆の室温相と同一のものとなる。

合成温度、時間と生成相の関係を実験的に求め、P相が安定に生成される条件を図9に示した。

組成的にこのペロブスカイトはSr₃Bi₂O₆に近接したものである。最近 Abbattista ら¹⁹⁾はSr₃Bi₂O₆からABO₃型ペロブスカイトを次のような過程を経て合成した。

この場合、Bi³⁺の酸化反応を促進させるために酸素雰囲気が必要とし、またそのX線回折図はこの実験によって得られた等軸晶系のものとは一致せず、斜方晶系に属するものである。

Sr₂₈Bi₁₈CuO₅₆の組成をABO₃型に該当させれば、そのイオンの大きさからA位置をSr、B位置をSrとBi及びCuが占有することになる。Bi³⁺の酸化によるBi⁵⁺の生成があれば、組成的には前述した式のように理想的なABO₃型に近似してくる。しかし、この試料の合成過程におけるTG-DTA曲線からは酸化反応に対応した熱-重量変化は観察されていないこと、更に真空中においてもP型の単一相として合成されることなどから、Bi⁵⁺の生成がこの化合物の合成の条件とは言い得ない。したがって、この組成物はSr₃BiO_{4.5}¹⁰⁾同様ABO_{3-x}の酸素欠損型ペロブスカイト構造をもつ新しい3成分系の化合物とみなされる。

4. 結 論

超伝導体を含むSrCO₃-Bi₂O₃-CuO擬3成分系の組成共生図を、SrBi₃O_{5.5}-SrCuO₂、Bi₂CuO₄-SrCO₃、SrBi₂O₄-SrCuO₂などの擬2成分系状態図をもとに作製した。それによって、超伝導体R(Raveau)相及び非超伝導体C(collapsed-221)相化合物の組成を明らかにした。これらに加えてこの実験では、新たなペロブスカイト化合物も見出し得た。

正方晶系のR相化合物は3成分系内で一定の固溶領域をもつが、その中心となる組成はSr₅Bi₆Cu₃O₁₇(563)であり、920°Cで溶融する。この融液から得られる黒色薄板状晶の組成は、563に比べSr過剰でかつ格子定数にもわずかな違いがみられる。また、Sr₇Bi₆Cu₄O₂₀(764)の組成を

もつ斜方晶系の化合物は、C相と同定された。通常の固相反応法では単一相の合成に200時間以上の長時間を要するが、あらかじめ仮焼した化合物、例えば3SrBi₂O₄-4SrCuO₂などを端成分とすることによって~20時間程度の短時間で合成できる。この化合物は870°C以上の温度でR相と液相に分解溶融する。したがって、その融液からC相の単結晶育成は極めて難しい。

またSr₃Bi₂O₆-SrCuO₂系から、Sr₂₈Bi₁₈CuO₅₆の組成をもつ化合物を新たに見出した。K₃MoF₆型ペロブスカイトと一致した等軸晶系に属し、酸素欠損の組成をもつ。この化合物は大気中800~850°Cの温度で合成されるが、高温では不安定で870°C以上の温度で多相混合物に分解する。

謝 辞 本研究をとおして有意義な御討論を頂いた八戸工業大学・本間健祐教授、電気的測定の御指導を頂いた本研究所・陳建博士並びにX線回折に御協力頂いた赤間洋助氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau, *Z. Phys. B*, **68**, 421-23 (1987).
- 2) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L2080-81 (1987).
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209-10 (1988).
- 4) M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry and A. W. Sleight, *Science*, **239**, 1015-17 (1988).
- 5) 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**, 1174-77 (1988).
- 6) H. W. Zandbergen, Y. K. Huang, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Kadowaki, A. A. Menovsky, G. Tendeloo and S. Amelinckx, *Nature*, **332**, 620-23 (1988).
- 7) B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales and E. Sonder, *J. Mater. Res.*, **4**, 767-80 (1989).
- 8) R. S. Roth, C. J. Rawn and L. A. Bendersky, *J. Mater. Res.*, **5**, 46-52 (1990).
- 9) J. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 849-53 (1989).
- 10) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C*, **159**, 93-104 (1989).
- 11) D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine and A. R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L2002-05 (1990).
- 12) B. Hong, J. Hahn and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1965-72 (1990).
- 13) R. Guillermo, P. Conflant, J.-C. Boivin and D. Thomas, *Rev. Chim. Mineral.*, **15**, 153-59 (1978).
- 14) N. M. Hwang, R. S. Roth and C. J. Rawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2531-33 (1990).
- 15) J.-C. Boivin, D. Thomas and G. Tridot, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1105-07 (1973).
- 16) F. Garcia-Alvarado, E. Moran, M. A. Alario-Franco, M. A. Gonzalez, J. L. Vicent, A. K. Cheetham and A. M. Chippindale, *J. Less-Com. Met.*, **164/165**, 643-50 (1990).
- 17) M. T. Casais, P. Millan, I. Rasines and J. A. Campa, *J. Less-Com. Met.*, **164/165**, 651-59 (1990).
- 18) 菅井徳行, 今井捷三, 大矢銀一郎, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会講演要旨集 (1990) pp. 61-62.
- 19) F. Abbattista, C. Brisi, D. Mazza and M. Vallino, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 107-17 (1991).