超伝導“Raveau”相と非超伝導“Collapsed-221”相の組成的関連性

菅井徳行・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

Compositional Relationship between Superconducting “Raveau” Phase and Non-Superconducting “Collapsed-221” Phase

Tokuko SUGAI and Tsutomu YAMASHITA

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

[Received August 4, 1994; Accepted November 22, 1994]

A large number of specimens were synthesized in a wide range of cations for the Sr and Bi-sites in the $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ (563; R-phase) and $\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764; C-phase) compositions. Superconductivity ($T_c \sim 10$ K) in R-phase solid solution was found only including PbO, which formulated as $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ ($1 < x < 2$). It showed that Pb addition is essential for the formation of a single R-phase superconductor. In addition, a new C-phase compound composition with $(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ was also found. The crystal chemical criteria favorable for the formation of R- and C-phase compounds were clarified by using the composition ratio of (A) Sr/Bi. It is represented as follows; R-phase $< 1.0 <$ C-phase.

Key-words: Superconducting Raveau-phase, Collapsed-221 phase, (Sr, Ba)-(Bi, Pb)-Cu-O system

1. 緒言

$\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 擬3成分系で構成される複合酸化物としては、超伝導相のRaveau相固溶体（以下R相と略^{1),2)}のほかに“collapsed-221”と称される非超伝導相^{3),4)}（以下C相と略）の存在が知られている。R相固溶体の組成は一般式 $\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_{2+x}\text{CuO}_y$ として示されているように^{5),6)}、化学量論的組成比をもつ $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{CuO}_6$ (221) を基準とすれば、Bi 過剰 Sr 不足を許容する欠陥性固溶体とみられる。一方、C相は当初221組成物の平衡状態における安定相として得られたが、その後真空及びAr雰囲気中からの合成が報告されている⁷⁾。また、Ikedaら⁵⁾が見いだした組成物、 $\text{Sr}_{16}\text{Bi}_{17}\text{Cu}_7\text{O}_y$ (16-17-7) もこれと同相のものである。

著者らは先に $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 擬3成分系の相平衡状態図を作成し、R相とC相の組成をそれぞれ $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ (563), $\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764) として報告した⁸⁾。R相固溶体の組成領域をSr:Biの組成比を A として表せば、その範囲は0.8~0.9となる。しかし、固溶領域と超伝導的特性を示す組成領域とは対応せず、転移温度 (T_c) を ~ 10 K にもつ R 相超伝導体は固溶領域を超えた $1.0 < A < 1.1$ の組成物から見いだされた。

Garcia-Alvaradoら⁹⁾は、一定量を超えるSrの不足はそれと隣接するCu-O面の周囲の酸素欠損をもたらしため

に、超伝導性を示さないことを指摘し、その組成的な必要条件を実験的に $A \geq 0.95$ とした。これらの結果は、 $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ 擬3成分系から純粋なR相超伝導体の生成は困難であることを示唆している。

この研究は、一般式 $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4n+2}$ ($n=1, 2, 3$) で示される一連の高温超伝導体^{10)~13)}を合成するための組成的条件の確立を目的としている。一般式にみられるように、この系列は $n=1$ (221) の組成を基盤とし、それと CaCuO_2 との結合系によって構成されている。前述したように、221の組成物は非超伝導のC相を含む混合相である。したがって、 $n=2$ (~ 85 K) 及び $n=3$ (~ 110 K) などの高温超伝導相を合成するためには、単一相のR相超伝導体の合成条件を組成的に明確にすることが基本的に重要な課題となる。

この実験では、次に示すような異種イオンの導入による組成変成によって、221組成の近傍における結晶相と超伝導性との相関性について検討した。

$\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ (R相) + $\text{BaO} \rightarrow (\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ (C相)

$\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (C相) + $\text{PbO} \rightarrow \text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb})\text{Cu}_4\text{O}_{21}$ (R相)

BaはSr, PbはBi位置に侵入し、その組成比はいずれも $A=1.0$ に相当する。R相超伝導体の組成的条件 ($A \geq 0.95$) はPbOの導入によって充足され、 $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ ($1 < x < 2$) の磁器試料から超伝導性 ($T_{c0} \sim 10$ K) が確認された。これらの結果は、PbOが超伝導相の安定生成に不可欠な要素であることを示唆している。

また、Baを含むC相化合物 $(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ は、この実験によりはじめて見いだされたものであり、構成イオンによる生成相の違いを明確に示している。

2. 実験方法

化合物の合成に用いた原料は、 SrCO_3 , Bi_2O_3 , CuO 等の酸化物及び炭酸化物の試薬特級品である。組成物の多くは、あらかじめ所要の温度で合成した3成分系化合物 (563, 764) を基盤組成として用いた。それぞれの所要量を精秤し、めのう乳鉢中で混和、円板状に加圧成形した後 850°C 、約20 h 大気中で焼成した。これらの試料は微粉砕の後、再び成形、焼成して測定用の磁器試料とした。

生成結晶相の同定及び格子定数の測定は粉末試料を用い、

Cu K α 線による X 線粉末回折法 (XRD) で行った. 必要に応じ, 示差熱重量分析装置 (TG-DTA)⁸⁾を用いて試料の固相-液相温度を測定した.

電気抵抗の測定は磁器試料を用い, 銀ペーストで端子を取り付け通常の四端子法によって測定した. また, 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 $\sim$ 4.2 K までの冷却過程で行い, 温度の検出には Au0.07-クロメル熱電対を用いた.

3. 実験結果及び考察

3.1 組成比 (A) と生成結晶相との関連性

超伝導 R 相と非超伝導 C 相は, いずれも Bi-Sr-Cu を基本要素として構成されるが, 組成的な相境界は221付近にあるものとみられる. 表 1 に, R 相の組成563に異種イオンを導入した場合の生成結晶相を示した. アルカリ土類系列では, Mg から Ba までイオンの大きさに伴って特徴的な変化がみられた. これは導入イオンの結晶格子中における占有位置は, 主としてイオンの大きさに支配されることと, それによって生じる組成変化が生成結晶相に影響を与えることを示している.

(1) C 相化合物の生成: $(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$

563の組成物は BaO を含むことによって, その結晶相は R 相から C 相へと転移する. その中間過程は R 相と C 相の混合領域となるが, それぞれの相の生成分率は, 粉末 XRD の回折線の強度比 (面積比) から概算することができる. 図 1 は, R 相と C 相の回折線(002)から求めた C 相の生成分率である. 磁器試料の焼成条件は大気中 850°C, 20 h に一定している. C 相の生成は BaO の量に比例して直線的に増加し, 563+BaO の組成で R 相が消滅し C 相の単一相が得られた.

組成比 A を $\text{Sr}+\text{Ba}/\text{Bi}$ とみなせば C 相の組成は $A=1$

Fig. 1. Variation of the normalized volume fraction of C-phase in the system $(\text{Sr}_5\text{Ba}_x)\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17+x}$. The volume fraction are calculated by XRD peak area of R-phase(002) and C-phase(002), and normalized by $C/(R+C)$.

に相当し, 組成式は $(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ として表示できる. これは Sr 不足が Ba によって補填され, 結果的に221の組成が与えられることを示している. また Ba が Sr 位置を占有することは, 次の反応によって C 相が生成されることから明らかである.

これらの組成物の粉末 XRD を表 2 に示した. すべての回折線は斜方晶系としての指数配当が可能であり, Ba を含まない764のそれとよく合致する. 表 3 にその格子定数を示した.

最近 Hervieu ら¹⁴⁾は, $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{CuO}_6\text{-Sr}_2\text{Bi}_2\text{CuO}_6$ の擬 2 成分系から C 相が生成されることを報告した. 彼らはその組成を $\text{Ba}_7\text{Sr}_7\text{Bi}_{14}\text{Cu}_7\text{O}_y$ としている. これは764組成の

Table 1. Crystal Phase for $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ (563)-MO System

Additive ion	Radii (nm)	Firing temp. (°C)	Chemical formula (nominal)	Obtained phase Lattice parameters(nm)
Mg ²⁺	0.078	850	$\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{MgCu}_3\text{O}_{18}$	R: a=0.5377, c=2.4645
Ca ²⁺	0.106	"	$\text{Sr}_5\text{CaBi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$	R > n=2
Sr ²⁺	0.127	"	$\text{Sr}_6\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$	C > R
Ba ²⁺	0.143	"	$(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$	C: a=0.5464, b=2.3233 c=2.4630
Cd ²⁺	0.103	"	$\text{Sr}_5\text{CdBi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$	R > X
Pb ²⁺	0.132	740	$\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{Pb})\text{Cu}_3\text{O}_{18}$	R: a=0.5361, b=0.5408 c=2.4557
Tl ³⁺	0.106	"	$\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{Tl})\text{Cu}_3\text{O}_{18.5}$	R: a=0.5405, c=2.4645
Y ³⁺	0.106	850	$\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{YCu}_3\text{O}_{18.5}$	R > X
Bi ³⁺	0.120	"	$\text{Sr}_5\text{Bi}_7\text{Cu}_3\text{O}_{18.5}$	R: a=0.5424, c=2.4570
La ³⁺	0.122	"	$\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{La})\text{Cu}_3\text{O}_{18.5}$	R: a=0.5395, b=0.5424 c=2.4528

R: superconducting "Raveau" phase, C: Semiconducting "collapsed-221" phase, X: unknown phase

Table 2. X-Ray Diffraction Data for C-Type Compounds of $(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ and $(\text{Sr}_5\text{Ba}_2)\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$

$\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764)		$(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$		$(\text{Sr}_5\text{Ba}_2)\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$		h k l
$d_{\text{obs.}}(\text{nm})$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}(\text{nm})$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}(\text{nm})$	I/I_0	
1.192	14	1.197	12	1.197	10	0 0 2
0.940	3	-	-	-	-	0 2 0
0.6188	1	-	-	0.6210	1	0 0 4
0.5940	1	-	-	-	-	0 1 4
0.5335	2	-	-	-	-	1 1 0
0.4525	1	-	-	-	-	1 0 3
0.4356	1	-	-	-	-	1 3 0
0.4086	50	0.4107	55	0.4097	60	0 0 6
0.3863	5	0.3900	2	-	-	0 6 0
0.3704	6	0.3743	3	0.3723	2	0 5 4
0.3544	13	0.3580	4	0.3573	2	1 5 0
0.3342	40	0.3348	15	0.3338	7	0 2 7
0.3183	12	0.3206	3	0.3204	2	0 3 7
0.3061	80	0.3089	100	0.3083	100	0 0 8
0.3040	100	0.3059	100	0.3060	75	0 1 8
0.2949	100	0.2976	60	0.2968	25	0 2 8
0.2891	12	-	-	0.2902	3	0 8 0
0.2868	5	-	-	-	-	1 5 5
0.2712	45	0.2732	20	0.2726	8	2 0 0
0.2645	60	0.2663	25	0.2657	16	2 0 2
0.2446	45	0.2463	50	0.2464	50	0 0 10
0.2421	4	-	-	-	-	1 1 9
0.2310	2	-	-	0.2325	1	0 10 0
0.2265	2	-	-	-	-	2 0 6
0.2199	2	-	-	-	-	2 4 5
0.2179	4	-	-	0.2174	2	0 5 10
0.2115	1	-	-	-	-	2 2 7
0.2029	18	0.2045	18	0.2044	10	0 1 12
0.1961	15	0.1967	5	0.1967	5	2 8 2
0.1893	25	0.1905	6	0.1901	5	1 10 0

Table 3. Lattice Parameters for C-Type Compounds

Axes	Composition		
	$\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$	$(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$	$(\text{Sr}_5\text{Ba}_2)\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$
a(nm)	0.5424	0.5464	0.5452
b(nm)	2.3178	2.3233	2.3216
c(nm)	2.4488	2.4630	2.4641

Ba による置換，すなわち $(\text{Sr}_{7-x}\text{Ba}_x)\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ で表示される系で， $x=3.5$ の組成に近接したものである．この組成物は完全な C 相の単一相として得られていないが，Sr と Ba は組成的にかなりの融通性があることを示唆している．

Sr の置換は Ca によっても可能であることが，R 相固溶系に関連して Sinclair ら¹⁵⁾によって報告されている．事実，この実験においても，Ba や Ca による部分的な置換が R 相固溶体として同定されている．その組成は $(\text{Sr}_{5-x}$

$\text{B}_x)\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ ；(B=Ba, Ca) として示され，XRD による固溶範囲は $0 < x < 0.2$ に見いだされた．

しかし図 2 にみられるように，Ca で置換した試料の抵抗-温度 (r - T) 特性は ~ 85 K 付近に異常がみられる．この異常は添加量の増加に伴ってより明瞭となる．これは明らかに $n=2$ 相 ($T_c \sim 85$ K) の混在を示すものであり，超伝導相の検出には r - T 特性がより有効であることを示唆している．

Fig. 2. Normalized resistance vs. temperature (240–4.2 K) for $\text{Sr}_{5-5x}\text{Ca}_{5x}\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ ceramic sample.

(2) R 相固溶体: $\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{M})\text{Cu}_3\text{O}_{17+y}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Tl}, \text{Pb}$)

R 相の主要な構成要素となる Cu 成分と、生成結晶相との関係は無視し得ないが、Cu をほぼ一定量とみなした場合の固溶体の組成範囲を、 A で基準化して表 4 に示した。いずれも 221 の化学量論的組成は含まず、 $A \leq 0.9$ を上限とし Sr 不足の組成をもつことではほぼ一致している。

したがって、La, Pb など R 相固溶体を形成する異種イオンの多くは、Sr 位置には侵入しないものとみられる。これらのイオンが Bi 位置を占有するとすれば、その組成式は $\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{M})\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ ($\text{M}=\text{La}, \text{Tl}, \text{Pb}$) として表示され、その組成比は $A=0.7$ に相当する。しかし、これらの試料は Sr 不足をより拡大する結果を与えるために、超伝導的特性は示さない。

一方、これらのイオンによる Bi の置換は次のように示される。

La, Tl の場合はいずれも $x < 0.05$ 程度の微量であり、これ以上では混合相となる。置換イオンを無視した場合の Sr/Bi の組成比は $A=0.88$ に相当する。これは表 4 に示した R 相の固溶限 ($A=0.9$) とほぼ一致するものであり、一定量を超える Bi の削減、すなわち Sr の増量は単一相の生成を妨げる要因となることを示唆している。

Pb による Bi の置換型固溶体については、既にいくつかの報告がなされている。その組成は $\text{Sr}_2(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})$

CuO_y ¹⁶⁾、及び $\text{Sr}_{1.9}(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.5})\text{CuO}_y$ ¹⁷⁾ として示されている。この実験での固溶限の組成は、 $\text{Sr}_{1.7}(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{CuO}_y$ ($x=0.2$) に相当し、组成的にわずかな差異がみられるが PbO の置換量ではほぼ一致した結果を得ている。これは前述の La や Tl の場合とは違って、Bi の代替イオンとしての Pb の特徴的な役割を示唆するものであり、置換量の増加に伴って R 相固溶体の結晶系は正方晶系から斜方晶系への変化がみられる。

これらの置換系とは別に、PbO と MgO は広い範囲で R 相(563)に侵入し固溶体を形成する。図 3 にこれらの系の組成と格子定数の関係を示した。R 相 563 は正方晶系に属するが、その結晶系は PbO の添加量に伴って斜方晶系に変化する。相転移が始まる組成は $\sim 7.5 \text{ mol}\% \text{PbO}$; $\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{Pb}_{0.4})\text{Cu}_3\text{O}_{17+y}$ 近傍である。添加量に伴って、 c 軸が縮少し b 軸が伸長する。これは置換系の場合と同じ傾向である。Pb イオンが Bi 位置に入るものとすれば、その組成比 A は $\text{Sr}/(\text{Bi}+\text{Pb})$ と示すことができる。したがって、固溶限 ($\sim 25 \text{ mol}\% \text{PbO}$) における組成は $\text{Sr}_5(\text{Bi}_6\text{Pb}_{1.5})\text{Cu}_3\text{O}_y$ として示され、その組成比 A は 0.66 となる。R 相(563)-MO ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb}$) 系の r - T 特性を図 4 に示したが、これらの中で唯一 R 相固溶体である Pb 系は典型的な半導体的特性を示している。

一方、図 3 にみられるように MgO の固溶量は PbO の場合よりも多く、固溶限における組成は $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Mg}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ として表示できる。添加された MgO が Bi 位置を占有す

Fig. 3. Variation of unit cell parameters of R-phase solid solution for $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ -PbO and $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{17}$ -MgO system.

Table 4. Chemical Compositions of R-Phase Solid Solutions for SrO-Bi₂O₃-CuO System

Author	Chemical Formula	Range of X	$A = \text{Sr}/\text{Bi}$
Saggio ²⁾	$\text{Sr}_{1.8+0.2x}\text{Bi}_{2.2-0.2x}\text{CuO}_y$	0 – 0.4	0.80 – 0.90
Ikeda ⁵⁾	$\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_{2+x}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_z$	0.1 – 0.6	0.55 – 0.90
Sinclair ⁶⁾	$\text{Sr}_{2-x}\text{Bi}_{2+x}\text{CuO}_z$	0.1 – 0.4	0.65 – 0.90
Sugai ⁸⁾	$\text{SrBi}_{3-3x}\text{Cu}_x\text{O}_{5.5-3.5x}$	0.58 – 0.62	0.80 – 0.90
	$\text{Sr}_x\text{Bi}_{2-2x}\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{4-3x}$	0.58 – 0.65	0.70 – 0.93

Fig. 4. Normalized resistance vs. temperature (240–4.2 K) for $\text{Sr}_5\text{Bi}_6\text{MCu}_3\text{O}_{18}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb}$). The numbers represent the molar percentage contents of M.

るものと仮定した場合、 $\text{Sr}:\text{Bi}:\text{Cu}$ の組成比は $5:8:3$ となる。これは先に著者らが示した⁸⁾R 相の固溶領域外の組成となるために、添加された MgO のすべてが Bi 位置へ侵入するものとはみられない。

$\text{MgO}-\text{CuO}$ 系について、Navrotsky¹⁸⁾ の相図は CuO (tenosite) への MgO の固溶は $\sim 2 \text{ mol}\%$ 程度であることを示している。また Mg^{2+} のイオン半径は Cu^{2+} のそれにより近いことから、Bi 位置とともに Cu 位置へ侵入する可能性も無視できない。これらの関係を明らかにするために、この実験では次式のような組成をもつ磁器試料を合成した。

粉末 XRD によって同定された R 相固溶体の組成範囲は、 $0 < x < 0.2$ であり、固溶限の組成は $\text{Sr}_{1.7}\text{Bi}_2(\text{Cu}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{5.7}$ に相当する。

3.2 R 相超伝導体: $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$

前節の結果は、R 相と C 相の組成的な境界は $A < 1.0$ であることを示している。超伝導体の組成的条件とみなされる $A > 0.95$ 付近は、これら二つの相が共存する複雑な組成

領域となるために、R 相超伝導体の生成には微細な組成的制御や焼成条件の吟味が必要とされる。

生成結晶相が主として組成比 A に依存することは、一方では Sr 過剰の C 相から R 相への相転移の可能性をも示唆する。すなわち、Bi 位置を占有する Pb, La, 及び Tl などの陽イオンを C 相の組成 764 に導入すれば、その組成を 774 ($A=1$), 784 ($A=0.88$) … と順次変化させることができる。このことは、組成的に R 相の生成が可能であることを示唆している。この場合、生成結晶相が R 相に転移する相境界近傍の組成が Sr を最大に含むことになり、それによって超伝導体の組成的条件である $A > 0.95$ を充足させることができる。

表 5 にその結果を示した。 Bi_2O_3 , La_2O_3 の場合はいずれも 784 ($A=0.88$) の組成で R 相が得られる。これに対し PbO の場合、774 の組成 $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb})\text{Cu}_4\text{O}_{21}$ で R 相に転移し、比較的広範囲に固溶体を形成する。固溶系は $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ ($1 < x < 4$) として表示され、その組成比 A ($\text{Sr}/(\text{Bi}+\text{Pb})$) は $1.0 \sim 0.7$ に相当する。XRD の一例を表 6 に、また組成と格子定数との関係を図 5 に示した。すべて斜方晶系に属し、固溶領域内では x の増加とともに c 軸が縮少し b 軸が伸長する。その変化はより直線的であり、前述の 563–PbO 系固溶体と同様な傾向を示している。

図 6 に $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb})\text{Cu}_4\text{O}_y$ (774) と $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_2)\text{Cu}_4\text{O}_y$ (784) の磁器試料の r - T 特性を示した。超伝導転移 (T_{con}) は、 $\sim 10 \text{ K}$ 付近で明瞭に観察されている。

表 7 には、既に報告されている Pb を含む R 相の固溶領域と超伝導性を示す組成を示した。多くは Pb による Bi の置換型固溶系であるために、直接組成的な対比はできない。しかし、この実験における $\text{Sr}_{1.75}(\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($x=2$; 784) の組成は、Maeda ら¹⁷⁾ が示した $\text{Sr}_{1.9}(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.5})\text{Cu}_4\text{O}_y$ に最も近似したものとなっている。

Pb を含む R 相固溶体の組成比は $0.7 < A < 1.0$ として表示されるが、この領域内における超伝導体の組成は、 $0.88 < A < 1.0$ として与えられる。この結果は、 $A < 0.85$ を超える Sr 不足の組成は超伝導性を示さないとした Garcia-Alvarado ら⁹⁾ の指摘とよく一致し、また $A > 0.95$ の組成的条件を充足する R 相固溶体は、PbO の導入によってのみ得られた。

Table 5. R-Phase Formation from $\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764)–MO System ($\text{M}=\text{Pb}, \text{Bi}, \text{La}$)

Additive ion	Firing Temp. ($^\circ\text{C}$)	Chemical composition (composition range)	Obtained phase
Pb^{2+}	820	$\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ $1 < x < 4, 1.0 > A^* > 0.7$	R:ortho.
Bi^{3+}	850	$\text{Sr}_7\text{Bi}_{6+x}\text{Cu}_4\text{O}_{20+1.5x}$ $2 < x < 4, 0.88 < A < 0.70$	R:tetra.
La^{3+}	850	$\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{La}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+1.5x}$ $x=2, A=0.88$	R:ortho.

$$A^* = \text{Sr} / (\text{Bi} + \text{M}(\text{Pb}, \text{Bi}, \text{La}))$$

Table 6. X-Ray Diffraction Data for Superconducting R-Phase Solid Solution Composition with $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ ($x=1-2$)

$\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb})\text{Cu}_4\text{O}_{21}$			$\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_2)\text{Cu}_4\text{O}_{22}$		
$d_{\text{obs.}}(\text{nm})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}}(\text{nm})$	I/I_0	
1.244	20	0 0 2	1.240	17	
0.5063	2	0 0 5	0.5063	2	
0.4114	50	0 0 6	0.4097	42	
0.3437	45	1 1 3	0.3437	26	
0.3076	100	0 0 8	0.3071	100	
0.3003	80	1 1 5	0.2996	46	
0.2955	10	0 1 7	-	-	
0.2910	12	1 0 7	0.2916	12	
0.2694	22	0 2 0	0.2700	12	
0.2660	15	2 0 0	0.2644	12	
0.2576	2	0 2 3	0.2582	1	
0.2456	20	0 0 10	0.2453	28	
0.2051	10	1 0 11	0.2056	4	
-	-	0 1 11	0.2043	6	
0.2023	13	0 2 8	0.2026	10	
0.2013	10	2 0 8	0.2004	5	
0.1926	12	1 1 11	0.1920	10	
0.1890	12	0 0 13	0.1886	7	
0.1782	3	1 0 13	0.1816	1	
-	-	1 1 13	0.1685	10	
0.1642	7	0 0 15	0.1668	2	
0.1606	8	2 0 12	0.1608	8

Fig. 5. Variation of unit cell parameters of R-phase solid solution for $\text{Sr}_7\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20-x}\cdot\text{PbO}$ system. Fig. 6. Normalized resistance vs. temperature (240-4.2 K) for $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ ($x=1-2$)

Table 7. Chemical Compositions of Pb-Including R-Phase Solid Solution

Authors	Region of Rss	Superconducting composition	A
Takemura ¹⁶⁾	$\text{Sr}_2(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{CuO}_y$ $x < 0.2$	$\text{Sr}_2(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4})\text{CuO}_y$	1.0
Maeda ¹⁷⁾	$\text{Sr}_{1.9}(\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x)\text{CuO}_y$ $0.05 < x < 0.6$	$\text{Sr}_{1.9}(\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.5})\text{CuO}_y$	0.9
Ikeda ¹⁹⁾	$\text{Sr}_{2-y}(\text{Bi}_{2-x+y}\text{Pb}_x)\text{CuO}_z$ $0 < x < 0.5; 0.1 < y < 0.5$	$\text{Sr}_{1.875}(\text{Bi}_{1.775}\text{Pb}_{0.35})\text{CuO}_z$	0.88 0.6*
Sinclair ²⁰⁾	$\text{Sr}_{2-x}(\text{Bi}_{2+x-z}\text{Pb}_z)\text{CuO}_y$ $0.15 < x < 0.4; 0 < z < 0.55$		0.66*
Sugai ²¹⁾	$\text{Sr}_{1.7}(\text{Bi}_{2-2x}\text{Pb}_{2x})\text{CuO}_y$ $0 < x < 0.2$		0.85*
	$\text{Sr}_{1.75}(\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{x/4})\text{CuO}_y$ $1 < x < 4$	$\text{Sr}_{1.75}(\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.25x})\text{CuO}_y$ $1 < x < 2$	1.0~ 0.88

* composition limit of solid solution

4. 結 論

超伝導 R 相及び非超伝導相 C 相は、 $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 擬 3 成分系を基本的な構成要素とするが、多種類の異種イオンを許容しそれと固溶体を形成する。これら二つの相は、Cu の量を一定とみなした場合 $A=1.0$ 付近が組成的な

相境界となる。

Ba や Pb イオンの導入は、組成変成や相の安定生成に効果的であり、それによって組成比 (A) と生成結晶相、及び超伝導性との相互関係を解明することができた。

(1) Bi-Sr-Cu の積層構造を基本とする R 相において、

その構成イオンはそれぞれ Pb, Ba 及び Mg によって置換されることを確かめた。

(2) Sr 過剰の組成をもつ C 相(764)と PbO の結合系から R 相固溶体 $\text{Sr}_7(\text{Bi}_6\text{Pb}_x)\text{Cu}_4\text{O}_{20+x}$ ($1 < x < 4$) が生成される。この系の中で、 $1 < x < 2$ の組成をもつ試料から $\sim 10 \text{ K}$ に T_{con} が観測された。固溶領域と超伝導領域との組成的関係は、次のように示される。

$0.70 < A < 1.0$ R 相固溶領域

$0.88 < A < 1.0$ R 相超伝導領域

(3) Sr 過剰の組成から C 相が生成されることが、次に示す組成から確認された。組成比 A は $\text{Sr} + \text{Ba}/\text{Bi}$ となり、 $A \geq 1$ が C 相の組成的条件となる。

$(\text{Sr}_5\text{Ba})\text{Bi}_6\text{Cu}_3\text{O}_{18}$ (221) $A=1.0$

$(\text{Sr}_5\text{Ba}_2)\text{Bi}_6\text{Cu}_4\text{O}_{20}$ (764) $A=1.16$

謝 辞 本研究をとおして有意義な御討論を頂いた北陸先端科学技術大学院大学・今井捷三教授、宇都宮大学・大矢銀一郎教授、並びに X 線回折に御協力頂いた本研究・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. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, S. J. Hwu, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 849–53 (1989).
- 3) B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales and E. Sonder, *J. Mater. Res.*, **4**, 767–80 (1989).
- 4) R. S. Roth, C. J. Rawn and L. A. Bendersky, *J. Mater. Res.*, **5**, 46–52 (1990).
- 5) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano, *Physica C*, **159**, 93–104 (1989).
- 6) D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine and A. R. West, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L2002–05 (1990).
- 7) F. Weill, B. Darriet, M. Ducau, J. Darriet and J. Etourneau, *Solid State Commun.*, **77**, 679–82 (1991).
- 8) 菅井徳行, 今井捷三, 大矢銀一郎, 山下 努, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 35–40 (1994).
- 9) F. Garcia-Alvarado, E. Moran, M. A. Alario-Franco, M. A. Gonzalez, J. L. Vicent, A. K. Cheetham and A. M. Chippindale, *J. Less-Common Metals*, **164/165**, 643–50 (1990).
- 10) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209–10 (1988).
- 11) 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).
- 12) 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, B. Gao, J. Bechtold and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 1174–77 (1988).
- 13) H. W. Zandbergen, Y. K. Huang, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Kadowaki, A. A. Menovsky, G. Tendeloo and S. Amelinck, *Nature*, **332**, 620–23 (1988).
- 14) M. Hervieu, C. Michel, A. Q. Pham and B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, **104**, 289–301 (1993).
- 15) D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine and A. R. West, *J. Mater. Chem.*, **1**, 147–48 (1991).
- 16) Y. Takemura, M. Hongo and S. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L916–19 (1989).
- 17) A. Maeda, Y. Kato, T. Shibauchi, Y. Nakajima, H. Watanabe and K. Uchinokura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1549–51 (1989).
- 18) A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.*, **11**, 10–16 (1974).
- 19) Y. Ikeda, Z. Hiroi, H. Ito, S. Shimomura, M. Takano and Y. Bando, *Physica C*, **165**, 189–98 (1989).
- 20) D. C. Sinclair, J. T. S. Irvine and A. R. West, *J. Mater. Res.*, **7**, 43–47 (1992).