Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の部分熔融状態における高温X線測定

京都大学教養部 岡 与志男, 山本 直一

京都大学工学部 富井 洋一

岡山大学工学部 北口 仁, 小田 喜一, 高田 潤

Yoshio Oka, Naoichi Yamamoto, Youichi Tomii, Hitoshi Kitaguchi, Kiichi Oda, Jun Takada: High-Temperature X-ray Measurements on Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors in the Partially Melting States.

High-temperature X-ray measurements were carried out in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system to investigate the partially melting states in which the high T_c phase (37 Å phase) is produced by heat treatment. Two samples with 2212 and 4336 compositions were examined as the representatives of non-forming and forming the 37 Å phase by heat treatment, respectively. The incongruent melting was found to take place in both samples to give new crystalline phases coexisting with liquid phases. It was noted that the new crystalline phases of the two samples were different from each other. It is thus suggested that the crystalline phase of the 4336 sample reacts with the liquid and the 30 Å phases in the partially melting state to produce the 37 Å phase. In the cooling process, the 30 Å phase was crystallized at the solidifying temperature and then the 24 Å phase appeared at the lower temperature for both of the compositions. (Received December 1, 1988)

1. 緒 言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導酸化物は、 Bi_2O_2 層を基本として層間にSr-Ca-Cu-Oが位置する層状構造をとり、その転移温度(T_c)は層間周期に依存する。この系には層間周期が24 Å、30 Åと37 Åをもつ相が存在し、 T_c はそれぞれ20 K、80 Kと110 Kとされる¹⁻³⁾。これらの相の結晶構造から求められる化学量論的組成は、Bi-Sr-Ca-Cuのモル比で表すと、24 Å相では2-2-0-1、30 Å相では2-2-1-2、37 Å相では2-2-2-3となる。しかし、24 Å相(2201相)や30 Å相(2212相)は通常の熱処理で生成するが、最も高い T_c をもつ37 Å相(2223相)は熱処理による合成が困難である。37 Å相はPbを添加した適当な組成で熱処理することによってほぼ単相となることが明かにされたが⁴⁾、Pbを添加されていないBi系では単相で取り出されていない。Bi系で37 Å相を生成させるのに効果的な熱処理法として、適当な組成の試料を融点直上の部分熔融状態で長時間熱処理する方法がある⁵⁾。特に、真空封入管中等の低酸素圧下で融点を降下させて熱処理することが有効である⁶⁾。このように部分熔融状態での熱処理によって37 Å相が生成するが、その生成機構については不明である。

本研究では、37 Å相の生成機構と相関係を明かにする目的で、熱処理によって37 Å相を生成する組成と生成しない組成の試料について、部分熔融状態と冷却結晶化過程での結晶相を高温X線測定によ

ってその場観察を行った。

2. 実験方法

Bi-Sr-Ca-Cu-O系の試料は蓆酸塩共沈法によって合成した。合成方法の詳細は前報のとおりで⁵⁾。熱処理によって37Å相を生成する試料の組成として、Bi-Sr-Ca-Cuのモル比で4-3-3-6 (4336試料)、また生成しない試料の組成として2-2-1-2 (2212試料)をとった。高温X線測定は、焼結試料を白金加熱板上に置き空气中でFe K α 線を用いて行った。

3. 実験結果および考察

図1に、2212試料と4336試料のDTA曲線を示す。DTA曲線から2212試料では875°Cで溶融が生じ、4336試料ではやや低温の865°Cで溶融が生じていることが分かる。融点以下の温度で熱処理を行うと、2212試料では30Å相が生成し、4336試料では30Å相と不純物相としてCuO相が生成して、両試料とも、主となる結晶相は30Å相である。しかし、4336試料を部分熔融状態で熱処理を行うと、図2に示すように37Å相が出現し、熱処理時間を長くとる程、より成長してくる。ここでは同一試料を870°Cで順次熱処理後空气中に急冷した結果について示してある。一方、2212試料では、部分熔融状態で熱処理を行っても37Å相は成長してこない。このように対比される両試料についての高

Fig.1 DTA curves for 2212 sample and 4336 sample.

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of 4336 sample heat treated at 870°C followed by quenching in air.

では30Å相が消失して新しい結晶相が出現している。冷却固化過程では、固化温度以下の850℃では30Å相が先ず成長しはじめ、更に冷却を行って730℃では30Å相に加えて24Å相が出現する。これに対して、図3 bに示した4336試料では、室温で30Å相と僅かにCuO相が存在するが、融点以上の880℃では両相とも消失して新しい結晶相が出現している。冷却固化過程では、2212試料の場合と同様に固化温度以下の840℃では30Å相が先ず成長しはじめ、更に冷却を行って720℃では30Å相に加えて24Å相が出現する。ここで特徴的なことは、2212試料と4336試料の両方とも、溶解後30Å相が消失して新しい結晶相が生じ融液と共存する分解溶解を示す。さらに注目すべきことは、分解溶解で生じた固相は図3のX線図から明かなように、2212試料と4336試料とで異なった結晶相であることである。今のところ、これらの固相は単相であるかどんな結晶相であるかは不明である。また、他の組成でも熱処理によって37Å相が生成する試料は、分解溶解後4336試料と同じ結晶相を示す。次に、30Å相と37Å相の相対的な分解温度を調べるために、4336試料で30Å相と37Å相が共存するものについて高温X線測定を行った。図4に30Å相の(008)と37Å相の(00,10)のX線ピークの温度変化を示す。これによると、870℃付近で37Å相の(00,10)には変化がなく30Å相の(008)の強度が減少し、890℃で両相とも消失する。この結果から、30Å相のほうが37Å相より低温側で分解して行くことが分かる。即ち、部分溶解状態で30Å相が分解してゆく温度で37Å相が安定に存在することが可能である。

(a) 2212 sample

(b) 4336 sample

Fig.3 High-temperature X-ray diffraction patterns for (a) 2212 sample and 4336 sample.

以上の結果から、37Å相を生成する4336試料と生成しない2212試料は共に分解熔融を示すが、融液と共存する結晶相は両試料で全く異なっていることが分かり、また部分熔融状態での熱処理によって37Å相が生成しかつ安定に存在することを考慮すると、4336試料の分解熔融で生じた結晶相と融液あるいは30Å相との反応によって37Å相が生成すると考えられる。

4. 結 言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導酸化物の高温X線測定を行い、部分熔融状態での37Å相の生成に関連して以下の結果を得た。

- 1) 融点以下の熱処理によって生じた30Å相は、分解熔融して融液と新しい結晶相となる。
- 2) 37Å相を生成する組成と生成しない組成の試料では、分解熔融で異なった結晶相が生じる。
- 3) 37Å相は部分熔融状態で安定に存在することが可能である。
- 4) 融液の冷却固化過程では、固化温度で37Å相が結晶化し更に低温で24Å相が結晶化する。

Fig.4 High-temperature X-ray diffraction patterns of (008) for 30 Å phase and (00,10) for 37 Å phase of 4336 sample.

文 献

- 1) H. Fujiki, M. Sano, K. Tomimoto, H. Sawa, J. Akimitsu and N. Kitamura: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1044.
- 2) J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang: Phys. Rev., B37 (1988), 9832.
- 3) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L556.
- 4) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1401.
- 5) Y. Oka, N. Yamamoto, A. Yuba, H. Kitaguchi and J. Takada: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1429.
- 6) 岡、山本、富井、北口、小田、高田、片元、堀石: 粉体および粉末冶金、 35 (1988), 419.