研 究

定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ の常圧下での合成と変調構造新苗 稔展^{☆1}, 池田 靖訓^{☆1}, 坂東 尚周^{☆1}, 草野 圭弘^{☆2}, 高田 潤^{☆3}^{☆1}京都大学化学研究所, 〒611-0011 宇治市五ヶ庄. ^{☆2}倉敷芸術科学大学芸術学部工芸学科, 〒712-8001 倉敷市連島町西之浦2640.^{☆3}岡山大学工学部精密応用化学学科, 〒700-8530 岡山市津島中3-1-1.The Modulation and Synthesis for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ under Ambient Oxygen Partial PressureToshinobu Niinae^{☆1}, Yasunori Ikeda^{☆1}, Yoshichika Bando^{☆1}, Yoshihiro Kusano^{☆2} and Jun Takada^{☆3}^{☆1}Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011. ^{☆2}Department of Applied art, College of the Arts, Kurashiki University of Science and the Arts, 2640 Nishinoura Tsurajima-cho, Kurashiki 712-8001. ^{☆3}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530.

Received April 16, 1998

SYNOPSIS

The cation stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ was successfully obtained by solid state reaction under ambient oxygen pressures ($\text{Po}_2=0.2, 1\text{atm}$). The modulation period as estimated by means of X-ray powder diffraction was $\lambda \cong 4.7b$ for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ synthesized under $\text{Po}_2=1\text{atm}$, which is shorter than that for $\text{Bi}_{2.125}\text{Sr}_{1.875}\text{CuO}_z$ ($\lambda \cong 15b$). The $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ synthesized under $\text{Po}_2=1\text{atm}$ showed metallic conductivity down to 2K, whereas it done under $\text{Po}_2=0.2\text{atm}$ showed superconductivity with $T_c \cong 8\text{K}$. By annealing in Ar, T_c was raised up to 16K. At the same time, it was newly found that the modulation is disproportionate into two types with $\lambda \cong 4.7b$ and $\lambda \cong 5.5b$.

KEY WORDS

The cation stoichiometric Bi-2201, monophasic $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$, superconductor, a new modulation mode

1 緒 言

Bi-2201 相は他の Bi 系超伝導体の基本構造を持っており, 各種元素を置換する事により, 金属的伝導-超伝導-半導体的伝導¹⁾に変化するなど, 基礎的な研究に対し, 興味を持たれ世界中で広く研究されている. Bi-2201 相は Bi と Sr の置換による固溶域を持っている. 我々は以前 840℃ 空気中で $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CuO}$ 系状態図を作製し, その固溶域を $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1-y}\text{O}_z$ ($0.1 < x < 0.6$, $0 \leq y < x/2$) と決定した²⁾. 一方, Saggio らは, 800℃ 空気中で検討しその固溶域を $0.12 \leq x \leq 0.2$ としている³⁾. Roth らは 880℃ 空気中で $0.2 \leq x \leq 0.35$ としている⁴⁾. 我々および Saggio らの結果からは固溶体中, 最も Bi-poor な組成をもつ Bi-2201 相で, 超伝導が観測されている. しかしながら, このように報告者により Bi-poor 側における固溶域が異なっていることは, 最も Bi-poor な $x=0.12$ 組成を持つ良質なバルク超伝導体の作製は困難であることを意味している. これらの固溶域から外れた領域 ($x \leq 0.1$) では, いずれの報告でも Bi-2201 と組成が非常に近く構造も良く似た絶縁相が共存する. この構造は Bi-2201 相と比較して CuO_2 面が剪断されているシアー構造を取っている⁵⁾. Bi-2201 相における超伝導の本質を理解する上で良質な試料は必要不可欠であり, そのためには, まずこの絶縁体相と Bi-2201 相の関係を正

確に理解することが必要である. 一方で, 高酸素圧下で Bi-2201 固溶域が $x=0$ まで広がることが報告されている. L.F. Schneemeyer らは, 850℃ で酸素分圧 20atm で $x=0.05$ の試料を合成している⁶⁾. M.Kato らは 830℃ で酸素分圧 30atm で $x=0$ の試料を合成している⁷⁾. 最近, 我々はこの系に対して低温での熱処理過程の重要性に注目して状態図を作製している. これらの結果, 低温でしかも非常に安定温度域の狭い化合物の生成-分解反応が 840℃ 付近での相関係に著しく影響を及ぼすことを明らかにした. これらの研究の過程において我々は定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ の常圧での単相試料の合成に成功した. そこで本研究では, まず, 定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ の安定領域を決定し, さらに変調構造に対して今までの報告とは異なる新しい知見が得られたので報告する.

2 試料および実験方法

原料粉として Bi_2O_3 , SrCO_3 , CuO (それぞれ 99.9% 以上) を用いて, 通常の固相反応法で試料を合成した. これらの試薬を $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Cu}=2:2:1$ の組成に秤量し, 瑪瑙乳鉢中で十分混合した後, ペレット状に加圧成形し 600℃ ~ 840℃ で 20℃ ~ 30℃ ずつ段階的にそれぞれ 20h 熱処理した. 各熱処理間で粉碎・混合・成形

を繰り返し行った。これらの熱処理を酸素気流中 (1atm), 大気中, Ar 気流中でそれぞれ行った。このようにして得られたいくつかの単相試料について Ar 気流中で 200℃ から 700℃ で 12h ~ 240h アニーリングを行った。試料の同定にはグラファイトモノクロメーターを使用した粉末 X 線回折 (XRD, Cu-K α , Rigaku RU-200) を用いて 40kV, 180mA で行った。酸素量の変化は示差熱重量分析 (TG-DTA, MAC SCIENCE 社製 TGD TA 2000) を用いた。また, TEM (TOPCON EM002B) により電子線回折実験および SQUID (QuantumDesign 社製, MPMSR2) による帯磁率測定, 直流 4 端子法による電気抵抗測定を行った。

3 結果と考察

3.1 合成と安定性

BiO $_1.5$ -SrO-CuO 系で, 720℃ ~ 800℃ の比較的低温領域では温度に対し非常に不安定な相があるため特に各過程の熱処理間の温度幅を出来るだけ狭くとり慎重に行うことが重要である。そこで, まず定比カチオン Bi $_2$ Sr $_2$ CuO $_8$ を得るため出発原

料を酸素気流中で 720℃ ~ 800℃ で 20℃ ~ 30℃ ずつ段階的に熱処理した。熱処理時間は total で 80h 費やした。Fig.1 に酸素気流中で 800℃ で 20h 熱処理した試料の XRD パターンを示す。比較的安定である SrCO $_3$, CuO などの原料粉が存在せず, Bi-Sr-O 系化合物, Bi $_{17}$ Sr $_{16}$ Cu $_7$ O $_z$, Sr $_{14}$ Cu $_{24}$ O $_{41}$ などの不純物相も含まれていない。この Bi-2201 の格子定数は $a \sim 5.361 \text{ \AA}$, $c \sim 24.65 \text{ \AA}$ であり, 最も Bi-poor な $x=0.125$ の試料の格子定数 ($a \sim 5.385 \text{ \AA}$, $c \sim 24.63 \text{ \AA}$) と比較すると, a 軸は長く c 軸は短い, その変化は非常に僅かであり組成の確定は格子定数だけでは判断が難しい。また, Bi $_{2+x}$ Sr $_{2-x}$ CuO $_z$ 固溶体は変調構造を持っており, 変調周期は x により系統的に変化する^{2,8)}。この変調周期の変化は XRD でも観測される。Fig.1 に示した Bi-2201 の変調ピークの位置は $x=0.125$ の位置とは異なり, このことから, Fig.1 中の Bi-2201 は, $0.1 < x < 0.6$ の組成ではないことがわかった。この試料を 820℃ - 20h 熱処理すると Fig.2 に示したように Bi $_{17}$ Sr $_{16}$ Cu $_7$ O $_z$ に分解しているが, $x=0.125$ の試料は 840℃ でさえ安定であることから, 両者は熱的安定性においても異なる。これらのことから我々はこの試料が定比カチオン Bi $_2$ Sr $_2$ CuO $_8$

Fig.1 XRD pattern for Bi $_2$ Sr $_2$ CuO $_8$ phase synthesized at 800℃ for 20h in O $_2$ flow. The stars indicated modulation reflection peaks.

Fig.2 XRD pattern for the sample heated at 820℃ for 20h after heating at 800℃ for 20h in O $_2$ flow. ↓ : Bi $_{17}$ Sr $_{16}$ Cu $_7$ O $_z$

Fig.3 SEM images of Bi $_2$ Sr $_2$ CuO $_8$ phase (a) and the same sample heated at 820℃ for 20h in O $_2$ flow (b).

単相試料であることを判断した。次にこれらの試料の粒子形態を観察した。Fig.3にFig.1とFig.2の試料の表面のSEM観察結果を示す。800℃の試料は数 μm の板状粒子で構成され、定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ が今までの固溶体同様の粒子形態を持っていることがわかる。820℃で熱処理した試料は、この板状粒子の表面に $\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒子が析出している。XRDの結果から、この数 μm の粒子は $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$ (17.16.7) と考えられる。この試料を再び800℃でアニールしたが17.16.7は再固溶しない。このことから定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ を得るには高温安定相である $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$ 相の生成温度以下で熱処理することが重要であることが明らかで、この点を十分踏まえて空気中での合成を次に試みた。まず、Fig.4に示すように酸素中と同様に720℃から約30℃おきに段階的に熱処理を行った。720℃ではBi-2201の他、原料粉である SrCO_3 , CuO が残存し、 Bi_2SrO_x , $\text{BiSrO}_{2.5}$, が不純物として生成している。750℃に昇温すると、新たに $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_x$ が生成する。さらに780℃では $\text{BiSrO}_{2.5}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_x$ は残存したまま $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$ が僅かに生成する。そこで我々は、780℃以下の温度で熱処理することに決定した。まず720℃で数回熱処理を繰り返した。720℃-26h+36h熱処理すると SrCO_3 , Bi_2SrO_x が消失し、Bi-2201, $\text{BiSrO}_{2.5}$, CuO となる。この不純物相の種類から共存するBi-2201は定比カチオン2201であることが予想され、この混合粉をさらに80h熱処理するとBi-2201単相試料となった。この試料を730℃で20h熱処理したが、単相のまま変化がなかった。そのXRDパターンをFig.5に示す。この試料を750℃でさらに熱処理すると少量の $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$ が生成した。これらの結果から定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ は酸素圧1atm, 0.2atm下でそれぞれ、800℃, 730℃まで安定であることが明らかとなった。また、酸素分圧が $P_{\text{O}_2} < 0.2\text{atm}$ でも温度を下げることで合成可能であることが予想できる。従って次にAr気流中での合成を試みた。熱処理温度は600℃~670℃で行った。Fig.6に示すように600℃で

加熱することによりBi-2201相はすでに生成し、650℃で100h熱処理することにより SrCO_3 は完全に分解する。しかし、この時点でまだ、 $\text{BiSrO}_{2.5}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_x$ ($0.2 < x < 0.3$) と CuO が不純物として存在する。さらに660℃で加熱することにより、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_x$ ($0.2 < x < 0.3$) は分解するが、 $\text{BiSrO}_{2.5}$ は増加する。そして670℃で $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$ が生成する。そこで、660℃で加熱した試料を再び660℃で加熱しても不純物の減少は認められず、結局、単相試料は得られなかった。このことは非常に低い温度での焼成となるため固相間での反応は非常におそく、より長時間の熱処理が必要であるため合成が困難であるのか、あるいは定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ の構造をとるには過剰酸素が必要で、Ar中ではその過剰酸素の供給源がないためか現段階では判断できない。一方酸素中で合成した試料(Fig.1)をAr気流中650℃で20hアニールすると、不純物の生成は認められず、

Fig.5 XRD pattern for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ phase synthesized at 730℃ for 20h in air after heated at 720℃ for 142h in air. The stars indicated modulation reflection peaks.

Fig.4 XRD pattern for the samples with ratio of Bi:Sr:Cu = 2:2:1 heated at various temperature for 26h in air. $\triangle$: Bi_2SrO_x , $\blacksquare$: SrCO_3 , $\square$: CuO , $\circ$: $\text{BiSrO}_{2.5}$, $\blacktriangle$: $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_x$, ∇ : $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$

Fig.6 XRD pattern for the sample with ratio of Bi:Sr:Cu = 2:2:1 heated at various temperature in Ar flow. $\downarrow$: 2201 $\triangle$: Bi_2SrO_x , $\blacksquare$: SrCO_3 , $\square$: CuO , $\bullet$: Bi_2CuO_4 , $\blacktriangle$: $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_x$ ($0.2 < x < 0.3$), $\circ$: $\text{BiSrO}_{2.5}$, ∇ : $\text{Bi}_{17}\text{Sr}_{16}\text{Cu}_7\text{O}_x$

700℃で20hアニールすると不純物が生成することから, Ar中では650℃まで安定であることが考えられる. 以上3つの雰囲気下での検討から, 定比カチオンBi-2201は酸素圧の増加に伴い, 温度も単調に増加することが明らかとなり, 今まで不明瞭であった定比カチオンBi-2201相の安定領域が確立できた.

3.2 変調構造

Fig.1とFig.5を比較したとき, 空气中730℃および酸素気流中800℃で合成した定比カチオンBi-2201の変調構造に起因しているピークが異なっている. 特に空气中で合成したBi-2201の(006)₋₁および(008)₋₁面に起因すると思われるピークが2つに分離している. この空气中で合成した試料を800℃酸素中で加熱するとこれらのピークは一本になり, 再び空气中730℃で加熱すると2つに分離する. 従ってこの変調構造に対する可逆的な変化はBi-2201の酸素量に深く関係していると考えられる. これらの関係をより明確にするため, 我々は, 酸素中で合成した試料を様々な温度-時間でAr気流中でアニールした. これらのXRDパターンをFig.7に示す. 最も顕著な変化は(006)₋₁および(008)₋₁に対するピークが高角側にシフトし, 更に2つに分離していることであり, その分離したピークの強度比がアニール温度により変化している. 300℃で18hアニールした試料では(008)₋₁に起因すると思われる2つのピークの強度比は1:1となり, 更に400℃で19hアニールした後は1(低角側のピーク):3(高角側のピーク)となる. しかしながら, 600℃で19hアニールを行ってもこの低角側のピークは消失せず, そのピークは単一にはならない. さらに660℃で50hアニールしたがこのピークは, 分離したままで, しかも試料中にごく僅かなBi₁₇Sr₁₆Cu₇O₈が生成する. また, これらのアニール前後でのBi-2201の基本反射に対する格子定数および半値幅はほとんど変化はなかった.

これらのピークの分離はアニールする以前の試料に根本的な原因が存在する可能性がある. つまり, 酸素気流中で作成

した試料はXRDからは単相であるが, 合成温度が比較的低いため原子のディスオーダーが存在し, Arアニールした際の変調に影響する事が考えられる. そこで, より高温である840℃, Po₂=30atmでHIP処理した後, 600℃で70hAr気流中でアニールした. Fig.8に示したようにHIP処理した試料も酸素気流中で作成した試料と同様に変調ピークは分離する. この結果から, 作製時の温度は影響していないことがわかる.

これらの現象をより直接的に理解するため, 酸素気流中800℃で作製した試料とその後600℃-19hAr気流中でアニールした試料についてTEM観察を行った. その結果, 驚くべきことに, これら2つの試料からは同一のEDパターンしか観測されなかった. これらの変調周期は今まで報告されてきたBi_{2-x}Sr_{2-x}CuO₈ (0.1<x<0.6)と同じタイプだが, その周期は5.5bであり最も長い. しかし, as-preparedの試料に対し, 同一の変調タイプと仮定してXRDから計算するとその周期は4.7bとなりEDの結果と一致しない. また, Arアニールした試料についても, XRDで認められた複数の変調周期は観測されなかった. この矛盾は, おそらくTEM観察の際, 真空中で電子線を照射することにより構造が変化していることから起こっているものと考えられる. 従って現在のところ, 酸素中で合成したBi-2201の変調構造は残念ながら不明であり, 変調構造の分離も直接には観測することは出来なかった.

次に, これらの変調構造の変化が過剰酸素と深く関係しているものと考え, TG-DTAを用いて酸素中で合成した試料の重量変化から酸素量を見積もることを試みた. しかしながらArガス気流下で650℃まで測定したが重量変化はなかった. 今回の我々の結果は, L.F.Schneemeyerらの報告⁹⁾と一致している. 彼らは, 850℃で20atmで作製したBi_{2.05}Sr_{1.95}CuO₈に対しTG-DTA測定において重量変化は認められなかったと報告している. おそらく酸素量の変化は非常に僅かであることが考えられ, 我々はas-preparedの試料重量を約5gまで増加し,

Fig.7 The change of the superlattice diffraction peaks by annealing in Ar flow. (a) as prepared (800℃ in O₂), (b) 200℃ for 24h, (c) 300℃ for 18h, (d) 400℃ for 19h, (e) 600℃ for 19h

Fig.8 The change of the superlattice diffraction peaks. (a) HIP treatment at 840℃ Po₂=30atm (b) annealed at 600℃ in Ar after HIP treated

Fig.9 Temperature dependence of resistance for samples of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ prepared at 800°C in O_2 (a), at 730°C in air (b), and (c) annealed at 650°C in Ar (c).

Fig.10 Temperature dependence of susceptibility for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ after the annealing at various temperature in Ar.

アニール前後の試料重量を電子天秤で測定した。600℃で19hAr中でアニールした試料の重量はas-preparedの試料と比較して0.05%の減量が認められた。従って、非常に僅かな過剰酸素の減量が変調構造の変化をもたらしていると考えられる。

3.3 物性

Fig.9に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ について酸素中800℃で合成した試料(a)と空气中730℃で合成した試料及び(a)の試料を650℃で20hAr気流中でアニールした試料の電気抵抗結果を示す。(a)の試料は2Kまで金属的な伝導を示すが、Ar中アニールした試料は15Kで超伝導転移を示す。Fig.10にSQUIDによる帯磁率測定結果を示したように、アニール温度の増加と共に T_c は上昇する。ただ、超伝導体積分率が小さくFig.4で示したように2種類の変調構造のtypeが共存しているに関係している。つまり、同一粒子内で2つの変調構造の分布が原因となっていると考えられる。この問題は、高圧合成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ でも同様で、超伝導体にするためにはAr中で処理しなければならず、変調構造の分離は回避できない。従って、現在までのところ、定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ の超伝導体は変調構造を含めるとすべて単相にはなっていないと考えられる。今後、変調構造を分離することなく過剰酸素のみ引き抜くことが超伝導転移がシャープで良質なバルク超伝導体の作製に必要である。

4 結 言

我々は、定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ を常圧で合成し、その安定性を決定した。酸素中合成したBi-2201は2Kまで金属的な伝導を示すのに対し、不活性なガスのもとでアニールすることにより、超伝導を示し、同時に変調(4.7b)が2種類の変調構造(4.7bおよび5.5b)に分離する。この分離は、非常に僅かな酸素量の変化で引き起こり、定比カチオン $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ で超伝導を示す試料は変調も含めると多相になっていると考えられる。

謝 辞

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ のHIP処理をしていただいた、三重大学工学部

武田保雄先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Y.Ikeda, Z.Hiroi, H.Ito, S.Shimomura, M.Takano and Y.Bando: "Bi, Pb-Sr-Cu-O SYSTEM INCLUDING A MODULATION-FREE SUPERCONDUCTOR", *Physica C*, 165(1989)189-198.
- 2) Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Y.Oue, K.Inaba, Z.Hiroi and M.Takano: "PHASES AND THEIR RELATIONS IN THE Bi-Sr-Cu-O SYSTEM", *Physica C*, 159(1989)93-104.
- 3) J.A.Saggio, K.Sujata, J.Hahn, S.J.Hwu, K.Poeppelmeier and T.O. Mason: "Partial Bi-Sr-Cu-O Subsolidus Diagram at 800°C with and without Lithium Carbonate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 72(1989) 849-853.
- 4) R.S.Roth, C.J.Rawn, B.P.Burton and F.Beech: "Phase Equilibria and Crystal Chemistry in Portions of the System $\text{SrO-CaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, Part II-The System $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ ", *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 95(1990)291-335.
- 5) M.T.Caldes, M.Hervieu, A.Fuertes and B.Raveau: "Structural Mechanisms in the Bismuth Strontium Cuprates: HREM Study of Domains and Boundaries in Tubular Phases", *J. Solid State Chem.*, 98(1992)301-311.
- 6) L.F.Schneemeyer, S.A.Sunshine, R.M.Fleming, S.H.Glarum R.B.Van Dover, P.M.Marsh and J.V.Waszcak: "Bulk superconductivity in single CuO layer Bi-Sr-Cu-O ceramics", *Appl. Phys. Lett.*, 57(1990)2362-2364.
- 7) M.Kato, K.Yoshimura and K.Kosuge: "Over-doped metallic behavior of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ ", *Physica C*, 177(1991)52-56.
- 8) R.M.Fleming, S.A. Sunshine, L.F.Schneemeyer, R.B.Van Dover, R.J.Cava, P.M.Marsh, J.V.Waszcak, S.H.Glarum and S.M.Zahurak and F.J. Disalvo: "Stoichiometry and superconductivity in single layer $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-y}\text{CuO}_{6\pm\delta}$ ", *Physica C*, 173(1991)37-50.