

# 20K および 110K 相 Bi(Pb)-Sr-(Ca)-Cu-O 超伝導体中の転位の解析

Transmission Electron Microscopic Analysis of Dislocations in 20K and 110K Bi(Pb)-Sr-(Ca)-Cu-O Superconductors

高 橋 裕\*・松 崎 順\*・森 実\*・石 田 洋 一\*  
Yutaka TAKAHASHI, Jun MATSUZAKI, Minoru MORI and Yoichi ISHIDA

## 1. は じ め に

前報<sup>1)</sup>においては80K相Bi-Sr-Ca-Cu-O超伝導酸化物(80K-BSCCO)中の転位の電顕観察の結果を示した。これからパーガースベクトルが $b_1 = a/2\langle 110 \rangle$ ,  $b_2 = a\langle 100 \rangle$ 型の2種類の転位が存在することがわかった。最短の格子ベクトルに相当する $b_1$ 型の転位の存在は当然予想される。ところが、 $b_2$ 型の転位の存在はfcc系金属のそれと比較すると特異な現象であり、転位論からは興味ある現象である。

本報では80K-BSCCOと類似した構造を持つ、(Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(T<sub>c</sub>=110K)<sup>2)</sup>およびBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>(T<sub>c</sub>=20K)<sup>3)</sup>の合成を行い、転位の解析を行った。そして、80K-BSCCOのそれと比較した。

## 2. 実 験 方 法

### 2.1 Bi-Sr-Ca-Cu-O系の結晶構造

これら3種類の超伝導相は化学式が理想組成において (Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub>

で表され、n = 1, 2, 3が20K相, 80K相, 110K相に対応する。結晶構造はペロブスカイトユニットとBi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層が交互に積層したAurivillius相類似構造であり、

- 20K相 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sr-Cu-Sr-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....
- 80K相 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sr-Cu-Ca-Cu-Sr-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....
- 110K相 Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sr-Cu-Ca-Cu-Ca-Cu-Sr-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....

とペロブスカイトユニットの大きさが異なる。格子定数もa, b軸に関してはa = b = 0.54nmでほぼ同じ値を持つが、c軸長はそれぞれ2.4nm, 3.1nm, 3.6nmである(擬正方晶)。いずれの相もBi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層を含むためb軸方向に非整合(20K相のみ整合)な変調構造を有する。

### 2.2 試料の作製条件および抵抗率の測定結果

試料の合成は固相反応法により行った。

(a) 20K相Bi-Sr-Cu-Oの合成法

- (1) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, CuOを[Bi] : [Sr] : [Cu] = 1 :

- 1 : 1の比で混合
- (2) 820°C×18hr (炉冷) の条件で仮焼
- (3) 850°C×2hr (炉冷) の条件で本焼結
- (b) 110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oの合成法
- (1) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuOを[Bi] : [Pb] : [Sr] : [Ca] : [Cu] = 1.3 : 0.8 : 2 : 2 : 3の比で混合
- (2) 820°C×24hr (炉冷) の条件で仮焼
- (3) 845°C×230hr (炉冷) の条件で本焼結

これらの試料の抵抗率測定は4端子法により行った。Agを電極として真空蒸着した後、導線は銀ペーストで接続した。図1において測定範囲内(>17K)で20K相Bi-Sr-Cu-Oの抵抗率の低下は認められない。これはBi-Sr-Ca-O系では良質の試料を作製することが難しいためであり、文献<sup>4)</sup>ではT<sub>c</sub> = 7 Kを報告している。この試料をさらに冷却した場合に超伝導遷移が生じるか否かは不明であるが、以後の電顕観察からAurivillius構造を持つ結晶相が多数含まれることがわかっている。

一方、110K相には多量のPbを添加した。これはPbを

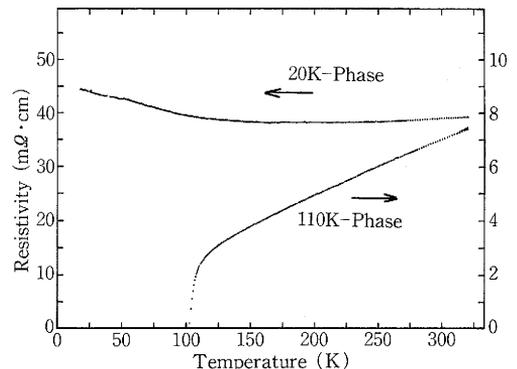


図1 20K相Bi-Sr-Cu-Oおよび110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oの抵抗率の温度依存性

\*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

添加しない系では110K相の単相を作製することが困難であり80K相が共存しやすいからである。Takano et al. はPb添加により110K相の生成が容易になることを実験的に示した<sup>9)</sup>。長時間焼成を行うことによりさらに試料の均質性は向上する。この試料においては抵抗率曲線に肩が見られず、零抵抗を示す温度が103Kである良質の試料である。

2.3 電顕試料の作製法

電顕観察のための薄膜試料は前報<sup>1)</sup>と同様に破砕法で行った。このとき破砕中の塑性変形により転位が多数導入される。このため以下で示す転位の観察例は転位密度の低い結晶粒を選択的に撮影した。

3. 結果および考察

3.1 20K相Bi-Sr-Cu-O中の転位の観察結果

20K相Bi-Sr-Cu-O中の転位の解析結果を図2, 図3に示す。図2においては(c)  $g=220$ , (d)  $g=222$ で像消失していると思わせるため、バーガスベクトル  $b$  はこれらに直交する最も短い格子ベクトルをとって

$$b_1 = a/2[1\bar{1}0]$$

である。

これに対して図3では(c)  $g=020$ , (d)  $g=022$ で像消失しているため

$$b_2 = a/2[100]$$

であり  $b_1$  型の転位とは型が異なる。

このように2種類の転位が存在するため

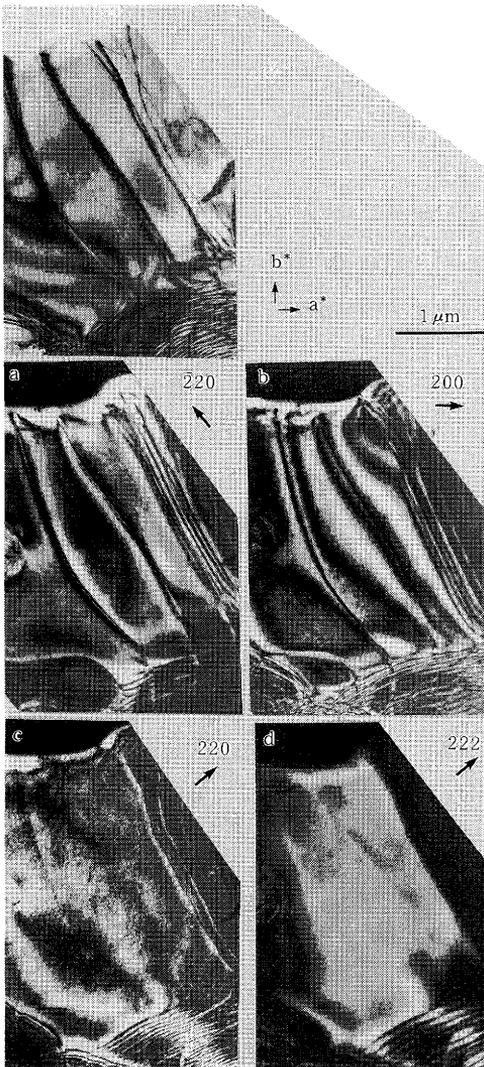


図2 20K相Bi-Sr-Cu-Oの  $b_1 = a/2\langle 110 \rangle$  型の転位

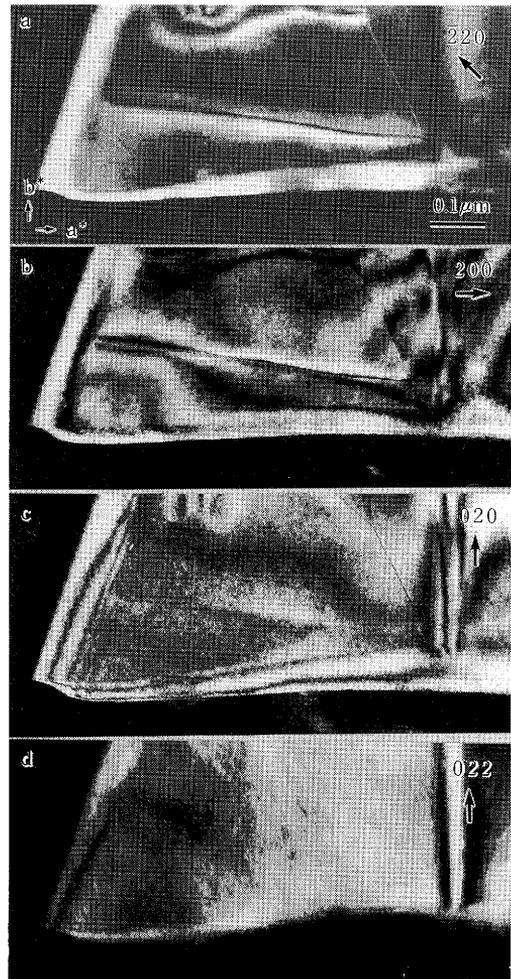


図3 20K相Bi-Sr-Cu-Oの  $b_2 = a\langle 100 \rangle$  型の転位

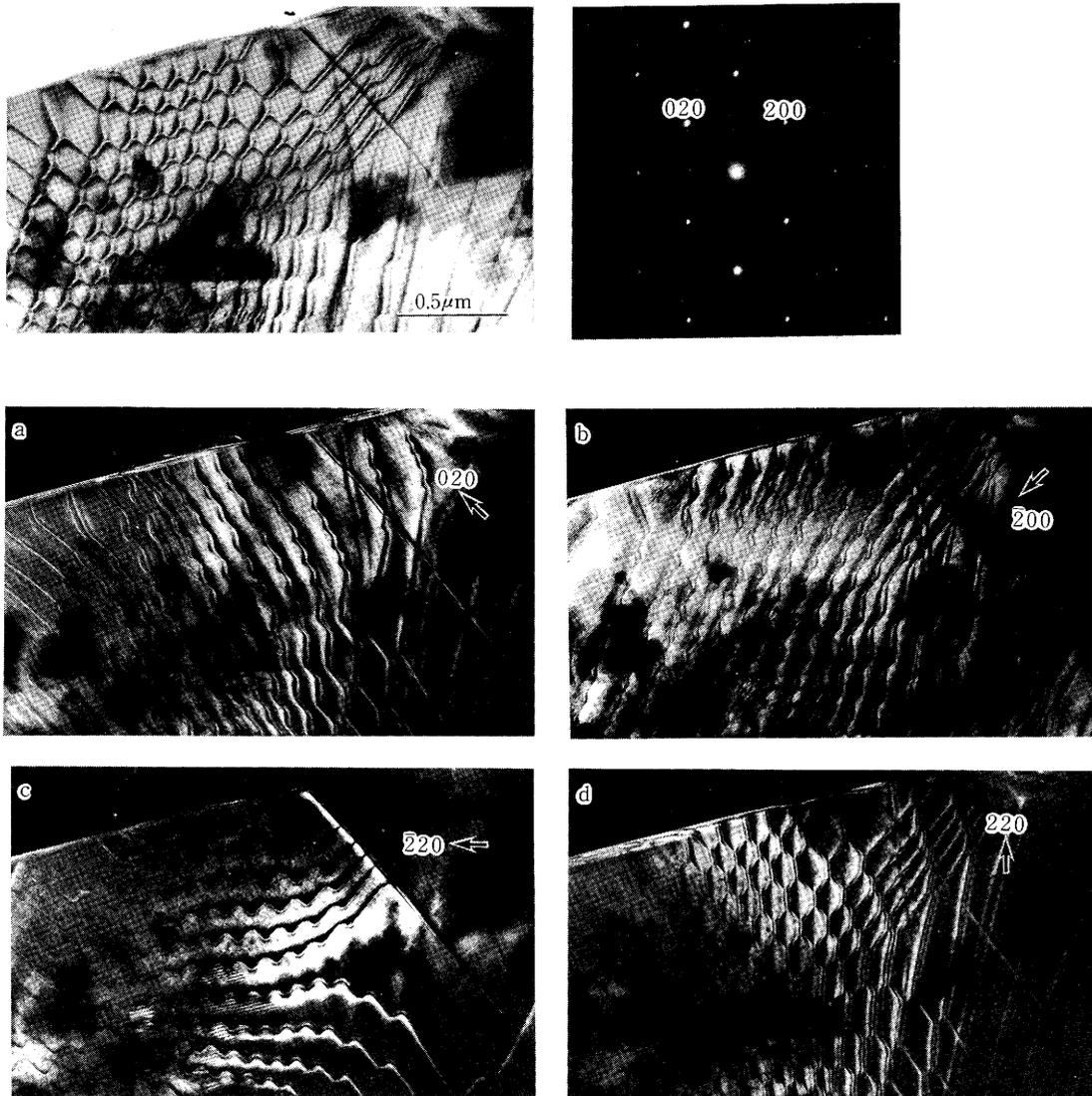


図 4 110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oの転位ネットワーク

$$a[100] = a/2[110] + a/2[\bar{1}\bar{1}0] \quad (b_2 = b_1 + b'_1)$$

などの合流・分岐により転位ノードが形成される場合も観察された。このことは80K相Bi-Sr-Ca-Cu-Oと同様である<sup>1)</sup>。

### 3.2 110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oの中の転位の観察結果

110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oにも  $b_1$ 型および  $b_2$ 型の転位が存在する。図4に見られる規則的な転位ネットワークの例ではそれぞれの  $g$  でネットワークを形成する一部の転位が像消失する。この結果から  $b$  を決定し、ノードの様子を模式的に示したのが図5であり、転位網は大きな8角形のループと小さな長方形のループにより構成

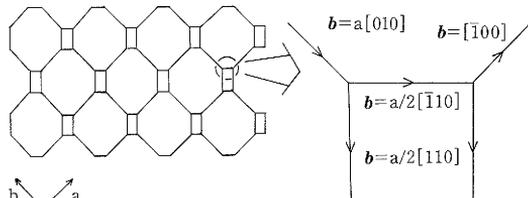


図 5 転位ネットワークの構成の模式図

されることがわかる。そしてパーガースベクトルの保存則を満足することは言うまでもない。また、この場合は転位線の方向と  $b$  がほぼ平行であるため螺旋成分が強い

研究速報

転位で構成されている。

この転位網の像と非常に似た組織はグラファイトに観察される。110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oもグラファイトも層状構造である点では類似しているが、前者は正方晶であり後者は六方晶である。このため底面の構造が異なり、転位網の構造も違ってくる。つまり

- (1) グラファイトは  $b = a/2\langle 2\bar{1}10 \rangle$  型転位のみで六角形ネットワークが構成される。
- (2) 110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-Oは正方晶であるため1つの型の転位のみではネットワークを組みえない。 $b_1 = a/2\langle 110 \rangle$  および  $b_2 = a\langle 100 \rangle$  型の転位の合流・分岐により構成され、八角形および長方形のループの組み合わせである。

これにより、結晶学的にはまったく異なった性質を持つ。

最後にPbの効果について述べる。本試料では110K相の単相を得るため、多量にPb添加を行った。PbはBiサイトを置換していることはほぼ確かである。このためPbを添加しない110K相でも同じ結果が得られるか否かの疑問が残る。一方、Pbを含んだ20K相および80K相においても  $b_1$  型および  $b_2$  型の転位の存在を確認しているため<sup>6)</sup>、Pbを含まない110K相でも同様であると考えるのが自然であろう。

$b_1$  型の転位の存在は当然として、 $b_2$  型の転位の存在は  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層の特異性であることを前報で指摘したり、これらのPb添加した試料の解析結果はPb置換によっても  $b_2$  型の転位の安定性が保たれることを意味する。言い換えれば、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層で部分転位に拡張した場合にPb置換により積層欠陥エネルギーが極端に大きくならないことを示す。

#### 4. ま と め

20K相Bi-Sr-Cu-Oおよび110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O超伝導酸化物を固相反応法により合成し、転位の電顕解析を行った。

- (1) いずれの試料においてもバーガースベクトルが  $b_1 = a/2\langle 110 \rangle$ ,  $b_2 = a\langle 100 \rangle$  型の2種類の転位が確認された。この2種類の存在は前報<sup>1)</sup>の結果と併せて、 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) に共通な性質である。
- (2) この2種類の転位の合流・分岐により転位ネットワークが底面に形成され、これも  $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) に共通な性質である。

(1989年4月28日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 高橋, 松崎, 森, 石田: 生産研究, **41** (1989), 701.
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L209.
- 3) C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Gradin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau: Z. Phys., **68** (1987), 421.
- 4) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987), L2080.
- 5) M. Takano, J. Takeda, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L1041.
- 6) 高橋, 松崎, 森, 石田: 未発表.