Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_z を出発物質に用いた Bi 系酸化物超伝導体の作製に関する研究

下野 功・永田正一*・小西 哉**

北海道立工業技術センター, 041 函館市桔梗町 379

*室蘭工業大学, 050 室蘭市水元町 27-1

**信州大学繊維学部, 386 上田市常田 3-15-1

Preparation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor Using Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_z as a Starting Material

Isao SHIMONO, Shoichi NAGATA* and Hajime KONISHI**

Hokkaido Industrial Technology Center, 379, Kikyo-cho, Hakodate-shi 041

*Muroran Institute of Technology, 27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi 050

**Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1, Tokida, Ueda-shi 386

[Received September 9, 1993; Accepted November 16, 1993]

A high- T_c Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor (2223 phase) has been prepared using Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_z as a starting material. Mixed powder of Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_z, Ca₂PbO₄, SrCO₃, CaCO₃ and CuO was heated at 1133 K. We examined the samples by X-ray diffraction, thermal analysis, thermal expansion measurement and scanning electron microscopy. The samples showed as high volume fractions of the 2223 phase and almost the same partial-melt temperature as obtained in the citrate method.

Key-words : Superconductor, Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, 2223 phase, Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_z

1. 緒 言

Bi 系酸化物超伝導体には、単位格子中の CuO₂ 面の数の違いから三つの異なる相が存在し、それぞれ2201相¹⁾、2212相²⁾、2223相²⁾と呼ばれている。中でも、2223相の臨界温度は Tl 系に次ぐ高い値 ($T_c=110$ K) を有している。そのほかにも実用材料として具備すべき多くの性質を持っており、液体窒素温度における実用化の期待が最も高い材料である。しかしながら、2223相の生成反応は非常にゆっくりと進行するために、体積分率の高い良質な試料の合成は現在でも困難を極めている。一般に、2223相は大気中・短時間の焼成では生成しないとされている。2223相の合成が大気中・短時間の焼成で可能となれば、工業的には大変有用なものとなる。更に、このようなプロセスで生じる反応過程を詳細に調べることは、2223相の生成機構を解明する上で大変興味深い。

2223相は鉛、酸素を含めて計6種類の元素で構成されている。そのため、各元素の酸化物や炭酸塩を出発物質に用いた2223相の生成過程は一般に大変複雑であり、現在のところ明らかにされていない。そこで、Bi, Pb, Sr, Ca 及び Cu のうち数種類の元素からなる酸化物相をあらかじめ作製しておき、これを出発物質に用いることによって、

2223相の生成過程をより理解しやすくする作製方法が報告されている。例えば、Fukushima³⁾とFengら⁴⁾は2212粉末、Ca₂CuO₃及びCuOを、Padamら⁵⁾は2212粉末、CaO, CuO 及び PbO を、Hontsuら⁶⁾は2201粉末とCaCuO₂を、Liangら⁷⁾は(Sr, Ca)CuO₂と(Bi, Pb, Ca)₂O₃を出発物質として用いる方法を報告している。しかしながら、いずれの方法も、2223相体積分率の高い試料を得るためには40時間以上の焼成を必要とする。

著者らはこれまでに、液相法の一つであるクエン酸塩法を用いることによって、大気中・短時間の焼成で2223相体積分率の高い試料を作製することができることを報告した⁸⁾。大気中・短時間焼成が可能となった原因は、クエン酸塩法を用いることによって、一般の固相反応法よりも部分熔融温度が低下し、部分熔融反応が促進されることによって2223相の生成が起りやすくなったものと推察された。そして、部分熔融が起こる前段階での共存相は、近似的にBi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_z、Ca₂PbO₄、SrCO₃及びCuOであることを明らかにした⁹⁾。本研究では、あらかじめ作製したBi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_zとCa₂PbO₄にSrCO₃とCuOを加えて前述した共存相を再現させ、これを出発物質として2223相を作製し、クエン酸塩法との間で体積分率、反応開始温度などについて比較を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O_zの存在領域を調べる目的で、種々の組成のBi-Sr-Ca系酸化物を固相反応法により作製した。組成はモル比でBi: Sr: Ca = (1-x): (1-y): (x+y)とし、 x と y は $-0.2 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq y \leq 1$ の範囲内で、計21種類を選んだ。Bi₂O₃、SrCO₃及びCaCO₃を用いて、仕込み組成が前述した21種類のモル比となるように秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。混合粉を成形圧力100 MPaで3×3×15 mmの棒状に成形し、銀製シート上に置き、空気中1173 Kで2時間の熱処理を行った。ここ

で、熱処理温度を1173 Kとしたのは、前報の結果⁹⁾から $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を効率よく合成するためには1173 K が最適熱処理温度と判断したためである。このとき、昇温速度と冷却速度は5 K/min とした。生成物組成の均一性を高めるために、熱処理後粉砕・成形し、前述した条件で再度熱処理した。

$\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を出発物質に用いた試料の作製手順を図1に示す。ここで、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ は前述した Bi-Sr-Ca 系酸化物と同じ条件で作製した。また、 Ca_2PbO_4 については、 CaCO_3 と PbO を仕込み組成が $\text{Ca}:\text{Pb}=2:1$ となるように秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。この混合粉の処理条件は、前述した Bi-Sr-Ca 系酸化物の作製手順中、熱処理温度を973 K とする以外はすべて同じ条件で作製した。

こうして作製した試料に SrCO_3 , CaCO_3 及び CuO を加え、クエン酸塩法と同じ仕込み組成である $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.85:0.35:1.92:2.02:3.06^{10)}$ となるように、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z:\text{Ca}_2\text{PbO}_4:\text{SrCO}_3:\text{CaCO}_3:\text{CuO}=1.85:0.35:0.995:0.395:3.06$ の割合で秤量し、めのう乳鉢を用いてよく混合した。ここで、共存相としては検出されていない CaCO_3 を加えた理由は、クエン酸塩法と同じ仕込み組成として、比較検討を行うためである。この混合粉を成形圧力100 MPa で $3\times 3\times 15$ mm の棒状に成形して銀製シート上に置き、大気中1113~1143 K で1.25~50時間の焼成を行った。昇温速度と冷却速度は5 K/min とした。

焼成過程における相変化を調べるために、前述した成形体を室温から1083 K と1133 K の各温度まで5 K/min の速度で加熱し、各設定温度に達した直後に電気炉から取り出し、水冷した。

2223相の生成に及ぼす中間粉砕・混合の効果を調べるために、前述した作製手順中、焼成条件を1133 K で5時間としたものを再び粉砕・成形し、再度同一条件で焼成した。

超伝導特性に及ぼす冷却速度の影響を調べるために、前述した2回の焼成速度を、873 K まで0.5 K/min とした試料を作製した。

2.2 試料の評価

作製した試料の生成相を同定するために、Cu K α 線を

Fig. 1. Procedure of sample preparation using $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ as a starting material.

用いた粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。2223相の体積分率は前報⁹⁾で示した方法を用いて求めた。

$\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を用いた混合粉に対し、熱重量分析 (TG), 示差熱分析 (DTA), 熱膨張分析 (TMA) を行った。TG と DTA は粉末状の試料を、TMA は成形体を用いて測定した。加熱速度は5 K/min とした。

$\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ と、これを用いた混合粉を熱処理後水冷した試料の破断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ については、破断面の X 線マイクロアナライザー (XMA) による分析を行った。

1133 K で2回の焼成を行った試料、及び2回の焼成の冷却速度を遅くした試料の電気抵抗変化を、直流四端子法により、室温から液体窒素温度まで、冷却させながら測定した。この時の電流密度は約120 mA/cm² とした。

3. 実験結果及び考察

3.1 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ の存在領域

$\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ は、クエン酸塩法を用いて、2223相を作製する過程で、部分溶融が起こる前段階の共存相として見いだされた⁹⁾。既に、 Bi_2O_3 - SrO 系状態図については Guillermo ら¹¹⁾が、 Bi_2O_3 - CaO 系状態図については Conflant ら^{12),13)}が報告している。 Bi_2O_3 - SrO 系において、モル比が $\text{Bi}:\text{Sr}=1:1$ に近い相としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ (斜方晶系, $a=14.293\text{\AA}$, $b=7.651\text{\AA}$, $c=6.172\text{\AA}$) と、 $\text{Bi}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{O}_{2.55}$ (正方晶系, $a=13.239\text{\AA}$, $c=4.257\text{\AA}$) が存在する。 Bi_2O_3 - CaO 系においては、 $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ (結晶系不明) が存在する。

図2に本研究で作製した $\text{Bi}:\text{Sr}=1:1$, $\text{Bi}:\text{Ca}=1:1$ 及び $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}=2:1:1$ の試料の XRD パターンを示す。 $\text{Bi}:\text{Sr}=1:1$ の XRD パターンは、Guillermo らが報告した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5$ の XRD パターンと、 $\text{Bi}:\text{Ca}=1:1$ の XRD パターンは Conflant らが報告した $\text{Bi}_6\text{Ca}_7\text{O}_{16}$ の XRD パターンとよい一致を示した。図2に示す $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}=2:1:1$ の XRD パターンは、これらの XRD パターンとは明

Fig. 2. XRD patterns of the samples prepared by heating the mixed powder in $\text{Bi}:\text{Sr}=1:1$, $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}=2:1:1$ and $\text{Bi}:\text{Ca}=1:1$ at 1173 K.

らかに異なっている．すなわち，Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ は既に知られている Bi₂Sr₂O₅ や Bi₆Ca₇O₁₆ とは異なる結晶構造を有している．また，これらの混合相でもないことが分かる．

図 3 に Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ 焼結体の破断面の SEM 写真と，XMA 分析結果を示す．粒内破断しているために多少分りにくくなっているが，マトリックス相は 10~20 μm 程度の結晶粒からなる．ところどころに，約 5 μm 程度の白色相が見られる．図 3 中 A で示すマトリックス相と B で示す白色相の XMA 分析を行った．マトリックス相と比較して，白色相からは多量の Ca が検出された．これより，この白色相は Bi と Sr をわずかに固溶した CaO と考えられる．図 2 (b) に示した XRD パターンに CaO の回折ピークが検出されなかったことから，反応不十分な CaO は少量であると判断した．XMA で面分析を行ったが，ほかに不純物相は確認されなかった．

以上の結果から，Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ は単相であると仮定し，高木らの作成したプログラム¹⁴⁾を用い，XRD データから格子定数と空間群を求めた．三斜晶系を除くすべての結晶を仮定して行ったところ，結晶系を単斜晶系と仮定することで， $a=21.76\text{\AA}$ ， $b=4.35\text{\AA}$ ， $c=12.93\text{\AA}$ ， $\beta=102.63^\circ$ という解が， R 因子=78%で得られた．しかしながら，粉末 XRD データだけから結晶構造を決めることは困難であり，電子線回折などを併用した詳細な結晶構造解析が必要と思われる．

図 4 に，1173 K で作製した 21 種類の試料の，XRD パターンから同定された相の関係を示す．不純物相を含まずに，図 2 (b) の XRD パターンを示したものは，Bi: Sr: Ca=2: 1: 1 の組成以外にはなく，1173 K において固溶

Fig. 3. Results of SEM image and XMA analysis for the sample prepared by heating the mixed powder of Bi: Sr: Ca=2: 1: 1 at 1173 K.

範囲はほとんど存在しないことが分かる．傾向的に見て，Bi-rich 側では試料が溶融し，Sr-rich 側では不純物相（未知相）の生成が，Ca-rich 側では CaO の生成が見られた．しかしながら，より高温領域において固溶範囲が存在するか否かについては，さらなる研究が必要である．

3.2 Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂, Ca₂PbO₄, SrCO₃, CaCO₃ 及び CuO の反応による 2223 相の合成

図 5 に Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ を用いて作製した混合粉試料と，これを 1113 K から 1143 K までの温度で 10 時間焼成した試料の XRD パターンを示す．混合粉を 1113 K で焼成した試料では，Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ と SrCO₃ の消失，及び Ca₂PbO₄ と CuO の減少を伴って，多量の 2212 相と少量の 2223 相の生成が認められる．1123 K，1133 K と焼成温度が上昇すると 2223 相は増加し，2212 相は減少している．しかし，1143 K で焼成した試料では逆に 2223 相は減少し，2212 相は増加している．また， $2\theta=30^\circ$ 付近に見られる

Fig. 4. Phase diagram of the Bi-Sr-Ca-O system heated at 1173 K.

○ Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂, ● Bi₆Ca₇O₁₆, △ Bi₂Sr₂O₅, ▲ Bi_{1.1}Sr_{0.9}O_{2.55}, □ Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂+CaO, ■ Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂+impurity (unknown), ◇ Bi₂Sr₂O₅+impurity (unknown), ◆ melt.

Fig. 5. XRD patterns of the samples prepared using Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ as a starting material. Samples were heat-treated at 1113–1143 K for 10h.

○ 2223, ● 2212, △ 2201, ▲ Ca₂PbO₄, ◇ CuO, ◆ SrCO₃, □ CaO, ■ Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂.

2201相の回折ピークから、焼成温度に伴い2201相が増加していることが分かる。

図5に示した2223相、2212相及び2201相の各(115)の回折ピーク強度を用いて求めた2223相の推定体積分率を図6に示す。なお、図6にはこれまでに報告したクエン酸塩法と固相反応法の結果⁸⁾も併記した。本研究で用いた方法はクエン酸塩法の結果とよく一致しており、固相反応法と比較して、すべての焼成温度において高い値を示している。2223相の体積分率は1133 Kで最も高い値を示し、固相反応法の2倍にも達している。

図7に $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_2$ を用いた混合粉を、最適焼成温度である1133 Kで1.25から50時間保持した試料のXRDパターンを示す。1.25時間で既に相当量の2223相が生成しており、保持時間とともに2212相の減少を伴って増加していることが分かる。また、保持時間とともに2201相の増加も認められる。

Fig. 6. Volume fraction of the 2223 phase in the samples heat-treated at several temperatures by using $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_2$ as a starting material.

Fig. 7. XRD patterns of the samples prepared by using $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_2$ as a starting material. Samples were heat-treated at 1133 K for 1.25–50h.

○ 2223, ● 2212, △ 2201, ▲ Ca_2PbO_4 , ◇ CuO, □ CaO.

Fig. 8. Volume fraction of the 2223 phase in the samples heat-treated for several hours by using $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_2$ as a starting material. The samples were heat-treated at 1133 K.

図8に2223相の推定体積分率の焼成時間依存性を示す。なお、図8にはクエン酸塩法と固相反応法の結果も併記した。本研究で用いた方法はクエン酸塩法の結果とよい一致を示しており、5時間までの短時間で2223相の急激な生成が認められる。その後は、焼成時間とともに徐々に増加する傾向を示している。固相反応法による50時間での2223相の体積分率は、本研究で用いた方法の5時間程度に相当する。

3.3 2223相の生成に及ぼす中間粉碎・混合・成形の効果

クエン酸塩法において、試料を連続焼成するのではなく途中で粉碎・混合・成形を行うことにより、2223相の生成が促進されることを前回報告した⁸⁾。2223相の結晶粒はプレート状に成長するため、焼成時に試料の膨張が生じ、試料内に多くの空孔ができる。粉碎・混合・成形の効果は、試料中の空孔を消失させ、混合との相乗効果によって反応を促進させるものと考えられる。そこで、1133 Kで5時間焼成した試料を粉碎・混合・成形し、その後再び同一条件で焼成を行った。こうして作製した試料の2223相体積分率は約70%であり、50時間連続焼成したものよりも高い値を示した。この結果から、本研究で用いた方法においても、中間粉碎・混合・成形を行うことにより、2223相の生成が更に促進されることが確認された。

3.4 超伝導特性に及ぼす冷却速度の影響

図9に1133 Kで(5+5)時間焼成した試料の電気抵抗の温度変化を○印で示す。超伝導状態へは2段階で転移しており、抵抗ゼロを示す温度 T_c は96 Kであった。そこで前回報告したように、焼成における873 Kまでの冷却速度を0.5 K/minとした試料を作製した。この電気抵抗変化を◇印を用いて図9に併記した。この試料は1段で超伝導転移しており、 T_c は102 Kを示した。この結果から、本研究で用いた方法においても、超伝導特性は焼成の冷却速度を遅くすることによって、長時間焼成することなく改善されることが確認された。

3.5 昇温過程における部分溶融

Fig. 9. Temperature dependence of electrical resistivity of the samples prepared from Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ as a starting material. Samples were heat-treated at 1133 K for 5h after heating at 1133 K for 5h, pulverizing, mixing and pressing. Cooling rates between heat-treatment temperature and 873 K were 0.5 and 5 K/min, respectively.

Bi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂ を含む混合粉の昇温過程で起こる部分熔融の開始温度を知ることが目的として、熱分析測定を行った。図10にTG, DTG (TGの温度微分), DTA及びTMAの結果を示す。TG, DTG, DTA及びTMAカーブから、大きく分類して第1段階(約870 K)、第2段階(約1080 K)及び第3段階(約1130 K)の3段階で反応が進行していることが分かる。第3段階の反応は、熱分析測定後の試料が試料ホルダー内で熔融していたことから考え、試料の熔融に伴うものであると思われる。また、予備実験によって、第1段階の前半部分の反応は、CaCO₃のCaOとCO₂への分解によるものであることが分かった。

注目すべきことは、反応の第1段階後半から第2段階にわたり、試料は一度収縮し、その後膨張していることである。このような熱分析結果は、クエン酸塩法においても見られた。

第2段階の反応の前後での微細構造変化を調べるために、試料を室温から図10中の矢印で示す1083 Kと1133 Kの各温度まで加熱した後水冷し、SEM観察に供した。図11に試料断面のSEM観察結果を示す。1083 Kから水冷した試料は、1~2 µmの粒子が集合した部分と、1083

Fig. 10. TG, DTG, DTA and TMA curves for the mixed powder.

Kで明らかに熔融していたと思われる部分とが見られる。熔融部分を高倍率で観察した結果、この部分からプレート状の結晶が生成していることが分かった。1133 Kから水冷した試料は、プレート状の結晶粒がランダムな方向に成長しており、結晶粒と結晶粒の間には多数の空孔が見られる。これらの結果から、TMAカーブにみられた第2段階における試料の収縮は部分熔融の開始に伴うものであり、その後の膨張は部分熔融した個所からプレート状の結晶が生成・成長したために起こったものと考えられる。

クエン酸塩法により作製した熱分解粉の部分熔融開始温度は約1070 Kであることを、前回報告した⁹⁾。本研究で行ったBi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂を含む混合粉の部分熔融開始温度は、TMAカーブとSEM観察の結果から判断し、1080 Kかまたはそれ以下であると推定できる。これは、クエン酸塩法の場合とほぼ同じ開始温度である。

3.6 部分熔融に伴う生成相の変化

図12にBi(Sr_{0.5}Ca_{0.5})O₂を含む混合粉と1083 K及び1133 Kから水冷した試料のXRDパターンを示す。

Fig. 11. SEM images of the samples heated at 1083 K and 1133 K, and quenched in water.

CaCO_3 の添加量が少量であるために、混合粉の XRD パターンから CaCO_3 は検出されなかった。1083 K から水冷した試料では、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ の消失、及び Ca_2PbO_4 と CuO の減少を伴って、2201相の生成が認められる。Hatano ら¹⁵⁾ は、焼成時に徐冷した試料からは Ca_2PbO_4 と CuO が検出され、一方急冷した試料からはこれらの相が検出されなかったため、部分熔融は Ca_2PbO_4 と CuO の熔融に伴うものであることを示唆した。しかし、本研究では 1083 K から水冷した試料には部分熔融が認められるにもかかわらず、 Ca_2PbO_4 と CuO が検出された。これより、本研究の反応の第 1 段階後半での部分熔融は Ca_2PbO_4 と CuO の熔融に伴うものではなく、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を消費する共存相間の反応によって起こるものと考えられる。したがって、Hatano らが報告した部分熔融開始温度（約 1110 K）と本研究の温度とが大きく異なるのは、部分熔融が起こるための反応が異なっているためと推察される。

1133 K から水冷した試料には、 SrCO_3 の消失、及び 2201相と Ca_2PbO_4 と CuO の減少を伴って、2212相の生成が認められる。これより、部分熔融した個所から生成したプレート状の結晶は、2212相であると判断できる。

図 7 及び図 8 に示したように、2223相は 1133 K で保持することにより生成する。したがって、2223相の生成過程は、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を含む共存相間の反応によって部分熔融が起こり、液相と 2201相との反応によって 2212相が生成する。次いで、2212相と液相との反応が起こり 2223相が生成するものと考えられる。

前回の報告で、大気中・短時間で 2223相を作製するためには、液相法を用いて組成が均一混合された前駆体を作製することが肝要なのではなく、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を含む共存相を作り出し、共存相間の反応によって部分熔融を促進させることが肝要であることを提案した。本研究の結果は、この考えが妥当であることを示すものである。

Fig. 12. XRD patterns of the mixed powder, heated at 1083 K and 1133 K, then quenched in water.

● 2212, △ 2201, ▲ Ca_2PbO_4 , ◇ CuO , ◆ SrCO_3 , □ CaO , ■ $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$.

4. 結 論

$\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を出発物質に用いた Bi 系酸化物超伝導体の作製に関する研究を通じ、以下の結論を得た。

(1) $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を出発物質に用いる方法によって作製した試料の 2223相体積分率は、クエン酸塩法の結果とよく一致した。

(2) 本研究で用いた方法においても、中間粉碎・混合・成形を行うことにより、2223相の生成が促進されることを確認した。

(3) 本研究で用いた方法においても、超伝導特性は焼成の冷却速度を遅くすることによって、長時間焼成することなく改善できることを確認した。

(4) $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を含む混合粉の昇温過程で起こる部分熔融の開始温度は、クエン酸塩法の場合とほぼ同じであることが分かった。

(5) 本方法の昇温過程における部分熔融は、 $\text{Bi}(\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{O}_z$ を消費する共存相間の反応によって起こっていることが示唆された。

謝 辞 本研究を推進するに当たり、日本原子力研究所の濱口由和博士には多大なる御指導・御助言を頂いた。また、北海道立工業技術センターの牧野 功部長、加賀 寿科長には様々な形でご援助頂いた。ここに、心から感謝の意を表す。本研究の一部は北海道テクノネットワーク共同研究開発事業の一環として行われた。

文 献

- 1) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L2080-81 (1987).
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209-10 (1988).
- 3) K. Fukushima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L2195-98 (1990).
- 4) Q. Feng, H. Zhang, S. Feng, X. Zhu, K. Wu, Z. Liu and L. Xue, *Solid State Commun.*, **78**, 609-13 (1991).
- 5) G. K. Padam, R. B. Tripathi, M. Sharam, D. K. Suri, S. U. M. Rao, K. C. Nagpal and B. K. Das, *Solid State Commun.*, **80**, 271-75 (1991).
- 6) S. Hontsu, O. Nishibuchi, T. Horiuchi, K. Ogura, J. Ishii, T. Kawai and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 47-48 (1992).
- 7) R. Liang, H. Ishii, H. Kawaji, M. Itoh and T. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1412-14 (1990).
- 8) 下野 功, 永田正一, 小西 哉, 濱口由和, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1044-50 (1993).
- 9) 下野 功, 永田正一, 小西 哉, 濱口由和, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1346-50 (1993).
- 10) S. Koyama, U. Endo and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L1476-79 (1988).
- 11) R. Guillermo, P. Conflant, J. Boivin and D. Thomas, *Rev. Chim. Miner.*, **15**, 153-59 (1978).
- 12) P. Conflant, J. Boivin and G. Tridot, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **279**, 457-60 (1974).
- 13) P. Conflant, J. Boivin and D. Thomas, *J. Solid State Chem.*, **18**, 133-40 (1976).
- 14) 高木義人, 谷口友彦, 堀 幸一, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 373-76 (1993).
- 15) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L2055-58 (1988).