Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物超電導体への Pb 酸化物添加効果

今尾 浩也, 岸 田 悟*, 徳高 平蔵*

松江工業高等専門学校 松江市西生馬町 14-4

* 鳥取大学工学部 鳥取市湖山南 4-101

(1996 年 8 月 12 日受理)

Doping of Pb-Oxides into Bi-Based Superconductors

Hiroya IMAO, Satoru KISHIDA* and Heizo TOKUTAKA*

Matsue National College of Technology, 14-4 Nishiikuma, Matsue 690

* Faculty of Engineering, Tottori University, 4-101 Koyamaminami, Tottori 680

(Received August 12, 1996)

Synopsis:

We prepared a Bi-based superconductor using a variety of Pb-oxides and found that the samples prepared at temperatures above 830°C using Pb-oxides contained the 2223-phase; especially, the samples prepared at temperatures above 855°C using Pb_2O_3 showed a zero-resistance temperature above 90 K. The XRD results showed that the volume fraction of the 2223-phase superconductor was increased by doping with Pb_2O_3 . The chemical bonding nature of the samples which prepared using Pb_2O_3 was different from those of the samples prepared using other Pb-oxides. The results may indicate that Pb_2O_3 has a peculiar effect on the formation of a 2223-phase.

Keywords: Bi-based superconductor, Pb-oxide doping, 2223-phase, XRD, XPS measurements

1. はじめに

Bi 系酸化物超電導体は一般的に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+4+\delta}$ の組成を持ち, m の値により超電導転移温度が変化することが知られている¹⁻⁴⁾。中でも $m=3$ すなわち Bi: Sr: Ca: Cu=2: 2: 2: 3 の組成のものは, この化合物の系列の中では, 現在のところ最も高い 110 K 程度で超電導性を示す。しかし, 2223 相単相の試料を作製するには酸素が少ない雰囲気中で長時間の熱処理が必要であり, 簡便で短時間に 2223 相への単相化ができないことが大きな欠点である。また, 2223 相の生成には Pb の添加が有効であるとの報告があるが⁵⁻⁷⁾, 添加に使われている Pb 酸化物としては PbO が用いられることが多い。これらの添加した Pb 自体が試料の超電導特性に及ぼす影響については既に報告されている^{8,9)}。

しかし, Pb 酸化物には PbO の他に PbO_2 や Pb_2O_3 など Pb の価数や酸素とのモル比の異なるものが存在

しており, これらの Pb 酸化物の種類が試料の超電導性に及ぼす影響についての報告はまだ行われていない。これらの Pb 酸化物が固相反応により超電導化合物を形成する際に, この酸素のモル比の違いは異なる化合物相を形成する可能性が考えられる。また, 酸化物超電導体において, 酸素量の変化が試料の超電導性に大きな影響を及ぼすことがよく知られている。従って, 酸素のモル比の異なる Pb 酸化物を初期粉末に用いて試料を作製し, 初期粉末の違いが試料の超電導特性に与える効果を調べることはきわめて興味深い。

このような観点から, 本論文では Pb 酸化物の種類に着目し, 異なる酸素のモル比を持つ Pb 酸化物を添加した Bi 系酸化物超電導体を作製した。この Pb 酸化物の違いが Bi 系酸化物超電導体の 2223 単相化に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 Pb 酸化物の添加

Pb 添加 Bi 系酸化物超電導セラミクスは通常の固相反応法により作製した。原料粉末には Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO および各種 Pb 酸化物を用いた。Pb 酸化物は PbO , PbO_2 および Pb_2O_3 の 3 種類について比較した。これらの Pb 酸化物は Pb と O の組成比が異なっていることから、 PbO , PbO_2 と Pb_2O_3 ではそれぞれ Pb の価数が 2 価、4 価と 3 価である。なお、不純物相などの生成を避けるため、作製に用いた原料粉末はいずれも 4N 程度の高純度のものを使用した。これらの原料粉末を混合して仮焼・再焼結により試料を作製した。

原料粉末の混合比は $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 1.6 : 0.4 : 2 : 2 : 3$ とした。この組成は低酸素雰囲気中で 2223 相を最も生成しやすいと言われている混合比である^{10,11)}。この組成でそれぞれの原料粉末を計量した後、乳鉢で粉碎・混合する。比較のため、Pb を添加しない試料も作製しており、Pb 無添加のものの混合比は、 $\text{Bi} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} = 2 : 2 : 2 : 3$ とした。従って、Pb 酸化物の種類の違いと Pb 無添加のものを加えて、4 種類の混合粉末が準備できる。

これらの混合粉末は大気中で 800℃、44 h の仮焼を行った。仮焼粉末は再び粉碎の上、 $1,500 \text{ kg/cm}^2$ でペレット状に成形した。成形後、大気中で箱形の電気炉を用いて焼結を行い、試料を作製した。ここで、焼結雰囲気を大気としたことで 2223 相の生成には厳しい条件となっている。この条件の中で、高品質な Bi 系酸化物超電導体を形成するのに最適な Pb 酸化物を調べた。焼結は 810℃～860℃の温度範囲の様々な温度で 24 h 行った。

2.2 試料の評価

作製した試料は 4 端子法により抵抗-温度 (R - T) 特性の測定を行って試料の超電導転移温度 (T_c) を求めた。また、試料の T_c および超電導転移開始温度 ($T_{c\text{on}}$) はノーマル抵抗のそれぞれ 10% および 90% の抵抗値を示したときの温度と定義した。また転移幅 ΔT_c は $T_{c\text{on}} - T_c$ と定義した。測定は極低温冷凍機を用いて常温から 30 K までの温度範囲で行った。

作製した試料は粉末 X 線回折測定を行い、試料の結晶構造を調べた。試料の回折ピークから試料中に含まれる超電導相の特定と回折強度の相対的な比率を求め、試料の結晶構造が Pb 酸化物の種類や添加量によ

ってどのように変化するかを調べた。

試料の結晶形態を調べるため、作製したセラミクスの破断面の SEM 観察を行った。また、試料の化学結合状態の分析のため、X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。試料は表面に酸素や水分の吸着による不純物層が形成されている可能性があるため、測定の直前に He ガス中で表面を研磨し、XPS 測定を行った¹²⁾。

3. Pb 酸化物の違いによる効果

3.1 超電導転移特性

$\text{Bi} : \text{Pb}$ の組成比を 1.6 : 0.4 として、種々の Pb 酸化物を添加して様々な温度で大気中で 24 h 焼結して作製した試料の R - T 特性を測定した。

Fig. 1 にそれぞれの Pb 添加物を添加して 855℃ で焼結した試料の R - T 特性の測定結果を示す。855℃は焼結温度としては溶融しない上限の温度に近い。この温度で焼結した試料では、添加した Pb 酸化物の違いが超電導特性に特に顕著に現れた。図に示されるように、(a) Pb 無添加の試料では 2212 相による 1 段階の遷移であった。従って、Pb 無添加の試料は他の温度で焼結した試料と同様に 2212 相単相で、2223 相は生成されていないものと思われる。(b) PbO および (c) PbO_2 を添加した試料においては $T_{c\text{on}}$ が 110 K 程度を示しており、試料中に 2223 相が含まれていることが分かる。しかし、この温度で速やかにゼロ抵抗まで抵抗値は低下せず、遷移のカーブが緩くなった後に 60 K 程度でゼロ抵抗に遷移する。このことから、この 2 種類の Pb 酸化物を添加した試料中の 2223 相の割合は 2212 相と比べてかなり小さいことが推測される。これらの試料に対し、(d) Pb_2O_3 を添加した試料では 97

Fig. 1 The R - T characteristics of samples sintered at 855℃ for 24 h in air. The samples were prepared using (a) Pb non-doping, (b) PbO , (c) PbO_2 and (d) Pb_2O_3 .

Table 1 Critical temperatures of samples prepared at temperatures from 810–860°C using three kinds of Pb-oxides.

Sintering temperature (°C)		Critical temperature (K)			
		Pb no addition	PbO	PbO ₂	Pb ₂ O ₃
810	$T_{c\ on}$	79	72	62	—
	T_c	49	65	45	—
830	$T_{c\ on}$	81	73	103	108
	T_c	55	63	58	69
850	$T_{c\ on}$	82	112	107	110
	T_c	57	65	63	65
855	$T_{c\ on}$	85	111	107	113
	T_c	60	61	60	97
860	$T_{c\ on}$	86	115	105	111
	T_c	74	67	60	92

K の T_c が得られている。この値は、同じ温度で熱処理した試料の中では最も高い値である。

焼結温度に対するそれぞれの Pb 酸化物を添加した試料の T_c および $T_{c\ on}$ の測定結果を Table 1 に示す。表の中で $T_{c\ on}$ が 100 K を越えているのは PbO で 850°C 以上、PbO₂ および Pb₂O₃ で 830°C 以上で焼結している試料である。従って、大気中で 24 h の焼結により 2223 相を生成するためには Pb 酸化物を添加すること、830°C ないし 850°C 以上の温度での熱処理が必要であることが明らかになった。また、 T_c の値が 90 K を越えているのは Pb₂O₃ を添加して 855°C 以上の温度で焼結した試料のみである。このことから、Pb 酸化物の中でも Pb₂O₃ が 2223 相を生成する上で最も有効であることが示唆される。

3.2 試料の分析

添加した Pb 酸化物の違いによってこのように生成される超電導体に変化する原因を明らかにするため、結晶構造、形態や化学結合状態などについて分析を行った。なお、分析は超電導特性の違いが最も顕著に観測された Pb 無添加およびそれぞれの Pb 酸化物を添加して 855°C で焼結した試料について行った。

Fig. 2 にそれぞれの Pb 酸化物を添加して 855°C で焼結して作製した試料の破断面の SEM 観察写真を示す。いずれの試料においても特徴的な Bi 系超電導体の板状の結晶粒が観測された。これらの SEM 写真から結晶を比較すると、結晶の形態や粒径に Pb 酸化物の違いによる変化は特に観測されない。このことから、少なくとも Pb 酸化物の添加が結晶粒の大きさと

形状を変化させることは無いことが明らかになった。

Fig. 3 にそれぞれの Pb 酸化物を添加して 855°C で焼結することで作製した試料の X 線回折 (XRD) パターンの測定結果を示す。図中の○が 2223 相、●が 2212 相のピーク位置を示す。これらの XRD パターンを比較すると、いずれの試料においても 2212 相のピークが大きい。特に (a) Pb 無添加の試料においては 2212 相のピークのみが観測され、2223 相が存在していないことが分かる。この結果は R - T 特性の測定において

(a) Pb no addition

(b) PbO

(c) PbO₂

(d) Pb₂O₃

Fig. 2 The SEM images of the cross sections of samples, sintered at 855°C for 24 h in air.

Fig. 3 The XRD patterns of samples sintered at 855°C for 24 h in air. The open and filled circles show the XRD diffraction peaks from 2223-phase and 2212-phase Bi-based superconductors, respectively.

100 K 程度の温度で超電導の兆候が全く観測されていないことと一致する。これに対し、Pb 酸化物を添加した試料ではあまり大きくはないが、2223 相のピークが観測されている。(b) PbO および (c) PbO₂ を添加して作製した試料の XRD パターンでは 2212 相のピークが支配的であり、2223 相のピークは微弱である。このことからこれらの試料中の 2223 相の割合は少量であり、 $R-T$ 特性の測定において 2223 相による電流路が形成できなかったことが原因で 2223 相によるゼロ抵抗への転移が観測されなかったものと思われる。この 2 つに比べて (d) Pb₂O₃ を添加した試料の XRD パターンでは依然として 2212 相が支配的ではあるが、ほかの試料と比べると 2223 相のピークがいくらか明確に観測されている。これは、他の試料と比較してセラミクス中に含まれている 2223 相の割合が多いことを示している。

Fig. 4~Fig. 6 に 855°C で焼結してそれぞれの Pb 酸化物を添加して作製した試料の Bi-4f, Sr-3d, Pb-4f および O-1s からの XPS スペクトルを示す。Cu および Ca からのスペクトルについては信号が小さくてノイズとの区別が付きにくかったため、ここには載せて

Fig. 4 The XPS spectra of Bi-4f core levels from samples sintered at 855°C. The surfaces of the samples were polished in He-gas atmosphere.

Fig. 5 The XPS spectra of Sr-3d and Pb-4f core levels from samples sintered at 855°C. The surfaces of the samples were polished in an atmosphere of He-gas.

Fig. 6 The XPS spectra of O-1s core levels from samples sintered at 855°C. The surfaces of the samples were polished in a He-gas atmosphere.

いない。これら XPS スペクトルのメインピークのピーク位置と Bi-4f 7/2, Sr-3d 5/2 および O-1s のメインピークの半値幅を Table 2 および Table 3 に示す。

Table 2 XPS main peak energy of samples sintered at 855℃ for 24 h in air.

Surfaces	Bi-4f 7/2	Sr-3d 5/2	Ca-2p 3/2	Cu-2p 1/2	O-1s
(a) Pb no addition	158.05 eV	133.10 eV	344.90 eV	953.80 eV	531.45 eV
(b) PbO	158.10 eV	133.20 eV	344.60 eV	952.90 eV	530.80 eV
(c) PbO ₂	158.00 eV	133.00 eV	344.70 eV	952.80 eV	531.20 eV
(d) Pb ₂ O ₃	158.05 eV	133.05 eV	345.30 eV	953.80 eV	529.90 eV

Table 3 Half-width of XPS main peak energy of samples sintered at 855℃ for 24 h in air.

Surfaces	Bi-4f 7/2	Sr-3d 5/2	O-1s
(a) Pb no addition	1.72 eV	3.65 eV	6.05 eV
(b) PbO	1.72 eV	3.70 eV	5.25 eV
(c) PbO ₂	1.66 eV	3.60 eV	5.35 eV
(d) Pb ₂ O ₃	1.93 eV	3.85 eV	4.75 eV

Fig. 4 に示す Bi-4f の 7/2 および 5/2 からの XPS スペクトルのピーク位置はいずれの試料においてもほとんど変化していない。しかし、そのメインピークの半値幅を比べると、明らかに (a) Pb 無添加, (b) PbO, (c) PbO₂ と比べて (d) Pb₂O₃ が大きくなっている。このことから添加する Pb 酸化物の有無および種類により, Bi-4f の化学結合状態が変化していることを示している。

Fig. 5 の Sr-3d 5/2 および 3/2 と Pb-4f 7/2 と 5/2 の XPS のスペクトルは添加する Pb 酸化物の種類によってかなりの違いが生じた。(a) Pb 無添加の試料の XPS スペクトルは Pb のピークが生じておらず, Sr のピークについても 5/2 と 3/2 のピーク高さの比が幾分 3/2 の方が高くなっている。(b) PbO および (c) PbO₂ の XPS スペクトルも Sr-3d に関してはピーク位置およびピーク高さの比について (a) Pb 無添加のそれとほぼ同じであった。これらと比較して (d) Pb₂O₃ を添加した試料の XPS スペクトルはかなり異なる傾向を示している。ピークの位置についてはほとんど変化していないが, 5/2 のピーク高さに対する 3/2 のピークの高さの比がかなり高くなっている。また, 134 eV 付近に若干高くなっている部分があり, ここに第 3 のピークが含まれている可能性がある。この違いが Pb₂O₃ を添加した試料のメインピークの半値幅の増大に結びついている。これも, Bi-4f の測定結果と同様に Pb₂O₃ の添加により Sr-3d の化学結合状態が変化したことを示している。

Fig. 6 の O-1s の XPS スペクトルについても Pb 酸

化物の添加により変化が観測された。O-1s のスペクトルについては Bi 系超電導体では 529 eV 付近と 532 eV 付近の 2 つのピークが観測される。それぞれの Pb 酸化物を添加して作製した試料においても 2 つのピークが観測されている。(a) Pb 無添加の試料では 2 つのピークの高さがほぼ同じで, 半値幅もやや大きめになった。一方, (b) PbO および (c) PbO₂ を添加した試料では高エネルギー側のピークの方がやや高めに出ており, 半値幅もやや小さくなった。この 2 つの試料のピークはほぼ同じものであると言える。これらに対し, (d) Pb₂O₃ を添加した試料では全体にピークが高エネルギー側にシフトしており, また, 2 つのピーク高さの比も (b) PbO および (c) PbO₂ と逆転している。半値幅も 4 つの試料の中では最も小さい値となっている。O の化学結合状態については関係する要素が多いため, 単純な比較は難しいが, これらの結果から, 少なくとも Pb 酸化物の試料によって化学結合状態が変化し, 更に Pb 酸化物の中でも Pb₂O₃ の添加において違いが生じることが明らかになった。

3.3 Pb の価数の影響

Bi 系酸化物超電導体の作製にあたって添加する Pb 酸化物の種類によって 2223 相の生成される割合がかなり変化し, また化学結合状態も変化していることが明らかになった。このような化合物の違いが生じる原因について検討する。

Fig. 7 に添加した Pb 酸化物の種類と, T_c および T_{con} の関係を示す。この図では Pb 酸化物を Pb の価数の順番に並べ, また, 焼結温度が 850℃ 以上の試料

Fig.7 The Critical temperatures of the samples as a function of the oxidation number of the Pb-oxides.

について記している。850℃以上の温度で焼結したPb酸化物を添加した試料ではいずれも100 Kを越える T_{con} が得られた。従ってこれらの試料中にはいずれも2223相が生成されている。一方、 Pb_2O_3 を添加して855℃以上で焼結した試料においてのみ100 K近い T_c が得られている。このことは、Pbの価数が3価である Pb_2O_3 が最も2223相を生成しやすいことを示している。

Pb添加Bi系酸化物超電導体においてはPbはBiサイトに置換するように計算して添加される。ここで、Biは初期粉末としては Bi_2O_3 の形で供給されている。このときのBiの価数はOとの組成比から3価であると考えられる。価数が変化するとイオン半径の変化が生じてくる。原子のイオン半径は価数によって大きく変わり、Biの場合、 Bi^{3+} で0.096 nm, Bi^{5+} で0.074 nmと価数の増加に従ってイオン半径が減少する。

XPS測定結果よりPb酸化物の種類によって構成元素の化学結合状態に違いが生じていることからみても、この価数の違いが化合物の反応の過程に影響を及ぼしていることは充分に考えられる。

一方、添加したPbについては酸素との比率によって様々な価数の違いが生じている。ここで、それぞれのPb酸化物のPbの価数は、 PbO が2価、 PbO_2 が4価そして Pb_2O_3 が3価となる。Pbについても価数の違いによるイオン半径の変化が生じており、これは、 Pb^{2+} で0.124 nm, Pb^{4+} で0.084 nmである。 Pb^{3+} についてはこの中間くらいの値である0.1 nm程度をとるものと考えられる。

BiとPbのイオン半径を比較すると、 Bi_2O_3 の3価のBiのイオン半径と Pb_2O_3 の3価のPbのイオン半径がかなり近似した値となっている。このような価数の近い化合物を反応に利用すれば、Biの位置に効率よくPbを置換させることが可能となり、目的の結晶構造を持った化合物を形成しやすくなるものと考えられる。

また、Pb酸化物の酸素量の比を比較すると、 Bi_2O_3 の酸素比と Pb_2O_3 の酸素比が同じとなっている。一般的に酸化物超電導体は含まれる酸素量の違いが超電導特性に大きな影響を与えることが知られている。Bi系2223相の化学式は $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ で表される。ここで、 y の値は10からいくらか減った値が最適値である。

ここで、初期粉末に Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$, CuO および各種Pb酸化物を用いてBi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.6:0.4:2:2:3としたときの酸素量を計算する。 $SrCO_3$ および $CaCO_3$ については加熱により CO_2 が抜けてそれぞれSrOおよびCaOとなるものとして計算する。すると、 PbO を添加した場合Oの組成比は9.8となり、 PbO_2 を添加したものではOの組成比が10.2となる。これらに対し、 Pb_2O_3 を添加した場合は Bi_2O_3 と組成比が同じであるため、酸素量もおなじ10となる。このように初期粉末に含まれている酸素の組成比が、生成された化合物の化学結合状態に変化を与え、2223相の結晶の形成に影響を及ぼしたことがPb酸化物の違いが試料の超電導特性に影響を与えた原因として考えられる。

4. ま と め

Bi系酸化物超電導セラミックスの高品質化のため、2223相への単相化の手段としてPb酸化物を添加して試料を作製した。添加するPb酸化物にはPbとOの組成比の違いによって何種類かの化合物が存在する。これらPb酸化物の違いがセラミックスの超電導特性に与える影響について検討した。

Pbの添加量が0.4程度のものが最も良好な超電導転移特性を示すことから、Pb酸化物の添加量を0.4に固定して、 Pb_2O_3 の他に PbO および PbO_2 を添加して様々な温度で焼結した試料を作製し、Pb酸化物の種類と焼結温度が作製した試料の超電導特性に及ぼす影響を調べた。

いずれのPb酸化物を添加した試料でも、ある程度以上の温度で焼結することにより試料中に2223相が

生成された。このことから、Pb 酸化物の添加が 2223 相の生成の上で効果があることが確認された。Pb 酸化物の中でも Pb_2O_3 を添加して 855℃ 以上で焼結した試料において 100 K 程度でのゼロ抵抗が得られた。これらの試料を XRD によって分析したところ、試料中に含まれている 2223 相の回折ピークが Pb_2O_3 を添加した試料において最も顕著に観測された。また、XPS 測定により、それぞれの Pb 酸化物の添加により生成された化合物の化学結合状態の変化が認められた。このことは、添加される Pb 酸化物の価数の違いと関係が深いように思われる。以上のことから、2223 相の形成において、Pb 酸化物の中でも Pb_2O_3 の添加は他の Pb 酸化物とは異なる特有の効果を持つことが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) M. A. Subramanian, C. C. Torad, J. C. Calabrese, J. Golpalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdury and A. W. Sleight: *Science* **239** (1988) 1015
- 2) J. M. Trascon, 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) T. Kajitani, K. Kusaka, M. Kikuchi, N. Kobayashi, Y. Shono, T. B. Williams and M. Hirabayashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L587
- 4) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L556
- 5) M. Takano, J. Takeda, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Mimura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1041
- 6) M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama and Y. Oguri: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1225
- 7) A. Oota, Y. Sasaki and A. Kirihigashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1445
- 8) A. Oota, A. Kirihigashi, Y. Sasaki and K. Ohba: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L2289
- 9) M. Zahrescu, L. Marta, M. Popa and D. Crisan: *Superconductivity and Superconducting Materials Technologies*, Techna Srl, Faenza, Italy (1995) 409
- 10) 川合知二: パリティ別冊シリーズ No. 6 高温超伝導 (2), 福山秀敏編, 丸善, 東京 (1989) 107
- 11) S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, H. Fujimoto, K. Nishimori, N. Ishihara, Y. Watanabe and W. Futo: *J. Crystal Growth* **99** (1990) 937
- 12) 三谷康夫, 岸田 悟, 片山 誠, 徳高平蔵, 西守克己, 石原永伯, 油本隆司: *真空* **36** (1993) 158