研 究

Bi-Sr-Cu系酸化物をベースとした超伝導体

青山学院大理工学部 内田孝幸, 伊藤昌博, 瀧川貴博, 五味圭三, 永田勇二郎

Takayuki Uchida, Masahiro Itoh, Takahiro Takigawa, Keizo Gomi and Yujiro Nagata: Oxide Superconductor Based on Bi-Sr-Cu-O System.

Optimum composition was determined precisely on new oxide superconductor Bi-Sr-Cu-O system and substitution effects on Bi-Sr-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O system were studied by electric and magnetic measurements. Maximum T_c (onset 10K) was observed at the composition ratio of Bi:Sr:Cu=1:1:1 (designated as BiSrCuO_y) in the Bi₂O₃-SrCO₃-CuO ternary system. Transition temperatures were increased with the substitution of light rare earth elements or Ca for Bi or Sr but were decreased with any other substitution. In the case of Bi-Sr-Ca-Cu-O system substitution with Pb, La, Nd, Yb or Lu for Bi or Sr are considered to be valuable for improvement of T_c and for obtaining single phase superconductor.

(Received June 6, 1988)

1. はじめに

最近、Bi-Sr-Ca-Cu-O系とTl-Ba-Ca-Cu-O系でYBa₂Cu₃O_{7-y}を超える120K付近に転移温度 T_c を持つ超伝導体が発見された¹⁾。これらはほぼ同一の結晶構造を持ち、第一世代の高温超伝導体(La_{1-x}M_x)₂CuO₄ (M=Ba, Sr)およびYBa₂Cu₃O_{7-y}と同様に、Cuと周囲に配位する酸素により構成されるCuO₂層を有することが明らかにされている。ところで、この中で特に Bi-Sr-Ca-Cu-O系には30Kから110Kの温度範囲に T_c をもつ三種の超伝導相が存在し、先に秋光らが見出した8K付近に T_c を持つBi-Sr-Cu-O系²⁾と結晶学的にも類似した構造を持つことが予想され、深い係わりがあると思われる。したがって、これらのBi系は、構造の変化と転移温度との相関を調べるには格好の物質である。本研究ではまず基となっているBi-Sr-Cu-O系の最適組成の決定とBi-Sr-Cu-O系および Bi-Sr-Ca-Cu-O系の超伝導特性に及ぼす種々の元素の置換効果を調べる事を目的とした。

2. 実験

試料は高純度の Bi₂O₃、SrCO₃、CaCO₃、CuO 等の原料粉末を用い、通常のセラミックス法により大気中で作製した。一般に、Bi系酸化物は組成により融点異なる事が知られている。したがって、仮焼は組成により750℃から800℃の温度範囲で8時間、焼結は800℃から880℃の範囲で、融点より20℃程低い温度に設定し、30時間かけて行

Fig.1 Phase diagram of Bi₂O₃-SrCO₃-CuO ternary system. ● and ▲ show superconducting compositions and × shows semiconductive compositions.

なった。得られた試料についてX線回折により結晶構造を調べ、300Kから4.2Kまでの電気抵抗を四端子法で、磁化率を交流法で測定した。置換元素の選択はイオン半径を基にした。以下に用いられる組成は、全て試料作製時の組成であり、分析値ではないことを断っておく。

3. 結果および考察

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrCO}_3\text{-CuO}$ の三元系では、Fig.1に示すように $\text{Bi}:\text{Sr}=1:1$ の組成比の点線に沿った極く狭い領域で金属的な導電性を有する相が現れ、低温で超伝導を示す。この領域の外側は半導体相である。転移温度は、 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Cu}=1:1:1$ の組成で最高値を示し、ONSET 8 K、OFFSET 5 Kであり転移幅も狭い。しかし、X線回折の結果は、単一の結晶構造として割り当てるのは難しく、完全には単相ではないことを示しており、僅かに第二の相が混ざっている。したがって、超伝導相の化学量論的な組成は BiSrCuO_y ではないと思われる。主相の結晶構造は、秋光らの解析によれば正方晶で、 $a=5.4\text{\AA}$ 、 $b=24.6\text{\AA}$ である³⁾。彼らの結晶構造モデルはTl系の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$ のそれに極めて近い。

また、この1:1:1の組成において、Biの一部を希土類元素あるいはPb、Sb、In、Sn等で置換すると、軽希土類の場合のみ転移温度が上昇し、他の場合には5%程度の置換で半導体的になり超伝導は壊される。軽希土類を置換した場合の一例として、Fig.2 (a)、(b)にBiをLaで置換した $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{SrCuO}_y$ 系の結果を示す。Laの置換量の増加とともに転移幅が増加するが、転移温度は上昇し、 $x=0.25$ の組成で最も高く、 T_c は21K(ONSET 27K、OFFSET 16K)を示した。30K付近に T_c をもつ $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ 相の生成が疑われるが、X線回折では K_2NiF_4 型の相の存在は認められない。更に置換量を増すと、他相の割合が増加して半導体的になり、超伝導を示さなくなる。同じ1:1:1の組成で、Srの一部をPb、Pd、Ba、Ca等で置換すると、Caを除いて5%程度の置換で半導体的になり、超伝導は壊れる方向に向かう。しかし、Caで置換した場合、Fig.3に示すように10%程度の置換で T_c は上昇し、30%程度ではBi-Sr-Ca-Cu-O系のそれと極めて類似した抵抗の温度依存性が見られ70K級の超伝導体になる。X線回折図にも同様の変化が現れる。これは、Bi-Sr-Cu-O系の一部がBi-Sr-Ca-Cu-O系の高温超伝導相の構造に簡単に移行するためと

Fig.2 Temperature dependence of normalized resistance (a) and composition dependence of T_c (b) of $(\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x)\text{SrCuO}_y$.

Fig.3 Temperature dependence of normalized resistance of $\text{Bi}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}_y$.

Fig.4 Temperature dependence of normalized resistance of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Lu}_x)\text{SrCaCu}_2\text{O}_y$.

考えられ、両者の結晶構造が基本的に似ている事が窺える。また、Srの割合を増してBi-Sr-Ca-Cu-O系の高温超伝導相の組成比 $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}=1:2:1$ とすると、金属的な導電性はなくなり、超伝導は示さない。

Bi-Sr-Ca-Cu-O系では組成比を $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1:1:1:2$ として880℃で長時間焼成すると、110Kと70K付近に T_{conset} をもつ超伝導体となる。そこで、この組成と条件を基にBi-Sr-Cu-O系と同様に種々の元素による置換を試みた。置換は(1)Biを希土類、Pb、Sb、In、Snで、(2)Srを希土類、Ba、Pbで、(3)CaをPbで行ない、置換は30%までとした。

(1)の場合、Sb、In、Snを置換するとBi-Sr-Cu-O系と同様に超伝導は簡単に壊れる。軽希土類を置換した場合には10%の置換で110K付近の超伝導相は消えるが、70Kと30K付近の超伝導相が現れ、30%では半導体となり超伝導は示さない。特に注目すべき事はYb、Luなどの重希土類を置換した場合に、Fig.4に示すように、無置換の場合よりも70K相の T_{conset} が高温側に10K程シフトすることである。これは、Bi-Sr-Cu-O系におけるLa置換の場合と良く似ている。重希土類は70K相の T_c を上げる効果があると思われる。Pb置換では、30%まで置換しても110K付近の相が明確に見られ、無置換と殆ど変わらない。また

Fig.5 Temperature dependence of normalized resistance of $\text{Bi}(\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

焼結時間を十分長くすると結晶性が良くなり、110K相の割合が増加する。仮にPbがBiと置換したとすれば、価数の違いから超伝導に影響を与えないことは考えられず、イオン半径の差も大きいことから全く置換していないと思われる。おそらく、粒界に析出して融点を下げ、焼結を促進させ、結晶性を良くする効果があるのだろう。事実、温度を上げるとPbOが析出することがあり、また1:1:1:2の組成に添加剤として微量のPbOを加えて焼結すると結晶性が向上した。

(2)の場合、La、Nd等の一部の軽希土類以外では5%置換でも超伝導は壊れる方向に向かう。Laの場合、10%の置換ではBiをLuで置換したときと同様に110K付近の超伝導は消えるが、無置換の場合よりも70K付近の T_{conset} が高温側に若干シフトする。しかし、低温側に尾を引いて、 T_{offset} は低下する。更に、置換量を増加すると半導体的になり、超伝導は壊れる。Ndを置換した場合、Fig.5に示すように30%で30K級の超伝導体となる。Bi-Sr-Cu系の結晶構造になっている可能性があるが、まだ検討中であり、明確ではない。

(3)のCaをPbで置換した場合は最も特徴的である。Fig.6に示されるように、置換量が20%位までは110Kの相が見られるが、30%では70K付近でシャープな単一の転移を示す。PbはCaよりイオン半径が大きい70K相に置換して相を安定化させる効果があると思われる。X線回折には大きな変化は出ない。基本的にはBi-Sr-Ca-Cuの70K相の結晶構造と変わらないと思われるが、詳細は現在検討中である。

以上の結果をまとめると、Bi-Sr-Cu系は置換が極めて難しい結晶である。僅か軽希土類のみ置換が可能で、転移温度が上昇する。また、Bi-Sr-Ca-Cu系では適当な元素を選択することによりBi、Sr、Caそれぞれのサイトが置換可能であり、Bi-Sr-Cu系よりも自由度があると思われる。置換を行なった上で更に焼成条件を調整することにより各超伝導相を分離できるかも知れない。また、PbOなどの適当な添加剤を加えることにより焼結が促進され結晶性が向上する可能性がある。

Fig.6 Temperature dependence of normalized resistance of $\text{BiSr}(\text{Ca}_{1-x}\text{Pb})_2\text{Cu}_2\text{O}_y$.

【参考文献】

- 1) M.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: Jpn.J.Appl.Phys.27(1988)L209.
Z.Z.Sheng and A.M.Hermann: Nature 332(1988)138.
- 2) J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sawa and H.Fujiki: Jpn.J.Appl.Phys.26(1987) L2080.
- 3) 秋光 純: バリティ 3, No.5(1988)32.