研 究

Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O 系における高 Tc 相の 生成に及ぼす Ba 添加の影響

(岡山大工) 高田 潤, 北口 仁, 小田 喜一
尾坂 明義, 三浦 嘉也
(京大化研) 池田 靖訓, 高野 幹夫
(京大教養) 岡 与志男, 山本 直一
(京大工) 富井 洋一
(三重大工) 武田 保雄

Jun Takada, Hitoshi Kitaguchi, Kiichi Oda, Akiyoshi Osaka, Yoshinari Miura, Yasunori Ikeda, Mikio Takano, Yoshio Oka, Naoichi Yamamoto, Yoichi Tomii and Yasuo Takeda : Effect of Ba Addition on the Formation of the High-Tc Phase in the Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O System.

The effect of Ba addition on the formation and the critical temperature Tc of the high-Tc superconductor in the Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O system was studied. A series of samples $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Ba}_{\alpha}\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_x$ were prepared by the conventional ceramic method. High-Tc phase ($c \approx 37\text{\AA}$) was formed without coexistence of low-Tc phase ($c \approx 30\text{\AA}$) and $24\text{\AA}$ phase in the sample of $\alpha \leq 0.5$ by the heat treatment at 845°C for 45-140h even though $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ and $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ were a little remained. The electrical resistance of the sample with a composition of $\alpha = 0.1$ heated at 845°C for 140h dropped to zero at 105K and diamagnetic response was also observed. It was found that the addition of a small amount of Ba promoted the formation of high-Tc phase but Ba^{2+} ion was hardly substituted in the high-Tc phase.

(Received December 2, 1988)

I. 緒言

Bi 系高温超電導酸化物としては、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 、および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の 3 種類の相が知られている。各々の相の c 軸の長さは 24.6 、 30.64 、 $37.09\text{\AA}$ であると報告されている。¹⁻⁵⁾ 以後これらを $24\text{\AA}$ 相、 $30\text{\AA}$ 相、 $37\text{\AA}$ 相と呼ぶこととする。この中で臨界温度 Tc が約 105K を示す $37\text{\AA}$ 相は、その生成温度領域が非常にせまいために焼成温度に敏感で、単相化が極めて困難であった。我々は Bi の一部を Pb で置換することより、 $37\text{\AA}$ 相を 90% 以上含む試料が合成できることを報告した。^{6,7)} 更に最近、組成と熱処理を検討した結果、 $37\text{\AA}$ 相の単相化にほぼ成功した。^{5,8)} この Pb 置換した Bi 系酸化物の Tc は 107K ⁶⁾ で、Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物での 105K ¹⁾ とほぼ等しく、Pb 置換による臨界温度の上

昇は認められなかった。その後Pb置換は、焼成時の部分溶融を促進させ、37Å相の生成温度域を拡大する役割があることが明かとなった。^{8,9)}。このようにBi系酸化物の合成においてはPb置換は極めて大きな効果を示したことから、他の元素による置換又は添加効果も期待されているが、現在までのこの種の報告は少ない。¹⁰⁾

本研究は、Srの一部又は全部をBaで置換した組成の試料について、37Å相の生成及び臨界温度に及ぼすBa置換又は添加効果を明らかにすることを目的とした。生成に関しては主としてX線回折と組織観察により、また臨界温度は電気抵抗及び帯磁率測定により検討した。本研究では、前報^{6,7)}でPb置換効果が認められた試料組成の1つである $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{SrCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ を基本組成として、Srの一部又は全部をBaで置換した $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}(\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Ba}\alpha)\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_x$ ($\alpha=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$) を試料組成に選んだ。本研究ではこの仕込組成を基準とした表記を用いる。従って、 $\alpha=1.0$ の場合 $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{BaCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ である。

II. 実験方法

出発原料として Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CuO 及び BaCO_3 を用い、これらを所定の組成比に秤量、混合した。これを 600 kg/cm^2 で加圧成形し直径20mm、厚さ約1mmのペレット試料とした後、空气中で 800°C 、12時間仮焼を行った。その後本焼成を 845°C で45–144時間行った。

X線回折実験は、加速電圧30kV、電流15mAの下で $\text{CuK}\alpha$ を用いて行なった。また電気抵抗測定は、通常の直流4端子法を用いて電流5mAの条件下で行った。交流帯磁率はHartshornブリッジ法にて測定した。一部の試料については、EPMA (Hitachi X-650) により試料表面並びに破面の組織観察及びEDXによる組成分析を行った。

III. 実験結果及び考察

仮焼 (800°C –12時間) した $\alpha=0.1$ と $\alpha=1.0$ の組成の試料についてXRDの結果をFig.1に示す。Fig.1 (a) の $\alpha=0.1$ の試料では、30Å相、 Ca_2PbO_4 、 CuO 、 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ (以後BPBと称す)、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 、 Ca_2CuO_3 が生成している。ここで、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ は $(\text{Sr}_{1-\gamma}\text{Ca}\gamma)_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ と表わされる固溶体で、 $\gamma=0\sim0.5$ であることが報告されている。¹¹⁾ 本試料中に生成するこの種の酸化物は $\gamma=0.5$ つまり $\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_5\text{O}_x$ である。30Å相単相の粉末XRDのピーク強度は高い順に(115) ($2\theta=27.5^\circ$)、(117) ($2\theta=31.0^\circ$)、(020) ($2\theta=33.1^\circ$)であるのに対し、この試料では逆の順序で現れるので、 $2\theta=33.1^\circ$ 、 31.0° に回折ピークを示す上記の酸化物以外の物質が存在している可能性もあるが、現在のところ詳細は不明である。いずれにしても、仮焼後の試料中に

Fig.1 XRD patterns for the sample $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Ba}_\alpha\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_x$ heated at 800°C for 12h: $\alpha =$ (a) 0.1 and (b) 1.0; (●) 30Å phase, (■) Ca_2PbO_4 , (▲) $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, (Δ) CuO , (▽) $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ and (□) Ca_2CuO_3 .

は、超電導相として $24\text{ \AA}$ 相、 $37\text{ \AA}$ 相は存在せず、 $30\text{ \AA}$ 相のみが生成することが判明した。同様の結果が $\alpha = 0.3$ と 0.5 の試料についても得られた。 $\alpha = 1.0$ の試料 (Fig. 1 (b)) では、BPB、 Ca_2PbO_4 、 CuO が生成しているが、超電導相 $24\text{ \AA}$ 相、 $30\text{ \AA}$ 相、 $37\text{ \AA}$ 相の存在は殆ど認められなかった。 $\alpha = 0.1 \sim 1.0$ の全試料について Ba 量の影響を見ると、Ba 量の増加にともない、BPB が増加するのに対し、 $30\text{ \AA}$ 相は減少する。 $\alpha = 1.0$ では $30\text{ \AA}$ 相は生成していない。また、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ の生成は $\alpha = 0.1$ 、 0.3 では認められたが、 $\alpha = 0.5$ 、 1.0 では認められないことも判った。

Fig. 2 に 845°C で 45 h 焼成した $\alpha = 0.1$ 、 0.5 、 1.0 の 3 種類の試料の XRD の結果を示す。Fig. 2 (c) に示すように、 $\alpha = 1.0$ つまり $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{BaCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ 試料では基本的には仮焼粉 ($800^\circ\text{C} - 12\text{ h}$ 、Fig. 1 (b) 参照) の結果と同様であった。即ち、多量の BPB、 Ca_2PbO_4 、 CuO 等が存在するが、超電導相の生成は認められない。更に 140 時間焼成しても同様の結果を示した。 $\alpha = 0.1$ の組成の試料では、 $37\text{ \AA}$ 相が生成し、 $30\text{ \AA}$ 相、 Ca_2PbO_4 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ が共存している (Fig. 2 (a))。しかし仮焼粉の結果 (Fig. 1 (a)) と比較すると、 CuO が消失し、 Ca_2PbO_4 のピーク強度も減少している。 $\alpha = 0.5$ の試料では、Fig. 2 (b) に示すごとく、超電導相としては $37\text{ \AA}$ 相の存在しか認められなかった。 $\alpha = 0.5$ の試料についても同様の結果が得られた。この様に、 $\alpha = 0.3$ と 0.5 のいずれの試料においても、 45 時間という短時間で Ca_2PbO_4 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 等が共存しているものの超電導相としては $24\text{ \AA}$ 相と $30\text{ \AA}$ 相は存在せず、 $37\text{ \AA}$ 相のみが生成していることは注目すべき結果である。これは、Ba 添加により部分熔融温度が低下するために、液相の存在下で Ca 等の拡散が容易となる結果 $37\text{ \AA}$ 相の生成が促進されたものと考えられる。

Fig.2 XRD patterns for the sample $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Ba}_{\alpha}\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_x$ heated at 845°C for 45 h : $\alpha =$ (a) 0.1 , (b) 0.3 and (c) 1.0 ; (○) $37\text{ \AA}$ phase, (●) $30\text{ \AA}$ phase, (■) Ca_2PbO_4 , (▲) $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, (△) CuO , (■) Ca_2CuO_3 and (▽) $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$.

Fig.3 XRD patterns for the sample $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1-\alpha}\text{Ba}_{\alpha}\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_x$ heated at 845°C for 140 h : $\alpha =$ (a) 0.1 and (b) 0.5 ; (○) $37\text{ \AA}$ phase, (●) $30\text{ \AA}$ phase, (■) Ca_2PbO_4 , (▲) $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$, (△) CuO , (■) Ca_2CuO_3 and (▽) $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$.

Fig. 3には845℃、140時間焼成した $\alpha=0.1$ と0.5の組成の試料のXRDパターンを示す。Fig. 3 (a)に示す $\alpha=0.1$ の試料においては、超電導相として少量の30Å相が残っているが、殆どが37Å相である。845℃、45h焼成後存在していた Ca_2PbO_4 、 CuO は消失したことが判る。これらの相以外にBPB、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ も存在している。Figs. 2、3の結果から、37Å相の生成には少なくとも30Å相、 Ca_2PbO_4 、 CuO などが深く関与していると判断される。しかし、多くの相が共存しているために反応過程は極めて複雑である。更に詳細な研究を現在進めている。Fig. 3 (b)に示すように、845℃、140時間焼成した $\alpha=0.5$ 組成の試料において、45時間焼成時に存在していた37Å相 (Fig. 2 (b)) は消失する。BPB、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ 、 CuO は45時間焼成時と同程度存在しているが、新たに $2\theta=29.0^\circ$

Fig.4 (a) Typical microstructure (SEM image) and (b) the EDX spectrum for the specimen surface of the same sample as in fig.3(a).

Fig.5 (a) Typical microstructure (SEM image), (b) and (c) the EDX spectra for the fracture surface of the same sample as in figs. 3(a) and 4. The arrow in (a) indicates the phase analysed as shown in (c).

29.8° 、 19.8° 、 16.8° 等に回折ピークを持つ未知相（2種以上の可能性もある）が現れる。この未知相は、 $37\text{ \AA}$ が分解溶解して現れる未知相¹²⁾とは異なる相である。Ikedaら⁵⁾は $37\text{ \AA}$ 相が 700°C 、48時間の熱処理により Ca_2PbO_4 などに分解することを報告している。しかし、本試料では長時間焼成により Ca_2PbO_4 の生成は認められないことから、この分解はIkedaらの示した分解過程とは異なると判断される。この分解過程については現在検討中である。

Fig. 4 (a) は 845°C 、140時間焼成した $\alpha=0.1$ の試料 (Fig. 3 (a)) の表面のSEM像とエネルギー分散分析 (EDX) 法による組成分析スペクトルである。既に報告されている $37\text{ \AA}$ 相⁵⁻⁷⁾と同様の薄片状の形態の物質が大きく成長しているが、これ以外に大小の粒状の物質も観察される。写真の全領域のEDXスペクトルをFig. 4 (b) に示す。Bi、Sr、Ca、Ba、Cuのスペクトルは明瞭に認められるが、Pbのスペクトルは微少で識別しにくい。これは、前報⁶⁾でも報告したように、長時間焼成でPbが蒸発し焼成体中には僅かに残存するためであると考えられる。Fig. 5はFig. 4と同一試料の破面でのSEM像とEDXスペクトルである。SEM像 (Fig. 5(a)) では、試料表面と異なり大小の粒状の物質は存在せず、薄片状物質のみが観察される。Fig. 5 (b) は、全領域のEDXのスペクトルである。Bi、Sr、Ca、Cuは存在するが、Baは殆ど認められない。また、Fig. 5中の矢印で示した場所でのEDXスペクトル (Fig. 5 (c)) は前報⁶⁾での $37\text{ \AA}$ 相と同様のスペクトルであることから、この薄片状の物質が $37\text{ \AA}$ 相と判断される。Figs. 4、5より、BPBとして存在するBaの大部分は試料表面に存在しており、焼結体試料内部では主として $37\text{ \AA}$ 相が存在していることが明かとなった。更に、少なくとも内部の $37\text{ \AA}$ 相にはBaが殆ど含まれていないことも判明した。本研究ではSrをBaで置換するこ

Fig. 6 Temperature dependence of the electrical resistance normalized at 200K for a sample $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{CaCu}_{1.6}\text{O}_x$ heated at 845°C for 94h.

Fig. 7 Temperature dependence of the real component of the ac susceptibility for the same sample as in fig. 3(a) (Sample A) and $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{SrCa}_{1.1}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$ heated at 850°C for 72h (Sample B).

とを意図したが、少なくともEDX分析の精度範囲では、37 Å相中にBaは置換してないと考えられる。

Fig. 6は、845℃で140時間焼成した $\alpha=0.1$ 組成の試料の電気抵抗の温度変化を示している。(Tc) onsetは約120 Kで、(Tc) endは105 Kである。Fig. 7には845℃で94時間焼成した $\alpha=0.1$ の試料(Sample A)の帯磁率の温度変化を示した。図中には比較のために37 Å相のほぼ単相のみからなる $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}\text{O}_x$ (仕込組成)を850℃で72時間焼成した試料(Sample B)の結果も同時に示した。両試料ともペレット状試料である。いずれの試料とも約112 Kで帯磁率の実部は小さく立ち上がり、その後約110 Kから急激に増加している。このような帯磁率の実部の2段階変化は、既に間崎ら¹³⁻¹⁵⁾によって詳細に報告されている。彼らの示した弱結合ループモデルによれば、高温側の立ち上がりはバルクの性質を持った超電導相粒子の析出によるものであり、低温側の変化はこれらの粒子の互いのジョセフソンの弱結合に起因するものと説明される。Fig. 7から、Baを加えた試料でもTcは変化しないことが判った。これは、Fig. 5(c)のEDX分析による本試料中の37 Å相にはBaは殆ど置換していない結果と符号する。

IV. 結言

仕込み組成 $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Ba}_{1-\alpha}\text{CaCu}_{1.8}\text{O}_x$ ($\alpha=0.1, 0.3, 0.5, 1.0$)の試料を845℃で空气中45-140時間焼成し、Pbを置換したBi系の37 Å相の生成及びTcに及ぼすBa添加の影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) $\alpha \leq 0.5$ のBa量の試料では、超電導相として24 Å相、30 Å相は認められず、37 Å相のみが生成する。但し、 $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_x$ などが共存する。
- (2) 845℃72時間又は140時間焼成した $\alpha=0.1$ 組成試料では電気抵抗測定で(Tc) end=105 Kを示した。帯磁率測定から、Baを添加してもTcは変化しないことが明かとなった。
- (3) 添加したBaは $\text{BaPb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O}_3$ を生成し、試料表面に存在する。EDX分析の結果、試料内部の37 Å相にはBaは存在しないと判断された。
- (4) 37 Å相は845℃での長時間焼成により分解する。
- (5) $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{BaCaCu}_{1.8}\text{O}_x$ 組成($\alpha=1.0$)の試料では、800℃、12時間仮焼後845℃、140時間焼成しても超電導相(24 Å相、30 Å相、37 Å相)は全く生成しない。

本研究を遂行するに当たり、有益な御助言を頂いた京都大学化学研究所 坂東 尚周 教授 ならびに防衛大学校数学物理 間崎 啓匡 教授に深く感謝致します。またEPMA観察に御協力頂いた京都大学工学部 畦崎 輝義氏、X線回折実験等に御協力頂いた中島 潤一郎、松岡 元、佐藤 幸治、河村 利夫の各氏に感謝致します。

参考文献

- (1) H.Maeda, T.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209.
- (2) J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sawa and H.Fujiki: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L2080.
- (3) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, A.Ono, F.Izumi, M.Onoda, Y.Matsui, K.Kosoda, S.Takekawa and K.Kato: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L365.

- (4) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, Y.Matsui, M.Onoda and K.Kato: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L557.
- (5) Y.Ikeda, M.Takano, Z.Hiroi, K.Oda, H.Kitaguchi, J.Takada, Y.Miura, Y.Takeda, O.Yamamoto and H.Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), (in press).
- (6) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and H.Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1041.
- (7) 小田 喜一、北口 仁、高田 潤、尾坂 明義、三浦 嘉也、池田 靖訓、高野 幹夫、坂東 尚周、山本 直一、岡 与志男、富井 洋一、畦崎 輝義、武田 保雄、間崎 啓匡: 粉体および粉末冶金、35 (1988)、424.
- (8) U.Endo, S.Koyama and T.Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1476.
- (9) T.Hatano, K.Aota, S.Ikeda, K.Nakamura and K.Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., (in press).
- (10) 川合 知二、田中 成幸、金井 真樹、河合 七雄、高木 定夫:
日本化学会第57秋季年会講演予稿集 I、(1988.10)、p.384.
- (11) 池田 靖訓、大植 康司、稲葉 和久、坂東 尚周、高野 幹夫: 粉体および粉末冶金、35 (1988)、405.
- (12) 岡 与志男、山本 直一、富井 洋一、北口 仁、小田 喜一、高田 潤、片元 勉、堀石 七生:
粉体および粉末冶金協会 昭和63年度秋季大会講演概要集、(1988.11)、p.45.
- (13) T.Ishida and H.Mazaki: J. Appl. Phys., 52(1981), L6798.
- (14) H.Mazaki, M.Takano, R.Kanno and Y.Takeda: Jpn. J. Appl. Phys., 26(1988), L780.
- (15) H.Mazaki, M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, Y.Tomii and T.Kubozoe: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1639.