研 究

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの作製と特性

大阪府立産業技術総合研究所 宮本 大樹, 宮本 敬
稲村 偉, 高橋 弓弦

Hiroki Miyamoto, Kei Miyamoto, Suguru Inamura and Yuzuru Takahashi: Preparation of Superconductive Ceramics of Bi-Sr-Ca-Cu-O System and Its Superconductivity.

High T_c phase with $c=3.7$ nm of Bi-Sr-Ca-Cu-O system was synthesized from a starting composition 2234 by repeating powdering and sintering alternately.

When the powdering-sintering cycles were repeated four times with total sintering time of 350 h, the amount of the high T_c phase in the specimen was larger than 95 % from XRD measurement. $T_{c, offset}$ of the specimen was 95 K. The high T_c phase formed at a temperature higher than the melt appearing temperature of the starting powder.

(Received December 17,1988)

1、緒言

Bi 系超伝導セラミックスには T_c が 80 K の低温相と 110 K の高温相が存在することが知られている¹⁾。しかし Bi-Sr-Ca-Cu-O 系において高温相を多量に含有する試料を合成することは困難であり、Pb を添加することにより 90 % 以上の高温相を含む試料の合成が可能であることが明らかにされている。筆者らは前報において $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ の超伝導特性に及ぼす焼成温度および焼成雰囲気の影響を検討し、高温相の生成温度は $850^\circ\text{C} \sim 860^\circ\text{C}$ であることを報告した²⁾。本研究では Pb を含まない系について構成元素の出発組成を変化させ高温相が生成する条件を検討した。この結果高温相を多量に作製しうることを見いだした。

2、実験方法

Bi_2O_3 (99.999%), SrCO_3 (99.99%), CaCO_3 (99.99%) および CuO (99.99%) の原料粉末をメノウ製の乳鉢で混合し、 2000Kg/cm^2 の圧力で一軸加圧成形し、白金箔上で 10 時間、空气中 810°C で仮焼した。得られた仮焼結体を粉砕し、ふたたび同一条件で成形したのち $830^\circ\text{C} \sim 870^\circ\text{C}$ で 16 時間～350 時間焼成した。さらに一部の試料については粉砕、成形、焼結を最高 5 回繰り返した。得られた試料について粉末 X 線回折を $\text{CuK}\alpha$ 線により測定した。また DTA を室温から 1000°C まで空气中 5°C/min で測定した。電気抵抗の温度変化は金電極をスパッターして 4 端子法により測定を行った。

3、実験結果および考察

焼成温度 850°C で、原料組成を 1112、2223、2234、2245、2256 とし、150 時間空气中で焼成を行った試料電気抵抗の温度変化の結果を図 1 に示す。1112 の原料組成のものは 110 K で抵抗値

Figure 1. Resistance of Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics fired in air at 850°C for 150hr, which is composed with A(1112), B(2223), C(2234), D(2245), E(2256)

が急激に減少するが77Kでも零抵抗は示さない。これに対し2234の組成の試料は108K近傍で抵抗値は零となる。2223の試料は抵抗値そのものは小さいが110K近傍の抵抗減少はごく僅かしか観測されない。また、2245および2256の試料にはかなりの液相の出現が見られ低温相2212相のX線回折パターンが得られた。いずれの試料も低温相のX線回折ピークが主成分であるが2234の試料のX線粉末回折パターンには高温相の回折が少量だが観測された(～5%)。

2234の組成の試料を一度焼成したのち粉碎、成形、焼成を繰り返した試料の粉末X線回折を図2、および図3に示す。試料(a)は仮焼き後粉碎しさらに50時間焼成したものである。試料(b)は試料(a)をさらに粉碎、成形し合計100時間焼成をおこなったものである。

同様に試料(c)はさらに粉碎、成形、焼成を繰り返したもので合計200時間焼成している。図3は同様にして粉碎、成形、焼成を4回繰り返し合計350時間焼成したものである。単純な150時間焼成ではごく少量しか生成しなかった高温相が粉碎、焼成をくりかえすことにより100時間焼成でも(b)かなりの量が生成し、200時間焼成の(c)では高温相のほうが低温相より多くなっている。さらに図3に示すように粉碎、焼成を4回繰り返し合計350時間焼成したものでは高温相が95%以上となっている。さらに回折ピークは鋭く、結晶としてのコヒーレンスの度合はきわめて高いと考えられる。

1112および2234の150時間焼成物、2234の高温相95%以上の試料のDTAの測定結果を図4に示す。低温相のみがX線回折で観測される1112の試料は850°Cで溶融開始する。2234の試料でも高温相が5%以下しか見られない試料は845°Cで溶融開始する。これに対し2234で高温相が95%以上のものでは溶融開始温度は867°Cと高温になる。また一度930°Cまで加熱し溶融した試料には低温相のみがX線回折で見られるがこれを再度昇温しDTAを測定すると850°Cで溶融を開始する。これらの結果から2212の低温相は845°C～850°Cに分解溶融点を持ち、

高温相は867°Cに分解溶融点を持つことが結論される。

焼成温度をそれぞれ840°Cおよび830°Cとし2234の組成の出発原料について粉碎、焼成を上

Figure 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ fired at 850°C (a)50hr (b)100hr (c)200hr.

Figure 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ fired at 850°C for 350hr

と同様に4回繰り返した試料では高温相は全く生成しなかった。このことから高温相の生成には液相の存在が不可欠であることが結論される。また、粉碎、焼成を繰り返すことにより高温相の生成が促進される事実は845°C ~ 850°C以上で生じる液相に2212の低温相が溶解し、高温相を核として成長する際両者の接触の機会を増やすことによるものと理解される。

高温相の組成が2223であると仮定すれば2234を出発組成とした場合CaO、CuO_xもしくはこれらを多量に含む相が残留することになる。しかし合計350時間焼成して高温相が95%以上の前記の試料を走査電顕で観測した限りでは写真1のようによく成長した板状結晶のみが見られる。高温相の組成および残留相の有無についてはさらに検討する必要がある。

図3のX線回折パターンを示す高温相の試料の電気抵抗の温度変化の測定結果を図5に示す。120K近傍で抵抗値の減少が始まるが図1の2234の試料のように108Kで抵抗値は零とならない。超伝導転移は95Kで完了する。超伝導転移がこのようにブロードとなるのはごくわずかの残留相の存在のよるのかどうかは今後の検討課題である。

いずれにしても本研究の結果、Pbを添加しない系においても焼成条件を適切化すればほぼ単相の結晶性の高い高温相を作製しうることが明かとなった。

Figure 4. DTA curves of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$

Figure 5. Resistance of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ fired at 850°C for 350hr

Photo.1 SEM photograph of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_x$ fired at 850°C for 350hr.

参考文献

- 1) H.Maeda, Y. Tanaka and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209
- 2) 宮本大樹、宮本敬、稲村偉、高橋弓弦: 粉体および粉末冶金, 35(1988), 417