Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の高 T_c 相生成に及ぼす “inert pair” 元素酸化物の添加効果

金沢工業大学 大橋憲太郎, 高井 敏彦, 富尾 重寿, 中 重治
名古屋大学工学部 伊藤 秀章
岡山大学工学部 北口 仁, 小田 喜一, 高田 潤, 三浦 嘉也
京都大学化学研究所 池田 靖訓, 高野 幹夫

Kentaro Ohhashi, Toshihiko Takai, Shigetoshi Tomio, Shigeharu Naka, Hideaki Itoh, Hitoshi Kitaguchi, Kiichi Oda, Jun Takada, Yoshinari Miura, Yasunori Ikeda and Mikio Takano: Effect of Additive Oxides with “Inert Pair” Elements on the Formation of the High- T_c Phase in the Superconductor of Bi-Sr-Ca-Cu-O system.

Specimens of $M_{2.2}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_y$ [$M_{2.2}=Bi_{1.8}Pb_{0.4-x}In_x$ and $Bi_{1.8}Pb_{0.2}M'_{0.2}$ ($M'=Sn, Sb$ and Y)] were sintered at 855°C for 40~96hr after decarbonation in air atmosphere and their resistance-temperature curves were compared in order to investigate effects of “inert pair” elements on the formation of the high- T_c phase. In low level of In content (x -value) below 0.18, the stabilization of the high- T_c phase by incorporation of Pb remained almost unaffected. The step wise (shoulder-like) drop in resistance curves due to the coexistence of high and low- T_c phases was observed on specimens of $In_{0.2}$, $Sn_{0.2}$ and $Sb_{0.2}$, showing that lighter inert pair elements have poorer tendency to stabilize the high- T_c phase. The specimen of $Y_{0.2}$ showed disappearance of the high- T_c phase as well as in specimens of $In_{0.4}$ without Pb.

(Received June 12, 1989)

1. 緒言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系組成超伝導体中のBiの一部を、Pbで置換することにより、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 同形相 (2223相) の単相化が容易になることが示されて以来¹⁾²⁾、Bi-Sr-Ca-Cu-O系組成に関する2223相 (高 T_c 相) の合成と物性評価が活発に研究されている。現在、銅酸化物系超伝導体では、Tl-Ba-Ca-Cu-O系が最も高い T_c を示している³⁾。Tl⁺、Pb²⁺、Bi³⁺イオンは、6s²軌道が安定化され、いわゆる“inert pair”不活性対が存在し⁴⁾、これらの不活性対元素を含む酸化物の添加または置換が、相の安定性や超伝導特性に影響を与えることが考えられる。第5周期のIn, Sn, Sbの不活性対元素酸化物の添加効果についての報告が少ない。最近、Bi-Sb-Sr-Ca-Cu-O系およびBi-Pb-Sb-Sr-Ca-Cu-O系での高 T_c が示されてから、著しく注目されている⁵⁾⁶⁾。

本研究では、基準組成を $M_{2.2}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_y$ (M : 不活性対元素) に選び、 $M_{2.2} = Bi_{1.8}Pb_{0.4-x}In_x$ および $Bi_{1.8}Pb_{0.2}M'_{0.2}$ ($M' = Pb, In, Sn, Sb$ および Y) を調製し、主として電気抵抗変化の比較から、 M - Sr - Ca - Cu - O 系 (M : 不活性対元素) 組成超伝導体の高 T_c 相出現に及ぼす不活性対元素酸化物の添加効果を観察した。

Fig.1. Schematic diagram of preparation for specimens.

2. 試料の調製法

図1に試料の調製法の模式図を示す。出発原料は、 $110^\circ C$ 、20時間、乾燥した特級試薬の酸化物または炭酸塩粉末を用いた。 PbO の一部には、 N_2 気流中 $800^\circ C$ 、1時間処理した β - PbO を摩砕した α - PbO 粉末も使用した。さらに、 In_2O (I) を入手できなかったため、 In_2O_3 (III) を用いた。所定組成に配合した後、約1時間乾式混合した。仮焼成は粉末状態で行う処理と成形体として行う二段階とした。この二段階の仮焼成により、脱炭酸が完了することを確認した。焼成処理したすべての試料はメノウまたはアルミナ乳鉢で粉碎し、30分以上の再混合を行った。試料の焼成処理は、

空気雰囲気であり、異物の汚染を防ぐために金ルツボまたは金箔上に設置した。本焼成後の焼結試料は炉外放冷した。

3. 結果と考察

3.1 $(Bi_{1.8}Pb_{0.4-x}In_x)Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_y$ 系組成試料の電気抵抗

図2に $(Bi_{1.8}Pb_{0.4-x}In_x)Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_y$ 系組成試料の電気抵抗変化を示す。 In の X 値の増加とともに T_c 値は減少していく。 $X=0.40$ 組成試料は、高 T_c 相が全く生成せず、最低測定温度 $60K$ でも零抵抗値を示さない。 $X=0.20$ 組成試料は、 $T_c = 71.5K$ を示し、抵抗曲線に $110K$ に肩があり、 $T_c = 80K$ の低温相と高温相とが共存していることを示している。

図3に T_c に及ぼす In の X 量依存性を示す。 $0 < X \leq 0.18$ の組成範囲では、 $X=0$ 組成試料の $T_c = 107K$ に比べて、平均値で約 $4K$ の低下を示した。この結果は、 In の X 量

Fig.2. Composition dependence of resistance curves of $(Bi_{1.8}Pb_{0.4-x}In_x)Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.2}O_y$.

Fig.3. T_c versus composition of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.4-x}\text{In}_x)\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ and $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.2}\text{M}'_{0.2})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ ($\text{M}' = \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Y}$).

Sn, SbおよびYの0.2 組成試料の T_c 値も示した。Y_{0.2} 組成試料は高 T_c 相は存在せず、 $T_c = 67\text{K}$ であった。第5 周期不活性元素In_{0.2}、Sn_{0.2}およびSb_{0.2}組成試料では、抵抗曲線に高 T_c 相の存在を示す110 Kに肩が観察された(図2 および図4 中の↓印)。Sn_{0.2}組成試料では、60Kでも零抵抗値を示さない。第5 周期の不活性元素の添加は、Pb の添加に比べて高温相を安定化する傾向が小さいと考えられる。

3.3 Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系での補足結果

$\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{3.0}\text{Ca}_{3.0}\text{Cu}_{5.0}\text{O}_y$ を基準組成とし、構成成分を適当に選んだ試料を調製した。調製試料の内、図5 に130 Kで電気抵抗の異常低減を観察した電気抵抗曲線と配合組成を示す。この抵抗曲線の異常低減現象は、再焼成処理することにより消滅した。図6(a)、(b)に $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_{2.8}\text{Ca}_{3.2}\text{Cu}_{5.2}\text{O}_y$ 組成試料の電気抵抗曲線とX線回折図形を示す。 $T_c = 110\text{K}$ を示

は、Pb 添加による高温相生成効果をそれ程妨げていない。しかし、 T_c は配合組成ばかりでなく焼成条件にも強く依存した。 $0 < X \leq 0.18$ の組成範囲においても、 $T_c = 70\text{K}$ を示す試料もあった。添加効果を解明するには、それぞれの配合組成での最適の焼成条件を決定する必要がある。本実験の出発原料は In_2O_3 (Ⅲ) を用いているので、不活性対効果の解明には In_2O (Ⅰ)を使用する必要がある。

3.2 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.2}\text{M}'_{0.2})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ ($\text{M}' = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Y}$) 系組成試料の電気抵抗

図4 に $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.2}\text{M}'_{0.2})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ ($\text{M}' = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Y}$) 組成試料の電気抵抗変化を示す。図3 中にIn のX量変化とともに

Fig.4. Composition dependence of resistance curves of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_{0.2}\text{M}'_{0.2})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ ($\text{M}' = \text{Sb}, \text{Sn}, \text{Y}$).

し、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成試料の $T_c = 107\text{ K}$ より高い。しかし、高 T_c 相以外に、●で示した $30\text{ \AA}$ 相および■で示した Ca_2PbO_4 相の回折線が観察された。

本研究の遂行に当たり、笠原実、島田猛、橋崎元裕、平島隆男、早川弘晃の各氏の協力を得たことを感謝致します。

Fig.5. Resistance versus temperature of $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.8})\text{Sr}_{2.8}\text{Ca}_{3.2}\text{Cu}_{5.2}\text{O}_y$.

Fig.6. Resistance versus temperature (a) and X-ray diffraction pattern (b) $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.8})\text{Sr}_{2.8}\text{Ca}_{3.2}\text{Cu}_{5.2}\text{O}_y$ sintered for 96hrs.

参考文献

- 1) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano: Jpn, J. Appl. Phys., 27 (1988) L833.
- 2) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguti, Y.Miura, Y.Ikeda, Y. Tomii and H.Mazaki: Jpn, J. Appl. Phys., 27 (1988) L1041.
- 3) D.M.Adams: " Inorganic Solids", John Wiley and Sons (1974) p.130.
- 4) Z.Z.Sheng and A.M.Hermann: Nature 332 (1988) 138.
- 5) L.Hongbao, Z.Xiaonong, C.Yaozu, Z.Guien, R.Yaozhong, C.Zhaojia and Z.Yuheng: Physica C 156 (1988) 804.
- 6) L.Hongbao, C.Liezhaio, Z.Ling, M.Zhiguiang, L.Xiaoxian, Y. Zhidong, X.Bai, M.Xianglei, Z.Guien, R.Yaozhong, C.Zhaojia and Z.Yuheng: Solid State Commu. 69 (1989) 867.