研 究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスの熱処理による超伝導性の低下

長岡技術科学大学 松田 元秀, 高田 雅介, 山下 努
 日本セメント(株) 石井 守
 東京工業大学 鯉沼 秀臣

Motohide Matsuda, Masasuke Takata, Tsutomu Yamashita, Mamoru Ishii and Hideomi Koinuma:
 Degradation of Superconductivity by Annealing in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics

The effect of annealing, which was carried out at 300°C~845°C for 24h in air, on the superconductivity in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramics was investigated. The tailing phenomenon was observed in the R-T curves for all samples annealed at temperatures in the range of 600°C to 825°C though the as-sintered sample and the samples annealed at 300°C, 400°C and 845°C exhibited a sharp superconducting transition above 100K. In addition, a relatively large unknown peak was observed at $2\theta=17.9^\circ$ close to the main peak($2\theta=17.6^\circ$) of the Ca_2PbO_4 phase in the X-ray diffraction pattern of the sample annealed at 700°C. From the above results, it is supposed that the tailing phenomenon in the R-T curve is closely related to an appearance of the unknown peak. (Received June 6, 1989)

I. 緒言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系セラミックスの超伝導特性は作製プロセスに強く依存する¹⁾。以前、筆者らは、非常に遅い冷却速度 (<10°C/h) で得た試料の $T_{c, \text{zero}}$ は、85K 以下に低下することを報告した(図1)²⁾。この結果から、冷却中に $T_{c, \text{zero}}$ を下げる原因となる温度範囲が存在することが予想される。

本研究では、上記の考えに基づき、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系セラミックスの超伝導特性とアニール条件の関係について検討した。

II. 実験

出発原料として、 Bi_2O_3 (純度99.99%)、 PbO (純度99.99%)、 SrCO_3 (純度99.9%)、 CaCO_3 (純度99.9%)及び CuO (純度99.9%)を用いた。出発組成はBi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.8:0.2:0.8:1.0:2.0とし、焼成は845°C、24h、空気中で行った。得られた試料を所定の条件(300°C~845°C、24h、空気中)でアニールした。冷却速度は、100°C/hとした。

Fig.1. Cooling rate dependence of the zero resistance temperature ($T_{c, \text{zero}}$).

Cu-K α 線を用いたX線回折法により生成相の同定及び格子定数測定を行った。格子定数は、 $2\theta = 3^\circ \sim 50^\circ$ の範囲を毎分 0.25° の速度で走査して得たピークをCohenの方法により求めた。抵抗率の測定は、Auを電極とした四端子法で行った。

III. 結果及び考察

図2に $T_{c,zero}$ とアニール温度の関係を示す。600℃～825℃の温度でアニールした試料の $T_{c,zero}$ は、アニール前の試料の値に比べて低い値を示した。特に、700℃でアニールした試料の $T_{c,zero}$ は電流密度が $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ の時約70K、 $4\text{A}/\text{cm}^2$ の時は約20Kまで下がった。したがって、非常に遅い冷却速度で得た試料の $T_{c,zero}$ の低下(図1)は、試料がこの温度範囲に長く留まったために生じたと考えられる。 $T_{c,zero}$ の低下の様子を詳しく見るために、アニール(700℃)前後の試料の抵抗率の温度依存性を図3に示す。アニールした試料は、アニール前と同様、約115K付近で抵抗率の大きな低下が見られたが、105K以下で裾引き現象³⁾を示した。つまり、図2に示した $T_{c,zero}$ の低下は、 $T_{c,onset}$ が低温側へシフトしたのではなく、裾引き現象によるものであることがわかる。また、アニールすることにより、常伝導状態における抵抗率は高くなった。この裾引き現象は、high- T_c 相間に弱結合部が生じたためと思われる。

Fig.2. Zero resistance temperature ($T_{c,zero}$) as a function of the annealing temperature. The measuring current densities are $0.05\text{A}/\text{cm}^2$ (●) and $4\text{A}/\text{cm}^2$ (○).

Fig.3. Temperature dependences of the resistivity for the as-sintered sample(a) and the sample annealed at 700℃(b). The measuring current density is $0.05\text{A}/\text{cm}^2$.

さらに、アニール時間を変えたときの $T_{c,zero}$ の変化を図4に示す。アニール時間の増加にともない、 $T_{c,zero}$ は低下し、特に24hまでは、この低下は顕著である。

次に、アニール時間を変えたときのX線回折パターン ($2\theta=17^\circ \sim 19^\circ$) を図5に示す。Pbを含む high- T_c 相は、空气中、700℃で分解が起り、 Ca_2PbO_4 が生成することが報告されているが^{4) 5)}、 Ca_2PbO_4 に対応するピークは、アニール前後で大きな差は認められなかった。これに対して、アニール後のX線回折パターンには、 Ca_2PbO_4 の主要ピーク ($2\theta=17.6^\circ$) に近い $2\theta=17.9^\circ$ 付近にunknownピークが認められ⁶⁾、しかもアニール時間の増加にともない、unknownピークの強度は強くなる傾向を示した。以上の結果から、unknownピークの出現は、 $T_{c,zero}$ の低下に深く関与しているものと思われる。

図6は格子定数 (a 軸及び c 軸) とアニール時間の関係を示す。格子定数はアニール時間に依存せず、ほぼ一定の値を示した。 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ 系セラミックスにおける酸素のノンストイキオメトリ

Fig.4. Annealing time dependence of the zero resistance temperature ($T_{c,zero}$). The annealing temperature is 700℃.

Fig.5. Refined X-ray powder diffraction patterns of the as-sintered sample and the sample annealed at 700℃ for 6h and 100h, respectively.

と格子定数の関係⁷⁾に基づいて判断すると、high-T_c相の格子中の酸素量はアニール前後に大きな変化はないと想像される。したがって、アニールによるT_{c,zero}の低下とhigh-T_c相の酸素量の間には、大きな相関関係は無いと思われる。

IV. 結言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系セラミックスの超伝導特性と空気中でのアニール条件について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 600°C~825°Cの温度でアニールした試料は、裾引き現象によるT_{c,zero}の低下が認められた。
- (2) アニールすることにより、X線回折パターンでの $2\theta=17.9^\circ$ 付近にunknownピークが認められた。
- (3) アニール時間が増加するに従い、T_{c,zero}は顕著に低下し、unknownピークの強度は強くなる傾向を示した。したがって、このunknownピークの出現はT_{c,zero}の低下に深く関与しているものと判断した。

謝辞

本研究は、文部省科学研究費補助金及び(財)材料科学技術振興財団の援助によって行われた。ここに記して感謝いたします。

文献

- 1) A.Kikuchi, M.Matsuda, M.Takata, M.Ishii, T.Yamashita and H.Koinuma: Jpn.J.Appl.Phys. 27(1988)L2300.
- 2) A.Kikuchi, M.Matsuda, M.Takata, M.Ishii, T.Yamashita and H.Koinuma: Jpn.J.Appl.Phys. 28(1989)L371.
- 3) S.Narumi, H.Ohtsu, I.Iguchi and R.Yoshizaki: Jpn.J.Appl.Phys. 28(1989)L27.
- 4) 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)L2067.
- 5) 武田、菅野、谷川、山本、高野、池田、坂東、高田、小田、北口: 粉体および粉末冶金、35(1988)923.
- 6) M.Matsuda, A.Kikuchi, M.Takata, M.Ishii, T.Yamashita and H.Koinuma: Jpn.J.Appl.Phys. (in press).
- 7) E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida, M.Ishii, T.Tanaka and K.Kato: Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)L1156.

Fig.6. Lattice constants as a function of the annealing time.