研 究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導相生成に及ぼす Sb_2O_3 の添加効果

金沢工業大学 大橋憲太郎, 矢田 節男, 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, 高田 潤
 京都大学 工学部 富井 洋一
 京都大学 化学研究所 池田 靖訓, 高野 幹夫

Kentaro Ohhashi, Setsuo Yada, Shigeharu Naka, Hideaki Itoh, Hitoshi Kitaguchi, Jun Takada, Yoichi Tomii, Yasunori Ikeda and Mikio Takano: Effect of Sb_2O_3 Addition on the Formation of the Superconductive Phases in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System. (Received June 13, 1990)

Specimens of $(\text{M}_{2.1}) \text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ [$(\text{M}_{2.1}) = (\text{Bi}_{2.1-2z}\text{Pb}_z\text{Sb}_z) : 0.1 \leq z \leq 0.5, 0 \leq y \leq 0.4$] were sintered at 830, 840 or 850°C for 20hr after pre-treatment (20hr) and heating processes [I (20hr) and II (40hr) using envelope method] at the same temperature in air atmosphere. XRD patterns of specimens in each process and the resistance curves of sintered specimens were compared in order to find effects of Sb_2O_3 addition on the formation of high- T_c phase. The optimum heat treatment temperature was 840°C, which was a little lower than that of specimens without Sb^{3+} ($z=0$). And the range of treatment temperature forming high- T_c phase becomes narrower. In reaction diagram at 840°C, it was found that high- T_c phase amounted to 70~80% for 20~40hr at the small content of Sb^{3+} : $z \leq 0.2$, although any single phase of high- T_c was not obtained. For specimen with Sb^{3+} addition, the formation time of high- T_c phase was reduced very much in such composition range. A special case was observed in the specimens with Bi content of 1.75~1.80mol. In the case, Sb^{3+} content incorporated with the ratio of $\text{Pb}^{2+} : \text{Sb}^{3+}$ larger than 8:2 brought a little increase of T_c rather than the decrease of T_c . The composition of the case, for example, is $(\text{M}_{2.1}) = (\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3-2z}\text{Sb}_z)$ with $z=0.05$.

1. 緒言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系に Sb^{3+} を添加した超伝導体の場合、Hongbaoらは、固相反応法による $\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.3, 0.4$) 系焼結試料で、臨界温度 T_c (零抵抗) が 132Kを示すことを観察したことを報告した¹⁾。それ以来、その真偽と共に高 T_c 相 (37Å相) の生成に及ぼす Sb^{3+} の微量添加効果が活発に研究されている。例えば、Komatsuらによれば、熔融急冷法による $(\text{Bi}_{1.6-x}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_x)\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x=0.1, 0.2$) 組成の場合、Sb量 ($x=0.1$) を添加した再加熱処理試料は、高 T_c 相生成を著しく促進するが、130K近傍で超伝導性を示す徴候を見出していない²⁾。Satoらは、同様の熔融急冷法による $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 組成試料で、高 T_c の粒界で弱結合の改善のためには、酸素雰囲気中で低温再処理が必要であることを示した³⁾。

大橋らは、通常の焼結法による第5周期の不活性対元素 M' (In^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}) を添加した $(\text{M}_{2.2}) \text{Sr}_{2.0}$ ・

$\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$: $(\text{M}_{2.2}) = \text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{M}'_{0.2}$ 組成焼結体の T_c 値を報告した。 Sb^{3+} 添加試料の T_c は95Kで、 Sb^{3+} を含まない試料 ($\text{M}' = \text{Pb}$) の $T_c = 107\text{K}$ に比べると低下するが、 In^{3+} , Sn^{2+} 添加試料に比べて高いことを示した⁴⁾。

本研究では、高 T_c 相生成に及ぼす Sb_2O_3 添加効果を検討するため、 $(\text{M}_{2.1}) \text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ ($\text{M}: \text{Bi}^{3+}$, Pb^{2+} , Sb^{3+}) の反応図を作成し、生成相に及ぼす、組成、焼成温度の影響を調べ、焼結体での高 T_c 相生成の挙動を検討した。

2. 実験方法

図1に試料の調製法の模式図を示す。基本組成として $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_{10}$ を選び、前処理、焼成I、IIおよび焼結の過程により、試料を調製した。 Pb^{2+} の高 T_c 相の生成効果⁵⁾と成分の揮発損失を考慮して、 Pb^{2+} と Cu^{2+} については、5mol%増の $(\text{M}_{2.1}) \text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}$ ・

$\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ すなわち $\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.1}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ を配合組成の基準とした。配合組成は、図5に示す範囲である。出発原料として特級試薬を使用し、分析値と灼減量とを考慮して所定の組成に配合した後、約1時間乾式混合した。前処理により分解成分を除去し、粉碎混合した。焼成IおよびIIでは0.5g~1.0gの試料を16×20mm²の金封筒に入れ⁶⁾、縦型電気炉の中央部に白金線で懸垂し、所定の加熱処理後、炉外に設置した鋼鉄ブロックに落下急冷した。各焼成IおよびIIの操作後、粉碎・混合した。焼結は粉碎・混合した粉末をペレット状(直径12mm、厚さ2mm)に成形(500 kg/cm²)し、異物の汚染を防ぐためアルミナルツボ中に金箔を敷き試料を設置し、所定の加熱処理を行った。加熱処理のすべては大気雰囲気である。処理温度としては830、840 および 850℃を選んだ。各試料調製での加熱処理(前処理、焼成I、焼成IIおよび焼結)は、すべて同一温度である。

各段階での試料についてX線回折(XRD)による結晶相の同定および低 T_c 相(以下Lと略す)と高 T_c 相(以下Hと略す)の回折線の強度比から、半定量的に高 T_c 相割合を導出した。使用した回折線は、L002、H002 および L115、H115 である。焼結体の電気抵抗測定には直流4端子法を用いた。なお、最終加熱処理焼結体のM(Bi, Pb, Sb)の相対量の定性分析は、電子プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)から測定した。

Fig.1. Schematic diagram of preparation for specimens.

3 実験結果と考察

3.1 加熱処理温度の影響

図2に $(\text{M}_{2.1})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$: $(\text{M}_{2.1}) = (\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Sb}_{0.1})$ 組成焼結体(処理温度: 830, 840 および 850℃)の電気抵抗曲線を示す。比較のため、 Sb^{3+} 無添加 $(\text{M}_{2.1}) = (\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.25})$ 組成試料の処理温度 850℃の結果を加えた。 Sb^{3+} 添加試料では 840℃で $T_c = 96.4\text{K}$ となり、その値は若干 Sb^{3+} 無添加試料より高い。しかし、830℃で $T_c = 69.4\text{K}$ 、850℃で 83.4K と T_c 値が低い。 Sb^{3+} 無添加試料は 850℃で $T_c = 95.4\text{K}$ 、840℃でも $T_c = 94.4\text{K}$ であった。 Sb^{3+} 添加試料で高い T_c 値をとるための処理温度は、 Sb^{3+} 無添加試料に比べてやや低く、また処理温度範囲がかなり狭くなるが、840℃処理でみられたように Sb^{3+} 添加の効果は幾分見られた。この結果は、3.2 で後述するXRD結果とも一致していた。

Fig.2. Resistance curves of sintered specimens with the composition $(\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.25}\text{Sb}_{0.1}) \cdot \text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ heated at (a): 830℃, (b): 840℃, (c): 850℃, and (d): $(\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.25}) \cdot \text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ heated at 850℃.

3.2 高 T_c 相生成の挙動

各過程の焼成時間を加算したものを全焼成時間とする。図3に焼成時間の異なる $(\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.05})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ 組成試料(処理温度 840℃)のXRD図形を示す。L002の回折線は20hrで明瞭に現れているが、40hrではほぼ消失している。L115の回折線は焼成時間と共に弱くなっている。 $2\theta = 30^\circ$ 付近には、 Sb^{3+} 添加試料に固有の結晶相が観測され、さらにバックグラウンドに粉碎の影響も現れている⁷⁾。

Fig.3. X-ray diffraction pattern of $\text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.3}\text{Sb}_{0.05}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ heated at 840°C for 20(a), 40(b) and 80hr(c).

図4に、 $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4-z}\text{Sb}_z)\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ 組成の高Tc相生成の時間依存性を示す。002 および 115 回折線の相対強度比から求めた高Tc相の生成率の平均値を縦軸とした。 Sb^{3+} 無添加試料 ($z=0$) に比べて、 Sb^{3+} を0.05, 0.20含んだ試料では、高Tc相生成処理時間が非常に短縮されている。 $z=0.05$ の場合、処理時間が20hrで生成率は70%であり、それ以上の処理時間で飽和する傾向がみられる。 $z=0.20$ では40hrで80%に達し、それ以上の処理時間で飽和する。しかし Sb^{3+} の添加量を $z=0.30$ に増加すると、高Tc相生成率は、 Sb^{3+} 無添加組成

Fig.4. Compositional dependence of percentage of high Tc phase vs. time [hr] in $(\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4-z}\text{Sb}_z)\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$.

$z=0$ より小さい。 Sb^{3+} の添加量の高Tc相生成に及ぼす効果は、 $z=0.20$ 程度までの少量範囲であることを示している。

図5に 840°C 、80hr処理の焼成II後の反応図を示す。L115 と H115 回折線の相対強度比から求めた高Tc相の生成率が50%以上の組成を●印で、L002 と H002 回折線の相対強度比から求めた高Tc相の生成率のみが50%以上になる組成を◎印で、50%以下の組成を○印で示した。80 hr処理で高Tc相の生成率が50%以上となる組成領域が Sb^{3+} 量で0.05~0.20mol に渡っている。 $(\text{M}_{2.1}) = (\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3-z}\text{Sb}_z)\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ 組成の全領域にわたって50%以上の高Tc相の生成率を示した。

Fig.5. Reaction diagram of specimens heated at 840°C for 80hr of composition with percentage of high Tc phase larger than 50% determined from ●:H115/L115, ◎:H002/L002, ○:other measured compositions.

図6に $(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3-z}\text{Sb}_z)\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ 組成試料 (処理温度 840°C 、全処理時間 100hr) の電気抵抗曲線の組成依存性を示す。 Sb^{3+} 量の増加とともにTc値は減少する。 Sb^{3+} 無添加試料は $T_c = 98.3\text{K}$ を示し、この値は文献値 107K より低い。 $z=0.05$ 組成試料の $T_c = 98.9\text{K}$ は $z=0$ よりわずかに高い。

Sb^{3+} 無添加試料のTcが低いのは、図4からは、高Tc相生成に必要な処理時間が短く、M過剰量が少ないためとも考えられる。焼結体のM (Bi, Pb, Sb) の組成変化をEPMAの定性分析から調べた結果、相対的な組成変化がそれ程観察されなかった。従って、全処理時間とM過剰量が不足し、実際のM組成が2mol以下となり、Tcの低下に大きく影響を与えたとも考えられる。 $z=0.15$ 組成試料では、最低測定温度60Kでも零抵抗値を示さないこともあった。高Tcを得るためには、配合組成のM過剰量

と相対比の詳細な検討が必要となる。

Fig. 6. Compositional dependence of resistance curves of $(\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5-z}\text{Sb}_z)\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$.

図7に最適処理温度 840℃でのTcに及ぼす組成依存性を示す。ここでは、 $(\text{M}_{2.1})$ 中の Pb^{2+} 量に対する Sb^{3+} 置換割合をX値で示した。X値の増加と共にTc値が低下するが、その低下率はBi量に依存しBi量が多い1.85mol組成ではTc値の低下が顕著である。Bi量が1.75~1.80mol組成のX値が0.2すなわち $\text{Pb}^{2+}:\text{Sb}^{3+}=8:2$ 程度までは、Tcの値の低下が殆どなく、むしろやや高い値すら得られている。すなわち、高Tc値を得る配合(仕込)組成は、 Pb^{2+} と Sb^{3+} 量比を4以上とし、総量を0.3 mol以上に選び、Bi量を少なくする組成が必要と考えられる。

Fig. 7. T_c vs. composition of $(\text{M}_{2.1})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$.
 $\bigcirc (\text{M}_{2.1}) = \text{Bi}_{1.75}\text{Pb}_{0.35(1-x)}\text{Sb}_{0.35x}$
 $\Delta (\text{M}_{2.1}) = \text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.30(1-x)}\text{Sb}_{0.30x}$
 $\square (\text{M}_{2.1}) = \text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.25(1-x)}\text{Sb}_{0.25x}$

4. 結語

配合組成 $(\text{M}_{2.1})\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.15}\text{O}_y$ [$(\text{M}_{2.1}) = (\text{Bi}_{2.1-m-z}\text{Pb}_m\text{Sb}_z) : 0.1 \leq m \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.4$] の試料を 830、840 および 850℃の空气中で処理、 Pb^{2+} を置換したBi系の高Tc相の生成挙動に及ぼす Sb_2O_3 添加効果を検討し、以下の基礎情報を得た。

- (1)最適処理温度は 840℃であり、 Sb^{3+} 無添加試料の処理温度に比べてやや低いが、処理温度範囲はかなり狭い。
- (2)処理温度 840℃での反応図から、 Sb^{3+} 量の高Tc相生成に及ぼす効果は、 $z=0.20$ までの少量範囲であり、高Tc相生成率が処理時間20~40hrで70~80%に達する。単一相を得られなかったが、高Tc相生成時間が非常に短縮された。
- (3)Bi量が1.75~1.80mol組成の $\text{Pb}^{2+}:\text{Sb}^{3+}=8:2$ 程度までの添加量はTcの値の低下が殆どなく、むしろやや高い値を示した。

本研究の遂行に当たり、川崎正仁、松本幹生両氏の協力を得たことを感謝いたします。

文献

- 1) L. Hongbao, C. Liezhao, Z. Ling, M. Zhiguiang, L. Xiaoxian, Y. Zhidong, X. Bai, M. Xianglei, Z. Guien, R. Yaoshong, C. Zhaojia and Z. Yuheng: Solid State Commu. 69 (1989) 867.
- 2) T. Komatsu, R. Sato, K. Matsushita and T. Yamashita: Jpn. Appl. Phys., 28 (1989) L1159.
- 3) R. Sato, T. Komatsu, K. Matsushita and T. Yamashita: Jpn. Appl. Phys., 28 (1989) L1922.
- 4) 大橋、高井、富尾、中、伊藤、北口、小田、高田、三浦、池田、高野: 粉体および粉末冶金 36 (1989) 474.
- 5) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, T. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. Appl. Phys., 27 (1988) L1041.
- 6) 中 重治: 実験化学講座 続1 "基礎物性量の測定" 丸善 (1966) p. 479.
- 7) 中 重治 その他: 未発表