研 究

高圧下における Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導酸化物の作成

兵庫県立工業技術センター 吉岡 秀樹

大阪大学 産業科学研究所 吉川 信一, 金丸 文一, 宮本 欽生

Hideki Yoshioka, Shinichi Kikkawa, Fumikazu Kanamaru and Yoshinari Miyamoto : High Pressure Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Ceramics.

Preparation and stabilities of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting ceramics were studied under a pressure of 3GPa. Powder X-ray diffraction measurements showed that 2201-type phase was formed in the hot-pressed samples prepared both from mixed oxides, 2212-phase, 2223-phase. The hot-pressed samples showed high electrical resistivities and semiconducting behaviour. Resistivity of the sample prepared from 2212-phase under conditions of 3GPa, 830°C, 6h dropped at 110K and 80K due to the remaining superconducting phases of the starting powder. (Received June 7, 1990)

1 緒言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導酸化物には、2223相、2212相、2201相と呼ばれる3種類の結晶相が存在し、それぞれのc軸長は3.6Å、3.0Å、2.5Å、転移温度は110K、80K、20K程度であることが知られている¹⁾。HIPやホットプレスの高圧力を用いて緻密なBi系超伝導酸化物成形体を作成する試みがなされている。Seinoらは、圧力100MPaでのカプセルHIPによって、85K程度の超伝導転移温度を示す粉末から緻密な焼結体を作成した²⁾。また、Ikedaらは約30MPaの一軸性ホットプレスによって、2223相が高度に配向した超伝導体を作成した³⁾。Enamiらは2223相粉末を5.4GPaで成形した後、熱処理することにより110Kで超伝導を示す焼結体を得ているが、圧力処理後の熱処理しない試料は半導体であった⁴⁾。これらの研究では、高圧処理の出発原料はすべて常圧で作成した超伝導酸化物粉末である。

本研究では、Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体を構成する各酸化物の混合原料から、超伝導を示す結晶相を高圧下で直接合成することが可能であるかどうかを調べた。また、各超伝導相の高圧下における安定性についても検討したので報告する。

2 実験

高圧合成用の出発原料には次の3種類の粉末試料を用いた。AとしてはBi₂O₃、SrO、CaO、CuOをBi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3の組成で秤量、混合した酸化物混合原料である。Bは、Aを850°Cで24時間焼成後、粉碎したもので、X線回折では2212相およびCuO相が確認できた。CはBi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O₇焼結体を粉碎したもので、X線回折では高温相である2223相の単相試料であった。

高圧処理は次のように行った。粉末試料を直径6mmの金または白金のチューブに封入し、BN製の容器に挿入し

た。これを一辺20mmの立方体のパイロフィライト製圧力媒体の中央に埋め込み、正六面対型高圧力発生装置を用いて、6方向から3GPaまで加圧した。同じくパイロフィライト中に埋め込んだカーボンヒーターによって所定の温度まで加熱し、6時間保持した後、冷却、降圧した。

得られた試料中の生成相は、粉末X線回折法により同定した。一部の試料については、微小X線回折装置によって高圧処理後の焼結体を粉砕することなく測定した。電気抵抗は、試料が小さいため、二端子法により4~300Kの温度範囲で測定した。試料の磁性の測定は、粉末試料を用い、4KにおいてSQUID磁束計によって測定した。

3 結果と考察

出発原料として酸化物混合試料を用いたときの生成物のX線回折図をFig.1に示す。金チューブを反応容器として用い、730°Cで6時間高圧処理した試料(A-1)には、2201相とCuO相が生成していた。反応温度を770°Cとすると試料と金チューブは反応し、Bi系超伝導相とは全く異なる回折図形が得られた(A-2)。反応容器を白金チューブとすると800°Cでも試料と反応容器との著しい反応は見られなかった。そこで、以後の高圧処理では反応容器として白金チューブを使用した。800°Cで処理した試料では、やはり2201相に類似の回折図形が得られたが、115°の回折強度が著しく大きいなど、各回折線の強度比がかなり変化していた。また、002回折線が2本に分裂し、それぞれから求めたc軸長は24.8Åと23.9Åであった。c軸長が24.8Åの相は2201相(Bi₂Sr₂CuO₂)である。藤原らによるとBi系2201相をセルフブラック法で作成するとSr²⁺を50%までCa²⁺で置換でき、置換にともなってc軸長が24.3Åまで縮むと報告している⁵⁾。本研究における23.9Åの相はBiO₂およびCuO₂平面からなる構造が高圧力下で圧縮され、小さなCa²⁺を取り込んで安定化した相の可能性があり、試料はこの2相の混合状態であると考えられる。

2212相を出発原料とした場合の、生成物のX線回折図をFig.2に示す。出発原料のX線回折図(B-0)には、先に述べたように2212相とCuO相が見られた。これを800℃で6時間高压処理すると、2201型の回折図形が得られた(B-1)。830℃で処理した場合もやはり2201に類似の回折線が得られ、A-3と同様に002回折線の分裂が見られた(B-2)。この結果、2212相を出発原料としても3GPa、800℃以上の処理で2201相に変化することがわかった。Fig.3に示すように2223相を出発原料とした場合も、830℃での処理によって2201型のX線回折図が得られた(C-1)。この場合は、830℃での処理でも002回折線の分裂は見られなかった。このように、2212相、2223相から出発した場合も、今回の実験条件下では2201相に変化することがわかった。各高压処理試料の出発原料、処理条件と粉末X線回折法によって同定された主な生成相をTable1にまとめて示した。いずれの出発原料からでも2201型の結晶相が生成した。これは、3GPaという高い等方圧下ではc軸長の最も短い2201相が最も安定であるためと考えられる。ちなみにBi系の各相について単位胞の大きさから密度を見積ると、2201相についてはSawaraによれば $a = 3.801 \text{ \AA}$ 、 $c = 24.62 \text{ \AA}$ 、 $Z = 2$ であり⁶⁾、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_6$ とすると密度は 7.03 g/cm^3 となる。2212相の格子定数についてはTarasconらのデータ⁷⁾ ($a = 3.814 \text{ \AA}$ 、 $c = 3$

$0.52 \text{ \AA}$)を用い、2223相については $a = 3.8 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.6 \text{ \AA}$ として概算すると、各々 6.66 g/cm^3 、 6.56 g/cm^3 となり、2201相が最も高密度であり、高压下で安定なことが理解できる。

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of Bi-Sr-Ca-Cu-O prepared from 2212-phase under 3GPa at various conditions. B-0:starting powder, B-1:800°C using Pt capsule, B-2:830°C using Pt capsule.

Fig.1 Powder X-ray diffraction patterns of Bi-Sr-Ca-Cu-O prepared from mixed oxides under 3GPa at various conditions. A-1:730°C using Au capsule, A-2:770°C using Au capsule, A-3:800°C using Pt capsule.

Fig.3 Powder X-ray diffraction patterns of Bi-Sr-Ca-Cu-O prepared from 2223-phase under 3GPa at various conditions. C-0:starting powder, C-1:830°C using Pt capsule.

Table 1 Conditions of high pressure fabrication and phases identified in the products by powder X-ray diffraction measurements.

sample	starting powder	capsule	p/GPa	T/°C	t/h	phases
A-1	mixed oxides	Au	3	730	6	2201, CuO
A-2	mixed oxides	Au	3	770	6	unknown
A-3	mixed oxides	Pt	3	800	6	2201(*), CuO
B-1	2212-phase	Pt	3	800	6	2201, CuO
B-2	2212-phase	Pt	3	830	6	2201(*)
C-1	2223-phase	Pt	3	830	6	2201, CuO

2201(*):mixed phases with c-axes of 24.8Å and 23.9Å

高圧処理によって得られた試料は、すべて室温で1 kΩ cm以上の高い電気抵抗値を示した。また、Fig. 4の試料B-1、C-1に示すように温度を下げるるとともに、電気抵抗値は増加した。ところが、2212相を830℃で処理した試料(B-2)では、110 Kと80 Kで電気抵抗が2段階で明瞭に低下することがわかった。そこで、SQUID磁束計を用いてこの試料の4 Kでの磁化率の測定を試みたが、超伝導による反磁性は観測されなかった。このことから、110 Kと80 Kの抵抗値の減少は試料全体がバルクとして超伝導状態になっているのではなく、試料のわずかな部分が超伝導状態に変化していると考えられる。出発原料の電気抵抗の測定結果(B-0)と比較すると、110 Kと80 Kでの抵抗の減少がよく符合していることがわかる。これから、B-2試料における抵抗の減少は出発原料中に存在する2223相と2212相が高圧処理後も何らかの形で残留していることが考えられる。

B-2試料の粉末X線回折図では2223相や2212

相は確認できなかったにもかかわらず、電気抵抗測定では明瞭な抵抗の減少が見られた。この原因のひとつとして、粉末X線回折と電気抵抗測定に用いた試料が同時に合成した試料の異なる部分であったことがあげられる。そこで、電気抵抗測定に用いた試料自身について、微小部X線回折装置を用いて析出相を調べた。結果をFig. 5に示す。大半は2201相で指数付けできたが、図中▽で示したように、2212相がこの部分には残存していることがわかった。

得られた試料の破面の走査電子顕微鏡写真をFig. 6に示す。酸化物混合原料から高圧下で作製した試料(A-1、A-3)は、常圧で焼成した試料(B-0)と比較して、かなり粒は成長し、緻密化していることがわかる。また、800℃では液相が生成したような形跡が見られる。2212相を出発原料とした場合(B-1、B-2)も粒成長と緻密化の進行がみられる。また、B-2試料では写真に示すような結晶粒の著しい配向がところどころに見られた。B-2試料では、磁化率測定で検出できないようなわずかの残留超伝導相によって抵抗の減少が生じたと考えられることから、残留超伝導相が高度に配向することによって明瞭な抵抗の低下が観測されたと思われる。

Fig. 4 Temperature dependences of electrical resistivity of B-0, B-1, B-2 and C-1 samples.

Fig. 5 X-ray micro-diffraction pattern of B-2 sintered body.

Fig.6 Scanning electron micrographs of fracture surfaces for A-1, A-3, B-0, B-1 and B-2 samples.

4 結言

酸化物混合原料を出発物質として、3 GPa、730～800℃で6時間処理すると2201相が生成していた。2212相および2223相を出発原料とした場合も、3 GPa、800～830℃の処理で、2201相に変化した。高圧処理後の試料は、室温で1 kΩcm以上の高い電気抵抗値を示し、測定温度を下げると抵抗値は増加した。ただし、2212相を3 GPa、830℃で処理した試料では出発原料中の超伝導相の残留によると思われる電気抵抗の低下がみられた。

5 謝辞

微小部X線測定に関してお世話になった大阪大学教養部、大高理氏および2223相試料を提供していただいた京都大学化学研究所、伊藤浩之氏に感謝いたします。また、本研究は科学研究費重点領域研究「超伝導の化学」および大阪大学産業科学研究所推進研究「知的材料設計と新素材の創出」の一部となされたものです。

6 文献

- 1) 北沢、岸尾、応用物理、57 (1988)、1644
- 2) H.Seino, K.Ishizaki and M.Takata, Jpn.J.Appl. Phys., 28 (1989), L78
- 3) H.Ikeda, R.Yoshizaki, K.Yoshikawa and N.Tomita, Jpn. J. Appl.Phys., 29 (1990), L430
- 4) H.Enami, N.Kawahara, T.Shinohara, S.Kawabata, H.Hoshizaki, A.Matsumoto and T.Imura, Jpn. J. Appl.Phys., 28 (1989), L377
- 5) 藤原、私信
- 6) H.Sawa, H.Fujiki, K.Tomimoto and J.Akimitsu, Jpn. J. Appl.Phys., 27 (1988), L830.
- 7) J.M.Tarascon, Y.Le Page, P.Barboux, B.G.Bagley, L.H.Green, W.R.Mckinnon, G.W.Hull, M.Giroud and D.M.Hwang, Phys.Rev.B 37 (1988), 9382