Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高 Tc 相の生成に関する研究

岡山理科大学 工学部 山口 一裕, 須佐見宏次, 石坂 健治,
土井 章, 高田 利夫

Kazuhiro Yamaguchi, Hiroto Susami, Kenji Ishizaka, Akira Doi, Toshio Takada
: The High-Tc Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System.

The XRD experiments and the measurements of electrical resistivity were conducted for the sample with a composition of Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 0.7 : 0.3 : 1.0 : 1.0 : 1.8 heated at temperatures from 842 to 849°C for 120h. Partial melting in the samples calcined at 800°C for 12h occurs at 835 °C, being much lower compared with that in the samples with compositions for the high-Tc monophasic reported so far. Relative volume fraction of the high-Tc phase gradually increases as heating temperature increases below 846°C, while markedly increases at 847 and 848°C. Tc also depends upon the heating temperature. The samples heated at temperatures below 846°C shows Tc around 105K. Tc reaches 110K for the samples heated at 847 and 848°C. These results reveal that optimum temperatures for Tc and the formation of the high-Tc phase are 847 and 848 °C just below the decomposing temperature of the low-Tc phase.

(Received June 14, 1990)

I 緒言

前田ら¹⁾によって発見された臨界温度 $T_c = 105\text{ K}$ の Bi 系高 Tc 相 (37A 相, 2223 相) は、Y 系超伝導相に比べ化学的にも比較的安定であり、また Tl 系超伝導相と比較すると合成時や熱処理時の取扱いが容易である点などで優れている。この Bi 系高 Tc 相の単相化は Bi の一部を Pb で置換すること²⁻⁴⁾、あるいは減圧下での焼成を行うこと⁵⁾により可能となることが見い出された。その単相の代表的組成は $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_x$ ³⁾, $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$ ⁴⁾ である。その後 Bi 系高 Tc 相についての研究は、合成条件、生成機構、超伝導特性⁶⁻⁹⁾から、さらには応用分野⁹⁾へと幅広く行われている。これらの研究では上記単相組成に近い組成の試料が用いられていることが多い。

Bi 系高 Tc 相の生成は焼成温度に極めて敏感であると言われて来たが、この相の生成がどの程度温度に影響されるかの詳細な研究はほとんどない。そのために単相の合成や生成機構を解明する上で実験上多くの問題点が残っている。

そこで本研究では、上記の問題を解明する目的で、Pb-rich 組成の $\text{Bi}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_x$ を用いて、焼成温度が高 Tc 相の生成に及ぼす影

響に焦点を絞って、詳細な検討を行った。その結果、 T_c が 110 K の高 Tc 相が生成することを見出し、また焼成温度がわずかに変化しても高 Tc 相の生成量や T_c は著しく影響されることを見出したので報告する。

II 実験方法

出発原料として試薬特級の Bi_2O_3 (片山化学工業製) PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO (これら 4 者は和光純薬工業製) を用いた。これらを Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 0.70:0.30:1.0:1.0:1.80 となるように秤量し、粉碎混合した後、 800°C - 12h 空气中にて仮焼した。再び粉碎、混合した後、 1000 Kg/cm^2 でペレット状 (直径 20mm、厚さ 1mm) にプレス成形し、所定の温度 (837°C ~ 863°C) で 120h 焼成した。

得られた試料について以下のキャラクタリゼーションを行った。粉末 X 線回折装置 (日本電子製 JDX-8 型) を用い、X 線回折実験 (XRD: Cu-K α) を行って生成相の同定を行った。直流四端子法 (電流 5mA) によって電気抵抗測定を行い、 T_c を決定した。試料の組織は、走査型電子顕微鏡 (日立製 X-650 型) によって観察した。また仮焼粉については、熱分析装置 (リガ

ク製DTA-6型)を用いてDTA測定を行った。実験は大気中、昇温速度10℃/minで行った。

III結果および考察

図1(a)に仮焼粉(800℃-12h)のXRDパターンを示す。図より仮焼粉は、低Tc相(30Å相、2212相)、 Ca_2PbO_4 、 CuO から構成されていることがわかる。Pb-poorな単相組成 $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.8}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_x$ での仮焼粉⁶⁾と比較すると、本組成の仮焼粉では24Å相(2201相)、 SrCO_3 が存在しない点と、 Ca_2PbO_4 が多量に含まれている点が特徴である。

図2に仮焼成の熱分析結果を示す。DTA曲線から800~900℃の範囲に2つの吸熱ピークが存在することがわかる。低温側のピークは開始温度が835℃、ピーク温度が845℃である。高温側のピークについては開始温度は不明だが、ピーク温度は855℃である。低温側のピークは高Tc相の生成に關与する部分熔融によるもの¹⁰⁾で、高温側のピークは低Tc相の熔融によるもの^{11,12)}と考えられている。本試料よりもPb含有量の少ない単相組成では、部分熔融の開始温度とピーク温度はそれぞれ845℃、863℃である⁶⁾。本組成ではこれらの温度はそれぞれ10℃低下していた。この低下はPb量の増加により部分熔融開始が低温側に移行したことによると考える。また、高温側のピーク温度は単相組成(879℃)よりも約20℃低下した。これは、本組成の低Tc相中のPb量が単相組成のものより多いため、低Tc相の熔融温度が低下することに帰因

すると考える。

これら2つの吸熱ピークでの反応を確認する目的で、熱分析装置を用いて、仮焼粉を851℃と863℃(図2)まで10℃/minで昇温後急冷した。これらの急冷試料のXRDパターンを図1(b)、(c)に示す。863℃まで昇温すると、仮焼粉の主構成相である低Tc相、 Ca_2PbO_4 がほとんど消失し、かわって24Å相が生成している。 CuO も認められない。さらに $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ には非晶質相に対応すると思われる高いバックグラウンドが認められた。目視観察からもこの熱分析後の試料には多量の液相の生成が認められた。これらのことから本組成試料では、少なくとも855℃以上で低Tc相が分解溶解し、冷却時に24Å相を生成すると推測される。851℃まで昇温し急冷した試料(図2(b))では低Tc相と Ca_2PbO_4 が減少し、24Å相の生成が認められた。また、851℃は部分熔融温度以上であるにもかかわらず高Tc相の生成が認められないのは、高Tc相の生成の速度が非常に遅いためと考える。以上の結果から、高Tc相を生成する温度域は少なくとも835℃~851℃であると判断される。

上述の結果に基づいて、本研究では焼成の温度を842℃から1℃ずつ上昇させた(焼成時間120h)。得られた試料のXRDパターンを図3に示す。842℃では仮焼粉に較べ CuO はほとんど消失し、高Tc相の生成が明瞭に認められた。また低Tc相が仮焼粉よりも増加しているのは興味深い。この理由については現時点では明かではないが、今後検討しなければならない。842℃から温度が上昇すると Ca_2PbO_4 は徐々に減少し、逆に高Tc相は増加する傾向にある。848℃では、 Ca_2PbO_4 はほとんど認められず、高Tc相が最も多量に生成しているのがわかる。一方低Tc相の変化は複雑である。つまり、843℃までは増加するが、そ

Fig.1 XRD patterns of (a) the sample calcined at 800°C for 12h, (b) and (c) the samples quenched from 851°C and 863°C for the calcined powders.

Fig.2 DTA curve of the sample calcined at 800°C for 12h.

れ以上の温度では減少傾向を示す。ここで注目すべきは、848℃では低T_c相、高T_c相の存在が認められるが、この温度より1℃高いだけの849℃ではこれら超伝導相が存在しないことである。すなわち849℃では低T_c相、高T_c相が分解する。この結果は、図1と2で示された851℃で低T_c相が分解する結果と一致する。

図4に848℃-120hで焼成した試料(図3(e))の組織(SEM像)を示す。この結果、薄板状の高T_c相が大きく成長した様子が認められる(厚さ約0.5μm、幅50μm)。

図5に得られた試料の電気抵抗の温度変化を示す。

(a), (b), (c)は各々845℃、847℃、

Fig.3 XRD patterns of the samples calcined at 800°C for 12h and subsequently heated at various temperatures for 120h. (a) 800°C (calcined sample), (b) 842°C, (c) 844°C, (d) 846°C, (e) 848°C and (f) 849°C.

Fig.4 Typical microstructure (SEM image) of the sample heated at 848°C for 120h.

Fig.5 Temperature dependence of electrical resistivity for the samples heated at (a) 845°C, (b) 847°C and (c) 848°C. The resistivity is normalized by one at 300K.

Fig.6 Variation of the relative volume fraction of the high-Tc phase and Tc(R=0) with the heating temperature.

848℃で焼成した試料の結果である。ここで電気抵抗は300Kでの値で規格化してある。いずれの試料においても、常伝導域での抵抗は金属的に変化している。Tcは845℃, 847℃, 848℃で各々107K, 110K, 109Kである。特に847℃でのTc=110Kは、単相組成試料でのTcが通常約107Kである^{6,7)}ことからすれば若干高い値と言える。

図6にTcおよび高Tc相の体積率V_Hの焼成温度による変化を示す。ここでV_Hは、高Tc相, 低Tc相の(115)面のピーク強度I_H, I_Lから、 $V_H = I_H / (I_H + I_L)$ を用いて近似的に評価した。V_Hは842~846℃で緩やかに増加し、846℃以上で著しく増加する。一方、Tcは842~846℃までは104Kから106Kと増加し、847~848℃で約110Kに急激に上昇する。以上の結果より、本組成について120h焼成する場合、Tc, V_Hに対する最適温度は低Tc相の分解温度直下(1~2℃)の847~848℃であることが明かになった。

IV結言

仕込組成Bi_{0.7}Pb_{0.3}Sr_{1.0}Ca_{1.0}Cu_{1.8}O_xについて仮焼成(800℃・12h)後842~849℃で120h大気中で焼成した。得られた試料についてXRD、電気抵抗測定を行い生成相の同定、超伝導特性Tcの評価を行った。また、仮焼粉について熱分析を行って、部分熔融と低Tc相の分解温度を決定し、Tc, V_Hに関する焼成の最適条件を検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) 仮焼粉の構成相は低Tc相, Ca₂PbO₄, CuOである。熱分析より、835℃から部分熔融が起こり、851℃以上で低Tc相の分解が起こる。
- (2) 高Tc相は温度上昇とともに増加した。Ca₂PbO₄は焼成温度上昇と共に減少し、848℃ではほとんど消失した。低Tc相は842~843℃までは増加し、844~848℃まで減少する。849℃では高Tc相, 低Tc相のいずれも認められなかった。高Tc相の生成には焼成温度に極めて注意すべきことが明かとなった。
- (3) Tcは842~846℃まで104Kから106Kへ上昇し、847℃と848℃で約110Kを示す。
- (4) 高Tc相の体積率V_Hは842~846℃までは緩やかに増加し、846~848℃で急激に増加する。
- (5) Tc, V_Hの点から、本組成の試料では低Tc相の分解温度直下(1~2℃)の847℃, 848℃が最適焼成温度と判断される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり種々御指導を頂いた岡山大学工学部 高田潤氏に深く感謝致します。

文献

- 1) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L209.
- 2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1041.
- 3) 小田喜一、北口仁、高田潤、尾坂明義、三浦嘉也、池田靖訓、高野幹夫、坂東尚周、富井洋一、岡与志男、山本直一、武田保雄、間崎啓匡：粉体および粉末冶金, 35(1988), 959.
- 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) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L1476.
- 6) 高田潤、小田喜一、江木俊雄、北口仁、尾坂明義、三浦嘉也、池田靖訓、高野幹夫、富井洋一、岡与志男、山本直一：粉体および粉末冶金, 36(1989), 527.
- 7) H. Ito, Y. Ikeda, S. Shimomura, Z. Hiroi, M. Takano and Y. Bando : Proc. 2nd Int. Symposium on Superconductivity, Tsukuba, 1989 (in press).
- 8) 高田潤、志谷文音、北口仁、小田喜一、尾坂明義、三浦嘉也：粉体および粉末冶金, 37(1990), 108.
- 9) Y. Yamada, K. Jikihara, T. Hasebe, T. Yanagi, S. Yasuhara, M. Ishihara, T. Asano and M. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., 29, (1990), L456.

10) T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, and K. Ogawa
: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), L2055.

11) 岡与志男、山本直一、富井洋一、北口仁、高田潤：粉
体および粉末冶金, 35(1988), 930.

12) 岡与志男、山本直一、富井洋一、北口仁、小田喜一、
高田潤：粉体および粉末冶金, 36(1989), 493.