研 究

$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 超伝導焼結体の調製 に及ぼす添加酸化物の効果

岡山大学 工学部

高田 潤

岡山大学 工学部〔(現) 金属材料技術研究所〕

北口 仁

金沢工業大学

矢田 節男, 大橋憲太郎, 中 重治

名古屋大学 工学部

伊藤 秀章

京都大学 工学部

富井 洋一

京都大学 化学研究所

高野 幹夫

Jun Takada, Hitoshi Kitaguchi, Setsuo Yada, Kentaro Ohhashi, Shigeharu Naka, Yoichi Tomii, Hideaki Itoh and Mikio Takano: Effect of Some Additive Oxides on Preparation of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ Superconductor Ceramics.

A single phase powder with the composition of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ was sintered with the small amount of Ag_2O or compositional oxides. The bulk density, microstructure and superconductive characteristics of the sintered specimens were examined to investigate the effect of the additive oxides on the sinterability and superconducting properties. The bulk density was of $4.3\sim 4.6\text{g/cm}^3$ for the sintered specimens with $0.05\sim 0.1\text{mol}$ addition. Their resistivity curves were divided into three groups, i.e. (a) without additive, Bi_2O_3 or PbO , (b) SrO , CaO or CuO and (c) Ag_2O . From SEM photographs it was observed that the sintered specimens were composed of the three main layer parts consisting of surface layer, orientated layer, and center layer part with disordered orientation. The thickness of the disordered layers in the center part decreased with decreasing the thickness of the specimens. The excellent result of J_c (77K) was shown by the sintered specimen with 0.1mol addition of SrO .

(Received December 26, 1990)

1. 緒 言

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体には、臨界温度(T_c)が異なる幾つかの超伝導相が知られている¹⁾。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223相)の高 T_c 相は単相化されにくく、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212相)の低 T_c 相が共存することが多い。高 T_c 相の単相化には、Biの一部をPbで置換することや²⁻⁴⁾減圧下で焼成すること⁵⁾などが試みられてきた。しかし、臨界電流密度(J_c)に関する研究の多くは、薄膜試料を中心に行われてきた⁶⁾。通常の焼結体では、 10^2A/cm^2 以下と J_c が低く⁷⁾、その向上が望まれている。

本研究ではBi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系高温相単相粉末²⁾の焼結および超伝導特性を調べるため、 Ag_2O および組成酸化物を微量添加し、その添加効果を嵩密度、相組織および超伝導特性から検討した。

2. 実験方法

出発原料には、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成の戸田工業陶製高温相単相粉末(以下BC37A Pと記す)を用い、 Ag_2O 、 AgF 、 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrO 、

CaCO_3 、 CuO をそれぞれ $0.025\sim 0.2\text{mol}$ 添加し、800または 850°C で2時間前処理した。さらに、10分間粉碎、成形圧 2000kg/cm^2 で直径12mm、厚さ $0.1\sim 1.0\text{mm}$ 程度に成形し、焼結した。焼結は、40または70時間、 850°C の処理を行った。加熱処理のすべでは、試料の汚染を防ぐために金箔上で、空気雰囲気中で行った。また、焼結後の試料の冷却には、炉内放冷または炉外放冷の二通りを行った。

各調製過程の試料は、X線回折法により、相の同定、定量、配向性を測定した。高温相割合は、高温相と低温相のそれぞれの115回折線強度を使用した。高温相の配向度は、近似的に高温相の115と0014回折線強度から求め、便宜的な目安とした。但し、焼結体のX線回折図形は、表面走査により求めた。さらに焼結体について、加熱減量、嵩密度、SEMによる組織観察、および直流4端子法による抵抗測定から、臨界温度および臨界電流密度を求めた。

3. 結果と考察

3.1 焼結体調製条件の選択

図1に原料粉末の粉碎試料、前処理および焼結後のX

Fig.1. X-ray diffraction pattern of $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{3-x}\text{O}_y$ specimens.

- (a) grinding for 10min (b) grinding for 30min
(c) pre-heating at 850°C for 2h
(d) sintering at 850°C for 40h
(e) surface scanning of sintered specimen (d)
(f) surface scanning of specimen sintered at 850°C for 70h ● $30\text{\AA}$ (2212) phase

線回折図形を示す。BC37ÅPは高温相のみであり、粉碎すると非晶質化するが、(a)図にみられるように10分程度の粉碎では、結晶相に変化が見られず、(b)図の30分粉碎では、かなり非晶質化している。従って、粉碎時間は10分以内が望ましい。

この30分間粉碎試料を 850°C で2時間の前処理すると(c)図のように高温相に再結晶化するが、 $30\text{\AA}$ 相の低温相がわずかに生成した。前処理温度をやや低い 800°C 、2時間としても、低温相の生成量はやや多いが、ほぼ同傾向であった。

この低温相の生成は、(d)図の40時間処理でも殆ど変化がみられない。また(e)図の同条件の焼結体表面の走査の図形にみられるように、0014回折線強度が鋭く、c軸配向の傾向がみられる。70時間処理の(f)図は、ほぼ同傾向であるが、低温相がなお残存していた。

この結果は、焼結体に及ぼす各種酸化物の添加効果においても、焼結時間を40時間と70時間として比較した場合、長時間処理による焼結体の性質にそれ程反映しなかった。

組成酸化物を $0.1\sim 0.2\text{mol}$ 添加した試料の40時間焼結した場合、焼結体の嵩密度は $4.4\sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ (充填率 $70\sim 80\%$)を示した。厚さが同程度にもかかわらず、 77K における J_c は再現性に乏しく、高温相割合、 T_c の値との相関性が見られなかった。

このように、再現性が非常に悪い結果は、焼結過程における加熱減量が $1\sim 3\text{wt}\%$ 程度存在すること、焼結体を炉外放冷したことなどや、前処理温度の検討が不十分であったためである。揮発成分の損失、試料の局部溶融による不均一や、微小亀裂の発生などが生じたことに原因するものと考えられる。

3.2 焼結体の性質

表1にBC37ÅPおよび組成酸化物を $0.05\sim 0.1\text{mol}$ 添加した焼結体の性質を示す。

Table 1. Density, phase fraction, preferred orientation and critical temperature of sintered specimens.

specimen and content of additive oxide[mol%]	heating loss[wt%]	density[g/cm ³] green sintered		high T _c phase[%]	preferred orientation[%]	T _c [K] onset offset	
C11 BC37ÅP	1.2	4.6	4.6	61	76	116.9	96.4
C21 BC37ÅP	0.9	4.5	4.7	61	84	115.7	93.9
C31 BC37ÅP	1.2	4.5	4.7	65	83	115.4	94.9
C51 BC37ÅP	1.5	4.3	4.5	76	83	117.9	97.9
C61 BC37ÅP	1.7	4.2	4.5	69	81	115.2	96.8
C17 BC37ÅP+0.1(Ag ₂ O)	3.2	4.6	4.9	86	81	115.8	82.5
C32 BC37ÅP+0.05(Bi ₂ O ₃)	2.0	4.3	4.5	70	87	114.2	96.3
C33 BC37ÅP+0.1(PbO)	2.4	4.4	4.5	47	86	115.9	95.9
C24 BC37ÅP+0.1(SrO)	2.2	4.3	4.4	70	72	118.6	104.3
C34 BC37ÅP+0.1(SrO)	1.8	4.5	4.5	67	85	117.3	104.4
C44 BC37ÅP+0.1(SrO)	1.3	4.5	4.5	72	73	116.3	104.4
C54 BC37ÅP+0.1(SrO)	1.6	4.5	4.5	66	76	117.3	103.9
C64 BC37ÅP+0.1(SrO)	1.1	4.4	4.5	70	73	117.2	98.8
C35 BC37ÅP+0.1(CaO)	2.4	4.4	4.3	80	79	117.6	103.3
C36 BC37ÅP+0.1(CuO)	2.7	4.4	4.3	69	84	116.3	101.4

表1の焼結体の調製条件は3.1の焼結体の調製条件を考慮し、試料の粉碎時間は10分、前処理は800℃、2時間とし、焼結条件は850℃、40時間を選び、炉内放冷することにより焼結体を調製した。各酸化物の添加量0.05～0.1mol%は、ほぼ揮発成分の加熱減量1～3wt%に相当する量である。

焼結体の嵩密度は、Ag₂O添加試料の嵩密度4.9g/cm³以外、4.3～4.6g/cm³とほぼ組成に対応しているが、焼結後の嵩密度が生密度とほぼ同程度であることは、焼結体の調製を困難にしている一原因であろう。しかし、酸化鉛の添加試料を除く高温相割合、c軸配向率、T_c値などは満足する値を与えた。

図2に焼結体の抵抗率と温度の関係を示す。この抵抗率曲線の傾向は、(a) 曲線のBC37ÅP試料および(b) 曲線のPbO添加試料と、(c) 曲線のSrO添加試料および(d) 曲線のAg₂O添加試料に三大別される(表1参照)。(a) 曲線にはBi₂O₃添加試料が、(c) 曲線にはCaOおよびCuO添加試料が含まれる。T_c(onset)は114～118Kとほぼ一定であるが、(c) 曲線は、(a), (b)よりT_c(offset)温度が10K程度高く、(d) 曲線は10K程度低い。

Fig.2. Temperature dependence of resistivity for sintered specimens.

- (a) C51 BC37ÅP
- (b) C33 BC37ÅP+0.1 (PbO)
- (c) C34 BC37ÅP+0.1 (SrO)
- (d) C17 BC37ÅP+0.1 (Ag₂O)

図3に厚さ約0.3mmの焼結体表面のSEM写真を示す。(a) 図はBC37ÅP試料で、2～6μmの独立した結晶粒からなり、比較的粒間の接合・合体が少ない。(b) 図の低融点のPbO添加試料では粒間の接合・合体がかなりみられ、2～16μmの不均一な結晶粒からなる。(c) 図の高融点のSrO添加試料では、ほぼ5μmに接合・合体した均一粒からなることが観察される。

図4に図3と同一焼結体の断面のSEM写真を示す。

(a), (b), (c) 図にみられるように、焼結体の断面は0.1～0.2μmの厚さの表面層と配向層および中心部の配向の乱れた層の三層からなり、配向層の拡大図(d), (e), (f)から、かなりの均一な配向層が観察される。試料厚さを減少することにより、中心部の配向の乱れた層部を減少しえた。

Fig.3. SEM photographs of surface for sintered specimens of about 0.3mm thickness.

- (a) C51 BC37ÅP
- (b) C33 BC37ÅP+0.1 (PbO)
- (c) C34 BC37ÅP+0.1 (SrO)

Fig.4. SEM photographs of cross section for sintered specimens of about 0.3mm thickness.

- (a) C51 BC37ÅP
- (b) C33 BC37ÅP+0.1 (PbO)
- (c) C34 BC37ÅP+0.1 (SrO)

図5に焼結体厚さと臨界電流密度 J_c (77K) の関係を示す。試料は J_c の再現性よく、安定した値を与えた0.1mol% SrO を添加した焼結試料である。焼結体の厚さ0.83mmの J_c 値 210 A/cm^2 から、厚さ0.6mmの J_c 値 290 A/cm^2 、厚さ0.40mmの J_c 値 330 A/cm^2 、厚さ0.24mmの J_c 値 500 A/cm^2 へと J_c 値は増加した。

この結果は、焼結体試料断面のSEM観察で述べたように中心部の乱れ層の厚さが、焼結試料厚さの減少とともに薄くなることと一致した。この焼結体厚さと臨界電流密度 J_c の関係曲線を焼結体厚さ0.1 mmに外挿すれば、 J_c 値は 10^3 A/cm^2 程度に向上することが推定できる。

Fig.5. Relation between critical current density (J_c) and thickness (t) for sintered $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ series.

4. まとめ

$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ 組成の高温相 (2223相) 粉末に Ag_2O および組成酸化物を微量添加し、嵩密度、相組織および超伝導特性に及ぼす効果を検討した。

- (1) Ag_2O および組成酸化物を0.05~0.1mol添加し、850℃、40時間の焼結した試料は、 $4.3\sim 4.6 \text{ g/cm}^3$ とほぼ組成に対応する嵩密度を示し、高温相割合、c軸配向率、 T_c 値も再現性が良好であった。
- (2) 抵抗率曲線は、無添加試料および Bi_2O_3 、 PbO の添加試料、 SrO および CaO 、 CuO 添加試料、および Ag_2O 添加試料に三大別された。
- (3) 焼結体のSEM観察から、 $0.1\sim 0.2 \mu\text{m}$ の厚さの表面層と配向層および中心部の配向の乱れた層の三層からなる。試料厚さを減少すると共に、中心部の乱れ層の厚さが減少した。
- (4) SrO 0.1mol添加試料は、臨界電流密度 J_c (77K) 値が再現性よく、試料厚さの減少に依存し、0.1mm以下の厚さに外挿すると 10^3 A/cm^2 の程度に向上することが推定できた。

文 献

- 1) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), 209.
- 2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), 1041
- 3) 小田喜一、北口仁、高田潤、尾坂明義、三浦嘉也、池田請訓、高野幹夫、坂東尚周、富井洋一、岡与志男、山本直一、武田保男、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), 2067.
- 5) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), 1476.
- 6) 鯉沼秀臣：セラミックス、25(1990)、1142.
- 7) 志賀章二、宇野直樹：セラミックス、25(1990)、1150.