Bi 系高温超伝導体に対する添加効果

高田 潤

岡山大学工学部精密応用化学科, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

Addition of Some Elements to High-Tc Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductor

Jun Takada

Department of Applied Chemistry, Okayama University, Tsushima-naka, Okayama 700.

Received January 27, 1992

The addition effects of Pb, Ba and Li to the 2223 phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system on the properties and the formation process have been reviewed. The incorporation of Pb and Ba into the 2223 phase and the increase in Tc has been experimentally discussed. The substitution sites of the elements have been interpreted on the basis of the results of the equilibrium phase diagrams for the 2201 phase reported so far. The formation process of the Pb and Pb+Ba doped 2223 phase has also been discussed with particular attention to liquid formation and wettability.

I. はじめに

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の発見¹⁾以来現在に至るまで、この系ではTc~107Kの2223相の単相試料は得られていない。しかし、筆者らは、この系にPbを添加することによって2223相の生成が促進されることを見出し²⁾、更に単相試料の合成も可能であることを報告した^{3,4)}。また高Pb組成でTcの上昇を見出した⁵⁾。このようにBi系2223相では元素添加によって顕著な効果を示す。他方2201相、2212相については単相組成域が明らかにされており^{6,7)}、それぞれの添加効果は詳細に研究されている⁸⁻¹²⁾。このような元素添加効果は、以下に示す二種類の効果に大別される。第一の効果は、添加元素が超伝導体に固溶置換することによって、超伝導体の結晶の構造や超伝

導特性に影響を及ぼす置換効果である。第二の効果は、超伝導相の生成機構に影響を及ぼす効果である。本稿では、Bi系超伝導体への元素添加を、主として筆者らの共同研究グループでこれまで取り扱ってきたPb、BaおよびLiの2223相への添加に関する実験結果に基づいて、上記の二つの観点から概説する。

II. 置換効果

ここでは、2223相への添加元素の固溶を確認した実験結果を示した後、固溶にともなう超伝導特性の変化を紹介する。さらに2201相に関する状態図的研究結果に基づいて2223相での元素の置換位置を検討する。

II. 1 固溶の実験的確認

添加元素の固溶を実験的に確認する方法には種々の方法がある。筆者らは、2223相結晶中のPbおよびBaの固溶について、X線波長分散(WDX)分析法によるこれらの元素の特性X線を検出する直接的な確認方法と粉末X線回折法による格子定数の変化を検討する間接的な確認方法を用いた^{5, 12)}。

Fig.1に、異なるPb量(Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=(a)0.726:0.374:1:1:1.65, (b)0.90:0.20:1:1:1.6)の試料(850°C-192h焼成)における2223相中のBiとPbのWDX(L α)の結果⁵⁾を示す。両者ともPbの特性X線が検出されると共に、低Pb試料(b)よりも高Pb試料(a)の方がPbの特性X線強度が高いことから、2223相結晶中にPbが固溶していると判断される。Ba添加試料についても同様の方法で2223相粒子からBa-L α を検出し、Baが2223相結晶中へ固溶していることを確認した¹³⁾。

Fig.1 WDX spectra of Pb and Bi for the samples with a composition of Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=(a) 0.726:0.374:1.0:1.0:1.65 and (b) 0.90:0.20:1.0:1.0:1.6⁵⁾.

Fig.2に、組成Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.9:0.2:1:1:1.6の高温相へBaを添加した場合の格子定数の変化を検討した結果¹³⁾を示す。Ba添加量 $x=0$ と0.2の試料(850°C-78h焼成)の(200)、(0014)回折ピークを検討した。その結果、Ba添加によってa軸長は変化しない(5.412Å)が、c軸長は $x=0$ での37.10Åから $x=0.20$ で37.20Åまで増加することが明らかになった。Pb添加試料についても同様の結果(Fig.1(a)の試料でc軸長のみが37.20Åへと増加)が得られている⁵⁾。Liについては、格子定数の変化はないと報告されている¹⁴⁾。因に、LiはWDX分析によっては原理的に検出できない。

Fig.2 XRD patterns of samples with x =(a) 0 and (b) 0.2 in $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ba}_x\text{Ba}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_z$ ¹³⁾.

II. 2 超伝導特性

PbおよびPb+Baの固溶試料の電気抵抗-温度曲線をそれぞれFig.3(a)⁵⁾と(b)¹³⁾に示す。Pbの場合、 $T_c(R=0)$ は低Pb組成で109Kから高Pb組成で116Kまで

Fig.3 Temperature dependence of electrical resistivity for (a) Pb-rich sample⁵⁾ and (b) Ba-free and Ba-doped samples¹³⁾.

上昇する。一方Pb+Baの場合、Ba無添加($x=0$:低Pb組成)で109Kを示すのに対し、Ba固溶($x=0.05$)によって120Kまで上昇する。これらの T_c は帯磁率測定によっても確認された。

Li添加材(Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:Li=0.96:0.24:1:1.1:1.6: x)¹⁰⁾では、 $x=0.05$ で $T_c(R=0)=116K$ を示したが、複素帯磁率測定からは $T_c(\chi)=111K$ であった。これらの結果より、 $T_c=116K$ の2223相は $T_c=111K$ の2223相の粒子表面に極薄く生成しているものと推測される。

II. 3 置換位置

池田らは、詳細な状態図研究の結果より2201相の単相組成は $Bi_{2+y}Sr_{2-y}Cu_{1+y/4}O_z$ ($0.125 \leq y \leq 0.5$)であることを明らかにした⁶⁾。更に、この相へのPbとBaの固溶組成域および置換位置を明らかにした^{8,9)}。Fig.4にPb固溶による単相組成域 $Bi_{2+y-x}Pb_{x+z}Sr_{2-y-z}Cu_{1+y/4}O_z$ を示す。PbはBiとSrの二つの位置に置換可能($x \leq 0.4$, $z \leq 0.4$)である。Bi位置に置換した場合は結晶は斜方晶に歪み、また $x \sim 0.4$ で変調構造の無い超伝導相が得られる。PbがSr位置に置換した場合は、結晶構造は正方晶を保つ。また、Bi位置に置換したPbは不安定で、低温(700°C)での焼成で容易に結晶から放り出される特徴がある。2201相へのBa置換は、Sr位置のみであることも最近明らかとなった⁹⁾。

Fig.4 Monophasic composition range in the Pb-substituted 2201 phase⁹⁾.

以上の2201相の結果から、2223相中のPbもBi位置のみならずSr位置へも置換し、またBaはSr位置にのみ置換していると類推される。特に $T_c=117K$ を示す高

Pb組成の2223相⁹⁾ではSr位置に置換したPbが T_c の上昇と関連していることも考えられる。

Liについては、川合らが2212相に関して研究を行い、Cu位置に置換すると提案している¹²⁾が、状態図的な研究など今後詳細な検討を行う必要がある。

III. 生成機構

現在のところ、2223相は2212相と同様包晶反応で生成すると考えられる。この場合液相が重要な役割を果たす。従って、2223相の生成を検討するためには、①液相の生成する温度(T_L)と液相組成、② T_L 以下の温度での平衡共存相、③2223相の生成の初期過程、④液相とのぬれ性を明らかにする必要がある。はじめに、Pb添加の場合について論ずる¹³⁾。まず、805~835°Cで焼成した組成Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.9:0.2:1:1:1.6の試料のXRDパターンを詳細に検討し、以下の結果を得た。825°Cで2223相の生成が認められる。同時にこの温度で液相が生成する($T_L=825°C$)。また T_L 以下での平衡共存相は2212相、 Ca_2PbO_4 、2201相とCuOである。825°Cでは、815°C以下では認められた2212相の変調構造による回折ピーク($2\theta=36.8^\circ$)が消失していることから、液相が生成すると、速やかに2212相にPbが固溶し、変調構造の無い2212*相が生成する。次に、 $T < T_L$ での共存相の中で種々の組合せを考えて熱分析を行なった結果、2201相: $Ca_2PbO_4=7:3$ (モル比)の組成において825°Cで液相を生成することが判った。更に、この組成の2201相と Ca_2PbO_4 混合粉を用いて、2201相、2212相と2223相と液相のぬれ性を検討した。この液相は、2201相と2212相はぬれすが、2223相はぬれさないことが明らかになった。また、X線的に少量の2223相が生成した場合でも電気抵抗は鋭く減少する。以上の結果よりPb添加の場合の2223相の生成過程として次のモデルが提案された。825°Cで、2201相と Ca_2PbO_4 から生成する液相は2212*相と反応し、2212*相粒子表面に2223相を生成する。この2223相には液相はぬれにくいために、包晶反応で更に2223相が生成するには長時間の熱処理を要すると考えられる。従って、2223相の単相化には粉碎が効果的である。

PbとBaを同時に添加した場合、部分熔融温度は低下し、2223相の生成が促進させること、粒成長も顕著であることなどを報告した¹³⁾。これらの結果は、Ba+Pb添加の場合はPbの単独添加の場合とは異なった生成過程により2223相が生成することを示唆

している。特により低温での液相の生成反応とその液相が2223相をぬらすことが推測される。詳細な生成機構を明らかにするため現在研究を進めている。

IV. おわりに

以上述べたごとく、現在までに2223相に対するPbやBaの添加効果についてかなり明らかになってきているが、2201相や2212相と比較すると、まだまだその詳細が解明されたとは言い難い。これは、2223相の生成に関する複雑さにより再現性が十分でないこと、基礎データを与えるべきPb無添加材で単相試料が得られないこと、さらにはPb添加材での単相組成域が明らかでないことなどに起因している。従って、今後2223相の線材などへの実用化や超伝導機構の解明を目指すためには、先ずこれらの問題点をより明確に把握し、その上でそれらを明らかにする基礎的な研究がますます重要である。

文献

- (1) H.Maeda, Y.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) 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.
- (4) 高田, 小田, 江木, 北口, 尾坂, 三浦, 池田, 高野, 冨井, 岡, 山本: 粉体および粉末冶金, **36**(1989), 527.
- (5) J.Takada, H.Kitaguchi, T.Egi, K.Oda, Y.Miura, H.Mazaki, Y.Ikeda, Z.Hiroi, M.Takano and Y.Tomii: Physica C, **170**(1990), 249.
- (6) Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Y.Oue, K.Inaba, Z.Hiroi and M.Takano: Physica C, **159**(1989), 93.
- (7) G.S.Grader, E.M.Gyorgy, P.K.Gallagher, H.M.O'Bryan, D.W.Johnson, Jr., S.Sunshine, S.M.Zahurak, S.Jin and R.C.Sherwood: Phys.Rev., **B38**(1988), 757.
- (8) Y.Ikeda, Z.Hiroi, H.Ito, S.Shimomura, M.Takano and Y.Bando: Physica C, **165**(1989), 1889.
- (9) 池田, Than-Min-Kyaw, 広井, 高野, 坂東: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 283.
- (10) N.Fukushima, H.Niu, S.Nakamura, S.Takano, S.Takagi and S.Kawai: Physica C, **159**(1989), 777.
- (11) 伊藤, 池田, 広井, 高野, 坂東: 粉体および粉末冶金 **38**(1991), 279.
- (12) T.Kawai, T.Horiuchi, K.Mitsui, K.Ogura, S.Takagi and S.Kawai: Physica C, **161**(1989), 561.
- (13) 藤原, 難波, 高田, 広井, 池田, 高野: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 1039.
- (14) 大原, 遠藤, 江木, 難波, 高田, 池田, 高野, 坂東, 間崎: 粉体および粉末冶金, (印刷中).
- (15) Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimomura, Z.Hiroi, M.Takano, Y.Bando, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Takeda and T.Takada: Physica C, (inpress).