Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高温相への Li 添加効果 (第 I 報)

大原 泰源^{☆1}, 遠藤加寿代^{☆2}, 江木 俊雄^{☆2}
 難波 徳郎^{☆2}, 高田 潤^{☆2}, 池田 靖訓^{☆3}
 高野 幹夫^{☆3}, 坂東 尚周^{☆3}, 間崎 啓匡^{☆4}

^{☆1} 鈔生産開発科学研究所, 〒606 京都市左京区下鴨森本町15.

^{☆2} 岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

^{☆3} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

^{☆4} 防衛大学校数学物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

Effect of Li Addition to the High- T_c Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System (I)

Taigen Ohara^{☆1}, Kazuyo Endo^{☆2}, Toshio Egi^{☆2}
 Tokuro Nanba^{☆2}, Jun Takada^{☆2}, Yasunori Ikeda^{☆3}
 Mikio Takano^{☆3}, Yoshichika Bando^{☆3} and Hiromasa Mazaki^{☆4}

^{☆1} Research Institute for Production Development, Sakyo-ku, Kyoto 606.

^{☆2} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama 700.

^{☆3} Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611.

^{☆4} Department of Mathematics and Physics, National Defense Academy, Yokosuka 239.

Received January 24, 1992

Effects of the Li-addition to the high- T_c phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system have been studied for samples with starting compositions of Bi:Pb:Sr:Ca:Cu:Li=0.9:0.2:1.0:1.0:1.6:x with $x=0-0.10$ and heated at 820–850°C for 40–96h. The temperature, at which an endothermic reaction occurred, lowered markedly as x increased. T_c was raised up to 116K for the sample with $x=0.03$ heated at 840°C for 48h, while a susceptibility measurement revealed that $T_c=110$ K. The lattice constants, a and c , were independent of Li content. ICP analysis showed that the heat treated samples had very low Li content. The results suggest that a small amount of the high- T_c phase with $T_c=116$ K forms on the surface of the high- T_c phase with $T_c=110$ K.

1 緒言

Bi系超伝導体の T_c の向上は、線材の J_c の上昇をもたらすなどの実用的観点から、また超伝導機構の解明への貴重な知見を与えるなどの学術的観点から強く望まれている。元素添加による T_c の向上を目指した研究は数多く報告されており、顕著でかつ信頼できるものとして、Pb添加^{1, 2)}がある。更なる T_c の向上がBa^{3, 4)}やSb^{5, 6)}添加試料で報告されている。

Liは極めてイオン半径が小さく、Sr, CaやCu等と異なる配位数をもつことからBi系高温相へ置換あるいは固溶させることによって、格子定数の変化やキャリア

濃度の変化が起こる可能性があり、 T_c の向上が期待される。

これまでBi系低温相へのLi添加によって、 c 軸長と T_c が上昇(79K→98K)するとの報告がある⁷⁾。しかし、高温相にLiを添加した報告例はない。

そこで本研究では、仕込組成が Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 0.9:0.2:1.0:1.0:1.6のBi系高温相単相粉末にLiをモル比で0.01~0.10添加した場合の添加効果や焼成条件を詳細に検討した。その結果、Li添加試料では、無添加試料よりも T_c が116Kまで上昇することを見いだしたので報告する。

2 実験方法

Bi系高温相粉末としては、組成が Bi:Pb:Sr:Ca:Cu = 0.9:0.2:1.0:1.0:1.6 の戸田工業 (株) 製単相粉末を用いた。これに Li_2CO_3 を Sr または Ca に対してモル比で 0.01~0.10 になるよう添加し混合した後、成形圧を $1.5\text{t}/\text{cm}^2$ で加圧成形し、直径 20mm、厚さ約 1mm のペレット状試料を作製した。その後 $820\sim 850^\circ\text{C}$ で、40~96 時間大気中にて焼成した後、急冷した。得られた試料については、粉末 X 線回折 (XRD: Cu-K α)、直流四端子法による電気抵抗測定 (T_c) および電流密度測定 (J_c)、Hartshorn-Bridge 法による複素帯磁率測定、ICP による組成分析を行った。

3 実験結果および考察

種々の Li_2CO_3 を Bi 系高温相粉末に添加した試料 (組成 $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{Li}_x\text{O}_y$) の DTA 曲線を Fig. 1 に示す。吸熱反応の開始温度は Li-free ($x=0$) 試料では 870°C であるが、 $x=0.01, 0.03, 0.05$ ではそれぞれ $860, 856, 848^\circ\text{C}$ を示した。即ち、 Li_2CO_3 添加によって吸熱反応の温度が顕著に低下することがわかった。

Fig. 2 に $x=0, 0.01, 0.03$ および 0.05 添加組成について 840°C -48 時間の条件で焼成した試料の XRD パターンを示す。各試料は主に高温相から成っているが、若干量の低温相も存在する。Li 添加試料 ($x=0.01\sim 0.05$) では不純物として $2\theta=17.8^\circ$ など (図中 $\square$) に回折ピークをもつ未知相が存在する。この相は高温相を 700°C で焼成した場合析出する相⁸⁾と同一であり、現在検討中である。

Fig. 3 は $x=0$ と 0.03 の電気抵抗測定による臨界温度 T_c の焼成温度依存性を示したものである。 T_c は Li-free ($x=0$) 試料では 830°C のときに $T_c=108\text{K}$ を示した。また、 $x=0.03$ では 840°C 焼成試料で 116K と最高値を示し、 $x=0$ の場合と比べて向上していることがわかる。

Fig. 4 は 840°C -48 時間焼成した $x=0$ と 0.03 試料の電気抵抗-温度曲線を示す。両試料とも、電気抵抗は常伝導状態では直線的に減少し、 $x=0$ 試料は 120K 付近から直線状なりずればじめ (onset)、 $T_c(R=0)$ は 104K を示す。他方、 $x=0.03$ 試料では $x=0$ と比較して $T_c(\text{onset})$ が約 135K と高く、 $T_c(R=0)$ は 116K を示した。このことから、Li 添加により T_c が上昇することがわかった。

Fig. 5 には 840°C -48 時間の条件で焼成した $x=0$ および 0.03 試料の複素帯磁率-温度曲線を示す。なお、(a) は $x=0$ 、(b) は $x=0.03$ である。複素帯磁率測定 (Fig. 5b) からは 116K 相の存在が確認できず、 x' の立ち上がり温度は Li 添加量に関わらず約 110K である。ただ $x=0.03$ 試料は $x=0$ 試料に比べて x'' のピークがよりシャープなことから、Li を添加することにより高温相のつながりが向上したと考えられる。

Table 1 は、 840°C -50 時間焼成した $x=0, 0.03$ および 0.05 試料における Sr を 1.0 とした場合の ICP による組成分析結果を示す。焼成後の Li 添加試料中には Li は極微量しか存在せず、ほとんどが焼成中に蒸発したものとと思われる。

Fig. 6 には、 840°C -50 時間焼成した $x=0, 0.05$ および

Fig. 1 DTA curves of $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{Li}_x\text{O}_y$ with $x=0, 0.01, 0.03$ and 0.05 .

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{Li}_x\text{O}_y$ with $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07 heated at 840°C for 48h.

○ the high- T_c phase, △ the low- T_c phase, and □ unknown phase.

0.10 試料の XRD パターンを示す。Li 添加量によらず高温相の (119), (200) および (0014) のピーク位置はシフトせず、格子定数 a と c には変化はなかった。これは大部分の Li が焼成中に蒸発したため、ほとんどの高温相に Li が固溶されていないことを示し、Table 1 の結果と符合している。

Bi 系低温相に Li を添加した場合、 T_c の向上および c 軸長の増加が報告されている⁷⁾が、本研究においては格子定数に変化がみられなかった。一方、 $x=0.03, 840^\circ\text{C}$ -48 時間焼成した試料において、電気抵抗測定による $T_c(R=0)$ は 116K の最高値を示し、 T_c を向上させることがわかった。しかし、複素帯磁率測定では、 116K 付近の x' の立ち上がりは確認できず、また Li は焼成後の試料

Fig.3 Sintering temperature dependence of $T_c(R=0)$ for the samples with $x=0$ and 0.03 heated for $48h$.

Fig.4 Temperature dependence of the dc electrical resistivity for the samples with $x=0$ and 0.03 heated at 840°C for $48h$.

中には非常に微量しか存在しなかった。これらの結果は $T_c=116\text{K}$ の高温相の体積率が非常に微量(約1%以下)であって、大部分の高温相は $T_c=110\text{K}$ を示すことを示唆している。従って116K相は110K相の粒子表面に極わずかな生成し、電気的には連続していると推測される。即ち、LiはBi系高温相(110K相)と粒子表面で反応し、生成した部分溶解による液相が粒子表面を濡らす。この液相からLiが固溶した116K相が高温相粒子表面に形成

Fig.5 Temperature dependence of the ac susceptibility for the samples with (a) $x=0$ and (b) $x=0.03$ heated at 840°C for $48h$.

される。この状況を示す模式図をFig. 7に示す。

Fig. 8は液体窒素温度(77K)での J_c 測定結果である。各焼成温度(820~840°C)において $x=0.01$ 試料は $x=0$ 試料に比べて J_c は高く、 T_c が116Kの $x=0.03$, 840°C-48時間焼成試料は T_c と同様、 J_c でも最高値を示した。

4 結言

仕込組成が $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_y$ の高温相に Li_2CO_3 をSrおよびCaに対してモル比で0.01~0.10添加後、820~850°C-40~96時間焼成した試料のLi添加量および焼成条件を検討するため、XRD、電気抵抗、電流密度、複素帯磁率、ICP分析を行った。得られた結果を要約すると以下の通りである。

Table 1 The results of the ICP analysis of $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{Li}_x\text{O}_y$ with $x=0, 0.03$ and 0.05 heated at 840°C for $50h$.

Nominal Li Composition, x	Analyzed Composition (mol ratio)					
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu	Li
0.00	0.924	0.114	1.000	1.019	1.686	0.0000
0.03	0.900	0.126	1.000	1.023	1.677	0.0051
0.05	0.916	0.121	1.000	1.013	1.662	0.0014

- (1) Li 添加により吸熱反応の開始温度が著しく低下する。 $x=0$ 試料では 870°C であるが、 $x=0.01, 0.03$ および 0.05 の Li 添加試料ではそれぞれ $860, 856, 848^{\circ}\text{C}$ であった。
- (2) 電気抵抗測定結果より Li 添加によって T_c は上昇することが明かとなった。 T_c は Li-free ($x=0$: 840°C -48 時間) 試料で 104K を示すのに対し、 $x=0.03$ (840°C -48 時間) 試料で最高値 116K を示した。
- (3) 複素帯磁率測定結果より T_c は、Li 添加量によらず 110K を示した。
- (4) J_c は Li を少量添加することにより向上し、最高値は T_c と同様に $x=0.03$ (840°C -48 時間) 試料で得られた。
- (5) XRD から各試料の Bi 系高温相の (119), (200) および (0014) ピークはシフトせず、Li 添加量に対する格子定数の変化は認められない。
- (6) ICP 分析の結果、Li 添加試料中には Li は極めて微量しか存在しなかった。
- (7) 以上の結果に基づいて高温相に Li を添加した場合、Li が固溶した $T_c=116\text{K}$ の高温相が、 $T_c=110\text{K}$ の高温相粒子の表面に薄く形成され、 T_c ($R=0$) が上昇するモデルを提案した。

謝辞

本研究の遂行にあたり ICP 分析を行って下さった神戸製鋼(株)に深く感謝の意を表します。本研究の一部は文部省科学研究費重点領域研究「新超伝導体の化学」の援助によって行われた。ここに記して謝意を表します。

文献

- 1) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L1041.
- 2) 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.
- 3) 高田潤, 北口仁, 小田喜一, 尾坂明義, 三浦嘉也, 池田靖訓, 高野幹夫, 岡与志男, 山本直一, 富井洋一, 武田保雄: 粉体および粉末冶金, **35**(1988), 1003.
- 4) 高田潤, 小田喜一, 江木俊雄, 藤原正志, 北口仁, 三浦嘉也, 間崎啓匡, 富井洋一, 池田靖訓, 広井善二, 高野幹夫: 粉体および粉末冶金, **38**(1991), 275.
- 5) L. Hongbao, C. Liezhao, Z. Ling, M. Zhigiang, L. Xiaoxian, Y. Zhidong, X. Bai, M. Xianglei, Z. Guen, R. Yaoshong, C. Zhaojia and Z. Yuheng: Solid State Commun., **69**(1989), 867.
- 6) M. R. Chandrachood, I. S. Mulla and A. P. B. Sinha: Appl. Phys. Lett., **55**(1989), 1472.
- 7) T. Kawai, T. Horiuchi, K. Mitsui, K. Ogura, S. Takagi, and S. Kawai: Physica C, **161**(1989), 561.
- 8) S. X. Dou, H. K. Liu, Y. L. Zhang and W. M. Blau: Supercond. Sci. Technol., **4**(1991), 203.

Fig.6 XRD patterns for peaks of (119), (200) and (0014) for $\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{Li}_x\text{O}_y$ with $x=0, 0.05$ and 0.10 heated at 840°C for 50h.

Fig.7 Schematic representation of the appearance of the formation of the 116K phase on the surface of the high- T_c phase.

Fig.8 The critical current density for the samples with $x=0, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.07 heated at $820^{\circ}\text{C}, 825^{\circ}\text{C}, 830^{\circ}\text{C}$ and 840°C for 48h, respectively.