Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高温相への Li 添加効果 (第Ⅱ報)

高田 潤^{☆1}, 藤原 正志^{☆1}, 江木 俊雄^{☆1, ☆4}
 難波 徳郎^{☆1}, 池田 靖訓^{☆2}, 高野 幹夫^{☆2}
 間崎 啓匡^{☆3}

^{☆1} 岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

^{☆2} 京都大学化学研究所, 〒611 宇治市五ヶ庄.

^{☆3} 防衛大学校数学物理学教室, 〒239 横須賀市走水1-10-20.

^{☆4} (株)神戸製鋼所超伝導・低温技術センター, 〒673-02 神戸市西区高塚台1-5-5.

Effect of Li-addition to the High-Tc Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System (II)

Jun Takada^{☆1}, Masashi Fujiwara^{☆1}, Toshio Egi^{☆1, ☆4}
 Tokuro Nanba^{☆1}, Yasunori Ikeda^{☆2}, Mikio Takano^{☆2}
 and Hiromasa Mazaki^{☆3}

^{☆1} Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University, Okayama 700.

^{☆2} Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611.

^{☆3} Department of Mathematics and Physics, The National Defence Academy, Yokosuka 239.

^{☆4} Superconducting and Cryogenic Technology Center, Kobe Steel, Ltd., Kobe 651-22.

Received January 24, 1992

The effects of Li-addition to the high-Tc phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system have been studied for the samples with the nominal composition of Bi:Pb:Sr:Ca:(Cu,Li)=0.96:0.24:1.0:1.1:(1.6-x,x) heated at 840 to 845°C for 144h in air (x=0 to 0.2). The characterization of the samples has been made by DTA, the measurements of XRD and DC electrical resistivity, SEM observation and ICP analysis. The Li-addition promotes the formation of the high-Tc phase. The sample with x=0.05 heated at 842°C for 144h exhibits Tc=116K, while Tc=109K for the Li-free sample (x=0) heated at 842°C for 120h. The results of ICP analysis showed that the Li content of the samples heated at 842 °C for 120h was very low.

I. 緒言

現在までBi系超伝導体には2201相(24Å相:Tc~7K)、2212相(低温相:Tc~80K)、2223相(高温相:Tc~110K)の3つの超伝導相の存在が報告されている¹⁻⁹⁾。このうちTc~110Kを持つ高温相については、Tcの上昇を目的として数多くの研究が行われている。Tcの向上は、線材のJcの上昇をもたらすなどの実用的観点ばかりでなく、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も強く望まれている。

Bi系超伝導相への元素置換や添加は、結晶構造や超伝導特性、さらには生成過程に大きく影響することが報告されている⁵⁻⁹⁾。我々は、これまでの高温相に関する研究において、PbやBaの置換および添加

効果について詳細な実験を行い、以下の結果を得ている。1)Pb置換は高温相の生成を促進させ単相化に著しい効果を示す。また、変調構造の周期を変化させる^{5,10)}。2)Ba添加は高温相の生成を著しく促進させ、高温相のc軸は長くなるとともに、Tcは120Kまで上昇する^{11,12)}。3)Bi系高温相単相粉末 $(\text{Bi}_{0.9}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_y)$ へLiを添加することによりTcが上昇する¹³⁾。

本研究では前報¹³⁾と異なる高温相単相組成 $(\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.6}\text{O}_z)$ を選び、原料粉作製時にLi添加を行って得られる試料について、高温相の生成と超伝導特性に対する添加効果を検討した。

II. 実験方法

本研究で用いた試料の仕込み組成はBi:Pb:Sr:Ca:(Cu,Li)=0.96:0.24:1.0:1.1:(1.6-x,x)である。ここでLi添加量 $x=0\sim0.2$ とした。Bi,Pb,Sr,Ca,Cuの硝酸塩と Li_2CO_3 を用いて原料粉を作製した。これを 500°C で熱分解し、 800°C -12h仮焼した後、加圧成形して直径20mm厚さ約1.0mmのペレット状試料を作製した。その後、 $840\sim850^\circ\text{C}$ で24h~144h大気中にて焼成した。得られた試料について熱分析、粉末X線回折(XRD:Cu-K α)実験、直流四端子法による電気抵抗測定、ICPによる組成分析およびSEM観察を行った。

III. 結果および考察

図1に $x=0$ (Li-free), 0.03, 0.05および0.10の仮焼粉のXRDパターンを示す。 $x=0$ (Li-free)の仮焼粉の構成相は、低温相, $24\text{\AA}$ 相, $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$, SrCO_3 , Ca_2CuO_3 , CuO である。一方、Li添加した仮焼粉では、添加量の増加にともない低温相の生成量が増加する。また、 $2\theta=17.8^\circ$ に回折ピークを持つ未知相の生成が認められた。この相は高温相を 700°C で熱処理した場合に析出する相^{14,15}と同一であり、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ に類似していることから、以後 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ -like相と呼ぶ。添加量が増加するに従って $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ は減少し、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ -likeが増加する傾向がある。 $x=0.10$ の仮焼粉は低温相, $24\text{\AA}$ 相, $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ -like, SrCO_3 , Ca_2CuO_3 , CuO から成り、 $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ はほとんど認められない。また、Liの化合物と思われるピークは認められない。

種々のLi添加試料の仮焼粉のDTA曲線を図2に示す。高温相の生成に関係する部分熔融温度は $x=0$ (Li-free)仮焼粉の場合 845°C である。一方、Li添加量 $x=0.03, 0.05, 0.10$ の仮焼粉でも 845°C を示しており、Liの添加により仮焼粉の部分熔融温度は変化しないことが判った。この結果は、Ba添加材でのBa添加に伴う部分熔融温度の低下の結果¹¹)とは対照的である。しかし、吸熱ピークのピーク温度はLi添加量の増加にともない低温側にシフトしている。

$x=0, 0.03, 0.05$ および0.10の仮焼粉を 842°C -96h熱処理した試料のXRDパターンを図3に示す。 $x\leq 0.05$ の組成では、添加量の増加にともない、低温相の生成量は減少し、高温相の生成量が増加することが判る。

図4に $x=0$ (Li-free)と $x=0.05$ の仮焼粉を 842°C で種々の時間熱処理した試料での高温相の生成割合と処理

Fig.1 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}(\text{Cu}_{1.6-x}, \text{Li}_x)\text{O}_z$ with $x=0, 0.03, 0.05$ and 0.10 calcined at 800°C for 12h. $\bullet$ $30\text{\AA}$ phase, $\blacksquare$ $24\text{\AA}$ phase, $\blacktriangle$ $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$, $\triangle$ $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{PbO}_4$ -like, $\times$ SrCO_3 , $\blacksquare$ Ca_2CuO_3 and ∇ CuO .

Fig.2 DTA curves of $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}(\text{Cu}_{1.6-x}, \text{Li}_x)\text{O}_z$ with $x=0, 0.03, 0.05$ and 0.10 calcined at 800°C for 12h.

時間 t との関係を示す。本研究では高温相の生成割合を近似的に $I_H/(I_H+I_L)$ で評価した。ここで I_H と I_L は、それぞれ高温相と低温相のXRDパターンの(115)面のピーク強度である。 $x=0$ と0.05のいずれの試料にお

いても、焼成時間の延長とともに高温相の生成割合は増加する。また $x=0.05$ 試料では $x=0$ (Li-free)試料よりも高温相の生成割合が多くなっている。この傾向は特に短時間($t \leq 90$ h)処理で顕著である。図3と4よりLi添加により高温相の生成が促進されることが明らかとなった。この原因としては、Li添加試料と無添加試料では高温相の生成機構が異なることが考えられる。仮焼粉の構成相は異なっており、異なる中間生成相を介した異なる反応機構により高温相が生成

Fig.3 XRD patterns of $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{Sr}_{1.0}\text{Ca}_{1.1}(\text{Li})_x\text{O}_z$ with $x=0, 0.03, 0.05$ and 0.10 heated at 842°C for 96h. $\circ$ 37Å phase, $\bullet$ 30Å phase, $\blacktriangle$ Ca_2PbO_4 , $\triangle$ Ca_2PbO_4 -like, $\blacksquare$ Ca_2CuO_3 .

Fig.4 Sintering time dependence of the volume ratio of the high- T_c phase to the low- T_c phase for the samples heated at 842°C . ($\blacktriangle$) and ($\circ$) correspond to $x=0$ and $x=0.05$, respectively.

すると考えられる。

$x=0$ (Li-free; 842°C -120h)の試料と $x=0.05$ (842°C -144h)の試料の電気抵抗-温度曲線を図5に示す。電気抵抗の値は300Kでの値で規格化して示す。 $x=0$ (Li-free)試料では $T_c(R=0)=109\text{K}$ を示した。これに対して $x=0.05$ 試料では、 $x=0$ (Li-free)試料に比べ、常伝導域での抵抗値が小さく $T_c(R=0)=116\text{K}$ を示した。従来の研究において、 $x=0$ (Li-free)の組成で高温相単相試料を作製した場合、 $T_c(R=0)$ は106~109Kの範囲であり、110K以上の結果は得られていない。これらの結果から、原料粉作製時にLi添加することにより T_c が上昇すると判断される。

図6に 842°C -120h熱処理した $x=0, 0.05, 0.10$ の試料についてICPによる組成分析を行った結果を示す。組

Fig.5 Temperature dependence of the DC electrical resistivity normalized at 300K for the samples with $x=0$ and $x=0.05$ heated at 842°C for 120h and 144h, respectively.

Fig.6 Pb and Li contents (normalized by $\text{Sr}=1.0$) analyzed by ICP for the samples with $x=0, 0.05$ and 0.10 heated at 842°C for 120h.

成は $Sr=1.0$ で規格化して示す。Li濃度は非常に低いことが判る。焼成試料中のPb量は出発試料の約1/2まで減少している。また、Li添加試料の方が無添加試料よりも焼成試料中に存在するPb量が多く残る傾向がある。その上Li添加量が増加するにつれて残存Pb量は多い。試料中のPb量と T_c の関係については今後詳細な研究が必要である。

IV. 結言

組 成 $Bi_{0.96}Pb_{0.24}Sr_{1.0}Ca_{1.1}(Cu_{1.6-x}Li_x)O_z$ 試料 ($x=0-0.20$)を $840-850^{\circ}C$ にて大気中で種々の時間焼成した。得られた試料について生成相の同定、電気抵抗測定、組成分析などを行った。

- (1) $x=0$ (Li-free)の仮焼粉の構成相は $30\text{\AA}$ 相, $24\text{\AA}$ 相, $(Ca,Sr)_2PbO_4$, $SrCO_3$, Ca_2CuO_3 , CuO である。一方、Li添加した仮焼粉では、 $(Ca,Sr)_2PbO_4$ -likeが認められる。添加量とともにこの相の生成量は増加するが、逆に、 $(Ca,Sr)_2PbO_4$ は減少する。同時に、低温相の生成量も増加する。
- (2) Li添加 ($x \leq 0.05$)により高温相の生成は促進される。これは、Li添加試料と無添加試料での高温相の生成機構が異なることに起因すると考えられる。
- (3) 電気抵抗測定結果より、Li添加によって T_c が上昇することを見いだした。 $T_c(R=0)$ はLi-free($x=0$)試料で $109K$ を示すのに対し、 $x=0.05$ 試料で $116K$ を示した。
- (4) ICP分析の結果より、焼成後の試料中のLi量は極めて少ない。

謝辞

本研究を遂行するにあたり有益なる御助言を頂いた京都大学化学研究所 坂東尚周教授、三重大学工学部 武田保雄助教授、岡山大学工学部 三浦嘉也教授、尾坂明義助教授に感謝いたします。実験に御協力頂いた岡田実氏に感謝します。また、ICP分析を行って頂いた㈱神戸製鋼所に感謝いたします。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) H.Maeda, T.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano : Jpn. J.Appl.Phys., **27** (1988), L209.
- 2) Y.Ikeda, H.Ito, S.Shimoura, Y.Oue, K.Inaba, Z.Hiroi and M.Takano : Physica C, **159** (1989), 93.
- 3) C.Michel, M.Hervieu, M.M.Borel, A.Grandin, F.Deslandes, J.Procvost and B.Raveau : Z.Phys., **B68** (1987), 421.
- 4) J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sawa and H.Fujiki : Jpn.J.Appl.Phys., **27** (1988), L2080.
- 5) M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura, Y.Ikeda, T.Tomii and H.Mazaki : Jpn.J.Appl.Phys., **27** (1988), L1041.
- 6) Y.Ikeda, S.Shimomura, Z.Hiroi, H.Ito, M.Takano and Y.Bando : Physica C, **165** (1989), 189.
- 7) N.Fukushima, H.Niu, S.Nakamura, S.Takeno, M.Hayashi and K.Ando : Physica C, **159** (1989), 777.
- 8) C.Engkagul, K.Eaiprasertsak, J.Laksansboonsong, K.Treechairusme, N.Chaichit, S.Leelaprute, N.Chiengpratoom and I.M.Tang: Physica C, **181** (1991), 63.
- 9) T.Kawai, T.Horiuchi, K.Mitsui, K.Ogura, S.Takagi and S.Kawai : Physica C, **161**(1989), 561.
- 10) 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.
- 11) 高田, 小田, 江木, 藤原, 北口, 三浦, 間崎, 富井, 池田, 広井, 高野 : 粉体および粉末冶金, **38** (1991), 275.
- 12) 藤原, 難波, 高田, 広井, 池田, 高野 : 粉体および粉末冶金, **38** (1991), 1039.
- 13) 大原, 遠藤, 江木, 難波, 高田, 池田, 高野, 間崎 : 粉体および粉末冶金, **39** (1992), (印刷中).
- 14) 池田, 伊藤, 広井, 高野, 北口, 高田, 小田, 三浦, 武田, 間崎 : 粉体および粉末冶金, **35** (1988), 965.
- 15) 武田, 菅野, 谷川, 山本, 高野, 池田, 坂東, 高田, 小田, 北口 : 粉体および粉末冶金, **35** (1988), 923.