研 究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高温相への Ba 添加効果 (V)

草野 圭弘^{☆1}, 難波 徳郎^{☆1}, 高田 潤^{☆1}
 小林 斉也^{☆2}, 山口 一裕^{☆2}, 福原 実^{☆2}
 土井 章^{☆2}, 高田 利夫^{☆2}, 池田 靖訓^{☆3}
 高野 幹夫^{☆3}, 間崎 啓匡^{☆4}

^{☆1} 岡山大学工学部, 〒700 岡山市津島中3-1-1.

^{☆2} 岡山理科大学工学部, 〒700 岡山市理大町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 Ba Addition to the High-Tc Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System (VI)

Yoshihiro Kusano^{☆1}, Tokuro Nanba^{☆1}, Jun Takada^{☆1}
 Naoya Kobayashi^{☆2}, Kazuhiro Yamaguchi^{☆2}, Minoru Fukuhara^{☆2}
 Akira Doi^{☆2}, Toshio Takada^{☆2}, Yasunori Ikeda^{☆3}
 Mikio Takano^{☆3} and Hiromasa Mazaki^{☆4}

^{☆1} Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700.

^{☆2} Faculty of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridaicho, Okayama 700.

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

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

Received June 29, 1992

The effects of Ba addition and grinding time on Tc of the high-Tc phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system have been studied. Samples with compositions of Bi:Pb:Sr:Ba:Ca:Cu=0.9:0.2:1.0:X:1.0:1.6 (X=0-0.05) were prepared by grinding the high-Tc phase and BaCO₃ powders for various periods (20 to 120min). The high-Tc phase degraded with grinding time. In samples of a composition of X=0.05 heated at 845°C for 60h in air, a small amount of the low-Tc phase and Bi₃(Sr,Ba)₄Ca₃O₂ besides the high-Tc phase were formed. The heating led to the grain growth of the high-Tc phase with increasing grinding time. However, Tc(R=0) was decreased due to the formation of the low-Tc phase and Bi₃(Sr,Ba)₄Ca₃O₂.

In a sample with X=0.05 heated at 850°C for 60h in air, only a solid solution of the high-Tc phase was formed. Tc(R=0)=125K was attained in this sample. The Meissner diamagnetic response at 125K was confirmed by SQUID, but the volume fraction of the 125K phase was estimated below 1%.

I 緒言

我々は前報¹⁻⁴⁾までに、Bi系高温相にBaを添加することによりTcが120Kまで上昇することの他に、高温相粒子の粒成長、Baの固溶により高温相のc軸長が増加することを報告した。また、焼成後の冷却速度は超伝導特性Tcや不純物の析出などに著しい影響を及ぼすことを明らかにした⁵⁾。その後、我々は高温相単相試料Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.9:0.2:1.0:1.0:1.6にBaを添加した試料を用いて粉碎時間の影響について検討した結果、機械的粉碎によって高温相が分解し、これがその後の焼成試料の超伝導特性を大きく左右

することが明らかとなった。更に最適条件にて試料を作製した場合、Tc(R=0)=125Kを示すことを見出したので報告する。

II 実験方法

出発原料に戸田工業(株)製Bi系超伝導粉末(Bi_{0.9}Pb_{0.2}Sr_{1.0}Ca_{1.0}Cu_{1.6}O₂)とBaCO₃を用い、組成Bi:Pb:Sr:Ba:Ca:Cu=0.9:0.2:1.0:X:1.0:1.6(X=0-0.05)の試料5gを作製した。これらをメノウ乳鉢中にて20-120min粉碎・混合した後、1500kg/cm²で加圧し、直径20mm、厚さ約1mmのペレット状試料を作製し

た。その後、試料を大気中にて845~850°Cで60hの焼成を行った。焼成後試料を急冷した。得られた試料について熱分析(DTA), 粉末X線回折(XRD), 電子顕微鏡観察(SEM), 帯磁率測定(SQUID), 直流四端子法による電気抵抗測定を行った。

Ⅲ 結果と考察

Fig.1に、高温相にBaをX=0.05添加した5gの粉末を20~120min粉碎した試料のXRDパターンを示す。粉碎時間の増加に伴い高温相の回折線強度が弱くなり、バックグラウンドがやや高くなることが判った。

Fig.2に、Fig.1の5g-20minの試料(a)と1g-120min粉碎した試料(b)のXRDパターンを示す。(b)の高温相の回折線強度は著しく弱くなり、バックグラウンドが高くなることから、高温相は機械的粉碎によって分解し非晶質化することが明らかとなった。これらの結果はAwanoらの報告⁹⁾と同様である。

Fig.3に、Fig.1で示した試料のDTA曲線を示す。

Fig.1 XRD patterns for samples with X=0.05 ground for (a)20min, (b)40min, (c)60min and (d)120min.

Fig.2 XRD patterns for samples with X=0.05 grinded for (a)5g-20min and (b)1g-120min.

粉碎時間の増加に伴い部分熔融開始温度が低温側にシフトすることが判った。また、60,120min粉碎した試料では815°C付近に新たな吸熱ピークが確認された。これらのことから、粉碎により生成した非晶質相が液相を生成して新たな吸熱ピークが生じたと考えられる。詳細については今後の課題である。

Fig.4に、高温相にBaをX=0.05添加し、20~120min粉碎した後845°Cで60h焼成した試料のXRDパターンを示す。いずれの試料も焼成前に比べて、非晶質によるバックグラウンドは低くなり、高温相の回折線強度が高くなる。短時間粉碎試料では高温相の他に低温相、 $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ba})_4\text{Ca}_3\text{O}_x$ が検出された。また、粉碎時間の増加に伴い低温相が増加した。これらの試料表面のSEM写真Photo.1に示す。粉碎時間の増加に伴い高温相粒子の粒成長が認められた。

Fig.5に、Fig.4で示した試料の電気抵抗-温度曲線を示す。粉碎時間の増加に伴い $T_c(R=0)$ は低下す

Fig.3 DTA curves of the same samples as in fig.1.

Fig.4 XRD patterns for samples with X=0.05 heated at 845°C for 60h after grinding for various periods.

Photo.1 SEM micrographs of the same samples as in fig.4.

ることが明らかとなった。これは不純物相である低温相, $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ba})_4\text{Ca}_3\text{O}_x$ の生成及び増加によるものと考えられる。

Fig.6に, $X=0$ と 0.05 について 850°C で 60h 焼成後急冷した試料のXRDパターンを示す。 $X=0$ では高温相の他に低温相(図中↓印)が検出されたのに対し, $X=0.05$ ではほぼ高温相単相となった。この $X=0.05$ の試料の電気抵抗-温度曲線をFig.7に示す。 $T_c(R=0)$ は 125K であり, この値は以前我々が本研究と同様の方法により, 高温相へBa添加($X=0.05$)した試料で得た $T_c(R=0)=120\text{K}$ ³⁾より更に 5K 高く, 注目される。この試料のSQUIDによる帯磁率測定を行い, 125K では反磁性を示すことを確認した。しかし, この

Fig.5 Temperature dependence of electrical resistivity of the same samples as in fig.4.

Fig.6 XRD patterns for samples with $X=0$ and 0.05 heated at 850°C for 60h and quenched.

125K相の体積分率は、帯磁率の変化量から推察すると、1%以下であると思われる。この帯磁率測定においては、再現性および装置の因子などの影響を詳細に検討した。

Fig.7 Temperature dependence of electrical resistivity of a same sample as in fig.6 (b).

IV 結言

Bi系高温相Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=0.9:0.2:1.0:1.0:1.6にBaを添加し(X=0~0.05),粉碎・混合(5gで20~120min)した試料を845~850°Cで60h焼成し急冷した。得られた試料についてDTA, XRD, SEM, SQUID, Tc測定を行った。以下結果を示す。

1)XRDより、機械的粉碎によって高温相は分解し非晶質化する。また、DTAより部分熔融開始温度が低下し、60min以上の粉碎で新たな吸熱ピークが確認された。

2)高温相にBaを添加し粉碎した試料を845°Cで60h焼成を行った場合、粉碎により生成する非晶質相は減少し高温相は増加するが、粉碎時間の増加に伴い不純物相である低温相、 $\text{Bi}_3(\text{Sr,Ba})_4\text{Ca}_3\text{O}_2$ が増加する。

3)SEM観察の結果、長時間粉碎試料ほど高温相粒子の粒成長が著しいことが確認された。

4) $T_c(R=0)$ は粉碎時間の増加とともに低下した。

5)Ba添加量X=0.05試料を850°Cで60h焼成後急冷した場合、ほぼ高温相単相となり $T_c(R=0)=125\text{K}$ を示した。また、SQUIDにおいても125Kで反磁性を示すことを確認した。しかし、125K相の体積分率は1%以下であると思われる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、原料のBi系超伝導粉末を御提供頂いた戸田工業(株)に謝意を表します。

文献

- 1) 高田, 北口, 小田, 三浦, 間崎, 伊藤, 池田, 高野: 粉体および粉末冶金, **37**(1990),734.
- 2) 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.
- 3) 藤原, 難波, 高田, 広井, 池田, 高野: 粉体および粉末冶金, **38**(1991),1039.
- 4) 草野, 山口, 福原, 土井, 高田, 藤原, 高田: 粉体および粉末冶金, **38**(1991),1043.
- 5) 草野, 山口, 福原, 土井, 高田, 藤原, 高田: 粉体および粉末冶金, **39**(1992),374.
- 6) M.Awano, K.Kani, Y.Kodama, H.Takagi and Y.Kuwahara: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990),L254.