研 究

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系酸化物超伝導体の高温電気抵抗に及ぼす水素の影響

真島 一彦^{☆1}, 長谷川伸二^{☆2}勝山 茂^{☆1}, 永井 宏^{☆1}^{☆1} 大阪大学工学部材料物性工学科, 〒565 吹田市山田丘2-1.^{☆2} 大阪大学大学院, 〒565 吹田市山田丘2-1.

Effect of Hydrogen on the Electrical Resistivity of Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Superconductors at High Temperature

Kazuhiko Majima^{☆1}, Shinji Hasegawa^{☆2}Shigeru Katsuyama^{☆1} and Hiroshi Nagai^{☆1}^{☆1} Dept. of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Osaka Univ., Suita 565.^{☆2} Graduate School, Osaka University, Suita 565.

Received November 30, 1992

The high temperature electrical resistivity and superconducting properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O samples heat-treated in H₂ gas were investigated. The results are summarized as follows:

- (1) It was recognized that the measurement of T_c for the Bi₂Sr₂CaCu₂O_y(2212) samples heat-treated at above 473K was impossible because of the great reduction by hydrogen treatment.
- (2) With increasing H₂ gas pressure during heat treatment at 423K, T_c for the 2212 sample increased, whereas that for the 2223 samples decreased. In this case, the increment of H content was recognized on both of these two kinds of samples. On the other hand, the oxygen content decreased slightly with increasing H₂ gas pressure.
- (3) Though the increment of H content was observed on the 2212 specimen heat-treated at as low temperature as 373K for longer period than 48h under H₂ gas pressure of 25atm, the reduction phenomena was hardly recognized.

1 緒言

高温酸化物超伝導体が発見されて以来, 超伝導の発現機構の解明等の基礎研究ならびに実用化を目指した応用研究等, 精力的な研究が行われている. このうち最近の話題の一つとして, 酸化物超伝導体に水素を導入することによって, 超伝導特性を変化させる効果があることが報告⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾されている. 又, Bi系ではこれらの現象は, CuO₂やBiO面付近の隙間に入った水素が電子を放出して,

CuO₂面の正孔密度を減少させるため起こると考えられている⁽⁷⁾. しかしながら水素中での熱処理は, 還元雰囲気であり, 酸素含有量が減少する可能性がある. 酸素含有量と正孔密度とは密接に関係しており, 水素のみの影響を調べるためには, 酸素含有量が変化しない熱処理方法ならびに熱処理中での挙動を追求する必要がある.

以上のことを踏まえた上で, 本研究では, Bi系超伝導体2212相と2223相に及ぼす水素の影響を, その熱処理方法及び熱処理中での電気抵抗変化を比較することにより検討した.

2 実験方法

2212相は, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 及び CuO 各粉末を, 2:2:1:2 になるように秤量混合し, 800°C で仮焼した後, 860°C で24hの焼結を施した. これらの試料は $T_c(\text{on})$ 約72K, 正方晶で $a=5.40\text{Å}$, $c=30.84\text{Å}$ であった. 2223相では, Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 及び CuO 各粉末を 0.9:0.2:1.0:1.0:1.6 になるように秤量混合し, 790°C で仮焼した後, 850°C で48hの焼結を2度施した. 2223相の試料 $T_c(\text{on})$ 約110K, 正方晶で $a=5.40\text{Å}$, $c=37.05\text{Å}$ であった. このようにして得られた試料を, 各種の圧力下にある水素中において熱処理し, その温度における電気抵抗の変化を直流四端子法を用いて測定した. 焼結したままの試料及び上記のように水素中で熱処理した試料に関して, 主に試料中に含まれる水素及び酸素濃度と, 超伝導特性について測定検討した. なお, 水素及び酸素分析には, 不活性ガス溶融法による堀場製作所製EMG-621水素分析装置及びEMGA-650酸素分析装置を使用した.

3 結果及び考察

最初に, 熱処理中の水素圧力を1.0atmに固定し, 最大温度を変化させて実験を行った. Fig. 1に, 2212相の試料について, 最大温度を373, 423, 473Kと変化させたときの電気抵抗の変化を示す. 電気抵抗は測定開始時の電気抵抗に対する比(ρ/ρ_0)で記述している. 最大温度を373Kにした試料では, 電気抵抗のヒステリシスは, 非常に小さいのに対して, 最大温度を473Kにすると, かなりの電気抵抗の上昇が認められた. 又, これらの試料の T_c 測定を行った結果, 最大温度を473Kにした試料では, 抵抗が増大して, T_c 測定が不可能であった.

Fig. 2に, 2223相の試料について同様の実験を行ったときの電気抵抗の変化を示す. Fig. 1とあまり差異は認められないが, 最大温度を473Kにしたとき, 降温時に半導体的振る舞いを示すのが認められた. 又, これらの試料の T_c 測定を行った結果, 最大温度を473Kにした試料は, 半導体的挙動を示すが, 超伝導を示すことが確かめられた. このことから, この試料中には, 半導体相と超伝導相の2相が存在するのではないかと推測される.

このように2212, 2223相の試料とも 最大温度を473Kにした試料では, T_c は著しく低下することが確かめられた. これは, 後で言及するが, 試料中の水素量, 酸素量の測定から473K以上で熱処理した試料の還元がかなり進んでいる為であると考えられる. 又, 最大温度を373Kにした試料は, 抵抗の上昇はほんのわずかしがなく, これは水素の侵

Fig. 1 Normalized electrical resistivity ρ/ρ_0 of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ samples heat-treated at given temperatures in 1.0atm H_2 gas.

Fig. 2 Normalized electrical resistivity ρ/ρ_0 of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples heat-treated at given temperatures in 1.0atm H_2 gas.

入がほとんどないためと考えられる. 以上のようなことを踏まえた上で, 最大温度を上記温度の間である423Kに固定し, 水素圧力を変化させて実験を行った.

Fig. 3に, 2212相の試料について, 最大温度を423Kにし, 水素圧力を変化させたときの電気抵抗の変化を示す. 水素圧力3.0atmまでは, 抵抗のヒステリシスはあまり大きくはないが, 6.0atmになると抵抗の急激な上昇が認められた.

Fig. 4に2223相の試料について同様の実験を行ったときの電気抵抗の変化を示す. 水素圧力の上昇とともに抵

抗のヒステリシスは大きくなっているが, Fig. 3に見られるような6.0atmでの抵抗の急激な上昇は, 2223相では認められなかった.

Fig. 5に, 2212相の試料について, 最大温度を423Kにした時の, 水素圧力に伴うTc温度の変化を示す. 左端の値は, 水素処理する前の標準試料のTcの値である. Tc(on)は水素圧力の増加とともに上昇しているが, 同時に転移幅も広がるのが確かめられた. 又, 水素圧力を10.0atm以上にした試料についてはTc測定は不可能であった.

Fig. 6に2223相の試料について同様の実験を行ったと

Fig. 3 Normalized electrical resistivity ρ/ρ_0 of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ samples heat-treated at 423K in H_2 gas of given pressure.

Fig. 4 Normalized electrical resistivity ρ/ρ_0 of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples heat-treated at 423K in H_2 gas of given pressure.

きのTc温度の変化を示す. Tc(on), Tc(off)とも僅かずつではあるが, 低下しているのがわかった. そして, 水素圧力を20.0atm以上にした試料についてはTc測定は不可能であった.

以上のように水素処理によって試料の電気抵抗, 超伝導性などの物性が変化することが確かめられたが, これらの変化が水素添加によるものなのか, あるいは還元によるものなのかを検討するため, 試料中の水素量及び酸素量の測定を行った.

Fig. 7に, 最大温度を423Kにした時の, 水素圧力に伴う試料中の水素量の値を示す. どちらの系とも, 水素圧力の上昇とともに, 試料中の水素量が増加しているのが確かめられた. 又, 10.0atmのところでもかなりの水素量の増加が認められた.

Fig. 8に, 同様の試料の酸素量を, 熱処理前の試料の酸素量を1としてプロットしたものを示す. 元々の酸素量

Fig. 5 H_2 gas pressure dependence of mid-point Tc (open circle), transition width (solid line) for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ samples obtained by heat treatment at 423K in H_2 gas.

Fig. 6 H_2 gas pressure dependence of mid-point Tc (open circle), transition width (solid line) for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ samples obtained by heat treatment at 423K in H_2 gas.

が違うので一概には比較できないが, どちらの系とも水素圧力の上昇とともに酸素の還元傾向が認められた。

このように水素処理の最大温度を423Kにしたところ, 水素圧力の上昇とともに試料中の水素量は増加するが, 同時に試料の還元も進んでいることが確かめられた。そこで, 水素による還元は低温ほど起こりにくいと考えられるので2212相だけではあるが, 水素処理をより低温にした試料について水素量及び酸素量の測定を行った。

Fig. 9に, 熱処理温度を373K, 水素圧力を25.0atmに保持した時の, 保持時間に対する試料中の水素量の変化を示す。Fig. 1, 2にも示したように, 1atmの水素ガス中373Kでの熱処理では, ほとんど水素が侵入していないと考えられるため, 高水素圧, 長時間保持で実験を行った。保持時間が, 24時間まではほとんど変化していないが, その

後, 水素量の急激な増加が認められた。

Fig. 10に同様の試料の酸素量の変化を示す。423Kで熱処理した試料に見られたような酸素の還元傾向は, 認められなかった。とくに, 72時間焼鈍した試料では, 標準試料の酸素量に対して, ほとんど変化していないことが確認された。

このように, 純粹に水素添加の影響を検討するためには, 試料中の酸素量が変化しないことが絶対条件である。為, 今後はこのように低温, 高水素圧力で, 長時間焼鈍した試料についての物性の変化を検討したく考えている。

4 まとめ

本実験で得られた結果を要約すると以下のようになる。

Fig. 7 H_2 gas pressure dependence of H content of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ and $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ samples heat-treated at 423K in H_2 gas.

Fig. 9 Isothermal holding time dependence of H content of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ samples heat-treated at 373K in H_2 gas of 25atm.

Fig. 8 H_2 gas pressure dependence of normalized O content of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ and $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ samples heat-treated at 423K in H_2 gas.

Fig. 10 Isothermal holding time dependence of normalized O content of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ samples heat-treated at 373K in H_2 gas of 25atm.

- (1) 2212相では, 423Kで熱処理を行ったところ, 水素圧力の上昇とともに $T_c(on)$ が上昇するのに対して, 2223相では, T_c は低下することが確認された. 又, その時, 超伝導が破れてしまった水素圧力は, 2212相では, 10atmであるのに対して, 2223相では, 20atmであることが認められた.
- (2) 423Kにおいて熱処理を行うと, 2212, 2223相のどちらの系とも水素圧力の上昇とともに試料中の水素量は増加するが, 同時に試料の還元が起こっていることが確かめられた.
- (3) 2212相の試料について, 373Kにおいて水素圧力25.0 atmで, 長時間保持したところ, 水素量は増加するが, 酸素量の還元傾向は認められなかった. この方法は, 今後のBi系酸化物超伝導体に対する水素の影響を研究する上で重要であると思われる.

文献

- (1) T. Takaba, W. Ye, S. Orimo, T. Tamegai and H. Fujii :Physica, C162-164(1989), 65.
- (2) J. M. D. Coey, X. Z. Wang, K. Donnelly and J. F. Lawler :J. Less-Common Met., 151(1989), 195.
- (3) J. N. Daou, M. Nicolas, J. P. Burger and P. Vajda :J. Less-Common Met., 151(1989), 183.
- (4) A. Maignan, C. Martin, M. Huve, J. Provost, M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau:Physica, C170(1990), 350.
- (5) J. Erxmeyer, G. Dortmann, J. Steiger, O. Boebel and A. Weidinger:J. Less-Common Met., 172-174(1991), 419.
- (6) 遠藤 浩二, 白藤 純嗣:大阪大学 超伝導エレクトロニクス研究センター報告, 1(1992), 21.
- (7) S. Kapphan, A. Jovanovic, A. Breilkopf, X. Z. Wang, W. Ludorf, and D. Bauerle :Z. Phys. B, 79(1990), 33.