研 究

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系高 Tc 相焼結体の超伝導特性に及ぼす Li₂CO₃ 添加効果田中 浩直^{☆1}, 大橋憲太郎^{☆1}, 石浦 豊^{☆2}^{☆1} 金沢工業大学, 〒921 石川県石川郡野々市町扇が丘7-1.^{☆2} ㈱村田製作所, 〒617 長岡京市天神2-26-10.Effect of Li₂CO₃ Addition on Superconductive Properties of the High-Tc Phase in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O SystemHironao Tanaka^{☆1}, Kentaro Ohhashi^{☆1} and Yutaka Ishiura^{☆2}^{☆1} Kanazawa Institute of Technology, 7-1 Ohgigaoka Nonoichi-machi, Ishikawa 921.^{☆2} Murata Manufacturing Co., Ltd., 2-26-10 Tenjin, Nagaokakyo 617.

Received March 14, 1994

Samples with a composition of Bi_{1-x}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu_{3.2}Li_xO_y (x=0 to 0.1) were press-formed at 196MPa and heat-treated at 825 to 850°C for 20h and these steps were repeated 3 times without pulverization. The highest value of T_c(108K) was obtained for the samples with x=0.01 and 0.05 sintered at 840°C. On the other hand, the highest value of J_c(77K, 0T) was obtained for the sample with x=0.01 sintered at 845°C. The values of T_c and J_c were decreased for all samples sintered at 825 and 850°C. The Li-addition promoted the formation of high-T_c phase and gave higher value of J_c and better sinterability.

1 緒 言

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の高T_c相(2223相, T_c≒110K)は板状結晶で, c面に沿って電流が流れると言われており, c面配向, 緻密化, 粒界の欠陥改善に添加物が焼結助剤として働き, 臨界電流密度(J_c)の向上が期待できる。一方, Li添加による臨界温度(T_c)の向上がこれまでに報告されている¹⁻⁵⁾。このT_cの向上はJ_cの上昇をもたらすことが期待される。Liはイオン半径が小さく, SrやCaと異なる価数であるため, 置換あるいは固溶させることにより格子定数やキャリア濃度の変化が起こる可能性がある⁶⁾。本研究では炭酸リチウ

ム(Li₂CO₃)を添加物に選び, Bi_{1-x}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu_{3.2}O_yの組成の高T_c単相粉末を用いて, 添加量(0~0.1mol)と焼結温度(825~850°C)を変化させ, 嵩密度で焼結性を調べた。構造特性をX線回折より高T_c相割合および配向率で, 超伝導特性をT_cおよびJ_c測定で検討した。さらにVan der Pauw法⁷⁾よりホール係数を求めてキャリアの性格を確認した

2 実験方法

2.1 試料作製

組成Bi_{1-x}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu_{3.2}O_yの高T_c単相粉末(戸田工業(株)製)を原料として用い, Li₂CO₃をモ

ル比で0~0.1mol添加, 15分間混合後, 成形圧196MPaでペレット(12mmφ, 厚さ0.2~0.25mm)を作製し825~850℃で20時間焼結した。冷却方法については温度が200℃になるまで約5時間炉内放冷した。焼結体を粉碎混合せずに再加圧(196MPa)・再焼結(825~850℃で20時間)し, 同様の炉内放冷を繰り返した。これらLi添加試料の作製流れ図をFig.1に示す。

配合組成 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$ のLi無添加原料を用い, 焼結温度845℃で上記の手順で焼結体試料を作製し, その J_c 値の焼結回数依存性をFig.2に示す。4次焼結まで行くと J_c 値が飽和傾向を示した。そのためLi添加量, 焼結温度を変えた4次焼結後(厚さ0.15~0.2mm)の試料の構造および超伝導特性について検討した。

Fig.1 Flow chart for preparation of samples.

Fig.2 The dependence of J_c value on sintering time for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$.

2.2 構造および超伝導特性評価

粉末試料のX線回折測定で高 T_c 相の(115)回折線と低 T_c 相のそれとの強度比より高 T_c 相割合を見積った。配向率については後述するが, 焼結体の表面走査による(119)と(0014)回折線の強度比と, 粉末試料との比較によって見積った。

電気抵抗測定は直流四端子法(電流値5mA)で行い, 抵抗値が $1\mu\Omega$ になった時の温度を $T_c(\text{zero}) = T_{c0}$ とし, また $T_c(\text{onset})$ は抵抗率-温度曲線で高温と低温側の接線の交点とした。臨界電流密度(77K, 0T)は直流四端子法で測定し, 電界値が $2\mu\text{V}/\text{cm}$ 生じたときの電流密度を J_c 値とした。 J_c 測定マウンティングをFig.3(a)に示す。

ホール係数測定は任意の試料形状で抵抗率, ホール係数を測定できるファン・デル・パウ(Van der Pauw)法(室温, 0.9T)を用い, 得られたホール係数よりキャリア濃度を見積りを試みた。ホール効果測定用試料をFig.3(b)に示す。

Fig.3(a) The mounting for measurement of J_c .
(b) The sample of hall effect.

3 実験結果及び考察

3-1 X線回折結果

Table I に焼結温度, Li添加量による1次焼結後(1st)と4次焼結後(4th)の嵩密度, 4次焼結後の高 T_c 相割合, 配向率, T_c 値および J_c 値を示す。

嵩密度については, 1次焼結後での平均値 $3.6\text{ g}/\text{cm}^3$ [充填率55%]から, 4次焼結後での平均値 $4.5\text{ g}/\text{cm}^3$ [充填率69%]と増加し, 緻密化されている。

高 T_c 相割合については焼結温度840℃及び845℃で高いことがTable I からわかる。しかし840℃でLiを多量添加すると高 T_c 相割合が減少した。Li添加量による粉末X線回折図形をFig.4に示す。

Table I Sintered density, apparent volume% of high-Tc phase, orientation, Tc and Jc for sintering temperature and Li content for $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Li}_x\text{O}_y$

Sintering temperature [°C]	Li content x [mol]	Sintered density [g/cm ³]		% of high-Tc phase [%]	Preferred orientation [%]	Tc [K]		Jc [A/cm ²]
		1st	4th			onset	zero*	
825	0	4.1	4.1	100	74	114	100	40
	0.01	3.2	4.4	78	80	116	102	270
	0.02	3.4	4.3	100	81	117	102	250
	0.05	4.0	4.5	72	72	116	103	200
	0.07	3.4	4.7	80	76	117	100	160
	0.10	3.5	4.7	76	44	118	87	5
835	0	3.8	4.9	100	69	116	105	700
	0.01	3.4	4.4	100	77	117	104	540
	0.02	3.4	4.5	82	70	116	105	630
	0.05	3.9	4.9	81	73	118	105	470
	0.07	3.6	4.3	85	66	118	105	430
	0.10	3.7	4.2	73	61	120	105	190
840	0	4.3	4.9	100	75	117	103	550
	0.01	4.0	4.2	100	72	119	106	540
	0.02	3.3	4.9	100	77	117	105	920
	0.05	3.7	5.1	100	77	118	106	810
	0.07	3.1	4.1	84	74	117	105	820
	0.10	3.3	3.8	88	68	118	104	240
845	0	4.0	4.9	100	86	116	104	580
	0.01	3.7	5.1	100	77	117	105	1120
	0.02	4.0	4.4	100	81	116	105	770
	0.05	3.1	4.8	100	75	117	104	660
	0.07	3.5	4.6	100	79	118	105	400
	0.10	3.2	4.6	100	72	118	100	370
850	0	3.5	5.3	58	76	113	94	180
	0.01	3.4	4.9	74	76	116	101	500
	0.02	3.3	4.4	66	84	116	102	310
	0.05	3.4	4.2	75	77	119	99	420
	0.07	3.3	4.7	86	74	113	97	430
	0.10	2.9	4.7	68	84	118	96	70

(*: Tc(zero)=Tc₀)

x=0.1の多量添加試料で低Tc相(2212相, Tc $\approx$ 80K)が析出した(Fig.4, (d)図のL115参照)。例えば部分熔融以外、試料中のCuとLiが反応し Li_2CuO_2 を生成する等の原因が考えられる。

配向率は便宜上 $(P-P_0)/(1-P_0)$ から求めた⁸⁾。P= $I(0014)/(I(0014)+I(119))$ とし、P₀は配向のない粉末についての値でここでは0.56とした。845℃の時のLi添加量による表面走査によるX線回折と粉末図形とをFig.5に示す。配向率のLi添加量による顕著な違いは認められなかった。

また粉末X線回折結果より、いずれの試料でも高Tc相の(0012), (200), (0014)回折線のシフトが認められないことから、a軸周期長とc軸周期長は変化せず、Liが高Tc相の結晶構造内に入っていないと考えられる。

3-2 添加量によるTc₀値, Jc値

本研究室で最も高いTc₀値を示した焼結温度840℃の時のLi添加量による抵抗率-温度曲線をFig.6に示す。Tc(onset), Tc₀=Tc(zero)とも、いずれの焼結温度でも微量添加では、無添加試料に比べて上昇している。多量添加試料では無添加試料とほぼ等しいことがわかる。

焼結温度845℃の時のLi添加量によるTc₀値とJc値の変化をFig.7に示す。x=0.01の微量添加試料でTc₀値は105K, Jc値は1120A/cm²の最高値を示しJc値は無添加試料に比べて約2倍まで上昇し、添加量の増加に伴い減少する傾向が認められた。この時の電界-電流密度曲線をFig.8に示す。

Fig.4 XRD pattern for samples with $x=(a)0$, (b)0.01, (c)0.05 and (d)0.1 sintered at 840°C for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$.

Fig.5 XRD pattern for bulk sample with $x=0.01$ sintered at 845°C and powder without sintering for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$.

Fig.6 Resistivity vs. temperature curves of samples sintered at 840°C for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$.

Fig. 7 T_{c0} (○) and J_c (●) values vs. Li content of samples of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2 \cdot \text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$ sintered at 845°C.

Fig. 8 Voltage vs. current density at 77K for samples of $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2 \cdot \text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$ sintered at 845°C.

3-3 焼結温度による T_{c0} 値, J_c 値

T_{c0} 値と J_c 値の焼結温度依存性をそれぞれ Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Fig. 9 から T_{c0} の高い値を持つ焼結温度は 835°C から 845°C で、最高値 106K は Li 添加量 $x=0.01$, 0.05 の試料で焼結温度 840°C で示した。Fig. 10 から J_c の高い値を持つ焼結温度は 835°C から 845°C で、最高値 1120 A/cm² は $x=0.01$ 試料の焼結温度 845°C であった。焼結温度 825°C, 850°C では T_{c0} 値, J_c 値とも減少する傾向を示した。特に焼結温度 825°C で $x=0.1$ の多量添加試料では、 T_{c0} 値が 87K と低く、 J_c 値は 5 A/cm² と低かった。多量 Li 添加での高 Tc 相生成機構は微量添

Fig. 9 Sintering temperature dependence of T_{c0} value for samples with $x=0$ (○), 0.01 (●), 0.05 (△) and 0.1 (▲) for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$.

Fig. 10 Sintering temperature dependence of J_c value for samples with $x=0$ (○), 0.01 (●), 0.05 (△) and 0.1 (▲) for $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.2}\text{Li}_x\text{O}_y$.

加や無添加試料とは異なることが推測される。

焼結温度 850°C でいずれの添加量でも T_{c0} 値, J_c 値とも低い。この原因は Table I からわかるように高 Tc 相割合が低いためである。これは Li 添加にともない部分熔融開始温度の低下¹⁾に原因があると考えられる。

以上のことより Li は高 Tc 相の結晶中に存在せず

焼結助剤として粒界の欠陥改善のため働きこれにより, J_c 値が向上したと考えられる。

3-4 ホール係数測定結果

ファン・デル・パウ法よりホール係数 R_H を測定し, キャリア濃度 n を(1)式より導いた。

$$n = 1 / (q R_H) \quad (1)$$

ここで q はキャリア電荷($1.602 \times 10^{-19} [C]$)で, q の符号によりキャリアが電子か正孔か判別することができる。本実験では q は(+)であったことよりキャリアが正孔であることを R_H の符号から確かめた。Li無添加試料のホール係数 R_H の室温測定値は $+5.9 \times 10^{-9} [m^3/C]$ で, Clayholdら⁹⁾の $2.5 \times 10^{-9} [m^3/C]$ と近い値となった。Li添加試料ではノイズのためホール係数を得るには至らなかった。

4 結 言

組成 $Bi_{1-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ の高 T_c 単相粉末に Li_2CO_3 をモル比で0~0.1mol添加し成形圧196MPa, 焼結温度825~850℃で再加圧・再焼結を繰り返して得られた焼結体の構造特性, 超伝導特性よりLi添加量および焼結温度の影響について検討した。以下にその結果をまとめる。

1. 再加圧により嵩密度は1次焼結後での平均値 $3.6 g/cm^3$ [充填率55%]から, 4次焼結後での平均値 $4.5 g/cm^3$ [充填率69%]と増加し緻密化された。
2. Liを多量添加すると高 T_c 相割合が減少した。この原因として試料中のCuとLiとの反応のため, 高 T_c 相の生成を抑制することが考えられる。
3. 配向率のLi添加量による顕著な違いは認められなかった。
4. Li添加による高 T_c 相の格子定数変化が見られないことから, Liは高 T_c 相の結晶構造内に入っていないと考えられる。
5. $x=0.01, 0.05$ のLi添加試料の T_{c0} 値が焼結温度840℃で最高値106Kを示した。 $x=0.01$ のLi微量添加試料の J_c 値が焼結温度845℃で最高値 $1120 A/cm^2$ を示し, 無添加試料の J_c 値に比べ約2倍まで上昇したが, 添加量の増加にともない減少する傾向を示した。

6. 高い J_c 値は焼結温度は835℃から845℃で得られた。焼結温度825℃と850℃では T_{c0} 値, J_c 値とも減少する傾向を示した。特に焼結温度825℃で $x=0.1$ の多量添加試料では T_{c0} 値が87K, J_c 値が $5 A/cm^2$ と低いことから, 多量Li添加での高 T_c 相生成機構は微量添加や無添加試料とは異なることが推測される。焼結温度850℃で高 T_c 相割合が低い原因として, Li添加にともなう部分溶融開始温度の低下が考える。

以上のことからLiは高 T_c 相の結晶中に存在せず, 焼結助剤として粒界の欠陥改善に働き J_c 値が向上したと思われる。Li添加量は0.05mol以下で, 焼結温度835℃~845℃が最適である。

5 謝 辞

本実験を遂行するにあたり, 高 T_c 単相試料を御提供して頂いた岡山大学 高田潤教授, 有益な御助言を頂いた金属材料技術研究所 北口仁氏の両名に感謝致します。ホール係数測定に御協力頂いた金沢工業大学 高田新三教授に感謝いたします

文 献

- 1) 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, 39(1992) 382-385.
- 2) 高田, 藤原, 江木, 難波, 池田, 高野, 間崎: 粉体および粉末冶金, 39(1992)386-389.
- 3) 高田, 遠藤, 草野, 難波: 粉体および粉末冶金 39(1992)763-766.
- 4) 大原, 伊藤, 高田, 藤原, 遠藤, 江木, 難波, 池田, 広井, 高野, 坂東: 粉体および粉末冶金 39(1992)767-770.
- 5) T.Horiuchi, T.Kawai, S.Kawai and K.Ogura: Ferroelectrics, 109(1990)351-356.
- 6) N.A.Fleischer, J.Manassen, P.Coppens, P.Lee, Y.Gao and S.G.Greenbaum: Physica C, 190(1992)367-378.
- 7) 津田: セラミックス, 25(1990)742-744.
- 8) 志賀, 宇野: セラミックス, 25(1990)1152.
- 9) J.Clayhold and N.P.Ong: Phys.Rev.B, 38 (1988)7016-7018.