研 究

Bi-2223 相のピン止め力に及ぼすアニールの影響

草野 圭弘^{☆1}, 大上 洋一^{☆1}, 難波 徳郎^{☆1}
 高田 潤^{☆1}, 池田 靖訓^{☆2}, 高野 幹夫^{☆2}
 坂東 尚周^{☆2}

^{☆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.

Effect of Annealing on Pinning Force of Bi-2223 Phase

Yoshihiro Kusano^{☆1}, Youichi Ohkami^{☆1}, Tokuro Nanba^{☆1}
 Jun Takada^{☆1}, Yasunori Ikeda^{☆2}
 Mikio Takano^{☆2} and Yoshichika Bando^{☆2}

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

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

Received August 18, 1994

Pining characteristics due to the precipitates of the "3321" ($\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_x$) phase have been studied in the Bi-2223 phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system by mainly XRD and magnetic measurements. The precipitation of the "3321" phase was controlled by changing annealing temperature and annealing time in air. On annealing at 750°C for 10min and 1h, the larger hysteresis loops in M-H curves were observed in comparison with the initial one before annealing. However, the hysteresis loops became smaller with increasing precipitation of the "3321" phase. Furthermore, the 2223 phase annealed at 400°C and 500°C, in which no precipitation of the "3321" phase was observed, exhibits larger hysteresis loops.

1 緒 言

Bi系2223相は、BiサイトをPbで部分置換することによりその単相を容易に得ることができる¹⁾。しかし、2223相は酸化性雰囲気下では830°C以下で熱的に安定ではない。この条件下でアニールすると微細な"3321" ($\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_x$) 相(0.5~1 μm)が析出する²⁾。2223相から析出する"3321"相は、Ar中アニールでは析出しないが、空气中更には O_2 中アニールではその析出は顕著である³⁾。これは Pb^{4+} が"3321"相中において安定に存在するためであると思われる。しかし、適切な熱処理を行えば"3321"相は母相である2223相に再固溶し2223相単相となる。

2223相はTc(110K)が高いためテープ線材等の実用

化の研究が数多くなされている⁴⁾。超伝導体を実用化するためには、強いピン止め中心の導入が必要である。近年、重イオン照射によりピン止め中心が導入できることが報告された⁵⁾が、他の有効なピン止め中心の導入の報告はない。

我々は、"3321"相の析出・再固溶過程について詳細に検討した結果、"3321"相の析出量がアニール温度、アニール時間により制御できることを見出した。そこで本研究では、2223相から析出する"3321"相がピン止め中心になり得るかどうか、更に"3321"相が析出する直前(例えばより低温または短時間アニール)の試料でのピン止め力を磁化測定結果より明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

原料に Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , CaCO_3 および CuO を用い, 組成 $\text{Bi:Pb:Sr:Ca:Cu}=1.8:0.4:2:2:3.2$ となるように秤量した. これらを混合後, 加圧・成形しペレット状試料を作製した. これを 720°C で12h仮焼後, 再び粉碎・混合し, 加圧・成形した. これを 850°C で120h焼成し, 2223相単相バルク試料を作製した. これを $500^\circ\text{C}\sim 850^\circ\text{C}$ で10min~24hアニールした. 熱処理は全て大気中で行った. 得られた試料について粉末X線回折(XRD), 磁化測定(SQUID)および電子線回折(ED)を行い評価した.

3 結果と考察

Fig.1に, 2223相単相バルク試料を 750°C で24h(a)アニールし"3321"相を析出させた後, 800°C (b), 830°C (c)および 850°C (d)で24h再加熱した試料のXRDパターンを示す. 熱処理温度の上昇とともに"3321"($\text{Sr}_{2.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_3\text{Ca}_2\text{CuO}_2$)相は減少し, 850°C (d)では完全に消失している. このように"3321"相の析出量は再加熱温度により制御できることが明らかとなった.

次に, 750°C でのアニール時間の影響について検討した. Fig.2に, 2223相単相バルク試料(a)を 750°C で10min(b), 1h(c), 6h(d)および24h(e)アニールした

Fig.1 XRD patterns of the samples heated at 800°C (b), 830°C (c) and 850°C (d) for 24h after annealing at 750°C for 24h(a) in air. ○: 2223 phase and ▲: "3321" phase.

試料のXRDパターンを示す. 非常に驚くべきことに, 10minで微量の"3321"相の析出が認められた. アニール時間の増加とともに"3321"相の析出量は増加する. これらの結果は, "3321"相の析出量をアニール時間によっても制御できることを示唆している.

Fig.3に, Fig.2の試料の77Kでの磁化測定結果を示す. 測定試料は比較的c軸配向した多結晶体のペレットを用い, 磁場をc軸に平行となるよう印加した.

Fig.2 XRD patterns of the starting 2223 phase(a) and the samples heated at 750°C for 1h(b), 6h(c) and 24h(d) in air. ○: 2223 phase and ▲: "3321" phase.

Fig.3 External magnetic field dependence of magnetization at 77K for the same samples as in Fig.2.

10minアニールした試料のヒステリシス・ループが最大となった。Fig.4に0.5kOeでの磁化 ΔM のアニール時間による変化を示す。この ΔM の大小がピン止め力の大小に対応していると考えられる。750°Cで10minおよび1hアニールした試料の0.5kOeでの ΔM はそれぞれ 16.5×10^{-2} および 11.6×10^{-2} であり、アニール前の試料の $\Delta M = 8.9 \times 10^{-2}$ より大きくなっている。 ΔM は10minアニールで急激に増加した後、1hで減少するがアニール前の値よりも大きい。この ΔM の増加は2223相の結晶構造の揺らぎ、または微量"3321"相の析出によるものと推測される。

Fig.5に、2223相単相バルク試料を種々の温度で24h時間熱処理した試料のXRDパターンを示す。500°C(b)と850°C(g)で熱処理した試料は2223相単相であった。しかし、600°C(c)~800°C(f)で熱処理した試料では"3321"相が析出した。この"3321"相の析出量は750°C(e)で最大となる。

Fig.6に、2223相バルク試料を種々の温度で24h熱処理した試料の77Kでの磁化測定結果を示す。400°Cおよび500°Cでアニールした試料のヒステリシス・ループは熱処理前のそれよりも大きくなっている。

Fig.7に、fig.6の0.5kOeでの ΔM と熱処理温度の関係を示す。"3321"相の析出量が最大である750°Cで熱処理した試料は $\Delta M = 1.96 \times 10^{-2}$ を示し、熱処理前よりも小さい。これは"3321"相の析出による2223相の体積分率の減少によるものと考えられる。しかし、ここで興味深いのは、400°Cおよび500°Cで熱処理した試料の ΔM はそれぞれ 20.8×10^{-2} および 9.6×10^{-2} であり、熱処理前の試料よりも大きくなっていることである。500°C以下のアニールではFig.5に示すようにX線的には"3321"相の析出が認められないにもかかわらず、 ΔM が増加している。また、800°Cで熱処理した試料の ΔM は750°Cのそれよりも大きくなり、ほぼ熱処理前の値に等しい。これは"3321"相の析出量

Fig.4 Variation of ΔM at 0.5kOe with heating time for the same samples as in Fig.3.

の減少による結果であると考えられる。

Bi系2223相では、b軸方向に周期をもつ変調構造が存在する⁷⁾。Ikedaらは、Pb-rich試料では $\lambda \approx 8.7b$ 、Pb-poor試料では $\lambda \approx 5b$ であることを報告している⁸⁾。本研究で作製した2223相(Fig.5(a))の変調周期は、ほぼ全ての粒子で一定($\lambda \approx 7b$)であった。この値は本試料がPb-rich組成であることから妥当である。一方、

Fig.5 XRD patterns of the samples heated at various temperatures for 24h in air. ○ : 2223 phase and ▲ : "3321" phase.

Fig.6 External magnetic field dependence of magnetization at 77K for the samples heated at various temperatures for 24h in air.

Fig.7 Variation of ΔM at 0.5kOe with heating temperature for the same samples as in fig.6.

Fig.8 Distribution of the modulation period for the sample heated at 500°C for 24h.

750°Cでアニールした試料はほぼ全て $\lambda=5b$ であった。この試料では、2223相中に固溶していたPbのほとんどが"3321"相の析出に消費され、Pb-poorな2223結晶に変化していることを示唆している。

Fig.8に、500°Cで熱処理した試料のb軸方向の変調周期の度数分布を示す。図より、500°Cで熱処理した試料では $\lambda=7b$ および $5b$ の両者の周期構造が観察された。500°Cの熱処理ではX線的には"3321"相の析出は認められない(Fig.5(b))。しかし、2223結晶中の各イオンの濃度や結晶構造の揺らぎが既に生じていると思われる。また、前報で我々は"3321"相の析出により2223相の格子定数は増加し、2223相の(200)の

回折線ピークがシャープになることを見出した³⁾。これらの変化により ΔM が増加したと推測されるが、詳細は現在検討中である。

4 結 言

Bi-2223相単相バルク試料を種々の温度および時間熱処理した試料について、粉末X線回折(XRD)および磁化測定(SQUID)を行い、"3321"相がピン止め中心になり得るかどうかを検討した。以下に結果を示す。

- (1)2223相から析出する"3321"相の析出量は、アニール温度およびアニール時間により制御できることが明らかとなった。
- (2)"3321"相の析出量の増加にともないヒステリシス・ループは小さくなる。
- (3)750°Cで10min, 1h, 400°Cおよび500°Cアニールした試料では、XRD的には殆ど"3321"相の析出が認められないが、ヒステリシス・ループが大きくなることが明らかとなった。これは2223結晶中の各イオンの濃度や結晶構造の揺らぎ、微量の"3321"相の析出によるものと推測される。

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) S.X.Dou, H.K.Liu, Y.L.Zhang and W.H.Blan : Proc. Supercond. Sci. Technol., **4** (1991), 203.
- 3) Y.Kusano, T.Nanba, J.Takada, T.Egi, Y.Ikeda and M.Takano : Physica C, **219** (1994), 366.
- 4) 草野, 難波, 高田, 池田, 高野 : 粉体および粉末冶金, **41** (1994), 388.
- 5) K.Sato, K.Hikata, H.Mukai, M.Ueyama, N.Shibuta, T.Kato, T.Masuda, M.Nagata, K.Iwata and T.Mitsui : IEEE Trans. Magn. MAG-27 (1991), 1231.
- 6) L.Civale, A.D.Marwick, R.Wheeler IV, M.A.Kirk, W.L.Carter, G.N.Riley Jr. and A.P.Malozemoff : Physica C, **208** (1993), 137.
- 7) Y.Matsui, H.Maeda, Y.Tanaka, E.Takayama-Muromachi, S.Takekawa and S.Horiuchi : Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L827.
- 8) 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.