Influence of Li addition on T_c of Bi base superconductor

Bi 系酸化物超伝導体の T_c に及ぼす Li 添加の影響

Takashi Kitamura, Yuji Ohmori, Kei Fukushima, Kai Shiraishi, Mamoru Shimabara,
Kazuya Oguri and Yoshitake Nishi

Department of Materials Science, Tokai University,
1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN.

(Accepted for publication 17 November 1994)

1. 目的

Bi 系酸化物超伝導体は高い超伝導遷移温度 (T_c) を示し、超伝導を用いた分野での幅広い応用が期待されている。しかし、この材料は組成、添加元素、焼結温度や熱処理時間によって、超伝導特性が著しく変化する事が報告されている。¹

そこで本研究では、Bi 系酸化物超伝導体に、融点を低下させ、高 T_c 相の成長速度の促進が期待される Li を微量添加し、 T_c に及ぼす影響について検討した。

2. 方法

試料の出発組成は $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ と $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Cu}_3\text{O}_x$ の 2 種類とし、Li は Ca のかわりに添加する方法により行った。原料には Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 、 Li_2CO_3 の高純度粉末を用い、固相反応法により試料を作製した。²

電気抵抗の測定は直流四端子法を用い、測定電流密度は $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ とした。試料の端子間電圧は、10 nV の分解能を持つ KEITHLEY 181 nanovoltmeter を用いて測定した。

試料の温度測定は $\text{Au}0.07\%\text{Fe}$ -クロメル熱電対を使用し、温度制御は、熱漏れ法により行った。

超伝導遷移温度 (T_c^*) は、Fig.1 に示すように、電気抵抗率が R^{on} の 1/10 となる時の温度とした。なお、 R^{on} は温度に対する電気抵抗率の曲線の傾きが (1) 式で示される直線と接する時の電気抵抗率である。

$$d(R/R^{300\text{K}})/dT = 0.004 \quad (1)$$

試料の構造解析には、X 線回折装置を用いた。

Fig.1 Electrical resistivity (R) of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Cu}_3\text{O}_x$ vs. temperature.

3. 結果及び考察

Figure2 は各熱処理時間に伴う、粉末 X 線回折パターンの (002) 面の変化を示している。この図から Li を添加した試料に於いて、ピーク T に相当する高 T_c 相の成長が促進されている事が分かる。

Figure3 は熱処理時間 (t) と超伝導遷移温度 (T_c^*) の関係を示している。この図から Li を添加することにより、無添加のものよりも短時間の熱処理で高い T_c^* を示していることが分かる。特に、10(h) の熱処理に於いては、無添加のものに比べて高い T_c^* を示した。

電子論的考察から T_c を支配する有力な因子の一つに、状態密度が挙げられる。一般に、酸化物超伝導体では、状態密度が増加すると T_c が上昇する事が知られている。状態密度 (N) は電気抵抗率 (R)

Fig.2 X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Cu}_3\text{O}_x$ samples.

Fig.3 Changes in T_c^* against heat treatment time for $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (●) and $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (○) samples.

Fig.4 Changes in electrical resistivity at 200K $\{1/(R^{200K})^{1/2}\}$ against heat treatment time for $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{Cu}_3\text{O}_x$ (●) and $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (○) samples.

よりから求める事ができる。

$$N = A' / R^{1/2} \quad (2)$$

なお、 A' は、伝導粒子の平均自由行程が大きく変化しなければ定数と近似できる。このように近似すると、(2) 式より電気抵抗率が減少すると状態密度が増加する。すなわち、電気抵抗率が減少すると T_c が高くなる事が推測出来る。

Figure4 は熱処理時間 (t) と 200 K における電気抵抗率の平方根の逆数 $\{1 / (R^{200K})^{1/2}\}$ の関係を示す。この図から、Li 添加により電気抵抗率が減少する傾向がみられ、これらは、Fig. 3 に示した T_c^* の関係とよく対応していることが分かる。

以上の結果から、Li を添加する事により電気抵抗率が減少し状態密度が増加した為に T_c^* が上昇したと説明出来る。³

4. 結言

Bi 系酸化物超伝導体に Li を添加する事によって、短時間で高い T_c が得られる事が分かった。

References

1. K. Tachikawa, T. Watanabe, T. Inoue, and K. Shirasu, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 639 (1991).
2. Y. Nishi, K. Oguri, H. Ohinata, K. Tanioka, Y. Kita, and N. Ninomiya, Phys. Rev. B 41, 6520 (1990)
3. Y. Nishi, K. Nozaki, T. Kurotaki, Y. Kita, and K. Oguri, J. Appl. Phys. 71, 350 (1992).