



Title	110K相Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系超伝導体の作製と超伝導特性
Author(s)	松浦, 清隆; Matsuura, Kiyotaka; 山谷, 和彦 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 148, 101-108
Issue Date	1989-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42200
Type	departmental bulletin paper
File Information	148_101-108.pdf



110 K 相 Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の作製と超伝導特性

松浦 清隆 山谷 和彦* 阿部 寛*

(平成元年4月26日受理)

Preparation of a Single Phase of Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O System and the Superconducting Properties

Kiyotaka MATSUURA, Kazuhiko YAMAYA and Yutaka ABE

(Received April 26, 1989)

Abstract

The crystal structures and the superconductivity were investigated in the Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O system with various chemical compositions. It was found that the single phase of $(\text{BiPb})_2 \text{Sr}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_y$ was obtained on the chemical composition of Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.72 : 0.39 : 1.91 : 2.03 : 3.06 and the sintering condition of 855°C and 140 hours. The lattice parameters were $a = b = 5.409 \text{ \AA}$ and $c = 37.098 \text{ \AA}$. The superconducting transition temperature, T_c determined by both measurements of the resistivity and the Meissner effect was 110K. It was found from the magnetic field dependence of the Meissner effect that the superconducting nature was a bulk which is composed of weak links between grains.

1. ま え が き

Bednorz と Müller により, La-Ba-Cu-O 系酸化物¹⁾が 30K を超える高温超伝導特性を示す事が明らかにされて以来, より高い超伝導遷移温度 T_c を持つ超伝導体の探索が活発化した。特に, 90K 級の Y-Ba-Cu-O 系²⁾の発見により, 冷媒として液体窒素が使用可能となり実用化研究にも拍車がかかってきている。

しかしながら, 超伝導の発現機構は未だ明らかになっておらず, 超伝導材料の設計, 特性御製の点からも, その解明が強く望まれている。超伝導発現機構解明の手がかりとなる基礎特性を明らかにしていく事は, 超伝導研究の大きなテーマの一つである。

このような観点から, 我々は, 110K と高い T_c を持ちながら, 80K 相が混在し, その基礎特性が十分に評価されていない Bi-Sr-Ca-Cu-O 系に注目し, 焼結条件を変えた場合の超伝導特性の変化, および 80K 相と 110K 相の混在の変化を調べ, 110K 単一相作製の最適焼結条件を明らかにした。さらに我々は, 110K 単一の超伝導特性が, 結晶粒界のウィーク・リンクの影響を強く受ける事を明らかにした。

2. 試料の作製および測定

Bi-Sr-Ca-Cu-O 系は, $T_c \approx 80\text{K}$ と $T_c \approx 110\text{K}$ の相が常に混在し, 110K 単一相は容易には得

られない。しかし最近、110K 相単相化のための条件が報告されている³⁾。今回、以下の4つの条件を用いて単一相の作製を試みた。すなわち、(1)長時間焼成(100時間程度)、(2)減圧酸素下での焼成($O_2:1/13$ 気圧)、(3)Pb添加(Biに対し10~30%)、(4)最適出発組成である。

図1に示す固相反応プロセスでBi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O系の標準的な試料を作製した。仕込み組成は、理想組成($Bi(Pb)_2 Sr_2 Ca_2 Cu_3 O_y$)から若干ずれた最適出発組成領域で2種類を選択した。すなわち、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu比が1.72:0.39:1.91:20.3:3.06、および1.92:0.39:1.91:2.03:3.06の2種類である(以後、それぞれをB組成、D組成と呼ぶ)。

まず、原料粉($Bi_2O_3, PbO, SrCO_3, CaCO_3$, およびCuO)をより高精度で調合するため、吸蔵ガスおよび水分の除去を目的とした仮焼を $400^\circ C$ で約14時間行なう。これを十分に粉碎し、新たな原料粉とする。この得られた原料粉を計量、混合後大気中で $800^\circ C$ 、24時間焼成する。これを再び粉末にした後プレスし、直径1.3cm、厚さ1~1.5mmのペレットにする。それを減圧酸素雰囲気中で、 $835\sim 865^\circ C$ 、70時間焼結させた。焼成、および焼結後の試料は電気炉内で室温付近までゆっくり冷却させた。なお、焼結時の冷却の際には $750^\circ C$ からガスを酸素に切換えて酸素処理を施こした。

各作製条件下得られたペレットは $8\times 1\times 1\text{ mm}^3$ 、および $10\times 1\times 1\text{ mm}^3$ 程度にカッティングされ、それぞれ直流四端子法による電気抵抗の測定、交流帯磁率の測定に用いた。ペレットの残りの部分は、十分に粉碎されて、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定に用いた。測定角度は、 $2\theta=3.5\sim 70^\circ$ の範囲で行なった。

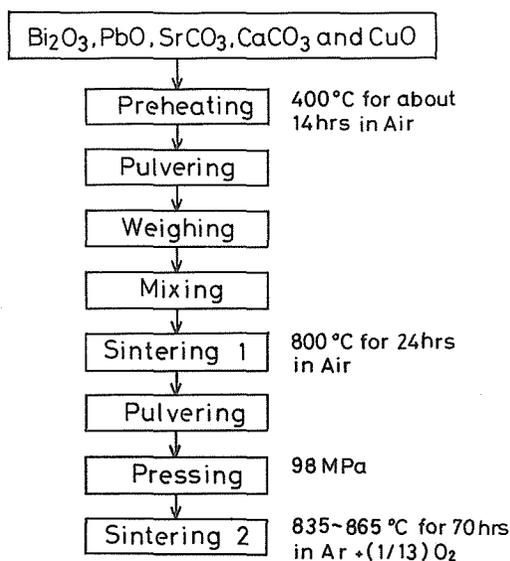


図1 固相反応プロセス

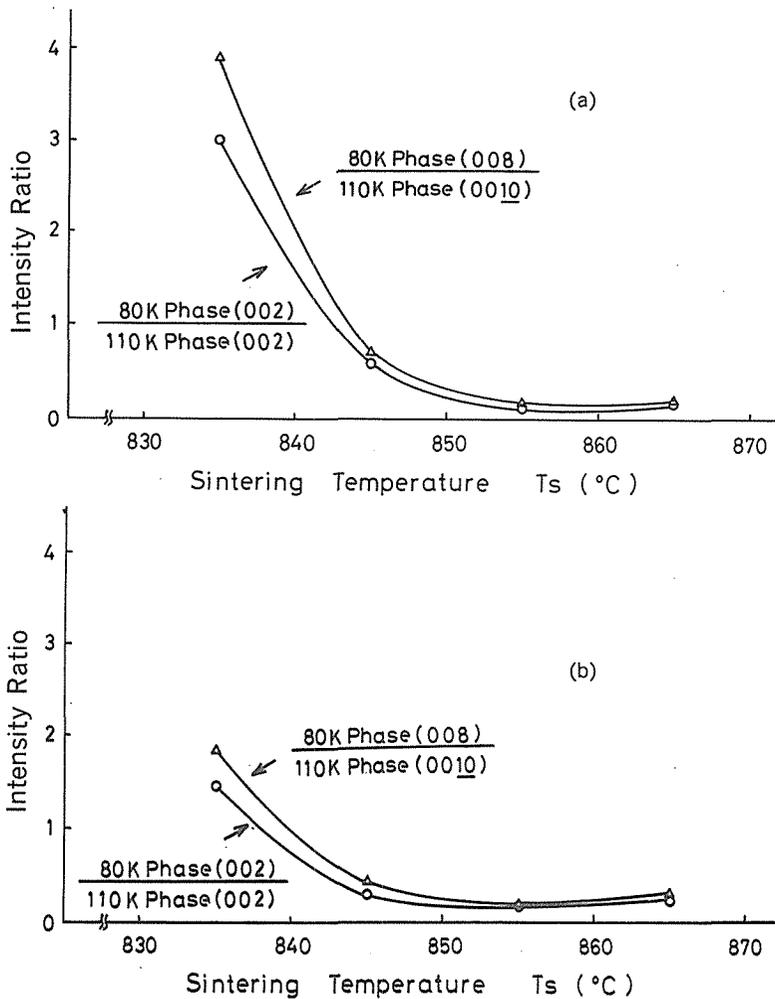


図2 焼結温度と X 線回折ピークの関係

(a) B 組成試料

(b) D 組成試料

3. 測定結果と考察

3.1 最適焼結温度

B 及び D 組成において焼結時間 70 時間の各焼結温度 T_s に対する X 線回折ピークと T_c を求めた。図 2 に 80K 相と 100K 相のピーク強度比の関係を示す。なお、80K 相の指数付けは本間らのデータ⁴⁾を、110K 相の指数付けは河合らのデータ³⁾を参考にした。図 3 に T_c と T_s の関係を示す。ここで T_c の onset, mid 及び end の定義は図中に示されている。これらの結果から、B、D 組成において以下の事が明らかとなった。

T_c に関して、焼結温度が 845~865°C の範囲では大きな変化が見られない。しかし、80K 相 (008) 面 (メインピーク) と 110K 相 (110) 面 (メインピーク) の強度比および両相の (002) 面のピーク強度比は焼結温度が増加するにつれて減少し、855°C で最小値を取る。これは、この条件下では、焼結温度が 855°C で 110K 相の単相化が一番進む事を示している。それゆえ、110K 相の最適

焼結温度は 855°C であるの結論付けられる。

3.2 焼結時間

B 組成において、最適焼結温度である 855°C で 70 時間焼結させた試料 (以後この試料を B(855-70) と呼ぶ)、および、さらに粉碎、再ペレット化して同一条件で焼結 (計 140 時間焼結) した試料 (以後この試料を B(855)-140 と呼ぶ) の X 線回折パターンを各々図 4 (a), (b) に示す。

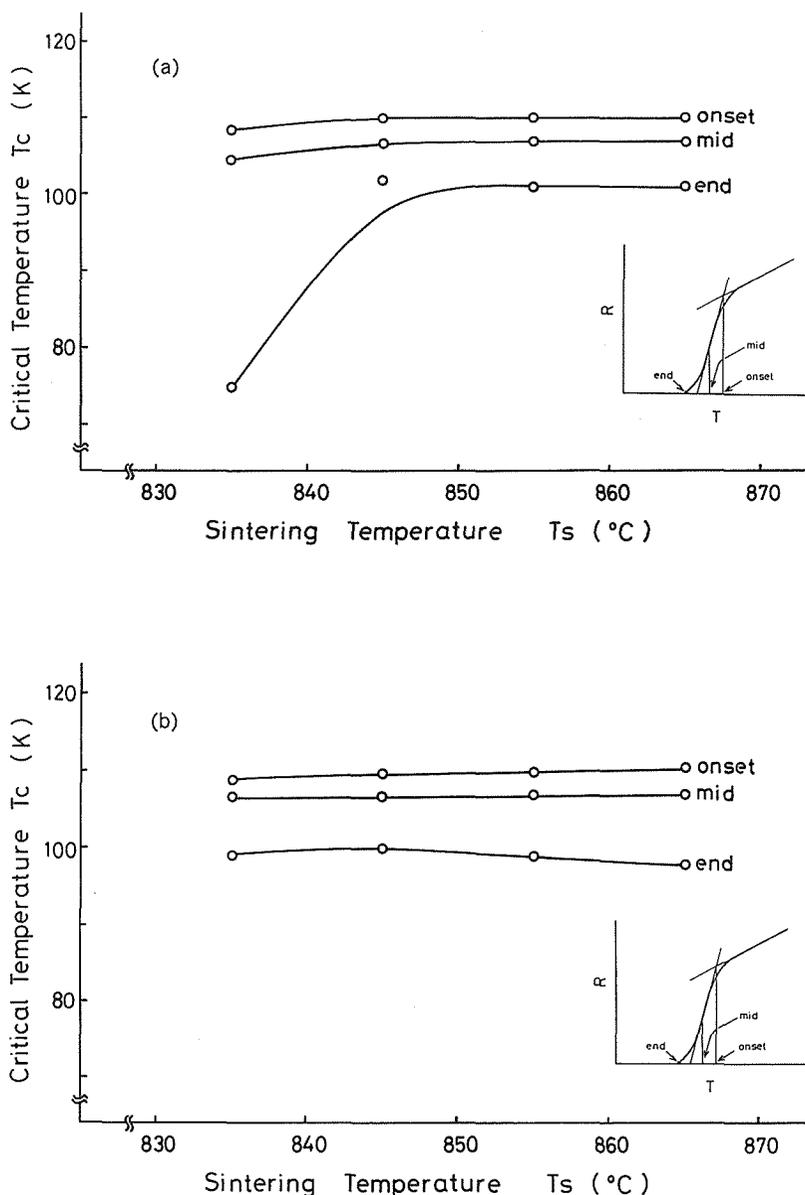


図3 焼結温度と T_c の関係

(a) B 組成試料

(b) D 組成試料

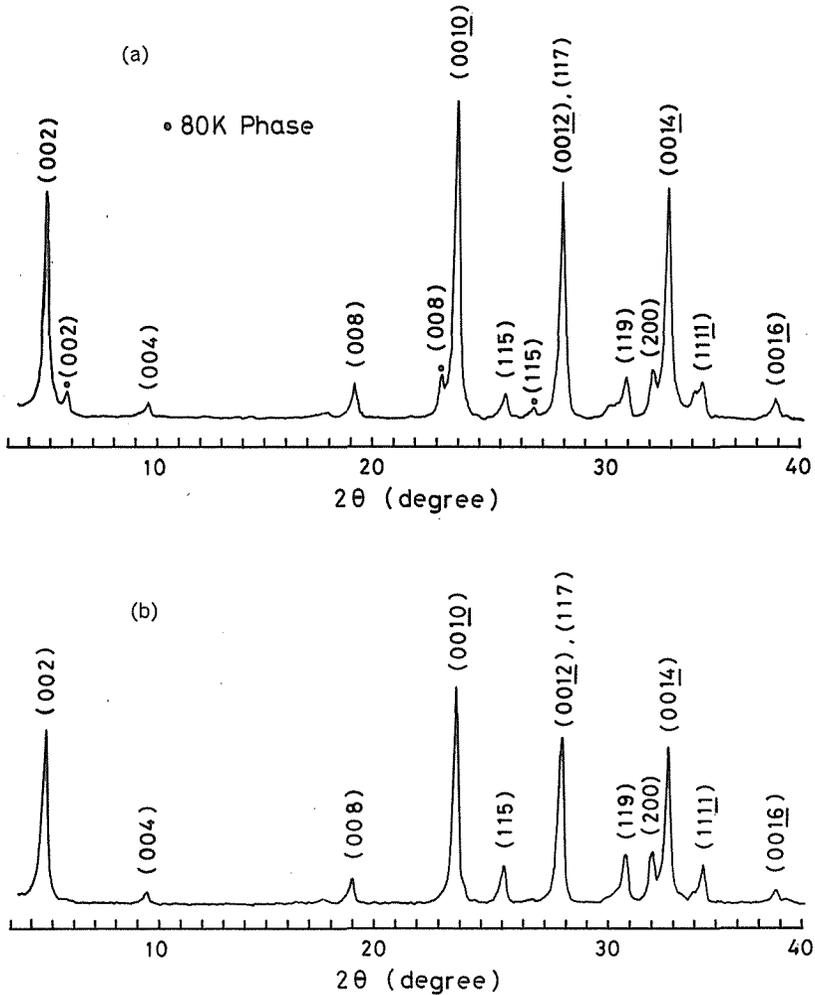


図4 B組成試料の粉末X線回折パターンにおける焼結時間の効果

(a) 70時間焼結後 (●は80K相のピーク)

(b) 140時間焼結後

B (855) -70 試料においては若干の80K相のピークを見られるが、B (855) -140 試料においては完全に消えており、X線回折パターン上では、ほぼ110K相のみが形成されている事がわかる。これより、110K単一相を得るには140時間程度の焼結時間が必要であると結論付けられる。

B (855) -140 試料のミラー指数は、河合らと³⁾と同様にほぼ(00*l*):*l*は偶数、および(11*l*):*l*は奇数からなっている事がわかった。また、最小2乗法で求めた格子定数は、 $a=b=5.409\text{\AA}$ 、 $c=37.098\text{\AA}$ であった。

図5に、B (855) -70 と B (855) -140 試料の抵抗率の温度変化を示す。 T_c onset, および T_c mid は両試料ともほぼ等しいが、 T_c end は焼結時間を140時間にすると約2K上昇して103Kとなっている。この T_c end の値は他の報告⁴⁾されている値 (~107K) より低い値となっている。この原因については3.3で議論する。

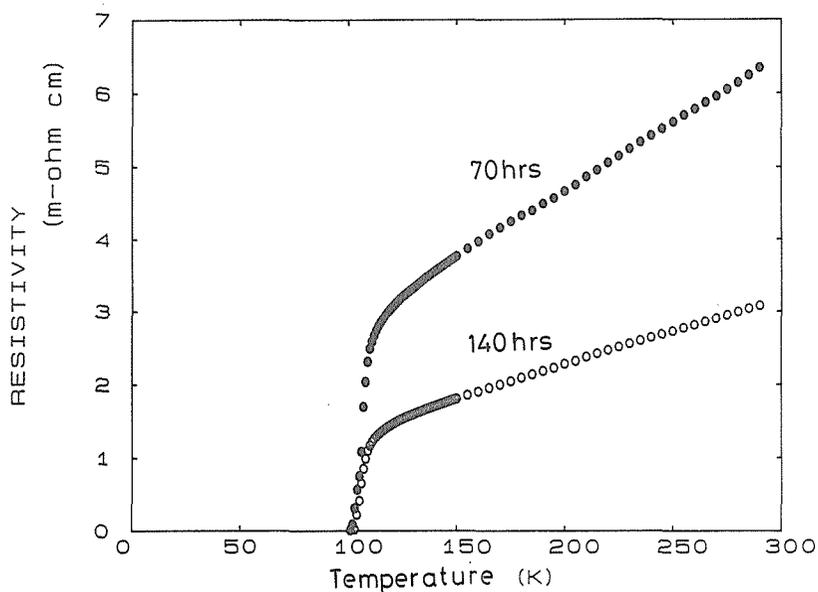


図5 B(855)-70とB(855)-140試料の超伝導転移(●, ○はそれぞれ70時間焼結, 140時間焼結に対応する。)

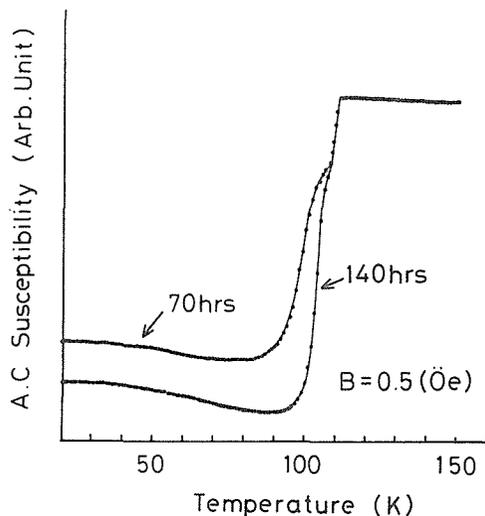


図6 B(855)-70とB(855)-140試料の交流帯磁率の温度依存性

図6に、B(855)-70とB(855)-140試料の交流帯磁率の温度変化を示す。両試料とも抵抗率-温度での T_c onset の $110K$ で鋭く転移し、次に $110\sim 100K$ の間で2段目の転移が見られる。この2段転移は、焼結時間が長いほど $110K$ に近づく傾向を示す。なお、X線回折パターン上に $80K$ 相の存在が明らかになっているB(855)-70試料においても $80K$ に段転移が見られないのは、 $80K$ 相のまわりを $110K$ 相が取囲んだ構造を取り、シーリング電流が外側の $110K$ 相を通過して流れるため、あたかもすべてが $110K$ 相に見えるからであろう。また、B(855)-140試料において帯磁率の変化が大きいのは、粉碎・再ペレット化により密度向上化が図られたためと推論される。

3.3 結晶構造と超伝導特性

X 線回折パターン上では 110K 単一相であるが、超伝導特性の観点からは、 T_c end の値が低いこと、およびマイスナー曲線が 2 段転移であることから単一相であると断定できない。これらの 2 つの現象は同一の原因から生ずると考えられる。その原因として以下の 2 つがあげられる。

(a) 高温相が 110K 相の他に新たに一つ生じている。

酸素欠陥、若しくは固相反応の不均一により、Bi サイトに Sr, Pb 原子が存在する可能性。

(b) ウィーク・リンクの影響⁵⁾

結晶自体は 110K 相であるが、粒子間の結合が弱く結晶粒界の部分で結晶粒と異なった磁場依存性を持つ可能性。

これらの原因を区別するために交流帯磁率の磁場依存性を測定した。

3.4 交流帯磁率の磁場依存性

図 7 に、B (855) -140 試料の交流帯磁率の磁場依存性を示す。印加磁場が小さくなると、2 段目の転移が小さくなる傾向が見られる。これより、2 段転移の原因は構造的に新しい高温相ができていたのではなく、結晶粒間の結合の弱さによるウィーク・リンクによるものである事が明らかとなった。そして、作製プロセスの改良により超伝導相の密度向上を図り、結晶粒間の結合を増せば、 T_c end はより 110K に近ずき、マイスナー曲線は 1 段転移となると思われる。

これより、X 線回折パターン上の結果と同様に超伝導特性の結果からも焼結時間が 140 時間の試料では、ほぼ 110K 単一相である事が明らかとなった。また、110K 単一相を得るには焼結時間が 140 時間程度は必要である事が再確認された。

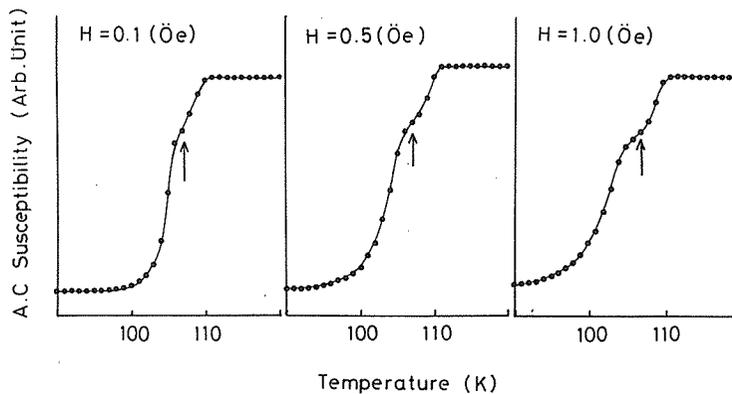


図 7 B(855)-140 試料の交流帯磁率の磁場依存性

4. ま と め

$T_c \approx 80K$ と $T_c \approx 110K$ の相が常に混在した Bi~Sr-Ca-Cu-O 系の 110K 単一相化を試みた。作製条件として、(1)長時間焼結、(2)減圧酸素下での焼結、(3)Pb 添加、(4)最適出発組成を用いて最適な焼結温度と時間を求めた。その結果、110K 単一相を得るには 855°C、140 時間程度の焼結が必要である事がわかった。その格子定数は、 $a = b = 5.049 \text{ \AA}$ 、 $c = 37.089 \text{ \AA}$ であった。

得られた試料は X 線回折パターン上では 110K 単一相であるが、 T_c end = 103K、 T_c onset = 110K と超伝導転移幅 ΔT_c が大きく、またマイスナー曲線上でも 2 段転移が見られ必ずしも超伝

導性上からは単一相とは言えないものであった。この原因として、新たな高温相 (105K 程度) の存在と、結晶粒界でのウィーク・リンクの影響の2つが考えられたが、マイスナー曲線の磁場依存性の測定からウィーク・リンクの影響による事が結論された。以上より、X線回折パターン上でも超伝導特性からも単一相が形成されている事が確認された。この事は逆に、超伝導特性の改善は、今回の作製条件に更に超伝導相の体積分率を向上させる条件を付加する事で達成される事を暗示している。また、以上の事実は、Bi系多結晶超伝導体の基礎物性評価には、ウィーク・リンクの影響を考慮しなければならない事を示している。

本研究は、北海道大学工学部と北海道電力(株)が共同して平成元年3月まで行なわれた「酸化物超伝導体の作製と基礎物性」の題目のもとで実施されたものである事を付記する。

5. 謝 辞

本研究の遂行に当り、本学部応用化学科・小平紘平教授、樋口幹男助手には、粉末 X 線回折装置を使用させていただき感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys., **B64** (1986), 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashbrn, C. R. Ashbrn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gan, L. Gan, Z. J. Huang, Y. L. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58** (1987), 908.
- 3) U. Endo, S. Koyama, T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1476 (1988); *ibid* **27**, L1461 (1988).
- 4) 本間工士, 山谷和彦, 阿部 寛: 北海道大学工学部研究報告, 第 144 号(昭 63), p. 49.
- 5) 戸叶一正, 前田 弘: 低温工学, **23** (1988), 6, p. 334~343.