

Bi系 2212相とCa-Cu-O化合物の反応による Bi系 2223相酸化物超伝導体の作製

原田直幸¹・丸林啓則²・河野裕光²・大崎堅¹・多田直文¹

¹電気電子工学科

²大学院電気電子工学専攻

Bi系2223相は、単相が比較的容易に得られる2212相に比べて単相化が困難である。一方、2223相は2212相とCa-Cu-O化合物との反応により生成する機構が考えられている。そこで、単相化した2212相を用いて2223相を生成させることで、異相の生成を抑制し、2223相の体積率を向上させる方法が考えられる。本研究では、2212相とCa-Cu-O化合物を反応させることにより2223相の生成を試みた。化学量論組成で2223相を得ることは困難であることから、本焼結時に鉛を添加し、鉛添加量と本焼結温度を変化させ、生成した2223相の体積率を比較した。鉛を添加することで、大気中において2212相とCa-Cu-O化合物から2223相が生成し、最も高い2223相体積率は、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=2:0.2:2:2:3の組成比で60%が得られた。

Key Words : $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, Ca-Cu-O, Pb addition

1. はじめに

Bi系酸化物超伝導体は、経時変化が少ないことや、結晶間の弱結合の問題が少ないという利点から、長尺の超伝導線材や電力機器などへの応用に向けて研究・開発が進んでおり、バルク体を使った電流リードは既に市販されている。

Bi系超伝導体 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ には、2201相($n=1$)、2212相($n=2$)、2223相($n=3$)が存在し、臨界温度 T_c は、それぞれ7~22K、75~95K、105~110Kである¹⁾。液体窒素温度における応用を考えた場合、 T_c が液体窒素温度に近い2212相は、77Kにおける臨界電流密度 J_c が低い。これに対して、2223相は T_c が105~110Kであることから、77Kにおいても高い臨界電流密度が得られる。ところが、2212相は出発組成を化学量論組成にして、熱処理時に部分熔融状態から徐冷を行うことにより、大気中で容易に単相を得ることができるのに対して、2223相は単相化が非常に困難である。これは、2223相の生成する反応が包晶反応であり、2223相の生成と分解が同時に起こるためと考えられる。酸化物超伝導体における臨界電流密度を増加させるためには、超伝導体に占める2223相の体積率の向上、すなわち単相化が必要不可欠である。2223相の単相化に有効な方法として、鉛の添加や置換^{2,4)}、銀の添加や置換³⁾、低酸素分圧中における生成熱処理⁴⁾が報告されている。一方、2223相の生成過程の詳細は、まだ解明されていないが、2223相は、2212相とCa-Cu-O化合物

との反応により生成する機構が考えられている⁵⁾。そこで、2212相は容易に単相が得られることから、2212相を用いて2223相を生成させることで、本焼結時に異相の生成が抑制され、2223相体積率が向上すると考えられる。

本研究では、2212相とCa-Cu-O化合物をモル比でBi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3として混合し、大気中における焼結法により2223相の生成を試みた。化学量論組成で2223相を得ることは困難であることから、ここでは試料に鉛を添加し、鉛の添加量と本焼結温度を変化させて、2212相とCa-Cu-O化合物の反応による2223相の生成を試みた。また、鉛の添加量が2223相の生成に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

試料の作製手順を図-1に示す。原料粉末には、粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の市販の Bi_2O_3 、 PbO 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 CuO を用いた。いずれの仮焼結も炭酸塩の分解を目的として行った。作製した仮焼結粉末のX線回折を行い、炭酸塩の分解を確認し、仮焼結温度を決定した。2212相の作製では、単相を得るために、 875°C で試料を部分熔融させて 843°C まで徐冷を行う部分熔融・徐冷熱処理を行った。また、仮焼結により得たCa-Cu-O化合物粉末は、 Ca_2CuO_3 と CuO が混在していた。試料の最終形状は、直径15mm、厚さ約1mmのペレット状とした。鉛添加量 z は、モル比でBi:Pb=2:zとして、 z を0

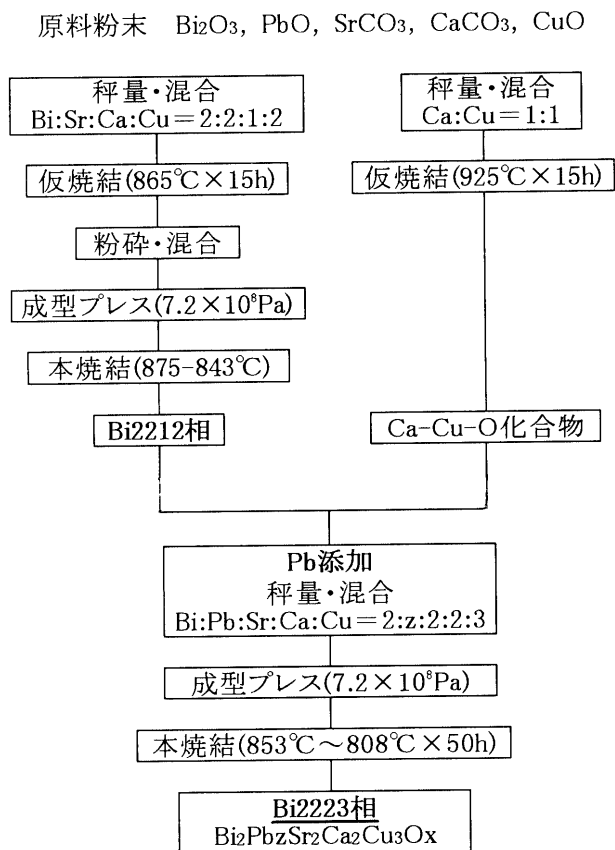


図-1 試料の作製手順

~1.0の範囲で変化させると共に、808~853°Cの範囲において一定温度で本焼結を行った。

作製した試料は、X線回折による結晶の同定、SEMによる断面観察、四端子抵抗法や交流帯磁率法によるT_c測定により評価した。T_c測定に用いた試料の大きさは、2mm×1mm×15mmとした。四端子抵抗法は、試料に5mAの直流電流を通電し、5mmの間隔で取り付けられた電圧タップに発生する電圧を測定した。このとき、発生電圧が零となる温度をT_{coff}として定義した。交流帯磁率法では、130Hz、0.20mTの交流磁場を試料に印加し、20Kまでの交流帯磁率の温度依存性を測定した。2223相体積率は、図-2に示すように2223相の転移幅をa、2212相を含む全転移幅をbとしたとき、a/b×100(%)として求めた。

3. 実験結果と考察

(1) 本焼結温度と結晶成長

一章で例を挙げた2223相の単相化に有効ないずれの方法^{2,3,4)}も、試料の熔融温度が低下することが報告されている。従って、鉛の添加量と2223相の生成を検討する上で、鉛添加量や本焼結温度の変化により試料に起こる変化の一つとして、熔融状態を把握すること

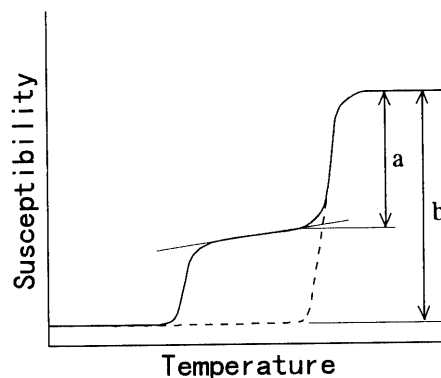


図-2 交流帯磁率の温度依存性概略図

が重要であると考えられる。一般に、固相の反応は液相の反応に比べて結晶成長が遅い。そのため、本焼結後に成長した結晶の大きさを比較することで、試料の熔融状態を判別できる。z=0.2とした試料のSEMによる断面写真を図-3(a)~(d)に示す。Bi系酸化物超伝導体は、結晶学的異方性が強く、結晶成長においても、c軸方向よりもa,b軸方向に結晶が成長し易いため、2212相及び2223相の結晶は板状となる。図-3(a)~(d)に見られる板状結晶は、X線回折から、いずれも2212相と2223相である。断面写真から、本焼結温度が異なる試料について結晶の大きさを比較すると、818°C以下で本焼結を行った試料の結晶の大きさは、20 μm以下である。これに対して、828°C以上で本焼結を行った試料の結晶の大きさは、30~50 μm程度である。このことから、z=0.2とした試料では、818°Cから828°Cの間で、熔融が開始していると考えられる。また、z=0,0.1及び0.3~1.0とした試料についても同様の観察を行った結果、鉛添加量を変化させることによって、熔融開始温度は818~863°Cの範囲で変化することがわかった。

(2) 抵抗率の温度依存性

z=0.2、本焼結温度を808~843°Cとした試料の四端子抵抗法による測定結果を図-4に示す。いずれの試料においても110~120Kの間に2223相を示す転移が見られる。808°C及び813°Cで本焼結した試料では、抵抗が70K以下で零を示すことから、主として2212相が生成していることがわかる。818~838°Cで本焼結を行った試料は、T_{coff}が100K以上であり、2223相の結晶が試料全体に分布して、電流パスを形成していると考えられる⁹⁾。しかし、本焼結温度が高くなるにつれて、T_{coff}は低下する傾向にあり、843°Cで本焼結した試料のT_{coff}は73Kまで低下した。828°C以上で本焼結した試料は本焼結温度において部分熔融状態にあるが、試料全体が均一に熔融しないため2223相が偏って生成

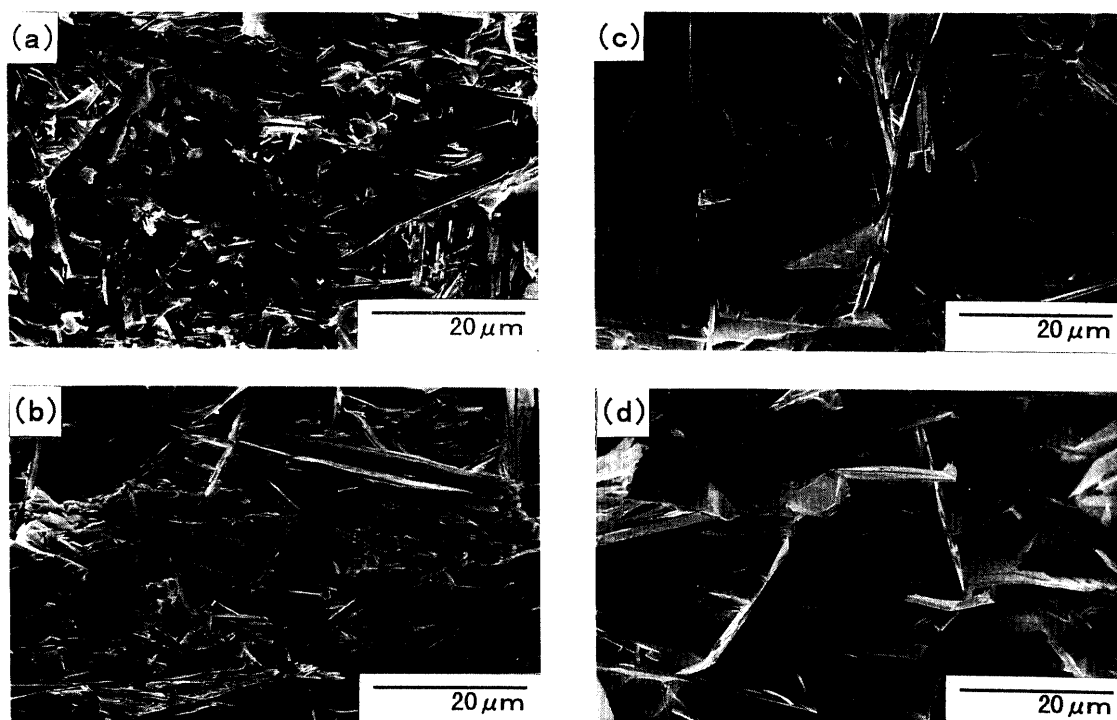


図-3 $z=0.2$ とした試料のSEMによる横断面写真 (a)~(d)は、それぞれ813°C、818°C、828°C及び838°Cで本焼結を行った試料を示す。

し、2223相による電流パスが試料全体に形成されなかったため、高温で本焼結した試料では $T_{c\text{off}}$ が低下したと考えられる。808°C及び813°Cで本焼結した試料には、110K付近の2223相の転移以外に、80K付近と70~80Kの間の二箇所において転移が見られる。X線回折から、試料中に生成したのは2212相と2223相であるため、この二つの転移は、 T_c が80K付近と70~80Kの間である二種類の2212相の存在を示すものである。これは、酸化物超伝導体の T_c はキャリア濃度に依存することから、ビスマスと鉛が置換した結果、2212相のキャリア濃度が変わり、このように T_c が異なる2212相が生成したと考えられる。

次に、本焼結温度に対する $T_{c\text{off}}$ の変化を図-5に示す。 $z=0.2, 0.3$ とした試料の多くは、 $T_{c\text{off}}$ が100K程度である。 $z=0.1$ 及び $z=0.4\sim 1.0$ の場合、ほとんどの試料の $T_{c\text{off}}$ は70K程度であり、鉛添加量により $T_{c\text{off}}$ が大きく異なることがわかる。また、 $z=0.2, 0.3$ とした試料に注目すると、818°C以上で本焼結を行った試料の $T_{c\text{off}}$ は、約100Kであるのに対して、813°C以下で本焼結を行った試料の $T_{c\text{off}}$ は、70K以下である。このように、 $z=0.2, 0.3$ において $T_{c\text{off}}$ は本焼結温度813°Cと818°Cの間で大きく変化する。これは次に述べる2223相体積率に関係している。

(3) 交流帯磁率の温度依存性と2223相の体積率

交流帯磁率の温度依存性より、鉛を添加した試料には、110K付近に2223相を示す転移が見られたが、鉛を添加していない試料には、2223相の転移は見られなかった。また、X線回折においても、鉛を添加していない試料は2223相が認められなかった。これらの結果から、鉛を添加していない試料では2223相が全く生成しないことがわかった。

$z=0.2$ 、本焼結温度を808~843°Cとした試料における交流帯磁率の温度依存性を図-6に示す。808°C及び813°Cで本焼結した試料には2223相を示す転移はほとんど見られない。本焼結温度が818°C以上の試料には、110K付近に2223相の転移が見られるが、いずれの試料にも70~80Kに2212相の転移が存在し、2223相の単相は得られなかった。

次に、本焼結温度に対する2223相体積率の変化を図-7に示す。まず、本焼結温度に注目すると、2223相体積率が最大となる本焼結温度は、鉛の添加量によって異なり、同一の温度で本焼結を行っても、鉛の添加量によって2223相の体積率が大きく変化することがわかる。この原因としては、三章(1)で述べた鉛添加量の変化に伴う熔融開始温度の変化が考えられる。一方、鉛添加量の異なる試料において、 $z=0.2$ と $z=0.3$ とした試料では50%以上の高い2223相体積率が得られたものの、 $z=0.1$ 及び $0.4\sim 1.0$ とした試料の2223相体積率は非常に低い値であった。さらに、 $z=0.2$ と $z=0.3$ とし

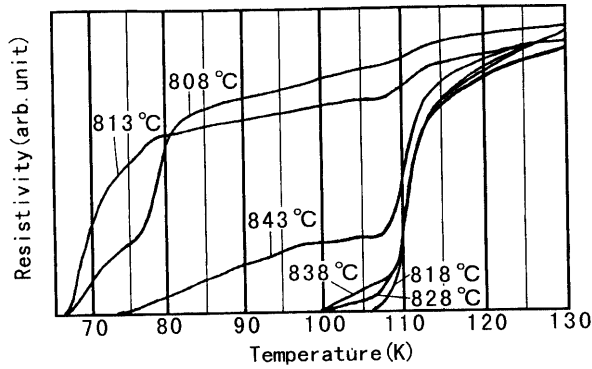


図-4 z=0.2とした各試料における抵抗率の温度依存性 図中の温度は本焼結温度を示す。

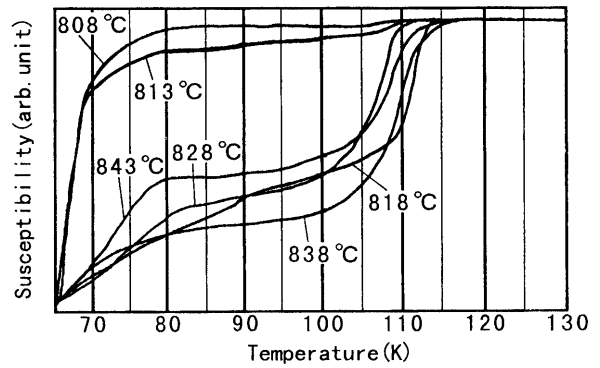


図-6 z=0.2とした各試料における交流帯磁率の温度依存性 図中の温度は本焼結温度を示す。

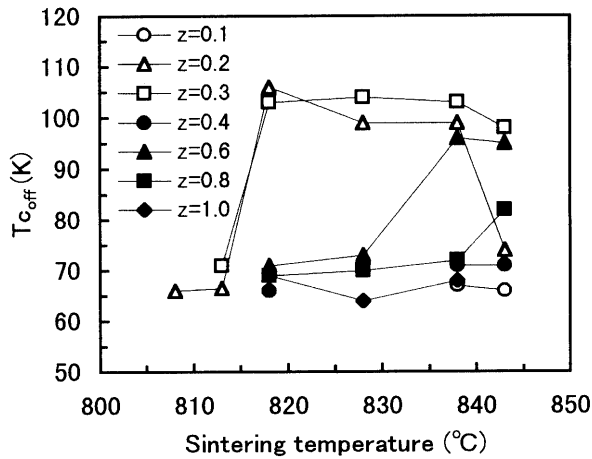


図-5 本焼結温度に対するTc offの変化

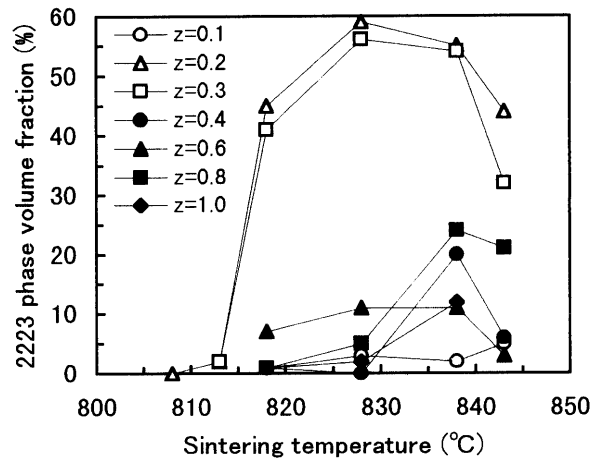


図-7 本焼結温度に対する2223相体積率の変化

た試料に対して、 $z=0.1$ と $z=0.4$ の場合はいずれも2223相体積率が急激に低下している。このように鉛添加量に対して2223相体積率が大きく変化するのは、ビスマスと置換した鉛が、2223相の生成過程における結晶の安定性に寄与しているためと考えられる。以上のことから、鉛の添加は試料の熔融開始温度を低下させると共に、ビスマスとの置換量等、2223相の化学的、結晶学的安定性に影響を与えていると考えられる。しかし、2223相の体積率が高い値を示した鉛添加量は、 $z=0.2$ 及び $z=0.3$ という非常に限られた範囲であり、さらに熔融開始温度の低下は、鉛添加量の変化に対してそれほど敏感ではない。従って、2223相の生成には後者の影響が大きいと考えられる。

また、 $z=0.2$ と $z=0.3$ とした試料において、いずれの場合も 818°C 以上で本焼結を行った試料では、2223相体積率は増加するが、本焼結温度を 843°C にすると減少する。これは、2223相が最も安定に生成する温度領域を越えてしまったためと考えられる。 828°C で本焼結を行った試料の2223相体積率が最も高い値を示したことから、三章(1)で述べたように $z=0.2$ とした試料では 818°C から 828°C の間で試料の熔融が開始していることより、

2223相の生成に適した本焼結温度は、熔融開始温度から約 10°C 高温側までの温度領域であることがわかる。これは、熔融開始温度以下においては反応が固相反応であるため2223相の生成が遅く、部分熔融状態の高温側においては分解する2223相の割合が増加するためと考えられる。

本研究において最も高い2223相体積率が得られたのは、図-7に示すように、 $z=0.2$ において 828°C で本焼結を行った場合で、その体積率は60%であった。原料粉末を、Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.6:0.4:2:2:3のモル比で混合して作製した試料における2223相の体積率は40%以下⁹⁾であったことから、2212相を用いた2223相の作製は、2223相の体積率の向上に効果があることがわかった。しかし、単相化にはまだ不十分であるため、今後、鉛添加による生成メカニズムの解明と共に、他の方法と組み合わせることにより単相化を図っていく必要がある。

4. まとめ

Bi系2212相とCa-Cu-O化合物との反応により、Bi系

2223相超伝導体の作製を試みると共に、鉛添加量が2223相の生成に及ぼす影響について検討し、以下のことが明らかとなった。

- (i) 鉛を添加することにより、2212相とCa-Cu-O化合物から2223相が生成した。その際、鉛の添加量は2223相体積率に大きく影響し、最も高い体積率は60%であった。
- (ii) 鉛の添加量に対して、生成する2223相の体積率は敏感に変化する。
- (iii) 高い2223相体積率が得られる本焼結温度は、試料の熔融開始温度とその約10°C高温側までの温度範囲である。

参考文献

- 1) Y. Feng et al. : (001) faceting and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ($T_c=7\text{--}22\text{K}$) phase formation at the Ag/Bi-Sr-Ca-Cu-O interface in Ag-clad $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ($T_c=75\text{--}95\text{K}$) superconducting tapes, *Appl. Phys. Lett.*, 61, pp.1234, 1992.
- 2) M. Mizuno et al. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp1225, 1993
- 3) Y. Yu et al. : Effect of silver in $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, *Appl. Phys. Lett.* 67, pp.545, 1995
- 4) U. Endo et al. : Preparation of the High- T_c phase of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, pp.1476, 1988
- 5) A. Nagata et al. : Microstructural observation of formation and grains alignment of Bi(2223) phase during solidification and sintering, *Physica C*, 235-240, pp517, 1994
- 6) 原田直幸 他 : (Bi,Pb) $2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体の作製と配向化, 山口大学工学部研究報告, Vol.47, No1, pp.103, 1996

(1997. 4. 15 受理)

PREPARATION OF Bi-2223 OXIDE SUPERCONDUCTOR USING REACTION OF Bi-2212 AND Ca-Cu-O COMPOUNDS

Naoyuki HARADA, Hironori MARUBAYASHI, Hiromitsu KAWANO,
Katashi OSAKI and Naofumi TADA

Preparations of Bi-2223 single-phase are difficult to be compared to Bi-2212 single-phase. It has been suggested that Bi-2223 phase is formed by a reaction between Bi-2212 phase and Ca-Cu-O compounds. In order to restrain impurity phases and to improve volume fractions of Bi-2223 phase, Bi-2223 bulk specimens were prepared by using Bi-2212 single-phase and Ca-Cu-O compounds in this study. Because Bi-2223 phases were not formed from a stoichiometric composition, Pb was added to the sintering materials. The additive ratio of Pb and the sintering temperature were changed, respectively. The volume fractions of Bi-2223 phase in the bulk specimens were compared. The maximum volume fraction of Bi-2223 phase, 60 %, was obtained by the sintering in the atmosphere at the composition of Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 2 : 0.2 : 2 : 2 : 3.