

# Bi 系酸化物高温超伝導体作製における 昇温過程依存性

内藤 勝之・瀧澤 辰洋・松瀬 文浩  
伊藤 吉郎\*・深見 正生\*\*・乾 昌路

信州大学繊維学部精密素材工学科数理物理学講座

Bi 系酸化物高温超伝導体 (Bi-Sr-Ca-Cu-O) の発見以来, より高い超伝導転移温度  $T_c$  を得るために多くの研究がなされてきている。我々の研究室でも Bi 系酸化物高温超伝導体の作製を試みてきたが, いわゆる高  $T_c$  単相を得ることは大変難しいことがわかった。そこで我々は Bi 系酸化物高温超伝導体作製時の焼結過程に着目し種々の条件で実験を行ない, 高  $T_c$  単相を得るためには昇温の過程が極めて重要であることを発見した。ここでは Pb を添加した Bi-Sr-Ca-Cu-O 酸化物高温超伝導体の作製について得られた結果を報告する。

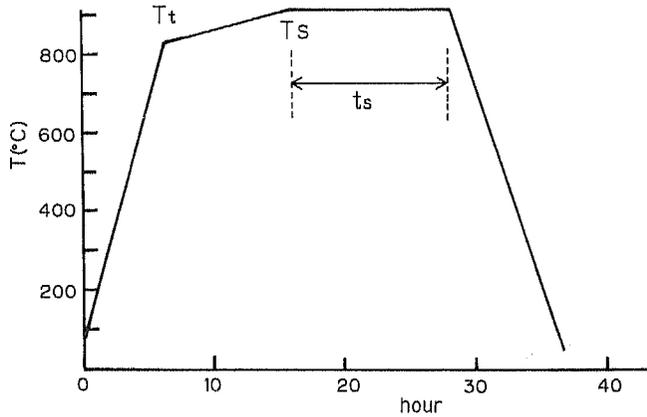
## §1 はじめに

Maeda ら<sup>[1]</sup>によって二つの相 (80K相と110K相) を持つ, 希土類元素を含まない新しい酸化物高温超伝導体 (Bi-Sr-Ca-Cu-O) が発見されて以来, 多くの研究が単相を得るために行なわれている。その直後 Tarascon ら<sup>[2]</sup>は Bi-Sr-Ca-Cu-O 高温超伝導体の結晶構造の研究を行ない, さらに高  $T_c$  を得ることは難しいと述べている。また, その後の多くの研究にも関わらず100K以上の超伝導転移温度  $T_c$  を持つ Bi 系酸化物超伝導体の再現は非常に困難であるとされている。しかしながら Takano ら<sup>[3]</sup>によると, Pb を少量添加し, 長時間焼結すると  $T_c$  が上がり高温相の体積分率が増加するということが報告されている。長時間焼結することで結晶解析で認められる Pb の含有量が減少している様に見えるのは大変興味深いことである。Endo ら<sup>[4]</sup>は Pb 添加の Bi-Sr-Ca-Cu-O 酸化物超伝導体は低酸素分圧下 (1/13気圧) で, 今までよりも短い時間の焼結で作製されると報告している。Endo らによると混合物の最初の組成は Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06が最適としている。また Kikuchi ら<sup>[5]</sup>は炉冷速度による電気抵抗依存性を研究し, 50°C/時間, 100°C/時間の炉冷速度が最適と報告している。しかし彼らも純粋な110K相単一の酸化物超伝導物質の作製に成功していない。

そこで我々は上記のような既に発表されている論文の結果を再現しようと試みたが, 同じ特性を持つサンプルを得ることは非常に困難であることがわかった。我々の経験から判断すると我々が再現できない理由の主な原因は, 多くの論文では焼結温度と焼結時間は発表しているが, 焼結に至るまでの途中の昇温過程が示されていないことによるものであると考えた。事実, Bi 系では焼結温度, 焼結時間は同じでも昇温過程を変える

\* 三菱電線工業 (株)

\*\* 旭硝子 (株)



図一1 ペレットの基本的焼結過程 (横軸：時間)

$T_t$ : 遷移温度 (Transit Temperature)

$T_s$ : 焼結温度 (Sintered Temperature)

$t_s$ : 焼結時間 (Sintered Time)

と非常に異なったサンプルが作製されることに気付いた。その原因は原料粉末の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の融点が  $824^\circ\text{C}$  と低いためであろうと思える。従って、我々は昇温過程が重要であると考え、Pb 添加の Bi-Sr-Ca-Cu-O 酸化物高温超伝導体の作製について昇温過程の依存性を系統的に調べた。

## §2 酸化物高温超伝導体の作製法

サンプルの材料は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  の粉末 (いずれも純度99.9%) を使用した。これらの原料粉を次の Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06, Bi: Pb: Sr: Ca: Cu=0.8:0.2:0.8:1.0:1.4, の二種類の割合で秤量した。これらをそれぞれエタノールと共に自動乳鉢で2時間程度混合攪はんし、乾燥後プレス圧粉して、ペレット (直径2 cm, 厚さ約0.3cm) に成形した。ペレットは図一1のような基本プロセスにより焼結する。最初に室温から、ある遷移温度  $T_t$  まで  $100^\circ\text{C}/\text{時間}$  で電気炉の温度を上げる。次に遷移温度  $T_t$  から焼結温度  $T_s$  までは、昇温速度を  $10^\circ/\text{時間}$  に変えて昇温する。焼結過程を二段階にする理由は、温度のオーバーシュートを避けるためでもあり、結晶成長のために融解温度の手前で減速した方が良いと判断したことによる。焼結温度  $T_s$  に達したら焼結時間  $t_s$  の間、炉の温度を一定に保持する。降温については、Kikuchi ら<sup>[5]</sup>の発表している最適な  $100^\circ\text{C}/\text{時間}$  を用いる。ここで強調しておきたいことは通常は仮焼きをするが、本研究では仮焼き過程を省略していることである。

## §3 酸化物高温超伝導体の物性測定と結果

焼結されたペレットを約  $10\text{mm} \times 2\text{mm} \times 2\text{mm}$  の大きさに切り出し、サンプルとする。サンプルはセラソルザで電極を取り付け交流四端子法により電気抵抗の温度依存性を測

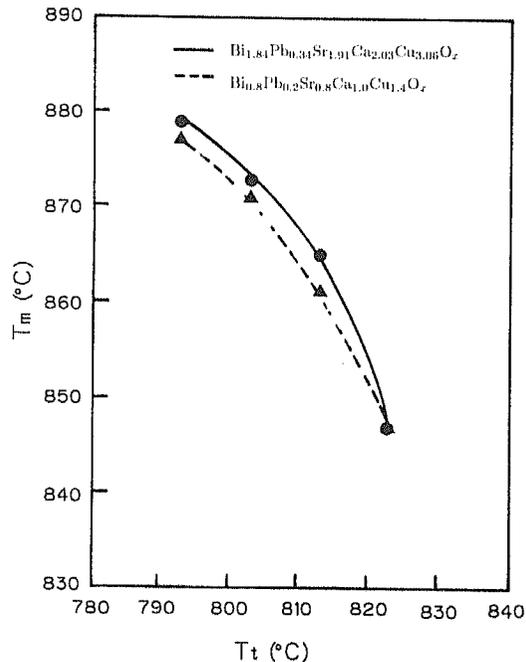


図-2 ペレット焼結時の遷移温度の違いによる融解温度の変化

$T_m$ : 融解温度 (Melting Temperature)

$T_t$ : 遷移温度 (Transit Temperature)

定し、一部のサンプルについては交流複素磁化率の測定をした。また、それぞれのサンプルを再び粉砕し粉末X線回折法によって結晶成長性の観点からの評価も行った。

前節で述べた通りに作製された二種類の圧粉されたペレットは遷移温度  $T_t$  を793°C, 803°C, 813°C, 823°Cと変化させて、遷移温度  $T_t$  における酸化物高温超伝導体の融解温度  $T_m$  を調べた。その結果を図-2に示す。遷移温度  $T_t$  によって融解温度  $T_m$  が変わり、混合モル比によっても融解温度  $T_m$  が異なることがわかった。遷移温度  $T_t$  を上げると融解温度  $T_m$  は下がる傾向がある。また、遷移温度  $T_t=823^\circ\text{C}$  で二種類のサンプルの融解温度  $T_m$  が一致している。これは一番融点が高い原料粉が  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (融点824°C) であり遷移温度  $T_t=823^\circ\text{C}$  と  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の融点がほとんど同じ温度のためと考えられる。

次に昇温過程の違いによる、サンプルの電気抵抗温度依存性のグラフを  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.84:0.34:1.91:2.03:3.06$  については図-3に、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.8:0.2:0.8:1.0:1.4$  については図-4に示す。昇温過程は図-3, 図-4共に、

- (a) 遷移温度  $T_t=793^\circ\text{C}$ , 焼結温度  $T_s=873^\circ\text{C}$
- (b) 遷移温度  $T_t=793^\circ\text{C}$ , 焼結温度  $T_s=857^\circ\text{C}$
- (c) 遷移温度  $T_t=813^\circ\text{C}$ , 焼結温度  $T_s=857^\circ\text{C}$

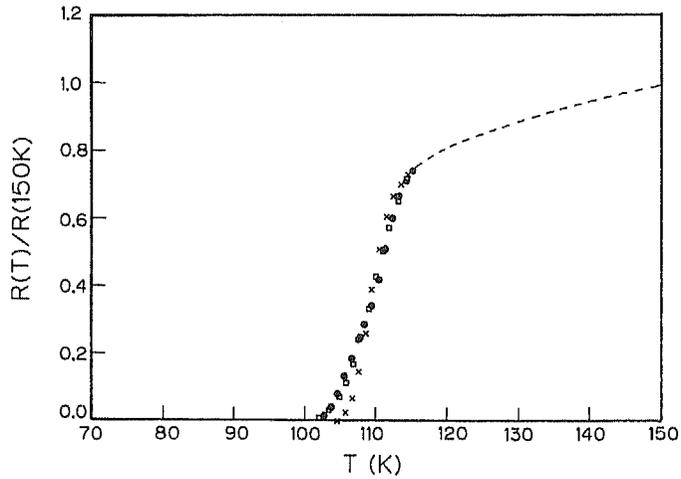


図-3  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_x$  酸化物超伝導体の電気抵抗温度依存性, 焼結時間  $t_s=12$ 時間

- (a) ●:  $T_t=793^\circ\text{C}$ ,  $T_s=873^\circ\text{C}$   
 (b) □:  $T_t=793^\circ\text{C}$ ,  $T_s=857^\circ\text{C}$   
 (c) ×:  $T_t=813^\circ\text{C}$ ,  $T_s=857^\circ\text{C}$

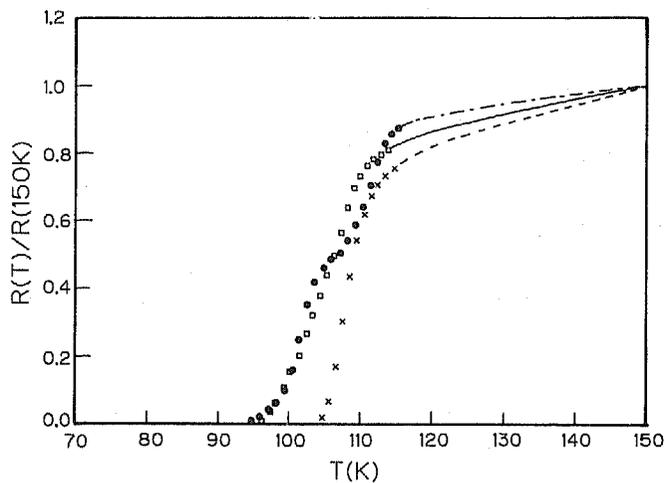


図-4  $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.4}\text{O}_x$  酸化物超伝導体の電気抵抗温度依存性, 焼結時間  $t_s=12$ 時間

- (a) ●:  $T_t=793^\circ\text{C}$ ,  $T_s=873^\circ\text{C}$   
 (b) □:  $T_t=793^\circ\text{C}$ ,  $T_s=857^\circ\text{C}$   
 (c) ×:  $T_t=813^\circ\text{C}$ ,  $T_s=857^\circ\text{C}$

であり、焼結時間は  $t_s=12$  時間である。図からもわかるように最も高温の超伝導転移温度  $T_c$  が得られたプロセスは 2 サンプルとも (c) の昇温過程であった。図-3 の (a) と (c) は融解温度直下で焼結したものであるが、遷移温度  $T_t$  によって超伝導転移温度  $T_c$  は変化している。(b) と (c) は遷移温度  $T_t$  を  $793^\circ\text{C}$  と  $813^\circ\text{C}$  にし、焼結温度  $T_s=857^\circ\text{C}$  を同じにして焼結したものであるが、やはり超伝導転移温度  $T_c$  は変化している。図-4 は  $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.8:0.2:0.8:1.0:1.4$  のサンプルについて示しているが、同様な結果が得られた。

図-3 の (a), (c) に対応する粉末 X 線回折パターンをそれぞれ図-5 の (a), (b) に示す。2 章で述べたように本焼結過程は仮焼きを省略しているにも関わらず結晶性が比較的良好なサンプルが得られたことがわかる。しかしながら結晶成長と高温相成長との間に直接的関係があるようには見えない。つまり多くの文献では  $2\theta=4.7^\circ$  のピークが高温相に対応するとされ、また  $2\theta=5.8^\circ$  のピークが低温相に対応するとされている。我々の結果では得られた  $T_c$  は高いにも関わらず図-5 の (b) のように  $2\theta=4.7^\circ$  のピークは成長していない。一方、 $T_c$  は少々悪くなるが昇温プロセスを変えると高温相といわれている結晶が成長している。この原因は現在のところ我々は理解できていない。既に多くの論文で指摘されているように Pb 添加を行なうと高温相の結晶成長は促進されるが  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  の結晶からくる  $2\theta=17.5^\circ$  のピークが存在することが大きな問題である。我々の測定でも短時間焼結では  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  の結晶がサンプルに混入していることが認められた。

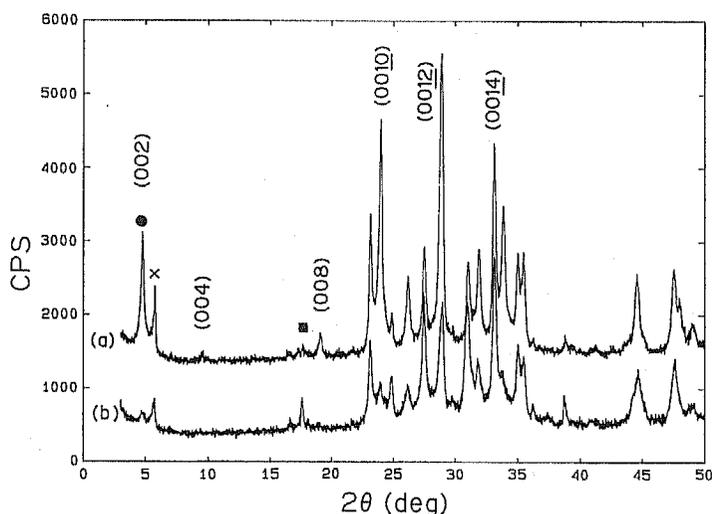


図-5  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.09}\text{O}_x$  酸化物超伝導体の昇温過程の違いによる粉末 X 線回折パターンの変化。

図中括弧付きの数字は対応するミラー指数。

(a) の  $T_t$ ,  $T_s$ ,  $t_s$  は図-3 の (a) と同じ。

(b) の  $T_t$ ,  $T_s$ ,  $t_s$  は図-3 の (c) と同じ。

図中●:  $2\theta=4.7^\circ$ , x:  $2\theta=5.8^\circ$ , ■:  $2\theta=17.5^\circ(\text{Ca}_2\text{PbO}_4)$

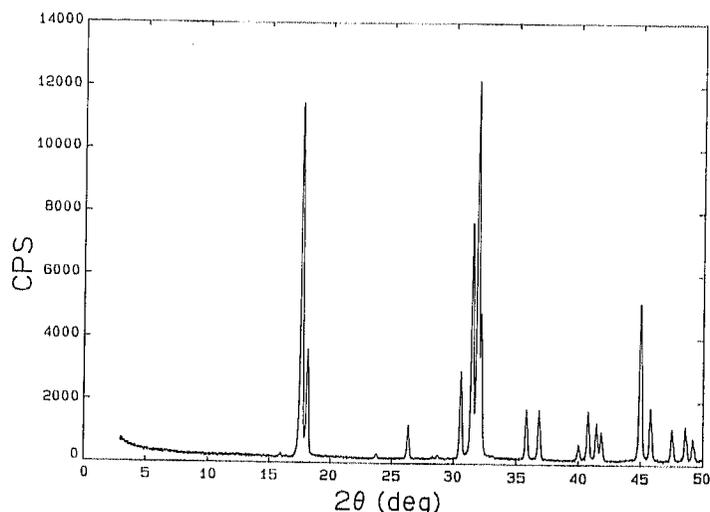


図-6  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{PbO}$  より合成した  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  の粉末X線回折パターン

図-5 に示しているミラー指数は Kijima ら<sup>[6]</sup> が発表した Bi 系の結晶構造を参考にし、我々が計算したものである。

それを確かめるために次の方法で  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  を作成した。純度99.9%の  $\text{CaCO}_3$  と  $\text{PbO}$  を  $\text{Ca} : \text{Pb} = 2 : 1$  のモル比で秤量し、エタノールと共に自動乳鉢で混合攪はんし、圧粉してペレットにしたものを遷移温度  $T_t = 813^\circ\text{C}$ 、焼結温度  $T_s = 857^\circ\text{C}$ 、焼結時間  $t_s = 48$  時間で焼結した。その粉末X線パターンを図-6 に示す。図-6 に示しているように  $2\theta = 17.5^\circ$  のピークが  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  であることを確認した。

次に、結晶成長の焼結時間依存性を調べてみた。遷移温度  $T_t = 813^\circ\text{C}$ 、焼結温度  $T_s = 857^\circ\text{C}$  の時一番高い  $T_c = 105\text{K}$  を示すことがわかったので (図-3 の(c))、ここではそれについての焼結時間依存性を示す。焼結時間  $t_s$  が12, 48, 100時間の場合の3種類のサンプルについて図-7 に示す。いずれの場合も低温相といわれる  $2\theta = 5.8^\circ$  のピークが残っている。しかし高温相に対応する  $2\theta = 4.7^\circ$  のピークは焼結時間の延長と共に急速に成長していることがわかる。それとは逆に不純物相といわれている  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  のピーク  $2\theta = 17.5^\circ$  は12, 48時間の焼結では残るが、100時間の焼結では消えることが示せた。これらの結果から、長時間焼結すると結晶性は良くなることがわかった。長時間焼結しても電気抵抗の温度依存性はほとんど変化しなかった。

最後に、昇温過程(c) (図-3 (c)) Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.84 : 0.34 : 1.91 : 2.03 : 3.06 のサンプルについての複素磁化率を測定した結果を図-8 に示す。測定方法は文献[7]に示している。複素磁化率の実数部  $-\chi'$  には110Kと100Kの二つの相が見られる。これに対して虚数部  $\chi''$  は100K付近から変化し始める。実数部の変化は電気抵抗の測定による  $T_c$  とほぼ対応している。このような複素磁化率の温度依存性は作製された高温超伝導体全体は微小粒形の超伝導物質の集合体であると考えると理解できる。

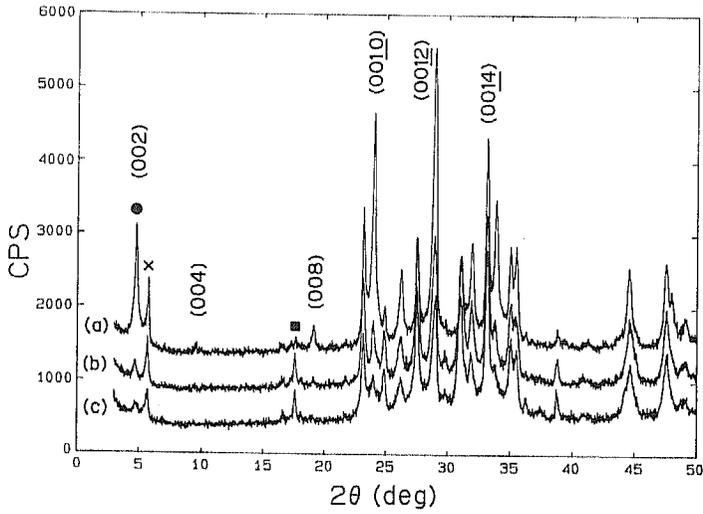


図-7  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_x$  酸化物超伝導体の焼結時間の違いによる粉末X線回折パターンの変化。  
 図中括弧付きの数字は対応するミラー指数。  
 (a)  $t_s=100$ 時間, (b)  $t_s=48$ 時間, (c)  $t_s=12$ 時間  
 図中●:  $2\theta=4.7^\circ$ , ×:  $2\theta=5.8^\circ$ , ■:  $2\theta=17.5^\circ(\text{Ca}_2\text{PbO}_4)$

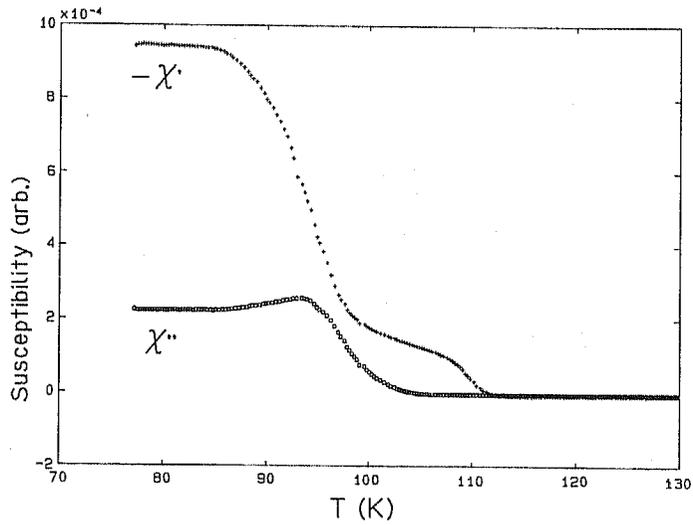


図-8  $T_c=106.2\text{K}$ を示した  $\text{Bi}_{1.84}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.91}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_{3.06}\text{O}_x$  酸化物超伝導体の複素磁化率。  
 $\chi'$ : 実数部,  $\chi''$ : 虚数部

## §4 結 論

Bi系の酸化物高温超伝導体を作製するには焼結温度、焼結時間も重要であるがそれにも増して昇温過程が高温相の成長には非常に重要な役割を果たすことがわかった。問題点として残ったことは結晶成長と高温相を得るということは必ずしも一致しなかったということである。今後Pb添加をしない場合にも作製プロセスを確立することによりこのような問題を解決したい。さらに、昇温過程の重要性に着目することは今後新物質の作製に当たってはより重要な要因になることであろう。

## §5 謝 辞

この研究をまとめるにあたり終始、協力をしていただいた当講座の鈴木昭弘教授、また一連の実験、特に電気炉等の製作について協力、助言をしてくださった服部博嗣助教授に感謝いたします。

## 参 考 文 献

- [1] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano,  
Jan. J. Appl. Phys., **27**, L209 (1988).
- [2] J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. McKinnon,  
G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang,  
Phys. Rev., **B37**, 9382 (1988).
- [3] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H.  
Mazaki,  
Jan. J. Appl. Phys., **27**, L1041 (1988).
- [4] U. Endo, S. Koyama and T. Kawai,  
Jan. J. Appl. Phys., **27**, L1476 (1988).  
S. Koyama, U. Endo and T. Kawai,  
Jan. J. Appl. Phys., **27**, L1861 (1988).
- [5] A. Kikuchi, M. Matsuda, M. Tanaka, M. Ishii, T. Yamashita and H. Koinuma,  
Jan. J. Appl. Phys., **28**, L371 (1988).
- [6] N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuno and Y. Oguri,  
Jan. J. Appl. Phys., **28**, L787 (1989).
- [7] T. Takizawa, K. Naitoh and T. Matsuse,  
J. Faculty of Textile Sci. and Tech., Shinshu Univ., No.110 Ser. F, No.8, 23 (1990).

## Summary

### Heating Process on Synthesis of Superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Ceramics

Katsuyuki NAITOH, Tokihiro TAKIZAWA, Takehiro MATSUSE,

Yoshiro ITOH\*, Masao FUKAMI\*\* and Masamichi INUI

Department of Fine Materials Engineering, Faculty of Textile Science and Technology,  
Shinshu University, Ueda, NAGANO 386, Japan.

Since the discovery of high temperature superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu oxide ceramics, many studies have been attempted to single out the sample with pure high  $T_c$ -phase. In these three years, we have tried to reproduce the same samples which have been shown in the already published papers, but it is found to be very difficult to synthesis it.

However we have recognized in our course of the reproductions that the character of the synthesized Bi-Sr-Ca-Cu oxide ceramics depends strongly on the heating process before reaching the sintering temperature. The heating process have not been mentioned completely in the published papers. Then we have performed somewhat systematically the experimental studies how the heating process is important to obtain the Bi-Sr-Ca-Cu oxide ceramics with high  $T_c$ -phase.

In order to show the heating process dependence for obtaining the samples with high  $T_c$ -phase, we introduce the following simple process and apply it for the Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu oxide ceramics. The samples used in this study are  $\text{Bi}_{1.84} \text{Pb}_{0.34} \text{Sr}_{1.91} \text{Ca}_{2.03} \text{Cu}_{3.06} \text{O}_x$  and  $\text{Bi}_{0.8} \text{Pb}_{0.2} \text{Sr}_{0.8} \text{Ca}_{1.0} \text{Cu}_{1.4} \text{O}_x$  which are prepared by the usual solid reaction method.

At first the furnace is heated in air from room temperature with the heating speed of  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  to a certain transit temperature  $T_t$ . At this transit temperature  $T_t$ , the heating speed is changed to  $10^\circ\text{C}/\text{h}$ , and the furnace is heated up to the sintering temperature  $T_s$  with this slow heating speed. The furnace is kept at the reached sintering temperature  $T_s$  for some hours  $t_s$ . In this study, we take the sintering time  $t_s = 12\text{h}$  as a standard. As the cooling process we take the simple one with the cooling speed ( $100^\circ\text{C}/\text{h}$ ).

It is stressed the reason why the synthesized ceramics depend on the process by showing how strongly the melting temperature of pellet depends on transit tempera-

---

\* Mitsubishi Cable Industries, Ltd.

\*\* Asahi Glass Co. Ltd.

ture  $T_t$ . Finally the most probable heating process is shown to be that with the transit temperature  $T_t$  of about 810°C and the sintering one  $T_s$  of about 850°C (just below the melting temperature) for obtaining the sample with the high  $T_c$  phase in the short sintering time.