

Bi系酸化物超電導体の焼結とJcに及ぼす成形圧効果

寺田 弘, 井戸 敏之, 武藤 三郎*

Effect of Forming Pressure on Critical Current Density and Sintering of Superconductors on Bi(Pb-Sb)-Sr-Ca-Cu-O System

Hiroshi TERADA, Toshiyuki IDO and Saburo MUTO*

(Received May 30, 1992)

The sintering behavior and superconducting properties of the high Tc phase on the Bi(Pb-Sb)-Sr-Ca-Cu-O system were investigated using the starting powder with a composition $\{\text{Bi}_{0.8}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x)_{0.2}\}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0 < X < 0.3$), then pressure at 1000kg/cm² or 5000kg/cm² and sintered at 850°C for 20 to 200 hr. The most high critical current density (Jc) was obtained in this study when the oxide materials were pressed at 5000kg/cm² and sintered at 850°C for 200 hr. Its Tc was nearly constant at 107~108K.

Jc was examined from the magnetization curves measured by using the VSM at the temperature range from 4.5K to 77K. Jc of the samples with pressure at 5000kg/cm² were $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ at 77K, and $8.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ at 4.5 K in zero magnetic field.

1. 緒 言

酸化物高温超電導体のうちで液体窒素温度より高い臨界温度 (Tc) を示す物質として, 今のところ Y-Ba-Cu-O 系, Bi-Sr-Ca-Cu-O 系, Tl-Ba-Ca-Cu-O 系が知られているが, これらの酸化物の中で Bi 系は Tl 系につぐ高い Tc を示し, 2212 相 (80K) の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ および 2223 相 (110K) の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ が存在する¹⁾. また酸化物超電導体において Tc の向上とともに重要なことは, 臨界電流密度 (Jc) を高くすることである. しかしながら固相反応法により作成された Bi 系の Bulk 材の 77K における Jc は無磁界において数百 A/cm² 程度であり²⁾, 銀被覆法で作成したテープ状試料の Jc と比較して 2 桁程度低い³⁾. 一方溶融法で作成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 相 (123) において, 123 相中に Y_2BaCuO_5 相 (211) を微細に分散させた結果, 77K において高い Jc が得られるという報告

がある⁴⁾. このように適当なピンニングセンターの存在は, Jc 向上に有効であることを示唆している. Bean model によると試料の形状が同一の場合, 磁化曲線の残留磁化 (M) の大小が Jc の大小を表わし, Bi 系の高 Tc 相の M の多くは 77K において 0.05~0.2 emu/g 程度となっている^{5,6)}.

本研究は Bi 系酸化物超電導体に Pb, Sb を添加した系の超電導特性に及ぼす成形圧, 熱処理効果について報告する.

2. 実験方法

実験に用いた原材料は, Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuO , PbO , Sb_2O_3 の高純度粉末である. 試料の組成は $\{\text{Bi}_{0.8}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x)_{0.2}\}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($X=0.075$) とし, 試料の作成は全て固相反応方法で行った⁷⁾.

まず上記原材料粉末を所定の組成になるように秤量し,

*電気工学科 (Department of Electrical Engineering)

ボールミルで2 h 乾式混合した後、500kg/cm²の圧力を加え直径30mm、厚さ3mmの円柱状試料に成形し、800℃で10～20h、大気中で仮焼成を行った後、300mesh以下に微粉碎した。この仮焼成粉末を1000kg/cm²または5000kg/cm²で成形し、850℃で20～200h、大気中で本焼成を行い、10℃/hの冷却速度で室温まで冷却し測定試料を作成した。

電気抵抗、帯磁率の測定は超電導物性測定装置により行った。磁化曲線の測定は振動試料形磁力計 (VSM) により行った。Jcの測定はBean-London modelによりVSMを用いて測定した。相の同定は粉末X線回折により行った。結晶組織については電子顕微鏡を用いて検討した。

3. 実験結果および考察

Bi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成試料を850℃の温度で20～200h、大気中で本焼成した試料の抵抗率の温度依存性を図1に示す。210K付近での各種焼成試料におい

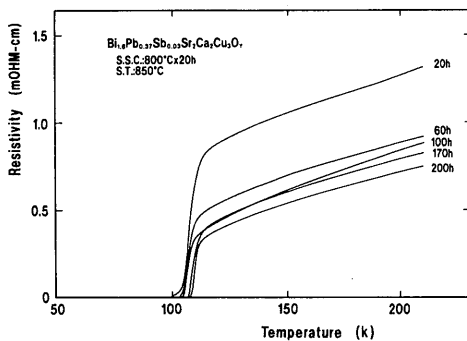


図1 各種焼成時間における抵抗率の温度依存性

て、焼成時間が長いほど抵抗率は小さくなる。また試料温度が低くなるにしたがい各試料の抵抗率は減少していき、高温相のオンセットは各試料ともほぼ120K付近にあり、ゼロ抵抗温度は20h焼成の試料は100K、60h焼成の試料は103K、100h焼成の試料は105K、170h焼成の試料は107K、200h焼成の試料は108Kでそれぞれゼロ抵抗を呈した。この結果からBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成試料は100h以上で焼成することにより、105K以上のTcを示すことがわかる。

図2は850℃で種々の時間熱処理を行った試料の帯磁率と温度の関係を示したものである。図から明らかなように、本実験の組成で生成する超電導相は主に80K級の低Tc相と110K級の高Tc相の2相であり、それら超電導相の生成量および高Tc相の割合は熱処理時間の増大とともに増加する傾向を示し、100h以上の熱処理でほぼ一定の生成量を示すようになる。これらの測定結果から

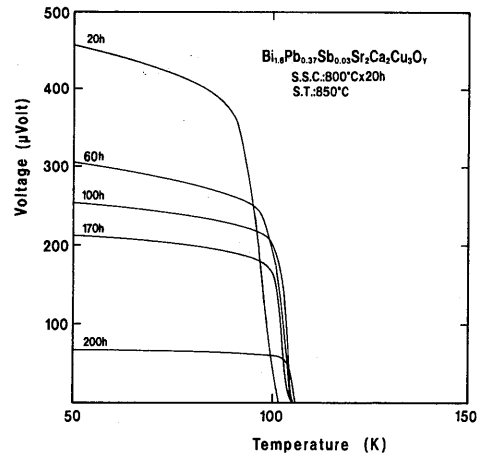


図2 各種焼成時間における帯磁率の温度依存性

Bi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成の試料はほぼ全部が105K以上の高Tc相から成り立っているのが分かる。このことはVSMによる体積分率の測定結果からも確認された。

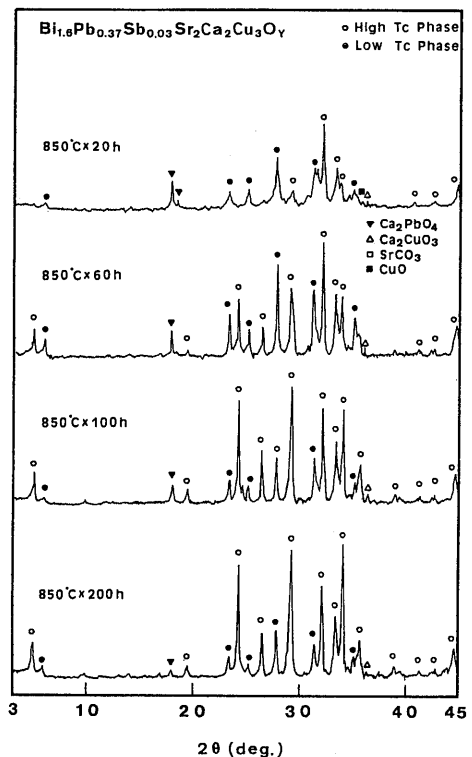


図3 Bi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成の焼成条件におけるX線回折図形

図3はBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成の試料を

850°Cで20~200h, 大気中で本焼成を行った場合のX線回折図形を示したものである。まず20hの焼成試料は僅かではあるが高T_c相の存在が確認できるが, まだ低T_c相がかなり多く残っており, Ca₂PbO₄, Ca₂CuO₃なる化合物およびCuOの未反応原料も確認される。また60h以上の焼成試料では低角度側でも高T_c相からの反射が見られるようになる。200h焼成の試料は高T_c相からの反射が一層強くなり, 僅かではあるが17.6°付近にCa₂PbO₄の化合物, 36.1°付近にもCa₂CuO₃の化合物が残っているのが確認され, 依然として低T_c相がまだ残っており完全に高T_c相単相になっていないことが分かる。

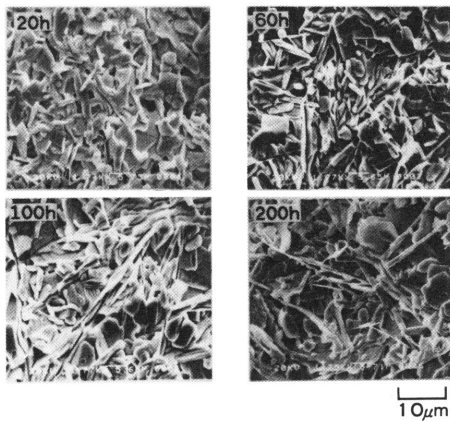


図4 各焼成温度におけるBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成の電子顕微鏡写真

図4はBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成試料を850°Cの温度で20~200h大気中で本焼成した場合の電子顕微鏡写真である。全ての試料において焼結性が悪く, かなり多孔質な構造であることがわかる。また試料全体に薄片状粒子が見られ, 焼成時間が長くなるにしたがって結晶粒径が大きくなるのが知られ, 100h以上では著しい粒成長が認められる。これらの電子顕微鏡写真から長い焼成時間は片状粒子が無秩序に成長することによって, 試料内部により大きな孔が生じはじめ多孔質となりかき

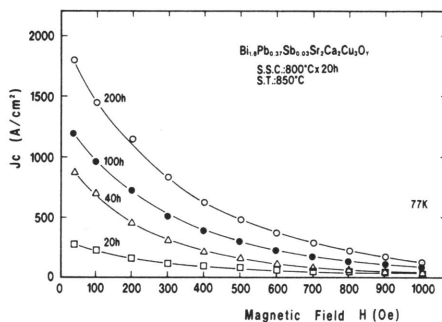


図5 各種焼成時間におけるJ_cの磁界依存性

密度が減少するものと考えられる。

図5はBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成の本焼成温度を850°C一定とし, 焼成時間を20~200hとした試料を磁界中で測定したJ_cの変化を示したものである。印加磁界が大きくなるにしたがいJ_cの値は減少し, 1 kOe程度の磁界を印加するだけで全ての試料のJ_cは大きく減少した。この原因としては, 粒子間の結合の強弱が関係しているものと考えられる。一般に弱結合部に磁界がかかると, 超電導電流は急激に減少すると言われている。図4の電子顕微鏡写真からも知られるように, 20hで焼成した試料の結晶粒の大きさは, 200h焼成の試料と比べて小さく, 図3からもわかるように低T_c相もかなり多く存在し, また粒子間の結合力も弱いためJ_cは大きくならないものと考えられる。焼成時間が長くなるほど粒成長が確認され, 粒界付近に不純物相や低T_c相はあるものの, 短時間焼成試料よりはそれらの存在は絶対量として少ないと考えられ, ピン止め力も増加することになり零磁界付近におけるJ_cは焼成時間に依存して大きくなるのがわかる。試料の磁界中でのJ_cの変化は500Oe程度までの磁界で急激に減少するのは粒界部分がジョセフソン結合的に接合しているためであると考えられる。

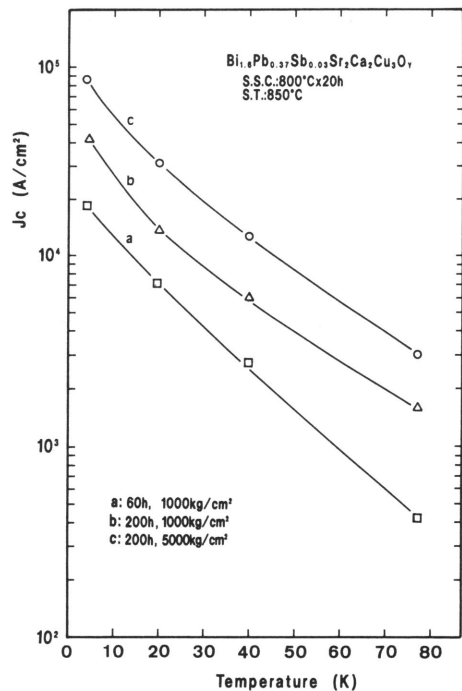


図6 作成条件の異なる試料のJ_cの温度依存性

図6はBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成試料の成形圧及び焼成時間の異なる試料に印加磁界10kOeを加えて求めた磁化曲線の4.5Kから77Kの温度におけるJ_c

の変化を示したもので、磁化曲線の結果からBean-Londonの解析model $J_c = 30/d\Delta M$ (ここで、 ΔM は印加磁界Hのときのヒステリシスによる磁化の差)を適用してJcを求めた。

試料aは成形圧を1000kg/cm²とし60hで焼成したもので、試料bは成形圧を1000kg/cm²とし200hで焼成したもので、試料cは成形圧を5000kg/cm²とし200hで焼成したものである。図より知られるように各試料とも温度が上がるにしたがってJcは指数関数的に減少する傾向を示している。まず成形圧は1000kg/cm²で焼成時間の異なるaとbを比較すると、全ての温度において焼成時間の長い200hの方がJcが大きいことが分かる。77Kにおいて60h焼成試料のJcは 4.2×10^2 A/cm²であるに対し、200h焼成試料のJcは 1.6×10^3 A/cm²であり、約3.8倍の値を示した。一方焼成時間を200hとし、成形圧の異なるbとcの試料を比較すると、成形圧の高いc試料は全ての温度で約2倍程度のJcの向上がみられる。この結果成形圧を高くすることにより、かさ密度が増加するために結晶粒界の結合が増し、磁束をピンニングさせる効果に寄与すると思われ、ピン止め力を増大すると推察される。200h焼成した試料の4.5KにおけるJcは 8.7×10^4 A/cm²を示し、同じ200h焼成の1000kg/cm²で成形した試料の4.5KにおけるJc 4.2×10^4 A/cm²と比較して2倍の値を示しており、バルグ超電導材料としてはかなり大きな値を示した。

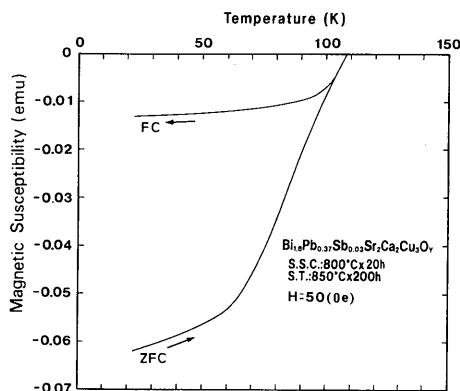


図7 磁化率の温度依存性

図7はBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成試料を仮焼成800°Cで20h大気中で行い、本焼成を850°Cで200h大気中で焼成した試料の磁化率の温度依存性を示したものである。磁化率の測定法は零磁界冷却法 (Zero Field Cooling: ZFC法) と磁界中冷却法 (Field Cooling: FC法)の二つの方法がある。まず室温で零磁界に設定した後、25K付近まで冷却し、磁界を50Oe印加して一定に保ちながらZFCの測定を行った。またFCの測定については、120K付近まで温度を上げ、磁界を50Oe一定に保ち

ながら試料を冷却し、25K付近まで測定を行った。この特性からTcは108Kであることが確認され、図1に示した抵抗率の温度特性から求めた値と一致していることが分かる。また25K付近の磁化率M(FC)は飽和値より求めた超電導体の体積分率から、完全反磁性の値($-1/4\pi$ を100%とする)の約57%程度であることが分かる。

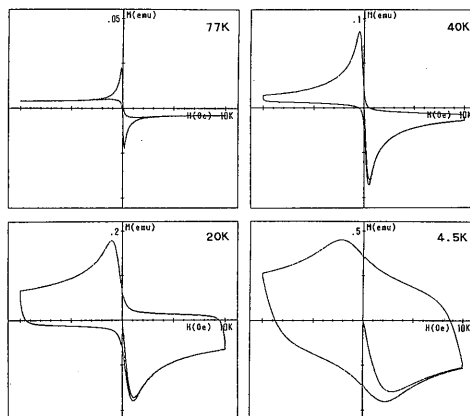


図8 磁化曲線の温度依存性

図8はBi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y組成試料を大気中で800°C、20hの仮焼成を行い、微粉砕後5000kg/cm²の圧力で成形し、850°Cで200h大気中で本焼成を行った円板状試料をVSMを用いて、厚さの方向と同一方向に10kOeまでの磁界を加え、4.5Kから77Kにおける磁化曲線の測定結果を示したものである。図より知られるように、試料温度が低温になるにしたがって、ヒステリシス曲線は急激に大きくなり、板状試料に対するBeanの臨界状態モデルを用いると、磁化の大きさからJcを見積ることができ、図6からも明らかに77Kの温度において 3×10^3 A/cm²、4.5Kで 8.7×10^4 A/cm²の値が得られた。このことは低温においてはピン止め力が強くなるので、試料内部に多くの磁束をトラップさせることができ、高いJcが得られたものと思われる。

4. まとめ

高Tc相を多く含んだ試料が得られるといわれている従来の組成Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr₂Ca₂Cu₃O_yよりもPbの一部をSbで置換した組成Bi_{1.6}Pb_{0.37}Sb_{0.03}Sr₂Ca₂Cu₃O_y試料における高Tc相の生成、電気抵抗、Jcを明らかにする目的で、圧粉体の熱処理時間および成形圧の影響と超電導特性との関係を比較検討した。

1) 850°C、20hで本焼成した試料は帯磁率特性からかなりの割合で低Tc相が残っているのが認められ、X線回折の結果からも明らかに低Tc相が多く含まれているのが確かめられる。Tcは焼成時間の増加にともなって高

くなり, 200hで焼成した試料では Ca_2PbO_4 , CaCuO_3 等の不純物相が依然として残っているにもかかわらず T_c は108Kを示した。

2) 成形圧力を高くしてgreen densityを上げ, 超電導特性への影響について調べた結果, 全ての測定温度で J_c の向上が認められた。これは高 T_c 相を緻密にし, 結晶粒界を強く結合させ, weak linkを少なくさせることにより得られるものと思われる。成形圧5000kg/cm², 焼成時間200hの試料の4.5Kにおける J_c は $8.7 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$, 77Kにおける J_c は $3 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ を得た。

謝 辞

本研究の遂行に当たり, ご援助くださいました本学電子工学科教授三上修博士に厚く御礼申し上げます。また, 本研究は内藤科学技術財団の研究助成のご援助を受けて行われた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and, T.Asano : Jpn.J.Appl. Phys.,27,L209(1989).
- 2) S.Narumi, H.Ohtsu, I.Iguchi and R.Yoshizaki : Jpn.J.Appl.Phys., 28,L27(1989).
- 3) Y.Yamada, K.Jikihara, T.Hasebe, T.Yanagiya, S.Yasuhara, T. Asano and Y.Tanaka : Jpn.J.Appl.Phys.,29,L456(1990).
- 4) M.Murakami, M.Morita and N.Koyama : Jpn.J.Appl.Phys.,28, L1125(1989).
- 5) M.Uehara, Y.Asada, H.Maeda and K.Ogawa : Jpn.J.Appl.Phys., 27,L665(1988).
- 6) H.Kumakura, K.Takahashi, D.R.Dietderich, K.Togano and H. Maeda : Appl.Phys.Lett.,52,2064(1988).
- 7) 寺田 弘, 井戸敏之, 武藤三郎 : 粉体および粉末冶金, 37(1990), 751