

# Bi(Pb)-2223 超伝導体の作成と特性

三浦真佳\*・千坂寛和\*\*・村中健\*\*\*

## The Preparation and the characteristics of Bi(Pb)-2223 Superconductor

Masayosi MIURA Hirokazu CHISAKA and Takeshi MURANAKA

### Abstract

Bi(Pb) superconductor has 2223 and 2212 phase with the transition temperature ( $T_c$ ) of about 110 K and 80 K, respectively. Although Bi(Pb)-2223 phase has the highest  $T_c$  in the Bi(Pb) superconductor family, it is difficult to be synthesized into a single-phase form at the atmosphere condition. We prepared the samples using solid state reaction technique in low oxygen pressure atmosphere, and tried to modify the sintering condition to synthesize Bi(Pb)-2223 single phase sample. The sintered samples were characterized by using X-ray diffractometer (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), transition temperature ( $T_c$ ) and critical current density ( $J_c$ ). It was found that the repeated sintering operations enhance both  $T_c$  and  $J_c$ .

**Key words:** Bi(Pb)-2223, transition temperature, low oxygen pressure atmosphere, critical current density, single phase

### 1. はじめに

Bi-Sr-Ca-Cu-O を構成元素とする Bi 系酸化物超伝導体は、1988 年に科学技術庁金属材料技術研究所の前田博士によって発見された<sup>1)</sup>。この Bi 系酸化物超伝導体には、超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が 80 K の Bi-2212 と 110 K の Bi-2223 の二つの結晶相が存在し、このうち Bi-2223 はその  $T_c$  の高さ故に工業利用が期待されてきた。しかし、固相反応法で合成すると、必ず転移温度の低い Bi-2212 が成長して混晶となり、Bi-2223 の特性を下げってしまう。これは Bi-2223 の安定領域が狭く、Bi-2212 の成長温度範囲を包含しているために避けられない一面があり、実用化への大きな妨げとなっている。そこで、Bi-2223 単相化のために、Bi サイトの一部を Pb で置換する方法が見出され<sup>2)</sup>、また焼成中の酸素分圧を下げることによって単相試料が作成できることも示された<sup>3)</sup>。さらに Sr, Ca, Cu の最適な化学量論比の報告がなされ<sup>4)</sup>、続いて高分解能電子顕微鏡により、超伝導試料中の規則的な変調構造も観察されている<sup>5)</sup>。

我々はこれまでに、Li や V を 1 atm% 程度添加することで Bi(Pb)-2223 の成長が促進されることを報告した<sup>6)</sup>。しかし、その後、不純物を添加しても短時間焼成では、Bi(Pb)-2223 割合にばらつきが多くみられた<sup>7)</sup>。

本研究ではこれらの報告を基に、組成比が Bi:Pb:Sr:Ca:Cu=1.85:0.35:1.90:2.05:3.05 である Bi(Pb) 系酸化物超伝導体合成粉 (同和鉱業) を用いて、Ar:O<sub>2</sub>=9:1 の低酸素分圧中で固相反応法により Bi(Pb) 超伝導体の試料焼成を行った。そして、焼成する時間や温度、焼成回数、試料を成型する際のプレス圧力等、さまざまなコンディションで試料を作成し、Bi(Pb)-2223 単相化のための条件の検討を行った。作成した試料は、XRD により Bi(Pb)-2223 単相割合の評価を行い、 $T_c$  及び臨界電流密度 ( $J_c$ ) の測定には 4 端子法を用いた。Fig. 1 に Bi-2212 と Bi-2223 の結晶構造を比較して示す。Bi-2223 は Bi-2212 と比べて、単位胞中に CuO<sub>2</sub> 面が 1 枚多く含まれている点が異なり、その分 c 軸が伸びている。

### 2. 実験手順

本研究では、Bi(Pb) 系酸化物超伝導体合成粉を用いて試料の作成を行った。その合成粉を瑪瑙乳鉢で 15 分ほど攪拌し試料 1 g を  $\phi$ 15 mm の金型に入れ、プレス機を用いて 2 t~8 t の圧力をかけた。次に、ペレット状になった直径 15 mm、厚さ約 1 mm の試料を、真空ガス置換炉 (デンケン, KDF75) 内の雰囲気を Ar-90%, O<sub>2</sub>-10% にし任意時間・840°C~845°C の範囲で仮焼成を行った。焼成後の試料は再度瑪瑙乳鉢で粉碎し焼成を行った。その後、XRD (Rigaku, RAD-III C) を用いて X 線回折測定を行い、Bi(Pb)-2212 と Bi(Pb)-2223 回折パターンの相対強度比を読み取り、混晶割合を検討した。Bi(Pb)-2223 割合は、平滑化しバックグラウンドを差し引いた X

平成 15 年 12 月 26 日受理

\* 大学院工学研究科機械システム工学専攻博士前期課程・2 年

\*\* 大学院工学研究科機械システム工学専攻博士前期課程・平成 14 年 3 月修了

\*\*\* 大学院工学研究科機械システム工学専攻/生物環境化学工学科・教授・異分野融合科学研究所併任

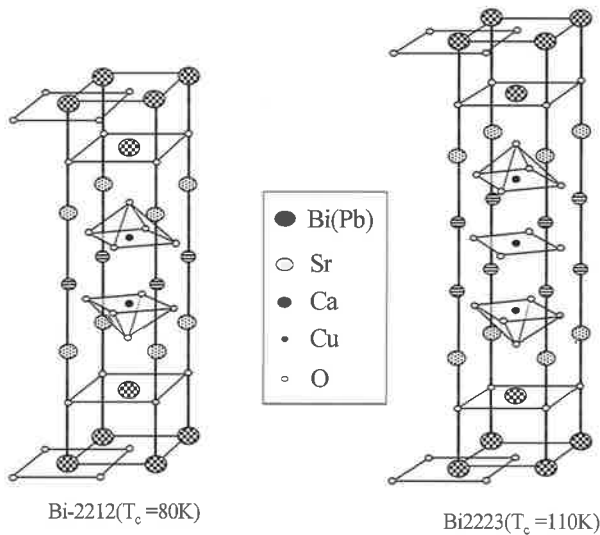


Fig.1 Crystal structure of the Bi(Pb) superconductor

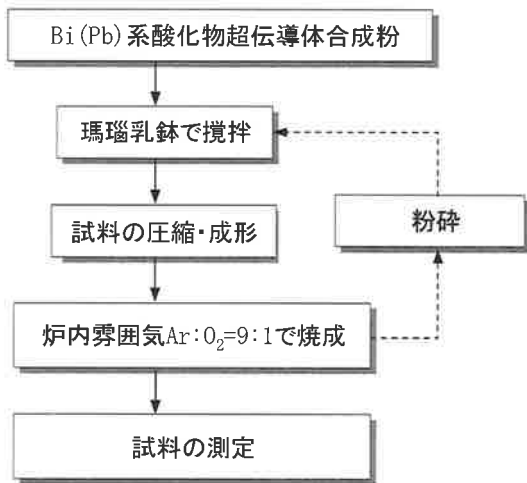


Fig.2 Experimental procedure

線回折図形の Bi(Pb)-2223 の 115 ピーク強度  $I_H$  と、Bi(Pb)-2212 の 115 ピーク強度  $I_L$  から

$$R = I_H / (I_H + I_L) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

の式によって算出した。

Bi(Pb) 超伝導の結晶は BiO-BiO 層間が著しく離れファン・デル・ワールス力で弱く結合しており、(001) 面で強い劈開性を示し、雲母状の結晶片となっている。この結晶片のサイズは通常  $5 \mu\text{m}$  以下程度である。そこで、XRD や SEM を用いて試料の結晶状態を調べ、Bi(Pb)-2223 単結晶粒の成長についての検討を行った。

最後に我々は  $T_c$  及び  $J_c$  測定のために、切断機 (IMPTECH, PC10) を用いて試料を  $2\text{mm}$  幅にカットし、超音波はんだごてを用いて酸化物やガラスにも接着できるセラソルザで 4 端子の接着を行った。ここで臨界電流密度 ( $J_c$ ) とは単位断面積当たりの超電導体に抵抗ゼロで流すことのできる最大の電流値のことである。本

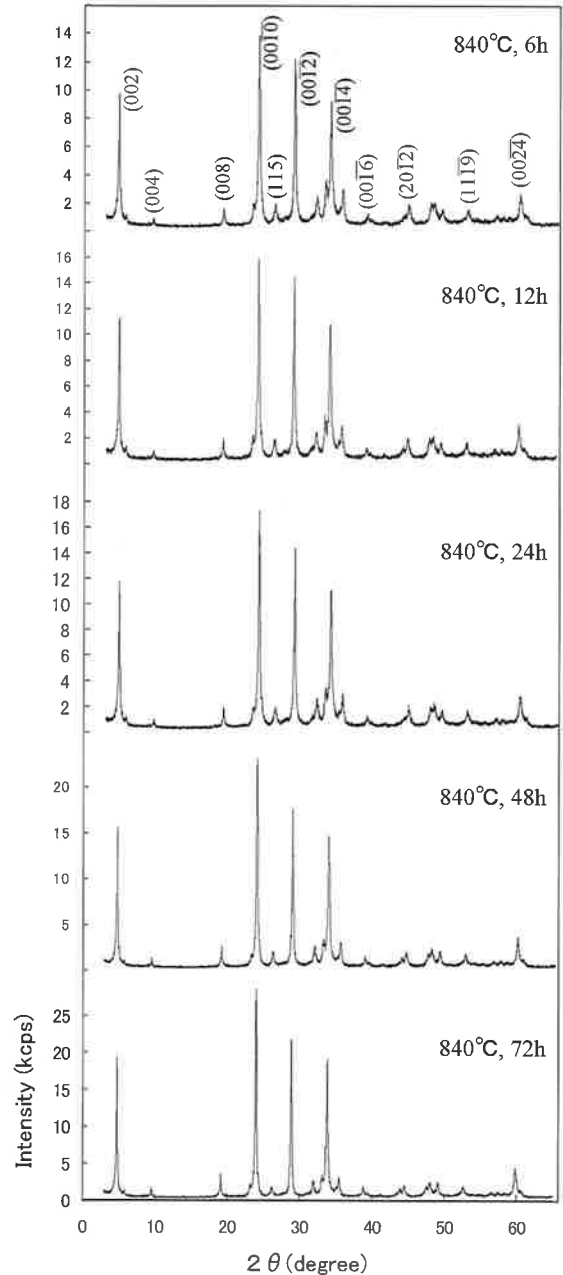


Fig.3 Variation of the X-ray diffraction pattern depending on the sintering time

研究では、端子間電圧  $10 \mu\text{V}$  のときの電流値を臨界電流  $I_x$  とし次式から臨界電流密度  $J_c$  を算出した。

$$J_c = I_x / (a \times b) \dots\dots\dots (2)$$

ここで  $a$  は試料の厚さ、 $b$  は試料の幅である。実験手順を Fig.2 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 X線分析結果

Fig.3 に  $840^\circ\text{C}$ , 6~72 h でそれぞれ 2 度焼成した試料の X 線回折パターンを示す。ここでほとんどのピーク角

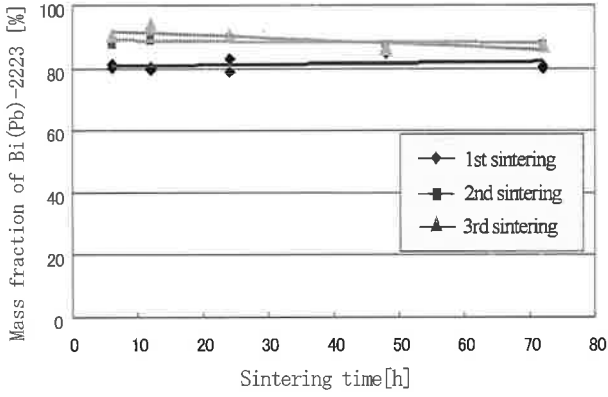


Fig. 4 The mass fraction of Bi(Pb)-2223 vs. sintering time

Table 1 Result from X-ray fluorescence analysis

	粉碎前 (kcps)	粉碎後 (kcps)
Bi	28.23	25.04
Pb	0.94	2.95
Sr	29.28	27.01
Cu	22.89	25.8

度が Bi(Pb)-2223 の角度と一致し、(11 奇数) ピークに比べ (00 偶数) ピーク強度のみが強くなっている。このことは多結晶試料中の結晶子が c 軸配向していることを示している。次に、これらの回折パターンのプロファイルを比べると 5 つともほぼ一致しており、焼成時間による結晶構造の変化がないことが解った。一方、相対ピーク強度を比べると、6 h 焼成した試料の最強線が 15 kcps であるのに対し、72 h 焼成試料では 30 kcps に達している。この結果は長時間の焼成により試料中の結晶子が成長しているためであると考えられる。

試料中の Bi(Pb)-2223 割合と焼成時間の関係を Fig. 4 に示す。この結果から、1 度目の焼成では Bi(Pb)-2223 割合が約 80% であり、2 度目の焼成では 10% 程改善されて 90% となった。3 度目の焼成では改善がみられなかった。そこで我々はこの原因を調査するために、次に蛍光 X 線分析装置を用いて試料表面の元素分析を行った。焼成後の試料と、その試料を粉碎再成形して測定した結果を Table. 1 に示す。この結果、試料粉碎後に比べて粉碎前の Pb の相対量が著しく減少しており、熱処理の際に Pb が乖離し、試料表面において Bi(Pb)-2223 が合成されにくい環境になっていると推測する。

### 3.2 超伝導転移温度測定

Fig. 5 に、(a) 1 度焼成した試料、(b) 2 度焼成した試料のそれぞれ電気抵抗の温度依存性を測定した結果を示す。ここで、測定中の定電流値は 100 mA である。Bi(Pb)-2223 割合が約 80% である (a) では  $T_{c,zero}$  が 95

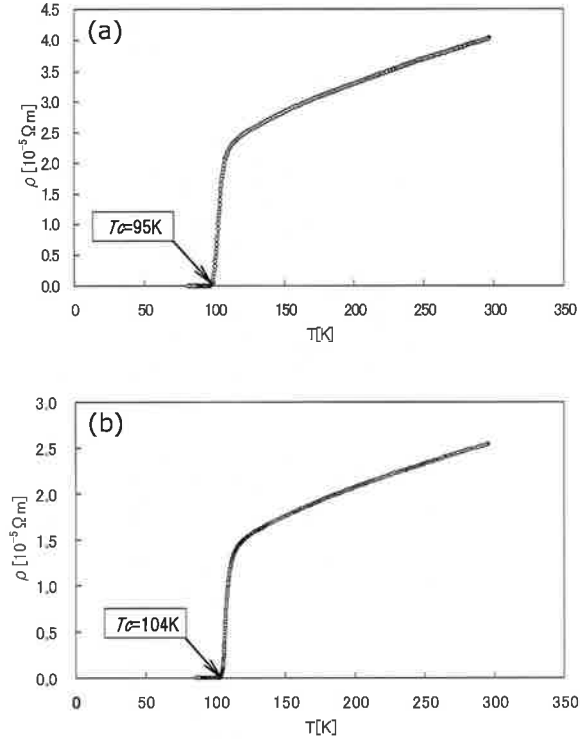


Fig. 5 Electrical resistivity (a) 1st sintering, (b) 2nd sintering

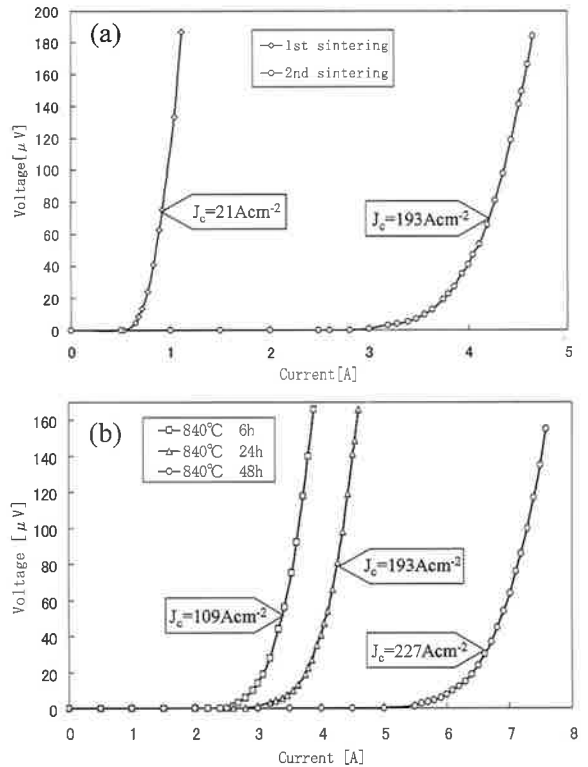


Fig. 6 Current-voltage characteristics  
(a) Effect of the repeated sintering  
(b) Variation of the sintering time  
□; 6 h, △; 24 h, ○; 48 h

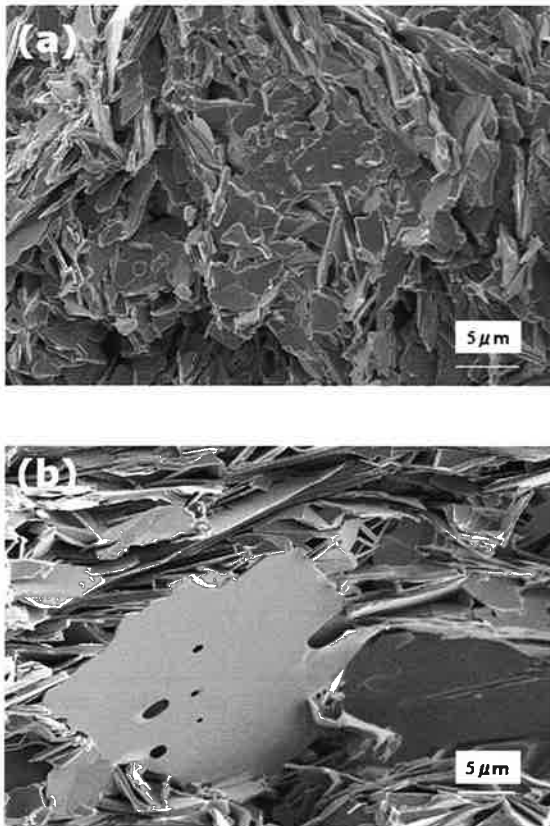


Fig. 7 SEM micrographs of the samples that were sintered for (a) 6 h, (b) 72 h, at 840°C

K という値が得られ、Bi(Pb)-2223 割合が約 90% である (b) では、 $T_{c,zero}$  が 10 K 程上昇し 104 K となり、どちらの試料も残留抵抗のない完全な超伝導転移をしている。

### 3.3 臨界電流密度測定

Fig. 6 に臨界電流密度測定結果を示す。24 h で 1 度焼成した試料と 2 度焼成した試料の比較すると、Fig. 6 (a) で示すように  $21 \text{ Acm}^{-2}$  から  $193 \text{ Acm}^{-2}$  と増加する結果が得られた。Fig. 6 (b) では、焼成時間による  $J_c$  の変化を調べた。この結果焼成時間の増加に伴って  $J_c$  の値も増加した。

### 3.4 SEM 観察

Fig. 7 に (a) 6 h 焼成した試料および (b) 72 h 焼成した試料の SEM 写真を示す。倍率は共に 3,500 倍であ

る。観察の結果 (a) では結晶子サイズが  $5 \mu\text{m}$  前後であるのに対し、(b) では大きいもので  $30 \mu\text{m}$  以上に成長していることが解った。これは X 線回折で長時間焼成により相対ピーク強度が増加する結果と一致する。

## 4. ま と め

低酸素雰囲気 Ar-90%,  $\text{O}_2$ -10% において、840°C、1 度目の焼成では Bi(Pb)-2223 割合は約 80% で、2 度目の焼成で 90% に改善された。しかし、3 度目の焼成では次第に頭打ちとなり本研究で単相試料を得ることは出来なかった。その原因として蛍光 X 線の結果から、焼成試料の表面において Pb の乖離がみられ、単相化を阻害していると考えられる。このことから単相化のためにはフラックス法など固相反応法以外のアプローチが有用であると考えられる。

超伝導転移温度測定では、Bi(Pb)-2223 割合が約 90% の試料において 104 K という値が得られた。臨界電流密度測定では、1 度焼成した試料において  $21 \text{ Acm}^{-2}$ 、2 度焼成した試料では  $193 \text{ Acm}^{-2}$  に上昇し、焼成時間が長いほど臨界電流密度が高い値を示す傾向が見られた。この結果は SEM で確認した結晶子の成長と関連付けられると推測する。

## 文 献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asono: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) pp. L209-L210.
- 2) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) pp. L1041-L1043.
- 3) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) pp. L1476-L1479.
- 4) S. Koyama, U. Endo and T. Kawai: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) pp. L1861-L1863.
- 5) S. Ikeda, K. Aota, T. Hatono and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) pp. L2040-L2043.
- 6) T. Muranaka and M. Hiyama: Advances in superconductivity XII (2000) pp. 554-556.
- 7) 千坂寛和, 沢野健児, 渡辺克彦, 村中 健: 八戸工業大学紀要第 21 巻, (2002) pp. 189-193.