

焼結法による Bi 系酸化物超伝導材料の作製 - I

稲岡紀子生*・松本 智晴**・友田 進***

Preparation of the Bi-containing Oxide Superconductor by Sintering Method - I

Kimio Inaoka*, Tomoharu Matsumoto** and Susumu Tomoda***

1. はじめに

液体窒素温度以上で、超伝導状態を示す高温超伝導材料にはイットリウム (Y) を含む酸化物 (Y 系), ビスマス (Bi) を含む酸化物 (Bi 系), タリウム (Tl) を含む酸化物 (Tl 系), さらに、水銀 (Hg) を含む酸化物 (Hg 系) などがよく知られている^{1,2)}。前報において Y 系の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}$ (以下 Y123 と略す) の超伝導材料を、粉末混合による焼結法を用いて作製することが出来たことを報告した³⁾。しかし、Y123 は大気中で約 1 年ほど経過すると、膨張して形が壊れたり、超伝導性を示さなくなった。

そこで、Y123 より安定といわれる Bi 系の超伝導材料を焼結法で作製することを試みる。Bi 系は Y123 に比べて、臨界温度 (以下 T_c と略す) が高いこと、耐水性が良いこと、大気中の酸素に対して反応性が弱いこと、さらに希土類元素を含まないことなどの特徴をもつといわれる⁴⁾。Bi 系には、 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}$ ⁵⁾ (以下 Bi (1112) と略す) や Bi (2212)⁶⁾, Bi (2223)^{7,8)} などが報告されており、それらの T_c は 105K, 80K (低温相), 110K (高温相) と知られている。

ここでは、Bi (2223) の超伝導材料の作製を焼結法によって試み、マイナス効果を示す材料が作製できたので、その作製と得られた材料の電気抵抗曲線、X 線回折像、表面形態などを報告する。

2. 実験方法

2.1 焼 結

超伝導材料の作製の手順として「計量」、「粉碎混合」、「熱処理」、「粉碎混合」、「加圧成型」、「熱処理」を行う。はじめの熱処理を仮焼、後の熱処理を本焼と呼ぶ。まず、 Bi_2O_3 (465.95), SrCO_3 (147.62), CaCO_3 (100.08), CuO (79.55) を原料とし、Bi, Sr, Ca, Cu の組成比が 2 : 2 : 2 : 3 になるように、それぞれ 9.3g, 5.9g, 4.0

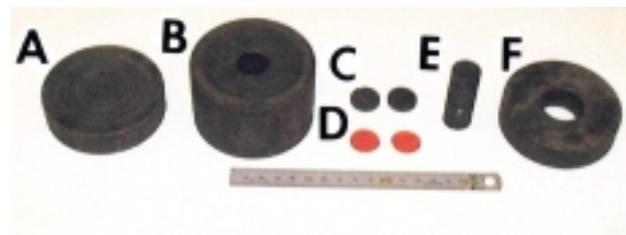


図1 加圧容器の概要

A : 円形底板, B : 加圧容器 (内径20mm の円筒), C : スペーサ 2 個, D : 薬包紙 2 枚 (円形に切ったもの; 赤色), E : 加圧棒 (プランジャ), F : 穴付き底板 (加圧後ペレットを抜き出すために使用)

g, 4.8g 計量する。自動乳鉢を用いて 2 時間粉碎混合する。仮焼として、電気炉の温度上昇速度を毎分 30 で 830 まで上げ、5 時間保持した後、室温に戻す。つぎに仮焼した粉末を 2 時間粉碎混合する。その後、自家製の加圧容器 (図 1) を用いて、直径 20mm, 厚さ 2 mm の円板状のペレットに成型する。

図 1 に示す底板 (A) の上に加圧容器 (B) を置き、そ

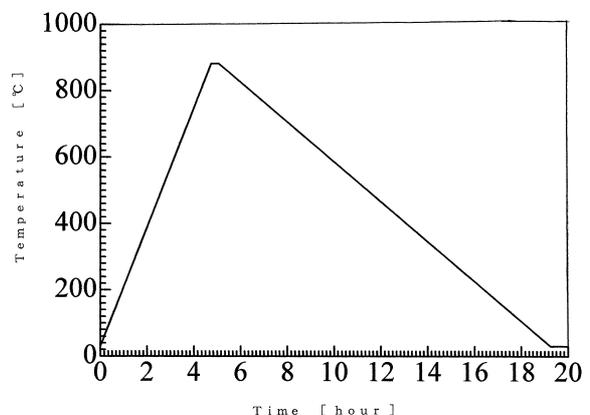


図2 本焼ダイヤグラム

* 電子機械工学科

** 電子機械工学科学生 (現在, 豊橋技科大在学)

*** 商船学科

の加圧容器の中にスペーサ (C), 薬包紙 (D), 仮焼粉体, 薬包紙, スペーサの順に詰める。スペーサはペレットの厚さの調整に, 薬包紙は取り出し作業を容易にするために用いる。上部から加圧棒 (E) (直径19.5mm) を入れ, 圧力1000kg/cm² を加え, 仮焼粉体をペレットに加圧成型する。つぎに, 底板 (A) を底板 (F) に換えてペレットを抜き出す。加圧成型されたペレットを市販のセラミックス板に6個あるいは7個載せ, 電気炉にて本焼を行う。本焼として図2のダイヤグラム (毎分3度で882度まで上げ20分保持した後, 毎分1度で室温に戻すこと) の熱処理を行う。

2.2 特性評価

超伝導特性として, 得られたペレットを液体窒素で冷却し, 反磁性を調べる。ここでは, 鉛直に吊るされた磁石の振れを見ることによって, マイナス効果を確認する。

マイナス効果を示すペレットについて, 前報の四端子法³⁾を用い, 二端子間の電圧降下と銅-コンスタンタン熱電対の起電力をXY記録計に記録することにより, 電気抵抗曲線を得る。その曲線から T_c を推定する。

X線回折像は管電圧30kV, 管電流10mA で, 銅のターゲットでニッケルフィルタを用いて, 主に K α 線で測定する。

表面形態は走査電子顕微鏡 (以下 SEM) で加速電圧25kV によって観察する。

3. 結果と考察

3.1 ペレットの形態

本焼した後のセラミックス板とペレットの様子を図3に示す。セラミックス板の白い表面が全体的に緑色になっていた。

図3aのAで示す黒色の円形がペレットである, 他の

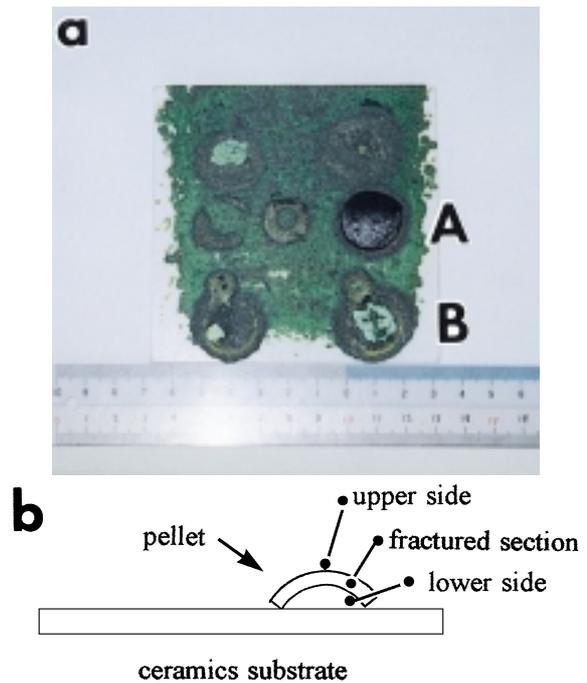


図3 セラミックス板上のペレット (BiSrCaCuO)

a: 本焼後の表面写真, b: 断面模式図

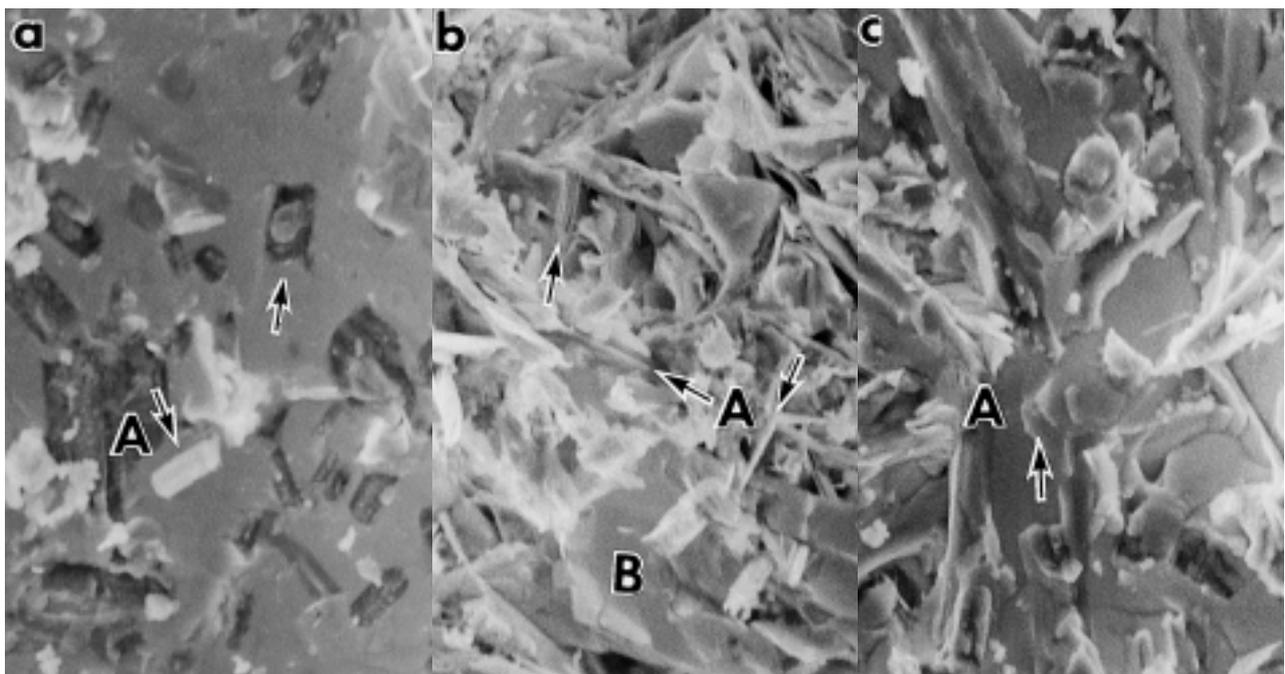


図4 ペレット (BiSrCaCuO) の SEM 像

a: 光沢のある上部表面, b: 内部破断面, c: 下部表面

20µm

6個の円形の(Bで示す)部分はペレットを取り外した箇所ので円形の痕が残っている。加圧成型された円板状のペレットが、本焼において逆すり鉢状に変形していた。図3bはセラミックス板と変形したペレットの断面の模式図である。変形したペレットの上部表面(upper side)には光沢が見られる。これは表面が一部融解したものと推測される。光沢は上部表面だけで、ペレットの破断面や下部表面(セラミックス板側の表面: lower side)には見られなかった。

セラミックス板上の緑色の付着物がペレットの融解過程で溶出したものとすれば、上部表面の光沢も融解によると推測される。本焼過程の882は前田らの論文⁵⁾の温度を参考にしたが、融解の原因は、電気炉内の温度分布が不均一なことや上昇速度に伴うオーバーシュートによる温度上昇などにより、融点を超えたものと推測する。

ペレットをSEMによって観察すると、ペレット表面と内部の構造は図4に示したように明らかな違いが見られた。

図4aはペレットの上部表面(光沢のある面)、図4bはペレットを破断したときに現れる面(破断面)、図4cは下部表面のSEM像である。上部表面には単結晶のような晶癖をもつ、矩形の結晶粒(図4aのA矢印で指す)が表面全体に見られる。それらの粒は20 μm 程度の大きさのものが多く、内部破断面は薄板状の結晶粒(図4bのA、矢印)が集合したように見える。また、厚くバルク状に成長した部分(図4bのB)も見られる。裏面では上部表面のような矩形の結晶粒はほとんど見られず、成長した結晶粒の端(図4cのA、矢印)が表面に現れているように見られる。

上部表面だけに矩形の結晶粒が見られるのは、上部表面においてだけ融解から凝固過程を経たものと推測される。SEM像からペレットの内部は薄板状結晶やバルクな結晶が密に集合した状態と推定する。

3.2 マイナス効果の確認

得られたペレットを液体窒素で冷却すると、図5に示すような反発の様子が見られた。

図中のAが磁石、Bがペレットで、Cは鉛直方向を示すための真鍮製ナットである。磁石を長さ300mmの木綿糸で吊ると、10mmの振れが観察された。ペレットの温度が上昇すると、磁石はもとの鉛直状態に戻った。このことから得られたペレットはマイナス効果を示すこと、超伝導現象を示す材料であることがわかった。

3.3 電気抵抗曲線

ペレットを液体窒素で冷却した後、室温に戻す時、ペレットの温度上昇に対する電気抵抗の変化を記録したのが図6である。

液体窒素温度で、最低であった電気抵抗が、図6中Aに示すように温度上昇と共に速やかに上昇した。この電



図5 磁石の反発

A: 磁石, B: ペレット(BiSrCaCuO), C: 真鍮製ナット

気抵抗曲線の外挿線から、得られたペレットの T_c は、80K付近にあると推定される。 T_c が80K付近であるということは、得られたペレットの超伝導材料がBi(2212)であるということになる。われわれは原料の組成比を2:2:2:3としてBi(2223)を期待したが、Bi(2212)が生成されたということになる。

Bi(2212)の生成が熱処理条件に起因すると考え、ここでは仮焼の温度上昇速度(毎分30)に着目した。

そこで、本焼は同じ条件で、仮焼の温度上昇速度を毎分3と比較的ゆっくりすることを試みた。そのとき得られたペレットでは図5と同様な反発を示し、図6のBのような二段階の電気抵抗曲線を示した。このような二段階の曲線はBiSrCaCuOのスパッタ膜の焼きなまし処理の報告⁹⁾に見られ、二段目の電気抵抗増加部はHigh- T_c Phase(高温相)とされている。

そこで、図6のBで温度に対する電気抵抗の二段目の増加を外挿すると100Kを超える温度(図6中のC)を指す。これを T_c であるとするとBi(2223)も生成されて

いと捉えることができる。それゆえ、このペレットは、Bi (2212) の他に Bi (2223) も含まれていると推測される。

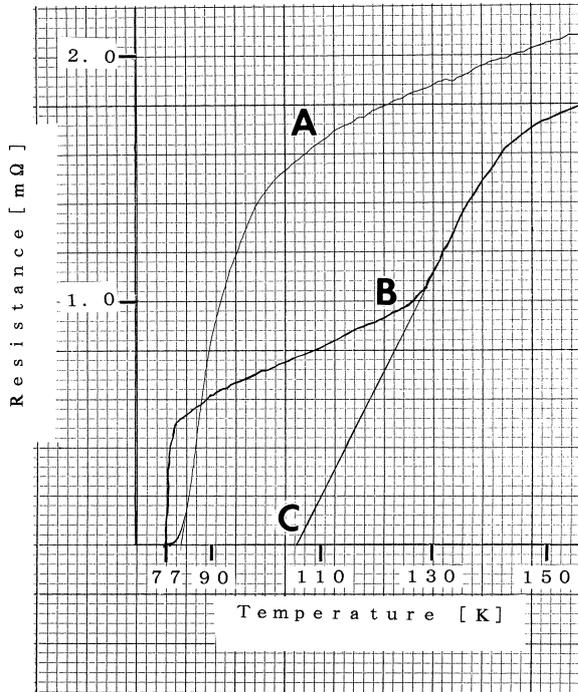


図6 ペレット (BiSrCaCuO) の電気抵抗曲線
A: 仮焼30 /min, B: 仮焼3 /min, C: 外挿線

3.4 X線回折像

ペレットを粉砕して得られた典型的な X 線回折像が図7である。

回折角 2θ で、5.6度、23度、25度、27.5度、29度、31度、33.3度、35度、44.6度、47.6度、50.5度付近に特徴的なピークが見られる。これらのピークは Bi (2212) の Cu-K α 線による回折像^{6,7)}と良く一致した。それゆえ、得られたペレットは X 線回折からは Bi (2212) の超伝導材料であるといえる。

しかし、仮焼毎分3 のペレットについても同様な X 線回折像が得られ、Bi (2223) の存在を確認することはできなかった。それゆえ、電気抵抗曲線の二段階増加が何を表しているのか、不明であるが、Bi (2212) に対する Bi (2223) の存在比が小さいために X 線回折で検出されなかったのかもしれない。

本報告では、臨界温度の高い Bi (2223) を作製するために、原料を 2 : 2 : 2 : 3 の組成にしたが、電気抵抗曲線と X 線回折像から、主として Bi (2212) が生成されたということになる。よって、生成される材料は出発原料の組成比よりも仮焼、本焼など熱処理の諸過程が組成変化や結晶構造の変化に強く影響するものであることがわかった。Bi (2223) のみの超伝導材料を作製するためには、斎藤¹⁰⁾の指摘のように、融点直下の一定温度と反応時間などの熱処理条件を検討する必要があることが推察される。

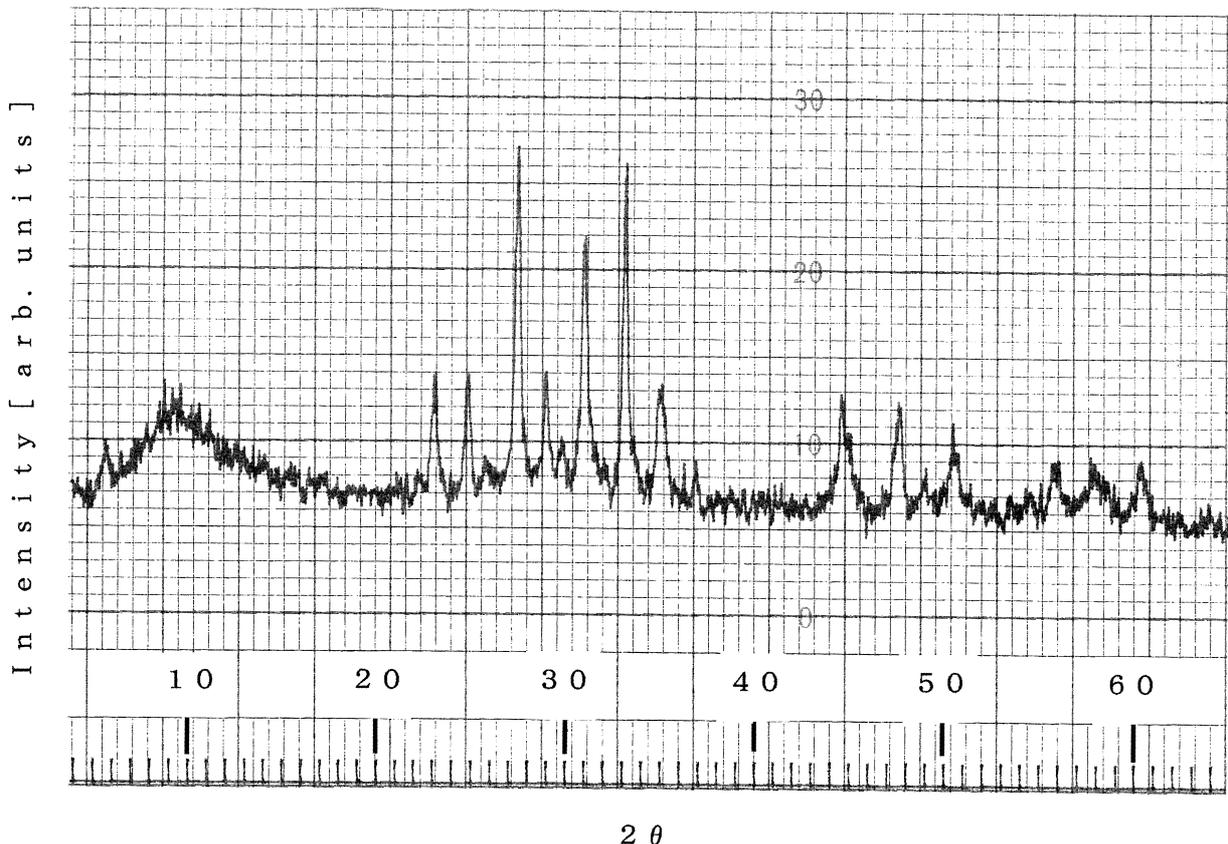


図7 ペレット (BiSrCaCuO) の X 線回折像 (Cu-K α)

4 . まとめ

以上のことをまとめると、つぎのようになる。

- 1) 本焼の設定温度882 で得られたペレットの上部表面は融解から凝固過程における結晶成長を経たものと推測した。また、SEM 観察からペレットの内部は薄板状とバルクな結晶粒の集合体であることがわかった。
- 2) 本報の仮焼、本焼の熱処理において反磁性を示す材料が得られた。
- 3) 得られたペレットの T_c は80K 付近にあることと X 線回折像から Bi (2212) であることがわかった。
- 4) Bi (2223) のみの材料を作製するためには、熱処理の諸過程を検討することが必要である。

文 献

- 1) 国際超電導産業技術研究センター編：超電導研究開発ハンドブック (オーム社, 1991年) pp. 7 .
- 2) 和泉充, 山本文子：日本マリンエンジニアリング学会誌, **37** (2002) pp. 345 .
- 3) 稲岡, 友田：弓削商船高等専門学校紀要, 24号, (2002) pp. 29 .
- 4) H.S. KOO, R.S. LIU, W.N. WANG, S.D. LAN, S.F. WU and P.T. WU: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) pp. L1511 .
- 5) H. MAEDA, Y. TANAKA, M. FUKUTOMI and T. ASANO: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) pp. L209 .
- 6) N.H. WANG, C.M. WANG, H.-C. T. KAO, D.C. LING, H.C. KU and K.H. LII: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) pp. L1505 .
- 7) N.D. SPENCER, S.D. MURPHY, G. SHAW, A. GOULD, E.M. JACKSON and S.M. BHAGAT: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) pp. L1564 .
- 8) 和佐清孝, 早川茂：薄膜化技術 (共立出版, 1992) pp. 208 .
- 9) A. FUKUI, H. ENOMOTO, H. NATSUME, Y. TAKANO, N. MORI and H. OZAKI: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) pp. L233 .
- 10) 斎藤好民：応用物理, **57** (1988) pp. 1218 .

