

高濃度 Pb 置換 Bi2223 焼結体の合成と物性

Synthesis and physical properties of heavily Pb doped Bi2223 sintered bulks

東大院工¹, 青学大理工², TEP³

○武田 泰明¹, 田中 智之², 中村 新一³, 小池 遼², 元木 貴則², 下山 淳一²

The Univ. of Tokyo¹, Aoyama Gakuin Univ.², TEP³

○Yasuaki Takeda¹, Tomoyuki Tanaka², Shin-ichi Nakamura³, Ryo Koike²,

Takanori Motoki², Jun-ichi Shimoyama²

E-mail: ytakeda@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

Bi 系超伝導体における Bi サイトへの Pb 置換は、Bi2223 [Bi_{2-x}Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O_y] の相生成促進^[1]や超伝導特性の改善に有効であることが知られている。Bi³⁺サイトへの Pb²⁺の置換によってホールドーピングが進み、また BiO 面間の過剰酸素量が低下する。これにより c 軸が短縮^[2]し、電磁氣的異方性が低下する^[3]一方、BiO 面の b 軸方向の変調構造が緩和されその周期が長くなる^[4]。キャリアドーピングは多結晶材料の J_c の向上に有効で、異方性の低減により磁場中特性も改善すると考えられる。しかし、これらの知見は主に Bi2212 [Bi_{2-x}Pb_xSr₂CaCu₂O_y] の研究から得られたものであり、Bi2223 に対する Pb 置換効果は、比較的低濃度(x ~ 0.3)での相生成促進効果以外はほとんど明らかにされていない。そこで我々は、高濃度 Pb 置換が Bi2223 の超伝導特性改善指針になると考え、本研究では、Bi2223 多結晶体における高濃度 Pb 置換効果を解明することを目指し、様々な Pb 置換量の Bi2223 焼結体を作製し、物性評価を行った。Bi2212 においては低 P_{O2} 下ほど Pb 置換が進行する^[2]ため、本研究では標準的な P_{O2} ~ 8 kPa よりも低い P_{O2} < 3 kPa で Bi2223 の合成を行い、実効的な Pb 置換量の増加を試みた。

2. 実験方法

Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO の原料粉を Bi: Pb: Sr: Ca: Cu = 2.05-x: x: 1.9: 2.0: 3.0 (x = 0.35-0.65) の仕込組成で混合し、空气中 780°C, 12 h の仮焼により炭酸塩を分解した。これを粉砕後、P_{O2} = 1 kPa (1%O₂/Ar 気流中) 下、780°C, 36 h の仮焼を行い Pb 置換濃度が高い Bi2212 を含んだ仮焼粉末を得た。この粉末を 100 MPa の一軸プレスによりペレット成型(16 mmφ)し、Pb の飛散を防ぐために Ag 箔内に封入した上で 800-830°C, 12-48 h, P_{O2} < 3 kPa の焼成を行った。焼成後の試料を再粉砕し、ペレット成型、Ag 箔封入、低 P_{O2} 下焼成を繰り返すことで、高濃度 Pb 置換 Bi2223 の単相合成を目指した。これらの試料に対して、粉末 XRD による相同定と格子定数の算出、EPMA 付属の WDX による実効的な Pb 置換濃度の評価、TEM による変調構造の観察、交流四端子法による電気抵抗率測定、SQUID 磁束計による磁化測定(磁場はプレス面に垂直に印加)を行った。

3. 結果と考察

x = 0.35-0.55 の焼結体では、粉砕と焼成を繰り返すことで Bi2223 がほぼ単相で得られた。WDX 分析から、焼結体の Pb 置換量の平均値は仕込組成に近く、低 P_{O2} 下での熱処理により Bi2223 の Pb 置換は従来よりも高濃度まで進行することが明らかとなった。x = 0.65 では Bi2223 は単相で得られた一方、その Pb 置換量は x ~ 0.55 であり、固溶限界が x < 0.6 程度であることが示唆されている。x = 0.35-0.55 の焼結体の T_c を Fig. 1 に示す。高濃度 Pb 置換試料において T_c の低下が観測され、Bi2223 においても Pb 置換量の増加によりキャリアドーピングが進行することが確認できた。当日は、Bi2223 の格子定数および変調構造の周期などの構造的な因子や、磁場中超伝導特性を含め、Bi2223 に対する高濃度 Pb 置換効果を総合的に議論する。

参考文献

- [1] S. Koyama et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1861-L1863.
- [2] Y. Iwai et al., *Physica C* **170** (1990) 319-324.
- [3] T. Motohashi et al., *Phys. Rev. B* **59** (1999) 14080-14086.
- [4] Z. Hiroi et al., *J. Solid State Chem.* **138** (1998) 98-110.

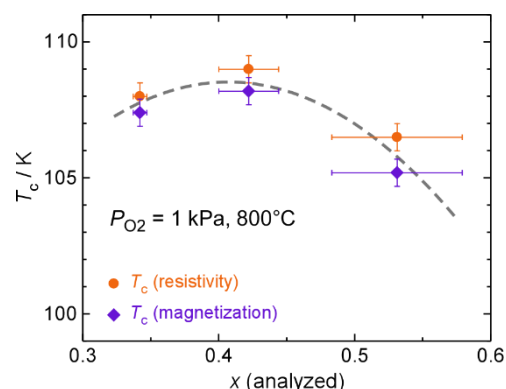


Fig. 1 Relationship between T_c and analyzed x for Pb-doped Bi2223 sintered bulks.