

ビスマス系高温超伝導体の 前駆体ガラスの開発

大阪府立大学工学部 南 努
辰巳砂 昌弘

Development of the precursor glasses for bismuth-based high-T_c superconductors

Tsutomu Minami and Masahiro Tatsumisago

Department of Applied Chemistry, University of Osaka Prefecture

1. はじめに

近年、液体窒素温度で超伝導現象を示す複合酸化物が相次いで発見され¹⁻³⁾、実用化に向けた活発な研究が展開されている。このようないわゆる酸化物高温超伝導体の中で、前田らによって発見された Bi-Ca-Sr-Cu-O 系セラミックスはガラスの研究者にとっても極めて興味深い研究対象となっている。この系が比較的容易にガラス化し、そのガラスを結晶化して得られる結晶化ガラスが優れた超伝導特性を示すことが見出されたからである⁴⁻⁷⁾。

ガラスを経て超伝導体を得ることのメリットとしては、まず融液状態を経由するので、均質で緻密な超伝導体が得られるということがあげられる。また、ガラスから結晶を析出させる際の熱処理条件を慎重に選択することによって、析出結晶相や配向性を制御できる可能性がある。これらのことから、固相反応によって得られたセラミックスに対して、臨界温度 (T_c) や臨界電流密度 (J_c) の向上が期待できる。さらに、ガラスは粘度を連続的に変化させることができるので、種々の形状に成形することが容易であり、ファイバー化が可能である点は特筆に値する。ガラスファイバーが作

製できれば、それをもとに優れた超伝導ファイバーを得ることが期待できる。

本稿では、Bi-Ca-Sr-Cu-O 系および Bi の一部を Pb で置換した Bi-Pb-Ca-Sr-Cu-O 系ガラス (ここでは、これらを合わせて Bi (Pb)-Ca-Sr-Cu-O 系と表す) を経て優れた超伝導体を得るために我々が行った基礎的研究を紹介しながら、酸化物高温超伝導ファイバーへの道を探索する。

2. ガラス生成とガラスの基礎物性

Bi-Ca-Sr-Cu-O 系における超伝導相は、現在までのところ、いわゆる 110K 相, $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ ($c=36\text{\AA}$, $T_c \approx 110\text{K}$), 80K 相, $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_w$ ($c=30\text{\AA}$, $T_c \approx 80\text{K}$) および 10K 相, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_w$ ($c=24\text{\AA}$, $T_c \approx 10\text{K}$) の 3 種類が知られている。これらのうちガラス化は、110 K 相や 80 K 相が最終的に得られるような組成域で検討されている。Fig. 1 に $\text{BiO}_{3/2}-(\text{CaO} \cdot \text{SrO})_{1/2}-\text{CuO}$ 擬 3 成分系におけるガラス生成域を示す⁸⁾。図中実線で示した領域が冷却速度 $10^5 \sim 10^7 \text{ K/s}$ の超急冷によってガラスの生成する組成である。なお、超急冷には、赤外線集光加熱炉と双ローラーを組み合わせた装置を用いた⁹⁾。このうち○の組成は X 線回折

図が完全なハローパターンとなるが、○の組成ではCaOの結晶ピークがわずかに残存する。しかしDSCではいずれの場合もガラス転移が観測されるのでガラスとみなすことができる。Mackenzieらによってアイロンプレス法(冷却速度 $10^2 \sim 10^3$ K/s)によるガラス生成域も報告されており、これを比較のために破線で示す¹⁰⁾。冷却速度が小さいとガラス生成域もかなり限られており、ガラス化がそれほど容易な系とは言えない。しかし、その中で図中aで示したBiCaSrCu₂O_w組成(初めてこの系で超伝導が発見された組成²⁾)やbで示したBi₂Ca₂Sr₂Cu₃O_w組成(110 K相の理想組成)に

対しては比較的ガラス化が容易であることが注目される。

ガラスである証拠として、Fig. 2にBi_{1.5}Pb_{0.5}Ca_{0.5}SrCu₂O_w急冷体のDSC曲線を示す。この組成はFig. 1のガラス生成域の中央付近に位置するBi_{1.5}CaSrCu₂O_wのCaの一部をPbで置換したもので、Pbの存在は後述するように結晶化物の超伝導特性を向上させる。Fig. 2では極めて顕著なガラス転移(T_g)と結晶化(T_x)が観測される。この T_g と T_x の間の温度域ではガラスは厳密には過冷却液体と呼ぶべきであり、粘度は 10^{12} Pa·s以下になる。したがって $T_x - T_g$ の値が大き

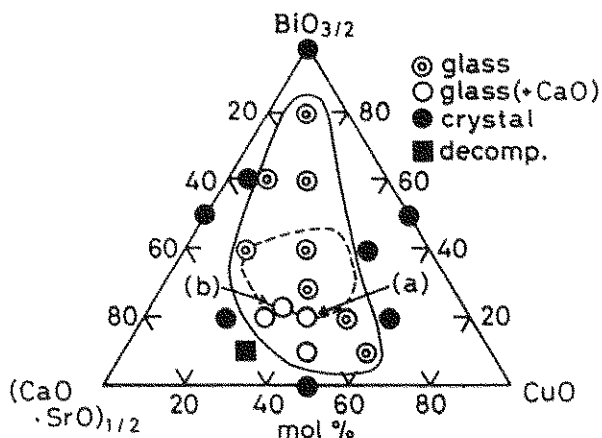


Fig. 1 Glass-forming region of the pseudoternary system $\text{Bi}_{3/2}-(\text{CaO} \cdot \text{SrO})_{1/2}-\text{CuO}$, $\text{CaO}/\text{SrO}=1$; samples (a) and (b) correspond to $\text{BiCaSrCu}_2\text{O}_w$ and $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$.

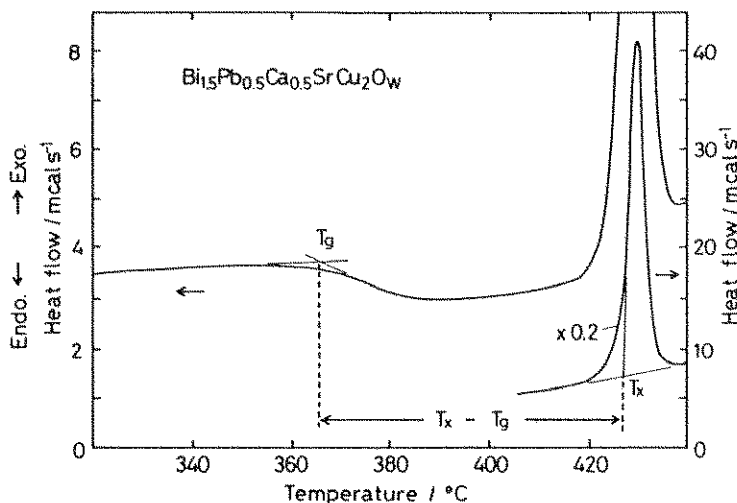


Fig. 2 DSC curves of the $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_w$ glass.

いほど成形、加工が容易になる。

Fig. 3に、この系のガラス～液体の粘度の温度依存性を GeO_2 や ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ 系)の結果とともに示す¹¹⁻¹³⁾。ここの温度は T_g で規格化して示してある。典型的なガラス形成酸化物である GeO_2 ではアレニウス性が強いのにに対し、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_w$ は極めて非アレニウス性が強く、ZBLANと同様、いわゆる「脆い(Fragile)液体」¹⁴⁾を形成することがわかる。この場合、液相粘度(図中 T_l で示した液相温度における粘度)が非常に低く、いわゆる「強い(Strong)液体」を形成する GeO_2 のように融液からファイバーを引くのは非常に困難である。しかし、同様に「脆い液体」を形成する ZBLAN ガラスに対しては、そのファイバー化の手法が確立されているので、Bi-Ca-Sr-Cu-O 系に対するその手法の適用が考えられる。

3. ガラスファイバーの作製

フッ化物系ガラスファイバーの作製手法に基いた Bi 系超伝導ファイバーの作製手順を Fig. 4 に示す^{11,15)}。このプロセスは主として3つの段階か

ら成っている。まず第1段階は試料の熔融急冷によるプリフォームガラスの作製で、プリフォームの形状として最適の円柱状のガラスはすでに阿部らによってその作製法が報告されている¹⁶⁾。第2段階がいわゆる線引きであり、 T_g 以上 T_x 以下の温度でプリフォームガラスを軟化させてファイバーを作製するが、この際、結晶成長速度を上回る速度で線引きを行う必要がある。最後の段階は、得られたガラスファイバーを適当な加熱処理によって結晶化ガラスファイバーに変える過程である。ここでは T_c や J_c の高い超伝導結晶を得るために、析出結晶相の制御や配向結晶化など結晶化ガラスを得る際の種々の手法を駆使する必要がある。これらの3つの段階の研究は、これまでそれぞれ個別に行われてきた。このうち第2段階のガラスファイバーの作製は、材料に形状を与える重要な過程であるにもかかわらず、これまであまり多くの研究が成されていない。

Fig. 5には赤外線集光加熱炉を用いたガラスファイバー作製装置の例を示す。これは、超急冷ガラスを得るのに用いた装置⁹⁾の一部を改造したものである。回転円凹面鏡の一方の焦点上にプリフ

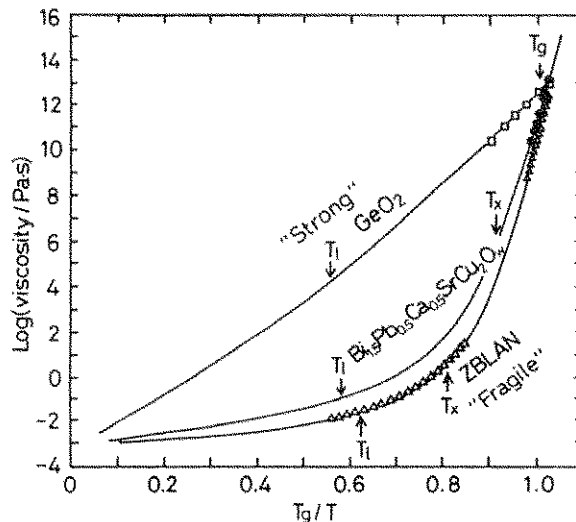


Fig. 3 Arrhenius plots of viscosities with reduced temperature for several glassy liquids; ●: $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SrCu}_2\text{O}_w$, □: GeO_2 , △: ZBLAN ($56\text{ZrF}_4\cdot 14\text{BaF}_2\cdot 6\text{LaF}_3\cdot 4\text{AlF}_3\cdot 20\text{NaF}$). T_g : glass-transition temperature, T_x : crystallization temperature, T_l : liquidus temperature.

フォームを吊し、10～50 g 程度の荷重をかけておく。もう一方の焦点上にあるハロゲンランプの電圧を増加させるとランプの光がプリフォームの中央部に集光して部分的に加熱される、 T_g 以上の温度に達すると粘度が低下し、荷重によりガラスは伸張され、ガラスファイバーを得ることができる。得られたガラスファイバーの SEM 写真を Fig. 6 に示す。この場合、直方体のプリフォームを用いたため、ファイバーの形状もそれを反映している。円柱状のプリフォームを用いれば断面が円形のファイバが得られるものと思われる。前節で示したようにファイバー化できる温度域は非常に限られており、しかも常に結晶化に注意を払わなければならないので、精密な温度制御と急激な温

度変化を与えられることが重要である。赤外線集光加熱炉は急速な極部加熱が行なえるという点で非常に有効な加熱手段である。通常の電気炉を用いた Bi-Ca-Sr-Cu-O 系ガラスのファイバー化に関しては、大西らによる報告がある^{17,18)}。

4. ガラスの結晶化過程

ガラスファイバーが得られれば、あとはいかにうまく超伝導結晶を析出させるかというプロセスだけが残る。Fig. 7 には、ファイバーに比較的形状に近い超急冷ガラス(厚さ約 $20\ \mu\text{m}$)を $500\sim 855^\circ\text{C}$ の種々の温度で 20 時間熱処理して得られた試料の X 線回折パターンの一例を示した。ガラス組成は $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ における Bi の 20

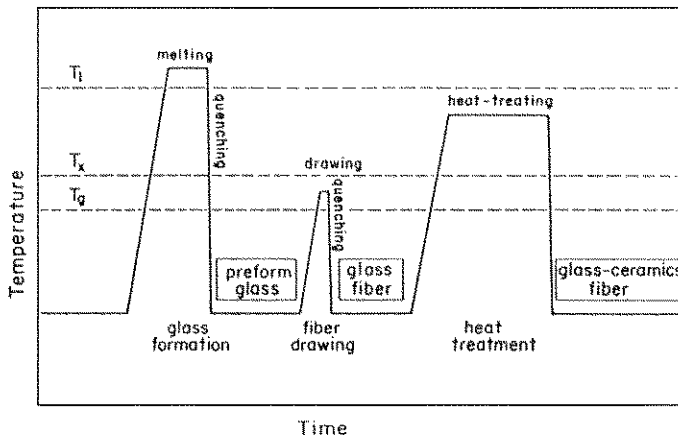


Fig. 4 The preparation procedure of high- T_c superconductor fibers through glass fibers.

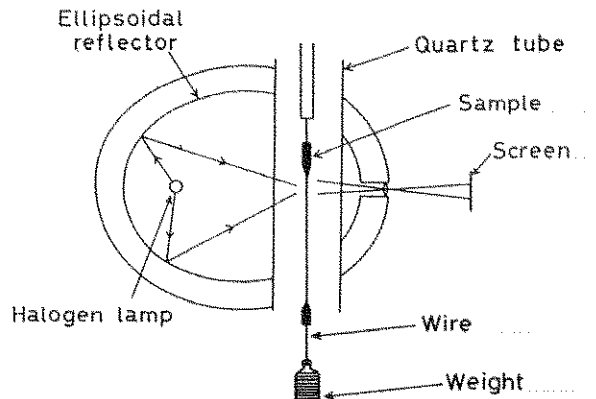


Fig. 5 Schematic of fiber-drawing apparatus.

%をPbで置換した $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ である。超急冷体はわずかにCaOの結晶を含むものの、ガラス特有のハローパターンが観測されている。500°C以上の熱処理では結晶化が進んでおり、いわゆる80 K相($\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_w$)のピークがいずれの温度でも最も強く現れている。80 K相以外では、500°Cにおいては10 K相($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_w$)と Cu_2O のピークが見られる。10 K相のピークは800°Cで消失するのに対し、 Cu_2O は600°Cで CuO に変化した後800°Cで消失している。600°C以上では Ca_2PbO_4 のピークが観測されるが、855°Cになると代わりにいわゆる110 K相($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$)のピークが強く現れている。このように析出結晶相は熱処理温度によって大きく異なるが、熱処理時間の影響も大きく受けることが見出されている¹⁹⁾。

Fig. 8 に、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ 超急冷ガラスの析出結晶相に対するT-T-T(Temperature-Time-Transformation)ダイアグラムを示す²⁰⁾。ある温度において、ある時間熱処理したときにどのような結晶相が析出するかを記号で示したもので、例えば、▲は主としてガラスであることを意味している(caption 参照)。500°C付近の実線はガラスから結晶が析出し始める境界であり、この線よりも上では80 K相が主として析出する。また600~700°C付近の破線は Cu_2O から CuO への変化がみられる境界で、この線を境に $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$ の酸化が起こる。しかし CuO(Cu(II)) も700~800°C付近の一点鎖線を境に消失する。以上

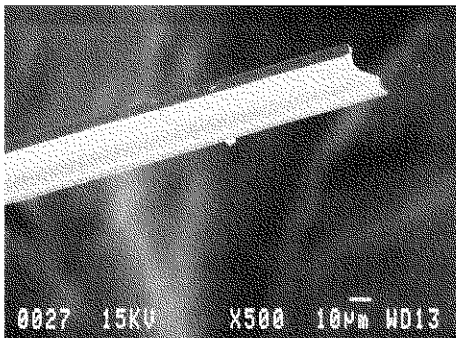


Fig. 6 SEM photograph of the $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ glass fiber.

のような変化はPbを含まない試料やPb含量の異なる試料においてもほぼ同様に観測される²⁰⁾。これに対し、600~700°C付近の斜線を施した領域は10 K相の析出を、700~900°C付近の二重線で囲った領域は Ca_2PbO_4 の析出を意味するが、これらの領域はガラス中のPb含量の影響を大きく受ける。Pbを含まないガラスの場合は600°C付近で非常に短時間熱処理したときのみ10 K相が生成した²⁰⁾。これに対し、Pbの含量が多くなるほど10 K相と Ca_2PbO_4 の生成領域は大きくなった。Pbを含む試料では、860°C付近で Ca_2PbO_4 が消失した後、長時間の熱処理によって110 K相が現れるようになる(Fig. 8の800°C付近の太線)。しかし、Pbを含まないガラスでは110 K相は得られてい

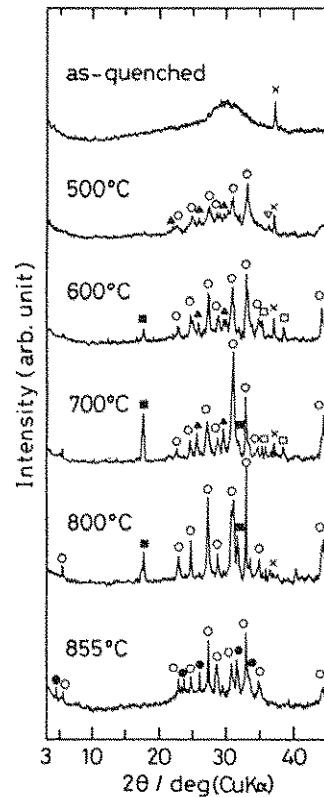


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the glasses $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ heat-treated for 1200 min at different temperatures. ○: 80 K phase, ×: CaO, ▽: Cu_2O , □: CuO, ▲: 10 K phase, ■: Ca_2PbO_4 , and ●: 110 K phase.

ない。このように、Pbを含むガラスからしか 110 K 相は得られないこと、 Ca_2PbO_4 の消失後 110 K 相が生成することから、 Ca_2PbO_4 は 110 K 相の生成に重要な役割を果たしていることが推察される。恐らく、 Ca_2PbO_4 が CuO とともに部分溶融し、固体として存在する 80 K 相 ($\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$) と反応し、この固-液反応により 110 K 相 ($\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$) が生成するものと考えられる。

Fig. 9 には、 $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ 超急冷ガラスを 885°C で 20 時間 (1200 分) 熱処理した試料の比抵抗と帯磁率の温度依存性を示した^{20,21)}。比抵抗は 108 K でゼロとなり、帯磁率からも多量の 110 K 相の存在が示唆される。また、この試料の 77 K における臨界電流密度 J_c は 700 A/cm^2 であった。しかし、同じ温度で 80 時間熱処理すると J_c は 2500 A/cm^2 に向上するので、さらに詳細に熱

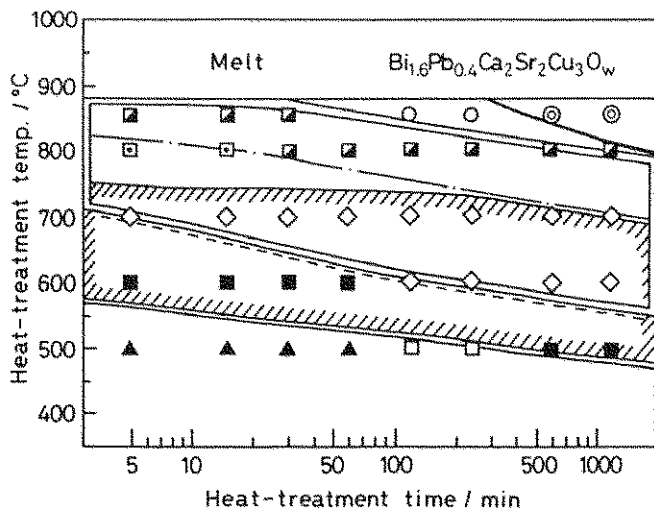


Fig. 8 Temperature-time-transformation diagram for the glass $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_w$. $\blacktriangle$: glass + Cu_2O + (CaO), $\blacksquare$: 80 K phase + CaO + 10 K phase + Cu_2O , $\square$: 80 K phase + CaO + Cu_2O , $\diamond$: 80 K phase + CaO + CuO + 10 K phase + Ca_2PbO_4 , $\boxplus$: 80 K phase + CaO + CuO + Ca_2PbO_4 , $\blacksquare$: 80 K phase + Ca_2PbO_4 , $\circ$: 80 K phase, $\odot$: 80 K phase + 110 K phase.

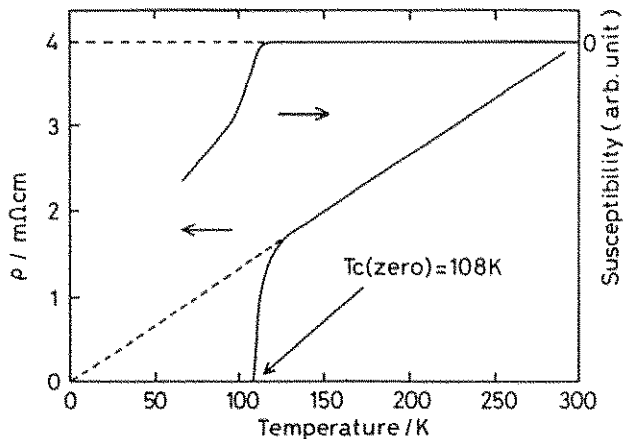


Fig. 9 Temperature dependence of resistivity and magnetic susceptibility for the glass $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{O}_w$ heat-treated at 855°C for 1200 min.

処理条件を検討すれば、より優れた超伝導特性をもつ試料が得られる可能性がある。

5. おわりに

Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O 系ガラスを前駆体とする高温超伝導体、特にファイバーの作製プロセスについて筆者らのデータを中心に紹介した。この系のガラスファイバーが得られたのはごく最近のことで、これを超伝導ファイバーに変えるプロセスを確立することが次の課題である。ガラスの研究者が知恵をしばって、ガラスの結晶化に関するノウハウを駆使すれば、臨界電流密度の高い優れた超伝導ファイバーを得るのも夢ではなく、今後の発展が期待される。

参考文献

- 1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908(1987).
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L209(1988).
- 3) Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature*, **332**, 138(1988).
- 4) D. G. Hinks, L. Soderholm, D. W. Capone, II, B. Dabrowski, A. W. Mitchell, and D. Shi, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 423(1988).
- 5) T. Komatsu, R. Sato, K. Imai, K. Matsusita, and T. Yamashita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L550(1988).
- 6) T. Minami, Y. Akamatsu, M. Tatsumisago, N. Tohge, and Y. Kowada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L777(1988).
- 7) A. Inoue, H. Kimura, K. Matsuzaki, A. Tsai, and T. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L941(1988).
- 8) N. Tohge, S. Tsuboi, O. Akamatsu, M. Tatsumisago, and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97**, 334(1989).
- 9) M. Tatsumisago, T. Minami, and M. Tanaka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C97(1981).
- 10) H. Zheng, R. Xu, and J. D. Mackenzie, *J. Mater. Res.*, **4**, 911(1989).
- 11) M. Tatsumisago, C. A. Angell, S. Tsuboi, Y. Akamatsu, N. Tohge and T. Minami, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2268(1989).
- 12) M. Tatsumisago, C. A. Angell, Y. Akamatsu, S. Tsuboi, N. Tohge, and T. Minami, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 600(1989).
- 13) M. Tatsumisago, C. A. Angell, N. Tohge and T. Minami, *Chem. Express*, **5**, 9(1990).
- 14) C. A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 1(1985).
- 15) M. Tatsumisago, C. A. Angell, Y. Akamatsu, S. Tsuboi, N. Tohge and T. Minami, *Solid State Ionics*, (1990) in press.
- 16) Y. Abe, H. Hosono, M. Hosoe, J. Iwase and Y. Kubo, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1341(1988).
- 17) M. Onishi, T. Kohgo, Y. Chigusa, K. Watanabe, M. Kyoto and M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2204(1989).
- 18) M. Onishi, T. Kohgo, Y. Chigusa, K. Watanabe, M. Kyoto, and M. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L64(1990).
- 19) N. Tohge, S. Tsuboi, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1742(1989).
- 20) M. Tatsumisago, S. Tsuboi, N. Tohge, and T. Minami, *Appl. Phys. Lett.*, in press.
- 21) M. Tatsumisago, S. Tsuboi, N. Tohge, and T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, in press.

〔著者紹介〕



南 努(みなみ つとむ)
昭和41年 大阪府立大学大学院
工学研究科修士課程
修了(応用化学)
同 年 大阪府立大学工学部
助手
昭和49年 同助教授
昭和61年 同教授
昭和49-50年 米国カリフォルニ
ア大学ロサンゼルス
校博士研究員, 工学博
士

〔著者紹介〕



辰巳 砂 昌弘
(たつみ さご まさひろ)
昭和55年 大阪大学大学院工学
研究科修士課程修了
(応用化学)
同 年 大阪府立大学助手
現在に至る。
昭和63年~平成元年 米国イン
ディアナ州パデュー
大学およびアリゾナ
州立大学博士研究員,
工学博士

Abstract

The preparation procedure for high- T_c super-conductor fibers via glass precursors has been demonstrated on the ground of the thermal and viscous properties of the quenched Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O glasses. The Bi(Pb)-Ca-Sr-Cu-O glass fibers were successfully prepared using a thermal-image furnace. The crystallization process of the glass precursors has been discussed on the basis of the temperature-time-transformation (T-T-T) diagrams.