

## 4. BiPb1212 の合成と超伝導特性

### 4-1. 1、21、100%O<sub>2</sub> の各酸素分圧中で合成した焼結粉の XRD で評価した BiPb1212 と BiPb2212 の割合と SQUID で検出された超伝導シグナルの大きさ

まず大気中で途中まで仮焼した 1212+2212 を 1、21、100%O<sub>2</sub> 中で焼成したところ、Pb が Bi よりも多い場合は 1%のみ 1212 が減少し、2212 が増えた。21%と 100%は最終焼成前よりも 1212 が増え 2212 が減少したが、2212 の減少の割合は 100%の方が大きかった。ただ 21%と 100%において 1212 のシグナル強度は同じだった。Bi が Pb よりも多い場合には 21%のみ 1212 ができたが、1、100%では 1212 は分解した。この違いは 1212 中にはいつている状態での Bi と Pb のイオン価が Bi は低酸素分圧側で、Pb は高酸素分圧側で実現するためであると思われる。ただ Bi はブロッキングレイヤーが 2 相の構造が極めて安定であるため 1212 構造を作る力が弱く、Pb のイオン価が好ましくない場合には Bi がよくても 1212 構造ができないためであると思われる。

Pb が Bi よりも多い仕込み組成で 21%と 100%で作製した焼結粉の超伝導特性を SQUID で測定した。その結果 T<sub>c</sub> はほぼ同じだが、体積分率が 21%O<sub>2</sub> の方が高かった。XRD では 100%O<sub>2</sub> の方が 1212 の割合が高いのである。

### 4-2. 各仮焼段階における BiPb1212 と BiPb2212 の割合の変化と超伝導シグナルの変化

酸素分圧を変えて作製した場合にはホール濃度が異なるので体積分率以上にシグナルが大きく見えたり小さく見えることがあるかもしれない。では同じ粉の各仮焼段階の特性の変化を見てみた。仮焼の段階が進むに従って 1212 は増えていくが SQUID でみた超伝導特性は増えない。

### 4-3. 各 Bi/Pb 比で仕込んだ BiPb1212 粉の中の BiPb1212 と BiPb2212 の割合と超伝導シグナルの大きさ

21%O<sub>2</sub> 中で仕込みの Bi/Pb 比を変えて作製した。Pb の割合が高くなるにつれて 1212 の割合が高くなり、Bi がゼロの時 2212 は全く見られなくなった。SQUID で測定した超伝導体積分率は 2212 の減少とともに低下し、2212 が消えると超伝導にならなくなった。

### 4-4. BiPb1212 と BiPb2212 の DTA 曲線の違い

1212 は部分熔融状態になり始めた段階における液相の割合が低く液相の割合は温度ともに増えてゆく。DTA 曲線でいうとその溶け始めにおいてシグナルが小さく遷移が明確ではない。シグナルは温度と共に徐々に上昇していく。また凝固時も 2212 のようにはっきりした遷移を示さない。この事はペレットの端を点で支えて融点よりやや高い温度で溶かした時に確認できる。2212 などなら変形して下に落ちてしまうが 1212 はほぼ原形をとめている。

#### 4-5. 様々な基板上での部分溶融させて作製した BiPb1212 の組織 (Ag, Au, Pt, 多結晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 単/多結晶 MgO)

1212 の融点は Ca/Y 比が 0.3/0.7 の時で 1% で約 940 度、3% で約 960 度、21% で約 1000 度、100% で約 1040 度であるが、液相は温度が高いほど増えるので結晶粒を大きくするには温度を高くするのがいいが高すぎるとその後除冷しても 1212 は生成しない。その場合 2201、2212 と Bi、Pb を含まない相に分離する。それは SQUID でみた ZFC の磁化の温度依存性に現れており、組成によるがまず 70~80K で最初の遷移が現れ始めたあと 10~15K で 2 番目の遷移が始まる。これは恐らく最初の遷移は 2212 で 2 番目の遷移は 2201 によるものだろう。

Ag 上で溶かすには 1% 以下で行わないと Ag の融点の 960 度を超過してしまう。しかし 1% で溶融凝固させても 1212 は生成せず 2212 が生成する。では 1% で部分溶融させたあと酸素分圧を徐々に上げて結晶化させる Isothermal Partial Melting Method をおこなうと Ag の厚みが 1mm 程度あっても Ag に穴があいてしまう。これは 1063 度の融点を持つ Au を用いて普通の溶融凝固させた場合にも起こるが、Pb1212 の Pb サイトはいろんな元素が置換したものが得られることが報告されており、2212 などのように液相状態でのみわずかに固溶するというのではなく、かなりの量取り込まれるので基板がそれなりに厚くても穴があいてしまう。Pt は 1770 度と融点がかかなり高いこともあり、Au の場合と同様の熱処理条件では穴があくということはない。ただし酸化物の近くでは基板がやや変色しており基板と酸化物が反応していない訳ではないことが分かる。また XRD で調べたが 1212 ができていなかった。

DTA で融点などを調べる際には Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のるつぼを用いたが、分析後、酸化物の入ったるつぼの断面を SEM/EDX で観察した。1212 の融点の少し上で部分溶融させた場合にどうなるかは分からないが 1070 度まで上げた場合にはるつぼと酸化物の間にかかなり厚く Al の化合物ができていた。

多結晶 MgO の上で Au、Pt と同じ条件で熱処理したところ MgO 基板表面全体に塗れ広がっていた。単結晶 MgO では唯一 c 軸配向した 1212 が生成した。再現性があまりよくないが 001 の内 003 と 006 だけが異常な程強く(約 2 桁高く)あらわれた。この XRD の結果と組織の関係は確認できていないが 3 層おきの特殊な構造ができているのか a 軸配向している部分があってそれが検出されているのか(オーダー的には a 軸の長さといえないわけではない)わからない。この 003 と 006 だけその他の 001 と少し d が異なるのだが、長周期の特殊な構造のためにずれたのか a 軸を見ているからずれているのかわからない。もし a 軸を見ているのであればこの a 軸に起因すると思われるピークと異なるところに 003 と 006 のピークが現れていいはずだがそれは見られない。

#### 4-6. 結論

これまで BiPb1212 が超伝導性を示すと発表しているのは Zoller らだけだが Zoller らの調べた組成では BiPb2212 の混入が避けられない。また Zoller らの報告している熱処理条件の最適化の過程における熱処理時間の短縮は決して BiPb1212 の割合を高めることに

は貢献しておらず、BiPb2212の割合が低くない。私が調べたBi/Pb比を変えてBiPb1212の割合を高めるにつれてマイスナー体積分率が減少していくこと、BiPb1212単相の場合に体積分率がゼロになること、ZollerらのBiPb1212とBiPb2212の電氣的異方性が全く等しいという報告から結論づけられることはZollerらのみている超伝導特性は分離できていないBiPb2212のものであり、BiPb1212は報告された方法で作製しても超伝導性を示さないということである。

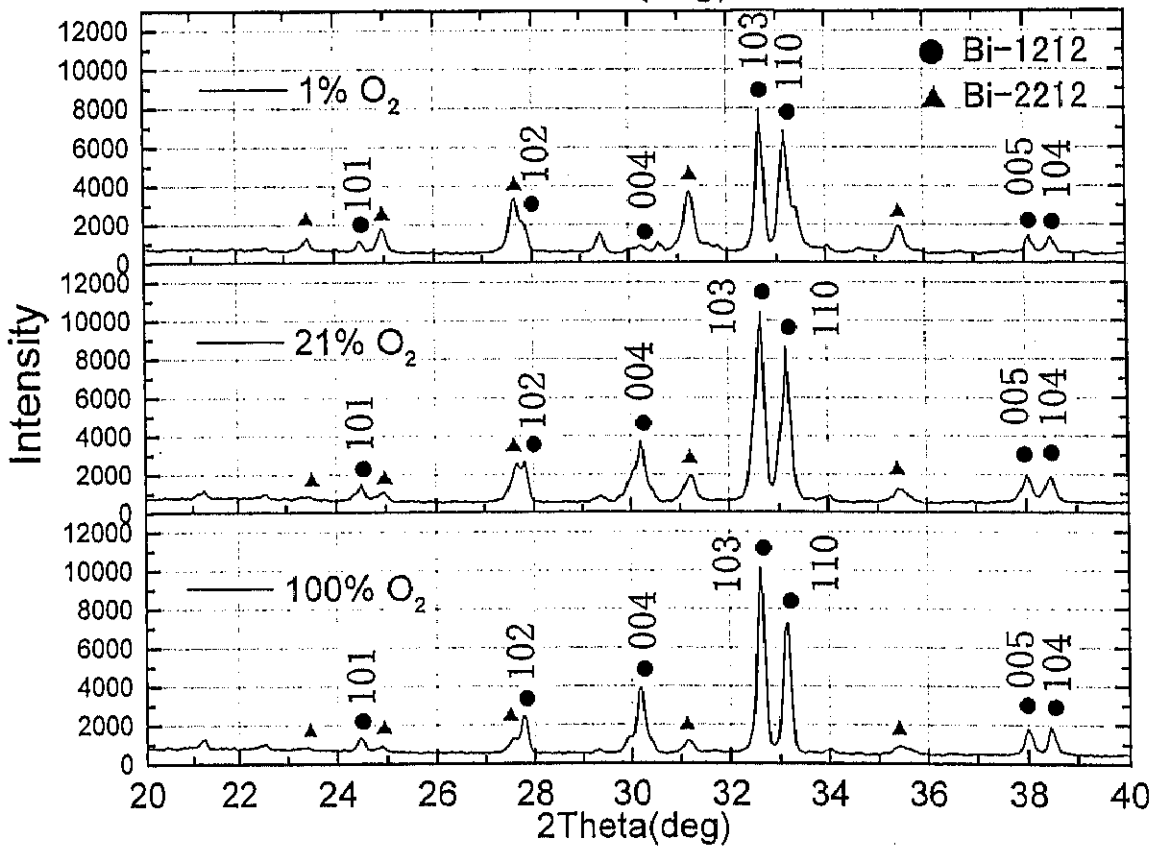
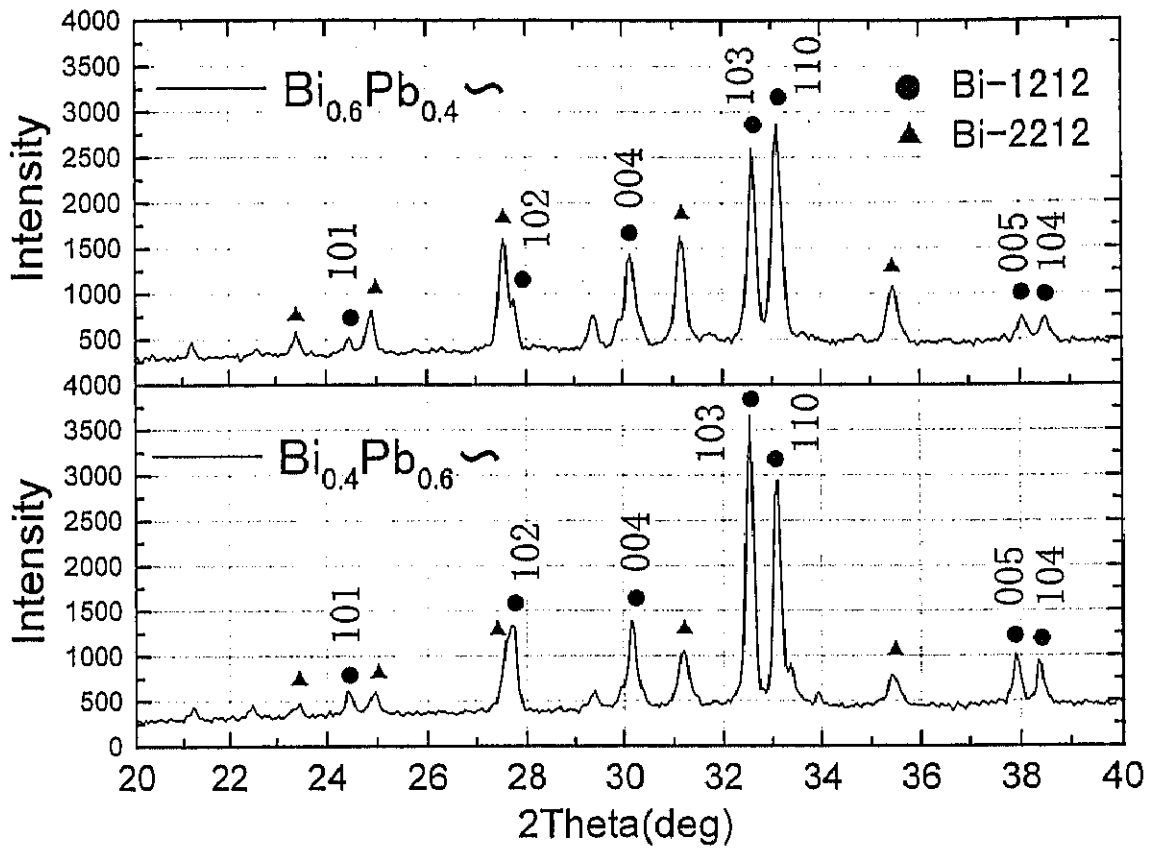


图 20

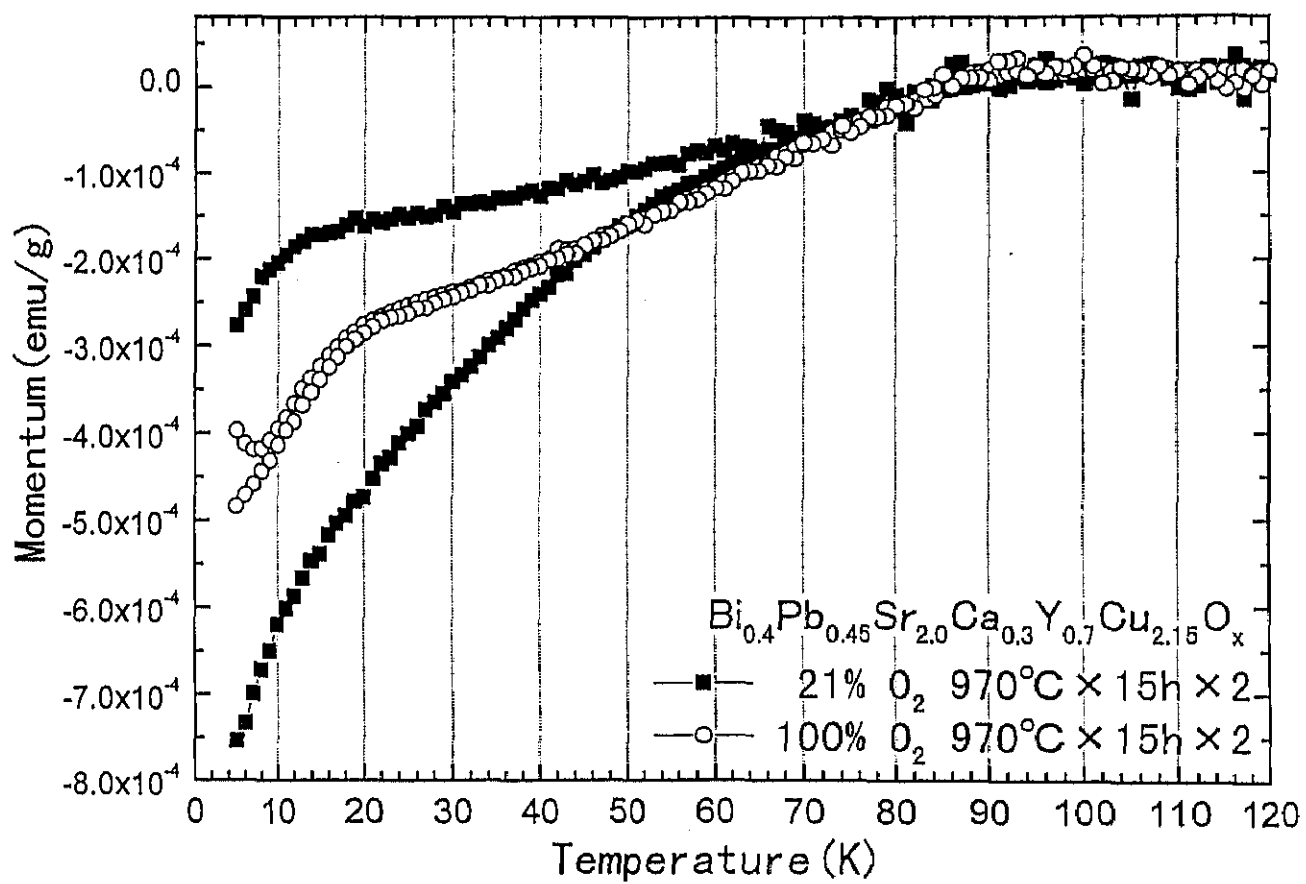


图 21