

はじめに いわゆる "1-2-1-2" 型構造は銅酸化物系高温超伝導物質の典型的な結晶構造の一つで、HgBa<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> や TlSr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> は 100 K を超える臨界温度 ( $T_c$ ) を持つ。しかし、(Bi,Cu)Sr<sub>2</sub>(RE,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (RE : Y, Dy, Ho) 系 [1] は、高温超伝導銅酸化物としての結晶構造上の特徴を具備しているにもかかわらず超伝導物質であることが明確には示されていない。(Bi<sub>1/3</sub>Cu<sub>2/3</sub>)Sr<sub>2</sub>RECu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> がほぼ単一相として得られることは示されているものの、超伝導化のための carrier doping を目的とした RE サイトの Ca 置換における組成上の挙動や酸素不定比性などに未だ不明な点が多い。本研究では、比較的生成温度範囲が広い RE=Dy の系を中心に、各種の元素置換における単一相生成条件について検討を行った。

実験方法 (i) (Bi<sub>1/3</sub>Cu<sub>2/3</sub>)(Sr<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>DyCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sr サイトの Ca 置換), (ii) (Bi<sub>y</sub>Cu<sub>1-y</sub>)Sr<sub>2</sub>DyCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (y=0.3, 0.4, 0.5 ; (Bi,Cu)O 層中の Bi/Cu 比), (iii) (Bi<sub>0.4</sub>Cu<sub>0.6</sub>)Sr<sub>2</sub>RECu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の 3 系統の組成について検討した。試料は固相反応法により作製した。原料試薬として Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用い、仮焼を大気中 850°C×10 時間、本焼を大気中 950~985°C×10 時間で行った。試料の評価には X 線回折 (XRD) 法を用いた。

結果 (i) では、970°C 焼成の場合に、x=0.1 程度まで、(ii) では、950°C 焼成、y=0.4 で、(iii) では、950°C 焼成、RE=Ho で、それぞれ "1-2-1-2" のほぼ単一相が得られたが、いずれもごく少量の異相の生成が見られた。

(Bi,Cu)-"1-2-1-2" 相では、単一相が生成する温度域が狭く、また複雑な固溶様態を示すため、真の単一相の合成が困難である。今後は、より詳細に異相の同定を行い、各サイトの正確な固溶比率を決定していく必要がある。(文献) [1] T. Maeda *et al.*, *Physica C* **470**, S31 (2011).