

はじめに 約 50 K の臨界温度 (T_c) を有する (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O₂ ((Pb,Cu)-"1-2-1-2") は銅酸化物高温超伝導物質に多く見られるいわゆる "1-2-1-2" 型の結晶構造を有する. この構造においては多様な元素置換が可能であり, 多くの物質的バリエーションが存在する. (Pb,Cu)-"1-2-1-2" の結晶構造中に特徴的に含まれる (Pb,Cu)O 層中の Cu サイトを配合組成上で Co で置換した系では, 配合組成を (Pb_{0.5}Co_{0.5})S₂(Y_{1-x}Ca_x)Cu₂O₂ とした場合に $0 \leq x \leq 0.5$ で単一相が得られている. $x=0.5$ の試料の電気抵抗率 (ρ) は ~150 K 以上で金属的な挙動を示すが (焼成条件に依存), 超伝導転移は確認されていない. 本研究では, この $x=0.5$ の組成について, さらに Sr サイトのアルカリ土類金属 (AE=Ba or Ca) による置換を試み, "1-2-1-2" 相の生成と超伝導体化についての検討を行った.

実験方法 配合組成を (Pb_{0.5}Co_{0.5})(Sr_{1-y}AE_y)₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O₂ ($0 < y \leq 0.2$) とし, PbO, Co₃O₄, SrCO₃, Y₂O₃, BaCO₃, CaCO₃, CuO の固相反応法で試料を作製した. 焼成条件は, 仮焼を大気中 850°C×10 h, 本焼を大気中 920~1020°C×1 h とした. 試料の評価は, 粉末 X 線回折 (XRD) 測定及び 4 端子法による電気抵抗測定により行った.

結果 AE=Ba の場合, $y \geq 0.15$ では BaPbO₃ が異相として析出したが, $y=0.05$ では本焼温度 940~960°C で, $y=0.1$ では本焼温度 940~1020°C で単一相が得られた. 940°C で本焼した試料の ρ は y の増加とともに低下したが ($0 < y \leq 0.1$), その温度依存性は半導体的であった. AE=Ca の場合には $y=0.05$ のみ, 本焼温度 940~980°C で単一相が得られた.