

はじめに 約 50 K の臨界温度 ( $T_c$ ) を有する (Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> ((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。本研究では、(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 サイトの Ni による置換を試み、"1-2-1-2" 相の生成と超伝導性についての検討を行った。また Sr サイトへの Ca 置換による超伝導化の可能性についても検討を行った。

実験方法 配合組成を (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Ni<sub>(1-x)/2</sub>)Sr<sub>2</sub>(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> とし、PbO, NiO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO を用いて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 940~1020°C, 1 h とした。また酸素量の異なる試料を得るために、大気中で 800°C, 10 h 加熱後室温まで急冷する処理を行った。試料の評価は粉末 X 線回折 (XRD) 法と 4 端子法による電気抵抗測定により行った。

結果 XRD 測定の結果、1000°C で本焼した場合に  $x=0\sim0.3$  でほぼ単一相の試料が得られた。これらの試料の電気抵抗率 ( $\rho$ ) は  $x$  の増加に伴い低下したが、その温度依存性は半導体的であった。異相を含み単一相としては得られていないものの比較的低い  $\rho$  を示した  $x=0.4, 0.5$  について、Sr サイトを Ca で 20 at.% まで置換した試料では、 $x=0.4$  のときにほぼ単一相の試料が得られた。このことは、Y サイトにおける Ca の固溶限が Sr サイトの Ca 置換により増加することを示唆するが、 $\rho$  の温度依存性は依然として半導体的で超伝導転移は確認されなかった。