

はじめに 約 50 K の臨界温度 ( $T_c$ ) を有する (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Cu<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> ((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 "1-2-1-2" 型の結晶構造を有する. (Pb,Cu)-"1-2-1-2" では高温からの急冷処理により超伝導が発現することが知られており, また, Sr サイトの Ca 置換により  $T_c$  が向上することが報告されている<sup>1)</sup>. 本研究では, Ca 置換効果について詳細な検討を行うことを目的とした.

実験方法 配合組成を (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Cu<sub>(1-x)/2</sub>)(Sr<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>)<sub>2</sub>(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> ( $x=0.4\sim 0.5$ ,  $y=0\sim 0.2$ ) とし, PbO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 820°C, 12 h, 本焼を大気中 980~1030°C, 1 h とした. また, 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,  $x=0.4$  では 980°C での焼成により  $y=0\sim 0.2$  で "1-2-1-2" 相がほぼ単一相として得られた. より高温 (1015°C, 1030°C) での焼成では単一相試料は得られなかったが, as-sintered の試料の電気抵抗率 ( $\rho$ ) 測定では, 異相を含む  $x=0.4$ ,  $y=0$  (1015°Cで本焼) と  $x=0.5$ ,  $y=0$ , 0.1 (1030°Cで本焼) で超伝導転移が観測された.

1) T. Maeda *et al.*, Physica C **185-189**, 687-688 (1991).