

**研究背景** いわゆる "1-2-1-2" 型構造は銅酸化物高温超伝導物質の代表的な結晶構造の一つであり、Tl 系、Hg 系、Cu 系など多くの系統が知られている。その中で、Bi 系ではこれまでのところ超伝導は確認されておらず、また、Pb 系は酸素不定比性や元素置換効果において顕著な特異性を示し、超伝導キャリアの生成機構において不明な点が多い。本研究では、Bi 系、Pb 系について、試料作製条件を詳細に検討し、主に化学組成と酸素不定比性について考察を行った。

**実験方法** Pb 系について、配合組成を (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Cu<sub>(1-x)/2</sub>)Sr<sub>2</sub>(Y<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> (x=0~1.0 ; y=0~0.5) とし、固相反応法を用いて試料を作製した。仮焼を大気中 850°C、10 時間、本焼を酸素中 1050°C、1 時間行い、焼成後、試料評価として粉末 X 線回折 (XRD) 法 (CuKα ; θ-2θ 法) による生成相の確認、四端子法により電気抵抗率の温度依存性を測定した。その後、大気中 800°C、1 時間アニール処理した後、急冷処理を行った。急冷後の試料についても同様の試料評価を行った。

**結果** 本研究で作製した試料における (Pb,Cu)-"1-2-1-2" 相の生成結果を表 1 にまとめた。表中の記号は、XRD パターンにおける "1-2-1-2" 相と異相の最強ピーク強度比を示し、◎ : 異相生成 ~5% ○ : 6~10% △ : 11~20% × : 21%~ を意味している。また、色のついたセルが電荷補償モデル (y=x) [1] に基づいて作製された試料である。x≤0.5 では、同モデルの y を上限に Ca 置換が可能であり、広範な組成で Y/Ca 固溶体の形成が確認された。x>0.5 では Ca 置換量について同モデルは成立せず、y=1-x を Ca 置換量の上限とする広い組成範囲での固溶体形成が確認された。超伝導は x にも依存するが、概ね Ca 置換量 y ≥ 0.3 の急冷試料で確認された。x が同じ値であれば、y が大きいほど T<sub>c</sub> も高い傾向が見られた。本研究で最も高い超伝導転移温度 (T<sub>c</sub>) を示したのは x=0.5, y=0.5 の急冷処理後の試料であり、T<sub>c</sub>=68 K であった。

**考察** (Pb,Cu)-"1-2-1-2" 相では、Pb<sup>4+</sup>/Cu<sup>2+</sup> と Y<sup>3+</sup>/Ca<sup>2+</sup> の固溶比率およびそれと連動する酸素不定比性、さらに Pb<sup>4+</sup>/Pb<sup>2+</sup> の混合原子価状態とが相互に影響し合った結果が複雑な固溶体組成をもたらしているものと考えられる。なお、(Pb,Cu) サイトへの Sr の固溶の可能性を指摘する説もあるが [4]、現時点でその詳細は明らかではなく、本研究においては考慮していない。一般に、銅酸化物超伝導体は結晶中に酸素を取り込むことで CuO<sub>2</sub> 面上の Cu<sup>2+</sup> の一部が Cu<sup>3+</sup> となることで超伝導キャリアが生成するが、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" 相は急冷処理により過剰酸素が除去された試料において超伝導化する。

この挙動が上記の (Pb,Cu)-"1-2-1-2" 相の特異性と密接に関連していることは明らかであるが、その解明には未だ至っていない。本研究で明らかになった広範な固溶体組成は、今後、同相の特異性の解明の一助となるものと期待される。

表 1. (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Cu<sub>(1-x)/2</sub>)Sr<sub>2</sub>(Y<sub>1-y</sub>Ca<sub>y</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> (x=0~1.0 ; y=0~0.5) における相生成

x \ y	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1
0.5	×	×	△	○	○	◎	○	○	×	×	×
0.4	×	△	△	○	◎	◎	◎	○	△	×	×
0.3	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×
0.2	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
0.1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○

**参考文献** [1] T. Maeda *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 7866 (1991). [2] A. Ono and Y. Uchida, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L586 (1990). [4] T. Rouillon *et al.*, Physica C159, 201 (1989).