

はじめに (Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (z≈7 : (Pb,Cu)-"1-2-1-2") は多くの銅酸化物超伝導物質とは異なり、高温からの急冷処理（酸化物においては一般に酸素量を減少させる）を施すことで超伝導を示す [1,2]。この操作は、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" が結晶構造中に特徴的に有する (Pb,Cu)O 一重層中に過剰に取り込まれた酸素を除去する効果を持つ。すなわち、(Pb,Cu)O 一重層における過剰酸素の有無と Pb⁴⁺/Pb²⁺ の混合原子価状態とが、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" の超伝導の発現（キャリアの生成）において本質的に重要な役割を果たしている。また、(Pb,Cu)O 層内の Cu は、Cu 以外の多くの金属元素による置換が可能であり、例えば (Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O_z（配合組成）は、非超伝導物質ではあるが単一相として得られる。このような (Pb,Cu)O 層の興味深い特徴は、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" の電荷供給層としての観点のみならず、元素置換効果や多くの新規派生物質創製の観点からも重要である。本研究では、上記について、主に酸素不定比性と混合原子価状態との相関および 3d 遷移金属置換効果に着目して検討を行った。

実験方法 (Pb_{(1-x)/2}Cu_{(1-x)/2})Sr₂(Y_{1-x}Ca_x)Cu₂O_z (x=0.3, 0.4), (Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr₂(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu₂O_z, (Pb_{0.5}Ni_{0.5})Sr₂YC_uO_z を配合組成とし、原料試薬として PbO, SrCO₃, Y₂O₃, CaCO₃, CuO, Fe₂O₃, NiO を用い、固相反応法（仮焼：大気中 850°C で 10 h, 本焼：大気中もしくは酸素気流中 1000~1040°C で 1 h）により試料を作製した。(Pb,Cu) 系については急冷処理により超伝導を示す試料も作製した。粉末 X 線回折 (XRD) 法と 4 端子法とにより試料の生成相と電気抵抗の温度依存性とをそれぞれを評価し、また、X 線光電子分光 (XPS ; AlKα) 法と TEM (JEOL: model JEM-ARM200F) を用いた STEM-EDS 分析とにより Pb イオンの価数の決定と Fe, Ni の占有サイトの決定とをそれぞれ試みた。

結果と考察 用いた試料については、すべて XRD 測定により "1-2-1-2" 単一相であることを確認した。(Pb,Cu) 系については、XPS 測定により、x=0.3, x=0.4 いずれにおいても、徐冷試料、急冷試料ともに Pb²⁺ と Pb⁴⁺ の共存が認められたが、超伝導を示す急冷試料において Pb²⁺ の存在割合が大きいことが示された。このことは、過剰酸素の除去による Pb イオンの平均価数の低下が超伝導キャリア（ホール）の生成に寄与することを強く示唆する。図に、(Pb,Fe) 系、(Pb,Ni) 系の EDS 元素マッピング像を示す。Pb の CuO₂ 面への固溶は見られないが、一方 Fe, Ni とともに (Pb,Cu)O 層の Cu(1) を選択的に置換してはならず一部が CuO₂ 面の Cu(2) を置換している。半定量的には、Ni の方がより Cu(2) を置換する傾向が強いと見られるが、現時点で定量化には至っていない。遷移金属による CuO₂ 面の汚染（転移温度 T_c の低下）は YBa₂Cu₃O₇ においても報告されており、超伝導特性に強く影響することから、Fe, Ni のサイト分配率の決定は重要な意味を持つ。また、Co, Zn 等についての同様の検討と中性子回折に依らない定量化法の確立とが今後の課題である。

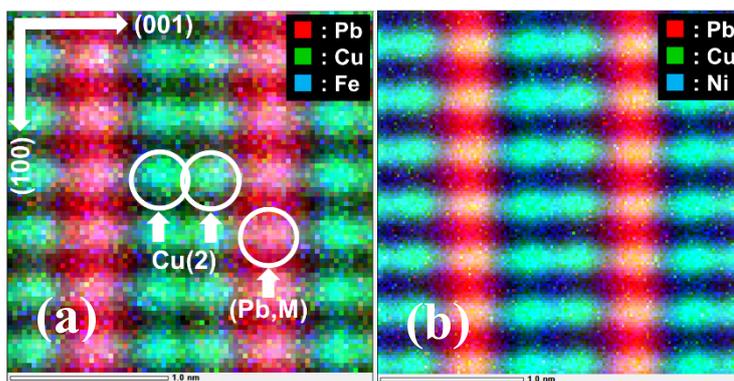


図. EDS 元素マッピング像 (a) M=Fe, (b) M=Ni.

謝辞 XPS 測定でご協力いただいた本学システム工学群古田寛教授、当学群古田守教授および同研究室の皆さま、また、TEM 観察でご協力いただいた当学群藤田武志教授に感謝いたします。

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