

(Pb,M)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (M : Co, Ni, Zn) の 組成と電気的性質

Chemical composition and electrical properties of

(Pb,M)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z (M: Co, Ni or Zn)

高知工科大環境理工 °前田 敏彦, 田代 大陸, 春田 正和, 堀井 滋

Kochi Univ. Tech. °T. Maeda, T. Tashiro, M. Haruta, S. Horii

E-mail: maeda.toshihiko@kochi-tech.ac.jp

【はじめに】

(Pb,Cu)Sr₂(Y,Ca)Cu₂O_z ((Pb,Cu)-"1-2-1-2")¹⁾ は、いわゆる "1-2-1-2" 型の結晶構造を持つ超伝導物質である。その組成は $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ で表され、Y サイトの Ca 置換量 x と電荷貯蔵層である (Pb,Cu)O 層中の Pb/Cu 比とが相関を持って変化する。"1-2-1-2" 型構造は多くの銅酸化物高温超伝導物質にみられ、多様な元素置換が可能である。これまで我々は、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" とその類縁物質である (Bi,Cu)-"1-2-1-2" について種々の元素置換を試みてきた。今回、(Pb,Cu)-"1-2-1-2" の構造中に含まれる (Pb,Cu)O 層中の Cu の Co, Ni, Zn による置換を試みた結果と得られた "1-2-1-2" 相の電気的性質について報告する。

【実験方法】

試料は、PbO, SrCO₃, Y₂O₃, CaCO₃, Co₃O₄, NiO, ZnO の粉末試薬の固相反応により作製した。 $(\text{Pb}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ 及び $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{M}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x=0\sim 0.5$, M : Co, Ni, Zn) を配合組成とし、原料混合粉末を大気中、850°C で 10 時間仮焼し、粉碎混合後、大気中、900~1050°C で 1 時間の本焼成を行った。単一相が得られているかを X 線回折 (XRD) 法 (CuK α) により評価し、電気抵抗率 (ρ) の温度依存性を 4 端子法により評価した。

【結果と考察】

Fig. 1 に M=Ni, 配合組成 $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Ni}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ の場合の XRD パターンを示す。 $x=0\sim 0.5$ のいずれの配合組成においても "1-2-1-2" が主相であり、 $x=0\sim 0.3$ で "1-2-1-2" のほぼ単一相が得られた。また、M=Zn の場合も同様の挙動が見られた。一方 M=Co の場合は、配合組成を $(\text{Pb}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ とした場合に $x=0\sim 0.5$ で "1-2-1-2" 単一相が得られた。これらの結果は、"1-2-1-2" 相の生成が相中の遷移金属イオンの価数状態と密接に関連していることを示唆した。今後、M の CuO₂ 面上の Cu サイト置換についての検討が必要である。

今回作製した試料は超伝導を示さなかったが、いずれの M についても x の増加とともに ρ は急激に低下した。 ρ に及ぼす酸素不定比性の影響は M=Co の場合と M=Ni 及び M=Zn の場合とで異なっていた。

(参考文献)

1) T. Maeda *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 7866 (1991).

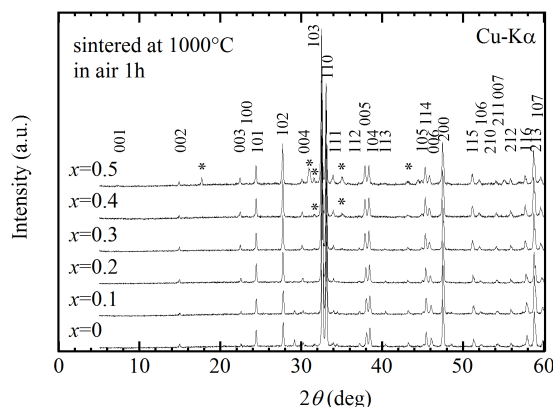


Fig. 1. Powder XRD patterns for samples of $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Ni}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x=0\sim 0.5$).