研 究

 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$ の合成と超伝導特性

京都大学理学部 吉川 雅章, 上田 寛*, 吉村 一良, 小菅 皓二

Masaaki Yoshikawa, Yutaka Ueda, Kazuyoshi Yoshimura and Koji Kosuge: Preparation and Superconductivity of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$

A ceramic sample of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ containing no impurity phases was prepared by reacting PbO and Sr-Y-Ca-Cu-O precursor in a flowing nitrogen gas at 750°C . Powder X-ray diffraction pattern shows that it has an orthorhombic structure with lattice parameters $a=0.537\text{nm}$, $b=0.542\text{nm}$ and $c=1.576\text{nm}$. The samples which have various oxygen contents(y) ranging from 8 up to nearly 10 were prepared by oxidation of this material. The relation between oxygen contents and superconducting properties was investigated by electrical resistivity measurement using a DC four-probe technique. The sharpest superconducting transition among these samples was observed on a slightly oxidized material. The samples with large oxygen content which have tetragonal structure show semiconducting behavior.

(Received June 6, 1989)

1. 緒言

昨年、Cava等が新しい系列に属する超伝導酸化物 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ca}, \text{Sr})\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$) を発見した¹⁾。この酸化物は、構造的には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 系の両方の特徴を持ち、酸素の不定比性は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系以上に広い範囲に及ぶ。Cava等は $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ において x が0から0.75の範囲の組成を持つ多結晶試料の超伝導特性を調べた。このうち x が0.5以上の試料は単相にはなっていない。ところが、最も大きなマイスナー効果を示したのは $x=0.5$ の試料であった。また、その電気抵抗は79Kから低下し、32Kでゼロ抵抗となる。そこで本研究では合成条件を検討してこの組成の単相試料の作成を試みた。さらにその超伝導特性と酸素量の関係について研究を行った。

本系の構造については、Cava等による単結晶X線回折¹⁾および粉末中性子線回折²⁾、Hewat等³⁾、Zandbergen等⁴⁾による電子顕微鏡観察などの研究がなされ、おおよそ明らかになっている。Fig.1にその構造を示す。本系の構造は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系の構造の $\text{Cu}1$ 層の上下に PbO 層を挿入したものと考えることができる。あるいは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 系の構造で、2枚の Bi (本系の場合 Pb) O 層の間に Cu 層を挿入したも

Fig.1 Idealized crystal structure of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$.

* 現在、東京大学物性研究所

のとも考えられる。酸素数 $y=8$ の状態ではこのCu層は酸素を含まない。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系で $y=6$ の状態に相当する。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系はこのとき正方晶であるが本系の場合は $a \neq b$ の斜方晶である。ただし、本系においては $a \approx \sqrt{2} \times a_0$ 、 $b \approx \sqrt{2} \times a_0$ (a_0 はペロブスカイトの格子定数)である。しかも、電子線回折では、予想される消滅則も破られて $h+k$ が奇数の反射が弱く現われる。このような対称性の低下は、PbO層において原子が理想位置か

Table. Reacting conditions and results of phase identification by powder X-ray diffraction.

反応条件	超伝導相	不純物ピーク
空气中, 865°C, 1h, クインチ	なし	強
空气中, 865°C, 15h, クインチ	なし	強
空气中, 900°C, 15h, クインチ	なし	強
酸素1%窒素99%, 865°C, 15h, 急冷	あり	弱
酸素1%窒素99%, 865°C, 15h, 徐冷	あり	中
窒素, 865°C, 15h, 急冷	あり	弱
窒素, 865°C, 15h, 徐冷	あり	弱
窒素, 800°C, 15h, 急冷	あり	弱
窒素, 750°C, 15h, 急冷	あり	なし

Fig.2 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ prepared in 1% O_2 -99% N_2 at 865°C(a) and prepared in N_2 at 750°C(b). Impurity peaks are indicated(▲).

らずれることによるとみられている。

2. 実験・結果および考察

2. 1 単相化

試料の合成は次の手順によって行なった。まず、SrCO₃, Y₂O₃, CaCO₃, CuOの粉末(99.99%)を所要の割合で混合、これをペレットに成型して空气中、920°Cで約20時間焼成した。このとき途中で1度粉碎、混合を行なった。これを粉碎してできた2SrO・0.5Y_{0.5}・0.5CaO・3CuO組成の粉末とPbOの粉末(99.99%)を所要の割合に混合し、様々な条件で反応させた。作成した試料について、粉末X線回折によって相同定を行なった。

Table.に合成条件と相同定の結果を示す。雰囲気は空気、酸素1%を含む窒素、または高純度窒素である。空气中で反応させた後は液体窒素中にクエンチした。他の雰囲気での場合はその雰囲気の中で炉から引き上げて急冷するか、400°Cまで毎分約1°Cで徐冷した。Cava等が最適とした反応条件は酸素1%、865°Cで反応後急冷

するというものである。これにしたがって合成した試料の粉末X線回折パターンを、Fig.2(a)に示す。ここで印をつけたピークが不純物によるものである。空气中865°Cまたは900°Cで反応させるとPb₂Sr₂Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu₃O_y相はまったく生成しなかった。このとき主に生成した相のX線回折パターンは、Fig.2(a)の試料の示す不純物ピークの一部と同じピークを示す。窒素中でも800°C以上では不純物が生じ、750°Cで反応させたときに、X線的にほぼ不純物を含まない単相の試料が合成できた。その粉末X線回折パターンが、Fig.2(b)である。このパターンはCava等の報告によく一致している。これらのピーク位置を用いて最小自乗法によって求めた格子定数は

$a=0.537\text{nm}$, $b=0.542\text{nm}$, $c=1.576\text{nm}$ となった。

Fig.3 Resistivity vs. temperature for the same samples of Fig.2.

Fig.4 Resistivity vs. temperature for Pb₂Sr₂Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu₃O_y annealed in O₂ at 500°C for 2 hours(a) and annealed in 1%O₂-99%N₂ at 400°C for 15 hours(b).

2. 2 超伝導特性

上記のように合成した試料について直流4端子法により、電気抵抗を測定した。ただし、作成した試料の中には焼結度が低くて非常にもろいものがあり、その場合は反応後一度粉砕して再び反応時と同じ条件で焼結させてから測定した。Fig.3(a)に酸素1%、865°Cで合成した試料の電気抵抗の温度依存性を示す。ただし、上に述べたような再焼結を行なったものについての結果である。抵抗は85Kから低下し、44Kでゼロ抵抗となった。ところが、窒素中750°Cで作成した単相試料（これも再焼結したもの）では、Fig.3(b)に示すようにほとんど超伝導を示さない。このような差は、試料中の酸素量の違いによると考えられる。

そこで、この単相の試料を出発物質として、酸素処理による超伝導特性の変化を調べた。Fig.4(a)は酸素中、500°Cで2時間処理した試料、Fig.4(b)は酸素1%、400°Cで15時間処理した試料の電気抵抗の温度依存性である。いずれも半導体的な変化を示すことがわかる。酸素量 y の値は、出発物質を $y=8$ と仮定して重量変化から求めると、Fig.4(a)の試料で約9.6、Fig.4(b)の試料で約9.1になり、酸素について $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 系より広い不定比領域を持つことが確かめられた。また、酸素中400°Cで2時間アニールし室温まで徐冷した試料では、 $y=9.95$ に達した。これは、 PbO 層の間の Cu 層の酸素位置のほぼ全部を酸素が占めていると考えるのが妥当である。さらに、X線回折からこれらの試料では構造が正方品になっていることがわかった。

このように多量の酸素を含む場合、超伝導にならないので、少量の酸素を含む試料を作るため、次のような処理を行なった。3個のペレットを用意し、酸素1%中400°Cでそれぞれ3時間、1時間、20分間処理した。その後ペレット中の酸素の分布を均一化するために、石英管中に真空封入して、2日間400°Cでアニールした。その試料の電気抵抗の温度依存性をFig.5に示す。この結果から、こ

Fig.5 Resistivity vs. temperature for $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_y$ annealed in 1% O_2 -99% N_2 at 400°C for 3 hours(a), 1 hour(b) and 20 minutes(c). The samples were subsequently sealed in evacuated silica tubes and annealed at 400°C for 2 days.

の系の超伝導特性と酸素量の間になんらかの関係があるのは確実であるといえる。この範囲では、酸素量が少ないほど超伝導特性が優れているようである。しかし、どの試料でも約80Kに電気抵抗の異常があることから、酸素量は、超伝導転移温度ではなく超伝導成分の量に影響を及ぼしていると思われる。このことは、真の超伝導組成は $y=8$ に近いところにあり、それ以上に酸素を増やすと、超伝導にならない部分が増加するためであると考えることができる。

3. 結論

Pb₂Sr₂Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu₃O_yはPbOと2SrO・0.5Y₂O₃・0.5CaO・3CuOとを窒素中750°Cで反応させると単相の試料を得ることができる。この系において酸素量と超伝導特性の間には関係があり、真の超伝導組成は $y=8$ 付近にあることが明らかになった。

4. 参考文献

- 1) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. vanDover, P. Marsh, W. F. Peck Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor : Nature, 336(1988), 211.
- 2) R. J. Cava, M. Marezio, J. J. Krajewski and W. F. Peck Jr. : Physica C, 157(1989), 272
- 3) E. A. Hewat, J. J. Capponi, R. J. Cava, C. Chailout, M. Marezio and J. L. Tholence : Physica C, 157(1989), 509
- 4) H. W. Zandbergen, K. Kadowaki, M. J. V. Menken, A. A. Menovsky, G. van Tendeloo and S. Amelinckx : Physica C, 158(1989), 155