研究速報

 $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ の合成と超伝導

松下電器産業(株) 中央研究所 安達 成司, 瀬恒謙太郎

Seiji Adachi and Kentaro Setsune : Synthesis and Superconductivity of $(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$.

Ca-free (Pb/Cu)-3212 phase in a Pb-Sr-Yb-Cu-O system has been studied. Almost-single phase samples were synthesized at a nominal composition of $(\text{Pb}_{2.1}\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) by annealing in nitrogen. The sample at $x=0.3$ exhibited superconductivity with $T_c(\text{onset})=65\text{K}$, T_c (zero resistivity)= 17K . The powder X-ray diffraction pattern for $x=0.3$ sample could be indexed with orthorhombic symmetry of $a=5.384\text{\AA}$, $b=5.424\text{\AA}$ and $c=15.764\text{\AA}$. Thermogravimetric analysis and annealing treatments at various temperatures in nitrogen suggested that the crystallizing temperature for the (Pb/Cu)-3212 sample at $x=0.3$ was estimated to be 720°C . (Received December 18, 1990)

1. 緒言

Cavaらによって $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y, Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$ ((Pb/Cu)-3212 構造) が発見されて以来、¹⁻⁴⁾ Pb系酸化物超伝導体に関する研究は数多く行われてきた。良質のセラミック試料の合成については、Kadowakiら⁵⁾や小池ら⁶⁾の報告に詳しい。図1に (Pb/Cu)-3212 の結晶構造を示す。Pb-O 平面の Pb は+2 価、2枚のそれに挟まれた Cu は+1 と考えられており、他の酸化物超伝導体のほとんどが酸化雰囲気中で合成されるのに対し Pb系酸化物超伝導体は還元雰囲気中で合成されるという特徴を有している。酸素導入の観点から考えて、これは薄膜化する際にきわめて有利な特徴である。⁷⁾ しかし、Pb系に関する研究報告は他の Y系、Bi および Tl系に比べて少ない。

元素置換による超伝導特性の違いを調べることは物質探索や材料設計の指針を得るためにもきわめて重要なことである。構成元素を同族の元素で置換しイオン半径の違いが結晶構造や超伝導性にどの様に影響を及ぼすかは興味深い問題である。 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ln, Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Ln は Y および希土類)において Ca を Sr に置き換えた系、すなわち Ca を含まない Pb-Sr-Ln-Cu-O 系においても (Pb/Cu)-3212 超伝導体が得られることは Pb系が発見された当初から指摘されていた。^{1, 3, 4, 8, 9)} Inoueらは Pb-Sr-Yb-Cu-O 組成において (Pb/Cu)-3212 および 1212相の合成が可能で、それら二相が共存するセラミックス試料において $T_c(\text{onset})=56\text{K}$ の超伝導を観測した。^{3, 4)} しかし、単相化した Ca を含まない (Pb/Cu)-3212 試料の作製および超伝導測定最適化に関する報告はなされていない。そこで、我々は Pb-Sr-Yb-Cu-O 系において単相の (Pb/Cu)-3212 相を合成しその超伝導性を調べた。

2. 実験

試料の作製は固相反応法により行った。原料には PbO 、 SrCO_3 、 Yb_2O_3 および CuO の各粉末を用いた。仕込組成を $(\text{Pb}_{2.1}\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ とし、 x を 0.0~1.0 (0.1 step) の範囲で変化させ配合し、振動ミルにて ZrO_2 ボール(3mmφ)を用いエタノールを分散媒として1時間混合し、空气中で 800°C 5時間仮焼した。得られた仮焼粉末を混合と同様にして粉碎した後、 600 kg/cm^2 で一軸加圧成形し $5 \times 1.5 \times 18.0\text{ mm}^3$ のペレットとして、酸素気流中 950°C で2時間焼成した。得られた焼結体は窒素気流中で2段のアニール処理 (750°C で24時間、さら

Fig.1 Crystal structure of (Pb/Cu)-3212.

Fig.2 Temperature dependences of electrical resistivity for the samples at $x=0.0\sim0.8$.

に 450℃で24時間)された。得られた試料の評価としては、粉末X線回折(XRD)、直流四端子法による電気抵抗測定、熱重量分析(DTA-TG)を行った。また、得られた結果をもとに、窒素気流中アニールの一段目の温度を変えた実験も行った。

3. 結果と考察

図2に $x=0.0\sim0.8$ の試料の電気抵抗-温度特性を示す。はじめ x の値が増加するに従って抵抗は低下し、 $x=0.3$ の時、65 Kで急激に抵抗が低下し 17 Kで抵抗ゼロとなる超伝導特性を示した。さらに x が増えると抵抗は高くなった。 $x=0.0\sim0.3$ ではほぼ単一相の斜方晶 (Pb/Cu)-3212 構造の試料が得られた。図3は $x=0.3$ の試料の粉末 XRD パターンである。格子定数は $a=5.384\text{ \AA}$ $b=5.424\text{ \AA}$ $c=15.764\text{ \AA}$ であった。図4は $x=0.3\sim0.6$ の粉末 XRD パターンである。 $x\geq 0.4$ では $2\theta=21\sim32^\circ$ 付近に不純物によるピークが見られる。これらの結果は二つの Cu-O₆ ピラミッド低面間にある Yb を Sr で置換する場合、固溶限界が 0.3 までであり、この方法ではこれ以上ホールを導入できないことを示唆している。一方、Cu-O₆ ピラミッド低面間が Y でこれを Ca で置換する場合、固溶限界は 0.55 であった。⁶⁾ 表1に Sr, Ca, Y および Yb のイオン半径(8 配位)を示す。¹⁸⁾ Sr は他のイオンに比べて非常に大きい。この結果は Cu-O₆ ピラミッド低面間のカチオンサイトを占めるイオンとして Sr は大きすぎることを示している。Bi系 "2212" 相においても Cu-O₆ ピラミッド低面間には一般に Ln か Caが入る。全て Sr になっている Bi-2212相はバルク試料では得られておらず、非平衡プロセスである薄膜によって実現されているのみである。¹¹⁾

図5は、 $x=0.3$ の試料の DTA-TG 結果である。試料を粉末にして窒素中 10℃/min. で昇温した。720℃付近に吸熱ピークが観測され、900℃で溶融した。そこで、仮焼粉のペレットを酸素気流中 950℃で2時間焼成した焼結体をそれぞれ窒素気流中 630℃, 710℃, 790℃の三つの温

Fig.3 Powder XRD pattern of the sample at $x=0.3$.

Fig. 4 Powder XRD patterns of the samples at $x=0.3-0.6$.

Table 1. Ionic radii of Sr^{+2} , Ca^{+2} , Y^{+3} , Yb^{+3}

Ion	ionic radius (nm)
Sr^{+2}	0.126
Ca^{+2}	0.112
Y^{+3}	0.1019
Yb^{+3}	0.0985

coordination number = 8

Fig. 5 DTA-TG curve for the $x=0.3$ sample.

度で 24 時間 アニール処理し急冷した。図 6 に、粉末 XRD パターンを示す。630°C の試料では (Pb/Cu)-3212 相は生成していない。710°C では不純物相との混合相、790°C で斜方晶 (Pb/Cu)-3212 相が主相となった。この結果から、720°C が窒素中における (Pb/Cu)-3212 相の結晶化温度であると考えられる。また TG-カーブにおいて 600~725°C まで重量減が認められるが、これは DTA-TG 測定に用いた試料が還元処理が不十分だったため過剰の酸素を含んでおりそれが脱離したためと考えられる。

4. まとめ

本研究により得られた知見を以下に示す。

- 1) 仕込組成 $(\text{Pb}_{2-x}\text{Cu})\text{Sr}_2(\text{Yb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Cu}_2\text{O}_y$ において、 $0.0 \leq x \leq 0.3$ の範囲で (Pb/Cu)-3212 (斜方晶) の単相試料が得られた。

Fig. 6 Powder XRD patterns for the samples annealed at 630°C, 710°C and 790°C in nitrogen.

- 2) $x=0.3$ 試料は、 $T_c(\text{onset})=65\text{K}$ 、 $T_c(\text{zero})=17\text{K}$ の超伝導特性を示した。
- 3) 窒素中における (Pb/Cu) -3212 相($x=0.3$)の結晶化温度は 720°C と考えられる。

文献

- 1) R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, L.W. Rupp, L.F. Schneemeyer, T. Siegrist, R.B. van Dover, P. Marsh, W.F. Peck Jr., P.K. Gallagher, S.H. Glarum, J.H. Marshall, F.C. Farrow, J.V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor: *Nature* 336(1988)211
- 2) M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C.C. Torardi, P.L. Gai, E.D. Boyes, T.R. Askew, R.B. Flippen, W.F. Farneth and A.W. Sleight: *Physica C* 157(1989)124
- 3) O. Inoue, S. Adachi, Y. Takahashi, H. Hirano and S. Kawashima: *Jpn. J. Appl. Phys.* 28(1989)L60
- 4) 井上修、安達成司、高橋幸宏、平野洋文、河島俊一郎: 信学技報 CPM88-110 (1989)
- 5) K. Kadowaki, M.J.V. Menken and A.C. Moleman: *Physica C* 159(1989)165
- 6) 小池洋二、野地尚、斉藤好民: 固体物理 25(1990)584
- 7) H. Adachi, S. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune and K. Wasa: poster session (TFP-1) in ISS'90, Nov. 6-9, Sendai, Japan
- 8) 斉藤好民、升沢正広、林保臣、野地尚: 第36回応用物理学関係連合講演会 ('89.4/1-4 千葉大) 講演予稿集
- 9) R. Prasad, N.C. Soni, K. Adhikary, S.K. Malik and C.V. Tony: *Solid State Commun.* 76(1990)667
- 10) R.D. Shannon: *Acta Cryst. A* 32(1976)751
- 11) H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Hirochi, T. Matsushima, K. Setsune and K. Wasa: *Jpn. J. Appl. Phys.* 29(1990)L81.