研 究

ペロブスカイト類似型 Ba-Pb-Cu-O 系新化合物の合成と性質

入沢 明典, 吉川 信一, 金丸 文一

大阪大学産業科学研究所, 〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1.

Preparation and Properties of New Perovskite-like Compounds
in Ba-Pb-Cu-O System

Akinori Irisawa, Shinichi Kikkawa and Fumikazu Kanamaru

ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki 567.

Received December 10, 1993

Solubility of Cu to BaPbO₃ was investigated by firing mixtures of BaO₂, PbO₂ and CuO at 890°C for 42 hours. BaPb_{1-x}Cu_xO₃ type solid solution seemed to be formed in a compositional range of $x < 0.5$. Two types of crystal structure were found out for the composition of Ba₂PbCuO₆. The phase 1 had a hexagonal lattice with $a = 6.085 \text{ \AA}$, $c = 15.02 \text{ \AA}$, and phase 2 had a tetragonal lattice with $a = 4.293 \text{ \AA}$, $c = 17.25 \text{ \AA}$. They can be related to the cubic lattice parameter a' of BaPbO₃ in relations of $a \approx 2^{1/2} a'$, $c \approx 2 \times 3^{1/2} a'$ in the former, and $a \approx a'$, $c \approx 4 a'$ in the latter. These superlattices are due to the layer-by-layer orderings of copper oxide and lead oxide layers. The phase 1 changed to the phase 2 by firing 890°C in air flow for 20 hours and also even by keeping in ambient atmosphere for 4 days. The phase 1 was a semiconductor down to 4.2 K with an electrical resistivity of $4.9 \times 10 \Omega \text{ cm}$ at room temperature.

1 緒 言

近年研究されてきた高温超伝導体はいずれも銅酸化物であり, CuO₂導電面の間に超伝導のキャリアとなるホールまたは電子を供給する修飾層をもつ, 非銅系の酸化物超伝導体もいくつか知られているがいずれも超伝導転移温度が低い. この内でペロブスカイト型構造をもつBaPbO₃はそれ自身では $T_c = 0.4 \text{ K}$ と大変低い温度で超伝導体となるが, IV族のPbを一部分III族のBiやV族のSbで置換すると, BaPb_{0.78}Bi_{0.22}O₃で $12 \text{ K}^{1)}$, BaPb_{0.78}Sb_{0.22}O₃で $3.5 \text{ K}^{2)}$ と超伝導転移温度が上昇する. 銅系高温超伝導体の結晶構造もペロブスカイト型から

酸素が欠損した構造であり, 両者の間での固溶が可能であると考えられる. しかしCuとPbの周りの酸素の配位は異なる可能性が高く, どのような置換固溶が起こるか興味を持たれる. 本研究ではBaPbO₃に対してPbをCuで順次置換固溶出来るか, また新しい結晶構造をもつ化合物ができるかを調べ, 生成物の結晶学データおよび性質について報告する.

2 試料および実験方法

BaO₂, PbO₂およびCuOを所定の割合で秤量混合し, $1 \times 2 \times 8 \text{ mm}$ のペレットに成形して, 既報³⁾に従って700~9

00°Cの温度範囲にて42時間以上焼成した。焼成には、箱型炉(30x30x30cm)を用いて大気中で焼成する場合と、管状炉(2.5φx50cm)にエアープンプで空気を流しながら焼成する場合の双方を行った。生成物についてX線回折法によって、生成相を同定するとともに、格子定数を最小自乗法で求めた。また直流4端子法によって電気抵抗の温度変化を、4.2Kから室温の温度範囲で調べた。

3 実験結果および考察

まず、 BaO_2 、 PbO_2 および CuO を1.00:0.100, 1.00:0.10:0.90, 1.00:0.25:0.75, 1.00:0.50:0.50, 1.00:0.75:0.25, 1.00:0.90:0.10, 1.00:1.00:0.00のモル比で混合して、箱型炉で890°C, 42時間焼成した。 BaPbO_3 についてはCuがPbを置換固溶できる模様で、X線回折のピーク位置はCuの置換量が増えると共に次第に低角度側

にシフトした。またシフトしたピークが次第に低角度側にテールを引くようになった。1.00:0.50:0.50の原料混合モル比の場合には新たな回折ピークが現れると共に、Fig.1中段の図のようにペロブスカイト基本格子の超格子による回折線が 2θ が 10° 以下の低角度域から観測された。しかし BaCuO_2 にはPbが置換固溶しないのか、本研究ではそのX線回折ピーク位置はPbで置換した原料組成の生成物でも変化は見られなかった。但し BaCuO_2 は生成し易いのか、どの固溶試料にも少量の存在が認められた。

混合比1.00:0.50:0.50の原料を上記のように箱型炉で焼成するとFig.1中段のようなX線回折図が得られ(Phase 1), 六方晶 $a=6.085\text{\AA}$, $c=15.02\text{\AA}$ の格子定数で指数づけできた。ところがエアープンプで空気を流した管状炉で同様に焼成するとFig.1下段のようなX線回折図が得られ(Phase 2), 正方晶 $a=4.293\text{\AA}$, $c=17.25\text{\AA}$

Fig.1 X-ray powder diffractions for BaPbO_3 (upper), and for phases 1 & 2 of $\text{Ba}_2\text{PbCuO}_6$, respectively (middle & bottom).

の格子定数で指数づけできた。エネルギー分散型X線分析装置で分析すると、両相ともに原料とほぼ同じ割合の金属組成をもつことが分かり、反応中に揮発などによる組成変化はないと考えられた。両相の格子定数はBaPbO₃の立方晶の値を a' とすると、Phase 1では $a \approx 2^{1/2}a'$, $c \approx 2 \times 3^{1/2}a'$, Phase 2では $a \approx a'$, $c \approx 4a'$ の関係が近似的に成立する。これらの格子定数間の関係を図示すると、Fig. 2のようにPhase 1の六方格子はBaPbO₃格

Fig. 2 Crystal lattice relations of the Ba₂PbCuO_x phases to BaPbO₃.

Small cubes stand for the cubic lattices of BaPbO₃.

子を $2 \times 2 \times 2$ 倍し $\langle 111 \rangle$ 方向に歪ませたと見なせ、Phase 2の正方格子はブラウンミラライト様に $\langle 001 \rangle$ 方向に4倍積み重ねたと見なせる。化学組成はBa₂PbCuO_xと考えられ、いずれもPbとCuが規則的に配列し、PbまたはCuを含む層が交互に積み重なっていると思われる。酸素の分布も含めて結晶構造の解析を今後行う予定である。なお800℃以下の焼成温度ではBa₂PbO₄やBaPbO₃などの不純物が多く、また900℃では試料が融けてしまった。

Phase 1はほぼ単一相として再現性よく得られるようになってきているが、両相をそれぞれ単一相として得ることも難しく、両者の間の相関係もまだ明かではない。またPhase 1は890℃で空気を流しながらさらに20時間焼成したり、大気中に4日間放置しておくだけでもPhase 2にかなり変化してしまう。BaPbO₃およびBa₂Pb

CuO_x (Phase 1)について電気抵抗の温度変化を測定した。BaPbO₃は室温の比抵抗値 ρ が $6.2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ で、Fig. 3に示すように4.2Kまで金属的な温度変化を示し、Ba₂PbCuO_xのPhase 1は室温比抵抗値 $4.9 \times 10 \Omega \text{ cm}$ で半導体的な温度変化を示した。今後両相を作り分けるとともに、雰囲気処理やドーピングすることによって超伝導化することも検討したい。

Fig. 3 Temperature dependences of electrical resistivity for BaPbO₃ and for Ba₂PbCuO_x (phase 1).

謝 辞

研究費の一部は文部省科学研究費重点領域研究「高温超伝導体の科学」、および大阪大学産業科学研究所特定研究「無機系材料のナノスケールデザイン」より支出した。記してこれらに対してお礼申し上げたい。

文 献

- 1) A. W. Sleight, J. L. Gillson and P. E. Bierstedt, Solid State Commun., 17(1975)27.
- 2) R. Nagarajan, N. Y. Vasanthacharya, J. Copalakrishnan and C. N. R. Rao, Solid State Commun., 77(1991)373.
- 3) G. Wagner and H. Binder, Z. anorg. allg. Chem., 298 (1959)12.