



銅酸化物超伝導体における Pb の混合原子価状態

前田 敏彦^{1,2}, 中野 匠¹

¹高知工科大学環境理工学群, ²高知工科大学ナノテクセンター

キーワード：Pb 系高温超伝導物質, "1-2-1-2" 相, "1-2-0-1" 相, 混合原子価状態

1. 背景と研究目的

「高温超伝導酸化物」として知られる複合銅酸化物群は、結晶構造中に Cu-O₂ 平面を特徴的に有するイオン結晶である。この Cu-O₂ 平面上の Cu イオンは基本的に +2 価であるが、低価数金属イオンによる高価数金属イオンの置換や格子間 O²⁻ イオンの存在（酸素不定比性）により一部が +3 価へと酸化され、電荷担体（キャリア）として正孔（ホール）が注入される。ホールの生成量がある値以上になった場合に超伝導が発現することが知られている。しかし、本研究の対象である Pb 系物質群は、結晶構造中に (Pb,Cu)-O 平面 (Pb イオン, Cu イオンは基本的にそれぞれ +4 価, +2 価) を含むため、Pb イオンにおける +4 価と +2 価の混合原子価状態もホールの生成に関与し、キャリア生成機構は複雑なものとなっている。この機構を明らかにする一助として、今回、あいしシンクロトロン光センターにおいて XANES 測定 (BL5S1) を行い、Pb イオンの平均価数の決定を試みた。また、Cu の一部を Co で置換した試料について、Co イオンの価数の決定を試みた。

2. 実験内容

(Pb_(1-x)Cu_(1-x/2))Sr₂(Y_{1-x}Ca_x)Cu₂O_{7+δ} [1] ("1-2-1-2" 相, 0 ≤ x ≤ 0.5) 及び (Pb_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{0.5}La_{0.5})₂CuO_{5+δ} [2] ("1-2-0-1" 相) の二種類の相について、焼成後に徐冷あるいは急冷処理を施したものを供試体として XANES 測定を行った。また、"1-2-0-1" 相については、配合組成を (Pb_{0.5}Co_{0.5})(Sr_{0.75}La_{0.25})₂CuO_{5+δ} として作製した "1-2-0-1" 相についても Pb 及び Co について XANES 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に "1-2-1-2" 相の徐冷及び急冷試料の XANES スペクトルを示す。Athena (ソフトウェア) を用いた解析では Pb イオンの価数はいずれも 4+ 未満であり、Pb²⁺ の存在が実証された。特に急冷試料では Pb²⁺ 量は x の増加とともに増加する傾向を示し、超伝導発現の挙動と一致した。(Pb,Cu)-"1-2-0-1" 相においても Pb²⁺ の存在は同様に実証され、また、Cu を置換した Co の価数は +3 価であった。

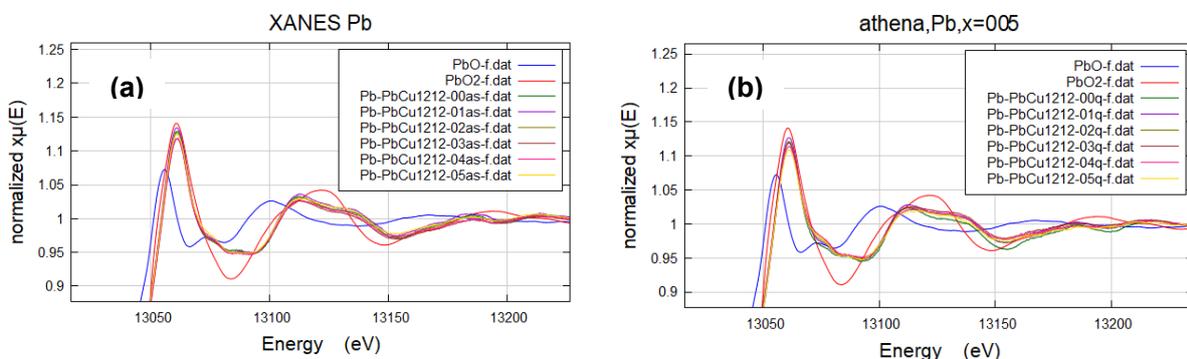


Fig. 1 XANES spectra for (a) as-sintered and (b) quenched (Pb,Cu)-"1-2-1-2" samples.

4. 参考文献

[1] T. Maeda *et al.*, Phys. Rev. **B41**, 7866 (1991). [2] S. Adachi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, 890 (1990).