

## 研究論文

(Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> (z≈7) の超伝導における  
酸素不定比性と Pb の混合原子価状態

佐光大門\*, 中野 匠\*, 中村大誠\*, 山下愛智\*\*, †前田敏彦\*\*\*. \*\*\*\*

Oxygen Nonstoichiometry and Mixed Valence States of Pb  
in Superconductivity of (Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> (z≈7)

by

Daimon SAKO\*, Takumi NAKANO\*, Taisei NAKAMURA\*, Aichi YAMASHITA\*\*,  
†Toshihiko MAEDA\*\*\*. \*\*\*\*

(Received Mar. 12, 2024; Accepted Apr. 19, 2024)

## Abstract

Superconductivity of (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Cu<sub>(1-x)/2</sub>)Sr<sub>2</sub>(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> ((Pb,Cu)-"1-2-1-2"; 0≤x≤0.5; z=7+δ, approximately 0≤δ≤0.1), one of cuprate high-temperature superconducting materials (HTSC's), is quite unique because it becomes superconducting after removing oxygen in contrast to most of typical HTSC's. This oxygen nonstoichiometry may strongly affect carrier doping into the CuO<sub>2</sub> planes together with mixed valence state of Pb ions (Pb<sup>4+</sup> and Pb<sup>2+</sup>) and Ca<sup>2+</sup> substitution for Y<sup>3+</sup> sites. Moreover, this (Pb,Cu)-"1-2-1-2" has two different Cu sites, that is, one is in the CuO<sub>2</sub> planes (Cu(2)) and another is in the (Pb,Cu)O "block layers". In this study, such complex superconductivity of the (Pb,Cu)-"1-2-1-2" is discussed on the standpoint of correlation between the oxygen nonstoichiometry and average valence of Pb ions. Removing excess oxygen plays a crucial role since it results in a decrease of electrical resistivity and an appearance of superconductivity. Reduction of Pb<sup>4+</sup> to Pb<sup>2+</sup> may directly be involved in the carrier doping.

**Keywords:** (Pb,Cu)-"1-2-1-2", carrier-doping, mixed-valence-state, oxygen-nonstoichiometry

令和6年3月12日受付

\* 高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻マテリアル工学コース：高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology: 185 Miyanokuchi, Tosayamada-cho, Kami-shi, Kochi 782-8502, Japan

\*\* 東京都立大学理学部物理学科：東京都八王子市南大沢 1-1

Department of Physics, Tokyo Metropolitan University: 1-1, Minami-osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-0397

\*\*\* 高知工科大学理工学群：高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

School of Engineering Science, Kochi University of Technology: 185 Miyanokuchi, Tosayamada-cho, Kami-shi, Kochi 782-8502, Japan

TEL 0887-57-2503 FAX 0887-57-2520

maeda.toshihiko@kochi-tech.ac.jp

\*\*\*\* 高知工科大学総合研究所ナノテクノロジー研究センター：高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

Center for Nanotechnology, Research Institute, Kochi University of Technology: 185 Miyanokuchi, Tosayamada-cho, Kami-shi, Kochi 782-8502, Japan

†：連絡先/Corresponding author

## 1. 背景

「高温超伝導物質」として知られる、銅を含む酸化物超伝導物質には、Bi 系、Tl 系など様々な系列が存在する。これらの名称は、「ブロック層」（電荷供給層）を構成する金属元素種に基づいて慣例的に用いられている。本研究が対象とした (Pb,Cu)Sr<sub>2</sub>(Y,Ca)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub><sup>1-7)</sup> の結晶構造は Fig.1 に示すような正方晶（空間群 P4/mmm, No. 123）である。ブロック層が Pb, Cu および O で構成されていることと、金属イオンの組成比から本稿では (Pb,Cu)-"1-2-1-2" 相という表記を用いる。(Pb,Cu)-"1-2-1-2" 相については、以下に挙げるような特徴がこれまでに知られている。

(1) (Pb<sub>(1+x)/2</sub>Cu<sub>(1-x)/2</sub>)Sr<sub>2</sub>(Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> なる化学組成を持ち<sup>4)</sup>, x=0 の物質が反強磁性母物質と考えられる。ブロック層中の金属サイトは Pb と Cu との固溶サイトであり、