

[研究]

低異方性 Cu-1234 系高温超電導材料

Low Anisotropic High-Tc Superconductor Cu-1234 System

伊原 英雄 常盤 和靖 伊豫 彰
 H. Ihara K. Tokiwa A. Iyo
 田中 康資 寺田 教男 徳本 圓
 Y. Tanaka N. Terada M. Tokumoto

Low anisotropic Cu-system superconductors represented by $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-y}$ (Cu-1234) have been discovered. The Cu-1234 system has various remarkable characteristic features such as the high T_c (116 ~ 126 K), low superconducting anisotropy ($\gamma=1.4 \sim 1.6$), long coherence length along c-axis ($\xi_c=10 \sim 14\text{\AA}$), selective over-doping effect, sustainable high T_c in over-doping region, theoretical extremely high- H_{irr} and high- J_c , plentyful and cheap source materials and nontoxicity. Those excellent properties are originated from their peculiar composition, crystal structure and electronic structure. On the basis of these characters, an approach to high performance superconductor with high- J_c and high- H_{irr} at 77 K is proposed.

§ 1 はじめに

21世紀におけるEEE(エネルギー,環境,経済:持続可能な発展)問題を解決するためのエネルギー・スーパー・ハイウェイの建設を可能にし,また来るべき情報化社会に対応する情報スーパー・ハイウェイのためのマイクロ波通信や高速情報処理を可能にするためにも,高性能の超電導材料を実現する必要がある。これらを可能にするためには,エネルギー応用,エレクトロニクス応用共に,高い T_c (77Kの1.5倍以上),低い超電導異方性($\gamma=\xi_{ab}/\xi_c$),長いc軸方向のコヒレンス長(ξ_c),そして77Kでの高い J_c と高い不可逆磁界 H_{irr}

を持つ低異方性高温超電導材料を開発する必要がある¹⁻³⁾。

低異方性高温超電導材料が必要とされる理由は実効的な超電導材料の利用限界磁界である不可逆磁界 H_{irr} を比較した表1を見れば歴然としている³⁾。Bi系,Y系は超電導異方性がそれぞれ,少なくとも30,5であり⁵⁾,それに伴い閾値 $J_c=1\text{kA/cm}^2$ で定義される不可逆磁界 $H_{irr} \{ H_{c2}(1-(T/T_c)^2)/\gamma^2 \}$ がそれぞれ,0.5T,8Tと低く予測される³⁾。実験値もこの経験式の妥当性を実証しており,既存材料の中でも異方性の低い材料として注目されているY系でも77Kで10T以上の高磁界発生を期待するのは困難である。そのため77Kでの大規模

表1 代表的な高温超電導体の超電導特性の比較

Material	T_c (K)	$H_{c2/a}$ (T)	Superconducting Anisotropy $\gamma = \xi_{ab} / \xi_c$	$H_{irr}(T) = H_{c2} [1 - (T/T_c)^2] / \gamma^2$ (T=77 K) (cal.)	$H_{irr}(T)$ (T=77 K) (exp.)
Bi-2223	110	900	30	0.5	0.1
Y-123 (Cu-1212)	95	600	5	8	7~14
Cu(Tl)-1223	113	540	4	18	
Cu-1223	110	(300)	(2.5)	(25)	10
Cu-1234	118	195	1.6	43	7~

表2 代表的な超電導体の実効的な超電導臨界温度 $T_{cp}=T_c/\gamma^{1/2}$ の比較

Material	T_c (K)	γ	$T_{cp} = T_c / \gamma^{1/2}$ (K)
Nb3Sn	18	1	18
Bi-2223	110	30	20
Y-123 (Cu-1212)	95	5	43
Cu(Tl)-1223	113	4	57
Cu-1223	110	(2.5)	(70)
Cu-1234	118	1.6	93

KEY WORDS: 低超電導異方性, Cu系高温超電導体, Cu-1234, 高温超電導材料, 不可逆磁界, H_{irr} , T_c , J_c

な超電導電力貯蔵は欧米でも2025年まで絶望視されている。

77Kで10Tの超電導電力貯蔵用SMESに必要な性能を満たすには現在、実用材料として注目されているBi系、Y系の不可逆磁界 H_{irr} を大きく超える $H_{irr} \sim 40T$ 程度の超電導材料の開発が必要である。またデバイス材料としてもc軸方向のコヒーレンス長がBi系、Y系それぞれ $\sim 0.5\text{\AA}, 3\text{\AA}$ と短く⁵⁾、超電導のLSI：高集積化デバイスに必要なc面の積層接合型ジョセフソン素子の作製が事実上困難である。従って、 10\AA 以上のc軸方向のコヒーレンス長をもつ材料の開発が期待されている。

試みに各超電導材料の実効的な T_c を $T_{cp} = T_c / \gamma^{1/2}$ で表わすとすれば表2のようになる³⁾。Bi系の $T_{cp} = 20K$ は、10Tで $J_c = 100kA/cm^2$ が達成でき、10Tの超電導磁石が実現できると予測される温度に相当する。従って現在のところ77Kで10Tの超電導磁石が実現できると期待される材料は $T_{cp} = 93K$ 、77Kにおいて $H_{irr} = 43T$ が予測されるCu-1234のみである。実際にCu系の仲間である $Cu_{1-x}Tl_x-1223$ の薄膜では77K、10TでY系を超える高い J_c が得られるようになってきており³⁾、 $Cu_{1-x}Tl_x-1234$ ではさらに高い J_c も期待できつつある⁴⁾。

ここで問題となっている超電導異方性 γ はGinzburg-Landau (GL)理論によれば、上部臨界磁界 H_{c2} とコヒーレンス長 ξ 、超電導電子の有効質量 m 、磁界侵入深さ λ 、下部臨界磁界 H_{c1} の結晶方位依存性によって定義できる。結局、超電導異方性 γ は CuO_2 平面に平行なab面方向とそれに垂直なc軸方向の物性値の比により次のように表せる⁶⁾。

$$\gamma = \frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \left(\frac{m_c}{m_{ab}} \right)^{1/2} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \equiv \frac{H_{c1}^c}{H_{c1}^{ab}} \quad (1)$$

この超電導異方性 γ を小さくすることは、式からも明らかのように、c軸方向のコヒーレンス長 ξ_c を長く、c軸方向の磁界侵入深さ λ_c を小さくすることに対応している。これはc軸方向に超電導電流を流れやすくすることに相当する。また層状構造をもつ銅酸化物超電導体の液体窒素温度での実用化に当たっては、 J_c の値を実用レベル($J_c = 1 \times 10^5 A/cm^2$, 10 T, 77K)にまで高めるために、層に平行なintrinsic pinning機構の活用と層に垂直な転位などの1次元性のピン止め中心の導入が必要になってくる。しかし、高温超電導材料の問題を根本的に解決するには超電導異方性が1に近い低異方性高温超電導材料の開発がまず最初に必要なことである。こうした問題意識を持って、我々は低異方性高温超電導材料を探索してきた。ここでは発見されたCu-1234を代表とするCu系の材料開発について述べる。

§ 2 Cu-1234を代表とするCu系超電導材料の発見の経緯

我々は長期的には常温超電導材料を目指して高 T_c 物質を探索してきた。その中で1988年に $T_c = 122K$ を持つTl-1234を代表とするTl系超電導材料を発見した⁷⁾。またHg系では常圧下で $T_c = 135K$ を、高圧下で $T_c = 156K$ を実現した⁸⁾。しかしHgとTl系は超電導異方性が小さくならないため77Kでの H_{irr} が1T程度で磁気特性が優れず⁹⁾、また有害物質であるため、除害設備の負担が問題となる。そこで無毒性の元素を用いた系での新しい低異方性の高温超電導体の探索を進めた。

我々は短期的には価数が3価のTl系、価数が2価のHg系に続く、価数が1価のAu, Ag, Cu系、及び価数が2価のCu系の一連の高温超電導材料の高圧合成を目指していた。高圧合成を適用した理由は既に常圧合成は試みており、成功しなかったからである。

Cu系発見のきっかけは、仕込み組成 $AgBa_2Ca_3Cu_4O_{12-y}$ でAgOとCaO₂を酸化剤として作製したことにある。この時、 $T_c = 117K$ 以上を持つ $Cu_{1-x}Ag_xBa_2Ca_3Cu_4O_{12-y}$ ($x=0.25$)を見出すことができた。我々は直ちにこの物質の組成と構造を解析し、一連の $Cu_{1-x}Ag_xBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4-y}$ 系の一つであることを明らかにした¹⁰⁾。

このAgO添加合成物質の組成分析ではAg濃度がゼロの結晶粒子も観測された。そこで、AgOを添加せずにCaO₂だけを酸化剤として合成した結果、 $T_c = 116K$ 以上を持つ $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{12-y}$ (Cu-1234)を見出すことが出来た^{11, 12)}。この物質の組成と構造も直ちに解析し、一連の $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4-y}$ 系 ($n=3-6$)も合成できた。Cu-1234の仕込み組成と生成物の組成は異なるものであったが、その後の3年余の研究によっても、この時の仕込み組成、温度、時間はCu-1234の合成にとって適当条件の一つにあることが分かった。またx線構造解析用の単結晶も作製でき物質研の秋本、大沢らとの共同研究により結晶構造を明らかにすることが出来た¹³⁾。この結晶構造のパラメータはCu-1234のバンド構造を計算するために大変役立っている。

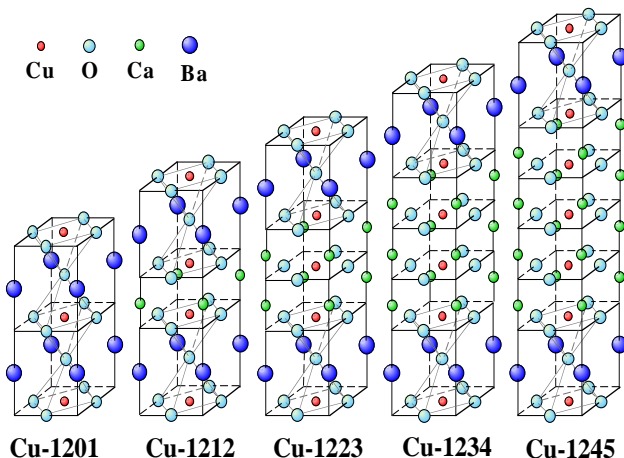
最初の論文で $Cu_{1-x}Ag_x$ 系では $x=0.25$ と報告したが、試料によっては各結晶粒にAg濃度が $x=0$ から0.7まで分布しており、平均 $x=0.4$ まで導入できる^{1, 10, 12)}。Agが結晶中に含まれているかどうか、一時期議論になったこともあるが、我々の試料では結晶粒中のAg濃度の増加とCu濃度の減少は対応しており¹²⁾、Cu-1234系にAgがドーブできるという当初の結論を変える必要は無い。

§ 3 試料作製

Cu-1234系のバルク合成はこれまで2~5万気圧の高圧下で合成されてきた¹⁰⁻¹⁷⁾。しかし反応促進と構造安定化剤としてTIを用いると合成圧力と温度が下げられ、かつTcを上げられる¹⁸⁾。またTIの構造安定化効果により高いTc~110 K, Jc~1x10⁷A/cm²の薄膜も作製できるようになってきた^{3,4)}。最近イタリアでCu-1234薄膜がTcはまだ80 K台であるが、パルス・レーザ・デポジション(PLD)法により合成されるようになってきた¹⁹⁾。ここではバルクの高圧合成法について述べる。

Cu-1234の焼結体は通常、高圧下4 GPa, 1100 °C, 3時間, 金カプセル中の焼成によって作製する¹⁴⁻¹⁶⁾。MgドープCu-1234の焼結体の作製も同様である¹⁷⁾。Cu-1234の単結晶は高圧下4.2 GPa, 1100~1200 °C, 10~70時間の焼成によって作製した¹⁴⁾。焼結体の組成はCuの濃度が多いものではCu_{0.8}Ba₂Ca₃Cu₄O₁₁となり、Tcの最高値118Kを示した。長時間かけて作製した単結晶試料には試料カプセルからのAuがドープされており、Tcは103 Kから70 Kまで低下した¹⁴⁾。

Cu-1234のキャリア供給層中にはCuとOの欠損が出来やすい。これには格子の不整合性とCuの高価数状態の不安定性が関係していると考えられる。そのため電荷供給層のCuサイトにはCやN, その他の元素置換が起きやすい。それらの少量の混入は合成を容易にするが、キャリア供給層の導電性を下げ異方性を上げる原因になり、超電導特性のためには望ましいものではない。Cu, O濃度を上げ、CやN, その他の元素の置換を抑えるには前駆体のBa₂Ca₃Cu₅O₁₀と酸化剤のAgOの純度を上げCO₃やNO₃イオンが結晶中に取り



Crystal Structure Model of High Temperature Superconductors

図1 CuBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4-y}系(n=1~5)の結晶構造。

込まれないようにすることが大切である。そのため前駆体Ba₂Ca₃Cu₅O₁₀を作製する場合は原料を純酸素中900~920 °Cで長時間焼成し脱炭酸, 脱硝酸することが必要である。

TIを反応促進と構造安定化に用いたCu_{1-x}Tl_xBa₂Ca₃Cu₄O_{12-y}(x=0.25~0.75)系では合成温度を約50 °C低くすることができる¹⁸⁾。この系ではTcが126Kまで上昇する。またCu_{1-x}Tl_xBa₂Ca₂Cu₃O_{10-y}(x=0.5)系では最近、TIの選択還元効果によりTcが132Kまで上昇することも見出されている²⁰⁾。

§ 4 Cu-1234の特性

CuBa₂Ca₃Cu₄O_{12-y}(Cu-1234)の超電導性の特徴はその組成と結晶構造の特異性からきている。組成の特徴は構成元素がCu, Ba, Ca, Oの無毒性で豊富で廉価な元素からなることにある。結晶構造の特徴は図1に示すように超電導層がCuO₂平面を4層含むCa₃Cu₄O₈から成り、電荷(キャリア)供給層がCuBa₂O_{4-y}から構成されていることにある¹³⁾。キャリア供給層CuBa₂O_{4-y}のCuO_nクラスターは八面体のCuO₆, ピラミッド型のCuO₅, 垂直平面型のCuO₄になり得るが、どの形をとるかは酸素濃度によって決まる。現在のところy~1であるため、Y-123と同様の垂直平面型のCuO₄構造が支配的であると予測される。しかし詳細は決定できていない。重要なことは超電導層がCuO₂4層構造からなり厚い(9.6Å)こと、単結晶のc軸方向の電気抵抗測定が示すように電荷供給層が金属的なこと、¹⁴⁾さらには電荷供給層自身がintrinsicな超電導層になりえる可能性のあることである。そのためc軸方向のコヒーレンス長(ξ_c)が10から14 Å程度まで長くなることが可能であり、同時にc軸方向の超電導結合が極めて強くなり、超電導異方性が1.6から1.4と小さくなることも可能である¹⁷⁾。

以上のことはコヒーレンス長ξが超電導電子のマクロな量子としての座標の不確定性(Δx)の大きさで決定される(ξ~Δx)上に、またフェルミ速度v_Fに比例することから予測されることである⁶⁾。即ち、ギャップエネルギーΔとv_Fから不確定性原理によりξ = $\frac{\hbar v_F}{\Delta}$, 仮にBCS理論が適用できるとすればξ = 2 $\frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$ となる。この結果はフェルミ液体を仮定して不確定性原理から導いた値と、BCS理論から導いた値とでは0.6の差があるだけで超電導機構によって大差はないことを示している。従って、c軸方向のコヒーレンス長を長くすることは、c軸方向の超電導層の厚さを厚くすること、v_Fを大きくするためにキャリア供給層に導電性のCuOを導入し金属的にすること、そしてさらにキャリア濃度を高めること、によって可能である²⁾。その結果として超電導異方性を小さくできる。この指導原理に従えば、超電導層の厚さtが超電導面間距離3.2Åの整数倍になる(t=3.2(n-1)Å)ことから、コヒーレンス長ξ_cは少なくともtまで広げることができ

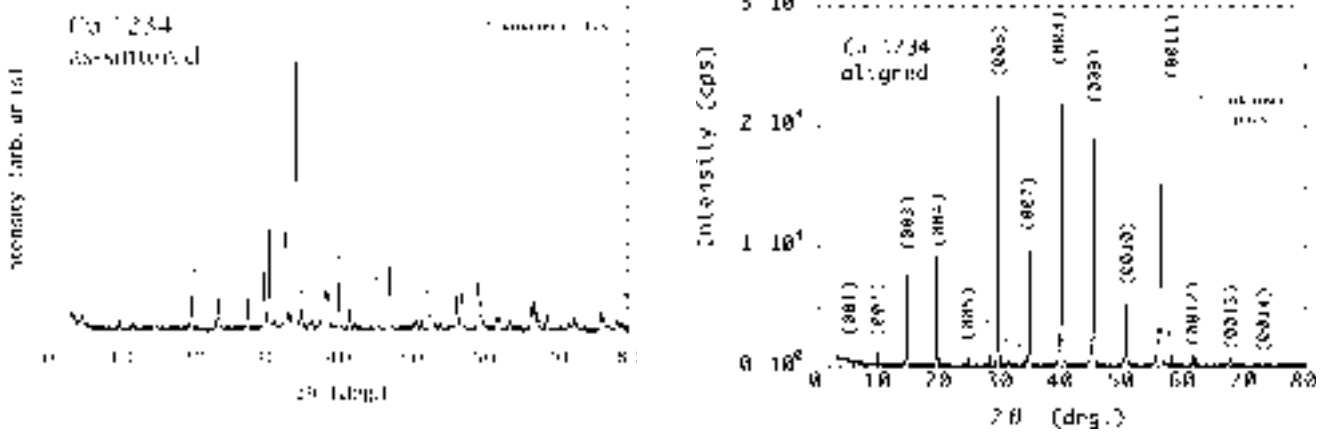


図2 (a): 無配向なCu-1234粉末試料のX線回折図 (b): c軸配向させたCu-1234試料のX線回折図 (配向度 = 99.5%)

る²⁾。

$$\xi_c = 3.2(n-1)\text{\AA} \quad (2)$$

またab面内のコヒーレンス長 ξ_{ab} はどの物質でもほぼ16Åであるから⁵⁾超電導異方性 γ に関する次の経験則を導くことができる²⁾。

$$\gamma = 5/(n-1) \quad (3)$$

これらの経験則を実証するとともに、経験則に従って新材料を開発することがこれからの重要な研究になる。

4.1 超電導異方性

H_{c2} と H_{c1} の測定による超電導異方性の評価にはc軸配向粉末試料を用いた¹⁾。配向試料はCu-1234の粉末をエポキシ樹

脂と1:5の体積分比で混ぜ、7 Tの磁場下で、常電導相での磁化の大きなc軸方向に配向させて作製した。試料のX線回折図を図2に示す。X線回折ピーク(006)と(105)の強度比から $p=1-\beta; \beta=(I_{105}/I_{006})_{aligned}/(I_{105}/I_{006})_{unaligned}$ で評価した試料のc軸方向への配向度($p=0.995$)は極めて良好である。不純物ピークもわずかに見られるが、超電導相ではないので超電導異方性の評価には影響ない。またMgドープCu-1234の試料を同様に作製し、配向度 $p=0.98$ を得た¹⁷⁾。

超電導異方性 γ は H_{c2} と H_{c1} を測定することにより(1)式に従って求めることができる。図3は各磁界での磁化の温度変化を示す¹⁾。ab面に平行な磁界に対する T_c (外挿直線の交点の温度)の変化と、c軸に平行な磁界に対する T_c の変化には

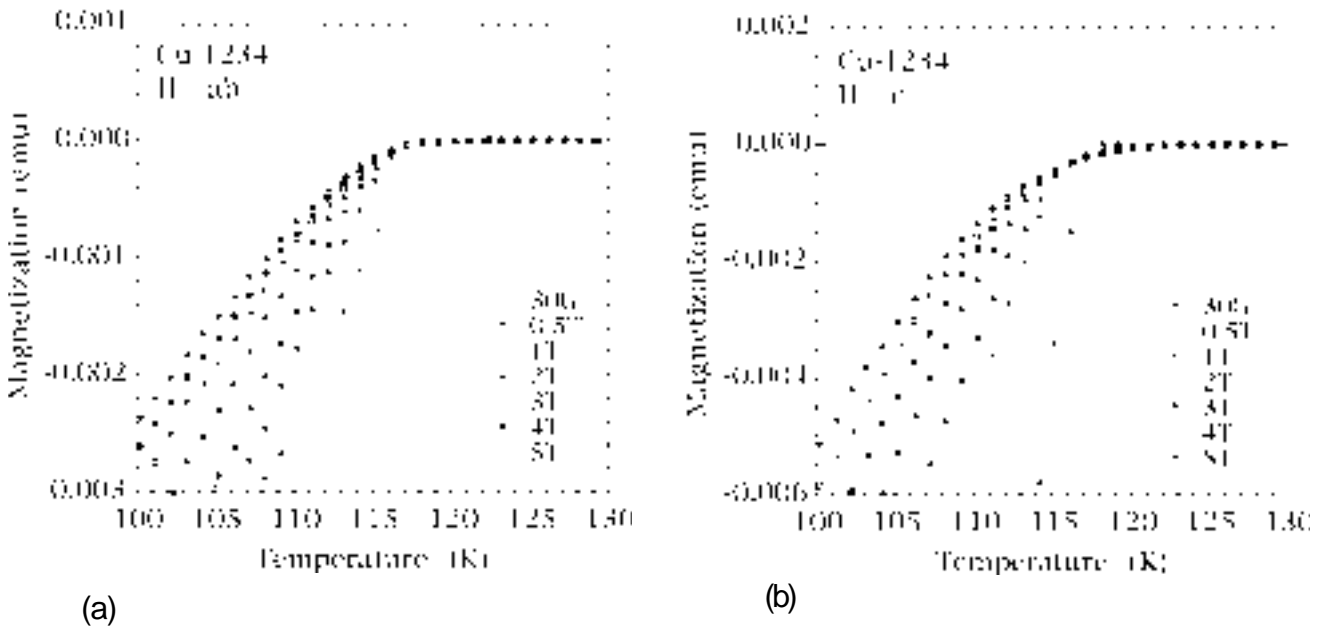


図3 Cu-1234配向試料の各磁界(H = 0.003~5 T)における磁化の温度変化。(a): 磁界がab面に平行な場合。(b): 磁界がc軸に平行な場合。

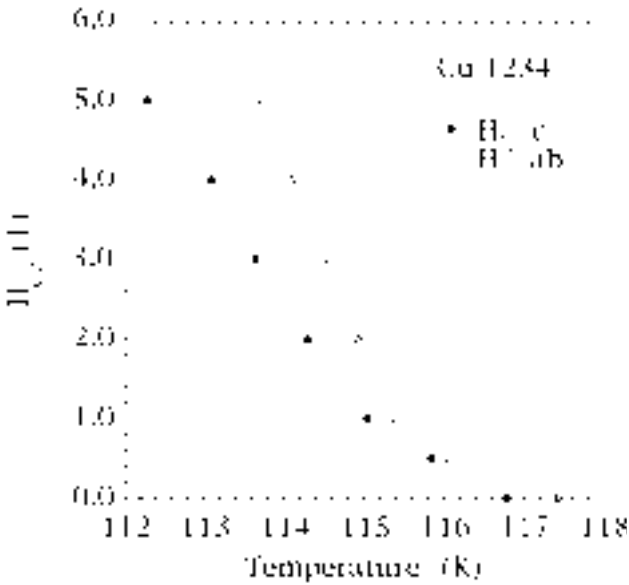


図4 Cu-1234 配向試料の ab 面と c 軸方向における Hc2の温度変化。

大きな差はなく、方位依存性が小さいことが、他の高温超電導体とは異なる特徴である。零磁界での Tc は 118K である。各磁界下の Tc を求めることにより、Hc2 の温度依存性を図 4 のように得ることができる。このグラフから WHH (Werthamer-Helfand-Hohenberg) の関係式 ($H_{c2} = 0.69(dH_{c2}/dT)T_c$) を用いて絶対温度 0 K に外挿した各結晶軸方向の上部臨界磁界がそれぞれ $H_{c2}^{ab}(0) = 195T$, $H_{c2}^c(0) = 121T$ として

得られる¹⁾。Hc2 と ξ の関係式 ($H_{c2}^c = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2}$, $H_{c2}^{ab} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c}$)

から各結晶軸方向のコヒーレンス長 $\xi_{ab} = 16\text{\AA}$, $\xi_c = 10\text{\AA}$ が得られる。従って超電導異方性 $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c = \xi_{ab}/\xi_c = 1.6$ が求

められる。この値はこれまでの高Tc超電導体の中では最小の超電導異方性である^{1, 2)}。また c 軸方向のコヒーレンス長 $\xi_c = 10\text{\AA}$ は Cu1234 の超電導層の厚さ 9.6= \AA にほぼ相当している。この値は YBCO 系 123, 及び 124 の超電導層の厚さ 3.2= \AA にほぼ相当している YBCO の $\xi_c = 3\text{\AA}$ の 3 倍となっている。²⁾

次に Hc2 による超電導異方性の測定の正当性を確認するため Hc1 からの評価も行った。Hc1(0) を求めるために各温度で測定した M-H 曲線を図 5 に示す。Hc1 は各温度での完全反磁性状態からずれる点で定義される。Hc1 は温度に対して低温側で飽和値に近づくので絶対温度 0 K に外挿して $H_{c1}^{ab}(0) = 200$ Oe , $H_{c1}^c(0) = 380$ Oe を得る。Hc1 までは磁界の侵入が無いので真の Hc1 を求めるには反磁界係数の補正が必要である。配向試料の粒子の平均形状を偏平楕円体で近似し反磁界係数を求めた。補正後 $H_{c1}^{ab}(0) = 280$ Oe , $H_{c1}^c(0) = 690$ Oe が得られる。さらに下部臨界磁界 Hc1 と磁界侵入深さ λ の関係式

$$\left(H_{c1}^c = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}^2} \ln k_{ab}, H_{c1}^{ab} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\lambda_c} \ln k_c; \text{ここで } \kappa \text{ は G-L パ} \right.$$

ラメータである。) から $\lambda_{ab} = 1140\text{\AA}$, $\lambda_c = 2220\text{\AA}$ が得られる。磁界侵入深さ λ から求めた異方性 $\gamma = \lambda_c/\lambda_{ab} = 1.9$ は Hc2 から求めた = 1.6 と (1) が示すようにほぼ一致するので Hc2 と Hc1 から求めた超電導異方性の妥当性が立証されたと言える。

Mg ドープ Cu1234 の超電導異方性は表 3 に示すように $\lambda = 1.4$ と現在のところ高温超電導体の中で最小値を与えている¹⁷⁾。また c 軸方向のコヒーレンス長 $\xi_c = 14\text{\AA}$ は 4 層の CuO2 の超電導層の厚さから予測される長さよりも長く、電荷供給層 CuBa2O4-y の CuO2-y 面も超電導層として寄与していることが考えられる。これらのことは Mg の Ca サイトへの置換により CuO2 層間の距離がわずかではあるが縮小し超電導層間の

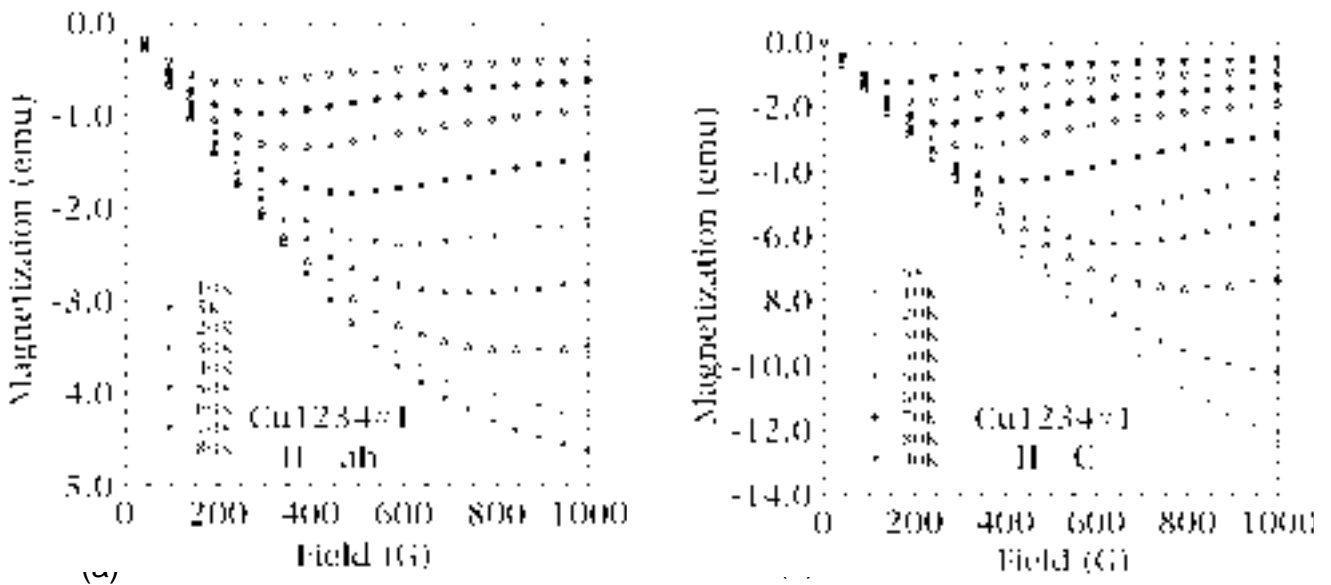


図5 Cu-1234 配向試料の各温度 (5~80K) における磁化の磁界依存性。(a) : 磁界が ab 面に平行な場合。(b) : 磁界が c 軸に平行な場合。

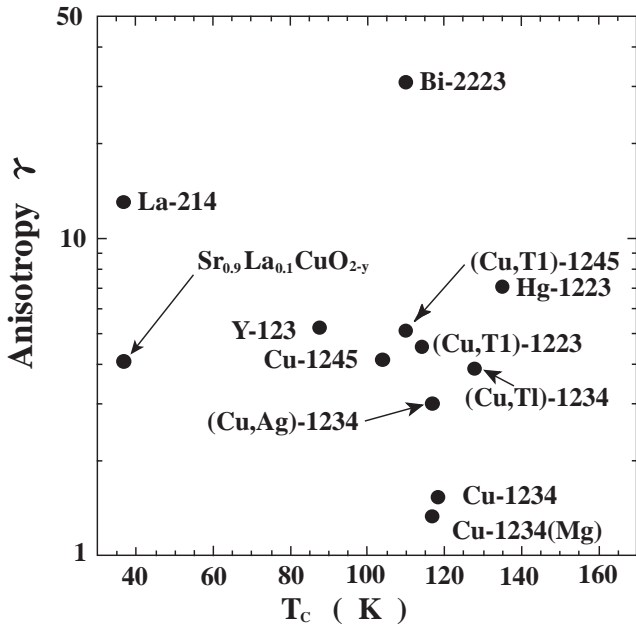
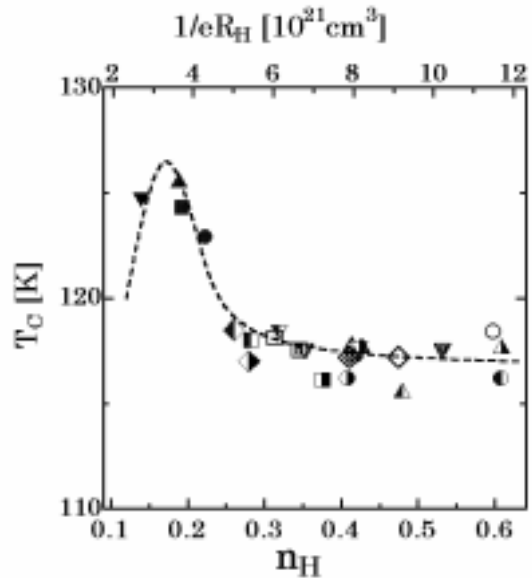


図 6 代表的な高温超電導材料の異方性 γ と T_c の関係。

超電導結合性が高まったためと電荷供給層の超電導オーダーパラメータの上昇によるものと考えられる。代表的な超電導材料の超電導異方性と T_c の関係を図 6 に示す。Cu-1234 系は現在最小の超電導異方性をもつ高温超電導材料である。また超電導材料の次元性 d を $d=2+1/\gamma$ と定義すると Cu1234 系は最も 3 次元性に近い物質であり, Bi 系は最も 2 次元性に近い物質である¹⁾。

4.2 選択オーバードーピング効果

表3からも明らかのように T_c とホール濃度との関係はオーバードーピング領域でも Cu-1234 系の T_c が 116K 以上に維持されることを示している。これまでに得られた Cu-1234 系の T_c とホール濃度との関係をまとめて図 7 に示すとオーバードーピング領域における T_c の維持は明瞭である²¹⁾。この現象に関しては最近, Cu-1234 系の MNR の測定²³⁾ とバンド計算²⁴⁾ からのホール濃度の分布から, 選択オーバードーピング効果としてその機構を説明できるようになってきた²⁵⁾。



- C10%(Cu14th)
- ◇ C10%(9506a)
- ▽ Tl60%
- △ C10%(Cu15th)
- C30%(9503a)
- ◊ Tl60%4h
- C10%(Cu15thAr)
- ▲ C20%(1903a)
- Mg5%
- ▽ C~0(703)
- △ Mg5%10h
- ◇ C10%(Cu35th)
- Tl50%
- Mg10%
- C10%(Cu36th)
- ▲ Tl50%10h
- ▽ Mg20%
- ▲ C10%(Cu39th)
- Tl50%15h
- ◇ Mg33%
- C10%(Cu50th)
- ▽ Tl50%5h
- ▽ C10%(Cu53rd)

図 7 選択オーバードーピング効果を表わす T_c とホール濃度との関係。

これらの特徴を活かしながら今後, 選択オーバードーピング効果を活用すれば超電導波動関数を node の無い $d+s$ 波に変換できる可能性もあるので, Cu-1234 系が高温超電導材料の生き残り競争で勝つための 3 つの基準; 高性能, 製造性(加工性), 低コストを満たすことは可能であると考えられる。

§ 5 おわりに

以上のように Cu-1234 系は, T_c が 77K 以上の銅酸化物超電導材料の中では, 最も異方性が小さく ($\gamma=1.4\sim 1.6$), 最長の c 軸方向のコヒーレンス長 ($\xi_c=10\sim 14\text{\AA}$) をもつ超電導材料であ

表 3 Cu-1234 と Mg ドープ Cu-1234 系の超電導特性の比較

試料	T_c (k)	a ()	c ()	$1/eR_H$ ($10^{21}/\text{cm}^3$)	n_H (/CuO ₂)	$H_{c2}^{ab}(0)$ (T)	$H_{c2}^c(0)$ (T)	ξ_{ab} ()	ξ_c ()	ξ_{ab}/ξ_c
Cu-1234	117.5	3.856	17.993	5.4	0.36	195	121	16	10	1.6
5%Mg	116.6	3.855	17.954	7.61	0.5	127	86	19	13	1.5
10%Mg	116.4	3.848	17.907	7.05	0.47	103	74	21	15	1.4
20%Mg	116.8	3.848	17.907	7.86	0.53	115	80	20	14	1.4
33%Mg	116.6	3.847	17.917	5.19	0.34	110	79	20	14	1.4

る。しかも T_c が高く (116K 以上), 液体窒素温度に対して 1.5 倍の温度的余裕を持っている。異方性が小さく, c 軸方向のコヒーレンス長が長いと言うことは, 高磁界下で高い J_c が得られる可能性があり, また c 軸方向に積層接合するジョセフソン素子の作製も容易で IcR_n 積も大きくなることを意味している。最近見い出された選択オーバードーピング効果を活用し今後, 大量合成が可能な低圧合成法, および 2 軸配向薄膜作製法を開発すれば, Cu-1234 系高温超電導材料は液体窒素温度で大規模に使える線材, 超電導デバイス材, パルク材になると期待される。

Cu-1234 系材料の作製が困難であるということは必ずしも弱点ばかりとは言えない。攻めるに難で守るに易い天然の城壁に例えられる。これは国外で容易に追随, 模倣され, 特許の取得まで侵害されている Bi 系の例と対照的である。また難攻不落であればあるほど知的財産の山を築ける機会が多くなると言うこともできる。

参 考 文 献

- 1) H. Ihara : *Advances in Superconductivity*, VII (1995)255.
- 2) H. Ihara, A. Iyo, K. Tanaka, K. Tokiwa, K. Ishida, N. Terada, M. Tokumoto, Y. Sekita, T. Tsukamoto, T. Watanabe and M. Umeda : *Physica C* 282-287 (1997)1973.
- 3) H. Ihara, Y. Sekita, H. Tateai, N. A. Khan, K. Ishida, E. Harashima, T. Kojima, H. Yamamoto, K. Tanaka, Y. Tanaka, N. Terada and H. Obara : *IEEE Tras. Appl. Superconductivity* (1999) in press.
- 4) N. A. Khan, Y. Sekita, F. Tateai, T. Kojima, K. Ishida, N. Terada and H. Ihara : *Physica C* (1999) in press., *Proceed. MRS Meeting (San Fransisco, 1999)*
- 5) S. L. Cooper and K. E. Gray, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV* ed. D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1994) 61.
- 6) M. Tinkham: *Introduction to Superconductivity*, 2nd ed., p. 320 (McGraw-Hill Inc. 1996).
- 7) H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura : *Nature*, 334 (1988) 510. H. Ihara, R. Sugise, K. Hayashi, N. Terada, M. Jo, M. Hirabayashi, A. Negishi, N. Atoda, H. Oyanagi, T. Shimomura and S. Ohashi : *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 11952.
- 8) H. Ihara, M. Hirabayashi, H. Tanino, K. Tokiwa, H. Ozawa, Y. Akahama and H. Kawamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L1732., M. Hirabayashi, K. Tokiwa, H. Ozawa, Y. Noguchi, M. Tokumoto and H. Ihara : *Physica C*, 219 (1994) 6., and unpublished work.
- 9) Y. S. Song, M. Hirabayashi, H. Ihara and M. Tokumoto : *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 517., *ibid*, 50 (1994) 16644.
- 10) H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, H. Matuhata, A. Negishi and Y.S. Song : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1993) L300.
- 11) H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, A. Negishi, H. Matuhata and Y.S. Song : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1993) L503.
- 12) H. Ihara, K. Tokiwa, A. Iyo, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Tokumoto and Y. S. Song : *Physica C*, 235-240 (1994) 981.
- 13) J. Akimoto, Y. Oosawa, K. Tokiwa, M. Hirabayashi and H. Ihara : *Physica C*, 242 (1995) 360., *ibid* :279 (1997) 181. : *Advances in Superconductivity*, VII (1995) 325.
- 14) K. Tokiwa, Y. Tanaka, A. Iyo, Y. Tsubaki, K. Tanaka, J. Akimoto, Y. Oosawa, N. Terada, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, S. K. Agarwal, T. Tsukamoto and H. Ihara : *Physica C* 298 (1998)209; Tokiwa, A. Iyo, T. Tsukamoto, J. Akimoto, Y. Oosawa, H. Ihara : *Advances in Superconductivity VIII* (1996)297.
- 15) K. Tokiwa, T. Kanehira, K. shiroki, H. Ozawa, Y. S. Song, A. Iyo, N. Terada, M. Tokumoto, M. Hirabayashi, T. Tsukamoto and H. Ihara : *Advances in Superconductivity*, VII (1995) 261.
- 16) A. Iyo, K. Tokiwa, T. Kanehira, H. Ozawa, N. Kobayashi, N. Terada, M. Tokumoto, M. Hirabayashi and H. Ihara : *VII* (1995) 825.
- 17) S. K. Agarwal, A. Iyo, K. Tokiwa, Y. Tanaka, K. Tanaka, M. Tokumoto, N. Terada, T. Saya, M. Umeda and H. Ihara : *Physical Rev. B* 58(1998) 9504.
- 18) H. Ihara K. Tokiwa, K. Tanaka, T. Tsukamoto, T. Watanabe, H. Yamamoto, A. Iyo, M. Tokumoto and M. Umeda : *Physica C* 282-287 (1997) 957.
- 19) G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A. Paoletti and G. Petrocelli, *Physica C* 302 (1997) 78., *Phys. Rev. B* 58 (1998) R8925.
- 20) K. Tanaka, Y. Tanaka, T. Tsukamoto, T. Watanabe, H. Yamamoto, A. Iyo, M. Tokumoto and H. Ihara, to be published.
- 21) H. Ihara, A. Iyo, K. Tokiwa, T. Tukamoto, N. Terada, M. Tokumoto and M. Umeda : *Czechoslovak J. Physics* 46, Suppl S6(1996) 3185.
- 22) T. Watanabe, M. Ogino, K. Tokiwa, Iyo, H. Ihara, *Superlattice and Microstructures* 21 Suppl. A (1997) 15., M. Ogino, T. Watanabe, K. Tokiwa, Iyo, H. Ihara :

Physica C258 (1996)384 .

- 23) Y. Tokunaga, K. Ishida, Y. Kitaoka, Asayama, A. Iyo, K. Tokiwa and H. Ihara, submitted to PRL. (1999).
- 24) N. Hamada and H. Ihara, to be published.
- 25) H. Ihara, et al. to be published.