石英管封入法による高温超伝導体 $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Sn}, \text{W}, \text{Re}, \text{Pb}, \text{Hf}, \text{Ta}$) の合成

安達成司・菅野 剛・森脇義幸[†]・田辺圭一

(財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所, 135-0062 東京都江東区東雲 1-10-13

Synthesis of High- T_c Superconductor $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Sn}, \text{W}, \text{Re}, \text{Pb}, \text{Hf}, \text{Ta}$) by Quartz-Tube Encapsulation Technique

Seiji ADACHI, Tsuyoshi SUGANO, Yoshiyuki MORIWAKI[†] and Keichi TANABE

Superconductivity Research Laboratory, ISTEC, 1-10-13, Shinonome, Koto-ku, Tokyo 135-0062

Samples with nominal compositions of $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Sn}, \text{W}, \text{Re}, \text{Pb}, \text{Hf}, \text{Ta}$) were prepared by a conventional quartz-tube encapsulation method at ambient pressure. The 1223 phase formed in the samples with dopants except In and W. Ag, Re and Pb-doping effectively expanded the temperature range for formation reaction of the 1223 phase. For samples with V, Cr, Mn, Mo and Re, appreciable shortening in the lattice parameter c was observed. It suggested incorporation of the dopants into the 1223 phase. Magnetization measurements at 77 K revealed that an enhancement in the critical current density was achieved in the samples with Re and Mo.

[Received July 8, 2005; Accepted August 19, 2005]

Key-words: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, Hg-1223, Doping, Substitution, Critical current density

1. 緒 言

$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg-1223) 超伝導体はこれまで発見されている超伝導体中で最も高い臨界温度 ($T_c=135\text{ K}$) を有し¹⁾, 物理の立場だけでなく応用の観点からも非常に魅力的な物質である。更なる特性向上を目指した物質開発に関しては多くの報告がなされている。Hg の部分元素置換については Pb^{2)~9)}, Bi^{10)~12)}, Tl¹³⁾, Re^{14)~24)}, V²⁵⁾, Ti²⁵⁾, Mo^{25),26)}, Cr^{25),26)}, W²⁶⁾, In²⁶⁾, Ru²⁶⁾, Sn^{26)~28)}, Sb²⁹⁾, Au³⁰⁾, Na³¹⁾, Li³¹⁾ が試されている。他に酸素のハロゲン置換^{14),32)~34)} や過剰酸素の導入^{35)~37)} についても報告されている。Sun ら¹³⁾, Lokshin ら³⁴⁾ はそれぞれ Tl, F ドーピングによって T_c が 138 K まで上昇したと報告している。また, Wu ら⁷⁾ は Pb をドーブした試料の磁化率を測定し, 143 K 以下で反磁性信号を観測している。これら Hg-1223 の T_c 上昇については独立の研究機関による追試成功の報告がなく, 現在のところ広く認められるには至っていない。しかし Hg-1223 の更なる T_c 上昇の可能性を示唆しており, 非常に興味深い報告である。不可逆磁界 B_{irr} に関しては Hg を一部 Pb⁵⁾, Bi¹¹⁾, Re¹⁵⁾ で置換した試料で改善したという報告がある。また, Pb と Re には 1223 相を安定化する効果もあるという。これまでの Hg-1223 の元素置換に関する研究は比較的合成しやすい Pb と Re に関するものが多かった。種々の元素に対しても部分置換の効果を詳細かつ網羅的に調査した報告はこれまでなかった。そこで本研究では Re, Pb に加えて V, Cr, Mn, Mo, Ag, In, Sn, W, Hf, Ta について Hg サイトへ部分置換した試料の合成を試み, 固溶の有無, 結晶構造や超伝導特性への影響を調べた。

Hg 系高温超伝導体の合成法としては, 揮発性の高い Hg の蒸発を抑えるために, 原料を石英管に封じて熱処理する方法が一般的にとられている^{38),39)}。高品質な試料を合成するためには原料の秤量・混合・成形等の取扱いを水分や炭酸ガスをできる

だけ排除した環境下で行わなければならない。多くの場合, 雰囲気管理・制御したグローブボックスが用いられる。原料には高純度な HgO, BaO, CaO, CuO が用いられる。特にアルカリ土類の酸化物は水分や炭酸ガスと反応しやすいので使用直前に精製するのが望ましい。もう一つ広く行われている合成法として超高压合成法がある^{40)~42)}。2~6 GPa 程度の超高压下で原料を加熱処理して合成する。密閉された試料容器の空間から Hg が系外に散逸することがほとんどない。また原料同士の緻密な接触は固体拡散反応を促進する。高純度の原料を用いなくとも単相に近い試料が比較的容易に合成できるといったメリットがある。この合成法によって Hg-1223 の置換効果が調べられている^{26),30)}。ただし超高压合成法には装置が高価であることや大きな試料が作れないといった欠点がある。実用材料としてのポテンシャルを調べることを考えたならば適切な合成法とは言い難い。本研究では前者の石英管封入法を用いて試料合成を行った。

2. 実験方法

原料には HgO, BaO, CaO, CuO と各種元素 M の酸化物 V_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , Ag_2O , In_2O_3 , SnO , WO_3 , Re_2O_7 , PbO , HfO_2 , Ta_2O_5 を用い, 仕込み組成が $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ になるようにグローブボックスで混合・成形した。水分や炭酸ガスと特に反応しやすい BaO に関しては, 高純度 (99.997%) の BaCO_3 を真空中 900~1000°C で加熱することで高純度の BaO を精製し, 外気にさらすことなくグローブボックス内に入れ, 他の原料と混合した。石英管に真空封入し, 675, 700, 725, 750°C の各温度で 96 h 焼成した。500°C 付近で起こる HgCaO_2 不純物の生成反応を避けるため, 原料混合粉の成形体を封入した石英管はあらかじめ設定温度に加熱した箱型電気炉に素早く入れ, 焼成終了時には石英管を素早く取り出して水の中に投下するといった急速加熱及び急冷操作を行った。

得られた試料中の生成相を粉末 X 線回折 (XRD) の θ - 2θ スキャンによって調べた。1223 相の格子定数は 006 及び 200 反射のピーク位置より算出した。試料破断面の組織を走査型電子顕

[†] Current address: Chugoku Electric Power Co., Inc., 4-33, Komachi, Naka-ku, Hiroshima-shi 730-8701
現在: (株)中国電力, 730-8701 広島市中区小町 4-33

Fig. 1. XRD patterns for $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Hg}$) samples prepared at 675–750°C. Solid circles and pluses indicate peaks for 1223 and 1212 phases, respectively.

微鏡 (SEM) を用いて観察した。超伝導特性の評価としては SQUID を用いて直流磁化率の温度依存性を調べた。はじめ 10 Oe の磁場を印加した後に、徐々に試料を冷却しながら測定を行った。各元素 M において XRD に見られる 1223 相の割合が多く、かつピーク強度が強い試料については、酸素気流中で 300°C、6 h のアニールを行い、 T_c の変化を調べた。アニールの前後で T_c が高い方の試料については、振動試料型磁束計 (VSM) を用いて外部磁場 14 T までの磁化ヒステリシスを測定した。磁場掃引速度は 0.7 T/min とした。

3. 結果及び考察

3.1 Hg-1223 相の生成

図 1 に $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Hg}$) について各焼成温度で得られた試料の XRD パターンを示す。725°C で焼成した試料は若干の 1212 相の混入は認められるが、ほぼ 1223 相の単相であった。格子定数は $a=0.385$ nm, $c=1.584$ nm であった。より低い温度で焼成した試料には 1212 相のピークが見られた。Hg-1223 相は Hg-1212 と Ca-Cu-O との反応から生成することが調べられている³⁹⁾。675 及び 700°C で合成された試料ではこの反応が十分進行していなかったと考えられる。750°C の試料の XRD パターンは 1223 相のほぼ単相ではあるが、725°C の試料の XRD と比べてピーク強度が低くなっている。これは Hg-1223 の分解が始まっていることを示唆している。

図 2 は $M=\text{Mn}$ の場合の XRD パターンである。1223 単相が得られたのは焼成温度が 675°C のときであった。Mn をドーピングしない場合と比べて 50°C も低い温度で 1223 単相試料が得られた。格子定数は $a=0.386$ nm, $c=1.566$ nm であった。これまでの $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Hg}$) 合成に関する報告において、多くの場合 c 軸長の値は 1.583 nm 程度であり、文献によってばらついてはいるものの 1.577–1.589 nm の範囲内にある^{25), 38)–49)}。今回 Mn をドーピングした試料で得られた $c=1.566$ nm はドーピングしない場合に比べて有為に短くなっている。このことは Mn が Hg サイトに部分置換した (Hg,Mn) $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ が得られていることを強く示唆している。700°C 以上の焼成温度では 1223 相は分解し、725°C 以上で焼成した試料の XRD パターンには BaCuO_2 のピークが強く現れた。図 3 は $M=\text{Mo}$ の場合の XRD パターンである。1223 単相が得られたのは焼成温度が 750°C のときであった。Mn の場合とは逆にドーピングしない場合と比べて

Fig. 2. XRD patterns for $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Mn}$) samples prepared at 675–750°C. Solid circles and asterisks indicate peaks for 1223 phase and BaCuO_2 , respectively.

Fig. 3. XRD patterns for $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Mo}$) samples prepared at 675–750°C. Solid circles and pluses indicate peaks for 1223 and 1212 phases, respectively.

より高い温度で 1223 単相試料が得られた。格子定数は $a=0.385$ nm, $c=1.574$ nm であった。ここでもドーピングしない場合に比べて c 軸長が有為に短くなっており、Mo が Hg サイトに部分置換したことを示唆している。Mo ドーピングによる同様の c 軸長の減少は Maignan ら²⁵⁾、Yoshida ら²⁶⁾ によっても報告されている。図 4 に $M=\text{Re}$ の場合の XRD パターンを示す。675–750°C の焼成温度で作製した試料はいずれもほぼ 1223 相の単相であった。すでに報告があるように Re で Hg サイトを一部置換することで 1223 相が安定化されることが確認された^{14)–24)}。 c 軸長は 1.566–1.569 nm であり、ドーピングしない場合に比べて短い値であった。

表 1 に各種 M について得られた結果をまとめる。各温度で焼成した試料中に生成している超伝導相 (1223 あるいは 1212 相) を記入した。1223 相が生成している場合はその格子定数を記載している。 M が W の場合 Ba_2CaWO_6 が生成し、超伝導相は生成しなかった。In の場合、1223 相は生成せず、存在する超伝導相は 1212 相であった。他の M に関しては 1223 相の存在が確認された。 c 軸の長さに注目すると M が V, Cr, Mn, Mo, Re の場合にドーピングしない場合 ($M=\text{Hg}$) に比べて有為に短くなってお

Fig. 4. XRD patterns for $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Re}$) samples prepared at 675–750°C. Solid circles indicate peaks for 1223 phase.

り、Hg サイトを部分置換していることを示唆された。V, Cr, Mo, Re の Hg 部分置換に関してはすでに報告例があるが²⁵⁾、Mn については本研究が初めてである。M が Cr の場合に a 軸長の増加が見られるが、これはサイズの大きな CrO_4 四面体クラスターが Hg-O_δ 層に入り、横方向 (a 軸方向) に結晶を押し広げたためと考えられる⁵⁰⁾。Re の場合にも ReO_6 八面体クラスターが Hg-O_δ 層に入るが、Re が酸素を強く引き付けクラスターのサイズを小さくしていることや Hg-O_δ 層内で適当なオーダーリングが起こり、顕著な a 軸長増加を生じさせてはいないと考えられる⁵¹⁾。1223 相が生成する焼成温度に関しては、Cr は高温側へ、Mn は低温側へシフトさせる働きがあり、Re は生成する温度領域を両側へ広げている。一方、M が Ag, Sn, Pb, Hf, Ta の場合には 1223 相が生成しているが c 軸の長さはドープしない場合 ($M=\text{Hg}$) とほぼ同等の値であり、1223 相への固溶に関しては不明である。Pb に関しては X 線マイクロアナライザーによる組成分析により Pb が Hg-1223 結晶粒内に存在することが報告されている^{3), 4), 8)}。Sn に関して Li ら²⁷⁾ は 1223 相の生成を促進する効果があると報告しているが、著者らの実験ではそのような効果は見られなかった。しかし Ag, Pb, Hf, Ta の場合、焼成温度 675°C で作製した試料中に 1223 相の生成が認められ、1223 相の生成促進効果を示唆する結果を得た。

3.2 組織観察

図 5 に 725°C で焼成して得られた $M=\text{Hg}, \text{Re}, \text{Ag}$ の試料について破断面の SEM 写真を示す。M = Hg の場合、扁平な Hg-1223 粒子と未反応物と思われる細かな白い粒が見られる。Re や Ag をドープした試料では細かな白い粒が少なくなっており、1223 相の生成反応が促進されたと考えられる。同様な効果は Cr, Mo, Pb の場合にも見られた。M = Re の結晶粒子にはファセットを示す角張った側面が見られることから結晶性が向上しているように思われる。同様な結晶粒子形状は V, Cr, Mo の場合にも見られた。M = Ag, Hf, Ta の場合には結晶粒の粗大化が見られた。特に Ag の場合には著しい粒成長が見られた。結晶粒子表面には液相の関与を示す曲線状のステップが見られた。液相の介在が物質移動を容易にし、1223 相の生成反応を促進したのと考えられる。

3.3 超伝導特性

各元素 M において XRD に見られる 1223 相の割合が多く、かつピーク強度がもっとも強い試料 (表 1 において '1223' の右肩に * 印のある試料) について磁化率の温度依存性を測定し、

Table 1. XRD Results for Samples with Nominal Compositions of $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Prepared at 687–750°C. Lattice Parameters, a and c , of the 1223 Phase are Given in nm Unit. T_c and B_{irr} for the 1223 Samples are also Listed. Magnetic Susceptibilities for Samples which Showed Intense Peaks Due to the 1223 Phase in the XRD Patterns were Measured before and after Annealing Treatment. For the Samples Showing Higher T_c Value, Magnetic Hysteresis Loops were Drawn Using VSM. B_{irr} were Tentatively Defined as the Field Makes ML Lower than 0.03 emu/cc in the Table

M	Temperature / °C				T_c / K	
	675	700	725	750	as → annealed	B_{irr} / T (@ 77 K) ($\Delta M \geq 0.03$ emu/cc)
Hg	1212	1223+1212	1223*	1223+imp	131 → 135*	5.0
	-	$a=0.386$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	-	$c=1.585$	$c=1.584$	$c=1.583$		
V	1223+1212	1223+1212	1223*	1223+imp	125 → 133*	4.6
	$a=0.386$	$a=0.386$	$a=0.386$	$a=0.386$		
	$c=1.570$	$c=1.570$	$c=1.570$	$c=1.568$		
Cr	1212	1212	1223+1212	1223+imp	105 → 124*	1.9
	-	-	$a=0.387$	$a=0.387$		
	-	-	$c=1.569$	$c=1.569$		
Mn	1223*	1223+imp	imp	imp	121 → 132*	4.5
	$a=0.386$	$a=0.386$	-	-		
	$c=1.566$	$c=1.567$	-	-		
Mo	1212	1223+1212	1223	1223*	134 → 134*	6.0
	-	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	-	$c=1.574$	$c=1.574$	$c=1.574$		
Ag	1223	1223*	1223	1223+1212	127 → 135*	5.6
	$a=0.386$	$a=0.385$	$a=0.386$	$a=0.386$		
	$c=1.587$	$c=1.584$	$c=1.586$	$c=1.585$		
In	1212	1212	1212	1212	-	-
	-	-	-	-		
	-	-	-	-		
Sn	1212	1223+1212	1223+imp	1223+imp	123 → 134*	3.5
	-	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	-	$c=1.584$	$c=1.583$	$c=1.583$		
W	imp	imp	imp	imp	-	-
	-	-	-	-		
	-	-	-	-		
Re	1223	1223*	1223	1223	134* → 128	6.0
	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	$c=1.568$	$c=1.568$	$c=1.569$	$c=1.566$		
Pb	1223	1223	1223*	1223+imp	134* → 125	4.0
	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	$c=1.583$	$c=1.584$	$c=1.583$	$c=1.583$		
Hf	1223+imp	1223+imp	1223+imp	1223+imp	128 → 135*	5.6
	$a=0.384$	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	$c=1.581$	$c=1.581$	$c=1.581$	$c=1.581$		
Ta	1223	1223	1223*	1223+imp	124 → 135*	5.3
	$a=0.386$	$a=0.385$	$a=0.385$	$a=0.385$		
	$c=1.583$	$c=1.583$	$c=1.583$	$c=1.583$		

imp: Impurity phase

*: T_c values were examined by susceptibility measurements.

#: Magnetic hysteresis loops were taken using VSM.

T_c を調べた。あわせて酸素気流中 300°C 6 h のアニール処理後の T_c も記載した。M = Hg の場合、アニール前後で T_c は 131, 135 K であった。合成直後に酸素がやや不足状態にあった 1223 相に、アニールによって酸素が最適にまで供給されたと考えられる。

M が Ag, Sn, Hf, Ta の場合、XRD の結果では c 軸長がドープしない場合 (M = Hg) とほぼ同等であり、1223 相への固溶に関しては不明であった。アニール前後の T_c を調べると 123 ~

Fig. 5. SEM photos for fractured surfaces of $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Hg}, \text{Re}, \text{Ag}$) samples.

128 K から134~135 K 上昇するといった $M=\text{Hg}$ の場合と同様の变化が得られた。c 軸長にも T_c にも顕著な影響を与えない Ag, Sn, Hf, Ta を含む試料ではそれぞれのドーブ元素が1223相に固溶していない可能性が高い。Pb と Re では、アニール前後で T_c が134 K から125~128 K に低下した。Pb と Re が過剰の酸素を引き付けながら Hg を部分置換し1223相に取り込まれたために、アニール前後の酸素量が最適から過剰へと変化したと考えられる。

XRD の結果から1223相への固溶が示唆されている $M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$ の試料（アニール前）について測定した磁化率-温度依存性を図6に示す。いずれの試料においてもシャープな超伝導転移が確認できた。Mo 以外では T_c の顕著な低下が見られる。Cr ドープ試料はアニール後も T_c は124 K までしか上がらなかった。Mo ドープ試料はアニール前後で T_c は変わらず安定して134 K であった。

アニール処理の前後で T_c が高かった方の試料について77 K における磁化ヒステリシス曲線を測定した。いずれの試料においても印加磁場が高いほどヒステリシスループの幅は狭くなった。図7にドーブしない場合 ($M=\text{Hg}$) 及び $M=\text{Mn}, \text{Mo}, \text{Re}$ の場合についての磁化ヒステリシス曲線におけるループ幅 $\Delta M (=M^+ - M^-)$ -印加磁場依存性を示す。試料中の結晶粒径 d が同じと仮定して、臨界電流密度 J_c が $J_c = 20 \cdot \Delta M / d$ で与えられる Bean モデル⁵²⁾が適用できるとすると ΔM が大きい方が高 J_c であることを意味する。Mn の場合は印加磁場 4 T までドーブ

Fig. 6. Temperature dependence of magnetic susceptibility for $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$) samples.

Fig. 7. Magnetic field dependence of magnetization hysteresis, $\Delta M (=M^+ - M^-)$, for $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Hg}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Re}$) samples.

しない試料と同等の ΔM を示した。低い温度で合成した試料でありながら、低磁場側で同等の J_c をもつことが分かった。Re, Mo の場合、ドーブしない試料よりも大きな ΔM を示した。ドーブによって結晶粒の粗大化は起こっていないので、大きな ΔM は J_c の向上と考えることができる。表1中には ΔM が 0.03 emu/cc にまで低下する印加磁場の測定値を便宜的な B_{irr} として記載した。ドーブしない試料 ($M=\text{Hg}$) の 5 T を上回る B_{irr} は $M=\text{Mo}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Hf}, \text{Ta}$ のときに得られた。ただし Ag, Hf, Ta の場合は SEM 観察より結晶粒の粗大化が認められているので、大きな ΔM が直接 J_c の向上であるとは結論できない。一方、Mo, Re の場合は結晶粒の粗大化は認められず、 J_c が向上したと考えられる。両者とも Hg の部分置換によって結晶構造における (Hg, M)-O_δ 層の厚みが薄くなり、その結果、超伝導を担う CuO₂ 面相互の間隔が近くなったことが J_c 向上の一因としてあげることができる。またドーパントが過剰の酸素を抱えたクラスターとして Hg を置換するため、1223相のキャリア量を増やして、系をより「金属化」した可能性もある。

4. ま と め

石英管封入法によって高温超伝導体 $\text{Hg}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($M=\text{Hg}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Sn}, \text{W}, \text{Re}, \text{Pb}, \text{Hf}, \text{Ta}$) の合成を試みた。得られた結果をもとに、1223相の生成及び1223相の c 軸長変化に注目して、下記のように分類してまとめる。

- (1) In, W の場合は1223相が生成が見られなかった。
- (2) $\text{Ag}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Hf}, \text{Ta}$ の場合には1223相が生成しているが c 軸長が $M=\text{Hg}$ の場合とほぼ同等の値であり、1223相への固溶に関して不明であった。 Pb に関しては1223結晶粒内に存在することが報告されているが^{3), 4), 8)}、 $\text{Ag}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Ta}$ ではアニール前後で T_c が $M=\text{Hg}$ の場合と比較して顕著な差が認められなかったので1223相に固溶していない可能性が高い。
- (3) $\text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Re}$ の場合 $M=\text{Hg}$ に比べて1223相の c 軸長が有為に短くなっており、 Hg サイトを部分置換していることを示唆された。従来の報告例があるように、 Re 置換による1223相安定性の向上及び J_c 向上が確認された^{14)~24)}。また本研究では次の2点を新たな知見として得ることができた。

- Mn は Hg サイトを部分置換し、1223相が得られる合成温度を低温側にシフトさせる。
- Mo は Hg サイトを部分置換し、 Re 置換と同様に J_c を向上させる。

Mo 置換試料の T_c は134 K と高く、アニール処理の前後で変化せずに安定していた。これまで Mo は Hg -1223超伝導体のドーパントとして注目されることはなかったが、有望なドーパントの一つであることが分かった。

謝 辞 本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託により実施したものである。

References

- 1) Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J. D. and Ott, H. R., *Nature*, Vol. 363, pp. 56-58 (1993).
- 2) Iqbal Z., Datta, T., Kirven, D., Lungu, A., Barry, J. C., Owens, F. J., Rinzler, A. G., Yang, D. and Reidinger, F., *Phys. Rev. B*, Vol. 49, pp. 12322-12325 (1993).
- 3) Xue, Y. Y., Huang, Z. J., Qiu, X. D., Beauvais, L., Zhang, X. N., Sun, Y. Y., Meng, R. and Chu, C. W., *Mod. Phys. Lett. B*, Vol. 7, pp. 1833-1842 (1993).
- 4) Isawa, K., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Adachi, S. and Yamauchi, H., *Physica C*, Vol. 217, pp. 11-15 (1993).
- 5) Isawa, K., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Adachi, S. and Yamauchi, H., *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 65, pp. 2105-2107 (1994).
- 6) Shao, H. M., Lam, C. C., Fung, P. C. W., Wu, X. S., Du, J. H., Shen, G. J., Chow, J. C. L., Ho, S. L., Hung, K. C. and Yao, X. X., *Physica C*, Vol. 246, pp. 207-215 (1995).
- 7) Wu, X. S., Shao, H. M., Yao, X. X., Jiang, S. S., Gou, C. and Chen, D. F., *Solid State Commun.*, Vol. 98, pp. 605-609 (1996).
- 8) Chow, J. C. L., Fung, P. C. W., Shao, H. M. and Lam, C. C., *J. Mater. Res.*, Vol. 11, pp. 1367-1372 (1996).
- 9) Sastry, P. V. P. S. S., Amm, K. M., Knoll, D. C., Peterson, S. C. and Schwartz, J., *Physica C*, Vol. 297, pp. 223-231 (1998).
- 10) Michel, C., Hervieu, M., Maignan, A., Pelloquin, D., Badri, V. and Raveau, B., *Physica C*, Vol. 241, pp. 1-9 (1994).
- 11) Usami, R., Itoh, M., Fukuoka, A., Puzniak, R. and Yamauchi, H., "Advances in Superconductivity VII," Ed. by Yamafuji, K. and Morishita, T., (Proc. ISS'94, Nov. 8-11, 1994, Kitakyushu) pp. 303-306 (Springer-Verlag Tokyo 1995).
- 12) Sastry, P. V. P. S. S., Amm, K. M., Knoll, D. C., Peterson, S. C. and Schwartz, J., *Physica C*, Vol. 300, pp. 125-140 (1998).
- 13) Sun, G. F., Wong, K. W., Xu, B. R., Xin, Y. and Lu, D. F., *Phys. Lett. A*, Vol. 192, pp. 122-124 (1994).
- 14) Meng, R. L., Hickey, B. R., Sun, Y. Y., Cao, Y., Kinalidis, C., Meen, J., Xue, Y. Y. and Chu, C. W., *Physica C*, Vol. 260, pp. 1-7 (1996).
- 15) Shimoyama, J., Kishio, K., Hahakura, S., Kitazawa, K., Yamaura, K., Hiroi, Z. and Takano, M., "Advances in Superconductivity VII," Ed. by Yamafuji, K. and Morishita, T., (Proc. ISS'94, Nov. 8-11, 1994, Kitakyushu) pp. 285-290 (Springer-Verlag Tokyo 1995).
- 16) Wolters, Ch., Amm, K. M., Sun, Y. R. and Schwartz, J., *Physica C*, Vol. 267, pp. 164-172 (1996).
- 17) Higuma, H., Miyashita, S. and Wakata, M., *Physica C*, Vol. 291, pp. 302-308 (1997).
- 18) Chmaissem, O., Guptasarma, P., Welp, U., Hinks, D. G. and Jorgensen, J. D., *Physica C*, Vol. 292, pp. 305-314 (1997).
- 19) Yamasaki, H., Nakagawa, Y., Mawatari, Y. and Cao, B., *Physica C*, Vol. 274, pp. 213-222 (1997).
- 20) Sin, A., Cunha, A. G., Calleja, A., Orlando, M. T. D., Emmerich, F. G., Baggio-Saitovich, E., Piñol, S., Chimenos, J. M. and Obradors, X., *Physica C*, Vol. 306, pp. 34-46 (1998).
- 21) Orlando, M. T. D., Sin, A., Alsina, F., Cunha, A. G., Mestres, N., Calleja, A., Piñol, S., Emmerich, F. G., Martinez, L. G., Segarra, M., Obradors, X. and Baggio-Saitovich, E., *Physica C*, Vol. 328, pp. 257-269 (1998).
- 22) Fabrega, L., Martinez, B., Fontcuberta, J., Sin, A., Piñol, S. and Obradors, X., *Physica C*, Vol. 296, pp. 29-36 (1998).
- 23) Puzniak, R., Karpinski, J., Wisniewski, A., Szymczak, R., Angst, M., Schwer, H., Molinski, R. and Kopnin, E. M., *Physica C*, Vol. 309, pp. 161-169 (1998).
- 24) Krelaus, J., Reder, M., Hoffmann, J. and Freyhardt, H. C., *Physica C*, Vol. 314, pp. 81-92 (1999).
- 25) Maignan, A., Pelloquin, D., Malo, S., Michel, C., Hervieu, M. and Raveau, B., *Physica C*, Vol. 243, pp. 233-242 (1995).
- 26) Yoshida, N., Adachi, S., Tatsuki, T., Tanaka, K., Fujihara, S. and Kimura, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 108, pp. 993-997 (2000) [in Japanese].
- 27) Li, J. Q., Lam, C. C., Feng, J. and Hung, K. C., *Physica C*, Vol. 292, pp. 295-304 (1997).
- 28) Balchev, N., Van Allemeersch, F., Persyn, F., Schroeder, J., Deltour, R. and Hoste, S., *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. 10, pp. 65-70 (1997).
- 29) Li, J. Q., Lam, C. C., Hung, K. C. and Shen, L. J., *Physica C*, Vol. 304, pp. 133-145 (1998).
- 30) Bordet, P., Le Floch, S., Capponi, J. J., Chaillout, C., Gorius, M. F., Marezio, M., Tholence, J. L. and Radaelli, P. G., *Physica C*, Vol. 262, pp. 151-158 (1996).
- 31) Wu, J. Z., Yoo, S. H., Aytug, T., Gapud, A., Kang, B. W., Wu, S. and Zhou, W., *J. Supercond.*, Vol. 11, pp. 169-171 (1998).
- 32) Wang, Y. T. and Hermann, A. M., *Physica C*, Vol. 254, pp. 1-6 (1995).
- 33) Goto, T., Watanabe, K. and Awaji, S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, pp. L1404-L1406 (1996).
- 34) Lokshin, K. A., Pavlov, D. A., Putilin, S. N., Antipov, E. V., Sheptyakov, D. V. and Balagurov, A. M., *Phys. Rev. B*, Vol. 63, pp. 64511-1-64511-5 (2001).
- 35) Lokshin, K. A., Kuzemskaya, I. G., Kulikova, L. F., Antipov, E. V. and Itskevich, E. S., *Physica C*, Vol. 297, pp. 11-17 (1997).
- 36) Fujinami, K., Ito, T., Suematsu, H., Matsumura, K., Karppinen, M. and Yamauchi, H., *Phys. Rev. B*, Vol. 56, pp. 14790-14796 (1997).
- 37) Yoshida, N., Adachi, S., Tatsuki, T., Tamura, T., Tanabe, K., Fujihara, S. and Kimura, T., *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 19, pp. 1543-1546 (1999).
- 38) Wagner, J. L., Hunter, B. A., Hinks, D. G. and Jorgensen, J. D., *Phys. Rev. B*, Vol. 51, pp. 15407-15414 (1995).
- 39) Yamamoto, A., Itoh, M., Fukuoka, A., Adachi, S., Yamauchi, H. and Tanabe, K., *J. Mater. Res.*, Vol. 14, pp. 644-651 (1999).
- 40) Hirabayashi, M., Tokiwa, K., Tokumoto, M. and Ihara, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. L1206-L1207 (1993).
- 41) Antipov, E. V., Loureiro, S. M., Chaillout, C., Capponi, J. J.,

- Bordet, P., Tholence, J. L., Putilin, S. N. and Marezio, M., *Physica C*, Vol. 215, pp. 1–10 (1993).
- 42) Moriwaki, Y., Tatsuki, T., Tokiwa-Yamamoto, A., Tamura, T., Adachi, S. and Tanabe, K., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 16, pp. 115–116 (1997).
- 43) Huang, Z. J., Meng, R. L., Qiu, X. D., Sun, Y. Y., Kulik, J., Xue, Y. Y. and Chu, C. W., *Physica C*, Vol. 217, pp. 1–5 (1993).
- 44) Chmaissem, O., Huang, Q., Antipov, E. V., Putilin, S. N., Marezio, M., Loureiro, S. M., Capponi, J. J., Tholence, J. L. and Santoro, A., *Physica C*, Vol. 217, pp. 265–272 (1993).
- 45) Zhu, W. V., Huang, Y. Z., Chen, L. Q., Dong, C., Yin, B. and Zhao, Z. X., *Physica C*, Vol. 218, pp. 5–7 (1993).
- 46) Paranthaman, M., *Physica C*, Vol. 222, pp. 7–12 (1994).
- 47) Isawa, K., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Adachi, S. and Yamauchi, H., *Physica C*, Vol. 222, pp. 33–37 (1994).
- 48) Shao, H. M., Shen, L. J., Shen, J. C., Hua, X. Y., Yuan, P. F. and Yao, X. X., *Physica C*, Vol. 232, pp. 5–9 (1994).
- 49) Fukuoka, A., Tokiwa-Yamamoto, A., Itoh, M., Usami, R., Adachi, S. and Tanabe, K., *Phys. Rev. B*, Vol. 55, pp. 6612–6620 (1997).
- 50) Chmaissem, O., Jorgensen, J. D., Hinks, D. G., Storey, B. G., Dabrowski, B., Zhang, H. and Marks, L. D., *Physica C*, Vol. 279, pp. 1–10 (1997).
- 51) Chmaissem, O., Jorgensen, J. D., Yamaura, K., Hiroi, Z., Takano, M., Shimoyama, J. and Kishio, K., *Phys. Rev. B*, Vol. 53, pp. 14647–14655 (1996).
- 52) Bean, C. P., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 8, pp. 250–253 (1962).