

「電子・光子等の機能制御」
平成10年度採択研究代表者

伊原 英雄

(電子技術総合研究所 ラボリーダー)

「最高性能高温超伝導材料の創製」

1. 研究実施の概要

研究のねらい：独自に発見した Cu-1234($\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-y}$)系高温超伝導材料を基に、低い超伝導異方性を活用し、「最高性能超伝導材料の創製」を目指す。そのため、電子構造制御、超伝導波動関数制御、並びに薄膜作製の新しい手法を開発し、 T_c が高く、かつ77Kで J_c , H_{irr} が最高性能を持つ超伝導材料を実現する。これにより超伝導線材、ジョセフソン素子、高周波デバイス等の応用に最適な最高性能超伝導材料を創製する。

概要と成果：10年度においては最高性能超伝導材料の創製に貢献する2つの基礎的な現象を発見し、その機構を解明した。一つは Cu-1234 系超伝導体の性能向上に役立つ、キャリア濃度増大に伴う T_c の低減を防止する、選択オーバードープ現象の発見とその機構解明である。他の一つは CuTl-1223 系における T_c 向上に寄与する、選択還元ホールドープ効果の発見とその機構解明である。これにより、Cu-1234 系では、従来材料とは全く異なり、 J_c , H_{irr} を高くできるオーバードープ領域でも $T_c=116\text{K}$ 以上を常に維持でき、また CuTl-1223 系では最高、 $T_c=132\text{K}$ を達成できることを実証した。

見通し：2つの発見の成果は本研究のねらいの正しさを実証するもので、今後この現象の効果を活用し $T_c=135\text{K}$ 以上を実現すると共に、CuTl-1223, CuTl-1234 系の薄膜作製に適用し、最高性能超伝導材料薄膜を実現する見通しを得た。

2. 研究実施内容

2-1. 高性能超伝導材料の作製

(1) Cu-1234 系における選択オーバードープ現象の発見と機構解明：

$\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{-1234}$ ($\text{M}=\text{Tl}, \text{C}$)系超伝導材料を高圧合成法で作製し、その T_c 、ホール濃度を測定し、図1に示すように、Cu-1234 系の T_c だけがオーバードープ領域でも116K 以上を維持できる選択オーバードープ現象を発見した。またこれらの試料をホール係数測定と NMR 測定用に提供し機構解明を行った。この選択オーバードープ効果は Cu-1234 系に特有な現象であり、この原因は物質特有な結晶構造と組成、

並びに電子構造にあることをバンド計算と NMR の測定から明らかにした。すなわちその機構は図 2 のように頂点酸素を持つピラミッド型の CuO_5 クラスターの 2 枚の CuO_2 面とそれに挟まれた 2 枚の CuO_2 面からなる結晶構造に基づくものであり、その 4 枚の CuO_2 面が形成する 2 枚ずつのバンドのエネルギー準位と状態密度の差を示す電子構造モデル (図 2 の中、左) から説明できる。

(2) $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 系における選択還元ホールドーピング現象の発見と機構解明:

$\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 を高圧合成法で作製し窒素ガス雰囲気中でアニール処理することにより、従来の常識とは逆の、還元によりホールドーピングする、新しい選択還元ホールドーピング現象を発見した。この現象を図 3 に示すように、電気抵抗、ホール濃度の測定、熱分析、XPS の測定等で解明し、 T_c を 132 K まで上昇させるのに成功した (図 4)。この選択還元ホールドーピング現象は図 5 に示すように電荷供給層にある Tl イオンの 3+ から 2+ への価数の減少と $\text{Tl}6s$ 準位のフェルミ準位以下へのシフトに基づくものである。それにより電子の $\text{Cu}3d$ 軌道から $\text{Tl}6s$ 軌道への移動が起こり超伝導層の Cu イオンの酸化、即ちホール濃度の向上、3 枚 CuO_2 面への同時最適ドーピングが実現し、 T_c が上昇する。

(3) $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1234 系薄膜の作製

性能の優れた高圧相である Cu-1234 系の薄膜を作製するため、反応促進性と構造安定化に優れた Tl の効果を用い作製することを試みた。このため $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223、 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1234 系の非晶質薄膜を Ag カプセル中で Tl 処理する APE (Amorphous Phase Epitaxy) 法を研究した。 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 薄膜では最高 $T_c=115\text{K}$ 、

$\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1234 薄膜では $T_c=118\text{K}$ が得られるが全体的にバルク試料よりも T_c が低い。これは作製工程に伴う薄膜中の CO_2 の含有と原子秩序の乱れにあると思われるが、今後の課題である。また $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 薄膜では高い $J_c=2 \times 10^7 \text{ A/cm}^2$ (77 K) が得られるが再現性が極めて低い。これは c-軸配向膜中への a-軸配向膜の発生と Tl 濃度の低減の困難性にあるが、これも今後の課題である。

2-2. 輸送特性の研究

Cu-1234 系及び $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 系のホール濃度をホール係数の測定とヨードメトリ法から測定し、Cu-1234 の T_c がオーバードープ領域でも 116K 以上を維持できる選択オーバードープ現象を実証した (図 6)。また $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 系のホール濃度を測定し選択還元ホールドーピング現象を実証した。ホール濃度測定のホール係数測定法とヨードメトリ法の一致は低ホール濃度側では良好であるが、低ホール濃度側では差が大きくなる。これは今後の検討課題である。

2-3. 最高性能高温超伝導材料の創成のための NMR によるミクロ解析と低異方性の解明

$\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=3, 4$), $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=3, 4$) について 4 配位と 5 配

位の CuO_2 層のナイトシフト(K) および核スピン-格子緩和時間($1/T_1$)を測定し、各 CuO_2 層内の電子状態を調べ、以下のような結果を得た。

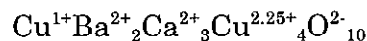
- (1) キャリヤ濃度が 4 配位と 5 配位で不均一に分布し、5 配位に多くドーブされている。
- (2) キャリヤ濃度の差は、オーバードープになる程、また CuO_2 層数を増加させる程大きくなる。
- (3) 各層でのキャリヤ濃度(x)を評価し、 Cu1234 系の 4 配位は、 $x=0.19$ 、5 配位は $x=0.31$ となる。

2-4. Cu1234 高温超伝導体のバンド計算

Cu1234 高温超伝導体は超伝導層に 4 枚の CuO_2 面を持っているが、ブロック層内にも Cu 原子を含むため、この Cu の d 状態を介して c 軸方向の伝導が期待される。バンド計算は Cu1234O_{10} と Cu1234O_{11} について行った。4 個の大きなフェルミ面が存在し、それらのうち 2 個は超伝導層内側の CuO_2 面に由来し、残りの 2 個は外側の CuO_2 面に由来する。前者は half-filled にきわめて近く二次元的で超伝導の発現を担っている。後者は half-filled からかなりかけ離れているが、ブロック層の Cu との混成により三次元性の強いフェルミ面となっている。このような電子状態のために、高い T_c ($\sim 117\text{K}$) を維持しながら、三次元的な超伝導・常伝導特性を示すことができると解釈される。

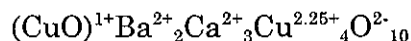
実験的には、酸素濃度を大きく変えても、 T_c がほとんど変化しないという事実が知られているが、バンド計算の結果は、酸素濃度の変化が主要な 4 枚のフェルミ面、特に内側 CuO_2 面に由来する二次元的フェルミ面に影響を及ぼさないことを示し、実験事実をバンド構造から説明している。

Cu1234O_{10} のバンド計算の結果から次のようなことが分かる。6 個のバンドがフェルミ準位を横切っているが、その内で主なものは 4 枚の CuO_2 面に由来する 4 個のバンドである。電子数から考えて、これらのバンドには合計 5 個のホールがあるので、次のような形式的なイオン価数を付与するのが自然である。



こうして、 Cu1234O_{10} において CuO_2 面にはすでに平均 0.25 個のホールがドーブされていることになる。これは YBCO_6 が $\text{Cu}^{1+}\text{Ba}^{2+}_2\text{Y}^{3+}\text{Cu}^{2+}_2\text{O}^{2-}_6$ と書くことができドーピングがなく反強磁性を示すことと大きく異なる。

Cu1234O_{10} に酸素を加えて Cu1234O_{11} にすると、ブロック層の CuO 鎖に由来する一次元バンドがフェルミ準位より上に現れる。この一次元バンドはほとんど空いており、挿入された酸素原子による電荷の収支はほぼブロック層内で解消され、 CuO_2 面にはあまり影響を与えないことが分かった。大雑把に言って、



のようなイオン価数を与えることができる。

$\text{Cu}_{1234}\text{O}_{10}$ から $\text{Cu}_{1234}\text{O}_{11}$ への変化をもう少し詳しく見ると、一次元バンドは 0.12 個の電子[0.88 個のホール]を持っており、これが他のバンドのホールの数に影響を与え、4 個の二次元バンドには 0.08 個のホールが付け加わる。このほとんどが超伝導層外側の 2 枚の CuO_2 面[ピラミッドの底面]に由来するバンドに入る。このようにバンド計算によって、酸素濃度を変化させることによる CuO_2 面へのホールドーピングの様子が明らかとなった。

3. 主な研究成果の発表（論文発表）

無し

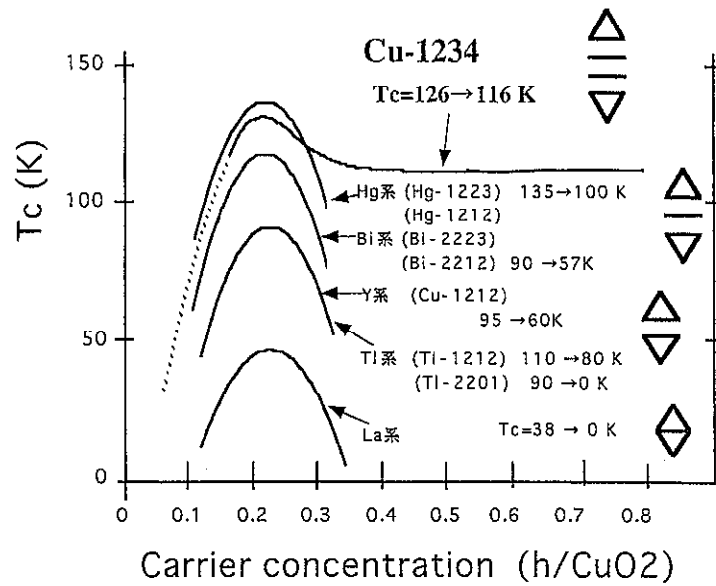


図1 高温超伝導体の各 CuO_2 層数 ($n=1 \sim 4$) を持つ系の T_c とキャリア濃度との関係。

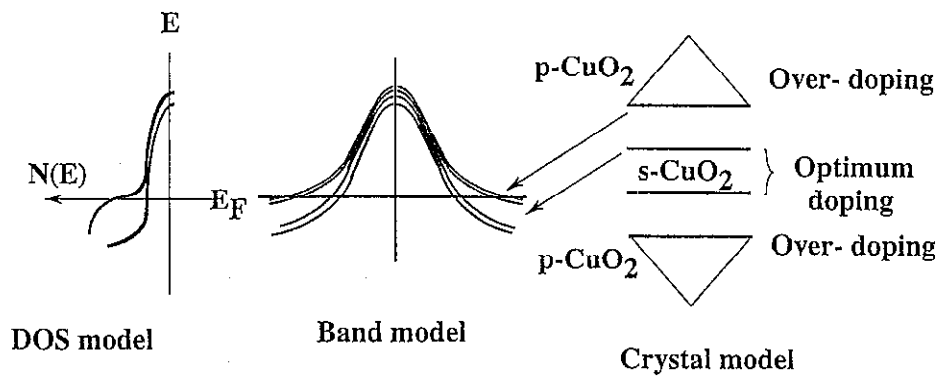


図2 Cu-1234 の構造モデルとバンド構造及び電子状態密度との対応関係。

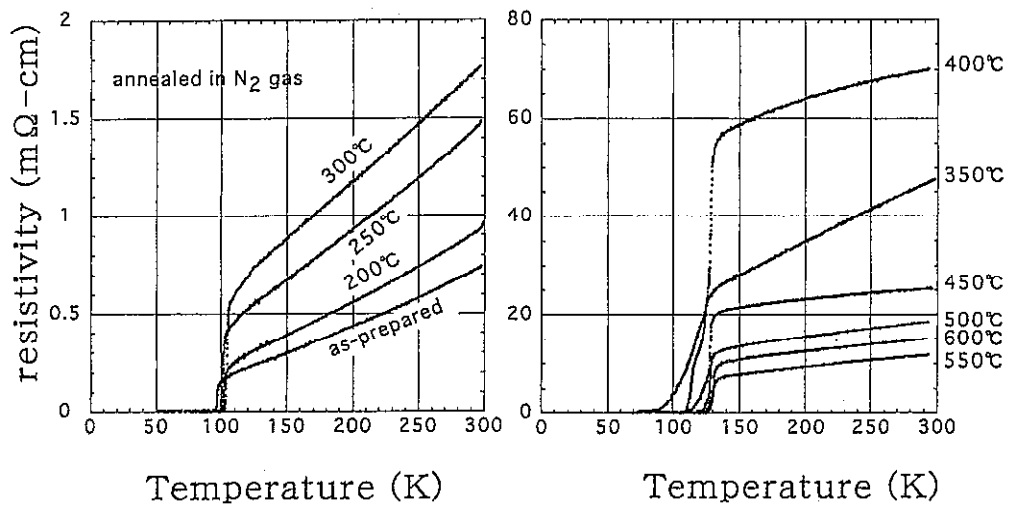


図3 窒素ガス中アニール処理した CuTl-1223 試料の電気抵抗率の温度変化。

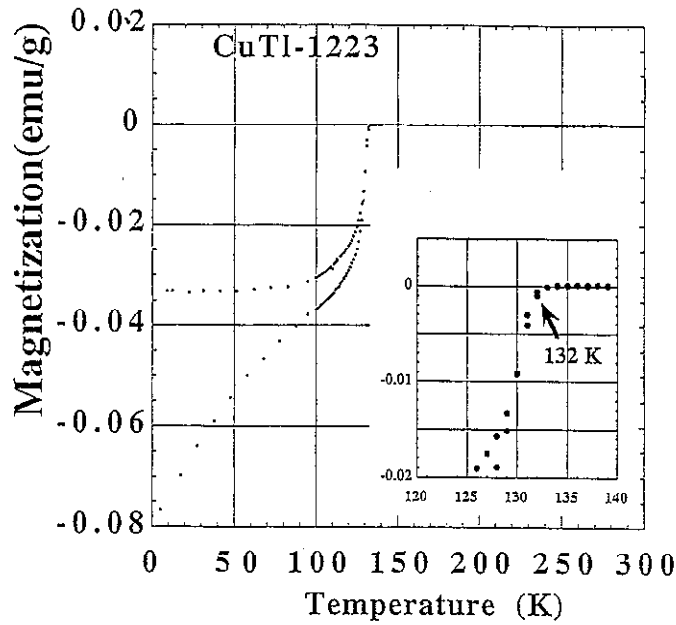


図4 CuTl-1223の磁化の温度変化。 $T_c=132\text{K}$ を示す。

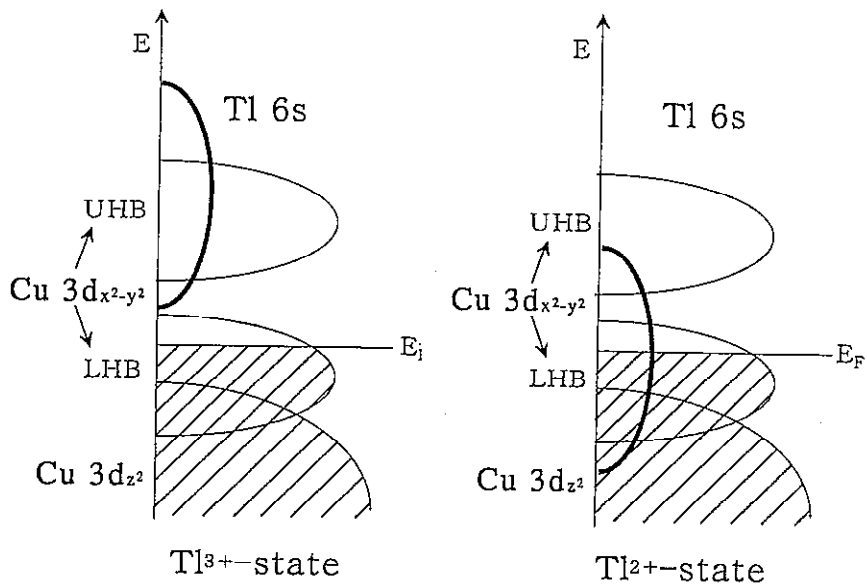


図5 CuTl-1223系の還元による電子構造の変化。

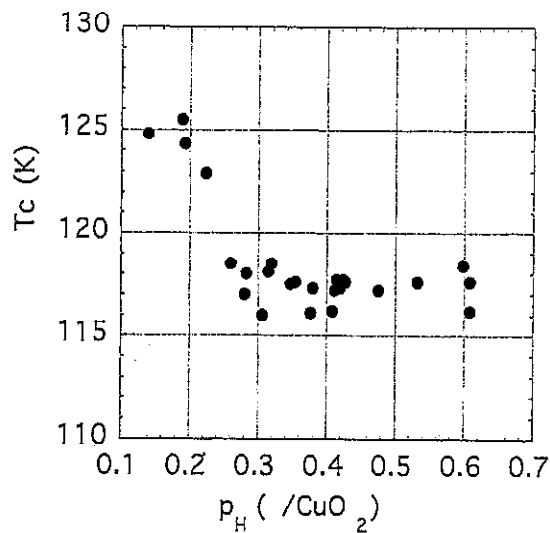


図6 Cu-1234系の T_c とキャリア濃度との関係。