

「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：Cu-1234系が最高性能超伝導材料としての素質をもつことを示すため、高 T_c 、高 J_c 、高 H_{irr} の可能性をその組成、結晶構造、バンド構造、ホール係数、NMR、光電子分光の測定から明らかにすると共に、その特性の極限追求を行った。

T_c の向上では、Cu-1234よりも作製しやすいCu-1223系の $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223で $T_c=133.5\text{K}$ を達成し、Hg-1223の最高値135Kを越える見通しを得た。

また、Cu-1234系が高圧相の難合成物質であることから、低圧合成法の開発を目指し、新しい薄膜作製法であるAPE法とSAE法の開発を進めた。特にAPE法では、再現性を阻害している要因が炭酸にあることを明らかにすると共に、その要因を除去する方法を研究した。SAE法では膜成長プロセスの制御の鍵が格子整合性あることを明らかにすると共にそれを解決する方法を研究した。

Cu-1234系の特異なオーバードープ現象を明らかにするためアンダードープ領域からオーバードープ領域に移行する場合の電子相図を理論と実験から研究した。

Cu-1234系での最高性能性を確認する目的で CuO_2 面の総数 n (3～5枚)と平均キャリアー濃度 n_{av} を系統的に変化させながらバンド計算とNMR測定を行い、4配位、5配位の各 CuO_2 面内の局所的なキャリアー濃度と超伝導特性4層、5層のCu系の関係を明らかにした。

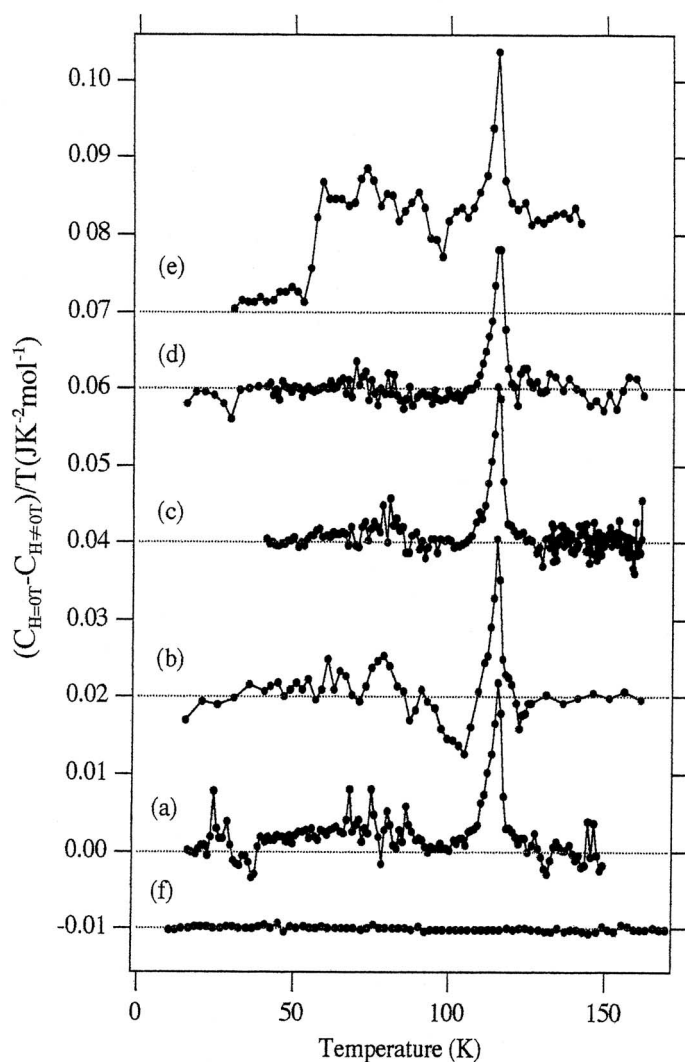
今後の見通し：Cu-1234系がオーバードープ状態でも液体窒素温度77Kの1.5倍である $T_c=117\text{K}$ を維持でき、最高の J_c 、 H_{irr} を達成できる見通しを得た。現在 $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223系で T_{c2} 、 J_c とも最高値を実現しているが、Cu-1234系で T_c 、 J_c の最高値を実現する見通しを得た。

2. 研究実施内容

2 - 1 . 高性能超伝導材料の作製

(1) Cu-1234の比熱の測定：

超伝導波動関数の対称性とNMRで初めて観測した2つのTcの起源を明らかにするため、Cu-1234で、超伝導転移に伴う比熱の測定を行った。図1は、ゼロ磁場下の超伝導状態の比熱と、7Tの磁場をかけて超伝導状態を部分的に壊した状態の比熱の差を測定温度で割ったもので、両者のエントロピー差の温度微分に相当する。Tc=117K付近の飛びの大きさは、格子比熱の数%しかなく、その測定は、良質の試料と高精度の測定により初めて可能となった。とりわけ、飛びの鋭さは、測定における温度分解能よりよく、試料が極めて良質である事を示している。



Cu-1234の比熱。ゼロ磁場中の比熱の値から磁場中での比熱の測定値を引いたものを温度で割ったもので両者のエントロピー差に相当する。

(a)Batchi A。装置A。

印可磁場9 T。ゼロ磁場冷却。

(b)Batchi B。装置B。

印可磁場7 T。ゼロ磁場冷却。

(c)Batchi A。装置A。

印可磁場7 T。ゼロ磁場冷却。

(d)Batchi B。装置A。

印可磁場7 T。磁場下冷却。

(e)Batchi B。装置C。

印可磁場8 T。ゼロ磁場冷却。

(f)アデンダ。装置A。

印可磁場7 T。ゼロ磁場冷却。

図1 Cu-1234の比熱の温度変化

もしすべてのCuO₂面が同じT_cを持てばCu-1234では単位胞あたりのCuO₂面の数がCu-1212 (Y-123) の 2 倍になるので、CuO₂面あたりのドーブ量が等しい場合、単位胞あたりの飛びの大きさはCu-1212で観測される量の 2 倍程度になると予想できる。ところが、報告されているCu-1212の飛びと今回測定されたCu-1234の比熱の飛びの大きさはほぼ同じである。試料の質は非常によいと考えているので、小さい比熱の飛びは試料の質の問題ではなく、T_cですべてのホールが超伝導電子対を作り始めるわけではないことを示していると考えられる。一方、極めて低温で電子比熱を測定することにより超伝導電子対を作っていないホール数を残留状態密度というかたちで見積もると、報告されているCu-1212の残留状態密度の大きさとほぼおなじで、これは超伝導相にならない電荷供給層における電子によるものであろうと予想される。

以上の前提が正しければ、T_cで超伝導電子対を作り始めるわけでもなく、低温で残留状態密度としてのこるでもない残りのホールが超伝導電子対を作り始める温度が、T_cより低温に存在することになる。これによるエントロピー変化が60Kより低温で観測にかかっているようにも見えるが、現状では測定精度の点から断定できない。そこで14Tの高磁界を用いるより詳しい測定を行うことを計画中である。

T_c=117Kより低温での第 2 の比熱の飛びが観測されれば、Cu-1234で我々がNMRの測定から提唱している 2 つのT_cの存在を熱力学的に証明する事になると同時に、「複数個の超伝導オーダーパラメーターが同時に発現する」初めての事例となり、超伝導基礎理論に与えるインパクトは極めて大きい。

(2) Cu_{1-x}Tl_x-1223系における選択還元ホールドーブ現象の機構説明：

Tl-1223系のバンド構造とドーブ効果

我々は (Cu_{1-x}Tl_x) Ba₂Ca₂Cu₃O_y (x=0.5) 系の選択還元ホールドーブ効果という窒素気流中でアニールすると、酸素が抜けてキャリアーが減少するが、400K以上のアニールで一部のTlの価数が変化することにより再びキャリアーがCuO₂面にドーブされ、T_cは最終的に130Kを越える現象を見出している。この現象を理解するためにTl1223O₉、Tl層の酸素をフッ素置換したTl1223O₈FについてFLAPW法による第一原理的バンド計算を行った。

図 2 に示すように、Tl1223O₉の伝導バンドはCu-O (dps) *の反結合バンドであり、3枚のCuO₂面を反映してほぼ3重縮退している。このときTlのsバンド (実際はTl層酸素との反結合バンド) はフェルミ面より2eV程度上にあり、Tlが3価であることを示唆している。ところがTl1223O₈FではTlのsバンドはO配位子のサイトエネルギーと混成行列要素の変化のためエネルギーが下がり、フェルミ準位より下がってくる。この結果Cu-O面からのsバンドにキャリアーが流れ込

む。これは光電子分光の還元試料での測定結果 ($Tl^{3+} \Rightarrow Tl^{2+}$ 、Cu還元 \Rightarrow Cu酸化) と対応している。

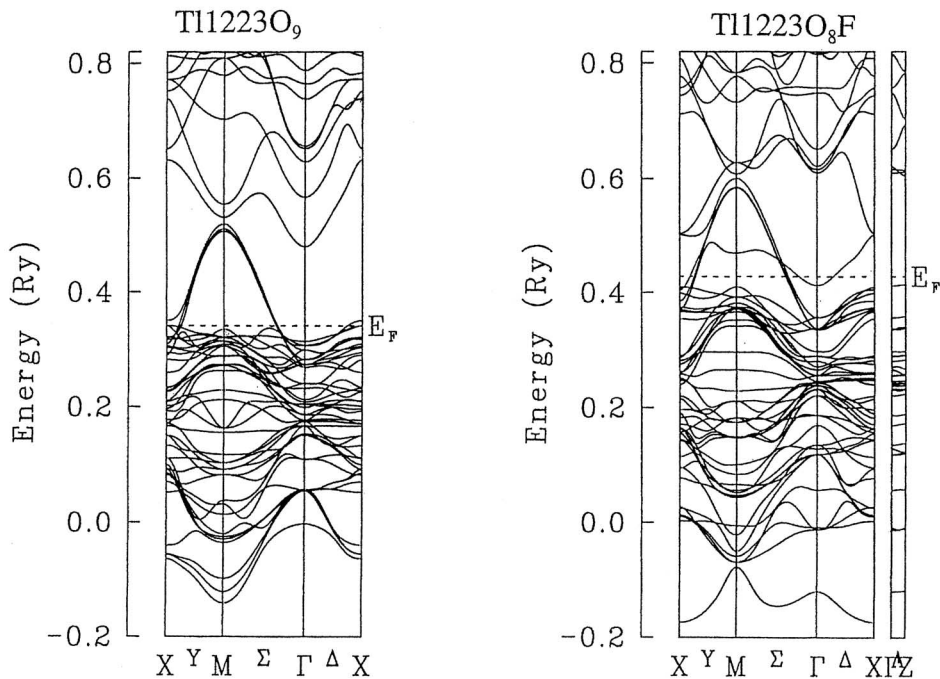


図2 Tl - 12230₉ と Tl - 12230₈F のバンド構造

(3) $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ の T_c のアニール効果と T_c の極限追求

高压合成された $(Cu_{1-x}Tl_x)Ba_2Ca_2Cu_3O_y$ ($x=0.5 \sim 1$) を窒素気流中でアニールすると T_c が 100K から 130K 以上まで上昇することが最近見出された。また窒素気流中で測定した抵抗率の温度依存性に大きなピーク (約 400) があること、それに対応する Tl と Cu の平均価数の変化が XPS の観測で明らかになっている。そこで 400 近傍で何が起きているのかを調べるため、アニール温度 (T_a) による $TlBa_2Ca_2Cu_3O_y$ の T_c および超伝導体積分率の変化を測定した。

5K における磁化率から見積もった超伝導体積分率は零磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) で異なる振舞いを示す (図 3)。 $T_a=400$ 近傍における ZFC の超伝導体積分率の減少は、この温度付近で粒界の弱結合が顕著になっていることを示しており、電気抵抗率に現れた現象はキャリアーの変化と弱結合に関係している。

130K 以上の T_c を示す試料を作製するための条件とは、高压合成により試料作製を行うこと、残留 C 濃度の少ない前駆体を使用すること、低い温度 (850 以下) で高压合成すること、高温 (600 以上) で還元処理を行うこと、還元処理は焼結体のまま行うことである。これらの条件をそろえることにより

$T_c > 130\text{K}$ の試料が再現性よく合成できた。さらに仕込みのTIを若干減らすことによりCaサイトへのTI置換が抑制され、更に T_c が高くなることもわかった。現在、 133.5K というHg-1223系に匹敵する T_c が得られている(図4)。

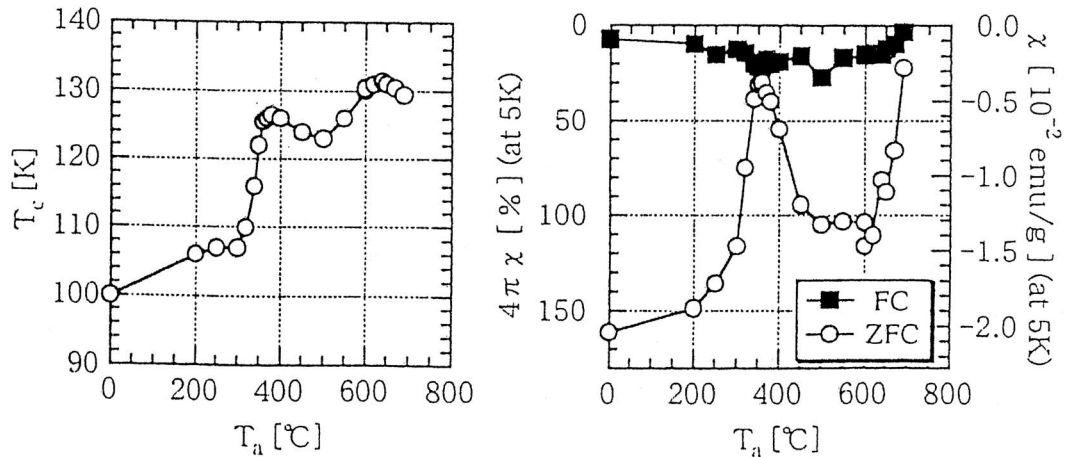


図3 Tl-1223のアニール試料における超伝導特性のアニール温度変化 T_c (a)と磁化率(b)

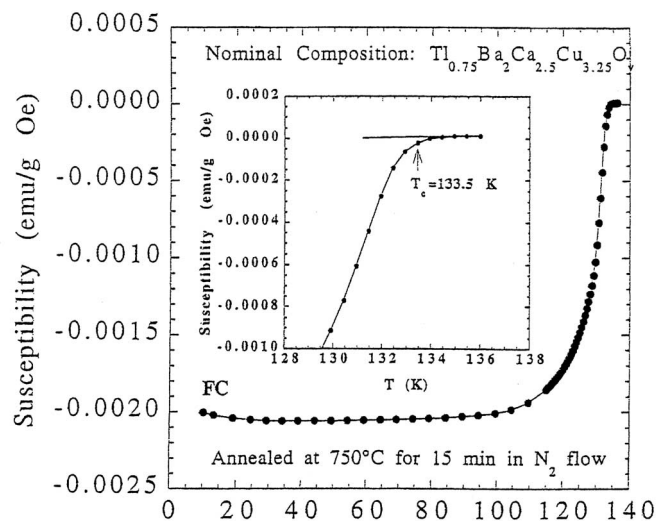


図4 $\text{Tl}_{1-x}\text{Cu}_x$ -1223系の磁化率、 $T_c = 133.5\text{K}$

(4) CuTi -1223系のXPS測定

還元性雰囲気中での熱処理により T_c が 130K 以上に上昇することが見出された(Cu , Ti)-1223、 Ti -1223系超伝導材料に注目し、還元処理による両系の電子構造・化学的結合状態の変化の解明を目的として、真空中加熱とX線光電子分光を組合せた一連の実験を行った。その結果、超高真空中破断によりフェルミ端が明瞭に観測できる清浄表面を得ることに成功した。この様な清浄表面を出発点

とする実験により、

- 1) 還元処理温度の上昇に伴い、主に電荷供給層近傍から酸素離脱が生じること。
- 2) この時、Tl4f準位は化学ポテンシャルの2倍以上のエネルギーシフトを示し、 $T_c > 130\text{K}$ の試料では3価と1価の中間に位置するなど、Tlの価数低下が起こること〔図5(a)〕。

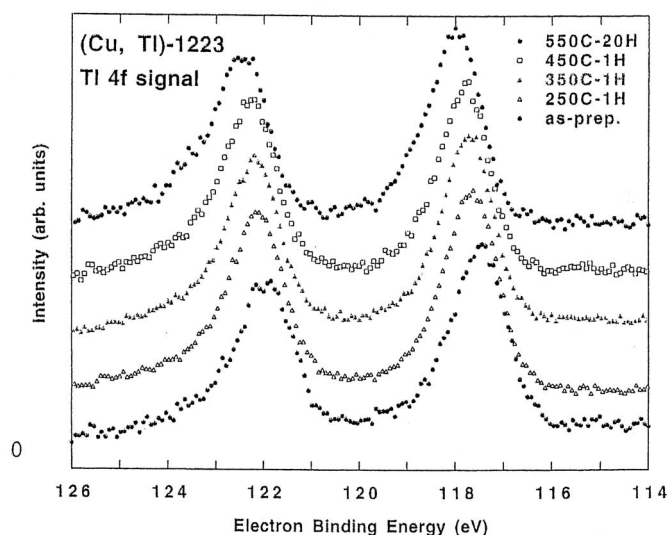


図5(a) (Cu, Tl)-1223のTl4fXPSスペクトルのアニール温度変化

- 3) 一方、Cu内殻スペクトルから見たCuイオンの荷電状態は(Cu, Tl)-1223では300~400 で一旦低価数状態を示すものの400 を超えた領域では焼成直後の高価数状態にほぼ復帰すること〔図5(b)〕、Tl-1223系ではTlの脱離が生じる550 まで焼成直後の状態がほぼ維持されること〔図5(c)〕が見出された。

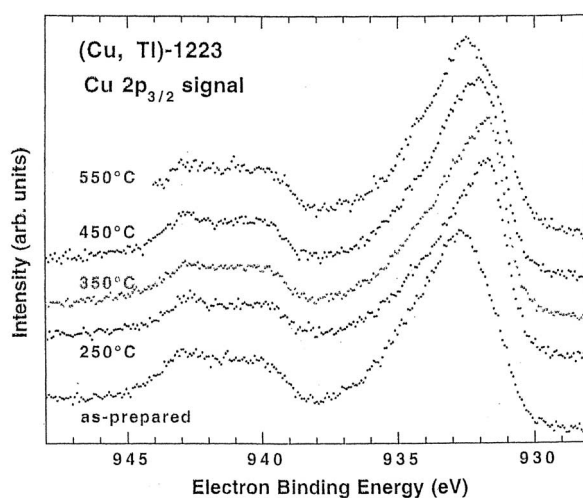


図5(b) (Cu, Tl)-1223のCu2pXPSスペクトルのアニール温度変化

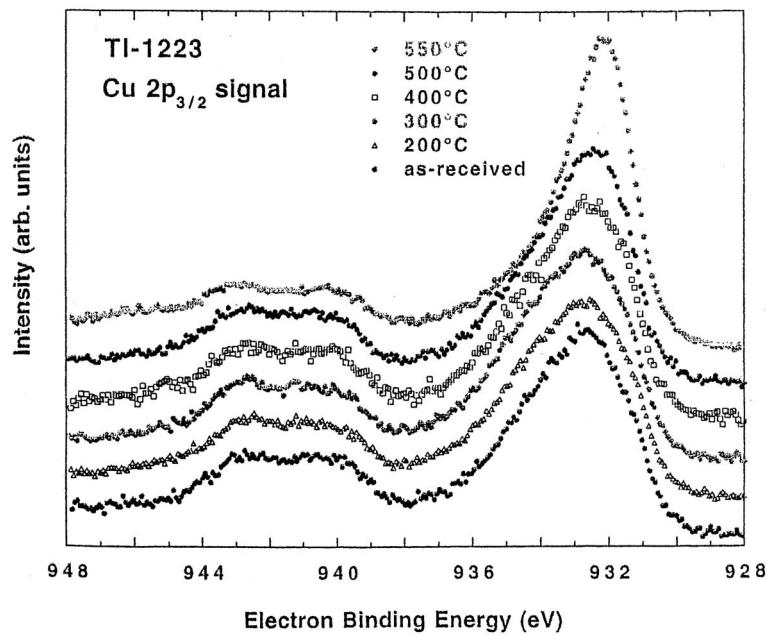


図 5 (c) T1 - 1223 の Cu2pXPS スペクトルのアニール温度変化

以上から、両系で酸素脱離によるホール濃度の低下をTIイオンの価数変化により補償する、自己ドーピング機構が存在することが明らかとなった。この結果は本プロジェクトにおけるバンド計算の結果とも定性的に一致しており、特異な還元ホールドーピング効果が理論・実験両面から解明できた。

(5) Cu-1245系の合成：

Cu-1245系はCu-1234系と同様に、低異方性超伝導体であることが期待され、超伝導体の実用材料の1つとしても注目される化合物である。

全躯体試料 $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_{5.5}\text{O}_{11.5+}$ (~ 0.0) に酸化材として0.4AgO, 0.2AgCO₃を加えて3.5Gpa、1020、2時間の条件下で高压合成を行った。

得られた(Cu, C)1245系の格子定数は、軸長は3.857Å、c軸長は21.361ÅでTcは94Kであった。(Cu, C)1245系のTcは通常100Kである。この違いは、オーバードーピングによりTcの低下を招いたと考えられる。

M-H曲線の測定より臨界電流密度Jcを見積もり、Cu1212系に対応するYBa₂Cu₃O₇系と比較しても、殆ど同じTcの超伝導体であるにも関わらず、Jcは幾分高くなることを見出された(図6)。また $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2\text{sec}$ の中性子線照射後は5倍程度のJcの向上が見られた(図7)。

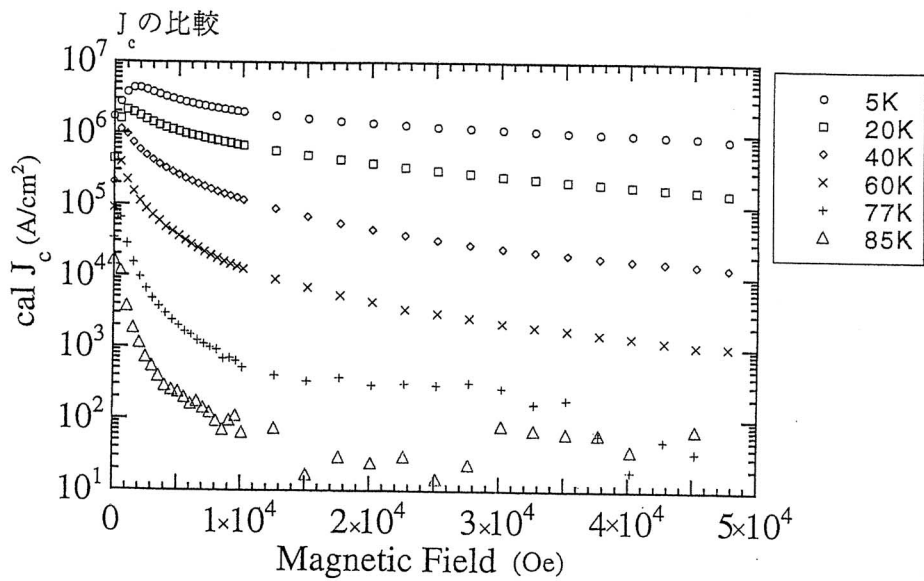


図6 Cu - 1245 の J_c の各温度における磁界依存性

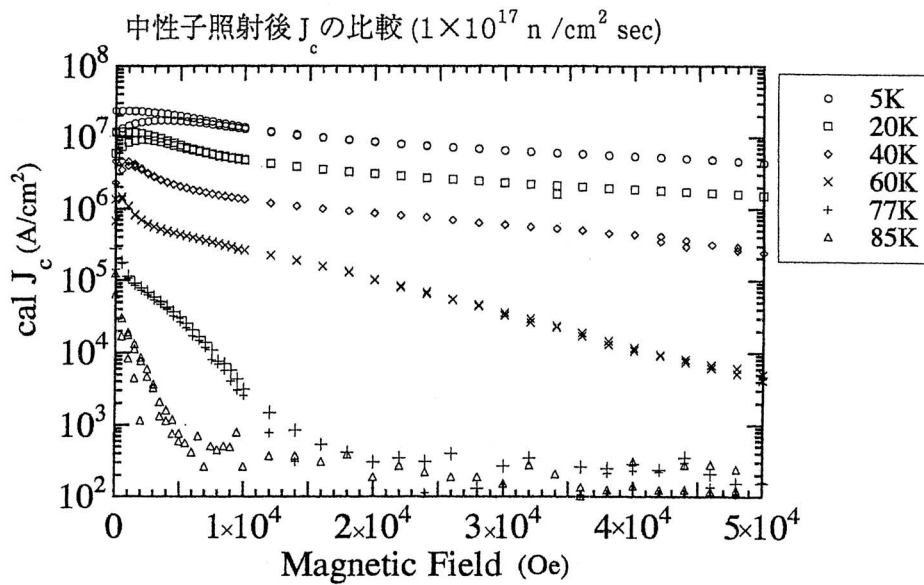


図7 中性子照射したCu - 1245 の J_c の各温度における磁界依存性

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

(6 - 1) 高性能超伝導体 (Cu, Tl) $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ の薄膜を (Cu, Tl) $\text{Ba}_2\text{CuO}_{5-y}$ 及び CaCuO_2 の2つのブロック層の組合せにより、SAE (Self Assembling Epitaxy) 法で作製するために新しい多層薄膜スパッタ装置を立ち上げた。先ず、2つのブロック層を別々に(100) SrTiO_3 基板上に成長させることを試みた。図8に示すX線回析では、これらの薄膜はc軸配向し、c軸の格子定数が (Cu, Tl) $\text{Ba}_2\text{CuO}_{5-y}$, CaCuO_2 相それぞれ0.85nmと0.318nmであることを示した。

またEDXの組成分析も、ターゲットの仕込みの組成と薄膜の組成とが一致することを確かめた。

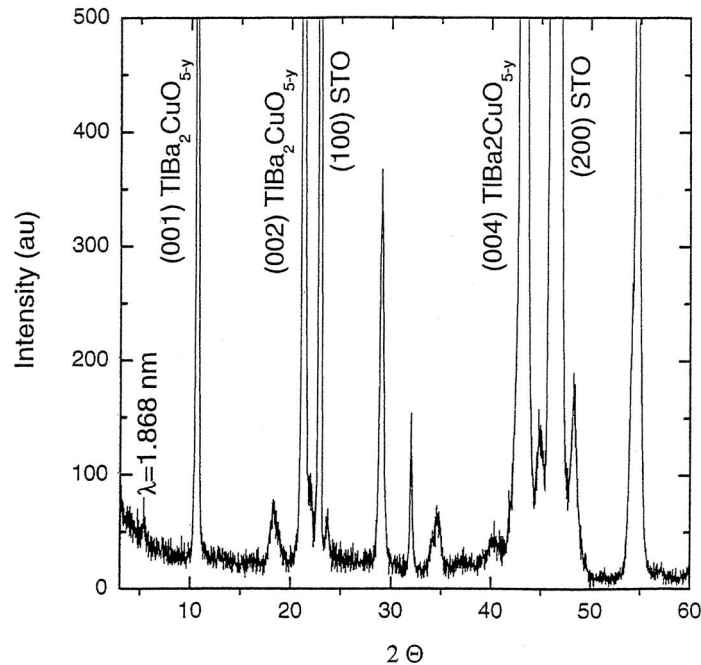


図8 SAE法で作製したCuTl-1234膜のXRD

CaCuO_2 ($a=0.384\text{nm}$) は SrTiO_3 ($a=3.90\text{nm}$) との格子の整合性が低いため狭い温度範囲(430~440)でのみ形成される。しかしながら、 SrTiO_3 上に(Cu, Tl) $\text{Ba}_2\text{CuO}_{5-y}$ ($a=0.389\text{nm}$)を堆積させた上に CaCuO_2 を成長させると、430~520までの広い温度範囲で安定成長することが分かった。これは、CuTl-1234の多層構造膜を作製する上で重要な知見である。

次に各層の堆積速度を制御しながらArと活性酸化ガス N_2O とを用い520でCuTl-1234を作製した。図9に示すように、X線回折パターンはCuTl-1234に相当するピークが形成されていることを示

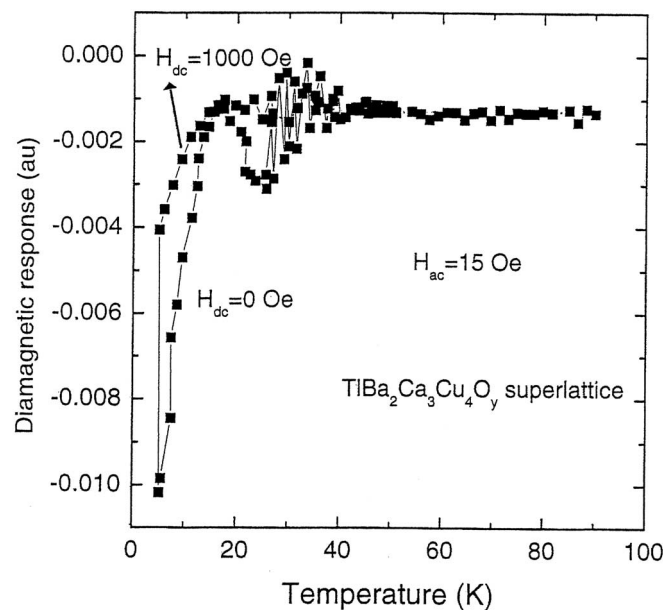


図9 SAE法で作製したCuTl-1234膜の超伝導性

している。交流帯磁率の測定ではCuTi-1234膜のTcは~20Kであることを示した。

以上、まだ初期的な段階ではあるがCuTi-1234系がSAE法で初めて作製できるようになったことの意義は大きい。今後、作製プロセスを改良して、Tc、Jcを向上させることを目指す予定である。

(6-2) SAE法の基礎データを得るため、図10(a)(b)に示すスパッタ膜の膜厚分布と組成分布を測定し、ターゲットから5~8cmの距離において5cm幅×5cmの面積では膜厚分布が4%、組成分布が5%以内、2×2cm²の面積内では膜厚分布2%、組成分布2%以内に制御できることが分かった。これは、本装置がSAE法として十分使用に耐える性能を発揮できるものであることを実証できた。SrCuO₂とCaCuO₂の無限層構造をCu-1234の超伝導層として使う目的でそれぞれの薄膜を作製する条件を確立し、図11に示すようにSrTiO₃基板上で(SrCuO₂)_m/(CaCuO₂)_n (m=2.5, n=5.7)の良質膜が約500Åで形成できた。またTlに代わりInを電荷供給層の一構成元素として用いる目的で(Cu,In)Ba₂CuO_{5y}層相への形成を試みたが現時点では立方晶が得られている。

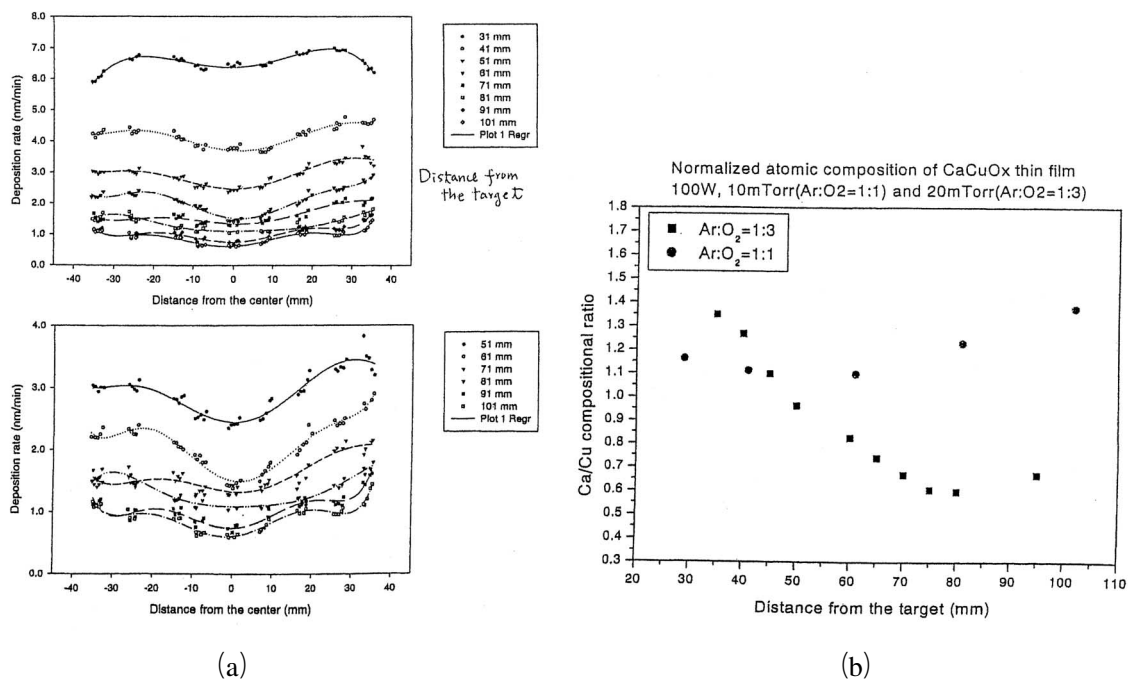


図10(a) SAE法で作製したCaCuO₂薄膜の堆積速度分布

(b) SAE法で作製したCaCuO₂薄膜の組成比分布のガス圧比依存性

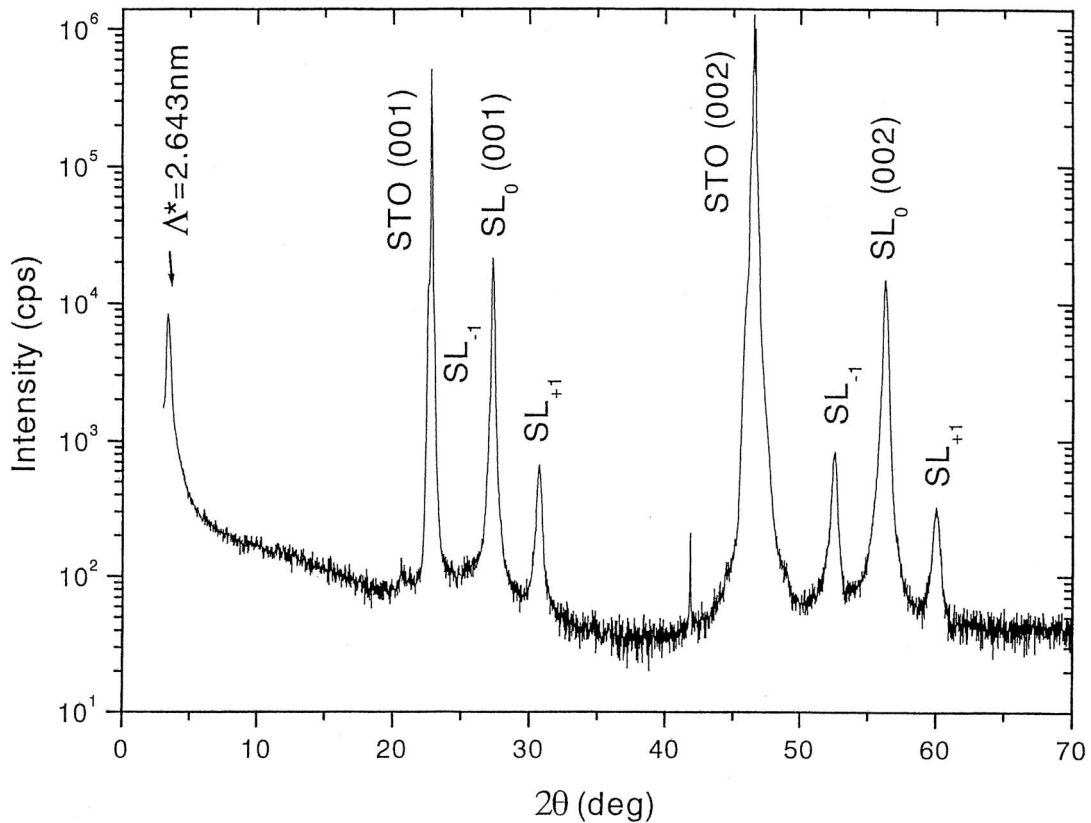


図11 (SrCuO₂)_m / (CaCuO₂)_n (m=2.5, n=5.7) の XRD スペクトル

(6 - 3) Cu-1234系関連物質中の簡便なCO₃測定法

薄膜作成時前駆体のアモルファス膜中にCO₃基が存在すると、反応の阻害、正方晶を得難くする、Tcを下げる、などの恐れがある。そこで、アモルファス膜およびバルク中のCO₃基を簡便に感度良く測定する方法を開発した。基板上にのせたアモルファス膜の赤外透過測定を行い、1400cm⁻¹付近のCOベンディングモードの吸収強度からアモルファス膜中のCO₃が赤外透過測定で感度良く、簡便に、基板の種類に関係なく、小面積で測定できるようにした。これにより、アモルファス膜の作製条件とCO₃の含有量の関係を明らかにし、アモルファス膜中のCO₃とそれを用いて作製した超伝導薄膜の超伝導特性の関連性を検討する手段が得られた。

2 - 2 . 輸送特性の研究

2 - 2 - 1 . キャリア濃度の測定

Cu-1234超伝導体のキャリア密度とTcおよび超伝導異方性の相関を明確にする目的で、高品質の単相試料を作製しホール効果の測定を行い、Hall係数から求めたキャリア密度 (n_H) と固有キャリア密度 (n_0) の関係、およびHallキャリア密度の温度依存性について考察した。仕込み組成Cu_xCu_{0.1-1234} (x=0.2 ~ 0.9)

の試料を作製し、ヨードメトリーの測定によりCuの価数および酸素量を算出した。Cuの価数から算出したキャリア密度を固有キャリア密度 (n_0) とすると、 n_0 はHallキャリア密度 (n_H) と比例し、比例定数は ~ 1.8 ($n_H = 1.8 n_0$) であった。(図12) 両者の値の相違は緩和時間 およびHall有効質量 m が異なることにより、 n_H が見かけ上大きく見積もられることによると解釈できる ($n_H = m_H^* \tau n_0 / (m_{tr}^* \tau_H)$)。さらに、総ての試料の規格化したHall係数およびHall角の温度依存性から、 n_H の温度依存性は緩和時間の温度依存性を示しているものであり、 n_0 は温度変化しないことが結論される。

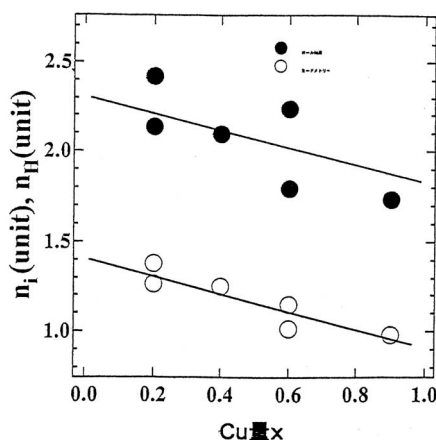


図12 Cu - 1234 系のヨードメトリー(n) とホール係数 (n_H) から測定したホール濃度の Cu 仕込み量依存性

2 - 2 - 2 . キャリア濃度とT_cの関係

Cu-1234系ではキャリア密度がオーバードープ状態で大きく変わっても一定の高いT_c(~ 117 K)が維持されるが、これは高いT_cの超伝導を狙う4配位CuO₂層のキャリア密度がドープ量に関わらず適量値に保たれると考えることができる。即ち、過剰にドープされたキャリアは5配位CuO₂層に選択的に過剰注入される。上記の結果を用いて、このことについて考察した。4配位CuO₂層のキャリアはT_cと一般的な放物線関係 ($8 T_c/T_c^{max} = 1 - 82.6 (n_0 - 0.16)^2$) にあるとすると、 n_0 はほぼ0.2/CuO₂と見積もられる。このとき、過去のCuTi-1234試料のアニール処理によるT_cの変化から、 $T_c^{max} = 127$ Kとした。この結果、5配位CuO₂層は高ドープ状態にあることが示される。(図13)

今回はT_c ~ 117 K相の(Cu,C)-1234についての結論と言えるが、今後はT_c > 117 Kの(Cu,C)-1234および(Cu,Tl)-1234について、キャリア分布の確定が必要である。同時に、電荷供給層および各CuO₂層の伝導機構を明らかにすることも重要である。トルク測定による異方性との関連、ホール係数の圧力依存性

の測定、化学分析的手法の確立が今後の課題である。

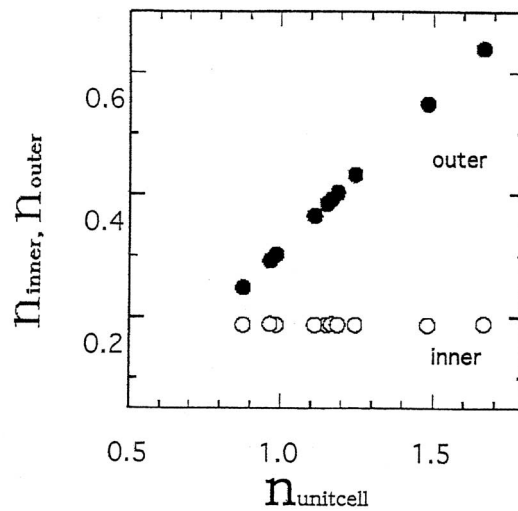


図13 Cu - 1234 系の各 CuO₂ 面におけるホール濃度分布の全ホール濃度依存性

2 - 2 - 3 . T_cの圧力効果

T_cが130Kをこえる (Cu, Tl) Ba₂Ca₂Cu₃O_y多結晶試料の圧力下電気抵抗率測定を8GPaまで行った。常圧下で134KのT_{c,onset}を持つ試料に対して8GPaの圧力下ではT_cが147Kまで上昇した(図14)。この値は、現在までに最も高いT_cを有するとされるHg-1223超伝導体に匹敵しうるものであることが分かった。しかしながら本測定に用いた試料については8GPa付近でT_cの上昇が頭打ちになる傾向が見られた。

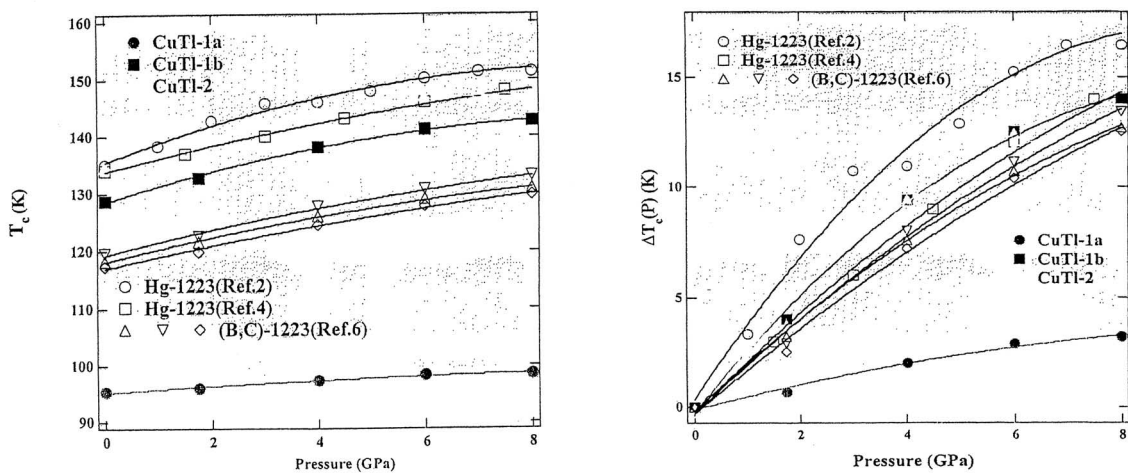


図14 CuTl - 1223 系の T_c の圧力依存性

2 - 3 . Cu-1234系の電子構造と超伝導機構

超伝導特性のキャリア濃度依存性を調べる目的で、先ずLaCuO₄系のキャリア濃度に対する電子相図を調べた。

アンダードープ領域では、局所的な反強磁性秩序とキャリアー系が共存し、その結果フェルミ面の大きさはドープしたホール濃度に対応して小さい。これに対しオーバードープ領域では、局所的な反強磁性秩序を壊すようなキャリアー状態間の遷移が多くなり、オーバードープ領域のある濃度 x_c で、ついに反強磁性秩序が壊れて局在スピンはキャリアーとなり、 x_c より高濃度領域で、濃度 $(1+x)$ のキャリアーが伝導に寄与することになる。その結果フェルミ面は、通常バンド計算で得られる大きなものとなる。 x_c における小さなフェルミ面の電子・スピン共存相から、大きなフェルミ面の電子相への1次相転移が「高エネルギー擬ギャップ」に対応すると考えて、二つの相のエネルギー差の x 依存性を計算し、図15に示すような結果を得た。この結果はトンネル分光の実験結果と比較して、定量的にも良い一致を得た。ただし、この相転移は、小さなフェルミ面の相におけるスピン相関距離が短いため、バルクの系の場合のように鋭くはない。

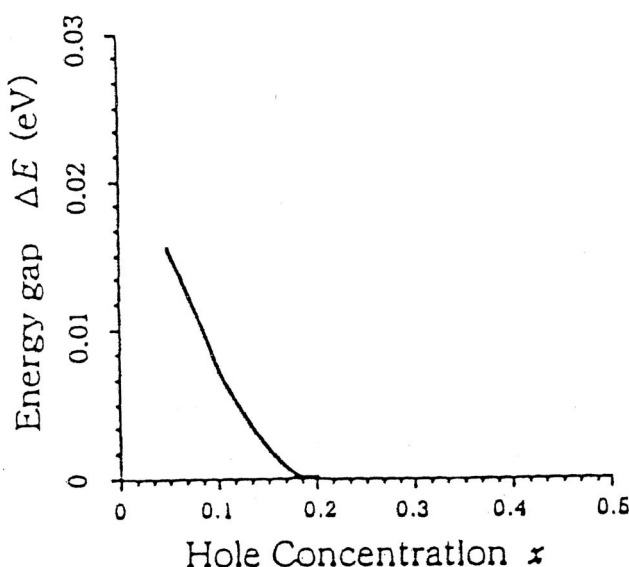


図15 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 系のエネルギーギャップのホール濃度依存性

2 - 4 最高性能高温超伝導材料の創製のためのNMRによるミクロ解析と低異方性の解明

2 - 4 - 1 . 多層型高温超伝導体のキャリアー分布と超伝導

NMR測定はすべて磁場中配向させた粉末試料を用い、約15Tの高磁場下で4.2Kから300Kの温度領域で行った。各面内のキャリアー濃度はそれぞれCuO₂面におけるナイトシフトを分離して測定し、そのスピン成分(K_s)の大きさから、

実験的に得られた関係式を用いて見積もった。また同時にスピン - 格子緩和時間も測定し、各面内の局所的な電子状態の変化を調べた。

図16に今回のNMR測定から得られたHg系およびCu系多層型高温超伝導体の各面内のキャリアー濃度の δ_{av} および n 依存性を示す。図中のIP、OPはそれぞれ4配位、5配位CuO₂面を示している。多層型高温超伝導体では各面内のキャリアー濃度はすべて4配位よりも5配位面内の方が大きくなっており、キャリアーが面間で選択的にドーピングされていることがわかる。さらにこのキャリアー分布の不均衡は試料全体が過剰ドーピングになるほど (δ_{av} が大きくなるほど) また単位胞内のCuO₂面の枚数 ($=n$) が増えるほど大きくなっていく。このため特に4層や5層のCu系、すなわちCuBa₂Ca₃Cu₄O_y (Cu-1234) やCuBa₂Ca₄Cu₄O_y (Cu-1245) では4配位と5配位のキャリアー濃度の違いは極端に大きくなっており、これがこの物質のユニークな超伝導転移の起源にもなっている。

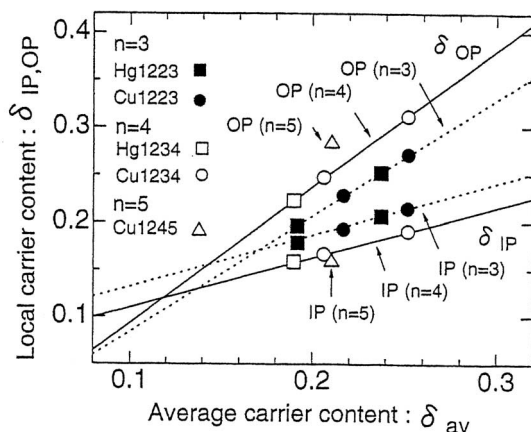


図16 Cu - 1223, Cu - 1234, Cu - 1245 系の各 CuO₂ 面のキャリアー濃度分布 (CuO₂面あたり) の平均キャリアー濃度 (CuO₂面あたり) 依存性

正の電荷を持つホールは必ず負の電荷を持つ頂点酸素に近い5配位CuO₂面にドーピングされやすくなる。簡単なモデル計算でCuO₂面の枚数を増やしていくと、単位胞内の2つの頂点酸素間の距離が伸びただけ、クーロンエネルギーの分布が大きくなり、より大きなキャリアー分布の不均衡が生まれやすい状態になることもわかった。

2 - 4 - 2 . Cu系多層型高温超伝導体における2つの超伝導転移温度

図17(a)はCu-1234のナイトシフトKsの温度依存性を示す。この物質は単位胞が4枚のCuO₂面で構成され、内側に2層の4配位CuO₂面 (IP)、外側に2層の5配位CuO₂面 (OP) を持っている。このうち4配位CuO₂面のKsの温度依存性は、マクロな超伝導が観測されるT_c直下から急激に減少し、下に凸の温度依存

性を示している。ところが一方の5配位面の K_s は T_c 直下では上に凸の緩やかな減少を示し、60K付近からより急激に減少することがわかる。この4配位と5配位の K_s の温度依存性の違いをより明確にするため、その温度微分 dK_s/dT の温度依存性を示したのが図17(b)である。超伝導ギャップ (Δ)は超伝導の出現と同時に急激に成長するため、準粒子密度は T_c 直下で急激に減少する。そのため、通常その温度減少率 dK/dT は T_c 直下で最大となる。ところがCu-1234の場合、4配位の dK/dT は確かに $T_c=117K$ で最大を示すのに対し、5配位では T_c ではなく60K付近で最大となる(以下この温度を T_{c2} とする)。この結果は4配位面内、 T_c 以下で通常のd波対称性の超伝導ギャップが急激に成長しているが、一方の5配位面内では $T_{c2} \sim 60K$ 付近に別の転移温度が存在し、通常のd波超伝導状態はこの T_{c2} 以下ではじめて確立することを示している。なお $1/T_1$ の温度依存性も同様の結果を示しており、5配位ではやはり $T_{c2}=60K$ 以下ではじめて通常のd波で観測される T^3 の温度依存性を示す。

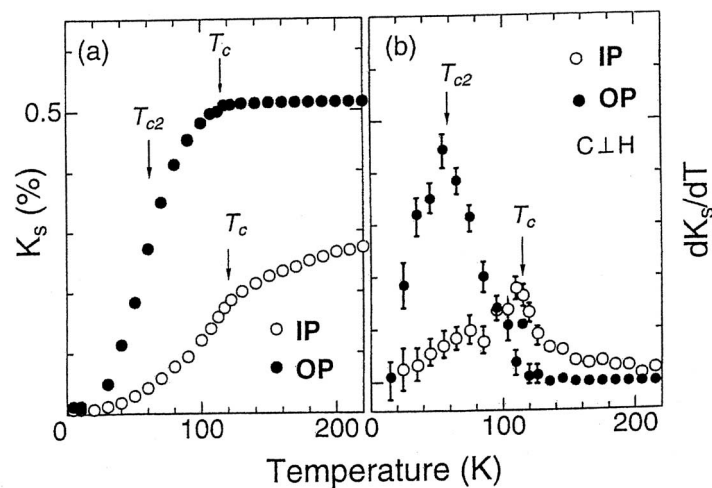


図17 Cu - 1234 のナイトシフトの温度変化に基づき各 CuO_2 層の T_c

これらの結果から $T_{c2}=60K$ は過剰ドーピングされた5配位の本来の超伝導転移温度であり、 $T_c=117K$ でのマクロな超伝導転移はより最適ドーピング領域に近い内側の2枚の4配位によって引き起こされていると考えられる。また T_c から T_{c2} までの温度領域での5配位面内の超伝導状態は4配位面の超伝導からの近接効果によって誘起されたものと考えられ、実際、5配位の K_s の温度依存性を2次元d波モデルを用いて解析してやると、通常のBCS理論から導かれる超伝導ギャップではなく、 T_c から T_{c2} まではほぼ直線的に緩やかに増加し T_{c2} 以下で通常のBCS理論に従うような Δ が実際の K_s の振る舞いを非常に良く再現することもわかっている。同様の結果が最近のCu-1245系の研究でも確認されている。

以上、多層型高温超伝導体の2種類のCuO₂面の局所的な電子状態をNMRにより分離して観測することにより、これまで曖昧であった系統的キャリアー分布の機構とそこから生じる超伝導特性の変化が明らかになった。特にCu-1234やCu-1245は、全く異なるキャリアー濃度および転移温度を持った2つのCuO₂面が交互に積層した非常にユニークな物質であることがわかった。

2 - 5 . 高周波特性評価

現在、マイクロ波応用が検討されているが、YBCOは構造的異方性が大きく、超伝導コヒーレンス長が短いことなどにより、低表面抵抗薄膜の作製が難しいことや、耐電力特性が小さいことなどの問題点がある。低異方性的な特性を有するCu-1234系超伝導体はマイクロ波デバイス用材料として魅力的である。本研究は、高温超伝導薄膜の正確な表面抵抗測定技術の確立、未だ明らかにされていないCu-1234系のマイクロ波特性を検討し、優れたデバイスを試作することを目的としている。

初めに高温超伝導薄膜の表面抵抗を正確に測定する誘電体共振器を試作し、YBCO薄膜の表面抵抗の温度変化を測定した。また、種々の条件で作製したYBCO薄膜の表面抵抗を測定し、表面抵抗に与える因子を検討した。図18に(100)面配向のYBCO薄膜と、無配向の薄膜の表面抵抗の測定結果を示す。その結果、面内配向していないYBCO薄膜の表面抵抗は極めて大きいことが分かった。良質の薄膜の表面抵抗は22GHzで0.5m (40K)であった。

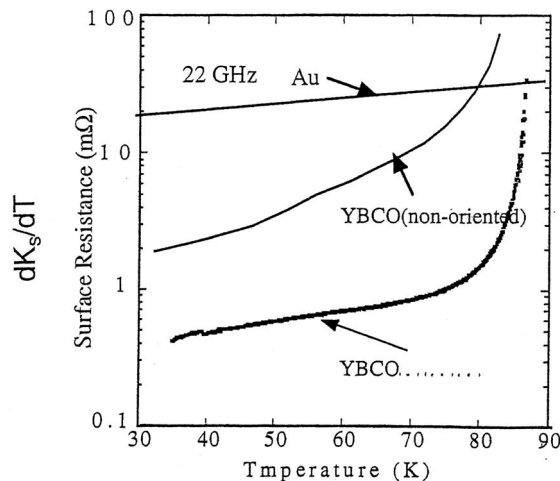


図18 YBCO 薄膜の表面抵抗の温度変化

図18 YBCO 薄膜の表面抵抗の温度変化

今後、表面抵抗のパワー依存性、薄膜の膜厚と表面抵抗の関係等を明らかにする。更に、低表面抵抗が期待されるCu-1234系の表面抵抗を測定する。

誘電体共振器法を用いて、正確に高温超伝導薄膜の表面抵抗を測定できるシス

テムを確立した。試作した誘電体共振器を用いて、種々の条件で作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 薄膜の表面抵抗を測定した。その結果、表面抵抗を小さくする条件は、

- (1) 完全にC軸配向膜 (C軸が基板面に垂直に向く) であること
 - (2) 面内の結晶粒の配向を揃えること
 - (3) 面内の結晶軸の分散を小さくすること
- 等が重要であることを明らかにした。

今後の展望

- 1) Cu-1234系では他の超伝導体とは異なりオーバードープによっても、 T_c が117Kに維持できることが実験的にも理論的にも明らかになったので、キャリア濃度の高い $T_c=117\text{K}$ のCu-1234系を用いて最高性能の高 J_c 、高 H_{irr} を実現できる展望が開けた。
- 2) $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223系では、Hg系の $T_c=135\text{K}$ に次ぐ $T_c=133.5\text{K}$ が選択還元ホールドープにより得られ、BaとCa層のTI置換を減少させることにより T_c が135Kを越えることも期待できる。また、同様に $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1234系の $T_c=127\text{K}$ をさらに向上させることも期待される。
- 3) APE法とSAE法の薄膜作製の基本的問題点も克服できつつあり $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223及び $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1234系で最高の T_c 、 J_c 、 H_{irr} が実現できる展望も開けてきた。

3. 主な研究成果の発表 (論文発表)

H. Ihara, Y. Sekita, H. Tateai, N.A.Khan, K. Ishida, E. Harashima, T. Kojima, H. Yamamoto, K. Tanaka, Y. Tanaka, N. Terada, H. Obara Superconducting Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x$ -1223 [$\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$] Thin Films IEEE Trans. Appl. Superconductivity 9(1999) 1551

徳永陽、石田憲二、北岡良雄、伊原英雄 Cu系多層型高温超伝導体における二つの超伝導転移温度 日本物理学会誌 54(1999) 730

Y. Tokunaga, H. Kotegawa, K. Ishida, G. -q. Zheng, Y. Kitaoka, K. Tokiwa, A. Iyo, H. Ihara Carrier distribution and superconductivity in multilayer high- T_c cuprates proved by ^{63}Cu NMR J. of Low Temp. Phys. 117(1999) 473

T. Watanabe, H. Kashiwagi, S. Miyashita, N. Ichioka, K. Tokiwa, A. Iyo, Y. Tanaka, S.K.Agarwal, H. Ihara Synthesis and Physical Properties of $(\text{Cu,M})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_z$ ($M=\text{C,Mg,Ni,Al,Zn,Tl}$) J. of Low Temp. Phys. 117(1999) 753

K. Tokiwa, C. Kunugi, H. Kashiwagi, T. Nibe, H. Aota, N. Ichioka, T. Watanabe, A. Iyo, Y. Tanaka, S.K.Agarwal, H. Ihara Pressure Effects on Resistive Transition in $(\text{Cu,M})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ ($M=\text{C,Al,Tl,Mg,Zn}$) Superconductors J. of Low Temp. Phys. 117(1999) 903