

「電子・光子等の機能制御」

平成 10 年度採択研究代表者の代行者

伊原 英雄

(産業技術総合研究所 グループリーダー)

(代行：田中 康資・産業技術総合研究所 主任研究員)

「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

独自の超伝導体 Cu-1234 をベースに「最高性能超伝導材料」を開発する。具体的応用分野として超伝導の大規模産業応用の先駆けであるマイクロ波応用を取り上げる。Cu-1234 の類縁系で表面抵抗(R_s)の測定に耐える膜を実際に作製し、 R_s の値をもって、材料の「物理・化学」両者における実用性を証明する。100K を超える超伝導転移温度を持つ薄膜材料は、この応用での牽引力となる。 $(\text{Cu}_x\text{Tl}_{1-x})\text{-1223}$ を直接の対象として、実用化への壁である薄膜作製技術でのブレークスルーを成し遂げる。一方で、我われは多層型高温超伝導体特有の新現象次々に見い出している。培った薄膜作製技術と新現象の融合を、多層型高温超伝導体の科学の新体系のもとで成し遂げ、超伝導応用技術の分野に新パラダイムを打ち立てる。

これまでの研究の概要、成果

高い $T_c (>115\text{K})$ 、低い異方性(すくなくとも 20 以下)で、Cu-1234 が、マイクロ波応用にとって、最適の材料であることが平成 13 年度までの研究で明らかにされた。類縁超伝導体である、 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ (Cu1223)、 $(\text{Cu}_x\text{Tl}_{1-x})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ ((Cu,Tl)-1223) (x が 0 に近い組成(Tl-1223)も含む)も、有力候補である。マイクロ波応用に対する材料の有用性は、上記の物理的性質に、合成のしやすさも加味したものである。 R_s の測定がそれに相当する。 R_s 測定のためには、 $10 \times 10\text{mm}^2$ の面積の薄膜が必要になる。膜質が一様に良質でなければならない。平成 13 年度では、AC 帯磁率をフィードバックの評価手法として膜質を向上させ、 $10 \times 10\text{mm}^2$ の面積の薄膜で R_s のテスト測定をおこなった。より低い R_s を高い温度で得るための膜つくり平成 14 年度は取り組む。化学的性質(合成しやすさ)では $x < 0.2$ の $(\text{Cu}_x\text{Tl}_{1-x})\text{-1223}$ 、Tl-1223 が候補材料の中でもっとも優れていた。

物理においては、異方性の値が測定手法により 1.4~11 までばらつくことが明らかになった。 d is 波の発現に対する肯定的な結果も得られなかった。その一方で多層系高温超伝導体において、常識を越えた多くの現象が見つかった。これらは、実験では反強磁性と超伝導の共存、理論では i ソリトンの予言である。従来の異方性に対する予測に対する見直し、新規現象理解は、従来の超

伝導理論をもってはできない。

今後の見通し

今後は、次の3点に研究を絞り込む。(1)(Cu_xTl_{1-x})-1223(または Tl-1223)がマイクロ波フィルターに最適であることを、膜づくり、表面抵抗の測定を通じて示す。(2)x~0 の(Cu_xTl_{1-x})系の常圧合成は困難で、プロジェクトで線材応用まではカバーしきれない見通しとなった。今後は薄膜での Tc>100K 発現を目指す。(3)多層型高温超伝導体の物理の確立を目指し、その中で、異方性のばらつきの問題にたいして解答を与える。また、新規応用に結びつく多くの新現象の理解を深めていく。

2. 研究実施内容

(1) Cu,Tl 系薄膜合成技術について

アモルファス膜を酸化タリウムガス雰囲気中で結晶化させる Two-Step 法(APE 法)により、表面抵抗(Rs)の評価に耐えうる 10×10mm² の面積の膜を作製することを目的に研究を推進した。その結果、表面インピーダンス(Rs)の評価に耐える膜の作製が可能となった。図1に示すように、Rs は Y-123 の膜に比べて1桁高い(Rs が低いほど特性はよいので)ので、平成14年度はこの改善を行っていく。

[CeO₂/TlSr₂CaCu₂O_yのバッファー層の開発]

X線と組成分析と交流帯磁率による Jc, Tc の測定を評価手法として、Two-Step 法(APE 法)の改良をすすめた。実用基板サファイアの上の CeO₂ バッファー層を使った薄膜形成では、高温処理を必要とする Tl-1223 で、Tl-2212 などでは問題になっていなかった Ba と Ce の反応がおきることが明らかにされ、これを解決するために TlSr₂CaCu₂O_y のバッファー層を開発した。これによって2軸配向膜が得られた。(Tc=104K, Jc=2MA/cm²(77K, 0T))。Rs の評価に耐える膜まで作製が可能となったので Rs の評価のテストを行った。(図1)

[MgO 用バッファー層のテスト]

TlSr₂CaCu₂O_y バッファーでは、Ba と Sr の相互拡散に原因すると思われる Tc の低下がある。一方 MgO 基板で Tc~120K の膜が容易にえられる、Tl-1223, Tl-1234 の作りわけの技術の向上を我われは成し遂げてきた。MgO 基板の問題点は、面内配向が十分でない点である。マイクロ波応用では、MgO も有望な基板であるので、MgO での面内配向を目的としたバッファー層の検討も行った。平成12年度までに高周波特性グループで YBCO 膜用に開発されていた BaSnO₃ をテストした。Jc を向上するには至っていないが、今後も YBCO 膜でのバッファー層の知見を活かす方向で研究をすすめる。

[作製プロセスの検討]

現在の密閉法が最終製品としては優れているが、作製プロセスの解明のために、酸化タリウムの蒸気圧の制御性のよい、開放系の導入が必要であるとの結論を得た。今後は、Two-Step 法の開発には、シンプルな Tl-2212 系もとりいれて行く。

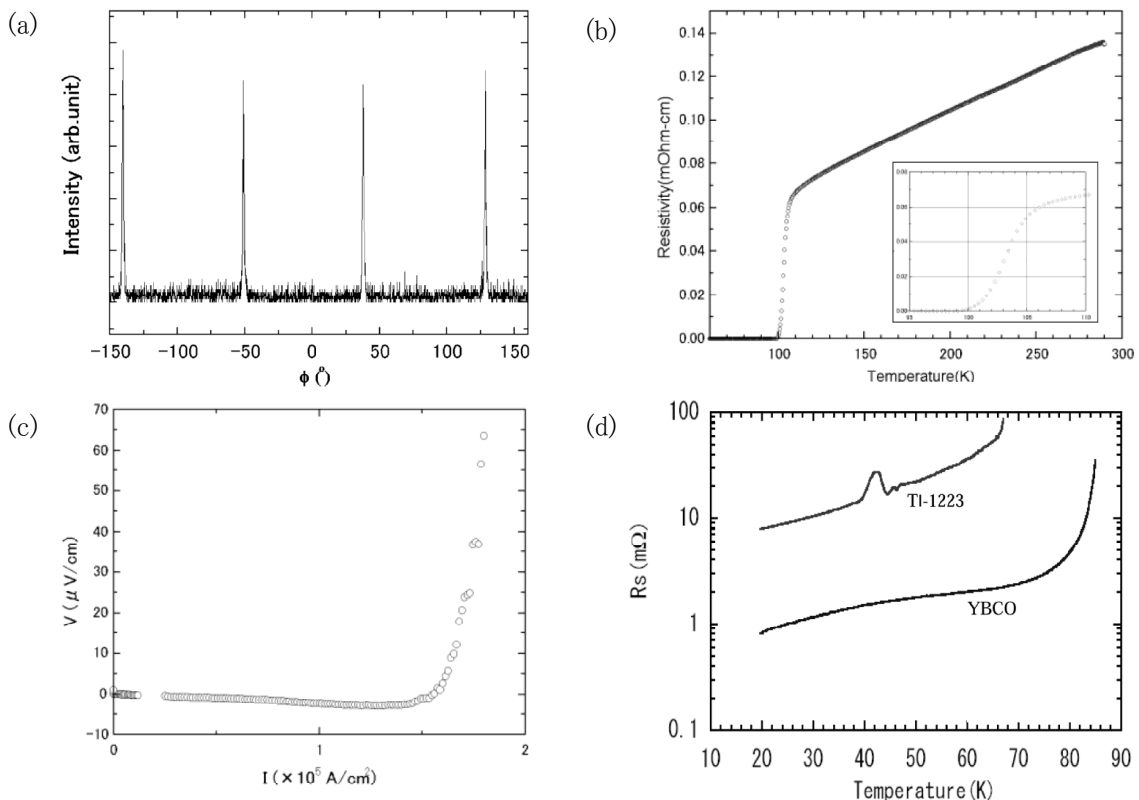


図1 サファイア基板に CeO_2 バッファー層と $\text{TlSr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ バッファー層を使って成長させた TI-1223 薄膜の特性。

- (a) 面内配向性を示す 103 方向の In-plane-XRD パターン
- (b) 電気抵抗による T_c の決定 (T_c (mid-point) = 104 K)
- (c) 直流電気抵抗測定法による 77 K における臨界電流密度 ($J_c \sim 1.5 \text{ A/cm}^2$)
- (d) 38 GHz のマイクロ波に対する表面抵抗 (R_s)。YBCO は THEVA 社のものである。TI-1223 の R_s は一桁高い (R_s が低い程特性は良い)。 R_s の低下(特性の改善)が今後の課題。

[バルク合成からの知見]

薄膜作製プロセスに関連し、バルクでのタリウム系の反応機構、反応プロセスの研究も進展させた。バルクでの研究では、平成 12 年度に完全密封系では化学両論的な仕込みで、TI-1223, TI-1234 の相が自由に作れる方法を開発していた。Cu を化学両論的値から多めに入れることで、反応性、 T_c に代表される超伝導特性も向上する傾向にあった。薄膜では、性能向上のために、 $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x})\text{-1234}$ ($x=0.5$) を目指していたので、バルクでこの相の生成のしやすさも調べた。平成 12 年度の方法を採用しても、 $x=0.5$ の仕込では、単一の超伝導相をえる条件を見つけないことはできなかった。しかし、仕込み量を変えることで単一の超伝導相をえることは可能であった。また、 $0 < x < 0.2$ の領域は、比較的合成の困難さを伴わないことがわかった。従来 $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x})$ 系の合成では、Tl の量が合成の進行につれて徐々に減っていく反応を採用していた。薄膜でも同様のセンスでの合成プロセスを念頭においてきた。我われが今回採用していたバルクでの反応では Tl の量が反応開始時と終了時で変わらない(またはタリウムの減少は小さい)。平成 14 年

度はこのセンスを薄膜合成に取り入れたいと考えている。バルクの合成において、純 Cu-1234 の大量合成を(Cu_xTl_{1-x})系の Tl を減らす方向で実現することは現段階では不可能であるとの結論に達した。しかしx<0.2における合成に対する知見は薄膜合成において活かしていく。また、アメリカなどで検討されているタリウム系の線材応用、バルク応用に対して、我われの行ってきた、高性能タリウム系のバルク合成の知識が生きていくように、積極的に情報発信していくことにした。

(2) Cu 系薄膜について

プロジェクト内で、Rs の測定に供するような Cu 系薄膜の生成はきわめて難しいという結論がでた。世界的な研究の流れから見て、1~2年のうちにそのような膜の作製に成功するグループはないと考えている。この研究のボトルネックは、Tc>100K であり、そのような膜がスパッタで作製できることを示せば、タリウムという毒性を気にしないでよいというメリットから、多くのグループがこの研究に参画可能となると考えている。そこで、プロジェクトでは、それに照準を合わせた研究をすべきであるというのが、平成 13 年度の結論である。その初段階として、平成 11 年には、(合成時にタリウムを使用しているとはいえ)、合成した膜にはタリウムは存在しない Cu_xBa₂Cu₃Cu₄O_y つまり Cu-1234 の薄膜合成にスパッタ法で成功している。(Tc=20K) 超伝導の発現を妨げ、Tc の向上を妨げている要因にどのようなものがあるのかが、平成 12 年、13 年度の研究で考察された。

[Cu-1234 構造の薄膜作製]

(Cu_xX_z)Ba₂Cu₃Cu₄O_y の X を Tl, In, Ti に置換する方法をとった。ホールドーピングによる超伝導を確認できたのは、X=Tl だけである(Tc~20K)。X=Tl に関しては、ターゲット組成では、x=0.5, z=0.5 になっているが、組成分析では作製した薄膜には Tl が確認されなかった。X=Ti では電荷供給層の化学的安定性は達成し、人工積層膜を確認したが、室温の抵抗が高く超伝導は発現しなかった。(In では BaCuO₃ 層自体が形成できなかった。)

[超伝導層のみの薄膜]

電荷供給層を省いた、超伝導層のみの (SrCuO₂)_m(CaCuO₂)_n, (Sr_xCa_{1-x})CuO₂ 薄膜作製をおこなった。その中で、(Sr_xCa_{1-x})CuO₂ での超伝導を(Tc[onset]=40K)を見出した。(図2)これがホールドーピングの超伝導であれば、Cu-1234 で開発した電荷供給層と組み合わせ、Cu-1234 を狙う予定であった。しかし面内の格子定数は電子ドープ系のものであった。これを主たる根拠として、この超伝導体は、電子ドープ超伝導であると結論した。この系の薄膜化は、La ドープにより、NTT が我われと同時期に成功している。われわれの薄膜は、La などのホールをドープするためのカチオン

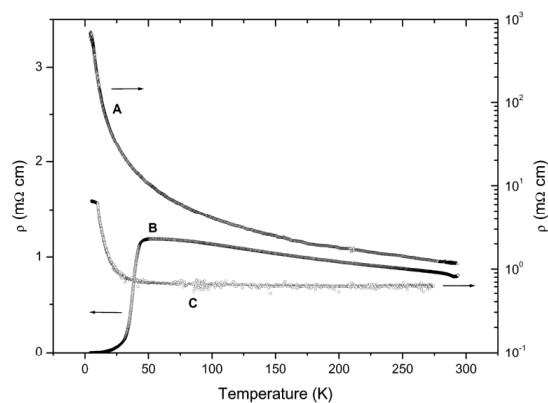


図2 Sr_{0.6}Ca_{0.4}CuO_{2-δ} の超伝導

A, B, C の順番で成長時の基板温度が高い(より酸素が入りづらい状態)。面内の格子定数が 3.9 Å と長いことからこの薄膜が電子ドープ系であると判定した(ホールドーピング系の a 軸長は 3.85~3.86 Å)。強還元雰囲気(C)では電子が CuO₂ ネットワークに B よりも多く供給され室温の抵抗も B よりも低くなるが、CuO₂ ネットワークが壊れるため、Disorder が生まれ低温で Disorder による局在がおき、膜は超伝導にならなくなる。

がなく、しかもスパッタ法 (NTT は MBE 法) により薄膜化に成功したという意味で意義はおおきい。反面、 CuO_2 面内における酸素の欠陥がホール供給源となっており、その発現条件は厳しい。

[酸化源]

研究を通じて、 N_2O ガスが酸化源として有効であることが明らかになった。しかし、充分であるとの証拠を示すには、 $T_c > 100\text{K}$ の膜を実際作ってみる以外に、この点で、酸化源として十分かどうかの結論が得られる段階ではない。

オゾンの導入も試みた。現状の装置ではヒーターやチャンバー自体へのダメージが先行し、薄膜作りへ適用は断念した。

[スパッタ法による超伝導発現とその T_c 向上が難しい理由]

平成 13 年度では、次の見解が出された。

スパッタによる人工格子膜による超伝導発現とその T_c 向上が難しい理由は次の 2 点。

- (1) キャリアのドーピング量が足りない
- (2) ディスオーダーが多い
 - (2) のディスオーダーについては次の 5 つに細分化される。
 - (2-1) Sr, Ca の相互置換によるもの。
 - (2-2) 人工積層格子の電荷供給層や超伝導層の厚みが、微視的に面内方向で変わってしまっている可能性がある。これを起源とするディスオーダー。
 - (2-3) 電荷供給層の Cu サイトへの異原子の置換で起きるディスオーダー
 - (2-4) CuO_2 ネットワーク内でおきる、Cu や O の欠落による、不完全 CuO_2 ネットワークによるディスオーダー
 - (2-5) 各原子が、結晶学的な所定の位置から、少しずれてしまうことによって起きるディスオーダー

また、主たる原因、現状のディスオーダーを追求する有効な手法を取り入れていない。

幸い、高圧酸素下の膜成長では、(1)と(2)の条件を緩和し、 $T_c = 80\text{K}$ 程度の薄膜作製を実現することができることが、ローマ大学のレーザーアブレーションの研究で、明白になっている。これをスパッタにも導入すべきであろうという見解が平成 13 年度の研究の総括となる。

(3) 物理について

波動関数制御による、低異方性、 $d+is$ の実現、 T_c の極限への追求に向かって、研究を推進した。

しかし、平成 13 年度における実験・理論の両面の進展で、異方性の評価値は、実験手法に依存し、1.6~11 までばらつくことが明らかになった。また、 $d+is$ 波については肯定的な見解が出なかった。

平成 13 年度までの研究の指導指針は従来の超伝導理論、すなわち、単バンド、単一オーダーパラメーターで体系つけられた物理をよりどころにしている。これは、Ginzburg-Landau 理論 (GL 理論) に代表され、ゼロ磁場下の一様な試料に適用した場合には、超伝導も一樣になることを前提とした理論である。

我々は、従来にはなかった新しい概念、「多層型高温超伝導体」、「複数の T_c (double T_c)」、「多重超伝導オーダーパラメーター (multiple order parameter)」を打ち出してきた。平成 13 年度までの研究で、これらの概念を、従来の超伝導理論の発展的拡張と位置づけ、指導指針に対する変更はしてこなかった。しかし、電荷供給層で夾まれている超伝導層での超伝導を一様と捕らえる訳にはいかず、内部構造に踏み込む必要が生じてきて、状況は一変した。

従来の超伝導体では、性能は超伝導電荷供給層の性能で決まるという考え方が優勢であった。この考え方は、電荷供給層で夾まれている超伝導層での超伝導は一様で内部構造はないとする Lawrence-Doniach (LD) 流の考え方を踏襲したものであろう。この前提への抵触 (LD モデルへ抵触) は即、従来理論の見直しを必要とする。平成 13 年度の物理研究の総括は、Cu-1234 の性能を予測する上で、厚い超伝導層の中の超伝導がどのようになっているか、その内部構造を考える必要に迫られた、言い換えれば、LD モデルへの抵触に直面したということである。

[(3-1)低異方性] トルクによる評価値 (γ [Tq])、バンド計算による評価値 (γ [cal]) が、新たに加わった。従来の方法の評価法は、 H_{c2} (γ [Hc2]) と T_c 直上の常伝導電気伝導度 (γ [σ]) によるものである。

[低異方性:トルクによる異方性の評価] γ [Tq] の評価は、 γ [Hc2] を裏づけるために、プロジェクトの計画段階で立案され、輸送特性グループを中心にプロジェクトの初年度に開始し、試料の形態、測定磁場などの実験条件を十分吟味改良し、現状で許されるかぎりの確度の高い値を出す方法を確立し、平成 13 年度では信頼できる値が出始めた。10 個以上の試料に対し、数十回の実験を行っており、実験的な γ の評価値としての確度は高い。3 年近くにわたって、Cu-1234 に的を絞り、多結晶体の配向試料で、さまざま酸素仕込みに関して徹底してトルクでの評価を行ってきた。(図 3) その結果、次の傾向が明らかになった。低ドープ領域では $[Tq] \sim 20 \pm 5$ 程度、高ドープ領域では $[Tq] \sim 11 \pm 2$ 程度の値に収束した。 γ [Tq] ~ 11 の試料でも γ [Hc2] ~ 2 である。 γ [Tq] $>$ γ [Hc2] は一般的傾向であり、その原因の手がかりはつかめていない。 γ [Tq] は磁束線の周りを流れる超伝導の質量テンソルを電流が流れているところで平均してくる効果がある。 γ [Hc2] は、磁束の太さ、磁束間隔の温度、磁場変化を反映している。 γ [Tq] と γ [Hc2] の不一致が多層型高温超伝導体 (または厚い超伝導層を持つ超伝導体) において本質的なものかどか、これから明らかにしなければならない。 γ [Tq]、 γ [Hc2] がいずれも T_{c2} より高い温度でしか決定できないという問題も指摘されている。低い γ [Hc2] とそれによって予想した高い性能がこのプロジェクトの基点となっているので、 γ [Tq]、

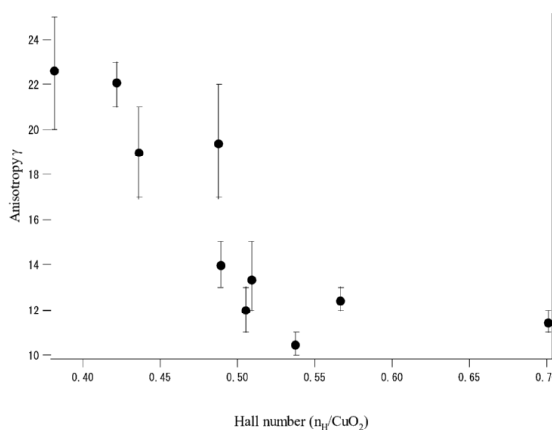


図3 トルクによる超伝導異方性 γ [Tq] の評価

すべて Cu-1234 に対して行われた。温度は 80 K、または 90 K、磁場は 5 T、または 9 T。(測定温度が T_{c2} 以上であることに注意。 $T < T_{c2}$ では H_{irr} が 9 T 以上となり我々のシステムでは測定できない。) オーバードープ領域で γ [Tq] = 11 ± 1 である。

γ [Hc2]の違いに対して、回答を与えること、また、実際の性能との関係について見解を見出さなければならないと考えている。

[低異方性:バンド理論による異方性の評価]

理論グループにより、バンド理論から与えられた γ [cal]は Cu-1234 で 9~10 程度であり、 γ [Tq]~11 と 10%程度の誤差で一致をしている。 γ [cal]は Cu-1212 から Cu-1245 において与えられた。(図 4)まだバンド計算としての収束が十分でない点もあり、暫定的な値もあるが、傾向が大きく変わることはないと考えている。(Y-123 や La-214 では、ドーピングに進行とともに γ [Tq]は低下するが、 γ [Tq]~ γ [cal]に達すると超伝導は喪失するとされており、Cu-1234 において、 γ [Tq]~ γ [cal]の超伝導が実現していることは、非常に重要なことである。)

単位胞中の CuO_2 面が増えると、異方性はあがっていく傾向にある。これは CuO_2 面間にある Ca 層に酸素がないためである。もしあれば、酸素の p 軌道が、 CuO_2 面に属す Cu の d 軌道同士の架け橋となり、 γ [cal]は小さくなる。Cu-1212 では、Ba 層にある酸素がこの役割を果たし、 γ [cal]を 5 以下に下げている。Ba が全くない無限層構造を考えたときには、 γ [cal]~8 となりこれが、BaO 層を考えない時の極限值となる。今後 Cu1201 の計算も含めて、 CuO_2 間の相互作用を分析すること、複数バンドの存在からくる効果を分析することが必要となった。

異方性を主に決めているところの c 軸のコヒーレンス長は、二つの要素から決まる。一つは Pippard の考え方を採用し、c 軸方向のフェルミ速度 v_F と不確定性原理から決まる量であり、もう一つは電荷供給層による超伝導波動関数のターミネーションである。プロジェクト当初では、 v_F と不確定性原理からきまる長さは、Cu-1234 の c 軸長より十分長く、c 軸方向のコヒーレンス長は、電荷供給層間の間隔から決まると考えた。 γ [Hc2]=1.4 はまさにこの仮説と一致するものであり、4 枚の CuO_2 面は一体化している描像と従来の GL 理論で説明できた。バンド計算の結果を素直に解釈すると、 v_F があまり小さくなく、 ξ_c の決定要因が電荷供給層ではないということになる。これは、LD モデルへの抵触そのものである。各フェルミ面で v_F が実際どのような値をとるのかを中心に、これらの解釈の問題に平成 14 年に取り組む。

[低異方性:超伝導層内での CuO_2 面間の結合の様態と LD モデルの抵触にたいする微視的なアプローチ]

実験的には、Tc2 以上で、もし CuO_2 面が IP だけで超伝導になり、OP の超伝導は浸み出し (Proximity) の効果で超伝導になっていると単純に考えると、c 軸方向への結合は、2 枚の CuO_2 面

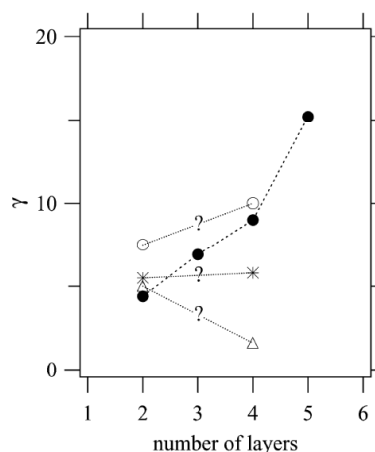


図4 計算による異方性パラメーター γ [cal]の評価

$n = 2$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $n > 3$ は $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{(n-1)}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+30}$ 黒丸が計算値、白丸は γ [Tq](トルクにより求めた異方性パラメーター)、三角は γ [Hc2](Hc2 の温度依存性から求めた異方性パラメーター)、星印は T_c 直上の常伝導電気抵抗より求めた値。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のものはすべて文献からの引用。?印は未測定。

と1枚の電荷供給層で隔てられており、結晶学的にはY-1248より高い異方性が(少なくとも $\gamma > 20$)予想されてしかるべきである。これに比べて $T > T_c2$ で求めた γ [Tq]、 γ [He2]は異方性の値としては低すぎ、4枚 CuO_2 面にわたってコヒーレンスが広がっていると考えるほうが、妥当であると分析している。ここに、バンド計算が予言する常伝導状態の異方性と、超伝導での異方性を統一して解釈できない壁がある。(この壁の背景にあるのは LD モデルへの抵触である。)この壁に取り組むために、電荷供給層を挟まないで隣り合った CuO_2 面間が、超伝導状態でどのような相互作用を及ぼしあうのか、これがバンド計算で予想される相互作用とどのような関係なのか、実験的に取り組む必要があった。これは、Ca 層に本来入っていない酸素を無理矢理入れた場合には異方性は下がって来るのか(性能が上がるのか)という問題に繋がる。

また、LD モデルの抵触へアプローチするためには、超伝導層内での超伝導のオーダーパラメーターの微視的な構造を明らかにする必要がある。これに対し、それぞれの面での超伝導の発達を NMR で観測するという新しい手法を、NMR グループが確立し、成果を上げてきている。プロジェクト前から多層型高温超伝導における CuO_2 面間の相互作用については物質開発の面から取り組んできた。二つの異なる電子状態の CuO_2 面を隣り合わせ、そこでの超伝導特性から、その相互作用にアプローチする手法である。平成 13 年度、輸送特性グループがそのような極端な系として 1993 年以來取り組んできた Hg1245 の材料開発に成功した。輸送グループと NMR グループの協力により、この系では実際に異なる電子状態として、超伝導と反強磁性が共存していることを NMR、 μ SR で明らかにした。(図5および図6)(このようなことが実現したのは初めて。 μ SR の研究は高エネルギー加速器研究機構、西山樟生先生、髭本亘先生との共同研究である。)これらは、LDモデルを完全に逸脱するものである。平成14年度にはこの系で、 CuO_2 面内の電子状態と面間

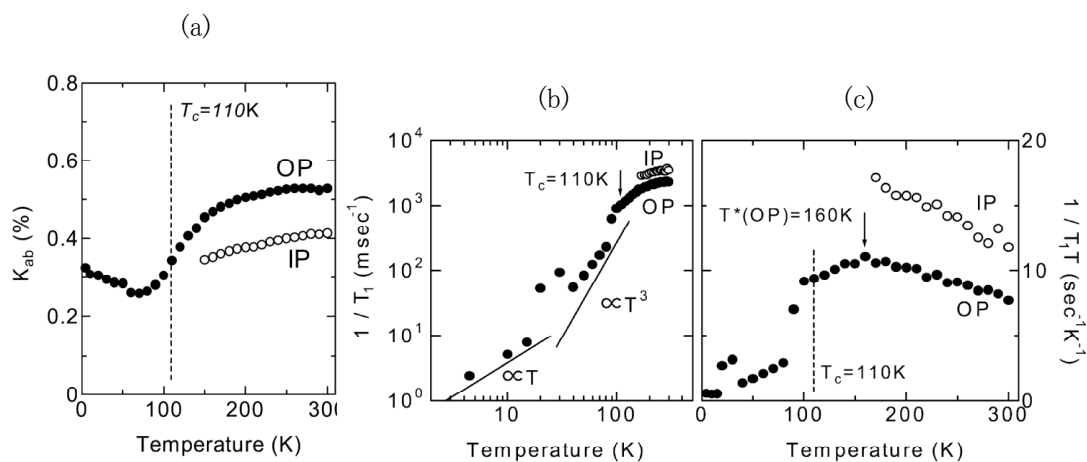


図5(a) Hg1245 の ^{63}Cu のナイトシフト

5配位の CuO_2 面(OP)が最適ドーブ、4配位の CuO_2 面(IP)がアンダードーブ。IP はアンダードーブであるが、スピンギャップが開かない。(スピンギャップが開けば、それに相当する状態密度の減少がナイトシフトに見えるはず。)150 Kでの信号の消失は、強いスピン相関(ゆっくりとした揺らぎ、つまり低エネルギーの揺らぎ)が発達していることを示す。OPの60 K、25 Kでの異常は、IPでの電子状態の変化を反映している。

図5(b) $1/T_1$ の低温でのふるまい

図5(c) $1/T_1T$ のふるまい

の相互作用をされらに追求し、異方性の問題の答えを見つけだしたい。また特記すべきこととして、この研究は高温超伝導体の基礎研究そのものに極めて強いインパクトを与えており、「多層型高温超伝導体の科学」という新分野を開拓しつつある。平成14年度以降は、CRESTの研究に端を発した研究分野として、和が広がって行くことが予想され、その先導たる役割を我々は担うことになった。

[低異方性: 電荷供給層とCuO₂面の相互作用]

超伝導層内のCuO₂面同士の相互作用の他に、電荷供給層と超伝導層の間の電荷のダイナミクスは、異方性に直接関係する。これまでに、Cu系、高圧合成のTl系において、CuO₂面のホールをアニールによる酸素除去で取り除く実験を行ってきた。これらの系では、CuO₂面の電荷変化は、電荷供給層からの電荷の供給によって補償されることが、光電子分光の結果から明らかになっている。(図7に高圧合成のTl系の例を示す。)このような特異な現象は、Bi系などでは観測されなかった。

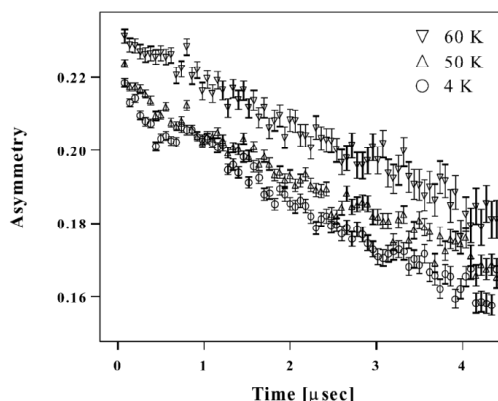


図6 Hg1245の μ SRシグナル

60 Kでasymmetryが指数関数的に落ち始め(動的でランダムな)内部磁場が生じていることが分かる。これが反強磁性のorderの発達に相当すると考えている。4 Kのスペクトルではミュー中間子の回転による振動が見えている。これは内部で静的な磁場が発生していることを示し、反強磁性のオーダーによるものであると考えられる。Hg1245のT_cは110 Kであり、この系では超伝導と反強磁性が共存している。(銅酸化物高温超伝導体では低ドープ領域では反強磁性で、ある程度ドープすると反強磁性が消えて超伝導になる。この2つが共存する物質はないと考えられていた)

(a)

(b)

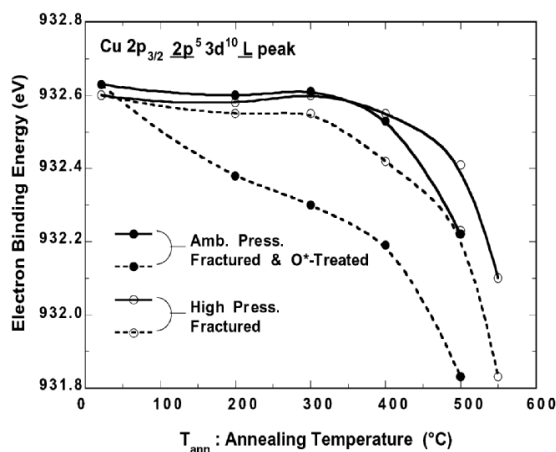
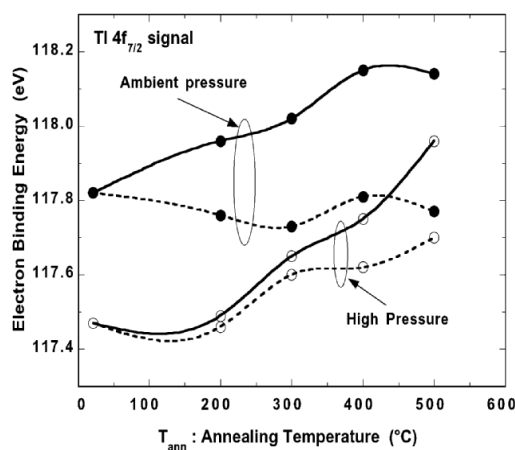


図7 アニールにより酸素の離脱(還元)を行った場合のTl-1223でのCuとTlに関する光電子スペクトルにおけるピーク的位置の変化(CuとTlのそれぞれの価数の変化に相当する)

- 常圧合成のTl-1223では還元によりCuO₂面でホール数はすくなくなる(Cuの価数が下がる)が、高圧合成Tl-1223では、価数が一定に保たれる。
- Tlの信号。実線は絶対値、点線はフェルミ面から測った値で、価数をより直接的に示す量。高圧合成Tl-1223ではTlの価数変化が起きるが、常圧合成Tl-1223では起きない。高圧合成Tl-1223ではTlの価数変化がCuO₂面のホール数を一定に保っていることがわかる。このような補償効果はCu系でも観測された。

これらの静的な現象から、電荷供給層と超伝導層の間が動的な意味でも強く結びついていることは容易に類推できる。このような効果は、異方性の低下に寄与するものであると考えている。

[低異方性:超伝導性能に対する影響(I) マイクロ波応用]

γ [Tq]=11 は、Y-123 での報告値 (γ [Tq]=7~8) に何ら遜色のある値ではなく、Cu-1234 の物理的性能面での Y-123 に対する優位性は (T_c が 30% 高いので) 変わらない。マイクロ波応用には、最適であることが結論づけられた。産業応用への問題点は、合成、つまり化学的な問題だけとなる。

性能を決めているのが、 γ [Tq]なのか、 γ [Hc2]なのか、見解を整理していく必要はある。

[低異方性:超伝導性能に対する影響(II) 不可逆磁界の問題]

物理的な手法で、Y-123 に対する優位性を証明しつつ、応用面での適切なピン技術を開発するために、重粒子線照射の実験とナドットによるピンの導入を研究した。

(重粒子線照射の研究では、日本原子力研究所の岡安悟先生の協力を仰いだ。)重粒子線照射においては、平成 12 年度の研究で、不可逆磁場 $H_{irr}=12T$ (77K) と見積もった。 γ [Tq] と従来の理論ではもっと高い値が予想できる。 $T_c=95K$ の Nd-123 単結晶でも、ピーク効果を利用して、 $H_{irr}=14T$ が実現されており、Cu-1234 でこの値を越える見込みがなければ、今後の研究の意義が失われる。これに対し、14T までの AC 磁化率の測定を上記の重粒子線照射の試料で行い、これまで、Cu-1234 では加味されていなかった、ピーク効果の評価を取り入れることを試みた。その結果、 $H_{irr}=30\sim 40T$ (77K) が実現できる可能性を見出した。(図 8) この値は Y-123 が $T_c=118K$ を持ったと仮定した時に得られる H_{irr} とほぼ同程度であり、超伝導そのものの性質から予想される値を裏切らないものである。実際の応用の時には必要不可欠な値、 H_{irr} や J_c 等は、超伝導の本来の性質 (T_c や γ) に磁束のピン止めという外部要因を組合わせたものである。言い換えれば、より低い異方性を持つ材料を探すということと、ピン技術の開発は要素技術として独立性の強いものである。

前者の指針で探し出した試料に対し、 H_{irr} の測定での材料の性能(潜在能力評価)の判定を下すということは、材料開発の段階では、必ずしも良い指針にならない。平成 13 年度の研究をとおして、可能であれば、 H_{irr} の上限を与えるものとして、磁束融解磁場を測定することが大切であろう結論になった。また、ピン技術の開発と、そこにおける磁束のダイナミクスの研究に関しては、照射実験と、薄膜に対するピン導入の実験を相互比較しながら行うことが望ましいという結論も得た。

平成 13 年度は、二つの T_c を持つ

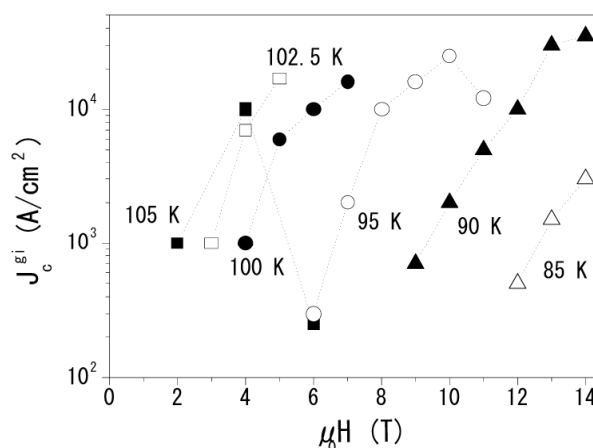


図8 AC 帯磁率の測定から求めた重粒子線照射 Cu1234 におけるピーク効果

このピーク効果により H_{irr} は 90 K ですでに 14 T を超えることができることがわかる。高温からの大雑把な外*では 77 K では $H_{irr} = 30\sim 40 T$ 程度と見積ることができる。

Cu-1234 に対するピン効果の研究として、Zn ドープによる J_c の変化の研究が行われ、 T_c2 に起因して、温度によって最高の J_c を得るためのピンの数かなり異なることが示唆された。実際の応用でのピン止め技術の開発においては、銅酸化物全体に共通の磁束ダイナミクス以外に、二つの T_c の存在という Cu-1234 固有の問題も考慮すべきことを示す重要な結果である。

[(3-2) d+is 波への取り組み]

面内の異方性の低下については、節無し超伝導ギャップを実現することを目的として、d+is 波の発現を狙い、これについて、理論・実験両面の取り組みが行われた。

実験的には d+is 波には否定的な見解が出された。

正方晶の対称性が崩れて、斜方晶になると、(d+s)波が実現することは知られているが、(d+s)波では、s 波が優勢とならない限り、超伝導ギャップの節の場所が変わるだけで、節無し (nodeless) は実現できない。また、通常の GL 理論の範囲では、d+is 波の d の成分 (Ψ_d) と s の成分 (Ψ_s) という二つのオーダーパラメーターが 2 次の相互作用 (自由エネルギーに $\Psi_d^\dagger \Psi_s$ を含む項があるということ) によって結合している場合には、d の成分から s の成分 (または s の成分から d の成分) に超伝導電流が流れ続けることになる。d+is が試料の中で一様に発現したとすると、このような超伝導電流によって、d または s の成分のどちらか一方に超伝導電子対が集まってしまいうのが、素直な論理である。このような論理では d+is 波は空間的に非一様な相互作用が生じた場合に初めて生じる。そこでは、自発電流が予想される。(空間的にどこかで d 成分から s 成分に超伝導電流が流れ込めば、どこか他の場所で s 成分から d 成分に超伝導電流がながれ戻ってくる必要がある。前者の点を P1、後者の点を P2 とすれば、この二つの点 (P1 と P2) で成分毎の超伝導電子対の数を時間に対して一定にしなければならない。その結果、s 成分では P1 から P2 へ、d 成分では P2 から P1 へ電流が流れる)そして、d+is 波になって nodeless になって稼ぐ節部分の凝縮エネルギーが、超伝導電流を流すことによって損をすることになる運動エネルギーにうち勝った時、d+is 波が実現する。このような現象は、d 成分の凝縮エネルギーが劣化し、s 成分が優勢となっていくような試料の端などの境界条件があるところでみつまっている。しかし学会での発表でバルクでの d+is 波の発現を支持した学者は理論物理学者数人に限られていた。

d+is 波の実験的探索は次の 4 つの方法でおこなわれたが、これを積極的に支持する結果は得られなかった。

- (1) d+is 波による自発電流は、試料内でかならずループになるはずなので、それによって自発磁化が生じるはずである。それを μ SR によって捕らえようという試み。(後述するように、自発電流による自発磁化は生じない場合があることが、その後の理論的研究によって証明された。すなわち、自発磁化の検出は d+is 波の証明にはなるが、自発磁化が生じないからと言って、d+is 波が否定されるわけではない。)
- (2) 酸素 17NMR によって酸素サイトでの超伝導の対称性と銅サイトでの対称性の相違点を探索する。
- (3) ラマン分光によって節無しギャップがあれば生じるはずの鋭い超伝導ギャップ構造を探す。
- (4) s 波を誘起する引力の起源としての格子振動の寄与を評価するために酸素の超伝導転移に

対する同位体効果を測定する。

また理論的には、複数オーダーパラメータのダイナミクスを検討し、上記の実験解釈に備える、ということ、s成分がオーバースクリーニング超伝導発現機構によって出現するか検討した。

[d+is 波への取り組み: μ SR による自発磁化の探索(実験)]

Cu-1234 に対し理研英国 RAL 支所のパルス μ SR で自発磁化が観測されるかどうか測定を行った。静的な自発磁化があれば大きくなるはずの、Asymmetry Spectrum の時間に対する緩和率に変化はみられなかった。(図 9)これは内部に自発磁化が生じていないことを示している。d+is 波を肯定する結果ではない。(この μ SR の研究は、理研の渡辺功雄先生、高エネルギー加速器研究機構 永嶺謙忠先生との共同研究である)。自発磁化が生じないケースとして、d成分とs成分でそれぞれ自発電流が生じた場合、それが完全にうち消しあう場合がある。 μ SR の実験結果は、d+is 波が生じていないか、このように自発電流が完全にうち消しあうケースかどちらか一方であることを示している。

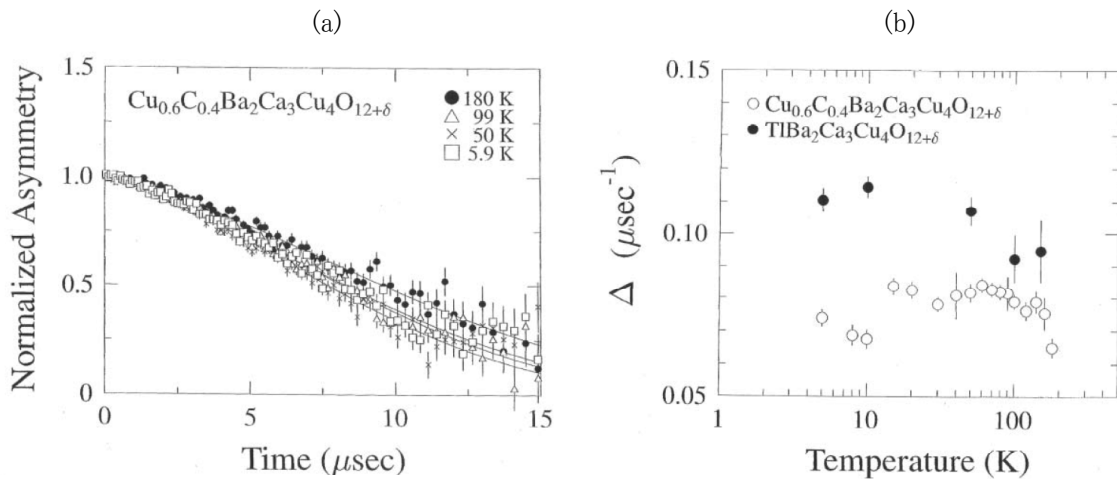


図9 (a) Cu-1234 の μ SR のスペクトル

(b) μ SR のスペクトルを指数関数と静的 Kubo-Toyabe 関数の積でフィテングして得た緩和率。(内部磁場の大きさに相当) (静的なランダムな内部磁場が新たに発生すれば、緩和率の Δ が大きくなる。動的でランダムな内部磁場が生じれば、指数関数的に落ちる。)

もしも d+is 波の出現により、自発電流が流れそれによる内部磁場が生じれば、スペクトルに大きな変化が予想されたが、結果は肯定的ではない。緩和率も大きくは変化しなかった。(Cu-1234 において 20K で緩和率が逆に小さくなっているようにみえるが、これは、誤差のうちである。)

[d+is 波への取り組み: 酸素 17NMR(実験)]

平成 12 年度に開発した方法で酸素 17 同位体置換した Cu-1234 の酸素 17NMR を行った。ナイトシフト、 $1/T_1$ の温度依存性は、絶対値を除いては、銅 63NMR と酷似している。(図 10)低温での $1/T_1$ の温度依存性が指数関数的にならないことは、酸素サイトでも、超伝導ギャップの節が存在していることを意味している、また、銅 63NMR との酷似から、酸素サイトの超伝導対称性は、銅サイトと同様の d 波であると結論づけられた。Cu-1234 では、電荷供給層に近い方の CuO₂ 面(OP)と Ca に挟まれた CuO₂ 面(IP)との二つの CuO₂ 面での超伝導の発達の温度依存性は互いに異なることが NMR によって示されている。面間では一様ではないギャップの発達が、各 CuO₂ 面の中では、サ

イト毎の差がないということは、この実験のもう一つの重要な結果である。同一の CuO_2 面の中では、超伝導は一様であるとの暗黙の解釈が、Cu-1234 で否定されなかったことになる。(d+is 波のような超伝導は、現状の理論の限りでは超伝導体中における超伝導の非一様性を要求するからである。)

[d+is 波への取り組み:ラマン分光(実験)]

d+is 波や s 波などでは、ギャップの大きさは k 空間のどこをとっても有限になり、その最小値で、超伝導対破壊の状態密度も極大になる。そしてそのエネルギー以下での対破壊が抑制されるので、それに相当する鋭いピークが現われることが予想される。また、格子振動のスペクトルにこのピークが「影」となって現わ

れることが理論的には予測される。これらを探す目的で Cu-1234 のラマンスペクトルを測定した。230 cm^{-1} の構造(図中矢印。「影」に相当するかもしれない唯一の構造)を除いては、上記の条件に当てはまる構造はない。(図 11(a))一方、超伝導ギャップ、格子振動による構造は、従来のラマン散乱理論では説明できない。多バンド超伝導理論から、従来のラマン散乱理論を越える理論の枠組

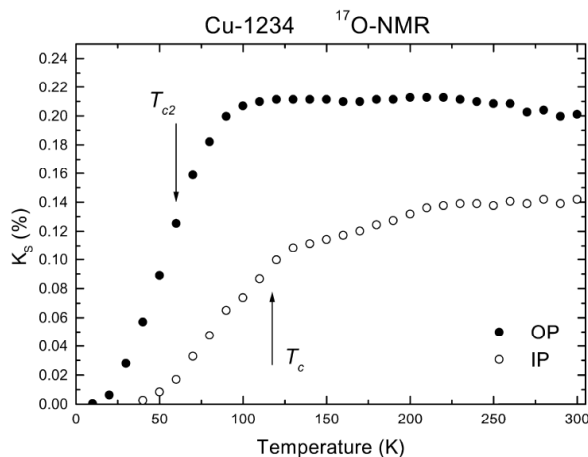


図 10 Cu-1234 の酸素 17 の NMR

ナイトシフトの温度依存性は、銅 63 のものと一致する。これは超伝導オーダーパラメータの発達に Cu サイトと O サイトで同じことを示し、超伝導が CuO_2 面内で一様であることを示唆している。(d + is であれば、非一様であることが予想されていた。)

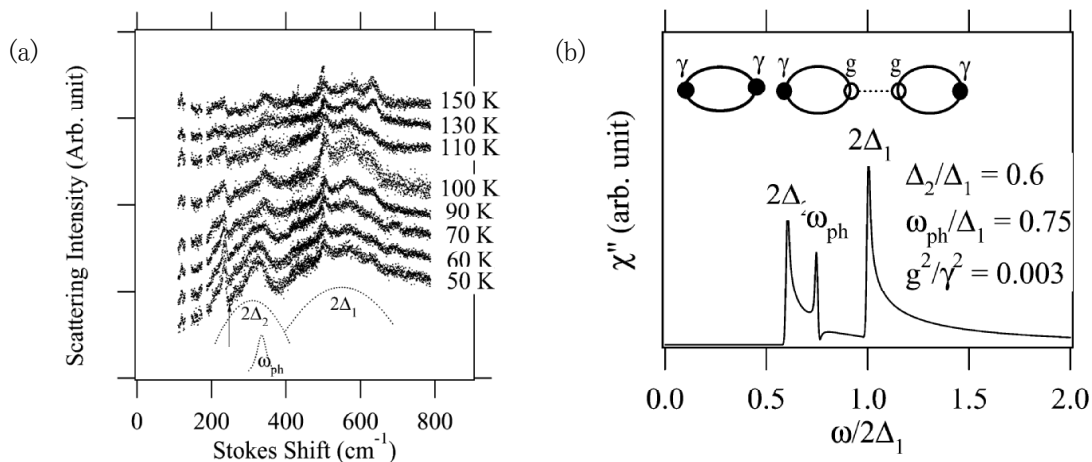


図 11 Cu-1234 のラマン散乱の温度変化とマルチバンドモデルによるモデル計算

実験結果は、マルチバンドモデルのモデル計算で定性的に説明される。

- (a) 550 cm^{-1} と 300 cm^{-1} にみられる構造は超伝導 gap によるものと考えている。この gap 構造に格子振動による構造が重畳している。これらの構造が、顕著に見えるのが特徴。点線で理論との対応を示した。
- (b) 強いラマン散乱強度は、理論ではバンド間での超伝導電子対の揺動を導入することで説明される。光は、共鳴ラマン条件を満たした時、この電子対の揺動をひきおこすことができる。この揺動により、超伝導 gap の構造(BCS pair の対破壊)が助長される。一方格子振動も同様の揺動をひきおこすことができる。光による揺動と格子振動による揺動が共鳴することにより、格子振動の構造が顕著になる。

みを提出することはできたが、d+is 波に対する積極的な議論は、肯定的な意味でも、否定的な意味でもできなかった。

[d+is 波への取り組み:酸素 18 による同位体効果(実験)]

Cu-1234 で、s波を誘起する有力な引力の起源の格子振動の T_c への寄与があるか調べるために、酸素 18 の同位体効果をしらべた。(界面等で境界条件で d 波を“潰す”ことによって s 波が誘起されることは、一般の銅酸化物で良く知られているので、銅酸化物において s 波を誘起する引力があるということは、紛れもない事実である。問題はこの s 波を誘起する引力が、 T_c に寄与しているかと言う点である。)結果は、「超伝導転移温度に対する同位体効果は小さく($T_c \propto M^{-\alpha}$ で $\alpha < 0.02$)、従来報告されている高温超伝導体の同位体効果中の中でも最小のものである」である。(図 12)超伝導状態における熱伝導に対する酸素 18 の同位体効果も測定され、熱伝導に対する顕著な効果はないことがわかった。(超伝導状態の準粒子の運動に酸素 18 の置換効果が顕著には現われないことを意味する。)Cu-1234 の T_c はドーピング依存性がほとんどなく、 T_c も 100K を越えている。これまで同位体効果が調べられた、銅酸化物高温超伝導体はほぼいずれも 100K を下回る超伝導転移温度しか持たず(唯一の例外が Bi 系である)、しかも T_c に対するドーピング依存性が著しい。Cu-1234 は、そのような超伝導体に比較してより確度のある同位体効果の測定ができる理想的な系である。また酸素については、ホールがその上を動き回ることから、それが関与する格子振動は、超伝導にたいする関連性が強い。格子振動が電子相関と独立に働いていれば、電子相関が弱ま

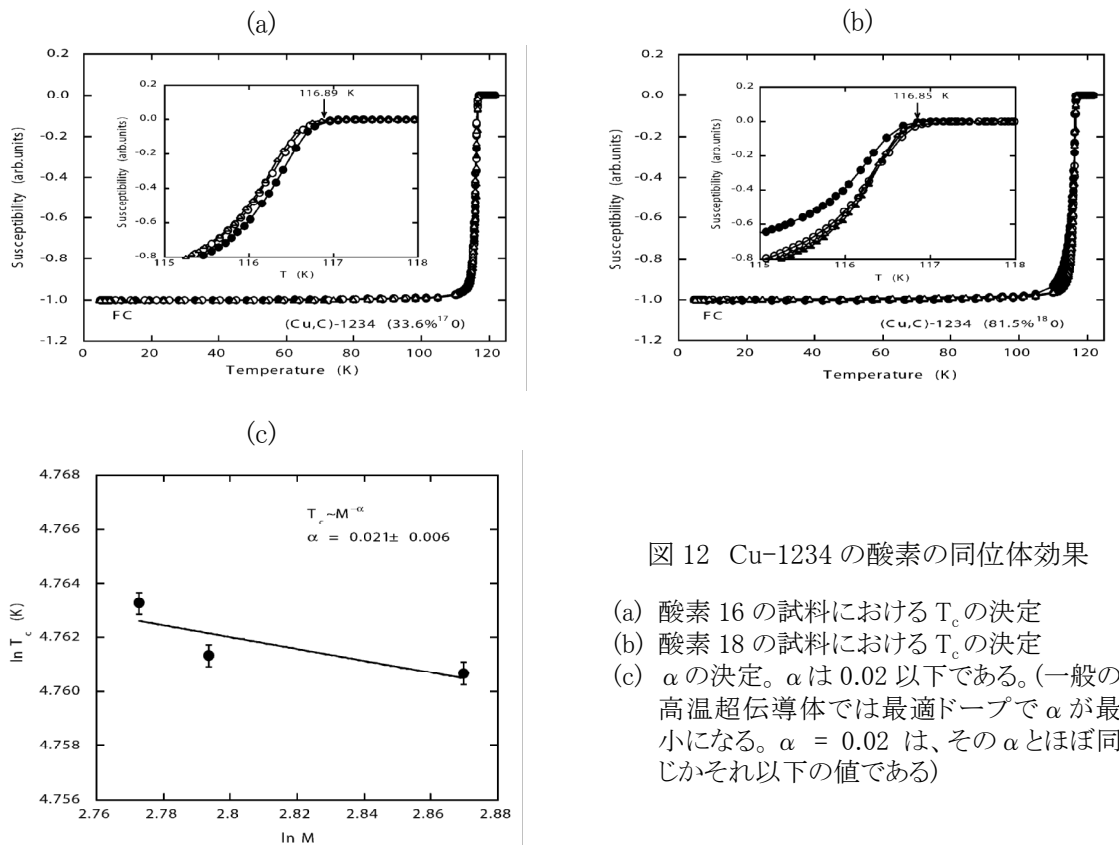


図 12 Cu-1234 の酸素の同位体効果

- (a) 酸素 16 の試料における T_c の決定
- (b) 酸素 18 の試料における T_c の決定
- (c) α の決定。 α は 0.02 以下である。(一般の高温超伝導体では最適ドーピングで α が最小になる。 $\alpha = 0.02$ は、その α とほぼ同じかそれ以下の値である)

ることが予想されるオーバードープ領域では、その寄与は相対的に大きくなるはずである。にもかかわらず、他の系では一般的な傾向として、アンダードープ領域では、同位体効果が大きく、最適ドープではほとんど同位体効果がない。この実験結果と今回の結果は、一致するものである。Cu-1234 で、格子振動の寄与が同位体効果で顕著に見られなかったことは、酸素の動きがかかわる格子振動の T_c に対する寄与が小さいことを示している。それをそのまま解釈するとすれば、(電子相関と強く結合しない、つまり電子相関と独立に働く形では)、格子振動は s 波の誘起に十分な力を持っていないとの解釈ができる。

(一般の高温超伝導体に関しては、格子振動の役割が最近見直されてきた。同位体効果についての解釈も見直されるであろう。そこでの新しい解釈も見て、Cu-1234 の同位体効果に対する結論を出そうというのが、平成 13 年度の見解である。)

[$d+is$ 波への取り組み:複数オーダーパラメーターのダイナミクス(理論)]

平成 12 年度では、比熱の測定から、Cu-1234 では、複数のオーダーパラメーターが、緩く結合しているとの結論に達し、そこから、そのオーダーパラメーターの対称性が異なることを予想した。一方で、OP、IP 両者での d 波の超伝導の発現を支持する NMR の実験結果があり、無矛盾の解釈は難しかった。またバルクでの $d+is$ 波の発現の条件も見つけだす必要があった。一方で、空間的な描像としての NMR の実験結果、 c 軸方向への長いコヒーレンス仮定する従来の描像も統一を目指す必要があった。これらは(c 軸方向へのコヒーレンス長の問題は特に)、異方性の結果のところでも述べた Ca 層を挟んだ CuO_2 面間の相互作用の問題と直結している。その一方で、バンド計算の描像では、IP、OP の空間的電子状態は、 k 空間では 4(電荷供給層も含めれば 5) 枚のバンドの電子状態に組み直され解釈され、二つの T_c は比熱の立場からみれば、おのおののバンド間の相互作用(バンド間に超伝導電子対を飛ばす相互作用。空間的に隣接した超伝導体の間をジョセフソン接合を介して超伝導電子対を飛ばす相互作用と数学的には等価で、バンド間ジョセフソン相互作用と呼ばれる。)が小さいということに焼き直される。これらのことから複数オーダーパラメーターが同一の空間に存在する場合について取り扱った。 $d+is$ 波の発現可能性を支える理論的考察を進め、結果的には、 $d+is$ 波の概念をその一部に取り込む形で、従来とはまったく異なる理論体系を提出した。

複数オーダーパラメーターのダイナミクスとして特徴的なものとして、次の 3 点が上げられる。

- (1) 自発磁化を伴わない自発電流の存在が許される。この場合、自発電流は、各バンドで独立に定義でき、それが打ち消しあうことによって、結果として、実自発電流はゼロになる。
- (2) 基底状態とはことなる、ソリトンの存在が許される。このソリトンは i ソリトンと名付けられた。 i ソリトンは超伝導の異なる基底状態つまり異なる位相をつなぐ架橋の役割を果たす。
- (3) バンド間での超伝導電子対揺らぎが、格子振動と共鳴をおこすことができる。バンド間での電子対揺らぎの存在により、共鳴ラマン条件において、格子振動、超伝導ギャップによるラマン散乱が著しく増強する。(図 11(b))

これらは、 $d+is$ 波のダイナミクスそのものではないが、上記の(1)は実験解釈、今後の実験計画に対して極めて重要である。

d+is 波が動機となったこの理論的考察では、しかし、d+is 波を代表とするマルチオーダーパラメーターの従来応用に対する性能に果たす役割までは予測できていない。これは、実験・理論両方とも、磁束や不純物が主要な役割を果たす現象まで、踏み込んでいっていないためである。マルチオーダーパラメーターのダイナミクスの研究に関しては、むしろ、CREST での研究成果を広く発表し、学会での関心を喚起して研究の和を広げる必要がある。

[d+is 波への取り組み: オーバースクリーニングによる超伝導発現機構(理論)]

s 波誘起の起源となりうる、反強磁性揺らぎ以外の強力な引力の起源を预言するために理論が展開され、Cu-1234 への適用を目指して研究が進められた。このような引力の起源の探求は、より高い T_c の実現にも繋がる。反強磁性揺らぎは d 波誘起の引力であり、s 波誘起の起源が別にあるかが問題の焦点である。

バンド構造でも予言さえるように、同酸化物高温超伝導体の一般的共通項として、 $(\pi, 0)$ 方向のフラットバンドがある。(このようなバンドは Cu-1234 にもある。) 電子相関により、このフラットバンドはさらに平坦になり、それにより電荷密度波が誘起されやすくなり、その電荷密度波が、格子振動と結びつくことによって、格子振動がスローダウンする。これは一例に過ぎないが、一般的には、k 空間の特定の点の特定のエネルギー(周波数)で、電場に対する感受率が異常を起こし、それが負になる点があるケースがある。この現象は“オーバースクリーニング”と呼ばれる。反強磁性揺らぎとはことなり、この理論は d 波と s 波両方許す。d 波と s 波の分水嶺を反強磁性揺らぎ(または電子相関そのもの)が握る。(d 波と s 波の超伝導のエネルギーが接近しているからである。) この理論の重要なところは、 $(\pi, 0)$ 等の特定の点でしか、オーバースクリーニングを起こさない場合には、超伝導発現自身の大部分を格子振動がからむ引力が担っていても、対称性を決めるキャストボードを電子相関自身や反強磁性揺らぎ自身が握る限り、d 波が優勢となる点である。これにうち勝つためには、d 波の節方向で、反強磁性揺らぎにうち勝つ s 波的な相互作用を持ち込みつつ、反強磁性揺らぎを弱くして、キャストボードを反強磁性揺らぎから、格子振動に引き渡す必要があるということである。この意味で、Cu-1234 でオーバードープ領域における超伝導を実現するという方法は理にかなっている。(オーバードープにすると、オーバースクリーニングの効果自体が弱まるという問題も抱え、話はそれほど簡単ではないが。) 超伝導の対称性の研究は、超伝導発現機構に対して重要だとされているが、対称性の決定は、いくつかの引力の綱引きできる。物質開発においては、対称性が主役ではなく脇役によって決められている場合があることを忘れてはならない。また、基底状態とならなかつた対称性と基底状態となった対称性がエネルギー的に接近している場合には、常に両者は拮抗状態にあり、外場や境界条件によって、逆転、混合する可能性がある。応用においてはこの点は避けては通れない。

オーバースクリーニングによる超伝導発現機構を一番単純に物質設計に活かす方法もある。オーバースクリーニングにより物質が崩壊するかしないか、(オーダーがたつたかたないか) の不安定な領域での物質合成に立ち向かい、首の皮一枚で物質を安定化させることができれば、高い T_c が得られるであろう。

(4) 実験の立場からの T_c の極限の追求

実験の立場から、銅酸化物高温超伝導体における T_c の極限への追求が引き続き展開された。(Cu,Tl)-1223 および Tl-1223 で、最高の T_c を持つ Hg-1223 に匹敵する T_c が出る理由の解明に重点をおいた。その結果、材料開発のみから出された結論「TlとCaサイトの置換およびTlとBaサイトの置換が引き起こすポテンシャルの乱れが10K程度の T_c 降下を引き起こす」が、NMRによって支持される結果となった。NMRで具体的にTlとCaの置換率が割り出され、高压合成で作られた(Cu,Tl)-1223、Tl-1223でその置換が、おさえられていることが明らかにされた。(図13)また、「極めて品質の良いとされるBi系の単結晶」でも、「乱れ」によりNMRの線幅は広がり、高压合成のTl-1223と比較すると、その線幅は極端に広いことが判明した。高压合成とは別に、 CuO_2 面を電荷供給層を挟まずに積み重ねる「多層構造」も「乱れ」を抑止する効果があるとの見解も得た。「多層構造」により、電荷供給層に隣接する CuO_2 面(OP)が、電荷供給層で生じる乱れから、真ん中に

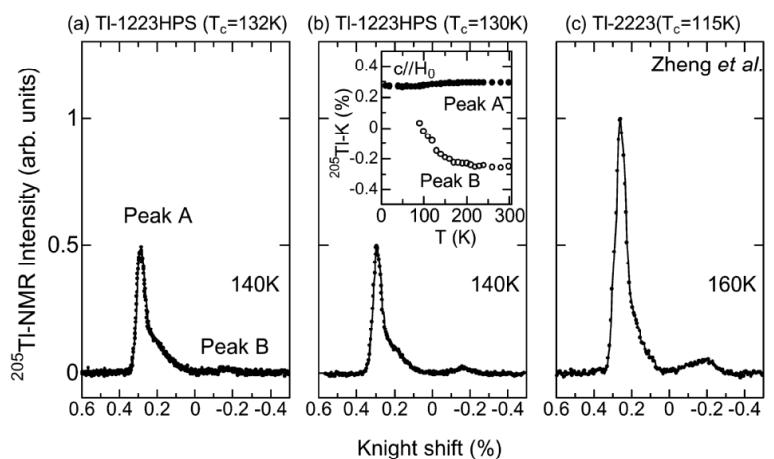


図13 TlとCaサイトの置換を示す ^{205}Tl のNMRシグナル

Peak AがTlサイトに入ったTlからの信号、Peak BがCaサイトに入ったCaの信号。CaサイトにあるTlの量が少ない程、 T_c も高くなる。この結果から、CaとTlの相互置換(材料開発からの研究ではBaとTlの相互置換も同時に起きる)によるランダムポテンシャルが10K程度の T_c の降下の主原因であると考えられる。高压合成では、このような相互置換が抑制され T_c の極限追求のため物性測定にかなう“きれいな”試料を得ることができる。

Tl-1223HPS ($T_c = 132\text{ K}$)が高压合成による $T_c = 132\text{ K}$ の試料、Tl-1223HPS ($T_c = 130\text{ K}$)が高压合成による $T_c = 130\text{ K}$ の試料、Tl-2223 ($T_c = 115\text{ K}$)は常圧合成による $T_c = 115\text{ K}$ の試料である。

ある CuO_2 面(IP)を守り、完全な CuO_2 面を具現し、その上で、理想的な超伝導状態が出現する」という材料開発指針は、我々のチームで材料開発を担当する研究者の基本的考え方の一つであったが、これが、NMRでも確認されたことになる。このような考え方は、我々が多層構造の高温超伝導体を開発した10年以上も前から持っていた仮説であった。近年、学会では、より乱れた系である1層および2層の CuO_2 面を単位胞に持つ超伝導体をさらに「乱す」研究から上記の重要性がようやく認識されるようになってきた。

この実験結果の意味する重要なことは「これまでの銅酸化物の研究は、“乱れ”の影響を強く受け、中にはその(超格子構造、格子変調などに代表される)“乱れ”を超伝導の本質と捕らえている

ケースもある。T_cが最高クラスのものでは、このような“乱れ”はむしろなく、より高いT_cを持つ超伝導体の探索指針をたてるためには、そのような系での物性研究を基本におこななければならない。」という考え方の提案である。このような考え方を学会に提示し、学会の中で本格的な多層型高温超伝導体の物性研究の流れを作ることが必要であろう。

Tl-1223では、オーバードープ領域でのT_cの異常抑制の問題(図14)がまだ残っており、光電子分光で、他の系とも比較しながら研究を続けている。この研究は、T_cの極限値の追求、マルチオーダーパラメータのダイナミクス、CuO₂面3枚で構成する超伝導層での内部、ひいては異方性の問題、すべてに関連した総合問題であるとともに薄膜作成上重要な物性なので、平成14年度には、これらに対する総合的な回答をこの研究を発展させることによって与えたい。

3. 研究実施体制

材料開発グループ

①研究分担グループ長名:

伊原英雄(産業技術総合研究所 超伝導材料グループ グループ長)

田中康資(産業技術総合研究所 超伝導材料グループ 主任研究員)

②研究項目: Cu系、(Cu,Tl)系超伝導材料の高性能化、薄膜化、特性評価、物性評価。

輸送特性グループ

①研究分担グループ長名: 渡辺恒夫(東京理科大学 基礎工学部 教授)

②研究項目: 輸送特性評価。

理論グループ

①研究分担グループ長名: 浜田典昭(東京理科大学 理工学部 教授)

②研究項目: バンド計算。

NMRグループ

①研究分担グループ長名: 北岡良雄(大阪大学 基礎工学研究科 教授)

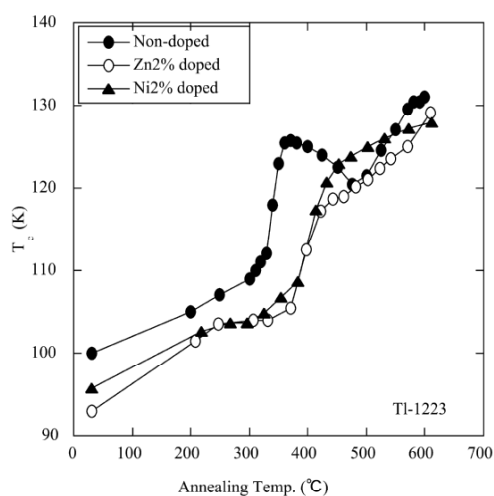


図14 高圧合成Tl-1223のオーバードープ領域におけるT_cの異常

オーバードープのTl-1223を還元アニールすると、最高T_cを達成する前に、一度T_cが下がる。これがTl系特有の現象であるのか、それとも多層型高温超伝導体特有の現象であるのかがこれからの課題である。Tl系の薄膜の特性を考える上でも、オーバードープにおける、電子状態の解明は重要である。(通常の銅酸化物高温超伝導体でもオーバードープでのT_cの抑制の報告例はある。しかしこの場合ZnやNiなどの不純物のドーピングでさらに異常が顕著になるのに対し、Tl-1223では、そのような不純物効果は見られなかった。このことからこのT_cの抑制は従来物質で報告されているものとは異なるものであることがわかる。)

②研究項目:NMRによる微視的特性の評価。

高周波物性グループ

①研究分担グループ長名:大島重利(山形大学 工学部 教授)

②研究項目:高周波表面抵抗の評価。

電子構造・表面解析グループ

①研究分担グループ長名:寺田教男(鹿児島大学 工学部 助教授)

②研究項目:電子分光によるCu系超伝導材料の電子構造と超伝導波動関数の評価。

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- 伊原英雄 「研究グループ紹介 JST-CREST, (電総研)最高性能超伝導材料研究チーム」
電気学会論文誌 A 121-A (2001) 497
- A. Crisan, A. Iyo, Y. Tanaka, M. Hirai, M. Tokumoto, H. Ihara, “Superconducting properties from AC susceptibility and harmonic generation in $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ bulk superconductors”, Physica C 353 (2001) 227
- J.C. Nie, A. Sundaresan, K. Hayashi, Y. Ishiura, H. Ihara, “Stoichiometry and thickness distribution of BaCuO_2 and CaCuO_2 thin films by off-axis RF sputtering”, Thin Solid Films 389 (2001) 261
- H. Kotegawa, Y. Tokunaga, K. Ishida, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Kito, A. Iyo, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, “Unusual magnetic and superconducting characteristics in multilayered high- T_c cuprates: ^{63}Cu -NMR study”, Phys. Rev. B 64 (2001) 064515
- A. Sundaresan, M. Hirai, J.C.Nie, K. Hayashi, Y. Ishiura, H. Ihara, “Preparation of $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ superlattice thin film by self-assembling epitaxy method”, Physica C 357-360 (2001) 1403
- A. Iyo, Y. Aizawa, Y. Tanaka, M. Tokumoto, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara, “High-pressure synthesis of $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=3$ and 4) with $T_c=133.5$ K ($n=3$) and 127 K ($n=4$)”, Physica C 357-360 (2001) 324
- Hijiri Kitō, Akira Iyo, Madoka Tokumoto, Satoru Okayasu, Hideo Ihara, “Effect of the neutron irradiation of the high temperature superconductor $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Ca}_n\text{O}_{2n+4-\delta}$ ($n=3, 4$ and 5)”, Physica C 357-360 (2001) 234
- I. Hase, N. Hamada, A. Iyo, N. Terada, Y. Tanaka, H. Ihara, “Carrier reentrance by selective reduction in Tl1223 -system”, Physica C 357-360 (2001) 153
- Y. Tanaka, A. Iyo, N. Shirakawa, M. Ariyama, M. Tokumoto, S.I. Ikeda, H. Ihara, “Specific heat study on $\text{Cu}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ”, Physica C 357-360 (2001) 222
- N. Hamada, H. Ihara, “Electronic band structures of $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ and $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}\text{F}$ ($n=3-5$)”, Physica C 357-360 (2001) 108

- J.C.Nie, A.Sundaresan, K. Hayashi, Y. Ishiura, Y. Tanaka, H. Ihara, “Growth of $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ film and $(\text{CaCuO}_2)_m/(\text{SrCuO}_2)_n$ superlattice by reactive sputtering”, *Physica C* 357-360 (2001) 1407
- Akira Iyo, Yasumoto Tanaka, Yumiko Ishiura, Madoka Tokumoto, Kazuyasu Tokiwa, Tsuneo Watanabe, Hideo Ihara, “Study on enhancement of T_c (>130 K) in $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors”, *Supercond. Sci.Technol.* 14 (2001) 504
- H. Ihara, Possibility of the Best Performance High- T_c Superconductor based on Cu-1234 System, Proceedings of the 8th Asia-Pacific Physics Conference (APPC2000) (2001) 328
- A. Crisan, S. Fujiwara, J.C.Nie, A. Sundaresan, H. Ihara, “Sputtered nanodots: A costless method of inducing effective pinning centers in superconducting thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4547
- Y. Tanaka, “Soliton in Two-Band Superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 017002
- H. Ihara, “How to Achieve the Best Performance Superconductor based on Cu-1234”, *Physica C* 364-365 (2001) 289
- H. Kamimura, Tsuyoshi Hamada, Shun-ichi Matsuno and Hideki Ushio, “Theory of high-temperature superconductivity from electronic structure to d-wave pairing”, *Physica C* 364-365 (2001) 87
- A. Iyo, Y. Tanaka, M. Tokumoto, H. Ihara, “High-pressure synthesis and properties of $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}(\text{O},\text{F})_2$ ($n=2-5$) superconductors”, *Physica C*, 366 (2001) 43

(2) 特許出願

国内 2 件、外国 1 件