

「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

(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「最高性能高温超伝導材料」を開発する。マイクロ波応用が具体的応用分野である。Cu-1234の類縁系である $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x})$ -1223を直接の対象として、90K以上で動作する薄膜材料を創製する。一方で、単位胞に3枚以上の CuO_2 面を持つ高温超伝導体を多層型高温超伝導体と位置付ける。この多層型高温超伝導体で特有の新現象を次々に見出し始めている。これは、Cu-1234の研究を通じてはじめて認識されたものである。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

高い超伝導転移温度 ($T_c > 115\text{K}$)、低い異方性 (すくなくとも20程度以下) で、Cu-1234ファミリーである $\text{CuBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ (Cu-1223)、 $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x})\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-y}$ ((Cu, Tl)-1223) (xが0に近い組成(Tl-1223)も含む) は、マイクロ波応用にとって、最適の材料であることが、これまでの研究で明らかになった。平成14年度は、(Cu, Tl)-1223の作製法を確立し、 $10 \times 10\text{mm}^2$ の面積の薄膜の表面抵抗 (R_s) で90K以上の動作が可能であることを示した。また、1インチ両面薄膜の作製法も完成しつつある。この面積は、2GHz帯無線通信用のフィルターとして実用化するのに十分な大きさである。

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。このなかで、トルクから決めた異方性とバンド計算から算出した異方性は両者とも11程度で、良い一致も示している。この値が、性能に直接結びつく異方性とかんがえている。(従来の高温超伝導体ではトルクから決めた異方性とバンド計算から算出した異方性は一致するものではないとされていた。)

一方、多層型高温超伝導体において、常識を越えた多くの現象も見つかった。代表例としては、単一の超伝導体に複数の T_c や超伝導オーダーパラメータが存在すること、反強磁性と超伝導の共存等である。

今後の見通し

(1) $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x})$ -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 R_s の測定を通じて示すことができた。プロジェクトの目標はこれで達成したことになる。 (Cu, Tl) -1223材料の特許も平成14年度に成立した。プロジェクトの最終年度では、この膜のデバイス化に挑戦する。(2) $x \sim 0$ の $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x})$ 系の薄膜の超伝導化をスパッタ法で行う。(3) 多層型高温超伝導体の物理を確立し、その中で、異方性に対する見解をまとめる。それを軸に、新産業分野創成に結びつく重要な現象の理解を深めていく。

2. 研究実施内容

(1) (Cu, Tl) -1223膜について

(Cu, Tl) -1223薄膜の作製法を開発し、10mm四方の薄膜で $R_s = 507 \mu \Omega$ (10GHz 換算、90K) の値を達成した。この材料がマイクロ波フィルターとして90Kで動作できることを意味している。これで、プロジェクトの目標は達成したことになる。平成14年度における薄膜作製法の開発では、高周波物性グループ (山形大・大嶋グループ) と材料開発グループ (産総研グループ) との緊密な連携がとくに効を奏した。

(Cu, Tl) -1223膜は、まず基板の上にアモルファス相を形成し、その後、タリウム蒸気中でアモルファス相を結晶化することによって得る。アモルファス相は室温でスパッタ法によって形成する。開発には次の点が重要であった。

(1-1) 密封系、Tl蒸気下での反応を制御するノウハウの確立。

(1-2) (Cu, Tl) -1223薄膜の成長には $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.6}$ (通称(LSAT)) 基板が適していることを見出した。バッファー層なしで、成長できる。

(1-3) 開放系での反応装置を開発。酸化雰囲気、還元雰囲気両方での膜成長をピンポイントで研究し、膜成長機構にたいする作業仮設の構築を可能にした。結果として、密封系での強酸化雰囲気が (Cu, Tl) -1223薄膜の成長により適していることが結論づけられた。

(1-4) 直流の臨界電流密度 (J_c) が高ければ、マイクロ波領域でも、 R_s が低くなるのが普通である。しかし、 J_c が高くて R_s が高い膜 (マイクロ波特性の劣る膜) があることが判明。原因は、微量の針状結晶であると判定した。針状結晶のIntrinsic Josephson Plasmaのダンピングの指標となるMcCumber定数が、主相であり目的相であるc軸配向膜の存在により大きくなるのが性能劣化の原因。針状結晶がなければ、マイクロ波は、c軸配向膜により反射される。しかし、針状結晶はa軸配向しており、マイクロ波によって発生する電場はジョセフソンプラズマを励起できる。もし、McCumber定数が小さければ、ジョセフソンプラズマの固有振動数と、マイクロ波の振動数は大きく異なるので、両者は相互作用することはない。しかし、McCumber定数が大きくなると、Intrinsic Josephson Plasmaの共鳴線は大幅に広がり、その裾野がマイクロ波を吸収してしまう。これは強相関理論グループ (物材研・立木グループ) と山形大・大嶋グループにより指摘されたものである。問題が明らかになった段階では、業界でもこの現象の統一的な理解は存在しなかった。これに気がついたのが、大きなブレークスルーであった。この推測に基づき、針

状結晶を取り除くことによって、実際に、高品質の膜を作ることができた。

(1-5) 産総研グループと山形大・大嶋グループの協力による、大きい膜の J_c の測定法の開発（特許出願中）。作製された膜を液体窒素にジャブ漬けし、釣り上げることによって J_c を評価する方法。釣り上げられる膜は $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$ 、釣り上げられない膜は $J_c < 0.1 \text{ MA/cm}^2$ 。誠に簡単な方法であるが、この手法の開発で、膜開発の速度が10倍以上加速した。この手法の開発が無ければ、資金的にも時間的にも高くつく J_c の評価装置導入という選択肢しかなく、しかも、その方法に基づく評価手段にかかる手間・暇も、今回考案した方法より10倍以上もかかる。プロジェクト内の膜作製法の開発は不可能であったであろう。また、この手法の開発に伴って、今回得られた膜のピンング力は、バルクの1000倍以上もあり、非常に高性能の膜が得られていることが判明した。

(1-6) 光学顕微鏡像と低 R_s を持つ膜との関連性の把握。数値化するのは難しいが、良い R_s をだす膜が得られるようになったことにより、顕微鏡像と R_s の関係がしっかり把握されるようになり、その後の薄膜開発に役立った。

(1-7) BaとSrの相分離の問題に気がついた。この問題の分析・解決にあたっては、電子構造・表面解析グループ（鹿児島大・寺田グループ）、輸送特性グループ（理科大・渡辺グループ）、産総研のバルク材料開発担当が長年にわたって蓄積したノウハウを集約する形となった。

開放系の反応実験から、Baリッチ相（ $(\text{Cu}, \text{Tl}) (\text{Ba}_w, \text{Sr}_{1-w})_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_y$ において $w > 0.5$ の相）のアモルファス相昇華温度が非常に下がることが明らかになった。一方で、Srリッチ相においては、昇華温度が高く設定できるが、1223相をえるためにも、反応温度を高くしなければならない。Ba: Sr=1:1の仕込みの時には、Baリッチ相とSrリッチ相にアモルファス層の段階でまず相分離がおきると考えた。BaとSrのある程度の組成むらは、ピンング中心として働き、 J_c の向上に資する。しかし、組成むらがあまり大きくなると、Srリッチ相で1223を得るために反応温度をあげると、Baリッチで昇華がおき、Baが昇華してしまうため、超伝導ではなくなってしまう。逆にBaリッチ相で1223相を得ようとする、反応温度を低く抑える必要があり、Srリッチ相の反応が1212までしか進行しない。この分析は、多くの推測の上の上で行ったものであり、現実の実験結果は以下のようなものであった。第一に1223相の単一相が得がたい。そして、1223の単一相を得るために高温で処理すると、膜の中に数十 μm 程度の縞状または池状のパターンを生じる。さらに、その部分の組成を特性X線分析で評価すると、Baの欠損が著しい。上記に述べたBaとSrの相分離に対する分析は、系統的な実験結果に基づくものではなく、断片的な観測結果と、開放系におけるBaリッチ相の昇華温度と1223相の反応温度の推定から、得られた推測である。しかし、この推測に基づき、BaとSrの比率を3:1にすることにして問題は解決された。BaとSrの比率は、1223の相生成の鍵になるパラメーターであり、研究期間が得られるのであれば検討の余地がかなりある。現状のプロジェクトでは、これ以上の研究は無理と判断している。

これらに加えて、現在、1inch両面の膜の作製に成功している。 R_s は10mm四方のものよりまだ悪い。（2倍程度）平成15年度はこの膜を完成させ、デバイス化のところまでもつ

て行こうとかがえている。この課題は、プロジェクトの目標を超えた問題設定であり、時間的な制限もあるので、かなり厳しいとかがえている。ここで開発の手を緩めず、デバイス化まで持っていければ、本プロジェクトでの研究投資を社会還元できる。そのための挑戦となる。

サファイア上にCeO₂を積んだ方法で、T1-2212, T1-1212を作製するノウハウも確立している。これらの膜でも、研究業界標準のYBCOより優れた特性が出せることしめした。しかし、(Cu, Tl)-1223形成のためには、膜成長温度をBa-Ceの反応温度から10度以上高くすることが必要で、現状では採用できないと結論した。(この問題の解決には2~3年の研究期間が必要) サファイア上のT1-2212やT1-1212は産業的なニーズがあるが、いまだ実用化されていない。(産業応用されているT1-2212は基板としてMgOを採用しており、コスト高が問題になっている。) 本プロジェクトの趣旨とずれるので、これらの材料についての研究はストップしたが、産業応用の面からすれば、今後も重要な技術であることにはかわりはない。

膜の評価をするため、透過電顕像も撮影した。層構造はきれいに見えたが、T1層のCuの量や、Sr, Baの置換についての情報は得られなかった。TEM像の導入は、薄膜の作製法の重要な鍵として、年度当初の計画では、大きな期待をしたが、十分生かすことはできなかった。これは、超伝導の材料開発の初期においては、いかに超伝導特性を迅速に評価するかということのほうが重要であることを示した良い教訓になった。実際に、薄膜作製法の上で、重要な評価手段となったのは、(1)山形大・大嶋グループによる迅速な表面抵抗の評価(2)産総研グループが平成13年度に開発した交流磁化率による迅速なJcの評価、平成14年度に開発した釣り上げ法による新しいJcの評価法による迅速なJcの評価(3)通常のX線での超伝導相の特定(4)光顕微鏡像(5)エネルギー分散型X線組成分析であった。

今後、移動体通信の中心は2GHzになっていく。その意味で、LSAT基板採用での両面薄膜の作製技術の完成は重要技術である。2GHz帯では、波長と基板の誘電率を考えると、1インチのLSAT基板上の超伝導体が適していることがわかる。この点を、実機によるデモンストレーションで明らかにしていくための材料的な地盤が確立したことを、平成14年度の研究は意味する。

また、2.4GHz帯(免許不要通信帯)の小規模無線通信ネットワークが家庭から企業まで浸透し始め、相互の干渉問題がこれから深刻になる。このプロジェクトで開発した超伝導薄膜によるフィルターが完成すれば、企業内の無線基地局、家庭内の無線基地局にそれを適用することで、無線通信ネットワークの高度化に寄与することになる。

薄膜関係では、(Cu, Tl)-1223材料の特許が平成14年度に、米国と日本で成立したことも、産業応用という観点から付け加えておく。

(2) Cu-1234の膜の作製

[CaCuO₂の作製] 平成13年度にCuO₂面の酸素の欠損による電子的キャリアの注入で発現することができた電子系超伝導であるが、再現性を得ることが困難であった。透過電顕像では、超伝導になる膜もならない膜もほぼ同じ原子像を与え、超伝導化のキーになってい

るファクターが特定できない。無限層の場合、 CuO_2 面から酸素を抜くことによって電子を与えても、その電子を吸い込むように、理想の結晶構造ではあってはならない頂点酸素が部分的に入り込んでしまう。そして通常のX線による格子定数の見積もりという間接的な手段以外に、酸素の量を特定する有効な手段がないことが、研究の進展を阻む形となった。

超伝導になる場合と、ならない場合でも、 CaCuO_2 の無限層構造は結晶学的（X線的）には、きちんとできることがわかったので、まずこれにキャリアを導入するために、電荷供給層の開発に戻ることに決定した。

付け加えると、MOCVDでも、無限層の開発からはいったが、X線的にはきれいな結晶構造が得られるが、キャリアが導入できないという状況は変わらなかった。

[$(\text{Cu}_x, \text{C}_{1-x})\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ ((Cu, C)-1201), 電荷供給層の開発]

スパッタ法によってこの開発に取り組んだ。

CuO_2 面一枚のみの(Cu, C)-1201構造は、作製が CaCuO_2 より難しい。困難さの原因は、(Cu, C)-1201の近くにCリッチ層($\text{C}_1\text{Ba}_2\text{CuO}_y$ (C-1201))、 CuO_2 面が全くない($\text{Cu}_x, \text{C}_{1-x})\text{BaO}_y$ ((Cu, C)-1100、c構造($c \approx 0.41\text{nm}$)と呼ばれる)があるためである。目的物質は、(Cu, C)-1201で長い2c構造($2c \approx 0.83 \sim 0.84\text{nm}$)と呼び、C-1201を短い2c構造($2c \approx 0.79\text{nm}$)と呼んでいる。キャリアを導入するには、長い2c構造が必要である。目的の長い2c構造は、温度と炭酸量に敏感で、温度が低かったり、炭酸ガスとして導入している炭素の量が多いと、生成しない。炭素は構造安定化に必要なだが、余り入れすぎると、C-1201を安定化する。構造を安定化しつつ、 CuO_2 面にキャリアを供給し、金属的伝導を得るためには、最適の炭素量があり、多くても少なくても、(Cu, C)-1201を安定化させることはできない。ただ、排気量が稼げないという装置上の問題から、炭素の絶対量をチャンバー内の残留炭素が決めてしまい、炭素量の調整ができないことが、薄膜作製上では、問題になっている。現状では、長時間の空運転などにより、残留炭素の影響が経時変化しない状況を作ることで、この問題に対処している。

(Cu, C)-1201の膜での進展は、新規のキャリアの導入法の開発である。

活性酸素や高圧酸素の導入による金属性の付与に替わる方法として、理科大・渡辺グループが開発していた膜作製直後の酸素プラズマアニールを参考に、膜作製直後の酸素処理を実行。これが著しく有効であるということがわかった。(年度当初は、膜作製時に同時に酸素分圧を上げる、高酸素分圧スパッタの検討を主に行った。高ガス圧下のスパッタガンの開発も行っており、スパッタガンの供給業者の協力により1torr Arガス下の商業ベースのスパッタガンの試作も出来上がっている。膜作製後の酸素導入も、年度当初は非in-situでの高圧酸素処理によって行うことが検討されていた。今回開発したキャリア注入法はこれらの方法に匹敵するものである。) 今回の薄膜作製後の酸素処理は、構造の安定化がより期待できる通常圧力によるスパッタと、酸化のプロセスを分離して行うという発想に基づくもので、考え方自体は、理科大・渡辺グループの開発していた方法と同質である。しかし、プラズマ状態より、活性度が格段に穏やかな通常の酸素によりキャリアが導入でき、金属的な(Cu, C)-1201を作製することができるというのは、常識を超えた効

果であった。膜質を酸素導入時に荒らさないというメリットも大きい。

この手法の開発のベースは、鹿児島大・寺田グループによって行われた薄膜の活性酸素処理である。この研究で、膜をつけた段階で絶縁体に近い短い2c構造のものでは、その後の酸素処理によって、抵抗は下がるものの、フェルミ面に状態密度を生成したり、その膜に金属性を付与することが困難であることが明らかになった。一方で長い2c構造のものは、無酸素処理の場合、抵抗率が数百mΩcmであるが、活性酸素の処理（または、膜作製直後の酸素アニール）により、二桁以上下がり、2~3mΩcmになる。（活性酸素の効果は、膜作製後酸素アニールしないものの方が顕著だが、膜作製直後に酸素アニールした膜のほうが、活性酸素処理後の到達抵抗率は低い。）

酸素の導入の可能性は、バルクでの、光電子分光でその有効性が先行して検討され、Cu系では300℃前後（T1系では400℃前後）であることが特定されていた。酸素の出入りは、バルクではかなり容易にできることが、Cu-1223の研究からも明らかになっていた。比較的低い温度で、酸素の出入りが可能であるという状況は、膜の時も変わらないことを、膜に対する酸素処理の研究は示している。

また、膜の評価は、室温での電気伝導度で行うのが一番効率的である。今までは、市販のテスターでその評価をしていたため、測定者による任意性が大きく、正式な値として、チーム内でその値を共有することはできなかった。今回、鹿児島大・寺田グループ、理科大・渡辺グループ、産総研グループの間で、統一性を保つため、四探針式面抵抗計（商品名：ロレスター）の導入を行い、評価値の互換性が確立された。この標準化により、グループ間での連携の上に成り立つ上記で述べたような研究が始めて可能になった。

これで、最終年度に、Cu-1234の薄膜生成をスパッタによる超格子で取り組める状況になった。炭素量、温度とも、CaCuO₂生成のベストの条件と、(Cu, C)-1201のベストの条件が異なり、その折り合いをつけることが今後必要となるであろう。

(3) 物理・超伝導異方性について

[超伝導異方性について]

超伝導異方性については、Cu-1234 ((Cu_x, C_{1-x})Ba₂Ca₃Cu₄O_y)のオーバードープ領域の実験値が約11であるのに対し、バンド計算で得られるCu-1234₁₀ (CuBa₂Ca₃Cu₄O₁₀) の値が9.8であることから、実験値と計算値が比較的あっていることが平成13年度の研究からわかっていた。

異方性の低下（性能向上）のためには、Ba層の頂点酸素が主な役割を果たしているというのがバンド理論グループ（理科大・浜田グループ）のバンド計算の予言である。単位胞に含まれるCa層の増加は、異方性を増やしてしまう。異方性の増大は超伝導性能低下に繋がる。バンド計算は、Cu-1234より一枚CuO₂面が少ないCu-1223(CuBa₂Ca₂Cu₃O₈)でより低い異方性7.5が与えられていた。

Cu-1223の異方性についての知見は実験的にはまだ得られていないが、性能の指標となる不可逆磁場H_{irr}に関する限り、バンド計算の指針どおり、H_{irr}>9.5T（77K）と高い値が得られることがわかった。これは、YBCOで得られる値を上回るものである。（ここでは、

ピンングエンジニアリングを導入し、個別ピンングなどにより、 H_{irr} を向上させる方法と弱ピンングの極限で、磁束線自体の硬軟からきまる H_{irr} は区別している。弱ピンング極限下の H_{irr} は、物質本来の性質から決まるものである。磁束が磁束同士の相互作用で、磁束格子を組んでいた場合、ある磁場で温度を上げていったとき、磁束線が熱運動によって本来の格子位置からずれ、ある温度以上になったとき、その位置のずれが大きくなりすぎ切れて、切れた磁束線同士が、元の磁束線とは異なる磁束線と接続しなすようなことが頻繁に起きるようになる。この磁場を、この温度の弱ピンング極限の磁束格子融解磁場と定義する。この磁束融解磁場は理想的には、ピンングの強さには依存しない。その値として一番高いものは、YBCOの9Tである。個別ピンングを導入した場合は、磁束一本一本をそのピンングにつなぎとめておくようなことができるので、不可逆磁界は、弱ピンングの極限值より高くできる。これがピンングテクノロジーである。YBCOでは、14T以上が報告されている。Cu-1234では、30T以上が出る可能を重粒子線照射の試料を使い、平成13年度の研究で我々は示している。（弱ピンングの極限での H_{irr} が高い材料のほうが、ピンングテクノロジーを適用しやすく、高い H_{irr} も得やすいと考えている。）平成15年度の研究ではCu-1223の異方性と磁束格子融解磁場を明らかにして、「最高性能」高温超伝導体を実現する条件を学術的な面から明らかにしたい。

平成14年度は、このプロジェクトで作製した実用に供する薄膜の性能と直接関連もするTl-1223の異方性がバンド計算によって見積もられた。産総研のバンド計算担当と理科大・浜田グループがこれにあたった。Tl1223₀₈(TlBa₂Ca₂Cu₃O₈)では15程度の値が得られている。磁束格子融解磁場から得られた異方性も14程度で、実験的にもバンド計算の上からも、これはかなり低い値が得られる形になった。これは、パワー応用にTl-1223が向いていること改めて裏付けるものである。この知見は研究上大きな進展であった。Tl-1223の計算、Cu-1223におけるCu原子の役割を総合的に判断すると、Tl層にCuを入れることによりTlCu-1223ではさらに性能は向上している可能性がある。現在得られているTlCu-1223の薄膜については、その異方性を実験的に見積もる必要がある。

これで、平成14年度までに、Hg-1223, Tl-1223, Cu-1223の異方性がバンド計算から求められたことになる。この結果、1223構造における電荷供給層の銅が確かに、異方性を低下させていることが明らかになった。バンド毎に見るとCuを電荷供給層に含むことにより、バンドの中に、3次元性の強いものが現れる。これは平均値としての異方性も下げている。実験的にばらついている異方性の値と関連している可能性もあり、プロジェクトの最後の年である平成15年度では、このCuの役割について、多バンドの影響と同様に、整理し理解が進めようと考えている。

[アニールによる超伝導特性の制御]

平成14年度は、「最高性能」高温超伝導体を得るために、アニールによる超伝導特性の制御を広範に取り入れた。Cu-1234では、バルク合成時にすでに超オーバードープ領域にあるにもかかわらず、超伝導転移温度 T_c は118Kと高い温度に留まることから、そこでの性能が一番良いと信じられていた。平成14年度当初、これに対する見直しが唱えられた。

理科大・浜田グループとNMRグループ（阪大・北岡グループ）がすでに推奨しているように、内側のCuO₂面のドーピングレベルと外側のCuO₂面のドーピングレベルの差をなるべく小さくした方が、つまりTc₂をなくした方が、性能の向上が見込める可能性があるからである。これまで、Cu-1234におけるキャリアの制御は、理科大・渡辺グループにより、仕込み量で行われており、異方性も、最適ドーピングからオーバードープ領域で大きな違いがないこともわかっていた。仕込みによる制御の時には、酸素と同時に構造の安定化のために炭素の量も変えなければならないという“ハンディキャップ”があった。アニールによるキャリア量の制御は、理想的には酸素の量のみ変化させることができ、結晶学的には変化する部分が少ないことなど、系統的な実験を行うのに有利であると当初は考えられた。その一方で、高圧合成試料では、アニールで得られる状況は、過渡的な状況である事がおおく、特にバルクにおいて、一様な試料を得ることが難しいことが研究の過程で明らかにされた。（特に、キャリアの量の変化がTcに直接反映するCu-1223における系統的なアニールの研究は、バルク体において、理科大・渡辺グループが、粉体において産総研のグループが担当して行われた。Tl-1223についても理科大・渡辺グループ、産総研グループが協力してこれにあたり、表面状態においては、Cu-1234, Tl-1223のアニール時の酸素の出入りが、鹿児島大・寺田グループで組織的に行われ、最適なアニールの仕方を模索した。この研究では、バルク体における系統的なアニールの難しさが問題になった。しかし、酸素を抜けるところまで抜ききる等の、「エンドメンバー」の試料を安定して得る方法はほぼ見出している。）

今のところCu-1234で性能向上に結びつくアニール方法は確立していない。しかし、Tc₂の制御には成功した。複数の超伝導オーダーパラメーターの制御という点から、この学術的な価値は高い。平成13年度までに、多層型高温超伝導体では、バンド毎に選択的にキャリアがドーピングされることが明らかされ、バンド毎のドーピング量の差が、ある程度大きくなると、NMRに二つのTcが現れることを指摘してきた。平成13年度までは、CuO₂面の枚数を変えたり、電荷供給層の構成原子をCuからHgやTlに替えたりして、このドーピング量を制御してきた。バンド計算では、アニールによって、ドーピング量の差を制御できることが予言されていた。

実際に、アニールをすると、重量変化から、電荷供給層からすべての酸素が抜けるくらいに相当する酸素を抜くことができ、その結果、超伝導特性に変化がでることが明らかにされた。

このプロジェクトでTcのつぎに重要視している超伝導特性はH_{irr}なので、弱ピンングでのH_{irr}上限を与える磁束格子融解磁場(B_m)を評価することにした。平成14年度では、高圧合成で得られる多結晶のB_mを、交流磁化率の3次成分から求める方法を新たに開発した。

(B_mより磁場が低いときには、交流磁場に対して発生する遮蔽電流に非オーミックな項が現れ3次成分が現れるが、それ以上では、遮蔽電流はオーミックになり3次成分が消える。) その結果、アニール前の試料では、B_mの温度依存性に、90K付近で異常が現れることがわかった。この温度でB_mの温度微分 d B_m/ d Tの絶対値が不連続になる。90K以下の d

B_m/dT の絶対値のほうが、90K以上のそれより大きいという結果が得られた。これは、 T_{c2} が超伝導特性のマクロな特性に影響を与えていることを意味している。マクロな量に T_{c2} が現れた初めての観測例と考えている。アニール後は、この異常は消えた。これはアニールによって T_{c2} が制御されているためと考えている。これはRamanとNMRでも確認された。阪大・北岡グループのNMRにおいてアニールに関して得た知見は次のようなものである。アニール前では、ナイトシフトの温度微分に現れる異常が、外側の CuO_2 面(OP)のCuの信号と内側の CuO_2 面(IP)の信号では別々の温度であったのに対し、アニール後では、本来の T_c におけるもの一つになった。このことは、特筆すべき実験結果である。(数学的な見地にたてば、 T_{c2} は、基底状態として実現している超伝導凝縮相より高いエネルギーを持つ別の超伝導凝縮相のエネルギーが、非凝縮相(常伝導相)より低くなる温度である。超伝導特性は通常、基底状態の超伝導凝縮相の性質で決まっており、 T_{c2} 以下で許される別の超伝導凝縮相は、その物性には影響を及ぼさないのが普通である。)

アニールでの超伝導特性の向上の試みは、Tl-1223でも続けた。オーバードープ領域で見られた、 T_c の異常(アニールによってドーパ量を減らしていくと、あるドーパ量で、一時的に T_c が下がり、もっと減らすと、再び T_c があがる。)の出現のためには低温での長時間アニールなどの特別な工夫が必要なのことがわかった。この T_c の異常は、不純物の導入によって消えるという特徴ももつ。バンド毎にドーパレベルが異なり、アニールにより、 T_c を決めるバンドが異常を持つ温度付近で交代すると考えるとこの現象は説明可能である。不純物はバンド間のドーピングレベル差を小さくして、この T_c 決定バンドの交代を不明瞭にすると考えている。 T_c の決定において、異なるドーピングレベルを持つ複数のバンド間の個性の拮抗があるとすれば、これは、多層型高温超伝導体の物性を特長つける現象そのものになる。

[多層型高温超伝導体として頂点フッ素を持つ高温超伝導体]

平成14年度には、異方性の研究のため、頂点フッ素を持つ高温超伝導体($Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n}(O_xF_{1-x})$) (通称02(n-1)n(O_xF_{1-x}))の研究を導入した。頂点フッ素を持つ高温超伝導体の研究は、アンダードープ領域での超伝導特性の理解という観点からCREST初期に行われていた。多層型超伝導体における異方性の検討という意味から、この研究は再び重要になった。

この研究において、もっとも強調すべき点は、大型単結晶育成の手法が開発された点である。単結晶の育成はCu-1234でプロジェクト前から取り組まれていたが、Baと金の反応性の高さが、結晶の大型化を阻んできた。(理科大・渡辺グループで特殊な坩堝の開発が成功し、Cu-1234の単結晶育成にも見通しが出てきた。平成14年度は、単結晶としては、一番高い温度 T_c ($T_c=115K$)を達成している。)これとは別ルートとして、Baを大量に使う頂点フッを含む高温超伝導体で、大型単結晶の育成法に成功した意義はおおきい。(大きさはサブmmから数mmである)頂点フッ素を含む場合、特殊な坩堝を使用することなくして、大型の単結晶を育成をすることができる。その成長の機構の解明にはいまのところ力を入れてはいないが、今後の、高温超伝導体の研究に、素性のよいアンダードープ領域の

結晶を供給することが可能になった。また、頂点フッを含む高温超伝導体の単結晶は今後、多層型高温超伝導体の物理というプロジェクトを越えた大きな研究テーマの柱に成長していくとかがえられる。

頂点フッを含む高温超伝導体は、ドーピング量を頂点酸素位置のフッ素と酸素の量を調整する形で制御するため、電荷供給層における酸素欠損や銅の量、炭素の量でドーピング量を制御するCu系より比較的ドーピング量を指定しやすい。これはとりも直さず、物理研究への展開のしやすさ、バンド計算との比較のしやすさに繋がる「素直な」特性である。

理科大・浜田グループのおこなったバンド計算においては、頂点フッ素を含む高温超伝導体 $0234(O_xF_{1-x})$ がCu-1234とほぼ同程度の低い異方性を持つことが示された点も非常に重要である。バンド計算によれば、頂点フッ素を含む高温超伝導体は、Ba層の酸素の役割を研究するのにもっとも適した系である。これは、Fのp軌道由来のバンドが、フェルミレベルの下深い位置にまでもぐり、Cuの dz^2 軌道と混成が薄いのに対し、Oのp軌道由来のバンドが、フェルミレベル直下に存在し、Cuの dz^2 軌道と良く混成するためである。

FとOの比は、1:1から1:0程度まで、広く変化させうる可能性が実験的にしめされている。この組成を実験的に制御することが、実効的に、Cuの dz^2 軌道とBa層のOまたはFとのバンドの混成を制御することを意味しており、これが異方性の制御に直接関与する。バンド計算によれば、10から100までの範囲で異方性が制御されることが予想され、多層型の異方性に対する、Ba層の酸素の役割がこれによって明らかにされるであろう。

特に、頂点酸素位置でFとOが1:1の場合には、F-0234 ($Ba_2Ca_3Cu_4O_8(O, F)$) とCu-1234 O_{10} とはバンド計算上は、ほぼ同じ異方性を与える。実験的にどのような結果が得られるかは、大変重要な研究課題になってきた。

[本プロジェクトと世界的な高温超伝導体研究の接点]

本プロジェクトでは、世界的な高温超伝導体研究の流れからは一線を画した独自路線を貫いている。その中で、薄膜開発においては、マイクロ波フィルターの研究、材料開発・基礎物理の分野では、アンダードープ相の研究、超伝導発現機構に関する理論研究が接点となっている。アンダードープ相の研究では頂点フッ素を含む多層型高温超伝導体の開発の意義は大きく、その研究進捗状況は前述した。

平成13年度における、Hg-1245 ($HgBa_2Ca_4Cu_5O_y$)における反強磁性相と超伝導の共存の実験的発見は、超伝導発現機構に関して重要な示唆を与えるものである。平成14年度は、対象材料をそのほかの多層型高温超伝導体へ広げて研究が進行中である。Hg-1245自身にたいする研究も μ SRやNMR以外の手段（比熱、中性子散乱など）も予備実験などによりその導入を検討している。

超伝導発現機構については、平成13年度報告書で触れた、物材研・立木グループのオーバースクリーニングによる電子格子相互作用由来の超伝導発現機構が国際的に注目され、国際会議で6回の招待講演を行った。プロジェクトでは、この理論とCu系高温超伝導材料の材料開発との架け橋になる具体的な合成処方をも設計するにいたっていない。平成15年度は、材料開発担当と立木グループの間の意見交換を活発にする機会を設け、Cu系高温

超伝導材料と、立木理論を融合した新規超伝導材料の設計を目指す試みをすべきであろう。

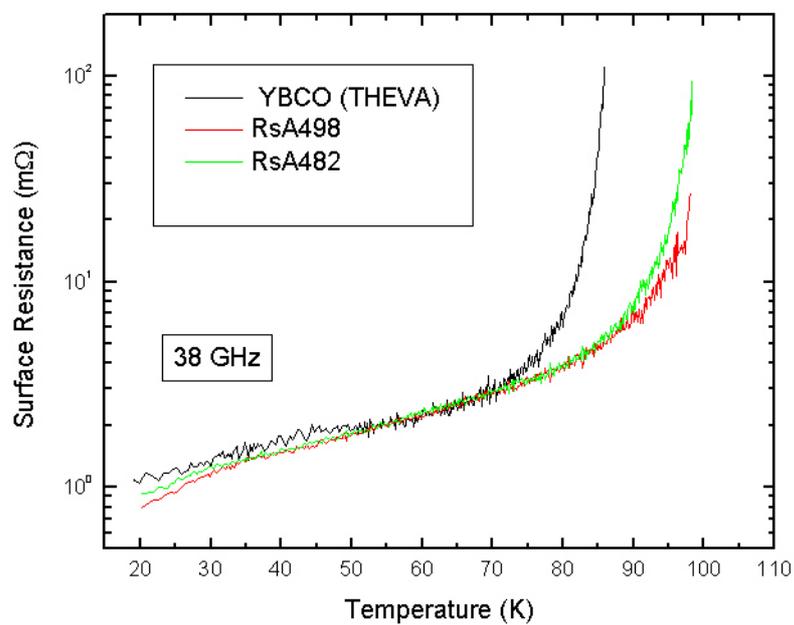


図1. 開発に成功した(Tl, Cu) - 1223薄膜。平成14年のプロジェクト研究の最大の成果であり、プロジェクトの目標でもあった。開発した薄膜は臨界電流 (J_c) が高く、500nmの厚みでその1000倍の重さの基板をぶら下げるほどの、強力なピン力を持つ。(上図) T_c も高く、その性能は、世界標準で市販されているドイツのTHEVA社YBCO薄膜 (123系) をは

るかに越える。マイクロ波フィルター応用に最適。(下図)

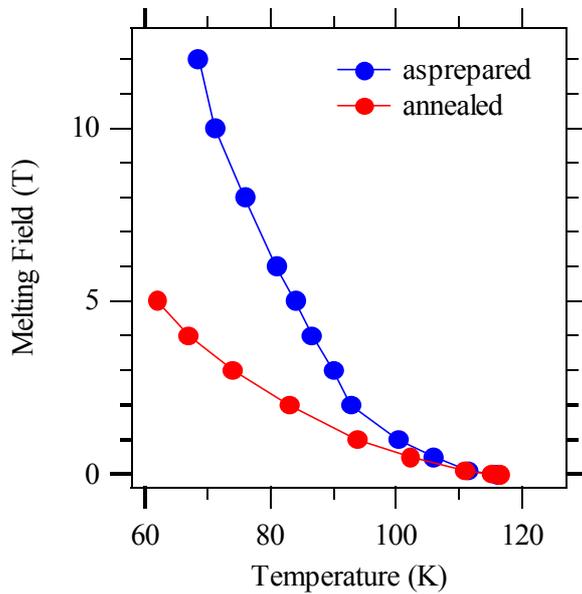


図2. Cu-1234の異常なアニール効果。アニール前後で、 T_c はかわらないが、磁束格子融解磁場は大きく変化する。アニール前は、90K付近で磁束格子融解磁場の温度微分に異常がある。これは、Cu-1234に存在する二つの T_c によるものと考えている。アニール後、この異常は消える。

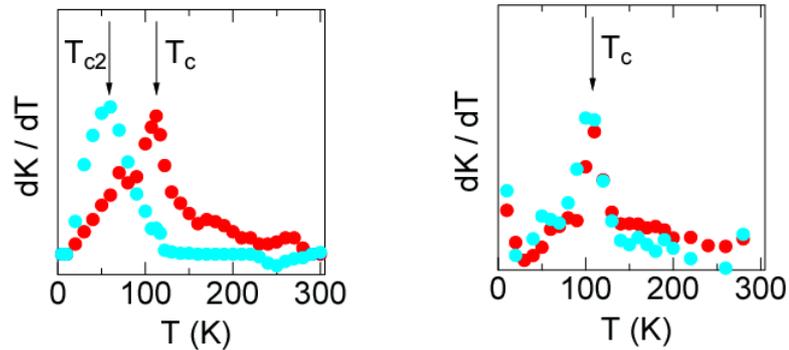


図3. Cu-1234のアニール効果をNMRで微視的な立場から調べた。ナイトシフトの温度依存性で見ていた T_c はアニール前は二つであったが、アニールによってこれが一つになる。

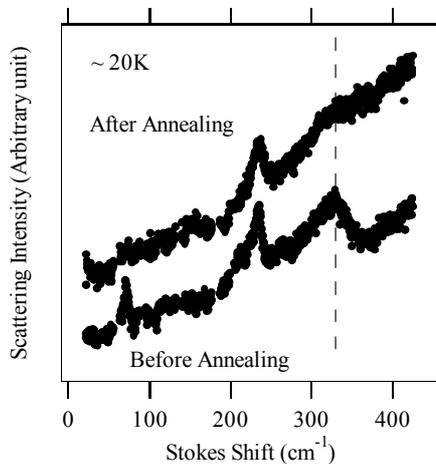


図4. Cu-1234のラマンスペクトル。温度は20K。(下)アニール前(上)アニール後。点線で示したところが、小さなギャップに相当する構造。アニールによって消失している。

3. 研究実施体制

(1) 材料開発グループ

①研究分担グループ長名

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。

(2) 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。

(3) バンド理論グループ

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。

(4) 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）

②研究項目

NMRによる微視的特性の評価。

(5) 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。

(6) 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。

(7) 強相関理論グループ

①研究分担グループ長名

立木 昌（物質・材料研究機構 客員研究員）

②研究項目

超伝導発現機構

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- “The role of multiple gaps on the Raman spectrum of $(\text{Cu}_x\text{Cl}_{1-x})\text{Ba}_2\text{Can-1Cu}_n\text{O}_y$ ”, Y. Tanaka, A. Iyo, H. Kato, K. Tokiwa, T. Watanabe and H. Ihara, Physica C Volumes 378-381, Part 1, 1 October 2002, Pages 283-286
- “Oxygen isotope effect of high-pressure synthesized $(\text{Cu},\text{C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ ”, A. Iyo, Y. Aizawa, Y. Tanaka, J. Arai and H. Ihara Physica C Volumes 378-381, Part 1, 1 October 2002, Pages 298-302
- “Superconducting properties of the Heavy-ions and Neutron Irradiated $(\text{Cu},\text{C})\text{Ba}_2\text{Can-1Cu}_n\text{O}_{2n+4-\delta}$ ($n=3, 4$ and 5)” H. Kito, A. Iyo, M. Hirai, A. Crisan, M. Tokumoto, S. Okayasu, M. Sasase and H. Ihara Physica C Volumes 378-381, Part 1, 1 October 2002, Pages 329-332
- “Growth of $\text{Cu}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ superconducting thin film on CeO_2 buffered sapphire substrate” Sundaresan, J.C. Nie, M. Hirai, P. Badica, S. Fujiwara, H. Asada, Y. Ishiura and H. Ihara Physica C Volumes 378-381, Part 2, 1 October 2002, Pages 1283-1286
- “ $\text{Cu}_{m+1}\text{Ba}_m(\text{Sr},\text{Ca})\text{Cu}_{n+102m+2n+1}$ superconducting thin film by self assembly epitaxy method” J.C. Nie, A. Sundaresan, M. Hirai, Y. Ishiura, P. Badica, A. Crisan and H. Ihara Physica C Volumes 378-381, Part 2, (October 2002) Pages 1278-1282
- “AC Susceptibility and Higher Harmonics Studies of Heavy-Ions Irradiated $\text{CuBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_y$ Bulk Superconductor with Highest Irreversibility Field above Liquid-nitrogen Temperature” A. Crisan, A. Iyo, H. Kito, Y. Tanaka, M. Hirai, M. Sasase, S. Okayasu and H. Ihara Physica C Volumes 378-381, Part 1, (October 2002) Pages 112-117
- “The influence of Tl and O content from the starting mixture on phase formation in $(\text{Cu},\text{Tl})-1234$ system” P. Badica, A. Crisan and H. Ihara Physica C Volumes 378-381, Part 1, (October 2002) Pages 683-687
- “Strong reduction of thermally activated flux jumps rate in superconducting thin films by nanodot-induced pinning centers” A. Crisan, P. Badica, S. Fujiwara, J.C. Nie, A. Sundaresan, Y. Tanaka, H. Ihara Applied Physics Letters Volume 80, Issue 19, (May, 2002) Pages 3566-3568
- “Third harmonic susceptibility for studying the dissipation in heavy ion irradiated $(\text{Cu},\text{C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12-y}$ high temperature superconductor” A. Crisan, P. Badica, M. Hirai, H. Kito, A. Iyo and Y. Tanaka Superconductor Science and Technology, Volume 15, No. 8(August, 2002) Pages 1240-1243
- “Electron-doped superconductivity induced by oxygen vacancies in as-grown

Sr_{0.6}Ca_{0.4}CuO_{2-δ} infinite-layer films” J.C.Nie, P. Badica, M. Hirai, A. Sundaresan, A. Crisan, H. Kito, N. Terada, Y. Kodama, A Iyo, Y. Tanaka, H. Ihara Superconductor Science and Technology, Volume 16, (November 2002) pages L1-L3

- “Growth by rf magnetron sputtering of electron-doped Sr_{0.6}Ca_{0.4}CuO_{2-δ} infinite-layer films and their structural Properties” J.C.Nie, A. Sundaresan, Y. Kodama, A Iyo, Y. Tanaka Superconductor Science and Technology, Volume 16, (December 2002) pages 94-99
- “Effects of residual carbon on phase formation of TlBa₂Can-1CunO_y (n=3 and 4) superconductors” A. Iyo, Y. Ishiura, Y. Tanaka, P. Badica, K. Tokiwa, T. Watanabe, H. Ihara Physica C Volume 370 (May, 2002) pages 205-209.
- “TlSr₂CaCu_{20y} template for the growth of superconducting Tl(Ba, Sr)₂Ca₂Cu_{30y} thin films on CeO₂ buffered sapphire” A. Sundaresan, A Crisan, J C Nie, M Hirai, H Asada, H Kito, Y Tanaka and H Ihara Superconductor Science and Technology, Volume 15, No.6 (May 2002) pages 960-963
- “Superconducting and magnetic characteristics in the multilayered high-T_c cuprates TlBa₂Ca₂Cu_{3010-y} with T_c>130 K probed by Cu and Tl NMR: High value for T_c” H. Kotegawa, Y. Tokunaga, K. Ishida, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, A. Iyo, Y. Tanaka and H. Ihara Physical Review B Volume 131, No.3-4 (May, 2002) pages 681-685.
- “Simple test for high J_c and low R_s superconducting thin films” A. Sundaresana A. Sundaresana, Y. Tanakaa, A. Iyoo, M. Kusunokib and S. Ohshima Superconductor Science and Technology Volume 16 (March 2003) pages. L23-L24
- “High-T_c superconductivity driven by overscreening of Coulomb interaction” M.Tachiki Journal of Superconductivity, Volume 15, No. 6 (December 2002) pages 643-65
- “High T_c superconductivity caused by vibronic mechanism” M.Tachiki Current Applied Physics, Volume 2, No. 5 (October 2002) pages 431-438

(2) 特許出願

H14年度特許出願件数：1件（研究期間累積件数：8件）