

## 〔研究〕

# Cu-1234系を基にした最高性能高温超伝導材料の創製に関する研究

## Creation of the Best Performance High-Tc Superconductor Based on Cu-1234

伊原 英雄	田中 康資	伊 豫 彰	鬼頭 聖	寺田 教男
H. Ihara	Y. Tanaka	A. Iyo	H. Kito	N. Terada
徳本 圓	石田 克英	関田 吉泰	山本 博司	林 邦彦
M. Tokumoto	K. Ishida	Y. Sekita	H. Yamamoto	K. Hayashi
Nawazish Ali Khan	Athinarayanan Sundaresan	Jiacai Nie	小島 孝広	
N. A. Khan	A. Sundaresan	J. Nie	T. Kojima	
原島 栄喜	石浦 由美子	館合 文子	河村 政宏	
E. Harashima	Y. Ishiura	F. Tateai	M. Kawamura	

The purpose of this project is to create the best performance superconductor on the basis of our original Cu1234(CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12-y</sub>) superconductor. Its best performance superconductor will be realized by the modification of superconducting wave function(MSWF) and application of new preparation techniques of thin films. The MSWF leads to the enhancement of coherence length along the c-axis and transformation from d-wave to(d+is)-wave, and then low superconducting anisotropy. The thin film techniques are APE(amorphous phase epitaxy) method and SAE(self assembling epitaxy) method by using structure stabilizer such as Tl. The best superconductor with long coherence length, low anisotropy, high Tc, high Jc and high H<sub>irr</sub> will be realized for wire and Josephson junction and microwave device application at 77 K.

### § 1 まえがき

本論文は科学技術振興事業団の戦略的基礎研究事業において「最高性能高温超伝導材料の創製」として1998年に採択され、2003年まで実施することになった研究計画である。本計画の達成は、我々の長期目標であるエネルギー・スーパー・ハイウエーの実現の一里塚である。研究開始に当たって内容を公表し、広く世の御批判と御協力を仰ぎ、計画をより完全なものにして行きたいと願っている。

本研究計画を、1998年5月に提案してから、研究成果としてCu-1234系における選択オーバードーピング効果、及びCu<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>-1223におけるTcが130Kを超える選択還元ホールドーピング効果など、この物質系が最高性能高温超伝導材料にふさわしい優れた素質をもつことを示す新しい現象がいくつも見い出されている。しかし、これはけっして偶然ではない。この研究をよりよく理解して頂くため

に研究のバックグラウンドから述べさせて頂きたい。

我々が高温超伝導材料の探索研究を予算的裏付けもなく開始したのは1975年である。きっかけは、1972年以来、進めていたZrCなどのバンド計算による電子構造の研究を材料設計法として発展させるには高温超伝導材料の探索研究への適用が最も効果的であり、インパクトが大きいと判断したことにある。一方、1974年よりサンシャインプロジェクトの中で独自のアイデアとしてZrCを利用した太陽光選択吸収膜の開発を進めていた。そこで超伝導送電、蓄電技術と太陽光発電とを結合する構想が生まれ、GEPSC(Global Electric Power Superconducting Cables)計画、つまり、エネルギー・スーパー・ハイウエー構想に結実して行った<sup>1)</sup>。

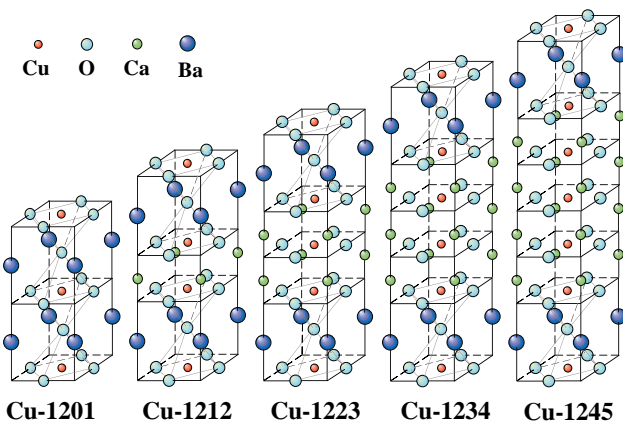
その実現は、まず、20Kの液体水素温度で、次に77Kの液体窒素温度で、最終的には常温でと考えていた。ところが1986年にBednorz-Müllerにより酸化物高温超伝導体が発見されてから舞台は、一気に77K台に移行した。しかし、

既存の酸化物高温超伝導体では  $T_c$  は高いが超伝導異方性が大きいため、77Kでの磁場特性が超伝導電力貯蔵用 SMES(superconducting magnetic energy storage)などの必要性能を満足出来ないことが明らかになってきた。そのため米国では、77K-SMESの開発プロジェクトが1994年途中で打ち切れ、実質上無期限に相当する2025年まで実現は不可能と見なされている。欧州でも日本でも状況は同様である。その最大の原因は既存の高温超伝導材料の77Kでの低い磁場特性にある。そこで我々は2025年を待たずに、77Kで磁場特性に優れた低異方性の高温超伝導材料をCu-1234系をベースに開発することを目指すことにした<sup>2-5)</sup>。

また本研究で目指す最高性能超伝導材料は異方性が小さいため、磁場侵入深さが小さくなり表面抵抗が小さく、かつc軸方向のコヒーレンス長が長いので、マイクロ波通信、及び高速情報処理デバイスへの応用として情報スーパー・ハイウェイの構築に貢献することも可能である。さらに、最近のLSIチップの断面積の75%が配線であることと、配線材料がAlから電気抵抗の低いCuに置き換えられていることを考えると、やがてCu配線をさらに抵抗ゼロの超伝導材料で置き換える必要性も生まれる。こうしてCu-1234系の最高性能超伝導材料がシリコンチップ表面から地球表面まで張り巡らされるようになることも夢ではない。

さらにまた、本研究で追究される最高性能の低異方性高温超伝導材料は基本的には高  $T_c$  を維持したまま強電子相関性を弱め、性能を高めることを目指しており、この指導原理はCu-O系以外の中相関係で常温超伝導体をも展望したさらに高い  $T_c$  を有する新物質を探索するための指針を提供してくれる。

キーワードは低超伝導異方性、超伝導波動関数制御、



Crystal Structure Model of High Temperature Superconductors

Fig. 1 Crystal structure model of  $CuBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+y}$  ( $n=1\sim5$ ) system.

Cu-1234, 選択オーバードーピング効果, APE法, SAE法である。(用語の説明は文中。)

以下、研究計画について研究要旨、研究構想、研究体制の順で記述する。

## § 2 研究要旨

背景：高温超伝導体が発見されてから既に13年経過するが、未だその大規模産業の見通しは立っていない。その原因は大規模応用に必須な77Kでの性能を既存のY系、Bi系等の高温超伝導材料が満たせないことにある。その根本原因は超伝導波動関数の広がりを表わすコヒーレンス長の異方性と、d波の超伝導波動関数の異方性により、77Kでの大規模なデバイス応用と高磁界応用を困難にしていることにある。その問題を根本的に解決するためには、超伝導波動関数の低異方性の発現により最高性能高温超伝導材料を創製することが必要である。

発想、コンセプト、狙い：この研究の発想の出発点は超伝導波動関数の異方性と高温超伝導材料の性能が不可分に関係していることにある。さらに言えば異方性の大きいd波超伝導性だけでは高性能化が実現できないので電子相関を弱め対称性の高いs波超伝導性を導入する必要があり、それは将来的に常温超伝導体への布石になるとの発想である。基本的なコンセプトは、超伝導波動関数制御による低異方性の最高性能高温超伝導材料の創製である。研究の狙いは先ず、我々が発見し育てて来たCu1234 ( $CuBa_2Ca_3Cu_4O_{12+y}$ )系高温超伝導材料(Fig.1)をベースに、<sup>2-5)</sup>独自の指導原理に基づいて Fig.2(a) に示すように超伝導波動関数の広がりを表わすc軸方向のコヒーレンス長 ( $\xi_c$ ) を長くし超伝導異方性 ( $\gamma = \xi_{ab} / \xi_c$ ) を下げることにある<sup>3)</sup>。次に各  $CuO_2$  面のバンドのエネルギー準位差と状態密度差

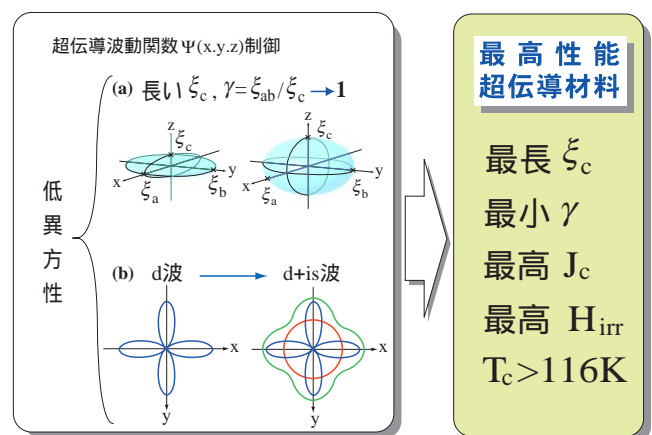


Fig. 2 Modification of superconducting wave function: (a) Enhancement of the coherence length along the c-axis, (b) Transformation of the wave function from d-wave to (d+is)-wave.

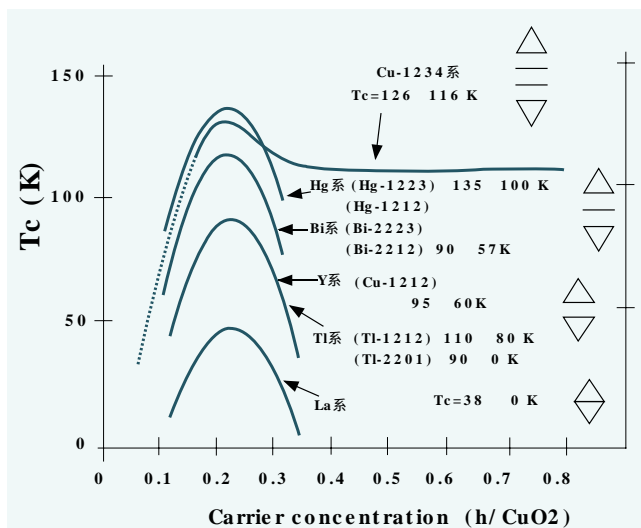


Fig. 3 Tc distribution for carrier concentration among high-Tc superconductors. The Tc values of Cu-1234 system are sustained in overdoping region.

を利用し, Fig.3 に示すように選択オーバードーピング効果によりTcを下げずに, Fig.2(b)に示すように部分的に超伝導波動関数をd波からnodeのないd+is波に変換し, ab面内の超伝導異方性も下げる。最終的にCu系超伝導材料をベースに77 Kで最高のJc, 磁気, 高周波特性を持つ高温超伝導材料を創製する。さらに新しい薄膜作製法として, 線材用にAPE(amorphous phase epitaxy)法<sup>3)</sup>とデバイス用に低温, その場(in situ)でのSAE(self assembling epitaxy)法を開発する。これによりCu-1234系の最高性能薄膜を作製し, その応用により線材, ジョセフソン素子, 高周波デバイス等の高性能化を実現する。

将来展望: 最高性能のCu系高温超伝導材料を創製した後, 製造コストの低減を図り, 最高のコストパフォーマンスを有する超伝導材料を開発する。これにより77Kでの線材, デバイス, 薄膜, バルク材の大規模応用の道を開く。また高温超伝導体の高Tcを維持したまま, 強電子相関を弱める電子構造制御, 超伝導波動関数制御の手法を開発することにより, 銅酸化物系以外で常温超伝導体に繋がる物質探索への指針を導ける。

### § 3 研究構想

#### 3 - 1 研究の背景

高温超伝導体が発見されてから既に13年経過するが, 未だデバイス, 薄膜, 線材, バルク材応用の大規模産業の見通しは立っていない。その原因は77 Kにおける超伝導体の大規模応用への必要条件である3基準(高性能, 製造性, 低コスト)を満足できる材料がないからである。

特に性能の点では既存のBi系, Y系等の高温超伝導材料は表1に示すようにc軸方向のコヒーレンス長( $\xi_c$ )が3Å以下と短く, 製造性に優れたc面薄膜のジョセフソン素子等のデバイスへの応用を困難にしている。さらにBi系, Y系材料では超伝導異方性( $\gamma = \xi_{ab}/\xi_c$ )が5~30と高く,  $J_c=1 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup>の閾値で完全導電性を保つ上限磁界として定義される不可逆磁界 $H_{irr}$ が10 T程度と低いたため高磁界応用を困難にしている。この不可逆磁界 $H_{irr}$ は超伝導異方性 $\gamma$ の2乗に反比例するため,  $H_{irr} = H_{c2}[1-(T/T_c)^2]/\gamma$ (ここで $H_{c2}$ は上部臨界磁界)の関係にあり, Biでは77 Kでの不可逆磁界が0.5Tと低く, Y系でも8Tで, 大規模応用に必要な超伝導線材の基準性能( $J_c=1 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup>, 10 T, 77 K)の実現は非常に困難な状況である<sup>2)</sup>。

表1 . Bi-2223, Y-123, Cu-1234の超伝導特性の比較

超伝導材料	Tc(K)	$\xi_c$ (Å)	$\gamma = \xi_{ab}/\xi_c$	Hirr(T) (77K) 予測値	Hirr(T) (77K) 実測値
Bi-2223	110	0.5	30	0.5	0.3
Y-123	95	3	5	8	10
Cu-1234	118	10	1.6	43	? >7

それに対して我々が近年発見し研究して来たCu1234(CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12-y</sub>)系高温超伝導材料は表1に示すように, c軸方向のコヒーレンス長が $\xi_c = 10$ Åと長く<sup>4)</sup>, c面薄膜の積層接合型ジョセフソン素子への応用を可能にし, また磁場侵入深さが $\lambda_c = 2200$ Åと短い上にTcも118 Kと高いことから, Y-123の3倍以上の高い高周波特性(低表面抵抗( $R_s \sim \lambda^3$ ), 低損失)が期待される<sup>3)</sup>。さらにCu1234系は超伝導異方性が $\gamma = 1.6$ と低い上にTcも118 Kと高いので<sup>4)</sup>, JcがY系の3倍程度に, 不可逆磁界 $H_{irr}$ がY系の4倍程度に向上し, 77 Kで十分に高いJcと $H_{irr}$ を持つ最高性能超伝導材料になることが期待される。このCu系のc軸方向のコヒーレンス長 $\xi_c$ 及び超伝導異方性 $\gamma$ はFig.4に示すように不確定性原理に基づいて導かれたCuO<sub>2</sub>層数nとの経験則 $\xi_c = 3.2(n-1)$ Å,  $\gamma = 5/(n-1)$ に従って, nを大きくすることによってさらに特性を向上させることが可能である。

更にまたCu1234系ではFig.3に示すように他の超伝導体の3倍程度までキャリアをオーバードープしてもTcが116 K以上に保たれ, 他の高温超伝導体のようにTcが大きく下がることはない<sup>5)</sup>。この現象はCu-1234系だけに初めて, 東京理科大学の渡辺研との共同研究で観測された効果であり, 我々は選択オーバードーピング効果と名付けた。その機構は共同研究者である阪大北岡グループのNMRの測定<sup>6)</sup>と東京理科大浜田グループのバンド計算の

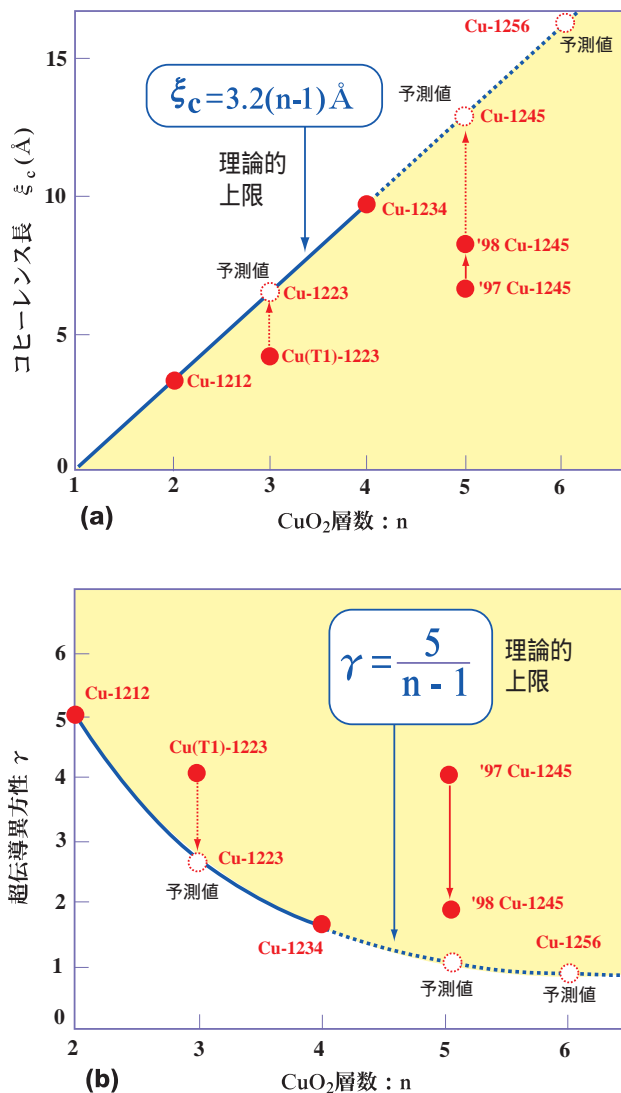
CuO<sub>2</sub>層数(n)と $\xi_c$ 、及び異方性 $\gamma$ との関係

Fig. 4 Relation between coherence length along the c-axis  $\xi_c$  and number of CuO<sub>2</sub> layers n (a) and relation between superconducting anisotropy  $\gamma$  and number of CuO<sub>2</sub> layers n (b).

結果から明らかになりつつある<sup>7)</sup>。機構の本質は、キャリアが各 CuO<sub>2</sub> バンドのエネルギー準位差と状態密度差によって各 CuO<sub>2</sub> 面に適度な濃度差をもって選択的にドーブされるため、T<sub>c</sub>は全体として常に最適ドーブ状態に保たれる CuO<sub>2</sub> 面によって保持されることにある。この選択ドーブの定量的証拠はNMRの測定から得られている。それによれば最適ドーブ状態(ホール濃度 0.25/CuO<sub>2</sub>)のCuO<sub>2</sub> 面はd波超伝導的で、T<sub>c</sub>は117 Kで電気抵抗及び磁化特性で測定したT<sub>c</sub>に一致し、オーバードープ状態(ホール濃度 0.75/CuO<sub>2</sub>)のCuO<sub>2</sub> 面もd波超伝導性でT<sub>c</sub>は60K程度<sup>6)</sup>となっている。オーバードープ状態でd波超伝導性のT<sub>c</sub>が低下することはこれまでも広く観測されている事実である。

ところがこれらの実験結果そのものがオーバードープ状態のCuO<sub>2</sub>面にd+is波が出現している可能性を示唆している。その理由はオーバードープされたCuO<sub>2</sub>面のT<sub>c</sub>はd波超伝導性以外によって60 Kから全体のT<sub>c</sub>=117Kにまで高められていることが推察されるからである。その第一の根拠は、Cu-1234系試料では108Kから118Kの間のH<sub>2</sub>測定から求めたコヒーレンス長が $\xi_c = 10\sim 14$ Åと長いことから、CuO<sub>2</sub>面4枚が一体となって117 Kまで超伝導層を形成していると考えざるを得ないことにある<sup>4)</sup>。第二の根拠はMNRの結果そのものにある。NMRの測定によれば最適ドーブ状態に保たれたCuO<sub>2</sub>面ではT<sub>c</sub>=117K、ホール濃度 0.25/CuO<sub>2</sub>で、オーバードープされたCuO<sub>2</sub>面ではT<sub>c</sub>=60K、ホール濃度 0.75/CuO<sub>2</sub>であることから、もし他の機構が無いとすれば近接効果が働き全体のT<sub>c</sub>は70 K台に下がることになる。ところが全体のT<sub>c</sub>は117 Kであり、従ってオーバードープされたCuO<sub>2</sub>面もd波以外の超伝導機構、おそらくd+is波により全体のT<sub>c</sub>に相当する117 Kに引き上げられていると考えられる。d+is波の超伝導機構を考えて、d+s波を除外する理由は超伝導の対称性にある。s波を導入する理由はT<sub>c</sub>を60 Kから117 Kまで57 Kも向上させることのできる超伝導機構は現在のところd波以外ではs波超伝導性以外には在りえないことにある。以上がオーバードープされたCuO<sub>2</sub>面にd+is波の存在の可能性を主張する根拠である。

オーバードープにより超伝導波動関数がd波からd+is波に変化するとの実験的証拠はまだ得られていないが、原理的には可能である。その理由はオーバードープによるCuとOのd-p混成軌道の寄与増大によりトランスファーエネルギーtが大きくなり、オンサイト・クーロン・ポテンシャルU(r=0)とtの比U/tが実効的に小さくなり、超伝導波動関数のr=0での存在確率がゼロから次第に大きくなる[ $\Psi(r=0) > 0$ ]からである(参考までに、d波では $\Psi(r=0) = 0$ 、s波では $(r=0) = 0$ である)。実際にBi系やTl系ではオーバードープにより超伝導波動関数がd波からnodeの無い状態に変化することがラマン分光や光電子分光の測定から得られている<sup>8,9)</sup>。これはd波からnodeのないd+is波、またはd(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)+id(xy)波に変換される可能性を示している。いずれかは本研究で明らかにする計画である。

超伝導波動関数をd波からs波に変換する主要な目的は線材応用にある。超伝導波動関数がd波であるとエネルギーギャップ( $\Delta$ )の対称性もd波的な異方性を持つため、Fig.5に示すようにab面内のJ<sub>c</sub>、及びピン止めポテンシャル( $p=N(E_F)\Delta^2 \xi_a \xi_b \xi_c / 2$ )に異方性が現われると考えられる。このJ<sub>c</sub>の異方性のため超伝導材料の作製に当たっては

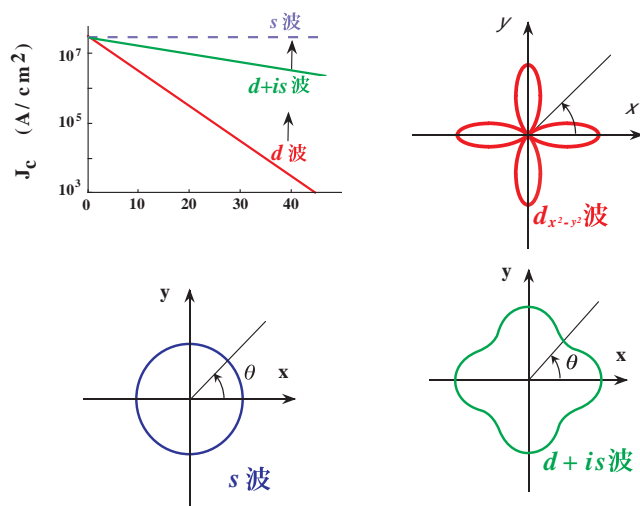


Fig. 5 Dependence of  $J_c$  on the cross-angle of superconducting wave functions in the bicrystal junction.

c軸ばかりでなくa,b軸配向の精密な制御が必要になり、配向が不十分な場合には弱粒界結合の原因となり $J_c$ と $H_{irr}$ を著しく低下させることになる。そのため結晶配向のため製造工程に多大な負担を負わせ製造コストを著しく増大させることになる。また一方、ピン止めポテンシャルの異方性によりnode方向のピン止め力が下がり全体として $H_{irr}$ を低下させることが予想される。そこで77 Kでの最高性能高温超伝導材料を開発するには超伝導波動関数の低異方性が不可欠になる。

### 3 - 2 国内外の類似研究の現状

a) 低超伝導異方性に関して：超伝導異方性の重要性に関しては最近ようやく認識されてきており、本研究と同じように超伝導材料の異方性を下げて高性能超伝導材料の開発を目指す研究は増大の方向にある。それは異方性の高いBi系やHg系材料などの低異方性化の研究であり、超伝導特性の向上に貢献している<sup>10,11)</sup>。しかし、Bi系で超伝導異方性( $\gamma$ )を30以下にすることは電荷供給層のBi酸化物が絶縁体であるため原理的に不可能で、この系ではたとえPbドープしても77 Kにおける最高性能を目指すことは出来ない。また $T_c$ が最も高いHg系に着目しそのHgの一部を導電性のReで置換して超伝導異方性を下げること試みられているが、Reの置換量と $ReO_3$ 層の導電性に限界があるので異方性を下げることにも限界がある。Hg(Re)系の77 Kでの $H_{irr}$ は高くはなるがY系を越えてはいない<sup>11)</sup>。比較的異方性の低いY系に関しては殆どの研究者が現状で満足しており、さらに異方性を下げようとする研究は無い。たとえ下げようとしても極めて困難である。現在のところ、本提案の様に結晶構造、組成、超伝導波動関数の制御によって、Y系の限界を打破する低異方性超伝導材料

の開発を目指す研究は皆無である。

b) 高性能超伝導性に関して：高性能超伝導材料の開発を目標とする研究の殆どは超伝導異方性の低い( $\gamma=5$ ) Y系にピン止め中心を導入し、そのピン止め力の向上により、 $J_c$ と $H_{irr}$ を向上させようとするものである。しかし、この方法での上限が現在の値( $H_{irr} \sim 10T$ )である。またオーバードープすることにより性能向上させることも可能であるが、Bi, Y系ではオーバードープすることにより $T_c$ が下がるので $T_c$ と $H_{irr}$ はトレードオフの関係にあり、77 Kでの性能向上には限界がある。一方、本来低異方性の無限層構造の超伝導体を利用する考えもあるがc軸方向にオーダーパラメータの周期性がないためintrinsic pinning機構が働かず、高性能超伝導材料にするには無理がある<sup>12)</sup>。ここで、無限層構造に周期性を導入したのがCu系であることを付記しておく。

Cu系の研究に関しては我々の研究が先駆けとなって日本、仏、伊、米などの10研究機関以上で進められており $T_c$ 、 $J_c$ に関してY系を越える優れた特性も報告されている<sup>13-15)</sup>。しかし、Cu系の最大特徴である低い超伝導異方性と選択オーバードーピング機構による高 $T_c$ の維持に着目して研究を進めているのは我々以外にはない。

従って、本研究の様に超伝導異方性の機構を根本から見直し、Cu系の新しい組成と構造をもつ材料によりその超伝導異方性を画期的に低減させ( $\gamma=1.3$ )、 $J_c$ と $H_{irr}$ を大幅に向上させようとする研究は国内外とも皆無である。

c) 超伝導波動関数制御に関して：超伝導対称性をオーバードーピングによってd波から対称性の高い状態に変換した研究結果は米国においてBi, TI系で報告されているが、 $T_c$ が大きく下がっており、まだ学術的研究の段階に止まっている。<sup>8,9)</sup> 本提案の様にバンド構造を利用し選択オーバードーピング効果により $T_c$ を下げずに、d+is波に変換し、その積極的活用を目指す研究はない。その意味で本提案は世界的にも極めて独創的な研究である。

### 3 - 3 研究内容とその進め方

a) 概要：本提案では高温超伝導材料のコヒーレンス長の低異方性とd波的超伝導波動関数の低異方性を実現して、最高性能の高温超伝導材料を作製する。そのためには、先ず、Fig.2(a)に示すように超伝導波動関数の広がりを変えずコヒーレンス長の異方性を小さくするため、c軸方向のコヒーレンス長( $\xi_c$ )を長くすることが必要である。これは不確定性原理と経験則に従い、Cu系高温超伝導体の超伝導層である $CuO_2$ 面の層数を増加させることによって実現する<sup>3,4)</sup>。さらに電荷供給層の導電性の向上、超

伝導化によって異方性を下げる。また d 波の超伝導波動関数の異方性を Fig.2(b)に示すように減少させるためには選択オーバードーピング効果により Tc を下げずにキャリア濃度を高めることによって実現する。

根幹となる研究内容は次の4項目である。

i) Cu系(CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-y</sub>)超伝導体のCuO<sub>2</sub>層数nの増大と電荷供給層(CuBa<sub>2</sub>O<sub>4-y</sub>)の金属化,超伝導化によるc軸方向のコヒーレンス長の増大とそれに伴う超伝導波動関数の広がりによる低異方性発現。

ii) Cu系超伝導体のバンド構造に基づく選択オーバードーピング効果による d 波 => d+is 波変換を利用した ab 面内の超伝導波動関数の低異方性発現。

iii) Cu系材料の独自のAPE(amorphous phase epitaxy)法による薄膜作製と,低温in-situ作製を可能とするSAE(self assembling epitaxy)法による薄膜作製技術の開発。

iv) 以上の活用によるCu系超伝導体での77 Kにおける最高性能超伝導特性(Jc, Hirr)の実現。

本提案でいうCu系超伝導材料とは組成式CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-y</sub>の構成元素Cu, Ba, Ca, Oの一部を別の元素で置換したCu<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(Ba,Sr)<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4-y</sub>などを含んだ総称である。薄膜の作製には反応促進と構造安定化, Tc 向上及びキャリア濃度向上のためM=Ti,Inも使用する。超伝導材料は薄膜作製の容易さを考慮して主にn=3のCu1223(CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10-y</sub>)系及びn=4のCu1234(CuBa<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>12-y</sub>)系を主対象とし,それによる最高性能超伝導特性(Jc, Hirr)の実現を狙う。さらに不確定性原理に基づくコヒーレンス長及び超伝導異方性とnとの関係則等を実証し,目標値ξ<sub>c</sub>=15Å, γ=1.3を達成するためにFig.4に従い,Cu1245(n=5),Cu1256(n=6)系も研究対象とする。Cu1245,Cu1256系にCu1234系と同様の高Tc維持の選択ドーピング効果が現われるかどうか興味のあるところである。

b)異方性低減,超伝導波動関数制御:コヒーレンス長ξ及び超伝導異方性γの測定は上部臨界磁界H<sub>c2</sub>の結晶方位依存性の測定からGL理論(H<sub>c2</sub>=Φ/2πξ<sup>2</sup>, γ=(H<sub>c2</sub>)<sub>ab</sub>/(H<sub>c2</sub>)<sub>c</sub>=ξ<sub>ab</sub>/ξ<sub>c</sub>:Φは磁束量子単位)を使って求める。H<sub>c2</sub>が約300T以下の常磁性エネルギーが超伝導凝集エネルギーを越えないClogston limit以内であれば超伝導波動関数の広がり評価できる。Cu1234系超伝導体ではドーブされたキャリアは各CuO<sub>2</sub>バンドのエネルギー準位差及び状態密度差によって各CuO<sub>2</sub>面に程よく選択ドーブされるため,Tcは全体として最適ドーブ状態に保たれるCuO<sub>2</sub>面によって保持されると考えられる。同様のことがCu1245,Cu1256系でも起こるかどうかを調べる。起こらない場合には組成と電子構造制御により起こす方法を研究する。このオーバードーピングによるTc維持機構と超伝導対称性の変化機構

をNMR,ラマン分光,電子分光,STS(走査トンネル分光)等を用いて解明する。

その基本計画をまとめて表2に示した。

表2.研究計画

項目	小項目	平成					最終項目
		10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	
1.超伝導波動関数の低異方性の発現	a.コヒーレンス長の低異方性化	Cu系のCuO <sub>2</sub> 層数(n)の増大によるξ <sub>c</sub> の増加: n=3~6 電荷供給層の改質によるξ <sub>c</sub> の増加					γ=1.3 ξ <sub>c</sub> =15Å Tc>116K
	b.オーバードーピングによるs波成分の導入	NMR,ラマン分光,電子分光,STSによる超伝導波動関数,ギャップの対称性の測定 s波成分の向上 バンド構造の解明					
2.最高性能高温超伝導材料の作製	CuM-1234配向薄膜による高Jc,高Hirrの実現	Cu1234系単結晶の作製		Jcの向上			Jc>50MA/cm <sup>2</sup> (77K,0T) Jc>1MA/cm <sup>2</sup> (77K,10T) Hirr=30T
		bicystal膜によるJc(θ)の測定		Hirrの向上			
		高周波特性評価(Rs),フィルタの作製 積層接合型ジョセフソン素子の作製					

c)薄膜作製:本研究の最終的な仕上げは最高性能超伝導材料薄膜を容易に作製する技術を開発することにある。このため線材用に生産性の高いAPE(amorphous phase epitaxy)法<sup>3)</sup>とデバイス用に低温作製のSAE(self assembling epitaxy)法を開発する。

APE法はLPE(Liquid phase epitaxy)法に因み,均一固溶で拡散長が短かくてすむ非晶質を用い,拡散の活性化エネルギーが比較的小さい界面拡散を利用し,さらに薄膜の成長活性化エネルギーを小さくするため基板のエピタキシー効果を利用するものである。本APE法の特徴はさらにTIの反応促進効果,構造安定化効果,キャリア供給効果,Tc向上効果を取り入れていることである。現在のところこれほど効果的な元素はTIにおいて他に無いが,Inは還元条件ではTI代替元素になると考えられる。

SAE法は低温でin-situ作製するため拡散の活性化エネルギーが最も小さい表面拡散を利用し,生成活性化エネルギーを小さくするため基板のエピタキシー効果を利用し,かつ成長面に垂直方向の周期性を導入するため自己形成(self-assembling)効果を利用するものである。この自己形成効果を引き出すために構造安定化効果をもつTI,Mo,In,CO<sub>2</sub>などを用いる。

d)研究の目標:本研究の目標は現存の超伝導材料の特性を大きく上回る最高性能超伝導材料の創製である。その数値目標は以下の通りである。

最小超伝導異方性： $\gamma=1.3$

最長c軸コヒーレンス長： $\xi_c = 15\text{\AA}$

最高性能超伝導特性の実現：

$$J_c=50\text{MA/cm}^2(77\text{K}, 0\text{T})$$

$$J_c=1\text{MA/cm}^2(77\text{K}, 10\text{T})$$

$$H_{irr}=30\text{ T} (77\text{K}, J_c=1\text{kA/cm}^2)$$

$$J_c(\theta=45^\circ)/J_c(\theta=0^\circ) > 0.1$$

(現状は0.0001)

予備的な研究によればAPE法によりCuO<sub>2</sub>層数がn=3のCu<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>1223[Cu<sub>1-x</sub>Tl<sub>x</sub>(Ba,Sr)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10-y</sub>]系において既にY123を上回るJc特性(Jc=20MA/cm<sup>2</sup>(77K, 0T)  $\mu$ c=0.4MA/cm<sup>2</sup>(77K, 10T))が観測されており<sup>3)</sup>, 目標性能の達成は比較的早くできると思われる。このようにTIは極めて効果的であるが有害性物質であることが難点であり, Inによる代替も検討課題である。ただしTI酸化物はPb酸化物と比較すると毒性は半分程度であり<sup>16)</sup>, 劇薬指定ではなく, 除害対策を立てることも十分可能であると考えられる。安全性と有用性のバランスをどう図るか, 環境問題に対処しTIに代わる無害性の代替元素の探索も今後の課題である。

### 3 - 4 構成メンバー

本研究の構成チームはFig.6に示すように上記の各研究内容を支えるように, 材料, 薄膜作製, 特性評価を担当する電総研チーム, 超伝導輸送特性を担当する東京理科大渡辺チーム, 電子構造, 超伝導発現機構の理論を担当する東京理科大浜田チーム, NMRによる微視的機構の解明を担当する阪大北岡チーム, 高周波物性を担当する山形大 大嶋チームからなっている。理論チームには金材研客員研究員の立木先生にオーバードープ領域の超伝導発現機構を研究するため参加して頂いている。また1999年度から理論チームに東京理科大の上村先生にも電子・スピン状態と超伝導機構を研究する立場から参加して頂いている。理論チームは特に本プロジェクトが目指しているオーバードープ領域の超伝導発現機構と特性に関して研究することに特徴がある。

本研究チームの構成は特にCu1234系超伝導材料に強い関心を抱く各専門分野の第一人者を集めネットワーク型を構成しているところに特徴がある。いわば, 職縁社会を超えた, 志を共にする志縁社会的な組織である。明確な目標とビジョン, 戦略の下に結集した研究組織であり大きな成果が生まれると期待できる。

## § 4 将来展望と波及効果

### 研究チーム構成

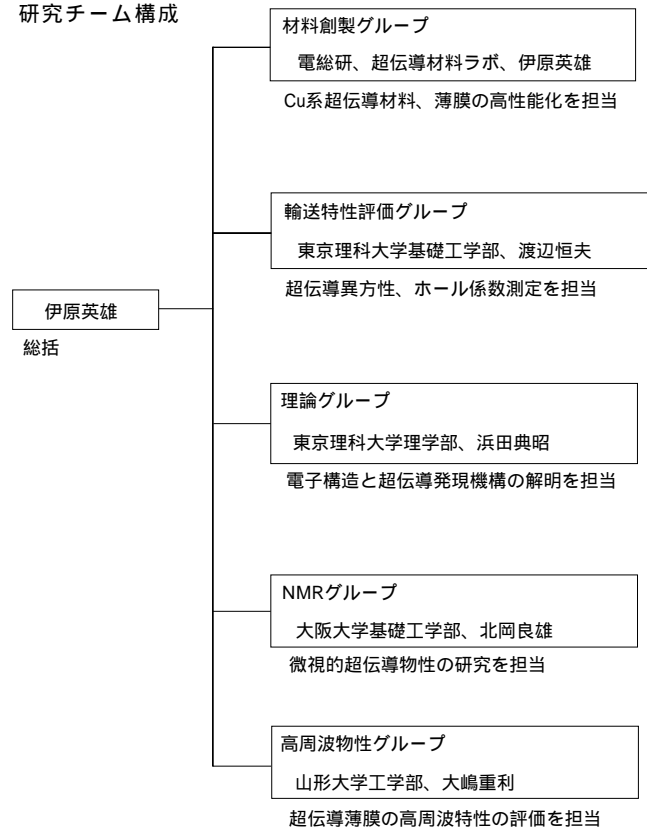


Fig. 6 Formation of the project team.

#### a. 将来展望

最高性能をもつ超伝導材料の創製と製造コストの低減により, これまで展望が見い出せなかった77kで使用できる低コストで高性能な超伝導電力貯蔵のマグネットの開発が可能になり, 超伝導送電及び発電システムとを結合することによりエネルギースーパーハイウェイ構想の実現に大きく近づくことができる。

また高周波特性に優れた高温超伝導薄膜, 及び積層接合型ジョセフソン素子作製に有利なc面配向高温超伝導薄膜が実現し, これにより大規模な移動体通信用デバイス, 高速, 高感度超伝導デバイス産業を可能にする。学術的には強電子相関を弱めることになる超伝導波動関数制御により, 高Tcと低超伝導異方性とが両立できることを実証し, 室温超伝導体の探索に展望を与える。また本研究の達成により high risk-high impact 分野に区分される研究プロジェクトの重要性を高めることができる。

#### b. 知的資産の形成内容

- 1) 不確定性原理に基づく経験則の適用により高Tcを保持したまま超伝導異方性を限りなく1に近づける

ことによって、高 $T_c$ と高い異方性とが不可分であるとの通説を破る実例を提供し、基礎物理に関する知的資産を豊富にすることができる。

- 2) 選択オーバードーピング効果により強電子相関性を弱め、高 $T_c$ のまま超伝導波動関数をd波からd+is波に変換することによりCu-O系よりも電子相関の弱い系での高温、さらには常温超伝導体の探索の可能性を高めてくれる。
- 3) バンド構造を利用した選択オーバードーピング効果を用い高 $T_c$ を保持したまま $J_c$ ,  $H_{irr}$ 特性を高めることにより、高温超伝導体の材料設計工学に重要な指針を与えることができる。
- 4) 最小超伝導異方性と最高超伝導性能とは不可分であるとの新しいコンセプトを提供し、更に高性能な実用超伝導材料探索に向けた新材料開発のための新しい指針を提供できる。

#### c. 将来的な社会への貢献

- 1) 最高性能の超伝導材料の創製により、77 Kで最も厳しい超伝導材料仕様を必要とする技術が実現できるようになり、これまで見通しのつかなかった77Kでの超伝導電力貯蔵など大規模な超伝導応用技術と産業を興隆させることができる。これにより効率の高い(90%以上)夜間電力の貯蔵が可能になり国内だけでも1兆円規模の夜間電力貯蔵産業が可能になる。
- 2) 最高性能の超伝導材料の創製により、高周波特性に優れた低異方性の高温超伝導薄膜、及び積層接合型ジョセフソン素子作製に有利なc面配向高温超伝導薄膜が実現でき、マイクロ波通信用デバイス、高速、高感度超伝導デバイスなど情報スーパーハイウエーへの寄与により情報通信社会に貢献できる。
- 3) 最高のコストパフォーマンスの超伝導材料の開発により、時差利用による地球規模の発電、送電、蓄電システムを共用するエネルギー・スーパー・ハイウエーが実現でき、自然エネルギー利用と相俟って地球温暖化、エネルギー問題、持続可能な経済発展のEEE (Ecology, Energy, Economy) 問題の解決に大きく貢献できる。これにより世界的に数十兆円規模の産業が勃興する。
- 4) 以上により21世紀においても『材料が歴史を決定する』という有史以来の格言を実証することになり、材料研究者を始め人類全体に科学技術に対する信頼と希望を与えてくれる。

#### 謝辞

本研究は科学技術振興事業団の戦略的基礎研究事業の支援を得て進められている。採用に当たり、御英断を下された研究統括の菅野卓雄先生(現東洋大学学長)、また、研究計画の作製段階から御相談頂き、計画発足後もメンバーに加わって頂いている東北大名誉教授の立木昌先生に感謝の意を表します。また、本研究の前段階の共同研究と本研究計画に積極的に参加して頂いた東京理科大渡辺恒夫教授、浜田典昭教授、大阪大学北岡良雄教授、さらにまた、研究計画の提案に当たり適切な御助言を頂いた、荒井和雄、清水肇、坂本統徳、電子技術総合研究所の超伝導関連部長に謝意を表します。

#### 参考論文

- 1) 伊原英雄, 戸叶一正; 超伝導材料(東大出版会, 1987) p.221.
- 2) H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, H. Matuhata, A. Negishi and Y.S. Song : Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1993) L300.; H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, A. Negishi, H. Matuhata and Y.S. Song, Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1993) L503.
- 3) H. Ihara, Y. Sekita, H. Tateai, N. A. Khan, K. Ishida, E. Harashima, T. Kojima, H. Yamamoto, K. Tanaka, Y. Tanaka, N. Terada and H. Obara : IEEE Trans. Applied Superconductivity in print.; H. Ihara, A. Iyo, K. Tanaka, K. Tokiwa, K. Ishida, N. Terada, M. Tokumoto, Y. Sekita, T. Tsukamoto, T. Watanabe and M. Umeda : Physica C 282-287 (1997) 1973.
- 4) H. Ihara : Advances in Superconductivity, VII(1995) 255.; S. K. Agarwal, A. Iyo, K. Tokiwa, Y. Tanaka, K. Tanaka, M. Tokumoto, N. Terada, T. Saya, M. Umeda and H. Ihara : Phys. Rev. B 58(1998) 9504.
- 5) M. Ogino, T. Watanabe, K. Tokiwaa, Iyo, H. Ihara : Physica C258 (1996)384 . ; T. Watanabe, M. Ogino, K. Tokiwa, A. Iyo and H. Ihara: Superlattices and Microstructures 21 Suppl. A (1997) 15.,.
- 6) Y. Tokunaga, K. Ishida, Y. Kitaoka, Asayama, A. Iyo, K. Tokiwa and H. Ihara, submitted to PRL.
- 7) N. Hamada and H. Ihara, to be published.
- 8) Jian Ma, C. Quitmann, R. J. Kelley, H. Berger, G. Margaritondo, M. Onellion: Science, 267(1995)862, R. J. Kelley, C. Quitmann, M. Onellion, H. Berger, P. Almeras, G. Margaritondo: Science, 271(1996)1255.

- 9) C. Kendziora, R. J. Kelley and M. Onellion: Phys. Rev. Lett., 77(1996) 727
- 10) 下山淳一: 応用物理, 67 (1998)1171
- 11) O. Chamaisssem, J. d. Jorgensen, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, J. shimoyama, K. Kishio: Phys. Rev. B, 53(1996)14647. ; J. Shimoyama, K. Kishio, S.Hahakura, K. Kitazawa, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano: Advances in Superconductivity VII(1995)287.
- 12) M. Tachiki and S. Takahashi: solid State Commun., 70(1989)291. ; M. Tachiki, S. Takahasi: Solid State Commun., 72(1989)1083.
- 13) H. Kumakura, K. Togano, T. Kawashima, E. Takayama, E. Muromachi, Physica. C, 226 (1994) 222.
- 14) G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A. Paoletti, G.Petrocelli, : Physica C 302(1998)78. ; G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A.Paoletti, G. Petrocelli, A.A. Varlamov: Phys. Rev. B 58(1998)R8925
- 15) G. Calestani, A. Migliori, U. Spreitzer, S. Hauser, M. Fuchs, H. Barowski, T. Schauer, W. Assmann, K.-J. Range, A. Varlashkin, O. Waldmann, P. Muller, K. F. Renk: Physica C312(1998)225.
- 16) Ge.E.Myers in Thallium-based high temprature superconductors,ed.A.M.Hermann and J.V.Yakhmi (Marcel Dekker Inc.,New York,1995 )p.599; Jerome O. Nriagu: Thallium in the Environment, (John Wiley & Sons, Inc.,1998)

( 1999. 3 . 5 受付 )

