

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名

最高性能高温超伝導材料の創製

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）

研究代表者：伊原 英雄 産業技術総合研究所 超伝導材料グループリーダー

研究代表代行者：田中 康資 産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門 主任

研究員（伊原英雄研究代表者急逝に伴い、平成14年3月29日以降当該研究課題について継続して研究を実施した）

主たる共同研究者：

伊豫 彰 産業技術総合研究所 エレクトロニクス研究部門 主任研究員

渡辺 恒夫 東京理科大学基礎工学部 学部長

常盤 和靖 東京理科大学基礎工学部 講師

浜田 典昭 東京理科大学理工学部 教授

北岡 良雄 大阪大学基礎工学研究科 教授

大嶋 重利 山形大学工学部 教授

寺田 教男 鹿児島大学大学院 理工学研究科 教授

立木 昌 物質・材料研究機構 客員研究員

Athinarayanan Sundaresan 産総研 エレクトロニクス研究部門 CREST研究員

3. 研究内容及び成果

このプロジェクトの成果は、

(1) マイクロ波フィルターとして90K動作が可能な $(\text{Cu}_x\text{Tl}_{1-x})(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (TlCu-1223) 薄膜の作製技術の確立

(2) 130K以上の超伝導転移温度 (T_c) をもつバルクのTlCu-1223、Tl-1223の開発と T_c 向上の機構解明

(3) 多層型高温超伝導体の科学の発見

である。

マイクロ波フィルター用の膜 $(\text{Cu}_x\text{Tl}_{1-x})(\text{Ba}_y\text{Sr}_{1-y})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (TlCu-1223、またはTl-1223) ($x < 0.2$) の作製法の確立は、研究段階から実用材料への架け橋を意識して、本プロジェクトで一番力を入れたテーマであった。そして、Tl-1223の実用レベルの薄膜作製法を完成させた。研究用世界標準となっている123系の薄膜 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ など、 T_c は90K程度) より T_c が高く、商業用として市場標準になっている $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl-2212) 薄膜よりもはるかに異方性が低いので、今後世界標準の薄膜となる可能性を持っている。

得られた薄膜の特性は、 $T_c=108\text{K}$ であり、LSAT ($(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$) 基板上、1インチ両面薄膜であり、表面抵抗 R_s は10GHz換算で、およそ $0.5\text{m}\Omega$ (90K) である。2GHzの周波数領域での実用を目的とした薄膜である。

作製法は「Amorphous Phase Epitaxy Method」(APE法)で、室温で積層した前駆体を酸化タリウム蒸気中で結晶化させる方法であり、工業化に適した簡易で低コストの方法

となっている。

$T_c > 130\text{K}$ のTl-1223のバルク開発は、その後のTl-1223およびTl-1234の銀シース線材基本技術の開発、薄膜作製技術への展開等、実用化に直結する数々のノウハウを生み出した。とくに、残留炭素がTl-1223の相生成に対し、非常に悪影響を及ぼしていることを明らかにした。炭酸基の迅速な評価法と、完全なる除去法の両方を確立することで、原料から炭酸基を完全に除去し、Tl-1223とTl-1234の合成条件を著しく緩和することに成功している。

Tl-1234やTl-1223の T_c は、1988年のこの材料の開発以来120K程度と考えられていた。本プロジェクトで、実際の T_c はTl-1234で127K、Tl-1223で133.5K以上である事を明らかにした。この T_c は、現在公認世界記録である、Hg-1223の $T_c=135\text{K}$ に迫るものである。 T_c 向上の機構を、化学、物理両面から解明した。これは高温超伝導体の「真の T_c 」は何Kなのかという、学術的に重要な問題にたいしても大きく貢献した。

このプロジェクトにおける、物性評価における成果は、「高温超伝導体の科学の発見」である。多層型高温超伝導体の科学をキーワードとして表すとすると以下ようになる。

- (1) 結晶学的に非等価な CuO_2 面の積層
- (2) 選択的ドーピング (CuO_2 面ごとに異なるドーピング量が定義される)
- (3) オーバードープでの高い T_c の維持
- (4) 多バンド、多成分型超伝導

「結晶学的に非等価な CuO_2 面の積層」は、等価な CuO_2 面の積層または、単一の CuO_2 面を仮定した、従来の高温超伝導の理論の枠を超えた考え方である。

「電荷供給層からキャリアであるホールが超伝導層に供給されるが、キャリアを供給し負側に偏った電荷供給層の発生する静電ポテンシャルのために、注入されたホールは、なるべく電荷供給層に近いところにとどまる。」というのが「選択的ドーピング」である。それに伴い、「電荷供給層から遠ざかった CuO_2 面のホール数がドーピングに鈍感で、それが T_c 決定に主要な面となっている」という考え方が、「薄膜の平均的オーバードープにおける高い T_c の維持」を説明している。

また、多層型高温超伝導体の結晶学的性質により、この超伝導体は多バンド超伝導体となっていると考えることもできる。多バンドの存在により、一つの量子凝縮状態の中に、二つ以上の成分が生じるというのが、「多成分型超伝導」の考え方である。この考え方は、「二つの T_c の実験的発見」、「反磁性と超伝導の共存の実験的発見」、「*i*-soliton理論」へ発展している。「多バンド超伝導体の理論」を共通の親理論とする点では「*i*-soliton理論」の姉妹理論ともいえる「 ^3He の超流動の理論」(A. J. Leggett)が2003年のノーベル物理学賞の受賞対象となったことからその重要性がわかる。「多成分型超伝導」の考え方の確立は、本プロジェクトの大きな成果と言える。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

論文発表は英文89件、和文7件、口頭発表(ポスター発表含む)は国際会議83件、国内会議81件、そのうち招待されたものが夫々9件、1件、特許出願は国内9件、海外4件、と極め

て多数の優れた研究成果が国際的な評価の高い学会誌や国際会議等で発表されているが、特筆すべき成果は下記の3点に要約できる。いずれも世界で最初に得られた新規性のある成果である。

- ① Amorphous Phase Epitaxy (APE) 法を考案、開発することにより、 $(\text{Cu}_x, \text{Tl}_{1-x}) \text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (TlCu-1223) 薄膜の作成に成功し、90 Kで動作が可能な実用的な超伝導マイクロ波フィルタへの応用の可能性を示したこと。
- ② Tl-1223においては世界最高記録である133、5Kの超伝導遷移温度 T_c を実現し、これはBaとTlのサイト置換の抑制、Caサイトに対するTlイオンの置換の抑制によりサイト置換によるランダムポテンシャル抑制の効果によるものであることを明らかにしたこと。
- ③ 等価な CuO_2 面の積層あるいは単一の CuO_2 面を仮定してきた従来の酸化物高温超伝導体の理論に対し結晶学的に非等価な CuO_2 面の機能を組み入れた多層型高温超伝導体の理論を構築し、 CuO_2 面毎に異なったドーピングした場合の効果、オーバードープでの高い超伝導遷移温度発現の物理的メカニズムを明らかにしたこと。

4-2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究チーム戦略目標である高性能高温超伝導材料の創製と、その研究成果の科学技術への貢献は下記の如く要約できる。

- ① APE法により最も高い T_c を有するTlCu-1223薄膜の作成に成功し、現在商品化されている動作温度80 Kのマイクロ波フィルタより実用的価値の高い90 K動作のマイクロ波フィルタを実現したこと、更にHg1223に匹敵する T_c (133、5K) を有するバルクTl-1223の開発に成功するなど、従来の酸化物高温超伝導体の特性を凌駕する高温超伝導体の作成に成功したこと。
- ② CuO_2 面の位置により異なる T_c をもちうることを明らかにし、磁性秩序と超伝導が共存することを発見し、これらの構造とメカニズムを明らかにするなど多層型超伝導体の科学を開拓したこと。

4-3. その他の特記事項

ベストポスター賞受賞：International Symposium on Advances in Superconductivity & Magnetism：Materials、Mechanisms & Devices (ASMM2D-2001、September 25-28、2001、Mangalore、India) 2001年9月

「超伝導膜の超伝導特性の評価方法」特願2002-381028の試作機が、山形大学と東北精機工業株式会社によって開発された。この試作器によって、永久磁石を用いる新しい臨界電流 J_c の非破壊検査法が実証され、今後、従来誘導方に置き換わって高温長伝導薄膜や線材の評価ツールになっていく道が開かれた。