

酸化物超伝導体の電子輸送現象

高 木 英 典

目 次

第 I 章 序論	
I - 1 緒言	1
I - 2 これまでの研究と問題点	
高温超伝導物質群	2
結晶構造	4
超伝導特性	4
反強磁性と超伝導－化学的ドーピング	6
電子相図	9
電子状態	9
超伝導機構	12
I - 3 本論文の目的及び構成	15
第 II 章 実験方法	
II - 1 試料作製とキャラクタリゼーション	17
II - 2 電気抵抗及びホール効果	18
II - 3 磁化測定	19
第 III 章 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における正孔ドーピング	
III - 1 序	21
III - 2 試料作製法及びキャラクタリゼーション	
焼結体	21
単結晶	23
III - 3 実験結果	
物性概観－電子相図	27
電気抵抗率	27
マイスナー効果	30
ホール効果	33
磁化率	36
III - 4 討論	
正孔ドーピングと電子状態	42
2次元反強磁性と正孔ドーピング	47
相分離の可能性について	50
III - 5 まとめ	53

第IV章	$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$	系における正孔ドーピング	
IV-1	序		5 5
IV-2	試料作製法及び評価		5 5
IV-3	実験結果		
	電気抵抗		5 7
	マイスナー効果		5 7
	ホール効果		6 0
	磁化率		6 0
IV-4	討論		
	酸素ドーピングと電子状態-1次元鎖の役割		6 4
	ホール係数の温度依存性について		6 7
IV-5	まとめ		6 9
第V章	$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$	における電子ドーピング	
V-1	序		7 0
V-2	試料作製法		
	焼結体試料		7 1
	単結晶		7 2
V-3	実験結果		
	酸素量分析及びCuの価数		7 5
	電気抵抗		7 8
	マイスナー効果-Tc vs X		8 1
	電子相図		8 1
	ホール効果		8 2
V-4	討論		
	高温超伝導体としての特異性-電子ドーブ型		8 9
	電子ドーブと正孔ドーブの対称性		9 0
	酸素欠陥の役割		9 4
V-5	まとめ		9 5
第VI章	総括的討論		
VI-1	ドーピングによる系の電子状態変化の描像		9 6
VI-2	他の実験との整合性		9 8
VI-3	高温超伝導の機構との関連		1 0 4
VI-4	将来の研究への展望		1 0 7

第Ⅵ章 結論	1 0 8
謝辭	1 1 0
参考文献	1 1 1

第 I 章 序 論

I - 1 緒 言

1986年11月から1987年2月にかけて筆者は生涯忘れ得ぬであろう2つの体験をした。1つは、IBMチューリッヒ研究所の Bednorz と Müllerによって発見されたLa-Ba-Cu-O系[1]において、当時知られていた超伝導の中で最も高い T_c を示す物質 Nb_3Ge を越える $T_c = 30K$ の超伝導が実現している事を自らの目で確認した事であり、もう1つはBednorz と Müller 以後、アラバマ大学のWu、ヒューストン大学のChuらによって発見された Y-Ba-Cu-O 超伝導体[2]を自らの手で合成し、窒素温度以上でマイスナー効果が現われ、電気抵抗がゼロになるのを目の当りにした事である。これらの出来事は当時筆者が持っていた超伝導現象或いは大袈裟に言えば自然に対するささやかな「常識」を打ち砕いて余りある大事件であった。世界中で多くの研究者達が同じ様な自然に対する驚きを抱いたであろう事は想像に難くない。

常識を打ち破る高温超伝導の存在が確立され、実用化へ向けての研究が急ピッチで進められている現在でも、なぜ層状銅酸化物で高温超伝導が実現するのか、或いは超伝導機構は何なのかという問いには答えが得られていない。これらの問いは固体物理の問題として興味深いばかりでなく、室温超伝導へ向けての新物質開発と表裏一体の関係で挑んでいかなければならない重要な問題である。

層状銅酸化物には化学的ドーピングによって高温超伝導ばかりでなく反強磁性、金属-半導体転移等の多様な物性が現われる。高温超伝導はこれらと複雑に絡み合っている。これら多様な現象を整理し、系の電子状態の全体像を把えない限り、超伝導機構の解明はなし得ないであろう。本研究は高温超伝導解明への第一歩として、その基礎を供すべく、層状銅酸化物におけるドーピング効果を明らかにしようとしたものである。

本章では、物質の紹介も含めて Bednorz と Müller の発見以降なされてきた本研究に関連した研究と問題点について簡単にまとめ、最後に本研究目的及び論文構成について述べる。

高温超伝導物質群

Bednorz と Müller によって La-Ba-Cu-O 系における $T_c = 30\text{K}$ の超伝導が発見され[1]、さらに彼ら自身及び筆者を含む東大工学部グループによって K_2NiF_4 型の構造を有する $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が超伝導相である事が確定した[3, 4]のは1986年である。これ以来多くの銅酸化物が高温超伝導体として確立されてきた。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 以後、まず $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_c = 40\text{K}$)、 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_4$ ($T_c = 30\text{K}$)が超伝導を示す事が発見された。[5] さらに、1987年、ヒューストン大学の Chuのグループによる、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 及び $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_7$ (LnはPr, Ce, Tbを除くランタノイド元素) ($T_c \sim 90\text{K}$)の発見[2, 6] により転移温度は窒素温度を越えた。1988年に入ると、青山学院大の秋光ら、金材研の前田ら、アーカンサス大のShengらにより $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ の一連の超伝導物質群が見出された。[7, 8, 9] 特に $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ では T_c は125Kに達する。[10] その後 Tl系においては $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ 等数多くの類縁超伝導物質が発見されている。[11] 同年にはこの他 ATT Bell研のCavaらにより $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ln, Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($T_c = 70\text{K}$) [12] 青山学院大の秋光らにより $(\text{Nd, Ce, Sr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ($T_c = 30\text{K}$) [13] 等の新物質が次々と発見されている。

一方、 T_c は低いものの超伝導機構を考える上で重要な役割を果たすと思われる新超伝導体も発見され始めている。これまで紹介した一連の銅酸化物はいずれもCuの平均価数は2価と3価の間になっている。これらは正孔ドーピング超伝導体と呼ばれる。筆者を含む東大理学部及び工学部グループは、最近Cuの平均価数が1価と2価の間に位置する電子ドーピング超伝導体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系を発見した。[14] 一方、ATT Bell研のグループは、銅を含まない酸化物系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 系における超伝導を発見した。[15] この物質は本質的には銅酸化物系発見以前より知られていた $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 系と同じ範疇に属すると考えられるが、 T_c が30Kにも及ぶ点で注目されている。

表. I - 1 これまでに発見された高温超伝導銅酸化物

物質名	Tc(K)	文献
$\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ (A=Ca, Sr, Ba)	40	[1]
$\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_{7-y}$ (Ln=Y, ランタノイド元素)	90	[2]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (n=1, 2, 3)	20 (n=1) 80 (n=2) 110 (n=3)	[7, 8]
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (n=1, 2, 3, 4)	80 (n=1) 110 (n=2) 125 (n=3) 115 (n=4)	[9]
$\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ (n=1, 2, 3, 4)		[11]
$\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ca, Ln})\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Ln=Y, ランタノイド元素)	70	[12]
$\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$	30	[13]
$\text{LaLn}(\text{Sr})\text{CuO}_{4-\delta}$ (Ln=Sm, Eu, Gd)	20	[16]
$\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (Ln=Pr, Nd, Sm, A=Ce, Th)	25	[14]
$(\text{Eu, Ce})_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	40	[17]

結晶構造

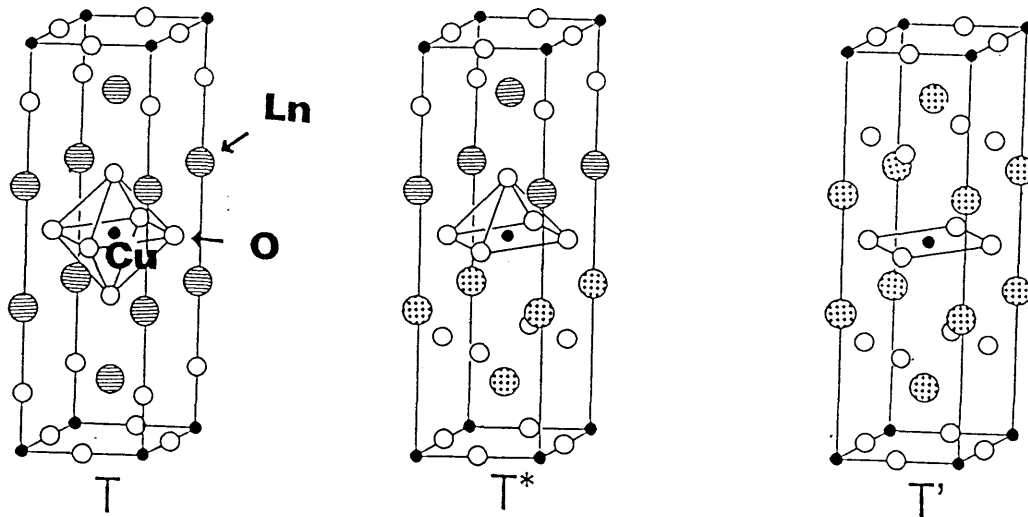
これまで発見されてきた銅酸化物系は、すべて CuO_2 からなる二次元平面（図1-1）を有するのが最大の構造的特徴である。この CuO_2 平面が希土類（アルカリ土類）-酸素もしくはBi, Tl, Pb-酸素からなる二次元平面にはさまれて層状構造をなしている。 CuO_2 平面がすべての超伝導体に共通している事から明らかな様に伝導を担っているのは CuO_2 平面であり、希土類、アルカリ土類、もしくはBi, Tl, Pb-酸素からなる層は、 CuO_2 平面をしきり、 CuO_2 平面内の電子数を制御する役割を果たしている。

銅酸化物系に含まれる CuO_2 平面は、Cu直上の酸素があるか否かで3種類に分類する事ができる。この3種類の CuO_2 平面の違いは、単層の CuO_2 平面が希土類-酸素層にはさまれている3種類の Ln_2CuO_4 (2-1-4)化合物において最もよく理解できる[18]。図1-1(a)に3種類の Ln_2CuO_4 化合物の結晶構造を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ が属するT-構造(K_2NiF_4 型構造)では、Cuの上下に酸素が存在し、 CuO_6 八面体が基本となって二次元平面が構成される。一方、 $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ や $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SmCuO}_{4-\delta}$ が属するT*-構造ではCuの直上だけに酸素が存在し CuO_5 ピラミッドが基本となって二次元平面が構成される。電子ドーピング型の $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ が属するT'-構造では、Cuの上下に酸素はなく CuO_2 平面内の CuO_4 四角形だけで二次元平面が構成される。

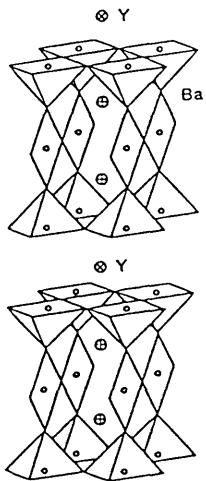
その他の超伝導体は基本的にはこの3種類の CuO_2 層の組み合わせからなっていると見なす事ができる。90K級超伝導体 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ では（図1-1(b)）2枚の CuO_5 ピラミッドからなる平面と、これに挟まれた CuO_4 四角形の一次元的な鎖がY層によってしきられている。[19] $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_7$ 及び $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_7$ では（図1-1(c)）2枚の CuO_5 ピラミッドからなる平面とこれに挟まれた $n-2$ 枚の CuO_4 四角形からなる平面が、BiもしくはTl層にしきられた構造からなる。[20]

超伝導特性

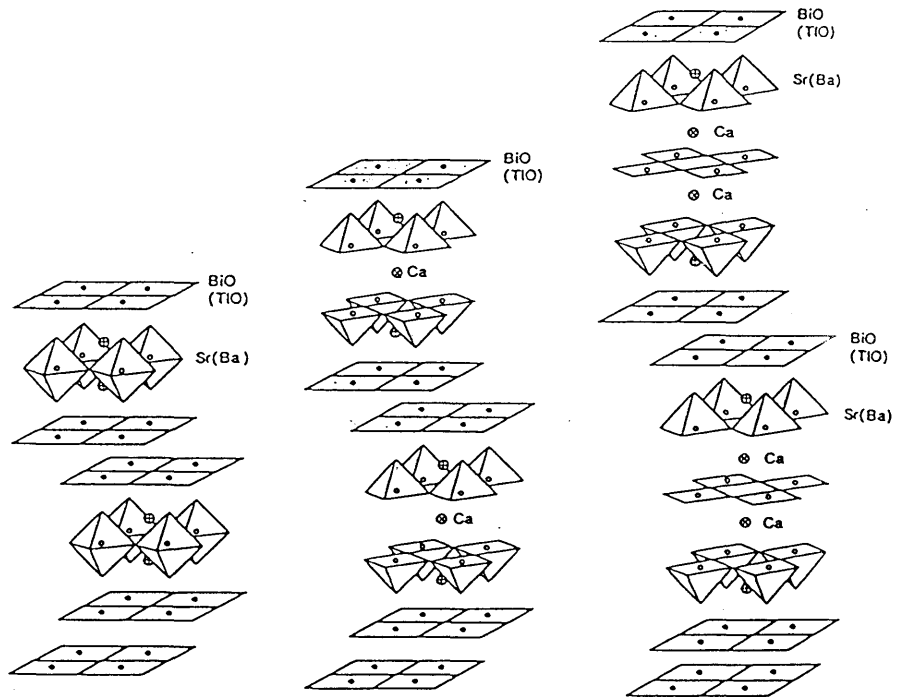
銅酸化物系の超伝導の最大の特徴は言うまでもなく、最高125Kに及ぶ高い転移温度 T_c にある。 T_c 以外の超伝導状態を特徴づけるパラメータとして、上部臨界磁場 H_{c2} がある。これまで上部臨界磁場 H_{c2} の測定は数多く報告されている。特に最近では単結晶を用いた信頼性の高いデータが得られている。図1-2に家ら[21]及び筆者ら[22]によって測定された $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の H_{c2} の温度依存性を示す。結晶構造からも明らかな様に電子系は二次元的であり、上部臨界磁場もこれを反映して大きな異方性を示す。 T_c 付近での温度依存性から、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_y$ 及び



(a)



(b)



(c)

図1-1 種々の層状銅酸化物の結晶構造。

(a) Ln_2CuO_4 型 (b) $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$

(c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{10}$

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ についてそれぞれ0Kでの上部臨界磁場は磁場が CuO_2 面に垂直な場合 56T及び28T、面に平行な場合 190T及び280Tと見積られる。特に磁場が CuO_2 面に平行な場合の上部臨界磁場はこれまでの超伝導体においてえられていた値をはるかに凌ぐ。したがって上部臨界磁場より得られるコヒーレンス長 ξ は面内で数 ξ , 面間で数 ξ と極端に短い。磁場中の電気抵抗測定では弱いピンニング力[23]或いは短いコヒーレンス長に起因したゆらぎの効果[24]が転移をブロードにしているとされ、実際の臨界磁場はさらに高いと考えられている。

実用面からは臨界電流密度 J_c が問題となる。臨界電流密度は、試料作製プロセスに依存した量であるが、高配向の薄膜等では概に窒素温度で 10^7 A/cm^2 に近い大きな臨界電流密度が得られている。[25]

反強磁性と超伝導－化学的ドーピング

Vakninら[26] は中性子散乱の測定により La_2CuO_4 が反強磁性体である事を示した。その後の単結晶を用いた中性子散乱[27]、 ラマン散乱[28] 等の実験により、 La_2CuO_4 は反強磁性的に Cu スピンが結合した $S=1/2$ の2次元ハイゼンベルグ系であり、その反強磁性結合定数 J は約1000K に及ぶ大きな値である事が明らかになっている。(図1-3)

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における超伝導は、反強磁性絶縁体に化学的ドーピング－3 価の Laを2 価のSrで置換する－を行い系を金属化した状態で出現する。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系ばかりでなく表IIに示す様に他の超伝導体も反強磁性絶縁体を「母体」として、これに化学的ドーピングを行った状態であると見なす事ができる。反強磁性絶縁体では CuO_2 面の Cu の価数はちょうど2 価である。本論文において述べられる Nd_2CuO_4 を母体とした超伝導体以外のすべての系では化学的ドーピングは Cuの価数を2 価から増加させていく事に対応する。この状況は或る意味で $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 系や $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 系と似ている。これらの系では CDW (電荷密度波) 絶縁体 BaBiO_3 にドーピング－Biの価数を4 価から増加させる－ を行う事により、系が金属となった状態で超伝導が出現する。[29, 30]

絶縁体から化学的ドーピングによって電子数を減らすことを半導体におけるドーピングになぞらえて、「正孔ドーピング」と呼ぶ。上記の事実は酸化物系における超伝導発現にとって「正孔ドーピング」が本質的役割を果たしているのではないかとの問題を提起する。「正孔ドーピング」が本質か否かは「電子ドーピング」を実験的に実現することによって検証されることは言うまでもない。本研究では $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系の超伝導を通してこの問題に明確な解答を与える。

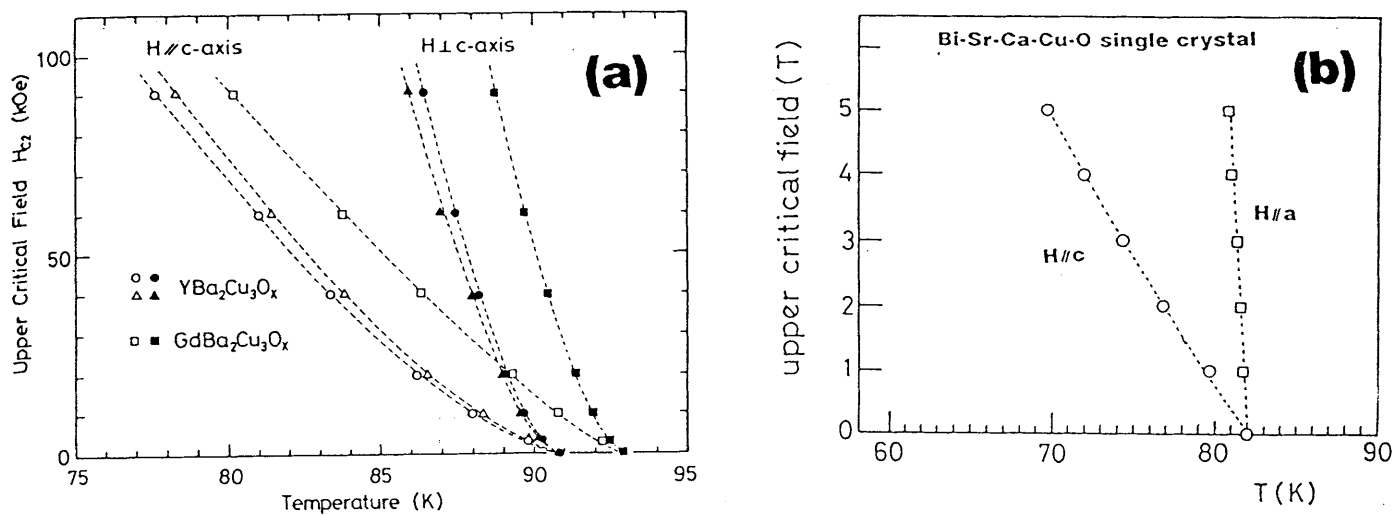


図1-2 磁場中での電気抵抗測定より決められた上部臨界磁場 H_{c2} の温度依存性。
 (a) $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ (文献[21])、
 (b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_v$ (文献[22])

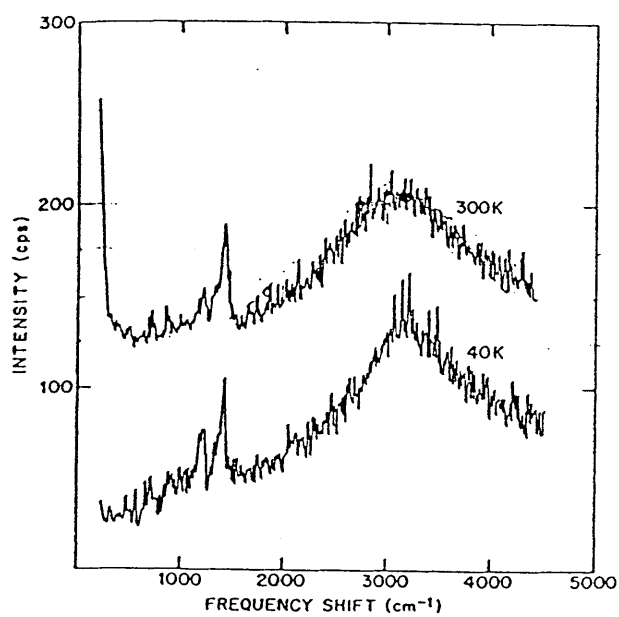


図1-3 La_2CuO_4 のラマン散乱における2スピン励起。(文献[28])

表 I - 2. 銅酸化物超伝導体の母反強磁性体とドーピング法

超伝導体	母体	ドーピング
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Ba, Ca)	La_2CuO_4	$\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ ($\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$)
$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$	$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$	$\text{V} \rightarrow \text{O}^{2-}$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$	$\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$
<hr/>		
$\text{Nd}_{2-x}\text{CeCuO}_{4-y}$	Nd_2CuO_4 (Pr, Sm)	$\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ($\text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$)

電子相図

最近、Torrance - 十倉らは、Cu の価数と超伝導性との関係を系統的に整理した。[31] 彼らはCuの価数の2価からのずれ p の関数として、転移温度 T_c を測定している。反強磁性体からCu当り p 個の電子を取り去ったという意味で p は正孔ドーブ量もしくは正孔数と呼ばれる。例えば $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系では、 $\text{La}_{2-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Cu}^{2+p}\text{O}_4^{2-}$ と書けるので電気的中性条件から $p=x$ である。

図1-4 にTorrance - 十倉らの結果を示す。 T_c は化学的な意味の正孔ドーブ量 p に強く依存する。 p が0から増加していくと金属-半導体転移に伴って超伝導が現われ、最初 T_c は単調に増加していく。研究の初期においては p が大きい程、 T_c が高くなるとの予測もあったが[32]、実際には T_c はある適当な p でピークを持ち、さらに p を大きくすると、逆に T_c は減少してしまい、遂には超伝導は消失する。高ドーブ領域における超伝導の消失は金属-半導体転移を伴っていない。超伝導消失後も系は金属である。彼らはいくつかの系について同じ様な T_c の p 依存性を見出し、 T_c の p 依存性が CuO_2 面に固有の性質である事を示している。[33]

T_c の強い正孔ドーブ量 p 依存性は、 CuO_2 面の電子状態が p によって変化し、ある特定の電子状態を有する場合にのみ超伝導が出現する事を示唆する。ここで問題となるのは、 CuO_2 面にどの様な電子状態の変化が生じているのかである。特に高ドーブ領域での超伝導の劇的な消失は金属性を保ったまま起きているので、ここでの変化が高温超伝導の本質を含んでいる様に思われる。

電子状態

母体物質の La_2CuO_4 についてのバンド計算の結果[34-36]を図 1-5に示す。バンド計算の結果では、 La_2CuO_4 は金属であり、フェルミ準位付近を構成するのは4eV程の分散を有するCuの $3d_{x^2-y^2}$ と $02p$ の混成軌道である。この混成軌道を電子がちょうど半分まで埋めている。Srをドーブしていくと、Cu当りの電子数が減っていくのでフェルミ準位は図 1-5 において下へずれていく事になる。他のCu酸化物系においても同様にバンド計算がなされているがフェルミ準位付近に関する限り、結果は La_2CuO_4 とほぼ同じである。[37-40]

上記の結果は以下の様に理解される。 La_2CuO_4 ではCuは2価であるので $3d$ 軌道に9個電子が入る。 La_2CuO_4 系では CuO_6 八面体を構成する酸素原子のうち、Cuの直上の酸素が Cu原子から遠ざかる方へずれているので、図1-6に示す様に5個の $3d$ 軌道のうち、 dx^2-y^2 軌道が最も高いエネルギー状態となり、ここに1個だけ電子が入る。

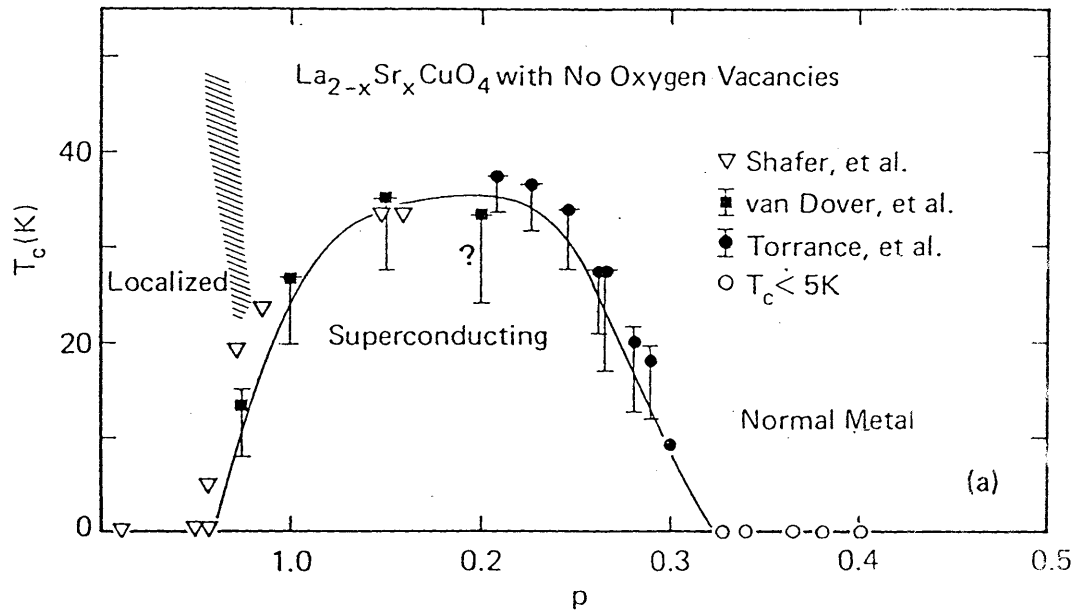


図1-4 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 系における化学的正孔
ドープ量 p と T_c の関係。(文献[31])

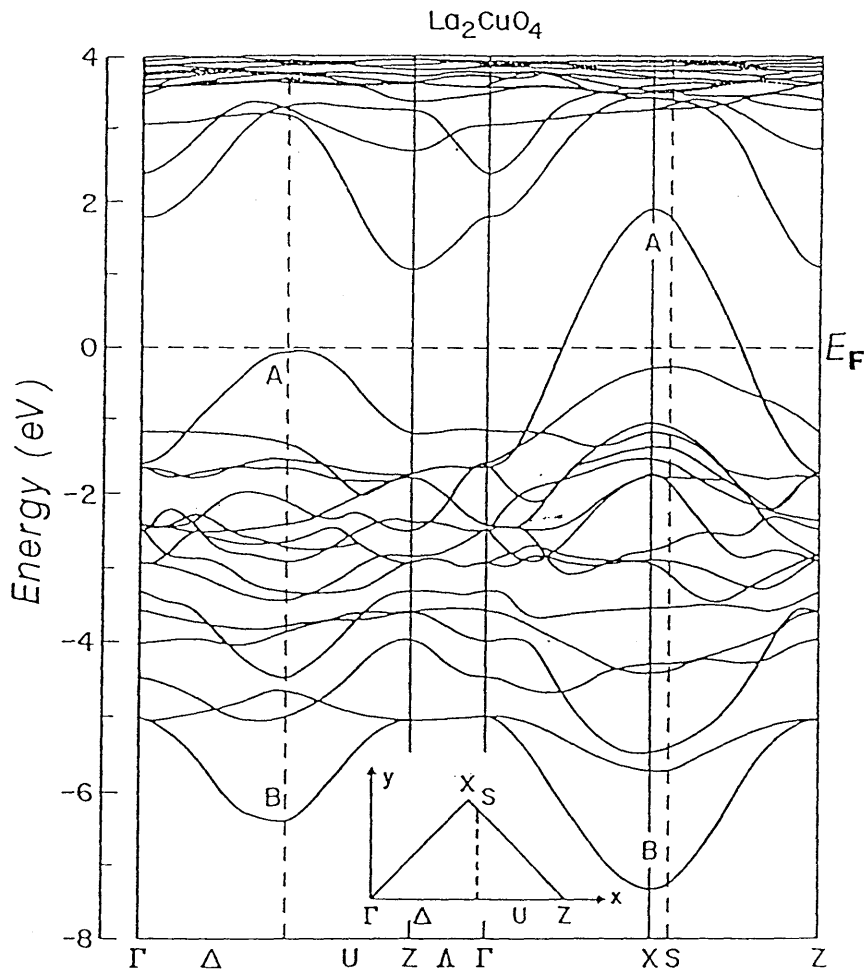


図1-5 La_2CuO_4 のバンド計算 (文献[34])

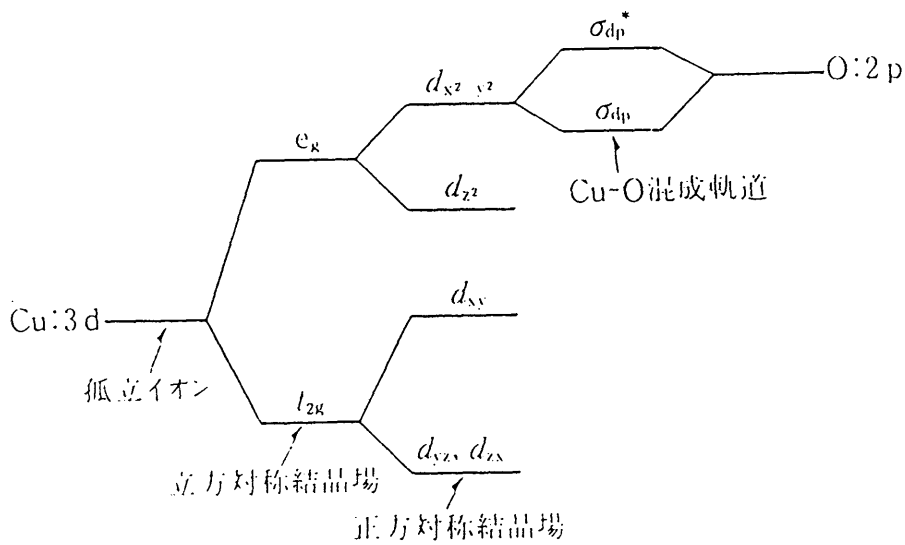


図1-6 層状銅酸化物のエネルギー状態の概念図。

dx^2-y^2 軌道は $02p$ 軌道と混成して、 σ 軌道及び σ^* 軌道、そして結合に関与しない p 軌道を構成する。このうち一番エネルギーの高いのは σ^* 軌道であり、これがバンド計算でフェルミ準位をよぎるバンドに対応する。 σ^* には1個だけ電子が存在するので、 σ^* 軌道に対応するバンドはちょうど半分だけ埋まる事になる。

バンド計算の結果から見る限り、系は母体を含めて非常に単純な金属であるが、現実には母体物質は絶縁体である。これは、本系では $3d$ 電子が関与しているために、バンド計算では考慮しきれない電子相関の効果が重要な役割を演じているためだと考えられている。この点は光電子分光[41, 42] や本論文において述べられるホール係数の測定にもとづいて最初に指摘された。電子相関の立場では母体の絶縁性は次の様に説明される。 σ^* バンドにはCu当り1個の電子が入っている。電子間のクーロン反発 U がバンド幅 W より大きければ、電子はクーロン反発を避けるために局在してしまい、系はモット絶縁体となる。ここでは、 $Cu3d$ や $02p$ といった原子軌道の性格をあらわに考えなかったが、最近の光電子分光や X線吸収の結果によれば、母体物質は電子相関によって分裂を生じた $Cu3d$ 状態のギャップ中に $02p$ 状態が現れるタイプの絶縁体－電荷移動型絶縁体－だとされている。

強い電子相関の存在は、バンド計算の結果に基づいた系の電子状態の理解を困難にしている。このため、理論的に電子相関の効果をどの様に取り入れていくのかが大きな問題となっていると同時に信頼性の高い物性データをもとに電子状態の描像を構築していくことが要求されている。

超伝導機構

BCS 理論を構築する上で同位体効果の実験が果たした役割の重要性は言うまでもない。Batloggら[43] は $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ について 0^{16} を 0^{18} で置き換えた同位体効果の実験を行い、図 1-6に示す様に同位体効果がほとんどゼロである事を見出した。彼らの実験結果は、銅酸化物系の超伝導におけるフォノンを媒介とした BCS機構に大きな疑問を投げかけた。これを契機として非BCS機構が強く意識される様になった。しかしその後行われた $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系についての実験では小さいながらも同位体効果が見出されている。[44] その意味でフォノン単独だけでは高温超伝導を実現し得ない事については一般に受け入れられているものの、フォノンが全く寄与していないかどうかについては意見のわかれる所である。

Cooper 対の対称性－ s 波、 p 波、 d 波－は非フォノン機構か否かの重要な試金石である。特に磁氣的機構の場合には s 波ではなく d 波或は p 波の対称性を有する事が予想される。Cooper 対の対称性を明らかにしようとする実験がいくつか行われて

いる。Harshmanら[45]は μ SRを用いて超伝導状態における磁場侵入長 λ の測定を行いその温度依存性からs波であるとした。(図1-8) 彼らの侵入長の測定結果はその後、磁化測定等[46]別の手法を用いた実験によって確認されている。一方、北岡ら[47]はCu NQRの測定を行い緩和時間 $1/T_1$ に T_c 直下においてs波特有の山が見られない事からd波を主張した。(図1-9) その後 0^{17} NMRにおいて $1/T_1$ に T_c 直下の山が見られたとする報告も現れたが、さらにこれに否定的な実験結果が出されている。[48] この様にCooper対の対称性だけについても、実験プローブによって異なった結論が出されており、機構同定の試みは混沌とした状況にある。

一方、理論的には非フォノン機構が「理論家の数と同じ」と言われるほど数多く提唱されている。非フォノン機構には大別して、Cooper対の媒介として“電荷のゆらぎ”を重視する立場と“磁気的なゆらぎ”を重視する立場がある。前者ではCu-0の電荷移動型励起[49, 50]やプラズモン[51]をフォノンに変わる媒体と考えている。一方、後者ではCuスピンの反強磁性的なゆらぎを媒体とする。[52-55] これらの機構ではBCS理論におけるフォノンを他の素励起に置き換えたものであり、BCSの粹組みと本質的な差はない。一方、Andersonは[56]は系の基底状態はRVB(Renating Valence Bond)状態と呼ばれるスピン1重項の液体状態であると考えた。RVB状態ではholonと呼ばれる電荷e、スピン0の励起とspinonと呼ばれる電荷0スピン1/2の励起が存在する。holonはボーズ粒子であり、これがボーズ-アインシュタイン凝縮を起こした状態が超伝導状態である。RVB理論では、磁性を重視している点では前に述べた反強磁性ゆらぎの機構に近いが、出発点である基底状態の描像が全く異なっている。s波かd波かも実験的にはっきりしない現状ではこれらの理論のどれが正しいかは判別すべくもない。また、どの素励起を重要と考えるかは電子状態の描像に依存するので、電子状態の理解無しに機構の同定はあり得ない事も強調しておくべきだろう。

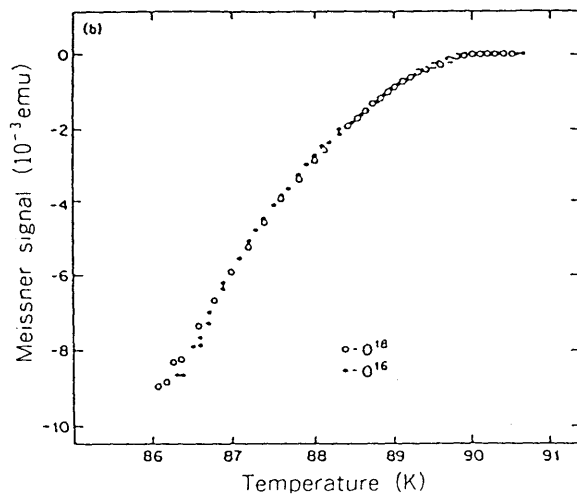


図1-7 Ba₂YCu₃O₇ における O¹⁸ 同位体効果。(文献[43])

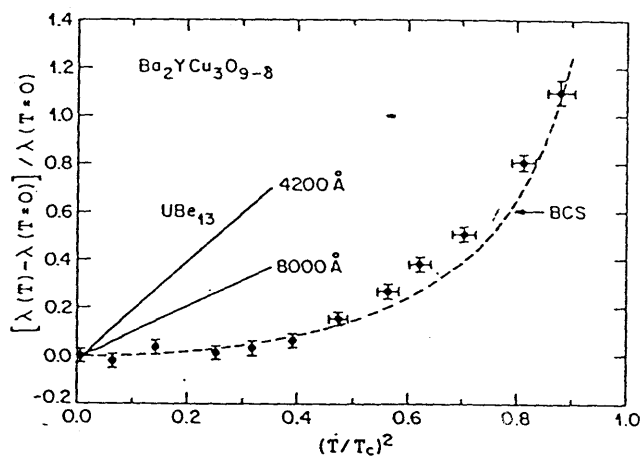


図1-8 Ba₂YCu₃O₇ における磁場侵入長λの温度依存性。(文献[45])

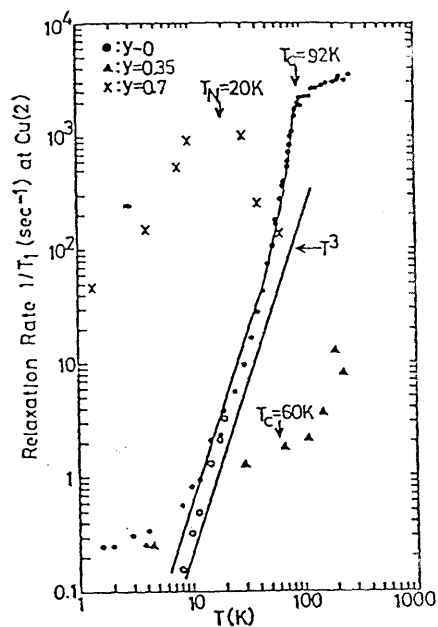


図1-9 Ba₂YCu₃O₇ における、⁶³Cu NQR の緩和時間 T₁ の温度依存性。(文献[47])

I - 3 本論文の目的及び構成

前節において述べた様に、層状銅酸化物の CuO_2 面には化学的な意味での正孔ドーピングによって、反強磁性、金属-半導体転移、高温超伝導の出現・消滅と多様な現象が出現する。高温超伝導はこれらの多様な現象の一側面として整理・理解されねばならない。もちろん、ここで言う正孔ドーピングは単に系の電子数の変化を意味するだけであって正孔ドーピングによって電子状態がどの様に変化していくのかを意味しているわけではない。正孔ドーピングによってどの様な電子状態が出現し、 CuO_2 面に出現する高温超伝導を含めた多様な現象とどの様に結び付いていくのかが明らかにされなければならない。

電気抵抗、ホール係数等の電子輸送係数は、伝導に関与する電荷担体の情報を与える、上記問題に対する有用なプローブである。電子輸送現象は温度 T 程度の低いエネルギースケールから見た電子状態を反映するという点で、高いエネルギースケールから見た電子状態の情報を与える分光学的手法と相補的な関係にある。超伝導がフェルミ面のごく近傍の電子状態を反映した現象であり、低いエネルギースケールから見た電子状態の情報が必要不可欠であることをここで強調しておくべきだろう。一方、前節でも触れたように、銅酸化物系の電子物性には、局在性の強い $\text{Cu } 3d$ 電子が関与しているために、電子相関が重要な役割を果たしていると考えられている。電子相関の効果は、系の磁性に敏感に反映される。磁化率測定は、系の磁性を知る上で最も簡易な手法であり、電子状態に関する電子輸送現象とは独立な情報をもたらすことが期待される。

本研究の第一の目的は、正孔ドーピングが系の電気抵抗、ホール係数、磁化率にどの様に反映されるのかを明らかにし、これをもとに、系の電子状態の変化の全体像を把握する事にある。系全体にわたる電子物性の系統的研究は、特に均一なドーピングの困難、高ドーブ領域における酸素欠陥等の主として材料学的問題によって、これまでになされた例はない。ところが、最近になって、材料化学的な進歩により上記の困難がかなり改善され、ドーピング効果の詳細な研究が可能な状況となった。

対象物質としては $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系を選んだ。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系は最も単純な結晶構造を有する、高温超伝導体の原型ともいべき物質系である。この系では正孔ドーブ量が Sr 置換を通して精密に制御可能である、さらに超伝導の消失する高ドーブ領域までドーピングが可能であるという点で本研究の目的に最も適した物質である。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系 で得られた結果の一般性のチェックを目的として対象物質とした。

これまでに見出されてきた銅酸化物超伝導体ではいずれも「正孔」をドーピング

した状態で超伝導が実現しているため、「正孔」に何らかの超伝導発現の本質があるのではないかと予想されてきた。ここで当然提起される問題は、正孔を電子に置き換える事が本当に不可能なのか否かである。この問題に対して T' 型構造を有する $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系は明確な解答を与える。本研究では $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系において電子ドーピングによって超伝導が実現している事を示し、さらに CuO_2 面に対する電子ドーピング効果の詳細を明らかにする。

本論文の構成は以下の通りである。第 II 章において各物質に共通する実験方法を述べる。第 III 章では $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における正孔ドーピング効果を明らかにし、これをもとに系の電子状態について議論する。第 IV 章では、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系における正孔ドーピング効果が $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系との比較の観点から述べられる。第 V 章では、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 系における電子ドーピングによる超伝導の実現を示すとともに電子ドーピング効果の詳細について述べる。第 VI 章では第 III～V 章の結論について総括的な討論を行なう。第 VII 章では結論を述べる。

第II章 実験方法

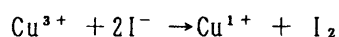
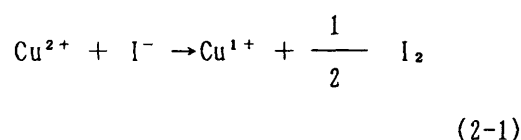
II-1 試料作製とキャラクレーション

物性研究において測定試料の質（均一性、化学量論比が保たれているか否か）が重要な因子となっている事は言うまでもない。高温超伝導の研究においても機構解明の鍵になるとされた結果が後に否定されるといった事が度々起こっている。この点を考慮して、本研究では試料の作製には特に注意を払う様にした。具体的な試料作製法についてはそれぞれの物質の章で述べるが、本研究では化学的評価、物性測定の結果を常に試料作製にフィードバックして可能な限り作製条件の最適化がなされているという点を強調しておく。

ここでは、各物質共通に用いられる試料の評価手段について述べておこう。本研究では試料の評価手段として、X線粉末回折及びヨウ素滴定を行った。

X線粉末回折 格子定数の決定及び試料中に所定の物質以外の不純物が存在しないかどうかの確認を主な目的としておこなった。測定には理学電気 RAD2Cを用いた。測定は $\theta \sim 2\theta$ スキャンを $\theta = 10^\circ \sim 100^\circ$ までおこない、得られた回折ピーク値より格子定数を決定した。固溶系では相分離が起きると回折線の線幅がブロードになるので、線幅に常に注意を払う様にした。

ヨウ素滴定 [1] 試料からの出入りが容易な酸素の量は酸化物においては常に問題となる。試料中の酸素量を定める方法として、水素還元法 [2]、ヨウ素滴定法 [1]、熱天秤 [3]、中性子線による構造解析 [4] 等がこれまで用いられてきた。本研究では、最も精度の良いヨウ素滴定法を用いて、酸素量のチェックを行った。ヨウ素滴定法は過剰KI雰囲気中での銅の還元反応を利用したものである。すなわち、試料を過剰KIを含む塩酸中に溶かすと(2-1)の反応が起こる。(2-1)よりCuの価数が $2+p$ 価であればCu1モル当り $1/2(1+p)$ モルの I_2 が析出する。したがって析出したヨウ素量を滴定によって求めてやれば、Cuの価数が決まるので、電気的中性条件により酸素含有量を求める事ができる。



具体的な手順は以下の通りである。

- ① 100～200mgの試料を用意し、これを2つに分ける。(試料1,2)
- ② 試料1 (m_1 g) を N_2 中で1gのKIとともに1Nの HCl 10mlで溶かす。
- ③ 試料2 (m_2 g) を空気中にて1NのHCl 10mlで溶かし、さらに加熱する。
この操作によって、HCl溶液中ですべてのCuイオンは2価になる。
- ④ 試料2を含むHCl溶液に N_2 中で1gのKIを加える。
- ⑤ ②、④で得られた溶液を NH_4OH で中和し、さらに $HP0_3$ を少量加える。
- ⑥ 上記溶液中の I_2 をチオ硫酸ナトリウムで滴定する。指示薬として澱粉溶液を用いる。
- ⑦ 試料1,2それぞれに対する滴定量を v_1 ml、 v_2 mlとするとCuの価数 $2+p$ は

$$2+p = 1 + \frac{(v_1/m_1)}{(v_2/m_2)} \text{である。}$$

- ⑧ $La^{3+}_{2-x}Sr_x^{2+}Cu^{(2+p)}O^{2-}_{4-\delta}$ より電気的中性条件から $\delta = 1/2 (x-p)$ である。

したがってCuの価数 $2+p$ より酸素欠損量 δ が求められる。

上記手順のうち HCl中への溶液に要する時間が実験の殆どを占める。特に $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ の様なCuの価数が低い物質は溶けにくい。ペレット状の場合5時間程度要する。試料を細かく粉碎してから溶解する事で溶解時間を短縮することはできるが、この場合、完全に溶解したか否かの判断が困難であり、誤った結果を導き易いので注意が必要である。

II - 2 電気抵抗及びホール効果

電気抵抗の測定は通常の4端子法を用いて、液体He温度から室温までおこなった。温度測定には温度定点(液体ヘリウム温度、液体窒素温度、 $0^\circ C$)で較正したAu・Fe-Ag熱電対を用いた。測定はマイクロコンピューターを用いて自動化されている。

ホール効果の測定は6端子法を用い、同一試料について2ヶ所で測定を行なう事により試料の均一性の確認した。測定は超伝導マグネット中、100mAの電流、50K0eの磁場のもとで行なった。試料の典型的な大きさは $2\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.01\text{mm}$ の板状である。試料の整形は水分による試料の劣化を防ぐために、アセトン中でアルミナ粉によって研磨する事により行った。磁気抵抗及び電極の非対称性の寄与を排除するために、磁場を反転させて、+-両方向の磁場に対してホール電圧の測定を行なった。一部の測定温度では、磁場の強度を変化させて、ホール電圧の磁場に対する線型性を確認した。

銅酸化物系では一般にホール易動度が低く ($\mu_H \sim 1 \text{ V/cm}^2\text{sec}$)、大きなホール電圧を得るのが困難である。(上記の条件のもとで数 μV のオーダーである。)したがって電極部分における接触抵抗が高いと、雑音が大きくなり精度良くホール電圧を測定できなくなる。経験的には銅酸化物系では 10Ω 以下の接触抵抗が要求される。これまでの報告では室温硬化型の銀ペースト、或は金または銀の蒸着によって電極を形成し、電氣的測定を行った例がほとんどである。しかしながらこれらの電極では接触抵抗が $10 \Omega \sim 20 \Omega$ 程度であり、電気抵抗の測定には十分であるが、ホール効果の様な微小電圧の測定には向かない。本研究では $\text{BaPb}_{1-x}\text{B}_3\text{O}_2$ 酸化物系における経験から [5]、電極として焼き付けタイプの金ペースト (Dupont社) 及び Inハンダを用いた。焼き付けタイプのペーストは良い接触を得るために熱処理を必要とするため、あらかじめ試料に電極を付けてから、酸素アニール等の最終的な熱処理を行った。金ペーストを用いる事により $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 等正孔ドープ超伝導体では、ほぼ確実に 0.1Ω 以下の接触抵抗を得ることができる。金ペーストは高温の還元雰囲気では凝縮して試料からはがれてしまう。したがって還元処理を必要とする $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ では超音波ハンダ小手を用いて In を電極として取り付けた。この場合接触抵抗は 1Ω 程度である。

II - 3 磁化測定

Quantum Design 社 SQUID磁束計を用いた。本磁束計はSQUID素子を用いているため、 10^{-7} emu 程度の微小磁化の測定が可能であり、少量の試料で高感度の測定を行なう事ができる。本研究における磁化測定は常伝導状態における磁化率の測定及び超伝導状態におけるマイスナー磁化測定の2種類からなる。

常伝導状態の磁化率測定は主に一定磁場 (10 kOe) において磁化 (M) の温度変化を測定する事によって行われた。本研究の対象物質には磁性イオンである銅が含まれているので、各試料について温度数点で磁化 (M) と磁場 (H) の線型性を確認した。本研究の対象物質はほとんどの場合 10^{-7} emu/g 程度の弱い常磁性しか示さないため、試料の量は $200 \sim 400 \text{ mg}$ 程度とした。

超伝導状態の磁化測定からは、超伝導転移温度 T_c 及び磁化の強度から試料全体が超伝導になっているか否かの目安を得る事ができる。電気抵抗測定では試料の両端を結ぶ径路が形成されれば零抵抗を示すので、試料の不均一によって生じた微少な超伝導部分に影響されやすく、超伝導が「バルク」の性質であるか否かについて誤まった結論を導き易い。これに対して磁化測定では磁化の強さから、超伝導になっている部分が微少な場合、これを見分ける事ができるのでより信頼性の高い情報を

与える。今、試料を零磁場中で T_c 以下まで冷却する。この状態で下部臨界磁場 H_{c1} より十分に低い磁場を印加すると、磁束は試料中に侵入できないので試料は完全反磁性 $\chi = -1/4\pi$ (emu/cm³) を示すはずである。この時、磁化の値が完全反磁性から予想される値より小さければ試料中には超伝導ではない部分が存在する事になる。実験的に得られた磁化と完全反磁性から予想される磁化の比を以下では”シールド信号”と呼ぶ事にする。

”シールド信号”の測定では、たとえ試料表面だけに超伝導物質が存在しても磁束は侵入できないので見掛け上試料全体が超伝導になった様に見える事がある。そこで一般的には低磁場を印加した状態で試料を冷却し、試料から磁束を排除させ、この時の磁化の値によって超伝導部分の体積を判断する事が多い。この状態での磁化の値と完全反磁性から予想される磁化の比を、以下では”マイスナー信号”と呼ぶ事にする。第Ⅱ種超伝導体では磁束が試料中に捕捉されるので、マイスナー信号の値は通常100%以下である。10G~20Gの磁場中では、マイスナー信号の値が20%以上の時、ほぼ試料全体が超伝導であると考えられる事が多い。ただし、これはあくまでも経験的な目安であって、マイスナー信号の大きさは試料の微小構造（磁束を捕捉する欠陥の分布）や超伝導パラメータ（超伝導ギャップ Δ , コヒーレンス長 ξ ）に依存する。したがって異なった T_c を有する試料間の単純比較は危険である。あくまでもマイスナー信号は目安であって、超伝導部分の体積に比例した量ではない。

III-1 序

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は T_c が 40K とそれ程高くないが、構造の単純さ、化学的な意味での正孔ドーピング量が Sr 置換によって厳密に制御できる事、そして Cu 以外の磁性イオンを含まない事等から CuO_2 面の物性を研究する上で格好の物質系である。研究の初期においては主として酸素処理の問題から研究は正孔ドーピング量すなわち Sr 濃度の低い領域に限られていたが、最近の Torrance ら [1] による酸素濃度の検討、及び東大工学部におけるスプレードライ法による試料作製法の確立により、高濃度領域を含む幅広い組成領域にわたっての詳細な物性測定が可能となった。以下では本系に対する系統的な物性測定（電気抵抗・ホール効果・磁化率）の結果について述べ、これをもとに系の電子状態についての検討を行なう。

III-2 試料作製法及びキャラクターゼーション

焼結体

ドーピング効果の詳細を追うためには均一度の高い試料が要求される。従来、試料の作製には単純な固相反応法が用いられてきたが、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のような固溶系でミクロなオーダーで均一な固溶を実現するのは困難である。このため初期の段階では固相反応法によって試料の作製を試みたが、試料の質に敏感な電気的測定においては再現性、系統性が得られなかった。この点を解決するために試料はすべて酢酸溶液を用いたスプレードライ法によって作製した。スプレードライ法では、所定の濃度比の La^{3+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} を含んだ酢酸溶液を図 3-1 中のノズルを通して噴霧し、これを 200°C 程度に熱した空気流によって乾燥する。こうして得られた粉末を出発原料として、焼結体を得る。この手法の利点は、構成元素の比が出発原料の重量比によって決められるのではなく、溶液の滴定を通して決められるので、原料の含有水分等に影響される恐れがなく、より化学量論比に近い構成元素の混合比が得られる事、さらに構成元素の混合が溶液中のイオンの形で行なわれるので粉混ぜ法と較べてよりミクロなオーダーでの混合が可能となる事である。

具体的な手順は以下の通りである。

① 金属イオン酢酸塩水溶液の作製

$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 溶液、及び $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液は市販の 5N 試薬を酢酸と反応

させそれぞれ0.3M、0.2Mまで希釈した。CuについてはCuOが酢酸と反応しないので市販の4N $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を水に溶かして0.15Mの $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液を作製した。

② 滴定

上記溶液について La^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Cu^{2+} の濃度をEDTAによって滴定し、正確に決定する。

③ 混合

②によって濃度を決定した3つの水溶液を所定の組成比になるようピュレットで秤りとり混合する。

④ スプレードライ

③で得られた溶液を石英ノズルを通して噴霧し、これを200°程度に熱した空気流によって乾燥する。これによって酢酸塩からなる原料粉末を得る。

焼結体を得るための焼成条件は以下の通りである。原料粉末を400° Cで5時間保ち、酢酸塩を分解し、水分を除く。この時電気炉の入口を大気に開放状態にして十分に水分を除かないと超伝導特性が劣化するので注意が必要である。これを混合粉砕後、900° Cで5時間仮焼、再び混合粉砕した後、ペレット状に加圧成形し、1050° C酸素気流中で50時間本焼、60° C/hourで室温まで冷却する。最後に試料中に十分に酸素を取り入れるために酸素気流中500° Cで50時間アニールする。

以上の条件で $X=0.0\sim 0.40$ の範囲で組成の異なった約30種類の試料を作製した。得られた試料の X線粉末回折パターンはすべて K_2NiF_4 型単相を示した。図3-2に典型的な回折パターンを示す。回折線の線幅は組成によらずほぼ一定である事、格子定数が Sr濃度に応じて系統的に変化している事（図3-3）から、 $X=0.0\sim 0.40$ では均一な固溶系が形成されていると判断した。図3-3から明かな様に斜方晶から正方晶への構造相転移が $X=0.10$ 付近に認められた。これは、これまでの報告とほぼ一致する。
[2]

試料中の酸素量は陽イオンと異なり、仕込み組成によって制御できない量である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系では、式の上でのCuの価数が高くなる $X>0.2$ では、酸素欠損が生じ易い事が知られている。研究の初期の段階で見られた高濃度領域研究者間のデータのばらつきはこの酸素欠損によるものとされている。最近、Torranceら[1]は高圧下酸素処理によって $X>0.2$ の領域でも酸素欠損のない試料を作製しうる事を示した。本研究でも Torranceらと同様に高圧下酸素処理（550° C, 80atm, 10時間）を試みたが、後に1気圧中でも充分長時間アニールすれば、ヨウ素滴定及び電気的性質の測定結果から判断して同じ特性の試料が得られる事が判明したので、測定には1気圧中で長時間熱処理を行なった試料を用いた。試料中の酸素量 $4-y$ はヨウ素滴定法

によってチェックした。結果は図3-3に示されている。実験精度の範囲 $|\Delta y| \sim 0.01$ では $X=0.35$ まで酸素量は4に保たれており、価数から求められる正孔数は、Sr濃度だけによって決まっている。 $X>0.35$ については明らかな酸素欠損が認められた。本研究では酸素欠損のない $X=0.35$ までをその対象とする。

単結晶

図3-4に La_2O_3 -CuO 擬二次元系の相図[3]を示す。相図から明かな様に La_2CuO_4 は分解熔融型の化合物であり、定量比の組成の融液からの結晶の直接成長は不可能である。したがって、何らかの融剤（フラックス）を用いて固液共存の状態で結晶成長を行わなければならない。図3-4においてCuO過剰の組成域には $1100^\circ \sim 1300^\circ \text{C}$ の温度領域で液相線が現れているので、これを利用して本研究ではCuOを過剰に含む融液から単結晶を育成した。 $(\text{La}+\text{Sr}):\text{Cu} \sim 1:2$ になる様秤量した La_2O_3 , SrCO_3 , CuO の混合物を 1350°C で熔融、 10°C/hr で徐冷する。この結果、最大で $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の板状結晶を得た。得られた結晶の組成比は誘導プラズマ法（ICP）により決定した。分析結果では、 $(\text{La}+\text{Sr})$ と Cu の比はほぼ $2:1$ であった。この方法では結晶中の Sr 濃度を制御するのが困難であり、物性パラメータの組成依存の詳細を追うのには適さない。また電気抵抗の温度依存性、絶対値等から特性を判断する限り、現時点では焼結体試料の方が良い特性を示している。そこで本研究では焼結体試料を用いて系統的研究を行い、単結晶はむしろ実験データに対する異方性の影響のチェックとして用いられた。

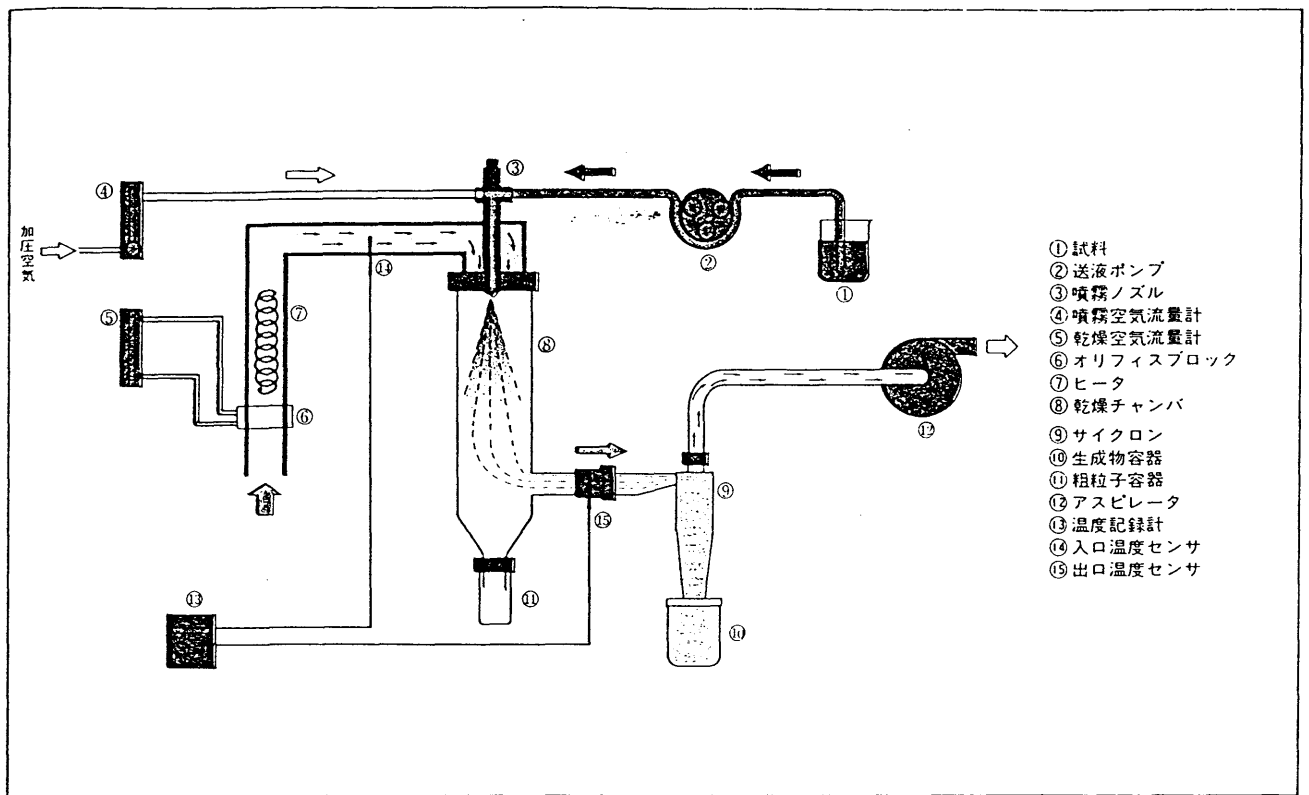


図3-1 スプレードライ装置の構成。

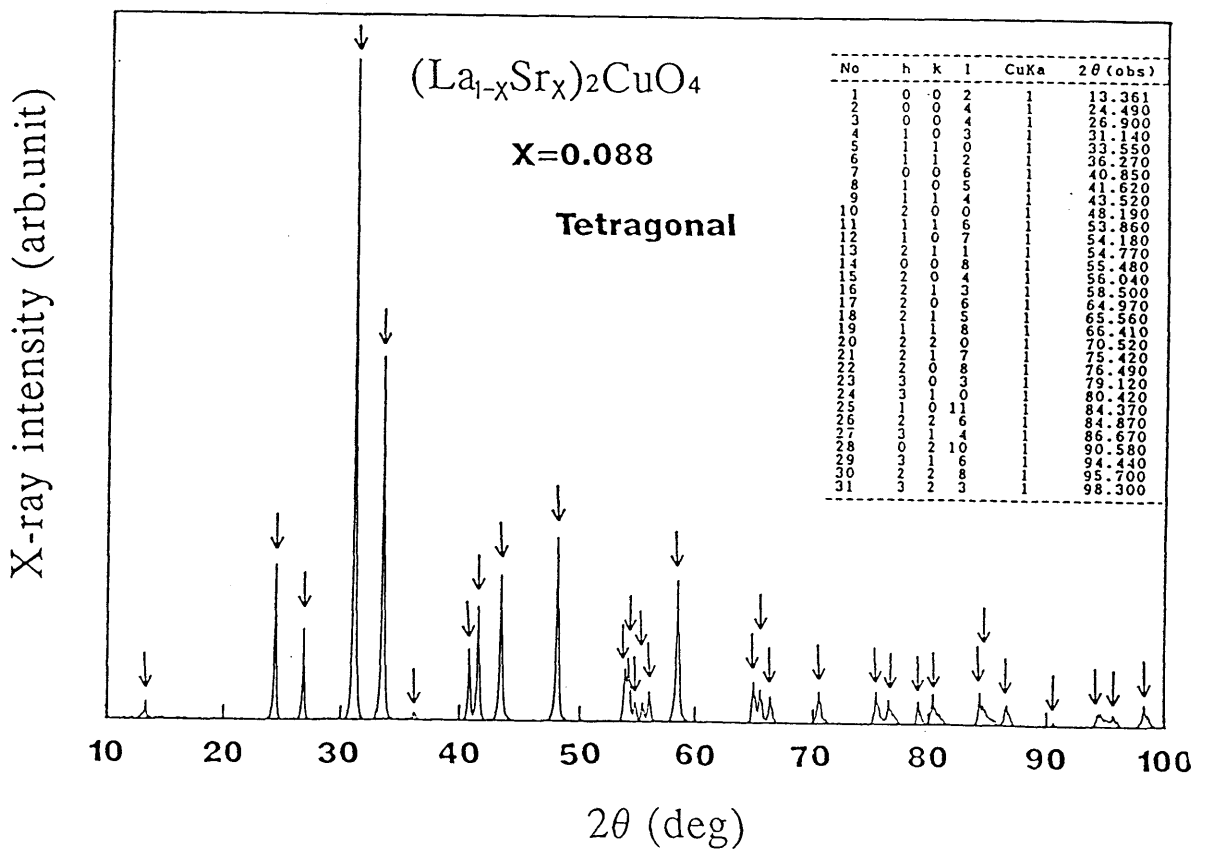


図3-2 $La_{1.824}Sr_{0.176}CuO_4$ のX線粉末パターン。

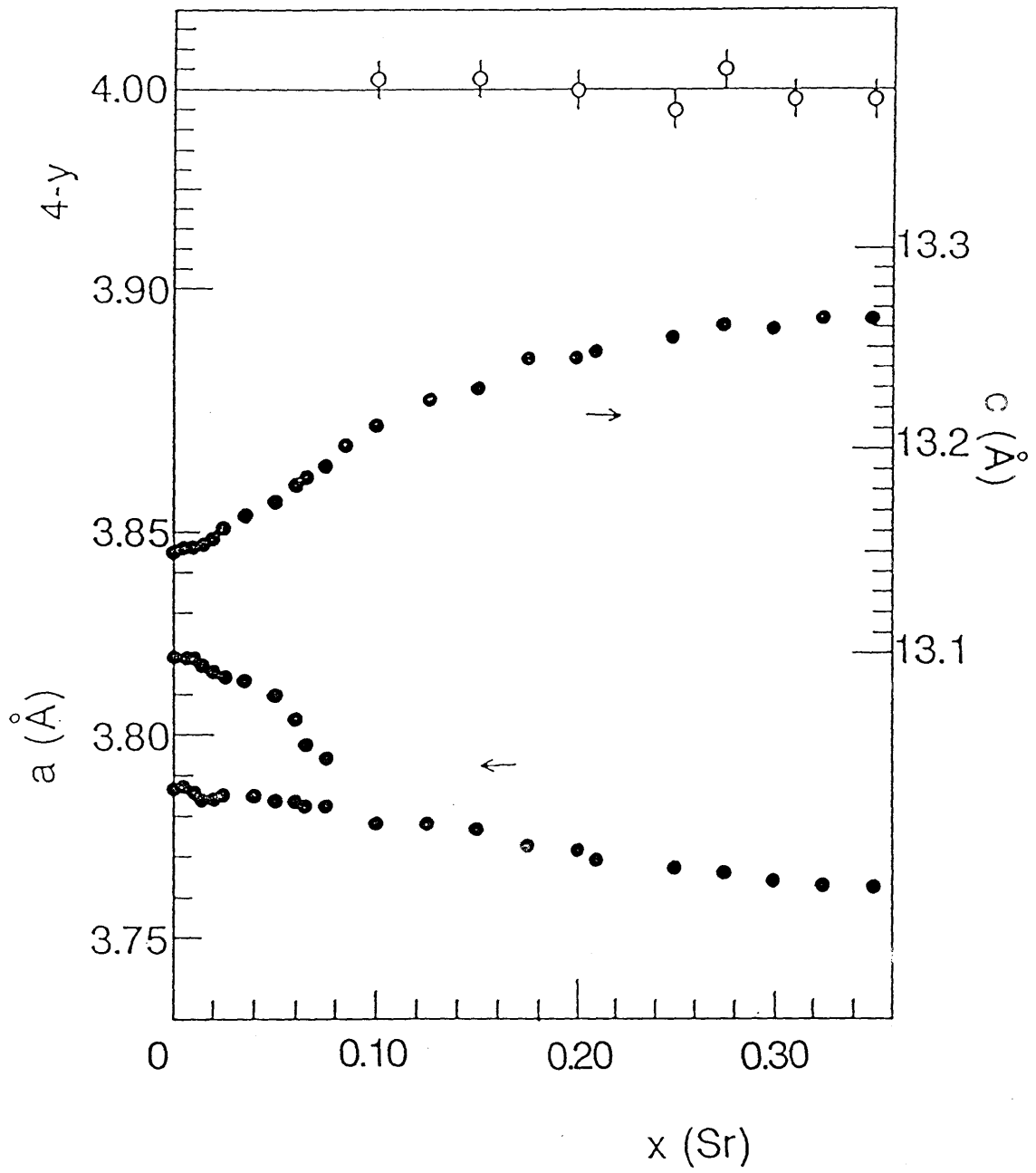


図3-3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ 焼結体試料の格子定数及び酸素量 $4-y$ 。

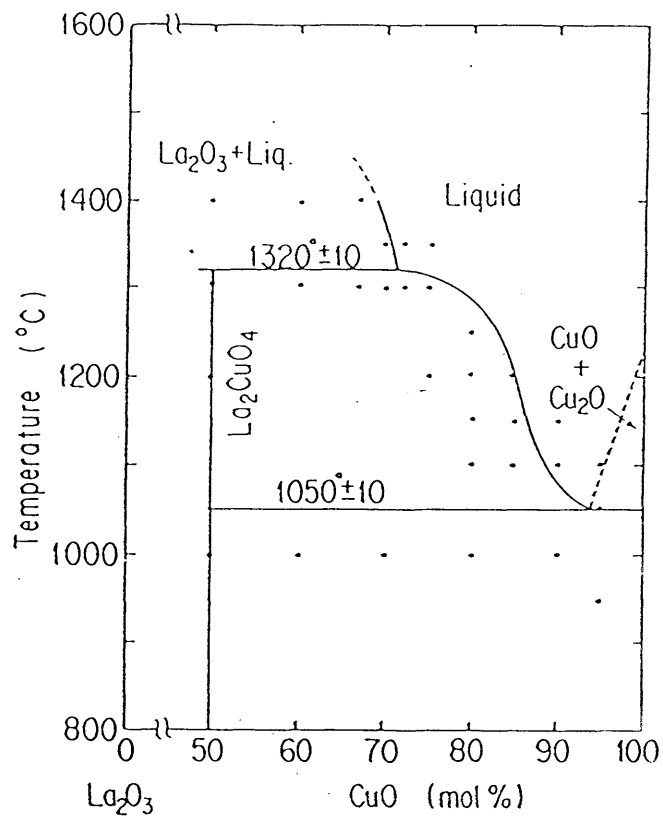


図3-4 La_2O_3 - CuO 擬二次元系の相図。

III - 3 実験結果

物性概観－電子相図

実験結果の見通しを良くするために、ドーピングによって系がどの様に変化していくかを最初に大雑把に述べておく。本節でこれから述べる電子輸送係数、磁化率測定の結果をもとにまとめた電子相図を図3-5に示す。 $0 \leq X < 0.02$ の低濃度領域では系は低温で反強磁性秩序を示す半導体である。 $0.02 \leq X < 0.06$ では反強磁性秩序は消えるものの、系は依然として半導体である。 $0.06 \leq X \leq 0.25$ では低温で超伝導転移を示す。 $X > 0.25$ の高濃度領域では系は金属であるがもはや超伝導転移は示さない。これらの結果は Torrance らによる報告[1]とほぼ一致している。以下では $0 \leq X < 0.02$ を反強磁性相、 $0.02 \leq X < 0.06$ を中間相、 $0.06 \leq X \leq 0.25$ を超伝導相、 $X < 0.25$ を非超伝導金属相と呼ぶ事にする。

電気抵抗率

図3-6に各組成領域における電気抵抗率の測定結果を示す。以下、各組成領域における電気抵抗の振る舞いの特徴を述べる。

(i) 反強磁性相及び中間相

母体である La_2CuO_4 は半導体であり、300K 以下で負の温度係数を示す。40K 付近に抵抗の急激な減少が見られるが、これはマイスナー磁化測定の結果から判断して微量の超伝導相の混入によるものである。Dabrowski ら[4]によれば La_2CuO_4 を高圧酸素下で処理すると、過剰の酸素を含んだ相 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\delta \sim 0.08$ があらわれる。この物質は金属で超伝導を示す。微量の超伝導相はこの過剰酸素を含んだ相と考えられる。また、240K 付近になだらかな突起が見られるが、これは後に示す様に反強磁性転移温度に対応しており、磁気秩序形成に伴う異常である。

Sr をドーピングしていくと、わずか 1% 程度の Sr 置換で室温付近には温度 T に比例した電気抵抗が現れる。これは遍歴的な電荷担体が導入された事を示す。この点は La_2CuO_4 と同じ構造を有し、モット絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体と考えられている La_2NiO_4 や La_2CoO_4 と比較すると対照的である。後者の物質群では数%のSr置換では系は絶縁体のままであり金属的な性格は Sr-50%程度の高濃度トープ領域においてのみ現れる。[5] 導入された電荷担体は $X \leq 0.06$ の Sr 低濃度領域では低温で局在してしまう。低温における電気抵抗の振舞いは局在した系に広く見られる variable range hopping 伝導の式 $\rho \propto \exp(-T^{-1/(d+1)})$ [6] に従い発散的に増大する(図3-7)。局在化傾向が現われ始める温度(電気抵抗が上昇し始める温度)は

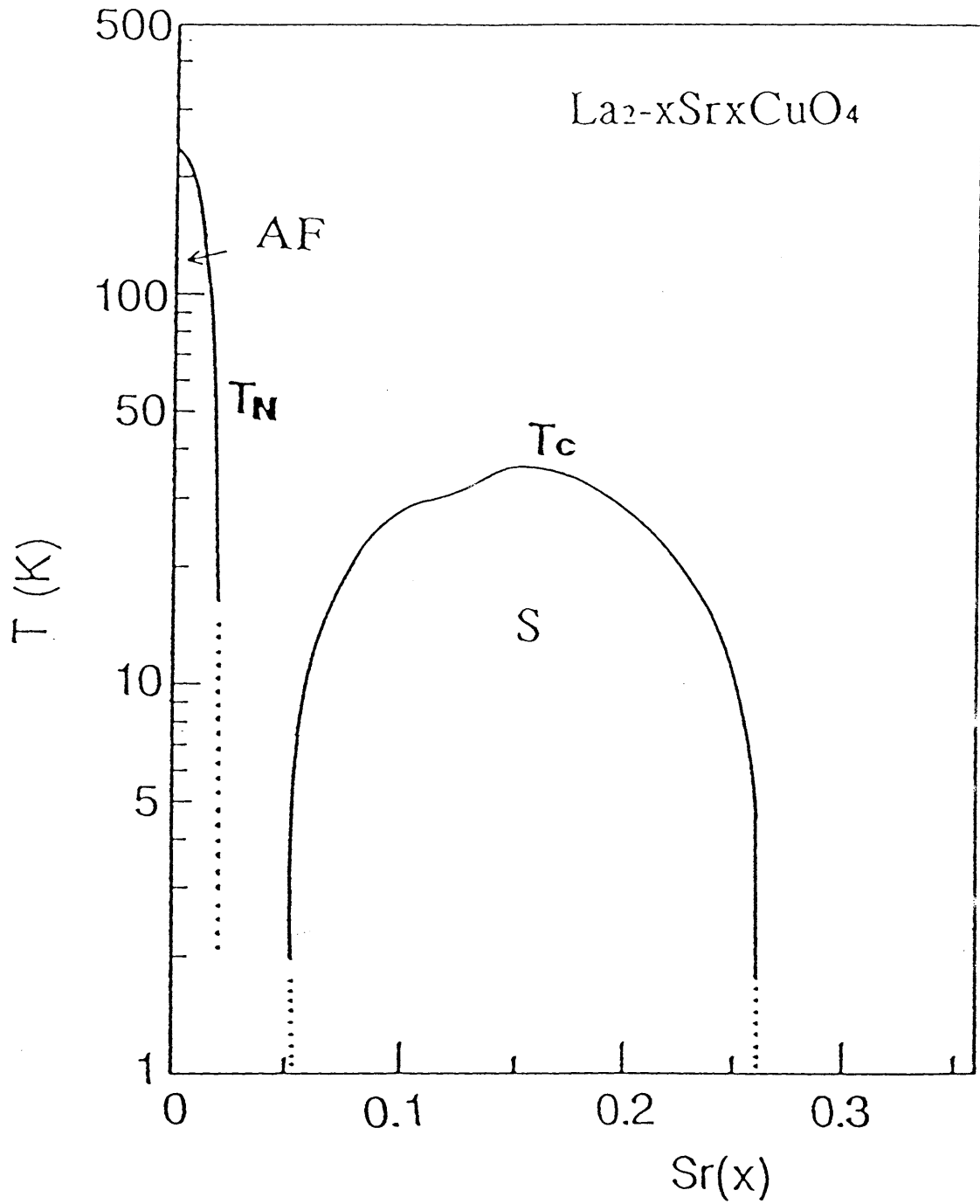


図3-5 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の電子相図。
AFは反強磁性をSは超伝導を示す。

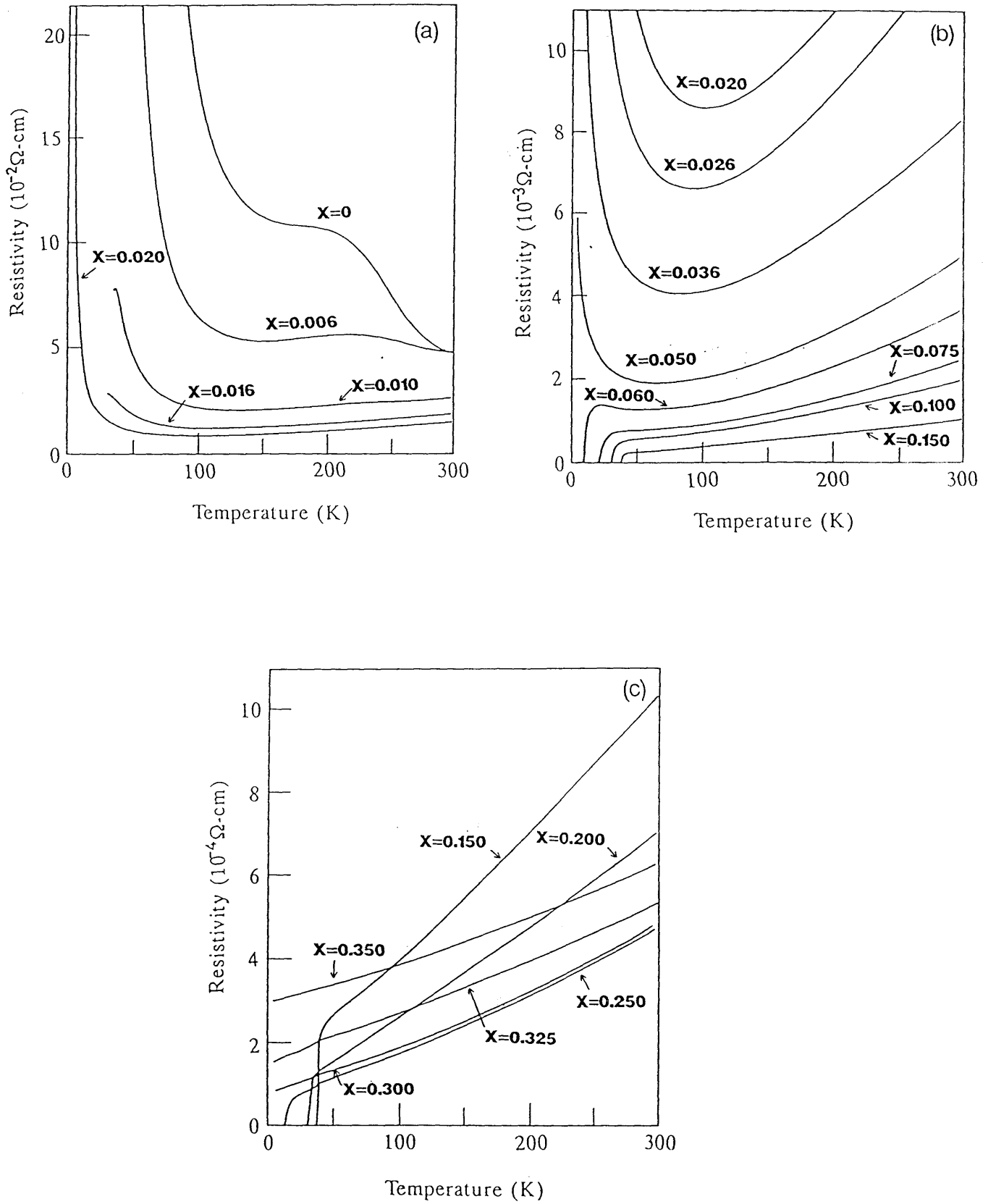


図3-6 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系焼結体試料の電気抵抗の温度依存性。

(a) $0 \leq x \leq 0.02$ (b) $0.02 \leq x \leq 0.15$ (c) $0.15 \leq x \leq 0.30$

Sr置換とともに系統的に減少していく。Sr置換には電荷担体の数を増やす、そして系に乱れを導入するという局在の観点からは相反する2つの側面を有している。上の結果は、電荷担体の数を増やす効果の方が支配的である事を意味する。電荷担体の遮蔽によって乱れの効果が実効的に抑えられていると考えられる。

(ii) 超伝導相及び非超伝導金属相

$X \sim 0.06$ 付近を境として、超伝導が出現し系は半導体から金属へと変わる。超伝導出現或いは半導体金属転移に伴って電気抵抗の振る舞いに顕著な変化はなく、電気抵抗の絶対値はSr濃度とともに系統的に減少しつづける。転移温度 T_c は、Sr濃度とともに上昇し、 $X=0.15$ 付近で最大値39Kを示す。 $X=0.15$ 付近ではもはや局在化のきざしは全くみられず、超伝導転移の直上まではほぼ温度に比例した温度依存性を示す。

$X=0.15$ 以上の高濃度領域でも、抵抗率の絶対値は連続的に減少し続ける。しかしながら転移温度 T_c は $X=0.15$ を境として減少していき、 $X>0.25$ ではもはや超伝導転移を示さなくなってしまう。系は超伝導体から超伝導を示さない金属へと転移する。[1] 超伝導の出現と同様に超伝導消失に伴って電気抵抗の振る舞いに大きな変化は見られないが、非超伝導金属相では低温で電気抵抗が飽和する傾向を見せ、残留抵抗が存在する様に見える。 $X>0.30$ では、電気抵抗の絶対値が置換に伴ってわずかではあるが上昇していく。高濃度では酸素欠陥が生じ易くヨウ素滴定では検出できない程度の酸素欠陥が存在し、これが抵抗率上昇の原因となっている可能性がある。

マイスナー効果

超伝導転移温度については、より”バルク”の情報を与えるマイスナー測定の方が信頼性が高い。図3-8にマイスナー磁化の温度依存性を示す。電気抵抗測定で転移が観測された $0.06 \leq X \leq 0.125$ の領域では超伝導が出現・消失する $X=0.06$ 及び $X=0.125$ のごく近傍を除いて30%以上のマイスナー信号が観測され、試料がほぼ全体として超伝導となっている事を示す。 $X=0.06$ 及び $X=0.125$ のごく近傍ではシールドング信号も 100%以下であるので、試料の一部しか超伝導になっていないと考えられる。これが不均一によるものと考えると真の超伝導領域はもう少し狭くなっているであろう。マイスナー磁化の開始温度及び低温での飽和値の50%のマイスナー磁化を示す温度の2通りの定義法で決定した T_c のSr 濃度 X 依存性を図3-8に示す。電気抵抗に見られる転移温度との一致は良い。これは試料が均質である事を示している。

Moodenbaughら[7] は $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ 系において T_c の X 依存性に $X=0.13$ 付近で異常が現われる事を報告している。彼らの結果によれば T_c のBa濃度依存性は低濃度領

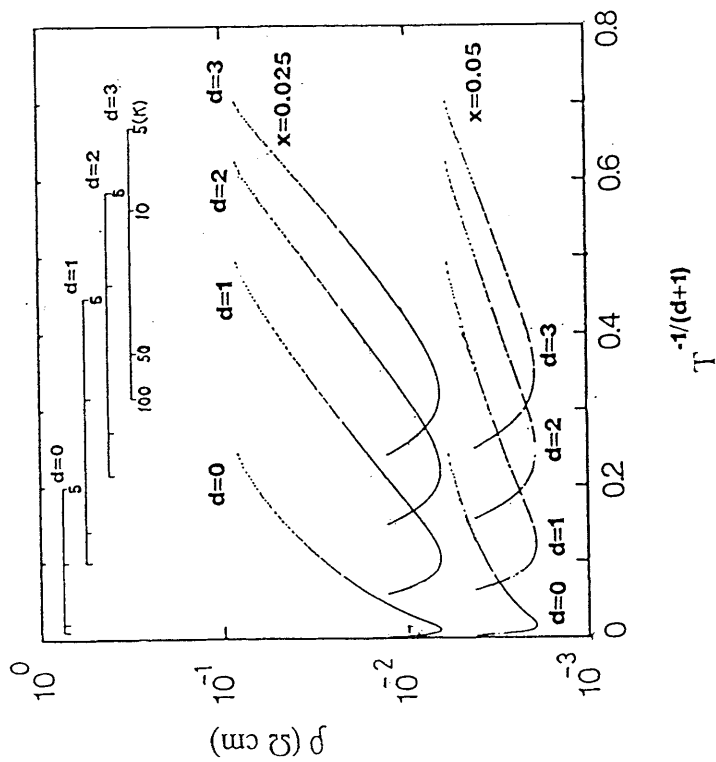


図3-7 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($X=0.025$ 及び 0.05)の電気抵抗の

$\log \rho - T^{-1}/(d+1)$ ($d=1, 2, 3$) プロット

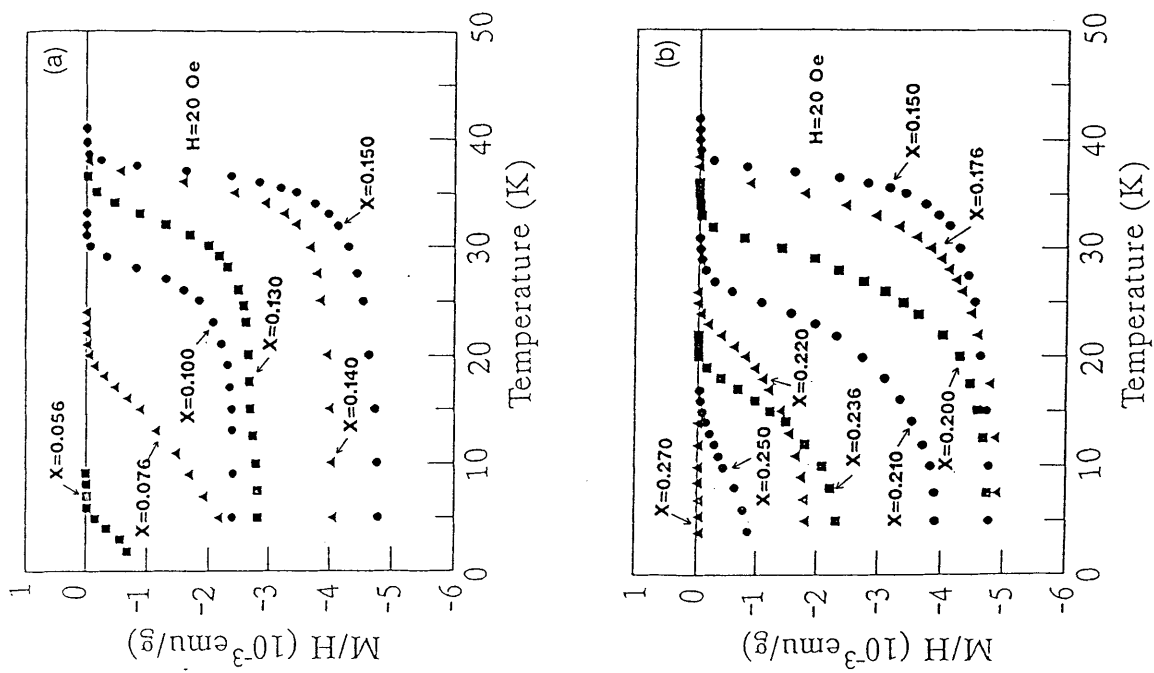


図3-8 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系超伝導試料のマイスナー信号の温度依存性。

(a) $X \leq 0.15$ (b) $X \geq 0.15$

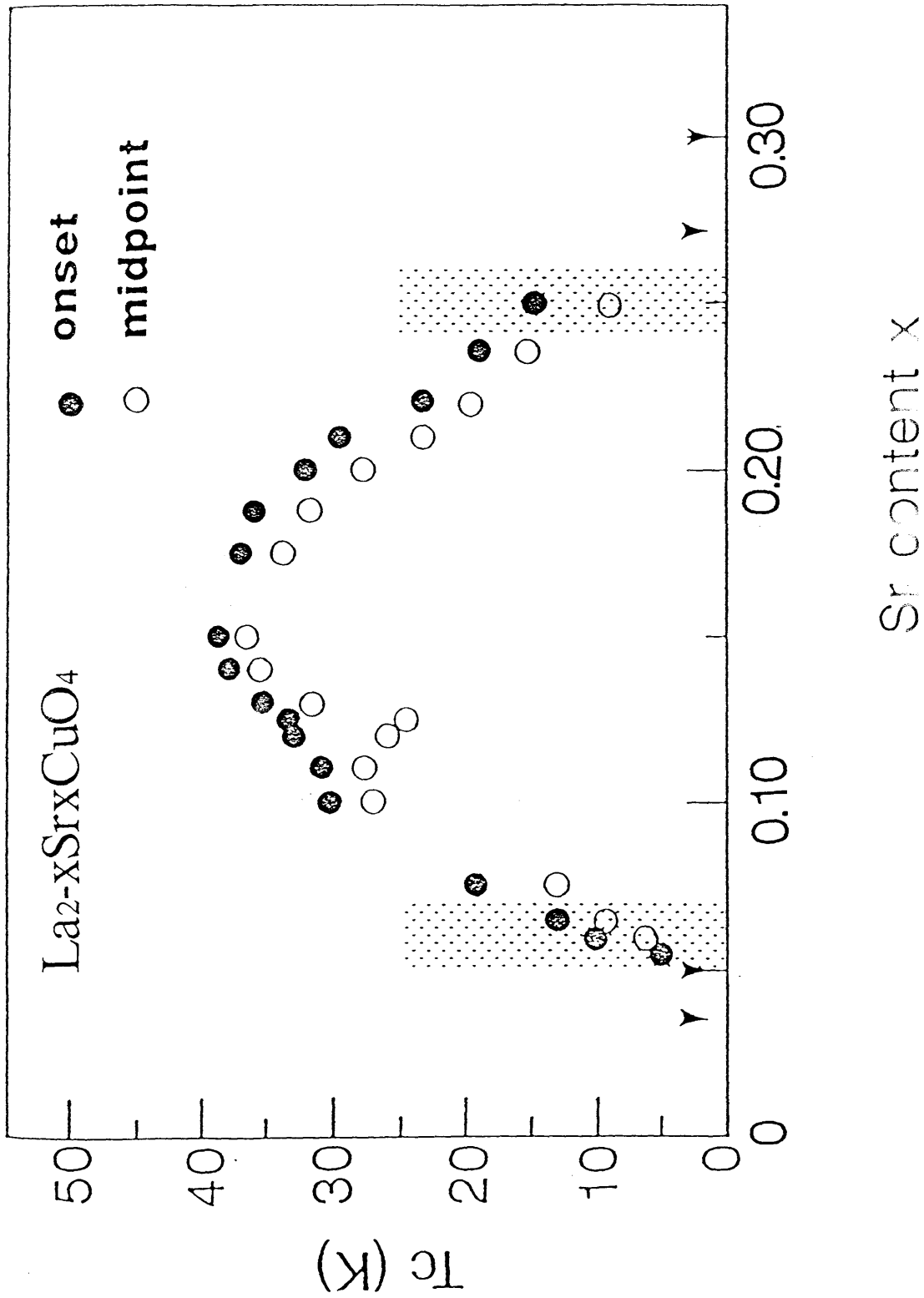


図3-9 マイスマナー化より決めた超伝導転移温度 T_c のSr濃度依存性。

域から $X=0.15$ にかけて単調増加ではなく、 $X=0.13$ 付近で特異点的に20K以上も減少している。Sr置換の系においても（図3-9）、 $X=0.13$ 付近で T_c の X 依存性にごく僅かな異常が現われるが、ほとんど無視できる程度のものである。Ba系に特有な環境—例えば La^{3+} と Ba^{2+} の大きなイオン半径の差—が重要な鍵を握っている様に思われる。本研究で行なった他の物性測定においても $X=0.13$ 付近には、異常が現われなかったので本研究では $X=0.13$ 付近を別に扱う事はしない。

ホール効果

ドーピングに伴う半導体相、超伝導相、非超伝導相の相変化に対応して、ホール係数にも特徴的な変化が現われる。図3-10, 11に80K及び300Kにおけるホール係数のSr濃度依存性、ホール係数の温度依存性をそれぞれ示す。本系は大きな電氣的異方性を有するので、焼結体試料の場合ホール係数が何を反映しているのか注意が必要である。焼結体試料中の電流は電気抵抗の異方性からほとんど面内を流れる。したがってホール係数は面内の情報を反映するであろう。実際、図3-10に示す様に単結晶試料について測定された面内のホール係数 ($H//c, J//a$) と焼結体試料についてのデータはよく一致している。したがって焼結体のデータから面内のホール係数についての情報が得られると考えて良い。以下に各組成領域のホール係数の振る舞いについて述べる。

(i) 半導体相 ($0 \leq X \leq 0.06$)

ホール係数は正である。母体の La_2CuO_4 は半導体である事を反映して大きな温度変化を示すが、Srをドーブするとホール係数はほとんど温度に依存しなくなる。この点はSrをドーブした試料では温度 T に比例した金属的振る舞いが電気抵抗率に現われた事と符合する。

Ongら[8] が最初に指摘した様にホール係数は Sr濃度の逆数 $1/X$ に比例し、正孔数 $N_h \sim X$ である様に見える。図3-10の点線は Sr 1 個当り 1 個の正孔が供給されるとした時のホール係数の計算値であり、実験結果と良い一致を示している。これは後で述べる様に、モット・ハバード絶縁体である La_2CuO_4 の充たされた下のバンド中に Sr 1 個当り 1 個の正孔が供給され、これによって伝導が担われているとして理解する事ができる。

(ii) 超伝導領域 ($0.06 < X \leq 0.25$)

ホール係数は半導体相と同様正である。しかしながら超伝導出現に伴って $X \sim 0.10$ あたりからホール係数は $R_H \propto 1/X$ の関係からずれて Sr 置換とともに急激に減

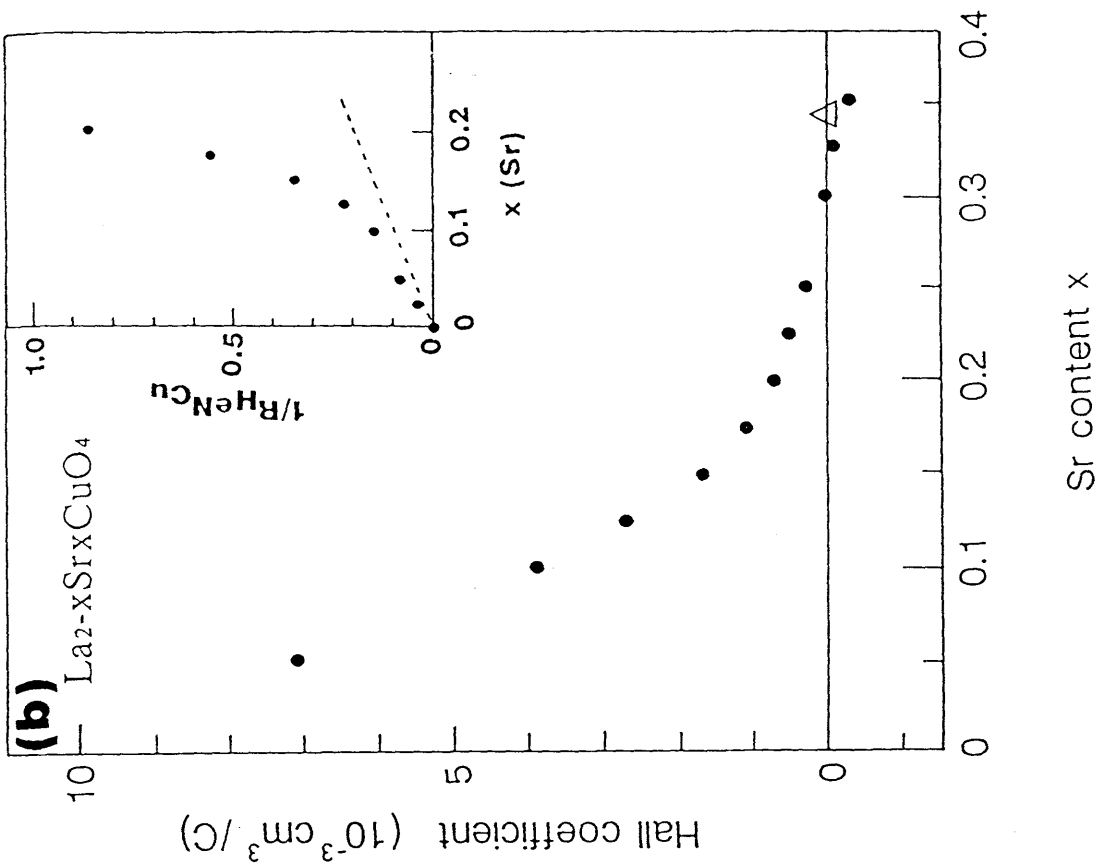
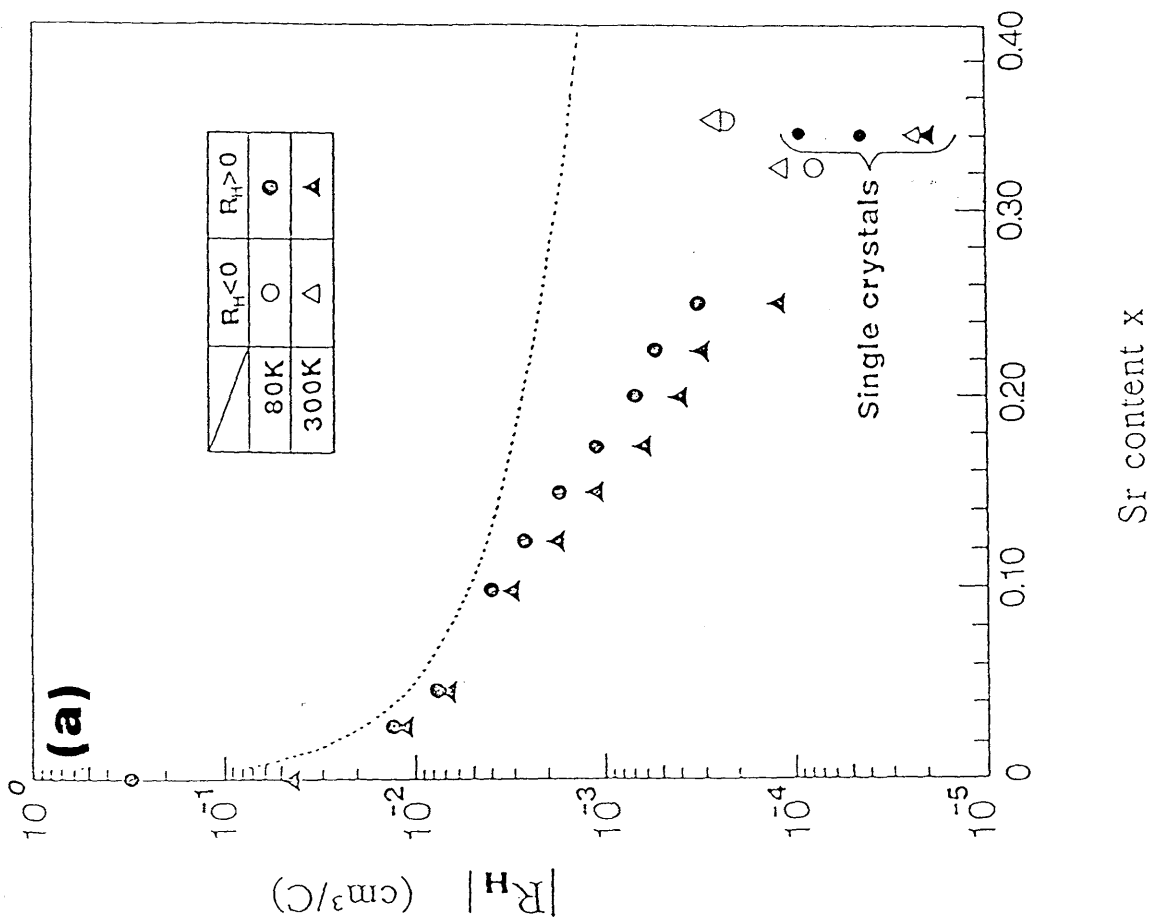


図3-10 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の80K及び300Kにおけるホール係数のSr濃度依存性。

(a) 対数スケール (b) 実数スケール

(挿入図は $R_H=1/ne$ として求めた Cu 当りの正孔数)

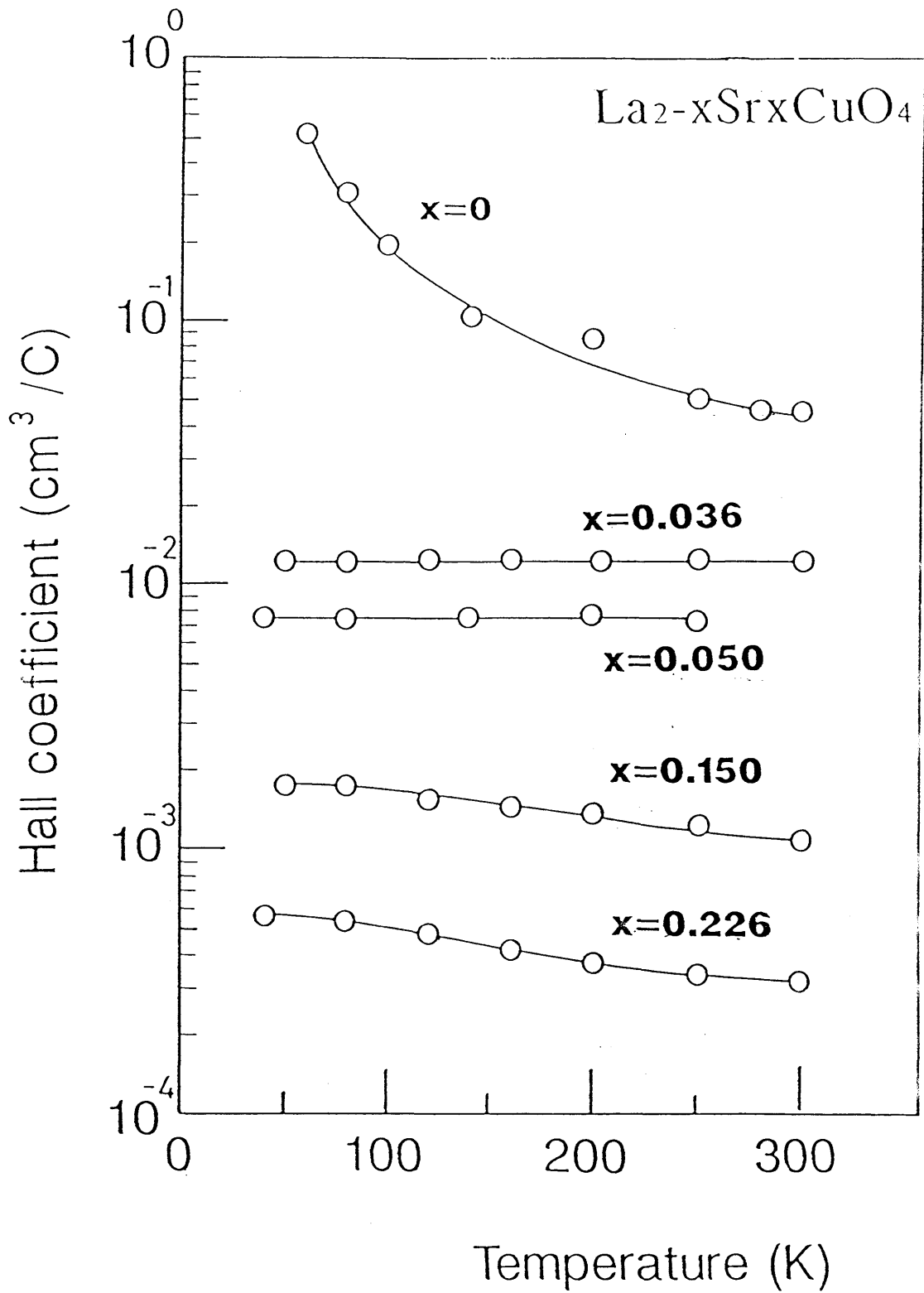


図3-11 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系焼結体試料におけるホール係数の温度依存性。

少し始める。(図3-10) この事実は充されたバンドにSr当り1個の正孔が供給されるという単純な電子状態の描像がもはや崩れ始めている事を示唆する。

超伝導領域でホール係数が示すもう1つの特徴的な変化は系が金属であるにもかかわらず、大きな温度変化を示す事である。図3-11から明らかな様に、この領域の試料のホール係数は室温からTc直上にかけて2倍もの増大を示す。同じ様なホール係数の大きな温度変化は他の高温酸化物超伝導体でも共通に見られている。[7, 8, 9]

(iii) 非超伝導金属領域($X > 0.25$)

ホール係数はSr置換とともにさらに減少し、 $X > 0.30$ では符号は正から負へと反転してしまう。符号が負となる領域では温度変化はほとんど見られず、通常の金属と同様の振る舞いをする。

磁化率

図3-12に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の磁化率の温度変化を示す。超伝導相にまで及ぶ幅広い組成領域にわたって、Cuサイト上に局在スピンの存在する事が中性子散乱の実験から示されている[12] にもかかわらず、静的磁化率は、いずれの組成においても 10^{-7}emu/g の程度の弱い常磁性を示す。この事実は反強磁性相関が磁化率に対するCuスピンの寄与を抑えている事を示唆する。この点は後に詳しく議論される。

(i) 反強磁性相

母体である La_2CuO_4 は、ネール温度 $T_N \sim 240\text{K}$ の反強磁性体であり、反強磁性転移に対応したピーク状の異常が磁化率の温度依存性にみられる。この反強磁性転移に対応するピークは La_2CuO_4 が低温で正方晶から斜方晶に相変態を起こす際に生じるc軸方向の小さな磁気モーメントの寄与によるものである事が中性子測定の結果等から明らかにされている。[13] Sr置換とともにピークは低温側へ急激に移動し、 $X \geq 0.02$ ではピークは消滅する。すなわち1%程度のSr置換によって反強磁性秩序は破壊される。これらは藤田らによって報告されている結果と一致する。[14]

(ii) 中間相

反強磁性秩序が消失するとともに、20K以下の低温を除く全温度領域で磁化率は温度とともに増加していく振る舞いに支配される。

μSR , LaNQR 等の結果[15, 16] は、長距離の反強磁性秩序が消失した後も中間領域ではスピングラス的な乱れた磁気秩序が10~20K程度の低温で起こるとしている。磁化率にもこれに対応すると思われる異常が現われる。図3-13に中間領域において

異なった磁場で測定した磁化率（厳密には磁化／磁場）を示す。10～20Kより低温で磁場に対して非線型な成分が現われる。この非線型な成分が現われる温度は μSR やNQRで見られる磁気秩序の出現温度と良く一致している。またSr濃度とともに系統的に低温側に移動していく様に見える。以上の点から磁化率に見られる低温の異常は乱れた磁気秩序に対応していると考えられる。これまでの報告では磁化率で乱れた磁気秩序を確認した例はない。これは、低温では磁性不純物による大きなキュリー成分に磁化率が支配されていた可能性が高く、本研究で作製された試料の完全性の高さを示していると言える。

(iii) 超伝導相

中間領域から超伝導相にかけて磁化率の温度依存性に大きな変化はない。 $X \geq 0.06$ の超伝導相においても磁化率は正の温度係数を持った温度依存性を示し、単純なパウリ常磁性とは異なった振る舞いをする。すなわち、磁化率から見る限り超伝導出現に伴って磁性に大きな変化はない。これは中性子散乱の結果と符合する。[12] さらにSr濃度を増やしていくと、 $X \geq 0.15$ では測定温度範囲内に幅の広いピークが現われSr濃度とともにピークを示す温度は低温に移動していく。また磁化率の絶対値も系統的に増加していく。Johonstonらは $X=0.05$ の試料について600K付近にピークを見出している。[17] したがって、 $X < 0.15$ の試料についてもピークは400K以上に存在し、Sr置換とともに系統的にピーク温度が下がってきていると考えられる。

(iv) 非超伝導金属相

超伝導の消失に際して、顕著な変化が現われる。超伝導転移温度 T_c が急激に減少し始める $X \sim 0.22$ 以上の領域では磁化率の温度依存性にはもはやピークは現われず、磁化率は低温へ向けて単調に増大する様になる。そればかりか、 $X > 0.25$ の領域では磁化率の絶対値が飽和しさらには減少し始める。状況をより見やすくするために $T=400\text{K}$ における磁化率の絶対値を図3-14に示した。

$X=0.25$ の試料について $\chi \cdot T-T$ プロットを図 3-15に示す。単純なキュリー型の磁化率 $\chi(T)=C/T+\chi_0$ であれば $\chi \cdot T-T$ プロットでは直線になるはずである。実際には直線性はあまり良いとは言えず、温度低下とともに増大していく磁化率の振る舞いが単純なキュリー型ではない事を示す。大雑把にキュリー定数からCu当りのスピン数 ($S=1/2$, $g=2$ とする)を見積ると約0.01spin/Cuであり、すべてのCuが局在スピンを有していると考えた場合と較べて2桁小さい。

最後に高濃度領域において現われる弱いキュリー的な振る舞いが系に固有の性質であるのか或いは外因性のものなのかを検討しておく。弱いキュリー的寄与が、

第Ⅱ相、或いは酸素欠損によって生じた局在スピンの起因している可能性はないであろうか。高濃度領域では特に酸素欠陥が生じ易いので、化学分析で検出し得ない微量の酸素欠陥の影響に注意しなければならない。酸素欠陥が起源でない事は以下のようにして否定する事ができる。図3-16に、熱処理の条件を変えた $X=0.25$ の試料の磁化率の温度依存性を示す。試料を還元雰囲気中で熱処理して積極的に酸素欠陥を導入してやると、酸素欠陥がキュリー寄与の起源であればキュリー成分が増えるであろう。ところが実際には還元処理を行なった試料は $X<0.22$ で見られる様な温度とともに磁化率が上昇する振る舞いを示す。この事実は酸素欠陥がキュリー成分の起源ではない事を示すと同時に、磁性から見る限り、酸素欠陥が実効的に組成 X を減らす、すなわちドナーとして働いている事を示す。微量の第Ⅱ相の可能性はどうであろうか。還元雰囲気中の熱処理によってスピンを持つ微量の第Ⅱ相が消失したとすると還元前後の変化は説明可能である。しかし、 500°C 酸素中で還元試料を再び熱処理してみると、元の磁化率の温度依存性に完全に戻る。 500°C の様な低温で、第Ⅱ相が再び同量だけ形成されるとは考え難い。これまでの議論から高濃度領域におけるキュリー的な振る舞いは系に固有な性質であると考えて良いであろう。

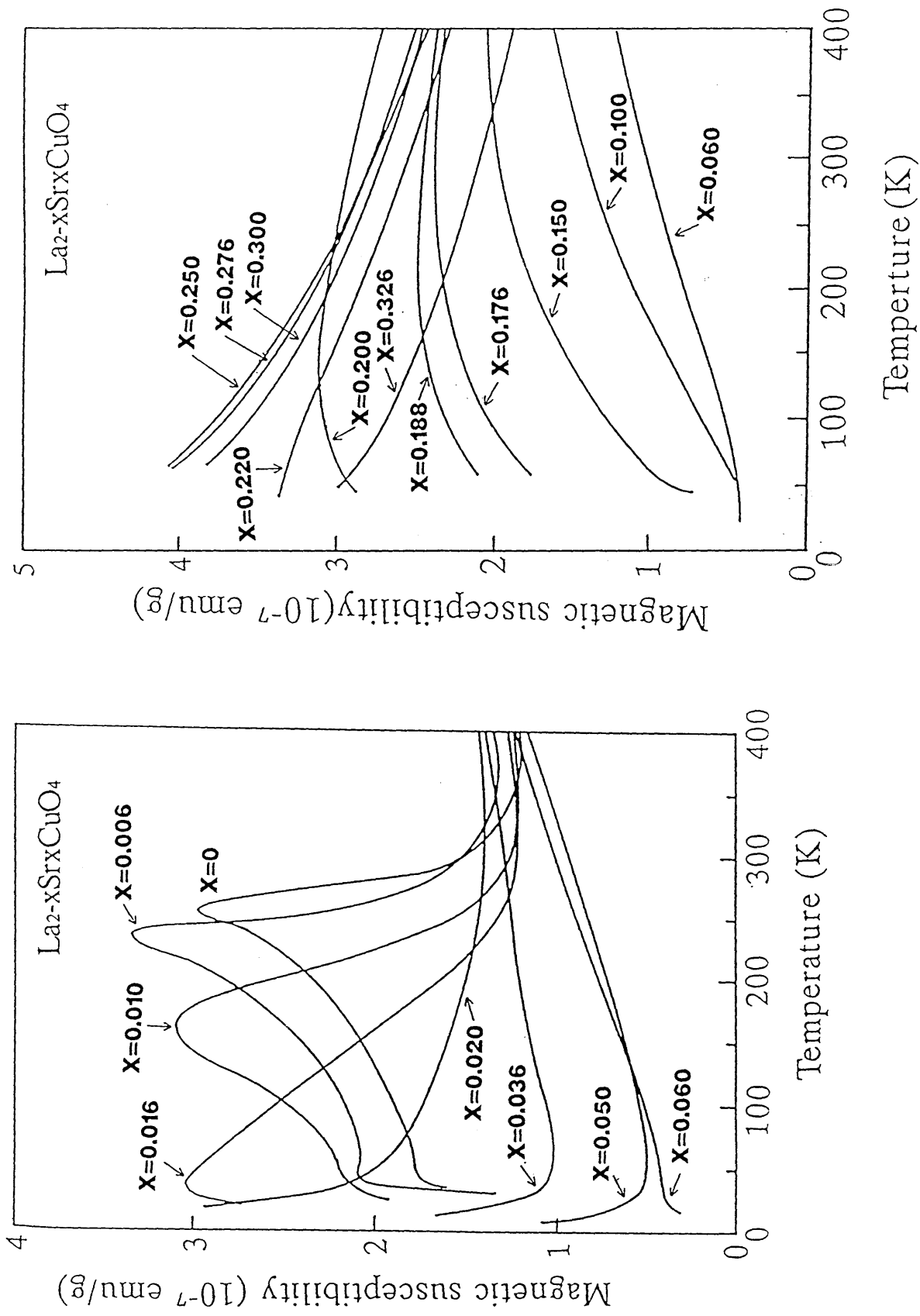


図3-12 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の磁化率の温度依存性。

(a) $x \leq 0.06$ (b) $x \geq 0.06$

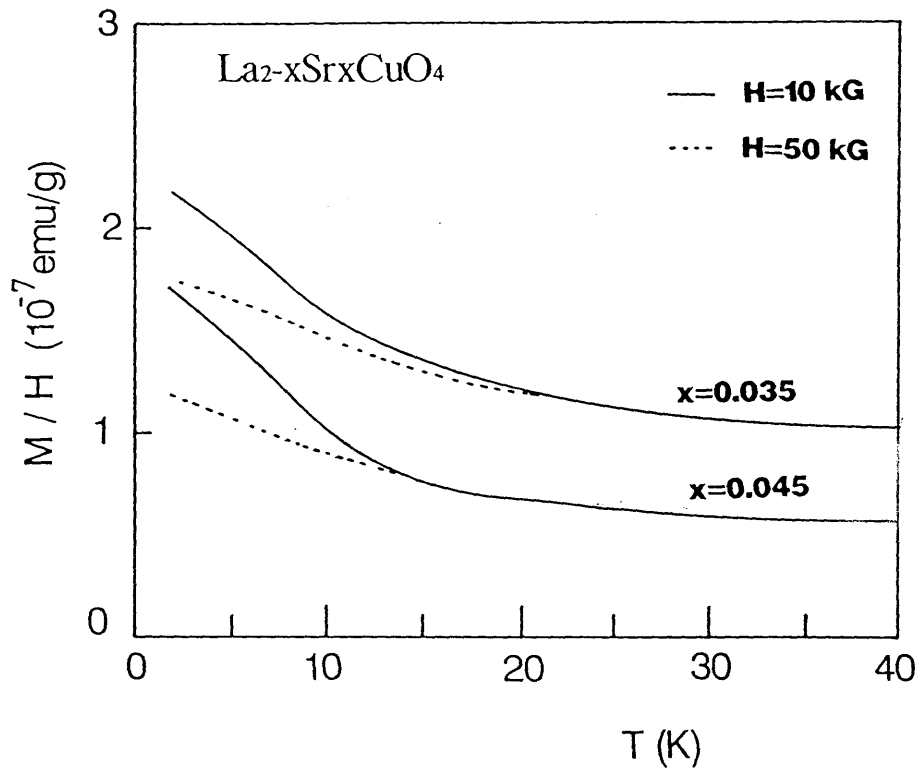


図3-13 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系中間領域試料における磁化率の温度依存性。

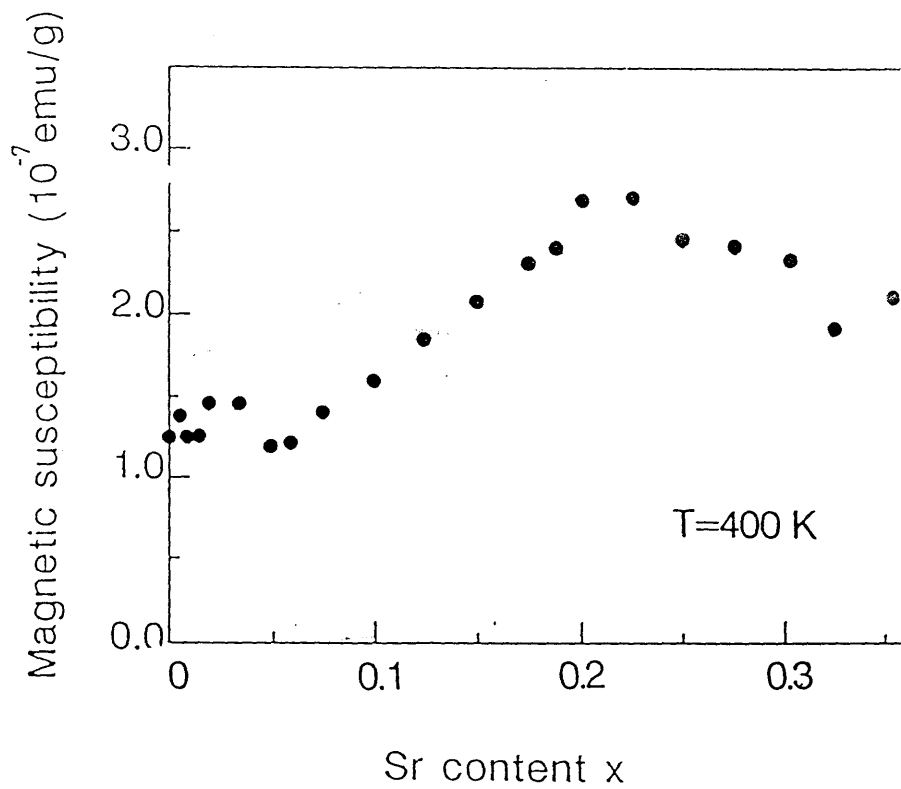


図3-14 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における χ (400K) の Sr 濃度依存性。

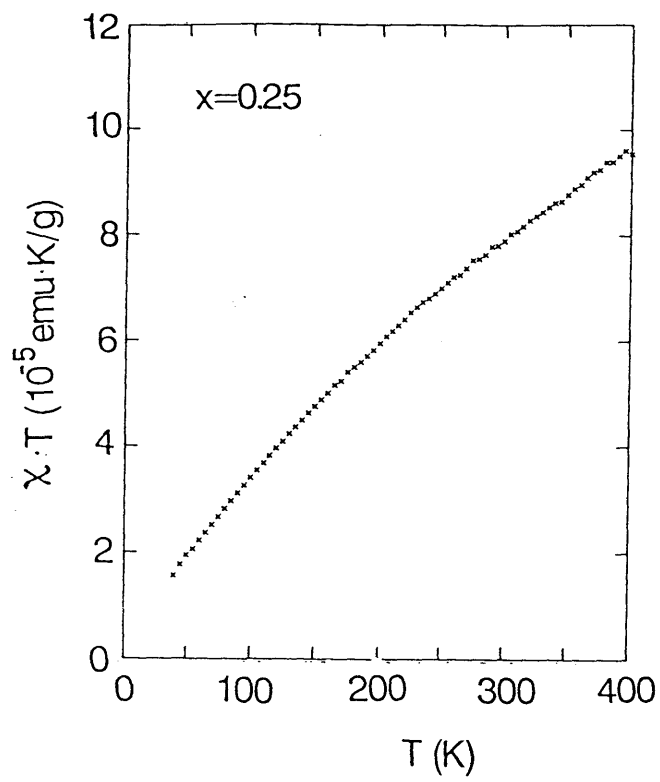


図3-15 $x=0.25$ 試料の磁化率の $\chi \cdot T$ - T プロット。

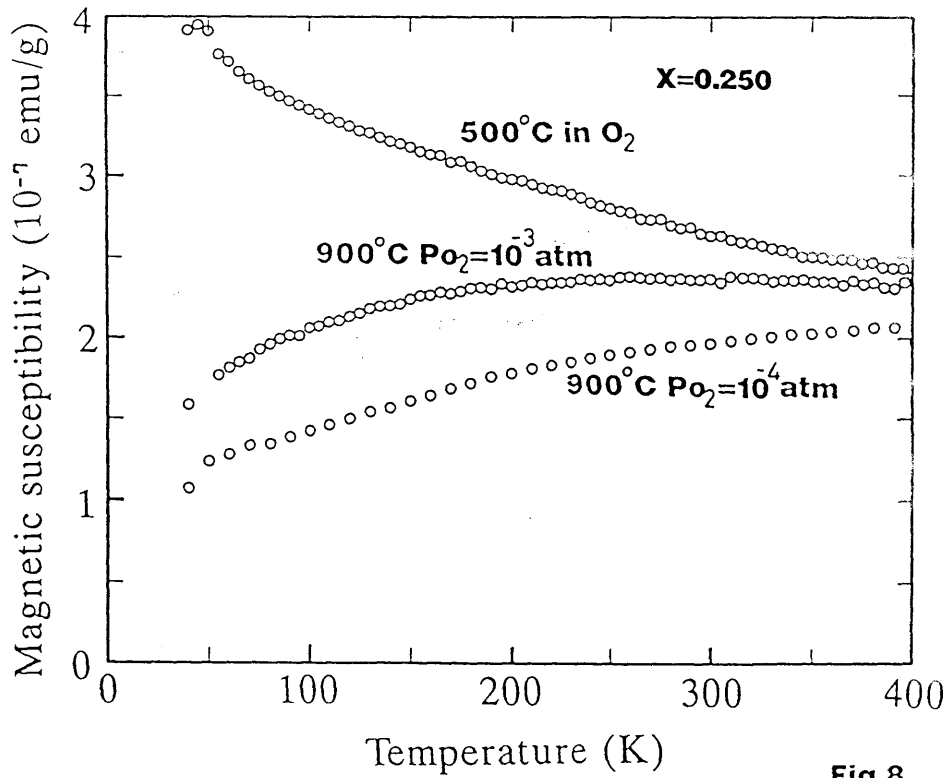


Fig.8

図3-16 $x=0.25$ 試料の磁化率の熱処理依存性。

正孔ドーピングと電子状態

La_{2-x}Sr_xCuO₄系ではSr置換に伴って伝導を担うCuO面から X個の電子が取り去られる。第I章で述べた様に反強磁性絶縁体から電子を取り去るという意味で我々はこれを正孔ドーピングと呼ぶ。この定義による”正孔ドーピング”は X個の”電荷担体としての正孔”が導入された事を意味するわけではない。あくまでも母体の La₂CuO₄と較べて CuO₂ 面内の電子数が X個少ない状態を意味する。ホール係数は実際に伝導に寄与する電荷担体の数及び種類を反映する。厳密に言えば電荷担体の数とホール係数が単純な関係式 $R_H=1/ne$ で結ばれているのはごく限られた場合でしかないが、一般にキャリア数nが小さい時には良い対応関係を示す。CuO面内の電子数とホール係数の比較を通して、我々は系の電子状態の大雑把な描像を得る事ができる。

本節ではまずホール係数のデータをもとにLa_{2-x}Sr_xCuO₄ の電子状態を論じる。III-1でも述べた様に $X \leq 0.1$ の比較的low濃度の領域では $R_H \propto 1/X$ である。ホール係数から求めた正孔数N_hは系から取り去った電子数もしくは化学的な意味での正孔ドーピング量とはほぼ等しく、比較的low濃度 (~10²¹ cm⁻³) の正孔が伝導を支配している事を示唆する。これはバンド計算の結果からは説明できず、バンド計算から出発したフェルミ液体描像に大きな疑問を投げかける。

バンド計算ではLa₂CuO₄は4 eV程の分散を有する Cu-O反結合軌道からなるバンドをちょうど半分埋めた状態であり、金属となる事が予想される。La₂CuO₄は実際には絶縁体であり明らかに矛盾であるが、何かが起きているとしてここではドーピングした状態だけを考える事にする。ドーピングした状況ではフェルミ準位はバンドの中央よりやや下に位置する事になる。(図3-17) この場合単純に考えるとホール係数は負でありまた、Cu当り (1-X) 個すなわち単位立方当り約10²²個もの電子が伝導に寄与する事になるので、絶対値は $R_H \sim 10^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$ の程度となるはずである。これは符号大きさともに正で10⁻³ cm³/Cのオーダーの実験結果と全く合わない。

もう少し定量的に考えてみよう。今、Cu-O 反結合軌道からなるバンドを、2次元tight-bindingモデルで近似する事にする。この近似の妥当性は Mattheissら[18]によってすでに示されている。

$$\varepsilon(k) = -2t(\cos k_x a + \cos k_y a) \quad (3-1)$$

緩和時間がδ関数型の不純物ポテンシャルに対する1次のBorn近似で与えられるとすると

$$R_H = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2} \quad (3-2)$$

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2 \tau_F}{2 \pi^2 \hbar^2} \int \frac{v_x^2}{v_F} d\Omega \quad (3-3)$$

$$\sigma_{xyz} = -\frac{1}{(2 \pi^2)} \cdot \frac{2 e^2 \tau_F^2}{\hbar^2 c} \int \frac{v_x^2 (\partial v_y / \partial k_y)}{v_F} d\Omega \quad (3-4)$$

($\int d\Omega$ はフェルミ面上での積分、 τ_F : E_F での散乱時間、
 v_F : フェルミ速度)

より、ホール係数はバンドを埋める単位胞当りの電子数 N の関数として計算する事ができる。バンドは La_2CuO_4 においてちょうど半分埋まるので、 $N=1-X$ である。この様にして計算されたホール係数 R_H を N の関数としてプロットしたものを図3-18に示す。結果は $N=1$ に関して対称である。 $N<1$ で $R_H<0$, $N>1$ で $R_H>0$ である。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系では $N<1$ の状況が実現しているので上の予想通り $R_H<0$ となるはずである。

図3-18において $N=0$ もしくは $N=2$ の近傍すなわちバンドに少数の電子もしくは正孔が存在する状況では $R_H \propto 1/N$ あるいは $R_H \propto 1/(2-N)$ であり、バンド端ではホール係数の最も単純な関係式 $R_H = 1/ne$ (n は 1cm^3 当りに含まれる電子数)が成立することを示す。これはバンド端では自由電子近似が良い近似である事による。ところが、 $N=1$ すなわちバンドがちょうど半分詰まった状況の近傍では R_H は $1/N$ もしくは $1/(2-N)$ の比例関係から大きくずれ、急激に小さくなる。 $N=1$ では R_H は 0 になってしまう。これは、フェルミ面上の電子的な寄与と正孔的な寄与がちょうど打ち消し合うためである。すなわちバンドの中央付近にフェルミ準位が位置している場合ホール係数はバンドに含まれる電子数もしくは正孔数 n から計算される値よりずっと小さな値を取る。

上の計算結果より、バンド計算の結果から予想されるホール係数と実験値との不一致はさらに明確となる。符号については、フェルミ準位がちょうど R_H が 0をよぎる付近に位置しているので tight-bindingモデルでは近似しきれていない寄与を入れれば正になりうる可能性はある。しかし、絶対値に関しては、バンド的な立場ではバンド中の全電子もしくは全正孔数($\sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$)から見積ったホール係数($\sim 10^{-4}\text{cm}^3/\text{C}$)よりさらに小さな値を取るはずであり、実験結果 ($\geq 10^{-3}\text{cm}^3/\text{C}$)との不一致は致命的である。

それでは $X<0.1$ の領域での電子状態をどの様に考えれば良いのであろうか。Sr置換量とホール係数から求めた正孔数の対応は La_2CuO_4 の価電子帯に Sr置換に伴って、

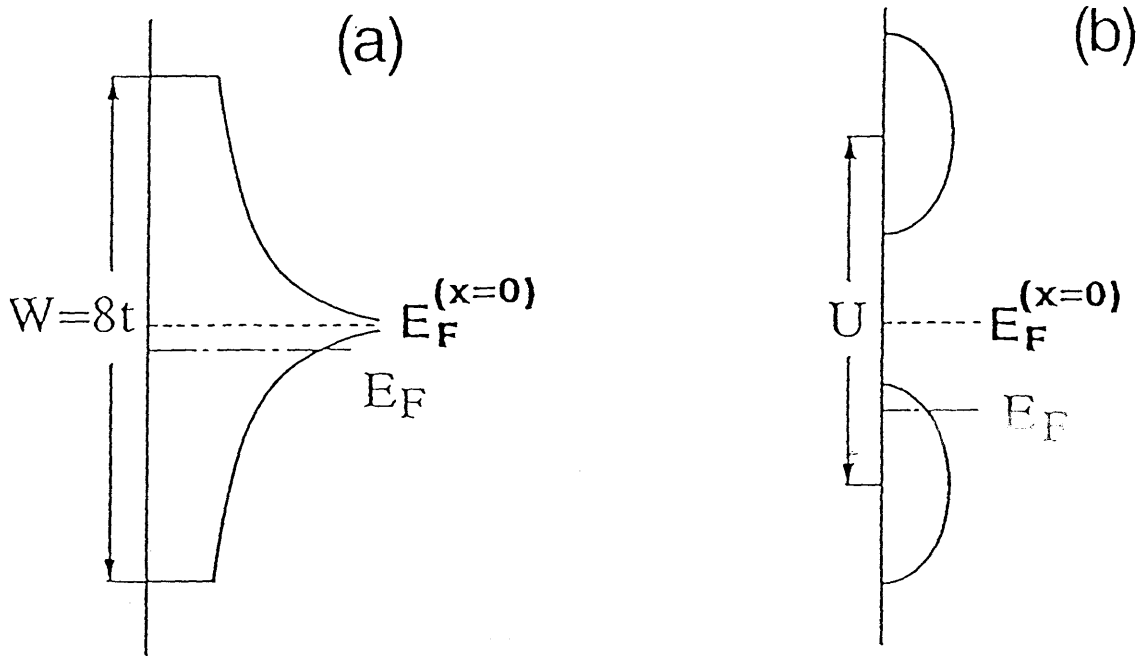


図3-17 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の電子状態の模式図。

(a)バンド描像 (b)モット・ハバート描像

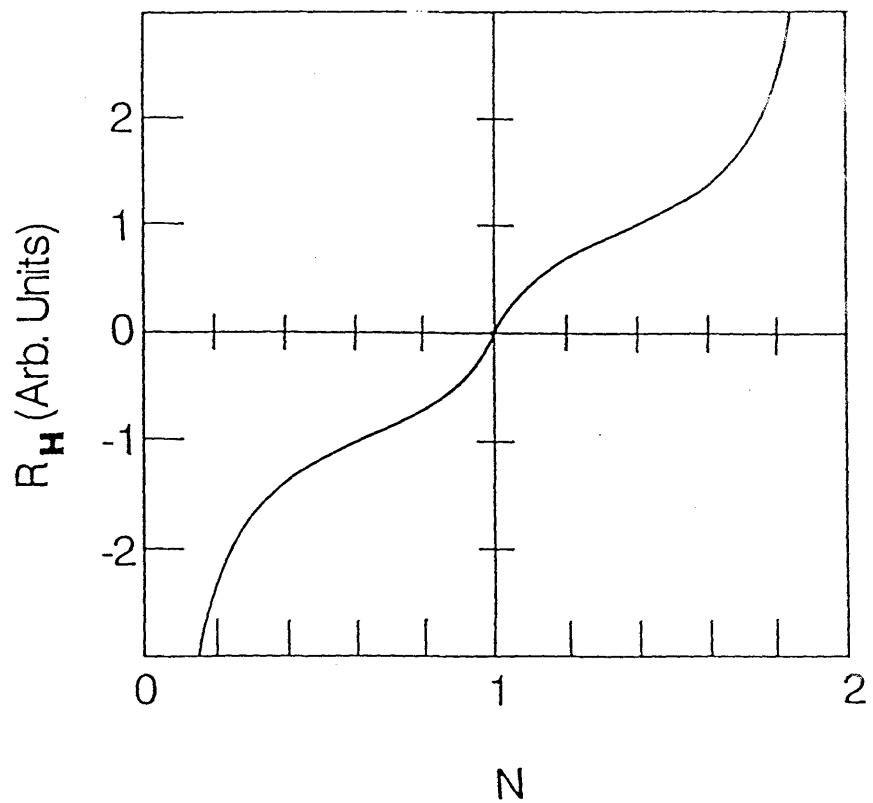


図3-18 tight bindingモデルにもとづいて
計算されたホール係数の電子数依存性。

Sr 1 個当たり 1 個の正孔が供給されるという縮退半導体的見方をすればごく自然に理解できる。(図3-17) ここで問題になるのは、バンド計算の結果には現われないエネルギーギャップの成因は何かである。この問題は La_2CuO_4 は何故絶縁体かと言い換えてもよい。

Ongら[8]はホール係数の考察をさらに進めて、Cuサイトでのクーロン反発が強く、このため、 La_2CuO_4 ではモット・ハバード絶縁体状態—電子相関によって電子が局在した状態—が実現しているとした。彼らの議論は以下の通りである。 La_2CuO_4 におけるギャップの起源としてフェルミ面の不安定性に起因するSDW(スピン密度波)、CDW(電荷密度波)も考え得るが、SDWやCDWの形成はフェルミ面の形状に強く依存するので、Sr置換に対して安定ではありえない。したがって金属相にまで安定に存在するギャップの起源としてはモット・ハバードギャップしかあり得ないとした。モットハバードギャップは多体効果によって生じたギャップであり、厳密な意味では通常の半導体と同じように満たされたバンドに n 個の正孔を導入したとき、単純に $R_H=1/ne$ として良いかどうかは単純ではない。福山ら[20]は、lower Hubbardバンドに正孔を導入した場合についてのホール係数を理論的に計算し、正孔数 n が小さい限り、 $R_H \propto 1/n$ なる単純な関係が成立することを示している。

相互作用のある電子系でも、相互作用を取り入れることにより電子系に相転移が生じなければ、電子間の相互作用を有効質量等の形で繰り込んで、低エネルギーの励起に関して相互作用の無い場合と同じように取り扱うことができる。我々はこれをフェルミ液体と呼ぶ。上述のモットハバード描像に対して、フェルミ液体の範囲内でバンド計算の結果に電子相関の効果を取り入れる事により、ホール係数の実験結果を説明しようとする試みがこれまでなされてきた。しかしいずれも実験結果との大きな不一致を説明するに至っていない。[19]これはバンド計算の結果から出発する描像では系がフェルミ液体である限りCu当り $1-x$ 個の電子を含む大きなフェルミ面が保存されるためと考えられている。

モット・ハバード描像は、ホール係数のデータをうまく説明するばかりでなくCuサイトでの電子相関エネルギー U_{dd} が $5 \sim 6$ eVであり、バンド幅より大きいとする光電子分光の結果[21]、幅広い組成領域にわたって見だされている局在Cuスピンの存在[12]等の他の実験結果とも合致する。最近の光電子分光やX線吸収の実験結果[22]は、ドーパされた正孔は主として $02p$ サイトに位置することを示している。このため、CuとOの違いをあらわに取り入れて、 La_2CuO_4 は電子相関によって分裂したCu $3d$ 状態の間に $02p$ 状態が位置し、CuとOの間の電荷移動がギャップを決めるタイプの絶縁体—電荷移動型絶縁体—と考えるべきであるとされている。この場合には $02p$ 的性格のバンドにSr 1 個当たり 1 個の正孔が供給された状況を考える事

になる。

これまで低濃度領域におけるホール係数の振る舞いはバンド的な描像と矛盾し、電子状態として、モットハバード絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体の充された下のバンドにSr 1個当り1個の正孔が供給され伝導を担っている状況—モット・ハバード描像—を強く示唆する事を述べた。 $X \geq 0.10$ の領域に議論を進めよう。 $X \geq 0.10$ の領域ではホール係数は、モットハバード描像から予想される $1/X$ 依存性からずれて急激に減少し、非超伝導金属相では符号が反転してしまう。この振る舞いは少なくとも単純なモットハバード描像では系をもはや記述できない事を意味する。rigid band的なモットハバード描像の範囲内でホール係数の振る舞いを説明しようとするなら、2バンドモデル—lower Hubbardバンド以外の寄与を考える—を導入するしかないだろう。しかしたとえもう1つのバンドが伝導に寄与するとしてもそれは正孔として寄与するはずであり、 $X \geq 0.10$ での急激な減少そして符号の負への変化を説明できない。この意味で $X \geq 0.10$ では電子状態そのものが変化すると考える。幅広い組成領域にわたって系を1つの描像で説明しようとする考え方にむしろ無理があるのではないだろうか。

それではどのような電子状態の変化を考えれば良いのだろうか。 $X \geq 0.25$ の非超伝導金属相ではホール係数は $10^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$ かそれ以下の小さい値を示すとともに、 $X \sim 0.30$ 付近で符号を変える。これは最初に述べたバンド描像から予想される振る舞いと符合する。tight-bindingモデルではホール係数の符号の反転はバンドが半分充された $X=0$ で起こるが、符号の反転は正孔的寄与と電子的寄与の微妙な釣り合いによって起こるので、tight-bindingモデルの様な単純なモデルで詳細を議論するのは意味がない。実際Picketら[23]は、LAPW法による彼らのバンド計算にもとづいてホール係数を計算し、 $X \sim 0.3$ 付近で符号の反転が起きるとしている。非超伝導金属領域ではバンド計算から出発した単純なフェルミ液体描像で系が記述されるとすると考え方は次に述べる磁化率の結果と矛盾しない。したがって、 $X \sim 0.1$ 付近から現われるホール係数の $1/X$ 依存性からの顕著なずれは、モットハバード的描像からバンド的描像への移り変りを見ていると考える。

以上の議論から、ホール係数から得られる電子状態の描像を以下のように結論する。母体の La_2CuO_4 は強い電子相関によってモット・ハバード絶縁体状態（もしくは電荷移動型絶縁体状態）にある。低濃度領域ではSr置換によって、Sr当り1個の電荷担体としての正孔がlower Hubbardバンドに供給された特異な電子状態が実現している。。したがってごく少量のSr置換によって系は金属化し、温度 T に比例した抵抗が観測される。しかしながら $X < 0.06$ の領域では導入された正孔は低温で局在してしまう。 $X=0.06$ において金属—半導体転移が生じるとともに超伝導が出

現する。さらに Sr 濃度、すなわち化学的な意味での正孔濃度を増やしていくと、強い電子相関によって Cu サイトに局在していた電子は空間的に拡がり始め、モット・ハバード絶縁体を出発点とした描像は崩れ始める。 $x > 0.25$ の非超伝導金属相では、系はむしろバンド的な描像で記述されるようになる。

二次元反強磁性と正孔ドーピング

これまで議論してきた強い電子相関は Cu サイト上に局在スピンを作り磁性に寄与する。ドーピングに伴う磁性の変化は当然電子状態の変化を強く反映するはずである。実際磁化率の振る舞いにも超伝導の出現・消失といった系の状態変化に対応した質的な変化が現われる。また超伝導の磁氣的機構の関点から、超伝導相におけるスピン系の状態がどの様になっているのかは重要な問題である。磁化率のデータをもとに電子相関の結果 La_2CuO_4 に生じた局在 Cu スピン系がドーピングによってどの様に変化していくのかを論じよう。

まず La_2CuO_4 で Cu スピン系の寄与が磁化率にどの様に反映されているのかをはっきりさせ、その上でドーピングの効果を論じる事にしよう。母体である La_2CuO_4 は、中性子散乱の結果 [24] 等から、 $S = \frac{1}{2}$ の反強磁性的に結合した（反強磁性結合定数 $J < 0$ ）2次元ハイゼンベルグスピン系とみなせることが明らかにされている。2次元ハイゼンベルグ反強磁性体では $T = 0$ 以外で長距離秩序は存在しないとされている。2次元ハイゼンベルグ系の磁化率の厳密解は、現在までの所得られていないが、高温展開等の近似を用いて磁化率の大雑把な振る舞いは理解されている。Lines [25], Aigraら [26] による高温展開近似にもとづいた計算によれば、図3-19に示す様に磁化率は

$$T_{\max} = 0.95J/k_B \quad (3-5)$$

付近になだらかな山を持ち、そのピーク値は以下の式で与えられる。

$$\chi_{\max} = 0.094 N g^2 \mu_B^2 / |J| = 0.14 k_B / |J| \quad (3-6)$$

この振る舞いはやはり有限温度で長距離秩序を示さない1次元ハイゼンベルグスピン系のそれとよく似ている。図3-19の振る舞いは、物理的には次の様に理解する事ができる。 $T \gg |J|/k_B$ では、スピン間の反強磁性相互作用は無視できるので系は自由スピン系として振る舞い、キュリー的 ($\chi \sim C/T$) な温度依存性を示す。 $T \sim |J|/k_B$ 程度になるとスピン間の反強磁性相互作用は無視できなくなり、スピン間に反強磁性的な相関が生じるためにスピンの磁化率に対する寄与は抑えられてくる。 $T \sim |J|/k_B$ 以下では温度減少とともにスピン間の反強磁性相関が大きくなっていくので、低温へ向けて磁化率は減少していく。

ここで、現実の物質 La_2CuO_4 の磁化率の振る舞いと対応させてみる。240K 付近に

見られる反強磁性転移は CuO八面体の僅かな歪みによって生じた、c 軸方向のモーメント (Dzyaloshinski-守谷[27]) を通した層間の弱い結合によるもの、すなわち弱い3次元性によるものである事が明らかにされている。240K付近に見られる磁化率の異常は主として、この c 軸方向の弱いモーメントによるものである。[13] $T \geq 500K$ では系は正方晶になるため、c 軸方向のモーメントは存在しない。したがってこの領域では2次元ハイゼンベルグスピン系の寄与が磁化率を支配すると予想される。 $T \geq 500K$ の磁化率の振る舞いは2次元ハイゼンベルグ系からの寄与に支配されているとして定量的に矛盾はないであろうか。ラマン散乱[27] 中性子散乱[24] の測定によって、 La_2CuO_4 における Cuスピン間の反強磁性結合定数は1000Kの程度と見つめられている。したがって磁化率は $T \sim 1000K$ 付近になだらかなピークを持つ事が予想されるが、これは、磁化率の結果と矛盾しない。実際 $T \geq 500K$ の領域では、磁化率は温度とともに増加し、 $T \sim 1000K$ に近い領域では飽和の傾向をみせる。(図 3-20) もう一つのチェックは、式 3-4で与えられるピークにおける磁化率の絶対値である。現実の系では磁化率 χ にはスピン系 χ_s 以外にラーモア反磁性 (閉殻電子の寄与) χ_c 、バンプレック常磁性 χ_v が寄与している。

$$\chi = \chi_s + \chi_c + \chi_{v-v} \quad (3-7)$$

閉殻電子からの寄与は、構成イオンについて文献に与えられている値 [28]

$$\chi (La^{3+}) = -3.8 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$$

$$\chi (Cu^{3+}) = -0.91 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$$

$$\chi (O^{2-}) = -1.26 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$$

を用いて

$$\chi_L = -13.6 \times 10^{-5} \text{ emu/mol}$$

と見積られる。

800K における磁化率 $\chi(800K)$ を $T \sim |J|/k_B$ における磁化率のピークでの値と見なし、バンプレック項の寄与を簡単のため無視すると、ピークにおけるスピン系の寄与は

$$\chi_s = \chi - \chi_L = 2.1 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$$

と見積られる。

この値は式 3-6 で $|J|/k_B = 1000K$ とした時の値

$$\chi_{max} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$$

と良く一致する。もし、若干のバンプレック常磁性の寄与があれば実験におけるピーク値はより小さく見積られる事になり、一致はさらに良くなる。したがって La_2CuO_4 における $T \geq 500K$ の高温部における磁化率の温度変化 - 温度とともに上昇し飽和していく傾向 - は2次元ハイゼンベルグ系の寄与を反映していると考えて

良いであろう。

ここでドーピング効果に議論を進めよう。Sr置換した試料における磁化率のピークは、その振る舞いの系統性から考えて2次元ハイゼンベルグスピンの寄与と考えるのが自然である。ピーク温度の減少は、反強磁性相関が拡がり始める温度がドーピングによって低下していく、すなわち反強磁性相関が弱められていく事を意味する。実効的な反強磁性結合 J が小さくなっていくと言っても良いであろう。磁化率に質的な変化が見られる $X \sim 0.25$ 以下の組成では、Cuスピンの反強磁性相関を弱められながらも生き残っているのである。

Birgeneau らは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系単結晶を用いた中性子散乱を行い、以下の結論を得た。[12] 少なくとも $X \sim 0.15$ まで Cuスピンは完全に生き残っており、 $t \sim 10^{-13}$ sec 以下の短い時間スケールでみればコヒーレンス長 ξ の長さで反強磁性的に結合している。コヒーレンス長 ξ はSrドーピングに伴って急速に短くなる。(図3-21) 彼らの結論は磁化率の結果と符合する。Birgeneauらはさらにコヒーレンス長 ξ が正孔間の平均距離 $3.8/\sqrt{X}$ (Å) とほぼ一致することから次のように考えた。Sr置換によってドーピングされた正孔は d_{xy} 軌道に入り、強い電子相関によって局在したCuスピンと強磁性的に結合する。したがってドーピングされた正孔は隣合う2つのCuスピンを平行にそろえるように働くので反強磁性相関を壊す。こうして反強磁性相関は酸素正孔間距離以上に拡がれなくなるので、反強磁性のコヒーレンス長 ξ は酸素正孔間の平均距離の程度となる。酸素正孔とCuスピンの結合は反強磁性的であるとする考えもあるが、いずれにしても隣り合うCuスピンを平行にしようとするので今の議論の範囲内では同じ事である。

彼らの描像は $X \leq 0.15$ の領域のデータをもとにしたものである。彼らの描像で非超伝導金属相に及ぶ、幅広い組成領域の磁性を理解できるだろうか。超伝導が消失する $X \sim 0.25$ 付近で磁化率の振舞いは質的な変化を示す - ピークは消失し、弱いキュリーの温度依存性を示す様になる。Birgeneauらの描像のもとでは、 $X \sim 0.25$ 付近で正孔間の平均距離すなわちコヒーレンス長 ξ は約 7.8 Å と隣合う Cuスピン間の距離とほぼ同じオーダーになる。したがってもはや反強磁性相関によって磁化率のキュリーの増加を抑えられなくなると考えれば、 $X \sim 0.25$ 付近のピークの消失だけならある程度説明できよう。しかし、非超伝導金属相では彼らの単純な描像では説明できない振る舞いが顕著に著われてくる。ドーピングの効果は単に反強磁性相関を弱めるだけではない。

導入されたキャリアが単に反強磁性相関を弱めるだけならば、その極限ではすべてのCuが自由スピンとして振る舞うはずである。ところが $X \geq 0.125$ の非超伝導金属相で観測されるキュリー項から計算されるスピンの数は全Cuの1%に過ぎない。

また、反強磁性相関が弱められる程キューリーの発散が抑えられなくなるので、磁化率の絶対値はドーピングにともなって増大していくはずであるが、高濃度領域では磁化率の絶対値は飽和しむしろ減少していく。これらは高濃度領域では局在Cuスピンの局在性が失われていくと考えなければ説明できない。Cuスピンの局在性がなくなる事は、相関ギャップの消失を強く示唆する。ホール係数に見られたモットハバード描像からバンド描像への移り変わりが磁化率の振る舞いにも現われているのである。

最近北岡ら[31]は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系について Cu NQR 信号を見出し、緩和時間 T_1 の温度依存性の測定を行なった。超伝導相においては、 T_1 の温度依存性は、通常の金属に見られるコリンハ則

$$T_1 T = \text{const} \quad (3-8)$$

とは全く異なった振る舞いを示す。これは反強磁性的に結合した局在 Cu スピン系の寄与と考えられている。ところが、非超伝導金属相になると T_1 の温度依存性はコリンハ則によく従う。(図3-22) この変化は反強磁性的に結合した局在 Cu スピン系が消失した事を示唆し、上の議論を支持している。

以上の議論から磁性からみたドーピング効果を次の様に結論する。 La_2CuO_4 における反強磁性的に強く結合した局在 Cu スピン系に対するドーピング効果は2種類に分けられる。第1にスピン間の反強磁性的相関を弱める事である。第2に、Cuスピンの局在性を失なわせる事である。ホール効果や Birgeneauらの結果[12]を考慮すると低濃度領域では前者の寄与が支配的であり、高濃度領域では後者の寄与が支配的であると考えられる。

相分離の可能性について

最近 ATT Bell研究所のグループは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系では T_c が最高となる $x=0.15$ 付近で超伝導”化合物”が形成されその他の組成は、この超伝導”化合物”と非超伝導物質のミクロな混合物でしかないとしている。[31] その根拠として、彼らは、磁化測定から得られたマイスナー信号の強度が $x=0.15$ 付近でピークを持つ、すなわちいわゆる超伝導体積分率が最大となる事を挙げている。もし彼らの主張が正しいとすれば”化合物”が形成される領域以外のデータは意味を失ない、同時に組成 x の関数として超伝導や物性パラメータの変化を議論する事は誤りとなる。

しかしながら、彼らの論理ではマイスナー信号の組成変化は説明できても、 T_c のオンセット温度が組成によって変化しているという事実を説明できない。またⅢ章でも述べた様にマイスナー効果の強度は超伝導部分の体積に比例している必要はない。図 3-23に Malozemofら[32]、北沢ら[33]による 90K超伝導体 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ と

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SrO}_{12}\text{CuO}_4$ のマイスナー信号の磁場依存性を示す。マイスナー信号は Bell 研のグループを含む多くのグループで測定の際印加している 10~20 Oe 付近で磁場に大きく依存している。また、マイスナー信号の磁場依存性は 2 つの試料の間で大きく異なっている。図 3-23 から明らかな様に、10~20 Oe の領域で測定したマイスナー信号の大小関係から超伝導部分の体積を論議するのは危険である。マイスナー信号はあくまで目安と考えるべきである。最近、植村ら [34] は超伝導状態での μ SR の測定を行ない、これをもとに超伝導部分の体積を見積っている。彼らによれば、超伝導-非超伝導転移のごく近傍を除けば Bell グループの主張する様な超伝導部分の体積の組成変化はない。

もちろん固溶系である以上、原子スケールで見れば系は常に不均一である。また低温では熱力学的には秩序相の方が安定となるので、ある程度のミクロな相分離は避けられないであろう。実際超伝導-非超伝導転移のごく近傍では、シールドイング信号は 50% 以下であるし、 μ SR でも明らかな超伝導部分の体積の減少が観測されている。これらは少なくとも超伝導コヒーレンス長さのスケールで見ればある程度の不均一が存在する事を示している。しかしながら T_c の連続的变化や超伝導部分の体積の減少が超伝導非超伝導転移のごく近傍でのみ観測される事から考えてこのような不均一或いは組成ゆらぎは、超伝導組成の拡がりにとくらべると充分小さいと思われる。その意味で本研究では組成 x 、もしくは化学的な意味の正孔ドーピング量は超伝導を記述する限りよく定義された量と考えて良いであろう。

ここで系が不均一に見えるかどうかはどの様な長さのスケールで系を見ているのかに依存しているという事を強調しておく。超伝導体にとって系が均一に見えるかどうかの基準スケールはコヒーレンス長である。銅酸化物超伝導体ではコヒーレンス長が極端に短く (~20 Å)、常伝導状態の輸送現象を支配している特徴的長さ平均自由行程 l よりもさらに短い。したがって、超伝導パラメータが組成 x の関数として意味を持たば、輸送係数パラメータも組成 x の関数として意味を持つと考える事ができる。

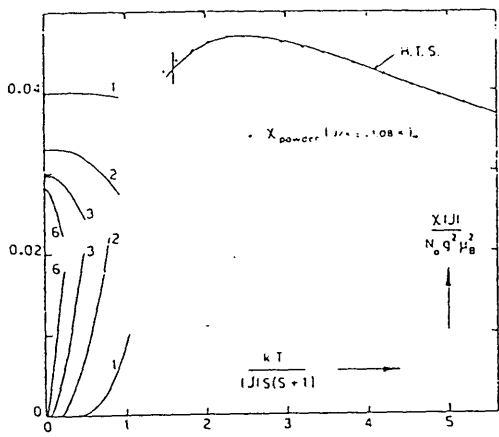


図3-19 高温展開によって計算された $S=1/2$ 2次元ハイゼンベルグスピ系 ($J < 0$) の磁化率の温度依存性。(文献[26])

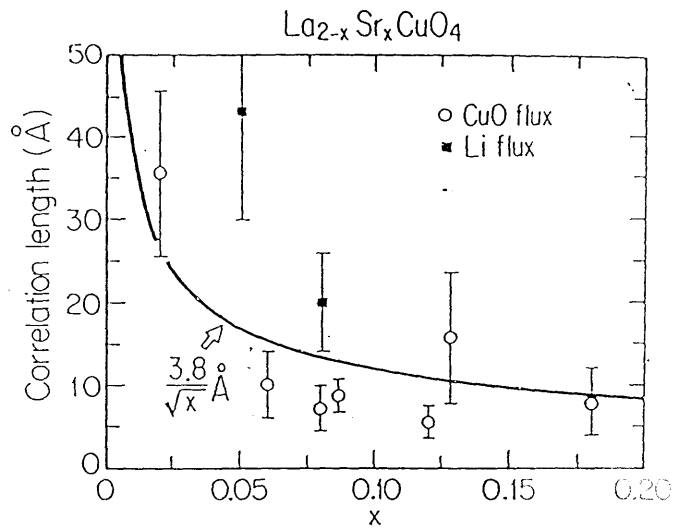


図3-21 中性子散乱によって決められた Cu スピン間のコヒーレンス長。 (文献[13])

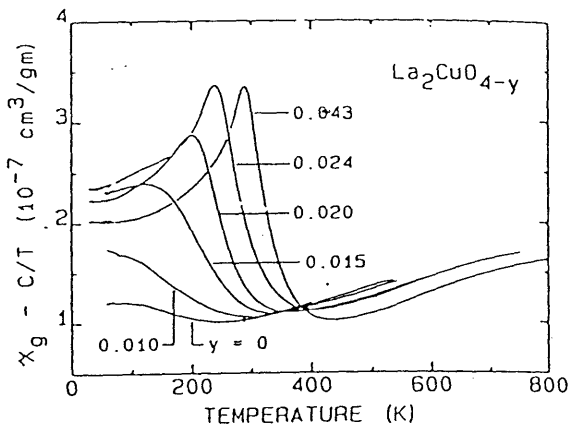


図3-20 La₂CuO₄ の磁化率の温度依存性。(文献[17])

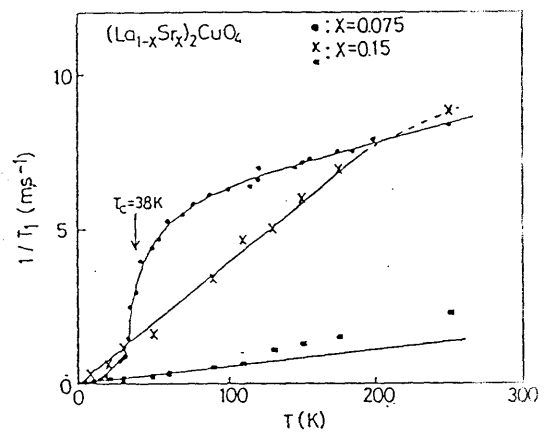


図3-22 Cu NQR における緩和時間 T_1 の温度依存性。(文献[30])

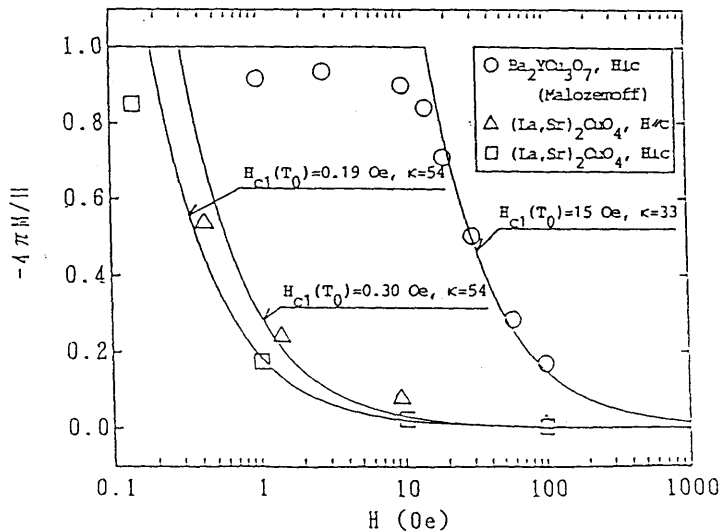


図3-23 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 及び Ba₂YCu₃O_{7-u} におけるマイスナー信号の磁場依存性。(文献[32])

III-5 まとめ

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系についてSr 濃度 x すなわち化学的な意味での正孔ドーパ量の関数として電気抵抗、ホール効果、磁化率の系統的測定を行なった。その結果特に超伝導相を境としてこれらの物性の振る舞いに質的な変化が存在する事が明かになった。以下に各領域について、物性の特徴をまとめる。また、これを図3-24に図示した。

(i) 反強磁性相 ($0 \leq x < 0.02$)

強い電子相関によって電子は局在し、系は絶縁体である。局在 Cu スピンの長距離の反強磁性秩序が観測されるが、ネール温度 T_N はドーピングとともに急激に減少し、 $x \sim 0.02$ 付近で長距離秩序は消滅する。

(ii) 中間相 ($0.02 \leq x < 0.06$)

電気抵抗には金属的な温度依存性が現れるが、局在効果によって系は半導体である。ホール係数は正で、ホール係数から求めた正孔数は Sr 濃度もしくは化学的な意味で正孔ドーパ量と一致する。これは、モットハバード絶縁体の lower Hubbard バンドにSr当り1個の正孔が供給されるとして解釈される。一方、磁化率の温度依存性は温度とともに増加していく振る舞いに支配される。この振る舞いは反強磁性的に結合した局在 Cu スピン系の寄与として理解される。

(iii) 超伝導相 ($0.06 \leq x \leq 0.25$)

$x \sim 0.1$ 付近からホール係数はモット・ハバード描像から予想されるより急激に減少し始め、モット・ハバード描像が崩れ始めた事を示唆する。一方、磁化率には x とともに低温側へ移動していくブロードなピークが現れ、ピークより低温側では中間相と同様温度とともに増加していく振る舞いが見られる。

(iv) 非超伝導金属相 ($x > 0.25$)

ホール係数は、 $10^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$ のオーダー或いはそれ以下まで小さくなり $x=0.3$ 付近で符号を正から負へと変える。一方、磁化率は温度とともに増加していく振る舞いはもはや現れず、Cu 当り0.01スピン程度の弱いキュリー常磁性的な寄与に支配される。これらの事実は、バンド的な描像と矛盾しない。

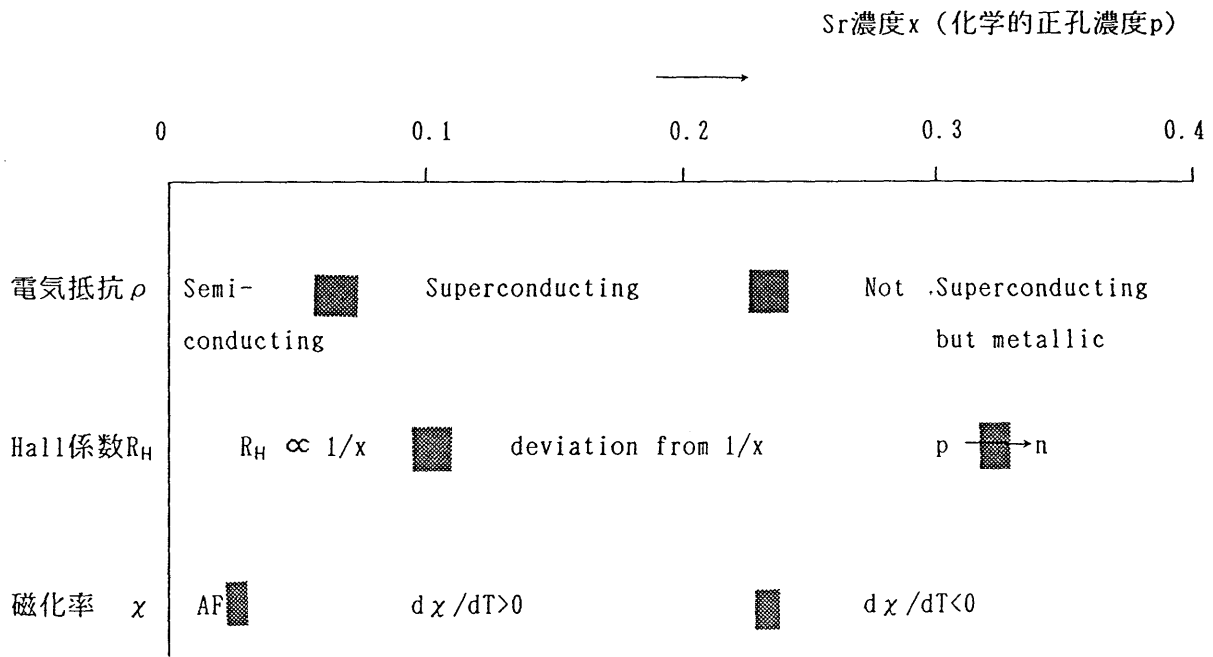


図3-24 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系における実験結果のまとめ。

IV-1 序

Ba₂YCu₃O_{7-y} 系は、最初に転移温度T_cが窒素温度を越えた物質系である。[1, 2] この物質の大きな特徴は酸素量の自由度が比較的大きい事であり、試料作製条件により酸素量を7 (y=0)から6 (y=1)まで変化させる事ができる。[3] y=0 では第I章で述べた様に、結晶構造はCuO₅ピラミッドからなる二次元平面とこれには含まれたCuO₄四角形の1次元鎖からなる。[4] (図4-1(a)) 酸素量を減らしていくと、酸素欠損が1次元鎖部分で生じ、y=1.0では1次元鎖部分から完全に酸素が抜けて2配位のCuがCuO₅ピラミッドを橋渡しする形になる。[4] (図4-1(b)) 90K級の超伝導はy=0付近でおこる。これから酸素を抜いていくと、系から酸素当たり2個の正孔が奪われる事になる。これはLa_{2-x}Sr_xCuO₄で言えばSr濃度を減らしていく事に対応する。すなわち、本系では酸素をパラメータとして系の正孔濃度を制御できる。本章では酸素量を変化させたBa₂YCu₃O_{7-y}系について電気抵抗、ホール効果、磁化率へのドーピング効果を述べる。

IV-2 試料作製法及び評価

固相反応法により作製した。定量比に混合したBaCO₃(4N), Y₂O₃(4N), CuO(4N)を850° C 空气中で10時間2回仮焼し、ペレットに成型した後、最後に950° C 酸素ガス気流中で20時間本焼成した。これを20° C/hrの速度で室温まで徐冷する。こうして得られた試料のX線粉末回析パターンにはBa₂YCu₃O_{7-y}以外の物質に対応するピークは見られなかった。ヨウ素滴定による酸素分析の結果によれば試料中の酸素量7-yはほぼ6.93であった。さらに物性パラメータの正孔濃度に対する依存性を調べるために、前記試料をもう一度高温で熱処理して積極的に酸素欠損を導入し、さらにこれを急冷することで酸素濃度の異なった試料を作製した。Ba₂YCu₃O_{7-y}系では酸素の拡散が非常に速く、炉内から試料を大気中に取り出す程度の急冷では冷却の過程で酸素を吸収して、試料が不均一なものになってしまう。そこで急冷の方法には充分の注意を払う様にした。 - 十分に酸化した試料を、白金線で縦型電気炉中に吊し、これを一度酸素ガス気流中で900° Cに昇温して10時間保持する。その後850~400° Cの所定の温度まで25° C/hrで徐冷し、同じ温度に24時間保持した後、白金線ははずして液体窒素中に落下させる。最後の保持温度を900° から350° Cまで変化させる事で7-y=6.93~6.40の酸素濃度の異なった試料を得る。試料中の酸素量

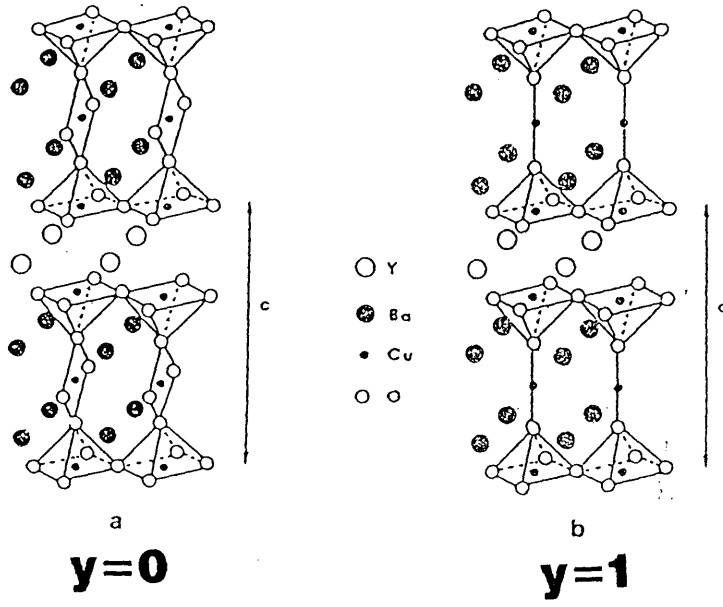


図4-1 Ba₂YCu₃O_{7-y} 系の結晶構造。

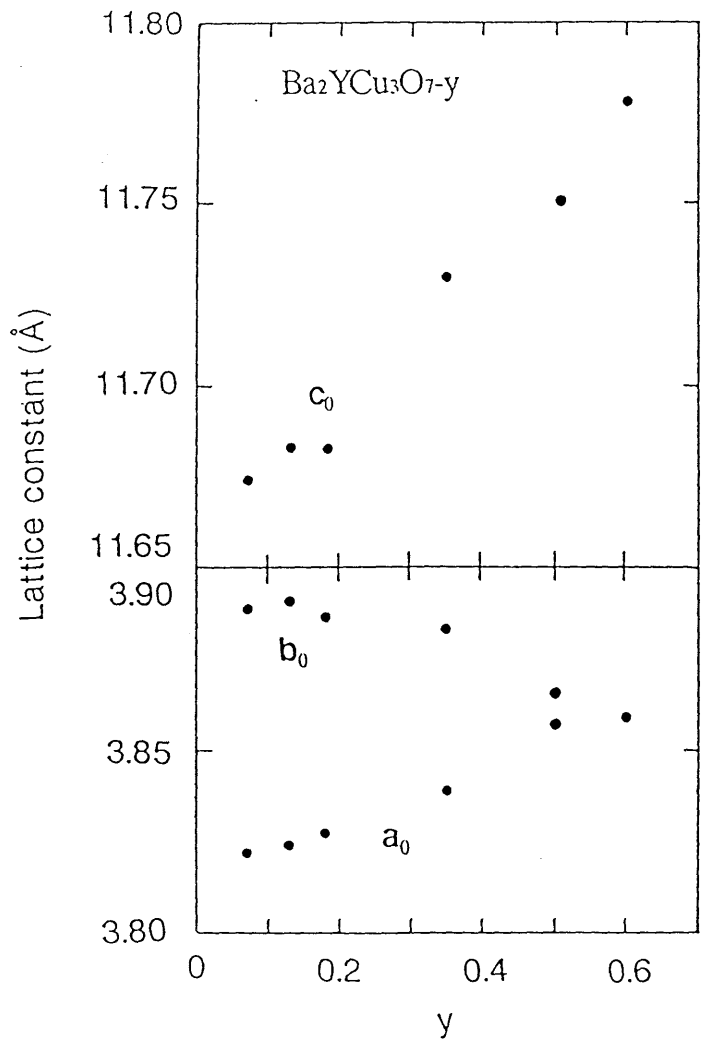


図4-2 Ba₂YCu₃O_{7-y} 系の格子定数の酸素欠損 y 依存性。

は岸尾ら[3]による酸素分圧-温度-酸素量の相図を参考にして決定した。一部の組成についてはヨウ素滴定法を用いて決定した。図4-2に得られた試料の格子定数の酸素濃度依存性を示す。結晶構造は $y=0.4$ 付近を境として斜方晶から正方晶へと変わる。格子定数の結果はこれまでに報告された他のグループの結果とほぼ一致する。[5]

VI-3 実験結果

電気抵抗

図4-3に示す様に十分に酸化した試料 $Ba_2YCu_3O_{6.93}$ ($y=0.07$) は室温から 100K 付近まで温度 T に比例した電気抵抗を示し、90K 付近で超伝導転移を起こす。 $Ba_2YCu_3O_{6.93}$ から酸素を抜いて系の正孔数を減らすと転移温度は減少し、電気抵抗率の絶対値は増加していく。 $y \geq 0.6$ ではもはや超伝導は観測されない。この領域において電気抵抗率は、室温付近で温度 T に比例した金属的な振る舞いを示すものの、低温では局在化の傾向を示し発散的に増大する。すなわち、金属-半導体転移が起こり、系は半導体になる。以上述べてきた様に、大雑把に見て正孔数に対する系の変化は $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系と似ている。

マイスナー効果

図4-4に超伝導相の試料のマイスナー磁化の温度依存性を示す。 $y=0.5$ 付近の超伝導が消失する組成近傍を除いて、マイスナー信号は完全反磁性の30%以上に達し、ほぼ試料全体が超伝導に転移している事を示す。図4-4において、マイスナー磁化の開始温度及び低温での飽和値の50%の磁化を示す温度として定義した超伝導転移温度 T_c を図4-5に示す。 T_c は $y=0$ 付近での約90Kから、酸素量を減らしていくとともに、減少していく。減り方は単調ではなく、途中の $y=0.2 \sim 0.4$ で T_c があたかも60Kに”ピン止め”された様な平坦な組成依存性を示す。図4-5から明らかな様に、転移幅は $y=0$ 付近と $y=0.2 \sim 0.4$ 付近の平坦部でのみ比較的鋭く、その他の領域ではブロードである。転移温度及び転移幅のこのような振る舞いは Tarasconら[5]及び中沢ら[6]が指摘する様に、90K級の超伝導体から半導体に至る間に $T_c \sim 60K$ の安定な相が存在することを示す様に見える。60K相の存在は1次元鎖部分の秩序構造によるものとされている。[7] 本研究では、ドーピング効果を系全体にわたって俯瞰する事が目的なので、60K相の存在については、以後、特に扱う事はせず今後の課題とする。

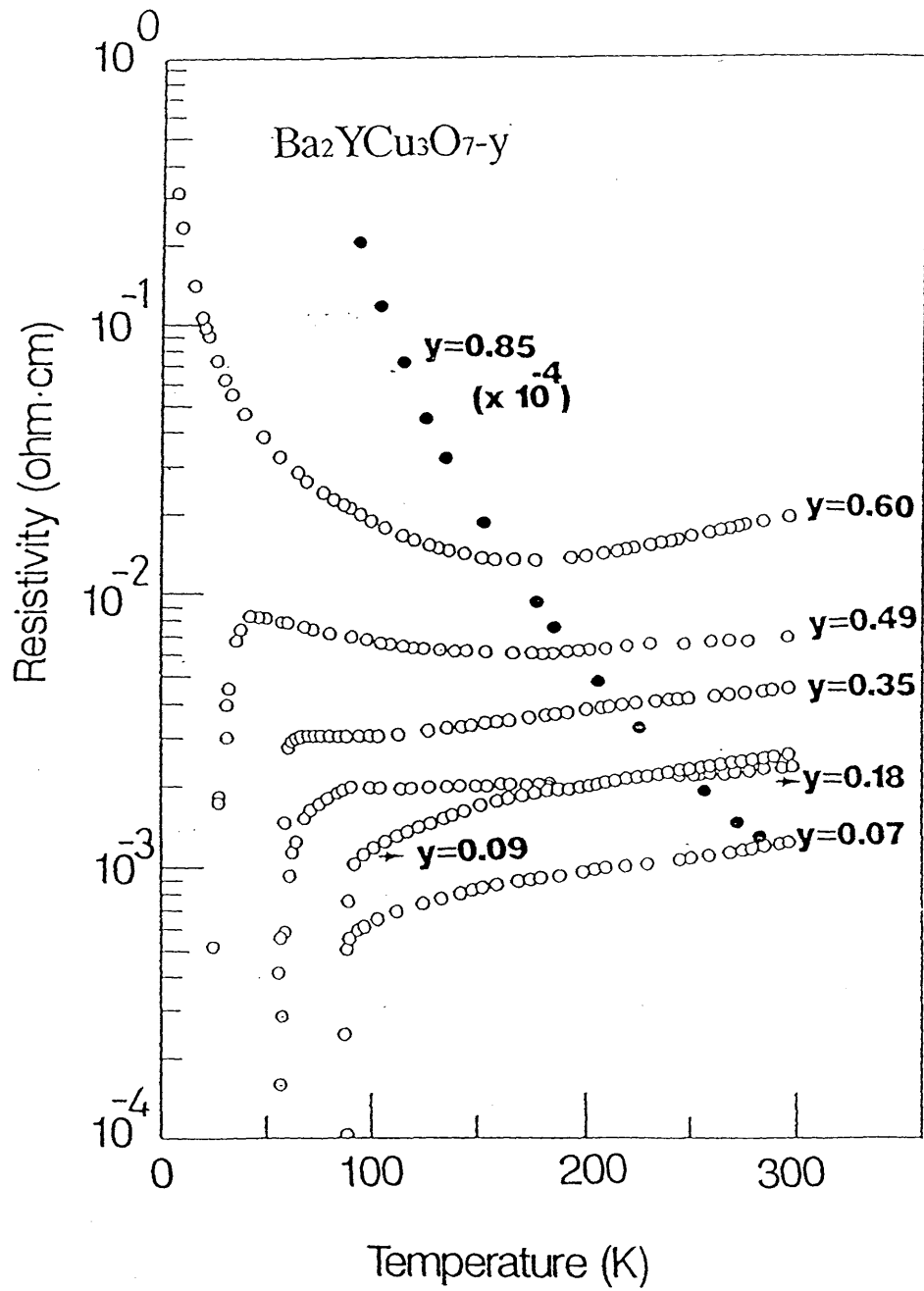


図4-3 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系の電気抵抗率の温度依存性。

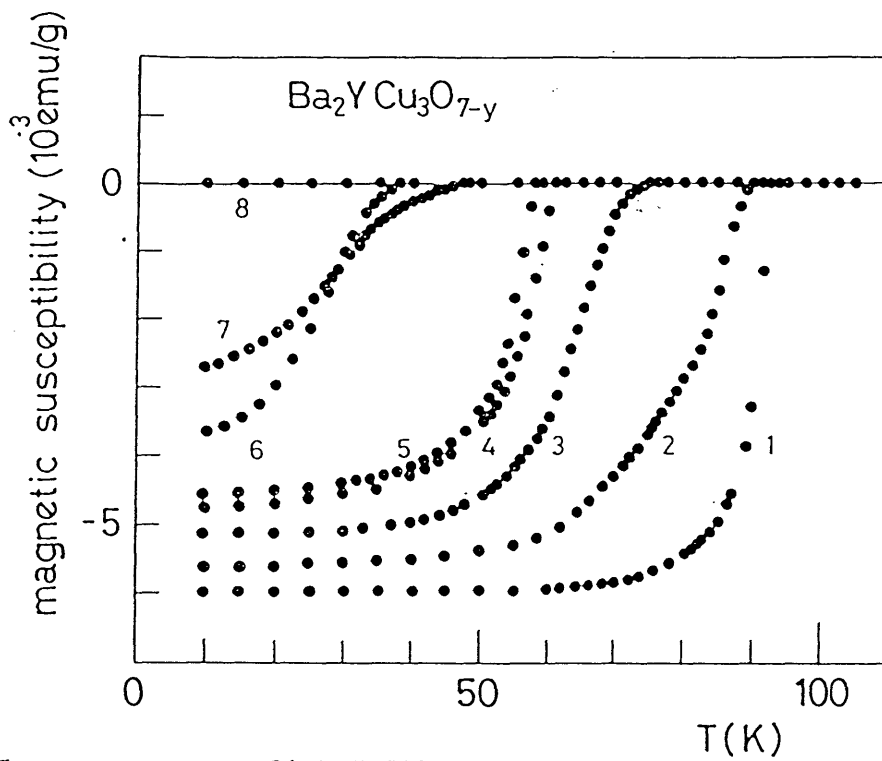


図4-4 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系超伝導試料のマイスナー効果。

酸素欠損量 y : 1. 0.07; 2. 0.09; 3. 0.13; 4. 0.25; 5. 0.35;
6. 0.42; 7. 0.49; 8. 0.60

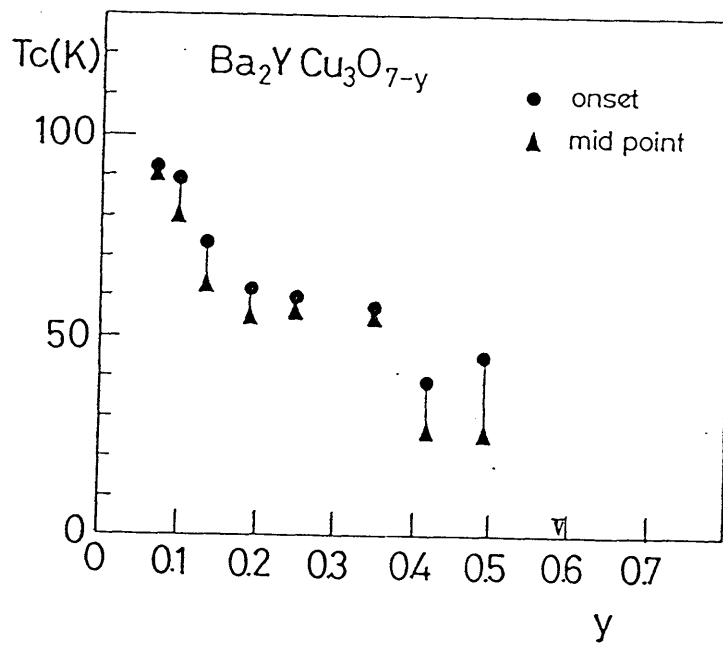


図4-5 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系の超伝導転移温度 T_c の酸素欠損 y 依存性。

ホール効果

ホール係数の振る舞いは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系とよく似ている。図4-6, 7にホール係数の温度依存性及び酸素欠損量 y を示す。ホール係数はいずれも正であり、半導体領域から超伝導領域にかけてその絶対値は減少していく。焼結体のデータと単結晶のデータ ($j \perp c$ 軸, $H // c$ 軸) の一致は良く、焼結体のデータが面内のホール係数を反映している事を示す。超伝導を示す試料において特徴的なのは、系が金属であるにもかかわらずホール係数が大きな温度依存性を示す事である。Pennyらは[8] $y \sim 0$ の試料において、ホール係数が温度の逆数 $1/T$ に比例するとしている。本研究の結果でも $y \sim 0$ の試料のホール係数は、ほぼ $1/T$ に比例する。酸素量を減らしていくとホール係数の温度依存性は次第に小さくなり、金属-半導体転移が起きる $y \sim 0.49$ 付近ではほとんど温度依存性は示さない。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系でも金属-半導体転移或いは超伝導の出現する組成前後でホール係数の温度依存性に同様の振る舞いが現われており、ホール係数の温度依存性に見られる異常と超伝導の出現が相関している様に見える。

磁化率

図4-8 に $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{6.99}$ の2種類の試料の磁化率の温度依存性を示す。2種類の試料の間で磁化率の振る舞いは異なっている。一方はほとんど温度に依存していないのに対して、一方では低温でキュリー的な増大を示す。これまで報告された他の磁化率の測定でも試料依存性が大きく、キュリー的な増大を示す試料でもキュリー項の大きさは試料によって異なっている。[2, 5, 9] 低温でキュリー的な増大を示す試料について、低温部で決めたキュリー項 (C/T) を実験値から差し引くと温度依存性をほとんど示さない試料の磁化率とほぼ一致する。(図4-8) これらの事実は、実験的に得られた磁化率のうちキュリー的な部分は磁性不純物などの外因的なものであって系に本質的なものではない事を示す。したがって以下ではキュリー項を差し引いたデータにもとづいて議論を進める事にする。

酸素量を変化させた試料についての磁化率の温度依存性を図4-9に示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様、温度とともに増加していく弱い温度依存性が磁化率を支配している。 $y \geq 0.6$ の半導体相から酸素量を増やしていくと、磁化率の絶対値が増加していくとともに、温度依存性が小さくなっていく。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系でも、中性子散乱、ラマン散乱等の実験結果から[10, 11]、半導体相が La_2CuO_4 と同様スピンの 1000K のオーダーで強く反強磁性的に結合した2次元ハイゼンベルグ系である事が示されている。したがって、上述の振る舞いは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様に2次元ハイゼンベルグスピン系の寄与と考えて良いであろう。

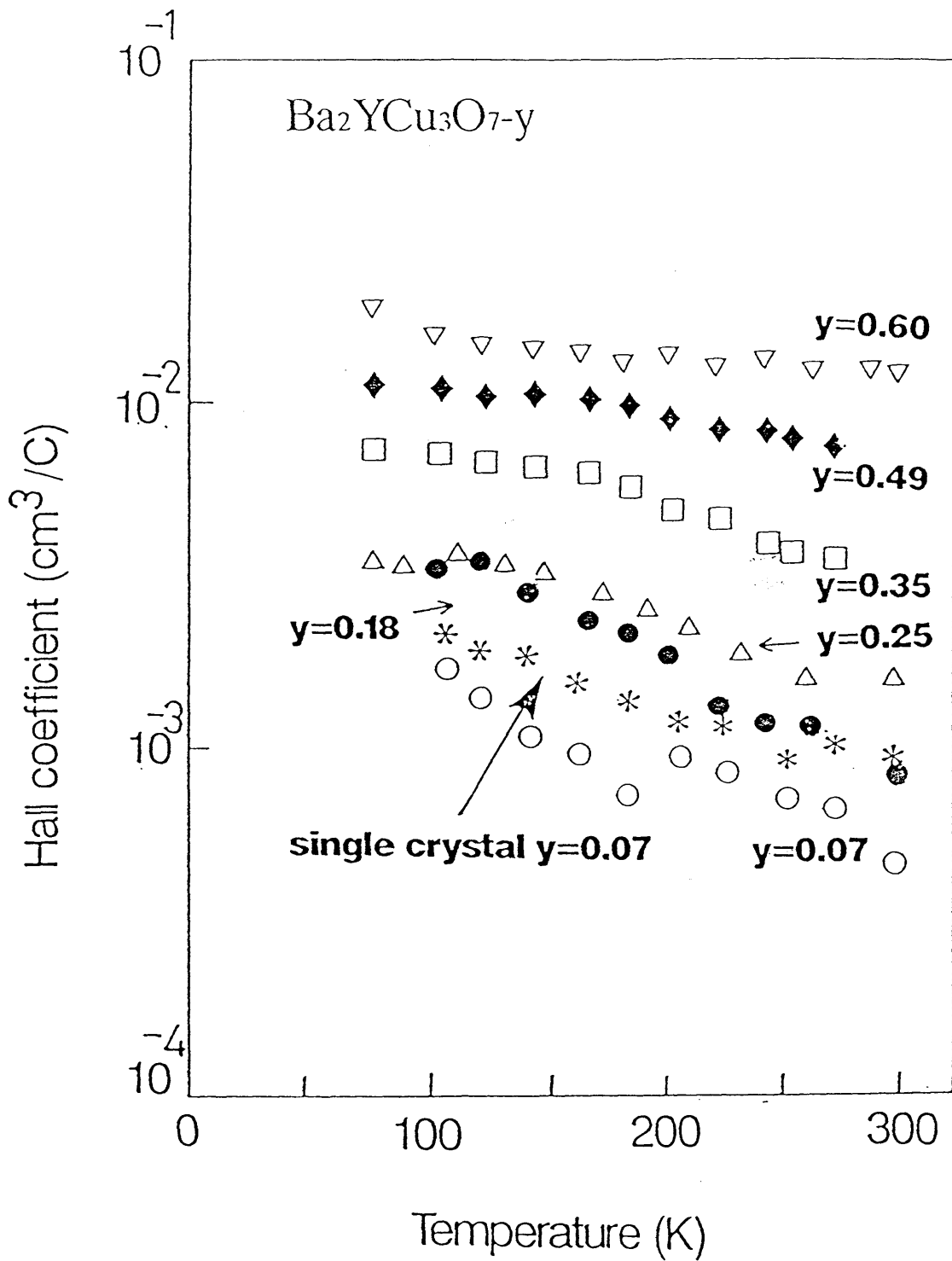


図4-6 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系におけるホール係数の温度依存性。

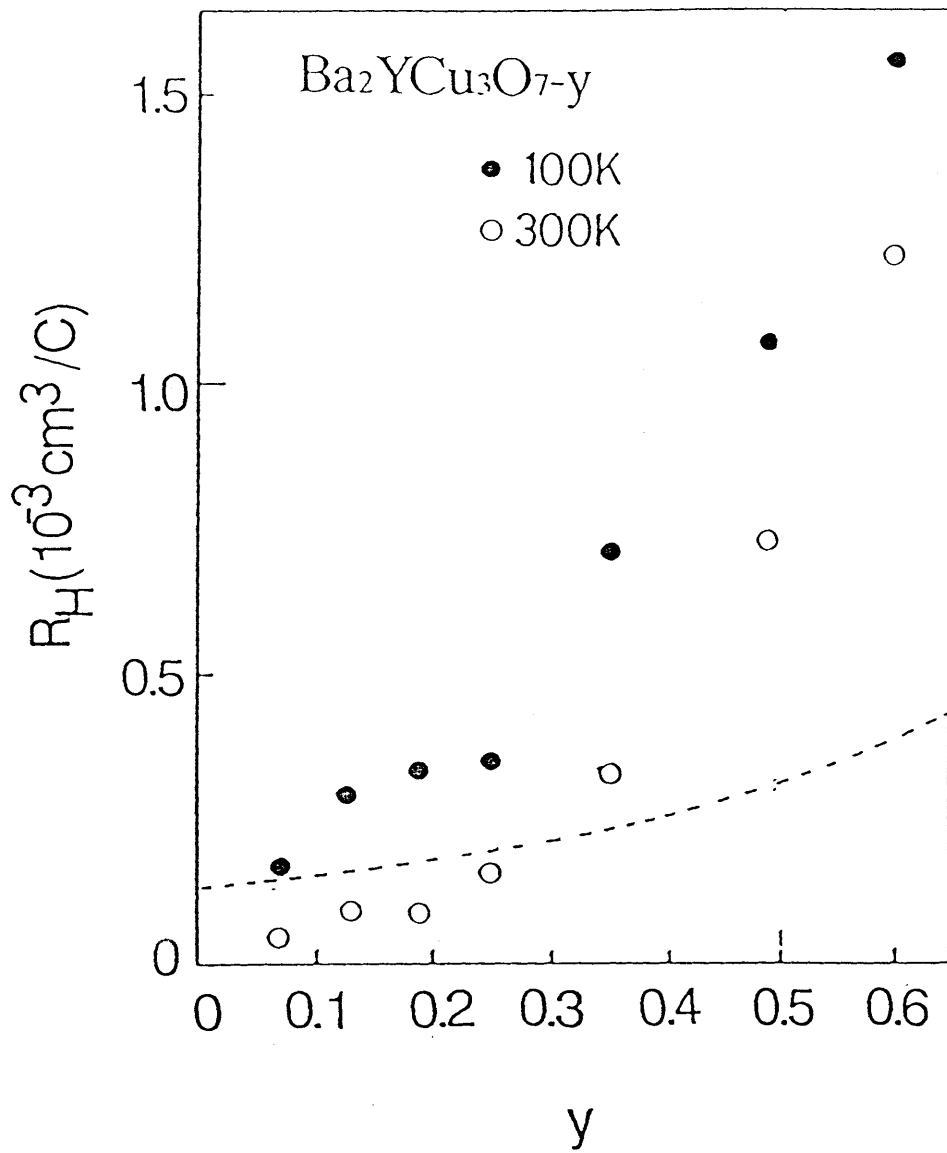


図4-7 $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ 系におけるホール係数の酸素欠損 y 依存性。
(点線については本文参照)

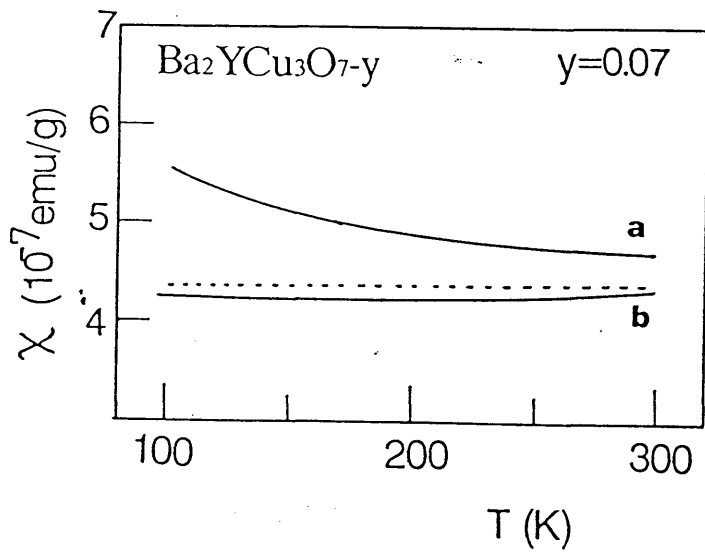


図4-8 Ba₂YCu₃O_{6.93} の磁化率の試料依存性。
 (点線は **a** の試料からキュリー項を差し引いたもの)

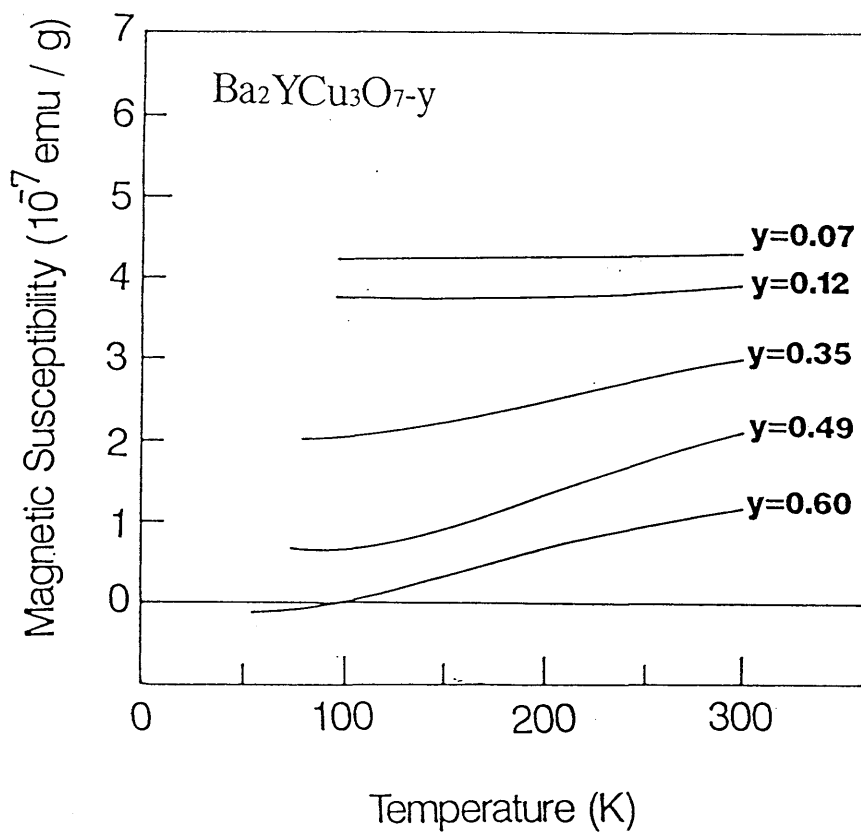


図4-9 Ba₂YCu₃O_{7-y} 系の磁化率の温度依存性。

酸素ドーピングと電子状態 — 一次元鎖の役割

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系において酸素量 $7-y$ を減らす事は系から酸素当り2個の化学的な意味での正孔を取り去る事に対応する。逆に言えば酸素をドーピングする事により系には酸素当り2個の正孔が供給される。大雑把にみると正孔数の変化に対する系の応答は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と共通しており同じ様な描像で電子状態を考えて良い事をしめす。したがって $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で得たドーピング効果の描像は CuO_2 面に普遍的性質と考えて良いであろう。すなわち $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系でもバンド計算の結果は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とほとんど同じであり[12], $10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{C}$ 以上に及ぶ大きな正のホール係数の値はバンド計算では説明できない。正のホール係数が酸素量が増えるに従って減っていくという結果は酸素ドーピングによって系に導入された化学的な意味での正孔がそのまま電荷担体として伝導に寄与している事を意味し、モットハバード絶縁体に酸素ドーピングによって正孔が導入されると解釈される。正の温度係数を示す磁化率の温度依存性も局在 Cu スピン系の寄与として理解される。

ところがもう少し詳しく考えてみると、酸素ドーピングは Sr ドーピング程単純ではない。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系では $0 \leq y \leq 1$ においてちょうど Cu の平均価数が2価となる。すなわち化学的な意味での正孔数が0となる。ところが実際には $0 \leq y \leq 1$ すなわち $y=0.5$ では伝導は金属的であり、ホール係数の結果もかなりの数の電荷担体が存在する事を示す。ここで注意しなければならないのは、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系には2つの Cu サイト — CuO_2 二次元平面と CuO 一次元鎖 — が存在する事である。一次元鎖部分には必ず酸素欠損が存在するので欠損による乱れが原因となって一次元鎖部分は伝導に寄与しないであろう。したがって伝導は二次元平面で決まると考えて良い。ところで、二次元平面と一次元鎖の Cu の価数は一致している必要はない。

Cu の平均価数すなわち二次元面のCuの価数ではないのである。これが CuO_2 面の正孔数0の母体は何なのかを不明確にしている。さらに酸素ドーピングによって系に化学的な意味での正孔が供給される際には二次元平面、一次元鎖面両方に正孔が供給される。供給される正孔の分配比は同じである必要はない。これが事態をさらに複雑にし、 CuO_2 面の正孔数というパラメータをよく定義された量でなくしている。

上記の問題について考察してみよう。二次元面の正孔数もしくは価数は定性的には二次元面の Cu-0 σ^* 軌道と一次元鎖部分の Cu-0 σ^* 軌道のエネルギー準位の相対的な位置関係で決まるはずである。したがって母体の定義の問題は次の様に考える事ができる。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ ($y=1$) では一次元鎖部分の酸素がすべて抜けているの

で一次元鎖部分では結合-反結合軌道の分裂は起こらず、一次元鎖部分の Cu 軌道はエネルギー的に二次元面の Cu-O σ^* バンドよりかなり低い位置に存在しているであろう。実際バンド計算[12]の結果では、1次元の Cu に由来するバンドは、二次元面の Cu-O σ^* バンドよりかなり低いエネルギーに位置しており、酸素量が 6 になったために生じた余剰電子 (Cu の平均価数は 1.67 である) をすべて吸い込んだ形になっている。したがって $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ の価数状態は $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{O}_6^{2+}\text{Cu}_1\text{O}_6^{1+}$ と表現する事ができるので、 CuO_2 平面の正孔数が 0 になる母体は $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ ではなくて $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ であると考えられる。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ において一次元鎖部分の Cu が実際に 1 価で存在している事は、X線吸収[13], Cu NQR[14]等の実験結果によって示唆されている。さらに $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ において二次元平面の Cu の反強磁性秩序が確認された[10]事は、上の描像と符合する。

次に問題となるのは、酸素ドーピングによって供給された正孔が二次元面と一次元鎖にどの様に配分されるかである。これは、上記の議論の延長線上で次の様に考える事ができる。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ に酸素をドーピングしていくと、ドーピングされた酸素は一次元鎖部分に入るので、結合-反結合軌道の分裂が生じて、一次元鎖部分のエネルギー準位は高くなるはずである。したがって一次元鎖部分は積極的に正孔を捕捉しようとするので、二次元部分に入る正孔は等配分するより実際にはかなり少なくなると考えられる。すなわち一次元鎖は積極的に正孔を捕捉して、二次元面の正孔数を余り変化させない様に働く。言わば正孔数のバッファーと考える事ができる。

十倉らは[15]、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系において、A サイトの Ba 及び Y を他価元素で置き換えさらに酸素量を変化させた試料を多種類作製し、これらの試料の超伝導性を図4-10に示す様に、酸素量 $7-y$ 、平均の正孔数 p 平面上で整理した。彼らは $7-y$ - p 平面上で超伝導を示す試料と半導体である試料の間に明確な境界を見出し、これをもとに以下の様に結論した。ドーピングした正孔はある境界値 p_c まではすべて一次元鎖部分に捕捉される。境界値 p_c は酸素量 $7-y$ によって一義的に決まる。彼らの描像は、一次元鎖が正孔を捕捉する役割を果たすのは低酸素濃度領域だけであると考えている点でこれまで述べてきた描像と異なっているが、基本的には同じ描像である。彼らの相図においては酸素量が大きい程、超伝導-半導体の境界が高正孔濃度側に移動し、一次元鎖に捕捉される正孔量が大きくなる事を示している。一次元鎖部分の Cu-O σ^* 軌道と二次元面内の Cu-O σ^* 軌道のエネルギー差にもとづくこれまでの議論では、酸素量が大きい程一次元鎖部分がエネルギー的に高くなるので、捕捉される正孔量が多くなる事になるが、十倉らの実験結果はこれと符合する。

これまで述べてきた考えにもとづいて実験結果を見直してみよう。図4-7には、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ に対して酸素をドーピングしていくと酸素当たり 2 個の正孔が供給されそのう

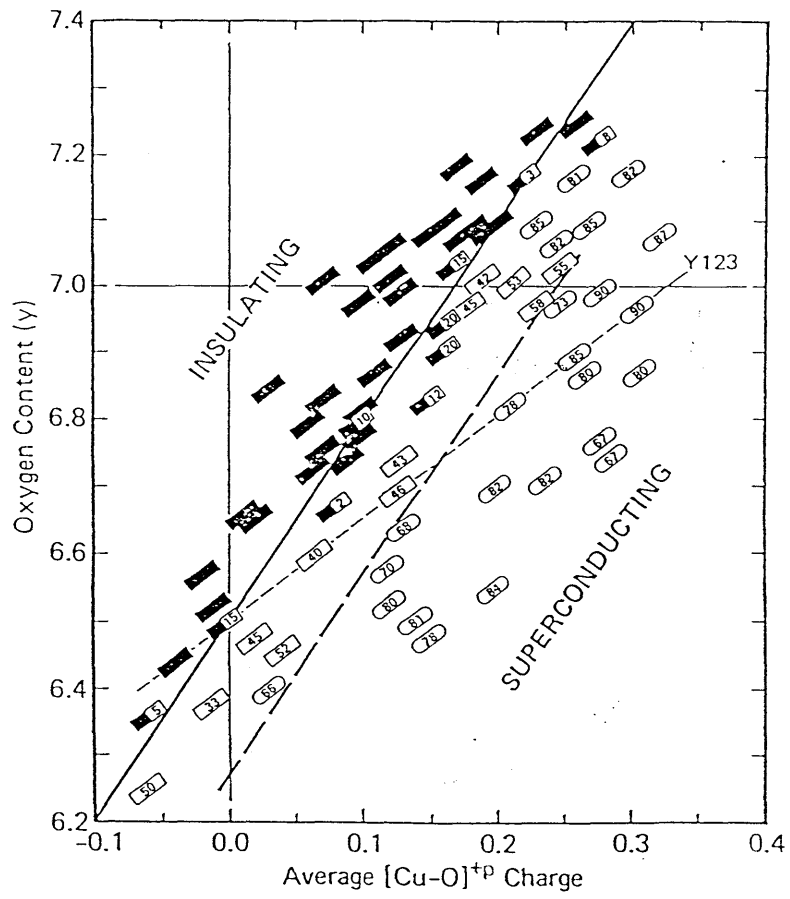


図4-10 1-2-3型化合物における T_c 酸素量及び Cu の平均価数への依存性。(文献[15])

ちの号が電荷担体としての正孔として2次元面の伝導に寄与すると考えた時のホール係数の計算値を点線でプロットしてある。これまで述べてきた描像では正孔が一次元部分により多く捕捉されるため、二次元面内の化学的な意味での正孔数がそのまま電荷担体数として反映されていれば、ホール係数の値は点線より大きくなるはずである。この様に考えるとホール係数の実験結果は酸素によって二次元面にドーピングされた正孔数がそのまま電荷担体数として反映されているとして定性的に理解できる。すなわち $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系で得た描像 –モットハバード描像– はそのまま $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系に適用できる。

上述の電子状態の一致は比較的正孔濃度の小さい領域におけるものである。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系ではたとえ高压酸素下でアニールしても酸素量は7を越えず、試料が分解してしまう事が知られている。このため、二次元面内の正孔濃度が高い領域について、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同じ様な電子状態の描像がえられるのかどうかについては検討できなかった。しかしながら、低濃度領域での物性パラメータの振舞いそしてそれから予想される電子状態の一致は、第I章で述べた電子相図の一致からも示唆される様に、 CuO_2 面の電子状態が面内の正孔数によって決まる量であって物質によらないことを強く示唆する。もちろん $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系では何故 T_c が2倍も違うのかという問いに答えなければならない。この問題は将来電子状態の理解が現在の定性的理解から定量的理解にまで進んだ時まで残しておく事にして、本研究では $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系で得た描像は正孔をドーピングした銅酸化物超伝導体に共通するものであると考えて議論を進める事にする。

ホール係数の温度依存性について

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系においても、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系においてもホール係数は超伝導相において系が金属であるにもかかわらず大きな温度依存性を示す。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系においては特にそれが顕著である。ここで温度依存性の起源について議論しておく。これまでに知られている金属におけるホール係数の温度依存性の原因として以下の機構が主なものとして挙げられる。

1. 異なった易動度の温度依存性を有する2種類以上のキャリアの存在
(2キャリアモデル)
2. スピン散乱
(Skew 散乱[16])

1の立場では、2種類のキャリアの易動度の温度依存性の違いを通してホール係数

の温度依存性を説明する事になる。2 キャリアが共存する場合のホール係数は、2 種類のキャリアの数 (n_1, n_2) 易動度 (μ_1, μ_2) を用いて以下の様に表現される。

$$R_H = \frac{\pm n_1 \mu_1^2 \pm n_2 \mu_2^2}{(n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2)^2 e} \quad (\text{符号は正孔について正、電子について負とする})$$

この場合数多くのパラメータを含むので、複数の解が存在するという意味で、出発点となる仮定がはっきりしないと、たとえ2 キャリアモデルで実験結果を再現できたとしても意味のないものになってしまう。研究の初期においては $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系で二次元平面のキャリアと一次元鎖のキャリアの二種類を仮定して、ホール係数の温度依存性を説明する試みが数多くなされたが、一次元鎖を含まない $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系や $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_7$ 系でも大きな温度依存性が見られるので、一次元鎖の存在は本質でないと考えてよい。今後、超伝導相におけるフェルミ面の概形等の情報が得られれば、2 キャリアモデルで説明される可能性があるが、現時点では、残念ながら解析は不可能である。

2. は、磁性不純物を含む合金[17] や heavy fermion 系[18] 等において、局在モーメントがキャリアを強く散乱している場合にみられる。銅酸化物系の場合局在した Cu スピンが存在しているが、Skew散乱が支配的な場合に見られるホール係数の大きな磁場依存性、電気抵抗における強い磁気散乱効果が観測されないので2の可能性は否定しても良いであろう。

Skew散乱は否定されたとしても、1 の立場で説明するためにはフェルミ面に関する理解が進む必要がある。また、正孔濃度によって電子状態が変化する事を前章において指摘したが、温度によっても電子状態が変化している可能性がある。電子状態そのものの変化まで考えに入れて検討する必要があるだろう。

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系では、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$ を母体として、酸素をドーピングしていく事により系に化学的な意味での正孔が供給される。この際正孔は CuO_2 二次元面と CuO 一次元鎖の両方に配分されるので、 CuO_2 面の正孔数は酸素量に単純比例しない。これが CuO_2 面の正孔ドーピングに対する応答を詳細に研究する事を困難にしている。しかし、大雑把に見れば、正孔ドーピング量に対する系の物性値の変化（電気抵抗・ホール効果・磁化率）は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の場合と本質的に同じである。したがって $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ 系においても $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と全く同じ電子状態の描像が得られる。この事は第三章で得た描像が CuO_2 平面に普遍的なものである事を強く示唆する。

V-1 序

これまで見出されてきた層状銅酸化物超伝導体の CuO_2 平面の Cu の平均価数は常に +2 より大きい、すなわち化学的な意味での正孔がドーピングされた状態で実現している。このため、正孔をドーピングする事が超伝導発現の必須条件であり、2価と3価の混合原子価状態を安定化する事が新超伝導物質探索の指針とされてきた。ここで当然問題になるのは層状銅酸化物に電子をドーピングし得るのか、或いは電子がドーピングされたとして超伝導は起き得ないのかである。

筆者を含む東大理学部、工学部グループは、1988年4月より青山学院大グループによって発見された T^* 相 Nd-Ce-Sr-Cu-O 系[1] の超伝導相同定に取り組んでいた。その一環として Nd-Ce-Sr 擬三元相図の相図的検討を行い、 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ なる Nd_2CuO_4 型 (T' 型) 構造を有する固溶系が存在する事を見出した。[2] $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 系では、反強磁性絶縁体 Nd_2CuO_4 [3] を母体として、4価の Ce によって電子がドーピングされており、層状銅酸化物系ではじめて電子ドーピング状態の存在が確認された。 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ は $x=0.15$ 付近で、 $T_c=24K$ の超伝導を示す。すなわち電子ドーピングによっても超伝導は生じるのである。その後 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 系ばかりでなく、 $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 、 $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ においても超伝導が見い出されている。

本章では、 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 系について電子ドーピングによって超伝導が実現している事を示し、さらに正孔系と同様、電子数の関数として CuO_2 面の物性がどの様に変わっていくのかを明らかにする。

焼結体試料

通常の固相反応法を用いて作製した。Nd₂O₃(4N)、CeO₂(4)、CuO(4N)を出発原料として、これを定量比に混合後、950℃ 空气中で10時間焼成する。さらに粉砕混合した後、ペレットに成型し、1100℃空气中で15時間本焼成を行なった。これを炉冷して得られた試料を本論文では”炉冷試料”と呼ぶ。炉冷試料では超伝導は観測されなかった。後で示すように母体のNd₂CuO₄では急冷により酸素の酸素量を減らすと、電気抵抗が減少する。これを参考にして還元雰囲気中で試料の熱処理を試みたところ、還元によって特定のCe濃度 ($x \sim 0.15$) に対して超伝導が出現することが判明した。そこで熱処理温度・酸素分圧を変化させて超伝導特性の目安となるマイスナー効果の大きさを測定し、還元条件の最適化を行った。図5-1に示す様に1050° C $P_{O_2} = 10^{-3} \sim 10^{-4}$ atm程度の還元条件のもとで、最も良い超伝導特性が得られる。本研究では、すべての試料について1050°C、Ar/O₂ 混合ガス中(酸素分圧 $P_{O_2} \sim 10^{-4}$ atm)で10時間還元処理を行い、さらに試料を同じ雰囲気下で室温まで急冷した。最後に、同一雰囲気中550°Cで10時間の熱処理を行なう。この低温での熱処理によって超伝導特性を損なう事なく、常伝導状態の電気抵抗率を1桁近く下げることが出来る。熱処理が粒界構造を改善しているのであろう。この様にして得られた試料を以下では”還元試料”と呼ぶことにする。

粉末X線回折の結果は、得られた試料のうち $x \leq 0.2$ では、Nd₂CuO₄型(T'型)単相である事を示した。還元試料においてのみいくつかの試料に少量 (<1%) の Nd₂Ce₂O₇、Cu₂O の存在を示す不純物ピークが見られた。図5-2に典型的なX線粉末回折パターンをT型、T*型と比較して示す。C軸の長さがT'、T*、Tの順で長くなる事を反映して $2\theta = 30^\circ$ 付近の(110)、(103)ピークの分裂が系統的に大きくなっている事がわかる。粉末X線回折から求めた格子定数のCe濃度依存性を図5-3に示す。正方晶のa軸はほとんど濃度依存性を示さないがc軸はCe濃度とともに単調に減少しており、Ceが確かに固溶している事を示す。格子定数に関する限り、炉冷試料と還元試料の間に有為の差は認められない。 $x > 0.2$ の試料についてはX線回折パターン中に明かな第2相の析出が認められた。また、 $x > 0.2$ の領域では格子定数にほとんど変化が見られない。これらの事実は本系では $x = 0.2$ 付近に固溶限界が存在する事を示す。したがって本研究では、 $x \leq 0.2$ の試料について物性測定を行なった。

単結晶

Nd_2CuO_4 は分解溶融型の化合物である事が知られているので、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同様、融液からの直接成長は不可能である。そこで、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様に過剰CuOをフラックスとするフラックス法で単結晶の合成を試みたところ、以下の条件で結晶が得られた。(Nd+Ce): Cu = 1:4 になる様秤量した Nd_2O_3 , CeO_2 , CuOを白金るつぼ中 1300°C 、空気中において溶解し、これを 10°C/hr 程度で徐冷した。これにより最大で $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度の板状の単結晶が得られる。組成は焼結体で得られたc軸の長さ とCe濃度の関係をもとに、X線回折により求めたc軸の長さから推定した。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様、この手法ではCe濃度がきちんと制御できないため望みの組成の結晶が得られないというのが難点である。

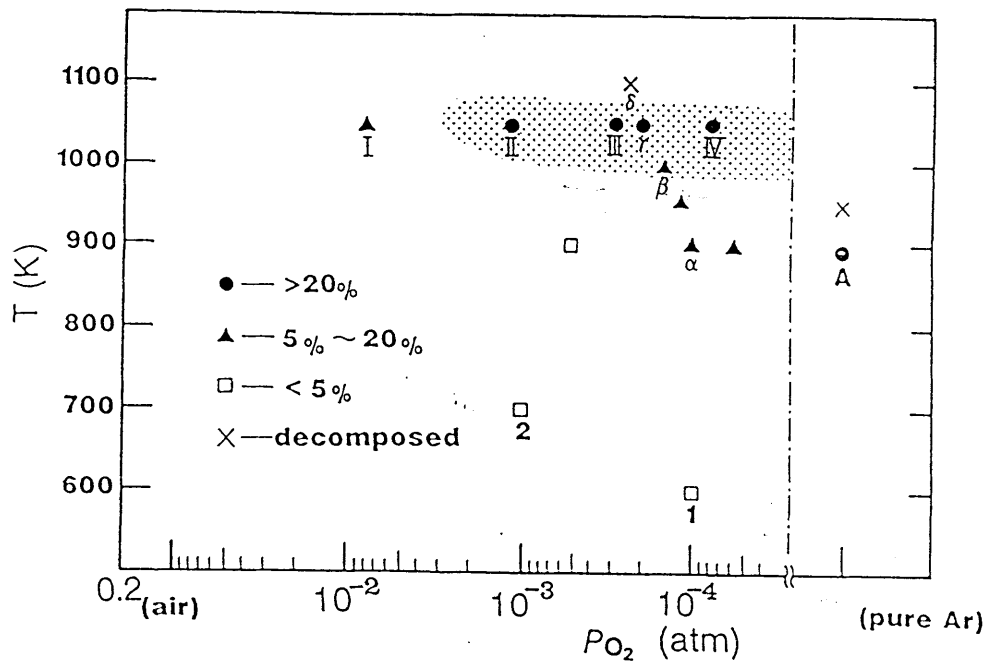


図5-1 Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} における熱処理温度、酸素分圧、
マイスナー信号の関係。

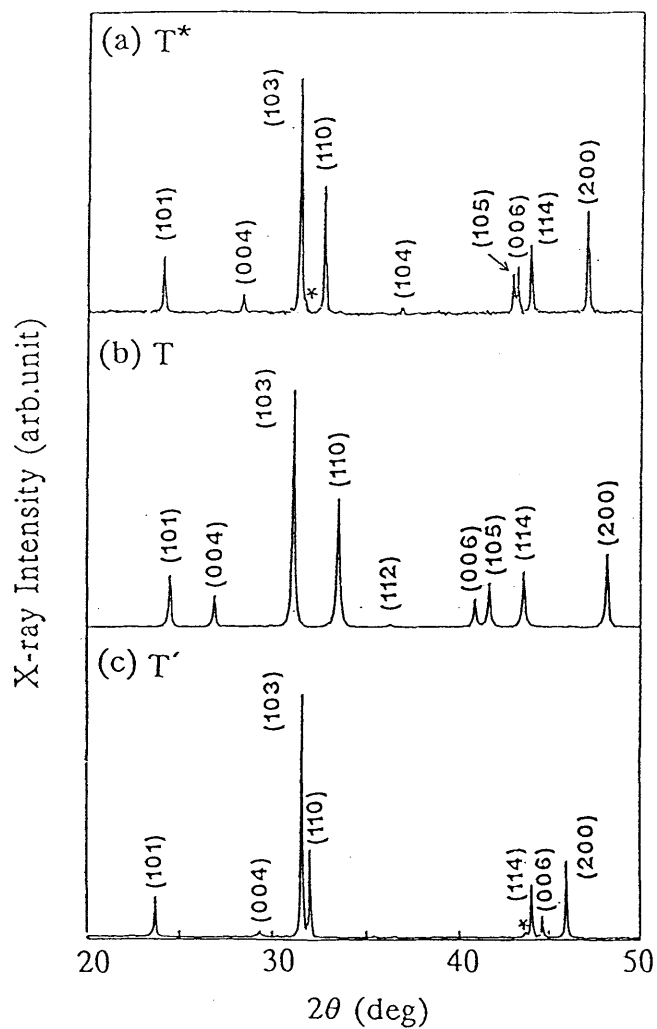


図5-2 Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} (T'), (La, Sr)₂CuO₄ (T) 及び
(Nd, Ce, Sr)₂CuO_{4-δ} (T*) の X線粉末回折パターン。

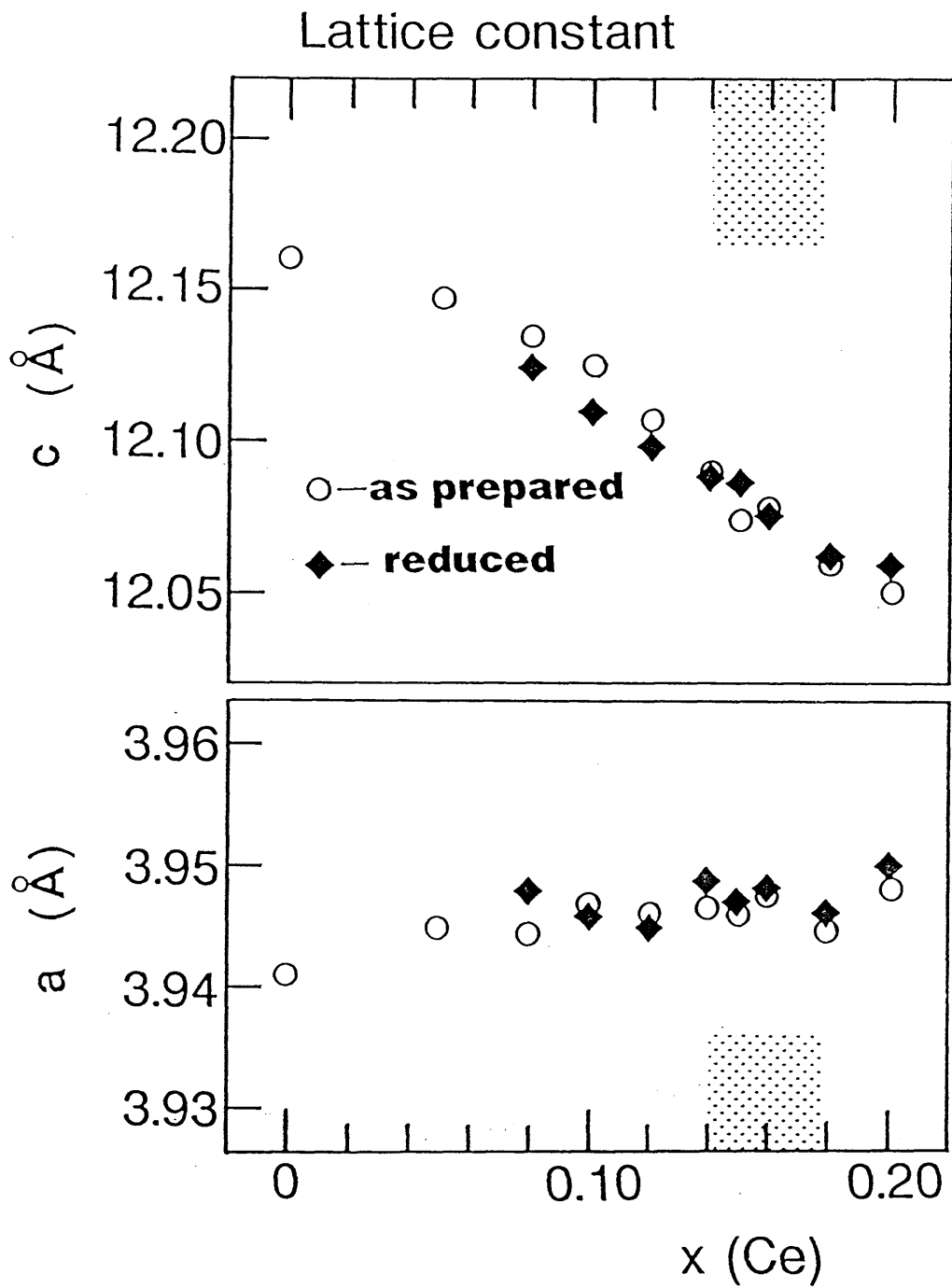


図5-3 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ の格子定数のCe濃度依存性。

V-3 実験結果

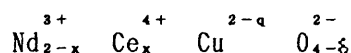
酸素量分析及び Cu の価数

まず、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系の Cu の価数が 2 以下である、すなわち化学的な意味で電子がドーピングされている事を示す。そのためには、試料中の酸素量 $4-\delta$ をおさえる事及び、Ce は 3 価と 4 価の両方の価数を示す事が知られているので、Ce の価数を知る事が必要である。

試料中の酸素量 $4-\delta$ はヨウ素滴定法によって分析した。その際、本系は 2 つの安定な価数をとりうる Ce を含むので注意が必要である。Ce⁴⁺ は過剰 KI を含む溶液中で 3 価に還元される。したがって求まる量は試料中の Ce⁴⁺ と Cu²⁺ (Cu³⁺) の数の和である。これから電気的中性条件によって酸素量を決める事はできるが、Cu の価数は決める事ができない。図 5-4 に炉冷試料及び還元試料についての酸素量 $4-\delta$ の測定結果を示す。データに多少のばらつきはあるものの炉冷試料について $\delta \sim 0.01$ 、還元試料について $\delta \sim 0.04$ 程度の酸素欠損が存在する。これらの結果は泉ら[4] によって行われた中性子粉末回折の結果ともほぼ一致している。

一方、Ce の価数は、XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) を用いて藤森ら[5] によって調べられた。図 5-5 に Ce の内殻電子の光電子スペクトルを示す。試料中の Ce のスペクトルは明かに Ce 4 価の標準物質 CeO₂ と同じ形をしており、Ce 3 価の標準物質 Ce₂O₃ とは異なっている。すなわち試料中の Ce は 4 価として存在している。Ce が 4 価で存在している事は X線吸収[6]等の実験によっても確認されている。

Ce が 4 価である事が示されたので、本系の価数状態は次の様に表現される。



電気的中性条件から $q=x+2\delta$ である。今、 $x>0$ 、 $2\delta>0$ であるから $q>0$ であり、Cu の価数は 2 以下である。すなわち、本系では、化学的には Cu 当り $q=x+2\delta$ 個の電子がドーピングされている。以上から、本系が電子ドーピングの系である事が示された。

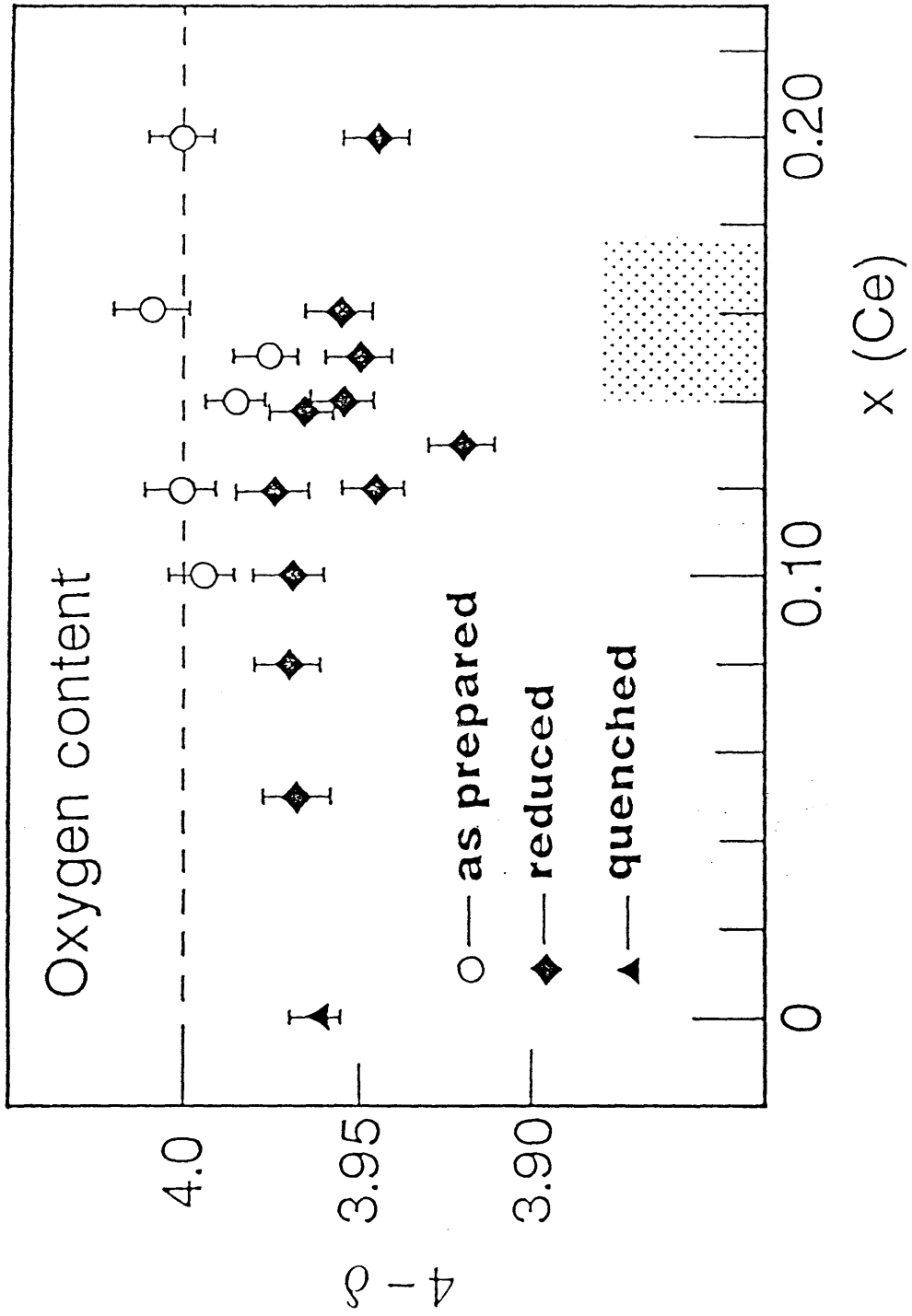


図5-4 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_{0.4-s}$ 焼結体試料の酸素量4- δ 。

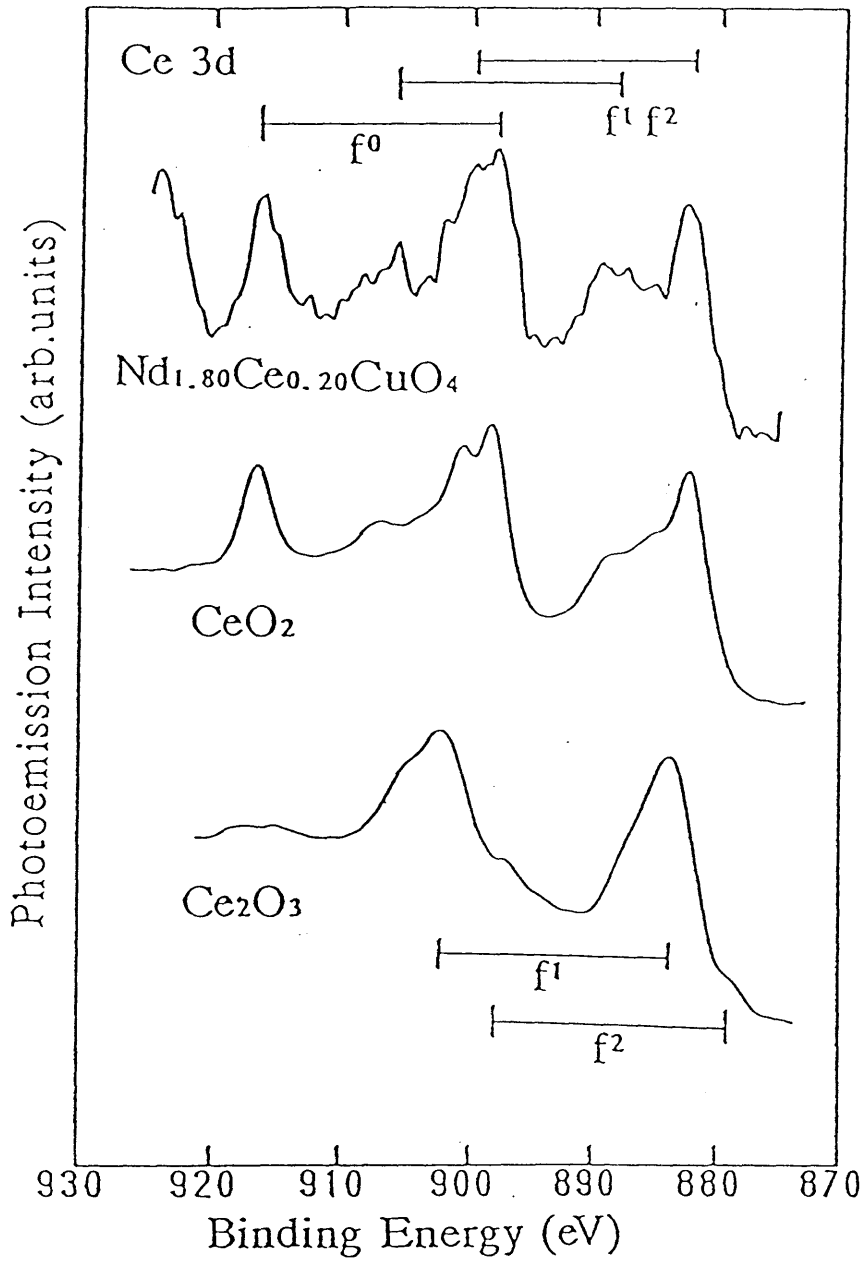


図5-5 Ce 内殻電子の XPS スペクトル。(文献[5])

電気抵抗

図5-6に母体である Nd_2CuO_4 の電気抵抗率の温度依存性をしめす。 La_2CuO_4 と同様 Nd_2CuO_4 は半導体であり、電気抵抗は低温に向けて発散的に増大していく。 La_2CuO_4 との大きな違いは電気抵抗の熱処理に対する依存性である。 Nd_2CuO_4 を 1000°C から急冷すると、 $\delta \sim 0.05$ 程度の酸素欠損が生じる。これに伴って電気抵抗は1桁から2桁程度減少する。これに対して La_2CuO_4 では酸素欠損の導入によって抵抗は数桁上昇する。

Ce^{4+} で Nd^{3+} を置換して電子をドーピングしていくと酸素欠損を導入した場合と同様、電気抵抗は急激に減少していく。図5-7に Ce 置換を行いさらに還元処理を加えた焼結体試料（還元試料、 $\delta \sim 0.04$ ）についての電気抵抗の温度依存性を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における Sr 置換と同様、Ce濃度とともに電気抵抗率はほぼ単調に減少していく、すなわち電子ドーピングも系をより金属的にする。しかしながら、 $x < 0.15$ の低濃度領域では電気抵抗は温度低下とともに単調に発散的に増大していく。（低温での若干の抵抗の減少はマイスナー効果の測定結果によればごく微小（1%以下）の超伝導部分によるもので組成の不均一によるものと考えられる） $x=0.14$ を境として突然 $T_c \sim 24\text{K}$ の超伝導が出現し半導体-金属転移が起きる。さらに Ce濃度を増やして行くと、後にマイスナー効果の所で詳しく述べる様に、 T_c は減少していく。 $x > 0.18$ では、電気抵抗は金属的な振舞いをするものの超伝導は示さない。（低温での若干の抵抗の減少は、低濃度領域と同様、組成の不均一による微小の超伝導部分によるものである。）電子ドーピングの場合にも正孔ドーピング同様に高濃度領域で非超伝導金属状態が実現する。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と比較すると、超伝導試料での電気抵抗の温度依存性が、ほとんど温度に依存しないかむしろ半導体的である点が異なっている様に見える。これは以下に示す様に、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系では電気抵抗に対する粒界の影響が大きいためである。これまで見いだされた多くの銅酸化物超伝導体とは異なり、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系では還元条件下で試料が合成されている事が粒界構造を大きく変えているものと考えられる。実際、Cavaらによって最近見出された $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超伝導体は還元雰囲気下でのみ合成されるが、焼結体の電気抵抗の振舞いは、やはり半導体的である[7]。図5-8に CuO フラックスから育成された単結晶の電気抵抗の温度依存性を示す。単結晶では組成の制御及び還元処理が困難なため組成依存性の詳細を追う事は現状では不可能であるが、各組成領域での電気抵抗の真の振舞いを大雑把に知る事ができる。まず、超伝導を示す試料の電気抵抗は金属的な振舞いを示す。これは焼結体に見られた半導体的な温度依存性が、粒界に起因するものである

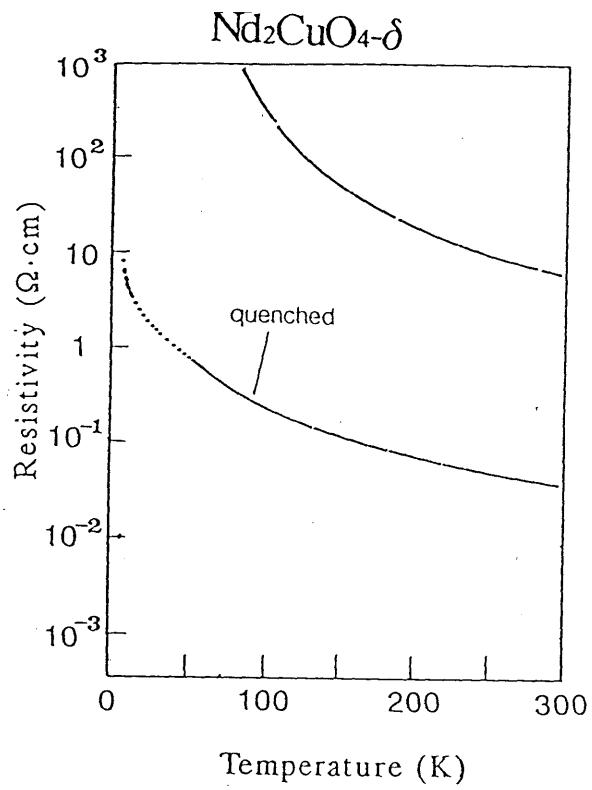


図5-6 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ の電気抵抗の温度依存性。

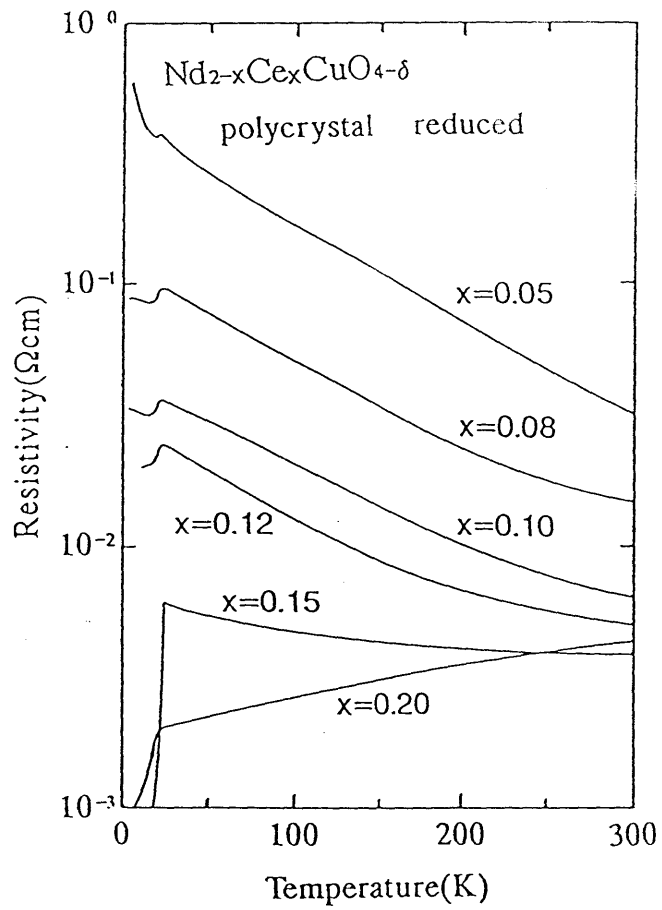


図5-7 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 還元試料の電気抵抗率の温度依存性。

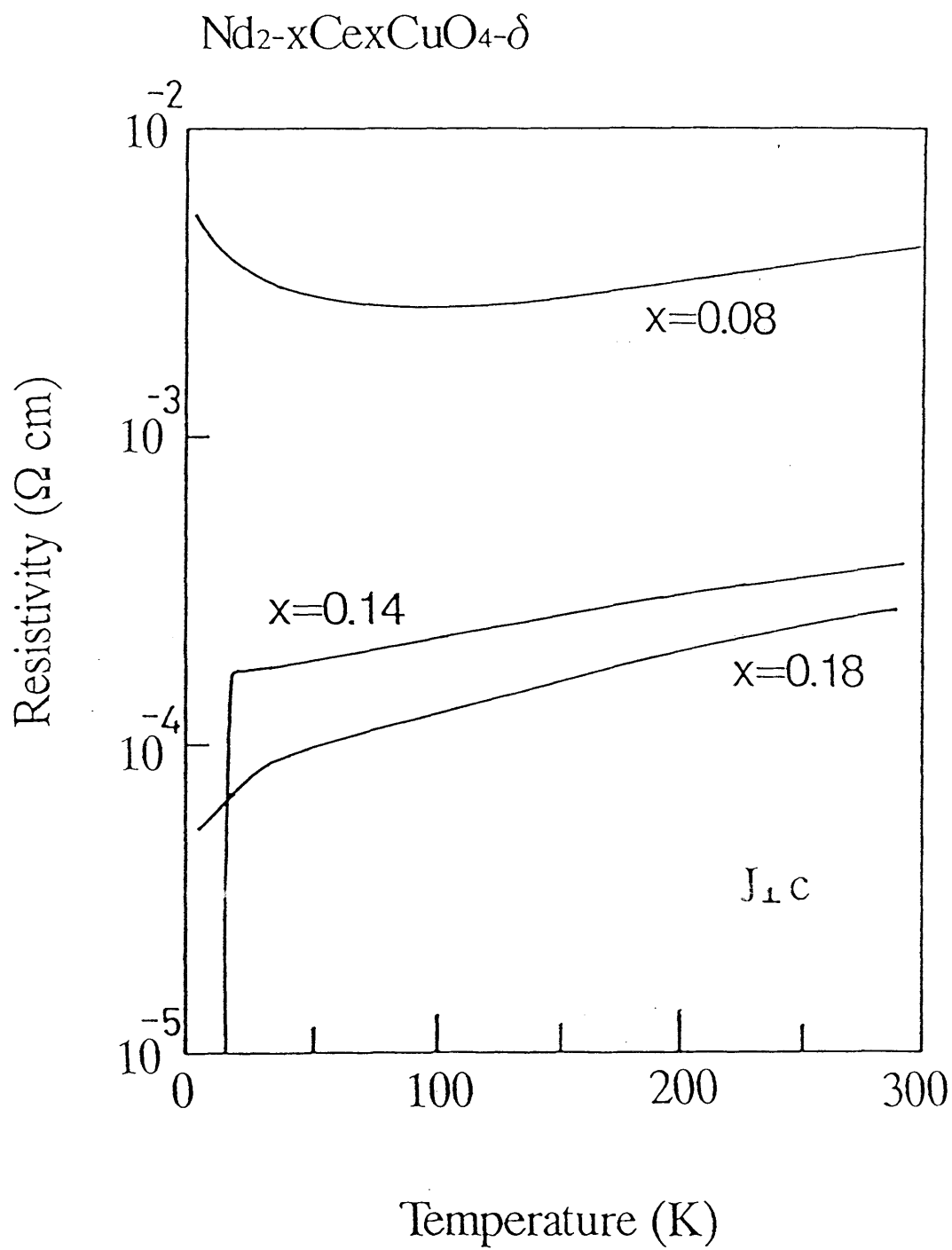


図5-8 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 単結晶の面内電気抵抗率の温度依存性。

事を示す。また低濃度領域の超伝導を示さない試料でも $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の低濃度領域と同様、室温付近で金属的振舞いを示し、低温では温度低下とともに variable range hopping タイプの発散的増大を示す。

マイスナー効果 - T_c vs x

図 5-9 に $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系還元試料のマイスナー磁化の温度依存性を示す。電気抵抗の所で述べた様に、超伝導は $x=0.14$ から 0.18 の狭い組成領域においてのみ観測された。この領域ではマイスナー信号は完全反磁性の 20% 以上に達し、ほぼ試料全体が超伝導になっている事を示す。これ以外の組成領域ではマイスナー信号は 5% 以下であり、組成の不均一による微量の超伝導組成の存在によるものと判断した。低温での飽和磁化の 10% の磁化を示す温度を T_c とした場合の転移温度 T_c の Ce 濃度 x 依存性を図 5-10 に示す。図 5-9 から明らかな様に、 $x=0.14$ 付近で突然 $T_c=24\text{K}$ の超伝導が現れ、Ce 濃度の増加とともに T_c は減少していく。 $x>0.18$ ではバルクの超伝導は観測されなかった。

図 5-11 に示す様に超伝導は、Nd を Pr または Sm で置き換えた $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系、 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系においても見出された。図 5-10 には $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系の T_c のデータも同時に示してある。 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系もほぼ同じ T_c の Ce 濃度依存性を示す。この事実は、図 5-8 に見られる振舞いが、 Nd_2CuO_4 構造を有する電子ドーピング超伝導体に共通のものである事を示す。

以上から、電子ドーピングによって、 CuO_2 面にバルクの超伝導が生じ得る事が示された。

電子相図

植村らは筆者らの $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系試料を用いて μSR (Muon Spin Relaxation) の測定を行い、母体の Nd_2CuO_4 がネール温度 $T_N \sim 240\text{K}$ の反強磁性体である事、さらに超伝導が出現する直前の組成 $x=0.13$ まで低温で反強磁性秩序が存在する事を示した。[8, 9] 植村らの結果を 5-11 図に書き加えたのが図 5-12 である。大雑把に見ると系は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様、ドーピングに伴って、反強磁性絶縁体-超伝導体-非超伝導金属と変化していく。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と比較すると、反強磁性秩序が非常に高いドーピング濃度まで広がっている事が本系の特徴であり、比較的高濃度まで広がった反強磁性相が本来あるべき超伝導発現を妨げている様に見える。以下、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系にならって $0 \leq x$

< 0.14 を半導体相、 $0.14 \leq X \leq 0.18$ を超伝導相、 $0.18 < X \leq 0.20$ を非超伝導金属相と呼ぶ事にする。

ホール効果

主として還元試料について、ホール係数の測定を行なった。図 5-13 に還元試料の 80K 及び 300K におけるホール係数の Ce 濃度依存性を示す。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同様、焼結体のデータは、単結晶における面内のホール係数のデータ ($H//c$, $J//a$) と良く一致しており、面内の情報を反映しているとして良い。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系とは対照的に半導体相から超伝導体相にかけてホール係数の符号は「負」である。しかしながらその絶対値の Ce 濃度依存性は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における Sr 濃度依存性と良く似ており、正孔ドーブと電子ドーブの間に“対称性”が存在する事を相図と同様示唆している。

(i) 半導体相

図5-13中の点線は Ce 1 個当り、1 個の電子を供給するとした場合のホール係数の計算値(電子数 $N_e=X$, $R_H \propto 1/X$)を示す。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系の場合、還元処理によって酸素欠損が存在しているので、酸素欠損によって系に遍歴電子が供給されれば厳密には $N_e=X+2\delta$ であるが、ここでは系の大雑把な振る舞いを知る事が目的なので無視した。実験データと点線との一致は Ce^{4+} 置換によって系に導入された化学的な意味での電子が電荷担体として実際の伝導に反映されている事を示唆する。

(ii) 超伝導相

ホール係数は $1/X$ 依存性から大きくずれ急激に減少していく。またこの領域で系は金属であるにもかかわらずホール係数は大きな温度依存性を示す。(図5-14)

(iii) 非超伝導金属相

ホール係数は負から正へと符号を変える。符号こそ異なっているものの、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系においても非超伝導金属相で同様の符号反転が起きている事をここでもう一度強調しておく。

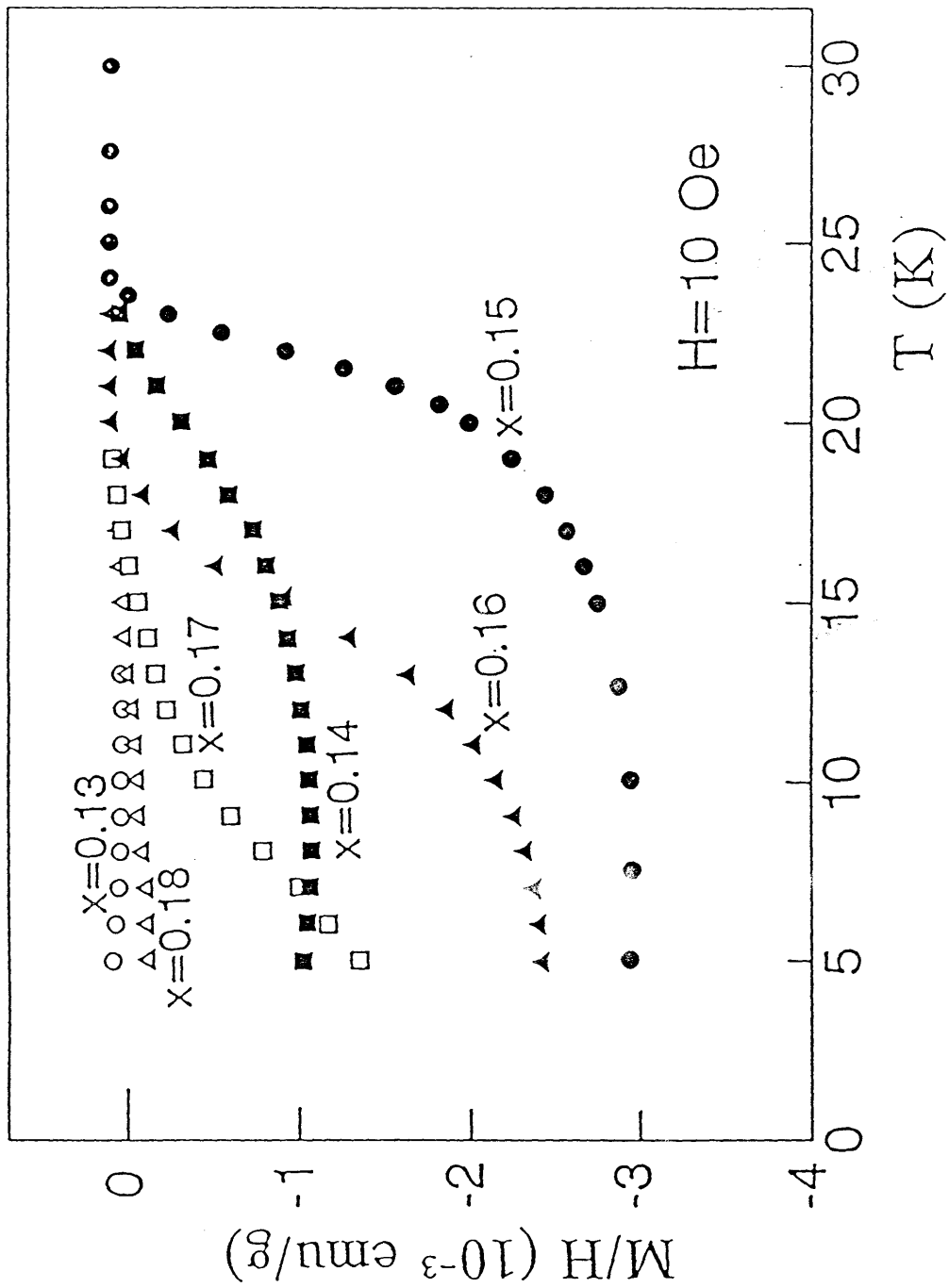


図5-9 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ 還元試料におけるマイナス磁化の温度依存性。

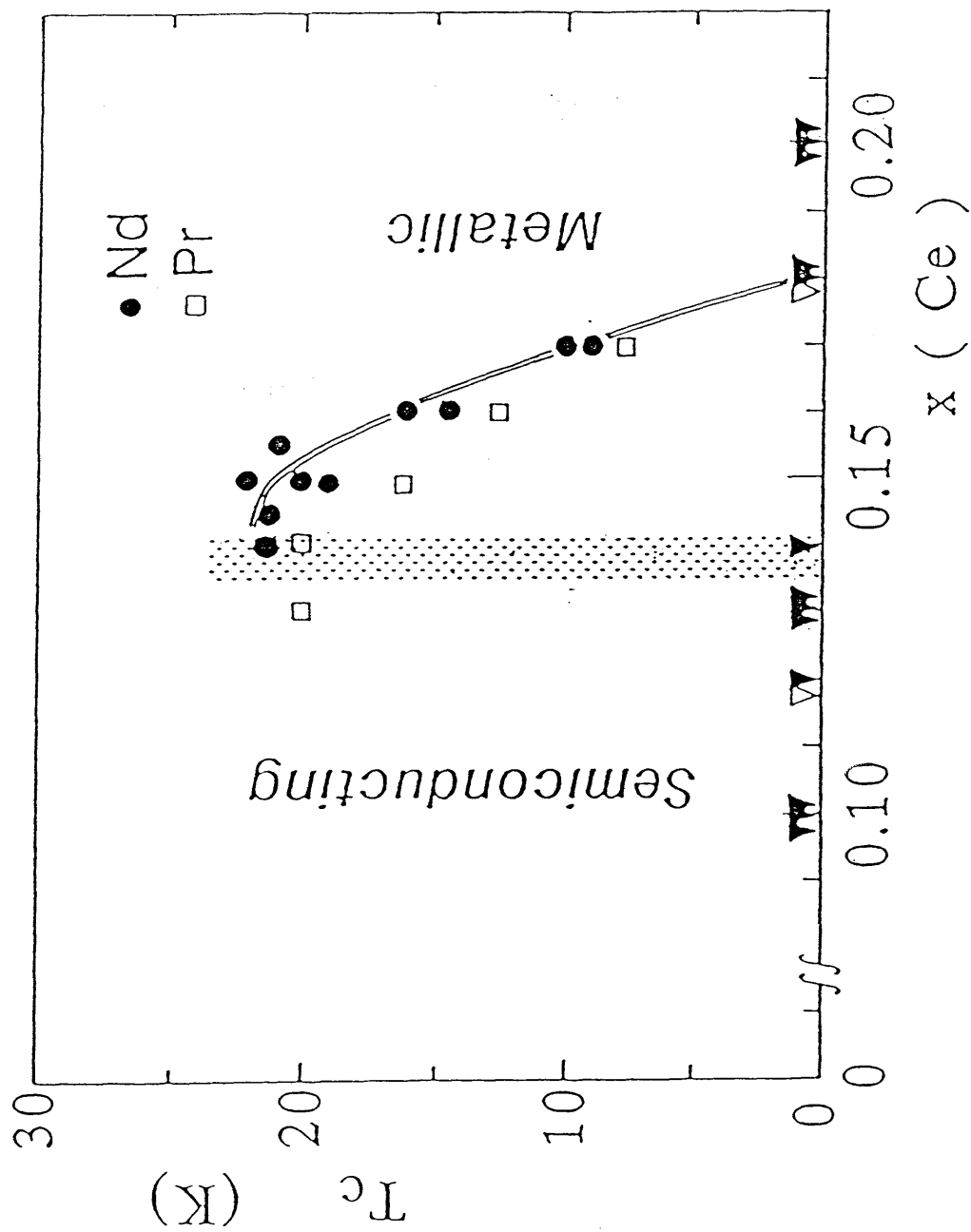


図5-10 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ (○) 及び $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ (□) における超伝導転移温度との T_c 濃度 x 依存性。

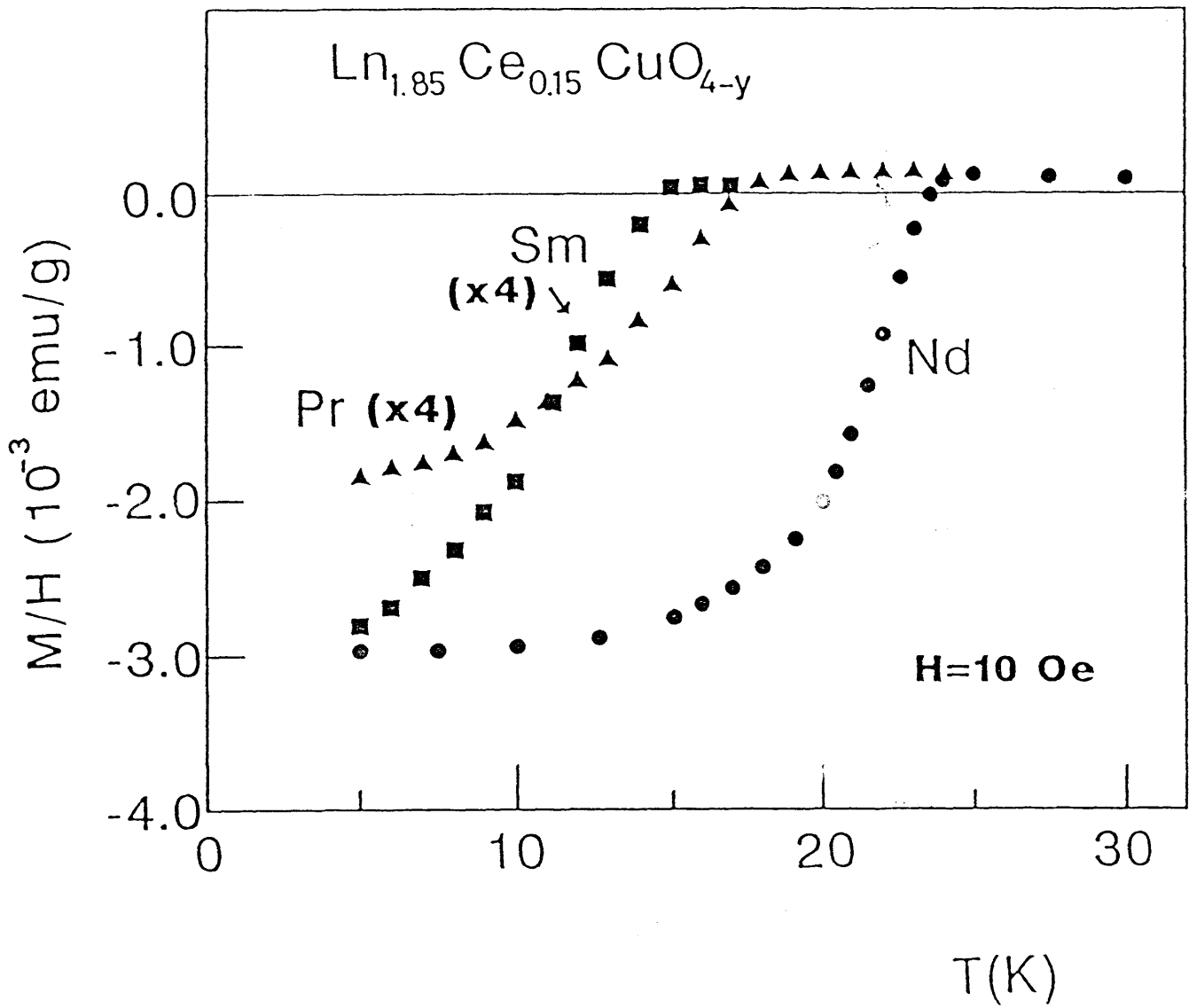


図5-11 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x=0.15$) のマイスマグネ化の温度依存性。

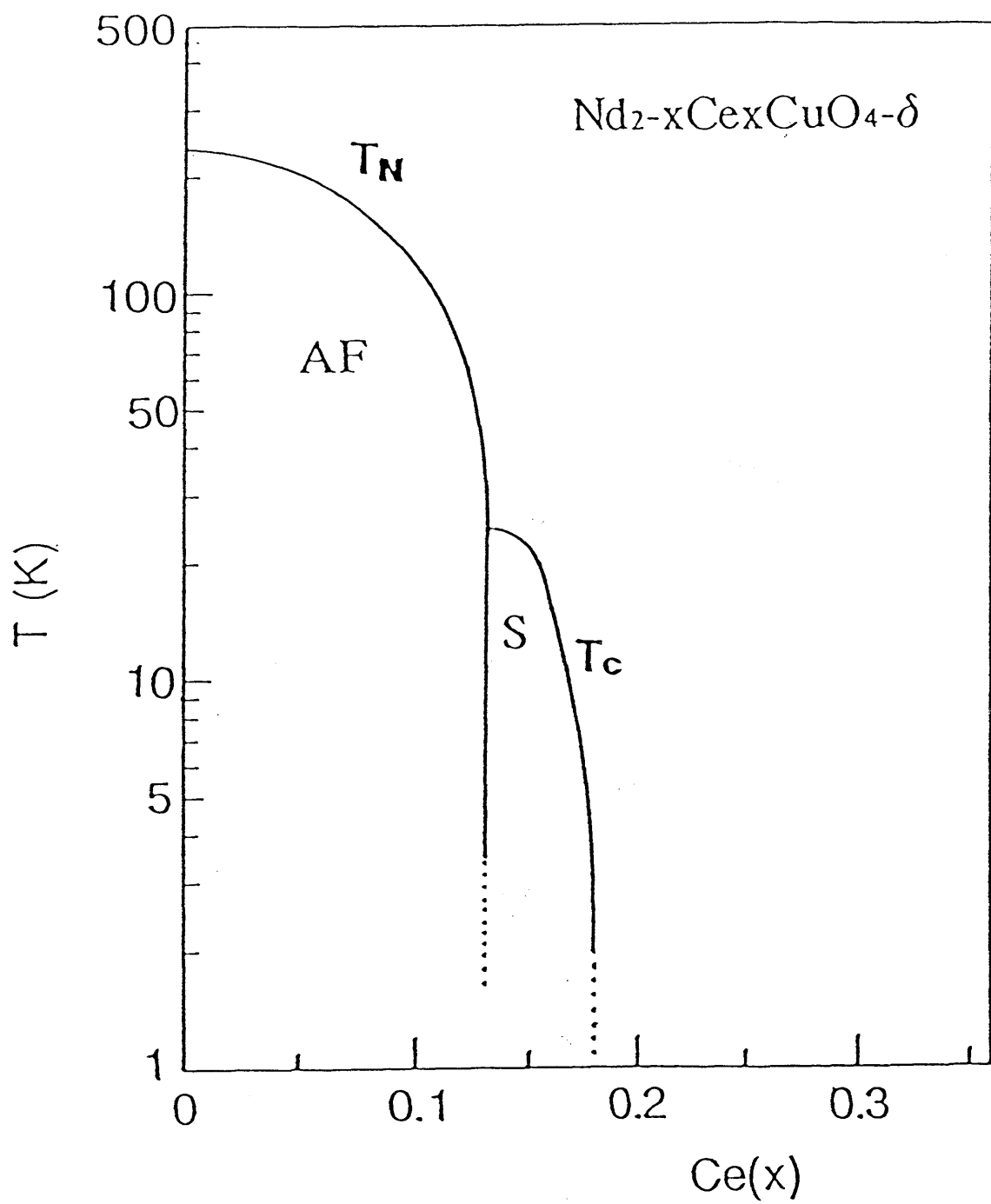


図5-12 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の電子相図。

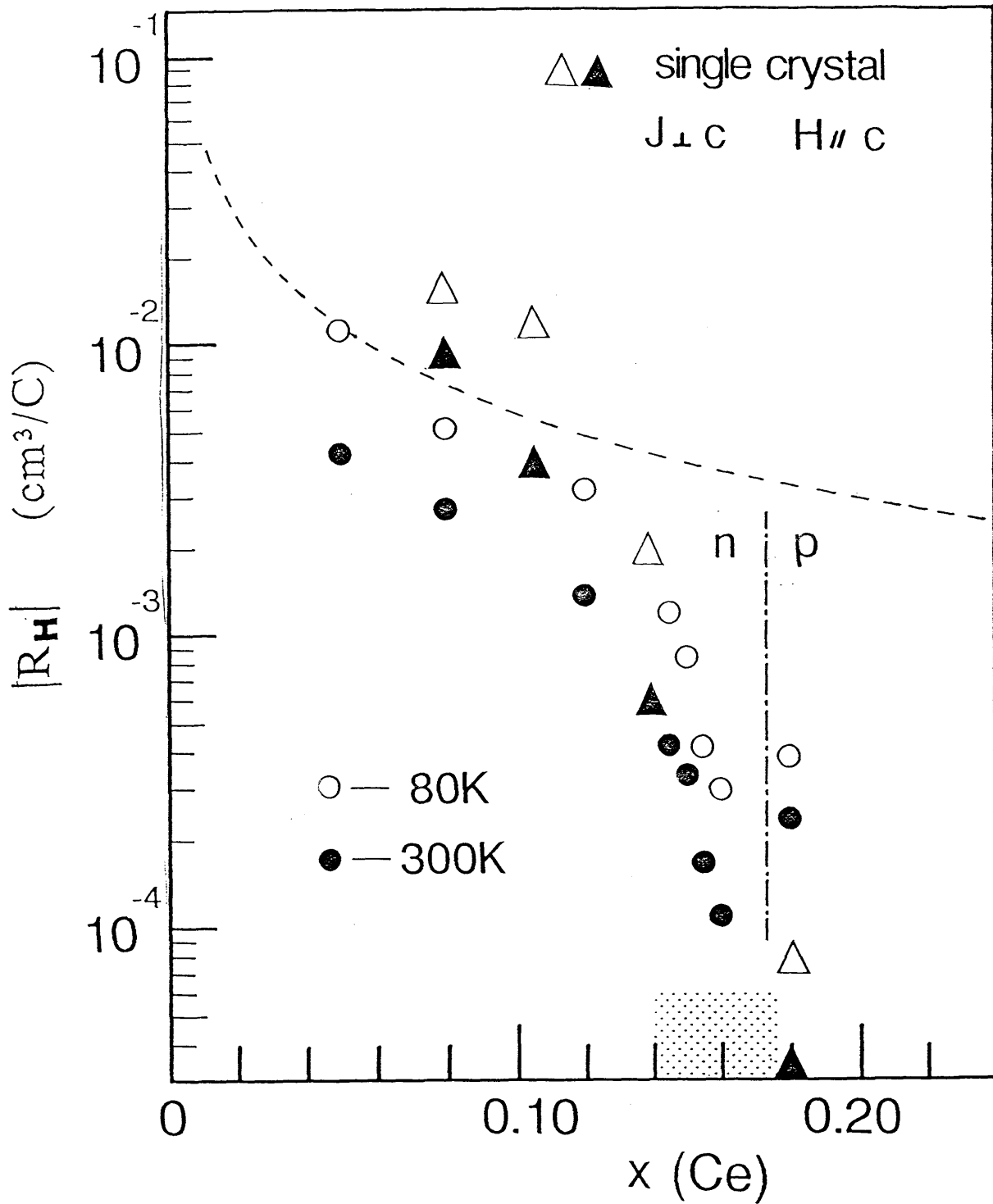


図5-13 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 還元試料のホール係数の Ce 濃度 x 依存性。

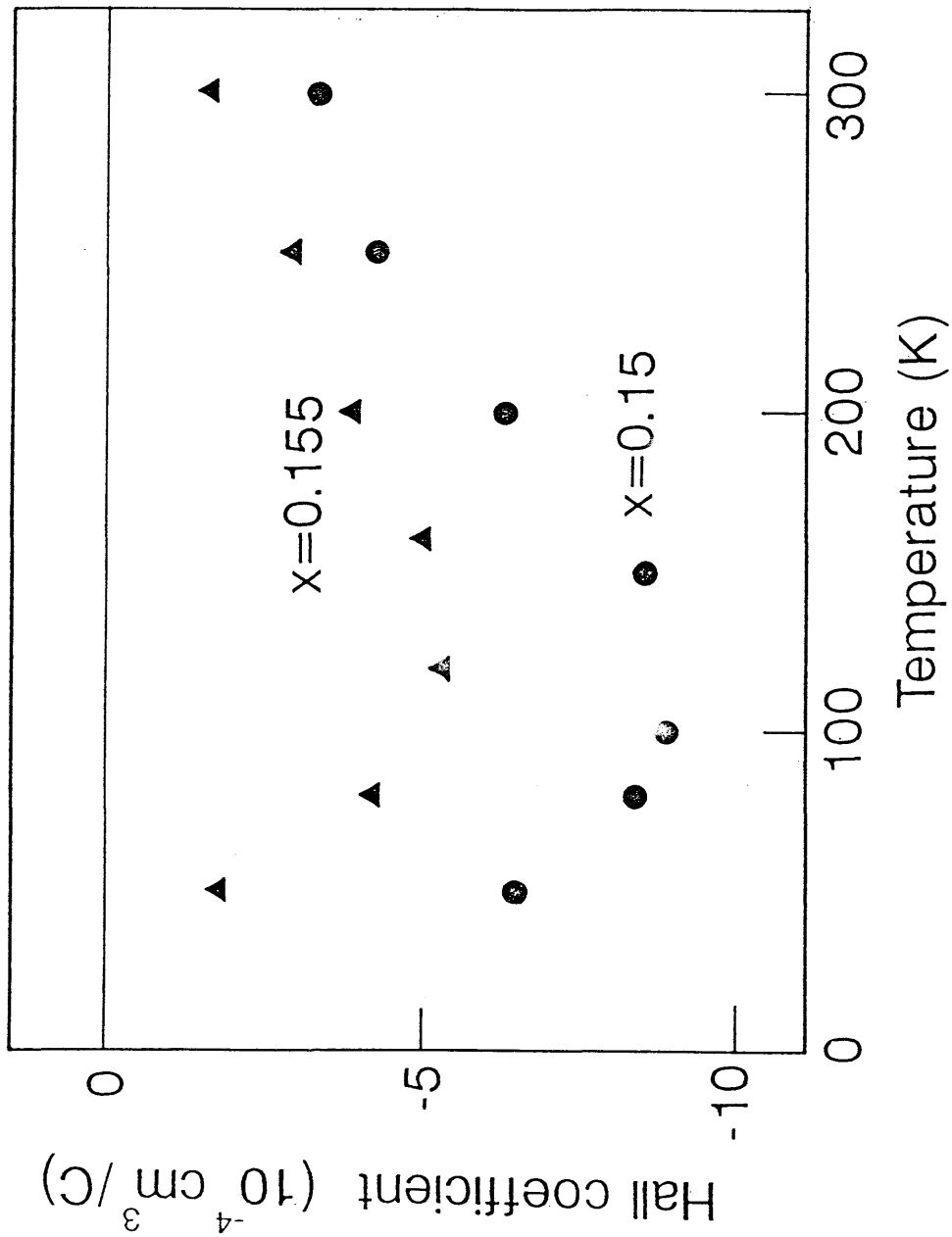


図5-14 Nd_{2-x}Ce_xCu_{0.4-s} 還元試料のホール係数の温度依存性。

高温超伝導体としての特異性－電子ドーピング型

これまで高温超伝導は反強磁性体のCuO₂面から電子を取り去る、すなわち、化学的な意味で正孔をドーピングする事により実現すると考えられてきた。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}系の超伝導は化学的な意味での電子をドーピングした事により実現しているという点で、これまで見出されてきた高温超伝導銅酸化物とは対照的である。ここではまず改めてV-3で述べた実験結果の中で本系が電子ドーピング系であるとする根拠となる結果を整理し、明確にしておこう。

- ① 化学分析の結果から計算したCuの平均価数はCe⁴⁺置換とともにNd₂CuO₄における+2から小さくなっていく。すなわち化学的な意味で系に電子がドーピングされている。
- ② NdをPrまたはSmと置き換えても超伝導は出現する。また最近になって、Nd-O面のO²⁻をF⁻で置換したNd₂CuO_{4-x}F_x [10]及びCe⁴⁺のかわりにTh⁴⁺でNdを置換したNd_{2-x}Th_xCuO_{4-δ} [11]において、同じ様に超伝導が見出されている。これらの事実はNdO面が伝導とは無関係であり、単にCuO面の電子数を変化させているだけである事を示す。すなわち、化学的な意味でドーピングされた電子は確かにCuO₂面にドーピングされているのである。

CuO₂平面に電子を付け加えたという定義からすれば上記の事実だけで電子ドーピングは充分証明された事になるが、その他の状況証拠を挙げてみよう。

- ③ 低濃度領域におけるCe⁴⁺ドーピングに伴う電気抵抗率の減少、負のホール係数の1/X依存性は、正孔系と同様モット絶縁体の空のUpper HubbardバンドにCe⁴⁺ 1個当たり1個の電子が供給されるとして理解される。
- ④ Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}系はCu 1価が安定化される還元雰囲気下で処理された試料だけが金属となり超伝導を示す。この点は酸化雰囲気下で処理された試料だけが金属的な挙動を示すほとんどの銅酸化物超伝導体とは対照的である。
- ⑤ 主構成元素としてPrを含む銅酸化物では、正孔をドーピングするとPr³⁺→Pr⁴⁺の価数変化が起こり、正孔がPrに吸収されてしまう。したがってCuO₂面には正孔はドーピングされず、Pr化合物は絶縁体のままで超伝導を示さない。この様な例としてBa₂PrCu₃O₇ [12]、(Pr, Ce, Sr)₂CuO_{4-δ} [13]が挙げられる。ところが、Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}は超伝導を示す。Pr²⁺は安定ではないので電子がドーピングされてもPr³⁺→

Pr^{2+} は起こらないと考えれば $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の超伝導は理解される。

化学分析による直接的な価数分析の結果のみならず、③、④、⑤で挙げた本系のこれまでの銅酸化物超伝導体とくらべて特異的な振る舞いは本系が最初の電子ドーピング系である事を明らかに示している。

何故、電子ドーピング超伝導が Nd_2CuO_4 型構造 (T' 構造) で実現したのであろうか。構造的に見ると正孔ドーピング超伝導が実現している 214 型構造 (T 構造, T^* 構造) とくらべると T' 構造における Cu は 4 配位で Cu 直上の酸素が存在しないのが特徴である。(図5-15) この構造的な特徴は、クーロンポテンシャルだけを考えれば CuO 面内に電子を導入する事を有利にする。最近近藤らは[14]本系をイオン結晶として近似し、マーデリングポテンシャルを計算した。電子を Cu サイトに導入した時のマーデリングポテンシャルは、 La_2CuO_4 に導入した場合と較べると低く、電子ドーピングに有利になっている。 Ln_2CuO_4 ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) 以外にも 4 配位の Cu を有する層状酸化物が既に知られている。単層の物質に限って言えば厳密には 6 配位であるが頂点の酸素を塩素に置き換えた $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [3]、 $\text{Ca}_{0.88}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ [15] 等である。これらはすべて反強磁性絶縁体であり、 Nd_2CuO_4 或いは La_2CuO_4 とよく似た磁気的性質を示す。これまでの所、これらの物質に対する電子ドーピングは成功していないが将来、合成条件の改善により、これらを母体とした電子ドーピング超伝導が実現する可能性がある。

電子ドーピングと正孔ドーピングの対称性

電子ドーピングは正孔ドーピングとは概念的には全く異なった操作である。しかしながら、電子ドーピングによって CuO_2 平面には正孔ドーピングと同様高温超伝導が出現する。超伝導ばかりでなく、ドーピングによって CuO_2 面には反強磁性体から超伝導そして非超伝導金属へと同じ様な状態変化が現われる。図5-16に図5-13のホール効果のデータを $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系のデータと比較して示す。低濃度領域における「負」のホール係数の $1/X$ 依存性はモットハバード絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体の空の upper Hubbard バンドに Ce^{4+} 1 個当り 1 個の電子が供給されるとして、正孔系と全く同じ様に理解される。高濃度領域では $1/X$ 依存性から大きくはずれ、ついには符号が負から正へと反転してしまうという事実は正孔系と同様に、バンド描像への移り変わりを示唆する。輸送係数の温度依存性にも複雑な電子状態に起因すると思われる異常な温度変化が正孔系と同じ様に現われている。この様に

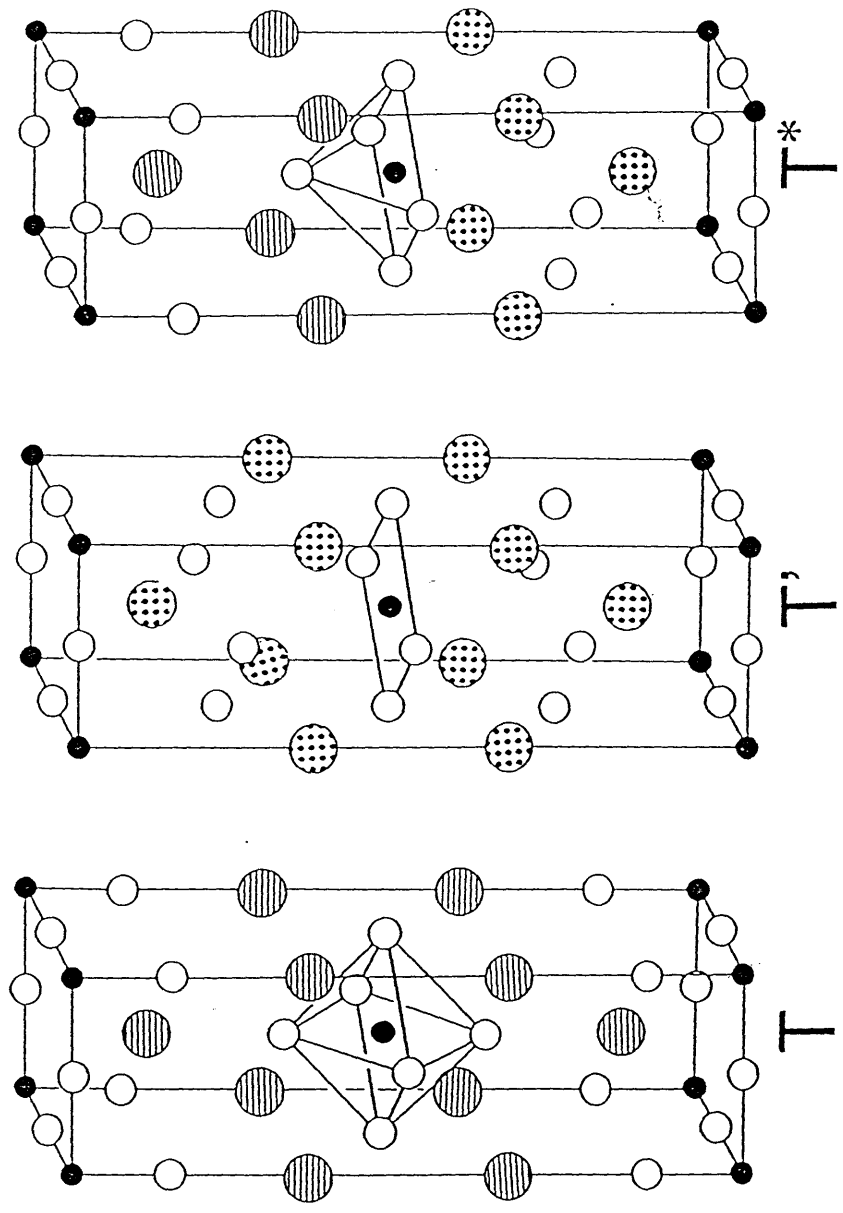


図5-15 214型 T相、T'相、T*相の結晶構造。

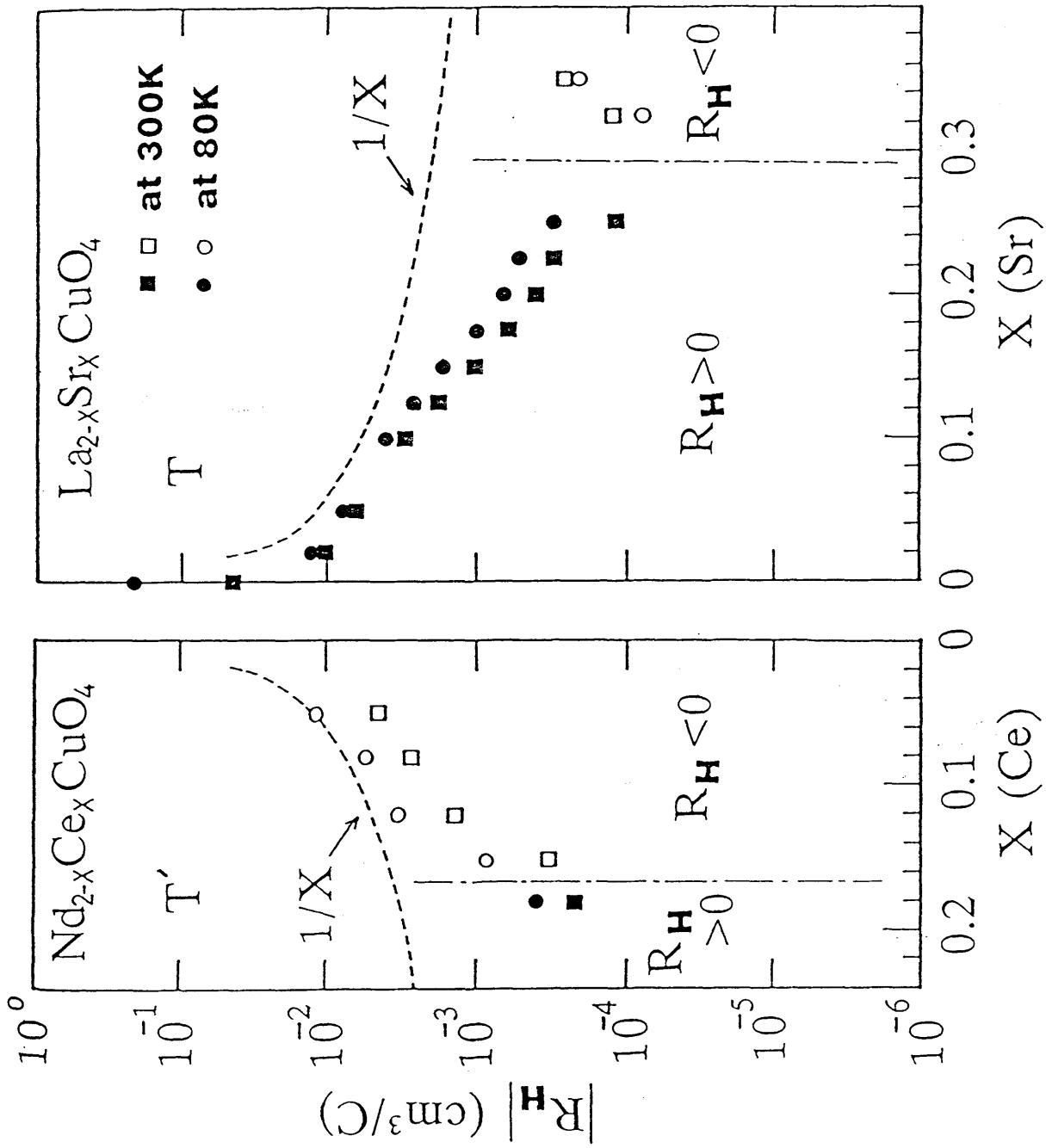


図5-16 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ 系と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系のホール係数の Ce及びSr濃度依存性の比較。

CuO₂面に対する電子ドーピング効果は同じ様な相変化を引き起こし、電子状態の変化も同じ描像で理解できる。これらの事実は電子ドーピングと正孔ドーピングの間にある種の「対称性」が存在する事を示す。

詳細を見れば「非対称」な点もちろん存在する。たとえば電子相図上で電子系と正孔系を比較すると、電子系では反強磁性を示す領域がかなり高ドーピング領域まで広がっている。同時に、金属-半導体転移が起きて超伝導が出現するのは正孔系とくらべるとかなり高濃度領域である。また最近、日高ら[16]は Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} 系について上部臨界磁場の測定を行ない、正孔系とくらべると、超伝導状態のコヒーレンス長 ξ が長いという結論を出している。コヒーレンス長は電荷担体の有効質量の平方根の逆数に比例する。したがって、日高らの結果は単純には母体が相関ギャップを有した絶縁体であるにもかかわらずあたかも通常の半導体と同じ様に電子の方が有効質量が小さいことを意味することになる。但し、コヒーレンス長の違いについては正孔系でも正孔濃度によってはコヒーレンス長がかなり長くなるとの報告[17]もあるので本当に非対称か否かは今後の検討が必要である。

これまで提唱されてきた高温超伝導理論の多くは、d-p 模型と呼ばれる電荷移動型絶縁体を出発点として、正孔系の場合 02p 軌道に正孔がドーピングされるという描像に立っている。d-p 模型の立場では電子ドーピングの場合、ドーピングされた電子は Cu 3d軌道に入り局所的に 3d¹⁰ の状態を形成する事になる。詳細に電子系と正孔系をくらべた場合に現われる違い-特に電子系では反強磁性相がかなり高濃度まで生き残っているという事実-は電子と正孔の性格の違いを反映しているのかも知れない。植村らは反強磁性相の拡がりの違いについて次の様に考えた。[9] 正孔が 02p 軌道に入り、電子が Cu3d 軌道に入る場合、02p 正孔は隣り合った2つのスピンの強磁性的または反強磁性的に結合して2つの Cu スピンの向きをそろえようとする。すなわち、反強磁性を積極的に破壊するのに対して Cu3d 電子は局所的にスピニングレット状態を形成するので、Cu スピンが1つ消えるだけである。したがって電子ドーピングの方が磁性に対する影響は小さいはずである。ただし、現時点では電子系における反強磁性のドーピングに対する安定性が Nd₂CuO₄ 型構造に特有の現象であって、電子系一般の性質ではないことを否定しきれないことも付記しておくべきであろう。

一方、これまで光電子分光やX線吸収等の分光学的手法を用いて、ドーピングされた電子の性格を実験的に決めようとする試みが数多くなされてきたが、結果は混沌としている。Tranquada ら[18]は X線吸収の Cu-L 端スペクトルから電子は Cu3d に入り 3d¹⁰ の状態を形成するとした。小杉ら[19]は Tranquada らと同様の実験を行った。実験結果そのものはTranquadaらの結果と一致しているが、その解釈は異な

っている。すなわち、ドーパされた電子は主として $3d^9$ の状態にあり、これに $3d^{10}$ の状態が強く混じった性格を有するとしている。一方、藤森ら[5]は光電子分光の実験を行ない $3d^{10}$ に対応する状態は見出せず、電子は $Cu4s$ 軌道に入ると主張している。

Nückerら[19]は、フェルミ準位付近に $O2p$ に由来する状態を見出し、電子系においても $O2p$ 正孔が存在するのではないかとしている。これらの不一致の原因として考えられるのは一番には試料の問題であるが、その他の要因として次の点が挙げられる。固体中では必ず軌道の混成が起きるので、それぞれの軌道に敏感な分光測定を行なえば、その軌道の寄与が見えてくるのは自然である。問題はどの軌道の寄与が支配的であるかである。各軌道の寄与がどの程度なのかの定量的検討が必要であろう。

$Cu3d$, $Cu4s$ いずれにせよドーパされた電子がかなり正孔と異なった原子軌道の性格を有しているとすれば、大雑把にみた場合の電子-正孔の対称性をどの様に説明するのかという大きな問題が残る。異なった原子軌道の性格を有した電子が同じ様な相変化を引き起こし、同程度の T_c を有した超伝導状態を出現させ得るかどうかは、超伝導理論を絞っていく上で大きな試金石となるはずである。この点はVI章において再び検討される。

酸素欠陥の役割

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 系に特有の問題として”酸素欠陥”の問題が残っている。本系では還元雰囲気下での熱処理によって系に適量の酸素欠陥 $\delta \sim 0.04$ を導入しないと超伝導は実現しない。泉らの中性子回析の結果によれば[4]、酸素欠陥は主として CuO_2 面ではなく NdO 層内に生じる。母体である Nd_2CuO_4 において酸素欠陥導入に伴って抵抗が減少するという事実は酸素欠陥がドナーとして系に伝導電子を供給している事を示す。従って単純に考えれば酸素欠陥は Ce^{4+} によって導入された Cu 当り X の電子にさらに 2δ の電子を付け加える事になる。ところで酸素欠陥によって導入された電子を含む全体の電子数は超伝導が出現する $X=0.14$ では $q=X+2$ $\delta=0.22$ である。これに対して炉冷試料の $X=0.20$ では $q=X+2$ $\delta=0.22$ でほぼ同じ電子数である。しかしながら、 $X=0.20$ の炉冷試料では超伝導を示さない。この事実は酸素欠陥が単に電子を余分に付け加えるだけでなく、何か別の効果を系に対して及ぼしている - 炉冷試料において超伝導実現をはばんでいる状況を抑える - 事を示唆する。何が炉冷試料において超伝導実現をさまたげているのであろうか。炉冷試料では超伝導出現をさまたげる何らかの秩序-構造、磁性-が存在している可能性が強

い。無機材研の泉らの中性子回析の結果によれば、室温から10K の間で、炉冷試料と還元試料の間に結晶構造の差は見出されなかった。[21] 一方、植村ら[9]による μ SR の測定結果では、炉冷試料については $X=0.15\sim X=0.18$ の試料についても反強磁性秩序が低温で観測されている。相図上でも本系では反強磁性秩序と超伝導が拮抗しており、酸素欠損が反強磁性秩序を壊す事が超伝導出現にとって必須なのかもしれない。

V-5 まとめ

$Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-s}$ 系では、 Nd^{3+} を Ce^{4+} に置き換える事により、化学的な意味での電子がドーピングされた状態が実現している。 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ において初めて電子ドーピングが実現したのは周囲陰イオン数の少ない4配位のCuからなる Nd_2CuO_4 型(T')構造の特異性によるものと考えられる。

Ce^{4+} 置換に伴う電子ドーピングによって系は $X=0.14$ 付近で金属半導体転移を起こすと同時に、 $T_c\sim 25K$ の高温超伝導を示す。さらに高電子濃度領域では、 $X=0.18$ 付近を境として、正孔系と同様、系の金属性を保ったまま超伝導は消失する。この発見は「正孔」をドーピングすることが超伝導発現にとって必須か否かという問いに対して明確な解答を与える。「電子」ドーピングは「正孔」ドーピングと同様に超伝導を生じ得るのである。

本章のもう一つの重要な結論は、正孔ドーピングと電子ドーピングの間の「対称性」の存在である。超伝導の出現ばかりでなくドーピングに伴って電子相図上には、大雑把に見た場合、同じような相変化が現れる。符号が反対であることを別にすればホール係数のドーピング量依存性は対称的である。これらの対称性の存在は超伝導機構のモデルに対して重要な試金石を供する。本研究では理解の第一歩として「対称」な側面を強調したが、ドーピング効果の詳細を見た場合「非対称」な点も存在する。特に顕著なのは反強磁性相のドーピングに対する安定性の違いである。この非対称性は、どこまで「対称性」を取り入れなければならないかを定める重要な問題である。しかし、現時点では電子ドーピング系が Nd_2CuO_4 類縁物質に限られているので、見かけの上での「非対称」が電子系と正孔系の本質的な差というより Nd_2CuO_4 型特有の問題もしくは材料学的な問題である可能性を否定しきれない。今後の新物質開発の進展によって電子ドーピング系の種類が増えていけば、この点も明らかにされるであろう。

VI-1 ドーピングによる系の電子状態変化の描像

第III章、第IV章で述べたホール係数及び磁化率の正孔濃度変化の実験結果及びこれにもとづいた議論から、系の電子状態に対する正孔ドーピングの効果として以下の様な描像が得られる。さらに第V章の結果は電子ドープの系についても「正孔」を「電子」に置き換えるだけで同様の描像が成立する事を示している。

化学的な意味での正孔をドープしていない母体では強い電子相関によって系はモット・ハバード絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体状態にある。局在したCuスピンは強く反強磁性的に結合した二次元ハイゼンベルグスピン系を形成し、低温では反強磁性秩序が出現する。これに正孔をドープすると、正孔は下の充されたハバードバンドまたは $02p$ バンドに入り伝導を担う。このため少量のドーピングによって系は金属化するが、ドープ量の少ない領域ではドープされた正孔は何らかの乱れによって低温で局在してしまい、系は半導体である。ドーピングとともに局在は抑えられ、超伝導の出現とともに半導体-金属転移が起こり系は金属となる。ドープされた正孔は同時に、電子相関によって局在したスピン間の反強磁性相関を壊していく。これによって静的な反強磁性秩序は抑えられるが、二次元ハイゼンベルグスピン系そのものは、反強磁性相関を弱められながらも生き残っている。

正孔ドープ量が高濃度になり、系が非超伝導金属相になるとCuスピンの局在性は失われ系はむしろバンド的な描像で良く記述される様になる。すなわち、ドーピングに伴って系は、電子相関が強く系を支配する特異な状態からバンド的な描像で良く記述される状態へと移り変わっていく。この様な移り変わりは、超伝導が消失し、系が非超伝導金属に変わる所で最も顕著であり、物性パラメータの振る舞いに質的な変化をもたらす。しかしながらホール係数から判断する限り、移り変わりは、超伝導相において既に始まっている。その意味で超伝導相はまさに2つの描像の移り変わり領域に位置している様に見える。

モットハバード絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体に対するドーピングによってどう電子状態が変わっていくかは理論的に論争の的となっている。残念ながら問題が本質的に多体問題であるため、この問題に対する明確な解答は得られていない。強い電子相関の系を記述する最も簡単な模型であるハバード模型を考えてみよう。

$$H = t \sum a_i^\dagger a_j + U \sum n_i^\uparrow n_i^\downarrow$$

$n=1$ すなわち格子点当り1個の電子が存在する様な状況のもとでは、 $U/t \gg 1$ の時励起スペクトルにギャップが生じモットハバード絶縁体となる事が知られている。

[1] この状況は母体の絶縁体に対応している。

$n \neq 1$ の場合、たとえば δ 個の正孔をドーピングして $n = 1 - \delta < 1$ となった場合の振舞いは、理論的にはまだ解明されていない。電子の数が十分に減ってくれば電子が同じ格子点上にくる確率が少なくなるので、 U の効果は減って、第一項すなわち transfer 項が支配的となる。モットハバード絶縁体状態は不安定となり、格子点当たり、約1個の電子が含まれる大きなフェルミ面を持ったフェルミ液体状態となる。もちろんフェルミ液体といっても $n=1$ に近い状況では U の効果によって電子は重くなるので単純なバンド計算から予想されるよりはるかに有効質量の大きな金属となる (Brinkman-Rice metal [2])。 $n=1$ から十分に離れればバンド的描像は系を良く記述するであろう。問題は $n=1$ からフェルミ液体状態に移り変わる間にどのような状態が実現しているのかである。Gutzwillerの方法[3]を用いた近似では $n=1$ だけが特異点で $n \neq 1$ では常にフェルミ液体であるとされている。これに対して $n \neq 1$ でも $n=1$ に近い状況ではモットハバード絶縁体を出発点としたRVB状態の様な特異な状態が実現し、ある程度ドーピングしないとフェルミ液体状態は実現しないとの考え方もある。(図6-1) [4] 実際の系では 0_{2p} 、 Cu_{3d} の2つの軌道が関与しているので問題はさらに複雑である。[5]

本研究では図6-1において $U/t - \delta$ 平面上で $U/t = \text{一定}$ としてドーピングによって $\delta = 0$ から $\delta = 1$ へ向けて δ 軸に平行な直線上を動いている事になる。実験結果から言える事はホール係数や磁化率から見る限りバンド計算から出発した単純なフェルミ液体描像とは明らかに異なった状態 - 相関ギャップを保ったまま少量の正孔或は電子がドーピングされ伝導を担う特異な金属状態 - が、バンド的な単純なフェルミ液体への移行の途中に現れ、しかもその移り変わりは連続的に見えると言うことである。この特異な状態は単純なバンド描像とはかけ離れた状態であるが、これが例えばRVBの様な非フェルミ液体状態として取り扱われるべきなのか、或は非常に特殊なフェルミ液体として取り扱われるべきなのかは今後の理論の展開を待ちたい。

これまで述べてきた描像を非Cu酸化物で $T_c \sim 30K$ に及ぶ高い転移温度を有する $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ や $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ の場合と比較してみると、超伝導相の位置付けという点ではBi酸化物と銅酸化物は似ている。Bi酸化物の母体 $BaBiO_3$ はバンド計算からは、 $Bi6s-02p$ 反結合軌道に由来するバンドをちょうど半分充した金属である事が予想されている。[6] ところが、実際には強い電子格子相互作用によって $BaBiO_3$ はCDW (Charge Density Wave) 絶縁体となっている。[7] これに化学的な意味での正孔をドーピングしていくと、CDW状態は崩れ、バンド計算とよく対応した単純な金属へと変化していく。[8, 9] これらの系の超伝導はまさにCDW状態からバンド的金属状態への移り変わり領域で実現している。二つの系の違いを挙げる

とすれば、第一に、母体での絶縁性の起源がCu銅酸化物系では強い電子相関であるのに対してBi酸化物では強い電子-格子相互作用である事である。銅酸化物で超伝導の起源として磁氣的機構を考えるならば、この違いは超伝導にとって本質的である。第二に、銅酸化物では化学的な意味でのドーピングされた正孔が、そのまま伝導に反映され少量のドーピングによって系にはキャリアが供給され、母体の”異常を”残したまま金属状態が実現しているのに対して、Bi系では、ドーピングによってある程度CDWが破壊されるまでは、ドーピングされた正孔はギャップ中に捕捉されて伝導に寄与しない。したがって、2つの系の半導体-金属転移は異なった形で出現する。比較的少量のドーピングによって系が金属化する点は銅酸化物の特筆すべき特徴である。Bi酸化物のみならず、Cu以外の3d遷移元素を含むモット絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体酸化物においても、ユニットセル当り0.02個程度のドーピングによって系が金属化する例はない。[10] これはまさに層状銅酸化物系の低正孔もしくは低電子濃度領域の電子状態の特異性を示していると言えよう。

VI-2 他の実験との整合性

これまで述べてきた、ドーピング効果の描像を他の実験プローブをもとに描かれる描像と比較し、整合性を検討してみよう。系の電子状態を知る有力なプローブとして、光電子分光[11, 12], X線吸収[13], EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)[14]等の分光学的手法がある。

これらの実験から得られた結論は以下の様にまとめる事ができる。

- (i) Cuの価数は正孔をドーピングしても2価のままである。
- (ii) Cuサイト上での相関エネルギー U_{dd} は、5~6 eV とバンド計算から見積られたバンド幅より大きい。
- (iii) ドーピングに伴ってフェルミ準位付近は、主としてO2p軌道に由来する状態からなる。

これらをもとに以下の様な電子状態の描像が出されている。母体の反強磁性体は電荷移動型絶縁体である。したがって、正孔がドーピングされると、正孔は酸素2pバンドに入りCuの価数に変化は生じない。上記の描像をもとに模式的に書かれたエネルギー状態図を図6-2に示す。電荷移動型絶縁体の概念はZaanen and Sawatzky [15]によって確立された。モット絶縁体の描像は本来、酸素のpバンドがdバンドより充分に低く、伝導現象には本質的にはdバンドだけが関与する場合に適用される。酸素のp軌道とCuのd軌道のエネルギー差 $\epsilon_d - \epsilon_p$ を Δ とすると、上記の状況の目安は $U_{dd} <$

Δ である。ところが、もし $U_{dd} > \Delta$ とすると、 U_{dd} によって分裂した3d準位間に2p準位が顔を出し、絶縁体のギャップを決めているのは02pからCu3dへの電荷移動になる。

これらの電子分光から得られた描像は単純に考えれば酸素 2p バンドにドーピングした化学的な意味での正孔と同数の正孔が存在するのでVI-1の低濃度の描像と矛盾しない。ただし、彼らの描像のもとで本当にホール係数の $1/x$ 依存性が説明できるかどうかはきちんと理論的に証明されなければならないであろう。最近の角度分解光電子分光の実験ではフェルミ準位付近に分散を有したバンドらしきものが観測されているが[16]、分解能の関係で、正孔的なバンドが電子的なバンドかもはっきりしない。今後、上記の問題と絡んで、もしこれがフェルミ面に対応するならばどのようなフェルミ面が存在するのか興味の持たれるところである。またこれまで高ドーピング領域については測定の報告がないが、低濃度領域とくらべてどのような変化が現れるのかもいずれ明らかとなるであろう。

電子状態を探る上でもう一つの有力なプローブは光スペクトルである。光スペクトルに関しては概に多くのデータが報告されているが、ここでは、田島ら[18]及び十倉ら[19]による本研究と同一試料についてのデータを見ていこう。母体の光スペクトルには、図6-3に示す様に、1.5~2eV付近に強い吸収にともなった構造が現れる。この大きな構造は、光の偏光方向に強く依存しており、電場ベクトルがCuO₂平面内にある場合だけに現われる。したがってこれらの吸収ピークは02P→Cu3dの電荷移動型の励起であると考えられる。この吸収ピークより低エネルギー側には別の電子励起が見当たらない事から、母体の絶縁性を決めているのはCuとOの間の電荷移動に伴ったギャップであると考えられる。この点は電子分光にもとづいて提唱された電荷移動型絶縁体の描像と符合する。

さて、正孔または電子がドーピングされると、図6-4に示す様に、光スペクトルには自由電子によるプラズマと思われる構造が現われ系が金属化した事を示す。VI-1で述べた描像では、化学的な意味でドーピングされた正孔と同数の電荷担体が系に存在する事になる。プラズマ周波数 ω_p は電荷担体の数 n と以下の関係式で結びつけられる。

$$\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m^* \quad (6-1)$$

したがって単純には、プラズマ周波数 ω_p は正孔または電子ドーピング量 X の増加とともに \sqrt{X} に比例して増加していく事が予想される。しかしながら実際には図6-4に示す様に、光スペクトルに現われるプラズマ反射端のエネルギーは組成によらずほぼ一定である。しかも、Cu当り0.05個程度の少量の正孔もしくは電子ドーピングによって、母体に見られた電荷移動型励起による構造はその姿をほとんど消してしまい

1eV 付近からみる限り電子状態は劇的に変化している様に見える。田島ら[13]によれば、 ω_p が組成によらないという事実はむしろバンド描像とよく符合する。すなわち、2次元 tight-binding モデルにもとづいた彼らの計算では、バンドの半占有状態近傍では ω_p の値はバンド中の電子数にほとんど依存しない。モットハバード的描像のもとで (6-1)式から ω_p の濃度依存性を無理に解釈しようとするれば m^* が正孔数または電子数に比例して増えるという非現実的な事を考えねばならなくなる。この様に、プラズマ反射端の位置だけを考えると、系は VI-1 の描像くらべると、ごく少量のドーピングに伴ってバンド描像の成り立つ金属へと変化している様に見える。ここで考えねばならない事は、電子輸送現象は室温程度のエネルギースケールでの電荷の運動を見ているのに対して光学測定では、1eV 程度のエネルギースケールで見た電荷の運動を記述している事である。この意味で、プラズマ反射端の実験結果はモット・ハバード或いは、電荷移動型絶縁体からバンド的描像への移り変わりが、1eV のスケールで見れば、はるかに少ないドーパ量の領域で起こっている事を示すと捉えるべきだろう。2つの描像の移り変わりは組成ばかりでなく、系を見るエネルギースケールによっても起こると言っても良いであろう。

最近、IBM[20] 及び ATT Bell 研[21] のグループは、 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ 単結晶の光反射スペクトルを数 10 cm^{-1} に及ぶ低エネルギーまで高い精度で測定し、これをもとに、伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ を計算した。彼らのスペクトルの低エネルギー領域には温度 T に比例する直流伝導度 $\sigma(\omega)$ に対応した温度変化が現れるが、高エネルギー領域ではスペクトルはほとんど温度変化しない。(図6-4) これは系をどのエネルギースケールで見ると見方が変わってくる事を示していると考えて良い。これを具体的にどう解釈するかは意見の分かれるところである。低エネルギーでのモットハバード的描像と高エネルギーから見たバンド的描像をとうつなげて行くかは、組成による移り変わりの問題とまさに表裏一体の関係にあり、統一的な理解が望まれる。

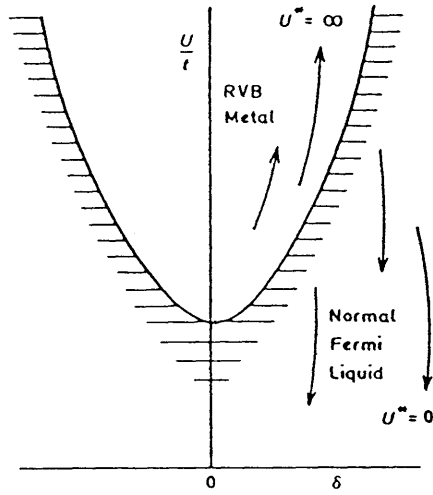


図6-1 $U/t - \delta$ 平面上で提唱されている相図の一例。(文献 [4])

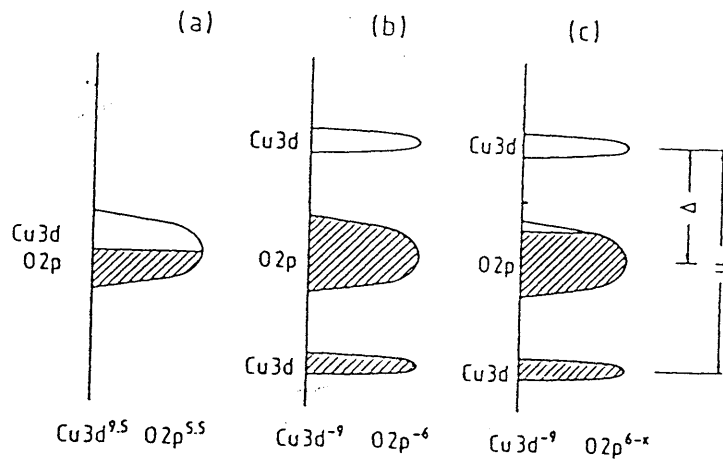


図6-2 光電子分光の結果をもとに描かれた電子状態の模式図。(文献 [12])

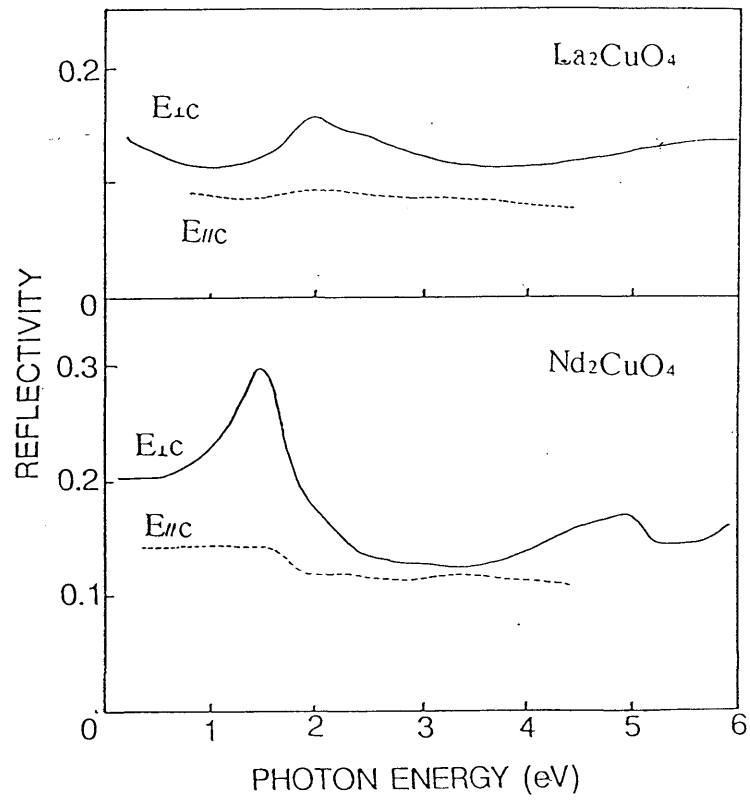
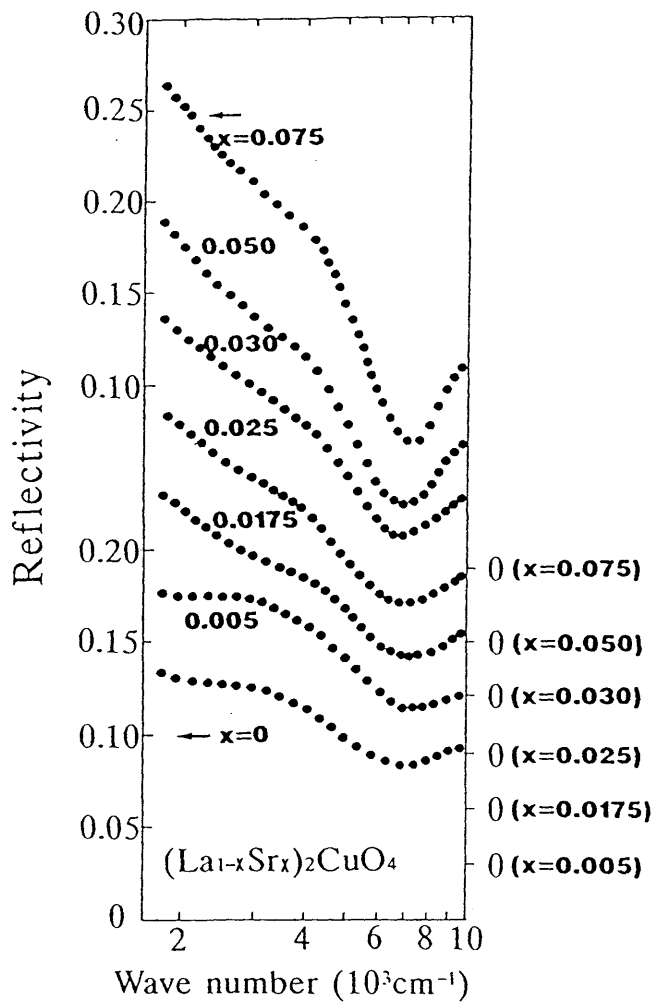
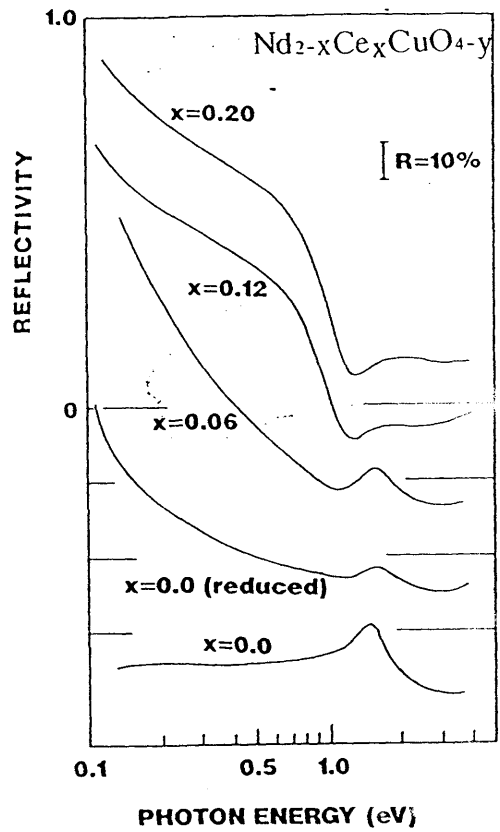


図6-3 母体絶縁体単結晶の光反射スペクトル。
(文献[14])



(a)



(b)

図6-4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系及び $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 系の光反射スペクトルの組成変化。(文献[13, 14])

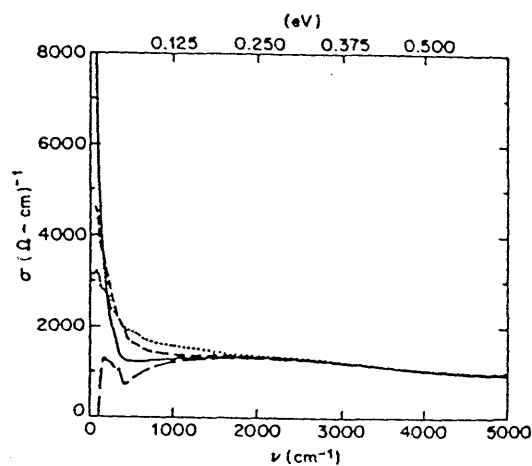


図6-5 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における光伝導度スペクトル $\sigma(\omega)$ 。(文献[16])

I章で述べた様に、銅酸化物系の高温超伝導がフォノンを媒介としたBCS機構だけでは説明不可能であるとの点については研究者間の一致をみているものの、具体的な機構となると、まさに混沌とした状況にある。最後に本論文で述べてきた実験結果・議論と高温超伝導の機構との関連について述べておこう。

まず超伝導状態の出発点である電子状態について考えてみる。VI-1の議論は、正孔をドーピングした場合でも電子をドーピングした場合でも系がバンド的な描像で良く記述できる様になると超伝導が消失してしまう事を物語っている。この事は、電子相関の効果が強く系を支配した特異な電子状態の中に、超伝導の本質が含まれている事を強く示唆する。低ドーピング領域の延長線上で超伝導領域を考えれば電荷担体がドーピングされた状態「モットハバート描像」を出発点として考える事になるが、ホール係数から見る限り超伝導領域ではバンド描像への移り変わりの兆候が概に現れており、さらに複雑な状況を考えなければならない。高温超伝導の本質がモット・ハバート描像の中にあるのか、或いは、バンド描像への移り変わりにあるのかは今後の課題である。

本研究の結果からのもう一つの重要な帰結は、電子ドーピング型超伝導の存在による電子-正孔の対称性の要求である。 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-s}$ 系の転移温度 $T_c \sim 25\text{K}$ は、単層の正孔ドーピング型超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の $T_c \sim 39\text{K}$ 、 $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ 系の $T_c \sim 30\text{K}$ とほぼ同じ程度であり、本質的には同じ機構による超伝導と考えて良いであろう。したがって、正孔系における高温超伝導理論は電子系に無理なく拡張できるものでなければならない。これまでに提唱された理論のほとんどは、電荷移動型絶縁体にドーピングされた電荷担体を出発点としている。この場合、正孔ドーピング系では02p正孔を考える事になる。理論的には、02p正孔とCu3dスピンの結合をどう考えるかによって立場が異なってくる。すなわち、02p正孔とCu3dスピンの間のスピン結合 $|J_K|$ が02p正孔間の重なり積分 t より小さければ、酸素正孔とCuスピンを独立に考えて良く、その間に反強磁性的($J_K < 0$)または強磁性的($J_K > 0$)な相互作用を取り入れることになる。この場合、「酸素」の性格をあらわに考えなければならない。狭い意味でこの立場をd-p模型と呼ぶ[22]。一方、 $J_K < 0$ で $|J_K|$ が t より大きい場合、ZhangとRiceによれば、Cuスピンと02p正孔は強く結合してスピン-重項状態を形成し、問題は、Cu3dだけを考慮してそこに正孔を入れるのと等価になる[23]。この場合系のハミルトニアンは、正孔の重なり積分 t とCuスピン間の反強磁性結合 J の二つだけのパラメータで記述されるのでt-J模型と呼ばれる。

さて、V章で述べた様にドーピングされた電子の性格は実験的にははっきりしないが、電荷移動型絶縁体描像の枠内ではドーピングされた電子は Cu3d 軌道に入る事になる。上述の分類のうち、t-J 模型では銅と酸素の区別はなく、電子と正孔は等価なので、電子-正孔の対称性の要求は満たしている。問題は d-p 模型である。d-p 模型では正孔と電子では、電荷担体の性格が、それぞれ O2p と Cu3d と大きく異なっている事になる。これらの電荷担体がクーパー対を形成するのを媒介する励起としてどのような励起を考えたとしても、波動関数の性格が全く異なっている以上、励起との相互作用定数も大きく異なっている事が予想される。したがって、相互作用定数が偶然一致している事が示されない限り、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系の同程度の T_c は説明できない。この困難からの一つの可能な逃げ道は、銅と酸素の混成が比較的大きく、ドーピングされた電子もかなり O2p 的な性格を有していると考えられる事である。いずれにしても、d-p 模型は少なくともその最も単純な形では電子-正孔の対称性と矛盾してしまう。電子-正孔の対称性が説明しうるか否かは、d-p 模型に立脚した理論が実際の系に適用できるかどうかの分かれ道となるであろう。

視点を改めて、具体的な機構について触れておこう。第 I 章で述べた様に高温超伝導の理論のほとんどは、クーパー対形成の媒介として、CuO 間の電荷のゆらぎを重視する立場と局在 Cu スピンの反強磁性的なゆらぎを重視する立場に分類される。前者の立場を強調しているのは Varma ら [24] Hirsch ら [25] 等である。後者の立場を強調しているのは、Emery [22]、小形ら [26]、今田ら [27]、Birgeneau ら [28]、上村ら [29]、そして、異なった関点から RVB 理論を提唱する Anderson [30] 等である。電荷移動型励起については、本研究の実験プローブの範囲外にあるのでここでは、磁氣的機構と本研究の結果との関連性について述べておこう。本研究で得られた、電子相図を単純に見ると、電子系、正孔系、いずれにおいても超伝導相と反強磁性相は拮抗している様にみえる。これまで μSR 等によって、静的な反強磁性秩序と超伝導が共存しうるかという問題が実験的に検討されてきた。[31] 反強磁性秩序と超伝導が共存しているとの結果もあるが、これらの実験で用いた試料の超伝導特性をみると、試料全体が超伝導に転移している様には見えない。これらは、試料の不均一に起因すると考えてよいであろう。したがって、静的な Cu スピンの反強磁性秩序と超伝導は、相容れないと考える。磁氣的な機構では、いづれも反強磁性的なゆらぎが本質的な役割を果たしているため、静的な反強磁性秩序と超伝導が拮抗する事は、むしろ自然であり矛盾しない。

次に問題となるのは、反強磁性的なゆらぎが超伝導相では、常に存在するか否かである。この問題は、Cu3d 電子の局在性、或いはバンド描像への移り変わりと密接に関わっている。第 IV 章において示された磁化率の温度依存性のピークの存在は、

Cuスピン間に、反強磁性的相関が広がった事を意味する。このピークは超伝導相では、 T_c 以上で常に観測されており、磁氣的機構の舞台としての Cu スピン間の反強磁性的なゆらぎは、弱まりながらも少なくとも存在はしていると言って良いであろう。もちろん、反強磁性的なゆらぎが存在しているからといって超伝導機構が、磁氣的機構である事が証明されたわけではない。今後、電荷担体が反強磁性ゆらぎとどの様に相互作用しているのか、或いは、引力相互作用を生じるのかといった点について、理論実験両面からの検討が必要である。

これまでの議論から明かな様に層状銅酸化物の電子状態の理解は定性的理解の域をでない。電子状態の定量的把握が望まれる。また機構解明を目指して、電荷ゆらぎを重視するのか、磁氣的なゆらぎを重視するのかを明らかにする必要がある。これらは理論と実験の緊密な連携無くして成し得ないの言うまでもない。上記問題点に対するアプローチとして以下の実験を計画中である。

- (i) de Haas-van Alphen 効果………フェルミ液体か非フェルミ液体かという問題を含めて、電子構造の情報を得るためにはフェルミ面を直接見る様な実験が望ましい。具体的な方法としては、角度分解光電子分光も考え得るが、試料表面の問題が大きくデータの信頼性に欠ける。de Haas-van Alphen 効果は重い電子系 (heavy Fermion 系) において系のフェルミ液体性の直接の証拠を与え、その有用性を示している。[32] de Haas-van Alphen 効果を観測するためには強磁場条件すなわち $\omega_c \tau \gg 1$ (ω_c : サイクロトン周波数、 τ : 電荷担体の緩和時間) を満たす必要がある。これには残留抵抗 $\rho_0 < 1 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ の高品質の単結晶試料が要求される。最近 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ 系において ρ_0 が数 $\mu \Omega \text{cm}$ の試料が得られているとの報告[28]もあり実現不可能な数字ではないと考える。超伝導相では超伝導を磁場によって破壊するのが困難なので当面は非超伝導金属相での de Haas-van Alphen 効果の観測を目指して、単結晶試料育成条件の最適化を行っている。
- (ii) 新物質の設計・開発………電子ドーピング超伝導体の発見によって示された様に「似つつ非なる」ものにおいて高温超伝導を見いだす事は超伝導発現の必須条件を決めていく上で非常に有用である。今後、室温超伝導を目指した盲目的探索ばかりでなく、理論構築上と鍵となり得る物質の設計・探索も平行して進める必要がある。具体的には $S=\frac{1}{2}$ の2次元反強磁性体で、d 軌道と p 軌道がエネルギー的に離れた所に位置している物質、例えば Ti 酸化物が興味深いと考える。もし高温超伝導が発見されれば、スピンのゆらぎを重視する磁氣的機構と、Cu3d 軌道と O2p 軌道のエネルギー差が小さい事から電荷のゆらぎを重視する機構のどちらが妥当かを判断する上で決定的な鍵となるはずである。

層状銅酸化物における高温超伝導は反強磁性絶縁体にドーピングする事により生じる。高温超伝導は特定のドーピング量に対してのみ生じる現象であり、ドーピングによって引き起こされる多様な現象の1つでしかない。本研究では高温超伝導を示す層状銅酸化物系のうち代表的な正孔ドーピング系 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 及び $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ について系の物性、特に電気抵抗・ホール効果及び磁化率をドーピング量の関数として詳細に測定し、ドーピングに伴う物性変化の全体像を初めて明らかにするとともに、これをもとに系の電子状態の変化を検討した。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系では、Sr置換による化学的な意味の正孔ドーピング量 x の増加によって母体($x=0$)の反強磁性秩序は $x\sim 0.02$ 付近で消失し、 $x\sim 0.06$ 付近で金属半導体転移にともなって超伝導が出現する。超伝導転移温度 T_c は $x=0.15$ 付近で最大を示した後減少し、 $x=0.25$ 付近では系の金属性を保ったまま超伝導は消失する。

超伝導相を境として、低正孔濃度領域と高正孔濃度領域ではホール効果及び磁化率の振る舞いに質的な差が現れる。低正孔濃度領域では、化学的な意味での正孔ドーピング量 x がそのまま電荷担体の数としてホール係数に反映され、磁化率に強く反強磁性的に結合した二次元ハイゼンベルクスピン系の寄与が現れる。これに対して高ドーピング領域では、正孔ドーピング量とくらべてはるかに多数の電荷担体が伝導に寄与している事をホール係数は示すとともに磁化率における局在スピンの寄与はその姿を消していく。

低濃度領域のホール係数や磁化率の振舞いは、バンド計算から出発した単純なフェルミ液体描像と明らかに矛盾し、強い電子相関によって系が特異な電子状態、すなわちモット・ハバード絶縁体もしくは電荷移動型絶縁体に電荷担体として正孔がドーピングされた状態にある事を強く示唆する。これに対して高濃度領域でのホール係数や磁化率の振舞いは、バンド的な描像と矛盾しない。したがって、ドーピングに伴って現れる物性の質的变化は、モット・ハバード描像からフェルミ液体描像への移り変わり捉える事ができる。超伝導相はまさにこの2つの描像の移り変わりの領域に位置している。高正孔濃度領域において、強い電子相関に伴う異常が姿を消しこれとともに系の金属性を保ったまま超伝導が消失してしまうことは、電子相関の存在が超伝導発現に重要な役割を果たしていることを強く示唆する。

$\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ は、 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ を母体として酸素ドーピングによって化学的な意味での正孔がドーピングされていると見なすことができる。酸素ドーピングによって系には、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系におけるSrドーピングと同様、金属半導体転移が生じ、超伝導が出現する。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ では、2次元平面と1次元鎖部分に2種類の非等

価な Cu サイトが存在するため、正孔ドーピング量の定義を不明確にしている。しかしながら、2次元平面と1次元鎖部分の Cu のエネルギー準位の定性的比較により、2次元面の正孔数の関数としてのホール係数、磁化率等の物性の振る舞いは $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と同じであることが理解される。この事実は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系で得た描像が CuO_2 面に普遍のものであることを強く示唆する。

これまで高温超伝導は、 CuO_2 面への正孔ドーピングによってのみ、実現されると考えられていた。本研究の第二の結論は、電子ドーピングによっても同様に高温超伝導が実現されるという事である。これは、 Ce^{4+} 置換によって CuO_2 面に電子がドーピングされた $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm}$) における $T_c \sim 24\text{K}$ の超伝導の観測によって明らかである。これらの物質群では構造の特異性—上下の酸素が欠けた4配位の Cu からなる CuO_2 平面—が電子ドーピングを可能にしている。電子ドーピング型超伝導の発見は、超伝導機構解明に重要な役割を果たすことが期待されるばかりでなく、還元雰囲気下でのみ合成される物質の存在を示したことで、新超伝導物質開発に新たな可能性を切り開いたことも強調しておくべきであろう。

ドーピング効果が大雑把に見た場合、電子ドーピングと正孔ドーピングの間には対称性が存在する。電子ドーピングによって系には正孔ドーピングと同様、金属—半導体転移が引き起こされるとともに超伝導が出現する。さらにドーピングを増やしていくと、金属性を保ったまま超伝導は消失する。さらに、ホール係数は、符号が反対であるという点を除けば、ドーピングに対して正孔系と全く同じ様な依存性を示す。銅酸化物系の超伝導機構は、このような電子ドーピングと正孔ドーピングの間の対称性を説明し得るモデルで記述されねばならない。

本研究は、層状酸化物のドーピング効果の全体像を示し、さらに超伝導機構のモデルに対して重要な試金石を供する事で、高温超伝導の理解に貢献し得たと考える。

謝 辞

本論文は、東京大学工学部総合試験所 内田研究室に助手として在籍した、この4年間の仕事をまとめたものである。この間、学内外の多くの方々のお世話になりました。この場を借りて、お礼申し上げます。

総合試験所 内田慎一助教授には、指導教官として、そして共同実験者として、常に適切なアドバイスと、有益な議論をしていただきました。高温超伝導の嵐が吹き荒れたある意味で異常事態の中でなんとか研究を続けてこれたのは、内田先生のおかげであります。

物理工学科 田中昭二名誉教授には、筆者が酸化物系の研究を始める契機をつくっていただくとともに常に、叱咤激励していただきました。

工業化学科 北沢宏一教授には、大学院生時代から今日に至るまで、公私にわたり、御指導いただきました。筆者が高温超伝導の初期から研究に取り組む事ができたのは、「物」を、まず作ってから測る事を一から教えていただいた事によるものであります。

物理学科 十倉好紀教授には、共同実験者として常に有益な議論をしていただきました。十倉先生の攻撃的な研究姿勢、そして豊富なアイデアから本当に多くの事を学び取らせていただきました。

物理工学科 内野倉国光教授、超伝導工学研究所 田島節子博士には、多くの有益な議論をしていただきました。

工業化学科 岸尾光二講師、長谷川哲也助手には、化学の常識すら知らない筆者に、数多くの有益なアドバイス、そして議論をしていただきました。また、ICP、EPMA等の化学分析を心よく引き受けてくださいました。

本研究の多くの部分は、内田研究室に卒論生、大学院生として在籍された方々との共同研究であります。研究の初期には、佐藤寿志、石井英雄、金沢尚一、永崎洋の各氏と超伝導物質同定、そして探索を行いました。その後の物性測定では、岩淵裕行、伊藤利充、魚田雅彦、石橋茂、井戸立身、松原秀樹、渡部肇の各氏と共同で実験を行いました。この4年間、助手としてなんとかやってこれたのも上記内田研メンバーのお陰であります。

総合試験所 高橋ツタ技官には、筆者の雑務の一部を引き受けていただいたばかりか、不摂生になりがちだった生活面の面倒まで見ていただきました。

この他、学外の多数の方々と共に共同研究等を通して行なった議論から、多くの事を学ばせていただきました。最後に、上記の方々にもう一度深く感謝の意を表して本論文の終わりとさせていただきます。

参考文献

第 I 章

- (1) J. G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys.* B64, 189.
- (2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Guo, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1676 (1987).
- (3) J. G. Bednorz, M. Takashige and K. A. Muller, *Europhys. Lett.* 3, 379 (1987).
- (4) H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L123 (1987).
- (5) K. Kishio, K. Kitazawa, S. Kambe, I. Yasuda, N. Sugii, H. Takagi, S. Uchida, K. Fueki and S. Tanaka, *Chem. Lett.*, 429 (1987).
- (6) R. J. Cava, B. Batlogg, R. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zaurak and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 408 (1987).
- (7) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L2080 (1987).
- (8) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L209 (1988).
- (9) Z. Z. Sheng and A. M. Herman, *Nature* 332, 138 (1988).
- (10) S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzari, R. Savoy, R. Beyers and S. J. La Placa, *Phys. Rev. Lett.* 61, 750 (1988).
- (11) H. Ihara, R. Sugie, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura, *Nature* 334, 510 (1988).
- (12) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, Jr., L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszeck, R. Hull and P. Trever, *Nature* 337, 345 (1988).
- (13) J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1859 (1988).
- (14) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* 337, 345 (1989).
- (15) L. F. Mattheiss, E. M. Gregory and D. W. Johnson, Jr., *Phys. Rev.* B37, 3745 (1988).
- (16) Y. Tokura, H. Takagi, H. Watabe, H. Matsubara, S. Uchida, K. Hiraga, T. Oku, T. Mochiku and H. Asano, *Phys. Rev.* B, (in press).
- (17) H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu, Y. Matsui and S. Horiuchi, submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*
- (18) H. Muller-Buschbaum, *H. Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* 16, 674 (1977).

- (19) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Solderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Shuller, C. V. Segre, K. Zhang and M. S. Kleefisch, *Phys. Rev.* B36, 3608 (1987).
- (20) J. M. Tarascon, Y. Le page, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Greene, W. R. Mckinnon, G. W. Hull, M. Giroud and D. M. Hwang, *Phys. Rev.* B37, 9382 (1988).
- (21) Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya and H. Takei, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 1057 (1987).
- (22) H. Takagi, H. Eisaki, S. Uchida, A. Maeda, S. Tajima, K. Uchinokura and S. Tanaka, *Nature* 332, 236 (1988).
- (23) Y. Yeshurn and Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2202 (1988).
- (24) K. Kitazawa, S. Kambe, A. Fukuoka, M. Naito, I. Tanaka and H. Kojima, *Proceedings of MRS Spring Meeting, San Diego, 1989*.
- (25) C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto, A. F. Marshall, K. E. Luther and T. H. Geballe, *Appl. Phys. Lett.*, (in press).
- (26) D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton, D. C. Johnston, J. Newsam, C. F. Safinya and H. E. King, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 58, 2802 (1987).
- (27) G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, and T. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2794 (1987).
- (28) K. B. Lyons, P. A. Fleury, J. P. Remeika, A. S. Cooper and T. J. Negran, *Phys. Rev.* B37, 2353 (1988).
- (29) T. D. Thanh, A. Koma and S. Tanaka, *Appl. Phys.* 22, 205 (1980).
- (30) B. Batlogg, R. J. Cava, L. W. Rupp, Jr., A. M. Muzsca, J. J. Krajewski, J. P. Remeika, W. F. Peck, Jr., A. S. Cooper and G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1670 (1988).
- (31) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. Nazzal and S. S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1670 (1988).
- (32) M. W. Shafer, T. Penny and B. L. Olsen, *Novel Superconductivity*, eds. S. A. Wolf and V. Z. Kresin (plenum, 1987), p771.
- (33) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, *Phys. Rev.* B38, 7156 (1988).
- (34) L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1028 (1987).
- (35) J. Yu, A. J. Freeman and J. H. Xu, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1035 (1987).
- (36) T. Fujiwara and Y. Hatsugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L716 (1987).
- (37) S. Massida, J. Yu, A. J. Freeman and D. D. Koelling, *Phys. Lett.* A122, 198 (1987).
- (38) F. Herman, R. V. Kasowski and W. Y. Hsu, *Phys. Rev.* B37 (1987).

- (39) M. Hybertsem and L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 60, 1661 (1988).
- (40) H. Krakauer and W. E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 60, 1665 (1988).
- (41) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Phys. Rev. B35, 8814 (1987).
- (42) T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, Y. Suzuki, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda, S. Shamoto and M. Sato, Phys. Rev. B36, 5636 (1987).
- (43) B. Batlogg, R. J. Cava, A. Jayaraman, R. B. van Dover, G. A. Kourouklis, S. Sunshine, D. W. Murphy, L. W. Rupp, H. S. Chen, A. White, K. T. Short, A. M. Muzsca and E. A. Rietman, Phys. Rev. Lett. 58, 2333 (1987).
- (44) B. Batlogg, G. Kourouklis, W. Weber, R. J. Cava, A. Jayaraman, A. E. White, K. T. Short, L. W. Ruppard and E. A. Rietman, Phys. Rev. Lett. 59, 912 (1987).
- (45) D. R. Harshman, G. Aeppeli, E. J. Ansoldo, B. Batlogg, J. H. Brewer, J. F. Carlan, R. J. Cava and M. Celio, Phys. Rev. B36, 2386 (1987).
- (46) L. Krusin-Elbaum, R. L. Green, F. Holtzberg, A. P. Malozemoff and Y. Yeshurun, Phys. Rev. Lett. 61, 1419.
- (47) Y. Kitaoka, K. Ishida, K. Asayama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe and T. Takahashi, Proceedings of ICCP6, Frankfurt 1988.
- (48) M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk, J. L. Smith and R. Schwarz, Phys. Rev. B39, 300 (1989).
- (49) C. Varma, S. Schmit-Rink and E. Abrahams, Solid State Commun. 62, 618 (1987).
- (50) J. E. Hirsch, S. Tang, E. Loh, Jr. and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 60, 1668 (1988).
- (51) V. Z. Kresin, Phys. Rev. B35, 8716 (1987).
- (52) V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. 58, 2794 (1987).
- (53) M. Ogata and H. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 3074 (1988).
- (54) M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 3128 (1988).
- (55) R. J. Birgeneau, M. A. Kastner and A. Aharony, Z. Phys. B71, 57 (1988).
- (56) P. W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).

第 II 章

- (1) A. I. Nazzari, V. Y. Lee, E. M. Engler, R. D. Jacoivitz, Y. Tokura and J. B. Torrance, Physica 135-136C, 1367.
- (2) R. J. Cava, B. Batlogg, R. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist,

- J.P.Remeika, E.A.Rietman, S.Zaurak and G.P.Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58, 408 (1987).
- (3) K.Kishio, J.Shimoyama, T.Hasegawa, K.Kitazawa and K.Fueki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1228 (1987).
- (4) F.Izumi, H.Asano, T.Ishigaki, E.Takayama-Muromachi, Y.Uchida and N.Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1214 (1987).
- (5) H.Takagi, Master Thesis, Department of Applied Physics, University of Tokyo, 1985.

第 III 章

- (1) J.B.Torrance, Y.Tokura, A.I.Nazzari, A.Bezinge, T.C.Huang and S.S.P.Parkin, Phys. Rev. Lett. 61, 1127 (1988).
- (2) S.Kambe, K.Kishio, K.Kitazawa, K.Fueki, H.Takagi and S.Tanaka, Chem. Lett., 547 (1987).
- (3) K.Oka and H.Unoki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1590 (1987).
- (4) Dabrowski, Proceedings of MRS Spring Meeting, San Diego, 1989.
- (5) J.Gopalakrishnan, G.Colsmann and B.Reuter, J. Solid State Chem. 22, 145 (1977).
- (6) N.F.Mott and E.A.Davis, Electronic Process in Noncrystalline Materials, Clarendon Press, 1979.
- (7) A.R.Moodenbaugh, Y.Xu, M.Suenaga, T.J.Fokerts and R.N.Shelton, Phys. Rev. B38, 4596 (1988).
- (8) N.P.Ong, Z.Z.Wang, J.Clayhold, J.M.Tarascon, L.H.Greene and W.R.Mckinnon, Phys. Rev. B35, 8807 (1987).
- (9) Y.Iye, T.Tamegai, T.Sakakibara, T.Goto, N.Miura, H.Takeya and H.Takei, Physica C153-155, 26 (1988).
- (10) H.Takagi, H.Eisaki, S.Uchida, A.Maeda, S.Tajima, K.Uchinokura and S.Tanaka 332, 236 (1988).
- (11) H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, Phys. Rev. Lett. 62, 1197 (1989).
- (12) R.J.Birgeneau, D.R.Gabbe, H.P.Jensen, M.A.Kastner, P.J.Picone, T.R.Thurston, G.Shirane, Y.Endoh, M.Satoh, K.Yamada, Y.Hidaka, M.Oda, Y.Enomoto, M.Suzuki and T.Murakami, Phys. Rev. B37, 7443 (1988).
- (13) R.J.Birgeneau, M.A.Kastner, A.Aharony, G.Shirane and Y.Endoh, Physica 135-136C, 515 (1988).
- (14) T.Fujita, Y.Aoki, Y.Maeno, J.Sakurai, H.Fukuba and H.Fujii, Jpn. J.

- Appl. Phys. 26, L368 (1987).
- (15) J. I. Budnick, B. Chamberland, D. P. Yang, Ch. Niedermeyer, A. Golnik, E. Reecknegel, M. Rossmanith and A. Weidinger, Europhys. Lett. 5, 651 (1988).
- (16) Y. Kitaoka, S. Hiramatsu, K. Ishida, T. Kohara and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 3028 (1987).
- (17) D. C. Johnston, S. K. Sinha, A. J. Jacobson and J. M. Newsan, Physica C153-155, 572 (1988).
- (18) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 58, 1028 (1987).
- (19) Ju. H. Kim, K. Levin, A. Averbach, Phys. Rev. B39, 11633 (1989).
- (20) H. Fukuyama and Y. Hasegawa, Physica 148B, 204 (1987).
- (21) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Phys. Rev. B35, 8814 (1987).
- (22) See for example, J. C. Fuggle, J. Fink and N. Nuker, Modern Physics B1, 1185 (1988).
- (23) P. B. Allen, W. E. Pickett and H. Krakauer, Novel Superconductivity, eds S. A. Wolf and V. Z. Kresin (plenum, 1987), p489.
- (24) G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki and T. Murakami, Phys. Rev. Lett. 58, 2794 (1987).
- (25) M. E. Lines, J. Phys. Chem. Solids 31, 101 (1970).
- (26) H. A. Algra, L. J. de Jongh and R. L. Carlin, Physica 93B, 24 (1978).
- (27) I. Dzyaloshinski, J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958).
- (28) K. B. Lyons, P. A. Fleury, J. P. Remeika, A. S. Cooper and T. J. Negran, Phys. Rev. B37, 2353 (1988).
- (29) Landolt-Berstein, eds. K. H. Hellwege (Springer Verlag, 1966).
- (30) B. Batlogg and R. J. Cava, unpublished.
- (31) Y. Kitaoka, K. Ishida, F. Fujiwara, T. Kondo, K. Asayama, H. Harvatic, Y. Berthier, P. Butaud, P. Segransan, C. Berthier, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe and T. Takahashi, Proc. IBM Japan International Symposium on Strong Correlation and Superconductivity, May 1989, Fuji, Japan.
- (32) A. P. Malozemoff, L. Krusin-Elbaum, D. C. Cronemeyer, Y. Yeshurun and F. Holtzberg, Phys. Rev. B38, 6490 (1988).
- (33) K. Kitazawa, unpublished.
- (34) Y. J. Uemura, private communication.

第 IV 章

- (1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- (2) R. J. Cava, B. Batlogg, R. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zaurak and G. P. Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58, 408 (1987).
- (3) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1228 (1987).
- (4) J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Shuller, C. U. Segre, K. Zhang and M. S. Kleesfish, Phys. Rev. B36, 3608 (1987).
- (5) J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. Mckinnon, P. Barboux and G. W. Hull, Novel Superconductivity, eds. S. A. Wolf and V. Z. Kresin (Plenum 1987) p705.
- (6) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, H. Takeya, T. Shibuya, K. Terakura and F. Takei, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L682 (1987).
- (7) J. Hodeau, P. Borrdet, J. Capponi, C. Chaillout and M. Marezio, Physica C153-155, 582 (1988).
- (8) T. Penny, M. W. Shafer, B. L. Olson and T. S. Plasbett, Novel Superconductivity, eds. S. A. Wolf and V. Z. Kresin (Plenum 1987) p771.
- (9) H. Takagi, S. Uchida, H. Iwabuchi, H. Eisaki, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka, Physica 148B, 349 (1987).
- (10) M. Sato, S. Shamoto, J. M. Tranquada, G. Shirane and B. Keimer, Phys. Rev. Lett. 61, 1317 (1988).
- (11) K. B. Lyons, P. A. Fleury, J. P. Remeika and T. J. Negrn, Phys. Rev. B37, 2353 (1988).
- (12) J. Yu, S. Massida, A. J. Freeman and D. D. Koelling, Phys. Lett. A122, 203 (1987).
- (13) J. M. Tranquada, private communication.
- (14) H. Yasuoka, Phase Transition 13, 183 (1989).
- (15) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzal, Phys. Rev. B38, 7156 (1988).
- (16) A. Fert and A. Hanzic, Hall effect and its applications, eds. C. L. Chien and C. R. Westigate (Plenum, 1980), p77.
- (17) A. Fert and A. Friedrich, Phys. Rev. B13, 397 (1976).
- (18) Y. Onuki, T. Yamazaki, T. Omi, K. Shibusaki, T. Komatsubara, A. Umezawa,

W. K. Kwok, G. W. Crabtree and D. G. Hinks, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, 523 (1987).

第 V 章

- (1) J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe and H. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1859 (1988).
- (2) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* 337, 345 (1989);
H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* 62, 1197 (1989).
- (3) H. Muller-Buschbaum, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 674 (1977).
- (4) F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura and H. Asano, *Physica C* 158, 433 (1989).
- (5) A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and E. Takayama-Muromachi, submitted *Phys. Rev. B*.
- (6) J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, G. Liang and M. Croft, *Nature* 337, 720 (1989).
- (7) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Ropp, Jr., L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. van Dover, P. Marsh, W. F. Peck, Jr., P. K. Gallagher, S. H. Glarum, R. L. Farrow, J. V. Waszek, R. Hull and P. Trevor 337, 345 (1988).
- (8) G. M. Luke, B. J. Sternlieb, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, T. M. Riseman, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, S. Uchida, H. Takagi and Y. Tokura, *Nature* 338, 49 (1989).
- (9) Y. J. Uemura, private communication.
- (10) A. C. W. P. James, S. M. Zaurak, D. W. Murphy, *Nature* 338, 240 (1989).
- (11) J. T. Markert and M. B. Maple, *Solid State Commun.* 70, 145 (1989).
- (12) S. Kambe, K. Kishio, N. Ooba, N. Sugii, K. Kitazawa and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.*, 11 (1988).
- (13) Y. Tokura, H. Takagi, H. Watabe, H. Matsubara, S. Uchida, K. Hiraga, T. Oku, T. Mochiku and H. Asano, *Phys. Rev. B*, (in press).
- (14) J. Kondo and S. Nagai, *Research Report on Mechanism of Superconductivity*, p226.
- (15) T. Siegrist, S. M. Zaurak, D. W. Murphy and R. S. Roth, *Nature* 334, 231 (1988).
- (16) Y. Hidaka and M. Suzuki, *Nature* 338, 635 (1989).
- (17) M. Suzuki, *Phys. Rev.* B39, 2312 (1989).
- (18) J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, G. Liang, M. Croft, *Nature* 337, 720 (1989).

- (19) N. Kosugi, unpublished.
- (20) N. Nucker, P. Adelman, M. Alexander, H. romberg, S. Nakai, J. Fink,
H. Rietschel, G. Roth, H. Schmidt and H. Spille, Z. Phys, (in press).
- (21) F. Izumi and H. Asano, unpublished.

第 VI 章

- (1) J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. A281, 401 (1964).
- (2) W. Brinkman and T.M. Rice, Phys. Rev. B2, 4302 (1970).
- (3) M. Gutzwiller, Phys. Rev. 137, 1728 (1965).
- (4) See for example, G. Baskaran, Proc. Adriatic Research Conference on
Towards the Theoretical Understanding of High Tc Superconductivity,
Trieste, Italy, 1988, p3.
- (5) G. Kotliar, Proc. Mechanisms of High Temperature Superconductivity,
Hakone, 1988, p61.
- (6) L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, Phys. Rev. B28, 4227 (1983).
- (7) S. Uchida, S. Tajima, A. Masaki, S. Sugai, K. Kitazawa and S. Tanaka,
J. Phys. Soc. Jpn. 54, 4395 (1985).
- (8) S. Tajima, S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, S. tanaka and A. Katsui,
Phys. Rev. B32, 6302 (1985).
- (9) H. Sato, S. Tajima, H. Takagi and S. Uchida, Nature 338, 241 (1989).
- (10) J. Gopalakrishnan, G. Colsmann and B. Reuter, J. Solid State Chem. 22,
145 (1977).
- (11) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai,
Phys. Rev. B35, 8814 (1987).
- (12) T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayam-Yoshida, Y. Okabe, Y. Suzuki,
S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda,
S. Shamoto and M. Sato, Phys. Rev. B36, 5686 (1987).
- (13) J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh and M. Suenaga, Phys. Rev.
B35, 7187 (1987).
- (14) N. Nucker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, P. J. W. Weijs and
J. C. Fuggle, Z. Phys. B67, 9 (1987).
- (15) J. Zaanen, G. A. Sawatzky and J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55, 418 (1985).
- (16) T. Takahashi, H. Matsuyama, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, S. Hosoya, K. Seki,
H. Fujimoto, M. Sato and H. Inokuchi, Nature 334, 691 (1988).
- (17) N. Nucker, J. Fink, J. C. Fuggle, D. J. Durham and W. N. Temmerman,

- Physica C153-155, 119 (1988).
- (18) S. Tajima, S. Uchida, S. Kambe, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1228 (1987); S. Tajima, T. Nakahashi and S. Uchida, Physica C156, 90 (1988).
- (19) Y. Tokura, unpublished.
- (20) R. T. Collins, Z. Shlesinger, F. Holtzberg, P. Chaudari and C. Feild, Phys. Rev. B39, 6871 (1989).
- (21) J. Orenstein, G. A. Thomas, D. H. Rapkin, A. J. Milles, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszak, Physica C153-155, 1740 (1988).
- (22) V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. 58, 2794 (1987).
- (23) F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B37, 3759 (1988).
- (24) C. M. Varma, S. SchmitRink and E. Abrahams, Solid State commun. 62, 618 (1987).
- (25) J. E. Hirsh, S. Tang, E. Loh, Jr. and D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 60, 1668 (1988).
- (26) M. Ogata and h. Shiba, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 3074 (1988).
- (27) M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 57, 3128 (1988).
- (28) R. J. Birgeneau, M. A. Kastner and A. Aharony, Z. Phys. B71, 57 (1988).
- (29) H. Kamimura, S. Matsuno and R. Saito. Solid State commun. 63, 665 (1987).
- (30) P. W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).
- (31) H. Kitazawa, K. Katsumata, E. Torikai and K. Nagamine, Solid State commun., (in press).
- (32) P. H. P. Reinders, M. Springford, P. T. Coleridge, R. Bou;et and D. Ravot, Phys. Rev. Lett. 57, 1631 (1986).
- (33) J. Karpinski, presented at MRS Spring Meeting, San Diego, 1989.