

遷移金属酸化物の電子構造の光学的研究

有馬 孝尚

遷移金属酸化物の電子構造の光学的研究

有馬孝尚

1993年12月

本研究は東京大学大学院理学系研究科十倉好紀助教授のご指導のもとに行われた。ここに深く謝意を表する。さらに、研究を進めるに当たり多くの方のご協力をいただいた。ここに厚く心から感謝の意を表する。

また、以下の方々には特に深謝する。(五十音順)

秋光純(高圧合成)、伊藤利充(単結晶育成)、井戸立身(反射分光測定, 単結晶成長)、岩佐義宏(議論)、魚嶋稔(高圧合成)、内田慎一(研究指導, 議論)、内田雄幸(高圧合成)、永崎洋(議論)、江本桂子(事務)、岡田吉美(試料作製評価)、大塚茂己(機械工作)、大八木愛(事務)、糟谷将隆(ヴァナジウム酸化物の作製)、勝藤拓郎(赤外反射分光測定)、菊池健(単結晶育成, 顕微反射分光測定)、腰原伸也(測定装置の整備)、近藤高志(コンピュータソフトウェア)、佐藤寿志(議論)、高木英典(実験指導, 議論)、田口康二郎(チタン酸化物の作製)、玉作賢治(反射分光測定)、寺崎一郎(データ解析プログラム)、富本晃吉(高圧合成)、菱沼高広(高圧合成)、藤沢正美(真空紫外域反射分光測定)、藤島勇造(フローティングゾーン装置の整備)、藤森淳(議論)、前川禎通(理論計算)、三浦真紀子(事務)、村上洋一(磁化測定)、毛利信男(高圧合成)、守友浩(赤外分光装置の整備)、八木健彦(高圧合成)、山津久行(ヴァナジウム酸化物の試料作製)、Jerry B. Torrance(ニッケル酸化物の作製評価, 理論計算)

さらに、審査をお願いした藤森淳、池畑誠一郎、今田正俊、小谷章雄、安岡弘志の各先生方には貴重なご意見を頂いたので、ここに感謝する。

目次

1 序論	5
1.1 緒言	5
1.2 強相関電子系	6
1.2.1 モットハバード絶縁体	6
1.2.2 電荷移動絶縁体	8
1.2.3 強相関金属	9
1.3 高温超伝導体の物性	11
1.3.1 結晶構造	11
1.3.2 電子相図	12
1.3.3 輸送現象	13
1.3.4 光学応答	15
1.3.5 高エネルギー分光	16
1.4 ペロブスカイト型遷移金属酸化物	19
1.4.1 構造上の特徴	19
1.4.2 物性パラメータの制御	20
1.4.3 電子物性	22
1.5 光学反射率について	24
1.5.1 光学反射率とはどのような物理量か	24
1.5.2 結合状態密度	25
1.5.3 金属の光学応答: ドルーデモデル	25
2 実験方法	27
2.1 試料作製	27

目次	3
2.2 X線回折	35
2.3 ラウエ写真	35
2.4 熱重量分析、熱分析	37
2.5 電気抵抗率	37
2.6 磁化測定	38
2.7 光学反射分光	38
2.8 クラマースクローニヒ解析	40
3 ペロブスカイト型遷移金属酸化物の光物性	45
3.1 試料評価	45
3.2 反射スペクトルの全体像	45
3.3 光学ギャップ	51
3.3.1 個々の物質のスペクトル	51
3.3.2 光学ギャップの遷移金属種による変化	61
3.3.3 イオン結晶モデルとの比較	66
3.4 格子振動スペクトル	69
3.5 金属相の光学特性	70
3.6 正孔ドーピングと金属転移濃度	75
3.7 本章のまとめ	78
4 T'相銅酸化物の光物性	80
4.1 電子構造概略	80
4.2 希土類置換によるスペクトルの変化	83
4.2.1 光学ギャップ	83
4.2.2 格子振動スペクトル	89
4.2.3 高エネルギースペクトル	93
4.2.4 圧力効果との比較	94
4.3 電子ドーピングによる電子状態の変化	95
4.3.1 試料評価	95
4.3.2 異方性	95
4.3.3 ドーピング依存性	97

4.3.4	還元効果	102
4.3.5	電子構造のドーピングによる変化	103
4.4	金属相の光学特性	104
4.5	本章のまとめ	108
5	総合討論	110
5.1	整数占有系絶縁体の電子状態	110
5.2	整数占有系金属の電子状態	111
5.3	非整数占有の場合	112
5.4	高温超伝導体	113
6	結論	115
	参考文献	117
	発表論文	122

第1章 序論

1.1 緒言

固体物理学は並進対称性と平均場近似を基礎にしたバンド模型によって発展してきた。金属や半導体を舞台とした物性はこのバンド模型によってほとんど完全に理解することができる。もちろん、すべての固体がバンド理論で理解できるかというとは実はそうではない。固体が多体系であることを直接考えなければその物性が理解できないような系が存在することは、すでに30年以上前からよく知られていた。モット転移やハバードハミルトニアンという概念はその頃に作り出されている。電子間の相互作用が強い系では平均場近似が成り立たずにバンド理論が破綻し得るということが認識されていた。

1986年の銅複合酸化物超伝導体の発見 [1] は、その後の未曾有の活発な物性研究へとつながっていった。その成果として二次元の CuO_2 面をもつ一連の物質群の物性は現象としては、あるいは実験的には非常によく認識されたように思われる。しかし、この現象をどのように理解すべきかという点については諸説入り乱れていて、実際のところ理論的に解決されるには至っていない。その理由は、銅の $3d$ 電子間の相関が極めて強く、現在の固体物理学ではこれを取り扱う手法が確立されていないという点にある。すなわち、高温超伝導体の研究の流れの中で、固体における多体効果の理解がいかに重要であり、それにも関わらずいかに不完全でかつ困難かが再認識された。その結果、多体問題がこれからの物性物理学の中心課題の一つとなることは疑いない。また、多体問題の陰に隠れてはいるが、固溶系で本質的に存在する乱れの効果の重要性も高温超伝導体の物性の各所に顔を出している。バンド理論では取り扱いにくいこの種の非周期性の問題も、現在の物性物理の重要な課題の一つとなっている。

本研究では高温超伝導体よりさらに大きな枠組みとしての $3d$ 遷移金属の酸化物に焦点を当てその電子構造を実験的に明らかにすることを目的とした。本実験で測定手段として採

用した光学測定は、測定できるエネルギー範囲が広く、分解能も極めて高いことからフェルミ面近傍から価電子帯全体にわたる電子構造の概略を決定するのに最も適した実験手法だといえる。ただし、温度エネルギー程度の低エネルギー領域の振る舞いを見るには輸送現象や磁気測定などのプローブには劣る。そういった意味で、物質の電子構造を知るためには一元的な測定に頼らずに様々な測定手法を用いて様々な系について結果を比較検討することが重要だ。そこで、本研究では主に光学測定から大まかな電子構造を決めて、よりエネルギーの低いプローブの結果と比較するという立場をとった。また、酸化物系は試料作製が比較的容易で素人にもできるという点を生かして、本研究では様々な物質を作製して物性測定を行い、物質間の比較をすることに重点をおいた。その際、固体中の多体効果について大きな視点から考えるという立場を常に取った。すなわち、研究目的としては次の二点を常に念頭においた。

1. $3d$ 遷移金属酸化物の金属絶縁体転移はどのような電子構造の変化によって起きるか。
2. 強い電子相関を有する金属の電子状態をどのように考えたらよいか。

本研究でこの問題が解決したとは思わないが、幾分かの進展があったと考えている。

以下、本論文の構成について述べる。第1章の残りの部分では本研究に関連する $3d$ 遷移金属酸化物の物性についていままでに知られていることを概説し、また、固体の光学定数についての予備知識をまとめる。第2章では試料作製、光学測定などの実験方法にふれる。第3章と第4章にそれぞれペロブスカイト型の $3d$ 遷移金属酸化物と T' 型構造の銅複合酸化物の光学測定の実験結果をまとめる。第5章で、主に他の測定から得られた結果との比較をもとにして電子構造についての議論を行ったのち、第6章で本研究で得られた結論を述べる。

1.2 強相関電子系

1.2.1 モットハバード絶縁体

電子と電子の間には静電的なクーロン反発力が働く。したがって、固体の電子状態を電子間の反発力を無視して語ることは原理的にできない。しかし、現実にはある固体は強相関電子系といわれ、あるものはそう言われぬ。その区別はどこにあるのだろうか。シリ

コンなどの四族半導体や銀などの貴金属は代表的な弱相関系で、電子状態はバンド理論によって理解できる。このバンド理論は、ある電子の運動を考えた場合に他の電子からの反発力を平均的なもので置き換えてやるような平均場近似の仮定のもとに成り立っている。バンド理論は一体近似であり、これが良い描像であるということは電子相関を有効質量等に繰り込めることを意味する。バンド理論が成り立つ系を、特にそれ以外の物質群と区別する必要はない。極端な言い方をすれば、一体近似が妥当かどうかが強相関かどうかの最も重要な分かれ目になる。

では、現実の物質で強相関といわれるものにはどういった物質が当てはまるだろうか。クーロン反発力が大きいかどうかは、電子の軌道の空間的な広がりと周りの電子からの遮蔽の大きさで決定されると考えてよい。前者は価電子帯(原子軌道近似の立場において)どの軌道から成っているかに、また、後者は価電子の数とバンド質量とにそれぞれよっている。経験的にはクーロン反発力が大きくなるのは $4f$ 電子や $3d$ 電子が価電子となるような系であることが知られている。特に、金属間化合物以外の化合物は s 電子や p 電子が化学結合に関与して分極能が小さくなるために静電遮蔽があまり効かない。したがって、この種の $3d$ 、 $4f$ 遷移金属化合物は強相関系となることが多い。これらの化合物はしばしばバンド計算の予想と食い違い絶縁体となる。この種の絶縁体は電子間に働く強い相関が最も顕著に現れた場合だろう。

さて、この種の強相関絶縁体の存在は古くから認識されていた。モットによれば、電子間の反発を強くしていくと、ある段階で電子を空間的に遍歴させたときに得をするエネルギー(バンド幅程度)よりもクーロン反発による損のほうが大きくなる。このとき電子は各サイトに同数ずつ収容され局在する[2]。この種の絶縁体をモットハバード絶縁体または単にモット絶縁体と呼ぶ。通常の絶縁体ではパウリの排他律からバンドギャップの起源となっているが、モットハバード絶縁体ではオンサイトのクーロン反発が電荷のギャップの起源となっている。モットハバード絶縁体における占有状態を下部ハバード帯、電子間の反発によって電子が入っていない状態を上部ハバード帯としてバンド理論と擬似的な対応付けをすることがよくあるが、両者とも一電子的な状態ではないことを常に意識しておかなくてはならない。また、モットハバード絶縁体において、あるサイトの電子数を1つ減らして別のサイトへ移動させるとオンサイトのクーロン反発の分だけエネルギーの損を招く。電子状態図では下部ハバード帯から上部ハバード帯へと電子を励起したことに相当する。この電荷ギャップをモットハバードギャップ、あるいは単にモットギャップと呼ぶ。

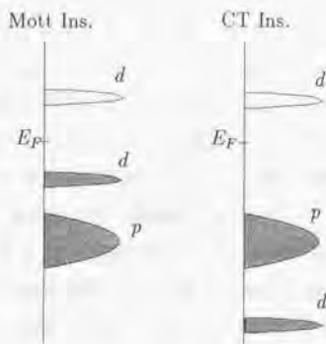


図 1.1: モット絶縁体(左)と電荷移動型絶縁体(右)の電子構造(模式図)。縦軸に一電子エネルギーをとっている。塗りつぶした部分は電子占有帯を表す。

1.2.2 電荷移動絶縁体

電子間のクーロン反発力によって絶縁体となっている物質は古くは全てモット絶縁体とされていた。ところが近年、ザーネンらによって最低電荷ギャップが異種原子への電荷移動で特徴づけられる物質を単純なモット絶縁体と区別することが提唱された [3]。酸化物の場合を例にとると酸素の $2p$ 軌道に正孔を導入するほうが下部ハバード帯に正孔を導入するよりもエネルギー的に安定な場合がありうる。これを電荷移動型の絶縁体と呼ぶ。

今述べた状況を模式的に図 1.1 に表した。図の左側はモット絶縁体を表している。最高占有状態の下部ハバード帯と最低非占有状態の上部ハバード帯との間のギャップがモットハバードギャップとなる。それに対して図の右側は電荷移動型絶縁体であり、最高占有状態が陰イオンの p 状態となっている。この p 状態と上部ハバード帯との間に電荷移動型ギャップが開いている。

$3d$ 遷移金属の化合物は電子相関の強い系となりやすいが、モット絶縁体と電荷移動絶縁体という分類をすると周期律表の右側に位置する遷移金属の化合物ほど電荷移動型の絶縁体になりやすいことが予想される。なぜならば、 $3d$ 遷移金属の $3d$ 軌道は原子番号が増え

るにつれて軌道半径が小さくなっていくので $3d$ 準位そのものは安定になり、一方、オンサイトのクーロン反発は大きくなるはずだからだ。

ところで、実際の $3d$ 遷移金属酸化物における絶縁体相では単位胞あたりに遷移金属が1つしか含まれていないことはほとんどない。例えば、本研究で取り扱った LaMO_3 (M は $3d$ 遷移金属) の多くは GdFeO_3 型の歪を伴い単位胞当たり四つの M イオンを含む。では、この絶縁体相を電子格子相互作用によるバンド絶縁体と考えてよいだろうか。実際の $3d$ 遷移金属酸化物は磁気的な自由度が残っていてキュリーワイス的な磁化を示すことからバンド絶縁体と考えるのは適当ではなく、電子相関による絶縁体だと考えなくてはならない。この点が BaBiO_3 などの絶縁体相 (おそらくは電荷密度波状態) との決定的な違いとなっている。また、 $3d$ 遷移金属酸化物の絶縁体相は低温で磁気的な秩序を示すことが多いが、ほとんどの場合転移点の高温側からすでに電荷励起にギャップを有するため、この磁気秩序はスピン密度波状態とは考えられない。すなわち、経験的に、 $3d$ 遷移金属酸化物では導電性分子性結晶で頻繁に見られる電荷密度波状態やスピン密度波状態といった絶縁体相はあまり見られず、電子相関が絶縁体の起源となることが多い。もっとも個々の物質の電子物性を論じる際にはこういった点にも常に注意を払わなくてはならない。

1.2.3 強相関金属

バンド理論に反して絶縁体となっている系は電子間の相関が効いていることが明らかだが、金属となっている系は強相関電子系に分類できるかどうかの問題となる。ここでは強相関の絶縁体から相関の強さや電子数などのパラメータを変化させることによって金属へと転移した系を強相関金属ということにしよう。このような系の電子構造についても以下のような色々な場合が考えられる。

1. フェルミ液体

この場合のフェルミ液体とはランダウのフェルミ液体論 [4] を満たすような電子状態を指す。このとき、電荷担体の数 n はバンド理論のものと一致し、相関の強さは有効質量 m^* の増大という形で練り込むことができる。低エネルギーの電気的、磁気的、熱的応答は単純には n 、 m^* と準粒子の寿命 τ で記述できる。チタンやヴァナジウムの酸化物系やいわゆる重い電子系を記述する際に用いられる。モットハバード絶縁体や電荷移動型の絶縁体にキャリアドーピングを施した場合も、金属へ転移した段階ではもとのギャップが実効的に閉じてフェルミ液体として振る舞うことがありうる。

2. ドープされたモットハバード絶縁体

ある種のモットハバード絶縁体は元素の部分置換によってキャリアドーピングを施すことができる。このとき、モットハバード絶縁体の下地を保ったままドーピングされた電荷担体が結晶中を動き回るといふ、縮退半導体に近い電子状態が実現される可能性がある。電荷担体の数 n はドーピング量に対応し、系の電氣的応答はこの少数の電荷担体に支配される。一方、磁氣的な応答は下地の絶縁体のスピンと電荷担体が相互作用しながらともに磁場に応答するのでかなり複雑になることが予想できる。

3. ドープされた電荷移動型絶縁体

電荷移動型絶縁体においてもキャリアドーピングを施すことができる場合がある。この場合もドーピングされた電荷担体が動き回るといふ電子状態が実現される可能性がある。電子ドーピングの場合はモット絶縁体へのドーピングと類似の電子状態が期待される。正孔ドーピングの場合でも、下部ハバード帯のスピンと正孔の磁氣的な結合が強ければ実質的には下部ハバード帯に正孔を導入したのと同じことになり、モット絶縁体の場合と類似の電子状態が期待できる。一方、正孔が自由に動き回るといふ描像を取れば、モットハバード絶縁体の場合と異なった電子状態が実現される可能性がある。

いずれの場合にも、系の電氣的応答はドーピングされた少数キャリアに支配される。一方、磁氣的応答は下部ハバード帯のスピンと電荷担体のスピントで決まることになる。

4. 負の電荷移動エネルギーを有する半金属

電荷移動型絶縁体の電荷移動ギャップを次第に小さくしていったギャップエネルギーが負となった時点では、系は金属へと転移する。これを最も単純に考えれば、通常の半導体が半金属へと変わるのと同様の変化を起こす。ただし、このとき上部ハバード帯に少数の電子が入ることになるから、通常の半金属とはかなり違った物性を示すだろう。実際にこのような電子状態が実現されるか、または、フェルミ金属的な電子状態になってしまうのかは明らかではない。

5. 強磁性金属

3d 遷移金属イオンのうち大きなスピン量子数を持つマンガン、鉄、コバルトなどの酸化物においては、交換相互作用が電子状態を支配する最も重要な因子となり、その

結果低温で強磁性秩序を持つ金属が出現する。この状態ではほとんどの $3d$ 電子のスピンがそろっていて大きな磁化を有する。理論的には強磁性の発現は二重交換相互作用 [5] で説明されるが、 $3d$ 遷移金属酸化物の場合は伝導電子も $3d$ 電子の性格が強くバンド幅が狭いことが特徴となっている。

$3d$ 遷移金属酸化物のうち、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ や SrVO_3 はフェルミ液体的な電子状態と考えると良いことが明らかになっている [6, 7, 8]。また、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ や $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$ は強磁性を示す金属の代表物質と言える [8]。周期律表の左側のチタン、ヴァナジウムは $3d$ 軌道が空間的に広がっていて電子相関が比較的弱いため、金属的伝導を示すようなそれらの化合物はフェルミ液体になりやすい。また、 $3d$ 遷移金属の中央付近に位置するマンガンやコバルトはスピン量子数が大きいため、その酸化物は大きなフント結合を得するような金属強磁性相になりやすいと考えられる。では、周期律表の右側に位置するニッケル、銅の酸化物はどのような電子状態をとるのだろうか？その一つの典型例が高温超伝導体であり、単純なフェルミ液体描像では実験データをうまく説明できない。フェルミ液体の枠内で考えようとする場合でも、非常に寿命の短いフェルミ粒子を考えることが不可欠となっている。周期律表の右側の $3d$ 遷移金属種ほど、また、次元性が低くなるほど、電子相関の効果が重要になるはずで、その意味では高温超伝導体は最も電子相関の強い金属の代表例だ。

1.3 高温超伝導体の物性

高温超伝導体も発見以来かなりの時が経ち、その物性はかなり明らかになった。ここでは、正孔ドーパ系、電子ドーパ系それぞれの代表としての $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 系の基礎物性を簡単にまとめて比較しておく。

1.3.1 結晶構造

銅酸化物高温超伝導体は例外なく CuO_4 の正方形の単位を角でつなげてできるような CuO_2 面を有する。この CuO_2 面は電気的に不活性な 'ブロック層' で仕切られていて全体としてはこれらが交互に積層したような層状の結晶構造を有する [9]。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ はそれぞれ T および T' 構造と呼ばれる非常に単純な構造を有する。図 1.2 に示すように CuO_6 八面体 (T 構造) あるいは CuO_4 正方形 (T' 構造) が Cu-O 二次元面を構成して、その面の間を La-O 層 (岩塩構造) あるいは Nd-O 層 (螢石構造) が仕切っ

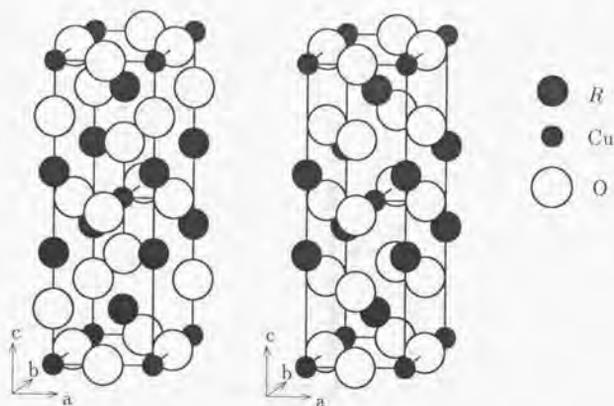


図 1.2: T 構造 (左) と T' 構造 (右)

ている。 CuO_2 面の銅がいくつの酸素に配位されるかは CuO_2 面をはさむブロック層が頂点酸素を供給するかどうかで決まっている。岩塩構造の La_2O_2 ブロックが頂点酸素を供給するのに対して螢石構造の Nd_2O_2 ブロックは頂点酸素を供給しないので、それぞれの系における配位数は 6 および 4 となっている。これが、電子正孔のどちらかがドーピングできるかということに関係しているように考えられる。すなわち、経験的には配位数が 5 または 6 であるような銅酸化物系は正孔ドーピングが、また、配位数が 4 の場合は電子ドーピングがそれぞれ可能だと考えられる。

1.3.2 電子相図

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-5}$ の電子相図 [10] を図 1.3 に示した。ストロンチウムやセリウムでキャリアドーピングを行わない母体物質は絶縁体であり、約 300 K より低温で銅のスピンが反強磁性秩序を有する。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、この反強磁性秩序は少量のストロンチウム置換によって速やかに消失し、かわって超伝導相が出現する。この超伝導の転移温度は $x = 0.15$ 付近で最高となりそれより正孔ドーピングを進めると超伝導転移温度は下降し、 $x = 0.20$ 付近で超伝導を示さない金属相へと変化する。

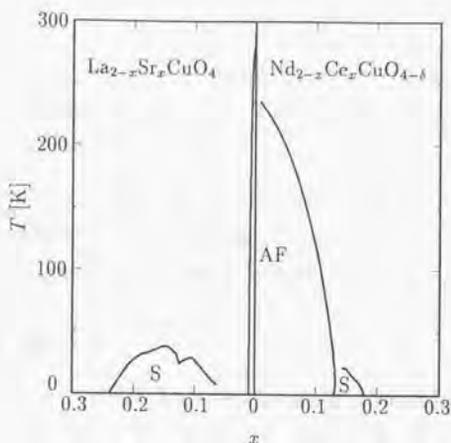


図 1.3: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の電子相図

一方、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ではセリウム置換によっても反強磁性秩序はなかなか消えず、 $x = 0.15$ 付近の試料を還元すると初めて反強磁性相が消える。そのとたんに超伝導相が出現し、しかも転移温度はそこで最高となる。さらにドーピングを進めると超伝導転移温度は下降し、 $x = 0.20$ 付近で超伝導を示さない金属相へと変化する。この相図を一見すると、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ では $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で見られる超伝導相の低濃度側が反強磁性相によって隠されているように見える。

1.3.3 輸送現象

1. 面内の電気伝導度

超伝導組成の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の面内の電気抵抗率は温度に比例するように見える [11]。また、高温まで抵抗飽和が観測されない。温度に比例する電気抵抗は Y-Ba-Cu-O など他の正孔ドーパ系にも共通してみられる特徴として初期から注目されているが、いまだにその明確な意味付けはできていない。温度に比例するような抵抗率は通常の音響モードの格子振動による散乱が支配的な場合にも見られるが、その場合にはデバ

イ温度より十分低温ではより暮の強い温度依存性へと移り変わる。高温超伝導体の場合はデバイ温度のはるか下まで温度に比例する振る舞いが続くことが知られており、特異な散乱現象を示唆している [12]。超伝導が消えるような高濃度のドーピングが行われた系では温度依存性はより強くなり、温度の1.5乗から2乗の温度依存性を示すことが報告されている [11]。

一方、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の面内の電気抵抗率は温度の二乗に比例するよう見え、電子電子相関による散乱が電気抵抗率を支配していると考えられることができる。この正孔系との違いはよく知られているが、理論的に説明した例はないといってよい。

2. CuO_2 面に垂直な電気伝導度

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のCu-O面に垂直な方向の電気抵抗率は超伝導組成においても半導体的な温度依存性 ($dp/dT < 0$) を示す [13]。しかも、その絶対値は $1\Omega\text{m}$ を越えておりバンド理論では説明しにくい。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の場合、超伝導の消えるオーバードープ組成ではc軸方向の抵抗率も金属的な温度依存性を示すようになり、その形状も面内の電気抵抗率と似通ったものになる。これは、フェルミ液体的な電子状態を示しているとされる。

3. ホール係数 [10]

磁場をCu-O面に垂直にかける配置でのホール係数はオーバードープ領域を除くほとんどの組成範囲でドーピングした電荷担体と同じ符号を示す。その大きさの組成依存性はドーパされた電荷担体の数の逆数とかなりよく一致するようになる。この実験結果から、電荷担体がバンド理論で予想されるような多数の電子とは考えられず、ドーパされた正孔がそのまま電荷担体となるような状況に近いことが示唆された。

オーバードープ領域ではホール係数は非常に小さくなり、バンド計算から予想されるものと良く一致する。

また、ホール係数には奇妙な温度依存性が観測される。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、ホール移動度が温度の二乗に反比例する ($R_H\sigma \propto T^{-2}$) に見えることがわかっている。通常の金属では抵抗率に現れる移動度とホール移動度は同じ温度依存性を有するが、高温超伝導体の場合は見かけ上これと異なっていることになる。

1.3.4 光学応答

高温超伝導体の光物性は他の物性に劣らず盛んに研究されたが、特にその中でも $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 系は良質の試料を用いた精密な研究が進んでいる。ここでは簡単に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系についてその結果を紹介する。

図 1.4 は面内偏光における光学反射スペクトルのドーピング依存性 [14, 15] を示している。また、このスペクトルをクラマースクローニヒ変換して得られた光学伝導度スペクトルを図 1.5 に示す。母体絶縁体 La_2CuO_4 の光学反射スペクトルは遠赤外域の光学フォノンと 2 eV 付近の電荷移動ギャップによって特徴付けられる。ストロンチウムのドーピングによって電荷移動励起領域の振動子強度は赤外域へと移っていき、それによって速やかに光学フォノンは遮蔽される。相図上で超伝導が現れないような低濃度ドーピング領域では、赤外域の応答はいわゆるギャップ内吸収として捉えることが出来る。さらにドーピングが進むと系は金属化し、同時に赤外域の吸収も $\omega = 0$ に光学的伝導度のピークを持つようになる。正孔ドーピングに伴う電荷移動励起から低エネルギーへの振動子強度の移動は超伝導を示す組成領域でほぼ終了し、さらにドーピングが進んで超伝導が消失するような組成では $\omega = 0$ にピークを持つドルーデ的な応答がシャープになる。なお、ドーピングとともに成長する 1.5 eV 付近の光学伝導度のピークは他の正孔系では見られず、酸素欠陥など結晶の欠陥に起因すると考えられている。

このように、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系の光学応答はドーピングによる電荷移動励起から赤外域への急速な振動子強度の移動と、それにやや遅れて進行する赤外吸収の中での重心の低エネルギー側への移動としてまとめることができる。この赤外域吸収に関しては、ドルーデ成分と中赤外吸収の二成分に分けて考える立場と強いエネルギー依存性を持った特殊な電子ガスの一成分応答として考える立場が存在する。前者では、ドーピングによって中赤外吸収からドルーデ吸収への振動子強度の移動を考えることになる。一方後者ではドーピングによって準粒子の寿命のエネルギー依存性が変化すると考えることになる。

一方、面と垂直な方向のキャリアの運動はどのように見えるのだろうか？ 図 1.6 に示すように、 c 軸に平行な偏光に対するスペクトルは超伝導転移温度 T_c より上ではほぼ絶縁体的に見えることが分かってきた [16]。 c 軸方向の抵抗率が半導体的な温度変化を示すことと一致する結果といえる。光学スペクトルと電気抵抗率の測定結果は、 La-Sr-Cu-O 系においては超伝導組成においても超伝導転移点より高温側でのキャリアのコヒーレントな運動が CuO_2 面内に閉じこめられていることを示している。これに対してオーバードープ領域で

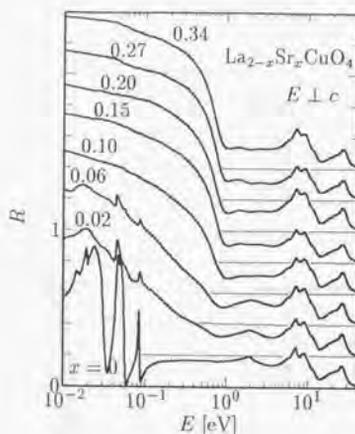


図 1.4: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の CuO_2 面に平行な偏光方向に対する光学反射スペクトル (室温)。[15] より抜粋。 $x=0$ で見られる 0.1 eV 以下のスペクトル構造は光学フォノンによる。

は $E \parallel c$ の反射スペクトルにもプラズマエッジが現れるようになり、電気抵抗率の結果と同様にバンド描像が成立するようになる。

1.3.5 高エネルギー分光

銅酸化物超伝導体の高エネルギー分光の結果を非常に簡単にまとめると、次のように述べることができるだろう：

1. 母体絶縁体結晶に対するキャリアドーピングはリジッドバンド的には行われない。むしろ、ギャップ内に新しい状態が成長して行くように見える。ここにフェルミ準位がピン止めされる。
2. しかしながら、このギャップ内状態は不純物準位のような局所的な物ではなく逆格子空間内で分散を有するような状態に見える [17]。

このようにホール係数で‘少数のホール’による伝導が示唆されるのに対して角度分解型の光電子分光で‘大きなフェルミ面’が観測されることが銅酸化物超伝導体の特徴であり、

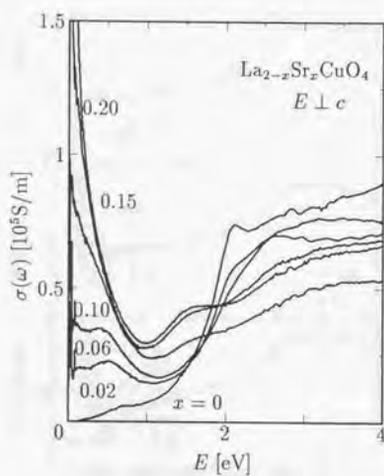


図 1.5: $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ の CuO_2 面に平行な偏光方向に対する光学伝導度スペクトル (室温測定)。[15] より抜粋。

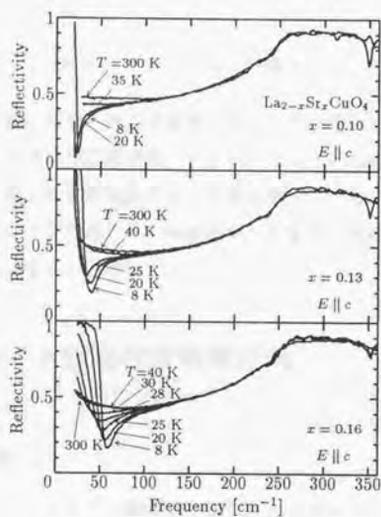


図 1.6: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $E \parallel c$ 偏光の光学反射スペクトルの温度変化。[16] より抜粋。

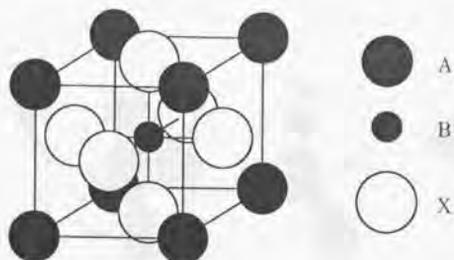


図 1.7: ペロブスカイト構造。

これをめぐって様々な理論的解釈—例えば電荷とスピンの分離など—がなされている。すなわち、高エネルギー分光や光学応答で見いだされたギャップ内状態とは何なのか、が高温超伝導体の常伝導相の電子物性を理解する上で鍵を握っていることは間違いなく、これを様々な低エネルギープローブで得られた実験結果と矛盾なく説明することができれば高温超伝導体の物性が理解できたことになる。

1.4 ペロブスカイト型遷移金属酸化物

1.4.1 構造上の特徴

図 1.7 に示す構造をペロブスカイト型構造と呼ぶ。A イオンと X イオンが面心最密充填構造を形成し、その 6 配位サイトに B イオンが位置している。したがって、A イオンと X イオンはイオン半径の大きなものが、また、B イオンは小さなものが入りやすい。数多くの 1:1:3 の組成比を有する三元系の酸化物やハロゲン化物がこの構造を取っており、物質群の多彩さがペロブスカイト構造の大きな特徴となっている。

各イオンを剛体球と仮定し、その半径をそれぞれ r_A , r_B , r_X とすると、ペロブスカイト構造を形成するための理想的な充填条件は

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

と書ける。実際には等号は成り立たず、この左辺を右辺で割った値が 1 からどれだけ離れ

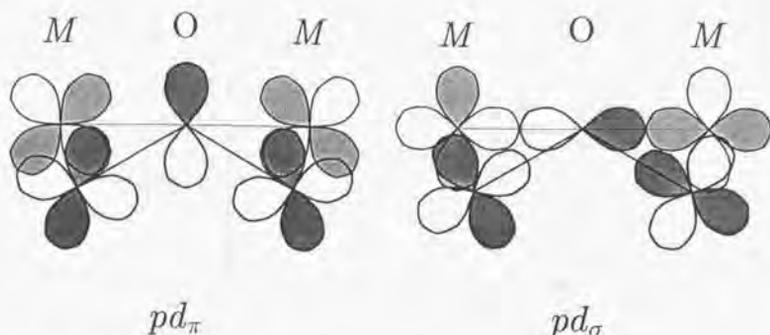


図 1.8: $M-O-M$ の結合角の歪による $O2p-M 3d$ の重なり積分の変化を模式的に示した。 MO_6 八面体はほとんど変形しないので、 M の $3d$ 軌道の向きは (配位子場効果が強い場合) 八面体の中で変化しないことに注意。

ているので構造の安定性が論じられる。この値をペロブスカイト構造のトレランス因子と呼ぶ。 $3d$ 遷移金属酸化物の場合は X サイトと B サイトをそれぞれ酸素イオンと $3d$ 遷移金属 (M) イオンが占める。酸素と M のイオン半径はそれぞれおよそ 138 pm、60 pm だから、 A サイトイオンの理想半径はおよそ 140 pm と計算される。これは陽イオンとしてはかなり大きく、二価のバリウム、ストロンチウム、および鉛イオンがほぼこの値に近い。実際に、これらが A サイトに入った場合は歪の無い立方晶のペロブスカイト構造をとることが多い。これよりやや小さいカルシウムや希土類金属、ビスマスも A サイトに入り得るが、その場合トレランス因子が 1 よりかなり小さくなり、理想的な立方晶ペロブスカイト構造を保てずに色々な歪みを伴ったペロブスカイト類似構造をとるようになる。この歪が電子構造を決定する上で重要な因子の一つとなる。これについてはすぐ後で述べる。

1.4.2 物性パラメータの制御

ペロブスカイト型 $3d$ 遷移金属酸化物において A サイトイオンは典型元素であるから系の低エネルギーの物性は $M-O$ の三次元ネットワークが支配する。このネットワークの物性パラメータを人工的に制御するには次のような方法が挙げられる。第一に、前節で述べた構造歪をうまく利用することによって電子の運動エネルギーを調節することができる。

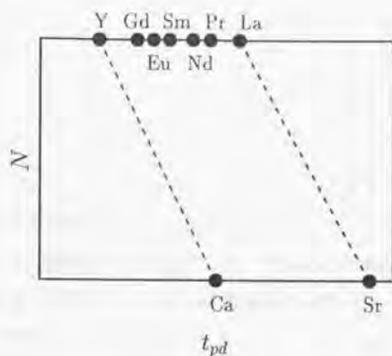


図 1.9: A サイトの置換による AMO_3 の平均の $3d$ 電子数 N と $3d-2p$ の軌道の重なりの変化を模式的に示す。横軸はまた一電子的な意味でのバンド幅の変化と考えることができる。破線は A サイトを (La,Sr) または (Y,Ca) の固溶にしたときの物性パラメータの変化。

ペロブスカイト構造では歪によって多くの場合 $M-O-M$ の結合角が 180° からずれる。この $M-O-M$ 角の屈曲は M の $3d$ 軌道と酸素の $2p$ 軌道との重なり積分を減少させる働きを持つ (図 1.8)。したがって系の電子状態にとってこの歪み角は重大な意味を持つ。その典型的な例として後で述べる希土類ニッケル酸化物系の金属-絶縁体転移が挙げられる。第二に、A サイトイオンを異なる価数のイオンの固溶系にして $3d$ 電子の数を変化させることができる。例えば、A サイトイオンの平均価数を 2.5 にしてやれば、電気的中性条件を保つように M の形式価数は 3.5 となる。これは化学的な $3d$ 電子数 N の制御ということができる。実際に、二価のアルカリ土類金属と三価の希土類を固溶させれば図 1.9 に示すように $3d$ 電子数と一電子バンド幅のある領域の中で走査することができる。すなわち、ペロブスカイト構造の大きな特徴として化学的手法によって物性パラメータが制御可能なことが挙げられる。

また、A サイトがランタンの場合、すべての $3d$ 遷移金属種 (M) について $LaMO_3$ なる化合物が存在することが知られており、ペロブスカイト構造の酸化物は M の種類の違いによる物性の変化を系統的に調べるためにも非常に適していると言える。これらの点が物性研究においてペロブスカイト構造の酸化物を研究対象とする上で大きな利点となっている。

1.4.3 電子物性

ここでは三価の $3d$ 遷移金属のペロブスカイト型酸化物の基礎的な物性について簡単にふれておく。

1. $RTiO_3(3d^1)$

$RTiO_3$ はすべて $GdFeO_3$ 型の歪を伴ったペロブスカイト構造を有する。電気伝導性に関しては酸素の化学量論的ズレによる混乱があったが、現在では全温度領域で絶縁体だとされている [19]。磁性は $LaTiO_3$, $PrTiO_3$ が低温で反強磁性的にスピンの秩序を持った弱い強磁性を示すが、 $NdTiO_3$ では低温まで磁気秩序は観測されず、これより小さなイオン半径を有する希土類が A サイトに入ると、低温で真の意味での強磁性を示すようになる [20]。

2. $RVO_3(3d^2)$

$LaVO_3$ は、室温では斜方晶系に歪んだペロブスカイト構造をとる。そのほかの RVO_3 もすべて $GdFeO_3$ 型となる。 RVO_3 は全温度領域で絶縁体的な電気伝導度の温度変化を示し、低温では弱い強磁性秩序を有する [21, 22]。

3. $RCrO_3(3d^3)$

$RCrO_3$ は、 $GdFeO_3$ 型の歪を有する斜方晶のペロブスカイト型構造を取る。全温度領域で絶縁体的な電気伝導度の温度変化を示し、低温で弱い強磁性秩序を有する [23, 24]。

4. $RMnO_3(3d^4)$

$RMnO_3$ を通常の方法で作製するとホロミウムより大きなイオン半径を有する希土類については $GdFeO_3$ 型の歪を有する斜方晶のペロブスカイト型構造をもつ物質ができるが、それより小さなイオン半径を有する希土類では六方晶系に属する結晶多形ができる。高圧下の合成ではペロブスカイト型構造の結晶多形も作製することができる。ペロブスカイト型構造の $RMnO_3$ は全温度領域で絶縁体的な電気伝導度の温度変化を示し、低温では弱い強磁性秩序を有する [25]。

5. $RFeO_3(3d^5)$

$RFeO_3$ は $GdFeO_3$ 型の歪を伴うペロブスカイト構造を取る。電気的には絶縁体であり、室温よりかなり高温側から弱い強磁性を示す [26, 27]。

6. $R\text{CoO}_3(3d^6)$

LaCoO_3 が菱面体晶系の歪を有する以外はすべて GdFeO_3 型の歪を有するペロブスカイト型構造を取る。このような菱面体晶系の歪を持つペロブスカイト型類似構造の酸化物もかなり知られており、 MO_6 正八面体がほとんど変形せずに $\langle 111 \rangle$ 軸のまわりに回転している。この回転の向きが違う二つの八面体が単位胞当たりに含まれているため、単位胞の大きさは立方晶ペロブスカイトの場合と比べて約二倍になっている。

$R\text{CoO}_3$ は電気的には絶縁体で、磁性はコバルトの高スピン状態と低スピン状態の問題があるため複雑な様相を示すが、基底状態はコバルトが低スピンを取り反磁性であることが示唆されている [28, 29]。

7. $R\text{NiO}_3(3d^7)$

LaNiO_3 が菱面体晶系の歪を有する以外はすべて GdFeO_3 型の歪を有するペロブスカイト型構造を取る [30]。 $R\text{NiO}_3$ は A サイトのイオン半径の変化と温度によって常磁性金属、常磁性絶縁体、および反強磁性絶縁体の各相が現れる。図 1.10はトランスら [31] によって報告された電子相図で、縦軸に温度、横軸に A サイトの希土類のイオン半径をとっている。 LaNiO_3 は全温度領域で金属だが、希土類のイオン半径を小さくしていくとバンド幅が小さくなって低温で絶縁体化し、同時にニッケルのスピンの反強磁性秩序を示す。このときニッケルは低スピン ($S = 1/2$) 状態となっている。この常磁性金属から反強磁性絶縁体への転移は格子歪と結合した一次相転移であり温度履歴を示す [32]。この転移温度は希土類のイオン半径が小さくなるにつれて上昇するが、ネオジムよりも小さな希土類が A サイトに入ると、電気的な転移と磁気的な転移が別の温度で起きようになり、磁気的な転移温度は希土類のイオン半径の減少とともに下降する。本研究でもこのニッケル系の金属絶縁体転移に注目して電子構造の研究を行った。

8. $\text{LaCuO}_3(3d^9)$

LaCuO_3 は LaCoO_3 型の菱面体晶系の歪を有するペロブスカイト型構造を取り、全温度領域で常磁性金属であると報告されている [33]。

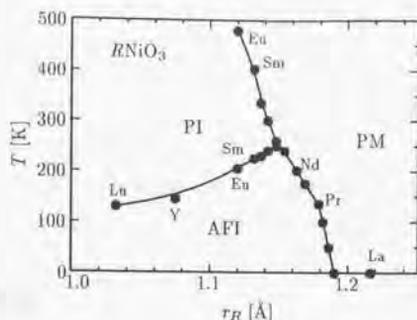


図 1.10: ペロブスカイト型ニッケル酸化物の電子相図 [31]。

1.5 光学反射率について

1.5.1 光学反射率とはどのような物理量か

物質の光学応答を論じる際に取り扱う電磁波の波長は固体中の原子間隔に比べて非常に長い。また、通常磁気応答は電気応答に対して無視できる。したがって、固体の光学応答は長波の横波電場に対する分極波として取り扱うことができ、応答函数としては複素誘電函数 $\epsilon^*(\omega)$ が用いられる。また、電子の電磁応答のみを考えると、誘電率の虚部に対して総和則

$$\int_0^\infty d\omega \text{Im}(\epsilon^*(\omega)) \omega \propto N$$

(N は単位体積中りの電子数)

が成り立つ。この観点から $i\omega\epsilon^*(\omega)$ を応答函数として用いることも多い。これは適当に単位系をとってやると単位電界強度あたりの電流密度を表すものと解釈できるので、これを複素光学伝導度 $\sigma^*(\omega)$ と呼ぶ。また、試験電荷をいれるような縦波の外場に対する応答は遮蔽効果のため電磁波に対するものと異なっているが、その場合の応答函数は誘電率の逆数 $-1/\epsilon^*(\omega)$ で記述される。この応答函数は電子損失スペクトルの実験結果から得られるものに相当し、損失函数と呼ばれることが多い。

さて、測定する光学反射スペクトルはこれらの物理的な応答函数とどのような関係にあるだろうか。垂直入射の場合についてはマックスウェル方程式を適当な境界条件で解くこ

とによって光学反射率 $R(\omega)$ と複素屈折率 $n^*(\omega)$ および複素誘電率 $\epsilon^*(\omega)$ との間に成り立つ関係式

$$R(\omega) = \left| \frac{n^*(\omega) - 1}{n^*(\omega) + 1} \right|^2$$

$$n^*(\omega) = \sqrt{\epsilon^*(\omega)}$$

が得られる。この関係式をもとに光学反射率スペクトルから物質の誘電応答を論じることができる。これについては実験方法のところで詳しく述べる。

1.5.2 結合状態密度

誘電率の虚部は誘電的なエネルギーの損失を表し、微視的には電子が光子を吸収してその分エネルギーの高い励起状態へと移ることを意味する。非常に乱暴な言い方をすれば、光子エネルギーが物質中の電子の占有状態と非占有状態のエネルギー差と一致した場合にのみ誘電率の虚部が出現することになる。この事情を他の分光手段と比較すると次のようにまとめられる。光電子分光が占有状態の状態密度を、また、逆光電子分光や内殻の X 線吸収分光が非占有状態の状態密度をそれぞれ反映するのに対して、光学スペクトルは両者の結合状態密度を反映する。

1.5.3 金属の光学応答: ドルーデモデル

結合状態密度という考え方で光学スペクトルを解析することは概略において正しいが、金属のスペクトルには最も低エネルギー領域に電荷担体による光学応答が現れる。これについて少し述べておく。

金属の電子を電荷を持つ自由古典粒子と考えるモデルをドルーデモデル [34] と呼ぶが、これによれば金属中の電子に交流電場 $E(\omega)e^{-i\omega t}$ をかけた場合、電流密度 $j(\omega)e^{-i\omega t}$ は電子の数密度 n と質量 m および平均散乱時間 τ を用いて

$$j(\omega)e^{-i\omega t} = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega} E(\omega)e^{-i\omega t} \quad (1.1)$$

と表される。応答関数として電流密度 j の電界強度 E に対する比、すなわち複素伝導度 $\sigma^*(\omega)$ をとると、式(1.1)より

$$\sigma^*(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\tau^{-1} - i\omega}$$

$$\begin{aligned}
 &= \sigma(0) \frac{1}{1 - i\omega\tau} \\
 &= \sigma(0) \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} + i\sigma(0) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}
 \end{aligned}$$

と書ける。通常、実部 $\sigma(\omega) = \text{Re}(\sigma^*(\omega))$ を金属の光学応答を表す物理量として考えることが多く、これを特に光学伝導度と呼ぶ。式から分かるようにドルーデモデルにおける光学伝導度の値は、低エネルギーではほぼ一定で直流伝導度 $\sigma(0)$ とほぼ等しく、充分高い周波数領域 ($\omega\tau \gg 1$) では光子エネルギーの二乗に反比例して減衰する。実際の金属中の電子は古典統計に従わず量子統計(フェルミ-ディラック統計)に従うが、これは光学伝導度スペクトルに変更を与えない。また、周期ポテンシャルを考えると電子の波動関数は近似的にブロッホ状態で表されるが、その場合も電子の数密度 n 、およびその質量 m を伝導帯の電荷担体の数密度と有効質量に置き換えるだけでよい。このドルーデモデルは仮定が単純であるがゆえに現実の金属の応答とも非常によく合う。

しかし、電荷担体の散乱機構が強いエネルギー依存性を有する場合にはドルーデモデルからの逸脱が認められる場合がある。この逸脱をすべて準粒子の緩和時間のエネルギー依存性に帰するモデルを拡張ドルーデモデルという。このモデルでは、ドルーデモデルの τ^{-1} の代わりに ω 依存性を有する複素関数 $G(\omega)$ を用いることになる:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\omega_p^2}{G(\omega) - i\omega}$$

通常は、これをさらに変形して、

$$\begin{aligned}
 \sigma^*(\omega) &= \frac{\omega_p^2}{\text{Re}(G(\omega)) - i(\omega - \text{Im}G(\omega))} \\
 &= \frac{\omega_p^2}{\frac{1 - \text{Im}(G(\omega))/\omega}{\text{Re}G(\omega)} - i\omega} \\
 &= \frac{\omega_p^2}{\gamma^*(\omega) - i\omega}
 \end{aligned}$$

というように、準粒子の減衰と有効電子数がともにエネルギー依存性を持つとした式で表す。ただし、両者は完全に独立な変数ではない。もともと一種の応答関数 $G(\omega)$ から導出されたのでいわゆる因果率を満たす。いいかえれば、クラマースクローニヒの関係が成立する。この拡張ドルーデモデルは電子相関が強いと考えられる重い電子系や 3d 遷移金属の化合物などの光学スペクトルの解析にしばしば用いられる。

第2章 実験方法

2.1 試料作製

1. 固相反応法

いわゆる粉混ぜ法。陽イオンの化学量論比を考慮して原料粉末を計量し、メノウ乳鉢で混合し、圧縮整形した後（しない場合も多い）焼成する。得られた焼結体は一般に密度が低く、光学測定には向かない。したがって、本研究では仮焼成のみを固相反応法によって行った。

2. 高压合成法

固相反応法の一つだが、焼成時に数 GPa の固体圧をかける。得られる試料は通常多結晶体だが、密度はほぼその物質の理想密度に近い。したがって、ある程度粒成長をしていれば、光学測定用に鏡面研磨することができる。他の利点として、大気圧中での安定相とは異なる相が得られる場合がある。例えば、ペロブスカイト構造は稠密度が高いので高压下で安定となり作製し易くなることが知られており、ルテチウムを A サイトとするようなペロブスカイト型酸化物も高压下では作製することができる。また、適当な過酸化物や水素化物とともに熱処理することにより強酸化条件、強水素化条件を作り出し、特殊な化合物を作ることにもできる。高压合成法の欠点としては、得られる試料の量が少ないこと、後述するように温度の均一度があまりないこと、圧媒体の変形やヒーター、熱電対の経時変化を考えると高温で処理する時間を長くできないこと（通常1時間未満）、1回の試料合成にかかるコストが非常に大きいこと、などがあげられる。

本実験では高压発生装置として東京大学物性研究所の超高压部門のウェッチ型立方アンビル高压装置（700 トンプレス）を用いた。この装置は上下のピストンにそれぞれ

れ3個ずつの高圧アンビル(タングステンカーバイド製:先端16 mm角)がとりつけてあり、立方体試料をほぼ等方的に圧縮することができる。発生できる圧力は圧媒体の種類によって異なるが、今回用いたパイロフィライトの場合はおよそ5 GPaの圧力までかけることができる。

高圧下で試料合成を行う際には、圧媒体中に焼成すべき試料をヒーターと白金-ロジウム熱電対とともに仕込む。具体的には、図2.1のような構成の立方体試料を作って圧縮した。ここで、圧力がうまくかかるためには6個のアンビルに均等に力が加わることが必要なので、立方体試料の工作精度は各部とも0.1 mm以内とすることが望ましい。ヒーターとしては円筒状のグラファイト(図2.1.4)を用いており、アンビルからステンレスの輪とモリブデン板を通じて通電される。温度は白金ロジウム(JIS R)熱電対を用いて1600°Cまで計測できるが、実際の測定箇所はほぼグラファイトヒーター部分であり、試料部の温度とは明らかに異なっている。したがって、熱電対による温度計測は実際には目安にしかならない。また、アンビルを水冷しながら試料を加熱するため、試料の中心部と端でもかなり温度差ができる。また、圧力印加による熱電対の起電力の変化も考慮していないので温度計測の絶対精度はあまりよくないことが予想される。しかしながら、毎回同じ位置に熱電対を入れることができれば実験の再現性を上げることができる。

さらに、 $RNiO_3$ や $LaCuO_3$ など強酸化条件下での合成が必要な場合には、円柱状の試料空間の両端にそれぞれ50 mg程度の塩素酸カリウム($KClO_3$)または過塩素酸カリウム($KClO_4$)をプレスしたものを入れた。高温高圧処理の後(過)塩素酸カリウムが塩化カリウム(KCl)になっていたため、目的通りに酸化材として働いていることがわかった。(過)塩素酸カリウムの分解時に放出された酸素は一部マグネシアセルを透過してしまうと考えられるが、マグネシアの代わりに塩化ナトリウム、フッ化リチウム、金、白金を用いた場合も結果には顕著な相違が見られなかった。ただし、塩化ナトリウム、フッ化リチウムは5 GPaでの融点が約1400°Cであるから、それに近い温度になると酸素の透過が激しくなり酸化条件が弱まってしまうことが予想される。いずれにしても、セル材としてマグネシアが最適かどうかという点については今後検討を要する。

作製した試料はおよそ3 mmφ×4 mm lの円筒系で、マイクロカッターによって適当な形状に切り出して測定に用いた。

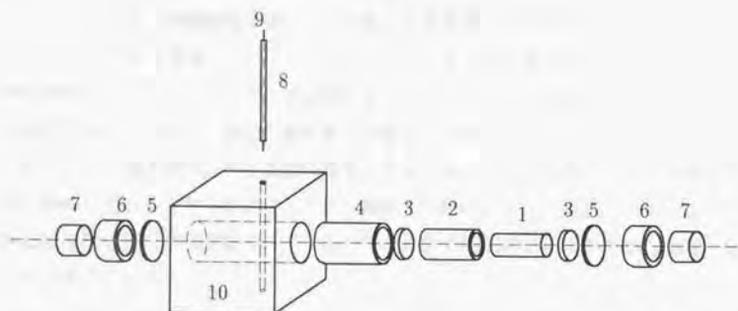


図 2.1: 高圧合成用の試料部の構成。1:試料部 $4.5\phi \times 10.0\ell$ 、2:マグネシアセル $6.5\phi^{OD}4.5\phi^{ID} \times 10.0\ell$ 、3:マグネシア蓋 $6.5\phi \times 1\ell$ 、4:黒鉛ヒータ $8.0\phi^{OD}6.6\phi^{ID} \times 12.0\ell$ 、5:モリブデン電極 $8.0\phi \times 0.3\ell$ 、6:ステンレス電極リング $8.0\phi^{OD}6.0\phi^{ID} \times 4.0\ell$ 、7:パイロフィライト蓋 $6.0\phi \times 4.0\ell$ 、8:アルミナ絶縁管 $0.5\phi^{OD}0.3\phi^{ID} \times 21.0\ell$ 、9:白金ロジウム熱電対 $0.2\phi \times 25\ell$ 、10:パイロフィライト圧媒体 $21.0 \times 21.0 \times 21.0$ 。

3. 硝酸塩分解法

固相反応法は粉末試薬の混合物から出発するため、反応前には原料粉末の粒径程度の不均一が存在することになる。この不均一が原因で、作製試料中に原料が残ったり固溶系の場合固溶度に不均一が生じたりすることがある。これを避けるために、固相反応を数回繰り返すことも考えられるが、むしろ、出発原料の均一性を上げることのほうが良い結果を得られる場合が多い。そこで、原料を溶液の形にして混合する方法が考えられる。金属酸化物の場合は金属の塩の水溶液が用いられる。この場合の塩としては水溶性でありかつ高温で分解して酸化物となることが要求され、硝酸塩や有機酸塩が適している。有機酸塩の場合は、金属の有機酸塩を1種類ずつ水溶液にして滴定によってその濃度を求めたのち混合する。また、乾燥時に偏析することを防ぐため、凍結乾燥(フリーズドライ法)や急速乾燥(スプレードライ法)が必要となる。一方、本研究で用いた硝酸塩の場合、酸化物や炭酸塩を正確に秤量して硝酸に溶かすことができるので、滴定操作よりも正確に組成比を決めることができる。一般に硝酸塩水溶液は濃縮していくとゲル状になるので、偏析の心配があまりない。欠点としては、硝酸塩の分解温度が有機酸塩に比べて高いため低温で焼成する原料の作製には向かないことが挙げられる。

実際の手順は目的物質によって多少異なるが、ここでは、 La_2NiO_3 の原料粉末の作製手順を例として記すことにする。

- La_2O_3 0.005 mol と NiO 0.01 mol を天秤で秤量して、50 ml 三角フラスコに入れる(図 2.2(a))。これに 10 ml の精製水と 40 ml の硝酸(61% JIS 特級)を加え、攪拌しながら約 100°C に加熱する(図 2.2(b))。この際、硝酸と水の蒸発を防ぐために冷却管を用いた。原料粉末が完全に溶解した後、冷却管をはずして替わりに別の三角フラスコと接続する。こうすると、蒸発した硝酸と水はこのフラスコに移動する(図 2.2(c))。試料の入ったフラスコの液量が 10 ml 程度になるまで加熱を続けたのち濃縮された溶液を白金坩堝に移し変える(図 2.2(d))。白金坩堝をさらに加熱して試料をゲル状にする(図 2.2(e))。これを電気管状炉へ入れ、酸素気流中 800°C で硝酸塩を分解させる。

こうして得られた粉末は非常に均一度が高く、多くの場合すでに原料金属の単純な酸化物ではなく別の何らかの反応物ができている。例えば、上記の La_2O_3 と NiO の場

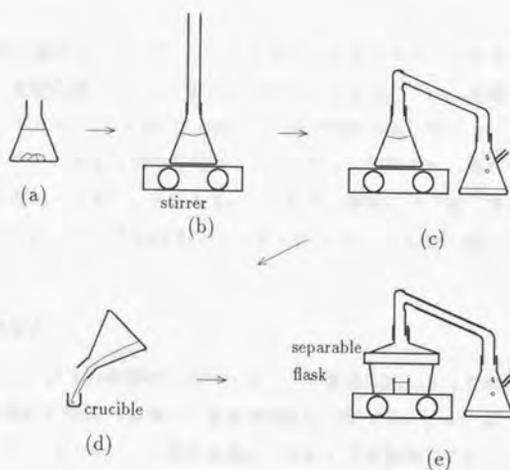


図 2.2: 硝酸塩分解法の手順。詳細は本文を参照のこと

合は LaNiO_3 の粉末ができる。

4. アーク溶融法

光学測定用の高密度の試料を合成するには試料を溶融固化させることが考えられる。溶融法は種々あるが、高融点を持つ物質の場合アーク放電による溶融が簡便である。本研究では Centorr 社製のトリアーク炉を用いた。アルゴン気流中で、3本のタングステン棒から銅ブロック上にある試料へと3本のアーク放電を飛ばす。これによって試料は加熱されて溶融する。その後に電流を減じていき、試料の温度を下げると試料が固化する。

この方法は簡便ではあるが、いくつか欠点もある。まず、試料を保持する銅ブロックはそれ自身が溶融しないように水冷されているため、アーク放電中の試料の温度勾配はたいへん大きく ($> 1000^\circ\text{C}/\text{mm}$)、これが試料の均一度について問題となることが多い。さらに、放電現象の特性から、どうしても加熱量の下限が存在し、合成した試料は急冷されてしまうことになる。このため、試料にひび割れ等が存在することが多い。このため、アーク溶融法はもっぱら 2100°C 以上の高い融点を持つ物質の作製に用いた。

5. 浮遊帯域溶融法

融点が 2100°C 以下の物質はハロゲンランプの集光加熱によって溶融することができる。この加熱法の利点は試料の一部を局所的に加熱することが可能な点にある。この点を利用して、棒状試料の一部を加熱してその上下を保持しておけば、溶融部はその粘性により坩堝材などがなくても落下せずその部分にとどまることができる。試料棒全体をゆっくりと下降させていくことにより、溶融部が徐々に棒の上方へと移動し、その下部に(多くの場合)単結晶が成長する。この方法を浮遊帯域溶融法 (Floating Zone Melting Method)、略して FZ 法と呼ぶ。この方法で作った試料は、たとえ多結晶体であったとしても、一般に密度が理想密度に近く、しかも大きさも直径数 mm 長さ数 cm と大型であるから光学測定に適している。成長雰囲気としてはほとんど任意のガスを流すことができるように、試料棒の加熱は透明石英管中で行われる。この方法の欠点としては、分解溶融型の相図を持つ物質が作製できないこと、溶融温度が測定できないため条件の再現性に乏しいこと、固溶系の場合には帯域精製の原理が働くので成長初期に偏析が生じやすいこと、などが挙げられる。

より高い融点を持つ物質についてもキセノンアークランプを用いれば同じように浮遊帯域法によって試料を作製することができる。ただし、キセノンランプの発光部がハロゲンランプと比べて非常に小さいため、集光加熱される部分も小さくなり、その結果、作製できる試料も細くなる ($< 3 \text{ mm}\phi$)。

本研究ではハロゲンランプ加熱型のフローティングゾーン装置 (ニチデン機械製 SC-15HD-II 型) を用いて FZ 法および後述する TSFZ 法による試料成長を行った。左右二つの 1.5 kW ハロゲンランプの光が二つの回転楕円体状の金の凹面鏡によって一カ所に集光される。上下の主軸によってそれぞれ原料棒と作製した試料が保持され、それらを結んだ線上にちょうど集光部がくる。上下主軸は独立に上下動および回転運動を行えるようになっている。主軸および集光部は試料成長時には透明石英管によっておおわれ、任意の雰囲気ガスを流すことができる。試料成長の様子は凹面鏡部に空けた小穴からテレビカメラを用いて観察することができる。

6. 溶剤法

分解溶解型の相図を持つ物質の場合でも、適当な溶剤に高温で溶かし込んでから徐冷することにより、単結晶を成長させることができる。これは、みょうばんの単結晶を水溶液から成長させる方法と似ている。酸化物試料の場合、溶剤として一酸化鉛、酸化ビスマス、酸化硼素、酸化ヴァナジウムなどの低融点の酸化物が使われることが多いが、本研究では溶媒として酸化銅 (II) を用いて銅の複酸化物である高温超伝導体関連物質を作製した (セルフフラックス法)。希土類酸化物と酸化銅 (II) を混合して 50 ml 白金坩堝に入れ、1350 °C で完全に溶解した後、1150 °C まで 10 °C/hour で徐冷する。ただし、ここで記述した温度はあくまでも典型例で実際は作製する試料によって条件出しをする必要があった。単結晶は冷却の際再び固化した酸化銅溶剤の表面や内部に成長しているので、それを機械的に取り出す。この方法で作製した単結晶は通常きれいな自然成長面が出ているので、それをそのまま、あるいは機械的に研磨して光学測定用に用いる。

この方法の欠点としては、坩堝材の白金や溶剤が結晶中に不純物として取り込まれること、大型の結晶が得られにくいこと、溶剤の固化にともなって結晶に歪が入ること、固溶系の場合には一般に成長の開始時と終了時とで液組成がずれるため結晶の組成に幅が生じやすいこと、などが挙げられる。

7. 溶媒移動浮遊帯域溶融法

坩堝材からの不純物混入と、結晶成長に伴う液組成の変化という溶媒法の欠点は、浮遊帯域溶融法の利用によって解決することができる [35]。すなわち、浮遊帯域溶融法において浮遊帯域を試料の溶融物ではなく適当な溶媒の溶液とすると、浮遊体の下部では温度降下にもなって単結晶が成長し、一方、浮遊帯の上部では原料棒が溶媒に溶解するので、原理的には液組成が一定のまま単結晶成長を行うことができる。この方法を溶媒移動浮遊帯域溶融法 (Traveling Solvent Floating Zone Melting Method)、略して TSFZ 法と呼ぶ。La-Sr-Cu-O 系をはじめとするいくつかの高温超伝導銅酸化物の大型良質単結晶が、この方法によって作製されている [36]。

本研究では $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の成長を次のような手順で行った。

- 原料棒は目的の組成の多結晶を用いる。 Pr_6O_{11} , CeO_2 , CuO の粉末を原料として、固相反応法により $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 多結晶を作製する (950 °C 10 時間)。得られた粉末を風船に詰め、直径約 6 mm 長さ約 8 cm の棒状に冷間プレスし、白金板の上で 1150 °C 10 時間の焼結を行う。
- 溶媒用に酸化銅を冷間プレスし、1000 °C で 10 時間焼結する。焼結した CuO 50 mg を原料棒の片端に乗せて、浮遊帯域溶融装置で加熱し融解させる。こうして、原料棒の端に溶媒が付着した棒ができる。
- 種結晶としては溶媒法で作製した Pr_2CuO_4 単結晶か、TSFZ 法で作った $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 単結晶を用いる。成長方向が a 軸となるように切り出して結晶ホルダに固定する。
- 原料棒を溶媒が下になるように吊るす。種結晶と原料棒を逆向きに回転させながら、溶媒部を集光加熱し、融け始めたら種結晶と接触させる。しばらくそのままで時間をおき安定になってから種結晶と原料棒とをゆっくりと下降させる。下降速度は、種結晶が 0.5–1.0 mm/hour、原料棒は成長する結晶の直径がおおよそ 4 mm になるようにそれぞれ設定する。

現時点では、自動制御を行えないため数日間つきっきりで人間が制御することになるが、結晶成長がうまくいく確率は半分にも満たない。現実問題としてはこの点が TSFZ 法の最大の欠点といえる。

8. ポストアニール

作製した試料は酸素含有量が非化学量論的になっていることがある。その際は、もう一度適当な雰囲気のもとで熱処理をする必要がある。管状炉に適当なガスを流しながら熱処理する方法と適当な酸化還元材と一緒に石英管中に封じて熱処理する方法とがある。この際、一般に、温度の高い領域で適当な酸素分圧を探したほうが試料中の酸素の拡散が速く良質の試料が得られる。(Y-Ba-Cu-O の場合のように酸素の配列が問題となる場合は低温で熱処理するほうが好ましいこともあるが、本研究ではそのような問題は生じなかった。)

なお、ポストアニールは酸素量の調節以外に歪の除去などにも有効であり、むしろ、通常の場合(シリコンや鉄鋼の場合)こちらが主目的であるが、本研究ではそのような目的ではポストアニールを行わなかった。

本研究で作製した試料の作製法を表 2.1 にまとめた。

2.2 X線回折

作製した試料は、まずX線回折パターンの測定によって単相かどうか確かめられる。X線回折パターンは理学電機製の RAD-C システム及び RINT1100V システムを用いて測定した。封入管式銅管球に 40 ~ 50 kV の負荷をかけX線を発生させて粉末状の試料に当てる。適当なスリットを用いて特定の散乱角 θ の成分を取り出した後、グラファイトの湾曲モノクロメータによって連続X線や銅 K_{β} 特性X線を除いて銅 K_{α} 線のみをシンチレーションカウンタで計数する。さらに、コンピュータによって数値計算で $Cu K_{\alpha_1}$ を K_{α_2} から分離して、最終的に銅 K_{α_1} 線 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ に対応するX線回折パターンを得る。

得られたX線回折パターンについて既知の構造解析と比較して単相かどうかを確かめた後、指数付けを行い格子定数を求めた。固溶系単結晶においては、出発組成と最終組成がずれることがあるので格子定数からもその点をチェックした。

2.3 ラウエ写真

$Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-s}$ の試料は、単結晶であることの確認と結晶面の向きの決定のためにラウエ写真を撮った。通常ラウエ写真の撮影にはタングステンターゲットからの連続X線を用

表 2.1: 各試料の作製法。FZ, arc, HP, TSPZ, CuO flux はそれぞれ浮遊帯域溶融 (FZ) 法、アーク溶融法、高压合成法、溶媒移動浮遊帯域溶融法、酸化銅を用いた溶剤法を意味する。

	方法	雰囲気	温度 (K)
LaTiO ₃	FZ	Ar/H ₂ 30 %	unknown
YTiO ₃	FZ	Ar/H ₂ 30 %	unknown
LaVO ₃	arc	6N Ar	unknown
YVO ₃	FZ	Ar/H ₂ 7 %	unknown
LaCrO ₃	arc	6N Ar	unknown
YCrO ₃	FZ	6N Ar	unknown
LaMnO ₃	FZ	air	unknown
LaFeO ₃	FZ	O ₂	unknown
YFeO ₃	FZ	O ₂	unknown
LaCoO ₃	FZ	O ₂	unknown
YCoO ₃	HP	O ₂ 5 GPa	1.6 × 10 ³
LaNiO ₃	HP	O ₂ 5 GPa	1.6 × 10 ³
YNiO ₃	HP	O ₂ 5 GPa	1.6 × 10 ³
LaCuO ₃	HP	O ₂ 5 GPa	1.3 × 10 ³
SrVO ₃	FZ	Ar	unknown
Pr _{2-x} Ce _x CuO _{4-δ}	TSPZ	air	unknown
(La,Gd,Sr) ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
Pr ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
Nd ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
Sm ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
Eu ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
Gd ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
(Pr,Ce) ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
(Nd,Ce) ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
(Sm,Ce) ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
(Eu,Ce) ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350
(Gd,Ce) ₂ CuO ₄	CuO flux	air	1550-1350

いるが、今回は装置の都合上銅ターゲットを用いた。管球に 40 kV, 40 mA の負荷をかけて特性 X 線 (K_{α} , K_{β}) と連続 X 線を同時に発生させた。発生した X 線を 0.5 mm のコリメータを通して試料に当て、背面ラウエ配置で 35 mm 離れたポラロイド式 X 線フィルムに投影した。露光時間はおよそ 30 秒とした。ただし、特性 X 線からの回折斑が強すぎる場合は、鉄箔を通して特性 X 線を切ってやり、3 分程度の露光時間で撮影した。

撮影した写真をもとに試料を回転させて再びラウエ像を撮影し、(001) 面の特徴である四回対称のラウエ像が見えるまでこれを繰り返した。

2.4 熱重量分析、熱分析

酸化物試料の酸素含有量は物性を大きく左右することがあるため、注意しなくてはならない。種々の酸素分析法の中で、熱重量分析は手軽に行うことができるのでよく用いられている。その原理は次の通りである。適当な雰囲気中で試料を加熱して既知の組成の物質へと変換させる。その際の重量変化を調べることによって元の試料の酸素含有量を決定する。本実験では、理学電機製の TAS-200 システムを用いて測定を行った。重量の測定誤差は主に電子天秤の経時変化と対流の影響によるが、本装置の場合生データで 100 μ g、プランク測定との差を取ることで 20 μ g と見積もることができた。この確度で、ペロブスカイト型酸化物の場合ならば酸素含有量を 0.01 程度の誤差で決められる。

また、 LaFeO_3 と YFeO_3 の磁気相転移温度は 400 K 以上なので [26, 27] SQUID 磁束計で測定することができなかった。そこで、磁気相転移に伴う熱の出入りがあることを利用して熱分析 (DTA) によって相転移温度を決定した。この測定にもやはり TAS-200 システムを用いた。

2.5 電気抵抗率

電気抵抗率の測定は通常の四端子法で行い、ヘリウムベッセル中に試料棒を差し込むことによって室温から 4.2 K まで温度変化を測定した。温度計測には金鉄-クロメル ($\text{Au}+0.07\% \text{Fe-Chromel}$) 熱電対を氷点を標準として用いた。抵抗温度計に比べて計測誤差はやや大きく 1 K 程度だが、本研究では厳密な温度変化測定が必要でないので特に問題はなかった。

試料にはプログラム電源 (ADVANTEST 社製 TR6142 型) によって一定の電流を流して電極端子間に生じた電圧をナノボルトメータ (KEITHLEY 社製 182 型) を用いて検出した。

熱起電力を取り除くため、電流の向きを反転させて電圧を測定し、電気抵抗を計算した。また、電気抵抗の線形性を確かめるために、最低でも1桁異なる2種類の電流値について測定を行った。

測定に際しては電極材の選択が最も問題となった。室温硬化型の銀ペーストなどで試料の電極をとろうとすると接触抵抗が大きくなることが多く、その場合他の電極材が必要となった。また、焼き付けが必要な電極材は、電極材焼き付けの温度、雰囲気などで試料が安定でなくてはならない。

2.6 磁化測定

試料の磁化は Quantum Design 社製の MPMS 型 SQUID 磁化測定装置によって測定した。印加磁場は通常の磁化測定の場合 0.1 または 1 T とした。温度測定はカーボングラス ($T < 40$ K) と白金 ($T > 40$ K) の抵抗温度計を用いている。

強磁性転移温度の測定は低温でいったん 5 T の磁場をかけた後、磁場の値を 1 mT として温度を上昇させながら磁化を測定することによって行った。ここで、ゼロ磁場にできなかったのは、装置の特性上超伝導磁石にトラップされた磁場がしばしば残留して負の磁界を示すことがあり、これを防ぐために必要な最小の磁場が 1 mT 程度であったという事情による。これによるキュリー温度の測定誤差は 10 K 以内である。

超伝導体の反磁性は 1 mT の磁場をかけて温度を降下させながらと、ゼロ磁場で試料を冷却してから 1 mT の磁場をかけて温度を上昇させながらとの二種類の方法によって測定した。

2.7 光学反射分光

光学反射率の測定のためにはまず試料表面を鏡面研磨しなくてはならない。研磨は試料の硬さ、脆さによって方法が異なるため、ここで一概に述べることはできない。一般には試料をクリスタルカッターで切り出して、1000 番の紙やすりで平面を出し(この際脆い試料の場合は樹脂含浸を行った方がよい)、アルミナ粉とエタノールで研磨していく。硬い試料の場合、 0.05μ のアルミナ粉懸濁液で琢磨すれば鏡面が得られる。しかし、柔らかい試料の場合は 0.3μ のラッピングフィルムで最終琢磨した方がよいようである。

表 2.2: 光学測定に用いた光源、検出器、分光素子、フィルタ。

$h\omega$ [eV]	光源	分光素子	フィルタ	偏光子	検出器
-0.025	水銀	マイラ	散乱	グリッド	Ge ボロメータ
0.013-0.05	グローバ	マイラ	散乱	グリッド	Ge ボロメータ
0.04-0.09	グローバ	マイラ	散乱	グリッド	Cu:Ge
0.075-0.15	グローバ	KBr	干渉	グリッド	Cu:Ge
0.1-0.4	グローバ	KBr	干渉	グリッド	(Hg,Cd)Te
0.23-0.8	グローバ	CaF ₂	—	グリッド	InSb
0.6-1.0	ハロゲン	回折格子	Si	プリズム	InAs
1.0-1.4	ハロゲン	回折格子	色ガラス	プリズム	InAs
1.1-3.0	ハロゲン	回折格子	色ガラス	プリズム	Si
2.5-5.0	キセノン	回折格子	色ガラス	プリズム	GaP
4.0-6.0	重水素	回折格子	—	プリズム	GaP
4.0-7.0	SR	回折格子	石英	—	光電子増倍管
5.5-11	SR	回折格子	LiF	—	サリチル酸
10-36	SR	回折格子	—	—	サリチル酸

反射率の測定はBOMEM社製DA3型フーリエ分光器(0.01-0.6 eV)、NICOLET社製740型フーリエ分光器(0.06-0.6 eV)、日本分光社製CT25C型回折格子分光器(0.25-6.0 eV)、1m縦分散瀬谷-波岡型直入射分光器(3.5-38 eV)を用いて行った。それぞれのシステムにおいて光子エネルギーによって、光源、フィルター、回折格子、ビームスプリッタ、偏光子、検出器を次々と替える必要があるので、実際にはさらに細かく波長領域を区切って測定することになる。実際の測定における波長領域とそれに対応する光源、検出器等を表2.2に示す。ただし、測定精度や安定性をチェックしながら測定を行ったため、本実験を始めた頃とはかなり組み合わせを変えている。たとえば、光電子増倍管は検出感度は抜群であるが、光電変換効率の磁場依存性や場所依存性が大きく、電圧印加後出力電流が安定するまでの時間も長いので絶対反射率の測定には不向きである。

真空紫外領域の反射率は東京大学物性研究所のINS-SOR RING 第一ビームラインを使用して測定した。リングから発生する光は直線偏光であるので、偏光依存性の測定に際し

ても偏光子は必要ない。シンクロトロン最大の問題となる光源強度の時間的変動は、分光器直前に設置してあるフォトダイオードによって光量を測定して補正している。ただし、光源のスペクトル形状の時間変動を無視していることになるので、絶対値の測定精度は若干落ちる。

なるべく正しい反射率を求めるために、各波長領域でそれぞれ絶対反射率を求めるようにつとめ、隣の領域とのつながりの良さを確認しながら測定を行った。絶対反射率の測定は赤外領域では金の蒸着膜の反射率を100%としてそれとの比較から求めた。また、可視領域と紫外領域では試料を置かない場合の入射光量と試料の反射光量の比をそのまま測って絶対反射率を得るようにした。この際、検出器への光の入射角には特に注意を払った。真空紫外領域では反射率の絶対値を求めにくいので紫外領域から反射スペクトルを接続していくことで絶対反射率とした。上記の方法で得られた反射率の相対誤差は、真空紫外領域以外では5%以内と考えられる。真空紫外領域では試料の表面粗さや大きさの問題があり、特に高いエネルギー領域では30%程度の誤差が生じることもある。

2.8 クラマースクローニヒ解析

測定した光学反射率 R は実数であり、一方物理応答を表す n^* や ε^* は複素数なので、ある周波数についての光学反射率から誘電率を求めることはできない。言い替えば、反射率だけでは位相についての情報が足りない。そこで、実際に誘電率を求めるために、クラマースクローニヒの関係式を用いた。これは、因果率を満たす一般の物理応答について応答関数の実部と虚部が満たすべき関係式として知られている。反射率の解析の際には電場の複素反射率の絶対値(光学反射率の平方根)とその位相角との間のクラマースクローニヒの関係式

$$\theta(\omega) = \frac{1}{2\pi} P_V \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\ln R(x)}{x - \omega} \quad (2.1)$$

を用いるのが一般的であり、本研究でもほとんどの場合この公式を用いている(方法1)。しかし、これとは別に直接誘電率の実部と虚部間の関係式を用いることもできる(方法2)。

誘電率を直接測定する方法としては、反射率の入射角度依存性を各エネルギーで測定して誘電定数を求めるエリブソメトリーもよく用いられる。ただし、クラマースクローニヒ解析に比べて直接的な測定であるため精度は出る反面、広いエネルギー範囲の光学定数を知りたいときには測定にかかる手間はかなり大きくなる。したがって、本研究ではこの方

法は用いなかった。

クラマースクローニヒの関係式を用いるためには、本来全エネルギー領域についての光学反射率 $R(k=0, \omega)$ を知っている必要がある。実際の測定は ω が有限範囲で、しかも、連続スペクトルとしてではなく離散的な $\{\omega_i\}$ について有限個のデータ列が得られているにすぎない。よって積分を評価してやるには幾分かの工夫が必要となる。本研究では大きく分けて二通りの計算法を用いている。

1. 順問題として解く方法

クラマースクローニヒ変換には原理的には $\omega \rightarrow \infty$ までの反射率が得られていることが必要だが、現実には有限のエネルギー範囲における離散的なエネルギー値について反射率が測定されるにすぎない。そこで、測定領域外の反射率を適当に仮定する(外挿する)必要がある。本研究では高エネルギー側の外挿式としてドルーデ型の反射スペクトルを用いた。ドルーデモデルでは誘電率 ε^* は

$$\varepsilon^* = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}$$

と表される。したがって、複素屈折率 n^* は

$$\begin{aligned} n^* - 1 &= \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})}} - 1 \\ &= \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} - 1 + O(\omega^{-3}) \\ &= -\frac{\omega_p^2}{2\omega^2} + O(\omega^{-3}) \end{aligned}$$

と表されるから、反射率 R は

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{n^* - 1}{n^* - 1 + 2} \right|^2 \\ &= \frac{\omega_p^4}{16\omega^4} + O(\omega^{-5}) \end{aligned}$$

となり、

$$R \propto \omega^{-4}$$

という外挿式が得られる。また、低エネルギー側は絶縁体については一定の反射率で外挿し、金属についてはハーゲンルーベンス型 ($1 - R \propto \sqrt{\omega}$) の反射スペクトルを外

挿式として用いた。ハーゲンルーベンス型のスペクトルは $\omega \ll \gamma$ の時に正当化されるのであまり良い外挿ではないが、外挿領域が少ないためクラマースクローニヒ変換の際の積分への寄与はかなり小さく、致命的な間違いは起きることが少ない。むしろ、高エネルギー側の外挿においてエネルギー領域が広いことと $-\log R$ が発散的に大きくなるということが重大な問題となり、外挿式の選び方によって誘電定数が大きく変化する。

さて次に、離散的なスペクトルデータから積分値を近似的に求める方法を述べる。式(2.1)の被積分関数は $x = \omega$ において一次の極を有するので、このまま級数和へ書き直すと大きな計算誤差を生じる可能性がある。そこで、この積分を部分積分する：

$$\begin{aligned} & P_v \int_{-D}^D dx \frac{\ln R(x)}{x - \omega} \\ &= [\ln R(x) \ln(\omega - x)]_{-D}^{\omega - \delta} - \int_{-D}^{\omega - \delta} dx \frac{d \ln R(x)}{dx} \ln(\omega - x) \\ &+ [\ln R(x) \ln(x - \omega)]_{\omega + \delta}^D - \int_{\omega + \delta}^D dx \frac{d \ln R(x)}{dx} \ln(x - \omega) \\ &= \ln R(D) \ln \frac{(D - \omega)}{(\omega + D)} + \ln \delta \ln \frac{R(\omega - \delta)}{R(\omega + \delta)} \\ &- \left[\frac{d \ln R(x)}{dx} ((x - \omega) \ln(\omega - x) - x) \right]_{-D}^{\omega - \delta} - \left[\frac{d \ln R(x)}{dx} ((x - \omega) \ln(x - \omega) - x) \right]_{\omega + \delta}^D \\ &+ \left(\int_{-D}^{\omega - \delta} + \int_{\omega + \delta}^D \right) dx \frac{d^2 \ln R(x)}{dx^2} ((x - \omega) \ln |x - \omega| - x) \end{aligned}$$

ここで、 $\delta \rightarrow +0$ 、 $D \rightarrow +\infty$ の極限をとればほとんどの項は消える。また、 $R(x)$ が偶関数であることを考慮すれば、結局、

$$P_v \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\ln R(x)}{x - \omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d^2 \ln R(x)}{dx^2} (x - \omega) \ln |x - \omega|$$

となる。この積分は特異点を有しないから、この段階で級数和に書き直す。この際、低エネルギー側の外挿データはあらかじめ付け加えておく。測定領域より高エネルギー側の外挿公式 $R(x) = R(\omega_N) \omega_N^4 / x^4$ に留意すると、

$$\begin{aligned} & P_v \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\ln R(x)}{x - \omega} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{d^2 \ln R(x)}{dx^2} (x - \omega) \ln |x - \omega| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sim \int_{-\infty}^{-\omega_N} dx \frac{4}{x^2} (x - \omega) \ln(\omega - x) + \int_{\omega_N}^{\infty} dx \frac{4}{x^2} (x - \omega) \ln(x - \omega) \\
& \quad + \sum_{k=1}^N \Delta \left(\frac{\Delta \ln R(x)}{\Delta x} \right) \Big|_{x=x_k} \left((x_k - \omega) \ln |x_k - \omega| - (x_k + \omega) \ln(x_k + \omega) \right) \\
& \sim \left[-\frac{4}{x} (x - \omega) \ln(\omega - x) \right]_{-\infty}^{-\omega_N} + \int_{-\infty}^{-\omega_N} dx \frac{4}{x} (1 + \ln(\omega - x)) \\
& \quad + \left[-\frac{4}{x} (x - \omega) \ln(x - \omega) \right]_{\omega_N}^{\infty} + \int_{\omega_N}^{\infty} dx \frac{4}{x} \{1 + \ln(x - \omega)\} \\
& \quad + \sum_{k=1}^N \Delta \left(\frac{\Delta \ln R(x)}{\Delta x} \right) \Big|_{x=x_k} \left((x_k - \omega) \ln |x_k - \omega| - (x_k + \omega) \ln(x_k + \omega) \right) \\
& \sim \left[\frac{4}{x} (x - \omega) \ln |x - \omega| \right]_{-\omega_N}^{\omega_N} + \int_{\omega_N}^{\infty} dx \frac{4(\ln(x - \omega) - \ln(x + \omega))}{x} \\
& \quad + \sum_{k=1}^N \Delta \left(\frac{\Delta \ln R(x)}{\Delta x} \right) \Big|_{x=x_k} \left((x_k - \omega) \ln |x_k - \omega| - (x_k + \omega) \ln(x_k + \omega) \right)
\end{aligned}$$

と計算される。

この方式によって得られた光学定数には必ず外挿式を仮定したことによる任意性が含まれるので、ある場合にはいくつかの異なった外挿式を用いて計算を行ってこの任意性に注意する必要がある。

2. 逆問題として解く方法

本研究では、得られた誘電率スペクトルの外挿による誤差を評価するために逆問題としても解いてみた。逆問題として解くということは束縛条件

$$\sum_{k=1}^N \left(R(\omega_k) - \frac{\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon^*(\omega)} + 1} \right)^2 < N\sigma^2$$

のもとで適当な $\varepsilon^*(\omega_j)$ の数列を探ることになる。ここで、 σ は反射率測定誤差の自乗平均を表す。ただし、このときに、複素数列 $\varepsilon^*(\omega_j)$ の実部と虚部が因果率（クラマースクローニヒの関係）を満たすという条件が課される。ここで、クラマースクローニヒの関係式が無限のエネルギー領域に関する積分であり、外挿が必要ではないかと考えたいが、複素数列 $\{\varepsilon^*\}$ を定義する ω_j の範囲を十分高エネルギー側まで定義してやれば、その外側で $\varepsilon^* = 1$ としてなら差し支えない。これは、被積分関数が方法1の場合のクラマースクローニヒ変換で用いる $\ln R$ に比べて極めておとなしいことによる。さて、 ω_j としては測定点以外の点も設定するので、束縛条件と因果

率を満たすような複素数列は一意的には定まらない。そこで、誘電率の虚部の列を情報と見てその情報量(エントロピ)が最大になるようにするものを近似解とする [37]。より正確には $\omega \text{Im}(\varepsilon)$ が満たすべき総和則

$$N_{\text{eff}} = \sum_j \Delta\omega_j \varepsilon_2(\omega_j)$$

を満たした上で情報量

$$S(\{\varepsilon(\omega_j)\}) = \sum_j \Delta\omega_j \varepsilon_2(\omega_j) \omega_j \ln \varepsilon_2(\omega_j) \omega_j$$

を最大にすることになる。 N_{eff} も未知変数であり、この値によって誘電率の値が変化する。また、吸収測定などである領域の ε_2 等の光学定数がわかっているときはそれを束縛条件に加えることができる。

さて、方法1と方法2との違いは測定領域外での反射率を外挿式を用いて計算するか、あるいは、誘電スペクトルの構造を減らす(エントロピを増やす)のに最適な値を用いて計算するかという点にある。したがって、得られた誘電率の違いを外挿による誤差の典型的な値と考えることができる。当然ではあるが、外挿領域から遠い低エネルギー側ほど誘電率の誤差は小さくなる。

得られた誘電定数あるモデルでフィッティングするときには、誤差論の立場から測定した反射率そのものをフィッティングする必要がある。なぜならば、測定データはあくまでも反射率であって誘電定数ではないからだ。クラマースクローニヒ変換は非線形変換なので、反射率をフィッティングするのと誘電率をフィッティングするのではかなり異なった結果が得られる。

第3章 ペロブスカイト型遷移金属酸化物の光物性

3.1 試料評価

作製した LaMO_3 と YMO_3 の試料について X線回折パターンを測定した結果、結晶系は次のようになっていた。

1. LaCoO_3 , LaNiO_3 , LaCuO_3 : 菱面晶系
2. その他: 斜方晶系

また、 YScO_3 は C-希土類酸化物構造を、 YMnO_3 は六方晶系の構造をとり、ペロブスカイト型の化合物はできなかった。 YCuO_3 をめざして作製した試料は未知の物質で、低温で弱い強磁性を示す絶縁体となったが、構造や実際の組成式は明らかでない。

作製した試料の磁気的な転移温度を表 3.1 にまとめる。いずれも報告されている転移温度とほぼ同じであり、化学量論的なずれが少ないことを保証していると考ええる。

3.2 反射スペクトルの全体像

図 3.1 と 3.2 に LaMO_3 と YMO_3 (M は 3d 遷移金属元素を表す) の反射スペクトルを示す。全てのスペクトルに共通して 15 eV 付近に急峻なエッチが現れている。このエッチは浅い価電子帯、すなわち酸素の 2p 軌道や遷移金属の 3d 軌道から伝導帯への励起がこのエネルギーで完結していることを示している。これより低エネルギー側のスペクトル形状はおもに遷移金属の種類によっており、遷移金属が変わるとかなり大きな変化を示している。これに対して、エッチより高エネルギー側では A サイトイオンの種類に強く依存したスペク

表 3.1: 作製した $RM\text{O}_3$ 試料の磁氣的転移温度と報告されている値との比較。なお、—は磁気転移を示さなかったことを意味する。

測定値 (K) 報告値 (K)			測定値 (K) 報告値 (K)		
LaTiO_3	138	149[19]	YTiO_3	25	30[20]
LaVO_3	140	145[21]	YVO_3	120	114[22]
LaCrO_3	287	290[23]	YCrO_3	143	141[24]
LaMnO_3	142	141[25]			
LaFeO_3	740	750[26]	YFeO_3	638	645[27]
LaCoO_3	—	—[28]	YCoO_3	—	—[29]
LaNiO_3	—	—[30]	YNiO_3	140	145[30]
LaCuO_3	—	—[33]			

トル形状を示している。これは、La の内殻の遷移が約 26 eV であるのに対して、Y の場合 34 eV であることが原因である。これらの位置に現れる遷移は、 LaB_6 や YB_6 でも観測されており [38]、 $\text{La } 5p \rightarrow 5d$ 、 $\text{Y } 4p \rightarrow 4d$ の原子内励起に帰されている。

さて、 LaVO_3 を例にとって反射スペクトルに現れる構造がどのような電子励起に帰着されるのかを見てみよう。まず、この物質におけるヴァナジウムの形式価数は三価なので $3d$ 電子の数はヴァナジウムサイトにつき二つになる。擬正八面体の配位子場を考慮すれば $3d$ 軌道は三重に縮退した $3d_e$ と二重の $3d_t$ に分裂するので、バンド計算上は LaVO_3 は $3d_e$ バンドを伝導帯とする金属となるだろう。しかし、実際は電子間の多体効果によって絶縁体となっている。では、その電子構造は光学スペクトルからどのように推測できるのだろうか。

LaVO_3 の反射スペクトルの K-K 変換によって得られた LaVO_3 の ϵ_2 スペクトル (上) と、それから類推される電子状態密度の模式図 (下) を図 3.3 に示す。最もエネルギーの低い光学遷移 (図中 'A') は他の電子分光の結果からモット型の電荷ギャップとしてよい [40]。それを反映して光学吸収の振動子強度もかなり弱い。この遷移の立ち上がりの位置から LaVO_3 のモットギャップは 1.1 eV と考えられる。図中 'B' はいわゆる電荷移動励起、すなわち、酸素の $2p$ 状態からヴァナジウム $3d$ 状態 (上部ハバード) への遷移を示している。モットギャップに対応する光学励起と比較してかなり強い振動子強度を持つことも、電荷移動励

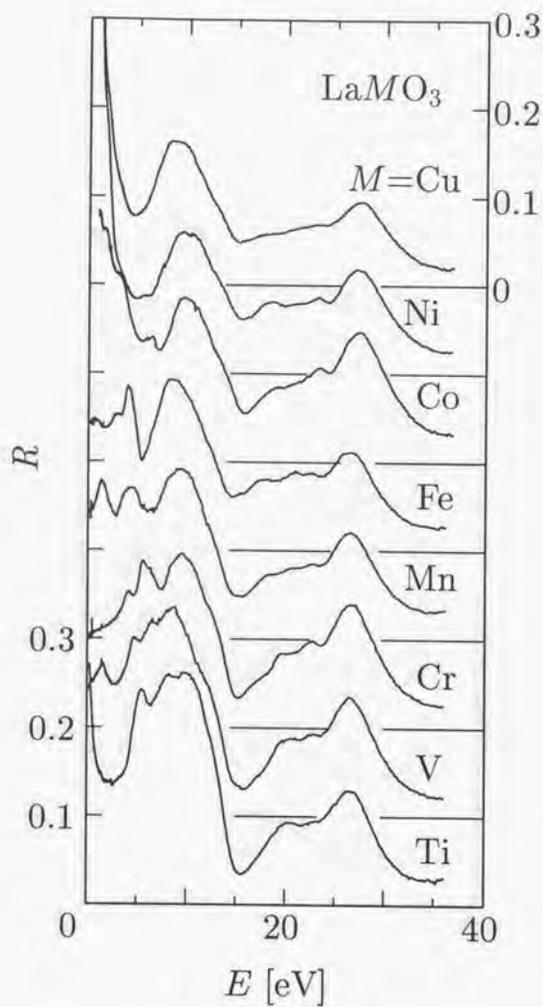


図 3.1: 室温で測定した LaMO_3 の光学反射スペクトル。光学フォノンの部分は除いてある。

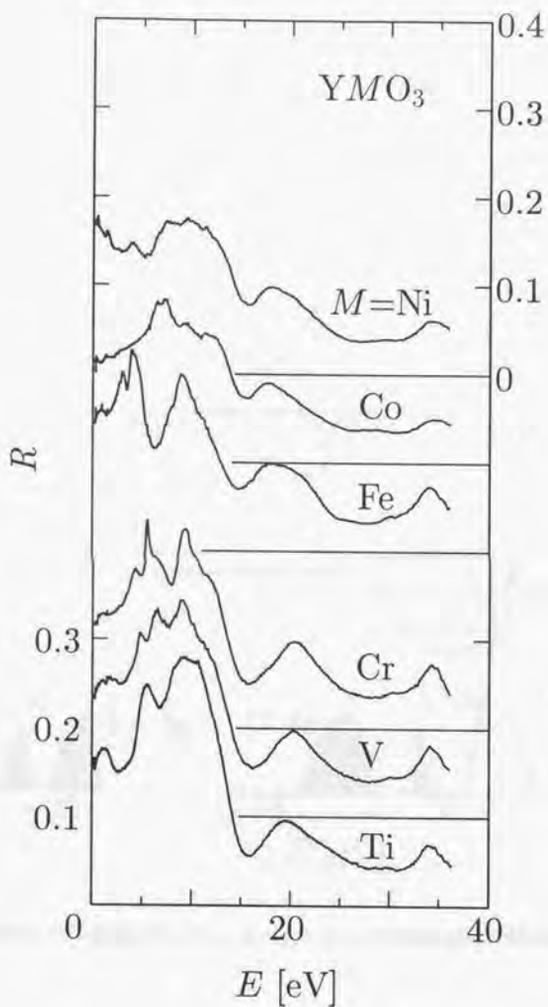


図 3.2: 室温で測定した YMO_3 の光学反射スペクトル。光学フォノンの部分は除いてある。

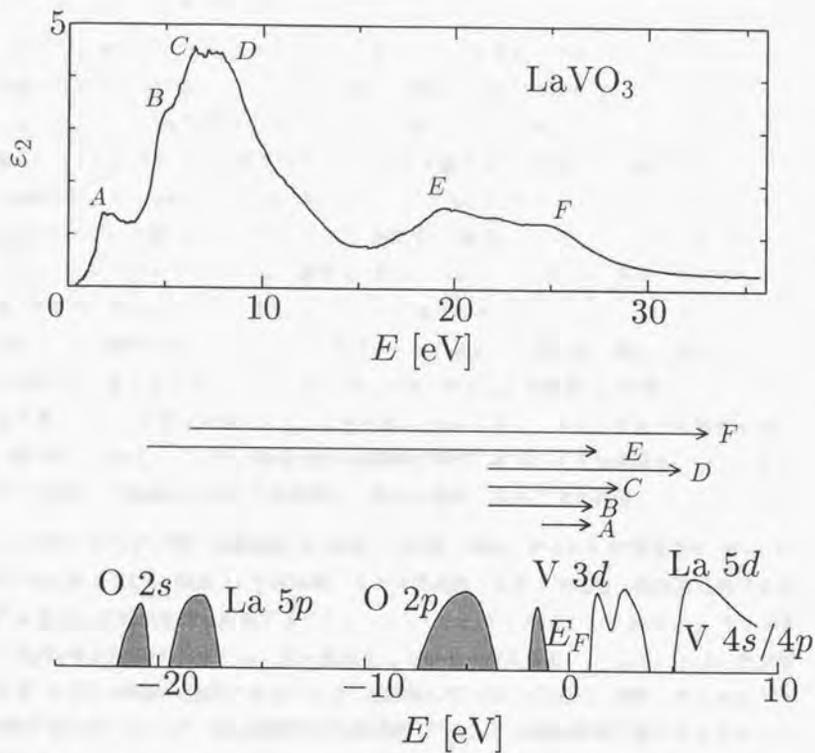


図 3.3: 室温における LaVO_3 の ϵ_2 スペクトル(上)と電子構造の模式図(下)。

起の特徴を現している。電荷移動ギャップとモットギャップの差から、酸素の $2p$ 状態 (の上端) はヴァナジウムの下部ハバード帯 ($3d$) よりもおおよそ 3 eV だけ深いところに位置していると考えてよい。それに続く光学遷移 (図中 'C') は $3d$ 軌道 (上部ハバード帯) の配位子場分裂による電荷移動励起の分裂と考えられる。この分裂幅 1.5 eV は、通常酸素イオンが正八面体配位した場合の分裂の大きさとしては標準的だ [39]。

次に光学遷移 'D' について考えよう。光電子分光の結果から酸素 $2p$ およびランタン $5p$ 状態より深い占有状態は約 18 eV だけ離れた酸素 $2s$ まで存在しないと考えられている [40]。したがって、始状態はやはり浅い占有状態、すなわち酸素 $2p$ やヴァナジウム $3d$ 下部ハバード帯と考えるのが妥当だろう。非占有状態のほうは酸素 $1s$ X線吸収スペクトルの結果から、 $3d$ 上部ハバード帯の直上にランタン $5d/4f$ あるいはヴァナジウム $4s/4p$ が存在することが示唆されている。そこで、遷移 'D' は酸素 $2p$ からランタン $5d/4f$ 、ヴァナジウム $3d$ からヴァナジウム $4p$ 、酸素 $2p$ からヴァナジウム $4s/4p$ 、等々の電子励起の重畳したものとするのが良いだろう。これらの遷移の高エネルギー側 ($\sim 15\text{ eV}$) に大きな反射エッチが観測される。ここまでの振動子強度の総和から有効電子数を見積もってみると式量当たりおおよそ 8 となる (図 3.4)。浅い価電子帯すなわち酸素 $2p$ 状態やヴァナジウム $3d$ 下部ハバード状態に収容されている電子数は 20 になる。このエッチまでの振動子強度の積分が 8 であるのは、浅い価電子からの振動子強度への寄与の半分程度がフェルミ面に近い伝導帯への励起によることを意味し、穏当な結果であると思われる。

より高エネルギー側には酸素の $2s$ 状態からの電子励起に対応した光学遷移が 20 eV 付近に見られる ('E')。酸素 $2s$ を始状態とする光学遷移の振動子強度は、終状態に於ける酸素 $2p$ 軌道との混成を強く反映するだろう。すなわち、ヴァナジウムの $3d/4s/4p$ やランタン $5d/4f$ 等の伝導帯が酸素 $2p$ と強く混成をしていると考えてよい。(このことは、光学遷移 'B'、'C'、'D' の振動子強度が大きいこととも関連している。) さらに、測定したエネルギー範囲で最も高エネルギー側に位置する光学遷移 'F' は、この節の冒頭で述べたようにランタンイオンの光学許容な原子内電子励起 $5p \rightarrow 5d$ に帰することができる。光電子分光は酸素 $2s$ とほぼ同じかやや浅い位置にランタン $5p$ 状態が存在することを示しており、光学スペクトルから得られる結果とほぼ一致する。

A サイトをイットリウムで置換した場合の電子構造は、ランタン $5p$ 軌道よりもさらに深い位置にイットリウム $4p$ 軌道が現れる点が最も異なる。また、フェルミ面近傍の電子構造も電子の運動エネルギーの変化を反映して多少変化する。これについては、次章以降

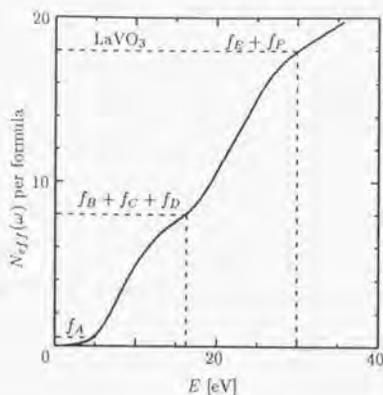


図 3.4: LaVO_3 の光学スペクトルから得られた有効電子数スペクトル。

で詳しく述べる。

3.3 光学ギャップ

3.3.1 個々の物質のスペクトル

ここではまず、個々の物質の光学ギャップスペクトルの特徴について述べた後で、 M の置換に伴う系統的な変化についてまとめる。

- LaScO_3 ($3d^0$)

LaScO_3 は $3d$ 遷移金属酸化物に分類すべき物質ではなく $3d$ 電子を持たない典型的なバンド絶縁体であるが、あえて $3d^0$ の遷移金属ペロブスカイト型酸化物として考えることは $3d$ 遷移金属酸化物についての電子状態を考察する上で役に立つ。(ただし、そのギャップが酸素 $2p$ -スカンジウム $3d$ 間で形成されるかどうかは確かでない。伝導帯がスカンジウムの $4s$ バンドである可能性もある。) LaScO_3 は透明な物質で、 5 eV 以上の広いバンドギャップを持つ。図 3.5 に示したように反射スペクトルでも 5 eV 以下にはフォノン以外の構造がない。5 から 15 eV までの構造は酸素の $2p$ 状態から浅

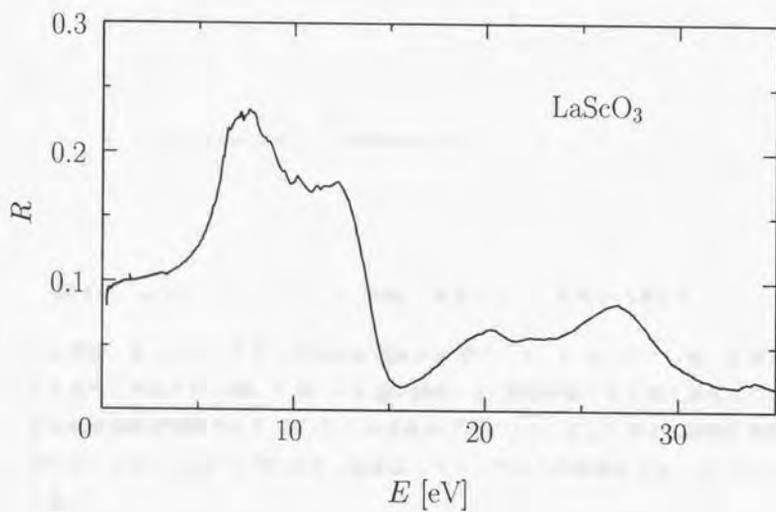


図 3.5: 室温で測定した LaScO_3 の光学反射スペクトル。光学フォノンの部分は省いた。

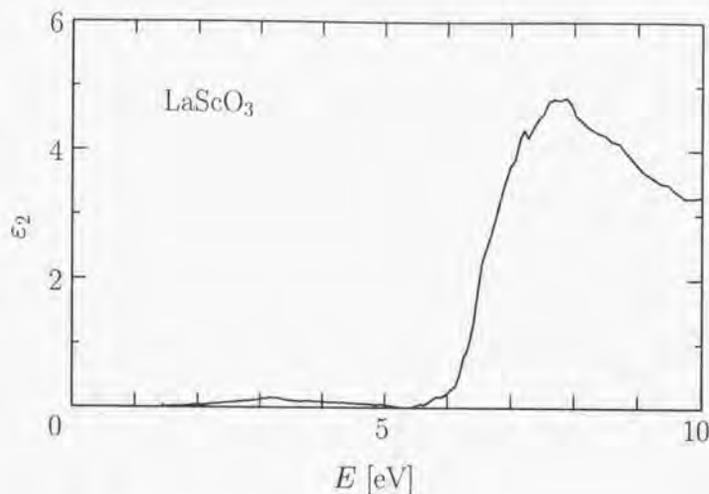


図 3.6: LaScO_3 の ϵ_2 スペクトル (室温)。光学フォノンの部分は省いた。

い伝導帯、すなわち、スカンジウム の $3d/4s/4p$ やランタン の $5d/4f$ への電子励起によるものと考えられ、続いて 20 eV 付近に酸素の $2s$ を始状態とする電子励起に対応する光学遷移が観測される。27 eV にある反射ピークはランタンの原子内励起に帰着される。なお、34 eV 付近の小さな構造はスカンジウムの内殻励起 ($3p \rightarrow 3d/4s$) による。

図 3.6 は K-K 解析の結果得られた ϵ_2 スペクトルであるが、予想通り 6 eV 付近にバンドギャップに対応する顕著な立ち上がりを見せている。5 eV 以下にも非常に弱い吸収があるように見えるが、これはクラマースクローニヒ変換の際の誤差から来ている。

- LaTiO_3 , YTiO_3 ($3d^1$)

RTiO_3 はチタンサイト当たり一つの $3d$ 電子を持つため、金属的伝導を示しても良さそうであるが、実際はモットハバード絶縁体であることが知られている。このため、光学スペクトルはギャップの位置などを除けば、 LaVO_3 のそれと似通っている (図 3.7)。モットギャップは低エネルギー領域にある弱い吸収として観測される。この吸収のた

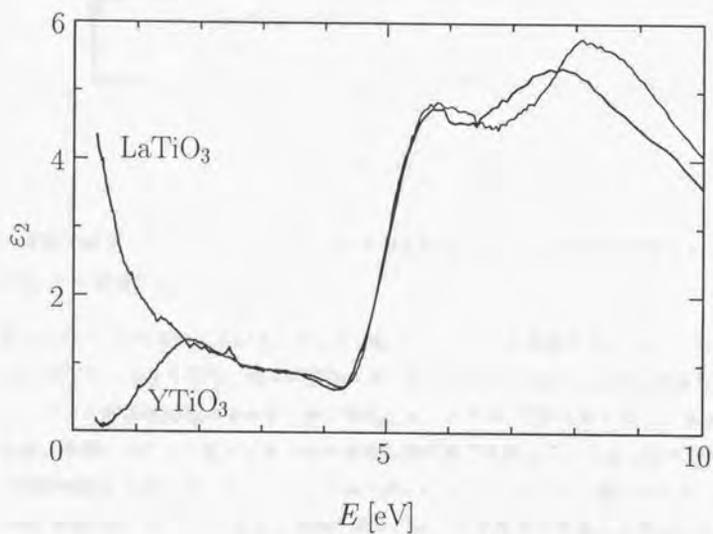


図 3.7: 室温における LaTiO_3 と YTiO_3 の ϵ_2 スペクトル。光学フォノンの部分は省いた。

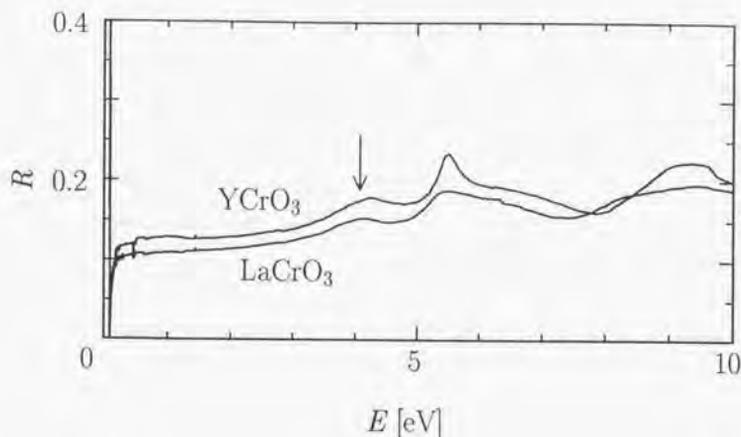


図 3.8: 室温で測定した LaCrO_3 と YCrO_3 の光学反射スペクトル。矢印は光学ギャップに伴うスペクトル構造を示す。

め RTiO_3 は黒色を呈している。ランタンをイットリウムに置換すると Ti-O-Ti の結合の曲がりが大きくなり、電子の運動エネルギーが小さくなる。これに対応して ε_2 スペクトルの形状は低エネルギー側で変化しモットギャップが大きくなったように見える。実際、Aサイトを少しずつ小さな希土類元素で置換していくとこの光学ギャップが系統的に大きくなっていくことが知られている [41]。さらに、高エネルギー側の 5 eV 付近には LaVO_3 の場合と同様に非常に強い光学遷移がある。これは、いわゆる電荷移動励起に対応した光学遷移と考えて良い。これは LaScO_3 のバンドギャップよりかなり低エネルギーにある。また、6 eV から再び反射率が立ち上がるが、これは、空の 3d バンドが擬立方対称の配位子場の影響を受けて t_{2g} と e_g に分裂しているためだろう。

- $\text{LaCrO}_3, \text{YCrO}_3$ ($3d^3$)

RCrO_3 では、図 3.8 に示した反射スペクトルからわかるように、光学ギャップはさらに大きくなり、紫外域にある。このため、 RCrO_3 を粉にすると、緑色となる。これは、可視領域には 3d-3d の内殻遷移のみが存在することを示している。電荷ギャップ

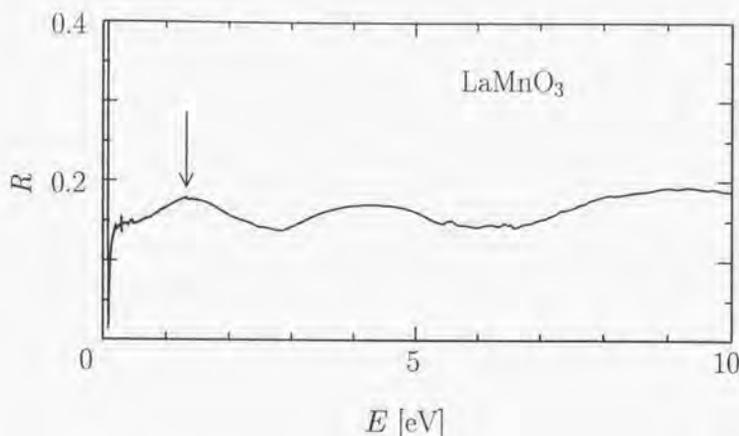


図 3.9: 室温で測定した LaMnO_3 の光学反射スペクトル。矢印で光学ギャップに伴うスペクトル構造を示した。

に対応する紫外域の光学遷移の振動子強度は RTiO_3 , RVO_3 のモットギャップの振動子強度と比べてかなり強い。このことは電荷ギャップが電荷移動励起の性格を持っていることを強く示唆する。よって、 RCrO_3 は RTiO_3 , RVO_3 と異なり、電荷移動型の絶縁体に分類できる。モット絶縁体と電荷移動絶縁体の境界は、一酸化物系 (MO) の場合 $M = \text{Mn}$ 付近であるといわれているから [42]、このペロブスカイト系のほうが電荷移動型領域が広いことになる。これは、ペロブスカイト系の $3d$ 遷移金属イオンが一酸化物の場合 (二価) よりも高酸化状態 (三価) にあるということに起因する。

さて、 RCrO_3 の電荷移動ギャップもチタン系、ヴァナジウム系と同様に、大きく二つの構造に分かれている。しかし、この場合の分裂は単純な配位子場分裂と言うよりはむしろ、交換相互作用による多重項分裂と考えたほうがよい。光学遷移の終状態として出現する $3d^4$ の配置としては、エネルギーの低い方から $3d_{e_1}^3 3d_{t_1}$ 、 $3d_{e_1}^3 3d_{e_1}$ 、および $3d_{e_1}^3 3d_{e_1}$ の三通りがある。そのうち、最もエネルギーの高いものが酸素 $2p$ -ランタン $5d$ ($Y 4d$) の遷移と重なって見えなくなり、残りの二つが見えていると考えられる。

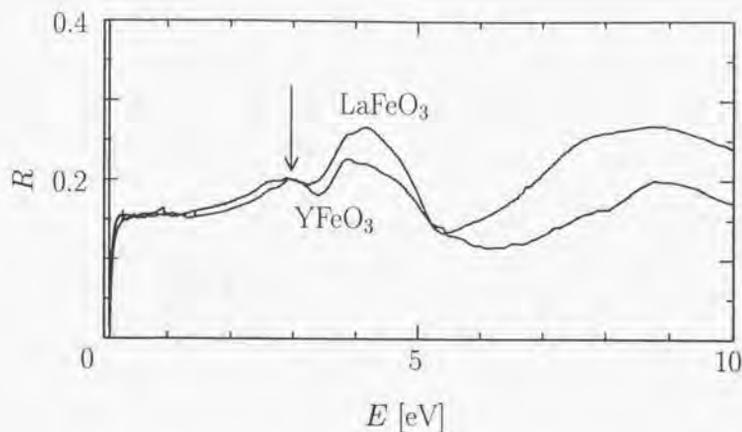


図 3.10: 室温で測定した LaFeO_3 と YFeO_3 の光学反射スペクトル。矢印は光学ギャップの伴うスペクトル構造を示す。

- $\text{LaMnO}_3 (3d^4)$

LaMnO_3 は RCrO_3 と異なり、粉末状にしても黒色を呈する。これに対応して、図 3.9 の矢印に示すとおり、 LaMnO_3 の光学ギャップは 1 eV 程度である。このギャップが電荷移動型かモット型かは振動子強度からは区別できないが、光電子分光の結果などから最高占有状態の性格は酸素の 2p 的であることがわかっており [43]、電荷移動型の絶縁体に分類できる。後に述べるイオン結晶モデルとの比較から電荷移動型の絶縁体であることが示唆される。このギャップの値は前後のクロム系や鉄系と比較してかなり低い。これは、光学遷移の終状態として非常に安定な $3d_1^5$ 配置が出現することによる。スペクトル上でおよそ 3 eV に見られる次の立ち上がりは、他のスピン配置への遷移と考えて良いであろう。

- $\text{LaFeO}_3, \text{YFeO}_3 (3d^5)$

RFeO_3 の粉末は赤褐色であり、光学ギャップが可視の高エネルギー側に相当することがうかがえる。実際、スペクトルからも $\text{LaFeO}_3, \text{YFeO}_3$ は、 LaMnO_3 とくらべてかなり大きなギャップを有することが示される (図 3.10)。 LaFeO_3 のギャップが LaMnO_3

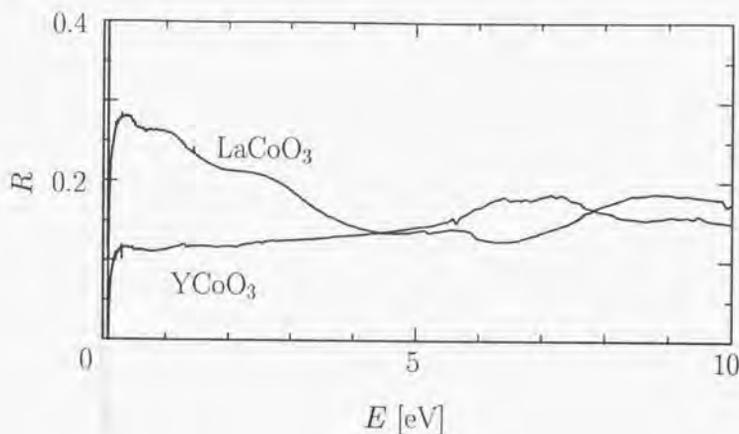


図 3.11: 室温で測定した LaCoO_3 と YCoO_3 の光学反射スペクトル。

よりも大きい理由はおもに $3d^5$ が安定な高スピン配置をとることによる。希土類をランタンからイットリウムに換えてもギャップスペクトルには大きな変化がない。

• $\text{LaCoO}_3, \text{YCoO}_3 (3d^5)$

LaCoO_3 は図 3.11 に示す通り赤外域で高い反射率を示す。一方、 YCoO_3 は典型的な絶縁体のスペクトルを示しており、そのギャップの位置ははっきりしないが、可視域付近から光学伝導度がゆっくりと立ち上がっているようだ。 LaCoO_3 と YCoO_3 との間に見られるこの顕著な違いは、 $3d$ 電子の一電子バンド幅の違いが $R\text{CoO}_3$ の電子構造に大きく影響を与えることを示している。この事情は鉄系などと対照的で、電荷ギャップの小さな系では特に $3d-2p$ の重なりが重要になることがわかる。なお、 YCoO_3 の光学ギャップがはっきりしないが、粉末は黒色であり、可視域はすでに何らかのギャップエネルギーよりも高いことがうかがわれる。

• $R\text{NiO}_3 (3d^7)$

序論でも述べたように、 $R\text{NiO}_3$ は希土類の置換によって常磁性金属から低温で反強磁性秩序を持つ絶縁体への転移を起こすことが報告されている [31]。室温で測定し

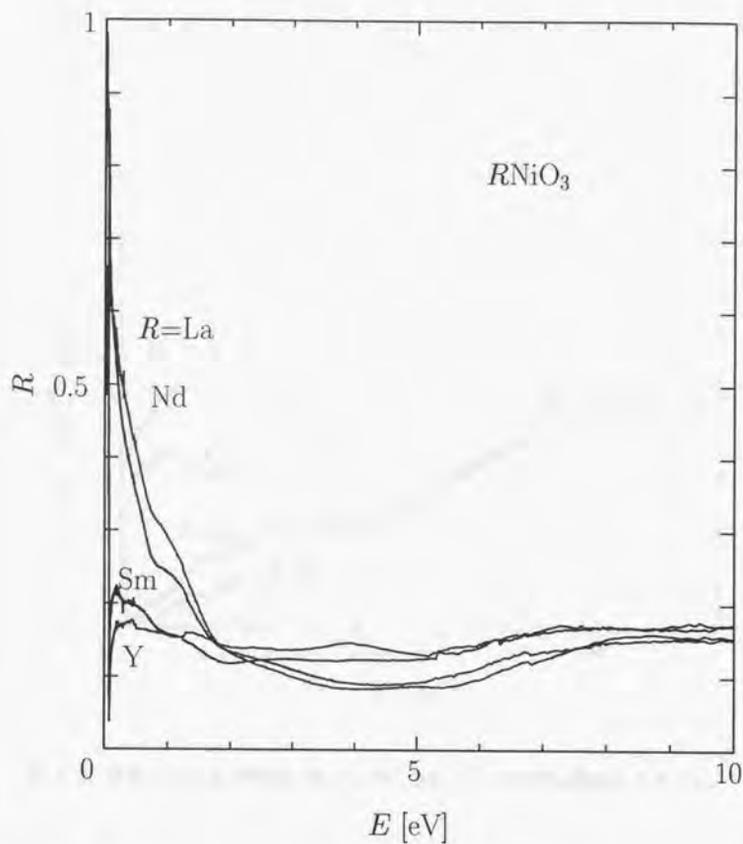


図 3.12: 室温で測定した $RNiO_3$ (R : La, Nd, Sm, Y) の光学反射スペクトル。室温では $LaNiO_3$ と $NdNiO_3$ が金属的伝導を示す。

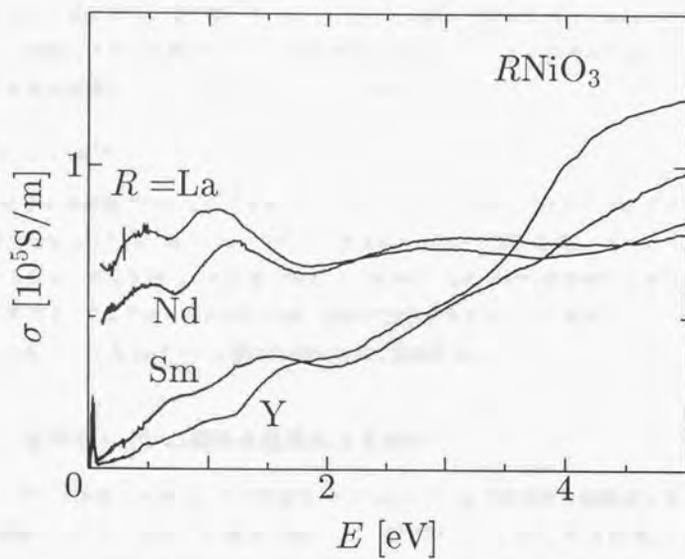


図 3.13: 室温における $RNiO_3$ (R : La, Nd, Sm, Y) の光学伝導度スペクトル。

た反射スペクトルもこれに伴って図 3.12に見られるようになり大きな変化を示す。 LaNiO_3 , NdNiO_3 は室温で金属的な伝導を示すが、これに対応して赤外域にドルーデ的な反射帯が観測される。希土類が Sm, Y と変化するにつれて、赤外域の反射率は次第に低くなり、絶縁体的なスペクトルに近づく。これを光学伝導度スペクトルに変換したものを図 3.13に示した。単純にギャップが狭くなるような振る舞いというよりは紫外領域から赤外域への振動子強度の移動が顕著に観測されている。これは電荷移動領域で一電子バンド幅が変化した場合の金属-絶縁体転移が複雑な電子構造の変化を伴って起こることを示唆している。しかし、金属相の光学スペクトルは後述するように単純なドルーデ型ではなく、光学測定のエネルギースケールでみた場合、金属への相転移は単にフェルミ液体への変化とは考えられない。

- LaCuO_3 ($3d^9$)

LaCuO_3 は金属であるため、反射スペクトルもこれに対応してドルーデ的な赤外の反射帯を示している(図 3.14)。ただし、典型的なドルーデ型の反射スペクトルに見られるシャープな反射エッジは見られず、可視領域でも右下がりの特異な反射スペクトルを示す。このため、見た目には淡い金色の反射を有するように見える。このスペクトルについても LaNiO_3 と並べて後に詳しく議論する。

3.3.2 光学ギャップの遷移金属種による変化

反射スペクトルからもギャップの位置などはわかるが、より定量的な議論をするために光学伝導度スペクトルを用いて議論を進めよう。図 3.16 に LaMO_3 と YMO_3 の光学伝導度スペクトルを示す。金属的伝導に伴うドルーデ的な反射スペクトルを示す LaCuO_3 と LaNiO_3 を除いて、光学伝導度 σ の値は $\omega \rightarrow 0$ でゼロに向かうように見える。すなわち、伝導度スペクトルはあるエネルギーから立ち上がり、この位置が光学的な電荷ギャップに対応する。このようになめらかな立ち上がりからギャップの値を正確に決めることは難しいが、本研究では図 3.16の破線で示したように各スペクトルの立ち上がりを考えて、それと ω 軸との交点をギャップと定義した。図の LaCrO_3 と LaFeO_3 の破線が恣意的に取られる可能性があるが、これは次の理由による。ここで示した伝導度スペクトルは反射率を高エネルギー側で ω^{-4} で外挿してクラマースクローニヒ変換したものだが、最大エントロピ法を用いた変換で破線より低エネルギー側の伝導度が変化するのでこの部分は真の立ち上

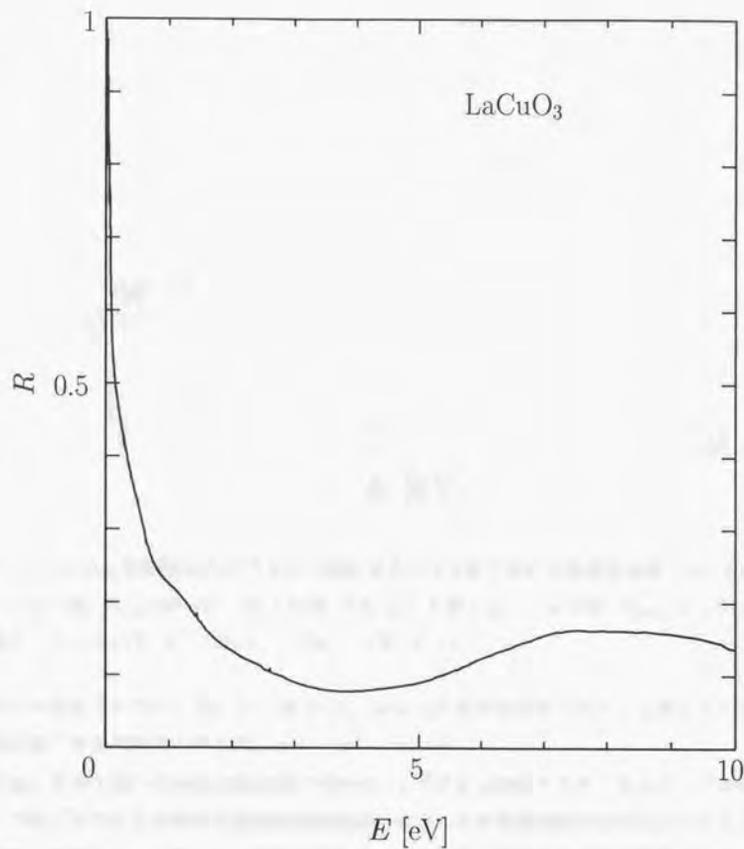


図 3.14: 室温で測定した LaCuO_3 の反射スペクトル。

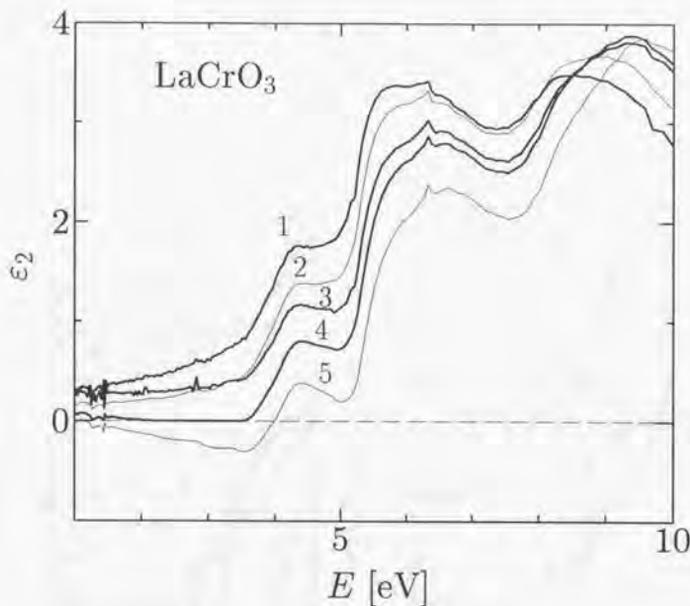


図 3.15: LaCrO_3 の誘電率スペクトル (虚部) を色々な方法で求めた結果を比較した。1:最大エントロピ法, $N_{eff}(100 \text{ eV})=25$, 2:外挿, $R \propto \omega^{-4}$, 3:最大エントロピ法, $N_{eff}(100 \text{ eV})=80$, 4:最大エントロピ法, $N_{eff}(100 \text{ eV})=200$, 5:外挿, $R \propto \omega^{-1}$ 。

がりとは考えられない。例として図 3.15 に LaCrO_3 の光学伝導度スペクトルをいくつかの変換方法で求めた結果を示した。

なお、次章で述べる銅複合酸化物の光学ギャップは光伝導度スペクトルのピークを伴うが、ペロブスカイト型遷移金属酸化物の場合はほとんどが光伝導度が立ち上がりとしてのみ観測されている。これは、二次元系における光学励起の終状態の励起子効果が大きくなることに起因する。

さて、光学伝導度の立ち上がりから決めた光学ギャップを遷移金属の種類 M に対して図示すると図 3.17 のようになる。ここで、 LaMO_3 のギャップを丸印で、 YMO_3 のギャップを四角印でそれぞれ示した。また、塗りつぶしてある印はそのギャップがモットハバード

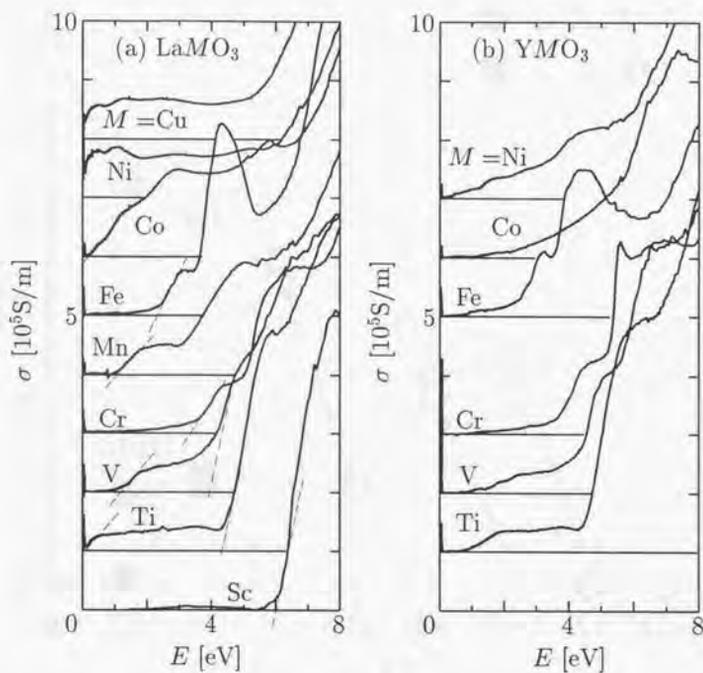


図 3.16: 室温における LaMO_3 (左図) と YMO_3 (右図) の光学伝導度スペクトル。

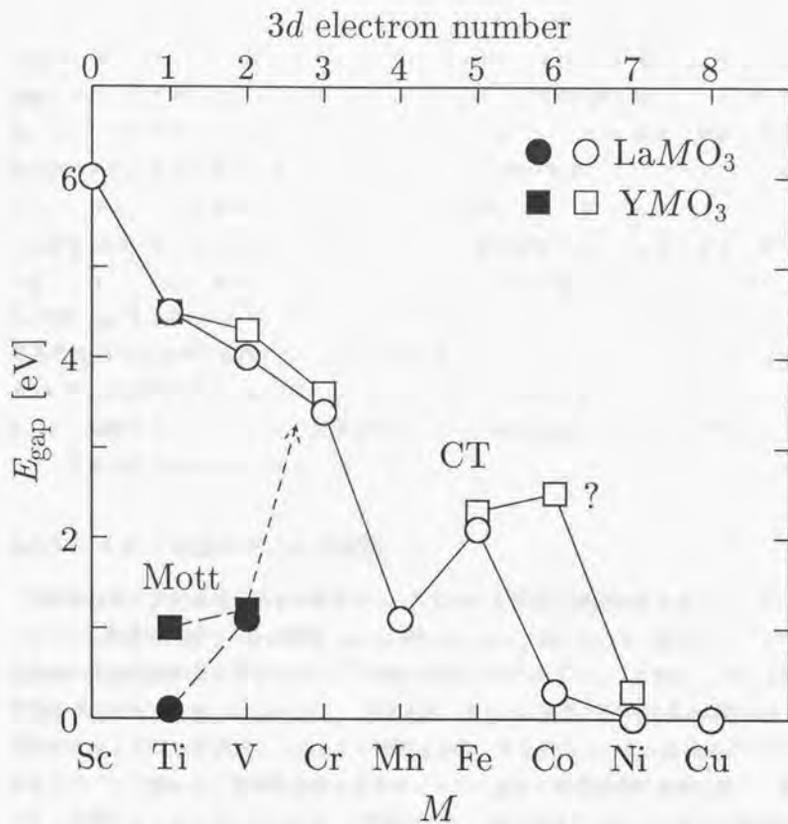


図 3.17: RMO_3 の光学ギャップの値を遷移金属の種類 M に対してプロットした。塗りつぶしと白抜き印はそれぞれモットハバード型と電荷移動型の光学ギャップを表す。 YCoO_3 の光学ギャップは赤外域にあると思われるが、このグラフでは伝導度スペクトルの立ち上がり位置を採用している。

型であることを示している。個々の物質のスペクトルについて述べたようにモットハバード型のギャップに伴う光学遷移はチタンおよびヴァナジウム酸化物でしか観測にかからない。(モットハバード型のギャップに対応する光学遷移は電荷移動型の場合と比べて振動子強度がかなり小さいので、モットハバードギャップが電荷移動ギャップより大きい場合には観測することが困難である。) すなわち、モット領域と電荷移動領域との入れ替わりは $M = Cr$ の付近でみられる。この入れ替わりがどこで起きるかは、結晶形と遷移金属の価数に依存する。事実、遷移金属が二価となる遷移金属単酸化物系 (MO) の場合は、光電子スペクトルのクラスタ解析によって $M = Mn$ で入れ替わることが示唆されている [42]。

白抜き印で示したように、一般的な傾向として電荷移動ギャップは重い遷移金属ほど小さくなる。これは、原子のイオン化ポテンシャルの自然な振る舞いであるが、詳しくみると特に $3d$ 電子数 N が 5 に近い領域で凹凸が見られる。これは、交換相互作用によって $3d^N$ 配置の安定性が変化するためだと考えられる。例えば、 $LaMnO_3$ の小さな電荷移動ギャップは、電荷移動励起後に現れる Mn^{2+} の状態が、 $3d^5$ の配置を取って比較的安定になることに起因する。このように、電荷移動ギャップの遷移金属による変化を理解するためには、交換相互作用が無視できない。

3.3.3 イオン結晶モデルとの比較

遷移金属種を変化させた場合の電荷ギャップを決める重要な要因が原子のイオン化ポテンシャルと配置安定性であると想定しよう。幸いなことに、原子のイオン化ポテンシャルの実測値は基底状態が最も安定な高スピン状態の場合の値であるため、上記の二つの効果は同時に考慮されている。したがって、この値を用いたイオン結晶モデルは系の電荷のギャップを考える上で良い出発点となることが期待される。最も単純なイオン結晶モデルでは、モットハバード型および電荷移動型の光学ギャップ U, Δ はそれぞれ遷移金属の第三、第四イオン化ポテンシャル $I_3(M), I_4(M)$ と酸素の (第二) 電子親和力 $A(O^-)$ 、それに結晶中で原子間距離 d_{i-j} を用いて

$$U = I_4(M) - I_3(M) - e^2/d_{M-M},$$

$$\Delta = e(V_M^O - V_M^M) + A(O^-) - I_3(M) - e^2/d_{M-O}.$$

と表される [44]。この際、色々な効果は無視していることが気になるが、それについてはすぐ後で考察しよう。

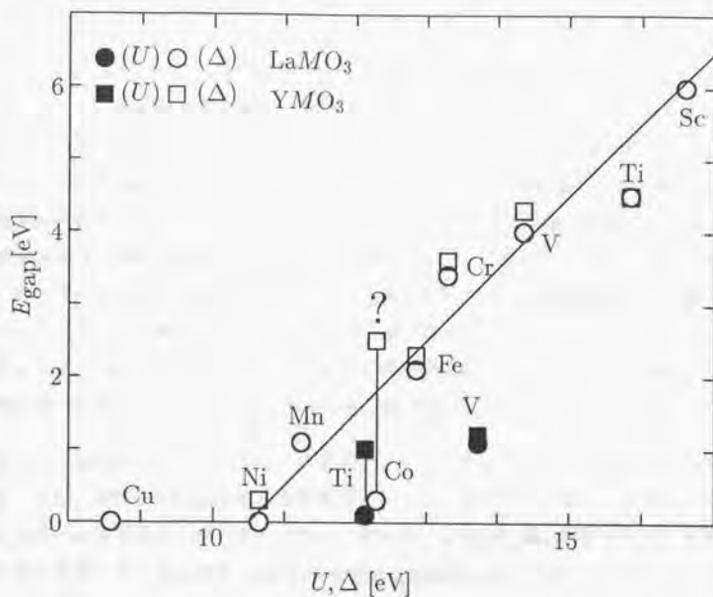


図 3.18: LaMO_3 と YMO_3 の光学ギャップの実測値 E_{gap} とイオン結晶モデルにおける計算値 U, Δ との比較。 YCoO_3 の? マークについては図 3.17を参照のこと。

さて、イオン結晶モデルを用いた光学ギャップの計算結果と本研究での測定結果を図 3.18 に比較してみた。横軸と縦軸のエネルギー間隔を等しく取ってあるので、この図で傾きが 1 の直線に良く乗るということは、約 10 eV の定数分のズレを除いてこのモデルが有効であることを意味している。

イオン結晶モデルは、実際の結晶における電子の飛び移り効果、配位子場分裂、分極による遮蔽効果などを無視している。これら無視したモデルが有効であることはかなり驚くべきことのように思われる。これらの効果を無視することが、どれ位良い近似なのだろうか？まず、配位子場分裂の影響を考えてみよう。簡単のために遷移金属の周りの酸素の配置を正八面体配置と近似すると、 $3d_{\gamma}$ と $3d_{\epsilon}$ が $10Dq$ だけ分裂する。これを考慮すれば、イオン結晶モデルにおける電荷ギャップは、チタン、ヴァナジウム、鉄の酸化物の電荷移

動ギャップについて $-4Dq$ 、クロム、マンガン、ニッケル、銅の酸化物の電荷移動ギャップについて $+6Dq$ の修正を受けるはずである。また、チタン、ヴァナジウムの酸化物のモットハバードギャップについては配位子場分裂による修正はない。 $RTiO_3$ と RVO_3 の電荷移動ギャップに対応する光学遷移の分裂 (図 3.1, 3.2) から、 $10Dq \sim 1.5 \text{ eV}$ と見積もることができるので、結局、配位子場分裂による効果は電荷移動ギャップについて 0.7 eV 程度であることが期待される。コバルト酸化物については基底状態が低スピン状態であるため、交換相互作用について補正しなくてはならない。 Co^{2+} の基底状態である $3d_{t_2}^3 3d_{e_g}^3$ は配位子場分裂のない場合の基底状態 (高スピン状態) $3d_{t_2}^5 3d_{e_g}^1$ と比べて $24Dq - 8K$ だけエネルギーが下がっている。電荷移動励起によって生まれる Co^{2+} の状態は固体中の低スピン状態 $3d_{e_g}^3 3d_{t_2}^3 3d_{\sigma}^1$ と原子の高スピン状態 $3d_{t_2}^5 3d_{e_g}^2$ で $18Dq - 4K$ だけエネルギーが異なる。したがって、コバルト酸化物において配位子場分裂によって生じるイオン結晶モデルからの補正は $+6Dq - 4K$ となる。この量は -0.5 eV 程度だと考えられる。

次に、遮蔽効果はどうだろうか。静電ポテンシャルをマードルグポテンシャルで近似することは、遮蔽されない長距離の静電ポテンシャルを考えていることに相当する。内殻の分極率と結晶構造が大きく変化しないと考えられる RMO_3 系に話を限れば、静電的な遮蔽効果は物質にそれほど大きく依存しない補正項と見なせる。ただし、ギャップが狭くなってくると価電子の遮蔽が特に効いてくることには注意が必要だ。また、トランスらの計算では光学遷移の終状態において最近接サイトに静止した電子-正孔対を考えて、その静電的な結合エネルギーを約 $7 \text{ eV}(\Delta)$ 、約 $3.5 \text{ eV}(U)$ としているが、この束縛エネルギーの値は非現実的に大きい。実際には、誘電遮蔽と相対運動の効果が含まれるため束縛エネルギーは1桁以上小さいと考えられる。ただし、(幸いなことに) この過大見積りに関しても物質依存性がほとんどないため定数シフト分に取り込まれる。また、結晶形の大きく異なる MO などの単純な酸化物系において全く同じプロットをするとやはり χ 切片が 10.5 eV で傾きが一の直線にのることが報告されている [44]。つまり定数シフト分は結晶形 (ペロブスカイト構造かどうかということ) にあまり大きく依存していない。これは遮蔽の効果の過小評価が結晶形によらずほぼ一定であることを示唆しており、興味深い事実である。

以上の二点はイオン結晶モデルからのズレに関しては小さな補正項となるにすぎない。イオン結晶モデルの最大の問題点は固体中での軌道の混成と電子の運動エネルギーを無視している点にある。実際の結晶中では、遷移金属の $3d$ 軌道は酸素の $2p$ 軌道と強く混成する。また、それを通して形成される $3d$ バンドのバンド幅も eV オーダーであるから電子構

造を考慮する上で無視できない効果を及ぼすだろう。イオン化ポテンシャルから計算される $3d$ 電子間のクーロン反発力 U は、孤立原子についてのものであり、固体中で酸素 $2p$ 軌道との混成が起こるとその分だけ波動関数の広がりが大きくなるため、実効的な U は小さくなる。電荷移動ギャップ Δ もクーロン反発を含めて定義されるから U と同様に $2p-3d$ の混成によって減少することになる。また、 $2p-3d$ 混成によるバンド幅の広がりがギャップにどう反映されるかについては、多体効果の考慮の仕方などの様々な難問があり、解決されていないと良いだろう。イオン結晶モデルよりさらに近似を進めて軌道混成、バンド効果などの効果を取り入れることはできないだろうか？ しかし、経験的パラメータ抜きで軌道混成やバンド幅の効果を考慮しつつ電荷ギャップを計算することは実際には非常に難しく、クラスターモデルの範囲内でも第一原理からの計算ではそれほど実験結果との一致を良くすることはできていない。したがって、現在の段階では、もっとも単純なイオン結晶モデルでギャップの物質による違いが説明できることを述べるとどめておく。

3.4 格子振動スペクトル

群論的考察から、理想的な立方晶のペロブスカイト構造 (ABX_3) には赤外活性な光学モード (T_{1u}) が3つあることがわかる。これらはそれぞれ、 $B-X$ の伸縮振動、 $B-X-B$ の偏角振動および、 A 原子のズレモードと見なすことができる。実際の $LaMO_3$ や YMO_3 では、ペロブスカイト構造の歪の影響で、光学フォノンの分裂や禁制の破れが観測される。特に YMO_3 については歪が大きくて多結晶試料の反射分光は解析ができないので、ここでは、比較的歪の影響の小さな $LaMO_3$ についてのみ述べることにする。

さて、図 3.19 に $LaMO_3$ の遠赤外領域の ϵ_2 (太線) および $-\text{Im}(1/\epsilon)$ (細線) スペクトルを表示した。この領域には $LaCoO_3$ と $LaTiO_3$ は電子の寄与があるがそれ以外の物質については純粹に光学フォノンの寄与のみが現れている。かなり、構造歪によるフォノンの分裂が著しいものの、横波モードで $0.02, 0.04, 0.07$ eV 付近に比較的強いモードが観測されている。これらが、立方晶のペロブスカイト構造の固有モードだと考えられる。これに伴う縦波モードも損失関数のピークとして明瞭に観測されている。

この三つのモードのうち $M-O$ の伸縮振動モードに着目しよう。あとで述べるように銅酸化物高温超伝導体の母体結晶では、このモードが $Cu-O$ の距離、およびそれと関連して電荷移動ギャップの大きさにかかなり敏感であり、それらに対して系統的に変化している。それに比べて、ペロブスカイト型の遷移金属酸化物で $3d$ 遷移金属を変化させた場合には伸

表 3.2: 室温における LaMO_3 の光学フォノンの振動子強度 f_{phonon} とそれから見積もった酸素イオンの有効価数 Z_{O} の絶対値。

M	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
$f_{\text{phonon}}(10^{-3})$	0.70	0.88	0.75	0.85	0.90	1.03	0.92
$ Z_{\text{O}} $	1.10	1.27	1.20	1.25	1.28	1.37	1.29

縮モードの振動数と電荷移動ギャップとの間には明らかな相関は見られない(図 3.20)。

LaMO_3 における共有結合性を調べるために、光学フォノンの全振動子強度を算出して表 3.2 に掲げた。表には目安として振動子強度がすべて酸素イオンに担われるとしたときの酸素の電荷量 $|Z_{\text{O}}|$ を同時に示した。これからわかるように、これらの系ではほぼ共通に $|Z_{\text{O}}| \sim 1.1$ となった。この値は、共有結合性あるいは軌道混成が強いと言われていた高温超伝導体の母体結晶とほぼ同程度であり、イオン結晶 KTaO_3 などの 1.8 という値 [45] よりかなり小さい。すなわち、赤外振動スペクトルからみた遷移金属酸化物は共有結合的だということになる。なお、典型元素の酸化物である LaScO_3 の $|Z_{\text{O}}|$ もほぼそれと同じ値かむしろ小さい。ひとつには振動子強度による酸素の有効価数の見積もりが果たして良い近似となっていないことが考えられる。別の考え方としては、Sc の 3d 軌道は Ti よりもさらに広がりが大きいので、電荷ギャップの大きさにもかかわらず、共有結合性が強いという考え方もできる。

3.5 金属相の光学特性

図 3.21 に金属的な伝導を示す代表的なペロブスカイト型 3d 遷移金属酸化物の反射スペクトルを示した。いずれも金属に特徴的な赤外領域の反射帯を有する。しかし、反射スペクトルを見る限り、 $\text{SrVO}_3(3d^1)$ と $\text{LaNiO}_3(3d^7)$ 、 $\text{LaCuO}_3(3d^9)$ とではかなり様相が異なっているように見える。 SrVO_3 の鋭いプラズマエッジに比べて LaNiO_3 、 LaCuO_3 は非常になだらかなエッジを示している。さらに、 LaCuO_3 、 LaNiO_3 の反射スペクトルの 1 eV 付近には肩状の構造があり(図 3.12、3.14)、単一のドルーデ応答ではないことが予想できる。図 3.22 には KK 変換の結果得られた光学伝導度スペクトルを掲げた。 SrVO_3 の典型的なドルーデ型のスペクトルとは対照的に、 LaNiO_3 と LaCuO_3 では中赤外域の吸収がさらに低エ

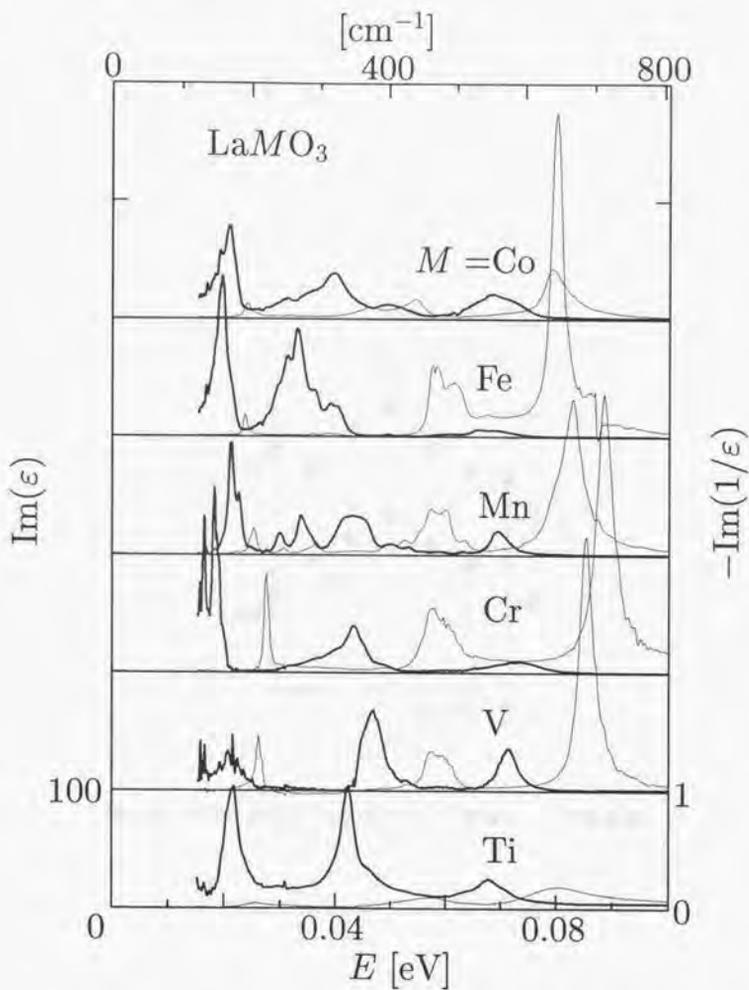


図 3.19: 室温における LaMO_3 の格子振動スペクトル。太線は誘電率の虚部を、また、細線は損失関数をそれぞれ表している。

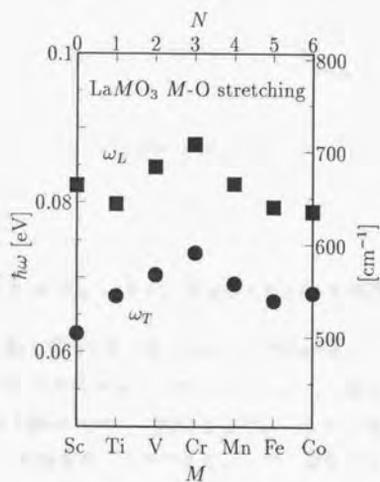


図 3.20: 室温における LaMO_3 の M-O 伸縮モードの振動数。

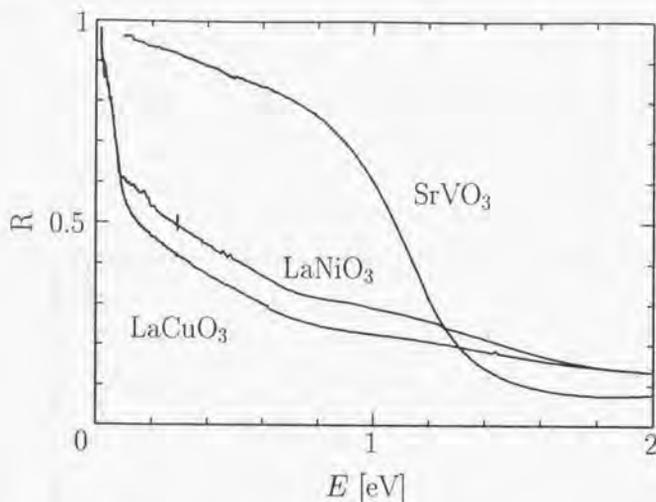


図 3.21: 室温における SrVO_3 , LaNiO_3 , および LaCuO_3 の光学反射スペクトル。

エネルギー側のドルーデ応答に重畳しているらしいことがわかる。

SrVO_3 の場合、見かけのプラズマエッチが 1.3 eV で、その高エネルギー側の誘電率がおよそ 3 だから、有効電子数は $n/m^* = 0.2$ (ここで、一サイト当たり自由電子が一つの場合を単位に取った。) と見積もることができる。一方、温度にあまり依存しない帯磁率の大きさからは $m^*/m_0 = 15$ という値が得られる [8] (ここで、ホール係数の測定 [8] から $n/N_V = 1$ と考えた)。したがって、プラズマエッチの位置から得られた有効質量は帯磁率から見積もった値よりも 3 倍ほど小さい。この理由としては第一に観測するエネルギースケールの問題がある。一般に観測するエネルギースケールが低エネルギーになるほど様々な相互作用が繰り込まれて有効質量が大きく見える。第二の問題はパウリ常磁性に特有のストーナー増強で、 $3d$ 遷移金属酸化物の場合は温度に依存しない帯磁率 (χ) から見積もった状態密度が電子比熱係数 (γ) から見積もったものと比べて 2 倍程度となることが多い [7]。この場合もウィルソン比 (χ/γ) を 2 と仮定すると、 $m^*/m_0 \sim 8$ となり、光学測定から得られた有効質量とほぼ一致する。

LaNiO_3 , LaCuO_3 の光学スペクトルの解釈は大きく二通りに分かれる。第一に中赤外域

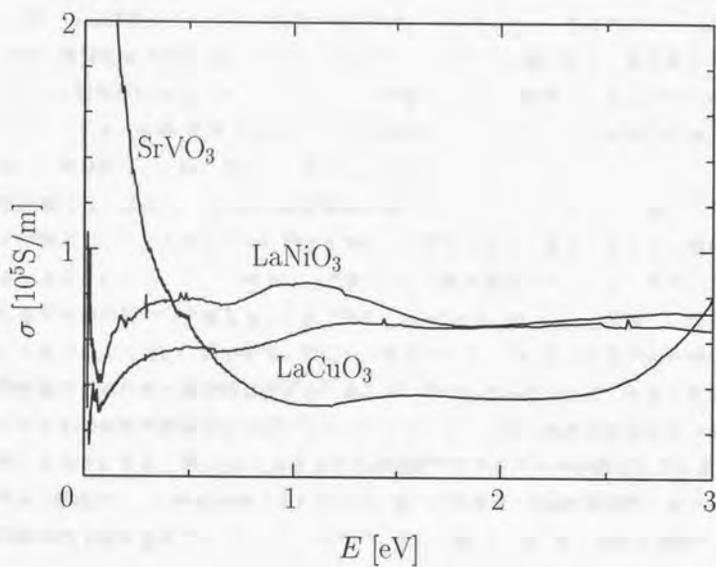


図 3.22: SrVO_3 , LaNiO_3 , および LaCuO_3 の光学伝導度スペクトル。

の吸収を低エネルギーの金属的応答と区別する立場がある。この立場では、輸送現象に参加する電荷担体の有効電子数 (n/m^*) が SrVO_3 と比較してかなり小さいということになる。ただし、帯磁率が SrVO_3 よりも小さいことから、有効電子数が大きい理由が m^* の増大のみだとは考えられず、電荷担体の数が少ないという描像につながる。最も単純には電荷移動ギャップがつぶれて半金属的な電子状態が実現したと考えられる。ただし、この場合少数電子の入るべき軌道はもとの $3d$ 上部バンド帯だから、通常の意味での半金属とは異なり下部バンド帯のスピンの自由度が生き残る可能性もある。このモデルの最大の弱点は LaNiO_3 等で正で値の小さなホール係数が測定されている点にある。半金属モデルは本質的に二種類の電荷担体を考えるので、ホール係数は (それぞれの緩和時間の温度変化を反映したような) 温度依存性を示すことが多いが、実際はそれほど顕著な温度依存性は示していない。もっとも、金属-絶縁体転移を起こす PrNiO_3 などでは、ホール係数は温度変化をするので二担体模型と一致していると言えなくもない。

別の立場では中赤外域の吸収をも電荷担体の運動によるものとする。この場合、単純なドルーデ型のスペクトルを示さない理由を準粒子の緩和時間の大きなエネルギー依存性に帰着させることになる。この立場では、光学的な有効電子数はプラズマエッジ付近までの光学伝導度の積分値から見積もることができて、 $n/m^* \sim 0.1/m_0 V_{\text{cell}}$ となる。この値は帯磁率の大きさなどと良い一致を示す。ただし、光学スペクトルにみられる中赤外域のこぶを緩和時間のエネルギー依存性に帰するためには、そのエネルギー付近で大きく変貌するような何らかの相互作用を考えねばならない。たとえば、これを通常の拡張ドルーデ模型で解析しようとしても、図 3.23 に示すように非物理的なスペクトルが得られてしまう。

どちらの描像が正しいかを判断するためには、電子比熱係数、核磁気緩和率、ホール係数などの総合的な物性測定が不可欠だ。これについては、総合討論の章で改めて議論しよう。

3.6 正孔ドーピングと金属転移濃度

LaMO_3 や YMO_3 の希土類を一部アルカリ土類金属で置換すると、遷移金属の形式価数が 3 価から増加する。つまり、化学的には正孔がドーピングされたことになる。単純に考えるとこの正孔は電子間の多体効果によって局在することはないから結晶中を動き回ることができる。いいかえれば、ごく少量の部分置換によって、系は金属となるはずだ。しかし、現実にはシリコンなどの半導体の場合と比べるとはるかに多い濃度の部分置換を行って初めて系は金属化する。この理由は希土類とアルカリ土類との部分固溶が結晶中に導入した

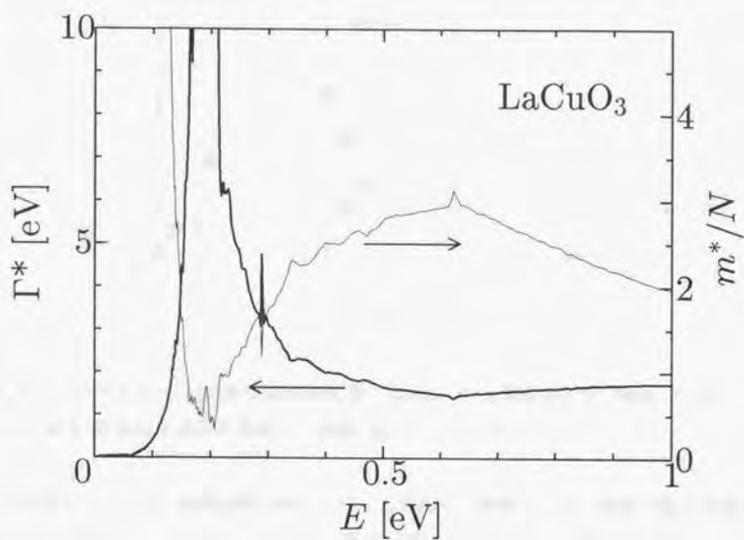


図 3.23: LaCuO₃ の反射スペクトルを拡張ドルーデ解析して得られた $m^*(\omega)$ (細線) と $\Gamma^*(\omega)$ (太線)。

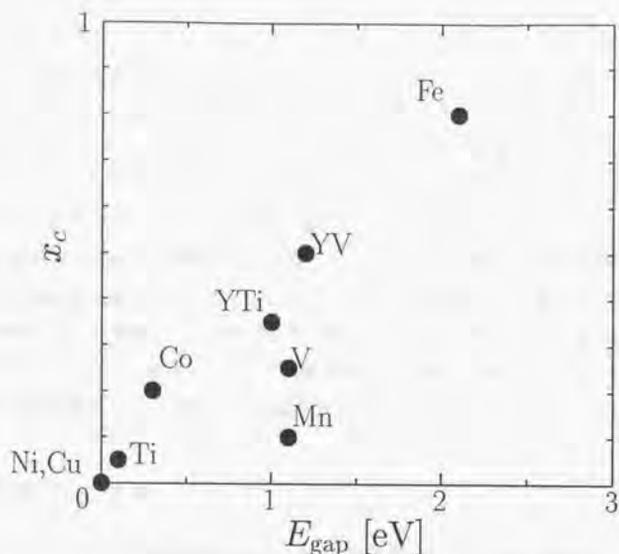


図 3.24: ペロブスカイト型遷移金属酸化物 LaMO_3 の光学ギャップ (横軸) に対して、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ における金属化濃度 x_c (縦軸) をプロットした。

ランダムポテンシャルが静電遮蔽されにくいことにある。金属化しない領域の電子状態は、このランダムポテンシャルがアンダーソン局在状態を引き起こしたと考えれば良い。

系が固溶によって金属化する濃度 x_c は遷移金属および希土類の種類によって大きく違うことが知られている。この種の転移濃度を予測することは材料開発の立場からは極めて重要だ。非常に単純なアイデアとして、母体絶縁体の電荷ギャップが転移濃度を決定しているとすればどうだろうか。この考え方の基本は、1. ランダムネスは遷移金属や希土類の種類によらず固溶濃度のみで決まり、2. ドープされた正孔の波動関数の広がり母体の誘電率と価電子帯の有効質量で決まり、3. 電荷ギャップの小さな物質ほど一般的に誘電率が大きく価電子帯の有効質量が軽い、という三点にある。これらは半導体にドーピングを施した場合の縮退半導体への転移濃度を考える際の考え方を流用している。この考えに基づいて、母体の光学ギャップとアルカリ土類置換による金属転移濃度をそれぞれ横軸と縦軸に

として図3.24に示した。図には明瞭な正の相関が観測されている。つまり、電荷のギャップが小さいものほど置換によって金属化し易い。しかし、図に見られる相関はそれほど強くなく、縮退半導体の機構が酸化物系にそのまま当てはまっているようには見えない。半導体の場合との大きな違いは遷移金属酸化物の電子状態の複雑さ多彩さにある。例えば、半導体では電荷担体はドーブした電荷そのものであるが、遷移金属酸化物の場合は、金属化したときにドーブした正孔がそのまま電荷担体となっていることはほとんどないように思われる。例えばチタンやヴァナジウムの酸化物系では、化学的手法による3d正孔の導入によって母体絶縁体のギャップが崩壊して金属化するが、この金属相での電荷担体はむしろ電子のように見える。また、マンガン、鉄、コバルトの酸化物系では電荷担体が母体のスピン配列を揃えながら遍歴して、強磁性金属が現れ、もとの絶縁体母体の電子構造は崩壊さってしまう。このように金属化に伴って母体のギャップ構造が意味を持たなくなるので、ギャップ値と臨界濃度 x_c との間に良い相関が見られないのはむしろ当然だ。

3.7 本章のまとめ

ペロブスカイト型3d遷移金属酸化物 LaMO_3 を作製して、その光学反射スペクトルを遠赤外領域から真空紫外領域にかけて測定した。絶縁体試料では光学伝導度スペクトルに光学ギャップに対応すると思われる立ち上がりが観測された。光学ギャップの値の遷移金属種による変化は、原子のイオン化ポテンシャルを用いて計算したギャップ値の遷移金属種による変化と良い相関を示すことがわかった。これは、絶縁体領域でこの種の遷移金属酸化物の電子構造をイオン結晶的に考えるのが良い出発点であることを示している。イオン結晶モデルの単純な延長では、電荷移動領域の金属 LaNiO_3 、 LaCuO_3 は異常な半金属とすることが予想されるが、確かに光学スペクトルは単純なドルーデモデルに従わず複雑な電子状態を示唆している。しかしながら、 RNiO_3 系の光学スペクトルは金属絶縁体転移にともなう大きなエネルギースケールの電子構造の再配置を示唆しており、単純なギャップの閉塞という描像も当てはまらないことを示している。

また、いくつかの系についてランタンサイトの置換によって3d電子のバンド幅を変化させて光学スペクトルを調べ、電子の遍歴性が電子構造に及ぼす変化について調べた。チタン系、コバルト系など、狭いギャップを有する酸化物系では3d軌道と2p軌道の重なり効果が無視できなくなることがわかった。

赤外振動スペクトルから求めた酸素の有効価数は-2から大きくずれており、これもこ

これらの系の強い共有結合性を示している。

すなわち、3d 遷移金属酸化物はイオン結晶的だが、共有結合性も無視できない中間領域に近いということが言える。

第4章 T'相銅酸化物の光物性

4.1 電子構造概略

図4.1に Pr_2CuO_4 の Cu-O 面に平行および垂直な偏光方向に対する反射スペクトルを 0.01 ~ 35 eV の広いエネルギー領域について示した。前章で RMO_3 の電子構造の概略について述べたが、 T' 相銅酸化物の場合もおおまかには、それと同様なことがいえる。すなわち、光学スペクトルでは最も低エネルギーの部分に銅 3d 上部ハバード帯と酸素 2p に関係した光学遷移が観測され、それに続いて酸素 2p から銅 4s や A サイトの希土類の 5d 軌道への励起が見られる。15 eV 付近でいったんそれらの電子励起に関係した光学遷移が終了し、より高エネルギー側に、酸素の 2s → 2p や希土類の 5p → 5d などが見られる。以下、簡単に各々の光学遷移について電子構造と比較しつつ述べる。

0.1 eV 以下には絶縁体に特有の格子振動スペクトルが観測される。反射スペクトルには $E \parallel c$ と $E \perp c$ でそれぞれ四個および三個の振動モードが明瞭に観測されている。これは、正方晶 D_{4h} の対称性のもとでの群論的考察から求められる R_2CuO_4 の基準モードの数と一致している。適当なバネ定数を仮定したモード解析によれば、 $E \perp c$ のモードは高エネルギー側から Cu-O の伸縮、屈曲、蛍石型 Pr_2O_3 層の酸素の振動、および希土類原子のずれ振動モードの性格が強い。また、 $E \parallel c$ については蛍石層の酸素のずれ振動、Cu-O の屈曲、希土類原子のずれ振動と帰着されている。

$E \perp c$ 偏光のみに明瞭に観測される 1.5 eV 付近の構造は酸素 2p-銅 3d_{x²-y²} の電荷移動ギャップに対応する。このスペクトル構造は Cu-O ネットワークの電子構造を反映しており、希土類の置換や電子ドーピングに敏感に反応する。これについては本章で詳しく述べることになる。5 eV にも完全に $E \perp c$ に偏光している明瞭な構造が観測されるが、これは後に述べる理由から酸素 2p-銅 4s の電荷移動励起に帰着できる。始状態が酸素 2p なので電子ドーピングに敏感に反応することが期待され、後で述べるように実際にも観測され

ている。

6 eV から 10 eV にかけては反射率の高い部分があり、その中にもいくつかの構造が見られる。この部分の反射構造は希土類の置換によって大きく変化するが、一方で電子ドーピングにはそれほど敏感でない。また、大きな偏光依存性を有することからこの部分の光学遷移は(原子内ではなく)原子間の電子遷移が主成分だと考えるのが自然だろう。他の電子分光の結果から、フェルミ面の数 eV 上には希土類の $5d/4f$ や銅の $4s/4p$ 状態があると考えられており、この光学遷移の主な成分を酸素 $2p$ 価電子帯から A サイト(すなわち、プラセオジウム)の空いた軌道 ($5d/4f$) への電子励起に帰することができる。もちろん、そのほかに、銅 $3d$ -銅 $4p$ の原子内の光学許容励起もかなり振動子強度を与えているに違いない。そのエネルギーは偏光 X 線吸収スペクトルから 12-23 eV と考えられる [46]。この反射帯の高エネルギー側には 15 eV 付近に反射エッジが見られる。ペロブスカイト型の化合物の場合と同様に、この反射エッジは酸素の $2p$ 状態や銅の $3d$ 状態などの浅い価電子帯から銅の $3d$, $4s$, $4p$, 希土類の $5d/4f$ などの低エネルギーの伝導帯への電子遷移の終わりに対応する。ここで考えた価電子の数は式量当たり 33 であるのに対し、ここまでの振動子強度の積分値は式量当たり 13 で、妥当な値だと考えられる。

このエッジの高エネルギー側の 20 eV 付近には弱い遷移が観測される。これも遷移金属のペロブスカイト型酸化物と似通っている。この遷移はそのエネルギー位置および振動子強度から酸素 $2s$ を始状態として銅 $4s/4p$, プラセオジウム $5d/4f$ 伝導帯へと励起される過程に対応すると思われる。すなわち、伝導帯が酸素 $2p$ と強く混成していることを反映した光学遷移である。偏光依存性が観測されるのも納得できる。

さらに高エネルギー側には強い構造がみられる。この構造の位置は明らかに希土類の種類によって系統的に変化している。一方、偏光依存性はほとんど認められない。また、この遷移は酸化物以外の希土類化合物でも見られていることから、希土類の原子内励起であると考えてよい。実際、希土類の $5p$ - $5d$ 遷移が 25 から 40 eV に存在することがよく知られている。

以上をまとめると図 4.2 のような電子構造が浮かび上がる。この模式図は前章の LaVO_3 の電子構造とかなり似通っている。ここで、 $3d$ 下部バンド帯のエネルギー位置は光学スペクトルによって決めたものではなく、光電子分光などの高エネルギー分光の結果による。

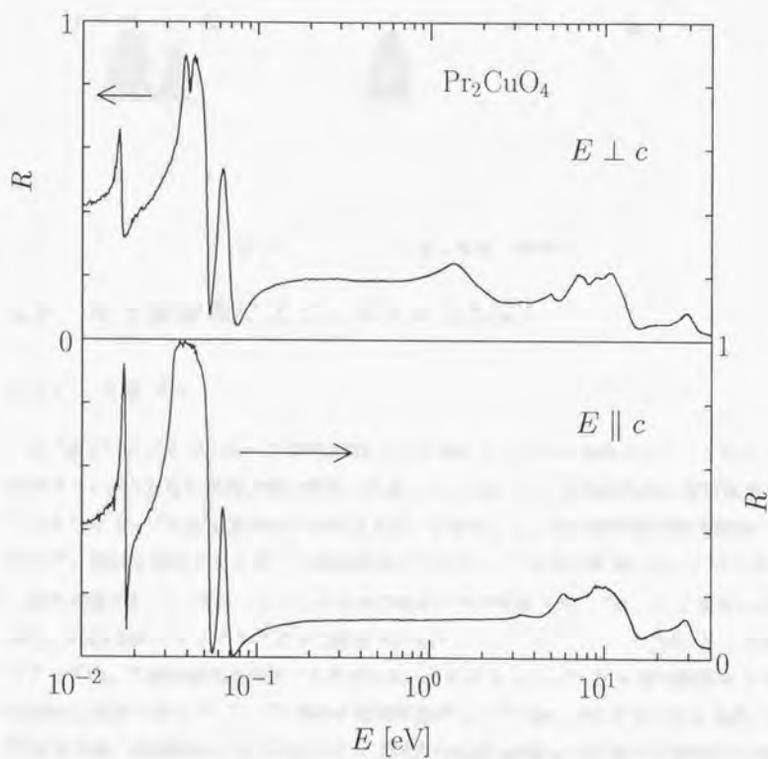
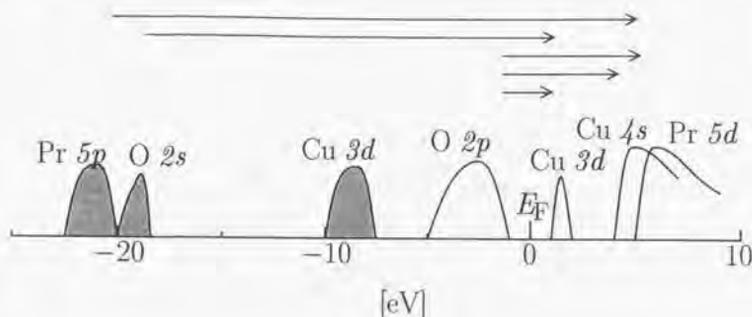


図 4.1: 室温で測定した Pr_2CuO_4 の $E \perp c$ (上) および $E \parallel c$ (下) の光学反射スペクトル。

図 4.2: Pr_2CuO_4 の電子構造の概略図。

4.2 希土類置換によるスペクトルの変化

4.2.1 光学ギャップ

光学測定はそのエネルギー分解能が高いことや測定データが直接的であること等の点から電荷ギャップの有力な測定手段と考えられる。より正確には、本来の意味の電荷移動ギャップと光学ギャップは少し意味合いが異なるが、本研究では、その物質依存性を議論しているので、最低光励起エネルギーと状態密度上でのギャップを特に区別しないこととする。

初めに様々な Cu-O ネットワークを持つ物質の電荷移動ギャップについて簡単にまとめよう。CuO₂面の Cu サイトの上下に酸素があるかないかによって、CuO₂面は正方形型、ピラミッド型、八面体型の三種類に大別される。そのような Cu-O 面を持つ物質のうち、最も単純な構造である T , T' , T^* 構造の電荷移動ギャップは図 4.3 のようになる [47]。なお、 T^* 構造を持つ絶縁体は $(\text{La}, \text{Gd})_2\text{CuO}_4$ と $(\text{La}, \text{Dy})_2\text{CuO}_4$ が知られており本研究でも単結晶作製を数回試みたが、 $(\text{La}, \text{Dy})_2\text{CuO}_4$ の非常に薄い単結晶試料が得られたのみで良質の単結晶を得ることはできなかった。そこで、今回の測定では $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ を用いた。この試料は、EPMA の結果から Sr 濃度は 0.16 程度入った物であることがわかっているが、電気伝導度の測定からは絶縁体となっていることがわかっている。おそらく、ストロンチウム置換と酸素欠損による CuO₂ 面の電子数の増減がほぼ拮抗しているのだろう。さて、図 4.3 に示したように、銅の周りの酸素の配位数が増えるにつれて 1.5, 1.75, 2.0 eV とギャップ

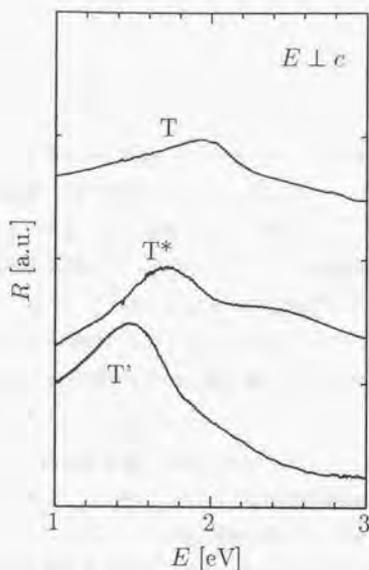


図 4.3: 室温で測定した銅酸化物超伝導体の母体絶縁体 La_2CuO_4 (T相)、 $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ (T^* 相)、および Nd_2CuO_4 (T' 相) の電荷移動ギャップ領域の光学反射スペクトル。

ブも広がるという傾向を示す。配位数が上がるにつれて銅サイトの静電ポテンシャルが上昇することを考えれば、この傾向は理解し易い。

多体効果の強い $3d$ 遷移金属酸化物の系の電子状態を考える際には、絶縁体領域においてイオン結晶モデルが有用なことは前章で述べた。では、この高温超伝導体の母体結晶でもこの考え方が成り立つのであろうか？ 上述の配位数の変化と電荷ギャップの関係はイオン結晶モデルが有効であることを示唆している。しかし、一方では、結晶構造を変える際に a 軸長、すなわち Cu-O の面内結合長が変化することも無視できない。点電荷的なマデルングポテンシャルではなくて $3d-2p$ の重なり積分こそが電子状態を支配しているのだという共有結合性結晶の立場では、 a 軸長こそがギャップを支配する要因であると考えられる。そこで、結晶の大枠の構造を変化させずに Cu-O の結合長だけ変えたときに電荷移動ギャップがどうなるかを調べるために、 T' 相で希土類サイトをプラセオジウムからガドリ

ニウムまで置換した結晶を製作してその光学応答を調べた。

図 4.4 に T' 構造をとる絶縁体結晶 $R_2\text{CuO}_4$ (R : Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) の光学反射スペクトルを、また、それから得られた誘電率スペクトルを図 4.5 に示した。いずれのスペクトルもピーク構造を有する。二次元系のヴァンホーヴェ特異点はステップ関数的だから、本系の光学応答のピーク構造は励起終状態が励起子を生成していると考えられるほうが自然だ。光学遷移によって生まれた電子正孔対は静電ポテンシャルおよびスピン相互作用によって束縛状態を形成していると考えられる。その意味で本来の電荷ギャップと光学ギャップとは同じではないが、ここでは便宜的に誘電率スペクトルのピーク位置を電荷移動ギャップの値にとろう。この値は、 Pr_2CuO_4 から、 Gd_2CuO_4 まで希土類のイオン半径を減少させるにつれて 1.4 eV から 1.7 eV まで系統的に変化する。プラセオジウムからガドリニウムへ希土類を変化させると Cu-O 結合長は収縮するから、銅の周りの配位子場が強くなった結果銅 3d 準位のエネルギーが上がったと考えられる。

ギャップの大きさを面内の結合長が決めるのかそれともイオン結晶的な意味での静電ポテンシャルが決めるのかを考えよう。図 4.6 はいくつかの絶縁体結晶の光学ギャップを a 軸長に対してプロットしたものである。2-1-4 系に限ればギャップは a 軸長と良く相関しているようだが、他の物質系も考慮するとギャップと a 軸長の間にはそれほど強い相関はない。

一方、太田らは、銅サイトと酸素サイトのマーデルングポテンシャルの差に対して光学ギャップをプロットし (図 4.7)、ほぼ直線上に乗ることを示した [48]。このことは、 $2p$ - $3d$ 混成が強いと考えられている銅酸化物系においても、母体となる絶縁体の電子構造を理解するための出発点としてはイオン結晶モデルが妥当であることを支持している。しかし、この直線の傾きは前章で述べた RMO_3 の場合と違って 0.2 程度となっている。これを解釈する方法は、結晶中でのマーデルングポテンシャルの誘電遮蔽を考えることだろう。しかし、前章で述べたようにペロブスカイト構造の $3d$ 遷移金属酸化物のギャップについて光学的な実測値とイオン結晶モデルによる計算値との間に傾きがほぼ 1 の相関が見いだされているので、高温超伝導体の母体絶縁体の場合にだけ誘電遮蔽を考えることは不自然だ。

これとは別に、銅酸化物の場合は静電ポテンシャル以外にその効果を打ち消すような項があってそれが無視できないと考えることもできる。前章で述べたように、狭ギャップの酸化物における電荷ギャップの大きさは静電ポテンシャル以外の項が特に重要になる。実際、太田らは $2p$ - $3d$ および $2p$ - $2p$ の重なり積分を考慮してクラスタ計算を行うことによって、実験結果が非常に精度良く再現できることを示した [48]。すなわち、高温超伝導体の

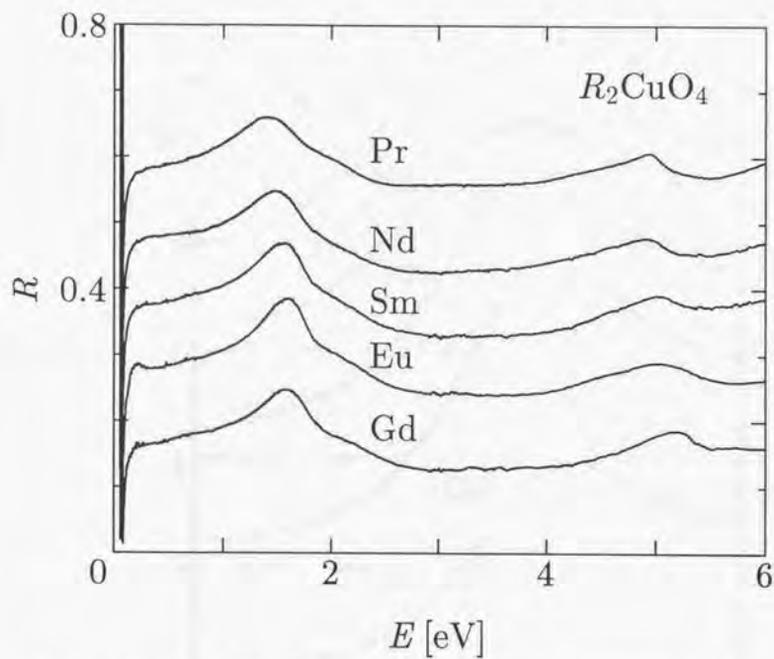


図 4.4: 室温で測定した $R_2\text{CuO}_4$ ($R=\text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) の光学反射スペクトル。

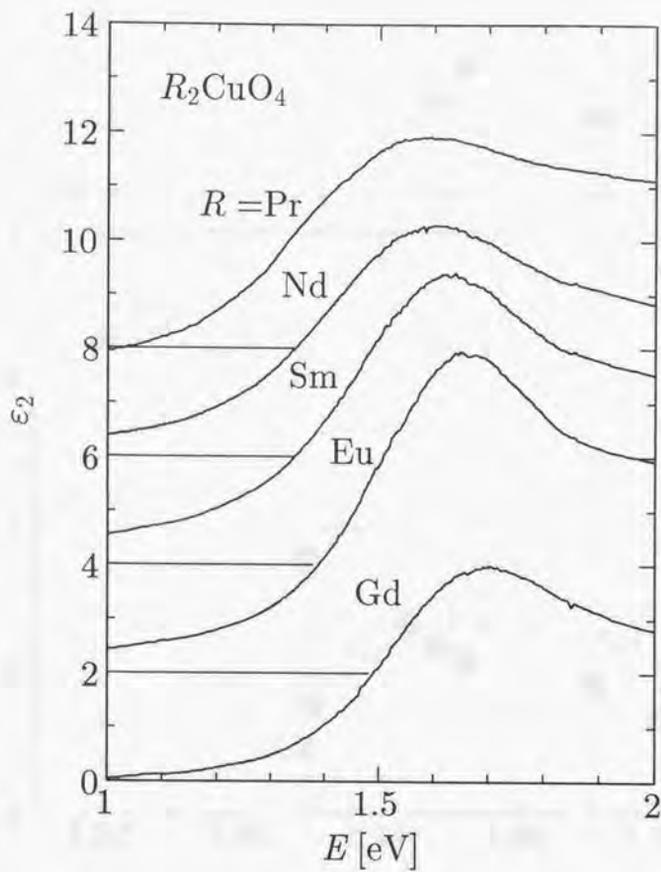


図 4.5: 室温における R_2CuO_4 ($R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) の ϵ_2 スペクトル。

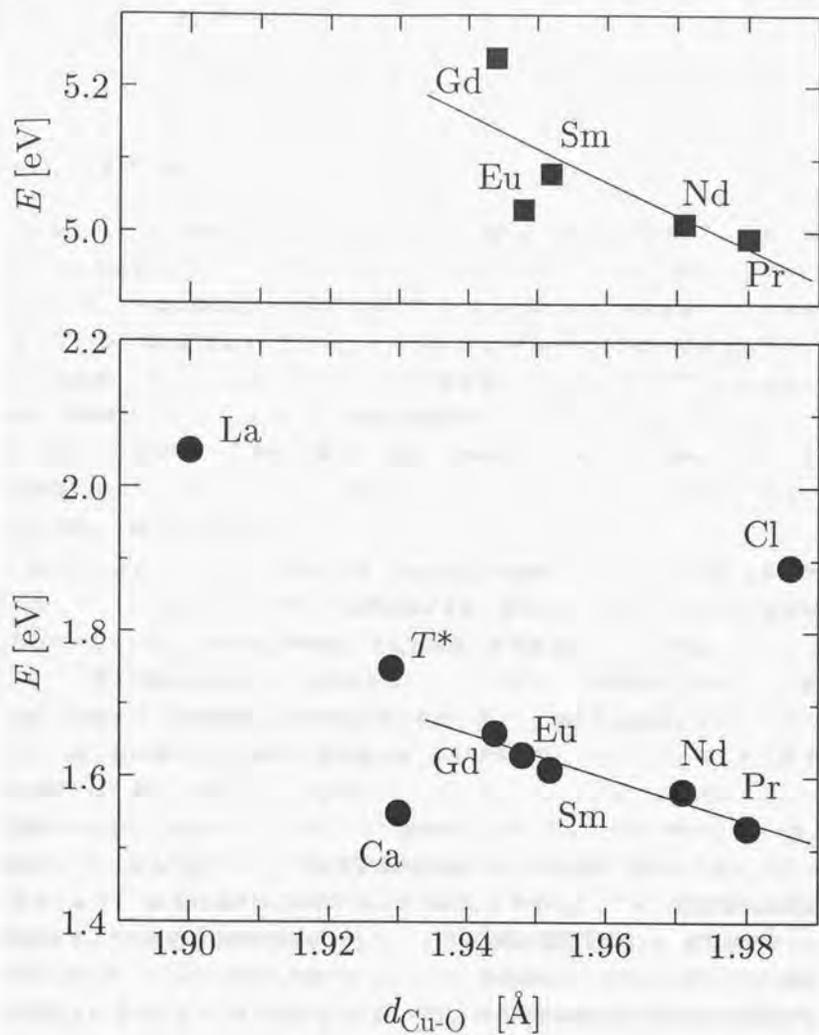


図 4.6: CuO_2 面を有する絶縁体の銅酸化物の光学ギャップの値 (下) と 5 eV 吸収の位置 (上) を面内の Cu-O 結合長に対してプロットした。図の略号の意味は次のとおり: La; La_2CuO_4 , Ca; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$, T^* ; $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-5}$, Gd; Gd_2CuO_4 , Eu; Eu_2CuO_4 , Sm; Sm_2CuO_4 , Nd; Nd_2CuO_4 , Pr; Pr_2CuO_4 , Cl; $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 。

母体である層状銅酸化物絶縁体はイオン結晶的な静電ポテンシャルに軌道混成の効果を取り入れることによって定量的に理解できる。

4.2.2 格子振動スペクトル

反射スペクトルの概略のところでも述べたように T' 構造における光学フォノンには面内偏光に対する許容モード (E_u) が四つ存在する。この四つのモードのなかで最も大きな変化を示すのがいちばん高エネルギー側に位置する Cu-O 面内の Cu-O 伸縮運動のモードである。図 4.8 から明らかなように Pr_2CuO_4 から Gd_2CuO_4 へ Cu-O 間の距離が縮まるにつれてその周波数上がる。このモードは T' 相以外の系を含めても a 軸と強く相関した周波数を示す。特徴的なことに、このモードの振動子強度はそれほど大きな a 軸長依存性を示さない。格子系の収縮によって剛性が増すのは極めて普通のことであるが、問題はその依存性が極めて強いことにある。同じ Cu-O 面内の振動モードでも Cu-O-Cu の屈曲モードはそれほど強い a 軸長依存性を示していない。

格子の伸縮モードがこれだけ強い a 軸長依存性を示す理由はどのように考えれば良いであろうか。ここで注目したい点は、この系に関する限り電荷ギャップもわりと強い a 軸長依存性を示していることだ [49]。伸縮モードの周波数と電荷移動ギャップとを図 4.9 にプロットした。両者の間にも (おそらく a 軸長を通じて) はっきりとした相関が見られる。この観点から伸縮モードの周波数の a 軸長依存性を考えてみよう。共有結合結晶のモデルで考えれば、原子の位置がずれた場合の復原力は電子系の変形を通じて発生する。電子系の感受率が電子格子相互作用の強さ Σ と電荷ギャップ Δ に対して Σ/Δ のように変化することが期待されるから、図 4.9 のようなプロットでは傾き 1 に近くなることが予想される。一方、完全なイオン結晶ではフォノンの周波数依存性は各イオンを点電荷で捉えたときのイオン格子からのスレからの復原力に比例するはずであり、したがって、イオンの電荷の価数に比例するような周波数依存性を示すだろう。Cu-O 化合物に関して言えば、電荷移動ギャップ Δ に対して、 $(t/\Delta)^2$ に比例した分だけ Cu のイオン価数が小さくなるから図 4.9 での相関は傾き 2 に近いだろう。図の傾きは 1 に近いので、格子系の応答は共有結晶的な性格が強いと解釈される。

一方、フォノンの振動子強度からイオン価数を見積もるとどのような結果が得られるであろうか。フォノンの振動子強度 f_k を全モードについて加えると電子系の場合と同じよう

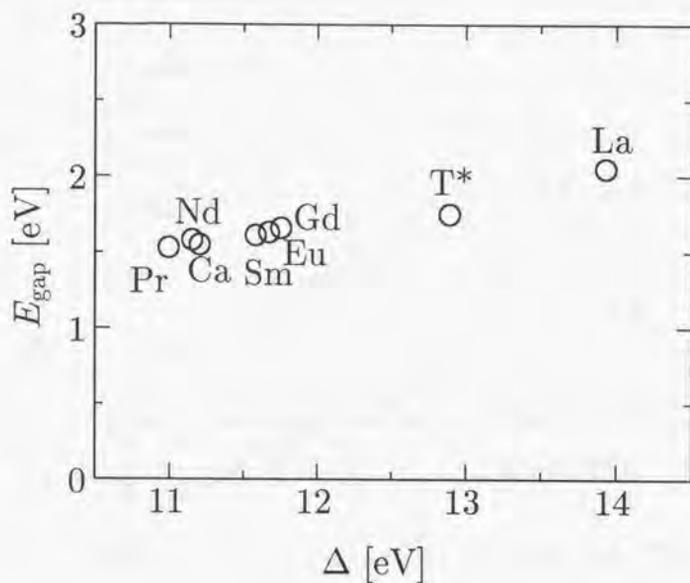


図 4.7: CuO_2 面を有する絶縁体の銅酸化物の光学ギャップの値を銅サイトと酸素サイトのマデルングポテンシャルの差に対してプロットしたもの。文献 [48] の図に終状態の束縛エネルギーを加算して横軸を書き換えてある。略号の意味は次のとおり: La; La_2CuO_4 , Ca; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$, T*; $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$, Gd; Gd_2CuO_4 , Eu; Eu_2CuO_4 , Sm; Sm_2CuO_4 , Nd; Nd_2CuO_4 , Pr; Pr_2CuO_4 。

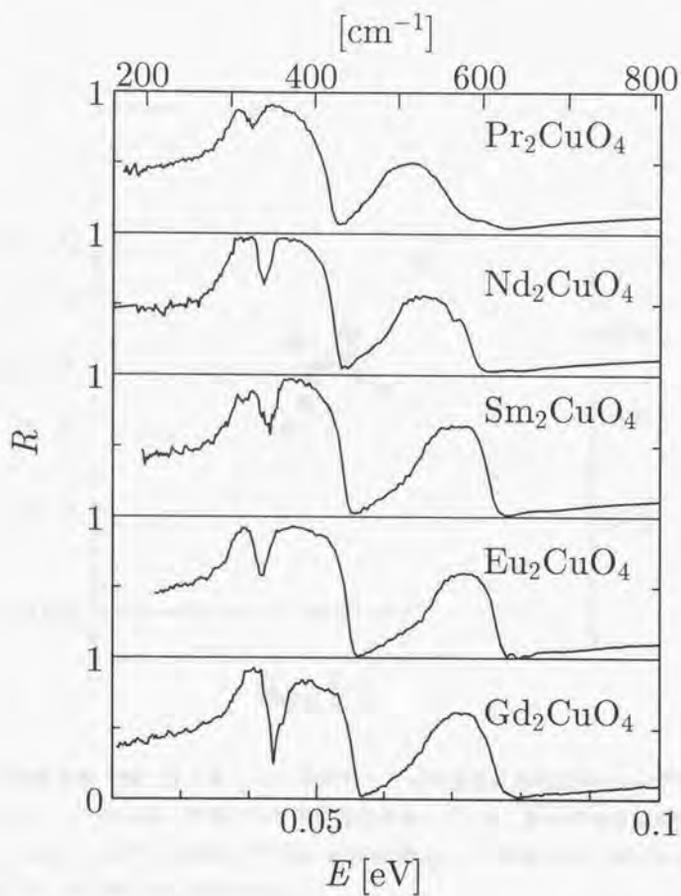


図 4.8: 室温における T' 相銅酸化物 $R_2\text{CuO}_4$ のフォノン領域の光学反射スペクトル ($E \perp c$ 偏光)。

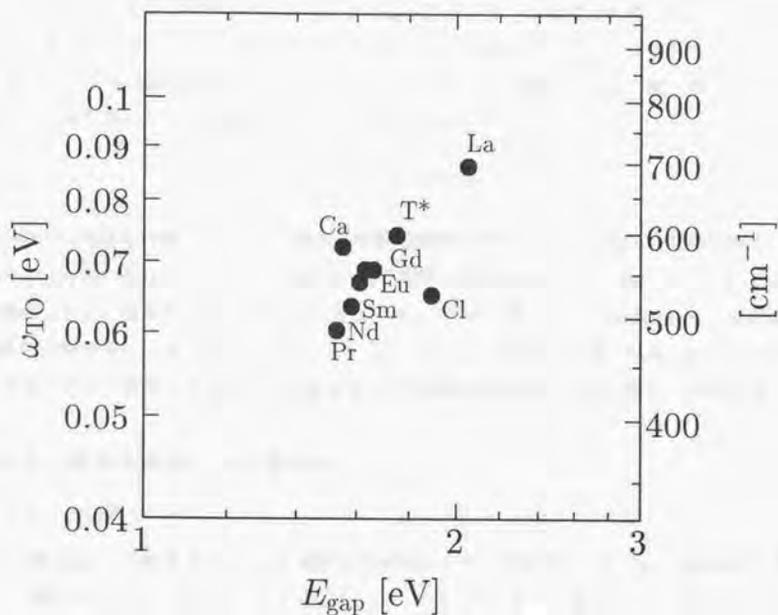


図 4.9: 銅複合酸化物における Cu-O 伸縮モードの周波数を電荷移動ギャップの値に対してプロットしたもの。両軸とも対数目盛りを取っている。略号の意味は次のとおり: La; La_2CuO_4 , Ca; $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$, T*; $(\text{La}, \text{Gd}, \text{Sr})_2\text{CuO}_{4-\delta}$, Gd; Gd_2CuO_4 , Eu; Eu_2CuO_4 , Sm; Sm_2CuO_4 , Nd; Nd_2CuO_4 , Pr; Pr_2CuO_4 。

な総和則が得られる:

$$\sum_k f_k = \sum_i Z_i^2 e^2 / M_i,$$

ここで、添え字 i は単位胞内の原子についてのものである。実際にこの総和則が成り立つためにはイオンの変位で電子雲が別のサイトへといくような過程が無視できなくてはならない。あるいは言い方を変えれば、電子系の励起がフォノンの振動子強度に加わることが無視できなくてはならない。酸化物結晶の場合、イオン結晶的とはいっても共有結合性が大きいので、式の左辺は右辺より大きいことが多い。さて、銅や希土類の原子核の質量が酸素よりも大きいことを使えば、次のような近似が成り立つ:

$$\sum_k f_k \simeq \sum_j Z_{O_j}^2 e^2 / M_O.$$

他の原子の運動を無視したことは、酸素の実効価数の評価にとって幾分大きめの評価をする方向にある。それでもなおこの評価の与える酸素の実効価数は 1.1 前後の値となる [49]。典型的なイオン結晶的な酸化物 KTaO_3 などでは 1.8 前後の値となるのに比べると、高温超伝導体の母物質は非常に共有結合的だと言える。ただし、前章でも述べたようにこのような方法でイオン結晶の有効価数を見積もることに意味があるかどうか怪しい点もある。

4.2.3 高エネルギースペクトル

1. 5 eV 付近

図 4.4 からわかるように 5 eV 付近の反射構造も希土類置換による Cu-O 結合長の収縮に伴って大きくブルーシフトする。このシフト量は電荷移動ギャップの場合とほとんど等しいことから、この励起も酸素サイトから銅サイトへの電荷移動励起の一種であることが推測される。なぜならば、酸素サイトから銅サイトへの電荷移動励起のエネルギーは Cu-O 結合長の微妙な収縮によるマードルングポテンシャルの変化からの影響を電荷移動ギャップエネルギーと同じように受けるからだ。これが、この光学遷移を銅の $4s$ への電子励起に帰着させた理由の一つとなっている。

2. 6 ~ 10 eV

この付近は酸素から希土類への電子励起を反映しているため、希土類置換によって非常にバラエティに富んだ、しかし、系統性のない変化を示す。本研究では希土類の電子状態には興味がないので、これらの構造についての詳しい解析は行わない。

3. 25 eV 以上

この領域には希土類の内殻遷移 $5p-5d$ が現れる。希土類元素の原子番号の増加に従い $5p$ 軌道のエネルギーが深くなっていくが、 $5d$ 軌道は $4f$ 電子の遮蔽を受けるので、エネルギー位置は比較的陽子数の変化に鈍感である。したがって、この遷移が希土類の原子番号と共に高エネルギー側へ移っていくのは自然に理解できる。

4.2.4 圧力効果との比較

T' 相銅酸化物の CuO_2 面の結合長を変化させる手段としては希土類置換の他に圧力を印加するという方法も考えられる。圧力印加は T 相や T^* 相の銅酸化物においても有効な手段であるので、ここでは比較しながら議論を進めよう。

菊池らによれば圧力印加による格子収縮にともない T' 系では電荷移動ギャップの高エネルギー側へのシフトがみられるが、 T 系になるとあまり大きな変化は見られない [50]。実際には等圧力での比べるのではなく結合長あるいは格子定数の変化量に対してどれだけギャップがシフトするのかを考えなくてはならない。圧力下の格子定数の縮みを中性子散乱の結果をもとに推定すると、 T' 相の圧力効果はまさに希土類置換による擬似圧力効果と等しい値となる。それと比較すると T 相、 T^* 相のそれは単純に 2-1-4 系の物質の a 軸長とギャップの値との関係から予想される変化よりもかなり小さいものである。おそらく、圧力下での頂酸素の動き方などの面内の圧縮以外の効果が重要になるのだろう。言い替えれば、電荷移動ギャップに関する限り 2-1-4 系に限っても a 軸長だけでは決まらず、むしろ、マードルグ的な静電ポテンシャルの影響が大きいのだろう。

一方、赤外活性な面内 Cu-O 伸縮モードについて同様の実験を行った結果は電荷移動ギャップの場合と異なり面内結合長と伸縮モードの振動数の間には常に密接な関係が成り立っているように見える [51]。すなわち、 Cu-O の結合長が直接赤外活性モードの振動数を支配しているように見える。

電荷移動ギャップと赤外振動モードの似たような a 軸長依存性をどのように解釈すべきかは重要な問題となる。すなわち、振動モードと電荷ギャップが同じ原因で似たような構造敏感性を示すのであれば、これはすなわち大きな電子格子相互作用を意味していることになる。銅酸化物の高温超伝導の起源は未だに結論がでていないが、このような大きな電子格子相互作用が存在するならば、超伝導のクーバー対の生成に寄与しないはずはない。一方、上記の二つの物理量の a 軸長依存性が異なる原因から来たものであれば、これは電

子格子相互作用を示すものでない。

以上の考察から、本研究および圧力効果の結果は電荷移動ギャップと赤外振動モードの a 軸長依存性については異なる起源に求めるほうが妥当であることを示している。

4.3 電子ドーピングによる電子状態の変化

4.3.1 試料評価

$x = 0.15, 0.17$ の還元試料についての磁化測定からは、それぞれオンセット 21 K, 15 K の超伝導体であることがわかった。しかし、そのシールドング信号から見積もった超伝導分率は 20% とかなり小さく、超伝導体としての試料の質はまだまだ良くない。これは主に、単結晶試料中では酸素の出入りがゆっくりで、24 時間程度の還元処理では不十分なためだと考えられる。なお、単結晶の還元法について条件を調べたという報告は現在のところないといってよい。

組成については基本的には原料棒における仕込組成をそのまま採用しているが、 $x = 0.20$ の試料については、X線回折から求めた格子定数と磁化からみた超伝導信号からセリウム濃度が若干低めであることがわかっているため、ここでは $x = 0.17$ とした。

4.3.2 異方性

図 4.10 に示すように Cu-O 面に平行な偏光 ($E \perp c$) の場合と垂直な偏光 ($E \parallel c$) の場合とで、スペクトルに対するドーピングの効果は全く異なる。すなわち、 $E \parallel c$ ではドーピングによる効果は唯一フォノンスペクトルが少しなまったことに現れている。このことは電気伝導度の測定結果において $j \parallel c$ では半導体的に見えるという事実と合致している。仮に面に垂直な方向の有効質量が非常に重いとすると、 10^3 以上の有効質量の異方性を仮定しなくてはならない。これは、かなり非現実的な値だろう。むしろ、電荷担体のコヒーレントな運動が面内に閉じこめられていて面間はホッピング的に伝導すると考えるのが自然だ [13]。

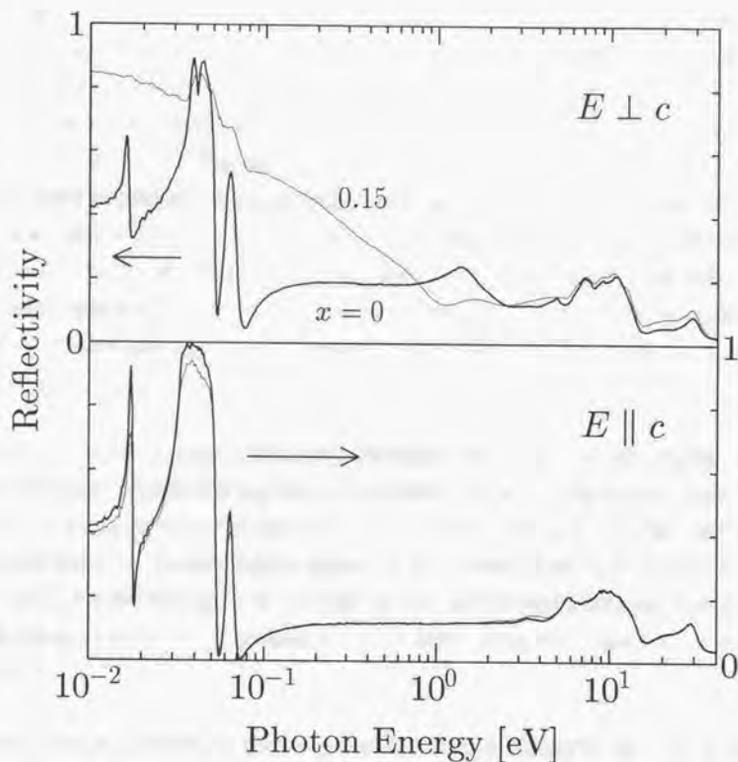


図 4.10: 室温における Pr_2CuO_4 (太線) と $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.15$) (細線) の光学反射スペクトルの異方性を示した。上図の面内偏光のスペクトルのドーピングによる変化と比べて下図の面に垂直な偏光では変化がほとんど見られない。

4.3.3 ドーピング依存性

面内偏光の光学スペクトルは少量のセリウム置換、すなわち電子ドーピングによって劇的に変化する。図 4.11 に反射スペクトルの変化を示す。絶縁体で明瞭に観測されていた電荷移動ギャップ励起はドーピングによって急激に構造がなまり、替わって低エネルギー側 (1 eV 付近) に反射エッチが見られるようになる。より定量的な議論のために図 4.12 に光学伝導度スペクトルのドーピング依存性を掲げる。ドーピングによって 1.1 eV 付近を等吸収点とする電荷移動励起領域からの急速な振動子強度の移動が起こっていることが見て取れる。Cu-O 面に電子がドーピングされると電荷移動ギャップが崩壊してギャップ内への状態の再構成が行われるといった電子構造の変化が予想できる。ただし、超伝導組成で電荷移動ギャップが完全に崩壊するかどうかという点については問題がある。光学スペクトルには電荷移動ギャップ励起の痕跡が残っており、絶縁体相の電子状態を引きずっているという立場を支持する。

このドーピングによる振動子強度の移動を等吸収点に相当する 1.1 eV までの振動子強度の積分値すなわち有効電子数 N_{eff} で測ったものを図 4.13 に示した。図中左側には正孔ドーピング系の La-Sr-Cu-O についての値を示してある。これからわかるように p 型 n 型に関わらず電荷移動ギャップの振動子強度の移動はドーピング濃度に比例するのではなくより急速に進むことが見て取れる。一方、より低エネルギー側で見た輸送現象と対応するような「振動子強度」は La-Sr-Cu-O 系の場合ドーピング濃度にほぼ比例して増加することが知られている。

5 eV に見られる光学遷移もまたドーピングによって大きく変化する (図 4.14)。5 eV 付近にあった明瞭なピークはその強度を急速に失い、かわって、少し低エネルギー側の 4 eV 付近になだらかな肩が現れてくる。エネルギーが高いので振動子強度の見積りは困難であるが、振動子強度の移動はこの二つの構造の間の増減で閉じているように思われる。このことと、先に述べた希土類置換によるこの光学遷移の系統的なエネルギーシフトから、この遷移を酸素 2p から銅 4s への電荷移動型の励起によるものに帰する。このように考えれば、この光学遷移に対するドーピング効果は主に始状態の酸素 2p の状態密度の変化によるものに帰着できる。

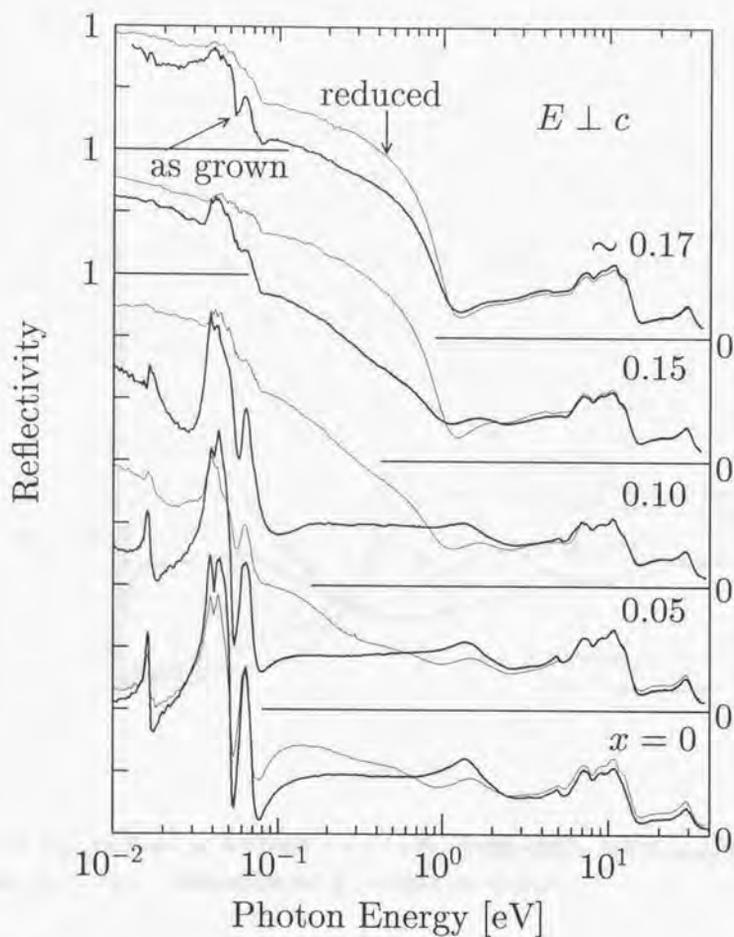


図 4.11: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の光学反射スペクトルの x 依存性。太線は as-grown の試料について、また、細線は還元処理を施した試料についてのもの。

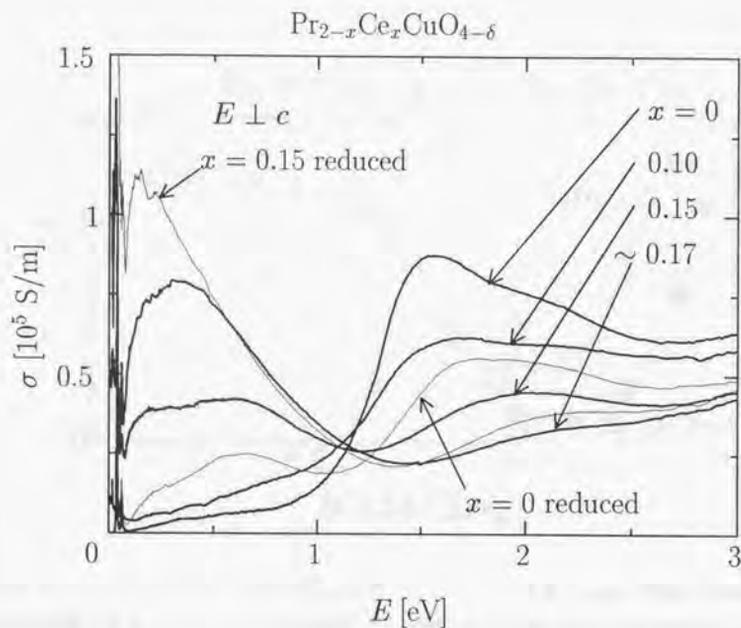


図 4.12: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の光学伝導度スペクトルの x 依存性 (室温)。太線は as-grown の試料について、また、細線は還元処理を施した試料についてのもの。

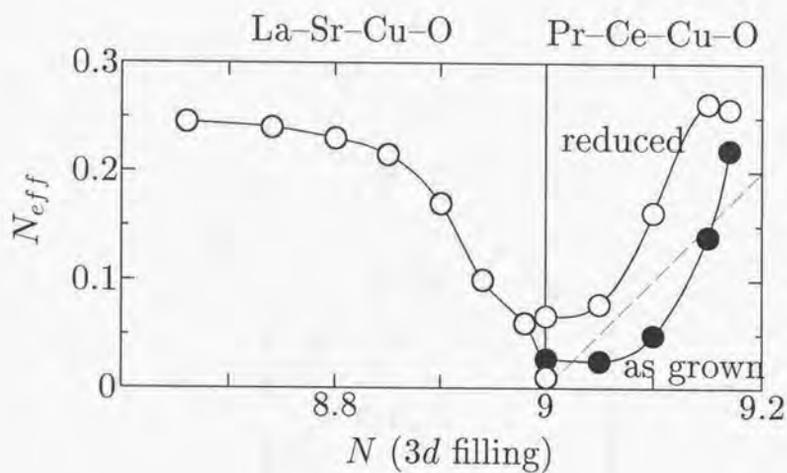


図 4.13: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ のドーピングによる振動子強度の移動を等吸収点での有効電子数 N_{eff} で計ったものを比較した。横軸は平均の形式的 3d 占有数を表している。

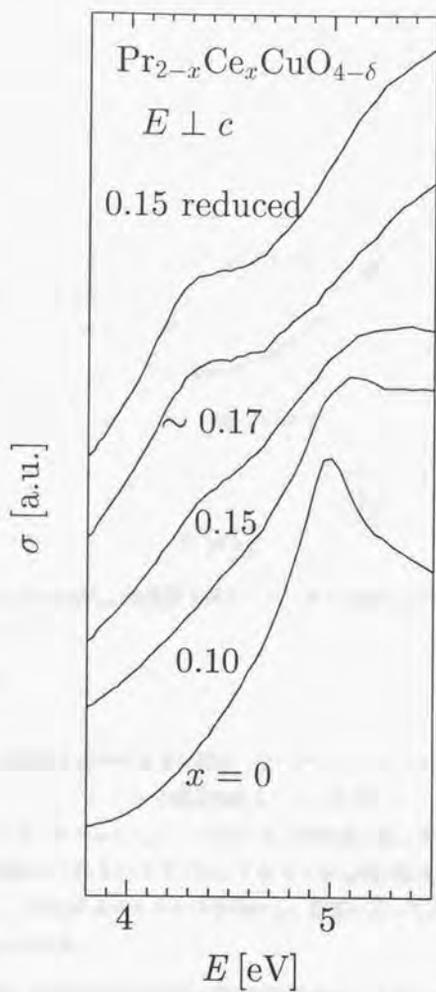


図 4.14: Ce の部分置換にともなう $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の 5 eV 付近の光学伝導度スペクトルの変化 (室温)。縦軸は見やすいように原点をずらしている。

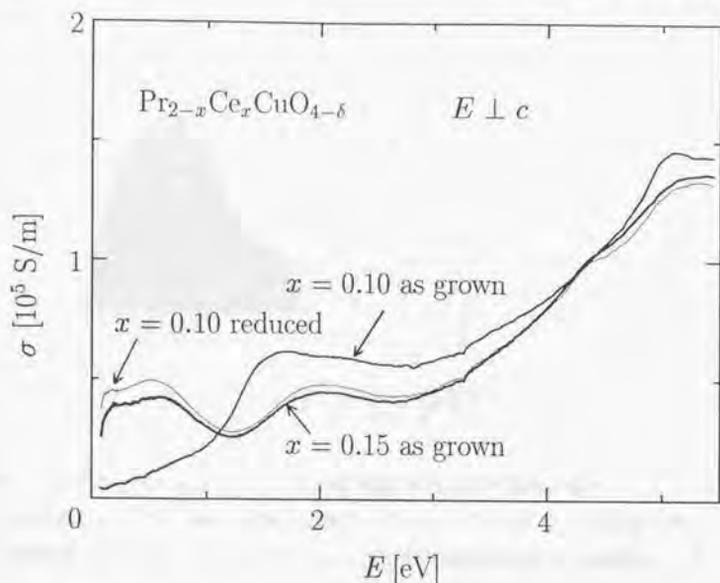


図 4.15: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の光学スペクトルに対する還元の効果 (室温)。

4.3.4 還元効果

T' 構造の銅酸化物高温超伝導体の大きな謎の一つに還元の問題がある。図 4.15 に示すように光学スペクトルからは、 $x = 0.15$ の還元処理をしない試料と $x = 0.10$ で還元を施した試料についてほとんど違いが見られない。すなわち、超伝導出現においては決定的な違いを有するものの電子構造の大枠という点ではいずれも CuO_2 面に電子をドーピングする役割を果たしている。また、これらのスペクトルの類似から、還元によって $0.02 \sim 0.03$ の酸素欠損が導入されると考えられる。

還元と Ce 置換の違いが磁気秩序の崩壊と超伝導の出現として見られることと本研究の結果は矛盾するようと思われる。しかし、還元処理とセリウム置換の違いが現れるエネルギースケールは 10 meV 程度と考えられ、光学スペクトルで差異が現れるのはさらに低エネルギー側なのだろう。

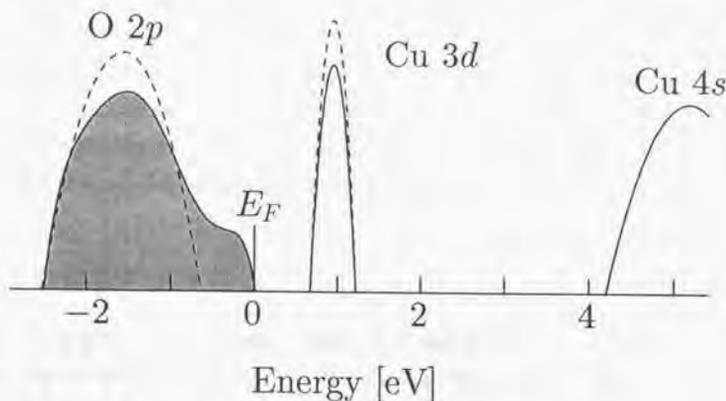


図 4.16: $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-d}$ のフェルミ面近傍における電子構造の電子ドーピングによる変化を模式的に示した。実線と破線はそれぞれドーピングを施している金属と施していない母体絶縁体の電子構造を示す。塗りつぶした部分は金属相の電子占有状態を示す。

4.3.5 電子構造のドーピングによる変化

低エネルギーの光学伝導度スペクトルが素直にフェルミ面付近の状態密度を反映すると仮定すると、図 4.16 のような電子状態密度が考えられる。

母物質は約 1.5 eV のギャップを有する絶縁体であり、これに電子をドーピングすると、ギャップ内に占有状態が現れる。この状態がフェルミ面にかかっているのかいないのかは伝導度スペクトルからはわからない。電荷移動ギャップや 5 eV 付近の光吸収の変化から、ギャップ内状態の出現とともにもとのギャップを形成していた状態も大きく変化していることがわかる。とくに、5 eV 付近の終状態が銅の 4s であるような電子遷移がドーピングによって変化することから、占有状態の電子構造がドーピングによって大きく変化することになる。

では、この結果は他の電子分光の結果とうまく整合性がとれているのだろうか。Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-d} の紫外光電子分光の結果は、銅の上部ハバードバンドへ電子が入るという描像を否定し、ギャップ内に新たな状態が出現することを示している [53, 54]。一方、Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-d} の銅 2p X線吸収スペクトルはセリウム置換によって上部ハバードバンドが強度を

減らしながら低エネルギーへとシフトしていく様子を明確に捉えていて、いわゆるミッドギャップ状態の生成には否定的な結果とされている [55]。このような高エネルギー分光の結果の食い違いから、電子ドーピング系の銅酸化物に於ける電子構造の変化は未解決となっていた。図 4.16 は本研究の結果から得られた電子構造の一つのモデルだが、ここで電子ドーピングによる占有状態の変化に比べて非占有状態の変化が小さいと考えることによって、今述べた高エネルギー分光の結果もそれほど無理なく説明がつく。

4.4 金属相の光学特性

A サイトをセリウムで 0.15 程度部分置換した T' 相銅酸化物は少なくとも室温付近では金属的な電気伝導を示すようになる。このときの電子状態を光物性の立場からみるとどのように見えるのだろうか？

溶剤法を用いて作製した $(Ln,Ce)_2CuO_4$ ($Ln=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) の ab 面についての光学反射スペクトルを図 4.17 に示す。比較のため $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x=0.15$) のスペクトルも描いた。プラズマエッチの位置がものによってかなり違うが、すべての物質について金属的なドルーデ型のスペクトルとなっている。図 4.18 には対応する光伝導度スペクトルとエネルギー損失函数スペクトルを示した。 $(Pr,Ce)_2CuO_4$ と $(Gd,Ce)_2CuO_4$ を除いて、 $(La,Sr)_2CuO_4$ と同様に伝導度の ω 依存性が ω^{-1} に近く、ゆるやかに減少している。この $\sigma(\omega)$ の特異な振る舞いを説明する立場として一成分モデルと二成分モデルがある。以下、それぞれの立場で図 4.18 のスペクトルがどのように解釈されるのかを考えてみよう。

まず、一成分モデルに立って考えてみよう。この立場では図 4.18 の光学伝導度の ω 依存性を準粒子の寿命 τ の ω 依存性に結び付ける。マージナルフェルミ液体論 [52] では、高温超伝導体における準粒子の寿命 τ のエネルギー及び温度依存性はフェルミ液体における

$$\tau^{-1} \propto \omega^2 + AT^2$$

のかわりに

$$\tau^{-1} \propto \sqrt{\omega^2 + AT^2}$$

となっていると考える。この立場では(準粒子の寿命と電気伝導度における平均自由時間を同一視すれば) 確かに温度に比例した電気抵抗率が導かれる。では、光学応答についてはどうだろうか。図 4.18 の光学スペクトルを拡張ドルーデモデルで解析した結果を図 4.19

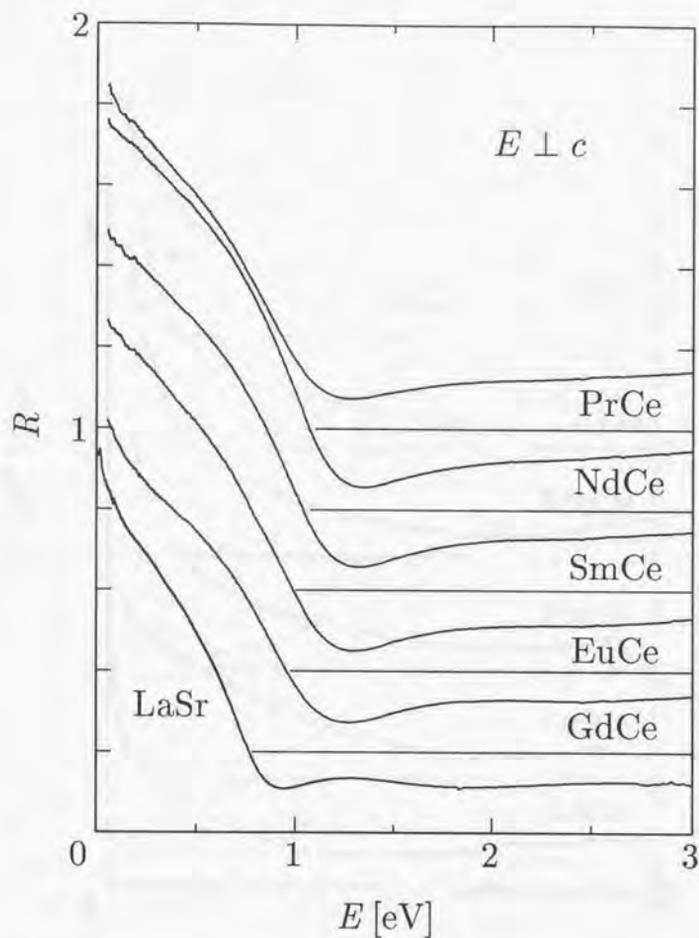


図 4.17: 溶剤法によって作製した $(R,Ce)_2CuO_4$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) の面内偏光に対する光学反射スペクトル。比較のため La_2CuO_4 のスペクトルを掲げた。測定はすべて室温で行った。

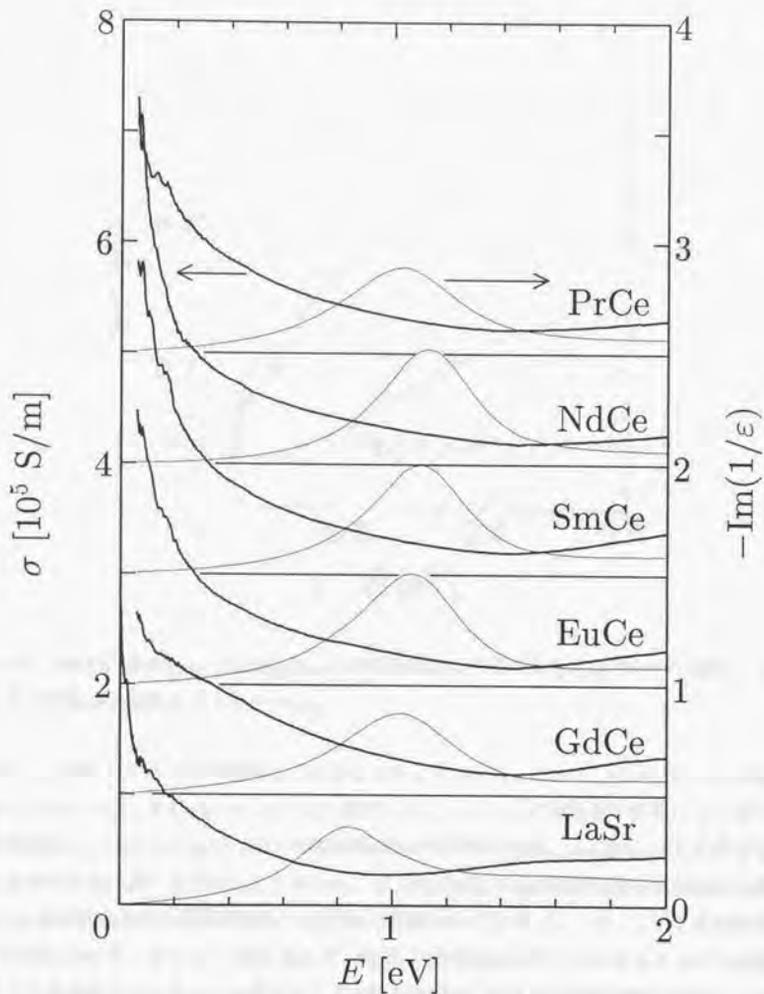


図 4.18: 溶剤法によって作製した $(R,Ce)_2CuO_4$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) および $(La,Sr)_2CuO_4$ の面内偏光に対する光学反射スペクトル (図 4.17) から K-K 変換して得られた光学伝導度スペクトル (太線) と損失函数スペクトル (細線)。

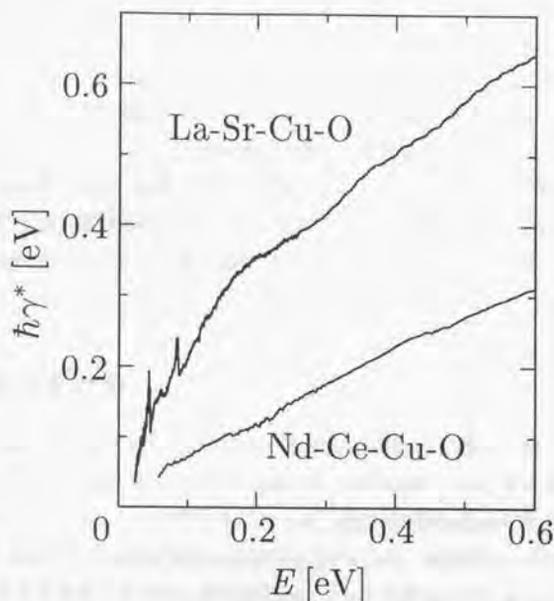


図 4.19: $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ と $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ の光学反射スペクトルを拡張ドルーデ解析して得られた準粒子の減衰スペクトル $\gamma^*(\omega)$ 。

に示す。伝導度スペクトルが類似していることから予想されるとおり、 γ^* スペクトルの形も $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ と $(\text{R,Ce})_2\text{CuO}_4$ とはよく似ている。しかし、 γ^* が極めて類似しているのとは対照的に、 $(\text{R,Ce})_2\text{CuO}_4$ における電気伝導度の温度依存性は、 $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ と異なり T^2 に比例する振る舞いを見せる。すなわち、 $(\text{R,Ce})_2\text{CuO}_4$ の光学伝導度の ω 依存性は直流 ($\omega = 0$) の電気伝導度の温度依存性とは直接には結びついていない。このことは、直流伝導度で観測にかかるエネルギー (熱エネルギー程度) と光学測定を行っているエネルギーが異なることを反映しているとも考えなくてはならないが、あまり自然な解釈ではない。また、 Pr-Ce-Cu-O 系における光学スペクトルにいわゆる中赤外吸収がはっきりと観測されることからこの一成分モデル (拡張ドルーデモデル) の妥当性は否定される。

一方、二成分モデルに立てば、図 4.18 のどのスペクトルも強い吸収成分を赤外域に有す

ることを意味する。この立場では、 $(La, Sr)_2CuO_4$ と $(R, Ce)_2CuO_4$ の電子構造が類似していることが結論される。抵抗の温度変化の振る舞いの違いは遠赤外領域にわずかに見られるドルーデ成分の γ^{-1} の温度変化の違いにのみ反映されればよい。したがって、本研究における光学スペクトルの測定範囲には $(La, Sr)_2CuO_4$ と $(R, Ce)_2CuO_4$ とで顕著な違いは現れない。ところで、二成分モデルでは中赤外域の吸収と電荷担体のコヒーレントな運動を別に考えるので、後者の振動子強度はかなり小さくなる。一方、Nd-Ce-Cu-Oのホール係数の測定結果[10]は系の電荷担体が電子的であることを示唆しており、これは単純には少数キャリアを意味する。したがって電荷担体の振動子強度が小さいことは輸送現象の結果と整合している。

4.5 本章のまとめ

T'相銅酸化物の希土類サイトを変化させた母体絶縁体結晶を作製し、電荷移動ギャップがどのように面内の結合長に依存するのかを調べた。その結果、ギャップエネルギーが負の結合長依存性を持っていることが明らかになった。他の銅酸化物超伝導体の母体絶縁体のギャップ測定の結果や圧力分光の実験と比較することにより、電荷ギャップはイオン結晶的なマードルグエネルギーと $3d-2p$ の軌道混成によって支配されていることがわかった。

同時に赤外振動スペクトルの解析からCu-Oの伸縮振動モードは面内の結合長の変化に非常に敏感なことが見いだされた。しかし、Cu-O結合長に対する電荷移動ギャップと格子振動モードの周波数の依存性の違いも明らかにされた。この実験からCu-Oの伸縮運動とCuO₂面の電子構造との強い結合を結論づけることはできない。

TSFZ法で作製したPr_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}のas-grown及び還元試料を作製して、T'相銅酸化物に電子ドーピングを施すことにより、電荷移動ギャップが次第に崩壊し、ギャップ内に状態が再構成されていく様子はLa_{2-x}Sr_xCuO₄とほとんど変わらない。ただし、高エネルギー分光の結果や銅4sへの光学遷移のドーピング変化から、電子ドーピングの初期には主に占有状態側が変化していくという特徴が明らかになった。

しかしながら、正孔ドーピング系と電子ドーピング系とで電子相図がかなり異なっているにも関わらず、光学スペクトルからみた電子構造の変化はLa_{2-x}Sr_xCuO₄系と同様の速さで進行している。また、電気伝導度の温度変化の両系による違いも中赤外域までのスペクトルを拡張ドルーデ解析の結果得られる γ^* には反映されていない。このように電子相図や輸送現象の違いを赤外域のスペクトルが反映しないことは拡張ドルーデモデルの前提となってい

る一成分モデルの正当性に疑問を投げかけた。すなわち、 T^* 相の輸送現象を決めているプラズマエネルギーのエネルギースケールはかなり小さなものであることが示唆された。このことは、反強磁性秩序の崩壊において決定的な違いを有するべきセリウム置換と還元処理とが中赤外領域の光学スペクトルで観測する限りほぼ等価な効果を与えていることからもうかがえる。

また、TSFZ法で作製した大型結晶を使うことによって初めてCu-O面に垂直な偏光方向のスペクトルが測定できた。これによって、Cu-O面に垂直な方向には電荷がコヒーレントに動けないような特殊な金属状態が示唆された。この状況は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の場合と共通している。

第5章 総合討論

ここでは、多体効果が強いといわれる $3d$ 遷移金属酸化物の電子状態がどうなっているのか、あるいは、どう捉えるのが最もよい描像か、という点に絞って総合討論を行う。特に光学応答と、より低エネルギーの応答の違いに注意を払うことにしよう。

5.1 整数占有系絶縁体の電子状態

第二章のまとめで述べたようにペロブスカイト型 $3d$ 遷移金属酸化物の電子状態はイオン結晶的な考え方を出発点としてとればよいことがわかった。つまり、絶縁体の最も基本的な物理量である電荷ギャップはイオン結晶模型で半定量的に説明づけられる。この事情は高温超伝導体の母体結晶でも定性的には成立することを第三章で述べた。イオン結晶模型がよい出発点であるということはすなわち、電子の波動函数を各サイトに局在した原子の波動函数と考えても良いということを意味する。電子の受けるポテンシャルはその電子の位置するサイトの原子核の引力ポテンシャルとそのサイトの電子との相互作用、それに、他のイオンからの静電ポテンシャルで近似できる。これらはオンサイトのクーロン反発 U 、電荷移動エネルギー Δ 、交換相互作用 K といったパラメータで記述される。バンド幅 W や系の次元性は絶縁体の電子状態を問題にする際にはわき役でしかない。

整数占有系で見られる絶縁体の電氣的な応答はイオン結晶模型から予想される電荷ギャップで特徴づけられるが、一方では、自然に磁性体として振る舞うことも知られている。磁性については光物性にほとんど顔を出さないことからこれまで全く述べてこなかったが、低エネルギーの物性としては(電荷に大きなギャップがあるので)むしろ、磁性のみが顔を出すことになる。この磁性を調べる際に用いられるスピンハミルトニアンは結晶構造とスピン間相互作用 J で表現されるが、これはイオン結晶模型に電子の飛び移り t を摂動として加えれば自然に得られる。

5.2 整数占有系金属の電子状態

すでに述べたように、整数占有系においても金属となる系が存在することが知られている。絶縁体をうまく記述したイオン結晶模型を単純に拡張すると、 $3d$ 電子を整数占有する金属は電荷ギャップが小さくなった結果として理解される。しかも、元のギャップの性質の違いから、 $U < W$ と $\Delta < W$ の二つの異なった型の金属の存在が予想される。予想される電子状態は前者ではバンド的金属で後者では異常な半金属となる。

前者のモット領域においては(整数占有か否かに関わらず)バンド的な金属という描像が正しいことがほぼ明らかになっている。多体効果は主に有効質量の増大と準粒子の寿命の減少という形で繰り込まれる。相関をあらわに考えたイオン結晶模型と相関を平均場としてしか取り入れないバンド模型がなめらかにつながるものが、モット領域の大きな特徴となっている。一方、電荷移動領域では本当に異常な半金属が出現するのだろうか。金属になった領域でイオン結晶から出発した模型が正しいという保証はなく、バンド的な金属で取り扱える可能性も大きい。本研究では同種の結晶構造を持つ SrVO_3 と LaNiO_3 , LaCuO_3 との比較を通じてこの問題に取り組んだ。

まず、第三章で述べた光学応答の結果は次のようにまとめられる。 SrVO_3 がドルーデ的な応答を示すのに対し、 LaNiO_3 , LaCuO_3 は一見ドルーデ的でなく低エネルギーの光学応答が多成分で表されるように見える。これらの低エネルギー成分は電荷移動ギャップの閉塞に伴って電荷移動領域があるいはより高エネルギーの領域からの振動子強度の移動という形で出現する。

これに対して低エネルギーの物性はどのように違うのだろうか。まず、電気抵抗率の温度変化は低温においては SrVO_3 , LaNiO_3 , LaCuO_3 とともに T^2 に比例するような振る舞いを見せる。しかし、 LaNiO_3 , LaCuO_3 の場合は 100 K を越えると温度依存性がゆるやかになりむしろ温度に比例するような抵抗率を示す。 SrVO_3 の抵抗率の温度依存性は T^2 がかなりの温度範囲について続くので、電子-電子散乱によるものと考えてもよいが(なぜ電子-電子散乱が電気抵抗に効くのかはあまりはっきりしないが)、 LaNiO_3 , LaCuO_3 については大きなフェルミ面での単純な電子-電子散乱では説明がつかない。 LaNiO_3 の高温の電気抵抗は $10^{-6}\ \Omega\text{m}$ を越えても飽和を起こさない。低温の比熱の測定結果から導かれた電子比熱係数は LaNiO_3 で 13 mJ/mol K^2 [56]、 LaCuO_3 で 5 mJ/mol K^2 [57] となっている。また、磁化率は SrVO_3 , LaNiO_3 , LaCuO_3 とともに 60 K より低温でキュリー的な常磁性が現れるが、高温ではバウリ常磁性的な温度依存性の無い磁化を示す。高温での磁化率の値は SrVO_3 で

3×10^{-4} emu/mol[8]、 LaNiO_3 で 5×10^{-4} emu/mol、 LaCuO_3 で 1.4×10^{-4} emu/mol となっている。ただし、内殻電子の反磁性 $\sim -6 \times 10^{-5}$ emu/mol やランダウの反磁性の補正を行っていない。電子比熱と帯磁率が直接電荷担体の状態密度を反映していると考え、それは LaCuO_3 、 SrVO_3 、 LaNiO_3 の順に大きくなっていることになる。さらに、 LaNiO_3 、 LaCuO_3 ともにバウリ磁化率でみた状態密度と電子比熱係数との比は2程度となる。これもTi酸化物で見られたように強相関系では広く観測される不思議な一般則と言える。一方、ホール係数については SrVO_3 について温度に依存しない負の (-3×10^{-10} m³/C) 値が、また、 LaNiO_3 について温度にあまり依存しない正の値がそれぞれ報告されている。これらはバンド描像の正しさを支持しているように見える。ただし、 LaNiO_3 よりも少しバンド幅が小さく温度による金属-絶縁体転移を示す PrNiO_3 の場合は金属領域でもかなり大きく温度変化をする正のホール係数が測定されている。これは、半金属の描像と一致していると言えなくもない。

このように、電荷移動領域の金属 LaNiO_3 と LaCuO_3 がどのような電子状態を持つのかについては、現段階でははっきりと決め手となるような実験結果は得られていない。

5.3 非整数占有の場合

次に3d電子数 N を整数からずらした場合を考える。まず、図5.1にペロブスカイト型3d遷移金属酸化物の模式的な相図を掲げた。ここで、横軸に N 、縦軸に W をとって、絶対零度での相図を示している。

図に示したように N の小さな領域ではフェルミ液体的な金属が出現し、一方、 N が5に近くなると金属強磁性が現れることが知られている。半導体での常識をそのまま持ち込めば、モット絶縁体、あるいは電荷移動絶縁体の母体中をドーブされた電荷担体が運動するような金属状態が想像されるが、実際の3d遷移金属酸化物系ではこのような状態は殆ど見られていない。この理由としては化学的なドーピングを行う際に同時に生じるポテンシャルの乱れが大きく、また、母体絶縁体のスピンのドーブされた電荷担体と強く相互作用して質量の大きなポーラロンなどを形成することから、ドーブされた電荷担体は非常に局在し易いということがあげられる。もちろん、ドーピング濃度を高くしていくと局在の効果に打ち勝って金属化するのだが、電荷担体は周りの電子状態を変化させながら動くことになるので、結果として、金属になったときにはすでに元の電荷ギャップを保てなくなっている場合が多いと考えられる。その結果、3d電子数が少ないときには、電子相関の効果は電

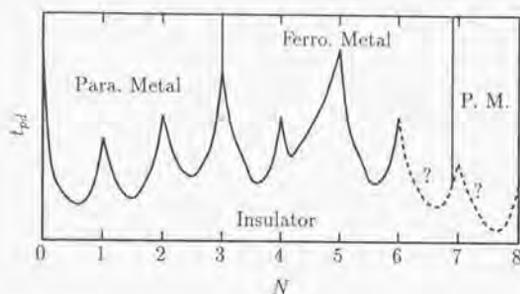


図 5.1: ペロブスカイト型 3d 遷移金属酸化物の電子相図。

荷担体の有効質量の増加という形で繰り込まれる [6, 7]。また、3d 電子数が 5 に近いところでは交換相互作用項 K と運動エネルギー W を得するような強磁性金属状態が出現する。

一方、金属強磁性相よりさらに N の大きい領域で、非整数占有となる物質はあまり知られていないので、その電子構造がどうなるのかはよくわかっていない。この領域は高温超伝導体の次元性を三次元に上げた領域に相当するため、その意味からも物性研究が極めて重要だ。予想される電子状態としてはフェルミ液体、ドーピングされた電荷移動型絶縁体、それに電荷移動ギャップのつぶれた異常な半金属などがある。

5.4 高温超伝導体

銅複合酸化物の高温超伝導体を遷移金属酸化物の一部として捉えれば、その特徴はさきに述べたように二次元・電荷移動領域・非整数占有ということになる。第一章で述べたように高温超伝導体の常伝導状態の電磁応答は最も単純なバンド理論では記述することができない。ドーピング量がさらに増えれば系の応答はフェルミ液体と考えても良くなるといわれている。すなわち、最も単純にドーピングによる電子状態の変化を述べれば、局在状態から異常な金属状態を経て正常な金属になる、といえる。

光学応答からは他の遷移金属の酸化物系と同様にドーピングに伴い元のギャップ間励起の振動子強度がすみやかに低エネルギー側へと移っていくことが観測される。いいかえれば、多体効果による電荷移動ギャップがドーピングによって速やかに崩壊する。この事

第6章 結論

本研究の主題は 3d 遷移金属酸化物の電子構造が光物性の立場からどのように見えるかという点にあった。ペロブスカイト型 3d 遷移金属酸化物と T' 相銅酸化物超伝導体を対象にして光学スペクトルの測定を行った結果、次のことが明らかになった。

1. 電子相関によって絶縁体となった系について電荷ギャップの物質依存性を測定した。その結果は、孤立原子のイオンのエネルギーとそれを結晶状態とする際の静電的エネルギーを考慮するいわゆるイオン結晶的な見方と良く一致した。絶縁体における静電エネルギー項の重要性は、例えば、 Cu-O_2 面の結合長の収縮に伴う大きな電荷移動ギャップの拡大などとして現れている。
2. 一電子バンド幅の制御にともなうギャップ付近のスペクトルの変化を観測した。系のギャップが小さくなっていくにつれて、電子構造の電子のバンド幅による変化が大きくなることがわかった。
3. 金属相における分光測定を行い、低エネルギーの電子状態について調べた。その結果、モット領域と電荷移動領域とで異なった様相の光学スペクトルが観測された。二つの領域で質的に異なる電子状態が実現しているかどうかは不明であり、他の実験結果と併せた総合的な検討が必要だが、少なくともその可能性を考慮すべきだろう。この点は、高温超伝導体の電子構造を考える上でも大きな問題となる。
4. CuO_2 面に電子をドーピングした系についてドーピング濃度による光学スペクトルの変化を測定した。正孔ドーピングの場合と同様に、電荷移動ギャップ間の励起からより低エネルギー領域への速やかな振動子強度の移動が観測された。5 eV 付近のスペクトル形状の変化から、電子の占有状態のほうがフェルミ面付近でかなり大きく変化していることが示唆される。光電子分光と X 線吸収分光との解釈の食い違いは、電子ドーピン

グによって占有状態が大きく変化するのに対して非占有状態があまり大きく変化しないと考えれば統一的に解釈できる。

5. CuO_2 面に電子と正孔のどちらをドーブするかで電子相図の上では違いがみられるが、光学スペクトルにおける振動子強度の移動という点ではほぼ対称的な結果となっている。赤外部へ移動した振動子強度を電荷担体の n/m^* と直結することができないことを意味する。
6. Nd-Ce-Cu-O の赤外部の光学スペクトルを拡張ドルーデモデルを用いて解析した。得られた準粒子の寿命はエネルギーと比例するようなものであり、電気抵抗率の測定結果から得られた温度の自乗に比例する寿命とは一見矛盾する。輸送現象を支配する準粒子の特徴的なエネルギースケールがかなり小さく (< 0.1 eV)、拡張ドルーデモデルが当てはまらないとすれば、上記の結果はうまく説明できる。

上記のように本研究の成果は $3d$ 遷移金属酸化物の電子構造を大局的にしかも電子分光に比べて優れたエネルギー分解能で捉えた点にある。しかし、一方で、輸送現象を支配する電荷担体の動的な性質を議論するには、室温における 100 cm^{-1} までの分光測定では不十分であった。光学的手法の有効性の吟味は今後の課題となるだろう。

参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A* **62**, 416 (1949).
- [3] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [4] L. D. Landau, *Sov. Phys. JETP* **3**, 920 (1957); *ibid* **5**, 101 (1957); and *ibid* **8**, 70 (1959).
- [5] P.-G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- [6] Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 11167-11170 (1992).
- [7] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai, and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2126-2129 (1993).
- [8] 永崎洋、博士論文、東京大学大学院工学系研究科 (1992).
- [9] Y. Tokura and T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2388-2402 (1990).
- [10] 高木英典、博士論文、東京大学大学院工学系研究科 (1989).
- [11] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski, and W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975-2978 (1992).
- [12] S. Martin, M. Gurvitch, C. E. Rice, A. F. Hebard, P. L. Gammel, R. M. Fleming, and A. T. Fiory, *Phys. Rev. B* **39**, 9611 (1989).
- [13] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Nature* **350**, 596-598 (1991).

- [14] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **43**, 7942-7954 (1991).
- [15] 井戸立身、修士論文、東京大学大学院工学系研究科 (1991).
- [16] K. Tamasaku, Y. Nakamura, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1455-1458 (1992).
- [17] A. J. Arko, R. S. List, R. J. Bartlett, S.-W. Cheong, Z. Fisk, J. D. Thompson, C. G. Olson, A.-B. Yang, R. Liu, C. Gu, B. W. Veal, J. Z. Lie, A. P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, J. C. Campuzano, J. E. Schirber, and N. D. Shinn, *Phys. Rev. B* **40**, 2268 (1989).
- [18] F. Iga and Y. Nishihara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 1867-1870 (1992).
- [19] F. Lichtenberg, D. Widmer, J. G. Bednorz, T. Williams, and A. Reller, *Z. Phys. B-Condensed Matter* **82**, 211-216 (1991).
- [20] D. A. MacLean, K. Seto, and J. E. Greedan, *J. Sol. Sta. Chem.* **40**, 241 (1981).
- [21] A. V. Mahajan, D. C. Johnston, D. R. Torgeson, and F. Borsa, *Phys. Rev. B* **46**, 10966-10972 (1992).
- [22] V. G. Zubkov, A. S. Borukhovich, G. V. Bazuev, I. I. Matveenko, and G. P. Shveikin, *Soviet Phys.-JETP* **39**, 896 (1974).
- [23] *For example*, T. Yamaguchi, S. Sugano, K. Tsushima, S. Washima, *Proc. Intern. Conf. Magn.*, 275 (1973).
- [24] K. Tsushima, K. Aoyagi, and S. Sugano, *J. Appl. Phys.* **41**, 5188 (1970).
- [25] G. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **29**, 606 (1970).
- [26] Y. Yacoby and O. Naveh, *Phys. Rev. B* **7**, 2024 (1973).
- [27] P. Pataud and J. Sivardière, *J. Phys. (Paris)* **31**, 1017 (1970).
- [28] W. C. Köhler and E. O. Wollan, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
- [29] A. Kappatsch, S. Quezel-Ambrunaz and J. Sivardière, *J. Phys. (Paris)* **31**, 369 (1970).

- [30] G. Demazeau, A. Marbeuf, M. Pouchard, and P. Hagemuller, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
- [31] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209-8212 (1992).
- [32] P. C. Canfield, J. D. Thompson, S-W. Cheong, and L. W. Rupp, *Phys. Rev. B* **47**, 12357-12360 (1993).
- [33] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, and P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.* **7**, 913-920 (1972).
- [34] P. Drude, *Annalen Phys.* **1**, 566 and **3**, 369 (1900).
- [35] S. Kimura and I. Shindo, *J. Cryst. Growth*, **41**, 192 (1977).
- [36] I. Tanaka and H. Kojima, *Nature* **337**, 21 (1989).
- [37] 最大エントロピ法については例えば、坂田誠、日本物理学会誌 **48**, 79-86 (1993) を参照のこと。
- [38] S. Kimura, T. Nanba, M. Tomikawa, S. Kunii, and T. Kasuya, *Phys. Rev. B* **46**, 12196-12204 (1992).
- [39] 例えば、上村洸、菅野暁、田辺行人、「配位子場理論とその応用」、裳華房 (1969) を参照のこと。
- [40] R. G. Edgell, M. R. Harrison, M. D. Hill, L. Porte, and G. Wall, *J. Phys. C* **17**, 2889-2900 (1984).
- [41] D. A. Crandles, J. D. Garrett, T. Timusk, and J. E. Greedan, *Physica C* **201**, 407-412 (1992).
- [42] 例えば、藤森淳、固体物理 **25**, 941-949 (1990) を参照のこと。
- [43] 齊藤智彦、修士論文、東京大学大学院理学系研究科 (1993)。ただし、A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* **47**, 15397-15403 (1993) によれば LaMnO_3 の価電子帯は Mn $3d$ の性格もかなり強く混成している。

- [44] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, and R. M. Metzger, *Physica C* **182**, 351-364 (1991).
- [45] F. Gervais, *Solid State Commun.* **18**, 191 (1976).
- [46] N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **41**, 131-137 (1990).
- [47] Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **41**, 11657-11660 (1990).
- [48] Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1228-1231 (1991).
- [49] S. Tajima, T. Ido, S. Ishibashi, T. Itoh, H. Eisaki, Y. Mizuo, T. Arima, H. Takagi, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **43**, 10496-10507 (1991).
- [50] 菊地健、修士論文、東京大学大学院理学系研究科 (1992).
- [51] Y. Moritomo, Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, Y. Shimakawa, T. Manako, and Y. Kubo, *The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors*, Ed. Y. Iye and H. Yasuoka, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1992) 241-243.
- [52] C. M. Varma, P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996-1999 (1989).
- [53] J. W. Allen, C. G. Olson, M. B. Maple, J.-S. Kang, L. Z. Liu, J.-H. Park, R. O. Anderson, W. P. Ellis, J. T. Markert, Y. Dalichaouch, and R. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 595-598 (1990).
- [54] H. Namatame, A. Fujimori, Y. Tokura, M. Nakamura, K. Yamaguchi, A. Misu, H. Matsubara, S. Suga, H. Eisaki, T. Ito, H. Takagi, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **41**, 7205-7208 (1990).
- [55] Z. Tan, J. I. Budnick, C. E. Bouldin, J. C. Woicik, S.-W. Cheong, A. S. Cooper, G. P. Espinosa, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **42**, 1037-1040 (1990).
- [56] K. Sreedhar, J. M. Honig, M. Darwin, M. McElfresh, P. M. Shand, J. Xu, B. C. Crooker, and J. Spalek, *Phys. Rev. B* **46**, 6382-6386 (1992).

[57] K. Kumagai et al., private communication.

発表論文

1. "Observation of the high T_c phase and determination of the Pb position in a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu oxide superconductor", H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y. Murata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L57-L59 (1989).
2. "Hole donors in the high T_c phase of a Bi-Pb-Sr-Ca-Cu oxide superconductor", H. Nobumasa, T. Arima, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y. Murata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L187-L189 (1989).
3. "Optical spectra of $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Ca})_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ superconductors", T. Arima, H. Nobumasa, K. Shimizu, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L913-L915 (1989).
4. "Formation of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu oxide superconducting layer from alkoxide solutions" K. Matsumura, H. Nobumasa, K. Shimizu, T. Arima, Y. Kitano, M. Tanaka, and K. Sushida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1797-L1799 (1989).
5. "Physical properties of high- T_c oxide superconductors—Effect of doping on the electronic states", S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, S. Koshihara, and T. Arima, *Strong Correlation and Superconductivity, Springer Series in Solid State Sciences* **89**, 194-203 (1989).
6. "Optical excitations in CuO_2 -sheets doped and undoped with electrons", Y. Tokura, H. Takagi, T. Arima, S. Koshihara, T. Ido, S. Ishibashi, and S. Uchida, *Physica C* **162-164**, 1231-1232 (1989).
7. "New double-sheet copper oxide compounds with BiO or TiO bilayers", Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, T. Ishigaki, H. Asano, R. Beyers, A. I. Nazzal, P. Lacorre, and J. B. Torrance, *Nature* **342**, 890-892 (1989).

8. "Syntheses and properties of single CuO_2 -sheet compounds—Charge-transfer gap and charge-doping effect", Y. Tokura, T. Arima, S. Koshihara, T. Ido, S. Ishibashi, H. Takagi, and S. Uchida, *Proc. the 2nd Int. Sympo. on Superconductivity*, Springer-Verlag Tokyo, 51-55 (1990).
9. "Optical phonons in copper oxides with a single CuO_2 plane", S. Tajima, S. Uchida, S. Ishibashi, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, and Y. Tokura, *Physica C* **168**, 117-122 (1990).
10. "Extended family of new Bi-2222 superconducting cuprate, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{RE}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$, RE=rare earth", T. Arima, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, R. Beyers, and J. B. Torrance, *Physica C* **168**, 79-84 (1990).
11. "Single-crystal x-ray structure analysis of new oxide-superconductor $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x)_2(\text{Gd}_{1-y}\text{Ce}_y)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+z}$ ", I. Nakai, K. Imai, T. Arima, Y. Tokura, H. Asano, H. Takagi, S. Uchida, R. Beyers, and J. B. Torrance, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L572-L575 (1990).
12. "Cu-O network dependence of optical charge-transfer gaps and spin-pair excitations in single- CuO_2 -layer compounds", Y. Tokura, S. Koshihara, T. Arima, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **41**, 11657-11660 (1990).
13. "Optical study of the electronic state in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ", S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, *Physica B* **165-166**, 1249-1250 (1990).
14. "Bonding states in the CuO_2 -plane of the layered cuprates", S. Tajima, S. Ishibashi, T. Ito, H. Eisaki, H. Takagi, T. Arima, Y. Mizuo, Y. Tokura, and S. Uchida, *Physica B* **165-166**, 1239-1240 (1990).
15. "Rare earth dependence and Ce-concentration dependence of T_c in Bi-2222 phase", T. Arima, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida, R. Beyers, and J. B. Torrance, *Physica B* **165-166**, 1551-1552 (1990).
16. "New classification method for layered copper oxide compounds and its application to design of new high T_c superconductors", Y. Tokura and T. Arima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2388-2402 (1990).

17. “新しい酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+y}$ ($\text{Ln}=\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)”, 有馬孝尚、十倉好紀、固体物理 **25**, 272-278 (1990).
18. “Optical spectra of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Effect of carrier doping on the electronic structure of the CuO_2 plane”, S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942-7954 (1991).
19. “Optical-phonon study of single crystals of various layered cuprates and related materials: evidence of unique electron-phonon coupling in the CuO_2 plane”, S. Tajima, T. Ido, S. Ishibashi, T. Ito, H. Eisaki, Y. Mizuo, T. Arima, H. Takagi, and S. Uchida, Phys. Rev. B **43**, 10496-10507 (1991).
20. “Design of new cuprate superconductors and prediction of their structures”, T. Arima and Y. Tokura, *Chemistry of High-Temperature Superconductors*, Ed. C. N. R. Rao, (World Scientific Publishing) 104-125 (1991).
21. “Optical excitations in CuO_2 sheets and their strong dependence on Cu-O coordination and bond length”, T. Arima, K. Kikuchi, M. Kasuya, S. Koshihara, Y. Tokura, T. Ido, S. Uchida, Phys. Rev. B **44**, 917-920 (1991).
22. “Electronic structures and their anisotropy of polysilanes as investigated by synchrotron radiation spectroscopy”, H. Tachibana, Y. Kawabata, S. Koshihara, T. Arima, Y. Moritomo, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **44**, 5487-5491 (1991).
23. “Optical spectra of titanium oxide perovskites with varying number of d-electrons”, Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, and S. Uchida, Physica C **185-189**, 1001-1002 (1991).
24. “Optical conductivity in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ single crystals: comparison with the case of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”, T. Arima, Y. Tokura, T. Ido, and S. Uchida, Physica C **185-189**, 1021-1022 (1991).
25. “In-plane and out-of-plane thermal conductivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals”, Y. Nakamura, S. Uchida, T. Kimura, N. Motohira, K. Kishio, K. Kitazawa, T. Arima, and Y. Tokura, Physica C **185-189**, 1409-1410 (1991).

26. "Cu-O bond length dependence of optical properties in T' -phase single crystals", T. Arima, T. Ido, K. Kikuchi, S. Koshihara, S. Uchida, and Y. Tokura, *The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors*, Ed. Y. Iye and H. Yasuoka, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg) 181-183 (1992).
27. "High-pressure spectroscopy of Cu-O vibrational modes in high-Tc superconductors and related layered compounds", Y. Moritomo, Y. Tokura, T. Arima, H. Takagi, S. Uchida, Y. Shimakawa, T. Manako, and Y. Kubo, *The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors*, Ed. Y. Iye and H. Yasuoka, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg) 241-243 (1992).
28. "Pressure dependence of charge-transfer type gaps in CuO_2 -layered compounds", Y. Tokura, K. Kikuchi, T. Arima, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **45**, 7581-7584 (1992).
29. "Optical conductivity spectra of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$: Filling-dependent effect of the electron correlation", Y. Fujishima, Y. Tokura, T. Arima, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 11167-11170 (1992).
30. " $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (110) thin films epitaxially grown along the CuO_2 plane on Pr_2CuO_4 single crystals", H. Sato, M. Naito, T. Arima, and Y. Tokura, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2470-2472 (1992).
31. "Fillingness dependence of electronic structures in strongly correlated electron systems: titanium oxides", Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, T. Katsufuji, T. Arima, and K. Kumagai, *Physica B* **186-188**, 992-994 (1993).
32. "Filling dependence of electronic properties on the verge of metal-Mott insulator transition in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ", Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai, and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2126-2129 (1993).
33. "Optical spectra of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$: Change of electronic structures with hole-doping in Mott-Hubbard insulators", M. Kasuya, Y. Tokura, T. Arima, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 6197-6202 (1993).

34. "Change of electronic structures with carrier-doping in highly correlated electron system $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$ ", Y. Taguchi, Y. Tokura, T. Arima, and F. Inaba, *Phys. Rev. B* **48**, 511-517 (1993).
35. "Optical spectra of $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ crystals: evolution of ingap states with electron-doping", T. Arima, Y. Tokura, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **48**, 6597-6603 (1993).
36. "Doping- and pressure-induced change of electrical and magnetic properties in Mott-Hubbard insulator $LaTiO_3$ ", Y. Okada, T. Arima, Y. Tokura, C. Murayama, and N. Mōri, *Phys. Rev. B* **48**, 9677-9683 (1993).
37. "Variation of optical gaps in perovskite-type $3d$ transition metal oxides", T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, (1993)



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

