

高温超伝導体の電子輸送現象

伊藤利充

①

学位論文

高温超伝導体の電子輸送現象

東京大学大学院工学系研究科

物理工学専攻 博士課程 07105

伊藤利充

指導教官 内田慎一教授

## 目次

### 第1章 序論

[1] 緒論	1
[2] 高温超伝導体の研究の概観	2
(1) 結晶構造	2
(2) 電子相図	2
(3) 輸送現象	5
(4) 不純物置換効果	10
(5) 圧力効果	10
(6) 磁気的性質	10
[3] 本研究の目的	14

### 第2章 試料作製・評価

[1] 銅酸化物超伝導体の単結晶成長の原理と方法	16
[2] $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ 単結晶	19
(1) 結晶成長形態の選択	19
(2) 坩堝材の選択	24
(3) 酸素量の調整	27
(4) 非双晶単結晶の作製	29
[3] $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_2\text{O}_4$ 単結晶 (M: 3d遷移金属)	31
(1) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のセルフ・フラックス法による結晶成長	31
(2) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_2\text{O}_4$ 単結晶 (M: 3d遷移金属) のTSFZ法による結晶成長	32
(3) TSFZ法による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_2\text{O}_4$ 単結晶の評価	34
(4) TSFZ法による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_2\text{O}_4$ の単結晶成長の問題点	38
[4] $\text{Nd}(\text{Pr})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\gamma}$ 単結晶	39
(1) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\gamma}$ のセルフ・フラックス法による結晶成長	39
(2) $\text{Nd}(\text{Pr})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\gamma}$ のTSFZ法による結晶成長	41
[5] $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$ 単結晶	43

### 第3章 測定方法

[1] 輸送係数の測定に用いる試料の準備	45
[2] 電気抵抗率	46
(1) 四端子法	46
(2) モンゴメリー法	47
[3] ホール係数	49
[4] 電気抵抗の圧力効果	50

### 第4章 $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向の電気伝導

[1] 序	52
[2] 実験結果	53
(1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ におけるモンゴメリー法による測定 および酸素量・欠陥についての検討	53
(2) $\rho_c$ の振る舞いのキャリアー濃度依存性・物質依存性	58
[3] 討論	58
(1) $\rho_c$ の大きさの決定因子	58
(2) $\rho_c$ の温度依存性	61
(3) $\rho_c$ と $T_c$ の相関	64
[4] まとめ	65

### 第5章 $\text{CuO}_2$ 面内方向の電気伝導

[1] 序	66
[2] 実験結果	67
[3] 討論	72
(1) 平均自由行程	72
(2) 散乱機構について	72
(3) $\rho_{ab}$ のスケールリング	77
(4) 他の系の $\rho_{ab}$ の振る舞い	78
(5) ホール角の温度依存性	78

[ 4 ] まとめ	80
第 6 章 抵抗率の圧力効果	
[ 1 ] 序	81
[ 2 ] 実験結果	83
[ 3 ] 討論	88
( 1 ) 面内方向の定積抵抗率	88
( 2 ) $\rho_c$ の圧力効果	96
[ 4 ] まとめ	97
第 7 章 不純物効果	
[ 1 ] 序	99
[ 2 ] 実験結果	100
[ 3 ] 討論	107
( 1 ) 不純物置換によるキャリアー濃度の変化について	107
( 2 ) 超伝導を破壊したときの状態について	109
( 3 ) ホール角による解析	109
[ 4 ] まとめ	113
第 8 章 総括的討論	
[ 1 ] 輸送係数	114
( 1 ) $\rho_{xx}$	114
( 2 ) $\rho_c$	116
( 3 ) 抵抗率の不純物効果	117
( 4 ) ホール係数およびその不純物置換効果	118
[ 2 ] 高温超伝導体の電子状態についての描像	121
( 1 ) キャリアー濃度依存性	121
( 2 ) “通常金属”での電子状態の描像について	121
( 3 ) 超伝導組成での電子状態の描像について	122
[ 3 ] 超伝導状態について	123



# 第1章 序論

## [1] 緒言

BednorzとMullerによる高温超伝導体の発見以来[Bednorz et al.], 6年が過ぎようとしている。その間に世界中の多くの研究者がこの問題に取り組み、いまだかつてなかったようなスピードで研究が進展してきた。実験面では、多くの高温超伝導体が発見され、様々な測定手段を駆使して特徴的な物性が明らかになってきている。理論面では、実験結果をもとにした理論が発展してきており、ある程度実験結果との比較が可能になってきている。そのような研究の積み重ねによって高温超伝導体の全体像は理解されつつあり、超伝導機構についても可能性のあるものはしばられてきている。

そのような研究の流れの中で、本研究は電子輸送現象という手段を用いて行ったものである。輸送現象は低エネルギー励起をプローブする手段であり、超伝導には温度スケールの低エネルギー励起が関与しているという点から考えて重要な情報を提供してくれるものと期待される。本研究の特徴は、様々な系でキャリア濃度を变化させた良質の単結晶を用いることによって異方的な輸送係数の測定と、定量的にも信頼できる精密な輸送係数の測定に成功したことである。その結果、高温超伝導体の輸送現象における共通点や相違点を整理することが可能となった。そして、精密な測定により過去に見落としていた細かな構造を発見することができた。また、定量性の面からも理論との比較が可能になった。このような実験結果に考察を加えることによって、系の次元性や散乱機構に関して重要な知見が得られた。次元性の問題は系を記述するときの出発点であり、理論を考えていく上でも重要である。散乱機構に関しては、通常のBCS超伝導体の場合がそうであるように、超伝導機構と関係している可能性もあり、大きな意味がある。本節を締めくくるにあたって、本研究は単結晶成長技術の向上によって初めて可能になったということを強調しておく。

## [2] 高温超伝導体の研究の概観

### (1) 結晶構造

銅酸化物超伝導体は図1-1に示すように全系共通に2次元的なCuO<sub>2</sub>面とブロック層が交互に積み重なった層状構造をもっている。CuO<sub>2</sub>面が伝導を、さらには超伝導を担っていると現在考えられている。a軸、b軸、c軸の各結晶軸方向は図に示すとおりである。

各物質はそれぞれ特徴的な構造をもっている。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (YBC) は2枚のCuO<sub>2</sub>面以外にCuO 1次元鎖の層を有する。酸化還元をすることによりCuO鎖の酸素は比較的容易に出し入れすることができ、そうすることによってO<sup>2-</sup>の量を変化させることができ、キャリアー濃度の変化につながる。キャリアーはCuO<sub>2</sub>面とCuO鎖に分配される。十分に酸化された試料 (7-y~0) の場合にはCuO鎖は完全で長距離秩序が存在するが、還元した場合には長距離秩序が失われる。7-y~6.7の場合にTEMを用いて求めたCuO<sub>2</sub>面内方向の相関長は、CuO鎖方向で~200Å、CuO鎖に垂直な方向で~20Åであり、CuO<sub>2</sub>面に垂直な方向ではほとんど相関はない[Chen et al. 1988]。

La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LSC) とPr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (PCC) は類似の構造をしているが、CuO<sub>2</sub>面のCuの上下の頂点酸素の有無で異なる。La系の場合にはLa<sup>3+</sup>をSr<sup>2+</sup>で置換することによるホールドープで、Pr系の場合にはPr<sup>3+</sup>をCe<sup>4+</sup>で置換することによる電子ドープで、キャリアー濃度を制御できる。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>8</sub> (Bi2201) はブロック層としてBi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層をもっている。この系ではSr<sup>2+</sup>をLa<sup>3+</sup>で置換することにより、ホール濃度を減少させることができる。

銅酸化物超伝導体のキャリアードーピングにおける特徴は、CuO<sub>2</sub>面を乱さずに、ブロック層で電荷を調整することによって行われていることである。

### (2) 電子相図

銅酸化物超伝導体のCu3d電子とO2p電子のエネルギー準位の概念図を図1-2に示す。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>などの銅酸化物超伝導体の母物質は、バンド計算によればCu3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>軌道とO2p軌道が混成してできたバンドがフェルミ面を横切り、そのバンドは半分まで電子が詰まった状態になっている。ところが実際には電子相関が強いいため、電荷移動型絶縁体であり、反強磁性秩序を示す。この母物質に前節で述べた方法によりキャリアーをドープしていった場合の電子相図をLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>を例にと



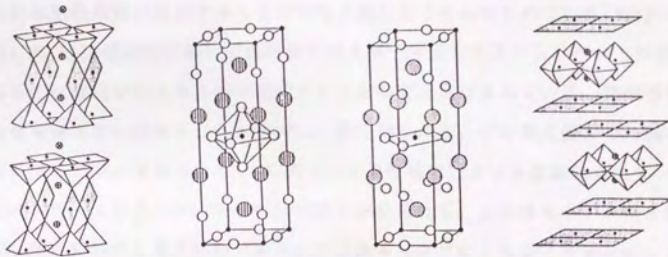


図1-1 銅酸化物超伝導体の結晶構造。左から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$ 。

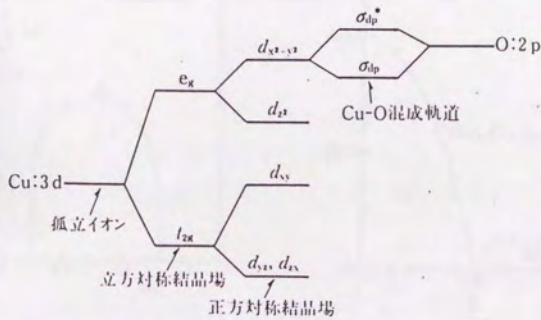


図1-2 銅酸化物超伝導体のCu3d電子とO2p電子のエネルギー単位 (概念図)

って図1-3①に示す。ネール温度は少量のキャリアドーピングで急激に下がり、反強磁性の消失とはほぼ同時に超伝導を示す金属になる。ドーピングされたキャリアは、X線吸収の実験などから、 $Cu3d_{x^2-y^2}$ 軌道と共有結合した $O2p$ 軌道に入ることがわかっている。この金属状態は母物質の強い電子相関のなごりをとどめており、2次元的な反強磁性相関が存在することが中性子散乱などから示されている[Birgeneau et al.]。超伝導組成においては角度分解光電子分光の実験から、バンド計算で得られたのとはほぼ同じフェルミ面が存在することが明らかにされている。超伝導転移温度 $T_c$ はキャリア濃度とともに増大し、最大値を示す。この最大値までの領域をアンダードーピング領域という。YBC等ではこの領域で $T_c$ よりも高温からスピンの揺らぎのスペクトルの低エネルギー部分に減少が見られる。これはスペクトルに偽ギャップが開いたためと考えられており、この偽ギャップのことを“スピンギャップ”という。“スピンギャップ”の開き始める温度はキャリアドーピングとともに減少していき、 $T_c$ が最大の組成では超伝導転移と区別がつかなくなる。他方、LSCでは“スピンギャップ”はみられず、代わりに $q=Q$ 付近でインコメンシュレートなピークがみられる。 $T_c$ が最大の組成から更にキャリアドーピングを行っていくと、 $T_c$ は

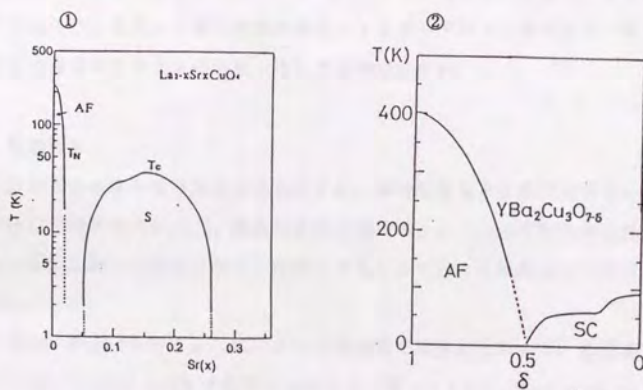


図1-3 銅酸化物超伝導体の電子相図 ① $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系 ② $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系

減少し、ついには超伝導は消失する。Tcが最大の組成よりも過剰にドーピングした組成領域をオーバードーピング領域という。超伝導の消失した領域では様々な物性から通常の金属に近い状態が実現しているものと考えられている。超伝導は電子相関の強い電荷移動型絶縁体といわれる通常金属の間の微妙な領域で実現している。

低温アニールによって酸素量を調整した $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ についての電子相図を図1-3②に示す。基本的にはLa系と同じ振舞いを示すが、2つの点に差異が認められる。ひとつは反強磁性絶縁体を示す酸素濃度範囲( $7-y$ )が広いことであり、これはキャリアが $CuO_2$ 面と $CuO$ 鎖に分配され母物質にドーピングされたキャリアーは最初のうち主に $CuO$ 鎖に注入されているからであると考えられている[Tokura et al.]. もうひとつは $6.5 < 7-y < 6.7$ においてTcがほぼ一定( $\sim 60K$ )になることであるが、この酸素濃度範囲においては $CuO_2$ 面に注入されるキャリアー濃度がほとんど変化しないからであると考えられている[Poulsen et al.]. ただし、YBCの電子相図は熱処理法に敏感で、高温から急冷することによって酸素量を調整する方法をとると、Tcが一定の領域が消失し、Tcは酸素量に対して単調に変化する[Cava et al.]. 酸素量は同じでも $CuO$ 鎖の酸素配列によって $CuO_2$ 面に注入されるキャリアー数は変わると考えられている。

以上キャリアードーピングという言葉を使ってきた。これは半導体の類推から母物質の絶縁体のもつリジッドバンドにドーピングをするという描像のもとで使っていたのであるが、現実には電子状態が変化してリジッドバンド的ではないので半導体の場合の描像がそのまま成り立つという意味ではない。

### (3) 輸送現象

高温超伝導体は様々な異常な物性を示すが、輸送現象もその例外ではない。 $CuO_2$ 面に平行な方向の抵抗率 $\rho_{ab}$ 、垂直な方向の抵抗率 $\rho_c$ 、 $j//ab$ で $B//c$ のときのホール係数 $R_H$ の振る舞いが初期の頃から問題にされてきており、依然として解決していない[ Ong, Iye ].

Tcが最大の組成における $\rho_{ab}$ は、広い温度範囲で温度に比例する。低温側では、 $Bi2201$ において、 $Tc \sim 10K$ まで温度に比例する(図1-4①)[Martin et al.]. 高温側では、YBCとLSCにおいて、それぞれ1100K、600K(酸素の出入りが始まる温度)まで比例する(図1-4②)[Gurvich et al.]. 以上の抵抗率は多結晶体で測定されたものであるが、大きな異方性により $\rho_{ab}$ の測定と見なせる。この温度依存性は、

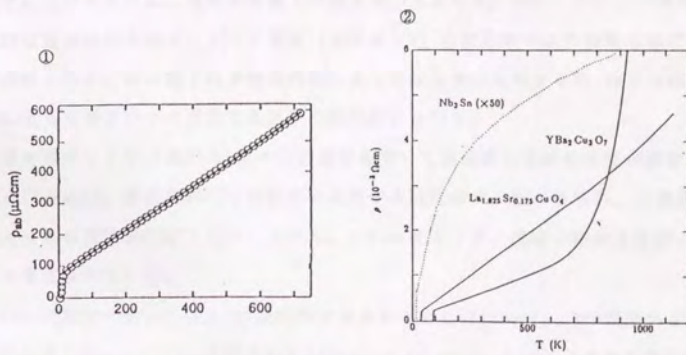


図 1-4 ① $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$  [Martin et al.], ② $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  と  $\text{La}_{1.875}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$  [Gurvitch et al.] の  $\rho_{300}$  の温度依存性。

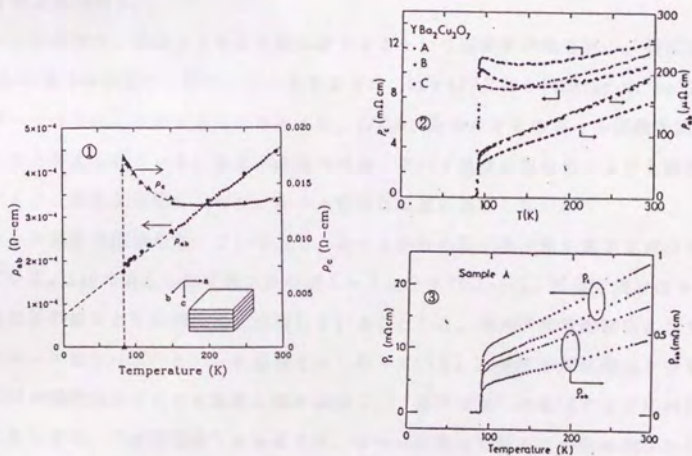


図 1-5  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の  $\rho_{300}$  の温度依存性。[①Tozer et al. ②Hagen et al. ③Iye et al.]

以下に述べるように、通常の金属での振る舞いと異なる。電子-フォノン散乱が支配的な場合の抵抗率は、デバイ温度（通常数百K）の数分の一より低温では $T^2$ の温度依存性になる。強い電子格子相互作用によって超伝導の発現するNb, Snでは図1-4②に示してあるように高温で抵抗率の飽和がみられる。

様々なキャリアー濃度のLSCの多結晶体を用いて抵抗率の温度依存性が測定されている[Takagi]。超伝導組成では温度に比例する抵抗率が一般にみられ、Sr濃度の増加とともに抵抗率の値は減少していく。これはキャリアー濃度の増加を反映していると考えられている。

バンド描像においては $\rho_c$ は金属的であるのに対し[Pickett]、RVB理論からは系の2次元性から $\rho_c \propto 1/T$ と予想された[Anderson et al.]。このことは系の次元性に関係した本質的な問題であるので、初期の頃から $\rho_c$ について多くの研究がなされてきた。いくつかのグループによる結果を図1-5に示す。金属的溫度依存性を示すものもあれば、非金属的溫度依存性を示すものもある。このような不一致は、ひとつには測定の困難さがあるが、他方には結晶の質や酸素量の不均一も原因になっているものと思われる。

ホール係数は、温度とともに急激に減少するという温度依存性を持つ。特に90K相のYBCの場合が顕著で、図1-6に示すように、 $R_H \propto 1/T$ となる[Shafer et al.]。このデータは多結晶体によるものであるが、 $j//ab$ 、 $B//c$ のときのホール係数を反映していると考えられている。通常の金属の場合、デバイ温度の数分の一よりも高温ではフォノン散乱が支配的になり、ホール係数は温度に依存しない。

ホール係数の起源を考えていく上で、ホール係数の組成依存性も重要な意味を持っている。LSCの場合の組成依存性を図1-7に示す[Takagi]。低濃度側ではホール係数は正の値をとりSr濃度に反比例していることから、電荷移動型絶縁体にリジッドにホールをドーブしていった描像とよくあっている。Sr濃度を更に増加させると反比例の濃度依存性よりも急激に値が減少し、“通常金属”の領域では符号が反転して負となる。“通常金属”の領域では、ホール係数の符号やその他の物性からバンド計算から得られる描像と矛盾しない。この場合には大きなフェルミ面をもつことになる。（それに対し、低濃度側では完全に占有されていたバンドにホールを入れていくという描像、すなわち、小さなフェルミ面の描像で捉えられる。）超伝導は2つの描像の移り変わりの領域で出現しているようにみえる。

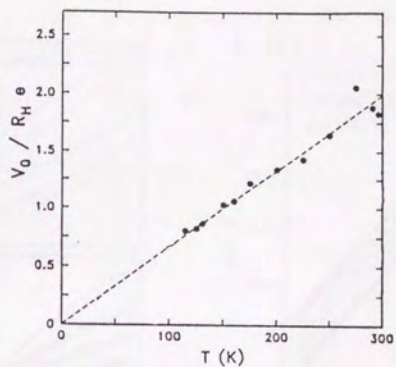


図1-6 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>多結晶体の $R_H$ の温度依存性[Shafer et al.]。

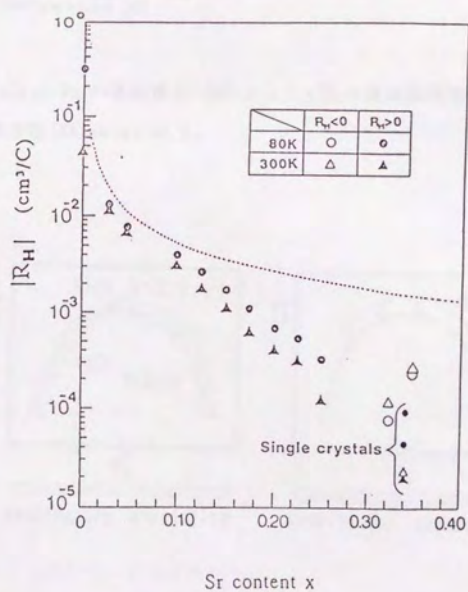


図1-7 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>多結晶体の $R_H$ のSr濃度依存性[Takagi]。

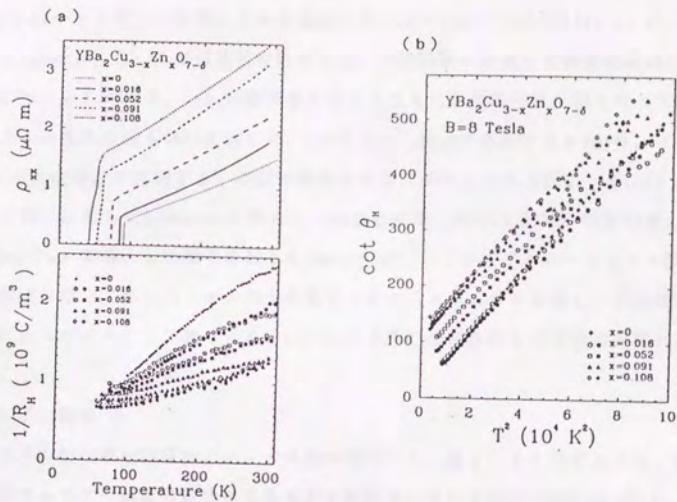


図1-8 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7-d</sub>単結晶の (a)  $\rho_{xx}$ と $1/R_H$ の温度依存性と (b)  $\cot\theta_H$ の $T^2$ 依存性 [Chien et al.]。

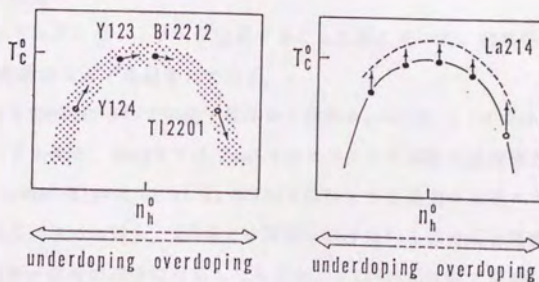


図1-9 圧力による電子相図上での変化 (概念図) [Murayama et al.]。

#### (4) 不純物置換効果

YBCのCuサイトをZnで置換した系の輸送現象が調べられている[Chien et al.]. 図1-8(a)に $\rho_{xx}$ と $1/R_H$ の温度依存性を示す。不純物量に比例して残留抵抗成分が $\rho_{xx}$ に加えられている。 $1/R_H$ は置換量の増加とともに温度依存性が弱くなっている。このホール係数の振る舞いに対して、 $\cot \theta_H = \rho_{xx}/R_H B$ で解析すると $\cot \theta_H = \alpha T^2 + C$  ( $C$ は不純物濃度に比例する)の形で表されることが示された(図1-8(b))。この振る舞いに対してAndersonは横方向(電流と磁場に垂直な方向)の緩和率 $1/\tau_H$  ( $\propto \cot \theta_H$ )を導入して説明を試みた[Anderson]。 $\tau_H$ はスピノン-スピノン散乱の緩和時間を示し、フェルミオン同士の散乱であることから $T^2$ に比例し、不純物は固定されたスピノンとして働くために $\cot \theta_H$ に不純物量に比例した定数項が現れる。

#### (5) 圧力効果

圧力下の超伝導転移温度とホール係数の測定から、図1-9に示すように、圧力効果がキャリア濃度の変化によるものと解釈されている[Murayama et al.]。一般には加圧によって電子相図上の釣り鐘型の $T_c$ の曲線に沿って高濃度側へ移動する。LSCだけが例外で全組成において $T_c$ が上昇している。LSC以外は、例えばYBCのように、電荷がいくつかの層に分配されていて、圧力によって電荷の分配が変化することがひとつの理由と考えられている。

#### (6) 磁氣的性質

低濃度側で“スピギャップ”が出現することは既に述べた。実験的には中性子散乱、NMR、帯磁率などで確認されている。

YBCの60K相と90K相について中性子散乱から求めた $q=Q=(\pi, \pi)$ におけるスピンの揺らぎのスペクトルと、8meVまたは10meVでのスペクトル強度の温度依存性を図1-10に示す[Rossat-Mignod et al.]。60K相では $T_c$ よりも高温から低エネルギー部分の減少が認められるのに対し、90K相では同様な減少は $T_c$ とほとんど区別がつかない。この低エネルギー部分の減少に対応したものが、 $\chi(q=Q)$ を反映するNMRのCu(2)サイトの核スピノン-格子緩和率 $1/T_1$ にもみられていると考えられている。YBCのCu(2)サイトの $(T, T)^{-1}$ の温度依存性を図1-11に示す[Takigawa et al.]。90K相では $T_c$ 直上まで反強磁性相関を示すキュリー-ワイス則が成り立つのに対し、60K相では低温で



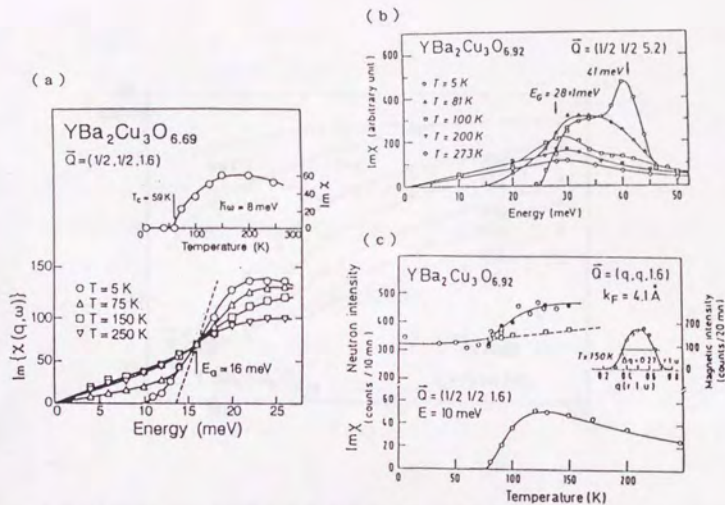


図1-10 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> ((a) 7-y=6.69 (b) 7-y=6.92) のImχ(Q, ω)のエネルギー依存性と、定エネルギーでの温度依存性 ((a)の挿入図: 7-y=6.69, ω=8meV (c) 7-y=6.92, ω=10meV) [Rossat-Mignod et al.]。

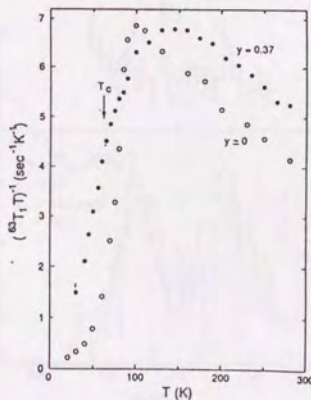


図1-11 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>のCu(2)サイトの(T<sub>1</sub>T)<sup>-1</sup>の温度依存性 [Takigawa et al.]。

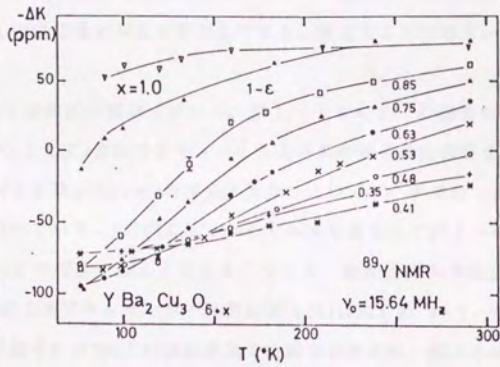


図 1-12 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-γ</sub>のYサイトのナイトシフトの温度依存性 [Alloul et al.]。

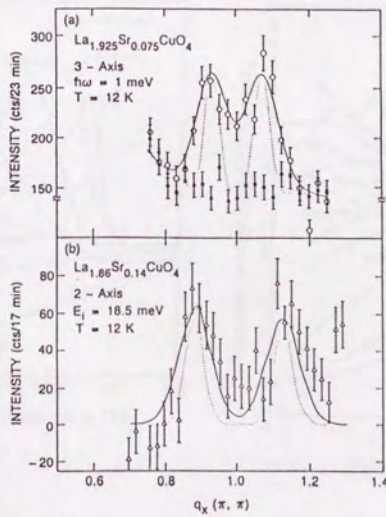


図 1-13 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>の中性子散乱強度のq<sub>x</sub>依存性 [Cheong et al.]。

キュリーワイス則からはずれ、減少していく。更に  $\chi$  ( $q=0$ ) に比例するNMRのYサイトでのナイトシフト [Allouf et al.],  $0(2,3)$  サイトでの  $(T, T)^{-1}$  [Takigawa et al.] や帯磁率 [Nakazawa et al.] にも低温での減少が認められる。ナイトシフトの結果を図 1-12 に示す。減少を始める温度はキャリア濃度とともに連続的に下降する。 $\chi(0)$  と  $\chi(Q)$  の酸素量依存性は類似しており、独立なことではないと考えられている。

LSCの場合には状況が異なっている。図 1-13 に2つの濃度の場合について  $q=(\pi, \pi)$  を中心として  $x$  方向にスキャンしたときの中性子散乱強度を示す [Cheong et al.]。YBCのときは  $q=(\pi, \pi)$  を中心としたひとつのピークであったのに対し、2つのピークが現れている。 $y$  方向にも2つのピークがあるので計4つのインコメンシュレートなピークが存在することになる。そして、低濃度側の全組成でCuサイトの  $(T, T)^{-1}$  はTe直上までキュリーワイス則に従う [Kitaoka et al.]。ただし、 $\chi(q=0)$  を反映する帯磁率にはYBCと同様に低温での減少がみられ、減少を始める温度はキャリア濃度とともに下降している (図 1-14) [Takagi]。

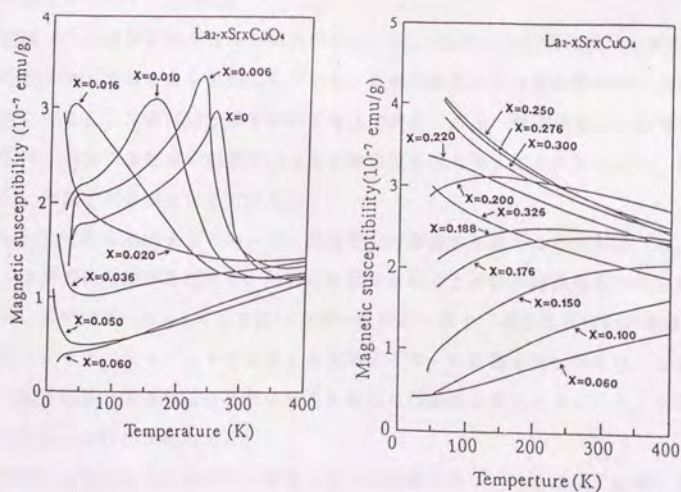


図 1-14  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  多結晶体の帯磁率の温度依存性 [Takagi]。

### [3] 本研究の目的

前節でも述べたように輸送現象には3つの問題点がある。それらは、 $T_c$ 直上から1000Kまでの広い温度範囲で温度に比例した $\rho_{ab}$ 、真の振る舞いの明らかになっていない $\rho_c$ 、温度に反比例する $R_H$ である。これらの問題は、高温超伝導体の振る舞いが通常の金属と異なっている可能性を示唆しているものであり、高温超伝導体を理解していく上で重要な意味をもっている。本研究の目的は $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ 、 $R_H$ の3つの輸送係数の真の振る舞いを明らかにし、それが高温超伝導体に共通な性質であるのか調べることである。その際、様々な系での共通性を調べるのはもちろんのことであるが、本研究では系統的な研究があまり行われていないキャリアー濃度依存性についても重点をおいて研究を行った。キャリアードーピングとともに、系は電荷移動型の絶縁体からバンド的な金属へと移り変わっていき、磁氣的性質も大きく変化するので、輸送現象にも変化が現れるはずである。

常圧下の輸送係数の測定結果には熱膨張による体積変化の効果が含まれているので、輸送係数の温度依存性を議論する場合には定積下での抵抗率に換算する必要がある。換算するときの補正の大きさを見積もるために、本研究では抵抗率の圧力依存性の測定もあわせて行った。

本研究では不純物置換を行った場合の $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ 、 $R_H$ の3つの輸送係数の真の振る舞いを明らかにすることも目的にしている。不純物置換による超伝導抑制の原因を明らかにすることは高温超伝導を理解する上で重要である。輸送現象から不純物効果を調べる場合には粒界の影響等による不確定性を取り除くことが不可欠で、単結晶を用いた測定が必要とされている。

本研究の目的を達成するためには、試料面での障害を克服する必要があった。本研究では異方的な情報を得たり、粒界の影響をさけるために単結晶を用いる必要があるが、前節で述べた $\rho_c$ の振る舞いの不一致がよい例で、単結晶を用いた輸送係数の測定は、マクロなスケールで出現する欠陥や不均一の影響を受けやすい。このような問題意識から輸送現象の研究に最適な結晶の作製法を確立することも、本研究のもうひとつの目的であった。

本研究の目的のために使用した試料は全て単結晶であり、種類は以下に挙げる通りである。

①  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (YBC)

非固溶系であり、非常にきれいな系である。酸化還元により容易にキャリア濃度を変化させることができるので、単結晶でのキャリア濃度依存性の研究には最適である。

②  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSC)、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  (M : Zn, Ni, LSCZn, LSCNi)

絶縁体である母物質から“通常金属”までの非常に広いキャリア濃度範囲が単一の系で実現する。構造が単純であり、Cuサイトは1種類のみであるから、 $\text{CuO}_2$ 面の情報を容易に取り出せる。また、不純物置換したときでも置換の効果が明確である。

③  $\text{Pr}(\text{Nd})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (PCCO, NCCO)

LSCと構造が類似しており、比較用として用いた。

④  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$  (Bi2201)

比較用として用いた。

本論文の構成は以下に述べるようになっていいる。第2章で輸送現象の測定に適した試料の作製法の選択について述べる。第3章では測定を行う際に留意した点、測定条件を中心に測定方法について述べる。第4章から第7章では3つの輸送係数の測定結果を示し、それに対する討論を行う。第8章では測定結果全体を通しての考察を行う。第9章では本論文の総括を行う。

## 第2章 試料作製・評価

本研究の出発点は、定量的な議論に耐え、信頼できる異方的な情報を得ることの可能な試料を作製することである。多結晶体で問題となっている粒界の輸送現象への影響と異方性の平均化、単結晶で問題となっている欠陥と不均一の輸送現象への影響、このような問題が研究を行っていく上での障害となっていることは既に序論で述べた。本研究ではこれらの障害を取り除くために、かなりの重点をおいて結晶作製に取り組み、結晶作製法について様々な角度からの検討・評価を行った。その結果、輸送現象を中心とした物性の研究に現時点の技術で最も有効と思われる単結晶作製法を個々の物質別に確立した。

本章の構成は、まず、[1]で銅酸化物超伝導体の結晶成長の一般的な原理・方法、そしてその特徴について簡単に述べ、[2]以降で各物質別に結晶成長の具体的な方法・問題点および単結晶の評価について述べる。

### [1] 銅酸化物超伝導体の単結晶成長の原理と方法

調和熔融する物質（熔融させても分解しない物質で、 $\text{Si} \cdot \text{氷} \cdot \text{NaCl}$ 等がそうである）では、高温で熔融させた後に徐冷すれば結晶を成長させることができる。ところが、銅酸化物超伝導体は一般に熔融させると分解する（分解熔融）。例えば、図2-1に示した $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ の状態図[Okamoto et al. 1987]において、高温超伝導体の母体である $\text{La}_2\text{CuO}_4$ （状態図上で $\text{La}_2\text{O}_3:\text{CuO}=1:1$ の混合比）を $1320^\circ\text{C}$ 以上で融解させると $\text{La}_2\text{O}_3$ （固相）とその温度での液相線上の組成の液体（液相）の2相が共存する状態、すなわち、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ が分解した状態になる。したがって作製したい超伝導体を融解した後に、徐冷を行っても結晶を成長させることはできない。図2-1の例では $1320^\circ\text{C}$ 以上から徐冷を行うと、 $1320^\circ\text{C}$ までは $\text{La}_2\text{O}_3$ が析出しながら液体の組成が液相線に沿って変化し、その後、 $1050^\circ\text{C}$ までは $\text{La}_2\text{O}_3$ を核とした $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の成長（包晶反応）が液相線上の組成の液相と共存しながら行われる。（相平衡から考えれば、 $\text{La}_2\text{O}_3$ は $1320^\circ\text{C}$ 以下では不安定で固相は $\text{La}_2\text{CuO}_4$ に変化しようとするが、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の粒が有限の大きさを持ち、粒の内部では液相と接していないので、現実には表面でしか反応は進まない。その結果、包晶反応となる。）このようにして得られた試料は内

部に $\text{La}_2\text{O}_3$ が存在し、単結晶性が良くない（結晶方位の異なる微結晶から成る）ことが多いので、物性の測定には不適切である。

このように分解熔融する場合の結晶成長には、作製したい単結晶と共存する液相の液相線を利用する方法がある。ほとんどの銅酸化物超伝導体の場合に現在までのところこの方法によって大型の良質な結晶を育成することに成功している。図2-1の $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の例では $1050\sim 1320^\circ\text{C}$ 、すなわち、 $70\sim 95$ モル% $\text{CuO}$ の範囲の液相線を利用する。本研究で用いた液相線を利用する方法は大きく分けてふたつある。

ひとつには、この液相線上の組成で混合した原料を坩堝内に充填し、高温で完全に融解した後、徐冷して液相と共存させながら単結晶（図2-1では $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ）を成長させる方法がある（自分自身の一部をフラックスとして用いるのでセルフ・フラックス法と呼ばれる）。手間をかけずに容易に結晶成長を行えるのでよく用いられる方法である。結晶は一般に小型であるが、一度に多量の結晶が得られる。また、銅酸化物超伝導体のように異方性の大きな物質では物性測定のために正確に結晶の方位を決める必要があるが、フラックス法による結晶の成長面により非常に正確に方位を決めることができるという利点がある。しかしながら、銅酸化物超伝導体の

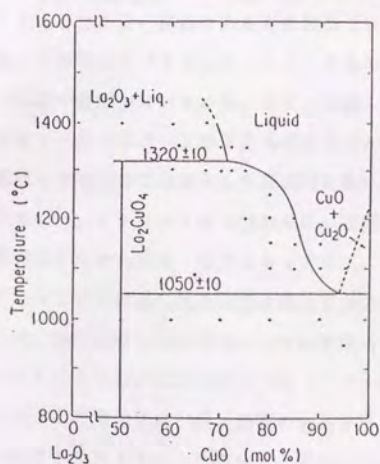


図2-1  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$  2 元系の状態図

[Oka et al. 1987]

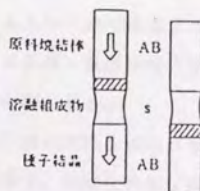


図2-2 TSFZ法の原理図

ように坩堝との反応性が大きい物質の場合には坩堝からの汚染が深刻な問題となる。また、この方法では成長の過程で温度と液相の組成が変化するので、固溶系では固溶濃度が成長とともに変化する場合もある。

坩堝からの汚染や固溶濃度の変化が問題となる場合の解決法として、液相線を利用するもう一つの方法がある。この方法では液相線上の1点(温度、液相の組成が一定)で成長を行う。図2-2に原理図を示すが、組成をこの液相線上の1点にあわせたゾーンを赤外線集光等の加熱より融解したところに、上部から原料(作製したい結晶と同じ組成の多結晶体)を供給し、それと等量の単結晶を下方に引き上げる方法(溶媒移動浮遊帯域法、Traveling Solvent Floating Zone(TSFZ)法)である。これは調和融解する場合に用いられる浮遊帯域法(Floating Zone(FZ)法、ゾーンの組成は結晶と同じ組成にする)を改良したものである。TSFZ法では、融液の粘性でゾーンを保持するので坩堝からの汚染の問題は生じず、定常状態で成長を行うので(相分離しない場合には)固溶濃度を一定に保つことができる。また、基本的には供給した原料と等量の結晶を成長させることが可能で、効率がよく、大型の結晶を得ることができるという利点がある。このことはc軸方向の物性測定をしたい場合にはたいへん重要である。もうひとつの特徴は結晶成長をコントロールできることである。結晶の大きさを制御できることは既に述べたが、回転数や送り速度などの可変なパラメーターにより成長を制御できる。しかし、現実にはゾーン中の融液の量が少ないために、温度・組成・その他の条件のわずかな変動に対して不安定で、以上に述べてきた長所が現在のところ生かしきれていない。このことより現状では液相線の存在する組成範囲が狭い場合にはTSFZ法は適用できない。

セルフ・フラックス法とTSFZ法は、液相線を利用するという点で共通ではあるが、両者はそれぞれ長所・短所をもっており、しかも、その長所・短所は両方法で相補的であるので結晶の使用目的に応じて方法を選択する必要がある。

液相線を利用しない方法としては溶媒(フラックス)中に原料を溶解させ徐冷することにより結晶成長を行う方法(フラックス法)がある。銅酸化物超伝導体の場合にはこの方法では一般に良質の結晶が得られないが、Bi系やTl系は例外でKClやNaClをフラックスとして用いることにより比較的良好な結果が得られている。

本研究では以上の結晶成長法の長所・短所をふまえ、輸送現象の研究に適した試料を作製することを結晶成長の第一の目的として、様々な成長法を試みた。次節以



降では、物質別に結晶成長の条件、現状・問題点、結晶の評価等について具体的に述べる。

## [ 2 ] $YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$ 単結晶

$YBa_2Cu_3O_{7-\gamma}$  の単結晶成長はセルフ・フラックス法によって行った。本研究では、結晶成長形態・坩堝材の選択、酸素量の調整法の工夫、非双晶化を行い、これらを組合せることによって初めて輸送現象の研究に最適な試料を様々な酸素量において作製することに成功した。多くのグループで十分に酸化した単結晶については作製に成功し、様々な物性の測定が行われているが、酸素欠損のある試料について輸送現象の研究に耐えうる単結晶が得られていないことを考えると、本作製法の意義は大きい。

### (1) 結晶成長形態の選択

研究を開始した時点では状態図が得られていなかったもので、図 2-3 に示したような様々な組成を出発点とした結晶成長を行い、得られた結晶を評価して組成を最適化することから出発した。原料は  $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$  の粉末 (純度 99.9%) を用い、メノウの乳鉢で十分に混合した。これらを坩堝に充填し、完全に熔融させるために  $1100\sim 1200^\circ C$  (温度は出発組成によるが、出発組成によっては完全に熔融できないこともあった) で 10 時間保持した後、 $1000^\circ C$  ぐらいから  $0.5^\circ C/hr$  程度の割合で徐冷した。この成長は PID 制御のマッフル炉中、空気雰囲気で行った。坩堝材の成長への影響については次の (2) で詳しく述べるが、坩堝材による成長の差異はそれほど顕著ではなく、図 2-3 の結果は本質的には坩堝材の種類には依らない。このようにして得られた結晶は大きく分けて以下の 3 つのタイプに分類される。以下、これらの結晶の特徴を整理し、後に得られた状態図を基にして説明を行う。

### ① ブロック状結晶

なるべく収量の多い成長条件を探るという目的から  $Y:Ba:Cu=1:2:3$  に近い出発組成での成長を最初に試みた。その結果得られた結晶は、現在ブロック状結晶と呼ばれているものである。図 2-3 にブロック状結晶の得られる組成範囲を黒丸で示す。

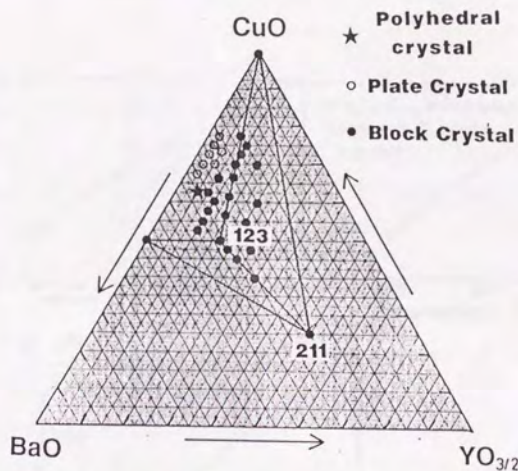


図 2-3 出発組成による  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  単結晶の成長形態の分類  
 123、211はそれぞれ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_6$ を表す。

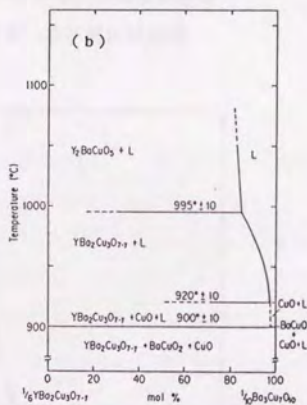
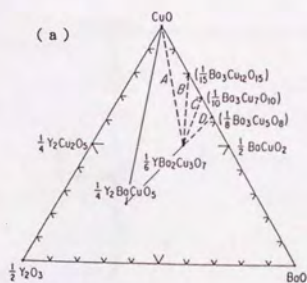


図 2-4  $\text{Y}_{0.6}\text{-BaO-CuO}_3$  元素の状態図 [Oka et al. 1988]

(a) 三角相図 (b) 三角相図上のCに沿った状態図。

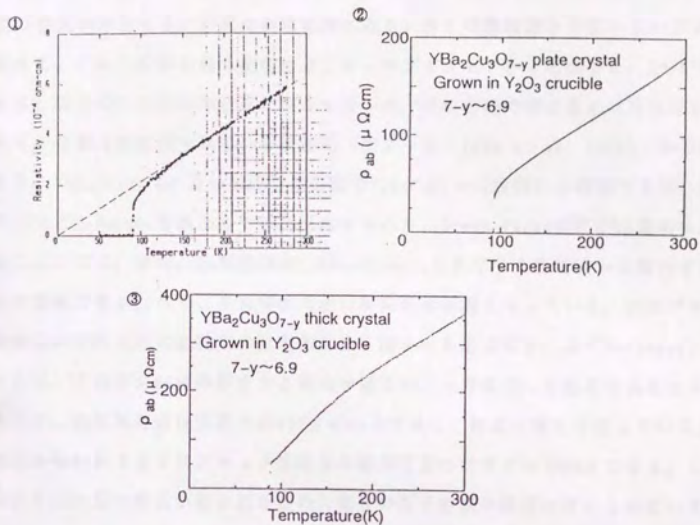


図 2-5 各タイプの  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  単結晶 ( $y \sim 0$ ) の  $\rho_{ab}$  の温度依存性

①ブロック状結晶 ②プレート状結晶 ③多面体状結晶

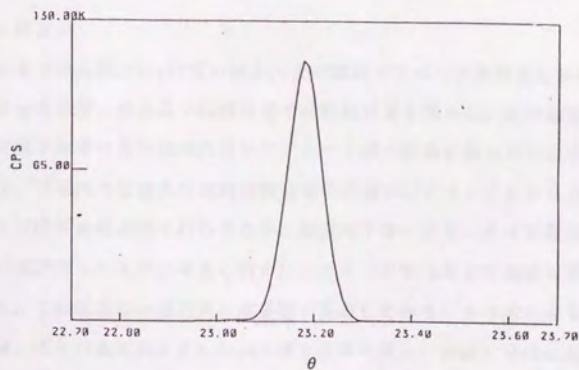


図 2-6 プレート状の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  単結晶の (006) のロッキングカーブ

この結晶の特徴は以下に述べるとおりである。光学顕微鏡で観察すると、 $1\mu\text{m}$ 程度の $\text{Y}_2\text{BaCuO}_6$ （緑色なのでGreen Phaseとも呼ばれる）の粒が結晶中に数多く含まれ、多数の空洞が存在する。外見は多結晶体に近く、多くの微結晶から成っているように見える。これらの微結晶の配向性は、ロッキングカーブから見積ると、 $2\sim 3^\circ$ 程度である。以上のことから単結晶にかなり近いが、真の意味で単結晶とは言えない。これらの特徴は現在得られている状態図（図2-4、[Oka et al. 1988]）から説明される。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ に近い組成では高温で $\text{Y}_2\text{BaCuO}_6 +$ （液相）の状態であり、徐冷していくと $\text{Y}_2\text{BaCuO}_6$ を核として包晶反応がおこり、Green Phaseの粒が結晶中に見られることになる。また、出発組成が、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ と共存する液相線から離れているために融液の量が少なく、多孔質性や悪い配向性の原因となっている。次にブロック状結晶の面内方向の抵抗率の温度依存性を図2-5①に示す。よくT-linearに乗っていて、直線部をOKを外挿すると原点を通るが、十分酸化した結晶であるにもかかわらず、抵抗率の値は室温で約 $600\mu\Omega\text{cm}$ と大きく、結晶の質を反映している。この結果からわかるようにブロック状結晶は輸送現象の研究には不向きである。しかしながら、大型の結晶が得られるために現在中性子散乱の研究に用いられている。三角相図（図2-3）上の $\text{CuO}$ 、 $\text{BaCuO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_6$ で囲まれる三角形内のほとんどの領域がブロック状結晶の組成範囲に含まれており、結晶成長が困難な理由のひとつとなっている。

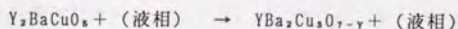
## ②プレート状結晶

図2-3上で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ 付近のほとんどの領域でブロック状結晶しか得られないことがわかったので、更に広い組成範囲での結晶成長を試みた。その結果、図2-3の白丸で示す非常に狭い領域においてプレート状の結晶の得られることがわかった。結晶は、坩堝内で空洞または内容物全体の表面に、フラックスから遊離して成長しており（成長は融液中で行われたが、温度の下降・フラックスの凝固により体積が減少して遊離したものと考えられる）、ダメージを与えずに容易に取り出すことができた。この結晶はab面方向に成長面が発達しており、その面の大きさが最大で $4\text{mm}\times 4\text{mm}$ 、厚さが典型的には $0.05\text{mm}$ 程度と非常に薄い。ab面に平行な面は平滑で黒色光沢があり、成長縞やスパイラル構造の見られるものもあった。クラック等の欠陥はSEM（分解能 $1\sim 0.1\mu\text{m}$ 程度）を使っても見られなかった。ロッキングカーブ

を調べると図2-6に示すように半値幅は $\sim 0.1^\circ$ と非常に小さく、配向性は非常に良い。以上より結晶性の良いことがわかる。また、図2-5②に示すように十分酸化した試料の面内方向の抵抗率の温度依存性からも評価を行った。室温で約 $180 \mu \Omega \text{ cm}$ と、現在考えられている基準をクリアしている。温度依存性の直線性、高い $T_c$  ( $\sim 93\text{K}$ )、データの再現性からも判断して現在得られている中で最も質の良い部類に入り、輸送現象の研究に十分耐えうる試料と考えられる。実際、プレート状結晶が本研究で得られた中で最も良質な結晶であり、物性測定はこのタイプの結晶により行われた。図2-4の状態図上でプレート状結晶の得られる範囲をみると、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ と共存する液相線の組成範囲ときわめてよく一致している。このことからプレート状結晶は液相線を利用した成長になっており、この成長法により結晶の質の向上につながったことが理解できる。図2-4の状態図からプレート状結晶の得られる範囲が狭く、結晶成長の困難さが再認識される。また、この液相線の範囲の狭さから現在のところTSPZ法は適用困難と考えている。

### ③多面体状結晶[Takei et al.]

最近、武居らによって、組成と徐冷速度を工夫することによって大型で平滑な成長面をもった結晶の得られることが報告された。成長面は(100)、(010)、(001)以外にも(09.10)等が存在するので、多面体状結晶と言われる。この成長に用いられた組成を図2-3に六角形の印で示す。図2-4でいえば包晶点(プレート状結晶を成長させるのに用いた液相線で最も高温の部分の組成)よりわずかに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ よりの組成である。成長法としては包晶反応であり、ブロック状結晶の成長法と一見似ているが、成長機構は異なる。多量の融液(液相線に近い組成なので)を用いて長時間の徐冷を行うことにより、



という反応が進行すると武居らは報告している。ブロック状結晶と違って、Green phaseの結晶中への残留がないのは、包晶点に近い組成であるために $\text{Y}_2\text{BaCuO}_6$ の核が小さく、そして十分に時間をかけることによりこの反応式の通りに反応が完全に進むことができるからであると考えられる。武居らの方法に従って結晶成長を試み、光学顕微鏡(分解能は $1 \mu \text{m}$ 程度)で観察を行ったが、確かにGreen phaseは結晶中およびフラックス中に見いだされなかった。そして、大きさを除けば、光沢や面の平

滑性においてプレート状結晶とほとんど外見の違いは認められなかった。この方法によれば、プレート状結晶の場合と異なり、c軸方向に十分厚い結晶が得られ、c軸方向の物性を直接測定することが可能になるという利点がある。しかしながら、実際に得られた結晶中にはab面に平行な方向にフラックスを含有した層状の欠陥が存在し、輸送現象の研究には不向きなことが判明した。図2-5③に十分に酸化した多面体状結晶の面内方向の抵抗率の測定結果を示すが、絶対値・温度依存性のどちらをとっても満足な結果が得られなかった。酸素量の分布に不均一のあることも考えられるが、結晶成長後に室温まで温度を下げる過程で、結晶とフラックスの熱膨張率の違いにより、結晶がダメージを受けた可能性もある。このような層状欠陥はセルフ・フラックス法によって作製した $\text{La}_2\text{CuO}_4$ においてもみられ、セルフ・フラックス法での成長機構そのものに原因のある可能性がある。また、プレート状結晶でも厚いもの(0.05mm以上)になると層状欠陥が存在した。

以上の結果よりプレート状結晶が本研究に最適であることが判明したので、輸送現象の研究にはすべてこのタイプの結晶を用いた。また、層状欠陥を避けるために厚さが0.05mm以下のものを選択した。

## (2) 坩堝材の選択

銅酸化物超伝導体は一般に坩堝との反応性が大きく、坩堝の構成元素が結晶中に不純物として入り、深刻な問題となる。特に輸送現象は以下で述べるように不純物に非常に敏感なので十分な注意を払う必要がある。本研究では坩堝材からの汚染の影響を調べるために、様々な材質の坩堝を用いて作製したプレート状結晶について比較を行った。以下に坩堝材別に整理する。なお、プレート状結晶の成長は(1)で述べた条件で行った。

### ① $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坩堝

(1)で述べた組成の最適化という目的から、1000℃以上まで耐えられてしかも安価な坩堝が必要であったので、初期の頃には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坩堝を用いていた。SSA-H(比重3.7でやや多孔性)の場合、反応性はかなり大きく、坩堝の内壁は完全にぬれて反応していた。フラックスが外壁にまではい出していることもしばしばであった。こ

の結果から想像できるように結晶中への混入は避けられず、文献によればCuサイトに数%混入するという報告もある。また、混入の影響と思われるが、 $Al_2O_3$ 増埒によるプレート状結晶は他の増埒に比べ厚いものができた。図2-7①にこの増埒により作製し、十分に酸化したプレート状結晶の面内方向の抵抗率の温度依存性を示す。室温での絶対値が $1.5m\Omega cm$ と非常に大きく、 $T_c$ は高くても80K程度と多結晶体と比較して低い。温度依存性は試料にかなり依存しており、一般に直線性が悪い。混入の影響はかなり深刻で、物性測定用には不適當である。SSA-S(比重3.9でSSA-IIと比較して稠密性はよい)を用いた場合には反応性は比較的小さいが、輸送現象の研究を行うのには不十分であった。

### ②Pt増埒

次に、一般に反応性が小さく、高温まで酸化されずに安定なPt増埒を用いて結晶成長を試みた。実際には、予想に反して反応性はかなりあり、1回の成長で数gのPtが融液中に溶け出した。しかしながら、十分に酸化したプレート状結晶の抵抗率の温度依存性(図2-7②)からわかるように、室温で $170\mu\Omega cm$ 、 $T_c\sim 92K$ 、温度に比例した抵抗率と、現在良質な結晶と考えられている基準を満たしている。Ptとの反応性は大きいにもかかわらず、結晶中へのPtの混入はCuサイトに0.5%程度(EPMAによる分析)と小さくおさえられたからである。この一見相反する結果は、 $Y_2Ba_2CuPtO_8$ 等の白金を含む化合物が新たに生成され[Shishido et al.]、 $YBa_2Cu_{3-0.7-y}$ 中にはあまり取り込まれないからであると考えられる。90K相の場合にはPtの混入の影響はほとんど見られなかったが、60K相の場合には問題となった。還元して酸素量を $7-y\sim 6.6$ とした2つの典型的な結晶についての抵抗率の温度依存性を図2-8①に示すが、 $T_c$ は50~60Kと多結晶体よりやや低く、抵抗率の曲線に(特に低温部でそうであるが)試料依存性が認められる。還元した場合、キャリアー濃度が低いために不純物の影響を受けやすくなっていることが、ひとつの原因であろう。

Pt増埒で作製した場合、十分に酸化した結晶は物性測定に用いても問題のないことがわかったが、還元した場合には注意を払う必要があるという結果が得られた。

### ③ $Y_2O_3$ 増埒

還元した試料について精密な議論を行う場合には、Pt増埒による成長でも不十分

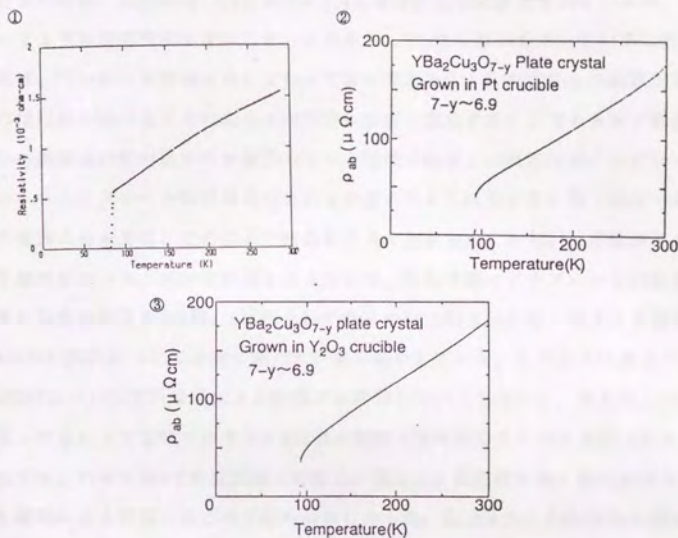


図 2-7 各坩堝によって作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ プレート状単結晶 ( $y \sim 0$ ) の  $\rho_{ab}$  の温度依存性 ①  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (SSA-II) 坩堝 ② Pt 坩堝 ③  $\text{Y}_2\text{O}_3$  坩堝

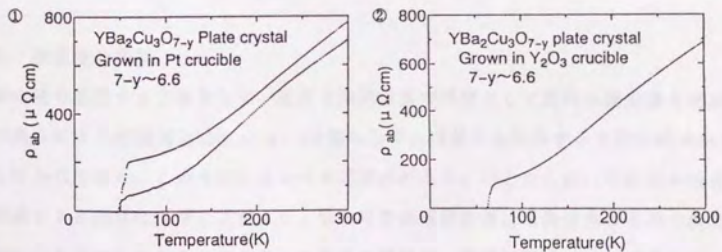


図 2-8 各坩堝によって作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ プレート状単結晶 ( $7-y \sim 6.6$ ) の  $\rho_{ab}$  の温度依存性 ① Pt 坩堝 ②  $\text{Y}_2\text{O}_3$  坩堝



であることがわかった。そこで、原料のひとつであり、坩堝からの汚染の心配のない $Y_2O_3$ 坩堝で成長を試みた[Takei et al.]。(厳密なことをいえば、坩堝の稠密度を上げるために、実際には $Y_2O_3$ 坩堝中に $Al_2O_3$ 等が0.005%程度含まれているが、以下に述べるように反応性が小さいこと、それから、99.9%の原料を用いていることを考慮すれば、坩堝からの汚染はないといってよいであろう。)ただひとつ問題があるとすれば坩堝が溶けることによって内容物の組成が変化することであるが、成長後の坩堝の断面は内壁付近がやや変色している程度で坩堝との反応はほとんどないことがわかった。プレート状結晶の得られる範囲よりも $Y_2O_3$ の少ない側(図2-3で白丸の範囲よりも左側)での試みで結晶が成長しなかったことも、反応性が小さいことを裏付けている。試料の評価を行うために、 $Y_2O_3$ 坩堝によるプレート状結晶の抵抗率の温度依存性を90K相、60K相それぞれについて図2-7③、図2-8②に示す。90K相の試料については先に述べた基準を満たしている。このことは逆にいえば90K相試料についてはPt坩堝による結晶でも問題のないことも示し、基本的にデータは収束したと見てよいであろう。60K相の試料(短時間のアニールを行ったもの)については、 $T_c$ は $\sim 60K$ で多結晶体での値と一致した。抵抗率の値・温度依存性についても試料による差異はほとんど認められなかった。以上より、 $Y_2O_3$ 坩堝を用いれば還元した試料についても真の振る舞いを研究できるレベルに達したと考えている。

以上の結果を基にして、本研究では基本的に $Y_2O_3$ 坩堝による結晶を用いた。やむを得ずPt坩堝を使用した場合には、 $Y_2O_3$ 坩堝による結晶による裏付けを行ってデータの有効性を確認した。

### (3) 酸素量の調整

酸素量を調整する方法として、温度と酸素分圧の関数として試料の酸素量を求めた岸尾らによる相図[Kishio et al.]を基にして、高温から急冷する方法が従来から広く行われてきた。この方法には2つの問題点がある。ひとつには、単結晶の場合に急冷すると結晶にクラックが入り、輸送現象の研究の際に電流分布の不均一の問題が生じる恐れがあることである。2番目の問題は、予備知識のところで既に述べたが、急冷する方法では、異なった酸素量の試料を準備するときに異なった温度から急冷するので、1次元鎖の酸素の配列の乱雑さが試料によって異なっているとい

う点である。すなわち、酸素量と乱雑さの2つのパラメーターが同時に変化していることになり、酸素量による変化だけを純粋に取り出せないということである。このことはc軸方向の電気伝導を調べる際に特に問題となる。

これらの問題を解決するために、本研究では次に述べるような方法を採用した。還元する場合には、単結晶(～1mg)を、急冷法によって酸素量の定められている多量(～10g)の多結晶体の粉末とともに石英管中(体積は約10cm<sup>3</sup>)に封じきり、600℃で12時間のアニールを行って平衡状態にした後、低温で安定な酸素の配列を実現させるために炉冷した。アニール温度は、経験的に500℃以下では結晶中の酸素の拡散が遅く、酸素量分布が均一になりにくいことから、600℃に決定した。一緒に封入した多結晶体とT<sub>c</sub>が一致すること、超伝導転移が鋭いこと、さらに最長10日間までアニール時間を延長しても抵抗率の振る舞いに変化がみられないことから判断して、12時間というアニール時間は、平衡に達し酸素量分布が均一になるのに十分な時間であると考えている。また、12時間より短いアニール時間では、酸素量分布の不均一による影響がT<sub>c</sub>や抵抗率の振る舞いに認められたので、12時間が最適のアニール時間であると結論した。また、十分に単結晶を酸化するために、同様に石英管を用いて500℃(これ以上温度を上げると高圧になり石英管が破裂するため)で1週間のアニールを行う方法と、酸素1気圧の雰囲気中で450℃、1週間のアニールを行う方法の両方を試みた。その結果は、T<sub>c</sub>や抵抗率の振る舞いにおいて従来のものと違いは認められず、どちらの方法でも問題ないことがわかった。

多結晶体と平衡に達していることが示されたので、単結晶体の酸素量は、多結晶体の酸素量をヨウ素滴定することによって求めた。また、多結晶体の急冷条件を岸尾らによる相図に照らし合わせて経験的に酸素量を求める方法も併用した。両方法で食い違うことは特になかった。

ところで、話は少し本筋からはずれるが、長時間のアニールを行った場合には別の問題が生じる。酸素量にかかわらず(T<sub>c</sub>～40Kのものでも)、必ず70～80Kで抵抗率が0になってしまうことである。アニール時間を長くすればするほどこの傾向は顕著になる。マイスナー効果(またはシールド効果)では対応する温度で反磁性の出現がみられないので超伝導になっている体積分率はわずかである。この現象の真の理由は解明されていないが、2つの可能性が挙げられる。ひとつは酸素量について相分離が起きている可能性である。もうひとつはYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(T<sub>c</sub>～80K、低温

で安定である)が生成した可能性である。ここで述べた問題は長時間アニールを行った場合についてで、本研究で採用した12時間という短時間アニールの際にはほとんど問題にならないことを強調しておく。

実際に試料の均一性を評価するために、先に述べた方法によって得た様々な酸素量の単結晶のシールドング効果を図2-9に示す。わずかな酸素量の違いで $T_c$ が大きく変わるので、超伝導特性によってかなり精度のよい均一性の評価ができる。 $7-y \sim 6.78$ を除けば、超伝導転移の幅は狭く、このことは酸素量の分布が均一であることを保証している。(7-y $\sim 6.45$ の試料の $T_c$ は、シールドング効果からは $\sim 40K$ 、抵抗率からは $\sim 50K$ と見積もれる。酸素量が6.4から6.5にかけての領域では、相分離がおこり、結晶中には酸素量の異なる2つの相が共存することが知られている。シールドング効果では50K付近には異常がみられていないので、 $T_c \sim 40K$ の相が主であると考えられる。他の組成では、このようにシールドング効果と抵抗率で $T_c$ が異なることはなかった。)7-y $\sim 6.78$ は、80K付近の鋭い転移と60 $\sim 70K$ にかけての鈍い転移の2段階の転移を示しており、相分離の可能性を示している。反磁性シグナルの大きさが超伝導状態になっている部分の体積に比例するものと仮定すると、 $T_c$ が80Kの部分は全体の2/3程度であると評価できる。これらの2相の酸素量の差は $T_c$ から見積もって0.05程度と考えられる。輸送現象に与える影響については、実験結果の章において詳しく議論するが、輸送係数は酸素量のわずかに異なる2つの相の何らかの形の平均で与えられるはずで最終的な結果には大きな影響を与えないと考えている。

#### (4) 非双晶単結晶の作製 [Takenaka]

$YBa_2Cu_3O_{7-y}$ は7-y $>6.4$ において結晶構造が斜方晶であるために双晶構造をとる。(domain sizeは典型的には1 $\mu m$ 程度である。)この意味で前節までに述べた方法で得られる試料は単結晶ではない。90K相においてはCuO1次元鎖はCuO<sub>2</sub>2次元面と同程度に伝導に寄与するのでCuO<sub>2</sub>面の情報を得るためには非双晶化を行う必要がある。非双晶化は、Welpらの方法 [Welp et al.] に従って結晶に10<sup>2</sup>kgf/cm<sup>2</sup>程度の一軸応力をかけたまま、酸素量を定めた多結晶体とともに石英管に封入して、450 $^{\circ}C$ 、40hのアニールをすることによって行った。偏光光学顕微鏡による観察や単結晶x線回折の結果から、四角形の試料の角の部分を除けば非双晶化できていることが確認でき

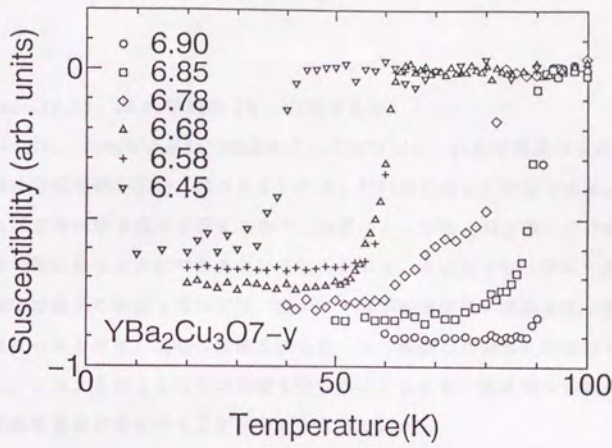


図 2-9 本研究に用いた様々な酸素量の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  単結晶のシールド効果  
(磁場の大きさは 2 Gauss)

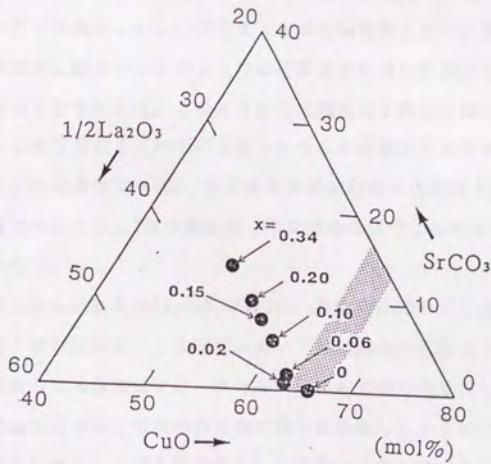


図 2-10  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  単結晶をセルフ・フラックス法で作製する場合の原料の  
混合比 [Ido]

ており、異方性の議論が可能になっている。

### [3] $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 単結晶 (M: 3d遷移金属)

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  単結晶はTSFZ法によって作製した。La系は結晶成長に利用できる液相線の組成範囲が広い(図2-1)ので、TSFZ法に適した物質である。TSFZ法を用いれば定常状態で成長を行えるので、La系にとっては(相分離しなければ)固溶濃度を一定に保つことができるという利点がある。本研究では、更に一步前進し、定常状態で成長の利点を生かせば、Cuサイトの不純物置換が置換濃度一定で行えるのではないかと考え、実際に置換を試みた。Znで置換した場合には良好な結果が得られた。このようにして粒界の影響を受けない、しかも、異方的な情報も含んだ不純物置換効果の研究を行うことが可能となった。

#### (1) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のセルフ・フラックス法による結晶成長[Ido]

セルフ・フラックス法による結晶成長は井戸によって行われた。ここでは重要な点だけをまとめる。図2-1の状態図をもとにして(La, Sr)<sub>2</sub>:Cu=70:30で原料を混合して結晶成長を行った場合、 $x=0.15$ 付近までしかSrは固溶しない。井戸は様々な混合比での成長を試み、図2-10のような比で混合すれば $x=0.34$ までSrの固溶した結晶を作製できることを示した。このようにして得られた結晶はab面の発達した板状結晶である。しかしながら、Pt坩堝を用いたために坩堝からの汚染が深刻で、 $x=0.15$ においても、 $T_c$ は最大で $\sim 30\text{K}$ 、抵抗率の温度依存性には低温で局在の傾向がみられた。現在までのところ、Y系の場合のような汚染を防ぐことのできる適切な坩堝材は得られていない。

セルフ・フラックス法による $\text{La}_2\text{CuO}_4$  単結晶はc軸方向に厚い大型結晶なので(Srが固溶すると薄く板状になる)、本研究においてはTSFZ法の種結晶として用いた。大型の結晶が成長しても通常はフラックスにおおわれて取り出すことが不可能なので次のような方法をとった。坩堝の内容物が完全に溶融したところで白金線を垂れる。その後、徐冷していくと白金線を核として結晶が成長していくので、結晶がある程度の大きさにまで成長したところで釣り上げてフラックスから分離し、熱的衝撃を与えないように炉内で徐冷する。このようにして取り出された結晶はY系のプロ

ック状結晶に類似している。(100)、(001)面以外にも斜めの面が発達しており、内部にフラックスを含む層状の欠陥が数多くみられた。

## (2) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_2\text{O}_4$ (M:3d遷移金属) のTSPZ法による結晶成長

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \sim 0.15$ ) 単結晶のTSPZ法による単結晶成長が児島らによって報告された[Tanaka et al.]. 木村[Kimura]、中村[Nakamura]は、セルフ・フラックス法での坩堝からの汚染をさけることをひとつの目的として、図2-10をもとにして広いSr濃度範囲の単結晶をTSPZ法で作製した。本研究ではこれらの成果をもとにして不純物置換した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_2\text{O}_4$  (M:3d遷移金属) 単結晶をTSPZ法により作製することを試みた。定常状態で成長できるというTSPZ法の利点を利用すれば、置換する不純物濃度の均一な単結晶を育成できる可能性が大きい。このことが、試料作製の大きなねらいである。

TSPZ法の原理は既に図2-2に示した。本研究には双楕円型の赤外線加熱炉を用いた(図2-11)。ハロゲンランプの光を双楕円鏡でゾーンに集光することによって赤外線加熱する。双楕円鏡のためゾーンの温度の均一性はかなりよい。イメージ炉なので直接温度をモニターすることはできず(輻射温度計ではフィラメントの温度を測ることになる)、ランプにかける電圧で制御を行う。下軸の成長結晶と上軸の原料棒は、均一な光の照射・ゾーンの攪拌・成長結晶と原料棒の接合の防止の目的から、互いに逆方向に回転させる。結晶成長部は石英管中にあり、外部から隔離されているので、雰囲気を自由に換えられる。

結晶成長の手順・条件を次に述べる。原料は純度99.9%の $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ の粉末を用いた。この原料を作製したい結晶の組成比に秤量・混合し、間に粉碎・混合を繰り返しながら空気中950°C、12時間で2~3回仮焼きした。その後、1000kgf/cm<sup>2</sup>の油圧で棒状にラバープレスし、反応を防ぐために白金板にのせ、融解しないぎりぎりの温度(組成に依存するが、1300°C程度)で空気中12時間の焼結を行い、稠密性のよい原料棒(直径4mmφ)を作製した。曲がった原料棒では結晶成長時に偏心して溶融しにくいので、原料棒が曲がらないように、また、断面が円形でない場合には均一に溶融しないので、断面が円形になるように細心の注意を払った。現在の装置では6mmφ程度の原料棒が結晶成長可能な限界ではないかと考えている。ゾーンの部分に用いる溶剤(フラックス)は、図2-10の混合比で原料棒

と同様にして仮焼き・プレスまで行い、空气中1000℃で焼結した。不純物置換を行う場合には、セルフ・フラックス法による予備実験から、図2-10の混合比において、作製したい結晶での不純物置換率と同じ割合だけ、CuOを不純物で置換すればほぼよいことがわかっている。種結晶は、セルフ・フラックス法による $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 単結晶、または、TSFZ法で作製した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶を用いた。

成長をはじめると、まず、原料棒の先端に溶剤を固定した。具体的には、下軸に固定した原料棒に接合面の合った溶剤(0.3~0.4g)をのせて、結晶成長時と同じ雰囲気のもと、赤外線加熱炉で溶剤を変形しない程度にわずかに溶融させた。気体が発生する場合には気体が発生しなくなるまで加熱を続け、また、溶けた溶剤がたれないように注意した。次に、図2-11のように、この原料棒を溶剤が下になるように上軸に白金線で吊るした。その際、成長中の偏心をさけるために、原料棒の軸が回転軸とよく一致するように微調整する必要がある。また、種結晶を下軸に白金線で固定する。フラックス法による結晶の形状からわかるようにab面内方向に成長しやすいので、回転軸が種結晶のab面内にあるような方向に固定した。そして、成長結晶の重みに耐えるようにしっかりと固定する必要がある。フラックス法による種結晶の場合には、通常、断面(回転軸に垂直な面)がac面になるように切り出しておいた。種結晶の固定の際にも、偏心をさけるために、結晶の中心軸と回転軸がよく一致するようにした。 $\text{La}_2\text{O}_3$ の吸湿性によってLa系は高湿度下では分解しやすいので、以上の成長開始までの準備は、空気にふれる時間が最短になるようにし、原料棒に素手で触れないように注意した。それから、再現性のある実験を行うために、原料棒の形や直径・偏心の具合など調整できるものは毎回同じになるように細心の注意を払った。

次に成長を開始する。雰囲気は通常酸素2~3気圧で行った。酸素分圧が低い場合には成長結晶中に気泡が数多くみられたからである。上軸と下軸を逆方向にそれぞれ約30rpmで回転させておく。溶剤が溶けはじめた時点で種結晶と接合する。その際、種結晶はフィラメントの像の中に(1/3ぐらいまで)入って少し溶けるように位置調節しておく。これはネッキングさせるために重要である。種結晶の上に多結晶体が積もって配向性の情報が失われないようにするために、溶剤が完全に溶けるまでフィラメントの電圧を上げていく。このようにしてゾーンを形成した後、上軸と下軸を1mm/hで下方に送ることによって成長を開始する。調和溶融の場

合と違い、ゾーンと原料棒の組成が異なるので成長速度をあまり速くできないこと、それから、ゾーンの不安定性より、あまり遅い送り速度は無意味なこと、この2点から1mm/h程度が適切であった。そして、次に述べる基準に従って、電圧の調整を行う。ゾーンから融液がたれそうな場合には電圧を下げ、原料棒と結晶が擦れる場合には電圧を上げる。その際、多結晶化を防ぐために急激な変化はさけた。電圧を上げすぎると包晶点をよりも温度が上がり、 $\text{La}_2\text{O}_3$ が析出する(図2-1)ことになるので、電圧はできる限り低く抑えた。経験的に安定したゾーンの形は、ゾーンの最もくびれた部分の幅とゾーンの上下の長さがほぼ等しいときである。結晶成長を開始した時点では、溶剤の組成が最適でないことと種結晶が溶けることによってゾーンの組成が変化することが原因で、定常状態になっていない。すなわち、供給した原料と同組成・等量の結晶が成長していない。12~24時間の間、電圧を調整しながら成長を続けると、ゾーンの組成は収束し、定常状態となる。相分離しなければ、この状態で供給した原料と同じ組成の結晶が成長する。その後は基本的に調整は必要なくなる。成長を続けると棒状の結晶のインゴット(4mmφ×50mm)が得られる。フラックス法による種結晶を用いた場合には種結晶中の白金が成長開始時に溶け出すことが問題となるが、12時間程度成長を続ければ薄められ、成長結晶中に混入する濃度は指数関数的に低くなり、実質上問題はなくなる。ネックングに失敗した場合でも1~2日で単結晶のドメインは広がり、ひとつかふたつのドメインになる。不純物濃度が低いうちは成長の様子に特に違いはみられない。

### (3) TSFZ法による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$ 単結晶の評価

結晶性の評価はいくつかの方法を組み合わせで行った。ひとつには偏光顕微鏡による方法がある。 $\text{CuO}_2$ 面に平行な方向と垂直な方向の光学的異方性によって結晶軸方向について情報を得ることができ、結晶のドメインの大きさの評価ができる。成長が安定した場合には通常ひとつかふたつのドメインからなっていた。物性測定には単一のドメインの部分を取り出して使用した。ラウエ写真からも結晶性の評価ができる。入射X線のあたる狭い範囲の情報になるが、偏光顕微鏡よりも角度の精度は良い。単一のドメインの部分のラウエ写真は、通常はきれいなスポットになるが、ややぼやけたスポットになる場合やいくつかのスポットに分かれる場合もあった。きれいなスポットにならない場合は、ほぼ結晶軸の方向がそろっているが、わずか



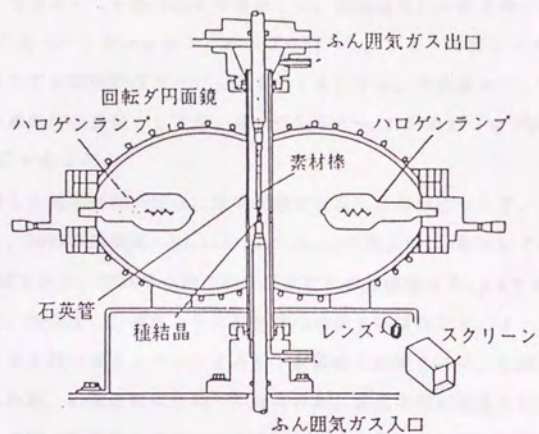


図 2 - 1 1 双楯円型赤外線加熱炉の構造図

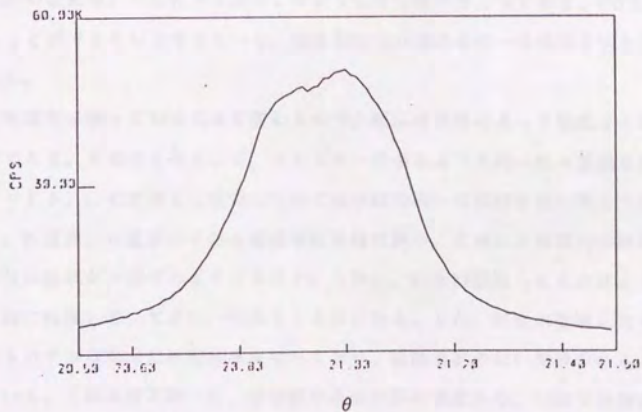


図 2 - 1 2  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  の (006) のロッキングカーブ

に方向の傾いた結晶が集まっていることを示している。物性測定にはなるべくスポットが小さくてきれいなものを選んで使用した。結晶軸方向の傾きの分布を評価するために(006)のピークのロッキングカーブを調べた。ラウエ写真でスポットがきれいな結晶についての典型的なカーブを図2-12に示す。半値幅は $\sim 0.35^\circ$ である。参考のために薄膜用の基板として用いるSrTiO<sub>3</sub>を $\theta \sim 22.6^\circ$ のピークで調べると、半値幅は $\sim 0.15^\circ$ であった。

不純物置換した結晶の均一性は、定常状態で成長した部分について、EPMAにより評価を行った。EPMAの精度は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$ の表式で、xについて約0.01、zについて約0.005である。EPMAでの局所的な組成分析の分解能は約 $1\mu\text{m}$ である。Zn置換した場合には、Sr濃度、Zn濃度ともに原料棒の組成とほぼ同じで、インゴットのどの部分をとっても均一であった。ところが、Ni置換した場合には、Sr濃度については均一であったが、Ni濃度には不均一がみられた。成長方向に垂直な断面(ac面)においてある半径(結晶軸の方向によらず、同一の半径)の内側と外側でNi濃度が不連続に変化し、それぞれの領域ではほぼNi濃度は均一であった。通常、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$ の表式でzの値は外側の方が0.01程度大きかった。不連続の起こる半径は成長とともに変化していた。場合によっては不連続点がみられずに均一なこともあった。結晶成長時の半径方向に沿っての条件(温度、組成、固相と液相の界面の形状、攪拌の程度等)の変化が原因でこのような相分離がおこっており、TSPZ法では避けることができないと考えている。物性測定はNi濃度の均一な領域を切り出して使用した。

不純物置換に依ってTcは大きく変わるので、超伝導特性によって精度よく均一性を評価できる。そのひとつとして、マイスナー効果によって均一性の評価を行った(図2-13)。Ni置換した試料についてはEPMAで均一な部分を切り出して測定している。Zn置換、Ni置換いずれも超伝導転移幅は狭い。このことは試料中のほとんどの部分は組成が一定であることを示す。しかし、Niを2%置換したものはよくみると、2段に転移していて不均一のあることがわかる。また、Niを4%置換したものについてもわずかな部分だけ超伝導になっており、置換濃度の低い部分のあることを示している。これらの不均一は、分解能や組成分析の精度から、EPMAでは検出できなかったであろう。抵抗率からの評価しても同様な結果が得られている。Zn置換した試料は超伝導転移温度幅が狭く、Tcの値に試料依存性がない。ところが、Ni置

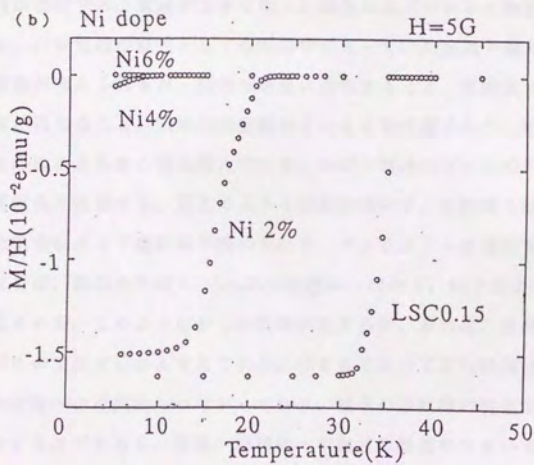
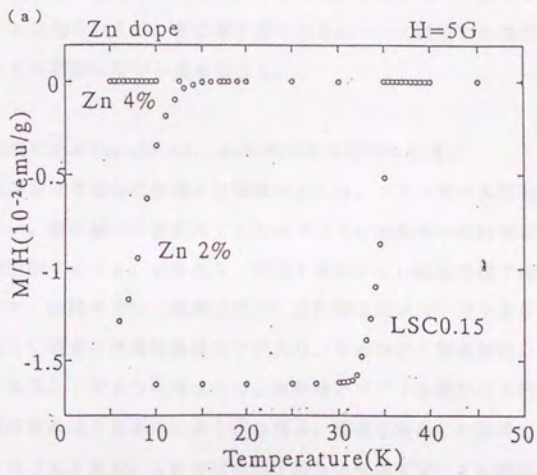


図 2 - 1 3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  のマイスナー効果 (a) M : Zn (b) M : Ni

換した試料は、 $T_c$ の値や転移温度幅が試料によって異なっており、不均一のあることを示している。常伝導状態の抵抗率の値・温度依存性は再現しているのでほとんどの部分は濃度が一定なのであるが、わずかな部分に不均一があるものと考えられる。このことは逆にいえば、常伝導状態の物性について議論する場合にはNi置換の試料でも大きな問題はないと考えられる。

#### (4) TSPZ法による $La_{2-x}Sr_xCu_{1-x}M_xO_4$ の単結晶成長の問題点

実際に成長を行う場合には様々な問題が生じる。ここで述べる問題は不純物の有無によらない。原料棒は多結晶体であるのでゾーンの融液が原料棒に浸透していく。これは分解熔融すること、すなわち、固相と液相が広い温度領域で共存することと関係していて、隙間のない(理想密度の)原料棒を用いない限り避けられない。この浸透が激しい場合には原料棒にひびが入り、そのひびに融液が吸い込まれ、ゾーンが小さくなる。このような場合には、原料棒とゾーンの境界は不均一になり、原料棒の一部は角のような形に小さく溶け残る。極端な場合には融液が原料棒に完全に吸収されることもある。この角状の溶け残りはやがてゾーンに吸収され、それと同時に気泡が発生する。気泡が大きくなった場合にはゾーンから融液が垂れ落ちることがある。この気泡の原因として原料棒中に入っていた空気や還元反応によって発生する酸素が考えられるが、気体が急激に発生すること、雰囲気によって気泡の発生仕方が異なること、気体の発生量が多いことを考慮すると、断言はできないが、還元反応によるものと現在考えている。ひびと気泡はゾーンの形を急激に変化させ、定常成長を阻害する。以上のような状態の時には、原料棒と結晶が擦れたり、ゾーン中の気泡によって原料棒が揺れるため、フィラメントの電圧を上げがちであるが、しばしば、包晶点を越え、 $La_2O_3$ の析出につながる。以上のような状況は周期的に繰り返される。このように多くの問題が生じるが、避れば、原料棒の稠密性が原因であったのではないかと考えている。いままで述べてきた問題は、ひとつの問題から次の問題へと連鎖的につながっており、根本の原料棒の焼結度がよくなればすべて解決するはずである。実際、原料棒への融液の浸透の少ない場合には、何の苦労もなしに結晶成長は成功する。したがって、今後の課題は理想密度になるべく近い原料棒を作製することである。そのためには、原料の混合、プレスする粉末の粒形、チューブへの詰め方、焼結条件、防湿など広い角度からの検討が必要である

う。このような原料棒が作製されるようになれば、結晶成長の再現性が向上し、その結果、成長条件の最適化が可能となり、結晶成長技術の向上に大きく貢献するであろう。

TSPZ法による成長後、成長部を覆っていた石英管はCuOの蒸発により茶色く曇る。多量のCuOが蒸発すると、ゾーン中のCuOが不足することになる。実際、成長を3日間ぐらい続けるとCuOが不足してくるが、原料棒への浸透等の可能性も考えられ、真の原因は不明である。さきに述べた原料棒の問題が解決されれば、明らかになるであろう。

#### [4] $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 単結晶

セルフ・フラックス法による $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ の結晶成長の試みでは、Ce濃度によらずの生じることが判明した。また、坩堝からの汚染も深刻である。これらの問題は定常状態で成長を行うTSPZ法により解決することができた。 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ の単結晶成長はLa系の場合と類似しており、基本的にはTSPZ法によって行われた。

##### (1) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ のセルフ・フラックス法による結晶成長

$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ との結晶構造の類似性から、 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ の結晶成長が $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の場合と同様にできることが予想されたので、セルフ・フラックス法による結晶成長を試みた。原料は純度99.9%の $Nd_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、CuOを用いた。混合比は、Ce濃度によらず、 $(Nd_{0.5/2}, CeO_2):CuO=30:70$ の付近で良好な結果が得られた。この比は岡らによる状態図(図2-14) [Oka et al. 1990]とよく一致している。混合した原料中の $Nd_{0.5/2}$ と $CeO_2$ 全体に対する $CeO_2$ の割合と同じ割合で、Ceは結晶中にドーブされた。結晶成長は、白金坩堝を用い、空気雰囲気中、1300°Cから1000°Cまで3°C/hで徐冷することによって行った。x=0の場合にはc軸方向に厚い大型の結晶が得られたが、Ceを少しでもドーブすると薄い板状の結晶になる。x=0の結晶は金色の光沢がある。02pからCu3dへの電荷移動励起が原因で金色に光る。Ceドーブした場合の結晶の多くは、片方のab面は黒色光沢であるのに対し、他方の面は金色光沢であった。この結果はCe濃度の不均一を示唆する。EPMAによるc軸方向の組成分布の分析結果(図2-15)でもこの不均一は確認された。この不均一は、結晶成長中の温度と液相の組成の変化が原因と考えられる。Pr系の場合にはこのような不均一はほとんどみられ

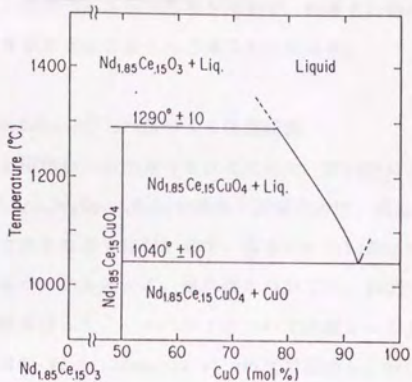


図 2 - 1 4  $Nd_{1.85}O_3-CeO_2-CuO$  系の状態図 [Oka et al. 1990]

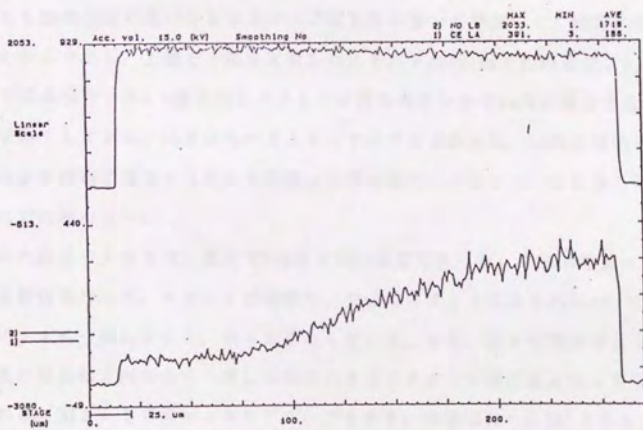


図 2 - 1 5 セルフ・フラックス法で作製した  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  単結晶の EPMA による C 軸方向に沿った組成分布の分析。上の線は Nd 濃度、下の線は Ce 濃度を示す。

なかった。しかし、白金坩堝からの汚染が深刻で、Nd系とPr系のいずれも還元して  
もバルクの超伝導を示すものはほとんど得られなかった。

## (2) Nd(Pr)<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>のTSFZ法による結晶成長

Ce濃度の不均一と坩堝からの汚染をさけるために、TSFZ法による成長を試みた。  
成長を行う手順はLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>M<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の場合と同様なので、成長条件についてのみ述  
べる。Nd系とPr系で大きな違いはないので、基本的にはNd系について述べ、条件が  
違う場合にはPr系についても述べる。原料棒については、950°Cで2~3回仮焼きを、  
1220°Cで12時間焼結を行った。ソルベントについては図2-14をもとにして(Nd<sub>2</sub>  
O<sub>3</sub>, 2CeO<sub>2</sub>):CuO=20:80、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2CeO<sub>2</sub>=(2-x):xの比で混合し、950°Cの仮焼き、1000°C  
の焼結を行った。種結晶はフラックス法によるNd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>単結晶を用いた。Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>  
CuO<sub>4-y</sub>の場合、c軸方向にドメインが大きく育たないので、種結晶を用いることは特  
に重要である。

結晶成長は酸素分圧0.5~1.0気圧下(Pr系の場合には0.2~0.6気圧下)で行った。  
これよりも酸素分圧の高いときにはゾーンに気泡が激しく発生して、定常的な成長  
を妨げたからである。上軸と下軸を反対方向にそれぞれ30rpmで回転させ、0.5mm/h  
の速度で成長を行った。c軸方向にドメインが育ちにくいのでLa系の場合と比べて成  
長速度を遅くしてある。La系と比べるとネッキングはよかった。La系の場合にみら  
れた融液が原料棒に浸透するという問題はNd系の場合にも生じた。繰り返しになる  
のでここでは述べない。

得られた結晶の大きさは、最大で5mmφ×50mm程度であった。ラウエ写真によって  
結晶性を評価を行った。スポットは明瞭で、余分なスポットはみられない。La系よ  
りもスポットは一般に小さく、はっきりとしている。また、様々な場所でとったラ  
ウエ写真の結晶軸方向はよく一致しており大きなドメインの単結晶になっていると  
考えられる。図2-16にロッキングカーブを示す。半値幅は~0.23°と小さい。こ  
の値はLa系の場合よりも小さく、配向性がよいことを示す。

組成の均一性の評価はEMPAによって行った。原料棒の組成とほぼ同一で、フラッ  
クス法の結晶のような場所による不均一はみられなかった。液相線上の一点(定常  
状態)で成長を行うというTSFZ法の利点をうまく生かすことのできたよい例である。

超伝導を出現させるためには還元処理が必要である。Nd系については酸素分圧

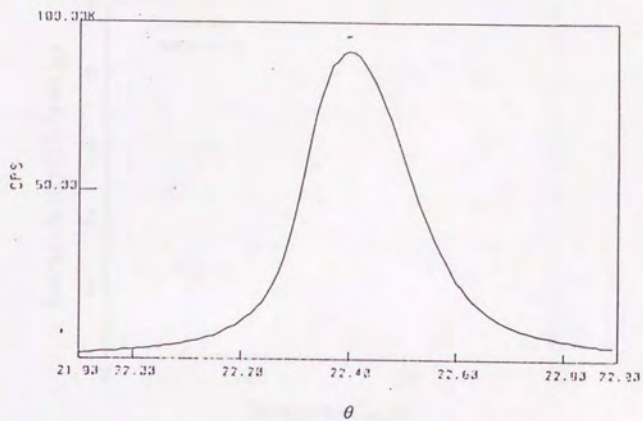


図 2 - 1 6 TSPZ法で作製した $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 単結晶の(006)のロックンクカーブ

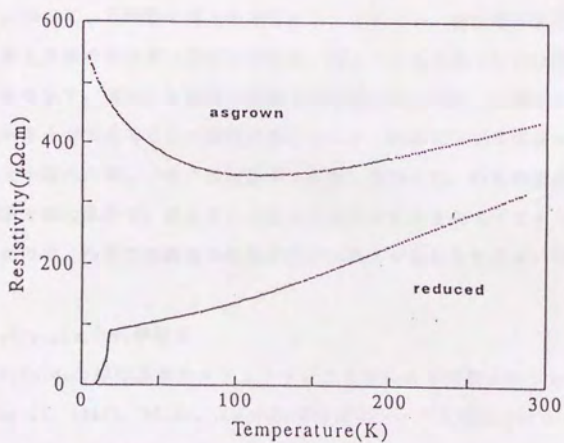


図 2 - 1 7 TSPZ法で作製した $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 単結晶の還元前後の抵抗率の温度依存性



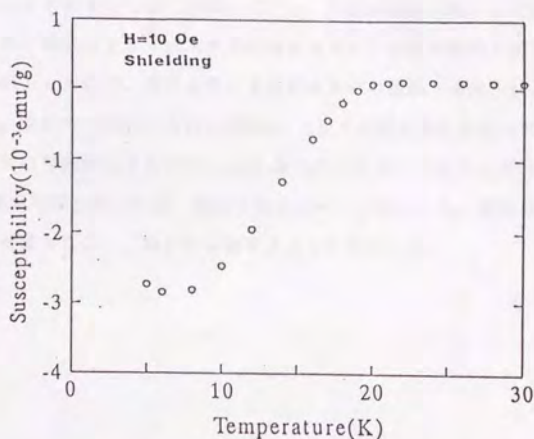


図2-18 TSFZ法で作製し、還元した $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 単結晶のシールド効果

$10^{-4}$ 気圧、 $1050^\circ\text{C}$ 、75時間の還元処理を行うことにより、超伝導が出現した。図2-17に還元前後の抵抗率の温度依存性を、図2-18に還元した試料のシールド効果を示す。還元した試料の超伝導転移幅が広いのは、Ce濃度の不均一あるいは還元が不十分であることが原因と考えられる。Pr系については様々な温度、雰囲気での還元を試みたが、バルクの超伝導は出現しなかった。Pr系の結晶を粉末に砕いて、Nd系と同じ条件で、還元をした場合にはかなり大きなマイスナーシグナルが検出されたので、Pr系では酸素の拡散係数がNd系よりもかなり小さい可能性がある。

#### [5] $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$ 単結晶

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の単結晶がセルフ・フラックス法により作製されているので [Takagi et al. 1988]、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$ 単結晶についても同様に試みたが、あまりよい結晶は作製できなかった。そこでKClやNaClをフラックスとして用いるフラックス法を試みた。作製を行う $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$ 単結晶と同じ組成の多結晶体を作製しておき、多結晶体とKCl (KClとNaClを1:1の重さの比で混合したもの)を重さの比で

1:4に混合し、950°Cから760°Cまで5°C/hで徐冷することによって成長を行った。結晶はフラックスの表面に薄く成長していた。Bi系の結晶は脆いので取扱いには注意した。また、層状にフラックスや不純物をはさんで複数の結晶が積み重なって成長することがあったので、測定に用いる試料は単一の結晶（通常 $\sim 10\mu\text{m}$ ）であるものを選んだ。空气中で成長した $x=0$ の結晶はバルクの超伝導を示さなかった。オーバードーピングの可能性もあるので、Ar/O<sub>2</sub>混合ガスを用いて酸素分圧 $10^{-4}\sim 10^{-2}$ 気圧、600°Cで還元処理を行ったが、顕著な効果はみられなかった。酸素分圧 $10^{-1}$ 気圧での結晶成長も試みたが、これも特に効果はみられなかった。

### 第3章 測定方法

本章では前章のようにして作製した試料の輸送係数の測定方法について述べる。

#### [1] 輸送係数の測定に用いる試料の準備

本節では、前章のようにして作製した試料を用いて、実際に輸送係数の測定を行うために必要な試料の整形や電氣的接触の取り方について述べる。

輸送現象は試料の欠陥・不均一等に非常に敏感である。というのは、欠陥等があると電流分布が乱れ、強く乱されると物質固有の性質が覆い隠されてしまうからである。単結晶の場合は欠陥や不均一がマクロなスケールで出現するため、特に注意が必要である。(偏光)光学顕微鏡、ラウエ写真、EPMAなどを用いてできる限り欠陥や不均一のない試料を測定に用いるようにして、再現性のあるデータを出すように心がけた。

銅酸化物超伝導体は異方的な物質であるので、物性の測定を行うためには、正確な結晶方位を知る必要がある。フラックス法による単結晶は基本的にab面の発達したプレート状の結晶であり、稜線が発達している場合には稜線はa軸またはb軸方向であるために、結晶方位は外見からかなりよく判断できる。さらに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の場合には偏光顕微鏡等で観察できる双晶境界がa軸、b軸いずれとも45°の角度をなしていることも利用できる。TSPZ法の結晶の場合には、ゴニオメーターに結晶を取り付け、ラウエ写真を使って結晶の方向合わせを行って、ダイヤモンドカッターで正確に切り出す。

実測値から異方的な輸送係数を計算するためには、電流分布が正確にわかる必要があり、試料の形が矩形でかつ稜方向が結晶の基本軸の方向でなければならない。したがって、フラックス法で作製した稜線のでている結晶以外は整形する必要がある。フラックス法の結晶はスライドガラスにエレクトロンワックスで固定し、アルミナ粉で研磨して整形した。薄い結晶はクラック等の欠陥が入りやすいので研磨の際に衝撃を与えないよう十分に注意を払った。TSPZ法の結晶はダイヤモンドカッターで切り出した後、研磨する必要がある場合には平行面を出すことのできる治具に結晶をエレクトロンワックスで固定してアルミナ粉で研磨した。

試料との電氣的な接触は、後に述べる例外を除いては、熱処理型の金ペースト

(TR-1301、田中マッセイ製)を試料に塗布し、900℃、2時間の熱処理をすることによって得た。(Y系などのようにアニールを行う必要のある場合には、金ペーストを焼き付けてからアニールを行った。)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$  の場合には、融点が900℃より低いので、熱処理型の銀ペースト(7731、DU PONT製)を用い、560℃、2時間の熱処理を行った。 $\text{Nd}(\text{Pr})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  の場合は、還元処理により金ペーストが劣化し接触がとれないので、還元処理後に、In/Ag合金(Agは~1%)を超音波半田ごてで半田付けすることによって接触をとった。純粋なInではなく合金を用いたのは、融点を下げたためと、強度を強くしてはがれにくくするためである。接触抵抗は、ペーストを用いる方法では1Ω以下、In/Ag合金では5Ω以下で、ホール係数等の微小な電圧測定が可能な大きさであった。外部からの導線を試料の端子に固定するには室温硬化型の銀ペースト(4922、DU PONT製)を用いた。室温硬化型の銀ペーストは力学的強度が強く、はがれにくいという長所を持つ。

## [2] 電気抵抗率

電気抵抗率の測定は基本的には四端子法を用いて行った。試料の形状により四端子法が適用できない場合にはモンゴメリー法を用いた。

### (1) 四端子法

ふたつの電流端子によって測定したい方向に電流を流し、電流端子と直接触れていないふたつの電圧端子間の電圧の測定を行い、抵抗率を求める方法である。電流用と電圧用で別々の端子を用いており、電圧端子には電流が流れないので、端子の接触抵抗の値によらずに、試料中の電圧降下だけを取り出すことができる。実際には図3-1のように端子を配置した。試料中の電流密度を一樣にするという目的から、電流を流す方向に垂直な面全体にペーストを塗って、電流端子の電氣的接触を取った。しかし、現実にはペーストを均一に付けても一樣に接触が取れないことが多い。そこで試料の形状を電流方向に細長くし、電圧端子と電流端子の距離(図3-1のb)を電流端子の幅(同a)以上に離すことによって、電流の均一な部分で測定を行うようにした。電圧端子の面積が大きいと、電氣的に接触が取れている位置が不明確で計算した抵抗率の誤差が大きくなり、しかも、電流分布を乱す可能性もでてくるので、電圧端子はなるべく小さな点で接触を取った。電圧端子は図のように2組とり、両方の組での測定から計算した抵抗率を比較して試料の均一性をチ

ェックしたり、ホール係数を測定するのに転用できるようにした。

(2) モンゴメリー法 [Montgomery]

プレート状の結晶のc軸方向のように電流を流す方向の長さが極端に短い場合には、四端子法の配置で端子を付けることができないので、四端子法による抵抗率の測定はできない。このような場合にはモンゴメリー法による測定を行った。

モンゴメリー法では図3-2のように試料の4つの角に端子を取り付ける。この図ではフラックス法によるプレート状結晶(c軸方向に薄い)を想定しており、また、ab面内の異方性は考えていない。ac面に端子がかかると、 $\rho_c \gg \rho_a$ 、よりわずかな端子の位置の違いで測定結果が大きく変わってしまうので、実際には角にはではなく、図のようにab面内に端子を付けて精度を上げた。図の①・②の2通りの組み合わせの電流・電圧端子で(見かけの)抵抗の測定を行い、ab面内は等方的であるという仮定から数値計算によって2つの方向の抵抗率を求める。数値計算では試料は均一で欠陥等がないことを仮定しているので試料の質には十分注意を払った。

数値計算の方法について説明するために、まず、等方的な物質での図のようなモ

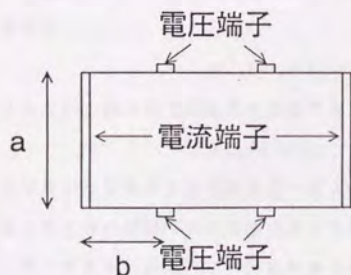


図3-1 抵抗率(四端子法)、ホール係数測定用の端子の配置

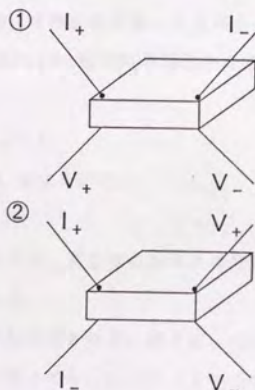


図3-2 モンゴメリー法による抵抗率測定用の端子の配列

ンゴメリー配置における抵抗の計算方法について述べる [Logan et al.]. 図のように試料に電流を流した場合、境界条件を取り扱うのが困難なので、鏡像の考え方を使い、無限の大きさの (等方的な) 試料中に周期的に電流端子を付けた問題に置き換える。この電流分布の問題は、等電位面を考えれば、電流端子の位置に点電荷をおいたときの電位の分布の問題と同等になる。求める電圧端子の位置での電位は無限にある各点電荷からのポテンシャルの和として与えられる。この計算は実際には収束を早めるためにエバルトの方法によって計算する。

実際の計算は異方的な試料と同等である等方的な試料を考えることによって行う。すなわち、異方的な試料が示す2組の抵抗値と同じ抵抗値を示す仮想上の等方的な試料を探し出すのである。異方的な試料の各方向の大きさを $l_1'$ 、 $l_2'$ 、 $l_3'$ 、各方向の抵抗率を $\rho_1$ 、 $\rho_2$ 、 $\rho_3$ とし、等方的な試料の各方向の大きさを $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$ 、抵抗率を $\rho$ とする。 $l_1 l_2 l_3 = l_1' l_2' l_3'$  という条件を付けると、同じ抵抗値を示す等方的な試料の大きさや抵抗率は、すぐ前の段落で述べた計算方法により、一意的に求められる。(ab面内は等方的であるという仮定を用いて未知数を2つにする。) 異方的な試料と等方的な試料の間には

$$\rho_i / \rho = (l_i / l_i')^2 \quad (1)$$

という関係があるので、異方的な試料の抵抗率が求められる。

モンゴメリー法で測定の精度を上げるためには、2組の抵抗値、すなわち、電圧が同程度であることが望ましい。式(1)を $i$ がab面方向とc軸方向の場合を考え、辺々割ると

$$\rho_{ab} / \rho_c = (l_c' / l_{ab}')^2 (l_{ab} / l_c)^2$$

となるが、両方向で同程度の電圧であれば $l_{ab} \sim l_c$ となるので、

$$\rho_{ab} / \rho_c = (l_c' / l_{ab}')^2$$

となるような大きさの試料を選べばよい。本研究では、異方性の大きさの平方根程度のサイズの試料をできる限り用いて測定を行った。

モンゴメリー法は形状に問題がある場合以外にも応用される。例えば、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ のa軸方向とb軸方向のように異方性の小さい場合でも、モンゴメリー法を用いれば同一の試料で同時に測定することができるというメリットがある。

以上、抵抗率の測定方法として2つの方法を述べた。実際の測定では、試料の電

圧端子と電圧計を結ぶ導線に熱起電力が生じて測定する電圧にオフセットがのるが、電流の極性の反転を行い、得られた電圧の差をとることによって熱起電力を相殺した。また、温度依存性を調べる場合にはゆっくりと温度変化させた。ひとつには温度計と試料の間に温度差が生じるのを防ぐためであり、もうひとつには熱起電力の相殺が完全に行われるようにするためである。温度計と試料の間の温度差は、室温より低温側ではあまり深刻ではないが、高温側では試料室の熱容量が大きいため問題となる。高温側では、温度変化率は最大で $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$ とした。

### [3] ホール係数

ホール係数の測定には、四端子法で抵抗率測定を行い、2組の電圧端子(図3-1)での測定で均一性を確認した試料を用いた。大きなホール起電力を得るためには試料の厚さが薄い方が望ましいので、厚さは $200\mu\text{m}$ 以内になるようにした。四端子法のところで均一に電流を流すために電圧端子と電流端子の距離(図3-1のb)を電流端子の幅(同a)以上に離したことを述べた。ホール係数測定の場合にはこのような端子配置にしたことにはもうひとつの意味がある。磁場が存在しないときには試料中の等電位面は電流の方向に垂直であるが、磁場下では等電位面が傾いて、ホール起電力が生じる。試料の電流端子(電流方向に対して垂直)は等電位になっているため、等電位面が傾くためにはある程度電流端子から離れる必要がある。ホール起電力を電流端子からの距離に対してプロットした例を図3-3に示す。 $b/a < 0.6$ では正確にホール起電力を測定することはできていない。この意味からも $b > a$ となるように端子を付けた。

電流による電圧降下が原因で生じるオフセット電圧を小さくするために、ホール端子は磁場方向からみて電流方向に垂直な線上の両端に付けるのが望ましい。本研究の実験では対称性よく付けるように心がけ、通常ホール電圧の10倍以内にオフセット電圧を抑えることができた。また、ホール端子を試料の稜よりも内側に付けるとホール起電力が見かけ上小さくなってしまいますので、稜付近に小さく付けた。抵抗率の場合と同じように、2組のホール端子で測定したホール係数が一致することを確認して試料の均一性をチェックした。ホール係数の温度依存性はオフセット電圧の小さい端子の組で測定した。

ホール係数の測定は8 Teslaのソレノイド型の超伝導磁石を用いて行った。試料を

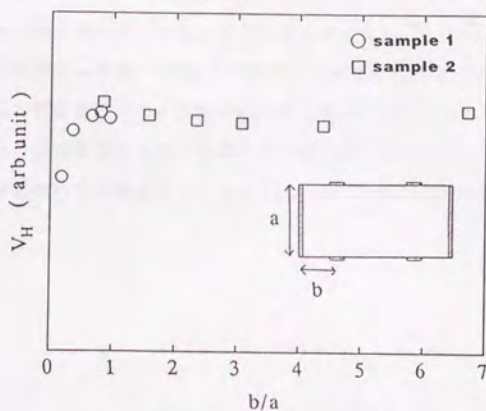


図3-3  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  ( $y \sim 0$ ) 多結晶体におけるホール起電力と電流端子からの距離の関係

固定しておいて定温下で磁場を変化させて測定する方法か、または、定磁場下で温度をゆっくりと変化させながら試料を回転させて測定する方法を用いた。いずれの方法でも磁気抵抗による抵抗温度計の温度のずれが比較的小さい5Tで測定を行った。導線の熱起電力や試料の磁気抵抗の効果を打ち消すために、前者の方法では0、5、0、-5、0Tの順に磁場を変え、後者の方法では試料の方向を上、下、上の順に変え、それぞれの段階で電流の極性の反転を行って測定した。後者の方法では、温度の変化率が一定で、オフセット電圧の温度依存性が線形であれば、上記の手順によって温度変化の効果も打ち消すことができる。本研究ではこの線形性を保つために20K/hで温度変化させた。

#### [4] 電気抵抗率の圧力効果[Murayama]

電気抵抗率の圧力効果は物性研究所毛利研究室の定加重100tonプレス装置を用いて測定を行った。電気抵抗率の測定方法は[2]と同様なので、加圧方法について述べる。圧力セルに試料をセットし、セル中に反応性の極めて小さいフッ化ナトリウム



70を圧力媒体として充填した。セル全体をシリンダー中に入れ、ピストンを100ton  
プレス装置で押すことによって加圧した。圧力は常にフィードバックをかけており、  
温度変化中も一定に保たれている。圧力は基本的には5、10、15、20kbarの順に上げ  
て各圧力で測定を行った後、5kbarまで減圧して再現性を確認した。その後、圧力を  
解放して常圧で測定を行った。圧力変化は圧力媒体が液体である室温で行い、測定  
は降温・昇温の両過程で行った。温度計と試料の温度差がつかないようにするため  
に、12~18時間かけて昇温を行い、そのときの測定結果を最終的なデータとして採  
用した。

## 第4章 $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向の電気伝導

### [1] 序

銅酸化物超伝導体は $\text{CuO}_2$ 面とブロック層が交互に積み重なった結晶構造を有する。したがって、当然のことながら、物性面において異方的な性質を示すことが予想される。この異方的性質は超伝導機構と深くかかわった重要な問題である。例えば、Andersonら[Anderson et al.]はresonating valence bond(RVB)理論の中で次のように述べた。準粒子であるホロンとスピノンは $\text{CuO}_2$ 面に強く束縛されている。その $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向の電気伝導はホロンとスピノンが結合してできる電子によっておこるので、電気伝導度は両者の結合確率に比例し、 $\rho_c \propto 1/T$ となることを主張した。他方、バンド計算[Pickett]では系の異方性は有効質量の異方性で説明できるという立場をとる。すなわち、 $\rho_{ab}$ と $\rho_c$ は、値は異なるが、温度依存性は同じという立場である。これ以外にも多くの理論が存在するが、RVB理論のように系を2次元系と捉える理論もあれば、バンド理論のように3次元系と捉える理論もある。この次元性の問題は系の電子状態を理解していく上での重要な出発点であり、実験的に明らかにしていく必要がある。

このような問題意識から、過去に $\rho_c$ について多くの研究がなされてきている。特に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ は多くのグループで単結晶作製に成功していることもあって、90K相の試料についての報告は数多くある。例えば、Tozerら[Tozer et al.]やHagenら[Hagen et al.]は非金属的溫度依存性 ( $d\rho_c/dT < 0$ ) を報告している。それに対し、家ら[lye et al.]は金属的溫度依存性 ( $d\rho_c/dT > 0$ ) を報告している(図1-5)。このような不一致は、試料作製の条件の相違により試料中の酸素量や欠陥の分布が異なっていることが原因と考えられる。本研究では、第2章で述べたように試料の質の向上に努めると同時に、酸素量を系統的に変化させて研究を行うことによって、酸素量や欠陥が輸送現象へ与える影響を調べ、 $\rho_c$ の真の振る舞いを明らかにすることに成功した。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ について得られた結果が銅酸化物超伝導体に普遍的な性質であるかどうかを調べるために、 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$ 単結晶についても研究を行った。比較として、中村による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の結果[Nakamura]も引用させていただく。

このように様々な物質で比較を行ったのは、 $\rho_c$  (または異方性) の大きさと  $T_c$  との相関を調べるという意味もある。完全な 2 次元系では超伝導は出現しないので、現実の系では  $\text{CuO}_2$  面間の結合を介しての 3 次元性が必要となる。 $\rho_c$  はこの結合の強さの目安になると考えられるので、 $\rho_c$  の物質依存性の研究は、結合の強さが  $T_c$  の決定因子になっているかどうかのひとつの判断材料になる。

本研究では、 $T_c$  が最大の組成の研究にとどまらず、 $\rho_c$  のキャリアー濃度依存性についても研究を行った。キャリアー濃度とともに電荷移動型絶縁体から、超伝導金属、そして“通常金属”へと移り変わっていくが、そのとき  $\rho_c$  がどのように変化していくかを調べるためである。 $\rho_c$  には電子相図と何らかの相関があるか、 $\rho_c$  のキャリアー濃度依存性には  $\rho_{ab}$  の場合と相違がみられるか、キャリアー濃度とともに次元性は移り変わっていくかなど、未解明の問題が多い。

## [ 2 ] 実験結果

### ( 1 ) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ におけるモンゴメリー法による測定および酸素量・欠陥についての検討

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の単結晶は c 軸方向に薄いプレート状結晶なので、異方的な電気抵抗率の測定はモンゴメリー法によって行った。モンゴメリー法は試料が均一で欠陥がないことを仮定して計算を行うので、これらの仮定が成り立っていることを確認しておく必要がある。本研究に用いた結晶は光学顕微鏡 (分解能  $\sim 1\mu\text{m}$ ) でクラック等のないことは確認してある。図 4-1 の挿入図に十分に酸化した試料 ( $y \sim 0.07$ ) について、四端子法で測定した場合の  $\rho_{ab}$  (破線) とモンゴメリー法で測定した場合の  $\rho_{ab}$  (実線) の比較を示した。多くの試料で両測定法による結果は再現しており、電流分布に不均一を与えるほどのマクロな欠陥は存在していない。2 つの測定方法の結果は極めてよく一致しており、モンゴメリー法による測定に問題のないことを示している。

$\rho_c$  の真の振る舞いを探るという目的から、十分に酸化した場合とわずかに還元した場合の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の  $\rho_c$  の温度依存性の比較を行った。図 4-1 にその結果を示す。また、そのとき同時に得られる  $\rho_{ab}$  の温度依存性を図 4-1 の挿入図に示す。これらのデータは同じ試料を酸化・還元することによって得られたもので、酸化・還元を繰り返しても結果は再現し、可逆的である。また、いくつかの試料でも再現

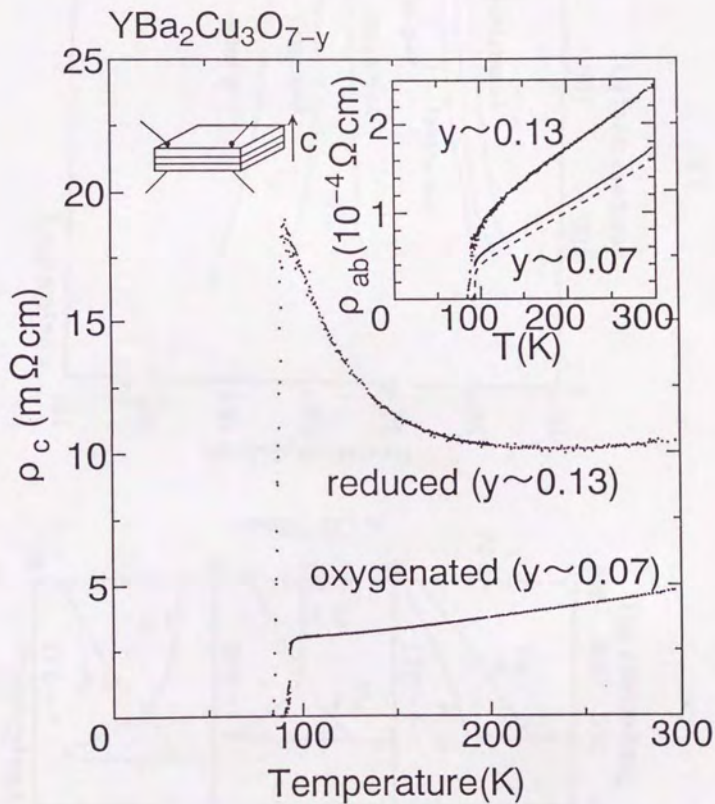


図4-1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y \sim 0.07, 0.13$ ) の  $\rho_c$  の温度依存性。挿入図：同一結晶の  $\rho_{ab}$  の温度依存性（実線）。 $y \sim 0.07$  については四端子法による結果（破線）も比較として示す。

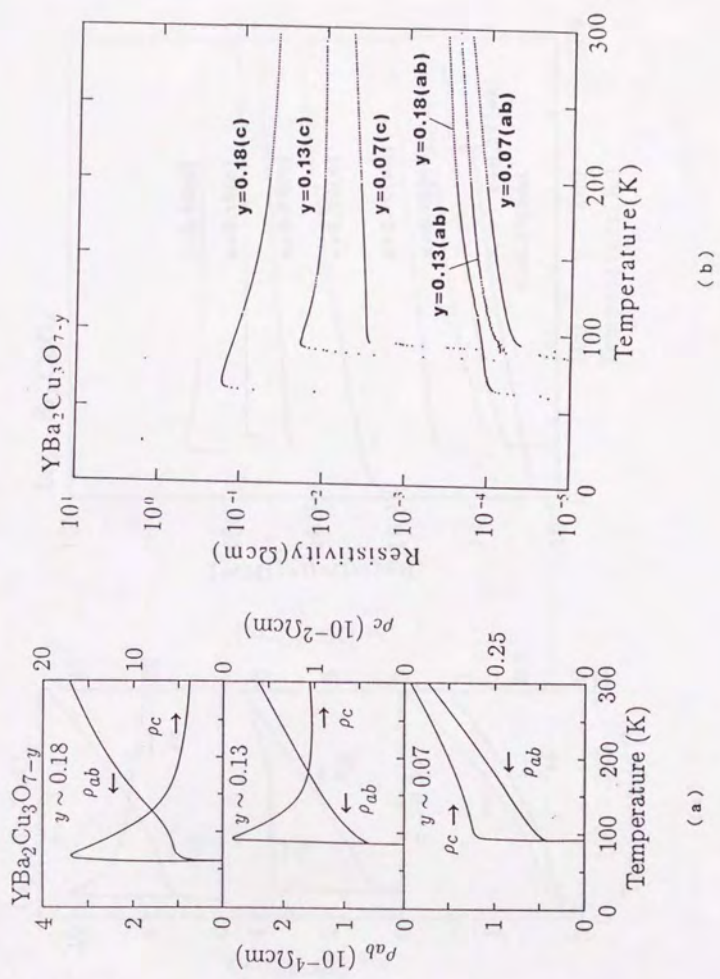


図 4 - 2  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $y \sim 0.07, 0.13, 0.18$ ) の  $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の温度依存性。縦軸を (a) 10進法表示 (b) 対数表示 で示してある。

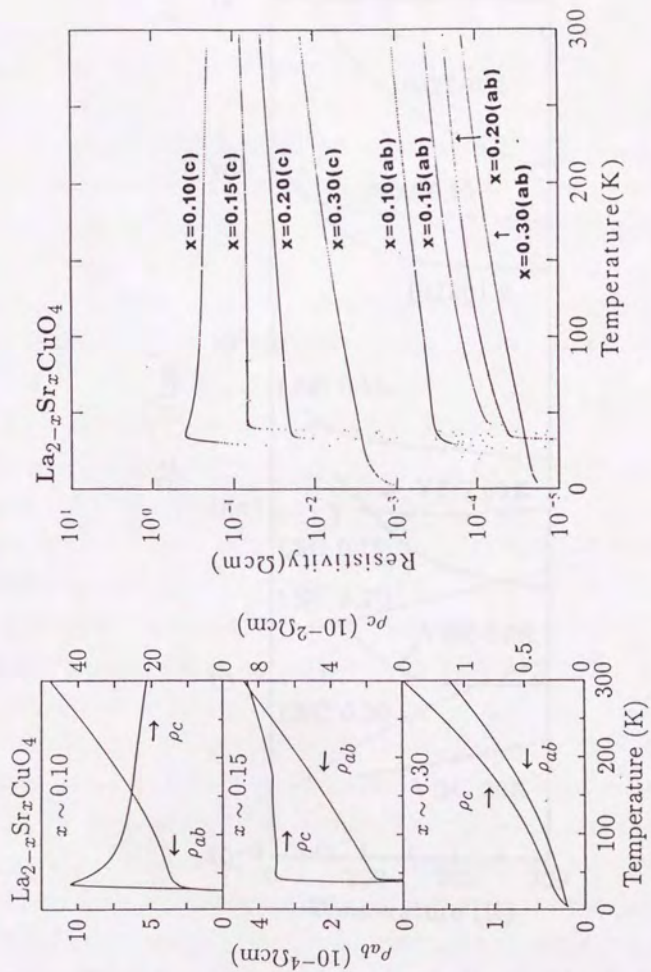


図4-3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \sim 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ ) [Nakamura] の  $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の温度依存性。縦軸を (a)10進法表示 (b)対数表示で示してある。

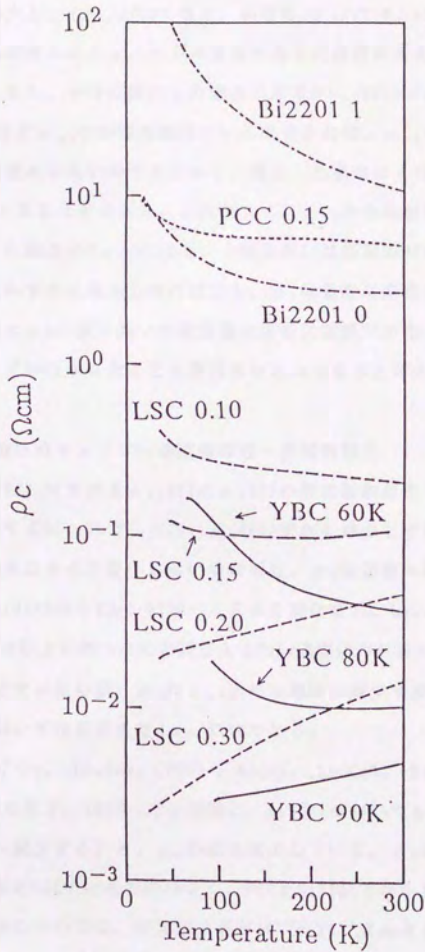


図4-4  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [Nakamura]、 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_8$  (それぞれ、YBC、LSC、PCC、Bi2201と略す) の  $\rho_c$  の温度依存性。図中の物質名の後の数字は置換濃度  $x$  を示す。ただし、YBCについては  $T_c$  で示してある。

している。十分に酸化した場合には $d\rho_c/dT > 0$ であるのに対し、わずかでも還元すると抵抗率の値が増大し、 $d\rho_c/dT < 0$ となる。前者の $d\rho_c/dT > 0$ という結果については、結晶の不完全な配向性により $\rho_{ab}$ からの寄与のある可能性が考えられ、以前から議論となっていた。もし、十分に酸化した場合に本来 $d\rho_c/dT < 0$ であるはずのものが $d\rho_c/dT > 0$ となるほど $\rho_{ab}$ の影響を受けているのであれば、 $\rho_{ab}$ の振る舞いは2つの酸素量でほとんど変わらないのであるから、還元した場合にも同様に $\rho_{ab}$ の影響を受けて $d\rho_c/dT > 0$ となるはずである。したがって、 $\rho_{ab}$ からの影響は小さいと考えられ、十分に酸化した場合の $d\rho_c/dT > 0$ という振る舞いは物質固有の性質であると結論される。そして、わずかに還元しただけでも、 $\rho_c$ は急激に変化することも明らかになった。このように $\rho_c$ の振る舞いが酸素量に非常に敏感であるということが、今までデータが収束していなかったことの原因のひとつであると考えられる。

## (2) $\rho_c$ の振る舞いのキャリアー濃度依存性・物質依存性

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (YBC) における $\rho_{ab}(T)$ と $\rho_c(T)$ の酸素量依存性を図4-2にまとめる。酸素量が増加するにつれて、 $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ はいずれも減少している。 $\rho_{ab}$ は値・温度依存性のどちらもほとんど変化しないのに対し、 $\rho_c$ は急激に減少すると同時に温度依存性も $d\rho_c/dT < 0$ から $d\rho_c/dT > 0$ へと大きく変化する。La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LSC) においても基本的には以上に述べたのと同じようなSr濃度依存性を示す(図4-3)。YBCの場合ほど顕著ではないが、 $\rho_c$ は $\rho_{ab}$ よりも急激に減少する。そして、 $x \sim 0.20$ と $x \sim 0.30$ においては低温まで $d\rho_c/dT > 0$ である。

YBC、LSCに加え、Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (PCC)、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>8</sub> (Bi2201) の $\rho_c$ の温度依存性を図4-4に示す。YBCやLSCと同様に、Bi2201においてもホール濃度が増加する( $x$ が1から0へ減少すると)、 $\rho_c$ の値は減少している。 $\rho_c$ の値は物質によって大きく異なり、YBCとLSCでは比較的小さく、PCCとBi2201ではかなり大きな値をとる。

$\rho_c$ の温度依存性については、抵抗率の値が $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$ よりも大きい場合には全系共通に $d\rho_c/dT < 0$ であり、 $d\rho_c/dT > 0$ となるのは比較的小さな $\rho_c$ の値をとることのできるYBCとLSCにおいて $\rho_c$ の値が $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$ よりも小さい場合のみである。

## [3] 討論

### (1) $\rho_c$ の大きさの決定因子



$\rho_c$ の大きさは、まず第一に物質の種類、すなわち、結晶構造によって決まっている。比較的 $\rho_c$ の値の大きいBi2201は、図1-1で示したように基本的には $\text{Bi}_2\text{O}_7$ 層と $\text{CuO}_2$ 層から成っており、 $\text{Bi}_2\text{O}_7$ 層によりc軸方向の伝導が阻まれていると考えられる。Bi系には $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (n層の $\text{CuO}_2$ 層を有する)で表される一連の層状構造化合物が存在するが、そのひとつである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212)でも $\rho_c$ が測定されており、Bi2201の $\rho_c$ の値とはほぼ一致している[Kadowaki et al.]。このことからBi系においては $\rho_c$ の値は $\text{Bi}_2\text{O}_7$ 層によって決まっていることがわかる。

図1-1に示したように、LSCとPCCは結晶構造が類似しているが、LSCの方がPCCよりも $\rho_c$ の値が2桁小さい。前者は $\text{CuO}_2$ 面のCuの上下に酸素(頂点酸素)があり、後者はないという点が異なっている。頂点酸素がある場合には、Cuと頂点酸素の波動関数の重なりがあり、頂点酸素のない場合と比較してc軸方向に伝導しやすくなるはずであるから、実験結果は定性的に説明がつく。

図4-4の中でYBCは最も $\rho_c$ の値が小さいが、このことも図1-1の結晶構造からある程度説明が可能である。十分に酸化した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の場合には、Yの層に酸素がないことを除けばc軸方向にCuとOが交互に結合している。Yの層でも上下のCu間の距離は短く、波動関数の重なりはあるはずなので、全体としてもc軸方向の伝導はかなりよくなると予想される。LSCの場合も $\rho_c$ の値が比較的小さいが、YBCとLSCの結晶構造を比べると、YBCではCuがc軸方向に一直線に並んでいるのに対し、LSCでは面内方向に(1/2, 1/2)だけCuの位置がずれて積み重なっていることから、LSCの方が $\rho_c$ の値の大きいことが予想される。実際、図4-4でYBCとLSCの $\rho_c$ の値を比べると1桁程度LSCの方が大きい。(このことは比較するときのキャリアー濃度によるが、それぞれの $T_c$ が最大の組成で比べても、YBCで $T_c$ が最大であるときのホール濃度の0.25/Cuで比べても、どちらでも1桁程度異なる。)

$\rho_c$ の大きさは、以上に述べたようにまず第一には結晶構造によって決まっているが、キャリアー濃度にも大きく依存している。例えば、LSCの場合にはxが0.10から0.30まで変化する間に2桁程度 $\rho_c$ は小さくなっており、 $\rho_{ab}$ よりも急激に減少している(図4-3)。この $\rho_c$ の急激な減少の原因は明かではないが、実験的にはキャリアーの軌道の対称性と関係していると考えられる。X線吸収の実験によると、キャリアードーピングに伴い、急速に $02p_z$ 軌道と $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道にホールが注入されていることが示されており[Chen et al. 1992]、その結果として $\rho_c$ が急激に減少し

たものと考えられる。

YBCの場合には、 $\rho_c$ の大きさのキャリア濃度依存性は更に顕著である(図4-2)。この $\rho_c$ の急激な変化は、CuO鎖の酸素のオーダーリングというYBCの特殊事情と関係していると考えられる。十分に酸化した試料については既に述べたようにc軸方向にも周期的であり、伝導性はかなりよい。還元した場合にはCuO鎖から酸素が部分的に抜けて、CuO鎖に平行な方向にも、垂直な方向にも、CuO鎖は短距離秩序のみもつようになる。特にc軸方向にはほとんど相関をもたず、周期性は失われる。その結果、c軸方向の伝導性は急激に下がるであろう。

抵抗率の異方性 $\rho_c/\rho_{ab}$ の物質依存性( $\rho_{ab}$ はほとんど物質によらないので $\rho_c$ の物質依存性とほとんど同じである)は、バンド計算から得られた抵抗率の異方性とある程度の定量性も含めて一致している(表4-1)。特に高温になるほど両者の値は近づく傾向がある。詳細は(2)で述べるが、バンド計算による $\rho_{ab}$ と $\rho_c$ は同じ温度依存性であるという点で実験結果と相いれず、バンド描像(有効質量の異方性)では系を理解できないので、この一致は驚くべきことである。この一致は、バンド計算を行う際に個々の原子の電子の波動関数から出発しているので波動関数の重なりが取り込まれた結果と考えられ、バンド計算から評価された異方性の大きさはある程度信用してもいいのかもしれない。

抵抗率の異方性の大きさは、上部臨界磁場( $H_{c2}$ )の結果ともよく一致している。有効質量に異方性のある場合には

$$H_{c2}(H//ab) = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{ab} \xi_c}, \quad H_{c2}(H//c) = \frac{\phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2}$$

表4-1 実験による $\rho_c/\rho_{ab}$ とバンド計算[Allen et al. 1988, Hamada et al.]による $\rho_c/\rho_{ab}$ の値の比較

物質名	$\rho_c/\rho_{ab}$		
	実験結果(300K)	実験結果(100K)	バンド計算
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	3 0	7 0	9 ~ 1 0
La <sub>1.88</sub> Sr <sub>0.12</sub> CuO <sub>4</sub>	2 0 0	5 0 0	2 8
Pr(Nd) <sub>1.88</sub> Ce <sub>0.12</sub> CuO <sub>4</sub>	5 0 0 0	5 0 0 0	2 7 0 0

であり、ギャップが等方的であれば  $v_{F,1} \propto v_{F,2} \propto 1/\sqrt{m_1}$  であるから、上部臨界磁場の異方性は有効質量の異方性の平方根になる。バンド描像から考えれば、抵抗率は各方向の有効質量に比例するので、両者の異方性の結果はよく一致している。しかしながら、常伝導状態はバンド描像では捉えられないので、この一致は、バンド計算での抵抗率の異方性の一致と同様に未解決の問題である。

## (2) $\rho_c$ の温度依存性

c軸方向の抵抗率の値が  $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$  よりも大きい場合には  $d\rho_c/dT < 0$  という非金属的温度依存性を示し、図4-4のほとんどのものはそのように振る舞う。そのような場合でも、超伝導組成であれば、 $\rho_{ab}$  は金属的な温度依存性を示す。 $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の温度依存性の違いを強調するために図4-5にYBCとLSCの  $\rho_c/\rho_{ab}$  の温度依存性を示すが、このような場合には  $T \rightarrow 0 \text{K}$  のとき、 $\rho_c/\rho_{ab} \rightarrow \infty$  となっている。この振る舞いは  $\text{CuO}_2$  面内方向と面に垂直な方向で伝導機構が異なっていることを示す。したがって、キャリアーは基本的に  $\text{CuO}_2$  面に束縛されていることがわかる。この意味で系は2次元系といえる。以上のことがほとんどの超伝導体で成り立っていることは重要である。

YBCとLSCにおいて  $\rho_c$  の値が小さいときにのみ、 $d\rho_c/dT > 0$  となる。 $d\rho_c/dT > 0$  という温度依存性が最も顕著なのは“通常金属”であるLSCの  $x=0.30$  の場合である。その場合には図4-3(a)と図4-5(b)からわかるように  $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  は値が異なるが、温度依存性は非常によく一致している。 $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の金属的な振る舞いから、系を Boltzmann の輸送理論で考えることは妥当であると思われる。 $\rho = m^*/ne^2\tau$  と記述できるので、抵抗率の異方性は基本的に有効質量の異方性によって、温度依存性は  $\tau$  によって決まっていると考えられる。すなわち、異方的な3次元金属の範疇で捉えてよいであろう。

$d\rho_c/dT > 0$  という温度依存性は、 $T_c \sim 90 \text{K}$  の超伝導体である十分に酸化したYBCの場合にもみられる。この場合には、 $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の温度依存性は一致しておらず、LSCの  $x=0.30$  の場合とは状況異なる。図4-2(a)に示されているように、 $\rho_c$  の温度依存性は温度に比例する  $\rho_{ab}$  よりも弱い。もし超伝導転移を抑制して低温での振る舞いをみることができるものとすれば、 $\rho_c(T)$  が下に凸な曲線になっていることから判断して、温度を下げていくと  $\rho_c$  は極小値をとって、絶対零度で無限大に発散す

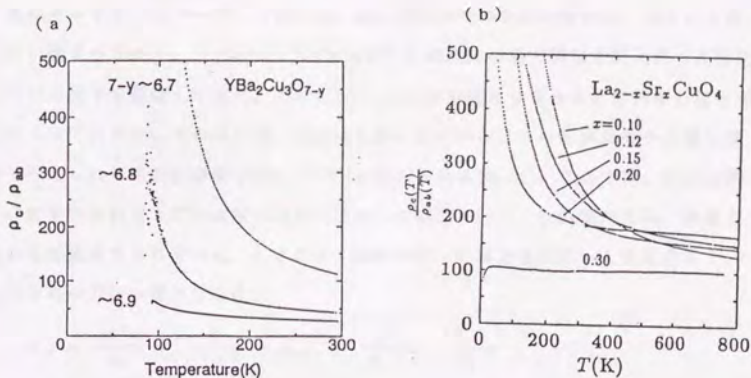


図4-5 (a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、(b)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [Nakamura] の  $\rho_c/\rho_{ab}$  の温度依存性。

るといふ非金属的温度依存性を示すということは十分に有り得ることである。この兆候は図4-5(a)の  $\rho_c/\rho_{ab}$  の温度依存性にもみられる。以上のことから、十分に酸化したYBCは、3次元性は強まっているが、他の超伝導体と同様に、 $\text{CuO}_2$ 面内方向と面に垂直な方向で伝導機構が異なっているといつてよいであろう。

LSCの  $x=0.20$  も十分に酸化したYBCの場合と似た状況にあるものと考えられる。 $d\rho_c/dT > 0$  ではあるが、 $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の温度依存性は一致しておらず、 $\rho_c$  は下に凸な曲線になっている。

以上より、超伝導組成においては全系共通に、 $\rho_{ab}$  と  $\rho_c$  の温度依存性が異なっていることがわかった。このことから、高温超伝導体では、 $\text{CuO}_2$ 面内方向と面に垂直な方向で伝導機構が異なっており、キャリアーは基本的に  $\text{CuO}_2$ 面に束縛されているものと考えられる。このことは、伝導機構がいずれの方向でも同じであるバンド描像とは相いれないものである。むしろ、RVB理論のような2次元系の理論で系を記述できることを示している。

“通常金属”の組成では2次元系の描像はくずれ、3次元系となる。このとき、

超伝導が抑制されるのは、超伝導の舞台であるCuO<sub>2</sub>面へのキャリアーの束縛が解かれたことと関係しているものと思われる。

系にキャリアーをドーブしていくと、超伝導組成での2次元系から、徐々に3次元性が強まりながら、(LSCの)“通常金属”の組成での異方的な3次元系へと変化していく様子を概観してきた。そのときの $\rho_c$ の移り変わりをみると抵抗率の値の変化によって引き起こされる金属-絶縁体転移と似ている。この転移は最小金属伝導度で与えられる電気伝導度を境にして引き起こされる[Mott]。ここでは、最小金属伝導度を異方的な3次元金属の場合に拡張して議論を行う。CuO<sub>2</sub>面内方向、垂直方向の有効質量をそれぞれ $m_a$ 、 $m_c$ とおき、緩和時間 $\tau$ に異方性が無いと仮定すると、それぞれの方向の電気伝導度は

$$\sigma_a = \frac{ne^2\tau}{m_a} = \frac{2}{3\pi^2} k_{F,a} \frac{e^2}{\hbar} \frac{E_F\tau}{\hbar}$$

$$\sigma_c = \frac{ne^2\tau}{m_c} = \frac{2}{3\pi^2} \frac{k_{F,a}^2}{k_{F,c}} \frac{e^2}{\hbar} \frac{E_F\tau}{\hbar}$$

と表される。金属絶縁体転移が起こるのは $E_F\tau/\hbar \sim k_{F,a}l \sim 1$ のときで

$$\sigma_a \sigma_c \sim (2/3\pi^2)^2 k_{F,a}^2 (e^2/\hbar)^2$$

が成り立つ。“通常金属”付近のキャリアー濃度では $\rho_{ab} \sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ であり、 $k_{F,a}$ は表4-2に示したように、小さなフェルミ面の場合、大きなフェルミ面の場合、参考までに示した2次元の小さなフェルミ面の場合のいずれでも $\sim 10^7 \text{cm}^{-1}$ である。したがって金属絶縁体転移の起こる $\rho_c$ は $\sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ と見積もることができる。この値は2次元系から3次元系へ移り変わるときの $\rho_c$ の値と同程度である。今まで見積もってきたのは金属絶縁体転移の起こる(すべての方向で同時に起こる)場合で、銅酸化物超伝導体のように $\rho_{ab}$ は金属的で変化しない場合は状況が違う。しかし、少なくとも $\rho_c$ が $\sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 以下でなければ3次元金属は存在し得ないという点では実験結果には何等矛盾はない。銅酸化物超伝導体は、3次元金属から絶縁体に転移するのではなく、2次元金属に移り変わるという点で特徴的であるが、そのような場合でも最小金属伝導度は何らかの意味をもっているのかもしれない。もしそれが本当であるとすれば、現在までに得られている高温超伝導体のなかで最も異方性の小さいのは十分に酸化したYBC( $\rho_c \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ )であるが、この物質よりも小さな異方性を示す高温超伝導体は存在し得ないことになる。

表4-2 YBCとLSCの $k_{F, \sigma}$ の見積り。Cuあたりのキャリアー数をそれぞれ0.25、0.30とし、異方性の大きさをそれぞれ40、100として計算した。

	$k_{F, \sigma} (\text{cm}^{-1})$	
	YBC	LSC
小さなフェルミ面 (3次元)	$2.4 \times 10^7$	$2.2 \times 10^7$
大きなフェルミ面 (3次元)	$3.4 \times 10^7$	$2.8 \times 10^7$
小さなフェルミ面 (2次元)	$3.2 \times 10^7$	$3.6 \times 10^7$

$d\rho_c/dT < 0$ となる場合の $\rho_c$ の温度依存性は熱励起型よりも弱く、温度のべき乗則 ( $\rho_c \propto T^{-a}$ ) に従う。べきの指数 $a$ は物質やキャリアー濃度によっていて、 $0 < a < 2$ の範囲である。AndersonはRVB理論の中でホロンとスピノンの結合確率から $\rho_c \propto T^{-1}$ と予言した[Anderson et al.]が、実験結果は必ずしもそのようにはなっていない。もしこの理論が正しいとしても、結合確率以外にも、例えばBi系の場合には $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層のトンネル確率を考慮しなければならないであろうから、理論との比較は単純ではない。

### (3) $\rho_c$ と $T_c$ の相関

超伝導が出現するためには $\text{CuO}_2$ 面間の結合を介した3次元性が必要であり、 $\rho_c$ がその結合の強さのひとつの目安になり得ることは既に述べた。そこで図4-6に $\rho_c$ と $T_c$ の関係をプロットし、両者の間に相関があるかどうかを調べた。この図には本研究で調べた4つの物質に加えて、門脇らによる $\text{Bi2212}$ の結果[Kadowaki et al.]も同時にプロットしてある。 $\text{Bi2212}$ を除けば、基本的には $\rho_c$ の値が小さいほど、 $T_c$ は高くなる傾向がある。ところが、 $\text{Bi2212}$ は $\rho_c$ の値が $\text{Bi2201}$ と同程度であるにもかかわらず、 $T_c$ はYBCと同程度に高く、一般的な傾向から逸脱している。実験的には明らかに $\rho_c$ と $T_c$ の間には相関はない。しかしながら、 $\rho_c$ は $c$ 軸方向の様々なブロック層の寄与を合わせたものになっていることに注意する必要がある。 $\text{Bi2212}$ の場合には隣合う $\text{CuO}_2$ 面間の結合が超伝導に重要な役割を果たすであろうが、 $\rho_c$ はむしろ $\text{Bi}_2\text{O}_2$ 層で決定されている。ここからは想像になるが、 $\text{Bi2212}$ を例外と考えれば、相関があるといっているのかもしれない。また、YBCと $\text{Bi2212}$ は2層の $\text{CuO}_2$ 層が粗に

なっているという点では類似の構造をもっており、この2層の $\text{CuO}_2$ 層の結合が超伝導に重要であるとすれば、両物質の $T_c$ が近いのも偶然ではないかもしれない。

#### [4] まとめ

様々な系においてキャリアー濃度を变化させることによって系統的な $\rho_c$ の振る舞いの研究を行った。その結果、 $\rho_c$ の値は、まず第一に結晶構造によって決まっており、キャリアードーピングとともに $\rho_{ab}$ よりも急激に減少することが明らかになった。

超伝導組成においては全系共通に $\rho_{ab}$ の温度依存性は金属的であるのに対し、 $\rho_c$ は非金属的である。このことは、 $\text{CuO}_2$ 面に平行な方向と垂直な方向で伝導機構が異なっており、キャリアーは $\text{CuO}_2$ 面内に束縛されていることを示す。この2次元性は高温超伝導体を特徴づける重要な性質で、超伝導機構を考えていく上で重要な出発点となる。

$\rho_c$ の値の比較的小さいYBCやLSCではキャリアーをドーピングしていくと3次元性が強まっていき、“通常金属”の組成で異方的な3次元金属になる。この組成では $\rho_{ab}$ と $\rho_c$ は、値が異なるだけで、温度依存性は同じになる。このことは、伝導機構はいずれの方向でも同一になり、キャリアーは $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向へも自由に動けることを示す。

## 第5章 $\text{CuO}_2$ 面内方向の電気伝導

### [1] 序

前章では $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向の電気伝導の研究を行い、超伝導組成においてキャリアは $\text{CuO}_2$ 面内に束縛されていることを明らかにした。本章では、今度は、キャリアの束縛されている $\text{CuO}_2$ 面に着目し、面内でのキャリアの動力学について考えていく。

超伝導転移温度 $T_c$ が最大の組成においては、 $\text{CuO}_2$ 面内方向の電気抵抗率 $\rho_{xx}$ は $T_c$ 直上から1000Kまでの広い温度範囲にわたって温度に比例しているが、電子格子相互作用でこの温度依存性を説明することは単純にはできない。電子格子相互作用によって高い $T_c$ を説明するためには強い電子格子相互作用が必要であるが、電子格子相互作用が強いとすると、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.15$ ) において1000Kまで抵抗率の飽和がみられないことが説明できない[Gurvitch et al.]。また、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ において $T_c \sim 10\text{K}$ まで抵抗率が温度に比例することを、電子-フォノン散乱の場合に適用されるブロッホ・グリュナイゼンの式から説明しようとするるとデバイ温度は $\sim 35\text{K}$ 以下でなければならず、物理的に考えられないほど低い値になる[Martin et al.]。このような事実を考慮すると、温度に比例する抵抗率を説明するためには電子-フォノン散乱以外の散乱機構を考える必要がある。キャリアと相互作用する励起が超伝導に大きな役割を果たしている可能性があるという点においても、散乱機構を明らかにすることは非常に重要な意味を持っている。

散乱機構の候補として現在考えられているものにスピンの揺らぎがある。スピンの散乱に寄与しているか否かを確かめるためには、磁気的な性質と輸送現象を実験の上から比較する必要がある。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBC) の磁気的な性質は中性子非弾性散乱やNMRの実験から広く研究されており、酸素量 $7-y$ 、すなわち、キャリア濃度とともに磁気的な振る舞いが大きく変化していく様子が明らかにされている(第1章参照)。輸送係数の振る舞いは十分に酸化した場合( $y \sim 0$ ,  $T_c$ が最大)については多くの実験がなされ、見解が一致しているが、還元した試料については再現性のある結果が得られていない。本研究では磁気的な性質との比較を目的として、YBCの酸素量を変化させたときの抵抗率とホール係数の振る舞いの移り変わりを単結晶を用い



て系統的に調べた。

## [2] 実験結果

本研究は試料作製上の工夫によって初めて可能となった。坩堝からの汚染をさけるために坩堝材として原料のひとつである $Y_2O_3$ を用いるという方法と、YBC多結晶とともに石英管に封入してアニールするという方法を組み合わせることによって(第2章参照)、還元した試料においても、再現性、信頼性、系統性のすべてを満足するデータを得ることが可能になった。

十分に酸化した双晶結晶の $\rho_{ab}$ の温度依存性を図5-1に示す。従来からの報告[Gurvitch et al.]と同様に抵抗率は温度に比例している。ただし、270K付近から高温側で直線より少し上に乗っているが、酸素の運動によって引き起こされているという説もある。 $O^{2-}$ の状態であった酸素が0の状態で運動すれば、キャリア濃度が減少するのでそのようなことはあってもいいのかもしれない。

この $\rho_{ab}$ の振る舞いにCuO1次元鎖がどの程度寄与しているかを評価するために、図5-2に十分に酸化した非双晶結晶の $\rho_c$ (CuO鎖に垂直な方向)と $\rho_a$ (CuO鎖に平行な方向)の温度依存性[Takenaka]を $\rho_{ab}$ と比較して示す。 $\rho_a$ 、 $\rho_b$ いずれも温度に比例しており、 $\rho_b$ は $\rho_c$ の約半分値である。このことは、CuO<sub>2</sub>面とCuO鎖の並列回路のモデルのもとで、CuO鎖はCuO<sub>2</sub>面と同程度に伝導に寄与していることを意味する。すなわち、電気伝導度で考えれば、 $1/\rho_a = \sigma_{parallel}$ 、 $1/\rho_b = \sigma_{parallel} + \sigma_{chain}$ において、 $\sigma_{parallel} \sim \sigma_{chain}$ が成り立っている。このモデルに従えば、双晶結晶においては、CuO鎖が電流方向に平行になっている部分と垂直になっている部分がだいたい半分ずつあるので、CuO鎖の電気伝導度( $1/\rho_{ab}$ )への寄与は、非双晶結晶において電流をa軸方向に流した場合とb軸方向に流した場合の間にくと考えられる。すなわち、

$$\sigma_{parallel} < 1/\rho_{ab} < \sigma_{parallel} + \sigma_{chain} \quad (5.1)$$

と考えられる。 $\rho_{ab}$ は $\rho_a$ と $\rho_b$ の間の値をとるので、この考え方は実験結果と矛盾しない。このことは更に双晶境界が電気伝導をほとんど妨げていないことも示す。また、双晶中のひとつのドメインの大きさは典型的には $\sim 1\mu m$ なので、ドメイン間のCuO鎖の向きが変化することによって生じる電流の不均一は測定に影響を与えない。以上より、十分に酸化した非双晶結晶を用いて得られた $\rho_{ab}$ は主にCuO<sub>2</sub>面の性質を

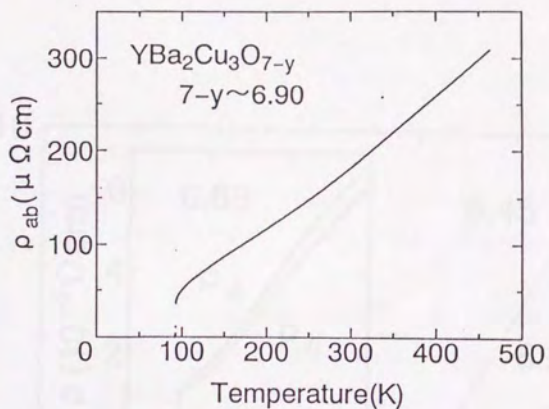


図5-1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (7-y ~ 6.90) の  $\rho_{ab}$  の温度依存性。

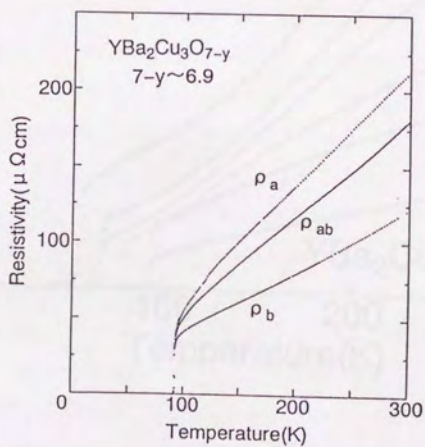


図5-2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (7-y ~ 6.9) の  $\rho_a$ 、 $\rho_b$  の温度依存性 [Takenaka] の  $\rho_{ab}$  との比較。

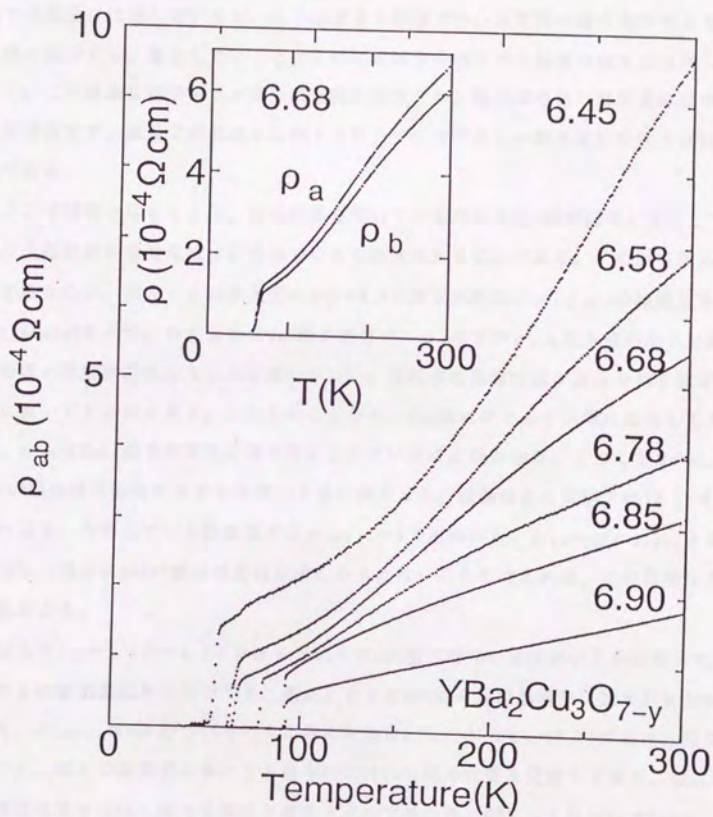


図5-3 様々な酸素量における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の $\rho_{ab}$ の温度依存性。挿入図： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  ( $7-y \sim 6.7$ )の $\rho_a$ 、 $\rho_b$ の温度依存性[Takenaka]。

反映しており、CuO鎖からの寄与は少ないと考えていいことが判明した。図5-1に示された温度に比例する抵抗率はCuO<sub>2</sub>面の性質を反映している。

様々な酸素量の双晶結晶についての $\rho_{\parallel}$ の温度依存性を図5-3に示す。酸素量が減少するとともに系統的に、 $\rho_{\parallel}$ の値は増加し、Tcは減少する。7-y~6.90の試料ではさきに述べたように $\rho_{\parallel}$ は温度に比例している。少し還元した試料では室温付近では温度に比例しているが、ある温度より低温で $\rho_{\parallel}$ は比例の温度依存性よりも急激に減少する。還元していくとともにこの減少をはじめめる温度は徐々に上昇していく。この急激な減少を示す部分の(同じ温度での)抵抗率の値は酸素量にはそれほど依存せず、高温での温度に比例する部分での値の激しい酸素量依存性とは対照的である。

ここで問題となることは、双晶結晶を用いているためにCuO鎖が伝導に寄与して見かけ上抵抗率に急激な減少が現れている可能性のあることである。この点を明らかにするために、図5-3の挿入図に7-y~6.7の非双晶結晶の $\rho_{\parallel}$ と $\rho_{\perp}$ の温度依存性[Takenaka]を示す。わずかに(CuO鎖の寄与で) $\rho_{\perp}$ の方が $\rho_{\parallel}$ よりも値が小さい程度で両者の温度依存性はほとんど違いがない。抵抗率の急激な減少がみられる温度領域においても同様である。これらのことから、CuO鎖はほとんど伝導に寄与しておらず、 $\rho_{\parallel}$ はCuO<sub>2</sub>面での電気伝導で決定されていることがわかる。このことをCuO<sub>2</sub>面とCuO鎖の並列回路のモデルを用いて言い換えると、双晶結晶においては(5.1)式が成り立ち、今考えている酸素量では $\sigma_{\perp} \sim 0$ であるから、 $\rho_{\parallel} \sim 1/\sigma_{\parallel}$ となる。還元した場合にはCuO鎖は短距離秩序しかもたないことを考えれば、この結果は当然と言えよう。

以上で7-y~6.9と~6.7における $\rho_{\parallel}$ へのCuO鎖の寄与の程度が明らかになった。これらの酸素量以外においても、還元とともにCuO鎖の長距離秩序は徐々に失われていき、 $\sigma_{\perp}$ は0に近づいていくと考えられる。したがって、(5.1)式より、図5-3の $\rho_{\parallel}$ はどの酸素量においても基本的にはCuO<sub>2</sub>面の性質を反映しており、抵抗率の急激な減少はCuO<sub>2</sub>面での現象と考えてよいであろう。図5-3において7-y~6.90と~6.85の間で $\rho_{\parallel}$ が急激に増加しているが、これらの間でCuO鎖の秩序が急激に短距離化して、CuO鎖の $\rho_{\parallel}$ への寄与が急激に減少した( $\sigma_{\perp}$ が急激に0に近づいた)可能性もある。もしそれが事実であるとすれば、 $\rho_{\parallel}$ のデータでCuO<sub>2</sub>面の電気伝導を議論してもいいことになる。

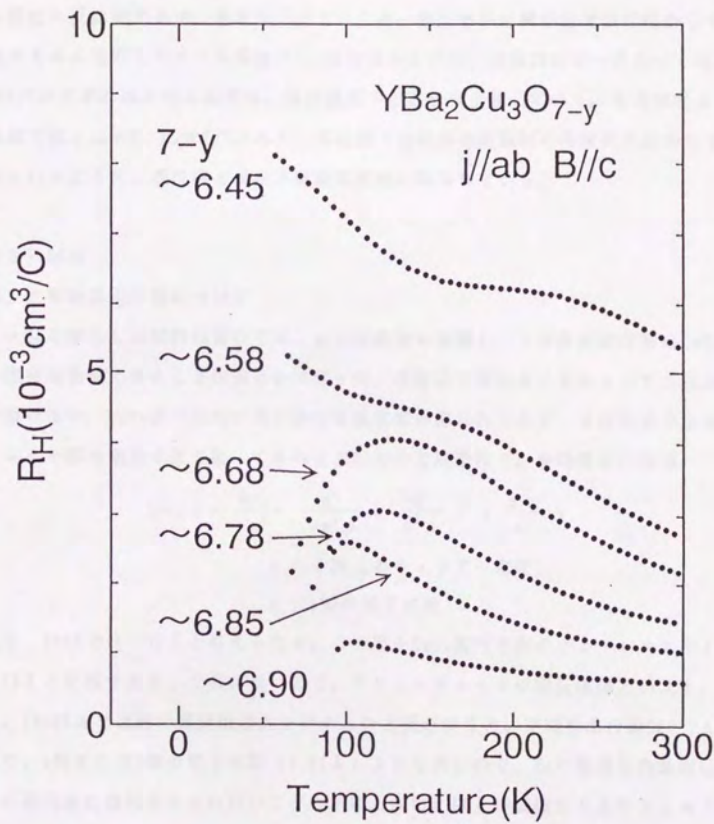


図5-4 様々な酸素量におけるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>のR<sub>H</sub>の温度依存性。

抵抗率の急激な減少に対応してホール係数にも特徴的な温度依存性が現れる。図5-4に磁場をc軸方向にかけ、電流をab面内に流した場合のホール係数の温度依存性を示す。ホール係数の符号は全組成において正であり、酸素量の減少、すなわち、ホール濃度の減少に伴い、ホール係数の値は増加する。十分に酸化した試料では $R_H \propto 1/T$ という強い温度依存性を示す。還元した場合にはホール係数は高温側では同様に温度に反比例するが、温度を下げていくと、抵抗率が比例の温度依存性からずれ始めるのに対応してホール係数は $1/T$ 依存性からずれ、結果的にピークをつくる。この $1/T$ からずれはじめる温度は、酸素量減少とともに上昇していく。ある温度より高温側では $\rho_{xx} \propto T$ 、 $R_H \propto 1/T$ であり、低温側では両者は高温側の温度依存性からずれるというように、抵抗率とホール係数は密接に関係している。

### [3] 討論

#### (1) 平均自由行程について

十分に酸化した試料においては、 $\rho_{xx}$ は温度に比例し、この温度依存性は $\text{CuO}_2$ 面に固有な性質であることが明らかになった。単結晶を用いることによって、粒界の影響のない、 $\text{CuO}_2$ 面内方向の系に固有な抵抗率が得られたので、2次元系の小さなフェルミ面の場合で系を扱って平均自由行程の見積を行う。平均自由行程は

$$l = v_F \tau = \frac{\hbar k_F}{m^*} \frac{n^*}{ne^2 \rho} = \frac{\hbar}{e^2 \rho} \sqrt{\left( \frac{\pi c}{n} \right)}$$

$n$  : 3次元のキャリアー密度

$c$  : c軸の格子定数

より、100Kでは $\sim 70 \text{ \AA}$ と与えられる。この値を $\text{CuO}_2$ 面内方向のコヒーレンス長 $\xi_{\parallel}$   $\sim 15 \text{ \AA}$ と比較すると、十分に長いので、クリーンリミットの超伝導体といえる。また、1000Kまで比例の温度依存性を示すものと仮定すると、平均自由行程は $\sim 7 \text{ \AA}$ であり、a軸またはb軸の格子定数(3.85 Å)よりも長いので、 $T_c$ が最適な高温超伝導体の抵抗率に飽和がみられないことと矛盾しない。以上の議論は大きなフェルミ面で扱っても、大きな変更はない。

#### (2) 散乱機構について

還元した試料においては、 $\rho_{xx}$ は低温で比例の温度依存性からはずれ、急激に減

少することが明らかになった。そして、この温度依存性は $\text{CuO}_2$ 面に固有な性質であることを示した。60Kの試料における光学スペクトルの温度依存性より、 $n/m^*$ が温度変化しないことが示されているので[Orenstein et al.]、この抵抗率の急激な減少は、 $\rho_{xx} \propto T$ の温度領域よりも、キャリアの散乱確率が著しく減少することを示す。次にこの散乱の減少の起源について考えていく。

図5-3の曲線の形はいずれもよく似ているので、何らかの特徴的な温度でスケールするのではないかと考えられる。スケールングを調べるためには、各組成で特徴的な温度を定義する必要がある。 $\rho_{xx}(T)$ が直線からずれ始める温度が候補に挙げられるが、直線からのずれ始めが徐々に起こるために明確に定義することができない。そこで、曲線の傾きが最も急になる温度を $T_0$ と定義して規格化を行った。実際には、 $\rho_{xx}(T)$ を $T$ で数値微分して微分係数が最大になる温度として $T_0$ を求めた(図5-5挿入図)。横軸を $T/T_0$ 、縦軸を $\rho_{xx}(T)/\rho_{xx}(T_0)$ としてプロットしたものを図5-5に示す。全ての曲線は非常によく重なっており、ひとつの曲線にのっている。この図にはホール係数についても縦軸を $R_H(T)/R_H(T_0)$ としてプロットしてある。 $T < T_0$ では酸素量によって振る舞いが異なるが、 $T/T_0 > 1$ ではよく重なっている。 $T < T_0$ では超伝導の揺らぎの効果等が大きな影響を及ぼすであろうことを考慮すれば、抵抗率と同様、ホール係数もよくスケールしていると考えていだろう。このようなスケールングはすべての酸素量において散乱機構が同じであることを示している。

今までに2つの特徴的な温度が出てきたのでここで整理しておく。図5-5のスケールングの図から、ホール係数のピークは還元した全ての試料で $T/T_0 \sim 1$ に現れていることがわかる。 $T_0$ は、抵抗率の傾きの最も急な温度であると同時に、ホール係数のピークの温度でもある。また、抵抗率が $T$ に比例する温度依存性からずれ始め、ホール係数が $T$ に反比例する温度依存性からずれ始めるもうひとつの特徴的な温度があるが、スケールングの図からこの温度を求めると、 $\sim 2T_0$ であることがわかる。2つの特徴的な温度は比例しており、両者は本質的には同じ意味をもつと考えられる。

$\rho_{xx}(T)$ が $T_0$ というパラメーターでスケールするので、フォノン散乱の場合に適用されるプロック・グリューナizenの式で説明できる可能性がある。この場合、 $T_0$ はデバイ温度に対応する。しかし、フォノンの状態密度は酸素量が変わってもほとんど変化しないので[Bianconi et al.]、 $T_0$ が酸素量とともに大きく変化している(図5-5の挿入図)ことをデバイ温度の変化から説明することはできない。した

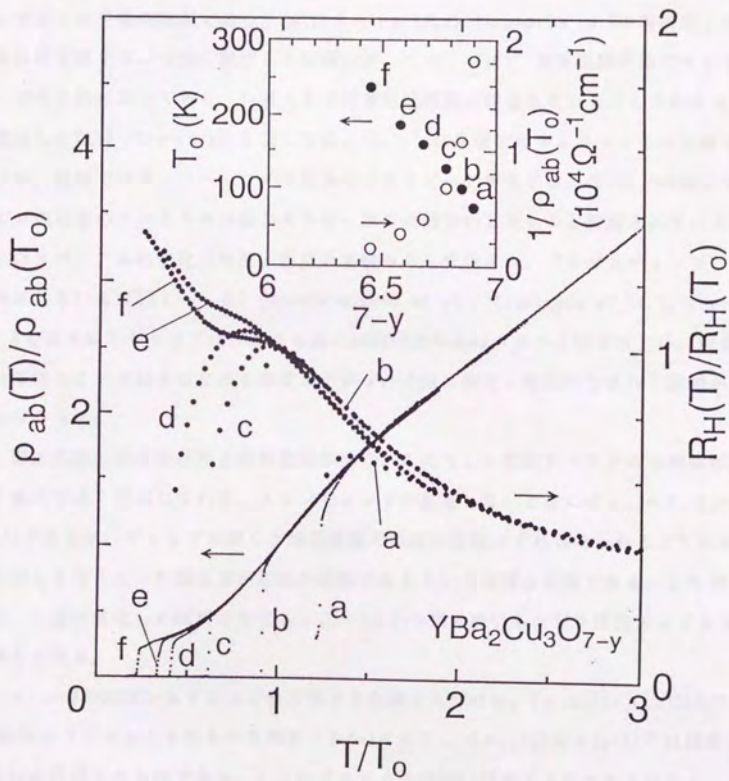


図5-5 様々な酸素量における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の $T/T_0$ の関数としての $\rho_{ab}(T)/\rho_{ab}(T_0)$ と $R_H(T)/R_H(T_0)$ 。挿入図： $T_0$ と $1/\rho_{ab}(T_0)$ の酸素量依存性。



がって、フォノン散乱の可能性は否定される。 $T_0$ の値と酸素濃度依存性を考慮すると、現在知られている限りにおいて、スピンの揺らぎが励起の候補として唯一挙げられる。この励起の特徴的なエネルギースケールは100~1000K程度であり、強い酸素量依存性がある。

YBCに特徴的なスピン励起に関して、NMRのCu(2)サイトの $(T_1T)^{-1}$ の温度依存性が報告されている(図1-11) [Takigawa et al., Yasuoka et al.]。ここで $T_1$ は核スピン-格子緩和時間であり、Cu(2)サイトの $(T_1T)^{-1}$ は $q=0$ の帯磁率 $\chi(q)$ にはほぼ比例する。十分に酸化した試料に対しては、 $(T_1T)^{-1}$ は常伝導状態でキュリー・ワイス則に従っており、 $T_c$ 直上まで反強磁性相関が存在していることがわかる。還元した試料(7-y~6.6)に対しては、 $(T_1T)^{-1}$ は高温ではキュリー・ワイス則に従うが、低温ではキュリー・ワイス則からずれてピークが生じる。 $(T_1T)^{-1}$ の減少はスピン揺らぎのスペクトルの低エネルギー部分の減少によるものと解釈されている。このスペクトルの変化は中性子散乱の実験からも確認され、“スピンギャップ”と呼ばれている(図1-10) [Rossat-Mignod et al., Tranquada et al.]。7-y~6.6ではスピンギャップは $T_c$ よりも高い150K付近からはっきりと開きはじめ、酸素量の増加とともに開きはじめる温度は下がり、十分に酸化した試料では $T_c$ と区別がつかなくなる。

輸送係数の温度依存性と酸素量依存性は、このスピン励起スペクトルの両依存性と極めてよく対応している。スピンギャップが存在しないときには $\rho_{xx} \propto T$ 、 $R_H \propto 1/T$ であるが、ギャップが開くと輸送係数の温度依存性にずれがみられるようになる。このことはスピンの揺らぎが散乱の原因であるという直接の証拠である。したがって、十分に酸化した試料における $\rho_{xx} \propto T$ という振る舞いもスピン散乱によるものと考えられる。

$\rho_{xx} \propto T$ の関係からずれる様子を強調するために、 $(\rho_{xx}(T) - \rho_{xx}(0))/T$ を $T$ に対してプロットしたものを図5-6(a)に示す。 $(\rho_{xx}(0))$ は $\rho_{xx}(T)$ の直線部分を0Kに外挿したものである。)このプロットはNMRの $^{63}\text{Cu}$ サイトのナイトシフト [Alloul et al.]や静的帯磁率 [Nakazawa et al.]の温度依存性・酸素量依存性とよく似ている(図1-12)。ナイトシフトは $q=0$ の帯磁率 $\chi(0)$ (静的帯磁率)に比例する。十分に酸化した試料に対してはナイトシフトは温度変化しないが、還元した試料では温度を下げるるとともにナイトシフトは減少する。そして、減少しはじめ

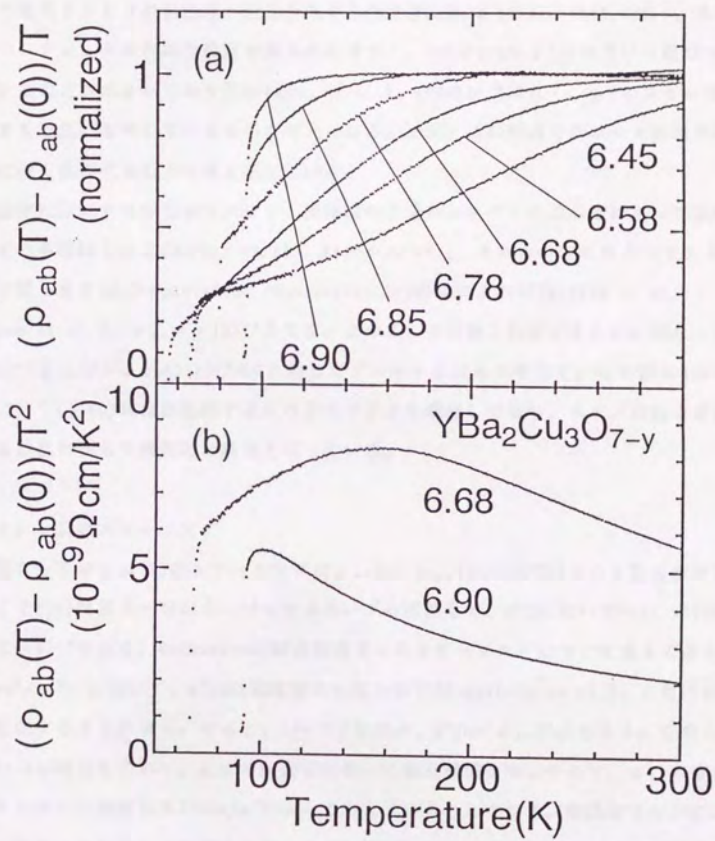


図5-6 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>の (a)  $(\rho_{ab}(T) - \rho_{ab}(0))/T$  (b)  $(\rho_{ab}(T) - \rho_{ab}(0))/T^2$  の温度依存性。

る温度は、酸素量減少とともに増加する。以上の振る舞いは静的帯磁率においても同様にみられる。 $\chi(0)$ の減少はresonating valence bond(RVB)理論ではスピニングレットを組むことによってスピギャップが生じることが原因と考えられている[Nagaosa et al. 1992]。均一-RVB状態のゲージ場理論ではゲージ場の揺らぎを介して電荷とスピンの自由度が相互作用するので[Nagaosa et al. 1990, 1991]、スピニングレットの形成は散乱の減少に結びつく。 $q=0$ と $q=Q$ の $\chi(q)$ は互いに結びついていることが示されており[Tanamoto et al.]、 $q=Q$ だけではなく、 $q=0$ のスピンの揺らぎも散乱に寄与しているものと考えられる。また、この理論ではホール係数が温度に強く依存することを導き出している。

温度に比例する抵抗率をフェルミ流体論の立場からスピンの揺らぎによって説明している理論もある[Moriya et al., Pines et al.]。それらの中のひとつであるスピン揺らぎのself-consistent renormalization理論によれば[Moriya et al., Kohno et al.]、 $\rho_{xx} \propto \chi(Q)T^2$ となる。このことを実験と比較するために図5-6(b)に $(\rho_{xx}(T) - \rho_{xx}(0))/T^2$ を $T$ に対してプロットしたものを示す。この図はNMRの $(T_1T)^{-1}$  ( $\chi(Q)$ にほぼ比例する)のグラフとよく類似しており、スピンの揺らぎによる散乱に対して肯定的な結果となっている。

### (3) $\rho_{xx}$ のスケールリング

図5-5の $\rho_{xx}(T)$ のスケールリングは $\rho_{xx}(T) = \rho_{xx}(T_0)F(T/T_0)$ という形に書ける。ここで $F(x)$ は図5-5のユニバーサルカーブの関数形で、 $x \gg 1$ において $\sim x$ 、 $x < 1$ において $\sim x^{-2}$ である。Boltzmannの輸送理論でこのスケールリングについて考えてみる。 $\rho = m^*/ne^2\tau$ において、 $m^*/n$ は温度変化しないので[Orenstein et al.]、 $\tau$ だけが温度変化することになる。すると、 $1/\tau \propto F(T/T_0)$ 、 $m^*/n \propto \rho_{xx}(T_0)$ となる。このことは $y \sim 0$ の場合を含めて、全ての酸素量において散乱機構は同じであり、 $\rho_{xx}$ の変化はキャリアー濃度あるいは $n/m^*$ によっておきていることを示す。散乱がスピンによって決まっていることを考えると、スピン励起にギャップがないときにはスピンの揺らぎによる散乱で温度に比例する抵抗率が現れ、ギャップが開くとそれによってスピンによる散乱が減少して抵抗率は比例の温度依存性からずれるというシナリオが書ける。

酸素量によるキャリアー濃度の変化をみるために、図5-5の挿入図に $1/\rho_{xx}$

(To)の酸素量依存性を示す。酸素量が増加するとともに $1/\rho_{xx}(To)$ は急激に増大している。このことは、電荷移動型絶縁体にリジッドにホールを注入していく描像(小さなフェルミ面)がくずれ、 $02p$ と $Cu3d$ の数多くの状態が直流伝導に寄与し始めていることを示す。この振る舞いは $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系におけるホール係数のSr濃度依存性と同じである。

#### (4) 他の系の $\rho_{xx}$ の振る舞い

$\rho_{xx}$ の比例の温度依存性からのずれは、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (Y124) とアンダードープ側の $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  (LSC) においてもみられる。Y124はアンダードープであること、NMRで $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  (Y123) と同様な磁気的な性質がみられることから、Y123と同じ状況にあるものと考えられる。LSCの場合[Nakamura, Takagi et al.]には $x=0.15$ からSr濃度を減少させると、400K付近から低温で比例の温度依存性からはずれ、減少する振る舞いがみられる。しかし、Sr濃度を減らしていくと、YBCの場合と異なって、直線からずれ始める温度はほとんど変わらず、減少の度合いが大きくなっていく。このような違いの生ずる原因は今のところ不明であるが、両系のスピン励起スペクトルの違いが関係しているのかもしれない。YBCではスピンギャップが生じるが、LSCではスピン励起スペクトルにインコメンシュレートなピークが現れる。

#### (5) ホール角の温度依存性

詳しくは次章で述べるが、Anderson[Anderson]はホール係数ではなく、 $\cot\theta_H = \rho/R_H B$  ( $\theta_H$ :ホール角) に物理的な意味があると主張した。Andersonによれば $\cot\theta_H$ は横方向の散乱であるスピノンスピノン散乱の緩和率 $\tau_H$ に反比例し、フェルミオン同士の散乱なので $1/\tau_H$ は $T^2$ に比例するという。そこで、図5-7に $\cot\theta_H$ を $T^2$ に対してプロットした。全般的には $T^2$ に近い温度依存性を示しているが、酸素量が7に近い組成では上に凸な曲線に、ある程度還元した組成では下に凸な曲線になっている。本章では今までに、還元した試料では低温でスピンギャップが開くことによってスピンによる散乱が減少することをみてきた。Andersonの主張が本当だとしたら、低温で当然スピノンスピノン散乱も減少するはずで、 $\cot\theta_H$ は $T^2$ よりも急激に減少するはずである。したがって、縦方向の散乱とは異なった横方向のスピノンスピノン散乱を持ち出すことは正しくないと思われる。

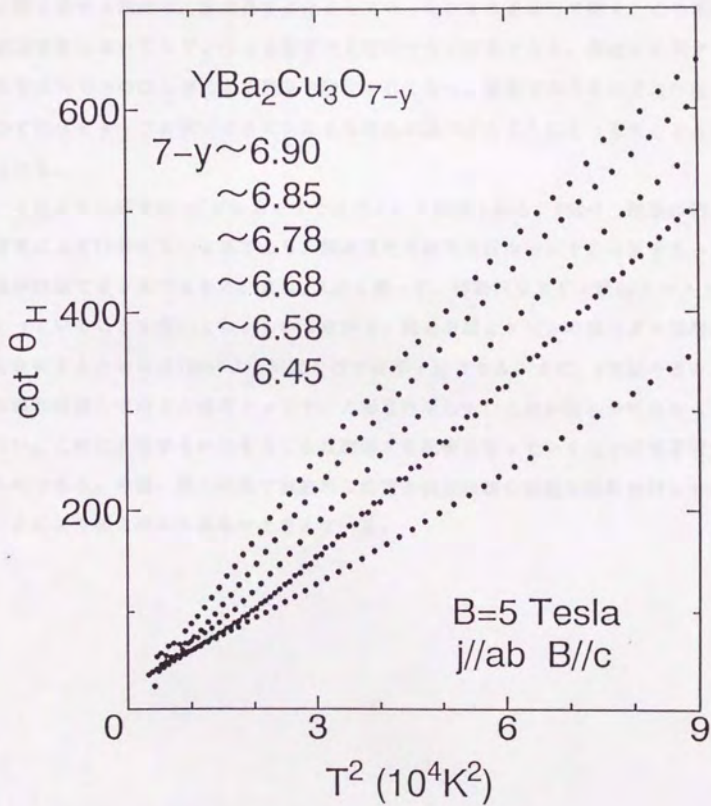


図5-7 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub>のcot  $\theta_H$ の $T^2$ 依存性。

#### [4] まとめ

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ において様々な酸素量の試料を用いて  $\rho_{\text{H}}$  と  $R_{\text{H}}$  の研究を行い、スピンの揺らぎのスペクトルとの間に相関があることが明らかになった。スピン励起にギャップがないときには  $\rho_{\text{H}} \propto T$ 、 $R_{\text{H}} \propto 1/T$  であるが、ある温度より低温でギャップが開くとその温度依存性からずれ始める。この輸送係数がずれ始める温度とギャップが開き始める温度は、酸素量を変化させていったときに連動して動く。この相関は輸送現象においてスピンによる散乱が支配的である証拠である。温度に比例する抵抗率はスピンの揺らぎによる散乱で決定されており、低温でのその温度依存性からずれはギャップが開いてスピンによる散乱が減少することによって生じると考えられる。

このような研究はYBCだからこそできたという側面もある。YBCは、磁性の研究が非常によく行われている系であり、輸送現象の研究を行うのに十分な質をもった結晶が作製できる系でもある。また、LSCと違って、特徴的なスピン励起スペクトルをもっていることも幸いした。しかしながら、輸送係数とスピンの揺らぎの相関を明らかにするためにはYBCによる研究だけでは不十分である。まだ、 $q$ 空間のどのような波数の揺らぎがどの程度キャリアーと相互作用しているのか明らかにはなっていない。このことを明らかにすることは理論との比較を行っていく上で必要不可欠なものである。今後、多くの系で磁気的な性質と輸送係数の厳密な比較を行っていくことにより明らかになるものと考えている。

## 第6章 抵抗率の圧力効果

### [1] 序

通常、物理量の温度依存性の測定は大気圧下（1気圧の定圧下）で行われる。その場合には温度の上昇とともに熱膨張するので、格子の変形により様々な効果が派生する。それらの影響が大きいときには純粋に温度の効果のみを調べることができない。また、理論で温度依存性を扱うときには通常は温度のみをパラメーターとするので、理論と実験との比較を行う上でも熱膨張の影響が大きいと問題になる。したがって、真の温度依存性について議論を行うためには定積下での物理量に換算することが必要となる。

輸送係数の温度依存性を扱うときにも、熱膨張の効果は無視できない。Tcが最大の組成において定圧下の面内方向の抵抗率が温度に比例することは第5章でも述べたが、Sundqvistらは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$  (YBC) の90K相のデータを定積下の抵抗率に換算するときの補正が非常に大きいことを示した(図6-1) [Sundqvist et al.]。抵抗率の比例の温度依存性は高温超伝導体の重要な特徴のひとつとされており、もし図6-1の結果が真実だとすれば、今までに積み上げられてきた輸送現象の研究成果の根幹が崩れることになり、多くのことをもう一度考え直す必要がでてくるであろう。

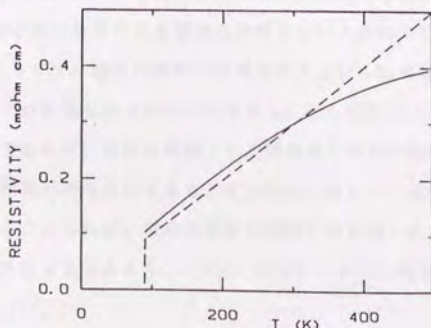


図6-1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\gamma}$ の定圧下での $\rho_{xx}$ の温度依存性と、それをもとにして計算した定積下の $\rho_{xx}$ の温度依存性[Sundqvist et al.]。

補正の具体的な方法は後で述べるが、抵抗率の圧力係数、体積弾性率、熱膨張率を用いて定積下の抵抗率に換算する。これら3つの係数のうち、後の2つは圧力や温度を変化させてx線(中性子線)回折の測定をし、その結果から算出した格子定数を使って求めることができるので比較的正確な値が得られる。ところが、抵抗率の圧力係数を用いた試料に非常に敏感なので注意を要する。多結晶体の試料では、結晶の粒同士の結合が圧力によって変化することで見かけ上抵抗率が変化する場合もある。

本研究では面内方向の抵抗率の圧力係数の測定を単結晶を用いて行い、試料が原因で生じる不確定性を取り除き、補正を正確に見積もることを試みた。YBCの場合には、 $\text{CuO}_2$ 面と $\text{CuO}$ 鎖の両者が伝導に寄与すること、加圧の際に $\text{CuO}_2$ 面と $\text{CuO}$ 鎖でのキャリアの再分配(電荷の移動)が起こり、 $\text{CuO}_2$ 面のキャリア濃度が変化する可能性が指摘されていることなど、複雑な要因があるので、構造が単純で電荷の移動の問題がほとんどないと考えられる $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSC)についてTSFZ法による単結晶を用いて測定を行った。

本研究のもうひとつの目的は、 $\rho_c$ の圧力効果の研究を行うことである。 $\rho_c$ の圧力効果についての報告はまだほとんどなされていない。TSFZ結晶はc軸方向に長く、四端子法で直接測定できるという利点があるため、 $\rho_c$ の研究が可能になった。圧力をかけることによってc軸の格子定数を変化させることができるので、この研究によってc軸方向の電気伝導について何らかの知見が得られるものと考えられる。また、LSCではホール測定から加圧による電荷の移動がないとされている[Murayama et al.]が、 $\rho_c$ の値がキャリア濃度に非常に敏感であるという性質を利用すれば、キャリア濃度についての知見も得られるはずである。もし加圧によってキャリア濃度に変化しないのであれば、電荷の移動という間接的な効果で覆い隠されていない真の意味での圧力効果が明らかにできることになる。そして、LSCでの圧力効果を決めている要素が明らかになれば、電荷の移動が問題となる他の系での圧力効果の解釈にも貢献することになるであろう。(LSCと他の系での圧力効果の相違については第1章を参照されたい。)

本研究の直接の目的ではないが、LSCでは正方晶から斜方晶への構造相転移温度で $\rho_c(T)$ の傾きに不連続が現れるので、構造相転移温度の圧力依存性を調べることもできる。また、既に多結晶体で得られていることではあるが、 $T_c$ の圧力依存性の追



試も同時に行える。特に高濃度側では $dTc/dP > 0$ という報告に疑問ももたれているので確認することは重要である。

## [2] 実験結果

まず最初に、測定結果についてひとつだけ問題があったことを述べておく。第3章で述べたように、試料への圧力は、セル中に満たされた圧力媒体を介して、ピストンでセルを押すことによってかける。そして、ピストンを押す圧力はフィードバックをかけて常に一定になるように制御している。このようにして、原理的には等方的に一定の圧力をかけながら温度変化できるように設計されている。ところが、実際には低温で圧力媒体が固化し、温度変化による圧力媒体の体積変化がピストンの軸方向に伸縮することによって起こるために、わずかではあるが圧力の等方性が破れているという兆候があった。通常物質の測定では問題にならない程度なのであるが、銅酸化物超伝導体は異方性の大きな物質なので、その結果、影響がでたものと思われる。このような一軸性の問題は、現在得ることのできる最良でしかも有益なデータが本研究で得られており、議論を行うことには十分意味があると思われるので、一軸性を考慮にいれながら議論を行っていく。

20kbar (2GPa) までの様々な圧力下で測定を行ったLSC ( $x=0.1, 0.15, 0.2, 0.3$ ) の $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ の温度依存性をそれぞれ図6-2、3に示す。セル内で試料は、電流を流す向きがピストンの軸方向に向くように配置されている。すなわち、 $\rho_{ab}$ の測定ではc軸がピストンの軸に垂直な方向に、 $\rho_c$ の測定では平行な方向に向いている。圧力は基本的には5、10、15、20kbarの順に上げて各圧力で測定を行った後、減圧して5kbarで再測定を行っている。その結果、昇圧時と減圧時の5kbarでのデータは値・温度依存性いずれもすべての試料でよく再現しており、加圧によって試料がダメージを受けていないことは確認された。その後、圧力を解放し、電極端子がダメージを受けていないものについては、常圧でも測定を行った。図6-2、3のいずれのデータも圧力をかけるとともに系統的に値が減少してほぼ等間隔に並んでいるおり、基本的には測定に問題のないことがわかる。各データの $\rho_{ab}$ と $\rho_c$ の絶対値については、加圧に耐えられるように大きく電極端子を取り付けてあるために、かなりの誤差を含んでいるが、温度依存性については中村による結果とよく一致しており、同一の試料での圧力効果を調べていく上で問題はない。

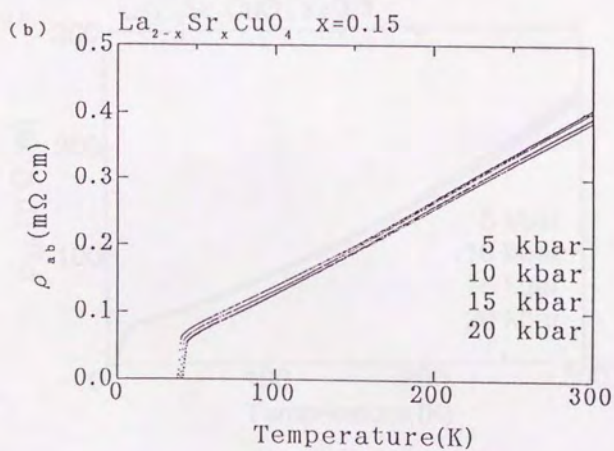
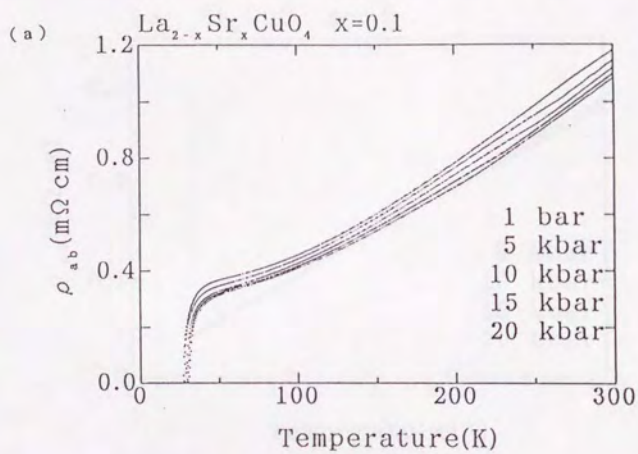


図6-2  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((a)  $x=0.1$ , (b)  $0.15$ ) の  $P=0, 5, 10, 15, 20$  kbar での  $\rho_{ab}$  の温度依存性。

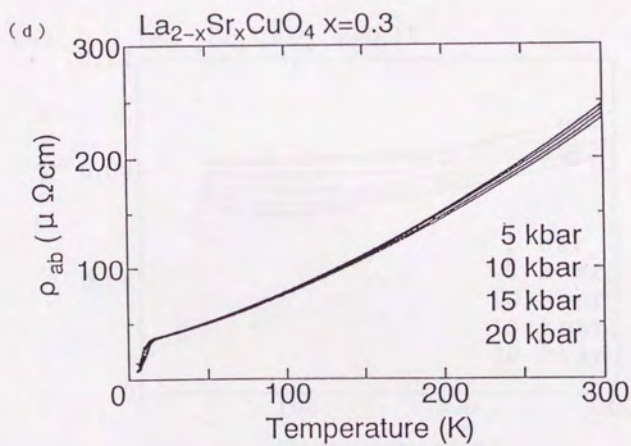
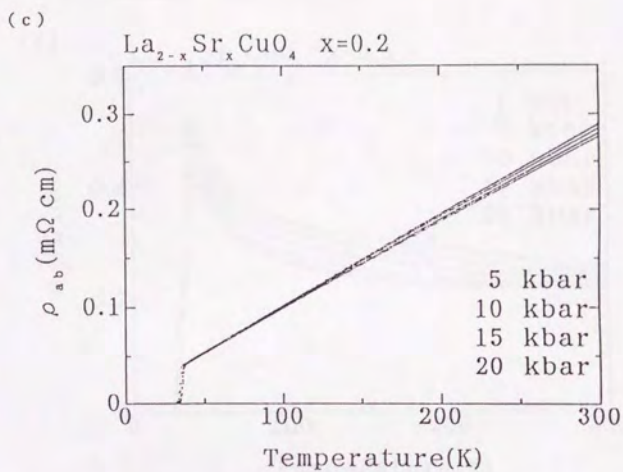


図6-2  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((c) 0.2、(d) 0.3) の  $P=0、5、10、15、20\text{kbar}$  での  $\rho_{ab}$  の温度依存性。

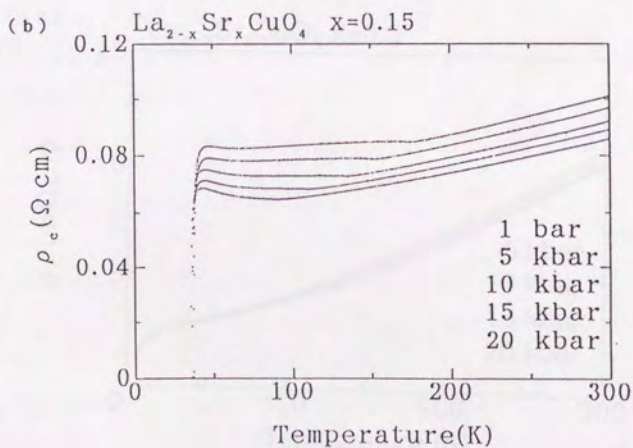
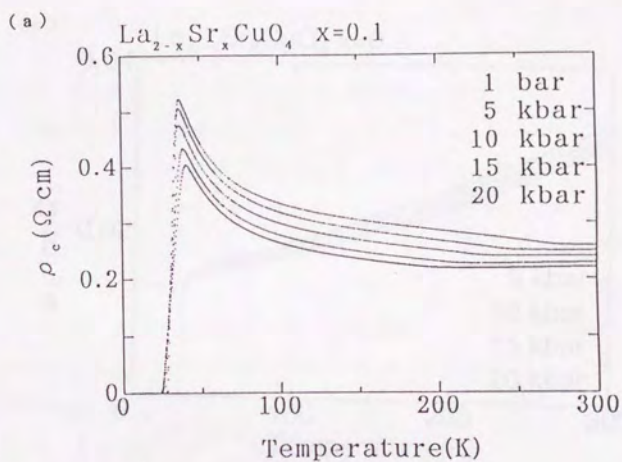


図 6-3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((a)  $x=0.1$ 、(b)  $0.15$ ) の  $P=0$ 、5、10、15、20 kbar での  $\rho_c$  の温度依存性。

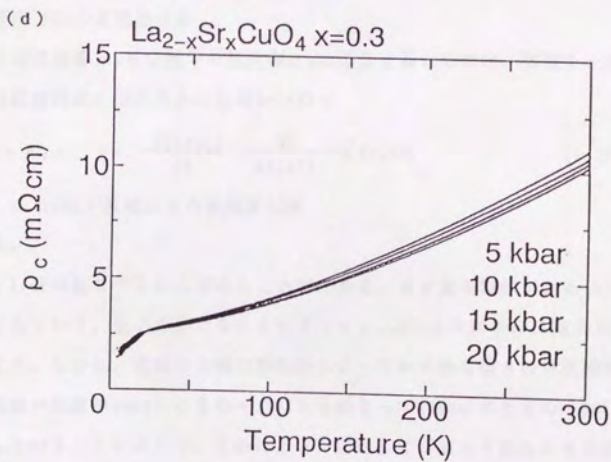
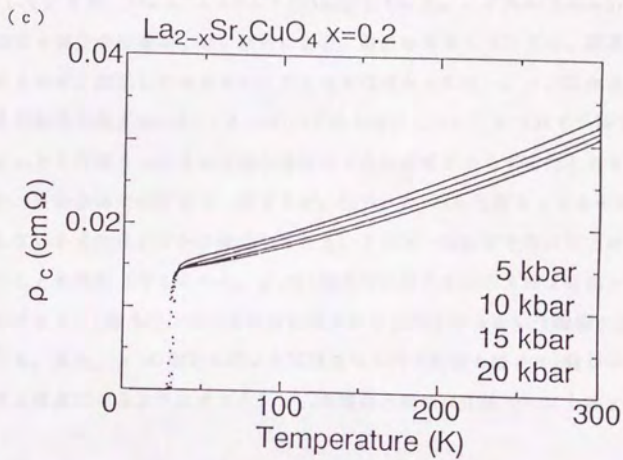


図6-3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((c) 0.2, (d) 0.3) の  $P=0, 5, 10, 15, 20$  kbar での  $\rho_c$  の温度依存性。

常圧から20kbarまでの加圧によって室温での $\rho_{\infty}$ の値は、 $x=0.1$ では~10%減少しているが、他の組成では~5%の減少にとどまっている。 $\rho_c$ は、 $x=0.1, 0.15$ では~15%減少しているが、 $x=0.2, 0.3$ では~10%減少している。いずれの方向もSr濃度の高いものほど減少の程度が小さい傾向にある。温度依存性については、結晶軸方向・組成によらず、加圧しても基本的に大きな変化はみられない。 $\rho_c(T)$ から見積もった構造相転移の温度は $x=0.1, 0.15$ のいずれも加圧していくにつれて下降している。 $T_c$ は、 $\rho_{\infty}$ から見積もったものは超伝導組成ではSr濃度によらず圧力とともに上昇しており、多結晶体での結果と一致するが、他方、 $\rho_c$ から見積もったものはほとんど変化しないかまたはわずかに減少している。この不一致は等方的に圧力がかかっていないことが原因と考えられる。 $\rho_c$ はc軸方向の圧力が他の方向より高い状態で測定をしており、c軸方向に圧力をかけた場合には $T_c$ が下がるという報告の傾向と一致している。また、 $\rho_c$ の測定に用いた試料をセル内の配置を変えてc軸がピストンの軸方向と垂直になるようにすると、 $\rho_{\infty}$ の場合と同様に加圧で $T_c$ は上昇する。

### [3] 討論

#### (1) 面内方向の定積抵抗率

定圧下の抵抗率 $\rho_p$ を定積下の抵抗率 $\rho_v$ に換算するためには、体積を一定にするように(仮想的に)圧力をかければよいので

$$\rho_v = \rho_p \times \left\{ 1 - \frac{d(\ln \rho)}{dP} \frac{dP}{d(\ln V)} \Delta(\ln V) \right\} \quad (6.1)$$

$\Delta(\ln V)$ : 温度による体積変化率

と表せる。

$d(\ln \rho)/dP$ は図6-2から求めることができる。まず最も興味がある(b)  $x=0.15$ についてみていく。圧力をかけることによって $\rho_{\infty}(T)$ はほぼ平行に減少しているように見える。しかし、実際には構造相転移によってわずかな傾きの不連続が現れ、その不連続の温度が1barのときの~170Kから始まって20Kbarのときの~80Kにまでシフトをしていることによって、見かけ上平行移動しているようにみえるだけであることがわかる。このような構造相転移がある場合には $d(\ln \rho)/dP$ を正確に見積もることはできないので構造相転移の現れない $x=0.2$ と $0.3$ について見積を行う。図6-2の結果を圧力依存性について見やすくするために、抵抗率を圧力の関数としてプ

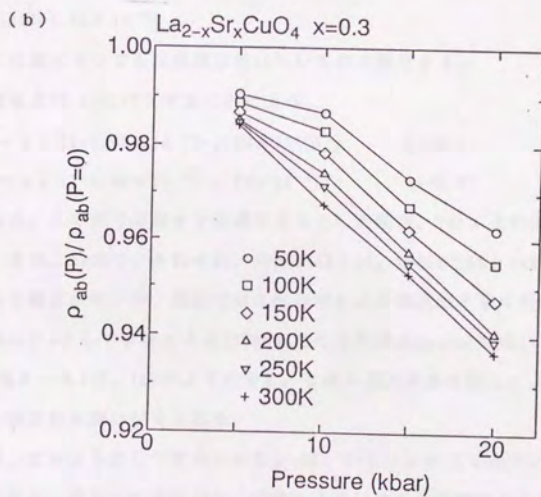
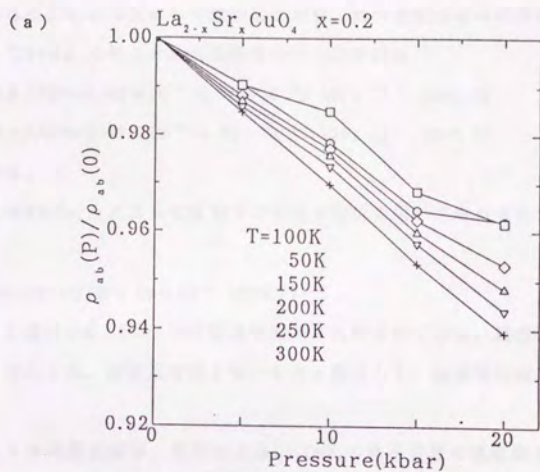


図6-4 6つの温度での $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((a)  $x=0.2$ ,  $x=0.3$ ) の $\rho_{ab}$ の圧力依存性。

ロットし、図6-4に示す。常圧での抵抗率は測定できなかったので外挿して求めている。また、縦軸は常圧での抵抗率で規格化してある。x=0.2と0.3の両組成において抵抗率は圧力にほぼ比例して減少しており、減少の割合はほぼ温度に比例して大きくなっている。このことから抵抗率の圧力依存性は

$$d(\ln\rho)/dP=-1.65\times 10^{-2}-4.70\times 10^{-5}T \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \quad (x=0.2)$$

$$d(\ln\rho)/dP=-1.75\times 10^{-2}-5.21\times 10^{-5}T \text{ (GPa}^{-1}\text{)} \quad (x=0.3) \quad (6.2)$$

と求められる。

体積弾性率BはPeiらによって圧力下の中性子回折を用いて求められており[Pei et al.]、

$$d(\ln V)/dP=-1/B=6.83\times 10^{-3} \text{ (GPa}^{-1}\text{)}$$

となる。この値はx=0.15について室温で測定されたものである。組成依存性は大きくはないと考えられ、温度依存性もないものと仮定して、体積弾性率を定数として扱う。

温度による体積変化率は、井戸によるLa<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の格子定数の温度依存性の結果[Ido]より求められ、

$$\Delta(\ln V)=2.32\times 10^{-5}T$$

となる。この値についても組成依存性はないものと仮定する。

以上の値を式(6.1)に代入することにより、

$$\rho_v=\rho_r(1-5.63\times 10^{-5}T-1.60\times 10^{-7}T^2) \quad (x=0.2)$$

$$\rho_v=\rho_r(1-6.00\times 10^{-5}T-1.79\times 10^{-7}T^2) \quad (x=0.3) \quad (6.3)$$

と求められる。この式で高温まで外挿できるとした場合、Tの1次の項と2次の項の補正の大きさは、500Kで、それぞれ、全体の3%と4%、1000Kで6%と16%になる。低温ではほとんど補正がないが、高温では2次の項による補正が非常に大きいことがわかる。実際に $\rho_r$ として中村による1000Kまでの結果[Nakamura]を用いて計算を行うと、 $\rho_v$ は図6-5(a)、(b)のようになる。2次の項の大きな補正により高温で抵抗率の飽和に似た振る舞いが見られる。

ところが、このようにして求められた $\rho_v$ は、いくつかの点で過大に補正をしている可能性がある。ひとつには圧力の一軸性により、格子が圧縮率から予想される以上に電流を流す方向に縮んで、 $d(\ln\rho)/dP$ の絶対値が真の値よりも大きくなっている可能性がある。また、300K以下のデータを用いて高温まで外挿しているが、外挿



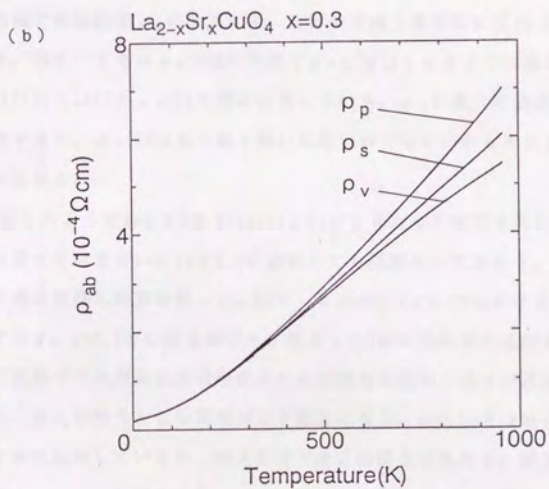
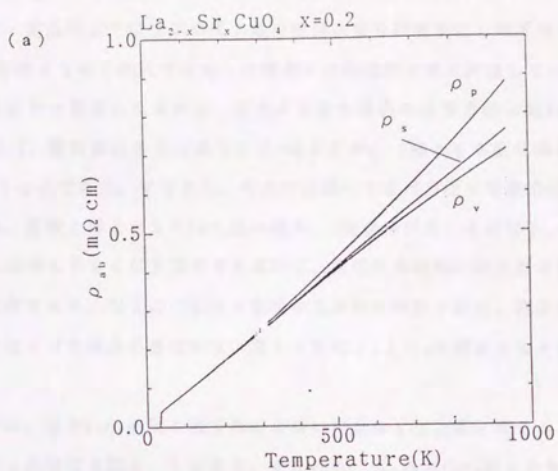


図6-5  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((a) 0.2、(b) 0.3) の定圧下での面内方向の抵抗率  $\rho_p$  の温度依存性[Nakamura]と、それをもとにして計算した定積の抵抗率  $\rho_v$ 、 $\text{CuO}_2$ 面が定面積の場合の面抵抗率  $\rho_s$  の温度依存性。3つの抵抗率は絶対零度で値が同じになるようにとってある。

することに問題のある可能性も大きい。特に $x=0.3$ においては、図6-4(b)からわかるように、室温付近で抵抗率の圧力依存性はあまり温度変化しなくなっているので、式(6.2)のように1次式で近似した場合には高温部で過大評価している可能性がある。もうひとつ問題となるのは、圧力をかけた場合には等方的に縮むのに対し [Pei et al.], 温度変化させた場合にはc軸の方がa、b軸よりも変化率が大きい [Ido]ということである。すなわち、今までに述べてきた方法で等積抵抗率に変換した場合には、温度上昇とともに $\text{CuO}_2$ 面は縮み、c軸が伸びることになる。そうなれば、高温で電気伝導しやすくなるはずであるから、抵抗率の飽和に似た振る舞いがみられるのは当然である。以上の可能性や事実を総合的に判断すれば、格子を変形させずに温度変化させた場合の抵抗率は、図6-5で $\rho_r$ と $\rho_v$ の間にくると考えていいであろう。

参考までに、系を $\text{CuO}_2$ 面間の相互作用のない完全な2次元系と考えることによつて計算を行った結果を図6-5に示す。すなわち、 $\rho_r$ から $\text{CuO}_2$ 面あたりの面抵抗率を求め、等面積での抵抗率 $\rho_s$ に換算する。計算の方法は基本的に式(6.1)と同じなので省略する。図6-5では $\rho_s$ が絶対零度で $\rho_r$ と等しくなるように値をとってある。図で $\rho_s(T)$ は $\rho_r(T)$ と $\rho_v(T)$ の間に位置している。 $\rho_v$ が過大に補正されている可能性を考慮すると、 $\rho_s(T)$ は真の振る舞いに近いのではないかと考えられ、ひとつの目安となり得る。

式(6.2)に示したように $x=0.2$ と $0.3$ の $d(\ln\rho)/dP$ はほとんど同じであるので、この $d(\ln\rho)/dP$ の値をそのまま $x=0.15$ と $0.1$ に適用しても問題ないであろう。その仮定のもとに高濃度側と同様に計算を行った。図6-6に $x=0.1$ と $0.15$ における $\rho_s$ を温度の関数として示す。 $x=0.1$ では補正前でも、還元したYBCの抵抗率の温度依存性と類似した構造(高温での比例の温度依存性よりも急激な抵抗率の減少が低温で起こる)がみられるが、補正を行うとこの構造がより顕著になる。 $x=0.15$ では補正前には抵抗率は温度にほぼ比例しているが、補正を行うとこの構造が現れる。補正の大きさの問題はあるとしても、補正をすれば必ずこの構造は現れるので、構造の存在は疑う余地はないであろう。

$\rho_s(T)$ は真の振る舞いに近いと考えられるので、組成依存性について考察するために、全組成についての $\rho_s$ の温度依存性を図6-6に示す。低濃度側では比例の温度依存性から急激に減少するが、その減少を始める温度は $x=0.1$ 、 $0.15$ とキャリアー

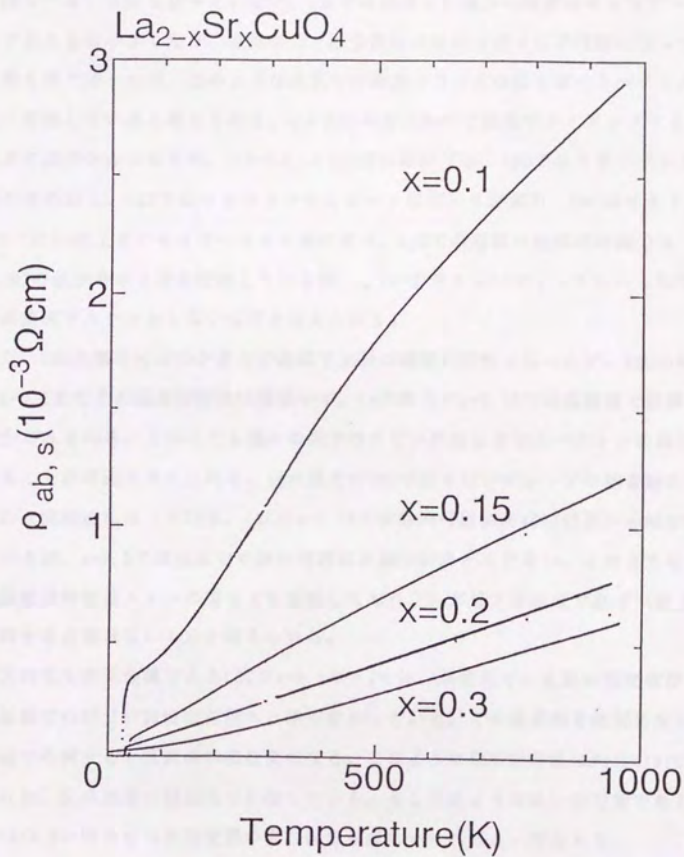


図6-6  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ((a)  $x=0.1$ 、(b)  $0.15$ 、(c)  $0.2$ 、(d)  $0.3$ ) の面内方向の  $\rho_s$  の温度依存性。

ドーピングとともに低温側にシフトしていき、 $x=0.2$ までドーピングすると $T_c$ 直上までそのような減少はみられず、全温度領域で温度に比例している。このような組成依存性は一見するとYBCの場合と類似しているが、LSCではYBCの場合のようなスケールング(図5-5)は成り立っていない。LSCでは低温での減少の程度はキャリアドーピングとともに小さくなり、直線部分と減少部分の区別は徐々に不明瞭になっていく。第5章で述べたが、このような両系での相違はスピンの揺らぎのスペクトルの相違に起因していると考えられる。 $q=0$ では両系において低温でナイトシフトと静的帯磁率の減少がみられるが、 $q=Q(\pi, \pi)$ 付近においては、YBCではスピンギャップが現れるのに対し、LSCではインコメンシュレートなピークが現れ、 $Cu(2)$ サイトの $(T_1 T)^{-1}$ は $T_c$ 直上までキュリーワイス則に従う。LSCでの低温の抵抗率の減少は $\chi(q=0)$ の減少をある程度反映しているが、 $\chi(q=Q)$ でスピンギャップのみられないことが原因でスケールしないのだと考えられる。

また、YBCの場合には $T_c$ が最大の組成で比例の温度依存性になったが、LSCの場合には $x=0.2$ までその温度依存性は実現せず、 $T_c$ が最大の $x=0.15$ では低温部で直線からの減少がみられる。このことも個々の系でのスピンの揺らぎのスペクトルの異なっていることが原因と考えられる。 $T_c$ が最大のYBCではスピンギャップの開き始める温度が $T_c$ と同程度になっている。LSCの $x=0.15$ では静的帯磁率が400K付近から減少を始めているが、 $x=0.2$ では低温での静的帯磁率の減少がほとんどない。このように抵抗率の温度依存性はスピンの揺らぎを反映しており、 $T_c$ が最大の組成で必ず $T_c$ 直上まで比例する必要はないものと考えられる。

異方的な3次元金属であるLSCの $x=0.3$ の $\rho_s$ では、高温部での直線の温度依存性から低温部での $T^{-1}$ の温度依存性へと移り変わっている。この高温部を絶対零度にまで直線で外挿すると抵抗率の値は負になる。このような温度依存性は $Pr(La)NiO_3$ でもみられ、伝導機構の類似性を示唆している。もしそのような扱いが可能であれば、LSCの $x=0.3$ の場合には有効質量の異方性を考慮にいれればよいであろう。

図6-2の $\rho_{ss}$ の超伝導転移から求めた $T_c$ の圧力依存性を図6-7に示す。この図から求めた圧力係数は多結晶体での結果[Tanahashi et al.]とほぼ一致しており、 $x=0.1, 0.15$ で $\sim 2K/GPa$ 、 $x=0.2$ で $\sim 1K/GPa$ である。 $x=0.2$ においても圧力係数は正であり、図1-10のようにLSCは例外的な圧力依存性を示すことが確認された。

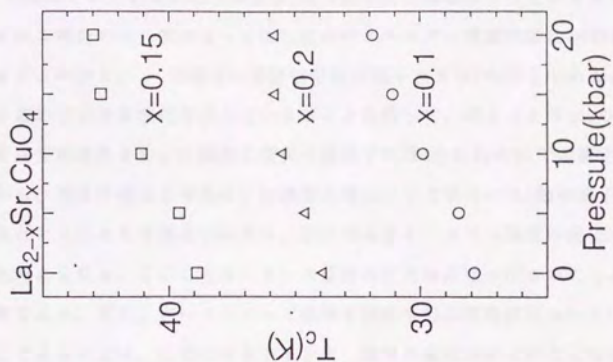


図6-7  $\rho_{ab}$ の超伝導転移から見積もった、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.1, 0.15, 0.2$ ) の $T_c$ の圧力依存性。

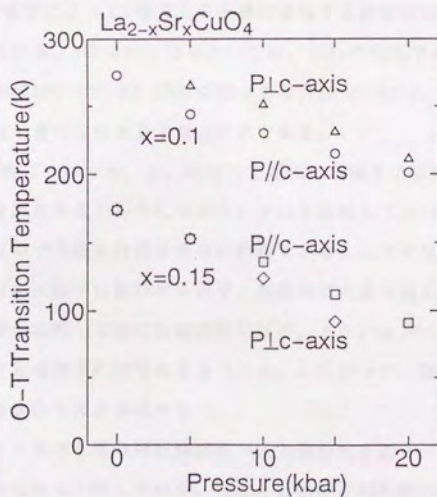


図6-8  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.1, 0.15$ ) の構造相転移温度の圧力依存性。図中の圧力方向は一軸性の強い方向、すなわち、ピストンの軸方向を示す。

## (2) $\rho_c$ の圧力効果

$\rho_c$ の圧力効果を研究する目的のひとつに、YBCなどで問題になっているように圧力で誘起される電荷の再分配によってCuO<sub>2</sub>面内のキャリアー濃度に変化があるか否かを調べる可能性がある。 $\rho_c$ の値のSr濃度依存性が図4-3(a)に示してあるように対数表示において大きな変化を示していることと比較して、図6-3の $\rho_c$ の値の圧力依存性では変化は小さく、Sr濃度の変化に換算すれば $x$ の0.01の桁での変化に相当する。しかも、加圧の場合とは逆に、Sr濃度を増加させた場合には $c$ 軸の格子定数が大きくなるということも考慮にいれば、加圧によるキャリアー濃度の変化はほとんどないと考えられる。このことは、ホール係数の圧力依存性の小さいことと矛盾しない結果である。また、オーバードープ領域を含む全超伝導組成において $T_c$ の圧力係数が正であることは、圧力によるキャリアー濃度の変化が小さいことを強く示唆する。以上のことから、LSCではキャリアー濃度の変化のない真の意味での圧力効果を調べるのが可能で、 $\rho_{ab}$ においてもキャリアー濃度の変化の効果を考える必要のないことを意味する。

圧力による $\rho_c$ の減少の原因としてキャリアー濃度の変化以外に考えられるのは、 $c$ 軸の格子定数の減少によって $c$ 軸方向の伝導に寄与する波動関数の重なりが大きくなることが挙げられる。LSCの $x=0.15$ においては、2GPaの加圧で $c$ 軸の格子定数とCu-頂点酸素間の距離はいずれも0.4%程度減少する[Pei et al.]。したがって、頂点酸素間の波動関数の重なりは大きくなるはずである。

$\rho_c$ の温度依存性についても、 $\rho_{ab}$ の場合と同様に定積下での抵抗率に換算することは意味があると思われる。しかしながら、 $\rho_{ab}$ と比較して $\rho_c$ には構造相転移の影響が大きく現れるので実際に計算するのは困難である。ここでは定性的な考察にとどめる。温度とともに格子は膨張するので、高温ほど大きな補正が必要で、定積抵抗率は定圧抵抗率と比較して更に絶縁体的になる。また、 $\rho_c$ の方が $\rho_{ab}$ よりも圧力効果が大きいことを考慮すればなおさらである。したがって、第4章での $\rho_c$ の振る舞いについての議論はそのまま成り立つ。

図6-2、3から求めた構造相転移温度の圧力依存性を図6-8に示す。圧力とともに構造相転移温度は下降している。このことは構造相転移の際の体積変化から説明可能である。300KでのLSCの格子定数のSr濃度依存性[Takagi]から、低濃度側の斜方晶から高濃度側の正方晶へ変化したときに、 $ab$ 面の面積が減少することが原因

で単位格子の体積が減少することが示されている。したがって、圧力下では高温側の体積の小さな正方晶が安定となり、低温側の斜方晶への転移の温度が下降する。図6-8では一軸性が $\text{CuO}_2$ 面方向に強いとき ( $P \perp c$ -axisのとき) に圧力係数が大きくなっている。(  $x=0.1$ では一見すると逆の傾向を示しているようにみえるが、常圧下での構造相転移転移温度がわずかに異なることからわかるように、組成がわずかに異なる試料で測定していることが原因でそのようにみえているだけで、傾きから判断すれば  $x=0.15$ と同じ傾向であることがわかる。) このことも、構造相転移の際の体積変化が主に $\text{CuO}_2$ 面の面積変化によって引き起こされていることを考えれば、同様に説明がつく。

構造相転移温度の圧力依存性はKimらによって多結晶体のX線回折からも求められているが、この結果[Kim et al.]によれば  $x=0.12$ のときに15kbarで構造相転移が絶対零度になっており、図6-8の結果と異なっている。多結晶体の場合、粒と粒の接点で部分的に圧力が高くなるなどして圧力の不均一が生じ、X線のピークがはっきりと分離できなくなっている可能性が考えられる。本研究での圧力の一軸性の問題もあり、現在のところ断言はできない。

#### [4] まとめ

LSCの抵抗率の温度依存性を様々な圧力下で測定し、定積下での抵抗率の温度依存性に換算した。圧力の一軸性の問題、300K以上は外挿していること、圧力と温度で格子の伸縮の異方性があることなどの不確定要素があるが、定積抵抗率への補正の大きさの範囲について見積を行うことができた。その結果、低濃度側では抵抗率はある温度より低温で、高温部の比例の温度依存性よりも急激に減少するというYBCと類似した振る舞いが明らかになった。しかし、定量性の点からは、スケールするYBCの振る舞いとは異なる。このことは $q=Q$ 付近でのスピンの揺らぎのスペクトルが両系で異なっていることが原因と考えられる。 $x=0.3$ においては補正を行うと $\text{Pr}(\text{La})\text{NiO}_3$ と同様の温度依存性を示しており、フェルミ流体として扱える異方的な3次元金属にかなり近いことが示唆される。

$\rho_c$ の圧力係数の大きさと全組成で $T_c$ の圧力係数が正であることから、LSCにおいては加圧によるキャリア濃度の変化はほとんどないと考えられる。また、定積下での $\rho_c$ の考察から、 $\rho_c$ の振る舞いについての第4章で考察は変更する必要のない

ことが示された。

本研究において数多くの実験上の問題点が存在した。今後、加圧によるキャリア濃度の変化のないLSCにおいて、圧力の等方性の向上、広い温度範囲での測定、一軸の圧力効果の測定が望まれる。更に体積弾性率と熱膨張率の広い組成範囲・温度範囲も含めて測定を行えば、本章での議論が正確に行える。

本研究では20kbarまで加圧をしたが、更に高圧まで加圧し、構造相転移が消滅した場合の振る舞いにも興味をもたれる。高温超伝導体は斜方晶においてのみ実現するという議論があるが、絶対零度まで高温側の正方晶であるときに超伝導が消失するか調べれば、ひとつの検証となり得る。



## 第7章 不純物置換効果

### [1] 序

s波のクーバー対を形成する超伝導体は、非磁性不純物にはほとんど影響を受けないのに対して、磁性不純物では対破壊効果により超伝導転移温度は著しく減少することが知られている。高温超伝導体においても不純物置換効果が調べられており、基本的には不純物の種類によらずに大きな不純物効果が認められている[Xiao et al.]. 不純物効果の原因として、キュリーワイス的な帯磁率から対破壊効果が考えられていたり、抵抗率やホール係数の増加からキャリア濃度の変化が考えられているが、見解の一致はみてない。もし対破壊効果が原因であるのなら、クーバー対の対称性についての知見が得られ、しかも、一般に非磁性と考えられている不純物が磁性不純物として働いていることになるので、CuO<sub>2</sub>面の電子状態の観点から非常に重要な意味を持つことになる。

本研究では不純物効果の原因についての知見を得るために、TSFZ法で作製したLa<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>1-z</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4</sub> (M: Zn, Ni) 単結晶の輸送現象の研究を行い、キャリア濃度を変化させた場合の振る舞いととの比較を行った。La系を用いたのはCuサイトが一種類なので、置換されるサイトがただ一種類に定まり、しかもCuO<sub>2</sub>面の伝導だけを調べることができるからである。そして、単結晶を用いることにより、粒界の影響(多結晶体では不純物置換で粒界の性質が変化する可能性がある)を取り除くことが可能になる。

もし対破壊の効果で超伝導が抑制されているのなら、不純物は磁性不純物として働いていることになるので、スピンによって散乱されるキャリア(第5章参照)は磁性不純物にも散乱されるだろう。このシナリオに従えば、不純物の種類には関係なく抵抗率の増加とT<sub>c</sub>の減少の間には相関があることになる。本研究では単結晶を用いることで定量性の問題を解決し、このような相関を調べることが可能となった。また、不純物効果のSr濃度依存性を調べれば、不純物による散乱に関する知見が得られる可能性がある。

超伝導を破壊したときの状態が金属なのか、絶縁体なのかという問題も重要である。超伝導消失の原因が対破壊効果であるのなら金属であってもよいのであるが、

局在によって超伝導が抑制されたのであるのならば絶縁体になるはずである。超伝導の抑制効果についての知見が得られるはずである。多結晶体のデータでは、超伝導が消失したときに局在の傾向がみられているが、粒界の影響はないか単結晶で確認する必要がある。

本研究のもうひとつの目的は単結晶を用いることで異方的な情報を得ることである。第4章でCuO<sub>2</sub>面に平行な方向と垂直な方向で伝導機構の異なることを述べたが、そのときに不純物による影響が方向によってどのように異なるかは興味のあることである。このことについての報告はまだなされていない。

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>7</sub>でのホール角 $\Theta_H$ による解析が全ての高温超伝導体に有効か調べるために、本研究ではLSCで検証することも行った。さきに述べたようにLSCでは一種類のCuサイトのみを持つという長所があり、YBCの場合のような1次元鎖の不確実性がない。

## [2] 実験結果

Sr濃度を固定して不純物濃度を变化させた結晶をTSPZ法で作製した。Sr濃度は $x=0.15, 0.2, 0.3$ の3種類ものを準備した。 $x=0.1$ ではわずかなSr濃度の違いで抵抗率が大きく変化するため、Sr濃度変化の効果と不純物の効果を分離するのに十分な精度でSr濃度を制御することができなかった。不純物としてはZnとNiを選んだ。周期律表でCuの両隣にあってCuとの電子数の違いの効果が少ないこと、LSC型の結晶構造では2価をとることがその理由である。第2章で詳しく述べたが、Niについては相分離の問題があり、作製が困難なため、 $x=0.15$ についてのみ作製した。

Sr濃度を固定して不純物濃度を变化させた場合の $\rho_{xx}$ と $\rho_{xy}$ の温度依存性を、それぞれ図7-1、2に示す。不純物置換していない試料のデータについては一部中村のものを引用している[Nakamura]。 $\rho_{xx}(T)$ は、Sr濃度によらず、不純物濃度が増えるとともにほぼ平行に移動している。 $x=0.15$ では不純物がZnでもNiでもほとんど同じ振る舞いを示している。 $x=0.15$ については不純物置換すると低温で局在の傾向を示すが、それよりも高濃度側では低温(4.2K)まで金属的な振る舞いを示している。最近の多結晶体による実験では $x\sim 0.1$ まで局在の傾向のみられないことが示されている[Tonogai et al.]。 $\rho_{xy}(T)$ は、超伝導組成においては少量の不純物置換しても変化はみられないのに対し、“通常金属”組成においては $\rho_{xx}(T)$ と同様に平行移

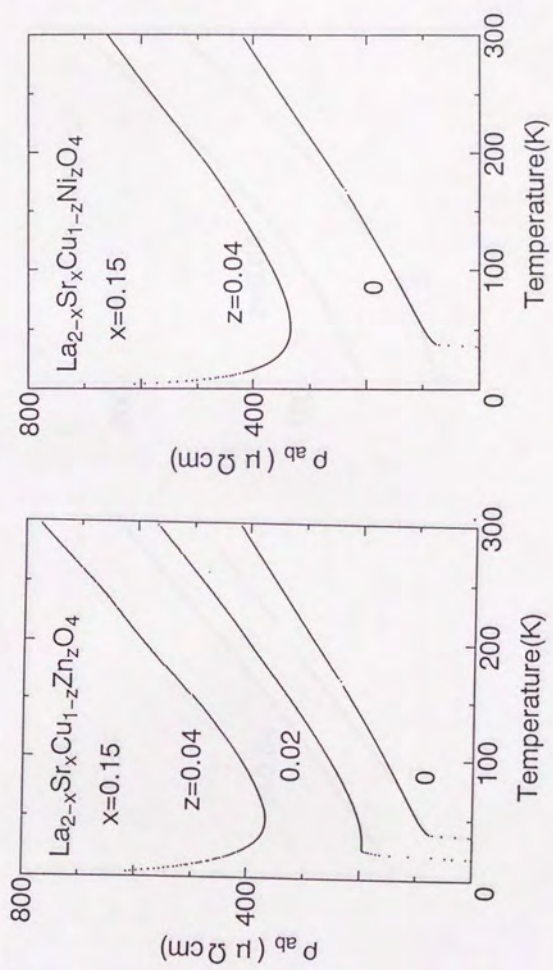


図 7 - 1  $La_{2-x}Sr_xCu_{1-z}M_zO_4$  の  $\rho_{ab}$  の温度依存性  
 (a)  $x=0.15$ , M:Zn (b)  $x=0.15$ , M:Ni

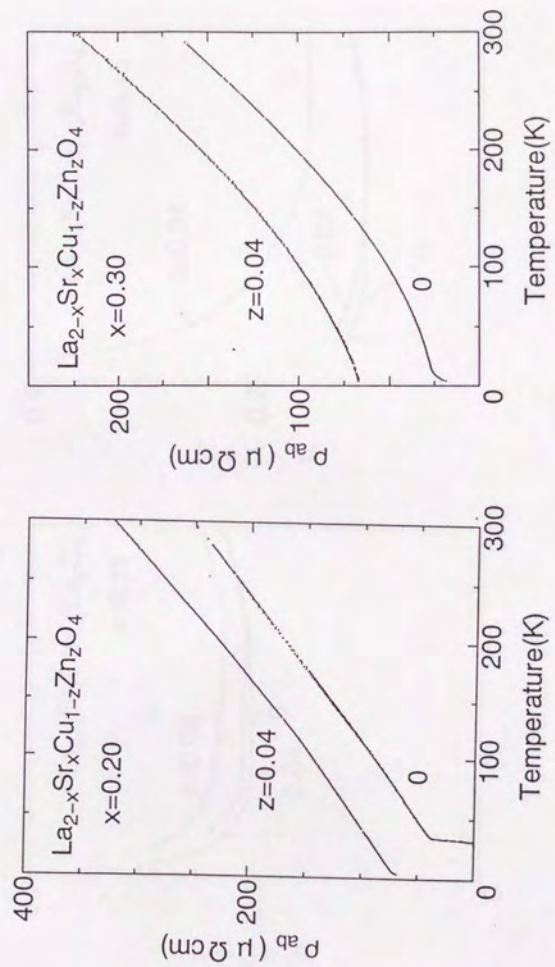
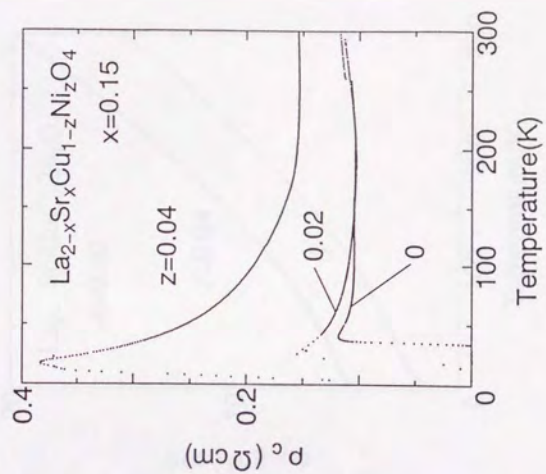
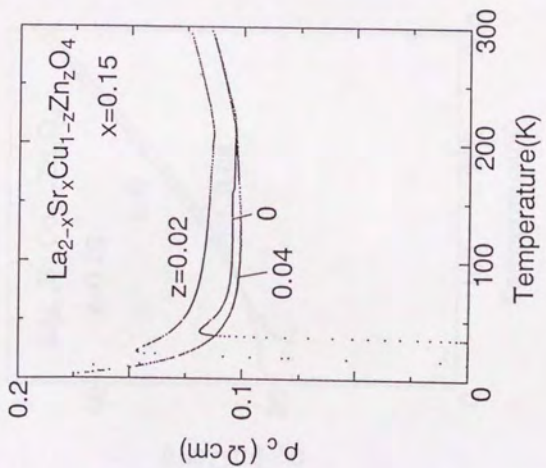


図 7 - 1  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  の  $\rho_{ab}$  の温度依存性

(c)  $x=0.2$ ,  $M:\text{Zn}$  (d)  $x=0.3$ ,  $M:\text{Zn}$



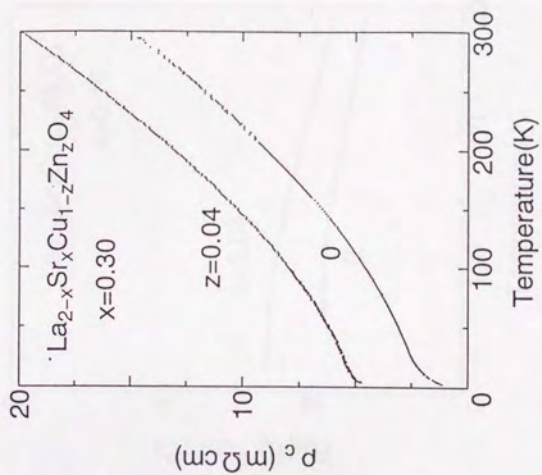
(b)



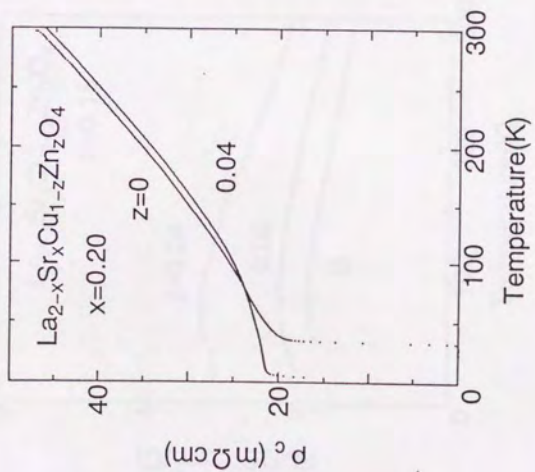
(a)

図 7 - 2  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  の  $\rho_c$  の温度依存性

(a)  $x=0.15$ , M:Zn (b)  $x=0.15$ , M:Ni



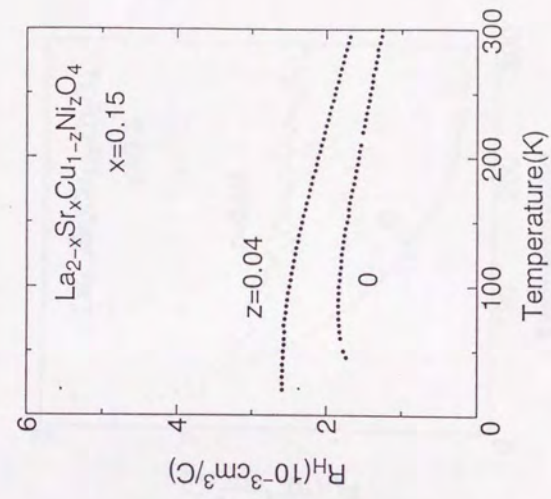
(d)



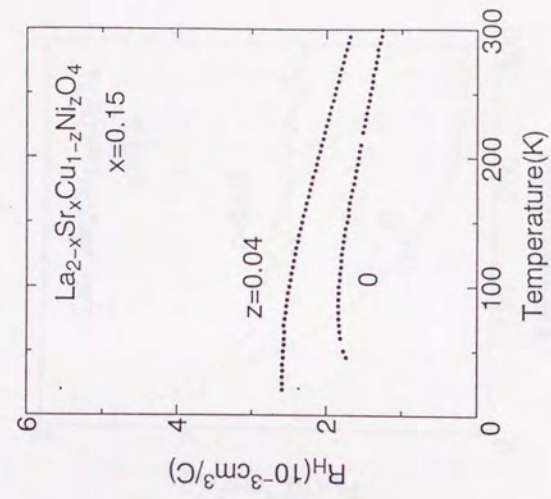
(c)

図7-2  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  の  $\rho_c$  の温度依存性

(c)  $x=0.2$ , M:Zn (d)  $x=0.3$ , M:Zn

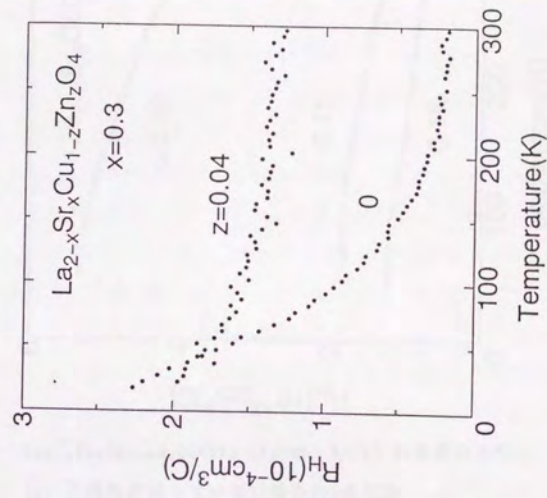


(a)

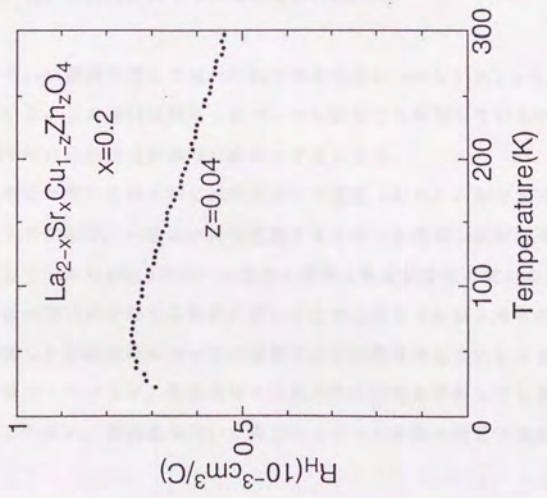


(b)

図7-3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  の  $R_H$  (j//ab, B//c) の温度依存性  
 (a)  $x=0.15$ ,  $M:\text{Zn}$  (b)  $x=0.15$ ,  $M:\text{Ni}$



(d)



(c)

図 7-3  $La_{2-x}Sr_xCu_{1-z}M_zO_4$  の  $R_H$  (j//ab, B//c) の温度依存性  
 (c)  $x=0.2$ , M:Zn (d)  $x=0.3$ , M:Zn



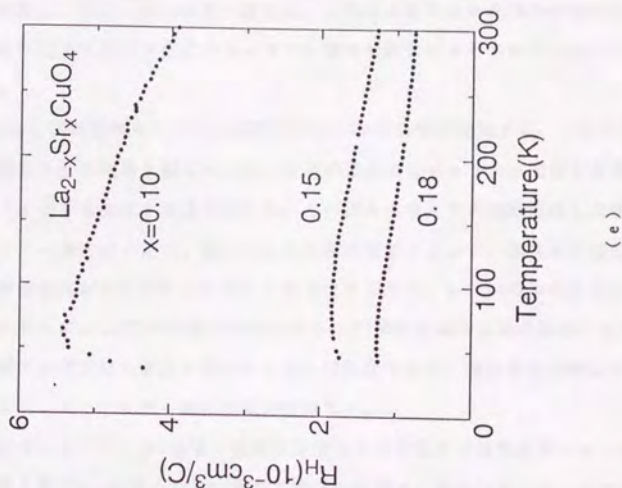


図7-3  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  の  $R_H$  (j//ab, B//c) の温度依存性

(e) 不純物置換していない場合の  $x$  依存性

動している。Ni置換に対しては  $z=0.02$  では変化はみられないが、 $z=0.04$  では大きく変化している。この傾向は異なったバッチの試料でも再現しているので、 $z=0.02$  と  $0.04$  の間で何らかの変化があったのだと考えられる。

$\rho_{xx}$  の測定に用いたのと同じ試料でホール係数 (B//c) の測定も行った。その結果を図7-3に示す。一般に不純物置換するとホール係数の値が増加している。不純物置換していない  $x=0.3$  のホール係数は非常に温度依存性の強いのが特徴である。ホール係数の符号が反転する組成に近いことでこのように振る舞うのだと考えられる。Zn置換した多結晶体についての報告では不純物置換していくとともにホール係数の値が減少しているが、多結晶体では異方的な性質を平均してしまうことが原因なのかもしれない。単結晶を用いた異方的なホール係数の測定で確認する必要がある。

### [3] 討論

#### (1) 不純物置換によるキャリアー濃度の変化について

不純物置換した場合の輸送係数の変化を、 $Sr$ 濃度を变化させた場合の変化と比較して、不純物置換で現れる変化がキャリアー濃度の変化によるものなのかどうか検討を行う。

$\rho_{..}(T)$ は不純物置換を行うとほぼ平行移動しながら値が増加する。一見すると $Sr$ 濃度を減少させた場合と似ているが、後者の場合にはキャリアー濃度が変化することによって傾きも変化する点が異なる。この点から考えて不純物置換した場合には、キャリアー濃度は一定で、散乱中心の密度の増加によって、抵抗率に温度に依存しない残留抵抗が加えられたと考えるのが自然だろう。 $x=0.15$ の場合に $Zn$ で4%置換するとわずかに $\rho_{..}(T)$ の傾きが増加するが、 $Sr$ 濃度を減少させた場合と比較すると、この傾きの増加は $Sr$ 濃度の増加にして0.01程度である。超伝導を抑制しているのは、基本的にはキャリアー濃度の変化ではない。

超伝導組成において、 $\rho_c$ は値・温度依存性ともに少量の不純物置換によって変化しない。第4章で $\rho_c$ はキャリアー濃度に非常に敏感で、値が対数スケールで変化する(図4-4)ことを述べた。このキャリアー濃度による急激な変化と比較すれば、キャリアー濃度の変化はないものと考えられる。また、不純物効果が $\rho_{..}$ と $\rho_c$ で異なるということは、伝導機構が異なっていることの証拠にもなっている。そして $\rho_c$ が変化しないということは、不純物置換しても2次元系の描像で捉えられることも示す。

ホール係数の値は不純物置換量とともに増加する。この傾向はキャリアー濃度を減少させたときにもみられる。ホール係数の値はキャリアー濃度を反映していることは確かだが、起源がよくわかっておらず、不純物置換でキャリアー濃度が減少したと結論するには無理がある。ホール係数については(3)でもう一度議論を行う。

以上より、基本的には不純物置換によってキャリアー濃度が変化しないことは明らかになった。それでは不純物が常伝導状態の輸送現象や超伝導に与える効果は何かということになるが、現時点では明かではない。ひとつの可能性としては磁性不純物として働いていることが考えられる。帯磁率の振る舞いからこのことは示唆されているが、 $\mu SR$ などのマイクロなプローブで磁気的性質を確認していく必要がある。もしそうだとすれば、[1]でも述べたように残留抵抗の大きさと $T_c$ の抑制の大きさの間に相関があるはずである。 $Zn$ と $Ni$ の場合を比べると、不純物濃度が同じであ

るならば残留抵抗と $T_c$ の減少は同程度である。この2種類の不純物の間には相関は認められる。今後、更に多くの種類の不純物で比較を行い、相関を確認していく必要がある。

もし相関があるのならば、磁性不純物として働いていないとしても、残留抵抗と同じ起源のものが超伝導抑制に効いていることになるので、超伝導機構と関連した問題である。

### (2) 超伝導を破壊したときの状態について

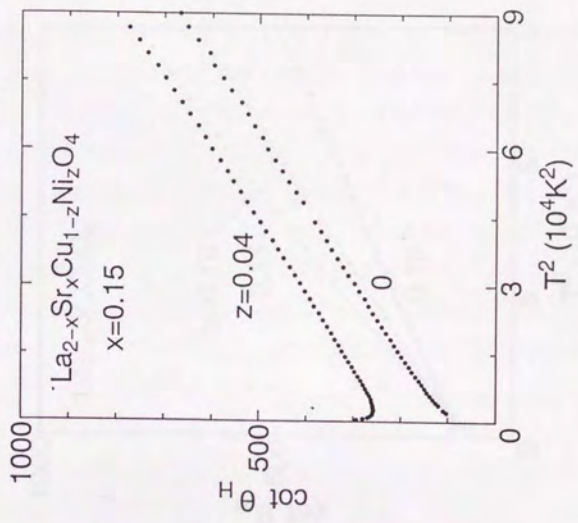
不純物置換して超伝導が消失したときの $\rho_{xx}$ の振る舞いは、 $x=0.15$ のときには局在の傾向を示すのに対し、 $x \geq 0.2$ では4.2Kまで $d\rho_{xx}/dT > 0$ である。前者の場合には明らかに絶縁体である。後者の場合には、4.2Kまでの測定なので多少問題ではあるが、金属といてよいであろう。多結晶の場合に10%程度の置換量まで局在の傾向がみられていないこともひとつの根拠になっている。

組成によってこのような差が生じるのは、ひとつにはキャリア濃度の違いが原因ではないかと考えられる。キャリア濃度が増えれば、不純物ポテンシャルがスクリーニングされるので局在しにくくなるはずである。もうひとつの原因としては次元性が関係しているのではないかと考えられる。2次元以下では必ず局在することが知られている。第4章で述べた $\rho_c(T)$ のキャリア濃度依存性からわかるように、キャリア濃度を増やすとともに3次元性が強くなる。この3次元性により局在が起こりにくくなってくると考えられる。

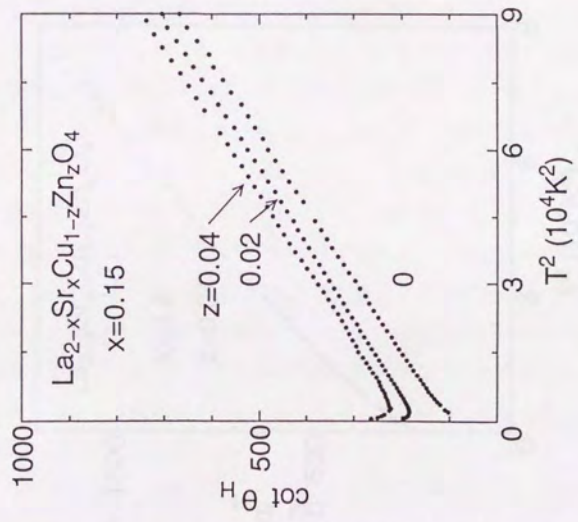
$x=0.2$ においては超伝導を抑制しても金属であることを考えると、超伝導と局在が拮抗しているのではないように見える。すると、 $x=0.15$ では3次元性が弱いために局在しているだけで、超伝導を抑制している直接の原因は局在ではないということになる。おそらく磁性によるものであろうが、対破壊効果が原因であると考えられる。

### (3) ホール角による解析

ホール角( $\theta_H$ )による解析を行うために、図7-1、3のデータから $\cot \theta_H = \rho_{xx}/R_H B$ を計算して $T^2$ に対してプロットした。その結果を図7-4に示す。全てのデータに対して直線に近い関係が成り立っている。不純物置換した場合には、曲線



(b)



(a)

図 7-4  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$  の  $\cot \Theta_H$  ( $j//ab$ ,  $B//c$ ) の  $T^2$  依存性  
 (a)  $x=0.15$ ,  $M:\text{Zn}$  (b)  $x=0.15$ ,  $M:\text{Ni}$

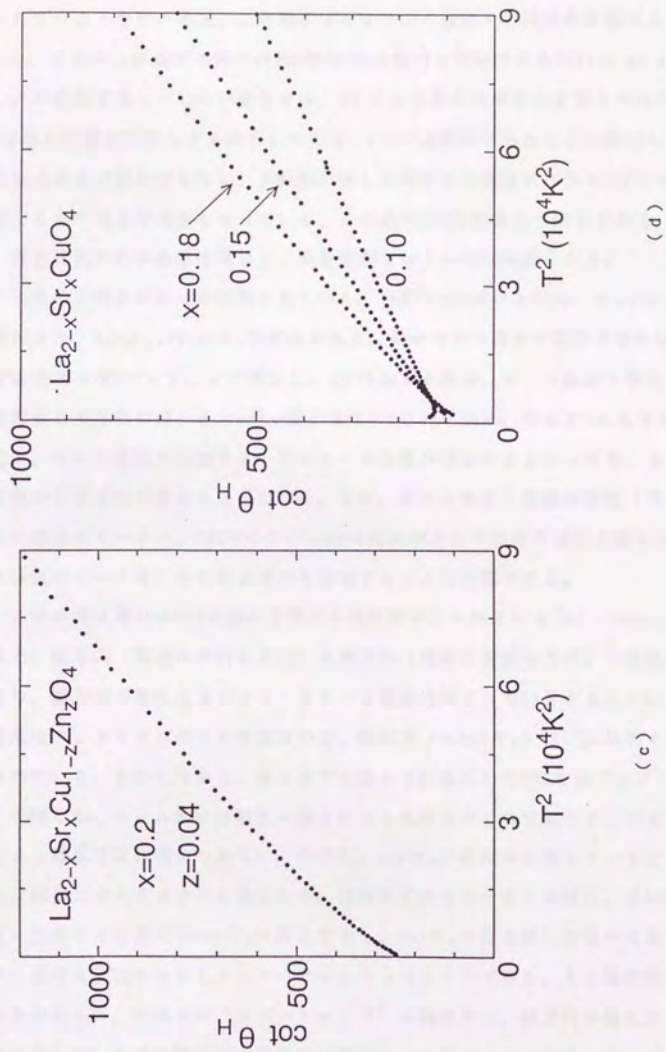


図7-4  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_4$ の $\cot \theta_H$  ( $j//ab$ ,  $B//c$ )の $T^2$ 依存性  
 (c)  $x=0.2$ ,  $M:\text{Zn}$  (d) 不純物置換していない場合の $x$ 依存性

が上に平行移動し、不純物濃度にはほぼ比例した温度に依存しない定数項が $\cot\theta_H$ に加えられているようにみえる。この様子はキャリアー濃度や不純物の種類によらずみられる。この平行移動する様子は90K相のYBCの場合と同様である[Chien et al.]。ただし、不純物置換していない場合には、YBCでは曲線がほぼ原点を通るのに対し、LSCでは既に定数項が存在するようにみえる。LSCが雇用系であることに起因している可能性はあるが定かではない。不純物置換した場合のSr濃度依存性を(d)に示すが、Sr濃度とともに傾きが大きくなっている。この傾向はYBCの場合と同じである(第5章)。低濃度側の方が直線性はよく、高濃度側では上に凸な曲線になる。

ホール角の立場からホール係数をみていく。一般に $\cot\theta_H = \alpha T^2 + C$ 、 $\rho_{xx} = at + b$ という形におけ、 $R_H = \rho_{xx} / B \cot\theta_H$ の関係がある。キャリアー濃度を減少させた場合には、定数項はほぼ0のまま、 $\alpha$ は減少し、 $a$ は増加する結果、ホール係数は増加する。不純物置換した場合には、 $\alpha$ と $a$ が一定のまま、 $C$ はわずかに、そして $b$ は大きく増加する結果、ホール係数が増加する。単にホール係数が増加するといっても、ホール角の立場からは意味が異なることになる。また、ホール係数の温度依存性(不純物置換した場合のピークや、YBCでのT-linearな抵抗率からの急激な減少の際に生じるホール係数のピーク等)もこの立場から説明することは可能である。

ホール角の振る舞いはRVB理論の立場から説明が試みられている[Anderson]。それによると、縦方向(電流に平行な方向)と横方向(電流に垂直な方向)で散乱機構が異なり、横方向の散乱はスピノンスピノン散乱で決まっているとされている。この散乱はフェルミオン同士の散乱なので、緩和率( $\propto \cot\theta_H$ )は $T^2$ に比例すると説明されている。しかしながら、第5章でみたように還元したYBCでは“スピングャップ”が開くが、ホール角には散乱の減少による効果がみられておらず、スピノンスピノン散乱では説明がつかない。ただし、 $\cot\theta_H$ が緩和率を表しているということには説得力があるようにも思われる。抵抗率にみられたのと同様に、不純物量の濃度に比例する定数項が $\cot\theta_H$ に存在するし、 $\cot\theta_H$ の振る舞いが様々な系でキャリアー濃度を変化させてもユニバーサルにみられるからである。もし緩和率を表しているのならば、先ほどの“スピングャップ”の議論から、縦方向の散乱にはスピノンが関与していたのに横方向の散乱には関与していないことになる。そして、縦方向と横方向で緩和率の温度依存性が異なっていることにもなる。したがって、フェルミ流体論の立場からは説明できない。

ホール係数の起源については明かではないが、実験的には抵抗率の変化と連動していることがわかった。通常のフェルミ流体論の範疇の金属の振る舞いとは異なる。

#### [4] まとめ

不純物 (Zn, Ni) 置換した場合の  $\rho_{xx}$  と  $\rho_{xy}$  の振る舞いを、Sr濃度を変化させた場合と比較することによって、不純物置換では基本的にキャリア濃度は変化しないことが示された。また、 $x=0.2$  の場合には不純物置換によって超伝導を抑制しても金属状態であったので、局在と拮抗しているわけでもない。これらのことにより、不純物による超伝導の抑制の原因は、不純物が磁性不純物として働いて対破壊していることが予想される。磁性不純物として働いているのかはマイクロなプローブで直接確認する必要がある。

ホール角による解析はLSCの場合にも有効であり、ホール係数は抵抗率と連動して温度変化していることが明らかになった。しかし、その物理的意味は不明である。散乱緩和時間を表している可能性が大きいですが、もしそうだとすれば縦方向と横方向で緩和時間の温度依存性が異なることになり、フェルミ流体論の立場からは説明がつかない。

## 第8章 総括的討論

前章までに、様々な銅酸化物超伝導体においてキャリアー濃度を变化させたときのCuO<sub>2</sub>面に平行な方向と垂直な方向の電気抵抗率 $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ と、 $j//ab$ 、 $B//c$ の場合のホール係数 $R_H$ について、圧力効果・不純物置換効果も含めてみてきた。本章では[1]でそれらの結果を整理し、様々な高温超伝導体における3つの輸送係数の共通点と相違点を明らかにする。そして、伝導機構についての考察を行う。[2]では[1]の結果をもとにして高温超伝導体の電子状態についての描像を述べる。[3]では超伝導状態についても考察を加える。

### [1] 輸送係数

#### (1) $\rho_{ab}$

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> (YBC) の90K相においてはT<sub>c</sub>直上から室温付近まで、La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LSC) のx=0.2においては~1000Kまで、 $\rho_{ab}$ は温度に比例することが示された。他の様々な系の報告も考慮に入れると、T<sub>c</sub>が最大の組成付近では $\rho_{ab}$ は温度に比例することが一般に成り立つと考えられる。

その組成からキャリアー濃度を減少させていくと、比例の温度依存性は成り立たなくなる。第5章で示したYBCがよい例であるが、 $\rho_{ab}$ はある温度より低温で比例の温度依存性よりも急激に減少する。n/m\*は温度変化しないので[Orenstein et al.]、抵抗率の減少は散乱の減少を意味する。この減少を始める温度は、試料を還元していくと上昇する。この $\rho_{ab}$ の振る舞いは、温度依存性・酸素量依存性ともに $q=0$ と $q=Q=(\pi, \pi)$ の両方のスピンの揺らぎのスペクトルと相関している。すなわち、“スピギャップ”が存在しないときには $\rho_{ab}$ は温度に比例するが、“スピギャップ”が開くと $\rho_{ab}$ は比例の温度依存性よりも急激に減少する。このことはキャリアーがスピンによって散乱されている証拠である。低温での抵抗率の減少の程度を見積もると、散乱はほとんどがスピンによるものと考えられる。したがって、T<sub>c</sub>が最大の組成付近の温度に比例する抵抗率もスピン散乱によって決まっていることになる。以上に示した $\rho_{ab}$ の振る舞いはYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>[Bucher et al.]とBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>[Mandrus et al.]にも共通にみられ、同様にスピンの揺らぎのスペクトルと相関し



ている。

LSCの場合にも比例の温度依存性からのずれは低濃度でみられる。しかしながら、YBCの場合とは状況が異なる。Sr濃度を減少させると、ずれ始める温度は変化しないので、抵抗率の減少の度合いが大きくなっていく。また、ずれ始める温度はYBCと比較して高く、～500Kである[Nakamura, Takagi et al. 1992]。このような相違の生じる原因は今のところ明かではないが、スピン励起スペクトルの違いが関係しているのかもしれない。YBC等では運動量空間全体でスピンギャップが生じるが、LSCではスピン励起スペクトルの $q=Q$ 付近にインコメンシュレートなピークが現れる。圧力効果から定積抵抗率を見積もった結果からは、Sr濃度の減少とともにずれ始める温度が上昇する傾向がみられ、 $\chi(0)$ が減少を始める温度と対応しているようにもみえるが、抵抗率の減少の度合いはSr濃度が低いほど大きく、YBCの場合と異なっているのは確かである。この見積の結果は、 $\chi(0)$ と $\chi(Q)$ の両方が散乱に寄与していることを示しているのかもしれない。LSCの低濃度側においては、低温で局在の傾向がみられ、高温で抵抗率の飽和が関与している可能性も指摘されており[Takagi et al. 1992]、LSCの場合の比例の温度依存性からのずれの起源は単純ではない。

スピンの揺らぎによって温度に比例する抵抗率を説明しているものに2つの立場のものがある。そのひとつに2次元のフェルミ流体論の立場から説明している理論がある[Moriya et al., Pines]。スピンの揺らぎのself-consistent renormalization (SCR) 理論によれば、主に $q=Q$ の $\chi(q)$ が散乱を決めているため、 $\rho_{\infty} \propto \chi(Q) T^2$ と表せる[Moriya et al., Kohno et al.]。NMRの実験結果から計算して得られた運動量空間全体の $\chi(q)$ とフェルミ面の形から直接 $\rho_{\infty}$ を計算したものもある[Pines, Monthoux et al.]。YBCの場合、両理論とも散乱は主に $\chi(Q)$ で決まっているのでほとんど同じ結果が得られており、YBCの90K相では比例の温度依存性が導かれている。60K相でもSCR理論の $\rho_{\infty} \propto \chi(Q) T^2$ という関係はよく成り立っている。高温超伝導体をフェルミ流体論で記述するのは困難と考えられるが([2]参照)、この結果はある側面を捉えているのかもしれない。LSCの低濃度側では、抵抗率の飽和等の問題もあるが、 $\chi(Q)$ のみでは抵抗率の温度依存性は説明がつかない。今後、詳細な実験により、後者の理論から定積抵抗率と $\chi(q)$ を比較していく必要がある。

もうひとつの立場のものとして、強相関系から温度に比例する抵抗率の説明を行っている均一-resonating valence bond (RVB) 状態のゲージ場理論がある[Nagaosa

et al. 1990, 1990]。この理論ではゲージ場の揺らぎを介してスピノンとホロンが相互作用し、散乱が起こる。 $\chi(q, \omega)$ はスピノンの磁氣的性質を反映しており、運動量空間全体のスピンの揺らぎが散乱に寄与している。この理論では“スピニングャップ”はスピノンがシングレットを組むことによって生じると考えられており [Nagaosa et al. 1992]、その結果、散乱の減少に結びつく。

YBCの面内方向の抵抗率は、 $\rho_{xx}(T) = \rho_{xx}(T_0)F(T/T_0)$ という形にスケールする。 $n/m^*$ は温度変化しないので [Orenstein et al.], Boltzmannの輸送理論において、 $1/\tau \propto F(T/T_0)$ 、 $m^*/n \propto \rho_{xx}(T_0)$ となる。このことは $y \sim 0$ の場合も含めて、全ての酸素量において散乱機構は同じであり、 $\rho_{xx}$ はキャリアー濃度あるいは $n/m^*$ の変化によっておきていることを示す。酸素量が増加していくと $1/\rho_{xx}(T_0)$ は急激に増大し、 $y \sim 0$ 付近では発散する勢いである。このことは、電荷移動型絶縁体にリジッドにホールを注入していくという小さなフェルミ面の描像がくずれ、 $02p$ と $Cu3d$ の数多くの状態が伝導に寄与し始めていることを示す。この振る舞いは、LSCのホール係数 [Takagi] や光学反射スペクトルから求めたドゥルーズ部分の有効電子数 [Uchida et al.] の濃度依存性にも同じようにみられる。

最後に、比較のために高濃度側の“通常金属”について述べておくと、Cuサイトの $T_1^{-1}$ は値が小さく、ほぼ温度に比例していること [Yasuoka et al.] からわかるように、反強磁性的なスピンの相関はみられていない。このことは、“通常金属”での伝導機構が超伝導組成の場合と異なっていることを示している。

## (2) $\rho_c$

$\rho_c$ の値は、結晶構造とキャリアー濃度によって決定されている。 $Bi_2O_3$ 層をもつ $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_8$ や $CuO_2$ 面のCuの上下に頂点酸素のないT'型構造の $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ では値が大きく、頂点酸素のあるT型構造のLSCやYの層を除いてはCuとOが交互に並んでいるYBCでは比較的値が小さい。そして、キャリアーをドーピングしていくと $\rho_c$ は $\rho_{xx}$ よりも急激に減少する。LSCの場合にはX線吸収の実験からキャリアードーピングに伴い、急速に $02p_1$ 軌道と $Cu3d_{3/2}^{-1}, 2$ 軌道にホールが注入されていることが示されており [Chen et al.]、その結果として $\rho_c$ が急激に減少したものと考えられる。また、YBCの場合には $\rho_c$ の急激な減少は、酸素の出入りするCuO1次元鎖の酸素のオーダーリングに関係していると考えられる。

超伝導組成領域においては、 $\rho_c$ の温度依存性は $\rho_{ab}$ とは異なり、 $T \rightarrow 0$ のとき $\rho_c / \rho_{ab} \rightarrow \infty$ となる。この振る舞いは、 $\text{CuO}_2$ 面に平行な方向ではバンド的に伝導するのに対し、垂直な方向では伝導機構が異なっていることを示す。したがって、キャリアーは基本的に $\text{CuO}_2$ 面に束縛されていることになる。これに対し、LSCの $x=0.3$ では $\rho_{ab}$ と $\rho_c$ の温度依存性は一致していることから、 $\text{CuO}_2$ 面に垂直な方向にもバンド的に伝導し、異方的な3次元金属が実現しているものと考えられる。YBCの90K相とLSCの $x=0.2$ では $T_c$ 以上で $d\rho_c/dT > 0$ であるが、 $\rho_{ab}$ と $\rho_c$ の温度依存性は異なっており、 $\rho_c / \rho_{ab} \rightarrow \infty$  ( $T \rightarrow 0$ )と振る舞っているので、3次元性は強まっているものの、他的高温超伝導体と同じ状況にあると考えられる。以上より、超伝導組成においては全系共通にキャリアーは $\text{CuO}_2$ 面に束縛され、2次元系として扱えることがわかった。

キャリアーが $\text{CuO}_2$ 面内に束縛されているという描像に従えば、 $c$ 軸方向の電気伝導は、 $\text{CuO}_2$ 面への束縛から逃れた電子が隣の $\text{CuO}_2$ 面へトンネルすることによって起こると考えられる。 $\rho_c$ の物質依存性は波動関数の重なりという意味でトンネル確率と関係し、温度依存性はキャリアーを $\text{CuO}_2$ 面へ束縛する強さを表していると考えれば、実験結果は定性的には理解できる。 $\rho_c$ の温度依存性は温度のべきの形 $T^{-\alpha}$  ( $0 < \alpha < 2$ )で与えられ、この温度依存性は束縛の強さを反映していると考えられるので、束縛の機構を探る上で手がかりとなる。RVB理論[Anderson]ではスピノンとホロンの結合確率から $\rho_c \propto 1/T$ と予想されており、べき乗則という点では実験結果と一致している。均一RVB状態のゲージ場理論では $\rho_c \propto \sqrt{T}$ と予想されているが、超伝導組成では $\rho_c(T)$ は下に凸な曲線になっている。

### (3) 抵抗率の不純物置換効果

Cuサイトが一種類であるために不純物置換効果の意味が明確なLSCにおいて、ZnとNiによるCuサイト置換を試みた。 $\rho_{ab}(T)$ は不純物置換を行うと、置換量に比例した大きさだけ平行移動しながら値が増加する。これは、キャリアー濃度を減少させた場合に現れる、傾きが大きくなりながら値が増加するという振る舞いとは異なる。置換した不純物は散乱中心として働き、不純物濃度に比例した残留抵抗として $\rho_{ab}(T)$ に現れていると考えられる。 $\rho_c(T)$ の場合には不純物置換を行っても、置換量が少量であれば変化はみられない。キャリアー濃度を変化させた場合には、 $\rho_c$ は対数スケールで変化することを考えると、キャリアー濃度は変化していないとい

いであろう。以上より、不純物置換によって基本的にはキャリアー濃度は変化しないことが示された。また、 $\rho_{xx}(T)$ と $\rho_{xy}(T)$ に現れる不純物置換効果が異なるということは、 $\text{CuO}_2$ 面に平行な方向と垂直な方向の伝導機構の相違のもうひとつの証拠にもなる。

不純物置換によって $\rho_{xx}(T)$ に現れる残留抵抗はかなり大きい。ZnあるいはNiで4%置換すると、置換していないときと比べて300Kでの値は約2倍になる。不純物置換していない場合の $\text{CuO}_2$ 面内方向の散乱は主にスピンによって決まっていることを考慮すると、不純物は磁性不純物として働いている可能性が大きい。不純物置換したLSCの帯磁率から求めた有効モーメントが、超伝導消失のために最低必要な不純物濃度と相関していることが示されており[Xiao et al.]、この可能性に肯定的である。不純物としては現在のところZnとNiの2種類だが、残留抵抗の大きさと $T_c$ の抑制の大きさの間には相関が認められる。磁性不純物として働いていると考えれば、この相関は散乱中心と対破壊効果として自然に説明がつく。このことが一般に成り立つか、今後多くの種類の不純物で確認していく必要がある。それと同時に不純物が磁性不純物として働いているか実験的に確認する必要もある。

不純物によって超伝導を破壊したときの振る舞いはSr濃度によって異なる。 $x=0.15$ の場合には低温で局在の傾向を示すが、 $x=0.2$ では4.2Kまで金属的な温度依存性を示し、局在の兆候は現れていない。前者は絶縁体であるのに対し、後者は金属である。このような違いは、ひとつにはキャリアー濃度の違いが関係しているのだと考えられる。キャリアー濃度が増加すると不純物ポテンシャルに対するスクリーニングが有効に働き、局在が起こりにくくなるはずである。もうひとつの原因としては次元性が関係しているのではないかと考えられる。(2)で述べたが、キャリアー濃度の増加にともなって3次元性が強くなっていくので、局在は起こりにくくなるであろう。 $x=0.2$ の結果を考慮すると、超伝導と局在が拮抗しているわけではないように見える。したがって、局在が超伝導を抑制している直接の原因ではないことになる。

#### (4) ホール係数およびその不純物置換効果

YBCの90Kでは $R_H \propto 1/T$ となることが単結晶を用いて確認された。還元した場合にはホール係数は高温側では同様に温度に反比例するが、抵抗率の比例の温度依存性か

らのずれに対応して、 $1/T$ 依存性からずれ始め、結果的にピークをつくる。このピークの温度は抵抗率で傾きが最大になる温度にほぼ対応しており、酸素量減少とともに高温側に移動する。このようにホール係数と抵抗率は独立ではなく、連動して温度変化する。このようなホール係数の温度依存性・キャリアー濃度依存性は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$ においてもみられており、やはり抵抗率と連動している[Kendziora et al.]。

LSCの $x=0.15$ の場合は、YBCの $1/T$ 依存性ほどではないが、ホール係数の温度依存性は強い。しかしながら、LSCの場合はキャリアー濃度の低い領域においても300Kまでの範囲でYBCのような明確なピークは認められない。このことはLSCの抵抗率の例外的な振る舞いと関係があるものと思われる。

以上から、ホール係数の強い温度依存性は、 $T_c$ が最大の組成のみならず全組成領域においてみられ、高温超伝導体一般の性質であることがわかる。この振る舞いは温度依存性を示さない通常の金属とは異なる。

ホール係数の温度依存性についてフェルミ流体論の立場からの説明がいくつかある。2キャリアーモデルではキャリアー濃度と移動度の不自然な値や温度依存性が必要となる。磁気的skew散乱では帯磁率に比例するはずであるが、実際にはそのような関係はみられない。フェルミ面の一部で散乱緩和時間が $\tau \propto 1/T^2$ であると仮定して温度依存性を説明しているものもあるが、緩和時間は高温では抵抗率と同じように $\tau \propto 1/T$ が支配的になるはずである。以上のことは、基本的にフェルミ流体論の立場からでは様々な系での温度依存性を説明できないことを示す。ただし、ホール係数のキャリアー濃度依存性については、LSCの符号の反転も含めてフェルミ流体論の立場から説明が行われている。バンド計算から得られたLSCのホール係数の $S_T$ 濃度依存性を図8-1に示す[Allen et al.]。この立場からは温度依存性も含めたホール係数の振る舞いの統一的な説明には成功していない。

強相関係の立場の均一RVB状態のゲージ場理論[Nagaosa et al.]からもホール係数の温度依存性について説明が試みられている。定量的にはまだ不十分ではあるが、いわゆる“スピンギャップ”が開く温度よりも高温では温度依存性・濃度依存性ともに定性的に一致している。今後、定量性を調べていく必要がある。

また、RVB理論からは、ホール係数よりもむしろ $\cot \Theta_H = \rho_{xx}/R_H B$  ( $\Theta_H$ : ホール角)の方に物理的な意味があるという議論もある[Anderson]。それによれば、縦方向と

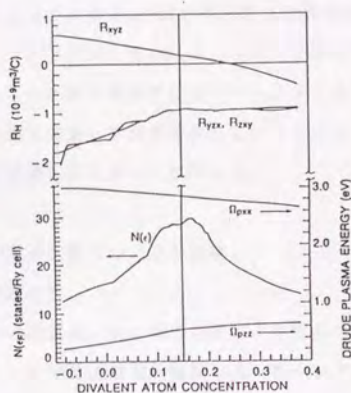


図8-1 バンド計算によって得られた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のホール係数(図中の $R_{xyz}$ )のSr濃度依存性[Allen et al.]。

横方向で散乱機構が異なっており、横方向の散乱はフェルミ粒子同士の散乱であるスピノ-スピノ散乱で決まっているので、横方向の散乱緩和時間 $\tau_H$ は $1/T^2$ に比例する。したがって、 $\cot\theta_H = 1/\omega_c \tau_H = \alpha T^2 + C$  ( $\omega_c$ はサイクロトロン角振動数、 $C$ は磁性不純物濃度に比例する)という形で表される。この議論ではスピノ-スピノ散乱を横方向の散乱の起源としているので、第5章で述べたようにYBCにおいて“スピンギャップ”が開いたときでも $\cot\theta_H$ に影響が現れないという事実とは明らかに矛盾する。しかしながら、本研究で示したYBCや不純物置換したLSCを含む多くの系(良質な単結晶試料に限る)で $\cot\theta_H = \alpha T^2 + C$ という関係が比較的よく成り立ち、抵抗率と同様に $C$ が不純物濃度に比例しているという点から考えて、強相関の2次元系では $\cot\theta_H$ は何らかの緩和時間を表しているのかもしれない。

次にホール角の立場から、不純物置換した場合とキャリア濃度を減少させた場合のホール係数を比較してみる。 $\cot\theta_H = \alpha T^2 + C$ 、 $\rho_{xx} = aT + b$ という形における、 $R_H = \rho_{xx} / B \cot\theta_H$ の関係がある。キャリア濃度を減少させた場合には、 $C$ と $b$ はほぼ0のまま、 $\alpha$ は減少し、 $a$ は増加する結果、ホール係数は増加する。不純物置換した場合には、 $\alpha$ と $a$ が一定のまま、 $C$ はわずかに、そして $b$ は大きく増加する結果、ホール係

数が増加する。両方の場合でホール係数は増加して類似してはいるが、ホール角の立場からは意味が異なることになる。YBCで抵抗率の急激な減少とホール係数のピークが相関していることを述べたが、それはホール角の立場からは自然なことである。現在のところ、ホール角の意味は明かではないが、少なくとも高温超伝導体においては抵抗率とホール係数は連動して温度変化していることが示されており、フェルミ流体論の範疇にある金属の振る舞いとは異なる。

## [2] 高温超伝導体の電子状態についての描像

### (1) キャリアー濃度依存性

銅酸化物超伝導体の母物質は、強い電子相関により生じた電荷移動型絶縁体で反強磁性秩序を示す。この母物質では電子相関によってバンド描像は破綻している。そこにキャリアーをドーピングしていくと、少量のドーピングで金属化すると同時に超伝導が出現する。この超伝導を示す組成領域では、全系共通に、面内方向と垂直方向で伝導機構が異なり、キャリアーは $\text{CuO}_2$ 面内に束縛されているという結論が得られた。

超伝導組成から更にキャリアードーピングを進めていくと、2次元性が弱まり、超伝導を伴わないいわゆる“通常金属”の組成領域に至る。この領域に属する代表例としては、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSC) の $x=0.3$ が挙げられる。この物質では $\rho_{xx}$ と $\rho_{xy}$ の温度依存性が一致する。したがって、超伝導組成での方向による伝導機構の相違はなくなり、系は異方的な3次元金属で扱ってよいものと考えられる。キャリアーの $\text{CuO}_2$ 面内への束縛という観点からみると、超伝導組成では何らかの機構によってキャリアーを $\text{CuO}_2$ 面に束縛していたのであるが、キャリアー濃度を増加させるとその機構が働かなくなり、その結果として3次元系が実現するようになるという見方ができる。

### (2) “通常金属”での電子状態の描像について

LSCの $x=0.3$ では、ホール係数の符号は負であり[Takagi]、Cuサイトの $T_1^{-1}$ は値が小さくほぼ温度に比例しているため[Yasuoka et al.]、バンド描像とよく合う。この組成領域では、電子相関が弱まった結果、フェルミ流体にかなり近い状態が実現していると考えられる。この状況は、例えば、金属絶縁体転移を起こす $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{V}$

0<sub>3</sub>の金属状態 ( $x > 0.25$ ) とよく似ている。低温で抵抗率が  $T^2$  に比例し、パウリ常磁性を示し、ホール係数が温度に依存しないことから、この物質もフェルミ流体的であると考えられている [Eisaki]。SrVO<sub>3</sub> のホール係数の符号・値は、バンド描像から予想されるものとよく一致している。これらの事実から、Cu系の“通常金属”は決して特殊なものではなく、多くの系に共通した金属状態と考えられる。

### (3) 超伝導組成での電子状態の描像について

Cu系の“通常金属”は多くの系に共通した金属状態であると考えられることは既に述べた。それでは他の系とは異なるCu系の特徴は何かといえば、絶縁体と“通常金属”の間に2次元電子系としての超伝導相 (strange metal相) が存在することである。このことはLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> などのように、キャリアを注入することによって絶縁体から直接フェルミ流体的な金属へと転移する場合は明らかに状況が異なる。途中に2次元電子系が存在することによって高温超伝導の発現が可能になったと言える。少量のドーピングで金属絶縁体転移の起こる (LSCの場合で  $x = 0.05$ ) ことがCu系の特徴とされているが、それは途中に2次元系が存在しているからで、“通常金属”が実現する組成 (LSCで  $x \geq 0.3$ ) で考えれば、La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> ( $x = 0.25$  で転移する) などと大きな違いはないという見方もできるかもしれない。

それでは、2次元電子系はどのような描像で記述できるのであろうか? 大きくわけて2つの見方がなされている。ひとつは高濃度側からのアプローチでフェルミ流体論によるものである。(高濃度側からのアプローチといっても、2次元系を扱っているのであるから3次元系である“通常金属”とは状況が異なる。) もうひとつは母物質側からのアプローチで強相関電子系として扱う立場である。本研究によって主にスピンの揺らぎによってキャリアが散乱されることが明らかになったので、ここでは相互作用としてスピンの揺らぎを取り入れている理論的をしぼって考えていく。

2次元のフェルミ流体論の立場から、スピンの揺らぎを取り入れて温度に比例する抵抗率を説明している理論 [Moriya et al., Monthoux et al.] がある。しかしながら、2次元フェルミ流体論の立場からでは説明困難なことも多く存在する。符号の反転を示すホール係数の大きなキャリア濃度依存性はそのひとつである [Takagi]。フェルミ流体の立場では、大きなフェルミ面をもち、フェルミ面はキャ



リアー濃度によってあまり変化しないはずなので、ホール係数の濃度依存性は単純には説明できない。ホール係数の温度依存性の大きいこともフェルミ流体論では説明困難である。第5章で述べた $1/\rho_{xx}(T_0)$ の振る舞いから、酸素量とともに伝導に寄与する状態が急速に増加していることが示されたが、このこともフェルミ流体論から予想される描像と矛盾する。光学反射スペクトルから求めたドゥルーデ部分の有効電子数の振る舞い[Uchida et al.]も、 $1/\rho_{xx}(T_0)$ と類似しており、同じ問題がある。どのような特殊な事情を考えても、2次元電子系のすべての性質をフェルミ流体論の立場から説明するのは不可能と思われる。

強相関の立場からスピンの関与した散乱機構で温度に比例した抵抗率を説明しているものに均一-resonating valence bond (RVB) 状態のゲージ場理論がある[Nagaosa]。この理論ではフェルミ流体論では互いに矛盾していた多くの実験事実、例えば、大きなフェルミ面と正のホール係数などを全般的によく説明している。また、キャリアーを $\text{CuO}_2$ 面に束縛して2次元系が実現するという描像ともよく合っている。RVB理論[Anderson]では、電子を $\text{CuO}_2$ 面から取り出すにはホロンとスピノンを結合させることが必要で、結果的に $\text{CuO}_2$ 面に束縛されると説明されている。この説明に従えば高濃度側で3次元系が実現するのは、キャリアードーピングにより電子相関が弱まり、その結果 $\text{CuO}_2$ 面への束縛が破れたということになるであろう。

以上の2つの立場を様々な実験結果と比較すると、超伝導組成では強い電子相関が残っているために、フェルミ流体論では扱えないと考えざるをえないであろう。高温超伝導体の電子状態を解明していくためには、理論面からの強相関系の理解が進むことと同時に、実験結果との定量的な比較を行うことが必要であろう。

### [3] 超伝導状態について

次に超伝導状態に関して考察する。超伝導組成においては、キャリアーは $\text{CuO}_2$ 面に束縛され、常伝導状態の抵抗率からみる限りキャリアーと相互作用しているのは主にスピンの揺らぎであることが明らかになった。このことは、超伝導も $\text{CuO}_2$ 面を舞台としてスピンの揺らぎとの相互作用で起きている可能性が大きいことを示す。

$\text{CuO}_2$ 面が超伝導の舞台とはいえ、完全な2次元系では有限温度で超伝導は出現しない。超伝導が実現するためには $\text{CuO}_2$ 面間の結合による3次元性が必要と考えられる。この結合の強さを見積もるという意味では第4章で述べた $\rho_{xx}$ の振る舞いは目安

になり得るが、実際には $\rho_c$ と $T_c$ の間には単純な相関はなかった。だが、ここで注意しなければならないのは、 $\rho_c$ は $c$ 軸方向に積層した全体の構造を反映していて、結晶構造が複雑な場合には絶縁体的なブロック層が支配的になって必ずしも $\text{CuO}_2$ 面間の結合をみているのではないということである。例えば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ で表される一連の系では、 $n=1$ のときには $T_c \sim 10\text{K}$ であるが、 $n \geq 2$ のときには、 $n=2$ で $T_c \sim 90\text{K}$ 、 $n=3$ で $T_c \sim 110\text{K}$ というように急激に増加する。このことは $n \geq 2$ のときの積層した $\text{CuO}_2$ 面間の結合が超伝導に重要であるということを示唆している。 $c$ 軸方向のコヒーレンス長が、数Åと $c$ 軸の格子定数と比較して短いため、2層の結合でも3次元性は十分得られるのかもしれない。ちなみに、 $\rho_c$ の値は基本的に絶縁体的な $\text{Bi}_2\text{O}_7$ 層で決定されており、 $n$ の値によらない。 $n \geq 4$ では $T_c$ が減少するという報告もあるが、3次元性が強くなりすぎてキャリアの $\text{CuO}_2$ 面への束縛が弱くなった結果なのかもしれない。また、構造がほとんど同じである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ と $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_8$ は、 $T_c$ がそれぞれ $\sim 10\text{K}$ 、 $\sim 80\text{K}$ で、 $\rho_c$ がそれぞれ $\sim 10^4 \Omega \text{cm}$ 、 $\sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$ である。両物質の構造では単位格子中に $\text{CuO}_2$ 面が一層あるのみであるから、 $\rho_c$ は $\text{CuO}_2$ 面間の結合の目安となるはずであり、事実 $\rho_c$ と $T_c$ の間に相関が認められる。以上から、 $\text{CuO}_2$ 面間の結合が $T_c$ を決定する上での重要な因子であると結論していいであろう。もちろん、キャリアを $\text{CuO}_2$ 面に束縛するという意味では2次元性が必要で、ある程度の異方性は必要である。

第7章の不純物置換の実験から、不純物の種類によらず、 $\rho_{ab}(T)$ に現れる残留抵抗の大きさが超伝導の対破壊効果の程度を決めているようにみえた。不純物が磁性不純物として働いているのならば説明がつくのもかもしれないが、現在のところよくわかっていない。残留抵抗と対破壊効果の相関には磁性が関係しているようであり、超伝導の理論をテストしていく上で重要な意味をもつであろう。

高温超伝導の実現のためには格子が歪み、斜方晶である必要があるということがしばしば言われるが、LSCにおいて高圧下で正方晶-斜方晶転移温度を下降させても超伝導を抑制する効果は特にみられなかった。今後、更に大きな圧力をかけて構造相転移温度を $T_c$ よりも下げて、確認する必要がある。

## 第9章 総括

高温超伝導は、母物質の電荷移動型絶縁体といわれる“通常金属”の間の微妙な領域において出現する。この領域における $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ 、ホール係数の振る舞いを明らかにし、そのことをもとにして電子状態についての理解を深めることを目的として研究を行った。異方的な輸送現象、 $\rho_{ab}(T)$ と磁性の相関を中心とした研究を行い、様々な物質のキャリアー濃度依存性をもとにして電子状態や散乱機構について考察した。本研究は、いうまでもなく、試料の質の向上によって初めて可能になった。試行錯誤の上、現在可能な方法の中で最良と思われる結晶成長法の選択を行うことにより、定量的に信頼できる輸送係数の測定が可能になった。

$\rho_{ab}$ は $T_c$ が最大の組成付近では温度に比例するが、その組成よりも低キャリアー濃度側では磁気的な性質を反映して比例の温度依存性には従わなくなる。 $\rho_c$ は、結晶構造によって値が大きく異なるが、絶対零度に向けて非金属的に振る舞うという点では共通している。ホール係数は、通常の金属とは異なり、強い温度依存性を示す。YBCの90K相ではホール係数は温度に反比例する。アンダードーピング領域では、ホール係数は $\rho_{ab}$ と連動して磁気的な性質を反映している。

超伝導組成においては、異方的な抵抗率 $\rho_{ab}$ 、 $\rho_c$ の振る舞いの相違から、 $\text{CuO}_2$ 面に平行な方向と垂直な方向で伝導機構が異なり、キャリアーは $\text{CuO}_2$ 面内に束縛されていることが明らかになった。 $\rho_c$ の値は結晶構造やキャリアー濃度に依存するが、この2次元性は高温超伝導体に共通なものである。Cu系の他の遷移金属酸化物の金属絶縁体転移と異なる点は、絶縁体と“通常金属”の間に2次元電子系の存在することである。このことがCu系でのみ超伝導が発現する理由と考えられる。この2次元電子系はホール係数や $1/\rho_{ab}(T_0)$ などの振る舞いから判断して、フェルミ流体論の立場から理解するのは困難である。強相関の立場からのアプローチが必要であろう。

2次元電子系ではスピンの揺らぎが重要な役割を果たしている。 $\rho_{ab}$ とスピンの揺らぎのスペクトルの温度依存性の間には相関がある。すなわち、 $\rho_{ab}$ は超伝導組成においては基本的に温度に比例するが、最大の $T_c$ の組成よりも低濃度側では一様帯磁率あるいは交番帯磁率の減少に対応して $\rho_{ab}$ は低温でT-linearよりも急激に減

少する。この相関はキャリアが主にスピンのによって散乱されている証拠である。スピンの揺らぎから温度に比例する抵抗率を説明しているものには、大きくわけてフェルミ流体論の立場のものと強相関の立場のものがあるが、温度に依存するホール係数を考慮にいれると前者の立場からでは説明するのが難しい。

不純物 (Zn, Ni) 置換した場合の  $\rho_{xx}$  と  $\rho_{xy}$  の振る舞いを、Sr濃度を变化させた場合と比較することによって、不純物置換では基本的にキャリア濃度は変化しないことが示された。不純物による超伝導の抑制の原因は、不純物が磁性不純物として働いて対破壊していることが予想される。ホール角による解析はLSCの場合にも有効であり、ホール係数は抵抗率と連動して温度変化していることが明らかになった。しかし、その物理的意味は不明である。散乱緩和時間を表している可能性が大きいですが、もしそうだとすれば縦方向と横方向で緩和時間の温度依存性が異なることになり、フェルミ流体論の立場からは説明がつかない。

本研究によって、高温超伝導体がどのように異常で、どのような特徴を持ち、どのような枠組みに収まるのかがある程度明らかになった。また、定量的に信頼できるデータが得られた。今後、実験と理論の連携プレーで強相関電子系の物理の研究が発展していくであろう。本研究はそのための基盤となったものと信じる。

## 謝辞

卒論学生として内田研究室に入ってから6年の間、多くの方々にお世話になって研究を続けてくることができました。深く感謝いたします。

内田慎一教授には、卒論当時から6年間指導していただきました。卒論当時から興味深いテーマを与えてくださいました。世界に通用する研究室で研究を行うという貴重な機会を与えてくださったことは、これから研究を続けていく上で大きな実りになったと思います。

高木英典講師には、物づくりから測定までの広い範囲にわたり、実験面で鍛えていただきました。物性実験に取り組む姿勢を教えていただきました。また、多くのディスカッションをしていただき、大いに勉強になりました。

通産省電子技術総合研究所の鶴木博海博士と岡邦彦博士には、フローティングゾーン法による結晶作製について指導していただきました。

物性研究所の毛利信男教授と村山千寿子技官には高圧実験の機会を与えていただき、細部にわたって指導していただきました。

工業化学科の北沢宏一教授と岸尾光二助教授には、化学的な面でいろいろと相談にのっていただきました。フローティングゾーンとEPMAの装置を使用させていただきました。

理学部物理学科の十倉好紀助教授と有馬孝尚助手には、いろいろなアドバイスをしていただき、また、フローティングゾーン装置を使用させていただきました。

卒論生当時研究生として在籍されたライオン株式会社の岩淵裕行氏には本研究の基礎となる部分を築いていただきました。

永崎洋助手には、多くの相談にのっていただきました。その中から、いろいろなアイデアが生まれました。実験面でも、フローティングゾーン法による結晶成長等多数の実験でお世話になりました。

修士課程の竹中康司君には、非双晶化でお世話になりました。リスクが大きいにも関わらず、取り組んでいただき、感謝しています。

修士課程の井戸立身君、中村泰信君、玉作賢治君、日夏貴史君には、結晶作製の議論を行っていただき、また、結晶を提供していただきました。卒論生の町田友樹君、古沢浩君とは、不純物置換効果の研究を共同で行いました。

工業化学科北沢研究室の元平直文君、長野利彦君、木村剛君には、EPMAの使用法を教えていただいたり、結晶作製法の議論をしていただきました。

総合試験所の高橋ツタ技官には、公私にわたり、多くの面でお世話になり、励ましていただきました。

ここに挙げた以外にも、現NTTの佐藤寿志博士その他多くの方々にお世話になりました。深く感謝いたします。

参考文献

A

- Allen P. B., Pickett W. E., and Krakauer. H. 1987, Phys. Rev. B **36**, 3926.  
Allen P. B. et al., Phys. Rev. B **37**, 7482 (1988).  
Alloul H., Ohno T., and Mendels P., Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989).  
Anderson P. W., Phys. Rev. Lett. **67**, 2092 (1991).  
Anderson P. W. and Zou Z., Phys. Rev. Lett. **60**, 132 (1988).

B

- Bednorz J. G. and Muller K. A., Z. Phys. B **64**, 189 (1986).  
Bianconi. A, Congiu Castellano. A, de Santis. M. Delogu. P. Gargano. A.  
and Giorgi. R. Solid State Comm. **63**, 1135 (1987).  
Birgeneau R. J., Kanster M. A., Aharony A., Shirane G., and Endoh Y.,  
Physica C **153-155**, 515 (1988).  
Bucher B., Karpinsky J., Kaldis E., and Wachter P., Physica C **167**, 324  
(1990).

C

- Cava R. J., Hewat A. W., Hewat E. A., Batlogg B., Marezio M., Rabe K. M.,  
Krajewski J. J., Peck Jr. W. F., and Rupp Jr. L. W., Physica C **165**, 419  
(1990).  
Chen C. H., Werder D. J., Schneemeyer L. F., Gallagher P. K., and  
Waszczak J. V., Phys. Rev. B **38**, 2888 (1988).  
Chen C. T., Tjeng L. H., Kwo J., Kao H. L., Rudolf P., Sette F., and  
Fleming R. M., Phys. Rev. Lett. **68**, 2543 (1992).  
Cheong S-W., Aeppli G., Mason T. E., Mook H., Hayden S. M.,  
Canfield P. C., Z. Fisk, K. N. Clausen, and J. L. Martinez, Phys. Rev.  
Lett. **67**, 1791 (1991).  
Chien T. R., Wang Z. Z., and Ong N. P., Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991).

D

E

Eisaki H., Doctor thesis (1992).

F

G

Gurvitch M. and Fiory A. T., Phys. Rev. Lett. 59, 1337 (1987).

H

Hagen S. J., Jing T. W., Wang Z. Z., Horvath J. and Ong N. P., Phys. Rev.

B 37, 7928 (1988).

Hamada N. et al., Phys. Rev. B 42, 6238 (1990).

I

Ido T., Master thesis (1991).

Iye Y., in Physical Properties of High-Temperature Superconductors,

edited by Ginsberg D. M. (World Scientific, Singapore 1992) Vol. 3

Iye Y., Tamegai T., Sakakibara T., Goto T., Miura n., Takeya H. and

Takei H., Physica C 153-155, 26 (1988).

J

K

Kadowaki K., Menovsky A. A., and Franse J. J. M., Physica B 165-166, 1159  
(1990).

Kendziora C., Mandrus D., Mihaly L., and Forro L., Phys. Rev. B 46, 14297  
(1992).

Kim H. J. and Moret R., Physica C 156, 363 (1988).



Kimura T., Master thesis (1993).

Kishio K., Shimoyama J., Hasegawa T., Kitazawa K., and Fueki K., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1228 (1987).

Kitaoka Y., Ishida K., Zheng G. -q., Ohsugi S., Fujiwara K., and Asayama K., in Mechanism of Superconductivity (JJAP series 7, 1992), p.185

Kohno H. and Yamada K., Prog. Theor. Phys. 85, 13 (1991).

## L

Logan B. F., Rice S. O., and Wick R. F., J. Appl. Phys. 42, 2975 (1971).

## M

Manako T., Kubo Y., and Shimakawa Y., Phys. Rev. B 46, 11019 (1992).

Mandrus D., Forro L., Kendziora C., and Mihaly L., Phys. Rev. B 45, 12640 (1992).

Martin S., Fiory A. T., Fleming R. M., Schneemeyer L. F. and Waszcak J. V., Phys. Rev. B 41, 846 (1990).

Montgomery H. C., J. Appl. Phys. 42, 2971 (1971).

Monthoux P. and Pines D., submitted to Phys. Rev. B

Moriya T., Takahashi Y., and Ueda K., J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2905 (1990).

Mott N. F., in METAL-INSULATOR TRANSITIONS (TAYLOR & FRANCIS LTD, 1974).

Murayama C., 固体物理 27, 713 (1992).

Murayama C., Iye Y., Enomoto T., Mori N., Yamada Y., Matsumoto T., Kubo Y., Shimakawa Y., and Manako T., Physica C 183, 277 (1991).

## N

Nagaosa N. and Lee P. A., Phys. Rev. Lett. 64, 2450 (1990).

Nagaosa N. and Lee P. A., Phys. Rev. B 43, 1233 (1991).

Nagaosa N. and Lee P. A., Phys. Rev. B 45, 966 (1992).

Nakamura Y., Master thesis (1992).

Nakazawa Y. and Ishikawa M., *Physica C* 158, 381 (1989).

O

Oka K. and Unoki H., *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, L1590 (1987).

Oka K., Nakane K., Ito M., Saito M. and Unoki H., *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L1065 (1988).

Oka K. and Unoki H., *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, L909 (1990).

Ong N. P., in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors*, edited by Ginsberg D. M. (World Scientific, Singapore 1990) Vol. 2, p. 459

Orenstein J., Thomas G. A., Millis A. J., Cooper S. L., Rapkine D. H., Timusk T., Scheneemeyer L. F., and Waszczak V., *Phys. Rev. B* 42, 6342 (1990).

P

Pei S., Jorgensen J. D., Hinks D. G., Dabrowski B., Lightfoot P., and Richards D. R., *Physica C* 169, 179 (1990).

Pickett W. E., *Rev. mod. Phys.* 61, 433 (1989).

Pines D., *Physica B* 163, 78 (1990).

Poulsen H. F., Andersen N. H., Andersen J. V., Bohr H. and Mouritsen O. G., *Nature* 349, 594 (1991).

Q

R

Rossat-Mignod J., Regnault L. P., Vettier C., Bourges P., Burllet P., Bossy J., Henry J. Y., and Lapertot G., *Physica C* 185-189, 86 (1991).

S

Shafer M. W., Penny T., and Olson B. L., in *Novel superconductivity* edited

- by Wolf S. A. and Kresin V. Z. (Plenum 1987) p.771
- Shishido T., Fukuda T., Toyota N., Ukei K. and Sasaki T., *J. Cryst. Growth* **85**, 599 (1987).
- Sundqvist B. and Andersson B. M., *Solid State Commun.* **76**, 1019 (1990).

## T

- Takagi H., Doctor thesis (1990).
- Takagi H., Eisaki H., Uchida S., Maeda A., Tajima S., Uchinokura K., and Tanaka S., *Nature* **332**, 236 (1988).
- Takagi H., Batlogg B., Kao H. L., Kwo J., Cava R. J., Krajewski J. J., and Peck, Jr. W. F., *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2975 (1992).
- Takei H., Asaoka H., Iye Y. and Takeya H., *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1102 (1991).
- Takenaka K., Master thesis (1993).
- Takigawa M., Reyers A. P., Hammel P. C., Thompson J. D., Heffer R. H., Fisk Z., and Ott K. C., *Phys. Rev. B* **43**, 247 (1991).
- Tanahashi N., Iye Y., Tamegai T., Murayama C., Mori N., Yomo S., Okazaki N. and Kitazawa K., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L762 (1989).
- Tanaka I. and Kojima H., *Nature* **337**, 21 (1989).
- Tanamoto T., Kohno H., and Fukuyama H., *J. Phys. Soc. Jpn.* **61**, 1886 (1992).
- Tokura Y., Torrance J. B., Huang T. C. and Nazzari A. I., *Phys. Rev. B* **38**, 7156 (1988).
- Tonogai T. and Miyashita K., Bachelor thesis (1993).
- Tozer S. W., Kleinsasser A. W., Penny T., Kaiser D. and Holtzberg F., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1768 (1987).

## U

- Uchida S., Ido T., Takagi H., Arima T., Tokura Y., and Tajima S., *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1990).

V

W

Welp U., Grimsditch M., You H., Kwok W. K., Fang M. M., Crabtree G. W. and  
Liu J. Z., *Physica C* 161, 1 (1989).

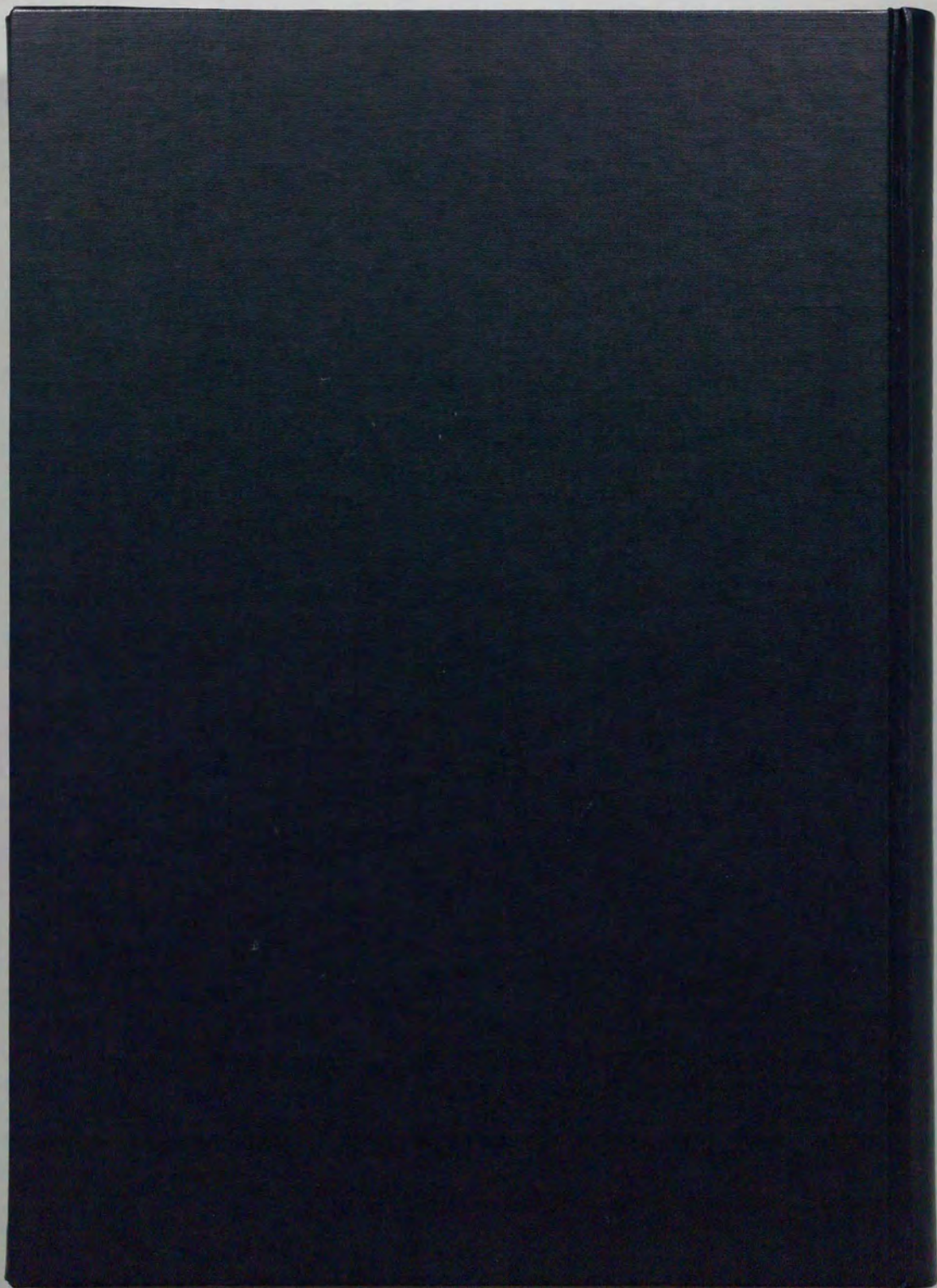
X

Xiao G., Cieplak M. Z., Xiao J. Q., and Chien C. L., *Phys. Rev. B* 42, 8752  
(1990).

Y

Yasuoka H., Imai T., and Shimizu T., in *Strong Correlation and  
Superconductivity*, edited by Fukuyama H., Maekawa S., and  
Malozemoff A. P. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1989), p. 254.

Z



1 2 3 4 5 6 7 8  
Inches  
1 2 3 4 5 6 7 8  
cm

### 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

