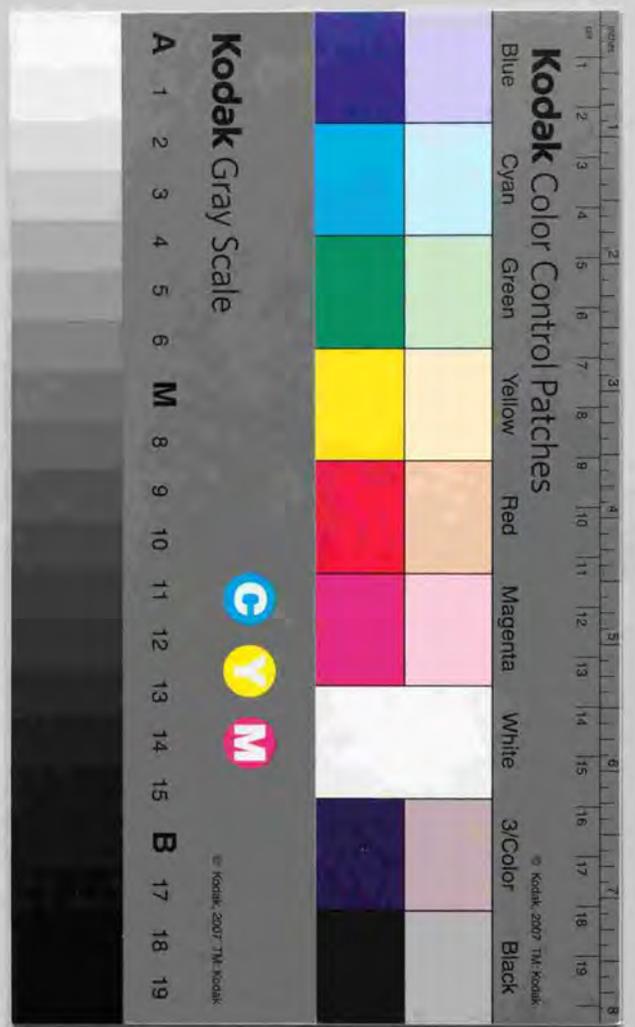


Bi系酸化物超伝導体の異方性制御と輸送特性

本橋 輝樹



学位論文

Bi系酸化物超伝導体の異方性制御と輸送特性

Anisotropy control and transport properties
of Bi-based superconducting cuprates

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

Department of Applied Chemistry, University of Tokyo

February, 2000

本橋 輝樹

MOTOHASHI, Teruki

指導教官: 北澤 宏一 教授

岸尾 光二 教授

目次

第1章 序論	1
1.1 銅酸化物超伝導体の電磁氣的異方性	2
1.2 銅酸化物超伝導体の臨界電流特性	3
1.2.1 銅酸化物超伝導体中の量子化磁束	4
1.2.2 異方性と臨界電流特性	5
1.3 Pb置換 Bi2212の概要	7
1.3.1 Bi2212について	7
1.3.2 高濃度 Pb置換 Bi2212 単結晶における優れた臨界電流特性	8
1.4 研究目的	11
参考文献	12
第2章 試料作製	15
2.1 単結晶育成	15
2.2 育成結晶の化学組成評価	16
2.3 結晶の軸方位決定	17
2.4 ポストアニール処理	17
2.5 単結晶試料の基礎評価	20
参考文献	24
第3章 Pb置換 Bi2212 単結晶の異方的輸送特性	27
3.1 Bi2212の電磁氣的異方性に関するこれまでの研究	27
3.2 本章の目的	32
3.3 実験方法	32
3.4 結果及び考察	33
3.4.1 Bi(Pb)2212 単結晶の面間抵抗率 ρ_c	33
3.4.2 Bi(Pb)2212 単結晶の面内抵抗率 ρ_a, ρ_b	37
3.4.3 Bi(Pb)2212の電磁氣的異方性	41
3.4.4 Bi2212の抵抗率異方性に対するPb置換効果	45
3.4.5 高濃度 Pb置換 Bi2212 単結晶 ($x=0.6$) における面内抵抗率の異常	47
3.5 3章のまとめ	51
参考文献	52
第4章 Bi(Pb)2212 における c 軸反射率測定	55
4.1 銅酸化物超伝導体における異方性評価の困難さ	55

4.2	銅酸化物超伝導体における c 軸反射率測定	57
4.3	本章の目的	59
4.4	実験方法	60
4.4.1	測定試料準備	60
4.4.2	c 軸反射率測定	61
4.5	結果及び考察	66
4.5.1	Bi(Pb)2212 単結晶の c 軸反射率スペクトル	66
4.5.2	Bi(Pb)2212 の c 軸複素誘電関数	70
4.5.3	銅酸化物超伝導体における λ_c と σ_c のユニバーサルな関係	77
4.5.4	Bi(Pb)2212 の c 軸光学伝導度 $\sigma_c(\omega)$	80
4.5.5	400 cm^{-1} 付近の "anomalous bump" について	83
4.6	4章のまとめ	87
	参考文献	88
第5章	Bi(Pb)2212 単結晶における Hall 係数測定	91
5.1	はじめに	91
5.2	実験方法	91
5.3	結果及び考察	93
5.3.1	Bi(Pb)2212 単結晶の Hall 係数 R_H	93
5.3.2	Bi(Pb)2212 単結晶の Hall 角 $\cot \theta_H$	96
5.4	5章のまとめ	99
	参考文献	100
第6章	磁場中における Bi(Pb)2212 単結晶の輸送特性	101
6.1	はじめに	101
6.2	実験方法	101
6.3	結果及び考察	103
6.3.1	Bi(Pb)2212 単結晶における磁場中の ρ_c 測定	103
6.3.2	高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶における磁場中の ρ_a, ρ_b 測定	114
6.4	6章のまとめ	121
	参考文献	122
第7章	Bi(Pb)2212 における異方性低下のメカニズム	125
7.1	Bi2212 への Pb 置換効果に関する実験的知見	125
7.2	Bi(Pb)2212 単結晶における ρ_c - T 曲線のフィッティング	130
7.2.1	RVB 理論に基づいたフィッティング	131
7.2.2	熱活性プロセスを仮定したフィッティング	132
7.3	考察	134
7.4	7章のまとめ	142
	参考文献	143

第8章	総合討論	147
8.1	本研究で得られた知見のまとめ	147
8.2	総括	148
	参考文献	150
付録 A	Bi(Pb)2212 単結晶における λ_{ab} の評価	151
A.1	超伝導揺らぎを考慮した層状化合物の M - T 曲線	151
A.2	実験及び結果	152
	参考文献	157
付録 B	常圧下での $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 相の生成	159
B.1	はじめに	159
B.2	実験方法	160
B.3	結果及び考察	160
B.4	まとめ	163
	参考文献	166
	発表論文リスト	167
	謝辞	169

第1章 序論

1986年にBednorzとMüller [1]によって発見された銅酸化物超伝導体は科学界に一大センセーションを巻き起こした。この物質は、従来のBCS理論では理解不可能な高い臨界温度 T_c を持つだけでなく、その特異な電磁気的特性は“現代固体物理学における全てのトピックスを含んでいる”と言われるほど多彩な振舞いを示し、固体物理の分野では格好の研究対象となっている [2]。また本物質の興味は学術的なものだけではなく、電力・エネルギー・電子デバイスなどへの応用など、その高い T_c を利用した超伝導現象の広い実用化が大いに期待されている。このような背景のもと、これまでに銅酸化物超伝導体の様々な分野での研究が多くの科学者によって精力的に行われてきた。大型単結晶の育成技術の確立とそれを基盤とした精密な物性測定は、この物質の高い T_c や特異な電磁気的特性の謎を次第に明らかにしつつあり、一方工学的分野においてもkm級の送電ケーブルや2T以上の捕捉磁場を有するバルク体が開発されるなど、本格的な実用への歩みは確実に進んでいる [3]。

さて、銅酸化物超伝導体の実用化を今後更に発展させるには、我々が物質に対して積極的に手を加える、すなわち物性制御を利用した材料開発を行う必要があると思われる。化合物の種類には数に限りがあるのだから、我々は現在知られている物質の欠点を補いながらより優れた特性を引き出さなくてはならない。結晶中への元素置換は、物性制御法の中でも最も一般的かつ有力な手法である。その有効性の高さは、例えばシリコン半導体のキャリア制御や誘電材料の特性改善など、様々な分野で効果が如何なく発揮されていることから容易に想像できよう。一方、銅酸化物超伝導体に関しては特性改善を念頭に置いた元素置換の研究はこれまでほとんど報告されておらず、今後の発展が期待される研究分野であると考えられる。

我々は、代表的な銅酸化物超伝導体の一つである $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi2212) に対するPb置換効果について注目した。後で述べるように、Bi2212はその極めて大きな電磁気的異方性の影響で高温高磁場下での臨界電流特性が著しく低下するという欠点を持っているが、その問題点がPb置換によって解消され、画期的な特性改善法が確立される可能性が示唆されたからである [4]。本研究では、Pb置換がBi2212の電磁気的特性に対してどのような効果を及ぼすかについて念入りに検討を行った。このような知見は本物質の特性改善機構を解明するだけでなく、今後の物質設計に対して新たな指針となることが大いに期待できる。この章では、本論文を理解する上で必要な基礎知識として、まず1.1節で銅酸化物超伝導体の電磁気的異方性について議論し、続いて異方性の大きさと電磁気的異方性の関係(1.2節)、本研究で取り扱ったPb置換Bi2212に関するこれまでの研究(1.3節)、そして本研究の目的(1.4節)について述べていく。

1.1 銅酸化物超伝導体の電磁的異方性

銅酸化物超伝導体の最も特徴的な振舞いの一つに、その電磁的的特性に大きな異方性を有することが挙げられる。これは、本物質が結晶の c 軸に沿って超伝導 CuO_2 面と絶縁性ブロック層が交互に積層するという特異な 2 次元的構造を持つことに由来する。Fig. 1.1 [5] に代表的な化合物である (a) $(\text{La,AE})_2\text{CuO}_4$: $\text{La214}^{\text{[1]}}$, (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: YBCO, (c) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_9$: Bi2212 , 及び (d) $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$: Tl1223 の結晶構造を示したが、いずれの化合物も結晶中に CuO_2 の 2 次元ネットワークを含んでおり、これが“ブロック層”と呼ばれる各物質固有の層によって互いに隔てられているのが分かる。ブロック層の構造はこの図から容易に理解することができる。La214 では $(\text{La,AE})_2\text{O}_2$ 層が 2 枚の CuO_2 面の間に存在しており、同様に YBCO, Bi2212 , Tl1223 ではそれぞれ、 BaO-CuO-BaO , SrO-BiO-BiO-SrO , BaO-TlO-BaO がこれに相当する。一般に、絶縁性ブロック層を横切る電気伝導に対応する面間抵抗率: ρ_c は、導電性の高い CuO_2 面に沿った面内抵抗率: ρ_{ab} に比べて遥かに大きく、その異方性比: ρ_c/ρ_{ab} は物質によっては $10^4 \sim 10^5$ にも達することが知られている。

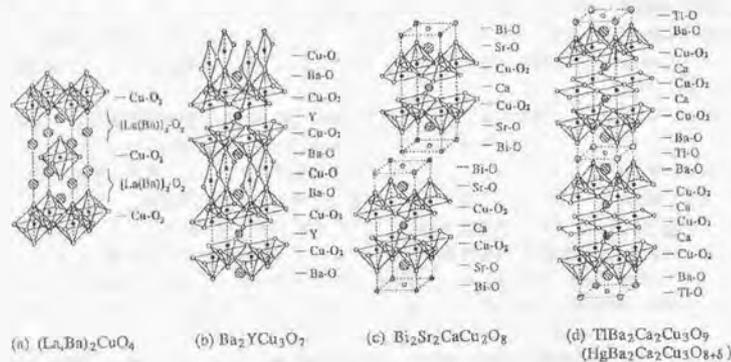


Fig. 1.1: 代表的な銅酸化物超伝導体の結晶構造 [5]。いずれの物質においても、結晶の ab 面を横方向、 c 軸を縦方向にそれぞれ取っている。

ここで銅酸化物超伝導体の異方性についてもう少し詳しく見てみよう。Fig. 1.2 に様々なキャリア濃度を持つ YBCO [6], La214 [7], Bi2212 単結晶 [8] における異方的抵抗率測定の結果を示す [5]。各系の ρ - T 曲線には数字のラベルが貼られているが、これらは全てキャリアドーピングレベル (YBCO では酸素量: $y=6+x$, La214 ではドーピングした Sr 量: x , Bi2212 では酸素アニール条件) を示しており、数字が大きいほどキャリア量の多い試料であることを示している。この図から各物質に共通する非常に重要な振舞いを幾つか指摘することができる。

^[1] AE: アルカリ土類金属。La214 には Ba, Sr, Ca の置換が可能であり、詳細な研究は主に Sr ドープ試料に関して行われている。本論文では、今後“La214”は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のことを指す。

- 面内抵抗率 (ρ_a, ρ_b) と面間抵抗率 (ρ_c) の間に大きな異方性が存在する。
- ρ_a, ρ_b, ρ_c はキャリアドーピングによって大きく変化する。この時、キャリア量 p が増加するとともに全ての抵抗率の値は必ず小さくなる。これは T_c がドーピングに対して放物線的な挙動を示すのと対照的である。
- キャリアドーピングに従い、 ρ_c の大きさは ρ_a, ρ_b に比べて速やかに小さくなり、結果として異方性比: $\rho_c \equiv \rho_c/\rho_{ab} = \rho_c/\sqrt{\rho_a\rho_b}$ の値はキャリア量とともに低下する。
- ρ_a, ρ_b は全てのドーピング状態において金属的挙動を示すが、 ρ_c はアンダードーピング状態では半導体的であり、物質が最適ドーピングからオーバードープ状態に進むにつれて金属的挙動へと徐々に変化していく。

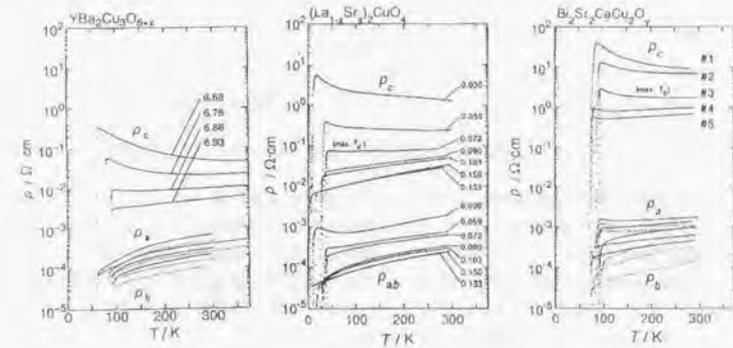


Fig. 1.2: 様々なキャリア濃度を持つ (a) YBCO, (b) La214 , (c) Bi2212 単結晶における異方的電気抵抗率 [5]。 ρ - T 曲線に付けられている数字はキャリアドーピング状態を表しており、どの物質においても数字が大きいほどキャリア量が多い試料であることを示している (本文参照)。

Fig. 1.2 から明らかのように、各物質の ρ_{ab} にはほとんど違いが見られないのに対して、 ρ_c の絶対値は系によって大きく異なっている。これは ρ_{ab} が銅酸化物超伝導体の共通部分である CuO_2 面によって決定されているのに対し、 ρ_c の振舞いはブロック層の性質を大きく反映していることを示している。抵抗率測定から得られた典型的な γ^2 の値はそれぞれ、YBCO: $10^2 \sim 3 \times 10^3$ (100 K) [6], La214 : $2 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$ (50 K) [7], Bi2212 : $3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ (100 K) [8] となっており、異方性の大きさは物質の化学組成、もっと具体的に言えばブロック層の構造によって主に支配されていることが分かる [9]。

1.2 銅酸化物超伝導体の臨界電流特性

銅酸化物超伝導体の極めて大きな電磁的異方性は、この物質の磁場下での超伝導特性にも大きな影響を及ぼす。この節では、銅酸化物超伝導体の特徴的な混合状態について議

論し、電磁的異方性の大きさが超伝導体中での磁束ピンニング力とどのような関係を持っているのか見ていくことにする。

1.2.1 銅酸化物超伝導体中の量子化磁束

初めに銅酸化物超伝導体中の量子化磁束について、その一般的な側面を確認しておこう。銅酸化物超伝導体は次に述べるような特徴を持っており、物質中における量子化磁束の様子は従来の金属系超伝導体と大きく異なることに注意しなければならない。

- 長い磁場進入長 λ : 銅酸化物超伝導体中のキャリア濃度 n は通常の金属に比べて約 $1 \sim 2$ 桁低い 10^{21} cm^{-3} のオーダーである。従って、本物質の磁場進入長 λ (この場合 λ_{ab}) は、London の式 [10]: $\lambda_L = \sqrt{m^* c^2 / 4\pi n e^2}$ から分かるように、金属系超伝導体に比べて 1 桁ほど大きな $\sim 200 \text{ nm}$ となっている。
- 短いコヒーレンス長 ξ : この物質では、キャリア濃度が低い、すなわち電子のフェルミ速度 v_F が小さいにもかかわらず非常に高い T_c が実現している。このため、コヒーレンス長 ξ (この場合 ξ_{ab}) は Pippard の式 [10]: $\xi_0 \sim \hbar v_F / k_B T_c$ から分かるように非常に小さく、その典型的な大きさは結晶格子の数倍程度の $1 \sim 3 \text{ nm}$ である。
- 2 次元的な量子化磁束: 先に述べた通り、銅酸化物超伝導体は c 軸方向に沿って超伝導 CuO_2 面と絶縁性ブロック層が互いに積層した結晶構造を持っている。このため、結晶の c 軸に平行な磁場を印加した時には非常に興味深い状況が現れる。銅酸化物超伝導体中の超伝導電子は主に CuO_2 面上に存在するため、 c 軸に平行な磁束線はブロック層によってばらばらに分断され、面間の相関が弱い 2 次元的な性質を持つことになる。この様子を Fig. 1.3 に示したが、そのような 2 次元的な磁束線は“パンケーキ磁束, pancake vortex”¹⁾ と呼ばれている^[12]。

このように、銅酸化物超伝導体は磁場進入長 λ がコヒーレンス長 ξ に比べて遥かに長い典型的な第 II 種超伝導体である。従って、例えばこの物質に 1 T の磁場を印加した場合、磁束線の間隔は磁場進入長 λ に比べて遥かに小さな約 50 nm となり^[13]、磁束線はほぼ一様な磁場中で他の磁束線に磁氣的相互作用を及ぼしながらひしめき合っていることになる。また本物質は非常に小さな“コヒーレント体積”(超伝導状態の最小単位のこと: $V_c \equiv \xi_{ab}^2 \xi_c$) を持つことになり、これが高温超伝導ゆえの大きな熱エネルギーと相まって巨大な超伝導揺らぎを系にもたらすことが考えられる。以上のような状況により、銅酸化物超伝導体の磁気相図は金属系超伝導体と比べものにならないほど複雑なものとなっている [11, 12]。

¹⁾ この名前の由来は、円盤状の磁束線が c 軸方向に進んだ様子から、ちょうどパンケーキ(ホットケーキ)を何枚も積み重ねたように見えるからである。

²⁾ 単純に磁束線が三角格子を組むと仮定した場合、磁束線の間隔 a は B [T] の磁場下において

$$a [\text{nm}] = \frac{48.9}{\sqrt{B}}$$

と計算される。

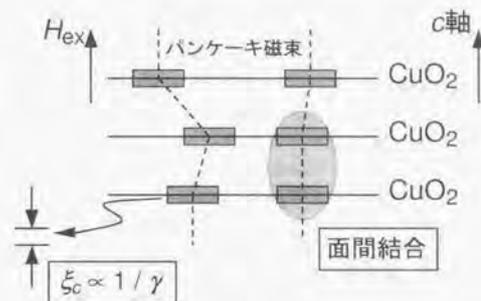


Fig. 1.3: 銅酸化物超伝導体における量子化磁束の概念図 ($H \parallel c$)。

1.2.2 異方性と臨界電流特性

続いて、銅酸化物超伝導体の異方性と臨界電流特性の関係について考える。超伝導体がエネルギー無損失で電流を運ぶためには、物質中で磁束線が“ピンニング”され、磁束線の運動によるマクロな電圧発生を妨げなくてはならない。磁束線はその中心部に常伝導状態のコアを持っており、超伝導体はコアの体積分だけ超伝導凝集エネルギーを損していることになる。そこで、もし物質中に超伝導の弱い部分、例えば結晶の欠陥や非超伝導析出物などが存在すれば、その部分に磁束線が留まることで凝集エネルギーの損失を軽減させることが可能であり、これがピンニングの生じるメカニズムとなっている。

ピンニング特性の一つの指標であるピンニングエネルギー U_p は、コヒーレント体積 (V_c) 当たりの超伝導凝集エネルギー:

$$\epsilon_c = \frac{B_c^2}{8\pi} V_c = \frac{B_c^2}{8\pi} \xi_{ab}^2 \xi_c$$

と密接な関係を持っており、 U_p の値は ϵ_c が低下するとともに小さくなっていく^[14]。銅酸化物超伝導体はコヒーレント体積 (V_c) が小さいのでピンニングが非常に弱くなることが予想されるが、ここで注目すべきは ξ_c が異方性パラメータ γ の上昇とともに小さくなるため ($\xi_c \propto 1/\gamma$)、異方性が大きくなるに従ってピンニング力が更に低下するという事実である。これは異方性が大きくなるとパンケーキ磁束の厚み ($=\xi_c$) が薄くなり、磁束線がピンニングセンターにトラップされることで得られる凝集エネルギーの利得が低減すると考えれば理解しやすい。

一方超伝導体のピンニング特性は、磁束線の line tension、すなわち“線としての硬さ”¹⁾ によっても大きく影響を受けることが考えられる。磁束線が硬い場合にはどこか一点でピンニングされれば磁束線全体が固定されるが、もし磁束線が柔らかい、すなわち個々のパンケーキ磁束が独立に動き回ることができるのならピンニング効率は格段に低下することになるだろう。隣接する CuO_2 面間のパンケーキ磁束は、次のような 2 つのメカニズムによってなる

¹⁾ 磁束線が非超伝導析出物にピンニングされた時に U_p は最大となり、その値は ϵ_c に等しくなる [13]。

べく c 軸方向に沿って整列しようとする事が知られており、磁束線の line tension はバンケーキ間相互作用の強さによって決定されている [11]。

1. ジョセフソン結合による引力: 2つのバンケーキ磁束はブロック層を挟んでジョセフソン結合を形成する。この時、両者の距離が短ければ短いほど位相差によるジョセフソン電流が小さくなり、結果としてエネルギー的に安定となる。
2. 磁気相互作用による引力: 異なる CuO_2 面上のバンケーキ磁束は、磁気遮蔽電流の向きを揃えた方がエネルギーロスを抑えられる。このため、バンケーキ磁束はなるべく縦方向に並ぼうとする。

このような相互作用は“面間結合 (interlayer coupling)”と呼ばれている。面間結合力は異方性パラメータ γ の増加とともに低下することが理論的考察から明らかになっており [14]、異方性の大きな超伝導体では磁束線はより2次元的な状態にあると考えられている。

結局のところ、大きな異方性は (1) 磁束線のピンニングエネルギーの減少、及び (2) 面間結合力の低下に伴う磁束線の軟化、という2つの効果を引き起こし、超伝導体のピンニング特性を大幅に劣化させることが示唆される。実際、銅酸化物超伝導体において異方性の増大に伴う臨界電流特性の低下が実験的に確認されている。Fig. 1.4に Kishio ら [5, 15] がまとめた様々な物質の異方性 γ^2 と不可逆磁場 B_{irr} の関係を示したが、 $\text{YBCO} \rightarrow \text{La214} \rightarrow \text{Bi2212}$ と異方性が上昇するとともに不可逆磁場の大きさが系統的に小さくなっていることが分かる。逆に言えば、銅酸化物超伝導体の臨界電流特性を向上させるには、物質の異方性低下が最も有効な手段であると考えることができよう。

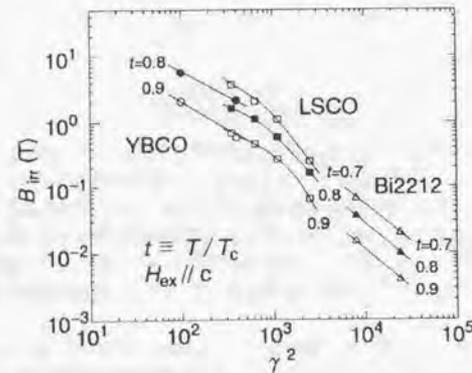


Fig. 1.4: YBCO, La214, Bi2212 における不可逆磁場 B_{irr} ($H \parallel c$) [15]. 横軸は各試料における異方性パラメータ: $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab}$ とし、還元温度: $t \equiv T/T_c = 0.7, 0.8, 0.9$ のデータがプロットされている。

1.3 Pb置換 Bi2212 の概要

この節では、本研究で取り扱った Pb 置換 Bi2212: $\text{Bi}(\text{Pb})2212$ に関する概略を述べ、研究の背景や動機などを明らかにする。まずは $\text{Bi}(\text{Pb})2212$ の母物質である Bi2212 の性質について補足しておこう。

1.3.1 Bi2212 について

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$: Bi2212 は 1988 年に Maeda ら [16] によって発見された物質である。転移温度は最高 ~ 95 K で、同時に発見されたホモログス化合物の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223, $T_c = 110$ K) は初めて T_c が 100 K を超えたことで名高い化合物である。これらの物質はブロック層に岩塩型の BiO 二重層を有し (Fig. 1.1 を参照)、2枚の BiO 面は van der Waals 力により弱く結合している。このため、隣接する CuO_2 面間距離は 12.1 Å と非常に大きく、この物質は銅酸化物超伝導体の中でも最も大きな異方性 ($\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab} = 3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$, 100 K [8]) を持つことが知られている³⁾。キャリア量は結晶中の酸素量 y を変化させることで制御することが可能であり、試料のポストアニール処理によって $T_c < 70$ K のアンダードープ状態から $T_c \sim 95$ K の最適ドープ状態、そして $T_c \sim 70$ K のオーバードープ状態の試料まで比較的容易に作る事ができる [17, 18]。

Bi2212 及び Bi2223 は、以下のような理由から超伝導コイルや線材として実用化に向けた研究が最も進んだ銅酸化物超伝導体となっている。

- 液体窒素温度 (77 K) を超える高い T_c を有する。
- YBCO などと異なり、水や二酸化炭素との反応性が高い Ba を含まないことから化学的に非常に安定である。
- 2次元性の強い構造が起因して c 軸方向に極めて薄い平板状の結晶が得られやすく、結晶粒を配向させやすい。

ところが、Bi 系超伝導体には大きな欠点 1 つある。Fig. 1.4 からも分かるように、この物質は極めて大きな異方性を持つために高温・高磁場で臨界電流特性が著しく劣化するため、高磁場での応用は専ら 20 K 以下の極低温に限られてしまうのである。

この問題を克服するため、これまでに Bi 系超伝導体のピンニング特性改善に関する様々な試みが行われてきた。その中で最も大きな効果が得られたのが、試料に高エネルギー粒子を照射して人工的なピンニングセンターを導入する方法である [19, 20]。結晶に Pb や Ta の重イオンを照射するとその弾道に直径 ~ 7 nm 程度の円筒状欠陥が形成され、これが磁束線に対して非常に理想的なピンニングセンターとして働き、不可逆磁場 B_{irr} や臨界電流密度 J_c の劇的な向上を得ることができる。しかし、このような照射法を用いても高温でのピンニング特性の劣化は依然として顕著であり、液体窒素温度では十分な特性が得られていないのが現状である。

高温領域での Bi 系超伝導体の低い B_{irr} , J_c はこの物質の高い電磁氣的異方性によるピンニング力の低下によるものである。従って、Bi2212, Bi2223 の臨界電流特性を向上させるに

³⁾ CuO_2 面間距離と異方性の関係については、第 7 章で詳しい議論が行われている。

は異方性を低減させることが非常に効果的であると考えられる。実際、過去に Bi2212 単結晶の不可逆領域がキャリア量の増加に伴う異方性低下によって系統的に広がることが確かめられている (Fig. 1.5) [15]。しかしながら、キャリア量の極端な増加はオーバードーピングによる T_c の低下を同時に引き起こすため、キャリアドープだけでは劇的な特性改善を得ることはできない。

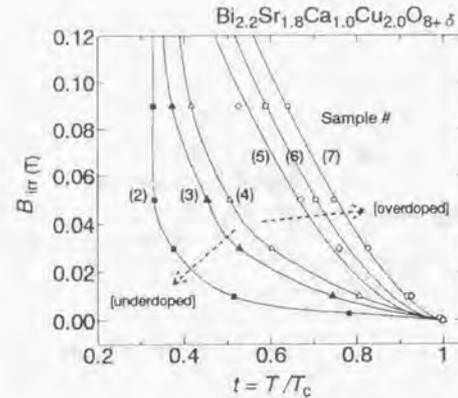


Fig. 1.5: 様々なキャリア量を持つ Bi2212 単結晶の不可逆領域 B_{ir} 。キャリアドープが進むにつれて不可逆領域が系統的に広がっている。

1.3.2 高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶における優れた臨界電流特性

ところが最近、我々と京大化研の共同研究グループは、Pb を高濃度置換した Bi2212 単結晶 (仕込組成: $\text{Bi}_{1.0}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$) が高温で非常に優れた臨界電流特性を示すことを見出した [4, 21]。Fig. 1.6 は $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶における J_c の磁場依存性であるが [4]、pure Bi2212 ($x=0$) の J_c が 30 K で磁場の上昇とともに大きく低下するのに対し、高濃度 Pb 置換 Bi2212 ($x=0.6$) では 10 kOe までの磁場下で特性の劣化がほとんど見られない。また、Fig. 1.7 には Bi(Pb)2212 単結晶の不可逆曲線を示したが [21]、Bi(Pb)2212 は 70 K 以上の高温領域で Pb イオンを照射した pure Bi2212 をも上回る大きな B_{ir} が得られている [16]。

高濃度 Pb 置換 Bi2212 の優れた臨界電流特性がどのような要因によってもたらされているのかは非常に興味深い問題であるが、この物質中には特徴的な微細構造が透過型電子顕微鏡 (TEM) [4, 24] 及び STM の観察 [25, 26] で見だされており、これが有効ピンニングセンターとして働いている可能性が示唆されている。Fig. 1.8 に Hiroi ら [24] による $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶の高分解能 TEM 写真を示す。Bi 系超伝導体は一般に結晶

¹⁶Pb 置換 Bi2212 単結晶における J_c の劇的な向上は過去の研究 [22, 23] でも報告されている。

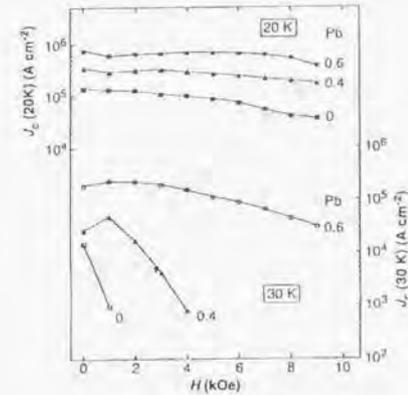


Fig. 1.6: $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶における J_c の磁場依存性 [4]。 J_c の値は Bean モデルを用いて M - H 曲線から計算されている。

の b 軸に沿ってモジュレーション構造を持つことが知られている [27]、高濃度 Pb 置換 Bi2212 では部分的にモジュレーション構造が消失している領域が存在し、これによって明確なラメラ構造が形成されているのが分かる。EDX 分析によると、モジュレーションのない " β 相" はモジュレーションを含む " α 相" に比べて Pb 含有量が多いことが明らかになっている [24]。従って、これらの両相はやや異なる電磁気的特性を持つことが予想され、ラメラの境界面が有効なピンニングセンターとなることが期待される。

一方、1.2 節で述べた電磁気的異方性と臨界電流特性の関係を考えれば、Bi(Pb)2212 における高温での優れた臨界電流特性の起源として、Pb 置換に伴う異方性低下の可能性が示唆される。実際、Bi2212 への Pb 置換が電磁気的異方性を低減させる効果は過去の研究でしばしば観測されており [28-31]、いずれも Pb 置換に伴い Bi2212 の ρ_c の値が小さくなりその温度依存性が半導体的挙動から金属的挙動に変化することが報告されている。しかしながら、これまでの研究では Pb 置換量を系統的に変化させた実験が行われておらず、結果の定量的な一致が得られていないのが現状である。詳細は 3.1 節で述べられているが、これらの知見だけでは Bi2212 の異方性に対する Pb 置換効果を詳細に検証することは到底不可能である。

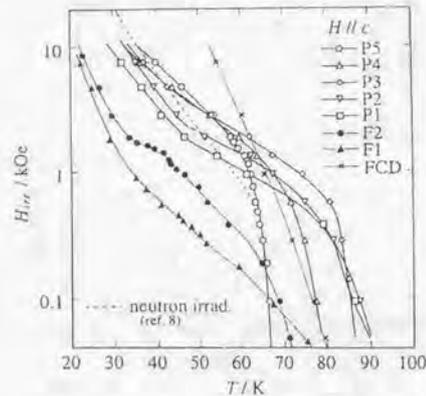


Fig. 1.7: Bi(Pb)2212 単結晶の不可逆曲線 [21]. P1~P6 及び F1, F2 はそれぞれ高濃度 Pb 置換 Bi2212 と pure Bi2212 を表す。また FCD は Pb イオンを照射した pure Bi2212 である。

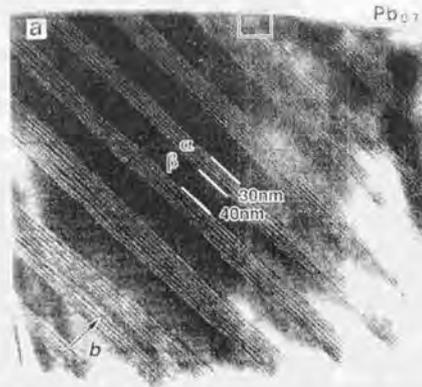


Fig. 1.8: $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_9$ 単結晶における高分解能 TEM 写真 [24]. b 軸に平行なラメラ構造をはっきりと見ることができる。

1.4 本研究の目的

Bi(Pb)2212 の電磁気的特性に関するこれまでの報告は、元素置換によって超伝導体の電磁気的異方性を制御し、それによって臨界電流特性を大幅に改善することができる可能性を示唆している。これは実用材料開発の立場から見れば非常に重要な知見であると思われる。元素置換という化学的手法は特別な装置を必要としない簡便なものであり、もしこの手法による臨界電流特性の改善が銅酸化物超伝導体一般に確立されればその有効性は計り知れない。そこで本研究では、銅酸化物超伝導体の電磁気的異方性に対する元素置換効果を明らかにすることを目的として、Bi(Pb)2212 単結晶の電磁気的異方性を詳細に検討した。

本論文は以下に示したような構成となっている。

- 第2章では、本研究で用いた Bi(Pb)2212 単結晶の育成を中心に、試料の準備方法及びその基礎物性評価について述べる。
- 第3章では、様々な Bi(Pb)2212 単結晶における異方的抵抗率測定 (ρ_a, ρ_b, ρ_c) の結果を示し、本物質の常伝導状態における電磁気的異方性について議論する。ここでは、Bi(Pb)2212 が常伝導状態で小さな ρ_c を有することを示し、Bi2212 における抵抗率の異方性比: $\gamma^2 \equiv \rho_c / \rho_{ab} = \rho_c / \sqrt{\rho_a \rho_b}$ が Pb 置換によって大幅かつ系統的に低下することを報告する。
- 第4章では、超伝導状態における Bi(Pb)2212 の異方性を評価するため、単結晶を用いた c 軸反射率測定の結果を検討する。本研究では、Bi 系超伝導体で初めて c 軸ジョセフソンプラズマ反射率エッジの観測に成功し、Bi(Pb)2212 が超伝導状態でも低い異方性を有するという確実な実験的証拠が得られた。
- 第5章では、Bi(Pb)2212 単結晶における Hall 係数測定の結果を示し、Bi2212 の電磁気的異方性に対する Pb 置換の本質的な効果について議論する。ここでは、Bi2212 への Pb 置換が結晶中のキャリア量を増加させる効果を持つこと、及び CuO_2 面内のキャリア散乱機構が Pb 置換によってほとんど影響を受けないことを報告する。
- 第6章では、Bi(Pb)2212 単結晶の磁場中 ($B \parallel c$) での抵抗率測定の結果を報告し、本物質の電磁気的異方性と臨界電流特性の関係について議論する。
- 第7章では、本研究で得られた結果及び過去の研究成果を元にして、Bi2212 への Pb 置換をもたらす異方性低下のメカニズムについて考察する。
- 第8章では、各章で得られた知見を総括し、本研究で得られた結論の工学的重要性や今後の課題について述べる。

なお各章の冒頭には、それぞれの研究における具体的な目的や詳しい背景などが記されている。

参考文献

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- [2] レビューとして, 内野倉國光・前田京剛・寺崎一郎, 「高温超伝導体の物性」(培風館, 1995) pp. 249.
- [3] 熊倉浩明, 戸叶一正, *応用物理* **68**, 378 (1999).
- [4] I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, and M. Takano, *Science* **276**, 770 (1997).
- [5] K. Kishio, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 212-225.
- [6] K. Takenaka, K. Mizunashi, T. Takagi, and S. Uchiida, *Phys. Rev. B* **50**, 6534 (1994).
- [7] T. Kimura, K. Kishio, T. Kobayashi, Y. Nakayama, N. Motohira, K. Kitazawa, and K. Yamafuji, *Physica C* **192**, 247 (1992).
- [8] Y. Kotaka, T. Kimura, H. Ikuta, J. Shimoyama, K. Yamafuji, K. Kishio, and D. Pooke, *Physica C* **235-240**, 1529 (1994).
- [9] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Nature* **350**, 596 (1991).
- [10] M. Tinkham, in *Introduction to Superconductivity*, (McGraw-Hill, New York, 1975).
- [11] K. Kitazawa, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 195-211.
- [12] G.W. Crabtree and D.R. Nelson, *Physics Today* **50**, 38 (1997).
- [13] G. Deutscher, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 3-15.
- [14] A.E. Koshelev and V.M. Vinokur, *Phys. Rev. B* **57**, 8026 (1998).
- [15] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, O. Li, and M. Suenaga, *Physica C* **235-240**, 2775 (1994).
- [16] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).

- [17] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).
- [18] J. Shimoyama, K. Kishio, Y. Kotaka, K. Kitazawa, and K. Yamafuji, *Proc. 6th US-Japan Workshop on High T_c Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1994) pp. 245.
- [19] H. Kumakura, J. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, S. Okayasu, and Y. Kazumata, *J. Appl. Phys.* **74**, 451 (1993).
- [20] N. Chikumoto, M. Konczykowski, T. Kimura, K. Kishio, K. Yamafuji, and T. Terai, *Physica C* **235-240**, 2867 (1994).
- [21] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *Physica C* **281**, 69 (1997).
- [22] Y.L. Wang, X.L. Wu, C.-C. Chen, and C.M. Lieber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87**, 7058 (1990).
- [23] W.D. Wu, A. Keren, L.P. Le, B.J. Sternlieb, G.M. Luke, and Y.J. Uemura, *Phys. Rev. B* **47**, 8172 (1993).
- [24] Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *J. Solid State Chem.* **138**, 98 (1998).
- [25] M. Nishikawa, K. Ogawa, I. Chong, Z. Hiroi, and M. Takano, *Physica C* **314**, 299 (1999).
- [26] S. Nakao, K. Ueno, T. Hanaguri, K. Kitazawa, T. Fujita, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 341 (1999).
- [27] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L361, L372 (1988).
- [28] F.X. Régi, J. Schneck, H. Savary, R. Mellet, and C. Daguet, *Appl. Supercond.* **1**, 627 (1993).
- [29] R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 1327 (1994).
- [30] J. Ma, P. Alméras, R.J. Kelley, H. Berger, G. Margaritondo, X.Y. Gai, Y. Feng, and M. Onellion, *Phys. Rev. B* **51**, 9271 (1995).
- [31] L. Winkler, S. Sadewasser, B. Beschoten, H. Frank, F. Nouvertné, and G. Güntherodt, *Physica C* **265**, 194 (1996).

第2章 試料作製

銅酸化物超伝導体の物性測定において、良質な単結晶試料を準備することは研究の最も重要なポイントの一つとなる。特に本研究のように大きな異方性を有する物質の輸送特性を調べる実験では、僅かな結晶の不完全性、例えば不純物混入や結晶軸のミスアライメントなどが実験結果に重大な影響を与え得る。また電気抵抗率や光学反射率測定において試料の大きさが測定精度の向上に直接的に関わってくることを考えれば、良質な大型単結晶の育成が研究の成否を決めていると言っても過言ではない。

2.1 単結晶育成

本研究に用いた Pb 置換 Bi2212 単結晶試料は、全て以下に述べるような浮遊帯溶融法 (floating zone method, FZ 法) によって育成した。過去に報告されている Bi 系超伝導体に関する研究では、単結晶試料育成はフラックス法を用いて行われていることが多かった [1-5]。FZ 法はフラックス法と比べると育成の際にるつぼを用いないことから結晶への不純物混入の心配がなく、また定常状態にある溶融帯から結晶を育成させることにより均質性が高く大型の結晶が得られやすいという長所がある。実際に本研究でも、これまで困難だと思われていた Bi 系超伝導体の *c* 軸反射率測定を行うことができた背景には、数 mm 角の面積 (*ab* 軸方向) を持つ高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶育成の成功があることを強調しておきたい。

単結晶育成に際して、様々な Pb 置換量 x を持つ Bi(Pb)2212 焼結棒を用意した。仕込組成 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 2.1 - x : x : 1.8 : 1.0 : 2.0 となるように純度 99.9% の Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO の粉末を混合し、空气中 780~840°C で 24 時間程度焼成した。こうして得られた多結晶試料を棒状 (直径 8 mm, 長さ 12 cm 程度) に成形し、空气中 800~840°C で 3 時間焼成を行った。

Bi(Pb)2212 の焼結体は非常に多孔質であり、このまま FZ 法を行うと融液が焼結棒に吸収されて溶融帯を安定に保つことができない。そこで原料棒の密度を上げるために、焼結棒を 60 mm/h ほどの高速運転で FZ 法を行うことで棒を完全に溶融固化させた (一次溶融)。単結晶の本成長は、ハロゲンランプを光源とする双楯円赤外線集光加熱炉 (ニチデン機械, SC15-HD) を用いて行った。育成雰囲気は Pb 無添加試料 ($x=0$) は酸素気流中で、一方 Pb 置換試料については 20% O₂ - 80% Ar 混合ガスとした。Pb 置換 Bi2212 単結晶を育成する際に酸素分圧を下げたのは、この物質が酸化性雰囲気中で化学的に不安定である可能性が報告されているからである [6-8]。

Pb 高濃度組成、つまり x が大きなものについて、結晶育成中に比較的多量の PbO の揮発が見られた。それ故、目的の化学組成比を保つには、原料棒からのロスを補う目的で PbO を仕込段階で多めに加えておく必要がある。そこで本研究では、高濃度 Pb 置換

Bi2212($x=0.6$)について仕込組成 Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 2.2 - x : x : 1.8 : 1.0 : 2.0 を採用した。また結晶からの PbO の揮発を抑制するため、Pb を置換した結晶については原料棒と育成棒の送り速度をやや速くして育成を行った。送り速度を速くすることにより Pb 置換 Bi2212 における結晶性の劣化が心配されたが、これらの結晶においても顕微鏡な品質低下は見られなかった。これは Pb 添加が Bi2212 の結晶成長速度を促進したことによると思われる。本研究における試料の仕込組成及び結晶成長速度を Table 2.1 にまとめた。Pb 無添加 ($x=0$) 及び Pb 高濃度組成 ($x=0.6$) に関しては結晶育成を二度試みた。どちらの組成についても表中 (1) の結晶を一連の電気抵抗率測定 (2 章及び 5 章の実験) に使用し、(2) の結晶を光学反射率測定 (3 章) 及び Hall 係数測定 (4 章) の実験に用いた。なお結晶成長の詳細については、他の文献中に解説があるのでそちらを参照して欲しい [9, 10]。

Table 2.1: Bi(Pb)2212 単結晶の育成条件と化学組成

試料	仕込組成		分析組成		Pb/(Bi+Pb)	育成速度 (mm h ⁻¹)
	Bi : Pb : Sr : Ca : Cu	Bi : Pb : Sr : Ca : Cu	Bi : Pb : Sr : Ca : Cu	Bi : Pb : Sr : Ca : Cu		
$x=0$ (1)	2.1 : - : 1.8 : 1.0 : 2.0	2.1 ₀ : - : 1.7 ₀ : 0.9 ₄ : 2.0 ₀	0	0.2		
$x=0$ (2)	2.1 : - : 1.8 : 1.0 : 2.0	2.1 ₂ : - : 1.9 ₁ : 0.9 ₇ : 2.0 ₀	0	0.2		
$x=0.1$	2.0 : 0.1 : 1.8 : 1.0 : 2.0	1.9 ₂ : 0.0 ₄ : 1.7 ₃ : 0.9 ₅ : 2.0 ₀	0.018	0.5		
$x=0.2$	1.9 : 0.2 : 1.8 : 1.0 : 2.0	2.0 ₂ : 0.1 ₂ : 1.8 ₄ : 0.9 ₇ : 2.0 ₀	0.056	0.5		
$x=0.3$	1.8 : 0.3 : 1.8 : 1.0 : 2.0	1.8 ₂ : 0.2 ₂ : 1.8 ₄ : 0.9 ₅ : 2.0 ₀	0.108	0.5		
$x=0.6$ (1)	1.6 : 0.6 : 1.8 : 1.0 : 2.0	1.6 ₅ : 0.4 ₄ : 1.8 ₄ : 0.9 ₅ : 2.0 ₀	0.211	1.0		
$x=0.6$ (2)	1.6 : 0.6 : 1.8 : 1.0 : 2.0	1.7 ₆ : 0.4 ₆ : 1.8 ₄ : 1.0 ₂ : 2.0 ₀	0.267	0.5		

2.2 育成結晶の化学組成評価

育成した結晶について、誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma) 法により化学組成を精密に決定した。結晶棒 (boule) から結晶小片を切り出し、これを 1 N の有害金属測定用硝酸に溶かし試料溶液として、島津製作所の ICPS-8000E を用いて分析を行った。分析結果を Table 2.1 に示す。なお表中の化学組成は、Cu 含有量を 2.00 にした場合の相対的なカチオン比で示されている。

分析 Pb 含有量: Pb/(Bi+Pb) は x の増加に従って系統的に増加しているものの、いずれの値も仕込 Pb 量に比べてやや小さな値を取っている。これは Pb が結晶育成中に揮発してしまったことが原因と考えられ、特に高濃度 Pb 置換組成について両者の差は大きい。本研究では更に仕込 Pb 量の多い結晶 ($x=0.7, 0.8$) についても育成を試みたが、これらの組成では長時間に渡って溶融帯を安定に維持することができず、また得られた結晶の分析 Pb 含有量も $x=0.6$ のものとほぼ変わらないことが明らかになった。これまでに FZ 法を用いた高濃度 Pb 置換 Bi2212 の結晶育成は他の研究グループによっても試みられているが [11-14]、いずれの報告でも分析 Pb 含有量が 20% 程度で頭打ちになっている。従って液相からの結晶成長では、Bi2212 に対する Pb の固溶限は 20% 程度であると考えられる。

2.3 結晶の軸方位決定

Bi2212 及び Pb 置換 Bi2212 の結晶構造は、 c 軸方向のみならず ab 面内においても僅かに異方的であることが知られている。本研究では、大きな電磁氣的異方性の存在が予想される c 軸だけでなく、この a 軸及び b 軸間の異方性についても調べることを目標とした。結晶軸方位に関しては、 c 軸方向は Bi 系超伝導体特有の結晶の強い劈開性のため問題なく定まる。一方、 a, b 軸方向については、主に Fig. 2.1 に示すような偏光顕微鏡を用いた手法により方位を決定した。この手法の正当性は背面ラウエ法による回折像や STM を用いた表面トポグラフィ観察 [15, 16] を併用することで確認済みである。これらの実験法では、Bi2212 の b 軸方向に沿ったモジュレーション構造を容易に確認することが可能である。

ところで、この偏光顕微鏡を用いた軸方位決定法は当研究室で以前から行われていたのだが [9, 17]、最近我々が行った確認実験によって以前の手法では a 軸及び b 軸が逆に決定されていたことが判明した。従って、例えば文献 [18] などでは ρ_a, ρ_b がそれぞれ ρ_b, ρ_a と誤っていることに注意しなければならない。

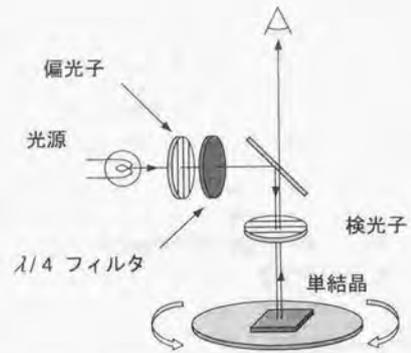
2.4 ポストアニール処理

育成直後の単結晶、すなわち as-grown の状態では、試料中に含まれる酸素量が均一に分布していないことが予想される。銅酸化物超伝導体の諸物性は酸素量に極めて敏感であることが知られており [19]、精密な物性評価を目指した研究にはポストアニールを用いた酸素量の均一化は欠かすことができない。更に Bi2212 及び Bi(Pb)2212 は、適当な条件で熱処理することにより結晶のキャリアドーピング状態を幅広く変化させることが可能である [20, 21]。銅酸化物超伝導体の電磁氣的異方性を研究する上で、アニール処理によってキャリア量を変化させた試料を用いることは非常に有力な手段となるであろう。

本研究では、測定した全ての試料について石英管を用いたアニール処理を施した。実際には、石英管中に試料とともにアニールに必要なガス (例えば純 O₂ や 1% O₂ - 99% Ar 混合ガスなど) を適量封入後、目的温度で一定時間加熱し、最後に氷水中へクエンチを行った。なお具体的なアニール条件に関しては各測定法別に実験結果と併せて述べることにする。

Bi(Pb)2212 は 6 種類もの元素を含みそのカチオンの不定性が大きな物質であるため、実験的に酸素量の絶対値を決定することは極めて困難である。しかしながら、アニール条件の違いによる相対酸素量の変化を追うことで目的のドーピング状態を得ることは難しくない。本研究では、過去に報告されているアニール条件と T_c の関係を参考にして試料のアニール条件を決定した。Fig. 2.2 及び Fig. 2.3 に Watanabe ら (Bi2212) [22] 及び Nakayama ら (Bi(Pb)2212) [10] によるアニール条件と酸素量の相関をそれぞれ示す。

ところで、アニールは熱処理によって Bi2212 相が分解しないような条件を選ぶように注意深く行わなければならない。過去の相安定性に関する研究によれば、Bi(Pb)2212 は 700°C 前後の比較的高酸素分圧下で容易に分解してしまう可能性が示唆されている [8]。これは Bi(Pb)2212 中で Pb は 2 価で存在し、酸化性雰囲気では Pb⁴⁺ の化合物が安定化するためだと考えられ、Bi2212 相が分解するのに十分な高温では低酸素分圧アニールを採用すべきであることを意味している。



$\angle(\text{偏光子} - \text{検光子}) \sim 90^\circ$ 弱

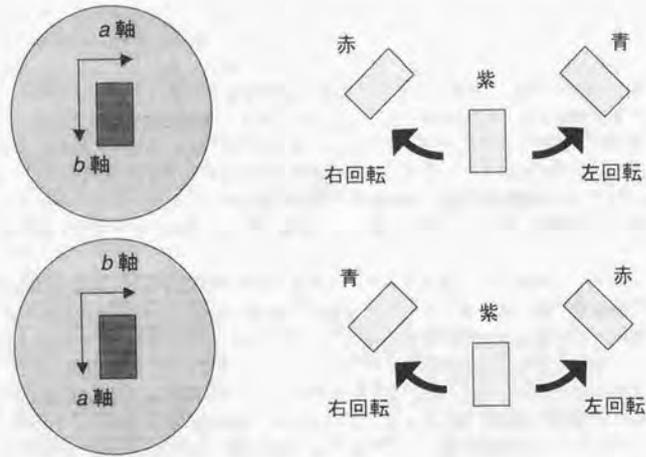


Fig. 2.1: 偏光顕微鏡を用いた結晶方位決定法.

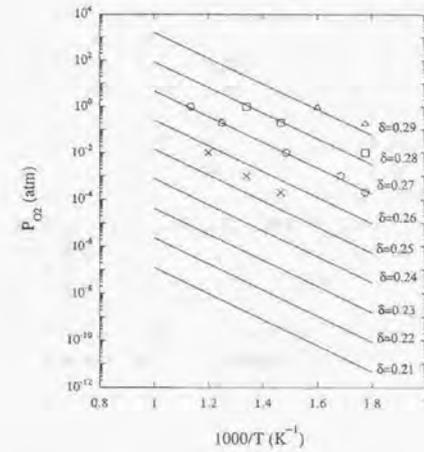


Fig. 2.2: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) におけるアニール条件と酸素量 δ の関係 [22].

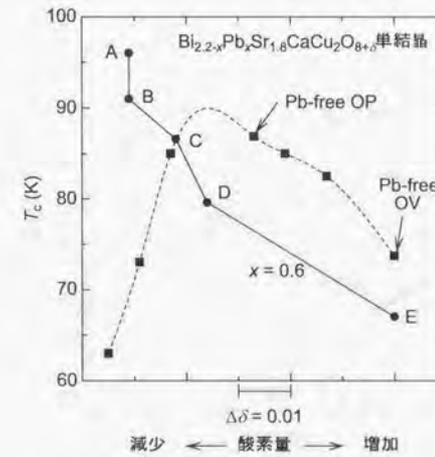
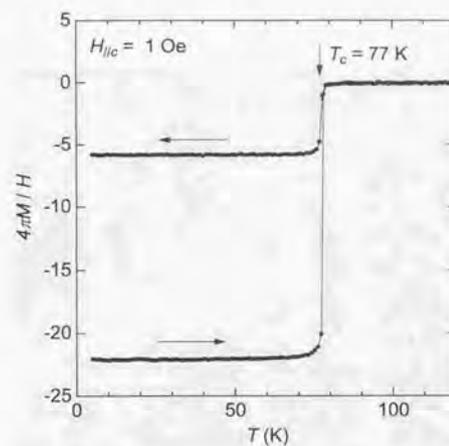
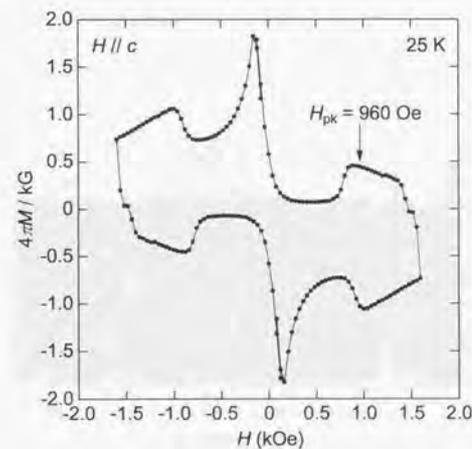


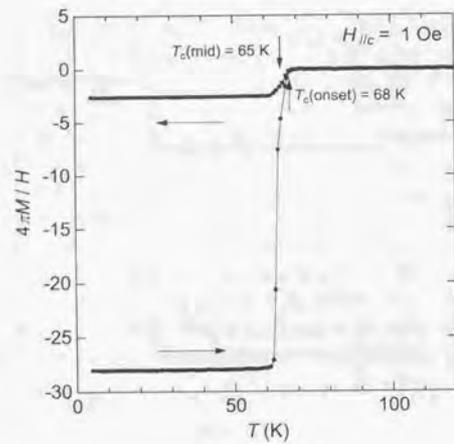
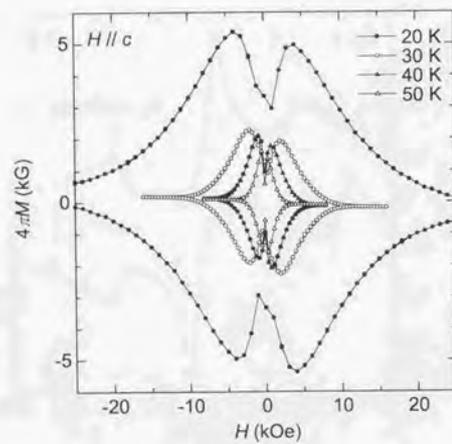
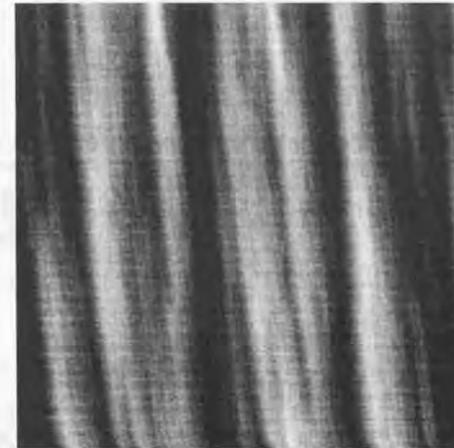
Fig. 2.3: $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi(Pb)2212) におけるアニール条件と T_c の関係 [10].

2.5 単結晶試料の基礎評価

本研究の主題である輸送特性の実験及び光学測定の前に、育成した結晶について一連の基礎評価を行った。400°C、 $P(O_2)=2.1$ atm で酸素アニールを施した試料について、SQUID 磁束計 (Quantum Design 社, MPMS-XL) を用いて c 軸平行磁場下における $M-T$ 及び $M-H$ 曲線を測定した。典型例として、Fig. 2.4, 2.5 に Pb 無添加試料 ($x=0(2)$) の結果を、Fig. 2.6, 2.7 に Pb 高濃度置換試料 ($x=0.6(2)$) の結果をそれぞれ示す。試料の T_c 及び $M-H$ の大きさと形状は過去に報告されている同じ物質のものとよく一致しており [20, 21]、本研究で育成した結晶が物質に典型的な特性を有することが確認された。

第1章で述べた通り、高濃度 Pb 置換 Bi2212 ($x=0.6$) は非常に特異な微細構造 (ラメラ構造) を有することが報告されている [11, 12]。そこで我々の結晶においてもこのようなラメラ構造が見られるかどうかを確認するため、超高真空低温 STM による結晶の表面観察を行った [15, 16]。Fig. 2.8, 2.9 に $x=0.6$ (1) 及び (2) の結晶における表面トポグラフを示す。いずれのバッチにおいても非常に明確なラメラ構造が見られる。従って我々の $x=0.6$ 試料は、過去に報告されているものと磁化特性だけでなく微細構造もほぼ同じと見なしてよい。

Fig. 2.4: pure Bi2212($x=0(2)$) における $M-T$ 曲線.Fig. 2.5: pure Bi2212($x=0(2)$) における $M-H$ 曲線.

Fig. 2.6: Bi(Pb)2212($x=0.6(2)$) における M - T 曲線.Fig. 2.7: Bi(Pb)2212($x=0.6(2)$) における M - H 曲線.Fig. 2.8: Bi(Pb)2212($x=0.6(1)$) における STM の表面トポグラフ. 像のサイズは $410 \times 410 \text{ nm}^2$.Fig. 2.9: Bi(Pb)2212($x=0.6(2)$) における STM の表面トポグラフ. 像のサイズは $512 \times 210 \text{ nm}^2$.

参考文献

- [1] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2194 (1988).
- [2] F.X. Régì, J. Schneck, H. Savary, R. Mellet, and C. Daguet, *Appl. Supercond.* **1**, 627 (1993).
- [3] T. Yasuda, S. Takano, and L. Rinderer, *Physica C* **208**, 385 (1993).
- [4] R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 1327 (1994).
- [5] L. Winkler, S. Sadewasser, B. Beschoten, H. Frank, F. Nouvertné, and G. Güntherodt, *Physica C* **265**, 194 (1996).
- [6] Y. Iwai, Y. Hoshi, H. Saito, and M. Takata, *Physica C* **170**, 319 (1990).
- [7] P. Majewski, S. Kaesche, H.-L. Su, and F. Aldinger, *Physica C* **221**, 295 (1994).
- [8] J.-C. Grivel, R.E. Gladyshevskii, E. Walker, and R. Flükiger, *Physica C* **274**, 66 (1997).
- [9] 綿打敏司, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1997).
- [10] 中山有理, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1998).
- [11] I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, and M. Takano, *Science* **276**, 770 (1997).
- [12] Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *J. Solid State Chem.* **138**, 98 (1998).
- [13] 茂筑高士, 私信 ('98 秋, 日本物理学会において発表).
- [14] K. Itaka, H. Taoka, S. Ooi, T. Shibauchi, and T. Tamegai, *Phys. Rev. B* **60**, R9951 (1999).
- [15] S. Nakao, K. Ueno, T. Hanaguri, K. Kitazawa, T. Fujita, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 341 (1999).
- [16] 中尾祥一郎, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (2000) 準備中.
- [17] 小高康稔, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1995).

- [18] Y. Kotaka, T. Kimura, H. Ikuta, J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Yamafuji, K. Kishio, and D. Pooke, *Physica C* **235-240**, 1529 (1994).
- [19] K. Kishio, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), p. 212-225.
- [20] J. Shimoyama, K. Kishio, Y. Kotaka, K. Kitazawa, and K. Yamafuji, *Proc. 6th US-Japan Workshop on High T_c Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1994) pp. 245.
- [21] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *Physica C* **281**, 69 (1997).
- [22] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).

第3章 Pb置換Bi2212単結晶の異方的輸送特性

この章では、Bi(Pb)2212単結晶を用いた異方的電気抵抗率測定を通じて、常伝導状態におけるBi2212の電磁氣的異方性がPb置換によってどのような影響を受けるか検討する。電気抵抗率は物質の電磁特性を最も直接的に反映した物理量で、異方性に関する研究には欠くことのできない実験データの一つである。そこから期待される情報は実に有用であり、例えば抵抗率の絶対値や温度依存性を詳細に調べることで、物性を支配しているキャリアダイナミクスに対する様々な知見を得ることができる。

しかし一方で、この物理量は測定試料の品質に大きく影響を受けやすいため、低品質の試料を用いた測定や単発的な実験の結果を検討するには十分な注意が必要となる。我々はこのことを念頭に置き、FZ法によって育成した大型の単結晶を用いて様々なPb置換量を持つBi(Pb)2212の ρ_a , ρ_b , ρ_c を系統的に測定した。本研究によって、過去の単発的な研究では不可能だった本質的なPb置換効果を議論できるようになったと確信している。

3.1 Bi2212の電磁氣的異方性に関するこれまでの研究

Bi2212単結晶における異方的電気抵抗率測定はこの物質が発見された1988年から既に報告があり、当初からBi2212が2次元的な結晶構造から予想される極めて大きな電気抵抗率の異方性を有することが明らかになっていた。Martinらはブラックズ法により育成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$ 単結晶についてモンゴメリ法を用いた異方的電気抵抗率測定を行い、 c 軸方向の抵抗率 ρ_c と面内抵抗率 ρ_{ab} の比が 10^3 にも達することを報告している(Fig. 3.1) [1]。また彼らは ρ_c/ρ_{ab} が低温に向かって発散することから、金属的な面内の伝導と対照的に c 軸伝導が半導体的であることも見出している。

その後Bi2212及びBi2201($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$)について同様な研究が盛んに行われたが、いずれも $(1)10^4$ を超える極めて大きな抵抗率の異方性比 ρ_c/ρ_{ab} (2) 金属的 ρ_{ab} と半導体的 ρ_c の共存を報告しており、おおかた意見の一致が得られていた。当初はBi2212が比較的小さな酸素不足比性しか示さないため試料のドーピング状態に注目した研究は行われなかったが、'90年代に入るとアニール処理によって試料のドーピング状態を系統的に変化させた研究が始まる。Yasudaら [2] は様々な酸素分圧下でアニールしたBi2212単結晶の ρ_{ab} 及び ρ_c をモンゴメリ法によって測定し、キャリア濃度が増加するに従って ρ_c の絶対値が低下すると同時に、その温度依存性が次第に金属的になることを報告している(Fig. 3.2)。

Yasudaらの測定がoverdoped Bi2212試料を中心に行われているのに対し、Kotakaら [3] はより広くキャリア濃度を振ることでunderdoped ~ optimally doped ~ overdoped Bi2212の異方的電気抵抗率測定を行った。彼らの結果によれば、試料がアンダードーブ状態にな

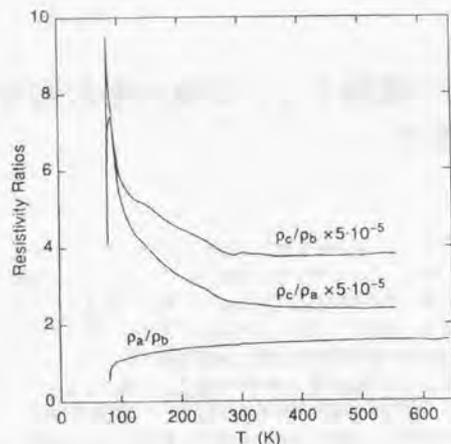


Fig. 3.1: Bi2212 単結晶における面内 (ρ_a/ρ_b) 及び面間 ($\rho_c/\rho_a, \rho_c/\rho_b$) の抵抗率比 [1].

ると Bi2212 における ρ_c の温度依存性はより強い半導体的挙動を示し、同時に 100 K における異方性比 ρ_c/ρ_a はオーバードープ試料の ~ 2000 に比べ一桁大きな ~ 20000 にも達している (Fig. 3.3)。なお、キャリア濃度を広く変化させた同様の研究が Watanabe らによっても行われているが (Fig. 3.4) [4]、彼らは主にアンダードープ試料の輸送特性を重点的に評価している。

ここで、Bi2212 の異方的電気抵抗率についてこれまで報告されている実験結果をまとめてみよう。

- 面内抵抗率 ρ_{ab} は全てのドーピング状態で金属的挙動を示し、100 K で $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ のオーダー。
- 面間抵抗率 ρ_c はキャリアドーピングとともに絶対値は系統的に低下。 ρ_c の温度依存性については、アンダードープ及び最適ドーピング状態では室温以下の全温度領域で半導体的。一方オーバードープ状態では、 ρ_c は高温域で金属的、低温域では半導体的挙動を示す。
- キャリア濃度を変えることにより、異方性比 ρ_c/ρ_{ab} はアンダードープの $10^4 \sim 10^5$ からオーバードープの $10^3 \sim 10^4$ と一桁以上変化する。

さて、以上のような研究と並行して、これまでに元素置換を施した Bi2212 及び Bi2201 単結晶の輸送特性についても広く実験が行われてきた。そのような研究では主にキャリア濃度制御を目的として、Bi2212 の Ca サイトを Y で置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ [5] や、Bi2201 の Sr を La で置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_y$ における抵抗率測定 [6, 7] が数多く

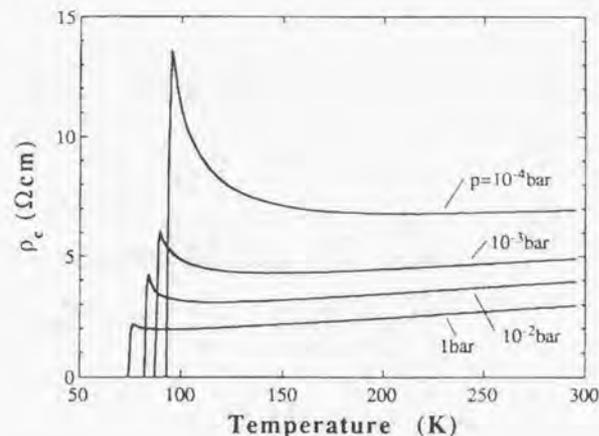


Fig. 3.2: 様々な酸素量の Bi2212 単結晶における ρ_c -T 曲線 [2]. p はアニール時 (400°C) の酸素分圧を表す。

見られる。一方、我々が注目した Bi(Pb)2212 は、これらの目的とは異なる視点で元素置換が行われている。すなわち、Pb イオンは Bi サイトに置換されることが予想されるので、ブロック層 (BiO 二重層) への元素置換がこの物質の面間結合にどのような影響を及ぼすかを調べる、というのが研究の狙いとなっている。

第 1 章でも述べたように、これまでの研究で Pb 置換により Bi2212 の異方性が大幅に低下するという結果が得られている。例えば、Régi ら [8] はフラックス法で育成した $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶における ρ_c の値が Pb 無添加 Bi2212 に比べて約 2 桁も低下し、その温度依存性が半導体的挙動から金属的挙動に変わることを報告している (Fig. 3.5)。また同様な結果は Kleiner と Müller [9] 及び Winkler ら (Fig. 3.6) [10] によっても得られており、定性的には意見が一致している。

しかしながら、これらの報告には明らかな定量的食い違いが見られる。Table 3.1 に Bi(Pb)2212 の異方的電気抵抗率測定の結果をまとめたが、特に Pb 置換に伴う ρ_c 値の変化率のバラツキは深刻である。これは、各実験の間で Pb 置換量が統一されていないのに加えて、pure Bi2212 及び Bi(Pb)2212 単結晶におけるキャリアドーピング状態の差が影響していることが示唆される。Bi2212 への Pb 置換 ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) がキャリアドーピング状態も変化させる可能性は容易に想像できよう。

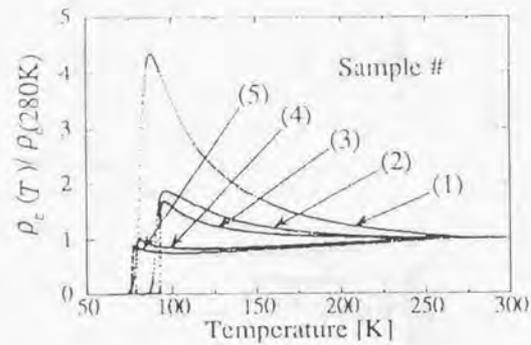


Fig. 3.3: Bi2212 単結晶における ρ_c の温度依存性: $\rho_c(T)/\rho_c(280K)$ [3]. カッコ内の数字はアニール条件を表しており, 数字が大きいくほど試料中のキャリア量が多いことを示す.

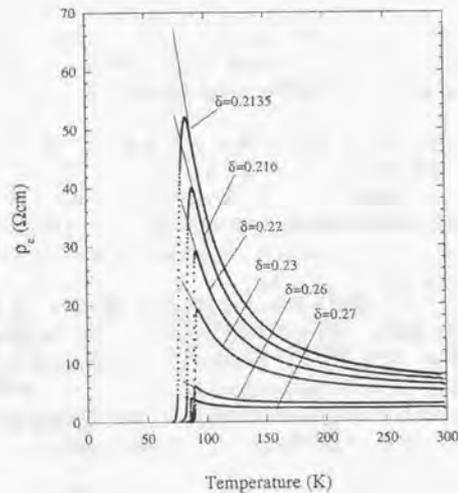


Fig. 3.4: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) 単結晶における ρ_c - T 曲線 [4]. δ は酸素量を表す.

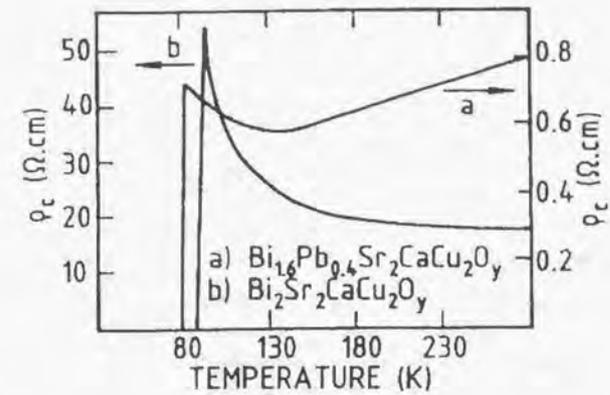


Fig. 3.5: (a)Bi(Pb)2212 及び (b)pure Bi2212 単結晶の ρ_c - T 曲線 [8].

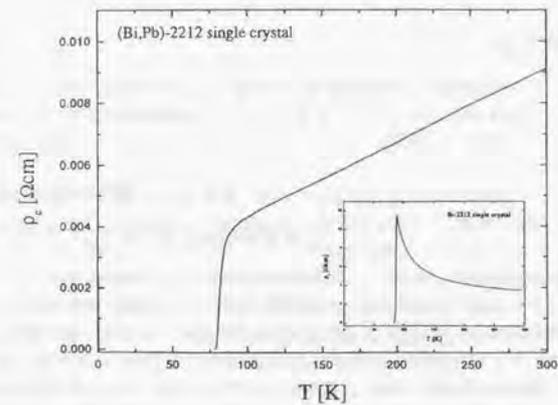


Fig. 3.6: Bi(Pb)2212 単結晶 ($T_c=82$ K) における ρ_c の温度依存性 [10]. インセットは pure Bi2212 単結晶 ($T_c=87$ K) の ρ_c - T 曲線.

Table 3.1: 過去に報告されている Bi(Pb)2212 の ρ_c .

文献 No.	pure Bi2212 の ρ_c (100 K)	Bi(Pb)2212 の ρ_c (100 K)	Pb 置換に伴う ρ_c 値の変化率	Bi(Pb)2212 の 試料組成
[11]	—	10 Ω cm	—	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$
[8]	50 Ω cm	0.7 Ω cm	1/70	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$
[9]	4 Ω cm	0.6 Ω cm	1/7	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$
[12]	—	0.3 Ω cm	—	$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$
[10]	10 Ω cm	0.004 Ω cm	1/2500	$\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$

3.2 本章の目的

結局、過去に報告されているこれらの単発的な実験結果からでは、Bi(Pb)2212 の低い異方性がドーピング状態の変化によるものなのか、それとも Pb 置換が本質的にもたらしているものか議論することができない。この疑問を解決するには、様々な Pb 量を持ち、キャリア濃度を精密に制御した Bi(Pb)2212 単結晶における系統的な研究が必要である。

そこで本研究では Bi2212 の電磁氣的異方性に対する Pb 置換効果を明らかにすることを目的として、様々な Pb 組成を持つ Bi(Pb)2212 単結晶における異方的電気抵抗率測定を系統的に行った。特に我々は、面内の輸送特性を正しく評価するために ρ_a と ρ_b を独立に測定したことを強調しておく。実際、Bi(Pb)2212 において面内異方性をきちんと考慮した研究はこれまで報告されていない。

3.3 実験方法

測定試料は FZ 法で育成した単結晶を用いて作製した。育成棒 (boule) から c 軸方向に薄い (~ 0.1 mm) 板状結晶を切り出し、劈開することで清浄表面を得た。その後前述した方法により ab 面内の軸方向を決定し、厚手の剃刀を用いて ρ_a , ρ_b 及び ρ_c 測定用に適当な大きさに切断した。

試料のキャリア濃度は、結晶を石英管中で適当な酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 及び温度でアニールすることにより精密に調節した (第2章参照)。仕込組成が $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6$ のものについて 400°C , $P(\text{O}_2)=2.1$ atm で熱処理を行った。ここで $P(\text{O}_2)$ の値はアニール温度での石英管中の酸素分圧を示している。このアニール処理によって酸素オーバードープ状態の Bi(Pb)2212 が得られた。今後、これらの試料を "OV" (overdoped) と呼ぶことにする。また、Pb 無添加 ($x=0$) 及び高濃度 Pb 置換 ($x=0.6$) の結晶については、還元雰囲気下でのアニールによってキャリア濃度の低い試料も同時に用意した。アニール条件は、 $x=0$ については 450°C , $P(\text{O}_2)=2.0 \times 10^{-2}$ atm、 $x=0.6$ については 600°C , $P(\text{O}_2)=3.9 \times 10^{-4}$ atm とし、両者の T_c がほぼ等しく ~ 85 K になるように調節した。過去に報告されているアニール条件と T_c の関係より [4, 13]、これらの試料は僅かに酸素オーバードープ状態にあると考えられる。今後これらは "LOV" (lightly overdoped) と呼ぶことにする。Table 3.2 に各試料のアニール条件と抵抗率転移のミッドポイントから見積もられた転移温度 $T_c(\text{mid})$ をまとめた。

Table 3.2: 本研究で用いた各試料のアニール条件と $T_c(\text{mid})$

試料	分析組成 Pb/(Bi+Pb)	アニール温度 Temp. / $^\circ\text{C}$	アニール条件 $P(\text{O}_2)$ / atm	$T_c(\text{mid})$ / K
$x=0$ (OV)	0	400	2.1	79.1
$x=0.1$ (OV)	0.018	400	2.1	73.3
$x=0.2$ (OV)	0.056	400	2.1	70.0
$x=0.3$ (OV)	0.108	400	2.1	67.2
$x=0.6$ (OV)	0.211	400	2.1	65.1
$x=0$ (LOV)	0	450	2.0×10^{-2}	85.0
$x=0.6$ (LOV)	0.211	600	3.9×10^{-4}	85.5

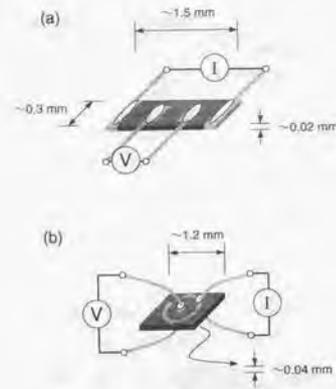
面内抵抗率 (ρ_a 及び ρ_b) は通常の直流 4 端子法を用いて測定した。Fig. 3.7(a) に典型的な試料サイズと電極配置を示す。面内抵抗率 (ρ_c) 測定は同様に直流 4 端子法によって行ったが、Fig. 3.7(b) のような広い面積を持つリング状の電流端子を用意した。Bi(Pb)2212 単結晶は焼結体試料の場合と異なり Ag ペーストと導線だけでは接触抵抗の低い良好な電極を作ることができない。そこで本研究では、Au ペースト (田中貴金属インターナショナル, TR-1301) を用いて結晶表面に金パターンをセットし、これを 800°C で 15 分間焼き付けることで電極を用意した¹⁾。なお焼き付けにより結晶中の酸素量が変化することを防ぐため、電極準備は全て試料のポストアニール前に行っている。ポストアニール後、これらの電極に 0.05 mmφ の金線を Ag ペースト (DUPONT, 4817N) を用いて固定した。この一連の処理により接触抵抗は 2Ω 以下に抑えることに成功した。 ρ_{ab} 及び ρ_c 測定は、全ての配置で印加電流 10 mA で行った。この電流値は、 ρ_{ab} では $\sim 10^2$ A/cm²、 ρ_c では ~ 1 A/cm² に相当する。本研究では ρ_a , ρ_b , ρ_c の絶対値及び温度依存性の再現性をチェックするため、全ての組成について数回の測定を行った。

3.4 結果及び考察

3.4.1 Bi(Pb)2212 単結晶の面内抵抗率 ρ_c

Fig. 3.8 に Bi(Pb)2212 単結晶における面内抵抗率 ρ_c の温度依存性を示す。酸素オーバードープ試料 (OV, 図中実線で示した) について、Pb 置換量 x が増加するに従い常伝導状態における ρ_c の値は大きくかつ系統的に低下している。高濃度 Pb 置換試料 $x=0.6$ (OV) では 100 K における ρ_c の値は 0.21Ω cm であり、pure Bi2212 試料 $x=0$ (OV) の値 2.67Ω cm に比べて一桁以上小さい。後で述べるように ρ_a 及び ρ_b の値は Pb 量によってあまり変化しないことが明らかになった。従って、この結果は Pb 置換によって Bi2212 の抵抗率

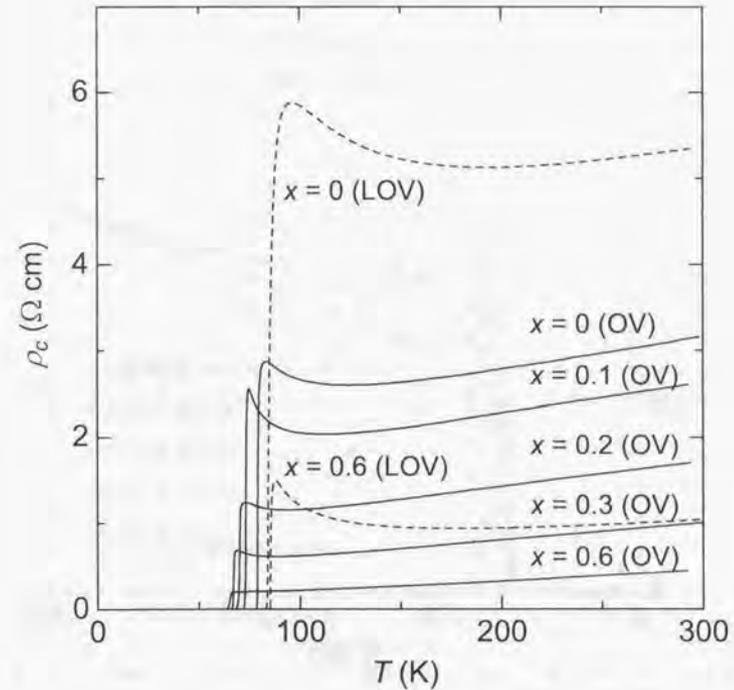
¹⁾ 予備的な実験により、金の焼き付けには 750°C 以上の温度が必要なことが明らかになった。高温での焼き付けは結晶から Pb の飛散を引き起こす危険があるため、熱処理はなるべく低温で行うことが望ましい。しかしながら Bi(Pb)2212 は空気中 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ で化学的に不安定である可能性が Grivel ら [14] によって示唆されている。これらの状況を考慮すると、焼き付け温度は 800°C 付近のごく低い温度範囲で行うのが適当であると考えられる。

Fig. 3.7: (a) ρ_{ab} 及び (b) ρ_c 測定における電極配置

の異方性: $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab} = \rho_c/\sqrt{\rho_a\rho_b}$ が系統的に低下することを示唆している。Fig. 3.8 では還元雰囲気下でアニールした試料: $x=0$ (LOV) 及び $x=0.6$ (LOV) の ρ_c - T 曲線が破線で示されている。これら LOV 試料では、同じ Pb 組成の OV 試料に比べ ρ_c の値が上昇しているのが分かる。しかしながら、 $x=0.6$ (LOV) において小さな ρ_c が保持されていることに注目して欲しい。この試料の 100 K における ρ_c の値は $1.20 \Omega \text{ cm}$ であり、これはほぼ同じ T_c を持つ pure Bi2212 試料: $x=0$ (LOV) の約 1/5、更に $x=0$ (OV) の値より小さい。

Fig. 3.9 にそれぞれの試料における 273 K の値で規格化した ρ_c の温度依存性を示す。 $x=0$ (OV) において、 ρ_c の温度依存性は $T=124.2 \text{ K}$ で金属的挙動 ($d\rho_c/dT > 0$) から半導体的挙動 ($d\rho_c/dT < 0$) に変化し、その温度で ρ_c の極小を形成している。本研究ではこの特性温度を T^* と定義することにする。同様な挙動は、過去の報告における酸素オーバードープ pure Bi2212 単結晶にも見られている [2-4]。一方、Pb 置換量 x が増加するに従って OV 試料の ρ_c - T 曲線は次第に金属的挙動が強くなり、 T^* の値は 124.2 K ($x=0$) から 86.6 K ($x=0.3$) へと系統的に低下する。そして最も Pb 置換量の多い $x=0.6$ (OV) においては、 ρ_c は常伝導状態での全温度範囲で金属的挙動を示している。また 150 K 以上の温度領域では、全ての OV 試料における ρ_c の値は温度と比例関係にあり (T -linear な挙動)、抵抗率の値で規格化した 273 K における ρ_c の傾き: $(d\rho_c/dT)/\rho_c(273\text{K})$ は Pb 量とともに単調に増加する。

OV から LOV へと結晶中の酸素量が減少するに従い、 $x=0$ の ρ_c - T 曲線は半導体的挙動がより支配的になる。先にも述べた通り、最適ドープ及びアンダードープ pure Bi2212 では半導体的な ρ_c の温度依存性が室温以上まで及ぶことが知られている [3,4]。それに対して本研究の僅かに酸素オーバードープ試料: $x=0$ (LOV) では、 $T^*=192.7 \text{ K}$ 以上の高温領域で金属的挙動が見られる。温度依存性や絶対値を含む以上のような ρ_c の挙動は、過去の研究におけるほぼ同じドープ状態の pure Bi2212 単結晶での結果とよく一致してい

Fig. 3.8: Bi(Pb)2212 単結晶における ρ_c の温度依存性。オーバードープ (OV) 及び僅かにオーバードープ (LOV) の ρ_c - T 曲線はそれぞれ実線と破線で示されている。

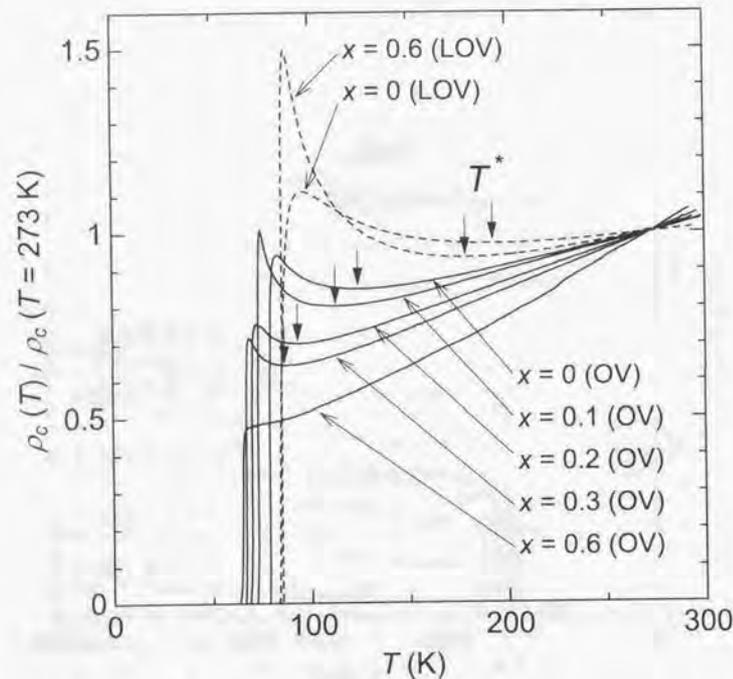


Fig. 3.9: Bi(Pb)2212 単結晶の規格化された ρ_c - T 曲線。規格化はそれぞれの試料における 273 K での ρ_c 値を用いて行った。各試料について、 ρ_c が極小となる温度 (T^*) が矢印で示されている。

Table 3.3: 実験で得られた Bi(Pb)2212 の ρ_c , T^* , T_c

試料	$\rho_c(273 \text{ K}) / \Omega \text{ cm}$	$\rho_c(100 \text{ K}) / \Omega \text{ cm}$	T^* / K	T_c / K
$x=0(\text{OV})$	3.05	2.67	124.2	79.1
$x=0.1(\text{OV})$	2.53	2.05	112.7	73.3
$x=0.2(\text{OV})$	1.64	1.15	93.6	70.0
$x=0.3(\text{OV})$	0.946	0.615	86.6	67.2
$x=0.6(\text{OV})$	0.416	0.214	-	65.1
$x=0(\text{LOV})$	5.28	5.85	192.7	85.0
$x=0.6(\text{LOV})$	1.00	1.20	178.8	85.5

る [2]。同じような挙動が高濃度 Pb 置換試料: $x=0.6(\text{LOV})$ にも見られ、この試料が小さな ρ_c を持つにもかかわらず比較的高い $T^*=178.8 \text{ K}$ を示していることは興味深い。このような強い半導体的挙動は La214 や YBCO といった適かに小さな ρ_c を有する化合物においても報告されている [15]。La214 ($\rho_c=10^{-2} \sim 10^0 \Omega \text{ cm}$, 100 K) と YBCO ($\rho_c=10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$, 100 K) の両系について、キャリア濃度を低下させることで ρ_c の温度依存性が金属的挙動から半導体的挙動に変化する。これらのことから、 ρ_c の温度依存性はキャリア濃度に強く影響を受け、 ρ_c の絶対値にはむしろあまり依存しないことが示唆される。 $x=0(\text{LOV})$ と $x=0.6(\text{LOV})$ の ρ_c の絶対値に約 5 倍という大きな差が存在するにもかかわらず、その温度依存性がほぼ同じであることに注目して欲しい。Fig. 3.10 に本研究における各試料の ρ_c , T^* , T_c を分析 Pb 量: Pb/(Bi+Pb) に対してプロットした。全てのパラメータは Pb 量変化に従って系統的に変化している。実験で得られたパラメータの値を Table 3.3 にまとめた。

3.4.2 Bi(Pb)2212 単結晶の面内抵抗率 ρ_a , ρ_b

Fig. 3.11 に酸素オーバードープ $x=0$, $x=0.3$, $x=0.6$ における面内抵抗率 ρ_a 及び ρ_b の温度依存性を示す。図中の実線、破線はそれぞれ ρ_a - T , ρ_b - T 曲線を表している。測定を行った全ての試料において、 ρ_a 及び ρ_b の絶対値は 100 K で $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ のオーダーであり、Pb 置換による明確な変化は見られない。Pb 置換に伴う ρ_{ab} の変化量は最大でも 2 倍程度であり、この結果は 100 K での絶対値が一桁以上変化した ρ_c の場合と非常に対照的である。この違いを強調するため、OV 試料における ρ_a , ρ_b , ρ_c の対数プロットを Fig. 3.12 に示したが、Pb 置換に伴う劇的な変化が ρ_c - T 曲線だけに見ることができる。

ここで Bi2212 系における抵抗率の面内異方性: ρ_b/ρ_a について検討する。これまでに幾つかの研究グループによって、pure Bi2212 の面内抵抗率 (ρ_a , ρ_b) には異方性が存在することが報告されている。Table 3.4 に Bi2212 の面内異方性についての報告をまとめたが、これまでのところ ρ_b の方が ρ_a よりやや大きな値を持つという見解が大半を占めているようだ。しかしながら、 ρ_c と ρ_{ab} の間に見られる極めて大きな異方性とは対照的に、 ρ_a と ρ_b の違いはそれほど大きくないことはまず間違いないであろう。本研究では、pure Bi2212 ($x=0$) において ρ_a に比べやや大きな ρ_b が得られた ($\rho_b/\rho_a=2.0$, 100 K)。これは明

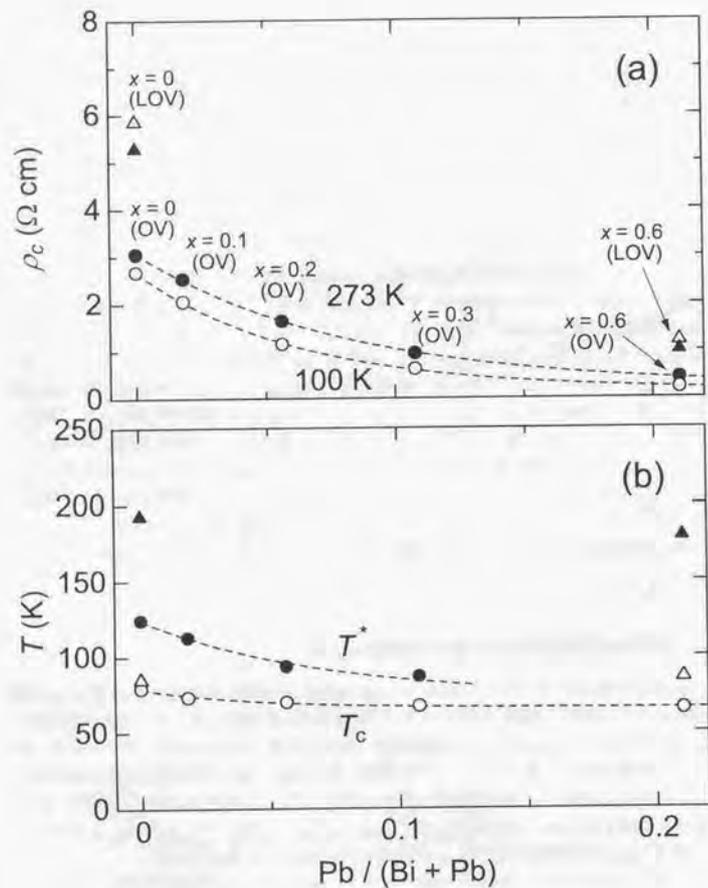


Fig. 3.10: OV 試料 (circle) 及び LOV 試料 (triangle) における ρ_c の絶対値, T^* , T_c . 横軸は ICP 分析で決定された Pb 含有量: $\text{Pb}/(\text{Bi} + \text{Pb})$ を表している. 図中破線は補助曲線である.

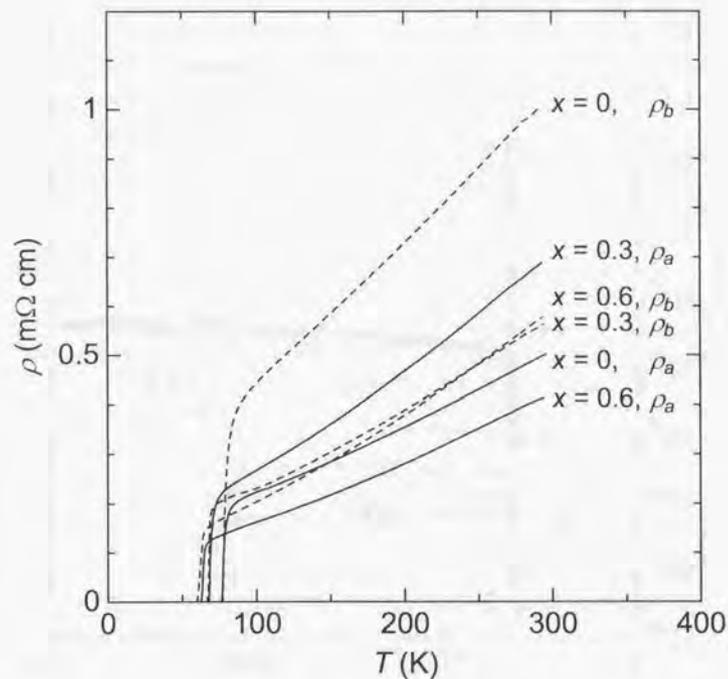


Fig. 3.11: オーバードープ $x=0, x=0.3, x=0.6$ における ρ_a, ρ_b の温度依存性. 実線及び破線はそれぞれ ρ_a と ρ_b を表している.

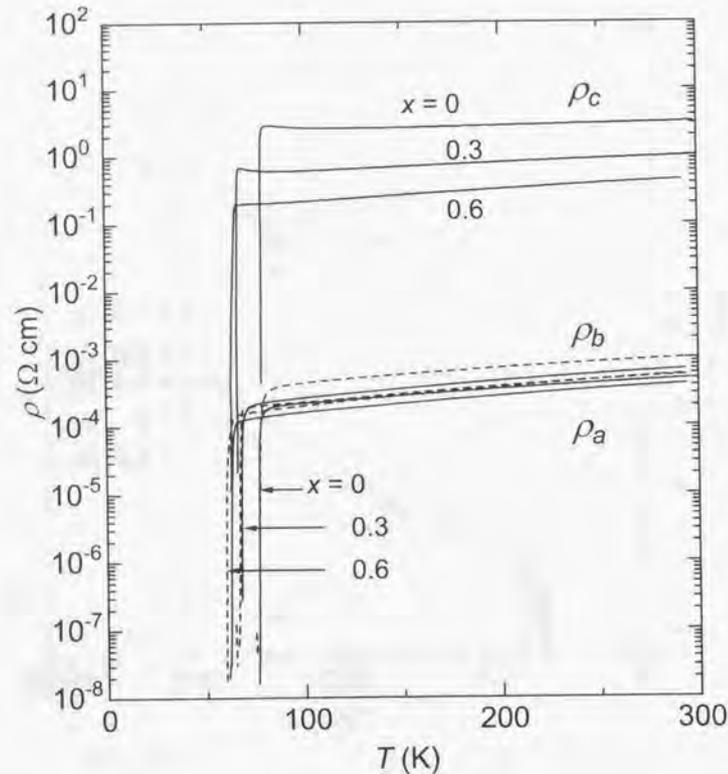


Fig. 3.12: オーバードープ $x=0$, $x=0.3$, $x=0.6$ における ρ_a , ρ_b , ρ_c の温度依存性。図中上部の3本の曲線は ρ_c - T であり、 ρ_a - T (実線) 及び ρ_b - T (破線) が図の下部に示されている。

らかに面内異方性の存在を示唆するものであり、また $\rho_b > \rho_a$ という結果は過去の多数派意見 [3.16-18] とも一致している。

Table 3.4: これまでに報告されている pure Bi2212 における抵抗率の面内異方性。

文献	ρ_a, ρ_b の大小関係	異方性比 (ρ_b/ρ_a)	測定法	備考
[1]	$\rho_a > \rho_b$	~ 1.7	モンゴメリ法	underdoped?
[16]	$\rho_a < \rho_b$	~ 5	直流4端子法	
[17]	$\rho_a < \rho_b$	$4 \sim 5$	直流4端子法	
[3] ¹⁾	$\rho_a < \rho_b$	$1.2 \sim 5$	直流4端子法	ドーピング状態に依存?
[18]	$\rho_b < \rho_a$	~ 1.15	van der Pauw 法	光学反射率測定を併用

¹⁾ 第2章で述べた ρ_a, ρ_b 決定法の間違いを訂正済み。

²⁾ オーバードープになるほど異方性比 ρ_b/ρ_a は小さくなる。

一方 pure Bi2212 とは異なり、Pb置換 Bi2212 では ρ_a と ρ_b の間の差は比較的小さい。 $x=0.3$ 及び $x=0.6$ での面内異方性比 ρ_b/ρ_a (100 K) はそれぞれ 0.9 と 1.3 である¹²⁾。それ故、Bi(Pb)2212 の面内抵抗率はより等方的であると言える。Fig. 3.11 の ρ_{ab} - T 曲線の中で、 $x=0$ の ρ_b だけが大きな値を示していることに注目して欲しい¹³⁾。ところで、この研究が開始された当時 ('97) は Bi(Pb)2212 の面内異方性に関して他に報告はなかったのだが、最近 Liu ら [19] は $(\text{Bi}_{1.57}\text{Pb}_{0.43})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の面内光学反射率測定を行い、キャリアの緩和時間 τ_D に面内異方性が存在する可能性を報告している。彼らの実験結果から見積もられる抵抗率比¹³⁾は $\rho_b/\rho_a=1.15 \sim 1.22$ であり、我々の結果とよく一致している。

Pb無添加 Bi2212 は b 軸方向にモジュレーション構造を持っており [20]、その周期は $q_b \sim 4.8b$ であることが知られている ($b \sim 5.4 \text{ \AA}$ は格子定数)。Bi2212 の異方的面内抵抗率はこのモジュレーション構造に関係していることが示唆される。なぜなら、モジュレーション構造 ($\parallel b$) に起因する CuO_2 面の“歪み”はキャリアの有効質量 m^* あるいは散乱頻度 $1/\tau$ の増加を引き起こし、 b 軸方向に大きな抵抗率を与えることが予想されるからである。ところで、Bi2212 への Pb 置換がモジュレーション周期 q_b を広げる効果を持っていることは良く知られており、例えば Pb/(Bi+Pb) の値が 0.18 と 0.21 の結晶について、 q_b の値がそれぞれ $8.2b$ と $9.3b$ に増大するとの報告がある [21]。すなわち、Bi2212 への Pb 置換は CuO_2 面の歪みを緩和して面内の結晶構造をより等方的にする効果があると考えられる。このような構造の変化が Bi(Pb)2212 における小さな面内異方性、 ρ_b/ρ_a の起源になっていることは十分予想できる。

3.4.3 Bi(Pb)2212 の電磁氣的異方性

酸素オーバードープ $x=0$, $x=0.3$, $x=0.6$ における異方性パラメータ $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab} = \rho_c/\sqrt{\rho_a\rho_b}$ が、 ρ_a , ρ_b , ρ_c の実験値を用いて計算することができる。Table 3.5 に 100 K 及び 273 K での γ^2 をまとめた。100 K における $x=0.6$ の γ^2 は $x=0$ のものに比べて約 1 桁小さい。 ρ_{ab} の大きさは物質の組成変化にあまり敏感ではないので、 γ^2 は ρ_c の値におおよそ比例していることが分かる。Fig. 3.13 に抵抗率測定から計算された γ^2 の温度依存性を示

¹²⁾ $x=0.3$ では ρ_a が ρ_b より大きいという結果が出たが、これは本質ではなく実験上の誤差によるものだと考えている。

¹³⁾ $\rho = (\omega_{\text{pl}}^2/\tau_D/60)^{-1}$ 。

した。図中の短い矢印はそれぞれの試料における T_c を表している。 γ^2 は Pb 量が増加するに従って、常伝導状態における全ての温度領域で低下している。 $x=0$ 及び $x=0.3$ の結晶では、 T_c 近傍に ρ_c の半導体的挙動に起因する強いアップターンが見られる。一方 $x=0.6$ の γ^2 にはほとんど温度依存性が見られないが、これはこの結晶が T_c 近傍においても金属的な軸伝導を示すことを反映している。

Table 3.5: 酸素オーバードープ $x=0, x=0.3, x=0.6$ の低抗率と γ^2 の値

試料	100 K				273 K			
	ρ_a (m Ω cm)	ρ_b (m Ω cm)	ρ_c (Ω cm)	γ^2	ρ_a (m Ω cm)	ρ_b (m Ω cm)	ρ_c (Ω cm)	γ^2
$x=0$	0.224	0.442	2.67	8.5×10^3	0.462	0.950	3.05	4.6×10^3
$x=0.3$	0.267	0.230	0.615	2.5×10^3	0.641	0.523	0.946	1.6×10^3
$x=0.6$	0.163	0.203	0.214	1.2×10^3	0.383	0.533	0.416	9.2×10^2

ところで、この図には Régi ら [8] による pure 及び Pb 置換 Bi2212 単結晶の γ^2 も同時に示してある (図中破線)。彼らのデータは本研究の結果と定量的に一致していないように見える。しかしながら、報告されている T_c や ρ_c の絶対値及び温度依存性を検討すると、文献 [8] にある彼らの Pb 無添加試料はややキャリアアンダードープ、一方 Pb 置換試料¹⁴ はキャリアオーバードープ状態にあると推測される。従って、文献 [8] で報告されている Pb 置換に伴う非常に大きな異方性低下 ($\sim 1/70$) は、試料のキャリアドープ量の差によってもたらされた可能性が高い。“キャリアアンダードープ” Bi2212 と “キャリアオーバードープ” Bi(Pb)2212 の間で異方性低下の割合が非常に大きく見積られるのはごく当たり前のことであろう。各試料のドーピング状態を考慮に入れさえすれば、本研究と Régi らの結果は定量的にもよく一致している。

Bi2212 の電磁気的異方性を見積もる別の手段として、試料の磁化データを用いる方法がある。磁場を c 軸に平行に印加した時の磁化測定において、低温領域で Bi2212 の M - H ヒステリシス曲線には特徴的な第 2 ピークが出現することが知られている。このピーク効果の起源を説明する一つのシナリオとして、磁束線格子の次元交差モデル [22] が提唱されている。このモデルでは、クロスオーバー磁場 H_{2D-3D} が超伝導状態における異方性パラメータ $\gamma^2 \equiv m_c^*/m_{ab}^*$ と関連付けられており、 $\mu_0 H_{2D-3D} = \Phi_0/\gamma^2 s^2$ という式が導かれる¹⁵。ここで Φ_0, s は、それぞれ磁束量子及び超伝導面間距離である。当研究室における過去の研究において様々な酸素量を持つ pure Bi2212 単結晶の磁化及び電気抵抗率測定が系統的に行われており [3, 23]、第 2 ピークから見積もられる γ^2 の値が ρ_a, ρ_b, ρ_c から得られた低抗率の異方性比と半定量的に一致することが明らかになっている [24]。

Fig. 3.14 に $x=0, x=0.3, x=0.6$ の 30 K での磁化ヒステリシス (M - H) ループを示す。これらのループより、 $x=0$ で $\mu_0 H_{pk} = 0.094$ T, $x=0.3$ で同じく 0.150 T が得られる。これらの試料の H_{pk} にはほぼ温度依存性が見られず、この特性磁場が H_{2D-3D} に対応すると仮定すれば $\gamma^2(H_{pk}) \equiv \Phi_0/(s^2 \mu_0 H_{pk}) = 9.3 \times 10^3$ ($x=0$) 及び 5.8×10^3 ($x=0.3$) と見積もることができる。なお、ここでは超伝導面間距離として $s=15.4$ Å を用いた。 $x=0$ の $\gamma^2(H_{pk})$

¹⁴組成の表記は $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ だが、分析 Pb 含有量 $\text{Pb}/(\text{Bi}+\text{Pb})$ は本研究の $x=0.6$ に近い。
¹⁵この磁場下では磁束線のライン方向の相関が失われ、その結果パンケーキ磁束が結晶中にランダムに存在するピンニングセンターによって効率的にトラップされるようになる。これが磁化曲線にピークを持つメカニズムだと考えられている。

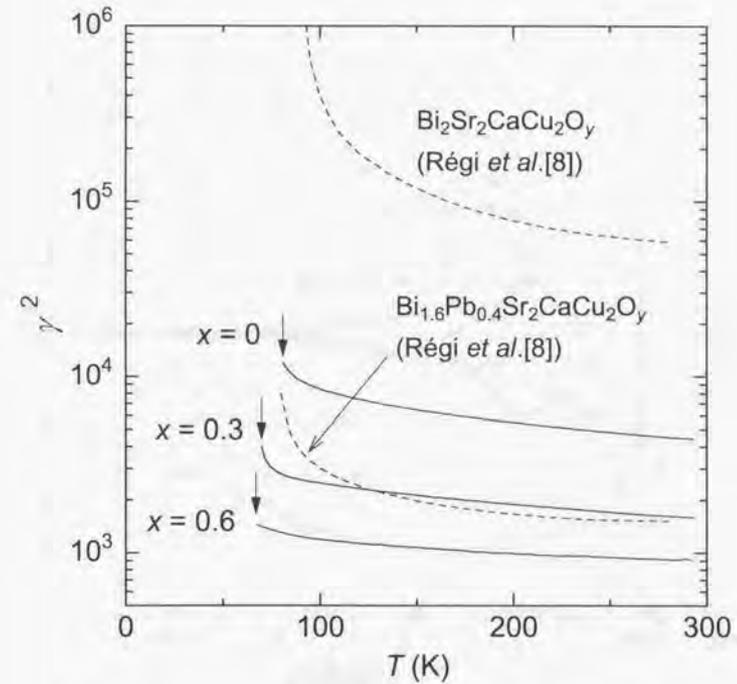


Fig. 3.13: オーバードープ $x=0, x=0.3, x=0.6$ における γ^2 の温度依存性 (実線)。短い矢印は各試料の T_c を表す。Régi ら [8] による pure Bi2212 及び Bi(Pb)2212 の γ^2 が破線で示されている。

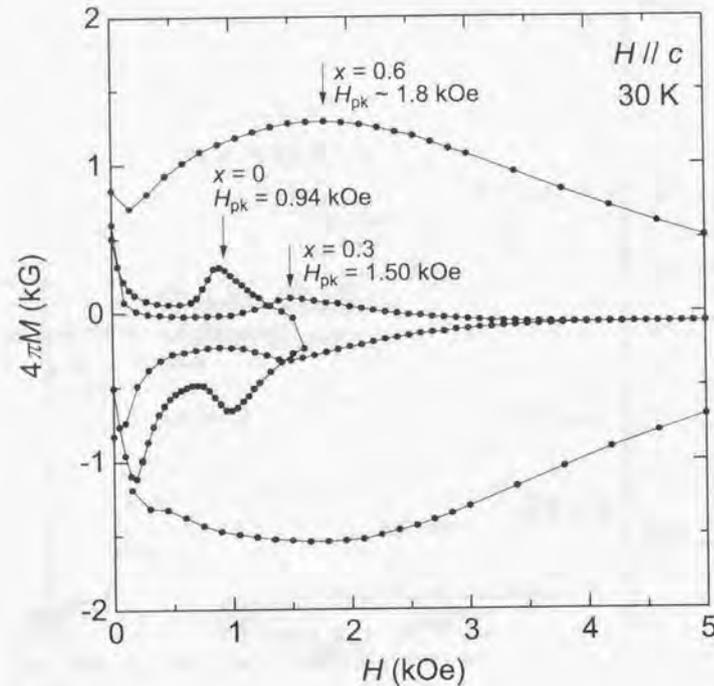


Fig. 3.14: オーバードープ $x=0$, $x=0.3$, $x=0.6$ の 30 K における c 軸平行磁場下での M - H ヒステリシスループ。各試料の第 2 ピーク磁場 H_{pk} が矢印で示されている。

の値は 100 K における抵抗率のデータから計算される抵抗率比: $\gamma^2=8.5 \times 10^3$ に非常に近い。また $x=0.3$ では、 $\gamma^2(H_{pk})$ の値は 100 K での異方性比に比べてやや大きいものの、 T_c 近傍の値 ($\gamma^2=4 \times 10^3 \sim 5 \times 10^3$, Fig. 3.13 参照) とよく一致している。

一方 $x=0.6$ では、30 K でのピーク磁場: $\mu_0 H_{pk}=0.18$ T より $\gamma^2(H_{pk})=4.8 \times 10^3$ が同様に計算される。しかしながら、このような高濃度 Pb 置換試料においては、 H_{pk} は T_c 以下のほぼ全温度領域で温度に強く依存しており [13, 25]、ピーク発現は上で述べたものとは別の機構による可能性が示唆される。従って、 $x=0.6$ における $\gamma^2(H_{pk})$ には大きなあいまいさが伴うことが予想される。実際 $x=0.6$ では、他の試料と異なりピークが非常にブロードで、 $\mu_0 H_{pk}$ の決定自体が不明瞭になっていることに注意して欲しい。なお、ここで行った超伝導状態における異方性の見積もりは大雑把なものであり、より厳密な異方性の評価はこの次の第 4 章で展開される。

3.4.4 Bi2212 の抵抗率異方性に対する Pb 置換効果

3.1 節で述べたように、Pb 置換に伴う Bi2212 の異方性低下の可能性は過去の文献でも報告されていた [8-10]。しかしながら Pb 置換がもたらす異方性低下のメカニズムについてはこれまでよく分かっていなかった。Bi(Pb)2212 の低い異方性の説明としては 2 つの可能性が考えられる。すなわち、(1) Pb 置換に伴う電子状態の変化、及び (2) キャリア濃度の増加、である。本研究の系統的な実験により、Pb 量が増加するに従って Bi(Pb)2212 の ρ_c (または異方性パラメータ γ^2) が大きく減少する一方、同じアニール条件で処理した試料では T_c も同時に低下することが判明した。これは T_c 近傍を拡大した Fig. 3.15 を見れば明らかであろう。この結果は Bi-O 二重層における Bi^{3+} への Pb^{2+} 置換が CuO_2 面のキャリア (ホール) 濃度増加をもたらしていることを示唆しており、これは本研究で $T_c \sim 85$ K を持つ LOV 試料を得るために高濃度 Pb 置換 Bi2212 が pure Bi2212 より強い還元アニールを必要とした事実とも矛盾しない。従って、異方性がキャリア濃度増加とともに低下することを考慮に入れば [24, 26]、Bi(Pb)2212 における抵抗率の異方性低下は一部には Pb 置換に伴うキャリアドーピングによってもたらされていると考えられる。

しかしながら、ここで $T_c=85.5$ K の高濃度 Pb 置換試料: $x=0.6(\text{LOV})$ が $T_c=85.0$ K の pure Bi2212: $x=0(\text{LOV})$ に比べて遥かに小さな ρ_c を示す実験事実が目撃しなければならぬ。両者の T_c が非常に近いことから、これらの試料はほぼ同じような有効キャリア濃度を持つことが期待される⁶⁾。それ故、Pb 置換は Bi2212 の抵抗率異方性を本質的に低下させ、たとえ CuO_2 面内のキャリア濃度が同じであってもより低い ρ_c を与えることが強く示唆される。ここで“では何故 Pb 置換は ρ_c を低下させるのか?” という疑問が浮かび上がるが、これは最も単純に考えるならば、Pb 原子がブロック層の Bi サイトを占有することでブロック層の電気伝導性が向上したと解釈することが可能であろう。しかしながら第 4 章で述べるように、高温超伝導体の特異な c 軸伝導機構を考慮に入れると、このように話を単純化するのは非常に危険であることが直ちに明らかになる。Bi2212 の c 軸伝導への Pb 置換効果に関するより詳細な議論は第 7 章で行う。ところで、 $x=0.6(\text{OV})$ と $x=0.6(\text{LOV})$ の測定結果を見ると、Bi(Pb)2212 における ρ_c の大きさ (及び温度依存性) は pure Bi2212 [3]

⁶⁾ Pb 置換は Bi2212 の最高 T_c にほとんど影響を与えない [13]。高温超伝導体の T_c は、その最高値が同じであれば、化学組成によらないユニバーサルな挙動 (T_c の放物線則) を示すことが報告されている [27]。

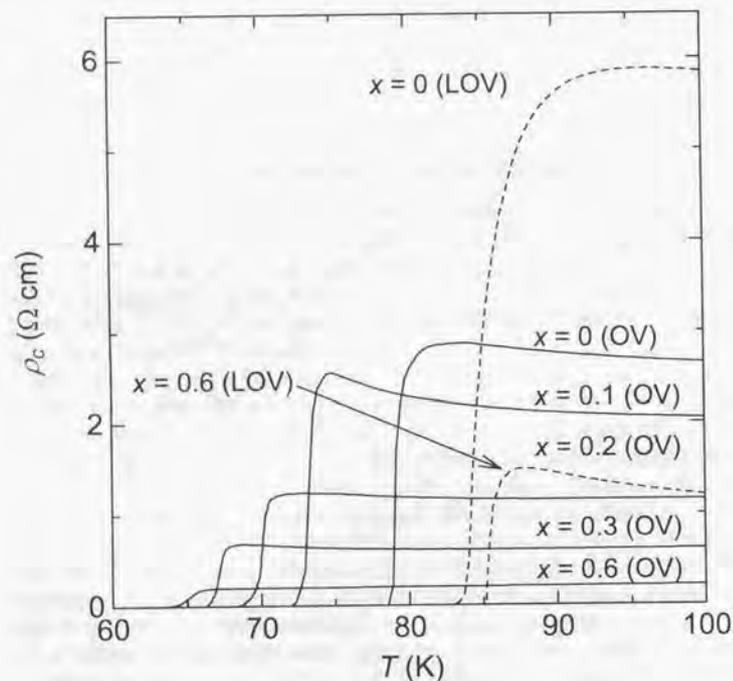


Fig. 3.15: T_c 付近でのBi(Pb)2212 単結晶の ρ_c - T 曲線。オーバードープ (OV) 及び僅かにオーバードープ (LOV) の ρ_c - T 曲線はそれぞれ実線と破線で示されている。

と同じく酸素量に強く依存しているのが分かる。それ故、過去の文献 [8-10] に見られる Bi(Pb)2212 の異方性についての定量的な意見の不一致は、単に試料のキャリアドーピング状態の差によるものであると考えられる。

Fig. 3.16 は本研究で取り扱った試料の異方性パラメータ γ^2 を Pb 量: Pb/(Bi+Pb) に対してプロットしたものである。 $x=0$ (OV), $x=0.3$ (OV), $x=0.6$ (OV) の γ^2 については、100 K での抵抗率測定結果から計算した値をそのまま用いている。一方、 ρ_c のデータしかない他の試料に関しては、 ρ_a , ρ_b の値を適当に仮定することで γ^2 を見積もった。OV 試料では Pb 置換により γ^2 が 8500($x=0$) から 1200($x=0.6$) まで系統的に低下している。またほぼ同じキャリア濃度を持つと思われる LOV 試料についても、高濃度 Pb 置換によって異方性が約 $1/5$ ($\gamma^2=20000 \rightarrow 4000$) に低下することが明らかになった。

3.4.5 高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶 ($x=0.6$) における面内抵抗率の異常

最後に高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶 ($x=0.6$) の面内抵抗率測定に見られる異常な振る舞いについて報告する。本研究では結果の再現性をチェックするために、各組成の ρ_a , ρ_b , ρ_c について複数の試料を用いて測定を行っているが、 $x=0.6$ (OV) において ρ_a と ρ_b の零抵抗到達温度: $T_c(\rho=0)$ が複数の試料で再現性良く僅かに異なることが明らかになった。Fig. 3.17 に $x=0.6$ (OV) の代表的なデータを示したが、 ρ_a が ρ_c とほぼ同じ 62 K で零抵抗に達しているのに対し、 ρ_b では 60 K 程度まで有限の抵抗が残っているのが分かる。なお、抵抗が低下し始める温度は ρ_a , ρ_b ともに約 65 K であることから、 b 軸方向のみに T_c の低い領域が横たわっている可能性が示唆される。

我々は、この異常な振る舞いが $x=0.6$ の結晶に特有なラメラ構造に起因すると考えた。Fig. 3.18 にラメラ構造の概念図を示す。ラメラ構造は b 軸に沿って形成されており、 ρ_b 測定の配置でのみ電流がラメラを横切ることになる。従って、もしラメラを形成するいずれかの領域の T_c が他より低ければ、この面内抵抗率の異常を説明することが可能であろう。最近 Nakao ら [28] は超高真空低温 STM 装置を用いてオーバードープ $x=0.6$ 試料¹⁷ の STS 測定を行った。彼らの報告によれば、61 K においては試料全体のスペクトルに超伝導ギャップが見られたのに対し、66 K ではモジュレーションの存在する領域 (α 相) のみにギャップが観測され、モジュレーションがない領域 (β 相) では常伝導的なスペクトルが得られている。この結果はラメラを形成する α 相と β 相の T_c が僅かに異なることを明確に表しており ($T_c(\alpha) > T_c(\beta)$)、これはまさに面内抵抗率の異常を説明するモデルそのものに他ならない。

しかしながら、本研究の面内抵抗率と STS 測定の結果を直接結び付けるには幾つかの問題があることも事実である。第一に、我々の抵抗率測定試料にラメラ構造が本当に存在しているのかどうか明らかになっていない点が挙げられる。Nakao ら [28] はオーバードープ $x=0.6$ の表面トポグラフ観察において、いくつかの試料中でラメラ構造とは明らかに異なった“ジグザグ構造”を発見している。それ故、抵抗率の試料がラメラではなくジグザグ構造を含んでいる可能性は否定できない。第二に、仮に試料中にラメラ構造が存在しているとしても、途中で途切れたりしている不完全なラメラ構造に対して上述したモデルが

¹⁷この実験は、本研究で用いた結晶と同じバッチを用いて行われた。従って、両実験の試料の物性及び微細構造はほぼ同じであると考えてよい。

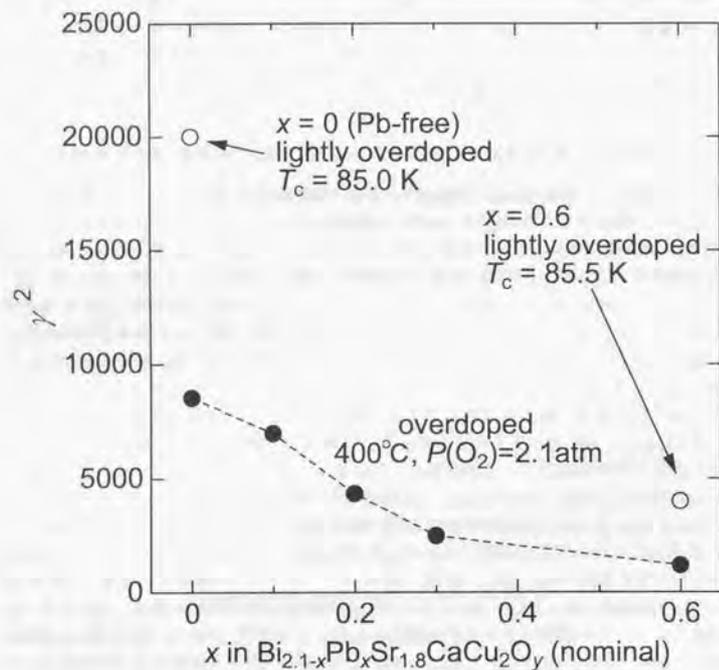


Fig. 3.16: 抵抗率測定の結果から見積もった各試料の γ^2 . 横軸は仕込Pb量 x . なお、 ρ_{ab} 測定を行っていない試料の γ^2 については、他の組成の結果より ρ_{ab} の値を類推して見積もった。

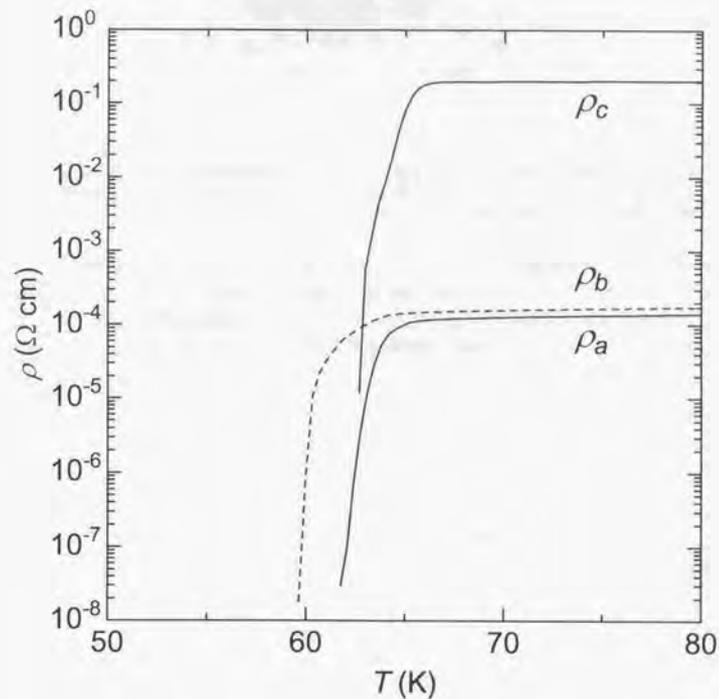


Fig. 3.17: T_c 近傍における $x=0.6$ (OV)の ρ_a - T 及び ρ_b - T 曲線. 図中上部の曲線は ρ_c - T であり、 ρ_a - T (実線)及び ρ_b - T (破線)が図の下部に示されている。

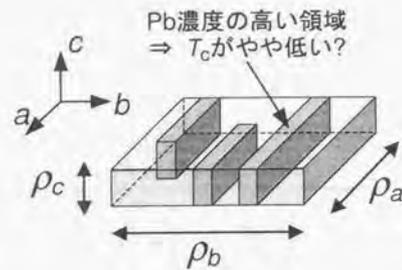


Fig. 3.18: 高濃度Pb置換Bi2212単結晶におけるラメラ構造の概念図。色の薄い部分がPb量の少ない領域(α 相)で、色の濃い部分がPb量の多い領域(β 相)。 ρ_b 測定の時だけ電流がラメラ構造を横切ることに注意。

適用できるかどうかは問題であろう。このモデルにおいて、 ρ_b のゼロ到達温度が ρ_a より低くなるためには、 T_c の低い β 相が a 軸に沿った電流を完全にブロックしなければならない。この条件が抵抗率測定で問題になるサブミクロンレベルで実現されているかどうかは、STM測定によるサブミクロン領域の実験結果からでは分からないのである。

3.5 3章のまとめ

常伝導状態におけるBi2212の電磁気的異方性に対するPb置換効果を明らかにするため、様々なPb量 x を持つ $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶の面内抵抗率(ρ_c)及び面内抵抗率(ρ_a, ρ_b)の測定を系統的に行った。

- ρ_c の値はPb量が増加するに従って大幅かつ系統的に低下した。一方、 ρ_a 及び ρ_b にはPb置換による変化がほとんど見られなかった。Pb置換によって100 Kにおける抵抗率の異方性パラメータ $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab} = \rho_c/\sqrt{\rho_a\rho_b}$ は劇的に低下し、酸素オーバードープ $x=0.6$ では、pure Bi2212の $\gamma^2 (=8500)$ に比べほぼ1桁小さい $\gamma^2=1200$ が得られた。
- 同じ条件でアニールしたオーバードープBi(Pb)2212の T_c がPb量とともに系統的に低下することから、Bi2212へのPb置換はキャリアドープ効果を持つことが示唆され、これが異方性低下の一端を担っていると考えられる。しかしながら、キャリア濃度をほぼ同じにした試料においても、Pb置換によって異方性の低下が見られ、Pb高濃度置換($x=0.6$)することで異方性が本質的に約1/5まで低下することが分かった。本研究の系統的な測定により、Bi(Pb)2212の低い異方性はPb置換に伴う(1)キャリア濃度の上昇、及び(2)ブロック層の電子構造の変化、という両方の効果によってもたらされていることが初めて明らかになった。
- Pb無添加Bi2212において、はっきりとした面内抵抗率の異方性： $\rho_b/\rho_a=2.0$ を観測した。一方、Pb置換Bi2212では ρ_a と ρ_b にそれほど大きな差が見られなかった。この面内異方性 ρ_b/ρ_a の大きさの違いは、Pb置換による面内の結晶構造の変化と関係がある可能性が示唆される。
- 酸素オーバードープ $x=0.6$ 試料の ρ_a, ρ_b 測定において、ラメラ構造に起因すると考えられる零抵抗到達温度($T_c(\rho=0)$)の面内異方性を観測した。

参考文献

- [1] S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2194 (1988).
- [2] T. Yasuda, S. Takano, and L. Rinderer, *Physica C* **208**, 385 (1993).
- [3] Y. Kotaka, T. Kimura, H. Ikuta, J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Yamafuji, K. Kishio, and D. Pooke, *Physica C* **235-240**, 1529 (1994).
- [4] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).
- [5] C. Kendziora, L. Forro, D. Mandrus, J. Hartge, P. Stephens, L. Mihaly, R. Reeder, D. Moecher, M. Rivers, and S. Sutton, *Phys. Rev. B* **45**, 13025 (1992).
- [6] R. Jin, H.R. Ott, and D.P. Grindatto, *Physica C* **250**, 395 (1995).
- [7] Y. Ando and T. Murayama, preprint.
- [8] F.X. Rège, J. Schneck, H. Savary, R. Mellef, and C. Daguet, *Appl. Supercond.* **1**, 627 (1993).
- [9] R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 1327 (1994).
- [10] L. Winkler, S. Sadewasser, B. Beschoten, H. Frank, F. Nouvertné, and G. Güntherodt, *Physica C* **265**, 194 (1996).
- [11] D.N. Zheng, Y.F. Yan, Y.M. Ni, G.H. Chen, G. Yang, Q.S. Yang, and Z.X. Zhao, *Mod. Phys. Lett. B* **4**, 145 (1990).
- [12] J. Ma, P. Alméras, R.J. Kelley, H. Berger, G. Margaritondo, X.Y. Gai, Y. Feng, and M. Onellion, *Phys. Rev. B* **51**, 9271 (1995).
- [13] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *Physica C* **281**, 69 (1997).
- [14] J.-C. Grivel, R.E. Gladyshevskii, E. Walker, and R. Flükiger, *Physica C* **274**, 66 (1997).
- [15] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, *Nature* **350**, 596 (1991).
- [16] K. Yamaya, T. Haga, T. Honma, Y. Abe, F. Minami, S. Takekawa, Y. Tajima, and Y. Hidaka, *Physica C* **162-164**, 1009 (1989).

- [17] T. Honma, K. Yamaya, F. Minami, and S. Takekawa, *Physica C* **176**, 209 (1991).
- [18] M.A. Quijada, D.B. Tanner, R.J. Kelley, and M. Onellion, *Physica C* **235-240**, 1123 (1994).
- [19] H.L. Liu, M.A. Quijada, D.B. Tanner, H. Berger, and G. Margaritondo, *Eur. Phys. J. B* **8**, 47 (1999).
- [20] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L361, L372 (1988).
- [21] O. Eibl, *Physica C* **175**, 419 (1991).
- [22] V.M. Vinokur, P.H. Kes, and A.E. Koshelev, *Physica C* **168**, 29 (1990).
- [23] J. Shimoyama, K. Kishio, Y. Kotaka, K. Kitazawa, and K. Yamafuji, *Proc. 6th US-Japan Workshop on High T_c Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1994) pp. 245.
- [24] K. Kishio, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 212-225.
- [25] J. Shimoyama, Y. Nakayama, T. Motohashi, T. Fujita, T. Yamada, K. Sugita, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998), pp. 279-284.
- [26] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, O. Li, and M. Suenaga, *Physica C* **235-240**, 2775 (1994).
- [27] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, and N.E. Flower, *Physica C* **176**, 95 (1991).
- [28] S. Nakao, K. Ueno, T. Hanaguri, K. Kitazawa, T. Fujita, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 341 (1999).

第4章 Bi(Pb)2212におけるc軸反射率測定

第3章で述べた通り、ここまでの研究でBi2212の常伝導状態における電磁氣的異方性がPb置換によって低下することが明らかになった。しかしながら、これらの結果だけではBi(Pb)2212の低い異方性が超伝導状態においても保持されているかどうかは自明ではない。当然ではあるが、物質の磁束ピンニング特性に深く関わってくるのは超伝導状態での異方性であるから、これを実験的に評価するのは非常に興味深いことである。

本研究では超伝導状態での異方性を評価する強力な実験手段であるc軸反射率測定を用いてBi(Pb)2212の異方性に関する研究を行った。その結果、オーバードープの高濃度Pb置換Bi2212でジョセフソンプラズマによるc軸反射率エッジの観測に成功し、Bi(Pb)2212が超伝導状態でも低い異方性を持つことを示す確実な実験的証拠を得ることができた。なお、これはBi系超伝導体においてジョセフソンプラズマ反射率エッジを観測した初めての研究例となった。

4.1 銅酸化物超伝導体における異方性評価の困難さ

この節では、Bi(Pb)2212単結晶のc軸反射率測定を報告するに当たり、高温超伝導体では何故常伝導状態と超伝導状態での電磁氣的異方性を単純に等しいと仮定できないかを見ていくことにする。この議論では結局のところ、高温超伝導体の電磁氣的異方性を考えるには、その特異なc軸輸送特性を注意深く取り扱う必要があるという結論に帰結する。

初めに高温超伝導体の対照モデルとして、“異方的な3次元金属”を考えよう (Fig. 4.1(a))。この物質も高温超伝導体と同様にab面内とc軸方向に大きな異方性を持つと仮定する。この時、ab面内及びc軸方向の抵抗率はキャリアの散乱時間 τ が軸方向によらないとして、

$$\rho_{ab} = m_{ab}^* / ne^2 \tau, \quad \rho_c = m_c^* / ne^2 \tau$$

と表され、抵抗率の異方性比 ρ_c / ρ_{ab} は単純に有効質量比: $\gamma \equiv \sqrt{m_c^* / m_{ab}^*}$ を用いて、

$$\rho_c / \rho_{ab} = m_c^* / m_{ab}^* = \gamma^2$$

となる。一方超伝導状態では、London磁場進入長 λ_L は有効質量 m^* を用いて [1]

$$\lambda_L = \left(\frac{m^* c^2}{4\pi n e^2} \right)^{1/2}$$

と表されるため、結局超伝導状態における異方性比 λ_c / λ_{ab} は

$$\lambda_c / \lambda_{ab} = \sqrt{m_c^* / m_{ab}^*} = \gamma$$

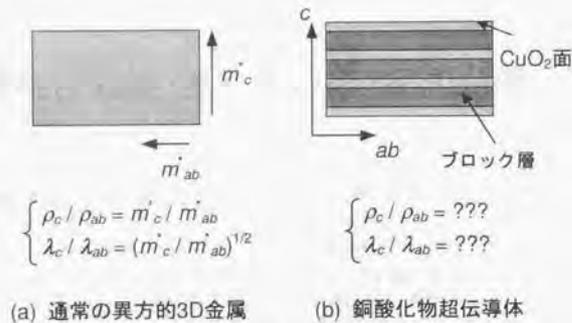


Fig. 4.1: (a) 通常の異方的3D金属, 及び (b) 銅酸化物超伝導体の電子構造モデル.

となり、超伝導状態と常伝導状態の異方性はただ一つのパラメータ: γ を用いて直接結びつけることが可能である。

さて、これまでの議論は、物質が全ての軸方向について金属的挙動、つまりコヒーレントな伝導を持つ場合に限り有効であった。上の議論で登場した“異方的な3次元金属”が、c軸方向においても金属伝導に用いられる式: $\rho_c = m_c^2 / ne^2 \tau$ で表現されている点に注意して欲しい。ところが、この仮定は銅酸化物超伝導体へ適用することができない。第1章で見えてきたように、銅酸化物超伝導体はc軸方向に沿って超伝導CuO₂面と絶縁性ブロック層が交互に積層する非常に特異な結晶構造を持っている (Fig. 4.1(b))。このため、c軸方向に沿ったコヒーレントな金属的伝導はもはや存在せず^[1]、この物質の異方性を議論する際には、上述したような有効質量比: $\gamma \equiv \sqrt{m_c^*/m_{ab}^*}$ を用いて単純に表現することは不可能である。実際に、この物質では半導体的な ρ_c がしばしば観測される上、3次元的金属伝導のための必要条件である“Mott-Ioffe-Regel criterion”を満足しないことが知られている [3]。銅酸化物超伝導体のc軸伝導については、CuO₂面内のキャリアがブロック層の間をインコヒーレントにホッピングするモデルを適用するのが正しいようである。

一方超伝導状態では、キャリアはc軸に沿ってジョセフソン結合を形成することで、絶縁性ブロック層をトンネルしながら動き回る。これは超伝導状態でのc軸伝導がトンネル電流によって支配されており、c軸磁場進入長 λ_c が面内磁場進入長 λ_{ab} とは全く異なるメカニズムによって決定されるのを意味していることに他ならない。結局のところ、銅酸化物超伝導体では常伝導状態における抵抗率比: ρ_c/ρ_{ab} と超伝導状態での異方性比: $(\lambda_c/\lambda_{ab})^2$ が等しくなることは自明ではなく、超伝導状態における電磁氣的異方性を実験的に評価する必要性が生じるのである。

^[1]銅酸化物超伝導体のインコヒーレントなc軸伝導は、この物質の特異な積層構造だけでは説明することができない。それが証拠に、この物質におけるバンド計算 [2] は必ず金属的なc軸伝導を予測する。このc軸伝導の半導体的挙動は、実際にはキャリアがCuO₂面内に閉じ込められている特異な電子状態が本質である。しかしながら、この“電荷の閉じ込め (charge confinement)”を作り出しているのがこの物質の結晶構造であることに変わりはない。

4.2 銅酸化物超伝導体におけるc軸反射率測定

本研究では超伝導状態での電磁氣的異方性を評価する目的で、Bi(Pb)2212単結晶におけるc軸反射率測定を試みた。ここでは、銅酸化物超伝導体におけるc軸反射率測定を簡単に紹介するとともに、我々が何故この測定法に目を付けたのかについて述べる。

光学測定は物質中のキャリアダイナミクスを研究する上で非常に強力なプローブである。過去に、大型単結晶が得られやすいLa_{2-x}St_xCuO₄ (La214) [4-6] やYBa₂Cu₃O_y (YBCO) [7-9] において偏光反射率測定が盛んに行われており、輸送現象に関する実験と非常に一致した結果が得られている。すなわち、赤外領域で高い反射率を示す金属的なab面内スペクトルと、電子的な寄与に乏しく低い反射率しか持たない半導体的なc軸スペクトルの共存である (Fig. 4.2)。このようなc軸反射率スペクトルは、常伝導状態でのc軸キャリアダイナミクスがインコヒーレントであることを強く示唆している [6]。

ところが、常伝導状態におけるc軸方向のインコヒーレントなキャリアの振る舞いは、物質が超伝導状態になると劇的に変化する。すなわち、超伝導状態ではコヒーレンスの回復が起こり、遠赤外の低エネルギー領域に鋭い反射率エッジが出現するのである。この顕著な変化はTamasakuらによってLa214単結晶を用いて初めて発見された (Fig. 4.3) [10]。観測された反射率エッジはジョセフソンプラズマによるものであると考えられる [11]。一般に銅酸化物超伝導体の超伝導状態におけるc軸方向のコヒーレンス長 ξ_c はCuO₂面間距離 d より短く、超伝導キャリアは絶縁性ブロック層をトンネルすることにより動き回る。このような状況では、c軸方向の遮蔽されたプラズマエネルギー $\hbar\omega_p^c$ は超伝導ギャップエネルギー 2Δ より遥かに小さくなることが期待される。このようなプラズモンは減衰を受けなため、光反射率において非常に鋭いエッジとして観測されるのである。

エッジ振動数 ω_p^c は、

$$\omega_p^c = \omega_{ps}^c / \sqrt{\epsilon_\infty} = c / (\lambda_c \sqrt{\epsilon_\infty})$$

で与えられる。ここで ω_{ps}^c , ϵ_∞ , c はそれぞれ、ジョセフソンプラズマ振動数、結晶の誘電定数及び光速を表している。従って、超伝導状態におけるc軸反射率スペクトルからエッジ振動数 ω_p^c が得られれば、 λ_c 及び異方性パラメータ $\gamma \equiv \lambda_c/\lambda_{ab}$ を定量的に評価することが可能である^[12]。実際に、 $\omega_{ps}^c \sim 100 \text{ cm}^{-1}$ (La_{1.99}Sr_{0.10}CuO₄)、 300 cm^{-1} (La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄)、 500 cm^{-1} (La_{1.82}Sr_{0.18}CuO₄) が得られている [12]。これらの値から計算される λ_c の値は、マイクロ波を用いた表面インピーダンス測定 [13] や磁気トルク測定 [14] から求められた値と良く一致している。

ところで、異方性が大きくなるにつれてエッジ振動数 ω_p^c は小さくなっていき、やがては実験上の測定限界 ($20 \sim 30 \text{ cm}^{-1}$) を下回りプラズマエッジが観測されなくなる。例えば、物質の誘電定数 ϵ_∞ を12と仮定すれば、 λ_c の大きさが $15 \sim 20 \mu\text{m}$ を超えると (λ_{ab} が $0.25 \mu\text{m}$ とすれば γ は $60 \sim 80$ 程度) 反射率エッジが測定可能なエネルギー範囲の外に出てしまう。Bi2212は銅酸化物超伝導体の中でも最も異方性の大きな化合物の一つであり、最適ドープ状態での λ_c はおおよそ $100 \mu\text{m}$ ($\gamma \sim 400$) にも達することが報告されている [15]。このような理由から、一般的な赤外線反射率測定におけるBi2212のジョセフソンプラズマの観測例はそれまで報告されていなかった (Fig. 4.4) [16]。事実、Bi2212単結晶を用いた

^[12] λ_{ab} の大きさはキャリア濃度のみ依存し、 λ_c に比べてあまり変化しないことが知られている。これは ρ_c に対する ρ_{ab} の振る舞いと似ている。

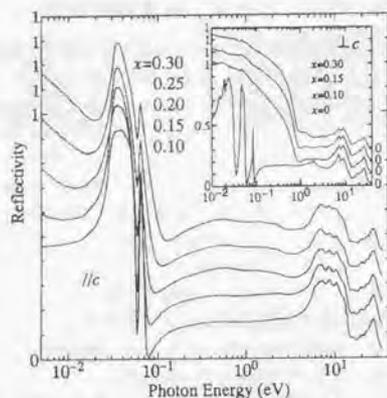


Fig. 4.2: 様々なSr置換量xを持つ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La214)のc軸反射率スペクトル(室温) [6]. インセットはab面内の反射率スペクトルを示す.

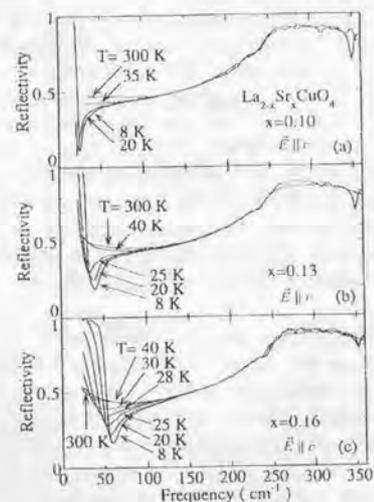


Fig. 4.3: T_c 前後でのLa214のc軸反射率スペクトル [10], (a) $x=0.10(T_c=27\text{ K})$, (b) $x=0.13(T_c=32\text{ K})$, (c) $x=0.16(T_c=34\text{ K})$.

c軸磁場下のマイクロ波共鳴測定において数 cm^{-1} の波長領域に共鳴吸収ピークが発見されており、これがBi2212のジョセフソンプラズマ共鳴であると考えられている [17]。

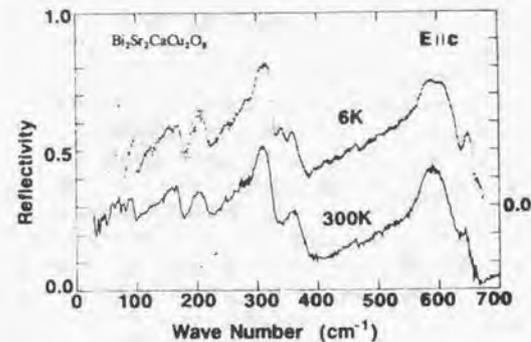


Fig. 4.4: 6 K及び300 KにおけるBi2212単結晶のc軸反射率スペクトル [16]. 超伝導状態においてジョセフソンプラズマ反射率エッジが見られないことに注意.

高濃度Pb置換Bi2212の異方性が超伝導状態においても劇的に低下しているならば、この系で初めてのジョセフソンプラズマ反射率エッジの観測が期待される。抵抗率測定から見積もられた $x=0.6(\text{OV})$ の異方性比 γ は40程度であり、これはc軸磁場進入長: $\lambda_c \sim 10\ \mu\text{m}$ 、エッジ振動数: $\omega_p^c \sim 40\ \text{cm}^{-1}$ に相当する。ここで、遠赤外領域にBi系超伝導体のジョセフソンプラズマ反射率エッジが出現する事実そのものが、この系で超伝導状態での低い異方性を示す最も有力な実験的証拠となり得る点に注目したい。またc軸反射率スペクトルは結晶中の微細な欠陥や試料表面の状態にほとんど影響されないので³⁾、c軸スペクトルからは非常に確かなバルクの情報が期待できる。

4.3 本章の目的

超伝導状態におけるBi(Pb)2212の電磁的異方性を評価するため、オーバードープの高濃度Pb置換Bi2212単結晶におけるc軸反射率測定を様々な温度で行った。そして実験結果から得られた本物質におけるc軸電気伝導度 σ_c とc軸磁場進入長 λ_c の大きさを比較することで、常伝導状態及び超伝導状態の電磁的異方性がどのような関係にあるか検討した。

³⁾ 高温超伝導体のc軸方向は半導体的であるため、入射光の進入長はミクロンレベルにまで達すると考えられる。この条件では試料の表面がスペクトルにもたらす影響は完全に無視して良いだろう。

4.4 実験方法

4.4.1 測定試料準備

c軸反射率測定試料はFZ法で育成した $\text{Bi}_{1.0}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶($x=0.6$)を用いて作製した。育成棒から $2 \times 2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ 程度の大きさの結晶を大量に切り出し、抵抗率測定でのOV試料と同じ熱処理、すなわち 400°C 、 $P(\text{O}_2)=2.1 \text{ atm}$ でアニールを施してキャリアオーバードーピング試料を用意した。SQUID磁束計を用いた磁化測定による単結晶試料の T_c は65 Kで、転移幅 ΔT_c は5 K以下であった。なお第3章で述べた通り、この結晶の100 Kにおける抵抗率の異方性比 ρ_c/ρ_{ab} は約1200である。

Bi2212単結晶はc軸方向に非常に薄い板状結晶が得られやすく、加えてab面に沿って極めて剪断性が高いことが知られており、c軸反射率測定に必要なac面に広い鏡面を得るのが極めて難しい。実際この困難さが影響してか、過去に報告されているBi2212単結晶のc軸反射率測定は僅か3件[16, 18, 19]しか存在しない。これらの研究では、いずれもBi2212単結晶をエポキシ樹脂に埋め込み、その後エポキシごと研磨または切断することでフラットなac面を作り出している。本研究では $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ という非常に低エネルギー領域のスペクトルを重点的に研究する必要があるため、測定試料はできる限りc軸方向に厚くするのが望ましい¹⁾。そこで本研究では、この厳しい要求に耐える測定試料を得べく、エポキシを用いたBi(Pb)2212単結晶のac面研磨法を独自に開発し、ab面方向に2 mm、c軸方向に1 mm以上の長さを持つ大面積のモザイク試料を得ることに成功した。以下に実験方法の詳細を、概略図を示しながら解説する。

1. エポキシ樹脂はSTYCAST 1266を用いた。事前の予備実験によって、このエポキシが(1)Bi(Pb)2212単結晶と化学的に反応しないこと(2)試料作製の際に加えられる 100°C 程度の加熱により変形しないこと(3)液体ヘリウム温度までのヒートサイクルに耐えられることを確認してある。
2. 厚さ5 mmのエポキシ板(STYCAST 1266を固めたもの)を用意し、その上にエポキシを使いながらBi(Pb)2212単結晶を10枚積み重ねた(Fig. 4.5(a))。この時、結晶のc軸方向を正確に揃えるため、実際にはエポキシ板を垂直に立て、実体顕微鏡で観察しながら板状結晶を縦に並べるように積んでいった(Fig. 4.5(b))。
3. エポキシを一度固化させた後、研磨中に結晶が破壊されないように結晶を大量のエポキシで固定した。なお固化する前のエポキシは非常に粘性が低いため、この作業は結晶をエポキシで十分厚く覆い尽くせるまで何度も繰り返した。
4. エポキシのすぐ脇に参照Auミラー用のガラス片を用意した(Fig. 4.5(a))。これは、ガラス片の表面を同時に研磨することで、試料表面と面方位が非常に良く一致した参照鏡を準備するために行った。なお参照鏡の面積は、なるべく試料の面積と近くなるようにしてある。
5. エポキシで固めた結晶とガラス片をアルミナ粉末を用いて研磨した。研磨は硬化ガラス上で粗磨き(# 1000, # 3000, # 6000)を行った後、布研磨によって仕上げ磨き($0.3 \mu\text{m}$, $0.05 \mu\text{m}$)を施すことで、フラットで輝きのあるac面のモザイクを作製した

¹⁾反射率測定は、原理的に試料の大きさ程度の波長領域までしか測定することができない。 30 cm^{-1} で有意な測定を行うには、試料は少なくともc軸方向に0.3 mm程度なくてはならない。

(Fig. 4.5(c))。

6. ガラス片の表面に金を真空蒸着させ、Au参照鏡を用意した。この時、試料表面はアルミ箔でマスクして、研磨面にAuが付着しないようにした。最後に試料の付いたエポキシ板を鏡面エッジに取り付けて完成である。

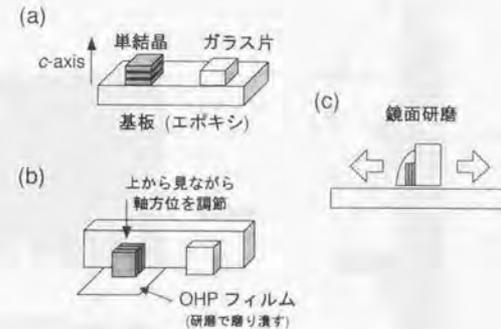


Fig. 4.5: Bi(Pb)2212単結晶のac面研磨法。

エポキシやガラス片が共存するという困難な研磨作業が影響して、結晶表面のラフネスは数 μm 程度とやや大きくなった。しかしながら、この値は本研究で最も注目した 100 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域における光の波長($\sim 100 \mu\text{m}$)に比べると十分小さく、反射率測定に与える影響は小さいと考えられる。これら試料準備における全工程では、Bi(Pb)2212単結晶試料が高温に曝されることないように細心の注意を払った。これはBi2212が 200°C という比較的低温でも酸素量に変化が見られるとの報告があり[20]、測定試料作製中にキャリアドーピング状態が変化してしまうことを防ぐためである。

サンプルホルダーの概略図をFig. 4.6に示す。試料及び参照鏡は、光路に対して 45° 傾けた鏡面エッジの縁に固定されており、試料表面から溢れた迷光が検出されないように工夫されている。これによって、試料表面より大きな入射スポットを用いることで反射シグナルを大幅に稼ぐことに成功した。

4.4.2 c軸反射率測定

Bi(Pb)2212単結晶におけるc軸反射率測定は、高速フーリエ変換赤外線分光器: FT-IR (Bruker, IFS 113v)を用いて行った。測定エネルギー領域は $30 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ (遠赤外～中赤外領域)で、測定温度範囲は $8 \sim 295 \text{ K}$ である。Fig. 4.7にFT-IRの概略図を示す。試料温度はクライオスタットの温調を用いて 0.5 K 程度の精度で調節した。反射率スペクトルは、エネルギー領域ごとに最適な光学素子を用いて測定し、後でスペクトル同士を結合することで得た。各エネルギー領域で用いた光学素子をTable 4.1にまとめた。

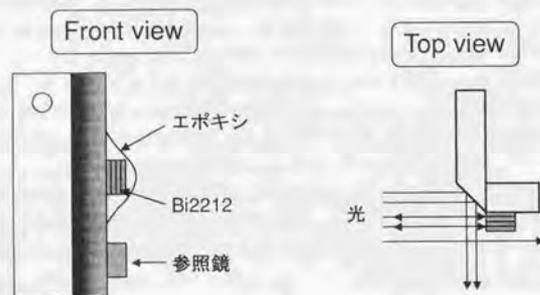
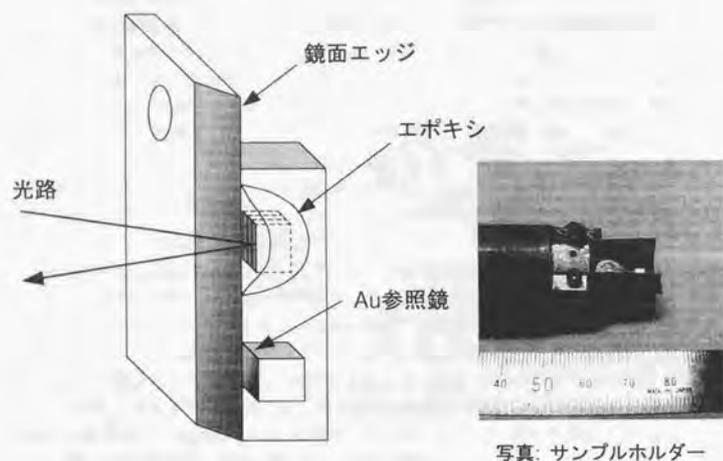


Fig. 4.6: c軸反射率測定用サンプルホルダーの概略図

Table 4.1: 各エネルギー領域で用いた光学素子

Frequency (cm^{-1})	Source	Beam Splitter	Window	Polarizer	Detector
~ 100	Hg	23 μm Mylar	Polypropylene	Polyethylene	Bolo(1.7 K)
50 \sim 230	Hg	12 μm Mylar	Polypropylene	Polyethylene	Bolo(4.2 K)
200 \sim 350	Hg	6 μm Mylar	Polypropylene	Polyethylene	Bolo(4.2 K)
200 \sim 700	Hg	3.5 μm Mylar	Polypropylene	KRS5	Bolo(4.2 K)
600 \sim 4000	Globar	KBr	KRS5	KRS5	DTGS

試料のスペクトル測定は、モザイク試料に約2 mm ϕ の入射光スポットを当てることで行った。それ故、検出されるシグナルには結晶の周りのエポキシ表面から来る寄与が含まれていることに注意しなければならない。本研究では、予備的な測定によりエポキシが30 \sim 4000 cm^{-1} の全領域で10%以下の非常に小さな反射率しか持たず、8 \sim 295 Kの全温度範囲でスペクトルが温度依存を示さないことを確認した (Fig. 4.8)。エポキシは450 cm^{-1} に分子内振動吸収由来の反射率ピークを持っている。結晶本来のスペクトルは、試料のスペクトルに見られるこのピーク強度からエポキシのシグナル強度を見積り、その寄与を差し引くことで得た。なお反射率の絶対値に関しては、光学顕微鏡観察を用いて結晶及び参照鏡の正確な面積を見積もり、補正係数を乗じることで調節してある。

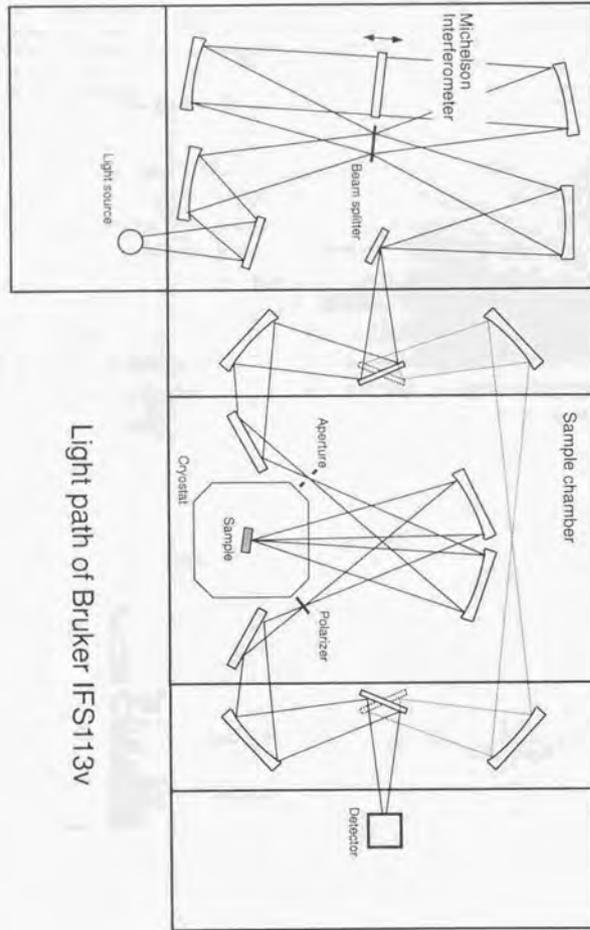


Fig. 4.7: FT-IR(Bruker IFS 113v) の装置概略図

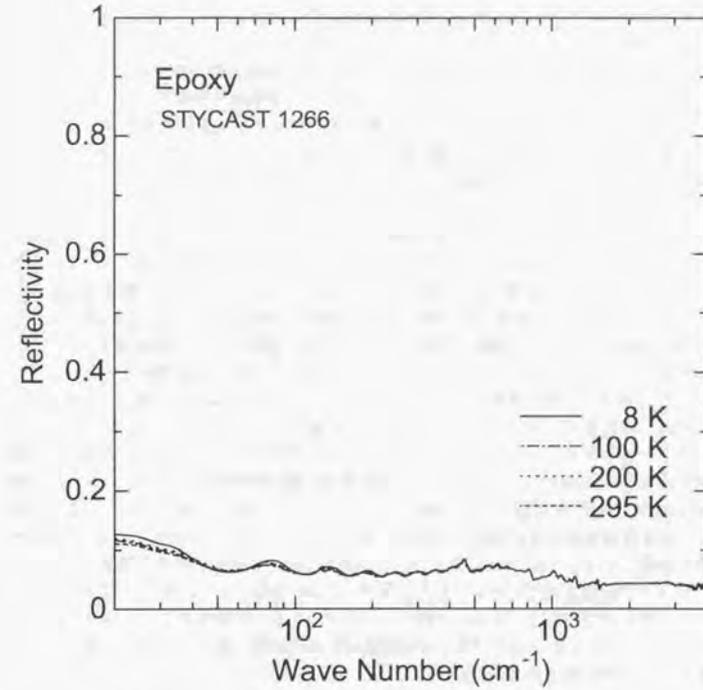


Fig. 4.8: エポキシ樹脂の赤外反射率スペクトル

4.5 結果及び考察

4.5.1 Bi(Pb)2212単結晶のc軸反射率スペクトル

Fig. 4.9に室温(295 K)でのBi(Pb)2212単結晶のc軸反射率スペクトルを示す。比較として、Tajimaら[16]による最適ドーピングpure Bi2212のスペクトルも同時に示してある。室温でのBi(Pb)2212のc軸スペクトルには典型的な半導体的振舞いが認められる。すなわち、 30 cm^{-1} までの全領域で比較的低い反射率の絶対値と、幾つかのフォノンピークをはっきりと確認することができる。Fig. 4.9から明らかなように、フォノンスペクトルの形状及び位置はpure Bi2212のもの[16]と良く似ている。しかしながら、Bi(Pb)2212とpure Bi2212の室温スペクトルには明らかに対照的な挙動が幾つか見られる。それは、Bi(Pb)2212ではフォノンピークがスクリーンされピーク強度がやや低下しているのと、 50 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域において反射率の緩やかな上昇を確認できる点である。これらの挙動は、スペクトルに対して電子的寄与が存在することを示唆している。

Bi(Pb)2212単結晶におけるc軸反射率スペクトルの温度依存性をFig. 4.10に示す。75 K以上のスペクトルには、フォノンピークがより明確になる以外に大きな変化は見られない。しかしながら、試料を T_c 以下の超伝導状態にするとスペクトルは劇的に変化する。 8 K において、非常に鋭い反射率エッジが 40 cm^{-1} 付近(この領域は最低フォノンバンド $\sim 90\text{ cm}^{-1}$ の遥か下である)に出現する。それに伴い、エッジ直上のエネルギー領域では大きなスペクトルウェイトの低下が起こり、深いディップ構造が形成されている。La214 [6,10]やYBCO [8]で報告されている挙動との類似性より、この反射率エッジは超伝導キャリアのc軸プラズマモード、おそらくジョセフソンプラズモンによるものであると考えられる⁸⁵。

Fig. 4.11は低エネルギー領域のスペクトルを拡大したものである。このような鋭いエッジの出現は、超伝導ギャップエネルギー 2Δ が反射率エッジエネルギー(=スクリーンされたプラズマエネルギー)に比べて遥かに大きいことを示している。実際、低温STM測定で得られたトンネルスペクトルによると、本物質の超伝導ギャップエネルギー 2Δ は約 40 meV ($\sim 320\text{ cm}^{-1}$)と見積もられており[21]、この条件は確かに満たされている。反射率エッジの位置は温度上昇に従って低振動数側にシフトし、それと同時にディップの深さは系統的に浅くなっている。 T_c ($\sim 65\text{ K}$)直下の 60 K では、本研究での測定限界(30 cm^{-1})以上でエッジが観測されていない。しかしながら、 $30\sim 100\text{ cm}^{-1}$ に見られるスペクトルウェイトの明らかな低下は、 30 cm^{-1} 以下にプラズマエッジが存在することをほのめかしている。 T_c 以上の75 Kでのスペクトルは室温のものとはほぼ一致しており、一連のスペクトル変化は超伝導転移と完全に相関していることが分かる。

本研究では、高温超伝導体の中でも最も異方性が高いBi系酸化物超伝導体で初めてジョセフソンプラズマ反射率エッジの観測に成功した。ジョセフソンプラズマエッジが遠赤外反射率スペクトルに出現したという事実は、超伝導状態におけるBi(Pb)2212の低い異方性を示す最も確実な実験的証拠であると考えられる。一方、最近Ishidaら[22]によって、超伝導状態におけるBi(Pb)2212の異方性が磁気トルク測定を用いて研究されている。彼らの報告では、 $\text{Bi}_{1.5}\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶(as-grown, $T_c=86\text{ K}$)において異方性比:

⁸⁵ジョセフソンプラズマが発現するためには、c軸コヒーレンス長 ξ_c が CuO_2 面間距離 d に比べて小さく、面間を流れる電流が“Josephson current”である必要がある。常伝導状態に見られる大きな異方性を考えれば、この物質において $\xi_c \ll d$ であるのは明らかである。

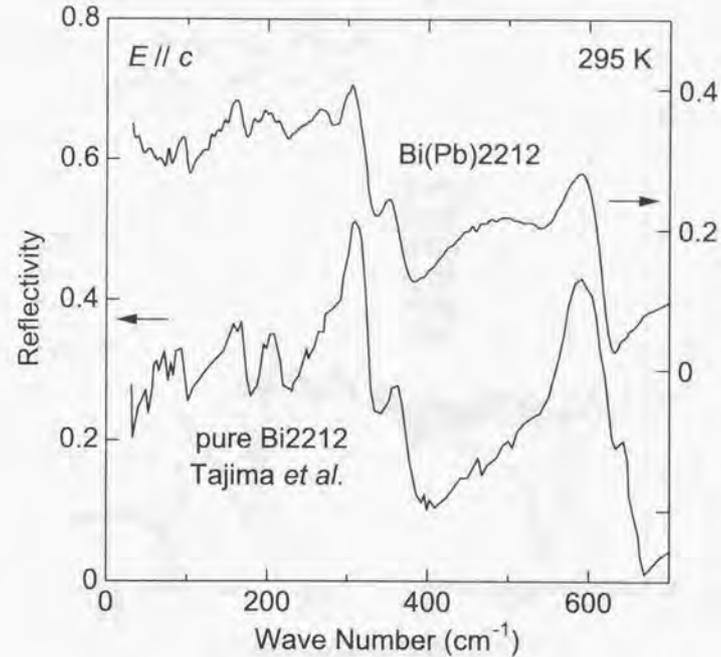


Fig. 4.9: 室温におけるBi(Pb)2212単結晶のc軸反射率スペクトル。Tajimaら[16]によるpure Bi2212のスペクトルも同時に示した。

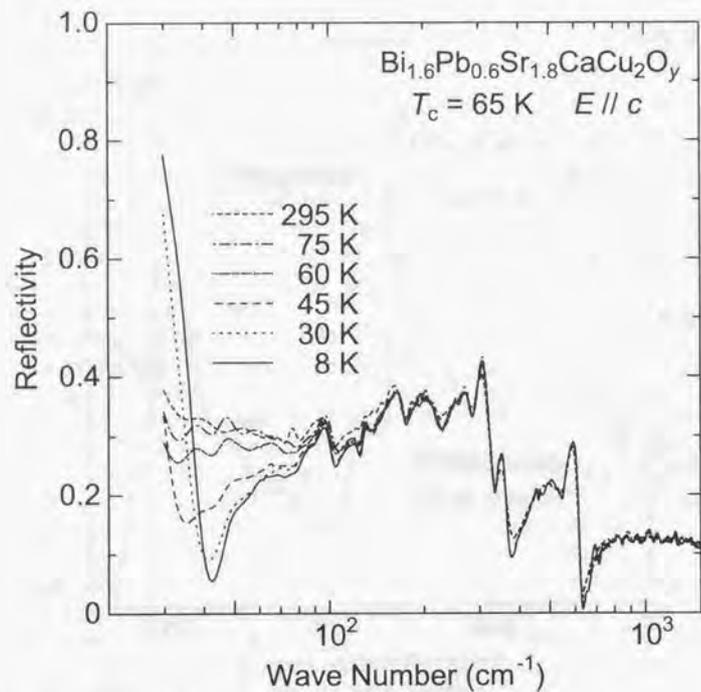


Fig. 4.10: 様々な温度における Bi(Pb)2212 単結晶の c 軸反射率スペクトル。横軸は振動数の対数を取ってある。

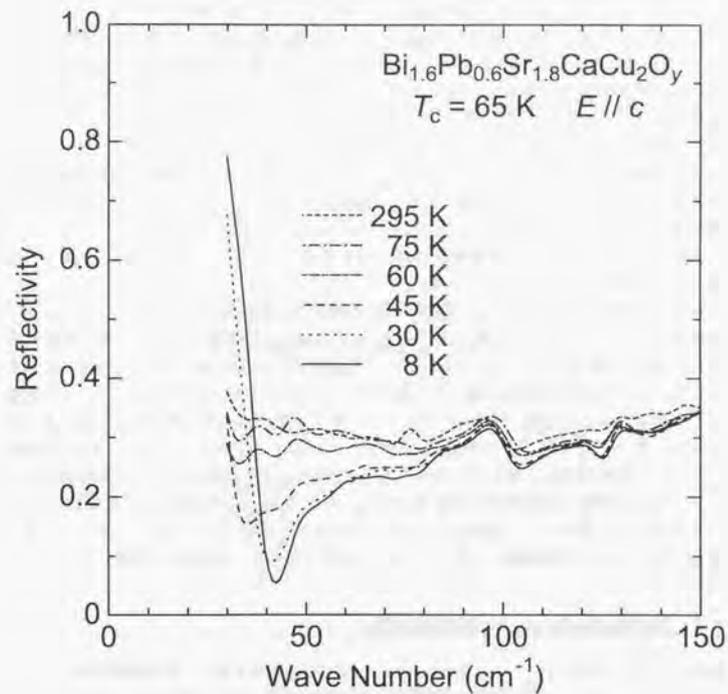


Fig. 4.11: 様々な温度における Bi(Pb)2212 単結晶の c 軸反射率スペクトル。ジョセフソンプラズマ反射率エッジの様子を詳しく見るため、低エネルギー領域のスペクトルを拡大した。横軸はリニアスケールである。

$\gamma=185 \pm 6$ が得られ、Bi(Pb)2212の異方性が pure Bi2212 同様極めて大きいと結論している。しかしながらこの実験法は、比較的異方性の大きな系については γ を決定するフィッティング計算がやや不確かになることが知られている。更に彼らは as-grown の結晶を実験に用いており、試料内の酸素量不均一性が実験結果に悪影響を与える可能性が否定できない。

ここで比較対照として、pure Bi2212のc軸反射率スペクトルを見ることにする。Fig. 4.12 にキャリアオーバードープ Bi2212 単結晶 ($T_c=79$ K) におけるc軸反射率スペクトルの温度依存性を示す。測定試料は本研究の Bi(Pb)2212 と全く同じ方法で作製した。Pb 無添加 Bi2212 は単結晶一枚当たりの厚さが Bi(Pb)2212 に比べて薄く、15枚の結晶を積層したにもかかわらず得られた研磨面がかなり小さくなってしまった。そのため、この実験では反射率測定範囲が 40 cm^{-1} 以上に限られ、加えて試料スペクトルにおけるエボキシの寄与が大きく、先に述べたようなバックグラウンド補正を行うことができなかった。しかしながら、図中実線で示した 8 K のスペクトルに注目してみると、Pb 無添加 Bi2212 では超伝導状態において 40 cm^{-1} 以上の領域でディップ構造の形成が全く見られず、スペクトルは超伝導転移によってほとんど変化していない。これは、Fig. 4.10 に示した Bi(Pb)2212 の結果と非常に対照的であり、この試料では高い異方性のために、プラズマエッジが測定限界の遥か下に位置していると考えられる。

これらの挙動は、第3章で述べた抵抗率測定の結果と非常に良く一致している。Fig. 4.13 に本研究における $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶の ρ_c - T 曲線を示す。これらの抵抗率試料は、反射率測定に用いたオーバードープ $x=0.6$ 及び $x=0$ と同じアニール処理が施されている。 ρ_c の値は Pb 置換に従って大幅に低下しており、ジョセフソンプラズマ反射率エッジが観測された $x=0.6$ では、スペクトルに変化が見られなかった $x=0$ に比べ異方性が一桁近く低下している。また Fig. 4.13 には、Cooper ら [15] による pure Bi2212 単結晶¹⁶⁾の ρ_c - T 曲線も同時に示した。彼らの pure Bi2212 では 100 K での ρ_c が $12 \Omega \text{ cm}$ もあり、これは本研究の高濃度 Pb 置換 Bi2212 ($x=0.6$) に比べて 60 倍ほど大きな値である。彼らはまた、この試料の λ_c を酸化法により $\sim 100 \mu\text{m}$ と見積もっているが [15]、この値から見積もられるエッジ振動数 ω_p^c は $4\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ 程度のマイクロ波領域に位置する。

4.5.2 Bi(Pb)2212 の c 軸複素誘電関数

測定された反射率スペクトルに Kramers-Kronig (KK) 変換を施し、複素誘電関数: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ を得た。KK 変換の数値計算法に関しては、他の文献 [23] において詳しく述べられている。KK 変換には全ての振動数領域における反射率 $R(\omega)$ のデータが必要であり、実験的に測定されていない低周波数領域 ($0\sim 30 \text{ cm}^{-1}$) 及び高周波数領域 ($4000\sim \text{cm}^{-1}$) のスペクトルを補完する必要がある。

まず低振動数側については、常伝導状態のスペクトルは直流電気抵抗率 (ρ_c) の絶対値を元に Hagen-Rubens の関係式:

$$R(\omega) = 1 - 2\sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma}}$$

¹⁶⁾彼らが報告している T_c や ρ_{ab} , ρ_c の温度依存性より、この試料は最過ドープ状態に近いと考えられる。

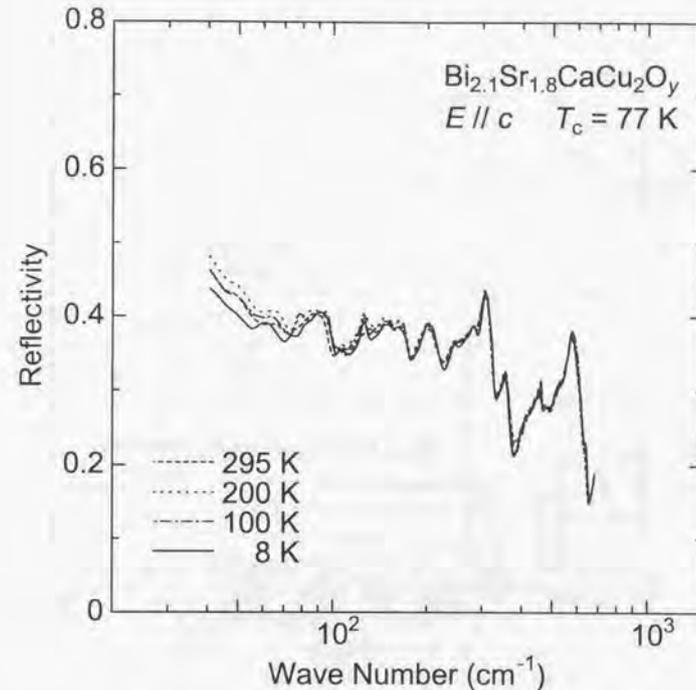


Fig. 4.12: 様々な温度における pure Bi2212 単結晶の c 軸反射率スペクトル。

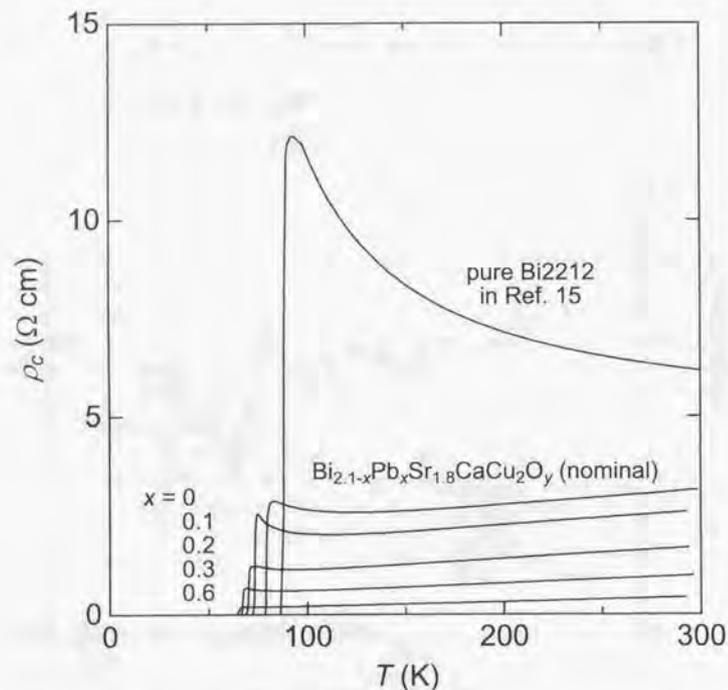


Fig. 4.13: Bi(Pb)2212 単結晶の ρ_c - T 曲線。図中の $x=0$ 及び $x=0.6$ は、本研究で c 軸反射率スペクトルを行った試料と同じアニール処理が施されている。Cooper ら [15] による最適ドープ pure Bi2212 の ρ_c - T 曲線も同時に示した。

を用いて外挿した¹⁷⁾。一方、超伝導状態において反射率がどのように完全反射 ($R=1$) に向かうかについては、低エネルギー領域での誘電関数を求める際に非常に重要である。過去の La214 の c 軸スペクトルに関する研究 [6] において、超伝導状態での誘電関数の実部 $\epsilon_1^c(\omega)$ が

$$\epsilon_1^c(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{(\omega_{ps}^c)^2}{\omega^2}$$

で近似できることが見出されている。本研究では、スペクトルが検出限界である 30 cm^{-1} の前後でこの式に良く従うように 8 K の反射率データを外挿した。Fig. 4.14 に 100 K 及び 8 K における低エネルギー領域での外挿スペクトルを示す。

次に高振動数側の外挿に関しては、本研究では $1500 \sim 8000 \text{ cm}^{-1}$ の領域でフラットなスペクトルを仮定して KK 変換を実行した。我々の試料では、 1500 cm^{-1} より上で振動数の上昇に伴って反射率が緩やかに減少する傾向が見られたが、これは波長が短くなるにつれて試料表面のラフネスの影響が次第に強くなる結果だと考えた。実際、過去に報告されている pure Bi2212 単結晶の c 軸スペクトル [16, 18, 19] においては、この振動数領域には何の構造も見られない。本研究では、これらの外挿の仕方によって我々が興味を持っている範囲のスペクトル ($30 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 、特に 100 cm^{-1} 以下の領域) がほとんど影響を受けないことが確認されている。

Fig. 4.15 に Bi(Pb)2212 における c 軸複素誘電関数の実部 $\epsilon_1(\omega)$ の振動数依存性を示す。常伝導状態の 295 K と 100 K では、最低フォノンバンドが位置する 90 cm^{-1} 以下の領域で、 $\epsilon_1(\omega)$ はほぼ一定の正の値 (~ 10) を示しているのに対し、超伝導状態 (8 K) では値が速やかに減少して符号が反転している。エッジ振動数 ω_p^c は、 $\epsilon_1(\omega)$ がゼロをクロスする点から 38.4 cm^{-1} と決定される。この値は、超伝導キャリアによる遮蔽されたプラズマ振動数 ($=\omega_{ps}^c/\sqrt{\epsilon_\infty}$) に相当する。一方、Fig. 4.16 に示した $\epsilon_1(\omega)$ vs. ω^{-2} のプロットによって $\epsilon_\infty=11.5$ 、 $\omega_{ps}^c=126.2 \text{ cm}^{-1}$ ($=2.38 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) が求まる。 $\epsilon_\infty=11.5$ という値は、文献 [16] の 12 という値と非常によく一致している。c 軸磁場進入長 $\lambda_c = c/\omega_{ps}^c$ は $12.6 \mu\text{m}$ と計算されるが、この値は pure Bi2212 で報告されている $\lambda_c=35 \sim 100 \mu\text{m}$ [15, 24] に比べて遥かに小さい。

ここで Bi(Pb)2212 の面内磁場進入長 λ_{ab} を見積もることにより、超伝導状態における異方性比: $\gamma_s \equiv \lambda_c/\lambda_{ab}$ の評価を試みた。実験の詳細は本論文の付録 A で述べられているが、同じアニール処理を施した単結晶での磁化測定の結果より $\lambda_{ab}=0.20 \mu\text{m}$ が得られた。この値は過去に報告されている Bi(Pb)2212 の値 [25, 26]: $\lambda_{ab}=0.19 \sim 0.23 \mu\text{m}$ と良く一致している。得られた λ_{ab} の値を用いると、超伝導状態における異方性パラメータ: γ_m が 63 と計算されるが、これは第 3 章で得られた常伝導状態における抵抗率の異方性比: $\gamma_m \equiv \sqrt{\rho_c/\rho_{ab}} \sim 34$ とそれほど遠くない値である。

¹⁷⁾ この式では単位系が σ [s^{-1}] 及び ω [s^{-1}] となっており、実験データを代入するには不向きである。 σ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$] と k [cm^{-1}] を用いた場合、Hagen-Rubens の式は

$$R(\omega) = 1 - 2\sqrt{\frac{k}{30\sigma}}$$

と変換される。

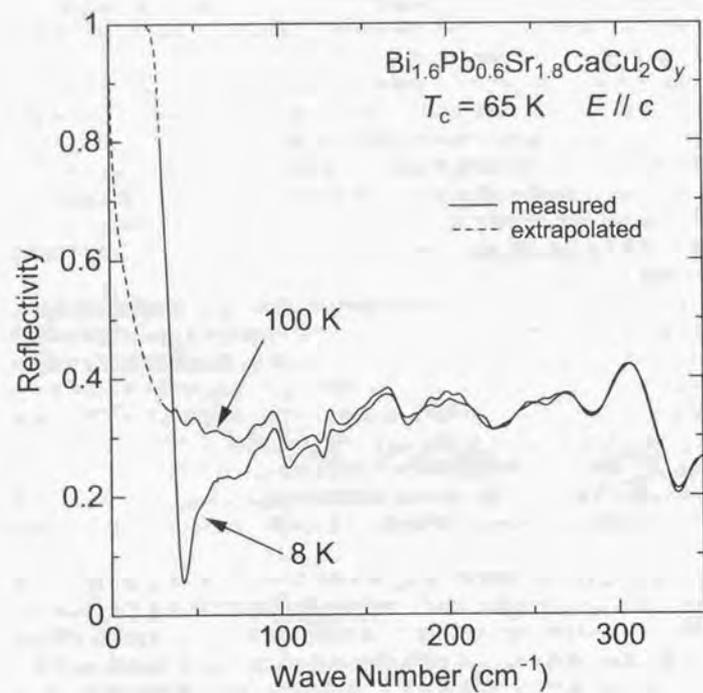


Fig. 4.14: 100 K 及び 8 K における外挿スペクトル. 実線が測定データ, 破線が外挿データを表している.

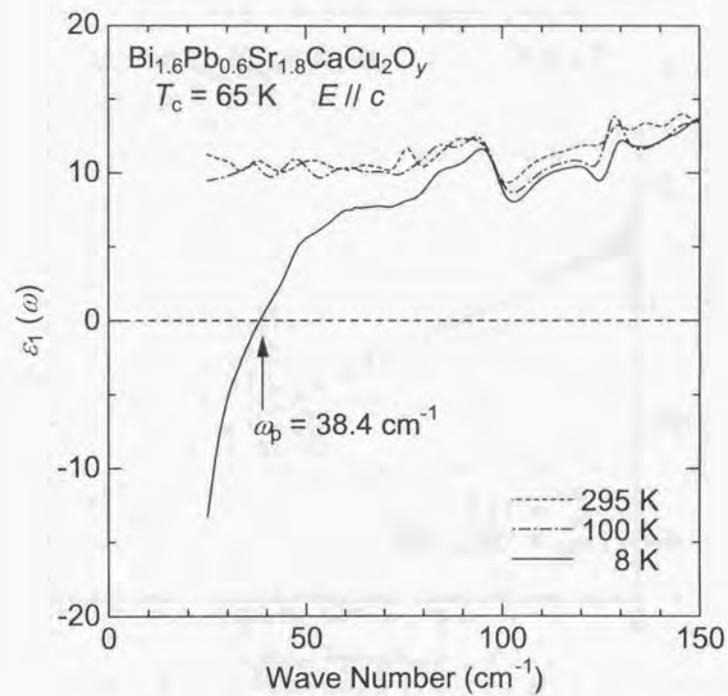


Fig. 4.15: c 軸反射率スペクトルの KK 変換によって得られた Bi(Pb)2212 単結晶における複素誘電関数の実部: $\epsilon_1(\omega)$.

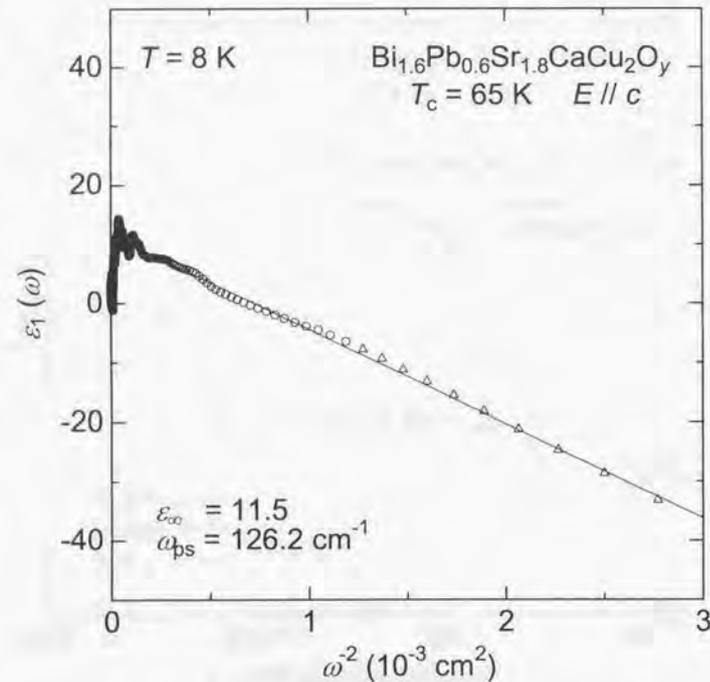


Fig. 4.16: 8 Kにおける $\epsilon_1(\omega)-\omega^2$ フィッティング. 図中の circle は実際に測定された領域のデータ, 一方 triangle は外挿した領域のデータを表している. ϵ_1 軸の切片から ϵ_∞ が, 直線の傾きから ω_{ps}^2 の値がそれぞれ得られる.

4.5.3 銅酸化物超伝導体における λ_c と σ_c のユニバーサルな関係

ここでは, 本研究で実験的に得られた Bi(Pb)2212 の常伝導状態及び超伝導状態における異方性について検討する. Basov ら [27] は, 銅酸化物超伝導体の λ_c と $\omega \rightarrow 0$ に外挿した σ_c には密接な関係があり, λ_c の自乗が T_c 直上の σ_c に反比例することで σ_c vs. λ_c プロット上に“universal line”が形成されることを報告している (Fig. 4.17). そこで Fig. 4.18 において Bi(Pb)2212 の λ_c と σ_c を, 様々なドーピング状態の Bi2212 [15, 24], La214 [12] 及び YBCO [12] のデータとともにプロットしたが, 本研究の結果はこのユニバーサルな関係に良く従っていることが分かる. またこのプロットを利用すれば, 本研究で観測できなかったオーバードープ pure Bi2212 ($T_c=79$ K) の λ_c を見積もることが可能である. 電気抵抗率測定の結果より (第3章), 100 K における本物質の σ_c は $\sim 0.33 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であるから, λ_c の値は約 60 μm 程度であると推測される. これはエッジ振動数 $\sim 15 \text{cm}^{-1}$ に相当し, 確かにこの値は本研究の測定範囲 (30 cm^{-1} 程度) から外れている。

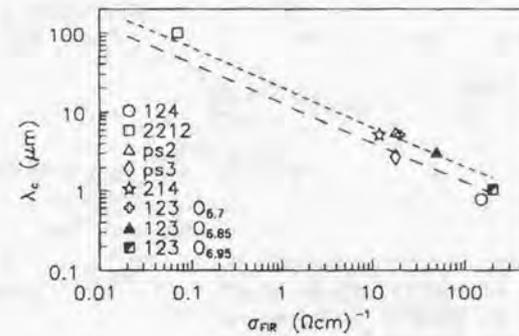


Fig. 4.17: Basov ら [27] による λ_c vs. σ_c プロット. 124—YBa₂Cu₄O₈, 2212—Bi2212, PS2, PS3—Pb₂Sr₂RCu₃O₈, 214—La214, 123—YBa₂Cu₃O_y.

ところで Fig. 4.18 を見ると, $\lambda_c^2 \propto \sigma_c^{-1}$ の関係は個々の系ではよく成立しているもののその比例係数は物質によってやや異なる値を持っており, YBCO \rightarrow La214 \rightarrow Bi2212 と異方性が大きくなるにつれて上方 (もしくは左方) にシフトしているのが分かる. これは超伝導体の λ_c が σ_c の値だけで完全に決まるのではなく, 他の物質パラメータ (例えば CuO₂ 面間距離 d や超伝導ギャップエネルギー Δ など) に僅かに影響を受けている可能性をほのめかしている. ただし, このプロットだけから λ_c の決定要因に関して結論を下すのは以下のような観点からやや危険だと思われる.

- このプロットは $\lambda_c(T \sim 0)$ と $\sigma_c(T \sim T_c)$ という観測温度の異なるパラメータ同士を比較した経験的なものであり, 現象を説明するための理論的根拠に乏しい.
- 議論している実験データが3化合物と少ない. 更に Bi2212 に関しては, 本研究以外の λ_c が多結晶試料を用いた電磁波吸収 [24] など, 値の精度があまり高くない実験法

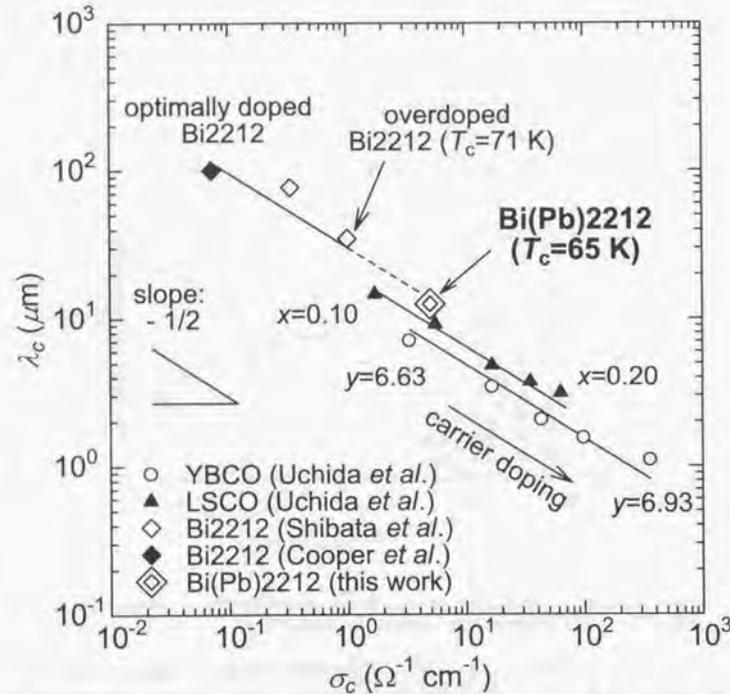


Fig. 4.18: Bi(Pb)2212における λ_c と σ_c の関係。様々なキャリア量を持つBi2212 [15, 24], La214 [12], YBCO [12]のデータも同時に示した。3本の直線は、それぞれの化合物に対して $\lambda_c^2 \propto \sigma_c^{-1}$ の関係を表している。

で決定されており、このシフトが本質的なものかどうか結論することが難しい。

本研究ではこの問題に関してこれ以上議論を進めないことにするが、今後その他の化合物(Tl系やHg系など)のデータを加えた系統的な研究が望まれる。

Fig. 4.18からは、 λ_c の大きさが結晶中のキャリアドーピングにより大きく変化することを見て取れる。すなわち、La214とYBCOにおいて、それぞれ $p=0.10\sim 0.20$, $0.12\sim 0.23$ とキャリア濃度が増えるに従い、 λ_c の値は1桁程度(σ_c については約2桁)変化している。一方、Bi2212系においても、Cooperら[15]の最適ドーブBi2212(図中黒い菱形)から本研究のBi(Pb)2212(二重の菱形)に渡って、 λ_c 及び σ_c に同程度の変化幅が認められる。ここで、もしこの λ_c の大きな変化がキャリアドーピングによると考えれば、Bi(Pb)2212は最適ドーブ試料に比べてキャリア濃度 p が少なくとも0.10ほど高い“強いオーバードープ状態(heavily overdoped)”にあることになる。しかしながら、我々の試料の T_c は65 Kとそれほど低下しておらず、もし高温超伝導体の T_c とキャリア濃度の“universal parabola”を用いるならば⁸⁾、この試料は、最適ドーブ状態($p\sim 0.16$, $T_c=96$ K [29])より僅か0.06しか大きくない $p\sim 0.22$ と見積もられることになる。

この $p=0.22$ という値は、本物質における面内抵抗率の絶対値及び温度依存性(第3章)をよく説明する。すなわち、室温における $x=0.6$ (OV)試料の CuO_2 面一枚当たりの抵抗値 R_{\square} はおおよそ1.3 k Ω /口であり、これは酸素を十分ドーブしたYBCOの値[30]: 0.9 k Ω /口とあまり変わらない⁹⁾。また ρ_{ab} の温度依存性: $\rho_{ab} \propto T^{\alpha}$ における指数 α は1より僅かに大きな1.2~1.4程度となっている(第7章を参照)。それ故、本研究のBi(Pb)2212は“heavily overdoped”ではなく本当は“overdoped”であり、得られた λ_c の減少(あるいは σ_c の増加)はキャリア濃度の増加から期待される変化より遥かに大きいことが分かる。またShibataら[24]は、多結晶試料を用いた遠赤外領域のsphere resonanceの研究において、高圧酸素アニールを施したオーバードープpure Bi2212($T_c=71$ K)の λ_c が35 μm 程度であることを報告している。この値は、 T_c の値に近いにもかかわらず我々のBi(Pb)2212の λ_c (=12.6 μm)に比べて遥かに大きく、この結果からもBi(Pb)2212の低い異方性がキャリアドーピングだけでは説明不可能なことが示唆される。我々は、Pb置換がキャリア濃度増加に加えて、 CuO_2 面間結合に対して何か特別な効果(例えばBiO二重層における電子構造の変化など)を有すると推測している。なおこの考えは、第3章の電気抵抗率での議論と完全に一致している。

⁸⁾ $T_c(\text{max})$ を持つ高温超伝導体に対し、キャリア濃度 p と T_c の間に

$$T_c/T_c(\text{max}) = 1 - 82.6 \times (p - 0.16)^2$$

なる経験式が成立する[28]。

⁹⁾Bi(Pb)2212の値はモジュレーション構造の影響が小さい ρ_{ab} の結果から計算した。また、YBCO[30]については、導電性のあるCu-O鎖と垂直な ρ_{ab} の結果を用いた。

4.5.4 Bi(Pb)2212のc軸光学伝導度 $\sigma_c(\omega)$

Bi(Pb)2212のc軸光学伝導度: $\sigma_c(\omega) \equiv \omega \epsilon_2(\omega)/4\pi$ を Fig. 4.19 に示す。295 K 及び 100 K の常伝導状態では、Drude成分がほとんど見られずにフォノンピークが 100 cm^{-1} 付近まで支配的であり、本物質のc軸スペクトルに対する電子的な寄与が非常に弱いことを示している。しかしながら、最低フォノンバンド ($\sim 90 \text{ cm}^{-1}$) より低エネルギー領域の伝導度はゼロではなく、 $\sigma_c(\omega \rightarrow 0)$ の値は 295 K と 100 K の直流抵抗率の結果と良く一致している。これは Bi(Pb)2212 の小さな ρ_c や c 軸光学スペクトルに見られる金属的挙動がバルクの特長であり、外因的な要素、例えば結晶の不完全性などによるものではないことを強く示唆している。一方、超伝導状態 (8 K) のスペクトルでは、 250 cm^{-1} 以下の低エネルギー領域で超伝導ギャップの出現に関連したスペクトルウェイトの大きな低下を見ることが出来る。しかしながら、本物質ではオーバードープ状態の La214 [6] や YBCO [9, 31] と同様、小さいながらも有限の伝導度 ($\sim 2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) が超伝導状態でも残留しており、Bi(Pb)2212 でも他のオーバードープ超伝導体におけるc軸スペクトルの特徴が共有されていることが分かる。

ところで、本研究で観測された Bi(Pb)2212 のジョセフソンプラズマ反射率エッジ (Fig. 4.11) が、オーバードープ状態であるにもかかわらず比較的鋭い構造を持つことは非常に興味深い。Fig. 4.20 に Bi(Pb)2212 のc軸損失関数: $\Im[-1/\epsilon(\omega)]$ を示したが、この図から見積もられたプラズマエッジのブロードニング (損失関数のピーク幅で定義) は約 5 cm^{-1} であり、これはオーバードープ La_{1.80} Sr_{0.20} CuO₄ [6, 12] や YBa₂ Cu₃ O₇ [9] に比べると遥かに小さな値である。これまでの研究では、c軸反射率エッジのブロードニングは超伝導ギャップ領域での“残留伝導度 (residual conductivity)”によるものであり、オーバードープ試料に共通の振舞いであると考えられていた。先にも述べた通り、残留伝導度の存在は Bi(Pb)2212 のc軸スペクトルにおいても示唆されている。ところが、常伝導状態における本物質のc軸伝導度 $\sigma_c (=1/\rho_c)$ は、Bi系特有の大きな異方性を反映して La214 や YBCO に比べると遥かに小さい [32]。それ故、超伝導状態における Bi2212 系の残留伝導度はオーバードープ状態でも十分小さく、これがエッジのブロードニング効果 (ジョセフソンプラズマのダンピング) を抑制する結果になったものと考えられる。

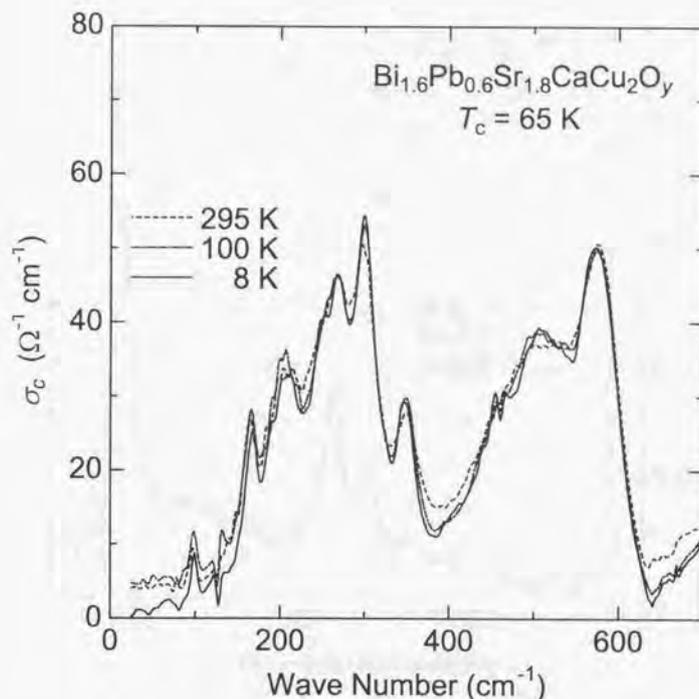


Fig. 4.19: KK変換より得られた Bi(Pb)2212 単結晶のc軸光学伝導度スペクトル。

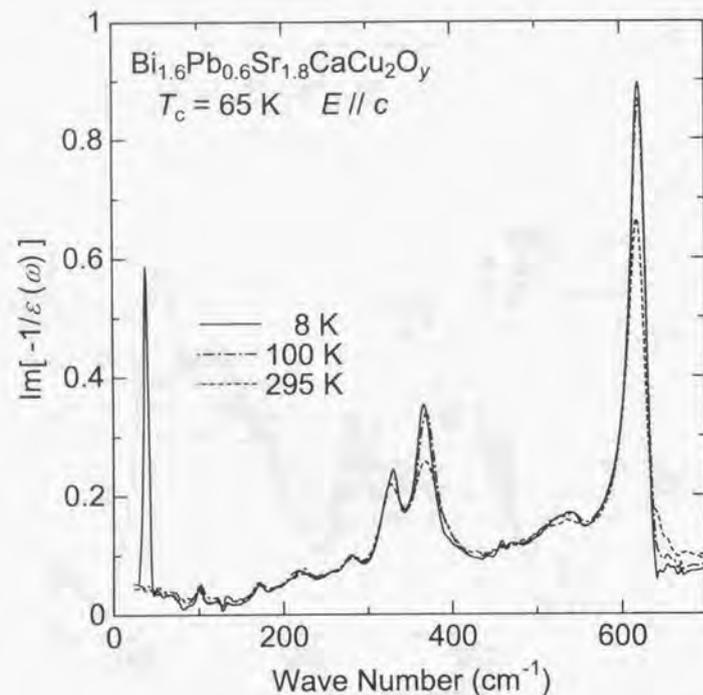


Fig. 4.20: KK 変換より得られた Bi(Pb)2212 単結晶の損失関数, $\text{Im}[-1/\epsilon(\omega)]$ ($E \parallel c$). 8 K のスペクトルにおいて、低エネルギー領域にある鋭いピークがジョセフソンプラズマに対応する。

4.5.5 400 cm^{-1} 付近の “anomalous bump” について

最後に、 CuO_2 面 2 層系 (bilayer) 化合物の c 軸スペクトルに見られる 400 cm^{-1} 付近のスペクトル異常についてコメントする。過去のアンダードープ YBCO [8,31] 及び他の bilayer 化合物 [33] の c 軸反射率測定において、低温領域 (特に T_c 以下) で “anomalous bump” が $400 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現することが報告されている (Fig. 4.21 を参照)。この bump がオーバードープ試料でも同様に観測されるかどうか調べるのはその発現機構を考える上で非常に重要である。しかしながら、オーバードープ YBCO の c 軸スペクトルではコヒーレント (Drude) 成分が支配的で 400 cm^{-1} 付近の細かい構造を潰してしまうため、これを実験的に検証するのは非常に困難である。一方、本研究の Bi(Pb)2212 はこの観点から見ると非常に興味深い。何故なら、この物質はオーバードープ領域においても比較的大きな異方性を有するため、 c 軸スペクトルに対する電子的な寄与が 400 cm^{-1} 付近の構造を覆い隠すほど大きくないからである。

Fig. 4.22 は、Bi(Pb)2212 の c 軸反射率スペクトルのうち $300 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の領域を拡大したものである。なお、これはエポキシの寄与を差し引く前のオリジナルスペクトルである。超伝導状態 (8 K) において、非常に弱いスペクトル構造の変化が $400 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 付近に出現しているのが分かる。これらのうち、いずれかはアンダードープ YBCO [8,31] で観測された 400 cm^{-1} に対応するものかもしれない¹⁰。しかしながら、本物質におけるスペクトル変化はあまりに弱すぎて、この異常が YBCO 系のものと同じ起源を持つかどうか結論するのは不可能である。

ところで、最近 Železný ら [34] はアンダードープ pure Bi2212 の c 軸反射率測定を行い、 400 cm^{-1} の bump がアンダードープ状態の bilayer 化合物において共通の振舞いかどうかを検証した。この研究では、我々が育成した単結晶を還元アニールによって $T_c = 80 \text{ K}$ 及び 60 K に調整した試料を用いており、また試料の ac 鏡面研磨に関しては本論文で述べたものと同様方法によって行われている。Fig. 4.23 に $T_c = 80 \text{ K}$ 及び 60 K 試料の c 軸反射率スペクトル [34] を示したが、これらの試料では我々の Bi(Pb)2212 の結果とは対照的に、超伝導状態において $400 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 付近に明確なスペクトル異常が出現している。彼らは、これが YBCO 系で報告されている anomalous bump に対応するものであると結論した。

この anomalous bump の出現位置は、キャリア濃度の高い $T_c = 80 \text{ K}$ 試料においてより高エネルギー側にシフトしている。従って、この結果は bump 位置が試料のドーピング状態に従って変化することを示唆しており、オーバードープ試料ではより高エネルギー領域にスペクトル異常が現れる可能性がある。しかしながら、本研究の Bi(Pb)2212 では 700 cm^{-1} 以下の領域でははっきりとした変化は観測されておらず、またそれ以上のエネルギー領域では測定時の検出シグナル強度が弱いため、スペクトルを詳細に議論することができないのが現状である。このトピックに関しては、今後試料のキャリア濃度を様々に変化させた系統的な研究及び中赤外領域における S/N 比の改善が望まれる。

¹⁰先にも述べたように、 450 cm^{-1} に見られるピークはエポキシ樹脂由来のものであると考えられる。

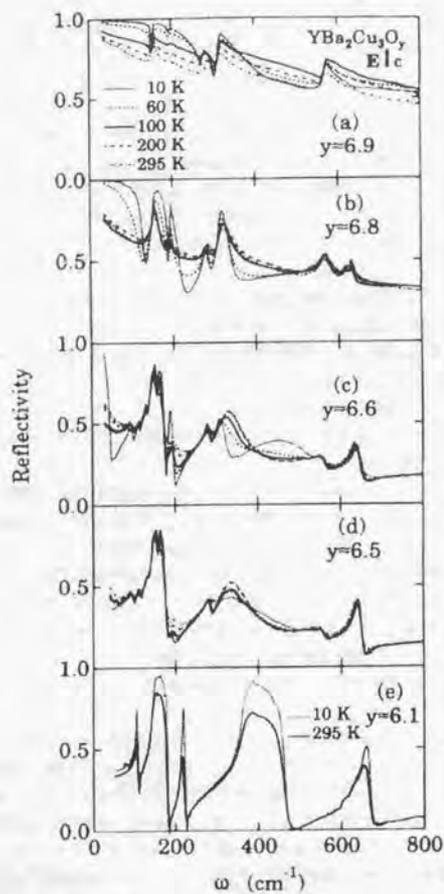


Fig. 4.21: 様々なキャリア量の YBCO 単結晶における c 軸反射率スペクトル [31]. (a) $y=6.9$, (b) $y=6.8$, (c) $y=6.6$, (d) $y=6.5$, (e) $y=6.1$. アンダードープ試料 ($y=6.6, 6.5$) のスペクトルにおいて、 $400\sim 450\text{ cm}^{-1}$ の領域に "anomalous bump" が観測されている。

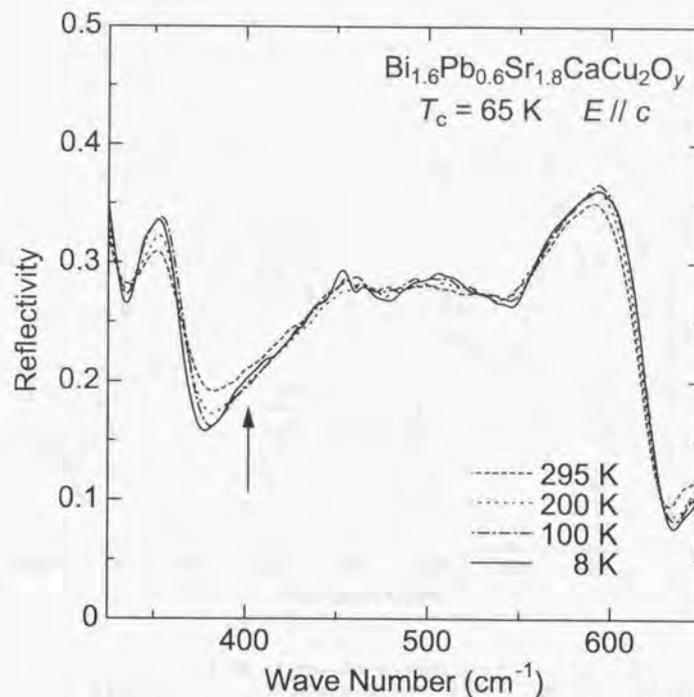


Fig. 4.22: Bi(Pb)2212 単結晶における c 軸反射率スペクトル. この図では $300\sim 650\text{ cm}^{-1}$ の領域を拡大してある. 8 K におけるスペクトルの小さな異常が矢印によって示されている. なお, これらはエポキシの寄与を差し引く前の生スペクトルである.

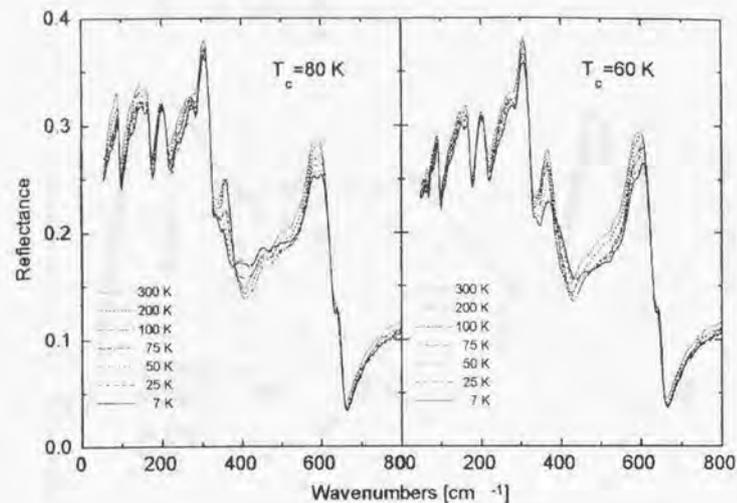


Fig. 4.23: アンダードープ pure Bi2212 単結晶における c 軸反射率スペクトル [34]. 試料の T_c は、左: 80 K, 右: 60 K である。いずれのスペクトルでも、超伝導状態 (実線) において $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 付近に明確なスペクトル異常が出現している。

4.6 4章のまとめ

Bi2212の電磁気的異方性に対するPb置換効果を調べるため、高濃度Pb置換Bi2212単結晶 ($T_c=65\text{ K}$, overdoped) の c 軸反射率測定を様々な温度で行った。

- 超伝導状態での赤外反射率スペクトルにおいて、Bi系超伝導体で初めてジョセフソンプラズマエッジを観測することに成功した。反射率エッジは反射率測定における検出限界 ($\sim 30\text{ cm}^{-1}$) より十分高い 40 cm^{-1} 付近に出現しており、この結果は超伝導状態におけるBi(Pb)2212の低い異方性を示す最も確実な実験証拠であると考えられる。
- 8 K で得られたジョセフソンプラズマ振動数: $\omega_{ps}^c = 126.2\text{ cm}^{-1}$ より、 c 軸磁場進入長: $\lambda_c = 12.6\text{ }\mu\text{m}$ を見積もることができた。この λ_c は、pure Bi2212 の値: $35\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ に比べて遥かに小さい。また λ_c の大きさは、 T_c 直上における直流電気伝導度: $\sigma_c (=1/\rho_c)$ と密接な関係があり、銅酸化物超伝導体における λ_c と $\sigma_c(\omega)$ のユニバーサルな関係に従っていることが明らかになった。
- Bi(Pb)2212 での λ_c の減少は CuO_2 面のキャリア濃度の増加から期待される変化量より遥かに大きく、Pb置換がBi系超伝導体の電磁気的異方性低下に対して特別な効果を持つことが明らかになった。この考えは、第3章で述べた電気抵抗率での議論と完全に一致している。
- 常伝導状態における ω を0に外挿した c 軸光学伝導度: $\sigma_c(\omega \rightarrow 0)$ の値は、直流電気抵抗率測定の結果と良く一致した。この結果より、Bi(Pb)2212 における小さな ρ_c 値や c 軸スペクトルの金属的挙動は本質的なバルク特性であることが強く示唆される。

参考文献

- [1] M. Tinkham, in *Introduction to Superconductivity*, (McGraw-Hill, New York, 1975).
- [2] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987).
- [3] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Uchida, Nature **350**, 596 (1991).
- [4] S. Tajima, in *Advances in Superconductivity III*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1991), pp. 185-190.
- [5] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, and S. Tajima, Phys. Rev. B **43**, 7942 (1991).
- [6] S. Uchida, K. Tamasaku, and S. Tajima, Phys. Rev. B **53**, 14558 (1996).
- [7] Z. Schlesinger, R.T. Collins, F. Holtsberg, C. Feild, S.H. Blanton, U. Welp, G.W. Crabtree, Y. Fang, and J.Z. Liu, Phys. Rev. Lett. **65**, 801 (1990).
- [8] C.C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D.A. Bonn, and W.N. Hardy, Phys. Rev. Lett. **71**, 1645 (1993).
- [9] J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, and S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. **73**, 174 (1994).
- [10] K. Tamasaku, Y. Nakamura, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **69**, 1455 (1992).
- [11] M. Tachiki, T. Koyama, and S. Takahashi, Phys. Rev. B **50**, 7065 (1994).
- [12] S. Uchida and K. Tamasaku, Physica C **293**, 1 (1997).
- [13] T. Shibauchi, H. Kitano, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Kimura, and K. Kishio, Phys. Rev. Lett. **72**, 2263 (1994).
- [14] T. Kimura, J. Shimoyama, K. Kishio, and K. Kitazawa, in *Advances in Superconductivity VII*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1995), p. 539-542.
- [15] J.R. Cooper, L. Förró, and B. Keszei, Nature **343**, 444 (1990).
- [16] S. Tajima, G.D. Gu, S. Miyamoto, A. Odagawa, and N. Koshizuka, Phys. Rev. B **48**, 16164 (1993).

- [17] O.K.C. Tsui *et al.*, Phys. Rev. Lett. **73**, 724 (1994); Y. Matsuda *et al.*, Phys. Rev. Lett. **75**, 4512 (1995), and private communications.
- [18] J.H. Kim, I. Bozovic, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik, and J.S. Harris, Jr., Phys. Rev. B **41**, 7251 (1990).
- [19] A. Zibold, M. Dürller, A. Gaymann, H.P. Geserich, N. Nücker, V.M. Burlakov, and P. Müller, Physica C **193**, 171 (1992).
- [20] 下山淳一, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1998).
- [21] S. Nakao, K. Ueno, T. Hanaguri, K. Kitazawa, T. Fujita, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa, J. Low Temp. Phys. **117**, 341 (1999).
- [22] T. Ishida, K. Inoue, K. Okuda, Z. Hiroi, M. Izumi, I. Chong, and M. Takano, in *Advances in Superconductivity XI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1999), p. 407-410.
- [23] 玉作賢治, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1997).
- [24] H. Shibata and A. Matsuda, Phys. Rev. B **59**, R11672 (1999).
- [25] O. Waldmann, F. Steinmeyer, P. Müller, J.J. Neumeier, F.X. Rège, H. Savary, and J. Schneek, Phys. Rev. B **53**, 11825 (1996).
- [26] J. Shimoyama, Y. Nakayama, T. Motohashi, T. Fujita, T. Yamada, K. Sugita, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998), pp. 279-284.
- [27] D.N. Basov, T. Timusk, B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, Phys. Rev. B **50**, 3511 (1994).
- [28] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, and N.E. Flower, Physica C **176**, 95 (1991).
- [29] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, Physica C **281**, 69 (1997).
- [30] T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **70**, 3995 (1993).
- [31] J. Schützmann, S. Tajima, S. Miyamoto, Y. Sato, and R. Hauff, Phys. Rev. B **52**, 13665 (1995).
- [32] K. Kishio, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, pp. 212-225 (World Scientific, Singapore, 1996).
- [33] M. Reedyk, T. Timusk, J.S. Xue, and J.E. Greedan, Phys. Rev. B **49**, 15984 (1994).
- [34] V. Železný, S. Tajima, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and D. van der Marel, J. Low Temp. Phys. **117**, 1019 (1999).

第5章 Bi(Pb)2212単結晶におけるHall係数測定

5.1 はじめに

我々はこれまでの実験結果から、Bi(Pb)2212の低い異方性がキャリアドーピング効果だけでなく、Pb置換による何か特別な効果(例えばBiO二重層における電子構造の変化など)によってもたらされている可能性を述べた。ここでこの考えを立証して議論を先に進めるためには、Bi(Pb)2212単結晶試料のキャリア量を実験的に決定し、異なるPb置換量を持つ試料でのキャリア量を正しく見積もる必要がある。

物質のキャリア濃度を評価する有力な実験的手段の一つにHall係数測定がある。Hall係数 R_H は、互いに直交する磁場 B_z 及び電流 j_x によって生じる電場 E_y を用いて

$$R_H \equiv \frac{E_y}{j_x B_z}, \quad E_y = -\frac{eB_z \tau}{m} E_x$$

と表され[1]、最も単純なモデルでは電流の表式 $j_x = ne^2 \tau E_x / m$ を用いることで

$$R_H = -\frac{1}{ne}$$

となり、キャリア濃度 n を直接表す物理量となる。

過去にLa214-Nd214 [2]及びBi2201, Bi2212 [3]の焼結体試料でキャリア量とHall係数 R_H の関係が調べられている。いずれの系においても R_H の絶対値はキャリアドーピングに従って系統的に低下しており、Hall係数測定から銅酸化物超伝導体のキャリア濃度が定性的に評価可能なことが明らかになっている^{注1}。本研究では、Bi2212の電磁気的特性に対するPb置換の本質的な効果を明確にすることを目的として、酸素アニールによってキャリア量を精密に制御したBi(Pb)2212単結晶のHall係数測定を行った^{注2}。

5.2 実験方法

Hall係数測定は、FZ法によって育成した $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.5}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶： $x=0, x=0.4, x=0.6$ を用いて行った。 $x=0.4$ の結晶は他の組成と同様な方法で育成し [5]、ICP分析によりカチオン組成はBi : Pb : Sr : Ca : Cu = 1.8₀ : 0.3₅ : 1.8₈ : 1.0₂ : 2.0₀と決定した。育成棒から c 軸方向に薄い(~ 0.1 mm)板状結晶を切り出し、劈開した後に約 $3^{10} \times 0.8^{10} \times 0.02^{10}$ mm³の大きさに整形したものを測定用試料とした。

^{注1} R_H の値から見積もられるキャリア濃度 n に関しては、高温超伝導体の特異な輸送現象ゆえ、化学組成から予想される値と大きく食い違ふことが知られている。

^{注2} 本実験の詳細については、共同研究者の学位論文 [4]を参照のこと。

試料のキャリア濃度は、第3章の電気抵抗率測定と同様、結晶を石英管中で適当な酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 及び温度でアニールすることで精密に調節した。 $x=0, 0.4, 0.6$ の各組成について、 400°C , $P(\text{O}_2)=2.1 \text{ atm}$ で熱処理することによりキャリアオーバードープ試料(OV)を用意した。それに加えて、 $x=0$ の結晶については 800°C , 空気中での熱処理によりほぼ最適ドープの試料("OP"と呼ぶことにする)を、また $x=0.6$ では 600°C , $P(\text{O}_2)=3.9 \times 10^{-4} \text{ atm}$ でアニールを行い僅かにオーバードープの試料(LOV)を作製した¹³。Table 5.1に各試料のアニール条件と $T_c(\text{mid})$ をまとめた。なお、本実験での"OV"及び"LOV"は、第3章の電気抵抗率測定におけるOV, LOV試料と全く同じアニール条件となっている。

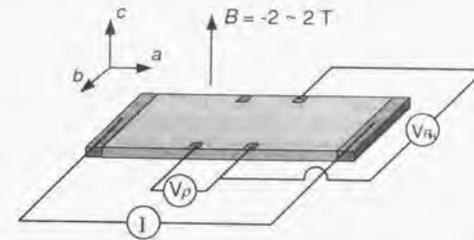
Table 5.1: 本研究で用いた各試料のアニール条件と $T_c(\text{mid})$

試料	分析組成	アニール温度	アニール条件	$T_c(\text{mid})$
	Pb/(Bi+Pb)	Temp. / $^\circ\text{C}$	$P(\text{O}_2) / \text{atm}$	/ K
$x=0$ (OV)	0	400	2.1	79
$x=0.4$ (OV)	0.162	400	2.1	68
$x=0.6$ (OV)	0.207	400	2.1	65
$x=0$ (OP)	0	800	2.1×10^{-1}	93
$x=0.6$ (LOV)	0.207	600	3.9×10^{-4}	86

測定はFig. 5.1に示すような6端子法を用いて行った。いずれの単結晶試料においても、 a 軸と平行に電流を印加しながら b 軸方向に沿ってHall電圧を測定するような結晶軸配置とした。各電極は電気抵抗率測定と同様に金を 800°C , 15分間の焼き付け処理によって用意したが、Hall係数測定の電圧端子のように面積が小さくなると、Auペーストの電極では接触抵抗が 10Ω 程度とやや大きくなる傾向が見られた。そこで本実験では、真空蒸着を併用することで緻密な金パターンを作製し、接触抵抗のより小さな ($\sim 1 \Omega$) 電極を得ることに成功した。

Hall電圧は、試料の c 軸に平行な磁場 ($B_{\parallel c} = \pm 2 \text{ T}$) を印加し、印加電流と垂直方向の電極対を用いて測定した (Fig. 5.1 参照)。電圧の検出は ac 抵抗ブリッジ (Linear Research, LR-700) を用いて行い、印加電流及び交流周波数はそれぞれ、 10 mA 及び 16 Hz に設定した。測定は $100 \sim 290 \text{ K}$ の温度範囲で 10 K ごとに行い、Hall係数 (R_H) は各測定温度でのHall電圧 vs. 磁場プロットの傾きから計算した。またこれらの一連の実験とは別に、印加電流と平行な電極対を用いることで通常の電気抵抗率 (ρ_a) 測定も同様に行った。なお、この実験は後で述べる磁場中抵抗率測定の装置を利用して行ったものであり、サンプルホルダーを含む装置の概要については第6章で改めて解説することにする。本研究ではHall係数の絶対値及び温度依存性は再現性をチェックするため、同一組成について複数個の試料について測定を行った。

¹³文献 [6] の温度-酸素分圧平衡図を見れば分かるように、 800°C , 空気中という条件に比べ、 600°C , $P(\text{O}_2)=3.9 \times 10^{-4} \text{ atm}$ での熱処理はより強い還元アニールとなる。 $x=0.6$ の結晶がこの強い還元アニールを施してもオーバードープ状態であり続けるという事実は、Pb置換がキャリアドーピング効果を持っていることをほのめかしている。

Fig. 5.1: Hall係数測定用試料の電極配置。Hall係数は印加電流に垂直方向の電極対 (V_H)、電気抵抗率は電流と平行な電極対 (V_ρ) をそれぞれ用いて測定した。

5.3 結果及び考察

5.3.1 Bi(Pb)2212単結晶のHall係数 R_H

Fig. 5.2にBi(Pb)2212単結晶における R_H の温度依存性を示す。室温付近での $x=0$ (OP) の R_H の値はおよそ $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ であり、これは過去に報告されている最適ドープ Bi2212単結晶の結果 [7, 8] とよく一致している。アニール条件が変化して"OP", "LOV" から"OV"へと結晶中の酸素量が増加すると、 R_H の絶対値は予想通り大きく減少する。また、同じ条件でアニールしたOV試料に注目すると、Pb量 x が増加するに従って R_H の大きさは系統的に低下しており、この結果はBi2212へのPb置換が酸素ドーブと同様に、キャリア濃度を増大させる効果を持っていることを明確に示している。

還元アニールを施した2つの試料: $x=0$ (OP); $x=0.6$ (LOV) では R_H に特徴的な温度依存性が見られる。すなわち、 R_H の値は温度低下とともに $R_H \propto T^{-1}$ に従いながら増大し、やがて $100 \sim 150 \text{ K}$ を境にして逆に低下し始める。このような振舞いは、最適ドープ Bi2212 [7, 8] だけでなく $T_c=60 \text{ K}$ のアンダードープ YBCO [9] や Sr 量 x が 0.15 以下の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La214) [10, 11] でも報告されている。一方、OV試料においては温度に対する R_H の変化は非常に小さく、特に $x=0.6$ (OV) ではほぼ温度に依存しない R_H が得られている。このような温度によらない R_H はオーバードープ La214でも観測されており [11]、本研究の一連の結果は高温超伝導体における各ドーピング状態のユニバーサルな振舞いによく従っていることが分かる。

Table 5.2に各試料の T_c 、室温での R_H 、及び抵抗率測定から見積もられた異方性比: $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab}$ をまとめた。Fig. 5.3に示すように、Bi(Pb)2212における R_H の値はPb量によらず T_c の低下とともに全ての組成で単調に減少しているのが分かる。これはBi(Pb)2212の最高 T_c がPb置換によってあまり変化しないため [12]、 T_c の変化量が結晶中のキャリア濃度上昇と直接対応するためだと考えられる。実際、第3章及び第4章では試料の T_c 値からキャリア濃度の見積もりを行っているが、この処置の正当性が本章のHall係数測定によって証明されたことになる。

さて、ここで $x=0$ (OV) と $x=0.6$ (LOV) における R_H と γ^2 の関係に注目しなければな

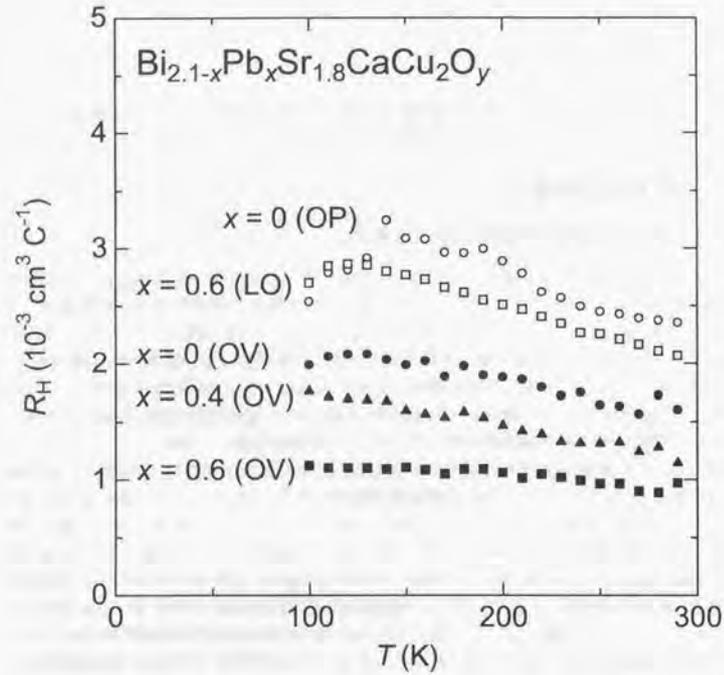


Fig. 5.2: Bi(Pb)2212 単結晶における Hall 係数 R_H の温度依存性.

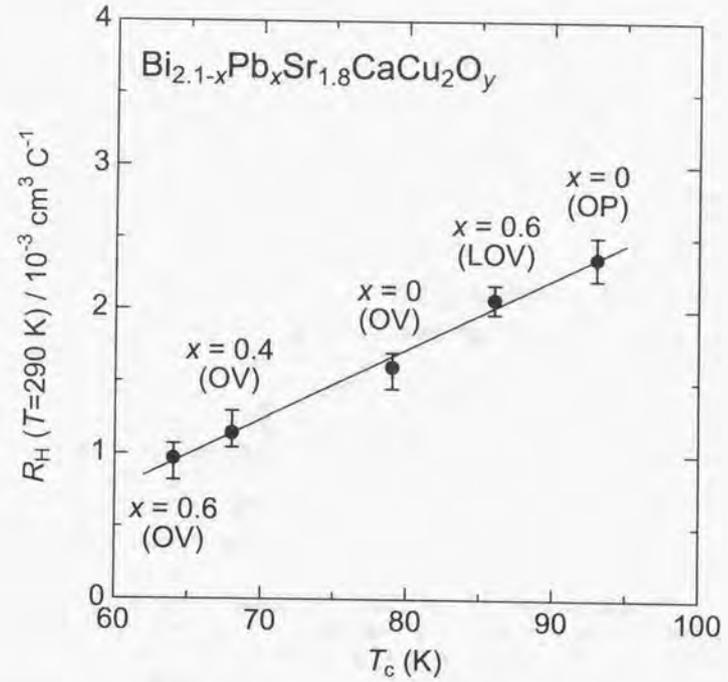


Fig. 5.3: Bi(Pb)2212 単結晶における室温 (290 K) での R_H 値と T_c の関係. エラーバーは各試料の 290 K 近傍におけるデータのばらつきから求めた. R_H の値は試料中の Pb 量によらず, T_c の低下とともに単調に減少している.

らない。 $x=0.6$ (LOV) は $x=0$ (OV) に比べて大きな R_H を示す一方で γ^2 は反対に小さな値が得られており、 R_H と γ^2 の大小関係に逆転現象が起きているのが分かる。この結果は Bi(Pb)2212 の低い電磁氣的異方性が Pb 置換に伴うキャリア濃度の上昇だけで説明できず、Bi2212 への Pb 置換が電磁氣的異方性を本質的に低下させることを強く示している。

Table 5.2: 各試料の T_c 、 R_H 、及び異方性比: $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab}$

試料	T_c (mid) / K	$R_H / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$	$\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab}$
$x=0$ (OP)	93	2.4	~ 25000
$x=0.6$ (LOV)	86	2.0	~ 4000
$x=0$ (OV)	79	1.5	8500
$x=0.4$ (OV)	68	1.2	2000
$x=0.6$ (OV)	65	1.0	1200

表中の R_H , γ^2 は、それぞれ 290 K, 100 K での値である。

5.3.2 Bi(Pb)2212 単結晶の Hall 角: $\cot \theta_H$

本実験で得られた Hall 係数と電気抵抗率 (ρ_a) の値を用いて、Bi(Pb)2212 単結晶の Hall 角:

$$\cot \theta_H \equiv \frac{\rho_a}{BR_H}$$

を計算した。Fig. 5.4 は横軸を T^2 として得られた Hall 角をプロットしたもののだが、我々のデータは各試料についてほぼ 1 本の直線で表され、 $\cot \theta_H$ は次のような式で書けることが明らかになった。

$$\cot \theta_H = \alpha T^2 + C \quad (\alpha, C: \text{定数})$$

このような Hall 角の T^2 依存性は、Chien らによる Zn を置換した YBCO 単結晶: $\text{YBa}_{2-x}\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0\sim 0.108$) [13] で初めて報告された (Fig. 5.5)。彼らはこの研究で、 $\cot \theta_H$ - T^2 の直線が Zn 置換とともに傾きを変えずに平行移動し、 $\cot \theta_H$ 軸の切片、すなわち定数項 C の大きさが Zn 量 x とともに単調に増加することを見出している。銅酸化物超伝導体中の Zn は CuO_2 面内で強いキャリアの散乱を引き起こすことが知られており、 $\cot \theta_H$ vs. T^2 プロットにおける切片の大きさは CuO_2 面内での不純物散乱の良い指標となることが期待される。ここで本研究の結果を見ると、“OP”、“LOV” から “OV” へと酸素ドーパ量が增加するに従って切片の大きさ C ($= \cot \theta_H(T^2 \rightarrow 0)$) はやや増加しているものの、Pb 置換量 x にはほとんど影響を受けずに、各 Pb 量に対応する直線が $T^2 \rightarrow 0$ でほぼ一点に集中しているのが分かる。

本研究の結果は、Bi2212 への Pb 置換が CuO_2 面内の不純物散乱にほとんど寄与しないことを明確に示している。第7章で詳しく述べる通り、Pb は CuO_2 面ではなくブロック層の Bi サイトを占有することが明らかになっているため [14]、本研究の結果は一見すると当たり前に思えるかもしれない。しかしながら、Pb は Bi^{3+} に対して 2 価でドーパされることが分かっており [15]、Pb 置換は CuO_2 面の周囲に大きな乱れを形成することが容易に予想される。確かに Bi(Pb)2212 はオーバードープ状態にあるので、クーロンボテ

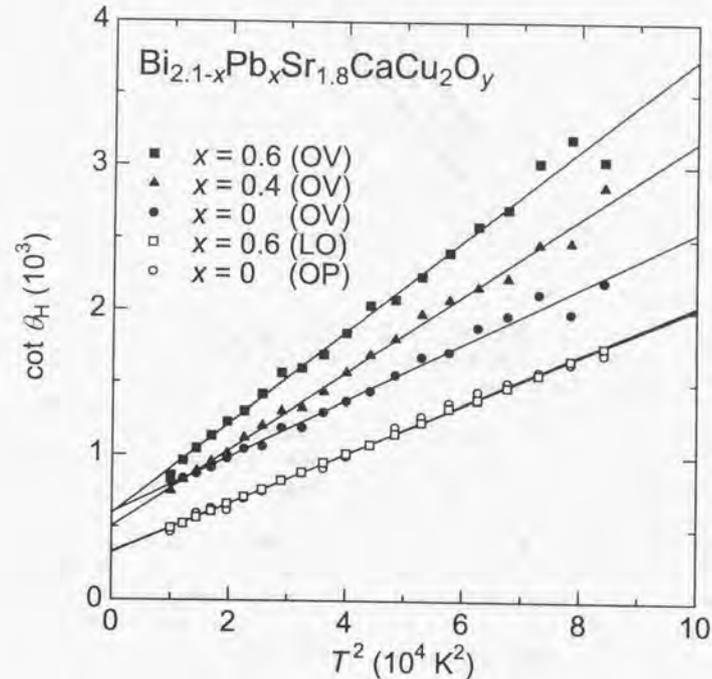


Fig. 5.4: Bi(Pb)2212 単結晶における Hall 角: $\cot \theta_H \equiv \rho_a/BR_H$ の温度依存性。この図では横軸が T^2 になっており、 $\cot \theta_H \propto T^2$ の関係が成り立っていることが分かる。

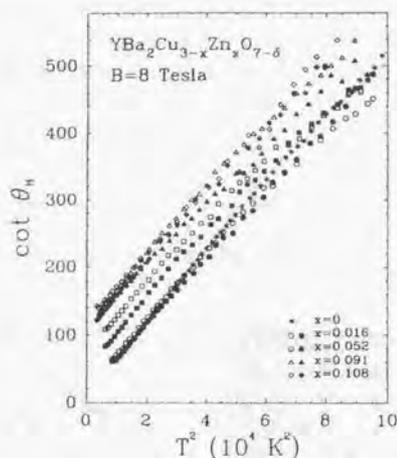


Fig. 5.5: Chien ら [13] による Zn を置換した YBCO 単結晶: $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0\sim 0.108$) における Hall 角の温度依存性. Zn 量が増加するに従って $\cot \theta_H$ 軸の切片が系統的に増加している.

ンシャルの乱れはキャリアの遮蔽効果によってある程度緩和されるのかもしれない。しかしながら、Bi サイトは CuO_2 面の真上にある頂点酸素と直接結合しており、そこに最大 $\sim 20\%$ も置換される Pb イオンが CuO_2 面内の不純物散乱にほとんど寄与しないのは通常の金属論から見れば特異な現象と言わざるを得ないであろう。

この状況は、ブロック層の La^{3+} サイトを Sr^{2+} で置換する La214 系とよく似ている。Anderson はこのような非化学量論化合物における不純物散乱の欠如から、高温超伝導体のキャリアは CuO_2 面内に“閉じ込め”られており、それ以外の状態にはほとんど影響を受けないのだと考えた [16, 17]。本研究において Bi2212 の CuO_2 面が Pb 置換によって“汚されない”のも、この電荷の閉じ込めが重要な役割を果たしていると考えられる。

5.4 5章のまとめ

Bi2212 の電磁気的特性に対する Pb 置換の本質的な効果を明確にするため、キャリア量を精密に制御した Bi(Pb)2212 単結晶の Hall 係数 (R_H) 及び Hall 角 ($\cot \theta_H$) の測定を行った。

- 様々な Pb 量を持つ試料の Hall 係数を比較した結果、Bi2212 への Pb 置換は酸素ドープと同様に結晶中のキャリア量を増加させる効果があることが明らかになった。
- 本研究で取り扱ったオーバードープ Bi(Pb)2212 単結晶では、 R_H の値は Pb 量によらず T_c の低下とともに全ての組成で単調に減少した。この結果は本物質の T_c の低下が結晶中のキャリア濃度上昇を直接反映していることを示しており、 T_c の値から試料のキャリア量を半定量的に見積もることが可能なことが分かった。
- $x=0.6$ (LOV) は $x=0$ (OV) に比べて小さな異方性比: ρ_c/ρ_{ab} を示す一方で R_H は反対に大きな値が観測され、 R_H と γ^2 の大小関係に逆転現象が起きていることが判明した。この結果は、Pb 置換が Bi2212 の異方性を本質的に低下させていることを明確に示している。
- 本研究における Bi(Pb)2212 の Hall 角は、YBCO などで報告されている関係式 [13]: $\cot \theta_H = \alpha T^2 + C$ によく従っているが、この時不純物散乱の寄与を表す定数項 C の大きさは Pb 置換によってほとんど変化しないことが判明した。これはブロック層の Bi サイトに置換される Pb イオンが CuO_2 面の散乱機構にほとんど影響を与えないことを示唆している。

参考文献

- [1] C. Kittel, 「固体物理学入門 第6版」(丸善, 1988) pp. 157.
- [2] 高木英典, 固体物理 **25**, 726 (1990).
- [3] A. Maeda, M. Hase, I. Tsukada, K. Noda, S. Takebayashi, and K. Uchinokura, Phys. Rev. **41**, 6418 (1990).
- [4] 山田隆広, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (2000) 準備中.
- [5] 藤田俊弥, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1999).
- [6] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, Phys. Rev. Lett. **79**, 2113 (1997).
- [7] D.B. Mitzi, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, S.S. Laderman, and R.D. Jacowitz, Phys. Rev. B **41**, 6564 (1990).
- [8] L. Forro, D. Mandrus, C. Kendziora, and L. Mihaly, Phys. Rev. B **42**, 8704 (1990).
- [9] J.M. Harris, Y.F. Yan, and N.P. Ong, Phys. Rev. B **46**, 14293 (1992).
- [10] T. Nishikawa, J. Takeda, and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2568 (1993).
- [11] 木村剛, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1996).
- [12] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, Physica C **281**, 69 (1997).
- [13] T.R. Chien, Z.Z. Wang, and N.P. Ong, Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 (1991).
- [14] Th. Pillo, J. Hayoz, P. Schwaller, H. Berger, P. Aebi, and Schlapbach, Appl. Phys. Lett. **75**, 1550 (1990).
- [15] C.C. Torardi, E.M. McCarron, P.L. Gai, J.P. Parise, J. Ghoroghchian, D.B. Kang, M.-H. Whangbo, and J. C. Barry, Physica C **176**, 347 (1991).
- [16] P.W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
- [17] P.W. Anderson, Science **256**, 1526 (1992).

第6章 磁場中におけるBi(Pb)2212単結晶の
輸送特性

6.1 はじめに

本章では、Bi(Pb)2212単結晶における c 軸平行磁場下での電気抵抗率測定の結果について報告する。第1章でも述べた通り、Bi(Pb)2212の優れた臨界電流特性をもたらした起源の一つとして、この物質における低い電磁氣的異方性の存在が示唆されていた。本研究ではBi2212の異方性がPb置換によって低下することを実験的に明らかにした訳だが、ここで新たに問題となるのが、Bi(Pb)2212の優れたピンニング特性がPb置換に伴う異方性的変化でどの程度説明可能か、ということである。当然、Bi(Pb)2212の結晶にはピンニングセンターとなり得る様々なdisorderが存在しているため、ピンニング特性がこれらのdisorderだけでほぼ決まっている可能性もある。そこで本研究では、第3章の ρ_c 測定試料をそのまま用いて様々な c 軸磁場下での電気抵抗率(ρ_c)測定を行い、異方性の大きさと抵抗率ブロードニングの関係を定量的に評価した。

さて、ここではもう一つ別のトピックスについて議論を行う。すなわち、高濃度Pb置換Bi2212($x=0.6$)における結晶中の微細構造が磁束線ダイナミクスに対してどのような影響を及ぼすか、という問題についてである。先にも述べたように、この物質にはPb濃度の揺らぎに起因したラメラ構造が b 軸に沿って存在することが透過型電子顕微鏡 [1, 2] 及びSTM [3, 4] の観察によって見だされており、このラメラ構造の相境界が有効なピンニングセンターとして働く可能性が示唆されている。ここで、ラメラ構造は b 軸に平行であることから、Fig. 6.1に示したように c 軸平行磁場下において a 軸方向と b 軸方向の印加電流でピンニング特性に差が生じることが期待される。本研究では、この物質における異方的ピンニングの存在を確かめるべく、磁場中における $x=0.6$ (OV)の ρ_a と ρ_b を精密に測定し、両者の振舞いについて比較検討を行った。

6.2 実験方法

磁場中抵抗率測定は、第3章の実験で用いた単結晶試料をそのまま利用して行った。第1のトピックス: 電磁氣的異方性とピンニング特性に関する研究では $x=0, 0.3, 0.6$ (OV)及び $x=0.6$ (LOV)の ρ_c 測定を行い、一方、第2のトピックス: 高濃度Pb置換Bi2212の異方的ピンニング特性については $x=0.6$ (OV)の ρ_a, ρ_b を測定した。試料は磁気力の影響で動かないように導線ごとグリース(Apiezon M)中に埋め込み、Fig. 6.2に示したような軸周りに回転自由度を持つサンプルホルダーへ固定した。磁場はスプリット型の超伝導マグネット(Industries of America社製)を用いて最大4 Tまで印加した。印加磁場の方向については、本測定の前に $T_c(B=0)$ より僅かに低い温度で1 kOeの磁場を印加し、試料を回転

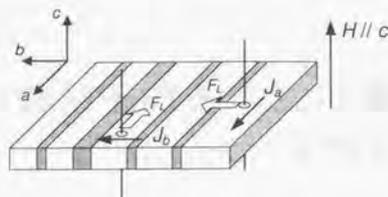


Fig. 6.1: 高濃度Pb置換Bi2212における異方的ピンニング力の模式図。グレーの領域はモジュレーションのない部分(β相)を表す。 $J \parallel a$ の場合に限り、ローレンツ力 F_L を受けた磁束線がラメラ構造の相境界を横切ることには注意。これより $J_c^a > J_c^b$ が予想される。

させながら抵抗値を測定することでc軸平行の磁場配置を決定した¹⁾。

本実験では、混合状態における非常に小さな抵抗値を精密に測定する必要性があり、第3章で述べたような直流4端子法では分解能の面で不十分である(直流4端子法の分解能は $10 \mu\Omega$ 程度)。そこで我々は、抵抗ブリッジ(Linear Research, LR-700)を用いた交流4端子法によって測定を行った。測定の交流周波数は16 Hz、印加電流は ρ_a, ρ_b, ρ_c の全ての測定で10 mAと固定した。なお、この測定における分解能は $0.1 \mu\Omega$ 以下であり、直流4端子法に比べて3桁以上低い値となっている。全ての抵抗率測定は試料を磁場中冷却後の昇温過程で行い、温度は試料の側に設置したCGR温度計でモニターしながら1時間に $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 程度で連続掃引した。

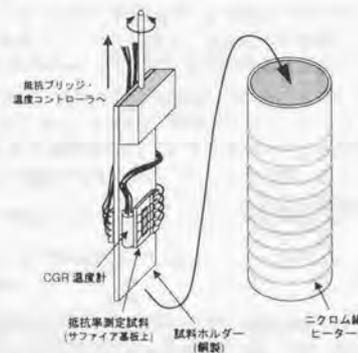


Fig. 6.2: 磁場中抵抗率測定用のサンプルホルダー

¹⁾実際には、 ρ - θ スキャンにおいて鋭く抵抗率が低下する点を $H \parallel ab$ とし、そこから 90° 回転したところを $H \parallel c$ と決定した。

6.3 結果及び考察

6.3.1 Bi(Pb)2212単結晶における磁場中の ρ_c 測定

Fig. 6.3, 6.4, 6.5, 6.6に様々な磁場下($B \parallel c$)でのBi(Pb)2212単結晶の ρ_c - T 曲線を示す。いずれの試料においても、磁場の増加に伴って転移幅が徐々に広がるといふ、銅酸化物超伝導体特有の挙動を見ることができる。これらの測定では電流と磁場の方向が平行($B \parallel I \parallel c$)であるため、磁束線に対してローレンツ力がかからない配置になっている。従って、観測された抵抗ブロードニングは磁束がローレンツ力を受けて運動するという描像では説明することができず、銅酸化物超伝導体の2次元性を反映した強い超伝導揺らぎを考慮する必要がある[5]。 ρ_c のリニアプロット(各試料の上図)ではどの試料も比較的高温で零抵抗に達しているように見えるが、実は非常に小さな抵抗値が低温まで残留しており、対数プロット上(同下図)において大きなテイルが形成されている²⁾。

高磁場下の ρ_c は全ての試料で測定限界の $\sim 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ に至るまでかなりの温度変化を示しているが、Fig. 6.7(a)に示すように、 $x=0(\text{OV})$ において低磁場($< 0.1 \text{ T}$)での ρ_c - T 曲線にはステップ状の構造が見られる。このような抵抗率の鋭い低下は高品質のBi2212単結晶での面内抵抗率(ρ_{ab})測定にしばしば観測されており[6,7]、磁束格子の1次相転移に伴う挙動であると理解されている[8,9]。一方、そのような挙動はPbを置換した試料: $x=0.3$ (Fig. 6.7(b))及び $x=0.6$ では全く見られない。これらの結果は文献[10]の磁化測定の結果と良く一致しており、Pb置換によって結晶中に新たなdisorderが導入され、急峻だった相転移がより緩やかなプロセスへと変化したことを示している。

Fig. 6.8はOV試料の結果をまとめたものであるが、転移ブロードニングはPb置換量 x の増加に従って劇的に抑えられている。この抑制効果は 0.5 T 以下の磁場で特に顕著である。例として各試料における $B_{\parallel c}=0.1 \text{ T}$ での ρ_c - T 曲線をFig. 6.9に示したが、転移のオンセットはPb置換に伴い低下するにもかかわらず、零抵抗の状態はPb量が多い試料ほどより高い温度で得られている。ここで不可逆温度 T_{irr} を $\rho_c=10^{-6} \Omega \text{ cm}$ に到達する温度で定義し、Table 6.1に $B_{\parallel c}=0.1 \text{ T}$ での各試料における転移幅: $\Delta T \equiv T_{\text{irr}} - T_c(B=0)$ をまとめたが、 $x=0.6$ における ΔT は $x=0$ の値の1/5程度である。

Table 6.1: $B_{\parallel c}=0.1 \text{ T}$ での $T_c(B=0)$ 及び T_{irr}

試料	$T_c(B=0) / \text{K}$	$T_{\text{irr}} / \text{K}$	$\Delta T / \text{K}$
$x=0(\text{OV})$	77.7	45.3	32.4
$x=0.3(\text{OV})$	65.8	49.5	16.3
$x=0.6(\text{OV})$	62.5	56.3	6.2
$x=0.6(\text{LOV})$	85.0	72.7	12.3

以上の磁場中 ρ_c 測定結果を用いて、各試料の不可逆曲線を B - T 相図上にプロットした(Fig. 6.10(a))。不可逆磁場 B_{irr} は先に述べた T_{irr} 同様、 ρ_c の値が $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ に到達する磁

²⁾もしこれらの測定を精度が3桁ほど悪い直流4端子法で行ったとしたら、大きなテイルの大部分が検出可能範囲から外れることに注意して欲しい。

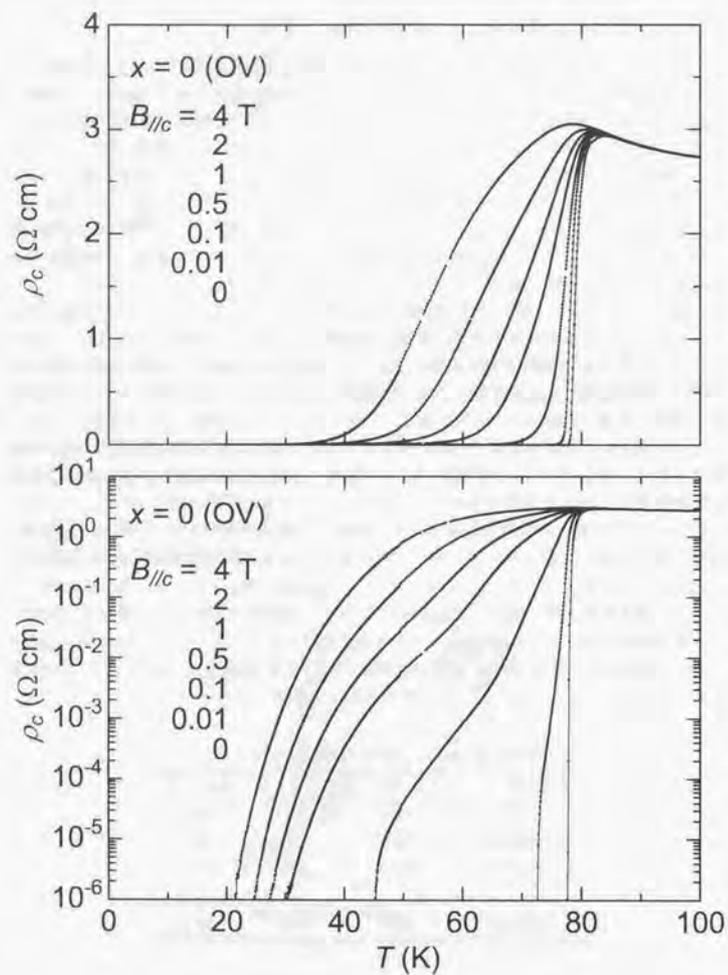


Fig. 6.3: 様々な磁場下における $x=0$ (OV) の ρ_c - T 曲線。上図: linear プロット, 下図: log プロット。

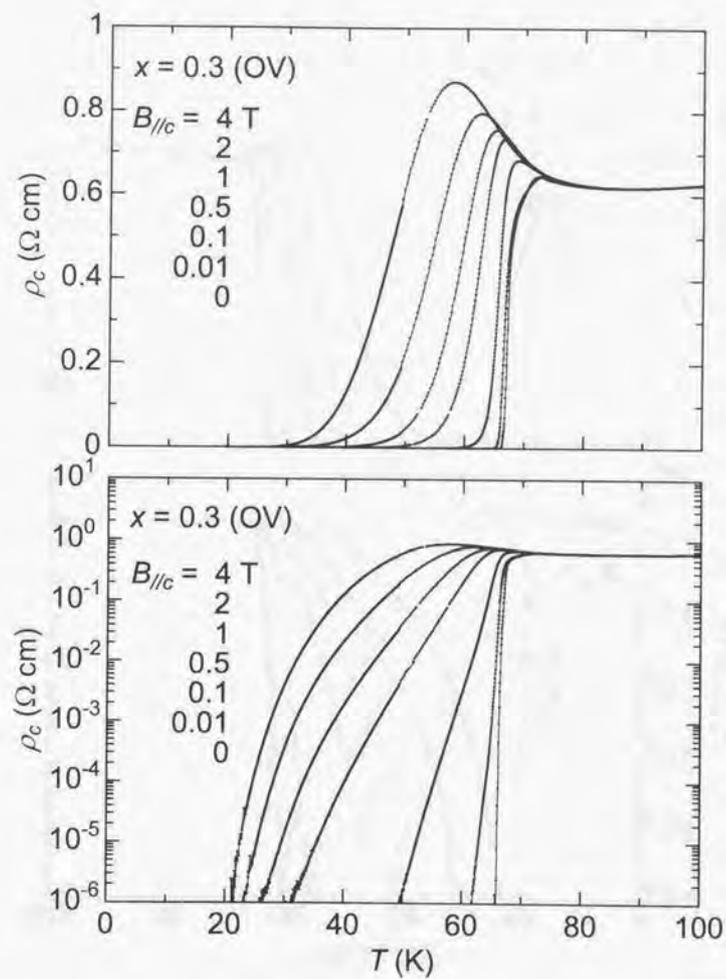


Fig. 6.4: 様々な磁場下における $x=0.3$ (OV) の ρ_c - T 曲線。上図: linear プロット, 下図: log プロット。

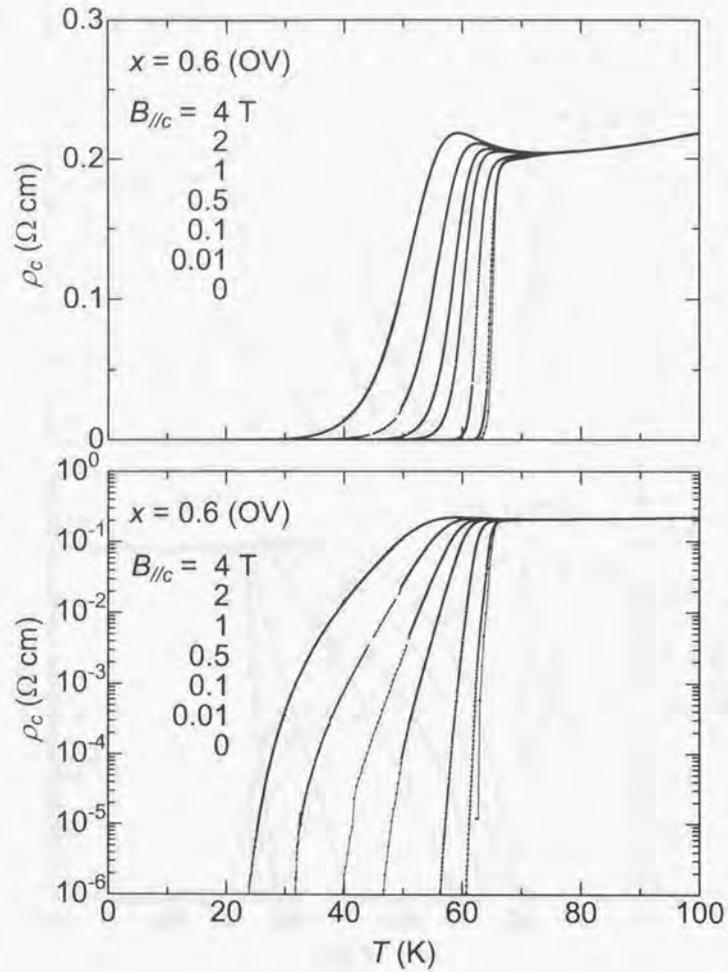


Fig. 6.5: 様々な磁場下における $x=0.6$ (OV) の ρ_c - T 曲線. 上図: linear プロット, 下図: log プロット.

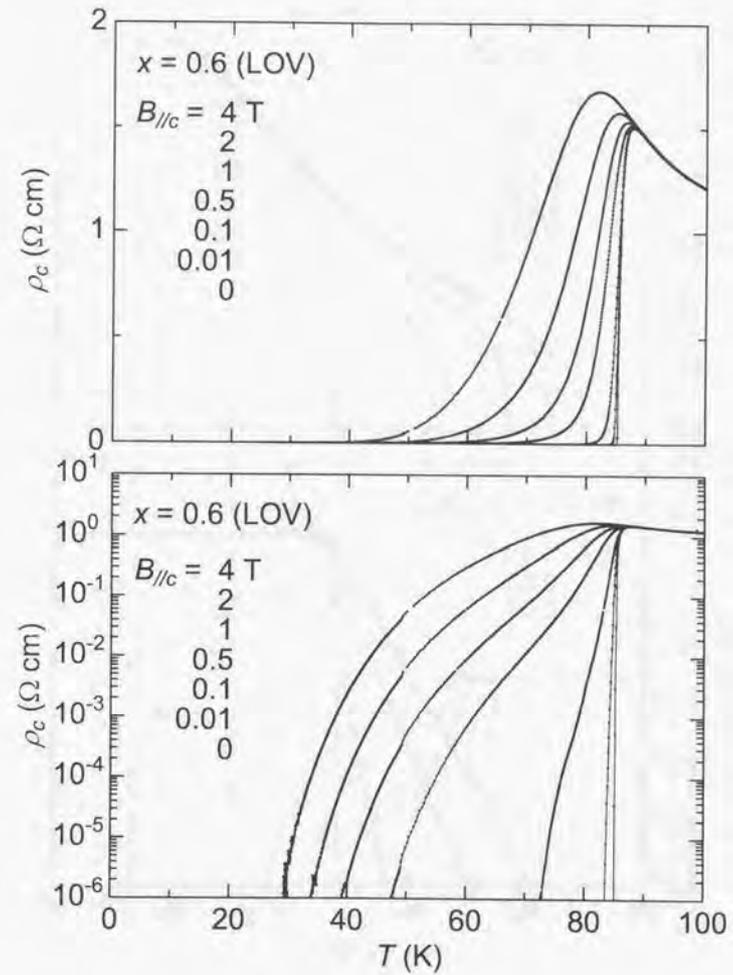


Fig. 6.6: 様々な磁場下における $x=0.6$ (LOV) の ρ_c - T 曲線. 上図: linear プロット, 下図: log プロット.

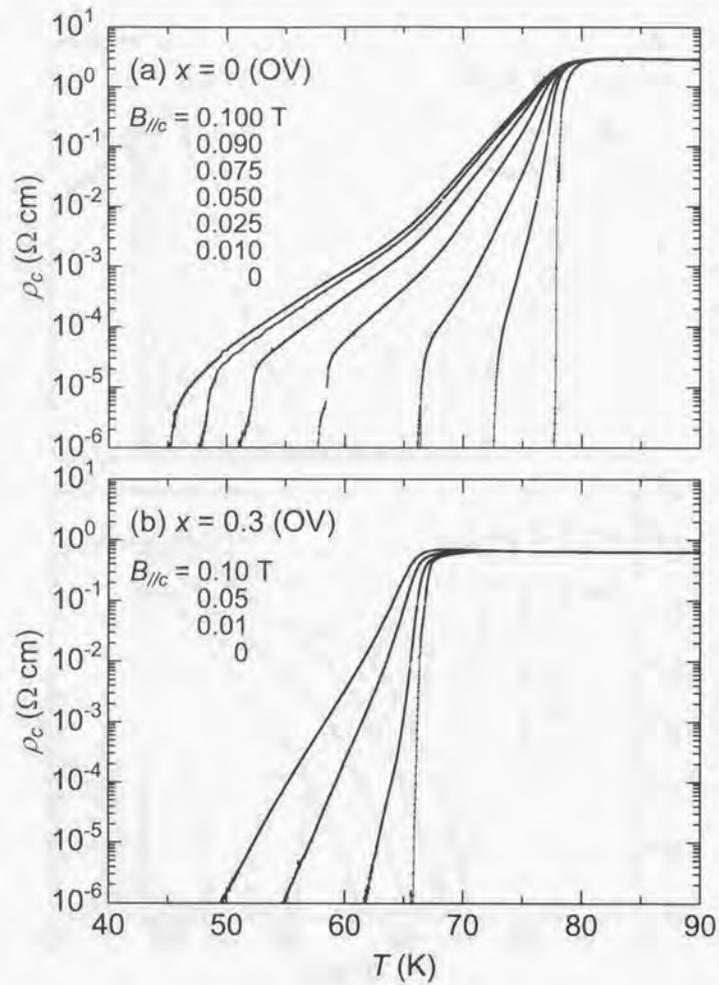


Fig. 6.7: 低磁場下 ($< 0.1\text{ T}$) における (a) $x=0$ (OV) 及び (b) $x=0.3$ (OV) の ρ_c - T 曲線. $x=0$ (OV) では磁束格子の1次相転移に関連したステップ状の構造が観測されている. 一方, $x=0.3$ (OV) においてはそれが見られない.

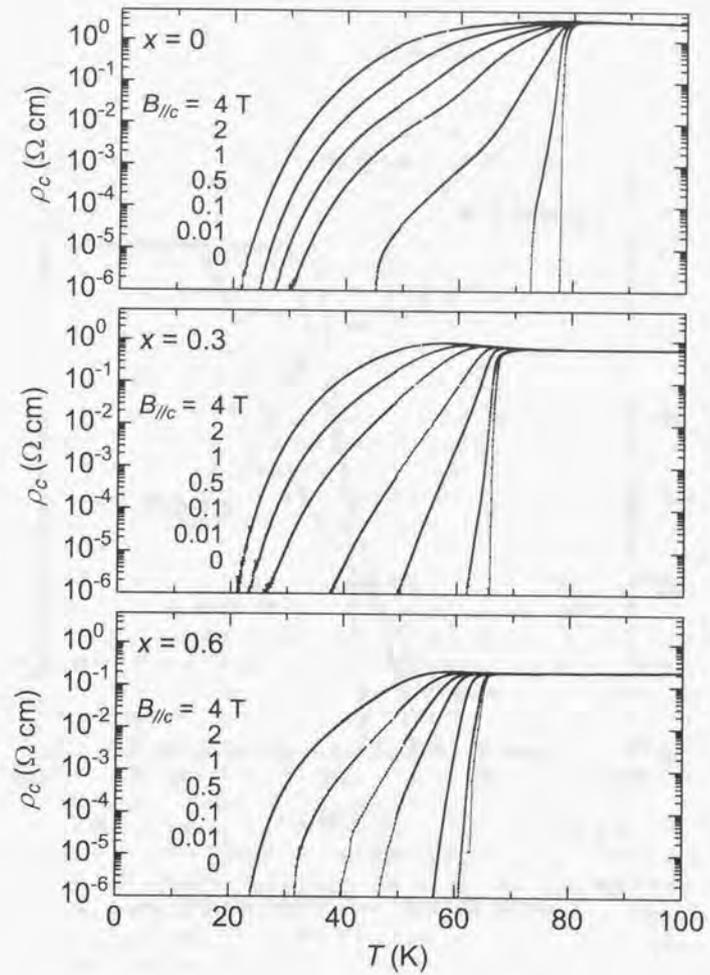
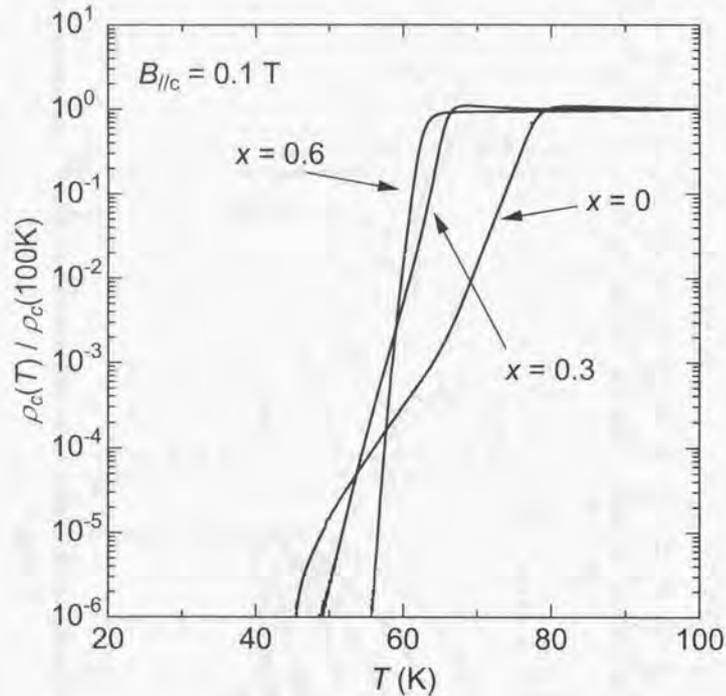


Fig. 6.8: Bi(Pb)2212単結晶の磁場中 ρ_c - T 曲線. Pb置換とともに転移ブロードニングが劇的に抑えられている.

Fig. 6.9. $B_{//c}=0.1$ Tにおける各試料の ρ_c - T 曲線.

場で定義した。この図から、30 K以上の中温から高温領域で高濃度Pb置換試料 ($x=0.6$) の特性が非常に優れていることが分かる。特に $x=0.6$ (LOV) では比較的高い T_c ($=85.5$ K) が影響して、70 Kという高温でも $B_{irr} \sim 0.1$ Tが維持されている。この不可逆磁場の値は、 $x=0$ (OV) ではそれより30 Kも低い約40 Kでの値に等しい。なお、本研究の ρ_c 測定から求めた B_{irr} は磁化測定から求めた値 [11, 12] に比べて僅かに小さいが、これは2つの実験法での“不可逆状態”に対する基準の違いによると考えられる。

続いて各試料における T_c の格差をなくすため、横軸に還元温度、 $t \equiv T/T_c$ を取った B_{irr} - t プロットを Fig. 6.10(b) に示す。 B_{irr} の大きさはPb量 x に従って系統的に変化しており、この結果はPb置換が T_c 以下の全ての温度領域でBi2212のピンニング特性を改善することを示している。ここで、Bi(Pb)2212における電磁気的異方性と B_{irr} の関係について考えてみる。Kitazawaら [13, 14] は異方性の大きさが約4桁にも渡って異なるYBCO, La214, Bi2212単結晶の磁気相図を検討し、銅酸化物超伝導体の不可逆曲線には物質によらないユニバーサルな関係が存在することを報告している。彼らによれば、異方性パラメータ γ^2 ($\equiv \rho_c / \rho_{ab}$) と不可逆磁場 B_{irr} の積はただ一本の経験式:

$$\gamma^2 B_{irr} [\text{T}] \sim 3.34 \times 10^3 (1 - T/T_c)^{1.13}$$

で表すことができるという¹³⁾。そこで本研究においても、第3章で得られた各試料の γ^2 の値を用いて $\gamma^2 B_{irr}$ vs. t のプロットを試みた。その結果を Fig. 6.11 に示す。我々のデータは2~3程度のファクターの範囲内で1本のラインに集束しており、本系についてもユニバーサルな関係がほぼ成立していることが分かる。またこの図には上述の経験式で表される“universal line”を破線で示したが、 $t > 0.6$ の高温領域における本実験の結果との一致は非常に良い。

この結果は、Bi(Pb)2212における不可逆磁場 B_{irr} の向上がPb置換に伴う電磁気的異方性の低下によってほぼ説明可能であることを示している。過去の研究 [1, 2] では、高濃度Pb置換試料 ($x=0.6$) の非常に優れた特性、すなわち大きな B_{irr} 及び J_c はこの物質中の特異な微細組織 (ラメラ構造) によって主に支配されていると結論している。しかしながら、Bi(Pb)2212における抵抗率の転移幅がラメラ構造の有無にかかわらずPb量増加に従って系統的に減少していることを考えれば¹⁴⁾、少なくとも不可逆曲線についてはピンニングセンターの性質 (例えばサイズや形状) はあまり重要な決定要因になっていないと思われる。もちろん、重イオン照射によるcolumnar欠陥 [16, 17] など、例外的に強力なピンニングセンターは少なからず B_{irr} を向上させることが知られている。しかしながら、このような手法でも熱揺らぎの激しい T_c 近傍の高温領域については十分な特性改善が得られておらず、これは B_{irr} の大きさが物質の異方性と密接な関係にあることをはっきりと物語っている。一方、不可逆領域でのBi(Pb)2212の J_c については、その奇妙な磁場依存性を初めとして、多くの振舞いが異方性の変化だけでは説明不可能である (詳しくは文献 [1, 11] を参照のこと)。これに関しては、Pb置換によって導入されたピンニングセンター (disorder) が非常に重要な役割を担っていると考えられる。

¹³⁾ただしこの関係は、磁束格子の1次相転移が観測されるような比較的高温領域でしか成り立たない。

¹⁴⁾ $x=0.3$ の結晶には、 $x=0.6$ に見られるようなラメラ構造が発見されていない [15]。

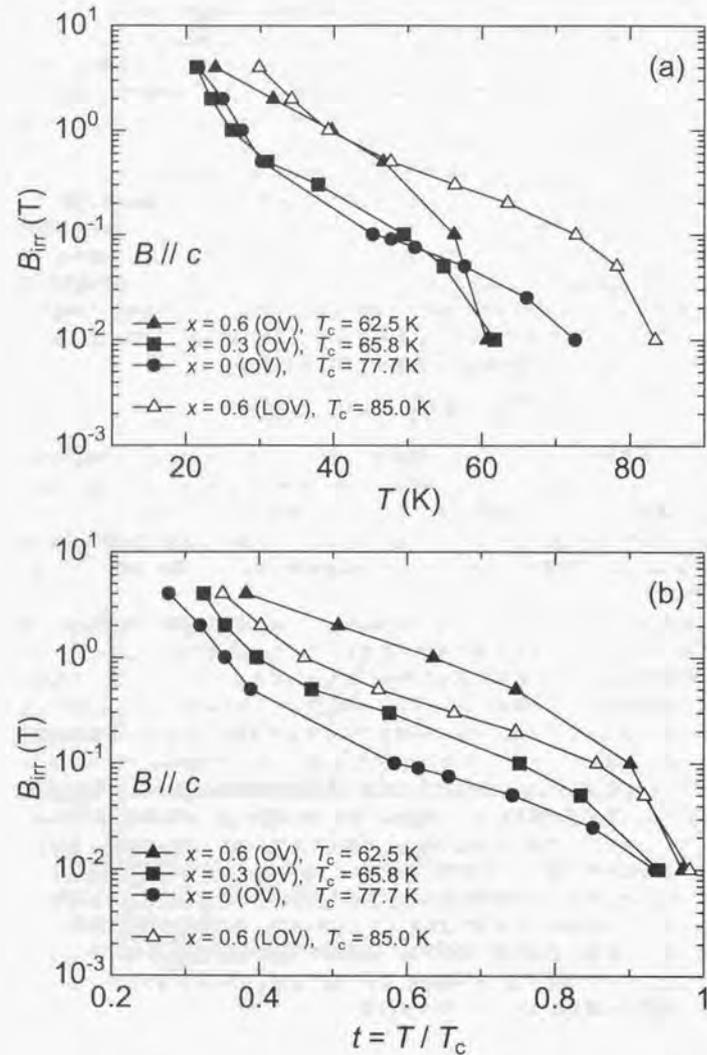


Fig. 6.10: 各試料の不可逆磁場 B_{irr} . B_{irr} は ρ_c の値が $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ に到達する磁場で定義した。(a) は横軸を温度 T とし, (b) は横軸を還元温度: $t \equiv T/T_c$ とした。

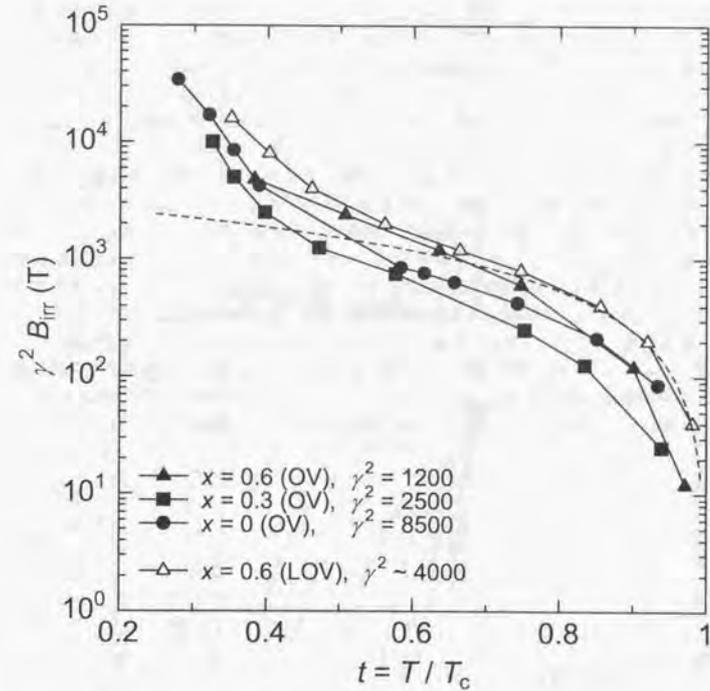


Fig. 6.11: Bi(Pb)2212 における $\gamma^2 B_{irr}$ vs. t プロット。破線は, Kitazawa ら [14] の提唱した銅酸化物超伝導体における "universal line". 詳細は本文参照。

6.3.2 高濃度Pb置換Bi2212単結晶における磁場中の ρ_a, ρ_b 測定

Fig. 6.12に様々な磁場下($B \parallel c$)での $x=0.6(OV)$ の ρ_a, ρ_b 測定結果を示す。 ρ_a - T 及び ρ_b - T 曲線には磁場の増加に伴う転移のブロードニングが見られるが、この振舞いは先に述べた ρ_c の結果とほぼ一致する。これらの結果をpure Bi2212の磁場中面内抵抗率(Fig. 6.13) [18]と比較してみると、 $x=0.6(OV)$ の ρ_a, ρ_b はpure Bi2212のようなステップ状の抵抗率変化を持たず、一方 $10^{-6} \sim 10^{-7} \Omega \text{ cm}$ 付近に ρ_{ab} の挙動が変化する特性温度(T_c と定義)が存在することが分かる(Fig. 6.14参照)。Darmintoら [19]は、この実験結果と磁束液体状態の理論的予測 [20]を照らし合わせることで、Bi(Pb)2212の可逆領域には T_c を境に磁束線の配置が異なる2つの液体相: "entangled vortex liquid" 及び "disentangled vortex liquid" が存在する可能性を指摘している。これらの結果はBi(Pb)2212がpure Bi2212と明らかに異なる磁気相図を有することを示しており、この大きな変化はPb置換に伴うdisorder導入及び異方性低下によってもたらされたものであると考えられる。

次に本物質の異方的ピンニング特性に関する問題であるが、Fig. 6.12を見る限り磁場中での a 軸方向と b 軸方向の ρ - T 曲線に明確な違いは見られない。第3章で述べたように、 $x=0.6(OV)$ の ρ_a と ρ_b には抵抗率の絶対値や零抵抗到達温度に僅かな差が存在するので両者の結果を単純に比較することはできないが、試しにこれらのデータを T_c と抵抗値で規格化してみると、二つの ρ - T 曲線はほぼ完全に一致する。 ρ_a, ρ_b が $10^{-9} \Omega \text{ cm}$ に達する磁場を B_{irr} と定義し、 $x=0.6(OV)$ の不可逆曲線をプロットした結果をFig. 6.15に示す。 T_c 近傍の高温領域において、 $I \parallel a$ で定義した B_{irr} は $I \parallel b$ に比べてやや大きな値が得られたものの、 $\sim 50 \text{ K}$ 以下では両者の値に有意な違いは見られない。厳密には試料の断面積の違いによる印加電流密度の差($\rho_a: 190 \text{ A/cm}^2, \rho_b: 121 \text{ A/cm}^2$)を考慮する必要があるが、我々の結果からこの物質に異方的なピンニング特性が存在すると結論することは不可能であろう。

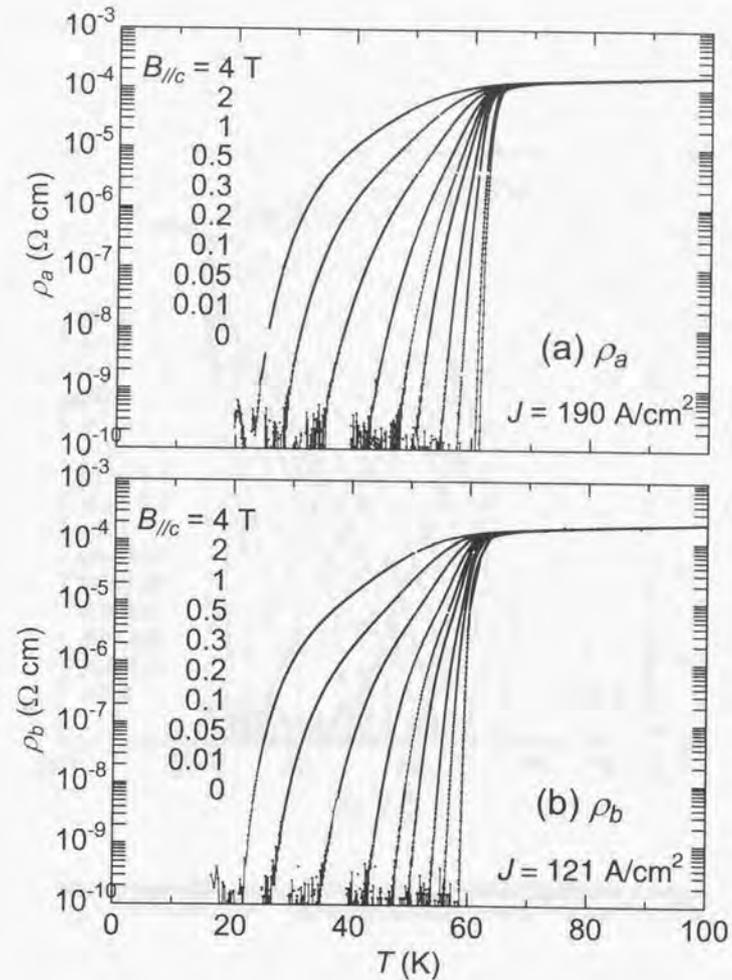


Fig. 6.12: 様々な磁場下における $x=0.6(OV)$ の(a) ρ_a - T 、(b) ρ_b - T 曲線。

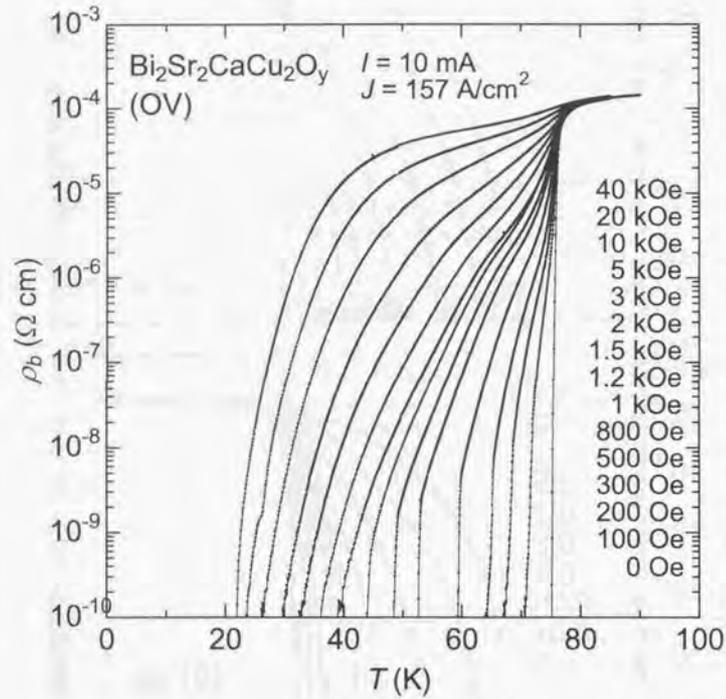


Fig. 6.13: 様々な磁場下における pure Bi2212 の ρ_b - T 曲線 [18]. 低磁場領域で磁束線格子の1次相転移によるステップ状の構造が見られる。

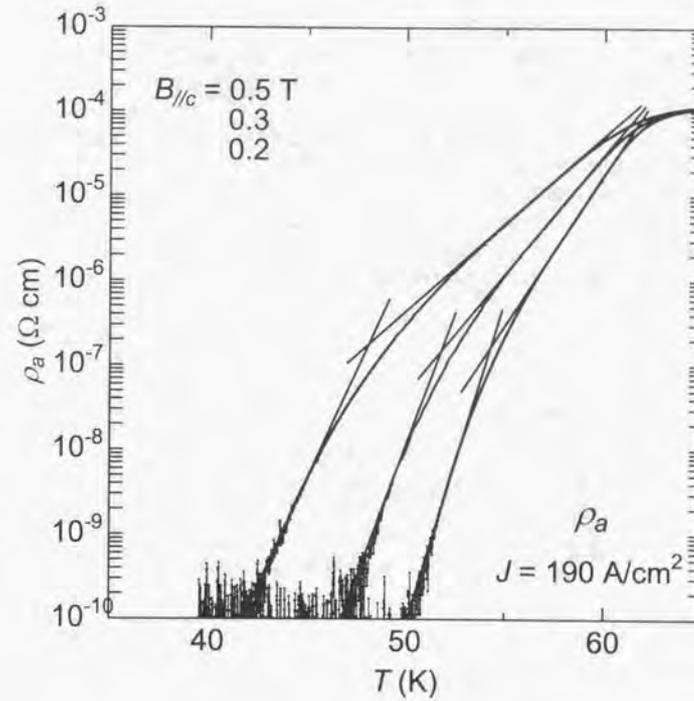


Fig. 6.14: $x=0.6$ (OV) における ρ_a の温度依存性. この物質の ρ_a - T 曲線には, log プロットで傾きが急激に変化する特性温度: T_c が存在する [19].

このように、高濃度Pb置換Bi2212($x=0.6$)における不可逆磁場と可逆領域の抵抗率変化には、 $I \parallel a$ と $I \parallel b$ の異方性を見出すことができなかった。それに対して、本物質の不可逆領域での J_c には明確な面内異方性の存在が報告されている。Itakaら[21]はラメラ構造を含む $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶の磁場侵入プロファイルを磁気光学法により測定し、 a 軸方向の J_c^a が b 軸方向の J_c^b に比べて1.5~3.5倍ほど大きいことを見出した(Fig. 6.16)。同様の実験が幅広い磁場・温度範囲でNakayamaら¹⁵⁾によって行われており[22]、 J_c の異方性比 J_c^a/J_c^b が $M-H$ 曲線に現れる第2ピーク付近で大きな値を取ることが明らかになっている(Fig. 6.17)。

これら磁気光学測定の実験は不可逆曲線から十分離れた低温低磁場領域で行われているため(Fig. 6.17)、試料のピンング力は非常に強く、問題となる電流密度 J は通常の電気抵抗率測定に比べて遥かに大きな $10^4 \sim 10^5 \text{ A/cm}^2$ となる。このような状況下では、電流の印加によるローレンツ力が磁束の振舞いに対して重大な影響を与えることが容易に予想でき、実験的に観測可能な大きな面内異方性をもたらしたと考えられる。一方、本研究で不可逆曲線近傍や可逆領域における面内異方性が観測できなかったのは、 $J \sim 10^2 \text{ A/cm}^2$ 程度の印加電流によって生じるローレンツ力が、磁束線にかかる他の力(例えば熱エネルギーや磁束間相互作用など)に対して無視できるくらい小さいことが原因なのであろう。今後はこの物質に関して、 ρ_a 及び ρ_b の電極配置で $I-V$ 測定による評価が望まれる¹⁶⁾。

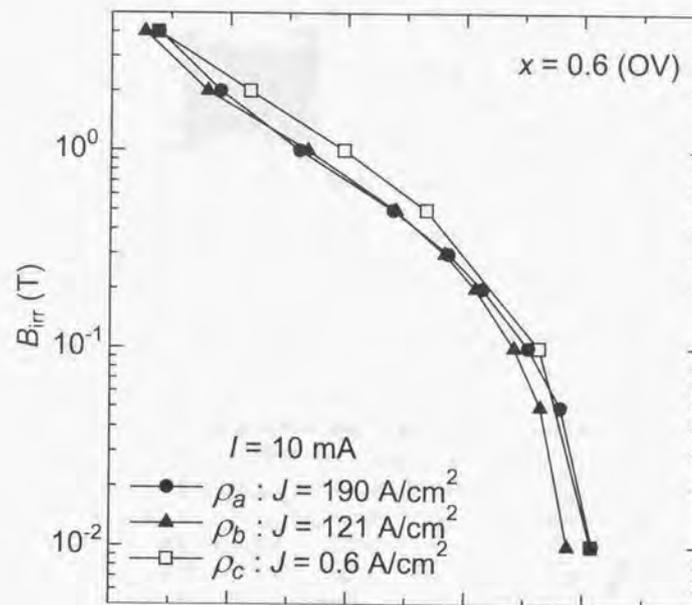


Fig. 6.15: ρ_a, ρ_b 測定から求めた $x=0.6(\text{OV})$ の不可逆磁場 B_{irr} . B_{irr} は ρ_a, ρ_b の値が $10^{-9} \Omega \text{ cm}$ に到達する磁場で定義した。この図には、前述した ρ_c-T 曲線による B_{irr} も同時に示してある。

¹⁵⁾ 我々の研究グループ。この実験では本研究で育成した単結晶試料を用いている。

¹⁶⁾ この実験は、我々のグループで既に進行中である。

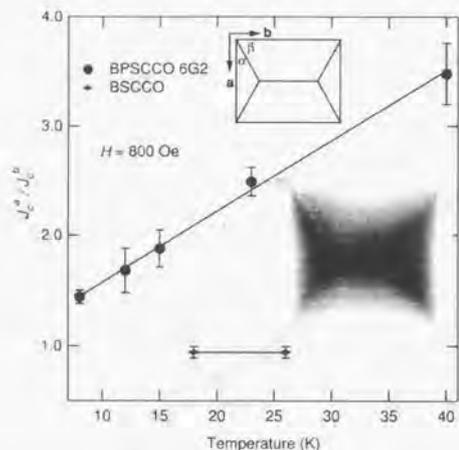


Fig. 6.16: 磁気光学 (MO) 測定から求められた Bi(Pb)2212 単結晶における J_c^a/J_c^b の温度依存性 [21].

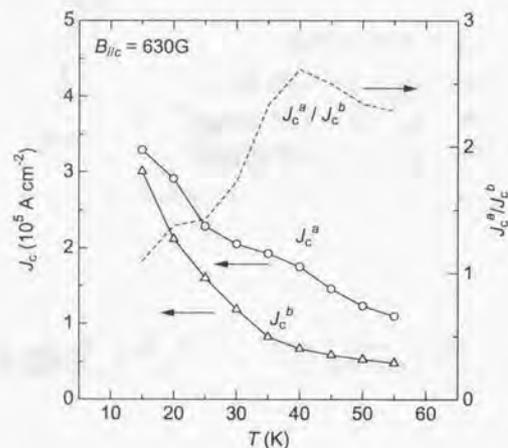


Fig. 6.17: 磁気光学 (MO) 測定から求められた Bi(Pb)2212 単結晶における J_c^a 及び J_c^b の温度依存性 [22].

6.4 6章のまとめ

1. Bi(Pb)2212における電磁的異方性とピンニング特性の関係を明らかにするため、 $\text{Bi}_{2-1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶の ρ_c を様々な c 軸平行磁場下で精密に測定した。

- 全ての試料において、磁場の増加に伴い転移幅が徐々に広がるという銅酸化物超伝導体特有の挙動が見られた。オーバードープ (OV) 試料について、転移ブロードニングは Pb 置換量 x の増加に従って劇的に抑制され、例えば $B_{\parallel c} = 0.1$ T における転移幅 ΔT は $x=0$ の 32.4 K に対し $x=0.6$ では 6.2 K であった。
- Pb 無添加試料: $x=0$ には磁束格子の 1 次相転移に関連した抵抗率のステップ状の構造が見られたが、Pb 置換試料: $x=0.3, 0.6$ ではそのような振舞いは観測されなかった。これは Pb 置換によって結晶中に新たな disorder が導入され、急峻だった相転移がより緩やかなプロセスへと変化したためだと考えられる。
- ρ_c 測定から得られた不可逆磁場 B_{irr} は、Kitazawa らが提唱した銅酸化物超伝導体における異方性と不可逆曲線のユニバーサルな関係 [14] によく従っていることが明らかになった。この結果より、Bi(Pb)2212 における不可逆磁場の向上は、Pb 置換に伴う電磁的異方性の低下によってほぼ説明可能であると考えられる。

2. 高濃度 Pb 置換 Bi2212 単結晶に見られるラメラ構造がこの物質のピンニング特性に与える効果を調べるため、 $x=0.6$ の試料について c 軸平行磁場下での ρ_a と ρ_b を精密に測定した。

- 測定した全ての磁場下において、 ρ_a - T と ρ_b - T 曲線の間にはラメラ構造によると考えられる明確な違いは見られなかった。50 K 以下の低温領域では、 ρ_a 及び ρ_b で定義した B_{irr} は誤差範囲内ではほぼ一致した。
- これに対して、磁気光学法による磁場侵入プロファイルには J_c^a と J_c^b に大きな差が報告されている [21, 22]。本研究でこのような面内異方性が観測されなかったのは、電気抵抗率測定の印加電流 ($J \sim 10^2$ A/cm²) によって生じるローレンツ力が、磁束線にかかる他の力 (熱エネルギーや磁気相互作用など) に比べて遥かに小さいことが原因だと思われる。

参考文献

- [1] I. Chong, Z. Hiroi, M. Izumi, J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kishio, T. Terashima, Y. Bando, and M. Takano, *Science* **276**, 770 (1997).
- [2] Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *J. Solid State Chem.* **138**, 98 (1998).
- [3] M. Nishikawa, K. Ogawa, I. Chong, Z. Hiroi, and M. Takano, *Physica C* **314**, 299 (1999).
- [4] S. Nakao, K. Ueno, T. Hanaguri, K. Kitazawa, T. Fujita, Y. Nakayama, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa, *J. Low Temp. Phys.* **117**, 341 (1999).
- [5] K. Kitazawa, S. Kambe, M. Naito, I. Tanaka, and H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L555 (1989).
- [6] S. Watauchi, H. Ikuta, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Physica C* **259**, 373 (1996).
- [7] 瀬打徹司, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1997).
- [8] H. Pastoriza, M.F. Goffman, A. Arribère, and F. de la Cruz, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2951 (1994).
- [9] E. Zeldov, D. Majer, M. Konczykowski, V.B. Geshkenbein, V.M. Vinokur, and H. Shtrikman, *Nature* **375**, 373 (1995).
- [10] J. Shimoyama, Y. Nakayama, T. Motohashi, T. Fujita, T. Yamada, K. Sugita, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998), pp. 279-284.
- [11] J. Shimoyama, Y. Nakayama, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *Physica C* **281**, 69 (1997).
- [12] 中山有理, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1998).
- [13] K. Kitazawa, J. Shimoyama, H. Ikuta, and K. Kishio, in *Proc. of 10th Anniversary HTS Workshop*, (World Sci. Publ.) pp. 151.
- [14] K. Kitazawa, J. Shimoyama, H. Ikuta, T. Sasagawa, and K. Kishio, *Physica C* **282-287**, 335 (1997).

- [15] 中尾洋一郎, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (2000) 準備中.
- [16] N. Chikumoto, M. Konczykowski, T. Kimura, K. Kishio, K. Yamafuji, and T. Terai, *Physica C* **235-240**, 2867 (1994).
- [17] A.K. Pradhan, S.B. Roy, P. Chaddah, D. Kanjilal, C. Chen, and B.M. Wanklyn, *Phys. Rev. B* **53**, 2269 (1996).
- [18] 小林央始, 修士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1999).
- [19] D. Darminto, M.O. Tjia, T. Motohashi, H. Kobayashi, Y. Nakayama, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Phys. Rev. B*, to be submitted.
- [20] G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, and V.M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
- [21] K. Itaka, H. Taoka, S. Ooi, T. Shibauchi, and T. Tamegai, *Phys. Rev. B* **60**, R9951 (1999).
- [22] Y. Nakayama, T. Motohashi, K. Otzchi, J. Shimoyama, and K. Kishio, in *Proc. of 6th International Conference of Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors*, (Houston, USA, 2000) submitted.

第7章 Bi(Pb)2212における異方性低下のメカニズム

この章では、本研究で得られた最も重要な知見である“Pb置換がBi2212の電磁氣的異方性を本質的に低下させる”という効果がどのようなメカニズムで起こっているのかについて検討する。Bi2212に対するPb置換効果の実験は本研究を含めて様々な視点から行われており、これまでに数多くの実験結果が報告されている。ここでは、Bi(Pb)2212に関するデータを一度総括することで、これらの実験結果が矛盾なく説明できるようなメカニズムを考察検討することを研究の目的とする。

7.1 Bi2212へのPb置換効果に関する実験的知見

Pbの置換サイト

Bi(Pb)2212の電磁氣的特性を考える上で、初めに不純物としてドーブされたPbが結晶のどのサイトを占有し、結晶構造にどのような影響を与えるのか明確にしておかなければならない。この物質が発見された当初から、その化学的性質やイオン半径の類似性よりPbは主にBiサイトを占有すると考えられていた。この考えの実験的証拠としては、本研究のICP分析にも見られるように(第2章)、Pb置換量を増やしていくと結晶中のBi含有量だけが減少し、他の元素(Sr, Ca, Cu)はほとんど影響を受けないという事実が挙げられる。例えば、Rameshら[1,2]はBi(Pb)2212の関連物質であるBi(Pb)2223において、Pb置換が結晶中のBi含有量だけ変化させることをEDX分析によって確かめている。しかしながら、この結果からPbの占有サイトを直接的に決定することは不可能であり、Kijimaら[3]によるBi(Pb)2223の粉末X線回折からは、PbイオンはBiサイトだけでなくSr, Caサイトも大量に占有する可能性が示唆されていた。

ところが最近、この問題に関して非常に明快な実験が行われ、Bi(Pb)2212におけるPbイオンの占有サイトがほぼ確定した。Pillo[4]らはPb, Y置換したBi2212単結晶のX線光電子回折(X-ray photoelectron diffraction: XPD)を測定し、各元素の内殻準位から放出される光電子強度の角度分布を評価した。この実験法では、光電子が回折現象を起こすことにより各元素のサイトに特徴的な回折パターン: “fingerprinting” が得られる。Fig. 7.1にBi, Pb, Ca, Y各元素の内殻準位のXPDパターンを示したが、Pbの“fingerprinting”がBiのものと非常に酷似していることが分かる。この結果は、Pbイオンが主にBiサイトを占有し、更にBi, Pb両イオンの周りの局所構造もほぼ同じであることを明確に示している。

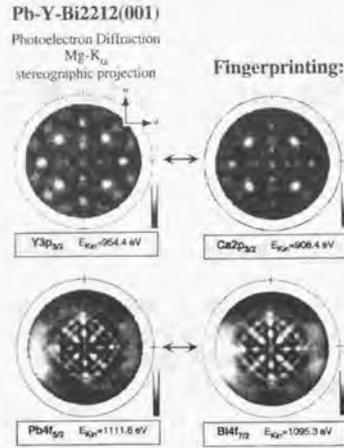


Fig. 7.1: Pb, Y 置換 Bi2212 単結晶における XPD スペクトル [4].

Pb の価数

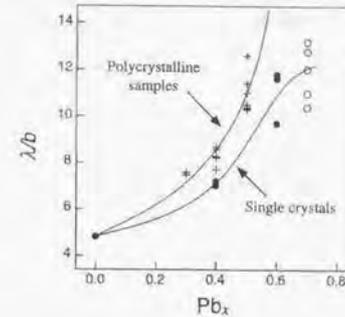
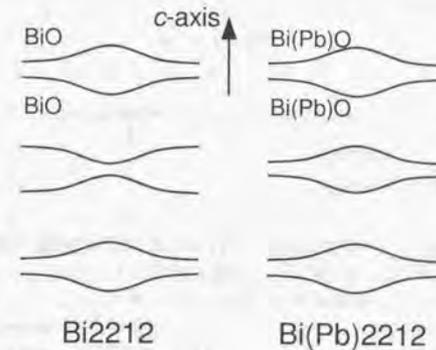
Bi(Pb)2212 中の Pb の価数は、過去の研究によって 2 価であることがほぼ確定している。Torardi ら [5] は Bi(Pb)2201 多結晶の X 線吸収測定を行い、本物質の Pb 吸収端が $\text{Pb}_3\text{O}_4(\text{Pb}^{2+})$ や $\text{PbO}_2(\text{Pb}^{4+})$ でなく $\text{PbO}(\text{Pb}^{2+})$ と非常に近いことを見出している。

これは各元素のイオン半径 [6] を考慮すれば非常に妥当な結果である。 Pb^{2+} (6 配位) のイオン半径は 0.775 Å であり、これは Bi^{3+} (6 配位) の 1.02 Å に比べると遥かに小さく、むしろ Pb^{2+} (6 配位) の 1.18 Å の方が Bi^{3+} (6 配位) の値に近い。更に Bi2212 の結晶中では BiO 層は CuO_2 面との格子ミスマッチによって引っ張り応力を受けており、 BiO 層へはより大きなイオンの置換が好まれることが容易に想像できる。なお、 $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ の置換はホールドーピングに相当しており、これは我々の Hall 係数測定 (第 5 章) の結果とも矛盾しない。

Bi(Pb)2212 の結晶構造

Bi2212 への Pb 置換はこの物質の結晶構造に大きな影響を与えることが知られている。特に興味深いのは、Bi(Pb)2212 では pure Bi2212 とは全く異なるモジュレーション構造が出現する点であり、これに関して過去に数多くの研究がなされている [7]。pure Bi2212 には b 軸に沿って格子定数の ~ 4.8 倍の周期を持つ不整合超格子 (incommensurate superstructure) が存在するが [8]、Pb を置換するとそれより長周期のモジュレーション構造が出現する。この新しいタイプの構造は、pure Bi2212 の構造: “Bi 型” に対して “Pb 型” と呼ばれている [9-11]。

Pb 型構造のモジュレーション周期は Pb 量とともに単調に増加し (Fig. 7.2) [10, 12]、多結晶試料では $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の $x=0.4 \sim 0.6$ 付近でモジュレーションが消失する。また非常に興味深いことに、Pb 型構造は Bi 型構造と全く異なる c 軸方向の stacking 様式を持っていることが明らかになっている。Fig. 7.3 に Bi 型及び Pb 型のモジュレーション構造の模式図を示したが、Bi 型が “out-of-phase” であるのに対し、Pb 型は “in-phase” の stacking を持っている。なお、この両者の違いは電子回折パターンで明確に区別することができ、Bi 型の結晶では超格子スポットが c^* 方向の成分を持つのに対して Pb 型にはそれがない。

Fig. 7.2: Bi(Pb)2212 におけるモジュレーション周期 λ の組成依存性 [12]. 図中 circle, cross はそれぞれ単結晶及び多結晶試料での結果を示している。Fig. 7.3: Bi2212 (Bi 型) 及び Bi(Pb)2212 (Pb 型) におけるモジュレーション構造。Bi 型は c 軸方向について out-of-phase, Pb 型は in-phase となっている。

さて、モジュレーション構造がPb置換とともに大きく変化するのに対し、Bi(Pb)2212の格子定数はむしろ緩やかな挙動を示す。Fukushimaら[13]の $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 焼結体に関する研究によれば、pure Bi2212の結晶構造は正方晶に近いが¹⁾、Pbを置換するに従ってorthorhombicityが大きくなり、 a 軸と b 軸に明確な差が出てくるという。一方、 c 軸長はPb量増加に従いやや短くなる。Fig. 7.4に本研究で用いたBi(Pb)2212単結晶における c 軸長の組成依存性を示したが、やはりそのような挙動が観測されている。これは Bi^{3+} と Pb^{2+} のイオン半径から予想される振舞いと逆の傾向を示しており、この変化は主にPb置換に伴うホールドープ効果が関係していると考えられる。実際、キャリア量を減らした $x=0.6$ (LOV)の c 軸長はpure Bi2212の値とほぼ等しく、Bi(Pb)2212の c 軸長は同じキャリア濃度で比較するとPb量に対してあまり変化しないようである。

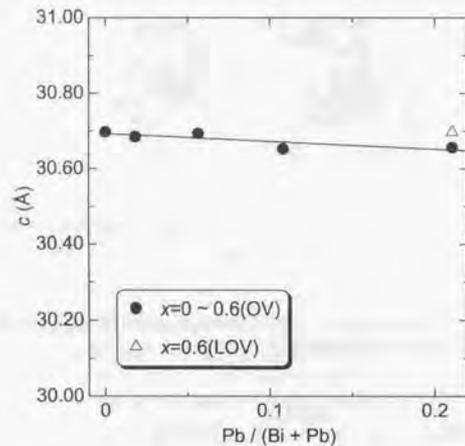


Fig. 7.4: Bi(Pb)2212単結晶における c 軸長の組成依存性。

面内輸送特性

第5章で述べたように、本研究のBi(Pb)2212単結晶におけるHall係数測定によって、Bi2212へのPb置換が CuO_2 面内のキャリア散乱機構に対してほとんど影響を与えないことが明らかになった。この実験結果は本物質の異方性低下のメカニズムを考察する上で非常に重要である。何故なら、この知見によってPb置換に伴う c 軸電気伝導度の向上が CuO_2 面内の変化によってもたらされたという可能性が排除され、原因をブロック層の特性に限定して考えることができるようになったからである。

これまでの研究で、銅酸化物超伝導体の CuO_2 面内の欠陥は面内抵抗率 ρ_{ab} の増加及び

¹⁾最近の精密な構造解析の結果[14]では、 a 軸の方が僅かに長いことが明らかになっている。

面内抵抗率 ρ_c の減少をもたらす、電磁氣的異方性を見かけ上低下させることが報告されている(例えば酸素欠損のあるLa214[15]やZnを置換したBi2212[16,17]など)。これは、置換された不純物がキャリアの散乱中心となり、面内伝導を妨げる一方で c 軸方向のインコヒーレントな面間ホッピングを促進するためだと考えられている。しかしながら、Bi2212のブロック層へのPb置換は CuO_2 面へのZn置換と明らかに役割が異なっており、このような CuO_2 面内の不純物散乱を仮定した伝導機構を仮定するのは明らかに問題であろう。

ところで、本研究におけるオーバードープBi(Pb)2212単結晶: $x=0$ (OV), $x=0.3$ (OV), $x=0.6$ (OV)の面内抵抗率には T -linearの振舞いは見られず、 ρ_a - T , ρ_b - T 曲線は全てべき乗の関数形: $\rho_{ab} = a + bT^\alpha$ でフィッティングできることが明らかになった。Fig. 7.5に代表的なフィッティングの結果を示したが、指数項 α は全てのPb組成でほぼ一定の $\alpha=1.2\sim 1.4$ であり、ここにもPb置換に伴う明確な変化は見られない。

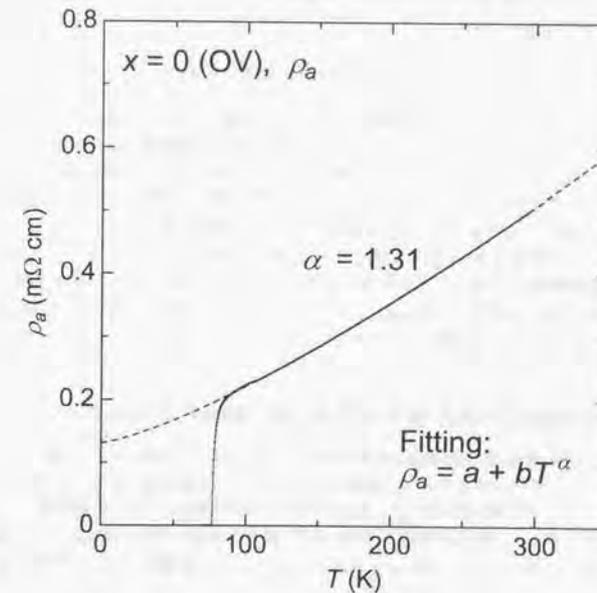


Fig. 7.5: Bi(Pb)2212単結晶の ρ_{ab} - T 曲線のフィッティング例。本研究では、全ての試料の ρ_{ab} - T 曲線が $\rho_{ab} = a + bT^\alpha$ という式で表現することができた(破線)。

超伝導状態でのc軸キャリアダイナミクス

第4章で議論したように、銅酸化物超伝導体は特異なc軸伝導機構を持つため、抵抗率(常伝導状態)の異方性比: ρ_c/ρ_{ab} と磁場進入長(超伝導状態)の異方性比: λ_c/λ_{ab} が一致することは自明でない。ところがFig. 4.18に示した λ_c vs. σ_c のプロットを見る限り、全ての銅酸化物超伝導体において超伝導状態と常伝導状態での異方性の大きさは確かに密接な関係があり、更にこの関係は本研究におけるBi(Pb)2212のようなブロック層に不純物置換した系についてもあてはまることが明らかになった。

銅酸化物超伝導体におけるユニバーサルな関係: $\lambda_c^2 \propto \sigma_c^{-1}$ は、この物質を超伝導層-絶縁層-超伝導層(SIS)というジョセフソン接合の集合体と仮定することによって比較的簡単に導くことができる[18]。弱く結合した超伝導層の集合体では、面間方向の磁場進入長: λ_L は、

$$\lambda_L^2 = \hbar c^2 / 8\pi d e J_c$$

と書くことができる。ここで d は超伝導面間距離、 J_c は面間のジョセフソン電流である。Ambegaokar と Baratoff によれば[19]、BCS理論の範疇で J_c の大きさは常伝導状態における接合の抵抗値 R_N 及びエネルギーギャップ Δ と関連し、

$$J_c = \pi \Delta(T) \tanh[\Delta(T)/2k_B T] / 2e R_N$$

と計算され、これより即座に λ_L が面間伝導度: $\sigma_L = d/R_N$ にスケールすることが導かれる ($\lambda_L^2 \propto \sigma_L^{-1}$)。実際、Kleiner ら [20, 21] は Bi2212 単結晶のc軸輸送特性においてバルクのジョセフソン効果を観測しており、また実測されたc軸方向の J_c は Ambegaokar-Baratoff 式から予想される温度依存性によく従うことが明らかになっている。

ところで、Kleiner らは Bi(Pb)2212 単結晶においても同様な測定を行っている [21]。彼らによれば、この物質は pure Bi2212 に比べて遥かに大きな J_c (つまり小さな λ_c) を有するが、その温度依存性はやはり SIS 接合を仮定した Ambegaokar-Baratoff 式に従うという。この結果は、低い異方性を持つ Bi(Pb)2212 でもブロック層は金属的ではなく絶縁体的と考えるべきであることを強く示唆している。

7.2 Bi(Pb)2212 単結晶における ρ_c - T 曲線のフィッティング

Bi(Pb)2212 のc軸伝導機構を検討するため、得られた ρ_c - T 曲線について最小自乗法によるカーブフィッティングを試みた。銅酸化物超伝導体のc軸伝導に見られる特異な温度依存性に対し、これまでに様々な ρ_c - T 曲線のモデル式が提唱されている [22-30]。ここでは、それらのモデル式が我々の実験結果を上手く説明できるかどうか検証し、Pb置換が ρ_c - T 曲線の形状にどのような変化をもたらすのかについて定量的に調べることを目的とした。

ρ_c - T 曲線の最小自乗フィッティングは、コンピュータプログラムを用いた Marquardt 法によってパラメータを近似的に計算することで行った。この方法ではパラメータの初期値が最終結果に少なからず影響を及ぼすことが知られているが、本研究では様々な初期値から計算を収束させ、その中から相関係数 R が最も良かったものを最終結果として採用した。

7.2.1 RVB 理論に基づいたフィッティング

Anderson は、銅酸化物超伝導体の特異な電子状態はフェルミ液体理論では説明することができないことを指摘し [31, 32]、代わりにスピノイドとも言うべき "Resonating Valence Bond: RVB" 状態なる概念を提案した。

RVB 状態を理解するにあたり、初めにキャリアがドーブされていない CuO_2 面を考える [33]。 CuO_2 面は第1章で述べたように Cu^{2+} イオンが正方格子を組んでおり、ホールが Cu サイトに1つずつ局在することで2次元反強磁性 $S=1/2$ スピン系を形成している。ここで、この CuO_2 面に新たに1個のホール(1個の電子でも同様な議論が可能である)が導入された場合を考えよう (Fig. 7.6 参照)。ホールは自分自身がいるサイト上のスピンの一重項 ($S=0$) を組んで非磁性となるため、ホールのいるサイトには $S=1/2$ のスピンの消失する (○で表す)。ホールが導入される前の反強磁性状態では隣り合うスピンは全て一重項ペアを組んでいたのだから、ホールは1つのスピン対を破壊して"仲間はずれ"のスピンを作り出す (↑で表す)。各サイトの $S=1/2$ スピンは周囲のどのスピンと対を組んでもエネルギー的に等価であるため、スピン対はその組み合わせを刻々変化させながら共鳴状態を形成する。これが "RVB=共鳴原子価結合" 状態である。ここで重要なのは、RVB 状態ではホール (○) とスピン (↑) が Fig. 7.6 に示したように CuO_2 面上で分離することが可能なことである。つまり、ドーブしたホールはその電荷とスピンの自由度が分離し、それぞれ電荷 $|e|$, $S=0$ 及び電荷 0, $S=1/2$ の独立した粒子のように振舞う訳である。なお、○印の粒子はホロン (holon), ↑印の粒子はスピノン (spinon) とそれぞれ呼ばれている。

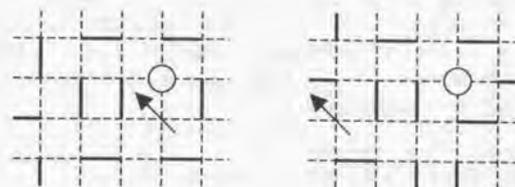


Fig. 7.6: RVB 状態にドーブされたホール。点線は格子のネットワークを示し、実線はスピン一重項を示す。ドーブされた1個のホールはスピン一重項を作っていたスピンペアを1個壊す。図の○はホール、↑は一重項を作らないスピンを表す。

RVB の概念を用いれば、銅酸化物超伝導体における特異な輸送特性、すなわち T -linear な面内抵抗率 ρ_{ab} と半導体的な面間抵抗率 ρ_c を定性的に説明することが可能である [22]。面内の伝導度 $\sigma_{ab} (=1/\rho_{ab})$ は

$$\sigma_{ab} = ne^2\tau/m_B$$

と与えられる。ここで τ は散乱時間、 m_B はホロンの有効質量である。ここでホロンがスピノンによって主に散乱を受けると仮定すると、ホロンがボーズ粒子であることを反映して τ の温度依存性はフェルミ粒子同士の散乱に見られる $\propto T^{-2}$ ではなく $\propto T^{-1}$ となり、これより直ちに $\rho_{ab} \propto T$ が導かれる。一方、面間伝導が行われるためには CuO_2 面内のホロンとスピノンが一度結合し、実在の粒子である "ホール" として動き回らなくてはなら

ない。それ故、 c 軸伝導度 σ_c はホロンとスピノンの結合頻度、すなわち $1/\tau$ に比例するため、面内伝導と逆の温度依存性:

$$\sigma_c \propto T, \quad \rho_c \propto T^{-1}$$

が得られるのである。

さてここで、Bi(Pb)2212単結晶の ρ_c - T 曲線に対し、

$$\rho_c = a + bT^\alpha + c/T$$

というモデル式を用いてフィッティングを試みた。この式は、RVB状態から予想される T^{-1} 項(3項目)及び試料のオーバードープ状態を反映した金属的挙動(1, 2項目)の線形結合で構成されている。なお金属的挙動に関しては、面内抵抗率に見られる T のべき乗の関数形: $\rho = a + bT^\alpha$ をそのまま用いた。Fig. 7.7に最小自乗法によるフィッティングの結果を示したが、図からも明らかのようにこの式では我々の ρ_c - T 曲線を表現するのは不可能である。特に T_c 直上付近で実験データとの食い違いは深刻であり、フィッティング曲線では本物質の急峻な ρ_c のアップターンが全く再現されていないのが分かる。

このモデル式では ρ_c の半導体的挙動を担う T^{-1} の項が必ず $T=0$ Kに向かって発散していくため、 ρ_c が $T_c(>60$ K)に向かって発散するという本研究のBi(Pb)2212での振舞いを説明できないのは当然である。そもそも文献[22]では T -linearな ρ_{ab} を持つ最適ドープ状態付近の物質のみを考えているため、Bi(Pb)2212のようなオーバードープ状態にこの式を用いるのは適当ではないのかもしれない。いずれにしても、本物質における ρ_c の挙動はRVB状態から予想される温度依存性では説明することができず、 ρ_c の発散の起源については別のプロセスを検討する必要があると考えられる。なお、 ρ_c - T 曲線におけるRVBモデルの破綻は僅かにオーバードープ状態のpure Bi2212単結晶[34]や T_c の遙かに低いBi2201単結晶[35]でも同様に指摘されている。

7.2.2 熱活性プロセスを仮定したフィッティング

次に本研究では、 ρ_c の発散に対して熱活性プロセスを仮定した c 軸伝導機構を検討した。フィッティングには熱活性プロセス項に加えて面内抵抗率に見られる T のべき乗項($\rho_{ab} = a + bT^\alpha$)を考慮し、

$$\rho_c = a + bT^\alpha + (c/T) \exp(d/T)$$

という関数を採用した。過去に同様な関数形: $\rho_c = a + bT^\alpha + (c/T) \exp(d/T)$ がYanら[28]らによって提唱されているが、このフィッティング関数は様々なキャリアドープ状態のpure Bi2212における ρ_c の温度依存性を説明できることがその後の研究で確かめられている[17, 36, 37]。

本研究におけるBi(Pb)2212の ρ_c - T 曲線は、このモデル式を用いて非常に良く再現できることが明らかになった。Fig. 7.8に各実験データに対するフィッティング結果を示したが、 T_c 以上のほぼ全温度範囲、特に前述のRVBモデルで上手くフィットできなかったアップターン領域での一致は極めて良好である。得られたパラメータ: a 、 d 及び α の組成依存性をTable 7.1及びFig. 7.9に示す。パラメータ α は全ての試料で1.00となり、結局のと

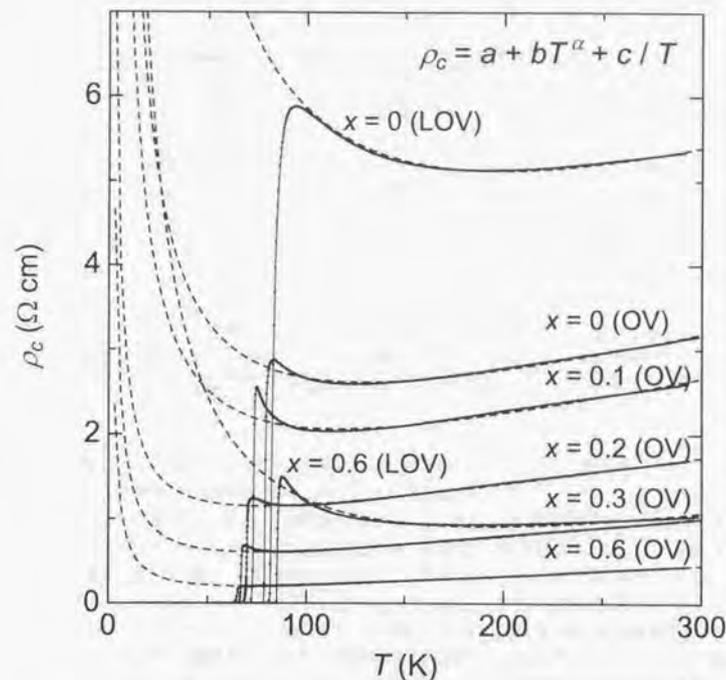


Fig. 7.7: Bi(Pb)2212の ρ_c - T におけるRVB理論に基づいたフィッティング。フィッティングには、 $\rho_c = a + bT^\alpha + c/T$ というモデル式を用いた(本文を参照)。破線がフィッティング曲線を表している。

ころ我々のフィッティング式はYanら [28] のものと一致する結果となった。 T -linear項: a , b は Pb 量増加に従って系統的に小さくなっており、これは Pb 置換に伴う ρ_c 値の低下を直接反映している。これに対して、熱活性項のパラメータ: c , d の挙動はやや複雑である。前指数項 c の大きさは Pb 置換とともに劇的に低下しており、 x が $0 \rightarrow 0.1 \rightarrow 0.2$ と増加するに従い c の値がほぼ 1桁ずつ低下することに注目して欲しい。活性化エネルギー d は Pb 置換とともに初め急速に増加し、その後緩やかに減少している。これらの結果は、Pb 置換が CuO_2 面間のキャリアホッピング機構に強く影響を与えることを示している。

Table 7.1: 各試料のフィッティングパラメータ: $a \sim d, \alpha$

試料	$a / \Omega \text{ cm}$	$b / \text{m}\Omega \text{ cm K}^{-1}$	$c / \Omega \text{ cm K}$	d / K	$\alpha / -$
$x=0(\text{OV})$	1.90	4.13	3.81	222	1.00
$x=0(\text{LOV})$	1.67	3.44	3.71	197	1.00
$x=0.1(\text{OV})$	1.53	3.68	4.49×10^{-1}	354	1.00
$x=0.1(\text{LOV})$	1.23	3.99	2.31×10^{-1}	360	1.00
$x=0.2(\text{OV})$	0.823	2.99	4.45×10^{-2}	433	1.00
$x=0.3(\text{OV})$	0.392	2.03	7.71×10^{-2}	332	1.00
$x=0.6(\text{OV})$	0.0913	1.17	6.75×10^{-2}	239	1.00
$x=0(\text{LOV})$	2.89	6.17	1.71×10^2	33.0	1.00
$x=0.6(\text{LOV})$	0.621	1.27	3.65	255	1.00

$x=0(\text{OV})$ 及び $x=0.1(\text{OV})$ は 2つの異なる試料でフィッティングを実行した。

ところで、本研究のフィッティング計算で α の値が必ず 1.00 に収束するのは興味深い事実である。これはフィッティング関数における $a + bT^\alpha$ の項が高温での振舞いによってほぼ決定されており、その領域では ρ_c が T に対して直線関係にあることを表している。これまでの研究では、 ρ_c - T 曲線に現れる金属的挙動は外因的なもの(試料の不完全性による ρ_{ab} の混ざり込みなど)であるとしばしば考えられてきた(例えば、文献 [22, 38] を参照)。ところが本研究の Bi(Pb)2212 では、 ρ_{ab} は T のべき乗の関数形を示しており ($\rho_{ab} \propto T^{1.2 \sim 1.4}$)、 ρ_c の高温領域に見られる温度依存性とは明らかに異なっている。従って、Bi(Pb)2212 単結晶の ρ_c に見られる T -linear な金属的挙動は面内の特性とは無関係であり、オーバードープ状態特有の CuO_2 面間ホッピングプロセスに起因することが示唆される。

7.3 考察

以上の知見を踏まえながら Bi2212 の電磁気的異方性に対する Pb 置換効果について考察することにする。銅酸化物超伝導体の異方性の大きさは主にインコヒーレントな c 軸キャリアダイナミクスによって決定されるため、ここではブロック層の電子状態が c 軸方向のキャリアホッピングに対してどのような影響を与えるかが考察の中心となる。銅酸化物超伝導体の c 軸伝導機構は未だ良く分かっていないのが現状ではあるが、本研究ではフィッティングの結果が良好だった熱活性プロセスを仮定することで議論を進めることにする。

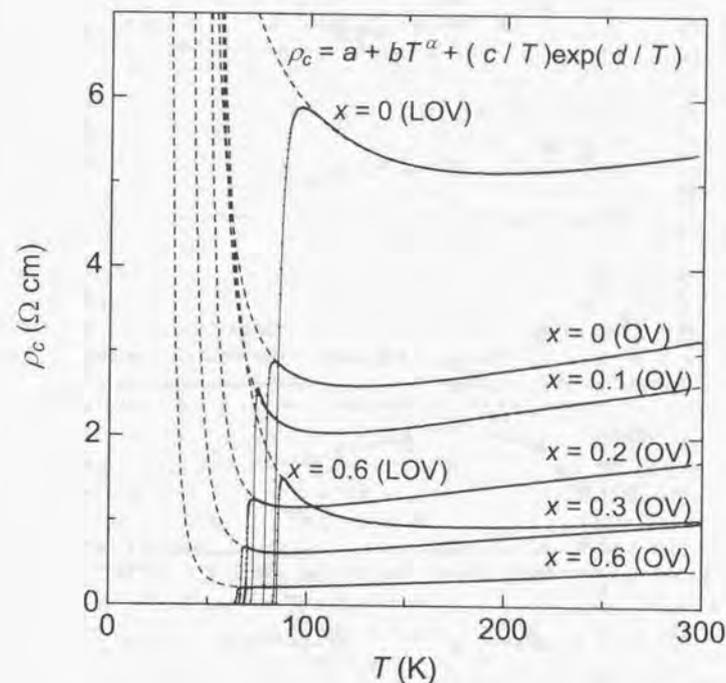


Fig. 7.8: Bi(Pb)2212 の ρ_c - T における熱活性プロセスを仮定したフィッティング。フィッティングには、 $\rho_c = a + bT^\alpha + (c/T)\exp(d/T)$ というモデル式を用いた(本文を参照)。破線がフィッティング曲線を表している。

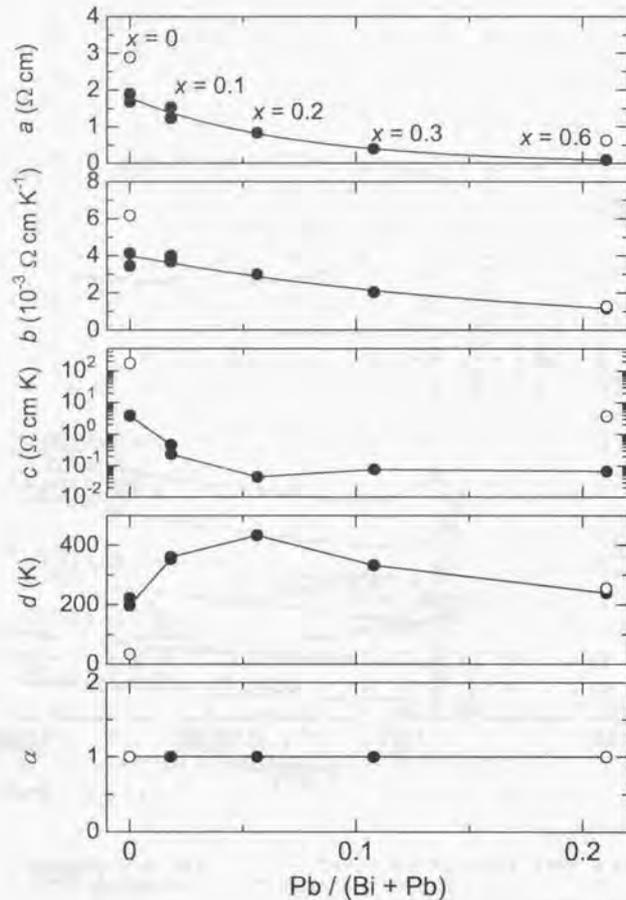


Fig. 7.9: 各試料のフィッティングパラメータ: $a \sim d$, α . フィッティング式は $\rho_c = a + bT^\alpha + (c/T) \exp(d/T)$. 図中 closed circle は OV 試料, open circle は LOV 試料を表す.

Kleiner ら [20, 21] の研究によれば, Bi(Pb)2212 は他の銅酸化物超伝導体と同様, c 軸に沿った SIS 接合 (常伝導状態では NIN 接合) の集合体であると思えることができる. このような状況で c 軸方向に伝導が起きるためには, キャリアが絶縁性ブロック層を飛び越えて隣接する CuO_2 面に移動しなくてはならない. 従って, 先に述べた ρ_c - T 曲線のフィッティングでの熱活性化項: $(c/T) \exp(d/T)$ や T -linear 項: $a + bT$ はこのような CuO_2 面間のホッピング機構と深く関係していることになる¹².

異方性の大きさ, すなわち ρ_c の絶対値はどのような因子によって決まっているのだろうか? Kishio ら [40, 41] は様々な物質の結晶構造と異方性の関係について調査し, 銅酸化物超伝導体の異方性の大きさがブロック層の厚さ, すなわち CuO_2 面間距離: $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ に強く関連していることを見出した. Fig. 7.10 [41] に様々な物質における $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ と異方性比: $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab}$ の関係を示したが, 銅酸化物超伝導体の異方性はキャリアドープ状態によって大きく変化するものの, γ^2 の絶対値は $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ の上昇に従って系統的に増大している. 特に最適ドープ状態に注目してみると, d の値が 6.6 Å (La214), 9.5 Å ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$), 12.1 Å (Bi2212) と増加するに従い γ^2 は $\sim 350, 2500, 25000$ と指数関数的に大きくなり, γ^2 vs. d プロットにおいてほぼ直線関係が得られる. ところで, YBCO ($d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2) = 8.3$ Å, $\gamma^2 \sim 50$) は一見するとこの関係に従わないように見えるが, $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ の代わりに CuO 鎖-CuO₂ 面間距離: $d(\text{CuO-CuO}_2) = 4.0$ Å を用いれば, データ点は図中で左側にシフトし, 見事に "universal line" 上へ乗ることが分かる.

このような γ^2 vs. d の指数関数的な関係は, CuO_2 面間の波動関数の移動積分 (transfer integral: t) が c 軸ホッピングプロセスに対して重要な役割を演じていることをほのめかしている. 従って, 異方性の大きさは $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ だけでなくブロック層の化学結合状態によってもある程度影響を受けることが期待される. Fig. 7.10 を見ると, $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Tl2212) 及び $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl2223) では "universal line" から期待される値に比べてやや小さい γ^2 が報告されているが, これは Tl 系のブロック層が比較的強い共有結合性を持ち, それによって面間のキャリアホッピングが増大したためであると考えられる. 実際, Tl-O の強い共有結合性は過去のバンド計算によって確認されている. Freeman らのグループは, FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法に基づいたバンド計算を Bi2212 [42] 及び Tl2212, Tl2223 [43] について行った. Fig. 7.11, 7.12 に彼らの計算による Bi2212 及び Tl2212 のブロック層の電荷密度分布を示したが, Bi2212 では Bi と O の間に電子密度がほとんど見られないのに対して, Tl2212 では非常に強い Tl-O 結合が c 軸に沿って存在するのがはっきりと見て取れる.

本研究の Bi(Pb)2212 では, Pb 置換に伴い c 軸長はほぼ一定のまま異方性だけが低下しているため, この物質では $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ が変化することなく面間のキャリアホッピングだけが增大していることになる. Pb は周期表で Bi と Tl に挟まれており, Bi \rightarrow Pb \rightarrow Tl という元素の化学的性質の傾向を考えれば, Bi サイトの Pb 置換は Tl 系で見られたような Bi(Pb)-O 結合力を向上させる効果が期待できるであろう. 実際, Bi2212 への Pb 置換がブロック層の結合力を強くすることは過去の研究で実験的に確かめられている. Sapriel ら [44] は Bi(Pb)2212 単結晶のラマンスペクトルを測定し, pure Bi2212 における 463 cm^{-1}

¹²この論文では, 銅酸化物超伝導体の intrinsic な SIS 接合が何故生じるのか, またこの活性化エネルギーの大きさは何を意味しているのかについては敢えて議論しないことにする. なお, この物質の c 軸伝導がインコヒーレントな挙動を示すことはバンド計算から予言することができず [39], これは本物質の特異な電子状態の現れ (すなわち "電荷の閉じ込め") であることが知られている.

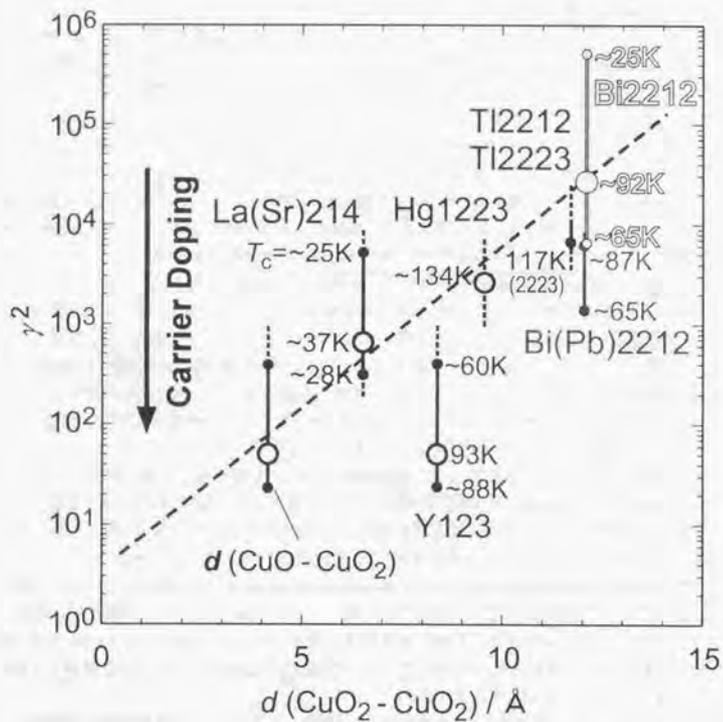


Fig. 7.10: 銅酸化物超伝導体における CuO_2 面間距離: $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ と異方性パラメータ: $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab}$ の関係 [41]. 縦線は各化合物でキャリア量を変化させた場合の γ^2 の範囲を示し, 白丸は最適ドープ状態を表している. 最適ドープ状態での γ^2 と $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ の間にはユニバーサルな関係があることが分かる.

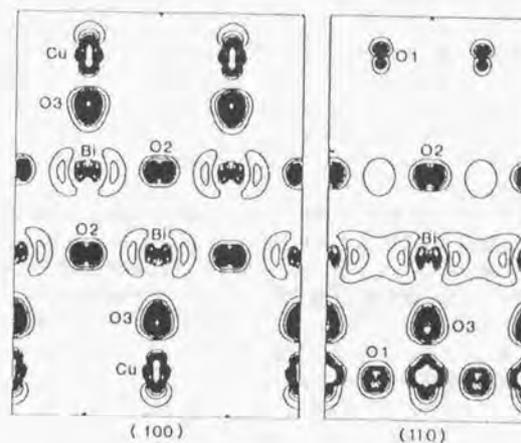


Fig. 7.11: バンド計算で得られた Bi2212 の電荷密度等高線 [42]. 左: (100) 面内, 右: (110) 面内. Bi と頂点酸素 (O3) の結合が非常に弱いことに注意.

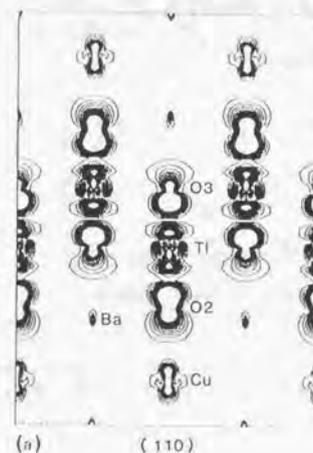


Fig. 7.12: バンド計算で得られた TI2212 の電荷密度等高線 [43]. Bi2212 と異なり, TI と頂点酸素 (O2) の結合が非常に強い.

のフォノンピークが Pb 置換により $450\sim 570\text{ cm}^{-1}$ に渡る広いバンド構造に変化することを見出している (Fig. 7.13)。このフォノンピークは lattice dynamics の数値計算 [45] から Bi 原子を囲む酸素の c 軸方向の振動に対応することが明らかになっており、Pb 置換に伴うこのピークの高エネルギー側へのシフトは Bi(Pb)-O 結合力の増大を示していることにはならない。また、pure Bi2212 の BiO 二重層にはヨウ素をインターカレートできることが知られている [46]、Bi(Pb)2212 に対してはこれが不可能なことが Régi ら [47] によって報告されている。この事実も Bi(Pb)2212 における Bi(Pb)-O 二重層の強い結合力を物語っていると見えよう。

Pb 置換がブロック層の共有結合性を増強し、それに伴い CuO_2 面間の波動関数の重なりが増大するという描像は、前述した ρ_c - T 曲線のフィッティング: $\rho_c = a + bT^2 + (c/T) \exp(d/T)$ におけるパラメータの変化、すなわちパラメータ a, b, c の系統的な減少からも覗うことができる。特に熱活性過程の頻度因子に相当するパラメータ c の劇的な低下は、面間ホッピングに関わることができるキャリア数の増加をほめかしており、この振舞いが移動積分の増大と深く関連していることは容易に想像することができる。なお、依然として銅酸化物超伝体の c 軸伝導機構が明らかにされていないため、活性化エネルギー d の値が何を表しているのかよく分からないのが現状だが、これはおそらく“電荷の閉じ込め”と関連があるのではないかと考えられる。

ところで、Bi2212 への Pb 置換がこの物質のモジュレーション構造を大きく変化させるという事実は、本物質の c 軸伝導を考える上で非常に興味深いことである。前述した通り、Bi(Pb)2212 のモジュレーション構造 (Pb 型構造) は c 軸方向に対して in-phase であるため、 CuO_2 面間距離が局所的に短くなる場所が c 軸に平行に並ぶことになる (Fig. 7.3 参照)。モジュレーション構造と異方的輸送特性に関する系統的な実験データがないので詳しいことは不明だが、もしかするとこのような結晶構造の変化も Bi(Pb)2212 での異方性低下に寄与しているのかも知れない。

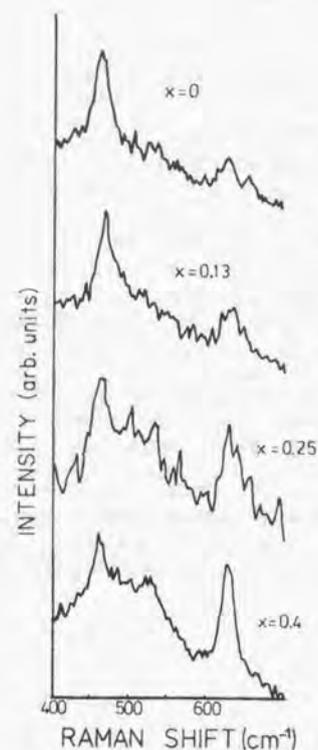


Fig. 7.13: Bi(Pb)2212 単結晶におけるラマンスペクトル [44]。pure Bi2212 での 463 cm^{-1} のピークが、Pb 置換によって $450\sim 570\text{ cm}^{-1}$ に渡る広いバンド構造に変化している。

7.4 7章のまとめ

本研究で得られた結果及びこれまでに報告されている研究成果を元にして、Bi2212へのPb置換をもたらす異方性低下のメカニズムについて考察検討した。

- Bi2212へのPb置換は、結晶化学的には以下のような特徴を持っている。
 - Pbは2価のイオンとして主にBiサイトを占有する。
 - Pb置換に伴い、結晶のモジュレーション構造が大きく変化する。Bi(Pb)2212には、pure Bi2212のモジュレーション構造(Bi型)とc軸方向のstacking様式が異なるPb型構造が出現する。
 - Bi(Pb)2212のc軸長はあまりPb量に依らない。つまり、Pb置換によってCuO₂面間距離: $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ はほとんど変化しないと考えられる。
- Bi2212へのPb置換は、本物質でのCuO₂面内のキャリア散乱機構についてほとんど影響を与えない(第5章)。つまりBi(Pb)2212における面内の電子状態はpure Bi2212とほぼ同じであり、異方性低下の起源はブロック層での電子状態の変化に限定してよいと思われる。なおBi(Pb)2212のブロック層は絶縁体的であることが分かっており、この物質はc軸に沿ったSIS(NIN)接合の集合体であると思えることができる。
- Bi(Pb)2212単結晶における ρ_c - T 曲線のカーブフィッティングを試みた。その結果、Bi(Pb)2212の ρ_c - T 曲線はRVB状態[22]から予想されるモデル式ではフィッティングすることができず、我々のデータは熱活性プロセスを仮定した式: $\rho_c = a + bT^{\alpha} + (c/T) \exp(d/T)$ によって非常に良く再現できることが明らかになった。
- Pb置換はブロック層(BiO二重層)の共有結合性を増強させ、それに伴いCuO₂面間の波動関数の重なりが増大することが期待される。これが面間のキャリアホッピングを促進し、Bi(Pb)2212の低い異方性をもたらしていると考えられる。

参考文献

- [1] R. Ramesh, G. Thomas, S.M. Green, C. Jiang, Y. Mei, M.L. Rudee, and H.L. Lou, *Phys. Rev. B* **38**, 7070 (1988).
- [2] R. Ramesh, M.S. Hegde, C.C. Chang, J.M. Tarascon, S.M. Green, and H.L. Lou, *J. Appl. Phys.* **66**, 4878 (1989).
- [3] N. Kijima, H. Endo, J. Tsuchiya, A. Sumiyama, M. Mizuni, and Y. Oguri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L787 (1989).
- [4] Th. Pillo, J. Hayoz, P. Schwaller, H. Berger, P. Aebi, and Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1550 (1990).
- [5] C.C. Torardi, E.M. McCarron, P.L. Gai, J.P. Parise, J. Ghoroghehian, D.B. Kang, M.-H. Whangbo, and J.C. Barry, *Physica C* **176**, 347 (1991).
- [6] R.D. Shannon and C.T. Prewitt, *Acta Cryst.* **B25**, 925 (1969).
- [7] レビューとして、S. Horiuchi and E. Takayama-Muromachi, in *Bismuth-based high-temperature superconductors*, (Marcel Dekker, Inc., 1996) pp. 7-32.
- [8] Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, and S. Horiuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L361, L372 (1988).
- [9] C.H. Chen, D.J. Werder, G.P. Espinosa, and A.S. Cooper, *Phys. Rev. B* **39**, 4686 (1989).
- [10] O. Eibl, *Physica C* **175**, 419 (1991).
- [11] X. Chen, C. Xu, L. Cao, and Z. Chen, *Physica C* **208**, 38 (1993).
- [12] Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, *J. Solid State Chem.* **138**, 98 (1998).
- [13] N. Fukushima, H. Niu, S. Nakamura, S. Takeno, M. Hayashi, and K. Ando, *Physica C* **159**, 777 (1989).
- [14] P.A. Miles, S.J. Kennedy, G.J. McIntyre, G.D. Gu, G.J. Russell, and N. Koshizuka, *Physica C* **294**, 275 (1998).
- [15] F. Nakamura, T. Goto, N. Kikugawa, J. Hori, Y. Uno, and T. Fujita, *Physica C* **317-318**, 366 (1999).

- [16] H. Koino, H. Ikeda, T. Koyama, and R. Yoshizaki, in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998), pp. 135-138.
- [17] H. Koino, H. Ikeda, and R. Yoshizaki, in *Advances in Superconductivity XI*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1999), pp. 73-76.
- [18] D.N. Basov, T. Timusk, B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **50**, 3511 (1994).
- [19] V. Ambegaokar and A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 486 (1963).
- [20] R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel, and P. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2394 (1992).
- [21] R. Kleiner and P. Müller, *Phys. Rev. B* **49**, 1327 (1994).
- [22] P.W. Anderson and Z. Zou, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 132 (1988).
- [23] N. Kumar and A.M. Jayannavar, *Phys. Rev. B* **45**, 5001 (1992).
- [24] P.B. Littlewood and C.M. Varma, *Phys. Rev. B* **45**, 12636 (1992).
- [25] L.B. Ioffe, A.I. Larkin, A.A. Varlamov, and L. Yu, *Phys. Rev. B* **47**, 8936 (1993).
- [26] A.G. Rojo and K. Levin, *Phys. Rev. B* **48**, 16861 (1993).
- [27] R.J. Radtke and K. Levin, *Physica C* **250**, 282 (1995).
- [28] Y.F. Yan, P. Matl, J.M. Harris, and N.P. Ong, *Phys. Rev. B* **52**, R751 (1995).
- [29] Y. Zha, S.L. Cooper, and D. Pines, *Phys. Rev. B* **53**, 8253 (1996).
- [30] L.B. Ioffe and A.J. Millis, *Phys. Rev. B* **58**, 11631 (1998).
- [31] P.W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
- [32] P.W. Anderson, *Science* **256**, 1526 (1992).
- [33] 内野倉國光・前田京剛・寺崎一郎, 「高温超伝導体の物性」(培風館, 1995) pp. 249.
- [34] T. Yasuda, S. Takano, and L. Rinderer, *Physica C* **208**, 385 (1993).
- [35] N.L. Wang, C. Geibel, and F. Steglich, *Physica C* **260**, 305 (1996).
- [36] N.L. Wang *et al.*, *J. Low Temp. Phys.* **105**, 951 (1996).
- [37] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).
- [38] R. Jin, H.R. Ott, and D.P. Grindatto, *Physica C* **250**, 395 (1995).
- [39] P.B. Allen, W.E. Pickett, H. Krakauer, *Phys. Rev. B* **36**, 3926 (1987).

- [40] K. Kishio, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 212-225.
- [41] 下山淳一, 私信.
- [42] S. Massidda, J. Yu, and A.J. Freeman, *Physica C* **152**, 251 (1988).
- [43] J. Yu, S. Massidda, and A.J. Freeman, *Physica C* **152**, 273 (1988).
- [44] J. Sapiro, J. Schneck, J.F. Scott, J.C. Toledano, L. Pierre, J. Chavignon, C. Dagnet, J.P. Chaminade, and H. Boyer, *Phys. Rev. B* **43**, 6259 (1991).
- [45] J. Prade, A.D. Kulkarni, F.W. de Wette, U. Schröder, and W. Kress, *Phys. Rev. B* **39**, 2771 (1991).
- [46] X.D. Xiang, W.A. Vareka, A. Zettl, J.L. Corkill, L. Cohen, N. Kijima, and R. Gronski, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 530 (1992).
- [47] F.X. Régi, J. Schneck, H. Savary, R. Mellet, and C. Dagnet, *Appl. Supercond.* **1**, 627 (1993).

第8章 総合討論

この章では、本論文を締めくくるにあたって各章で得られた知見を総括して議論し、本研究で得られた結論の工学的重要性や今後の課題などについて述べることにする。

8.1 本研究で得られた知見のまとめ

Bi(Pb)2212 単結晶の異方的輸送特性 (第3章)

常伝導状態における Bi2212 の電磁氣的異方性に対する Pb 置換効果を明らかにするため、様々な Pb 量を持つ $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 単結晶の面間抵抗率 (ρ_c) 及び面内抵抗率 (ρ_a, ρ_b) の測定を行った。 ρ_c の値は Pb 量が増加するに従って大幅かつ系統的に低下し、温度依存性は半導体的からより金属的な振舞いへと変化した。一方、 ρ_a 及び ρ_b には Pb 置換による変化はほとんど見られなかった。100 K における異方性比 $\gamma^2 \equiv \rho_c/\rho_{ab} = \rho_c/\sqrt{\rho_a\rho_b}$ は Pb 置換により劇的に低下し、オーバードープ $x=0.6$ では pure Bi2212 の $\gamma^2 (=8500)$ に比べほぼ 1 桁小さい $\gamma^2=1200$ が得られた。

Bi(Pb)2212 における c 軸反射率測定 (第4章)

超伝導状態での Bi(Pb)2212 の異方性を評価するため、高濃度 Pb 置換 Bi2212: $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($T_c=65$ K, overdoped) の c 軸反射率測定を様々な温度で行った。超伝導状態での赤外反射率スペクトルにおいて、ジョセフソンプラズマエッジを 40 cm^{-1} 付近に観測した。これは Bi 系超伝導体の赤外反射率測定でジョセフソンプラズマを確認した初めての研究であり、超伝導状態における Bi(Pb)2212 の低い異方性を示す最も確実な実験的証拠である。8 K で得られたジョセフソンプラズマ振動数: $\omega_{ps}^c=126.2 \text{ cm}^{-1}$ より、 c 軸磁場進入長: $\lambda_c=12.6 \mu\text{m}$ を見積もることができたが、この λ_c は pure Bi2212 の値: $35\sim 100 \mu\text{m}$ に比べて遥かに小さい。また λ_c の大きさは T_c 直上における c 軸電気伝導度: $\sigma_c=1/\rho_c$ と密接な関係があり、本研究の Bi(Pb)2212 も銅酸化物超伝導体における λ_c と σ_c のユニバーサルな関係に従っていることが明らかになった。

Bi(Pb)2212 単結晶における Hall 係数測定 (第5章)

Bi2212 の電磁氣的特性に対する Pb 置換の本質的な効果を明確にするため、キャリアを精密に制御した Bi(Pb)2212 単結晶の Hall 係数 (R_H) 及び Hall 角 ($\cot \theta_H$) の測定を行った。様々な Pb 量を持つ試料の Hall 係数を比較した結果、Bi2212 への Pb 置換は酸素ドーブと同様に結晶中のキャリア量を増加させる効果があることが判明した。オーバードープ

の pure Bi2212: $x=0$ (OV) と僅かにオーバードープの Bi(Pb)2212: $x=0.6$ (LOV) の Hall 係数を比較したところ、 $x=0.6$ (LOV) は $x=0$ (OV) より小さな異方性比: ρ_c/ρ_{ab} を持つにもかかわらず大きな R_H を示し、Pb 置換が Bi2212 の異方性を本質的に低下させていることが分かった。また Bi(Pb)2212 の Hall 角測定によって、ブロック層への Pb 置換が CuO_2 面のキャリア散乱機構にほとんど影響を与えないことが示唆された。

磁場における Bi(Pb)2212 単結晶の輸送特性 (第6章)

Bi(Pb)2212 における電磁氣的異方性とピンニング特性の関係を明らかにするため、 c 軸平行磁場下における ρ_c 測定を精密に行った。 ρ_c - T 曲線の転移ブロードニングは Pb 置換量 x の増加に従って劇的に抑制された。また、これらの測定から不可逆磁場 B_{irr} を求めたところ、本物質の B_{irr} と異方性パラメータ γ^2 は銅酸化物超伝導体におけるユニバーサルな関係によく従っていることが判明した。この結果より、Bi(Pb)2212 における不可逆磁場の向上は、Pb 置換に伴う異方性の低下によってほぼ説明可能であると考えられる。

Bi(Pb)2212 における異方性低下のメカニズム (第7章)

本研究で得られた結果及びこれまでに報告されている研究成果を元にして、Bi2212 への Pb 置換がもたらす異方性低下のメカニズムについて考察した。第5章の結果からも明らかのように、Pb 置換は Bi2212 の CuO_2 面内の輸送特性にほとんど影響を与えないため、異方性の低下は主に Pb 置換に伴うブロック層の電子状態の変化が原因であると思われる。Pb 置換は BiO 二重層の共有結合性を強めることが示唆されており、本物質の低い異方性はブロック層の強い結合によって CuO_2 面間の波動関数の重なりが増大したためであると考えられる。

8.2 総括

本研究により、銅酸化物超伝導体の電磁氣的異方性に対する元素置換効果に関して一つの極めて重要な知見が得られた。すなわち、ブロック層を元素置換することによって、銅酸化物超伝導体の電磁氣的異方性を幅広く制御することが可能であり、そしてこの効果は常伝導状態・超伝導状態どちらについても有効に働く、というものである。この時、ドーブした元素がブロック層中のサイトのみを占有する限り、 CuO_2 面は“電荷の閉じ込め”の効果によってほとんど汚されることなく、結果として元素置換は超伝導性の劣化を引き起こさないことが期待される。

この知見は銅酸化物超伝導体の実用を目指した物質開発に際して新たな研究フィールドを開いたと言える。高温超伝導が発見されてから早 14 年が経過し、これまでに様々な化合物が発見されているものの、今後新しいブロック層を有する物質を発見するのは非常に困難となっているのが現状である。しかしながら、本研究のような既存物質に対する元素置換という化学的手法は全く新しい電磁特性を持つ材料を生み出す可能性を秘めており、本研究の Bi(Pb)2212 のようなブロック層への元素置換効果によって画期的な実用材料が開発されるかも知れないのである。実際、異方性低下による臨界電流特性の改善は劇的で

あり、本研究の結果(第6章)からも分かるように、同じ系においても異方性の大きさが 1 桁程度変化しただけで転移のブロードニングの様子が全く異なって見えるほどその影響力は大きい。

それでは、超伝導体の電磁氣的異方性を低下させるには、一般的にどのような性質を持った元素をドーブしたら良いのだろうか? これは第7章で議論したように、酸素と強い化学結合を形成するような元素を用いれば良いと思われる。事実、この考えを支持するもう一つの例が Hg 系超伝導体: $\text{Hg}(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_d(\text{Hg}12(n-1)n)$ への Re 置換においても報告されている [3]。これまでに Hg1223 へ Re を置換することにより不可逆磁場 B_{irr} の明らかに向うが見出されている [2, 3]。これは Re 置換に伴う異方性の低下によってもたらされていると考えられている¹⁾。中性子回折による構造解析によれば [4, 5]、Hg 系超伝導体にドーブされた Re 原子はほぼ 2 配位の Hg サイトにおいて過剰酸素を引き連れて 6 配位の八面体構造を形成することが明らかになっている。この時、Re-O 間距離は Hg-O の距離に比べて遥かに短いことから、Re 置換によるブロック層の化学結合力増大は明らかであり、これが Bi2212 への Pb 置換と同様に異方性の起源となっているのであろう²⁾。

銅酸化物超伝導体におけるブロック層への元素置換はイオン半径や価数の制約上、それほど容易なことではないかもしれない。しかしながら、もし仮にドーブが成功すれば大きな効果が予想される元素置換は幾つか指摘することができ、今後の材料開発研究が大いに期待されることである。最後にこれらを紹介することで本論文での議論を終わらせたい。

- Cu 置換: ブロック層への Cu ドーブはその共有結合性の強さ故、異方性の大きな低下が期待できると思われる。その最も極端な例がブロック層に CuO 鎖を有する YBCO であり、本物質の異方性は CuO_2 面間距離: $d(\text{CuO}_2\text{-CuO}_2)$ から予想される値より遥かに小さく、CuO 鎖が伝導に参加していることをはっきりと物語っている [1]。
- Ru 置換: Ru をベースとする酸化物は一般に高い導電性を有することが知られている [6]。例えばペロブスカイト型 SrRuO_3 や $\text{La}_2\text{14}$ と同じ構造を持つ Sr_2RuO_4 は室温でおよそ $10^{-4} \Omega \text{cm}$ と非常に良い金属である。もし超伝導体のブロック層中に Ru がドーブできれば SrRuO_3 , Sr_2RuO_4 と同じような局所構造が物質中に存在することになり、その振舞いは大いに興味を持たれる。
- Bi2223 における Pb の高濃度置換: Bi2223 は現在実用化が最も進んでいる銅酸化物超伝導体である。Bi2223 は Pb を添加することで相生成が大幅に促進されることが明らかになっており [7]、この物質は普段から約 20% の Pb 置換を行うことで合成されてきた。ところが本研究の結果によれば、Bi2223 相を形成するために加えられていた Pb は物質の異方性を低下させ、実は臨界電流特性の向上に大きく貢献していた可能性が強く示唆される。ここで、もし Pb 置換量をより増加させることが可能であれば、異方性が更に低下することでより優れたピンニング特性を持つ材料を得ることが期待される。

¹⁾ Hg(Re)1223 の低い異方性を示す直接的な証拠はまだ報告されていない。

²⁾ Hg(Re)1223 中における Re 八面体構造は極めて導電性の高い ReO_3 の Re^{6+} とほぼ同じ局所構造を持っており、この事実からも本物質のブロック層が高い導電性を示すことが予想される。

参考文献

- [1] K. Kishio, in *Coherence in High Temperature Superconductors*, (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 212-225.
- [2] J. Shimoyama, K. Kitazawa, and K. Kishio, in *Proc. 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials and Applications*, (Houston, U.S.A., 1996) pp. 85-88.
- [3] 下山淳一, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1998).
- [4] O. Chmaissem, J.D. Jorgensen, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Phys. Rev. B* **53**, 14647 (1996).
- [5] O. Chmaissem, P. Guptasarma, U. Welp, D.G. Hinks, and J.D. Jorgensen, *Physica C* **292**, 305 (1997).
- [6] レビューとして, 津田惟雄ほか「電気伝導性酸化物」(裳華房, 1993).
- [7] レビューとして, S. Horiuchi and E. Takayama-Muromachi, in *Bismuth-based high-temperature superconductors*, (Marcel Dekker, Inc., 1996).

付録A Bi(Pb)2212単結晶における λ_{ab} の評価

この章では、本研究における実験結果の補足として、Bi(Pb)2212単結晶における面内磁場進入長 λ_{ab} の評価法について述べる。ここでの結果は、第4章で議論した超伝導状態におけるBi(Pb)2212単結晶の異方性比 $\gamma_s \equiv \lambda_c/\lambda_{ab}$ を計算するために用いられている。

A.1 超伝導揺らぎを考慮した層状化合物の M - T 曲線

Bulaevskiiら[1]は、ジョセフソン結合した層状化合物の超伝導揺らぎに関する理論的解析を行い、大きな異方性を持つ物質の c 軸平行磁場下での磁化 M が

$$M = -\frac{k_B T}{\phi_0 s} \left[f(T) \ln \frac{\eta \phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2 H} - \ln \frac{16\pi k_B T \kappa^2}{\alpha \phi_0 s H \sqrt{e}} \right]$$

$$f(T) = \frac{\phi_0 s}{32\pi^2 k_B T \lambda_{ab}^2(T)}, \quad \alpha, \eta: \text{定数}, \quad s: \text{有効超伝導面間距離}$$

と表現されることを示した(ただし $H_{2D-3D} \ll H \ll H_{c2}$)。ここで第1項はLondonモデル、第2項は超伝導揺らぎの寄与を表している。この式を $\ln H$ で微分すると

$$\frac{\partial M}{\partial \ln H} = \frac{T}{\phi_0 s} [f(T) - 1]$$

となり、直ちに λ_{ab} の式:

$$\lambda_{ab} = \sqrt{-\frac{\phi_0}{8\pi} \left(\frac{4\pi M}{\ln H} - \frac{4\pi T}{\phi_0 s} \right)}$$

が得られ、様々な磁場下での磁化 M を測定することによって λ_{ab} の温度依存性を評価することができる。

ここで、 λ_{ab} を求めるには超伝導揺らぎの指標である s を見積もる必要があるが、この値は高磁場下での M - T 曲線から同時に評価することが可能である。Fig. A.1はShimoyama[2]によって測定されたアンダードープBi2212単結晶($T_c=38$ K)の M - T 曲線である。これを見ると、 T_c 近傍での磁化の変化は超伝導揺らぎによって高磁場になるほど緩やかになり、特性温度 $T^*=35.2$ Kで磁化が磁場の大きさに依存しなくなることが分かる。Tešanovićら[3]によれば、 s の値はこの M - T 曲線のクロスポイント: M^*, T^* を用いて、

$$M^* = -k_B T^* / \phi_0 s, \quad s = -k_B T^* / \phi_0 M^*$$

となることが明らかになっている。

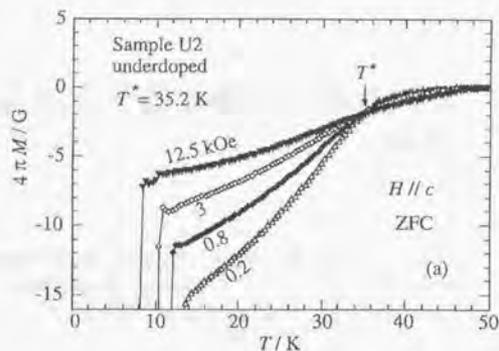


Fig. A.1: 様々な磁場下 ($H \parallel c$) におけるアンダードープ Bi2212 単結晶 ($T_c=38$ K) の M - T 曲線 [2]. この図から明確なクロスポイント ($T^*=35.2$ K) の存在を確認することができる。

A.2 実験及び結果

本実験には c 軸反射率測定用の試料と一緒にアニール処理を施した Bi(Pb)2212 単結晶: $x=0.6$ (OV) を用いた。測定試料は磁化の絶対値の精度を上げるためになるべく大きな結晶 (~ 2 mm 角) を用い、その重量は $m=0.120$ mg であった。磁化測定は SQUID 磁束計 (Quantum Design 社, MPMS-XL) を用いて結晶の c 軸と平行な磁場下で行い、試料を磁場中冷却 (ZFC) した後、昇温過程で M - T 曲線を測定した。なお、本研究ではサンプルホルダーだけのブランク測定を同時に行っており、得られた一連の測定データはブランクの結果を用いてバックグラウンド補正を施してある。

Fig. A.2 に様々な c 軸平行磁場下での Bi(Pb)2212 単結晶の M - T 曲線を示す。インセットに示した通り、我々の試料においても M - T 曲線の明確なクロスポイントの存在を確認することができる。クロスポイントのパラメータ: $T^*=65.1$ K, $4\pi M^*=-1.3$ G より $s=42.0$ Å が直ちに求められるが、これはオーバードープ Bi2212 ($T_c=77$ K) の $s=24.3$ Å [2] より大きく、この結果は s が異方性の低下とともに長くなるという事実と矛盾しない。一方、各温度における M と $\ln H$ の関係を Fig. A.3 に示したが、いずれの温度でも $M \propto \ln H$ が成立しており、先に述べた Bulaevskii らの式 [1] に良く従っていることが分かる。

以上の結果を用いて、各温度における Bi(Pb)2212 単結晶の λ_{ab} を計算した (Fig. A.4)。 λ_{ab} は $T_c (=66$ K) に向かって発散する傾向を示しており、これらのデータをフィッティングすることによって λ_{ab} に関する温度依存の式:

$$\lambda_{ab}(T) = 0.20 / [1 - (T/T_c)^{2.5}]^{0.5} \text{ [}\mu\text{m]}]$$

を得ることができた。こうして本物質の $\lambda_{ab}(0)$ は 0.20 μm と決定されたが、この値は過去に報告されている Bi(Pb)2212 の値 [4,5]: $\lambda_{ab}=0.19\sim 0.23$ μm と良く一致している。

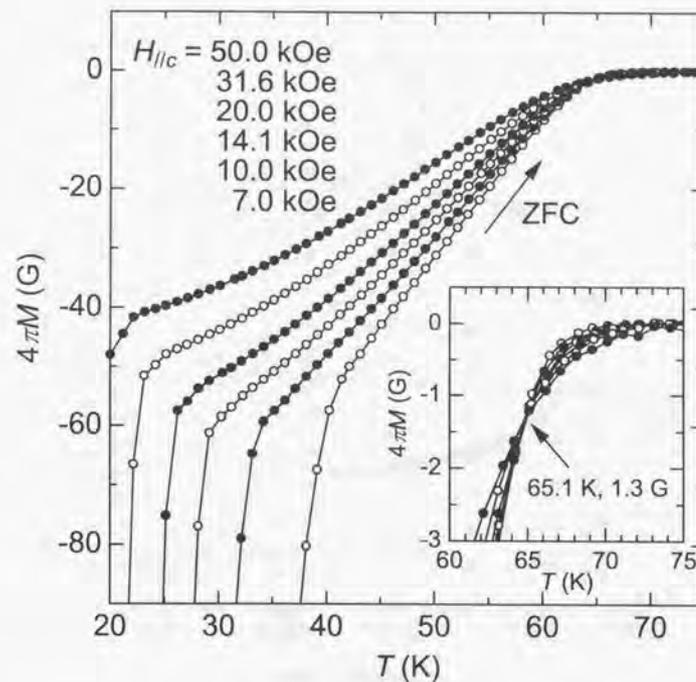


Fig. A.2: 様々な磁場下 ($H \parallel c$) における Bi(Pb)2212 単結晶の M - T 曲線. インセットに T_c 付近の拡大図を示す. この試料においても明確なクロスポイント ($T^*=65.1$ K, $4\pi M^*=-1.3$ G) を確認することができる。

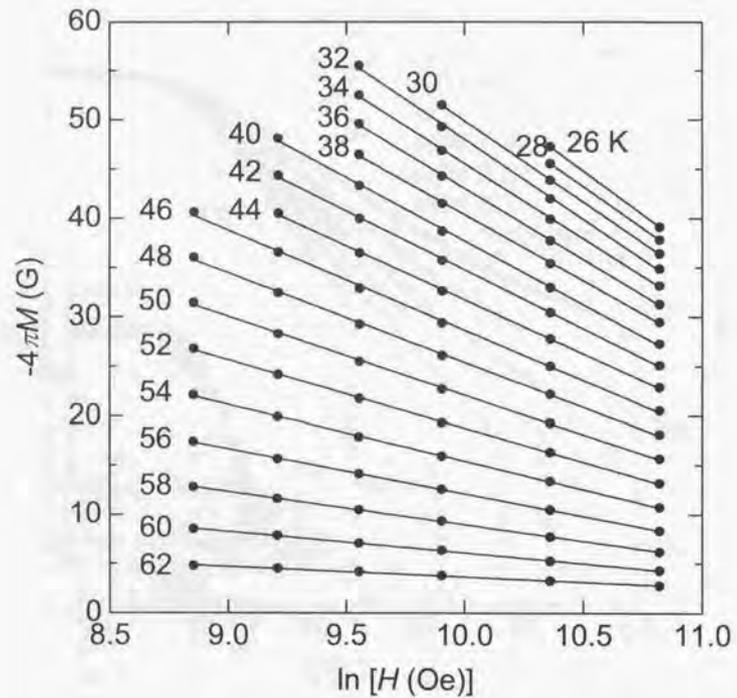


Fig. A.3: 様々な温度における磁化 M と $\ln H$ の関係. いずれの温度でも, M は $\ln H$ と比例関係にあることが分かる.

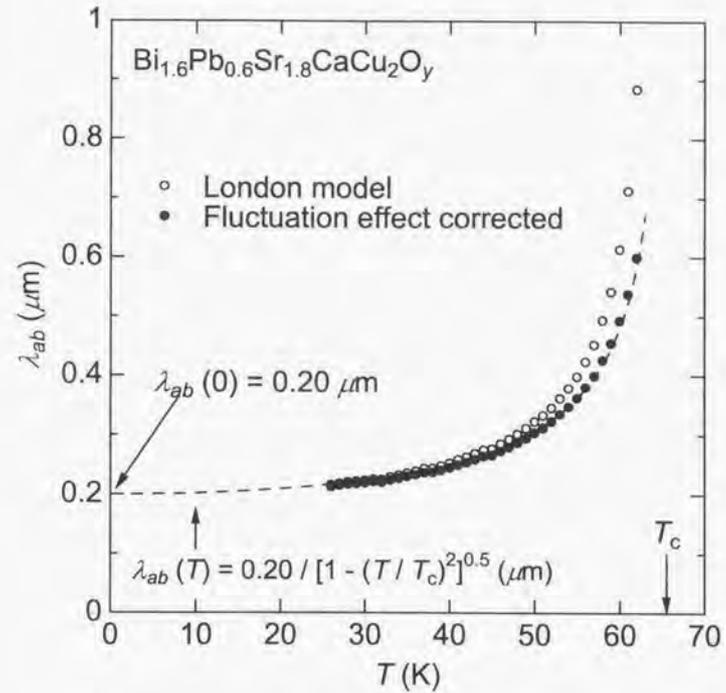


Fig. A.4: Bi(Pb)2212単結晶における λ_{ab} の温度依存性. open circleはLondonモデル, closed circleは揺らぎ効果を考慮した λ_{ab} の値である. 点線は λ_{ab} のフィッティング結果を表している. これより, $\lambda_{ab}(0)=0.20 \mu\text{m}$ が得られる.

ところで、こうして得られた $\lambda_{ab}(0)$ の値は、絶対値に関する精度がやや低いという事実を認識しておかなければならない。これは主に(1)試料重量の誤差、(2)ブランク測定によるバックグラウンド補正の誤差、(3) $\lambda_{ab}(T)$ のフィッティングにおける曖昧さ、などが原因であるが、実際のところ本研究の $\lambda_{ab}(0)=0.20\ \mu\text{m}$ という値は、 $0.01\ \mu\text{m}$ の桁ですらあまり信頼できないと考えるべきであろう。従って、超伝導状態における異方性比: $\gamma_s \equiv \lambda_c/\lambda_{ab}$ の値を議論する際にも同様な注意が必要である。本研究ではBi(Pb)2212の $\gamma_s(=63)$ が常伝導状態での異方性比: $\gamma_n \equiv \sqrt{\rho_c/\rho_{ab}}(=34)$ に比べてやや大きいという結果が得られたが、これより即座に $\gamma_s \neq \gamma_n$ と決めつけるのは危険であると思われる。

参考文献

- [1] L.N. Bulaevskii, M. Ledvij, and V.G. Kogan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3773 (1992).
- [2] 下山淳一, 博士論文, 東京大学大学院工学系研究科 (1998).
- [3] Z. Tešanović, L. Xiang, L. Vulaevskii, Q. Li, and M. Suenaga, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3563 (1992).
- [4] O. Waldmann, F. Steinmeyer, P. Müller, J.J. Neumeier, F.X. Rège, H. Savary, and J. Schneck, *Phys. Rev. B* **53**, 11825 (1996).
- [5] J. Shimoyama, Y. Nakayama, T. Motohashi, T. Fujita, T. Yamada, K. Sugita, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano, in *Advances in Superconductivity X*, (Springer-Verlag, Tokyo, 1998), pp. 279-284.

付録B 常圧下での $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 相の生成

本章では、これまでに述べてきた“Bi系超伝導体の異方性制御と輸送特性”という研究とは全く異なる内容について述べる。この研究ではある超伝導体の相生成について注目しており、その実験内容は様々な組成・熱処理条件での試料合成がメインとなっている。しかしながら、やはり本研究においても、銅酸化物超伝導体のブロック層と電磁気的異方性の関係を解明することを最終目的としており、研究のモチベーションが首尾一貫しているという点を強調しておきたい。

B.1 はじめに

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO, $T_c=93\text{ K}$) はその低い電磁気的異方性によって非常に優れた臨界電流特性を示すことが知られており、高温高磁場下での応用が最も期待されている化合物である。一方、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YSCO) は YBCO の Ba を Sr で全率置換した物質に相当するが、この物質は以下に述べるような理由からその超伝導特性は非常に興味深い。

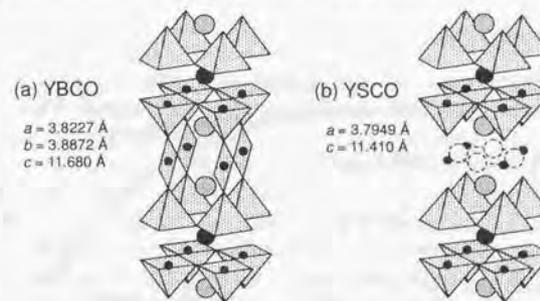


Fig. B.1: (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: YBCO, 及び (b) $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: YSCO の結晶構造. 典型的な格子定数も同時に示した. YSCO では YBCO に見られるような 1 次元長距離秩序 (CuO 鎖) が消失している.

- Sr^{2+} が Ba^{2+} より小さなイオン半径を持つため、YSCO は YBCO に比べて短い c 軸長を有する。従って、YSCO のブロック層の厚さは YBCO より薄いことが期待でき、YSCO の電磁気的異方性は YBCO より更に小さい可能性が示唆される。
- YBCO が斜方晶であるのに対して、YSCO の結晶構造は正方晶に属することが報告

されている [1]。よって YSCO では YBCO のような 1 次元長距離秩序 (CuO 鎖) が消失しており (Fig. B.1 参照)、これが本物質の異方的電磁気的特性に何らかの影響を及ぼしていることが予想される。

ところが、常圧での固相反応法による YSCO の合成は極めて困難なことが知られている。YSCO の常圧合成に関する報告は過去に数例存在し [2-4]、いずれの研究でもこの物質は比較的高い T_c (>80 K) を示すことが示唆されている。しかしながら、YSCO 相はその後の研究で全く同定されていないのが現状であり、一般的に元素置換されていない pure YSCO は高压下でのみ合成可能であると信じられている [1]。そこで本研究では、常圧下での YSCO 相生成条件を見出すことを目的とし、様々な組成及び熱処理条件における試料の焼成を試みた。

B.2 実験方法

適当な分量の原料粉: Y_2O_3 , SrCO_3 , CuO (純度 99.9%) をエタノール中で湿式混合し、空气中 900°C で 6 時間仮焼した。そして、粉砕・加圧成形した試料を酸素気流中 1050°C 以上の高温で本焼成を行い、最後に石英管中で酸素アニールを施した。試料中の相同定は粉末 X 線回折測定によって行った。また、幾つかの試料では SQUID 磁束計 (HOXAN, HSM-2000) による磁化測定、及び直流 4 端子法による電気抵抗率測定を行うことで超伝導性も評価した。

B.3 結果及び考察

初めに、仕込組成: YSr_2CuO_y の試料を酸素気流中 1270°C で焼成を行った (Fig. B.2)。この焼成で試料は部分融解状態となったが、反応に Al_2O_3 坩堝を用いた場合、粉末 X 線回折パターンに正方晶 YSCO ($a_0=3.817 \text{ \AA}$, $c_0=11.270 \text{ \AA}$) の回折線が確認された。また磁化率測定において 70.5 K 以下で反磁性シグナルが観測され、 5 K におけるシールドイング分率 V_{shield} は 3.2% であった。一方、試料を Pt メッシュ上で焼成した場合、同じ熱処理においても YSCO 相の生成は全く見られず、試料は超伝導を示さないことが明らかになった (Fig. B.2)。続いて、反応における Al 添加効果を調べるため、出発物質として Al を意図的に混入した試料: $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_y$ としない試料: $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を Pt メッシュ上で焼成した (Fig. B.3)。この場合、Al を含んだ試料中だけに YSCO 相生成が見られ、磁化率測定でやはり超伝導を確認することができた。

これらの結果は、微量 Al の混入によって YSCO 相の生成が促進されることを示している。この相が非常に高い T_c を持つという事実は非常に興味深い。過去の研究で Al を大量に添加すると YSCO 相が通常の固相法で容易に合成できることが報告されているが [5,6]、そのようにして得られた試料: $\text{YSr}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_y$, $x \geq 0.40$ は超伝導を示さないことが明らかになっている。また、Denら [6] は様々な元素置換 (例えば Mo, W, Re など) によって YSCO 相の安定化に成功しているものの、これらの試料の T_c は全般的に低く、最高でも 50 K 程度に留まっている。従って、これまでの YSCO の常圧合成に関する報告においても [2-4]、 80 K 以上の T_c を持つ YSCO 相は Al_2O_3 坩堝からの微量 Al イオンの混入によ

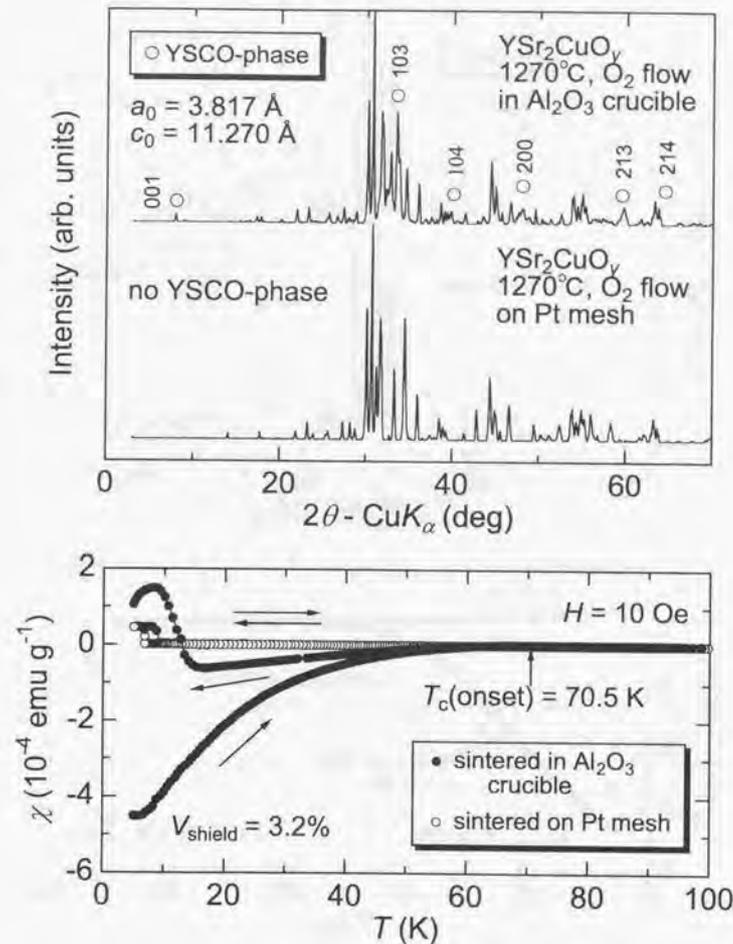


Fig. B.2: 上図: YSr_2CuO_y (仕込) の粉末 X 線回折パターン。YSCO 相による回折線は open circle で示してある。下図: YSr_2CuO_y (仕込) における磁化率 χ の温度依存性。 Al_2O_3 坩堝中及び Pt メッシュ上で焼成した試料の χ - T 曲線がそれぞれ closed circle と open circle で示されている。

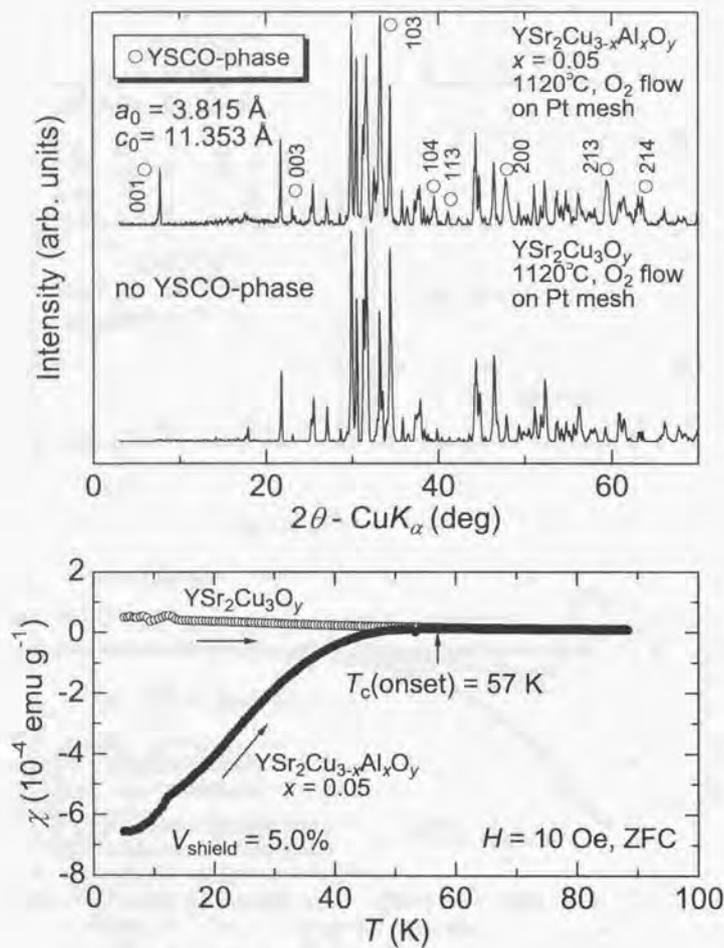


Fig. B.3: 上図: Ptメッシュ上で焼成したY-Sr-Cu(Al)-O試料の粉末X線回折パターン。YSCO相による回折線はopen circleで示してある。下図: Ptメッシュ上で焼成したY-Sr-Cu(Al)-O試料の χ - T 曲線。closed circleとopen circleは、それぞれAl添加試料及び無添加試料を表している。

て生成していたことが強く示唆される¹⁾。

更に本研究では、Alと同時にRuを添加することでYSCO相がより安定化し、非常に高い T_c が得られることを発見した。Fig. B.4は酸素気流中 1120°C で焼成した $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{Ru}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_y$ (仕込)の粉末X線回折測定及び磁化率測定の結果であるが、僅か $\sim 2\%$ のRu置換によってYSCO相が主相として得られ、 T_c は88 K($V_{\text{shield}}=20\%$)まで上昇している。この88 Kという T_c はYSCO系で最高の値であり、YBCOの $T_c=93 \text{ K}$ と比較しても僅か5 Kしか低くない。ところで、Ru添加はYSCOの超伝導性を改善するものの、相生成の促進にはあまり寄与しないことが明らかになった(Fig. B.4参照)。すなわち、YSCO相生成にはやはりAl源の共存が必須なようであり、このようなAlとRuの役割の違いは物質の相安定性に関する研究の上で大変興味深い。

最近Lingら[7,8]は、ダブルペロブスカイト構造を持つ $\text{Sr}_2\text{YRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$ という物質が新超伝導体である可能性を報告した。彼らは仕込組成: $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.80}\text{Cu}_{0.20}\text{O}_y$ ($x=0.20$)の原料粉を Al_2O_3 坩堝を用いて酸素気流中 1390°C で焼成したところ、試料は80 K付近から抵抗率の低下を示し、22 Kで零抵抗が得られたという[7]。そこで本研究では、仕込組成: $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.20}\text{Cu}_{0.80}\text{O}_y$ ($x=0.80$)の試料を Al_2O_3 坩堝 1318°C (酸素気流中)で焼成してその超伝導性を確かめた。

Fig. B.5に一連の結果を示す。この試料において、立方晶ダブルペロブスカイト型相($a=8.167 \text{ \AA}$)に加えて正方晶YSCO相($a_0=3.794 \text{ \AA}$, $c_0=11.517 \text{ \AA}$)の存在が認められた。磁化率測定及び電気抵抗率測定の結果より、本試料は $T_c=82.5 \text{ K}$ の超伝導体であることが判明した。一方、同様の熱処理を Al_2O_3 坩堝ではなくPtメッシュ上で行くと、予想通りYSCO相の生成は見られず、試料は弱い強磁性しか示さなかった。よって本研究では $\text{Sr}_2\text{YRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$ の超伝導は坩堝からの微量Alイオンの混入により生成したYSCO相がもたらしていると結論した。

B.4 まとめ

常圧下でのYSCO相の生成条件を調べるため、様々な組成・熱処理条件での試料合成を行った。仕込組成: $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 及び $\text{Sr}_2\text{YRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_y$ ($x=0.80$)の試料を Al_2O_3 坩堝中で高温で焼成すると、 $T_c \sim 80 \text{ K}$ の正方晶YSCO相が出現した。一方、同じ熱処理をPtメッシュ上で行くとYSCO相の生成は全く見られなかった。これらの結果は、常圧下でのYSCO相はAl源が共存している状況でのみ生成することが示唆される。

¹⁾ 実際には、文献[4]では Al_2O_3 坩堝を用いた高温焼成を行ったことが明言されている。

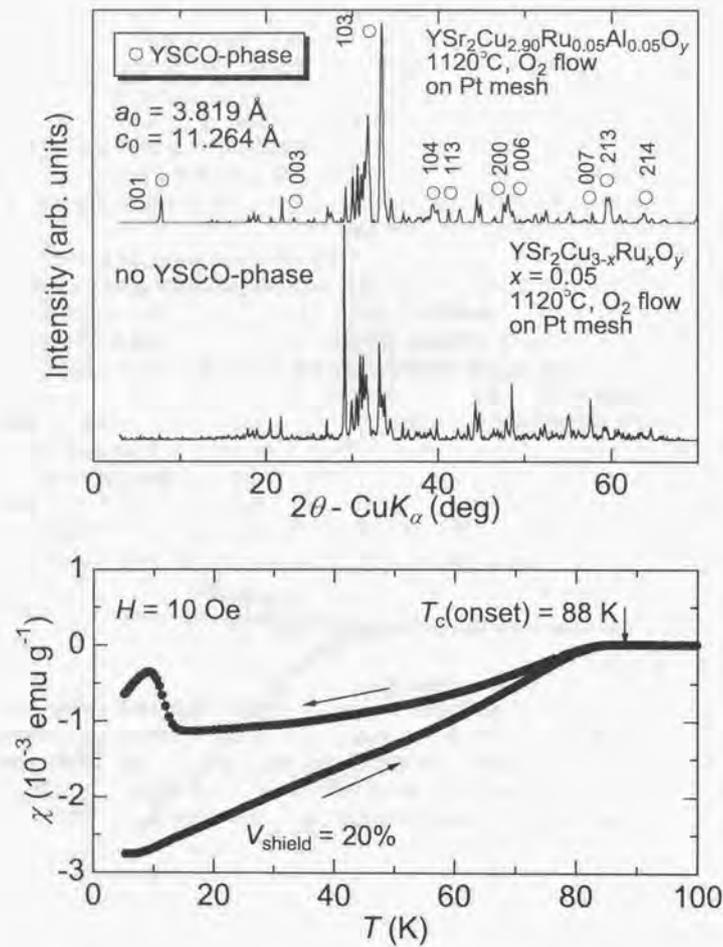


Fig. B.4: 上図: Pt メッシュ上で焼成した Y-Sr-Cu(Ru, Al)-O 試料の粉末 X 線回折パターン。YSCO 相による回折線は open circle で示してある。Ru と Al を同時に仕込んだ試料のみ YSCO 相が生成している点に注意。下図: Pt メッシュ上で焼成した $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2.90}\text{Ru}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_y$ (仕込) の χ - T 曲線。

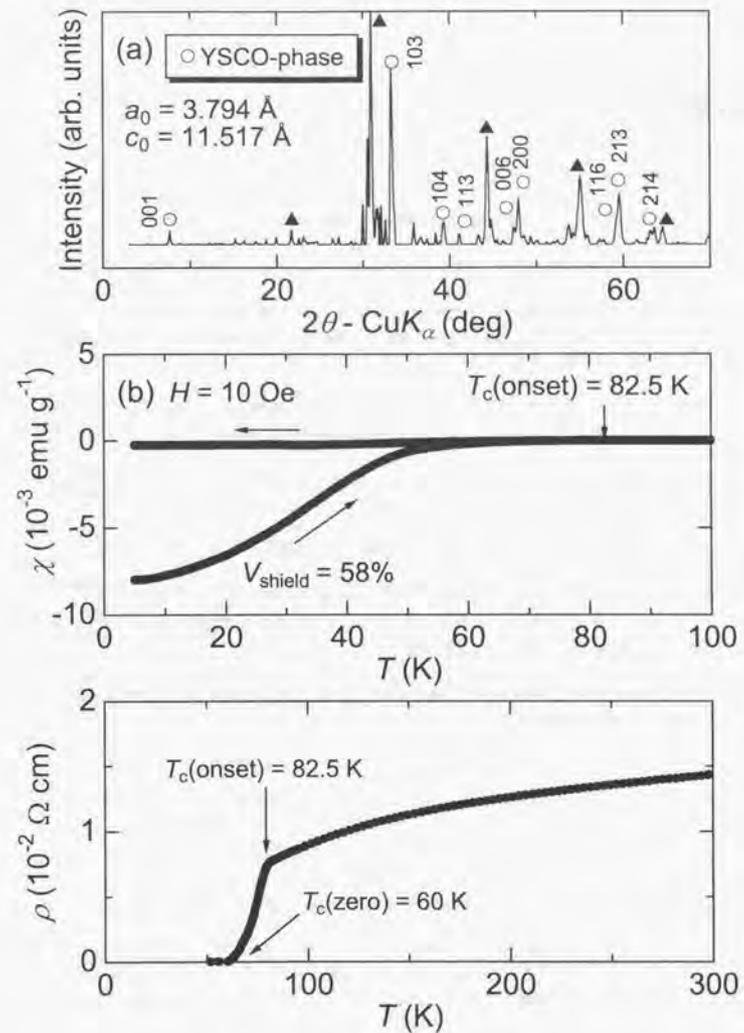


Fig. B.5: 上図: Al_2O_3 培培中で焼成した $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.20}\text{Cu}_{0.80}\text{O}_y$ (仕込) の粉末 X 線回折パターン。ダブルペロブスカイト相 (closed triangle) と YSCO 相 (open circle) の共存が見られる。中図: $\text{Sr}_2\text{YRu}_{0.20}\text{Cu}_{0.80}\text{O}_y$ (仕込) の χ - T 曲線。下図: 同じく ρ - T 曲線。

参考文献

- [1] B. Okai, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2180 (1990).
- [2] M. Oda, T. Murakami, Y. Enomoto, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L804 (1987).
- [3] Z. Qi-rui, C. Lie-zhao, Q. Yi-tai, C. Zu-yao, G. Wei-yan, Z. Yong, P. Guo-gang, Z. Han, X. Jian-sheng, Z. Ming-Jian, Y. Dao-qi, H. Zheng-hui, S. Shi-fang, Solid State Commun. **63**, 535 (1987).
- [4] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.A. Higgins, B.H. Loo, D.H. Burns, A. Ibrahim, T.D. Rolin, F.Z. Chien, and C.Y. Huang, Phys. Rev. B **37**, 9765 (1988).
- [5] S.A. Sunshine, L.F. Schneemeyer, T. Siegrist, D.C. Douglass, J.V. Waszczak, R.J. Cava, E.M. Gyorgy, and D.W. Murphy, Chem. Mater. **1**, 331 (1989).
- [6] T. Den and T. Kobayashi, Physica C **196**, 141 (1992).
- [7] D.C. Ling, S.R. Sheen, C.Y. Tai, J.L. Tseng, M.K. Wu, T.Y. Chen, and F.Z. Chien, in *Proc. of 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials and Applications* (March 12-16, Houston) pp. 129-130.
- [8] D.Y. Chen, F.Z. Chien, D.C. Ling, J.L. Tseng, S.R. Sheen, M.J. Wang, M.K. Wu, Physica C **282-287**, 73 (1997).

発表論文リスト

- [1] "Synthesis of $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ under ambient pressure"
T. Motohashi, A. Yoshikawa, J. Shimoyama, and K. Kishio,
Physica C **282-287**, 515 (1997).
- [2] "Systematic decrease of resistivity anisotropy in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_9$ by Pb doping"
T. Motohashi, Y. Nakayama, T. Fujita, K. Kitazawa, J. Shimoyama, and K. Kishio,
Phys. Rev. B **59**, 14080 (1999).
- [3] "Anisotropic transport properties of Pb-doped $\text{Bi}2212$ single crystals"
T. Motohashi, H. Kobayashi, Y. Nakayama, T. Fujita, K. Otszchi, J. Shimoyama, K. Kitazawa, and K. Kishio,
in *Advances in Superconductivity XI*, (Springer Verlag, Tokyo, 1999) pp. 97-100.
- [4] "Observation of the Josephson plasma reflectivity edge in the infrared region in Bi-based superconducting cuprate"
T. Motohashi, K.M. Kojima, J. Shimoyama, S. Tajima, K. Kitazawa, S. Uchida, and K. Kishio,
Phys. Rev. B **61** (2000) in press.
- [5] "Josephson plasma reflectivity edge in Pb-doped $\text{Bi}2212$ single crystals: direct evidence for reduced anisotropy of $\text{Bi}2212$ by Pb-doping"
T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, K.M. Kojima, S. Uchida, and S. Tajima,
in *Advances in Superconductivity XII*, (Springer Verlag, Tokyo, 2000) in press.
- [6] "Dramatically improved flux pinning properties of heavily Pb-doped $\text{Bi}2212$ single crystals and Ag composite tapes"
J. Shimoyama, Y. Nakayama, T. Motohashi, T. Fujita, T. Yamada, K. Sugita, K. Kitazawa, K. Kishio, Z. Hiroi, I. Chong, and M. Takano,
in *Advances in Superconductivity X*, (Springer Verlag, Tokyo, 1998) pp. 279-284.
- [7] "In-plane magneto-resistance of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals"
D. Darminto, M.O. Tjia, T. Motohashi, J. Shimoyama, and K. Kishio,
in *Proc. of NAGANO magel '99*, (Nagano, Japan, 1999) pp. 243-246.
- [8] "Resistivity anisotropy and Hall coefficient of Pb-doped $\text{Bi}2212$ single crystals"
T. Yamada, T. Motohashi, H. Kobayashi, T. Fujita, J. Shimoyama, and K. Kishio,
J. Low Temp. Phys. **117**, 1217 (1999).

- [9] "Electronic structure of two-phase microstructure in Pb-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ "
S. Nakao, K. Ueno, T. Hanaguri, K. Kitazawa, T. Fujita, Y. Nakayama, T. Motohashi,
J. Shimoyama, K. Kishio, and T. Hasegawa,
J. Low Temp. Phys. **117**, 341 (1999).
- [10] "Origin of anomalous bump at low temperatures in the *c*-axis optical conductivity of high- T_c cuprates"
V. Zelezny, S. Tajima, T. Motohashi, J. Shimoyama, K. Kishio, and D. van der Marel,
J. Low Temp. Phys. **117**, 1019 (1999).
- [11] "Effects of Pb substitution on the vortex state of oxygen-overdoped $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals"
D. Darminto, M.O. Tjia, T. Motohashi, H. Kobayashi, Y. Nakayama, J. Shimoyama, and K. Kishio,
in preparation.
- [12] "Influence of electromagnetic anisotropy on flux pinning strength of columnar defects in high- T_c superconductors"
Y. Nakayama, T. Motohashi, K. Otszchi, J. Shimoyama, K. Kitazawa, K. Kishio, M. Konczykowski, N. Chikumoto,
Phys. Rev. B, submitted.
- [13] "In-plane anisotropy of critical current density in $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystal"
Y. Nakayama, T. Motohashi, K. Otszchi, J. Shimoyama, and K. Kishio,
in *Proc. of 6th International Conference of Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors*, (Houston, USA, 2000) submitted.
- [14] "X-Ray photoemission spectroscopic study on the electronic states in the mixed system between charge-transfer and Mott-Hubbard type metals: $\text{Co}_{0.91}\text{S}$ and $\text{V}_{0.91}\text{S}$ "
T. Motohashi, K. Hayashi, M. Matoba, S. Anzai, and A. Fujimori,
J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1312 (1996).
- [15] "X-Ray photoemission spectra of S 2s core level in the charge-transfer type mixed metallic system: $(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0.91}\text{S}$ "
S. Anzai, T. Motohashi, M. Matoba, and A. Fujimori,
J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2724 (1996).
- [16] "Metal-nonmetal transition in NiAs-Type Ni-Fe-S compound: X-ray photoemission spectroscopic study"
M. Matoba, T. Motohashi, K. Shimoda, H. Tamura, S. Anzai, and A. Fujimori,
J. Cryst. Res. Technol. **31**, S563 (1996).
- [17] "Magnetic susceptibility, thermoelectric power, electrical resistivity study of the nonmetal-metal transition in $(\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x)_{0.98}\text{S}$ "
M. Nishioka, T. Motohashi, M. Matoba, M. Mikami, and S. Anzai,
Physica B **237-238**, 151 (1997).

謝辞

本研究は、東京大学大学院工学系研究科、北澤研究室及び岸尾研究室において行われたものであります。本研究を遂行するにあたり、北澤宏一教授、岸尾光二教授、下山淳一助教授より賜りました御指導と御鞭撻、並びに数多くの御配慮に対し、深く感謝の意を表します。

本研究に対して貴重な助言及び技術指導を賜りました生田博志助手(現名古屋大学助教授)及び越智健二助手に感謝致します。光学反射率測定装置使用に当たりご配慮を賜りました東京大学大学院工学系研究科、内田研究室の内田慎一教授及び小嶋健児助手、また光学反射率の研究の際に数々の御助言を頂きました SRL-ISTEC の田島節子博士及び内田研究室の永崎洋助手(現 Stanford 大学研究員)には深く御礼申し上げます。

また東京大学大学院進学の際に大変お世話になりました安西修一郎教授(慶應義塾大学)、的場正憲助手(現慶應義塾大学助教授)、及び奥谷昌之博士(現静岡大学助手)に感謝の意を表します。

そして以下の方に感謝致します(50音順、敬称略)。

小林央始(実験技術、議論)、清水圭輔(共同研究)、高木英典(議論)、D. Darminto(共同研究、議論)、中尾祥一郎(共同研究、議論)、中山有理(共同研究、実験技術、議論)、長谷川哲也(実験指導、共同研究、議論)、花栗哲郎(実験指導、議論)、古戸義雄(議論)、堀井滋(議論)、V. Manojlovic(議論)、山田隆広(共同研究)、吉川彰(議論、実験技術)、E.S. Reddy(議論)、綿打敏司(実験技術)。

最後になりましたが、北澤研究室、岸尾研究室の皆様にかからの感謝を申し上げます。

