

第1章 序論

1-1. はじめに

超伝導現象は、ヘリウムの液化に成功したKamerlingh Onnesによって発見された。超伝導を説明するBCS理論によると、金属内にはフェルミ粒子である伝導粒子（自由電子）が存在し、フォノン（格子振動）を介して伝導電子間に引力が働き、運動量が p と $-p$ の2つの電子が対を作る。これがクーバー対である。このクーバー対はボース粒子のように振る舞い、その中心運動量はゼロの状態にボース凝縮している。この状態が超伝導状態である。フェルミ面での電子の状態密度を $D(\epsilon_F)$ 、クーバー対をつくる引力の原因である電子-格子間相互作用を V 、デ바이温度を Θ_D とすると、超伝導転移温度 T_c は、

$$T_c = 1.13 \times \Theta_D \times \exp\{-1/D(\epsilon_F)V\}$$

と表される。この式より、 T_c の上限は30K程度であるとされていた。

しかし、1986年BednorzとMullerによって、BCS理論で示される T_c よりも高い T_c を持つ超伝導体 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ が発見された。それ以来、多くの高温超伝導体物質が見つかった。それらを大分すると銅酸化物系と非銅酸化物系物質に分けられる。銅酸化物系と非銅酸化物系（ $Ba_{1-x}K_xBiO_y$ など）では、その高温超伝導現象の起源が異なるのではないかという意見が多い。

この様に高温超伝導の研究のそもそもの発端は異常に高い T_c を持つ新物質の発見であり、その究極の目的は未だ明らかにされていない高温超伝導発現のメカニズムの解明である。

高温超伝導発現の舞台

銅酸化物超伝導体の結晶構造に共通する特徴として2次元な層状構造が規則正しく積層していて、銅と酸素からなるいわゆる CuO_2 面を数枚持っていることがあげられる（図1-1）（最近、一次元のいわゆる梯子型の銅酸化物超伝導体も発見されている）。この CuO_2 面で電気伝導を生じていることは、ほぼ間違いないと言われており理論模型の多くがこの2次元面を対象に考えている。この CuO_2 面は、Cuサイトの上下に配位する頂点酸素の有無によって8面体型、ピラミッド型、シート型の3つのタイプに分けられている（図1-2）^{1),2)}。

高温超伝導体の母体物質の CuO_2 面内のCuの価数は+2で、最外殻の3d軌道に電子が9個ある $3d^9$ の電子状態をとる。5個の3d軌道のうち最もエネルギーの高い (x^2-y^2) 軌道には電子が1個しか配分されないのが、単純には金属になるようになる様に思われるが、実際にはモット絶縁体になっている。すなわち電子のクーロン反発エネルギー U が大きい為に、電子が隣りのサイトに移る事ができない状態にあると考えられている。この反発力（電子どうしの相互作用：主にクーロン斥力）の効果電子相関(electron-electron correlation)と言い、銅酸化物は最も電子相関の強い物質の1つである（強相関電子系と呼ぶこともある）。

各Cu原子サイトに局在した電子は局在スピンを持ち（以下Cuスピンと呼ぶ。核スピンは電子のスピンの 10^{-3} 程度なので無視できる）、それが交換相互作用 $J \sim t^2/U$ （ t ：サイト間の電子の跳び移りエネルギー、 U ：クーロン反発エネルギー）を持つことになる。この電子系にホールを注入すると CuO_2 面の電子数が減少し、各Cuサイトにちょうど1個ずつ並んでいた電子に隙間ができ、 U によるエネルギーの増大なしに電子が動ける様な状態になり、系が金属状態になり高温超伝導が出現する。

実際には、注入されたホールは $O2p_g$ 軌道に主として入ると実験的に報告されている。このホールのスピンとCuの (x^2-y^2) 軌道の下部ハバードバンド（各Cu原子サイト辺り個の電子で満たされたバンド）に存在する電子のスピンが強く結合し1重項（Zhang-Rice1重項）を形成する。このスピン0、有効電荷 $+e$ の粒子が、 J のエネルギー

一で相互作用しながらゆらぐCuスピンの中を動き回っているのが、高温超伝導が出現するCuO₂面の電子系であると言われている。

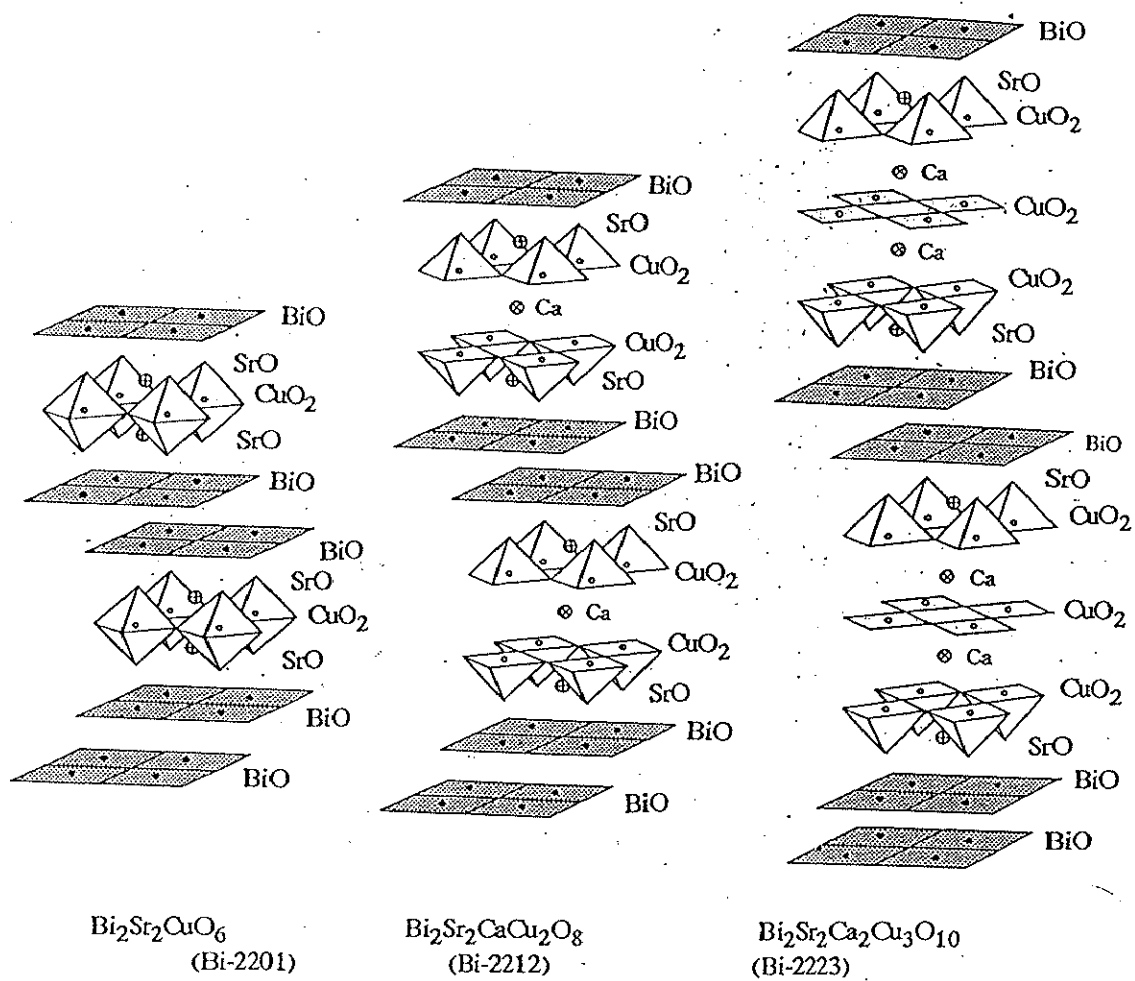


図1.1 Bi系銅酸化物層状ペロブスカイト構造

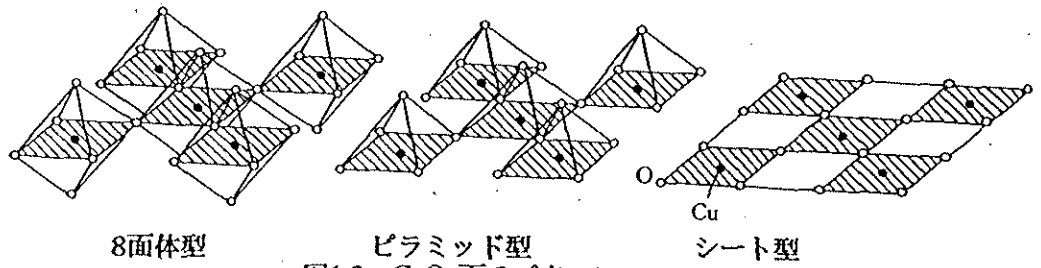


図1.2 CuO_2 面のパターン
 (CuO₂面は完全な平面を構成しているのではなく、わずかに波打っている)

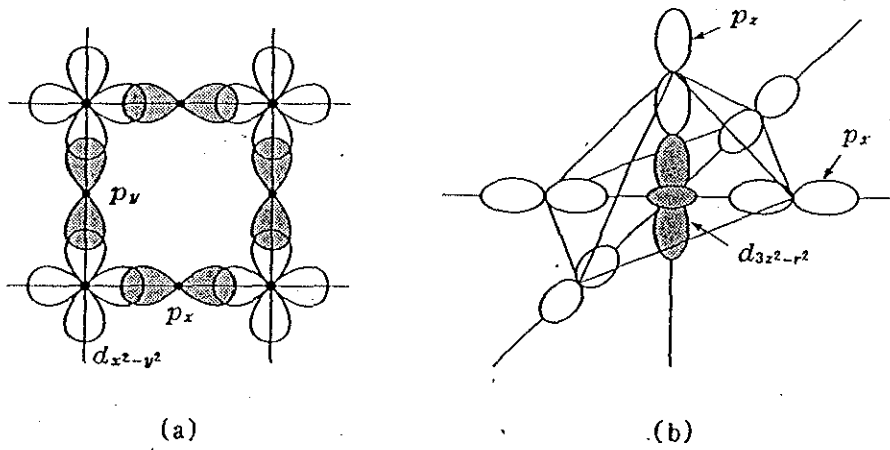


図1.3 Cu^{2+} ($d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$) と O^{2-} (p_x , p_y , p_z) の混成軌道の模式図
 (a) CuO_2 面内の $d_{x^2-y^2}$ と $p_{x,y}$ の結合軌道
 (b) $\text{Cu}^{2+} d_{3z^2-r^2}$ と頂点酸素 p_z との結合軌道

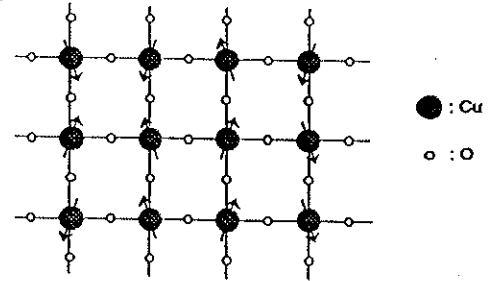
キャリア（ホール）が無いときのCuO₂面

- Cu価数は+2 → 外殻電子配置は 3d⁹
- 最もエネルギーの高いx²-y²軌道に電子が1個

- 電子のクーロン反発エネルギーUが大きい為にモット絶縁体になっている

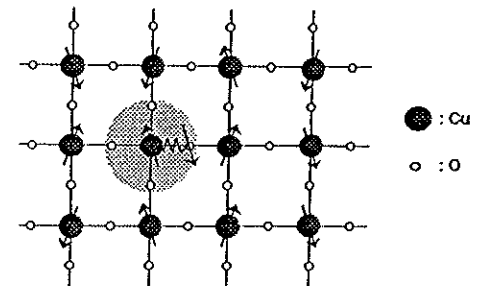
- 各Cuサイトに電子が局在する（Cuスピンと呼ぶ）

- 理想的なスピン1/2ハイゼンベルグ反強磁性2次元正方格子が実現している可能性が高い



CuO₂面にホールが注入されると・・・

- ホールはO2p_z軌道に主として入る
- ホールのスピンとCuスピンが一重項（Zhang-Rice一重項）を形成しCuスピンが消滅する
- 局在していた電子が動けるようになる



1-2. Bi系銅酸化物超伝導体について~1)

これまでにBi系銅酸化物超伝導体では $T_c=20\text{K}$ の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (組成比をとってBi2201型と呼んでいる)、 $T_c=80\text{K}$ の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Bi2212型と呼ぶ)、 $T_c=110\text{K}$ の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi2223型と呼ぶ)の3つの物質が知られている(図1-1)。それぞれ単位格子の半分の中に CuO_2 面を1枚(8面体型)、2枚(ピラミッド型2枚)、3枚(ピラミッド型2枚、シート型1枚)持っている。

Bi系銅酸化物ではノンストイキオメトリー効果(理想組成からのずれ)が無視できない。Biの価数を Bi^{3+} と考えると上記の組成では $[\text{Cu-O}]^*p$ 電荷は、 $p=0$ となり、有効キャリアを持たないことになる。しかし実際にはBi-O面に過剰の酸素が存在し、主にこれがホールのキャリアを供給と考えられている。

また周期的な格子変調構造(モジュレーション構造)が存在する(図1-4)。Bi2212の場合はBi-O面がb軸方向にうねりが生じており、Bi2201の場合はBi-O面がa、b軸方向にうねりが生じている。うねりの周期は、格子の周期と不整合(incommensurate)である。この構造は超周期構造(superstructure)とも呼ばれている。この格子変調波はBi-O面付近に存在する過剰酸素密度と密接な関係があり、酸素量とともに周期も変化することも言われている。

この系では2201型、2212型、2223型の3つの相の構造がお互いに似ており、ごくわずかなエネルギー差しかないため各相が原子単位でミクロに混在してしまい単相試料が非常に得られにくいという性質を持っている。

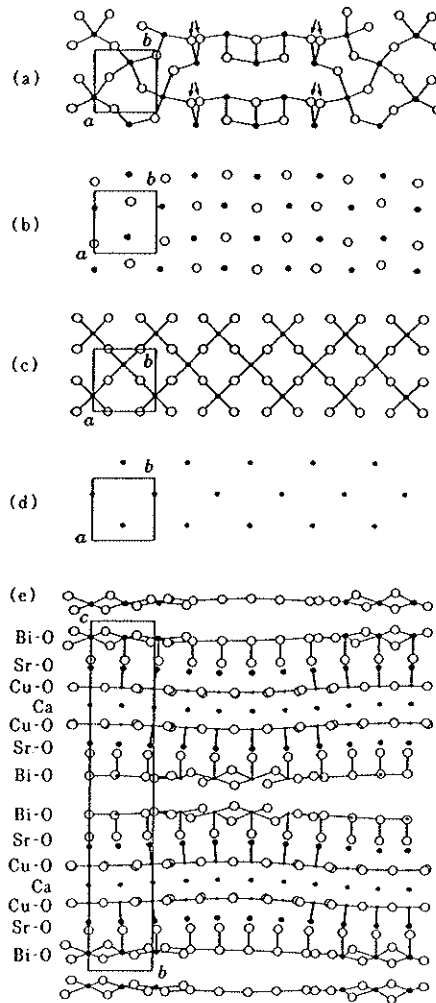


図1-4)

中性子リートベルト解析により決定されたBi2212相の結晶構造。●は金属イオン、○は酸化物イオン。(a),(b),(c),(d)はそれぞれBiO, SrO, CuO_2 , Ca各面のa-b面投影図。(e)はb-c面投影図。2.7Åより短いBi-O結合を実線で結んだ。存在確率0.4以上の酸素原子を示す。矢印はほぼ同程度の存在確率をもつ2個の酸素原子が近接した位置を占めることを示す。

1-3. 高温超伝導の磁性について

高温超伝導はその磁性が独特で、磁性と超伝導現象とは特に密接な関係があると言われている。そこで高温超伝導の磁性、特に本研究のテーマである常伝導相の磁性についてごく簡単にまとめてみたいと思う。

I) 母体物質の磁性

高温超伝導体の母物質に含まれるCuイオンの価数は+2でありCuサイトに局在した正孔を1つもつ。局在した正孔はスピン1/2を持っており、隣り合うCuイオンの正孔と反強磁性的に相互作用している。CuO₂面の磁氣的相互作用はハイゼンベルグ型であることが分かっている。

母物質の磁性の特徴として以下の3つが挙げられる。

- (1) CuO₂面はスピン1/2の2次元ハイゼンベルグ反強磁性正方格子とみなす事ができる。
- (2) スピンの量子ゆらぎはスピンが小さいほど大きくなるので+2価のCuは最も量子性が強い。
- (3) 交換相互作用定数Jは1000K程度で、他の反強磁性体のJに比べて非常に大きい。

II) 高温超伝導体の磁性

高温超伝導体はキャリア密度によって性質が異なる事が分かっており、キャリア密度で実験データを整理することが多い。過去の実験データに共通する事実として、母物質のCuO₂面にキャリア（ホール）を導入することで、あるキャリア濃度で出現し、キャリア濃度の増加と共に初めT_cは徐々に上昇し（アンダードープ領域）、最適ドープ値を経て、T_cは徐々に下がり（オーバードープ領域）ついには超伝導ではなくなる（図1-5）。このときT_cの描く曲線は放物線状になることが多い。

またスピンギャップと呼ばれる現象が、特にアンダードープ領域で観測されており、このスピンギャップ温度が最適ドープのときにT_cに一致するように見える。

III) 疑ギャップ（スピンギャップ）について

T_cよりもずっと高い温度でスピンや電荷の励起にギャップ的な振る舞いを示す事が実験的に明らかにされている。これを疑ギャップと呼んでいる。疑ギャップは初め、核磁気緩和や中性子散乱の温度変化から示唆されたが（スピンギャップと呼ばれる）、電気抵抗、ホール係数、光電子分光、トンネル分光などの輸送特性や、帯磁率にも疑ギャップが見られる事が分かった。この疑ギャップが超伝導の発現に関わっているのではないかとと思われる事が多い。

しかし、いわゆるスピンギャップ（核磁気緩和、中性子散乱で観測される）と輸送特性などで観測される疑ギャップとは本質的に異なるという意見もある。

過去の実験データをごく簡単にまとめると・・・

●CuO₂面のホール濃度で磁性データをまとめると

上手く整理される

●T_cは放物線状になっている

(最適ドーピングよりホール濃度が大きい範囲をオーバードープ領域
最適ドーピングよりホール濃度が小さい範囲をアンダードーピング領域
と呼ぶ)

●常伝導状態でスピンの励起が抑えられる温度(スピンギャップ
温度) T*がオーバードープ域でT_cと一致している

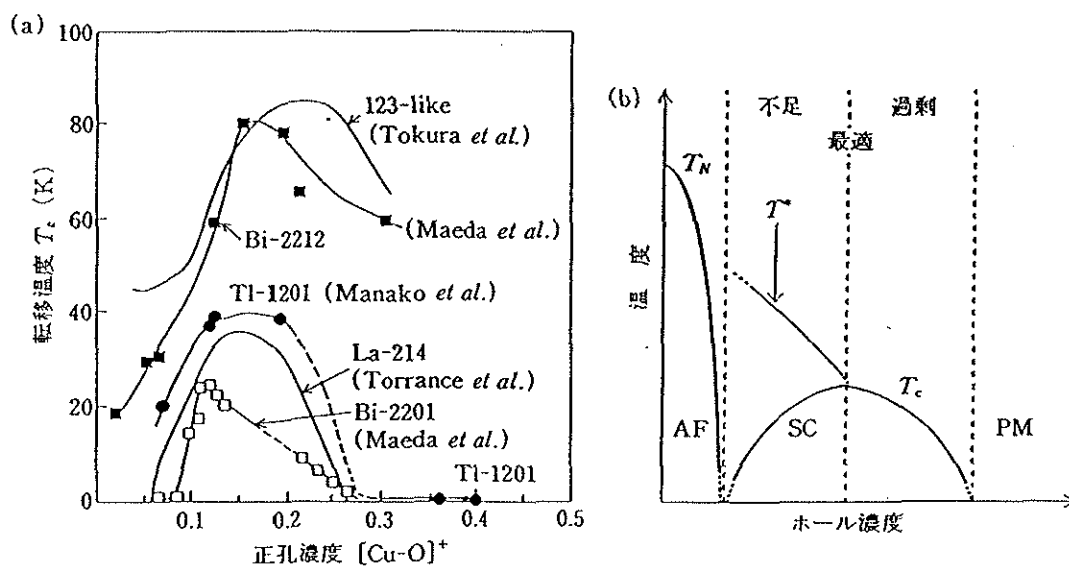


図1-54) (a) さまざまな高温超伝導体のキャリア濃度 $[Cu-O]^+$ と転移温度 T_c , (b) 高温超伝導体の模式的な電子相図。AF は反強磁性秩序相, SC は超伝導相, PM は常磁性金属相を表す。また T_N , T_c , T^* は, それぞれネール温度, 超伝導転移温度, “スピンギャップ” 温度 を表す。

1-4. 高温超伝導の理論モデル

t-Jモデル

このモデルはキャリア濃度によって変化する物性を、他のモデルに較べ比較的よく説明されている。

高温超伝導体の母体物質はモット絶縁体であると考えられている。これは強い電子相関のために電子が局在し、電子スピン S_i が各格子点に出現した状態である。このとき、このスピン間には交換相互作用がはたらきハイゼンベルグハミルトニアンで表される。

$$H = \sum J_{ij} S_i S_j$$

ここでホールをドーブし電子の数がわずかに減少すると格子点に隙間ができ金属的になるはずである。この隙間の運動を表現するエネルギーを上式に加えて

$$H = \sum t_{ij} a_i^\dagger a_j + \sum J_{ij} S_i S_j$$

としたのがt-Jモデルである。tはホールとスピンの位置の交換のエネルギーである。数学的に厳密に解く事ができないため、近似の方法などによって様々なバリエーションが派生してくる。

観念的には、次のように考えることができる。まず母体物質では、量子ゆらぎが強いためにRVB状態が実現すると考える。RVB(Resonating Valence Bond)状態では、Cuスピンが隣り合うスピン間で一重項を作り、そのペアの組み合わせが常に組み変わっている様な状態にあると考えられている。(図1-7)

この状態にホールが注入されると、一重項を作っていたペアが壊れ、どのスピンともペアを作れないスピンができる。このホールと孤立したスピンは、RVB状態のなかではペアの組み替えが常に起こっているため、お互いに離れて動く事ができる。つまり注入されたホールのスピンと電荷が分離すると考えられるのである。この電荷を持たずスピン1/2を持つ粒子を「スピノン」、電荷|e|を持ちスピン0の粒子を「ホロン」と呼んでいる。

この様な考えを元に得た相図が図1-6である。T_{B.E.}でホロンがボーズ・アインシュタイン凝縮を起こし、T_Dでスピノンが磁氣的相互作用を通じたペアリング(一重項)を起こす(これがスピンギャップとして観測される)。この両者が共に発生してはじめて超伝導相になる。(実際の測定ではホロンの凝縮を測定する手段がないと言われている。)

スピノンが凝縮しただけでは、電荷を運ぶホロンが凝縮してないので超伝導にならない。逆に電荷を運ぶホロンだけが凝縮しても、スピンによる散乱を受ける為に超伝導にはならない。両者が共に発生してこそ超伝導相になると考えられる。

実験結果を理論はどう説明するか

- RVB状態にホールが注入されることにより、ホールのスピンの電荷が分離する

(スピンのみを持つ粒子をスピノン

+電荷のみを持つ粒子をホロンと呼ぶ)

- 温度 T_{RVB} 以下でスピノンが一重項凝縮し、温度 T_B 以下でホロンが凝縮するとし、この両方が凝縮する時に超伝導状態になると考える

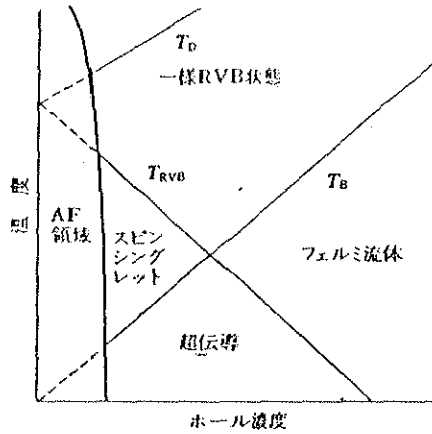


図1-6⁵⁾

t-Jモデルに立脚して平均場近似によって得られた、 CuO_2 面の電子系に対する相図。

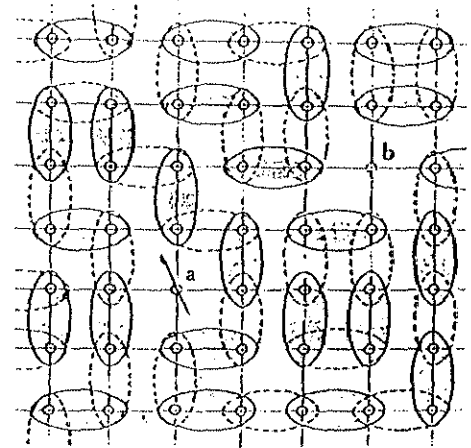


図1-7⁵⁾ RVB (Resonating Valence Bond) 状態⁶⁾。各スピンの実線あるいは破線というようにスピン対を種々の組み合わせで形成している。あらゆる可能な組み合わせの間に状態は共鳴している。aはスピノン、bはホロンを示す。

1-5. 実験背景

I) 本実験に関する以前までの実験事実

銅酸化物超伝導体の常伝導状態 ($T > T_c$) の帯磁率の温度変化を測定すると、ある温度 (T_{max}) 以下で帯磁率が減少しはじめるのが見られる (図1-8)。これはCuスピンの励起が抑えられる、いわゆるスピギャップに関連した物理現象であると考えられる。

これまでにこの常伝導状態の磁性に特性に注目して実験を行ってきた。その結果、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{3-2z}\text{Cu}_2\text{O}_y$ において酸素量 y がほとんど変化しないにもかかわらず、CaとSrの比を変えた場合ストロンチウム(Sr)量 z が減少する (Ca-richになる) にしたがって T_{max} が明らかに増加することが分かった (図1-9) ⁶⁾。 T_{max} が高くなるということはCuスピン相関 (スピンどうしの相互作用) が強まり交換相互作用 J が大きくなる事を意味している)。

そこでCeによってキャリアを制御した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ce-doped Bi-2212)系および $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_2-x\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ce-doped Ca-rich Bi-2212)系で実験を行い磁気相図 (キャリアvs温度) を描いたところ、両者とも T_{max} はホール密度の増加と共に減少したが、オーバードープ領域でBi-2212では T_c と T_{max} が一致したにもかかわらずCa-rich Bi-2212では T_{max} は300K以上 (T_c は約75K) の値を示し一致しなかった (図1-10) ⁷⁾。

酸素量によってキャリアを制御した $\text{Bi}_2\text{Sr}_1\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ca-rich Bi-2212)の場合も同様にオーバードープ領域で必ずしも T_c と T_{max} は一致しなかったが⁸⁾、非常に多くの酸素を含むと T_c と T_{max} は一致することが明らかになった⁹⁾。

Ca-richの場合 T_{max} が高くなる理由としては、a、b軸長の値がほとんど変化せず、c軸長が短くなっていることから、2枚のCuO₂面間の距離が近づいてCuスピン間の相互作用が強くなったのではないかと推論された。

II) T_c と T_{max} がオーバードープ領域 (overdoping region) で一致しないことに注目するのは、どのような意義があるのか?

高温超伝導の理論モデルの1つであるt-Jモデルでは温度 T_{RVB} 以下でスピノンが凝縮 (一重項を形成) し、温度 T_B 以下でホロンが凝縮するとし、この両方が凝縮する時に超伝導状態になると考えている (図1-11)。

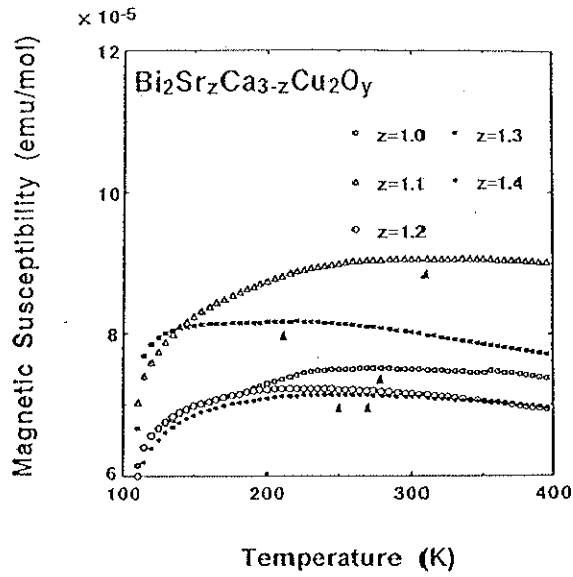
そこで、我々が帯磁率の常伝導領域で見ることのできる T_{max} をこの T_{RVB} に関連する温度であると考え、もし T_c と T_{max} がオーバードープ領域 (overdoping region) で一致しなければ、スピノンとホロンのどちらも凝縮しているにも関わらず、超伝導状態にならない領域が存在する可能性がある事になる。また T_{max} が上昇しても T_c が上昇しないのも疑問となる。

この現象は高温超伝導における理論モデルであるt-Jモデルに対する反証となる可能性がある。そして高温超伝導を説明しようとする幾多の仮説を絞り込むのに有用な情報となるはずである。

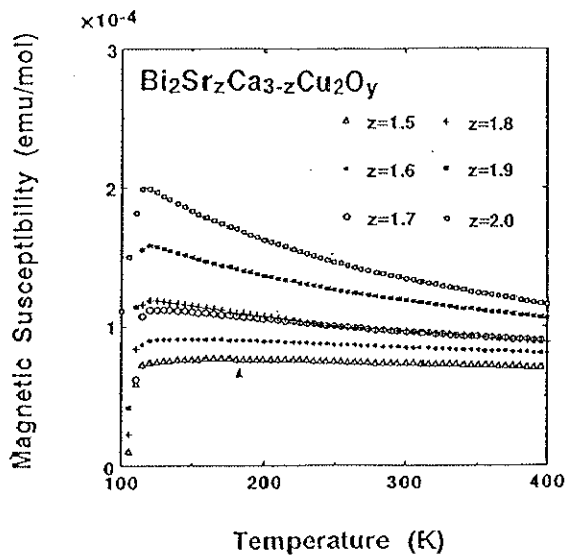
この様に組成を少しずつ変化させることで、 T_{max} が少しずつ上昇する特徴を示す物質は他には見られないので、Bi2212は非常に興味ある物質であると言える。

常伝導相の磁性について

帯磁率の常伝導相にはブロードなピークが観られ、
ピークの温度を T_{\max} と定義する。



(a)



(b)

図1-86)

The temperature dependence of normal-state susceptibility for $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z}\text{Cu}_2\text{O}_y$, for (a) $z=1.0-1.4$ and (b) $z=1.5-2.0$.

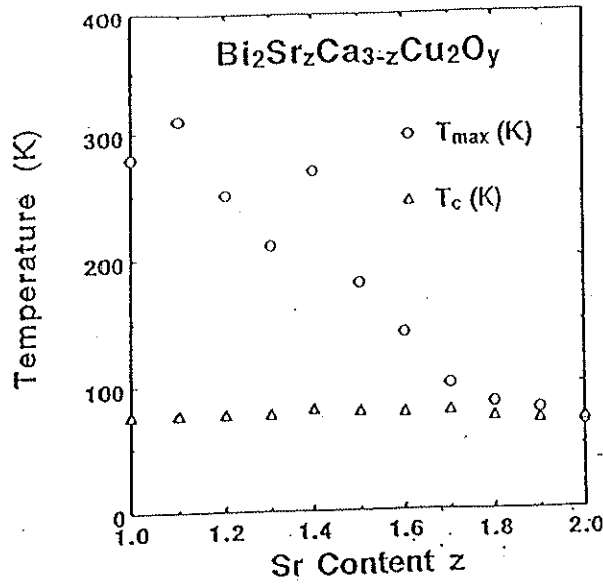


図1-9⁶⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における T_c と T_{max} の Sr 濃度依存性

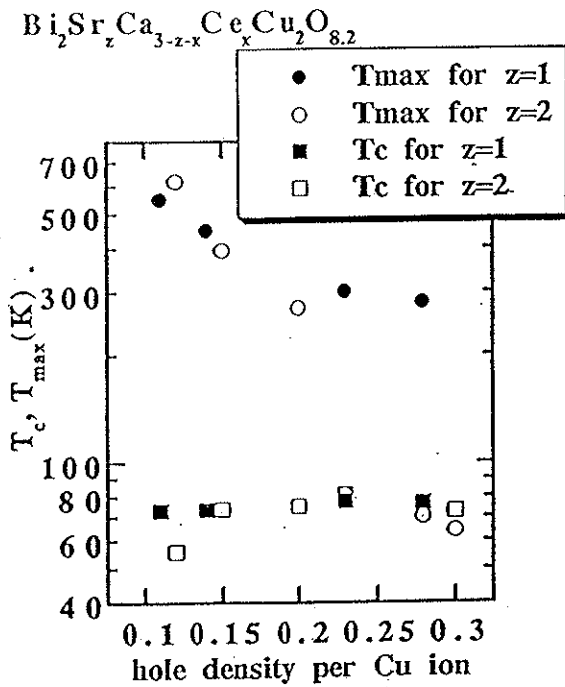


図1-10⁷⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{Ca}_{3-z-x}\text{Ce}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8.2}$ における T_c と T_{max} のホール密度依存性

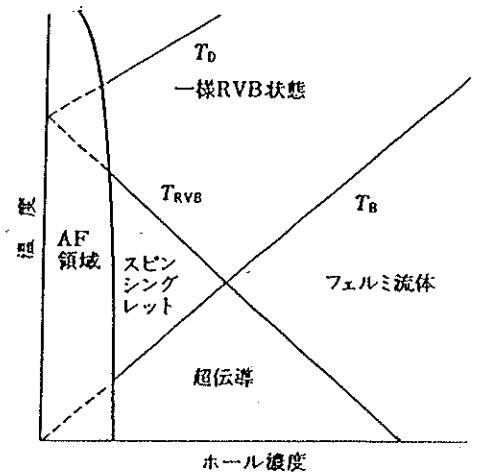


図1-11⁵⁾ t - J モデルに立脚して平均場近似によって得られた CuO_2 面の電子系に対する相図 (応用物理第63巻第4号(1994)より)

1-6. 実験目的

I) 以前、我々の研究室で測定を行った試料の質が悪いのではないかとの指摘を受けた。そこで他の研究グループの結果を調べた結果、Biの組成比が2.0では単相ができないと報告されていることが分かった。

よってBiの組成比を最も単相ができやすいとされる2.18 ($\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$) にして、良質の試料を作製し、信頼できる実験データを得、 T_c と T_{max} が過剰ドーピング領域で一致しない事の実験事実を確認する。

II) SrとCaの比が変わることで起こる構造的な変化を調べる事から、磁性の変化の理由を探る。

以上の主要目的を達成するために、 $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_y$ (Ca量 $x=1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) の試料を作製し、キャリア濃度を酸素量 y を制御することで調整し、次の様な実験を行った。

- ・ X線回折
- ・ 化学的分析 (ヨウ素滴定)
- ・ 帯磁率測定
- ・ リートベルト解析

参考文献

1. 固体物理Vol.25 No.10 1990.
2. 作道恒太郎, 固体物理～磁性・超伝導～(裳華房,1995).
3. K.Yoshimura et al., Advances in Superconductivity VII, 377.
4. 内野倉國光ら, 高温超伝導の物性(培風館,1998).
5. 福山秀敏, 応用物理61, 472(1992).
6. T.Iwamatsu and H.Uwe, J.Phys.Soc.Jpn. 62,1017(1993).
7. H.Uwe and H.Ohhashi, Physica C 235,1617(1994).
8. H.Uwe and H.Tokita, Czechoslovak J.Phys.46,1393(1996), Suppl.S3.
9. H.Tokita, H.Uwe and H.Asano, Advances in Superconductivity,127(1996).
10. 立木昌ら, 高温超伝導の科学(裳華房,1999).