



研究ノート

# キャリア過剰の高温超伝導体

田 島 節 子\*

## Carrier-overdoped High Temperature Superconductors

Key Words : Superconductor, Copper oxides, d-wave gap, Raman scattering

### 1. はじめに

超伝導とは、電気抵抗がゼロとなる現象で、金属を極低温に冷やした時に観測される。通常は、 $-270^{\circ}\text{C}$  (絶対温度4K) くらいの低温が必要だが、約20年前に銅酸化物の超伝導体が発見され<sup>[1]</sup>、図1に見られる通り、超伝導転移温度 $T_c$ は飛躍的に上昇した。温度が一桁以上、つまりエネルギースケールが一桁以上大きくなったということは、物理現象として別世界に入ったと言える。この“高温”超伝導体は世界中の研究者を魅了し、10万を悠に越える数の論文が発表されたが、未だにその正体が明らかにされてはいない。

一方で、従来の超伝導体は、冷却のために液体へ

リウムという高価な寒剤が必要だったのに比べ、高温超伝導体は、液体窒素という安価で扱いの楽な寒剤で超伝導状態を実現できるということで、応用の期待が一気に広がった。しかしながら、こちらの研究開発もまた技術的社会的な問題に数多く直面し、苦勞の連続であった。最近になってようやく、電線材料などの一部が市場に出るようになった。

本稿では、数ある高温超伝導体の謎の中から、最近筆者のグループが興味を持って進めているキャリア過剰領域の性質について紹介する。

### 2. 電子状態の概要

何十種類もある銅酸化物超伝導体のすべてに共通するのは、銅と酸素の正方格子を作る2次元面である。それをLa, Y, Ba等のカチオン面が挟み込んで層状構造となっている。2次元面に広がるCu3dとO2pの混成軌道が電気的性質のほとんどすべてを決定し、超伝導電流も主にこの面内を流れる。

Cuの平均価数が2価となる組成(例えば $\text{La}_2\text{CuO}_4$ )では、各Cuサイトに $3d_{x^2-y^2}$ 電子が1個存在し、それが自由に動けば金属となるはずである。しかし実際は、このd電子は互いに強いクーロン相互作用を及ぼし合い、Cuサイトに局在して系は絶縁体となっている。このように強い電子相関で絶縁体になっている状態が、高温超伝導体の出発点である。これに元素置換(例えば3価のLaの一部を2価のBaで置き換える)で電子数を減らす(電子の抜けた孔、正孔を作る)と、身動きできなかった電子(正孔)が動き出し、系は金属になる。と同時に低温で超伝導が発現するのである。更に正孔を注入すると、電気伝導性は更に増し、非常に伝導性の高い金属となるが、超伝導性は消失してしまう。正孔の注入に従って、絶縁体から超伝導体、最後は普通の金属へと、図2のように変化するのが高温超伝導体の特徴である。

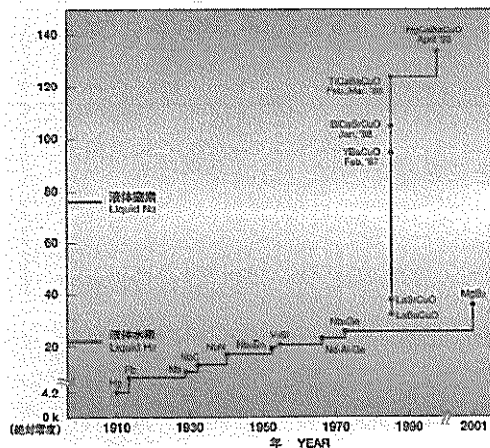


図1 超伝導転移温度の最高記録の変遷



\* Setsuko TAJIMA  
1954年8月生  
1977年東京大学工学部物理工学科卒業  
現在、大阪大学理学部物理学科、教授、  
工学博士、物性物理学  
TEL 06-6850-5755  
FAX 06-6850-5755  
E-mail : taiima@phys.sci.osaka-u.  
ac.jp

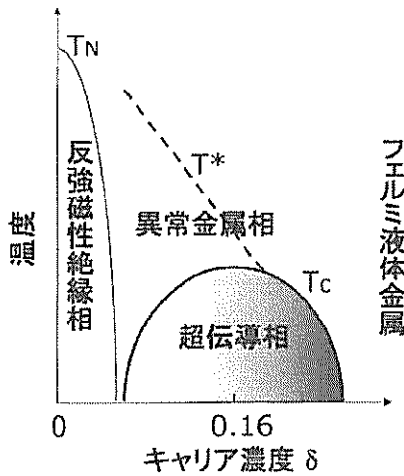


図2 高温超伝導体の電子相図  
( $T_N$ はネール温度,  $T_c$ は超伝導転移温度,  $T^*$ は擬ギャップ温度)

もう1つの重要な特徴は、超伝導の秩序パラメータ(ギャップ関数)  $\Delta$  が異方的で、d波対称性をもつということである。(図3参照)これまでの超伝導体が運動量( $k$ )空間の全方向に対して同じ大きさのギャップを持っていた(s波対称)であったのに対して、d波超伝導体は45度方向でギャップゼロとなっている。このd波超伝導という性質は、高温超伝導のメカニズムに深く関わるだけでなく、粒界の接合特性を支配するという意味で、あらゆる応用に大きな影響を及ぼす。

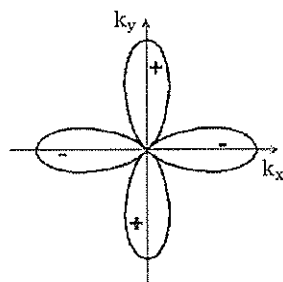


図3 運動量( $k$ )空間におけるd波超伝導のギャップ関数  
 $\Delta(k) = \Delta_0(\cos k_x - \cos k_y)$

### 3. 過剰ドーブ領域の謎

図2の電子相図は、実験から得られたものであるが、未だこれを説明する理論モデルについて議論が収束していない。実験的にも、図中の絶縁体組成領域で電気抵抗率の温度依存性が金属的であったり、金属組成でありながら温度低下と共に絶縁体的なエ

ネルギーギャップが開きはじめたりと、相図そのものが単純ではない<sup>[3]</sup>。

我々が最近注力しているのは、正孔注入によって超伝導転移温度 $T_c$ が低下する組成領域(過剰ドーブ領域と呼ばれる)である。化学的にはキャリアがどんどん注入されていて、常伝導状態の電気抵抗率は低下していくのに、超伝導キャリアの数は逆に減っていく。注入されたキャリアの多くが、超伝導キャリアにならずに残っているように見える<sup>[2]</sup>。これは、常伝導領域と超伝導領域の電子的な相分離が起きていると考えることもできる。超伝導転移温度がなぜ低下するのか、という謎と、この奇妙な相分離状態とが関係するのかどうか、不明である。

更なる異常は超伝導ギャップに現れる。高温超伝導体がd波超伝導ギャップを持つことの実験的証拠の1つは、電子ラマン散乱が偏光依存性を示すことである。等方的s波ギャップの場合には、ギャップを超えて励起された準粒子のスペクトルに偏光依存性は見られない。しかし、d波ギャップの場合、入射光と散乱光の偏光方向によって、図4の下の特異スペクトルのように超伝導対破壊ピークの位置が異なって観測される。それぞれの偏光配置が、運動量空間の特定の方向を選択的に検出するからである。

これに対して、過剰ドーブ領域での電子ラマン散乱スペクトルは異常である。酸素を十分に注入して $T_c$ が最適ドーブ状態で87Kであったものが65Kまで低

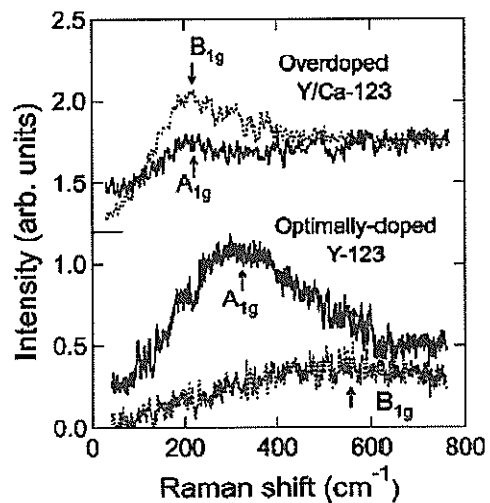


図4  $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_y$ 超伝導体の電子ラマン散乱スペクトル。  
( $B_{1g}$ スペクトルは、 $x'y'$ 偏光で、 $A_{1g}$ スペクトルは  
 $(x'x'-xy)$ 偏光で測定されたもの)

下した(Y,Ca)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (y~6.88)では, 超伝導対破壊ピークの位置が偏光依存性を示さない<sup>4)</sup>. このことは他の高温超伝導体でも観測され, 過剰ドーブ組成に共通の性質であると考えられる. ギャップの対称性は, 超伝導メカニズムに深く関わるものであるから, キャリア濃度によって変化するのは非常に奇妙なことである. 計算の詳細は省略するが, 図4のようなラマンスペクトルは, d波に少しs波成分が混じった場合に観測されることがわかった. 次の問題は, なぜs波成分が混入するか, ということだ. それについては, 現在検討中であるが, 上記の不均一な電子状態と関係があるのではないかと考えている.

#### 4. まとめ

高温超伝導体の物性研究は, 実用化研究の基盤となるものであり, プロセスなど絞られてくると, より高い特性を得るために電子状態を含めた物性の知識は不可欠となる. 上述のd波対称性などは, 当初実用材料にどのような影響が出るかわからなかったが, 結晶粒界の角度などに予想以上の厳しい条件を付けることになった. 今では, 超伝導電線などの開発でも, 結晶軸を揃えることが必須となっている. また, キャリア濃度によって絶縁体にも非超伝導金

属にもなるという性質は, 酸素を含めた組成の精密な制御を要求する. 臨界電流という観点で最高の特性を引き出すための組成(キャリア濃度)は, ほとんどピンポイントといってよい狭い範囲でしか存在しない.

今回紹介した過剰ドーブ領域の性質についても, まだまだ未解明な問題が山積しているが, それらを明らかにしていくことは, 高温超伝導メカニズムの研究の上でも, 実用化研究の上でも, 大きな意味を持つと考えている.

#### 参考文献

- [1] G.Bednorz and K.A.Mueller, Z.Phys. B64, 189 (1986).
- [2] J.Schuetzmann, S.Tajima, S.Miyamoto and S. Tanaka, Phys. Rev. Lett. 73, 174 (1994). Y.J.Uemura *et al.*, Nature 364, 605 (1993).
- [3] 例えば, 田島節子「高温超伝導体の基礎物性の特異性: 実用化研究とのつながり」応用物理vol.73, No.1, p.22 (2004).
- [4] T.Masui, M.Limonov, H.Uchiyama, S.Lee, S.Tajima and A.Yamanaka, Phys. Rev. B68, 060506 (R) (2003).

