

報告番号 乙第 4294号

主論文の要旨

題名 Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体
における置換効果

氏名 杉山 純

主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	杉山 純
<p>ほとんどの銅酸化物超伝導体の常伝導状態の電気伝導を担っているのは、正孔であることが知られている。たとえば $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_C=39\text{K}$)、$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_C=92\text{K}$)、$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_C=107\text{K}$)、$\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_C=130\text{K}$) 等の超伝導体の輸送特性の測定結果は、その常伝導状態のキャリアが正孔であることを示している。そこでこれらの超伝導体はしばしば正孔型超伝導体と呼称されている。しかしキャリアが電子であると考えられている一群の超伝導体も存在する。電子型超伝導体とも呼ばれるこれらの物質の最初の例は、$\text{L}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ (L: Pr, Nd, Sm, $T_C=24\text{K}$) で、次いで $\text{Eu}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$、$\text{L}_{2-y}\text{Th}_y\text{CuO}_4$ (L: Pr, Nd, Sm) でも見い出された。さらに陰イオンを部分置換した $\text{L}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ (L: Pr, Nd) でも超伝導性が発見され、そのキャリアは電子と予想された。これらの電子型超伝導体に共通するのは、Nd_2CuO_4 型の結晶構造を有する点である。しかし電子型超伝導体の超伝導性を中心とする物性については、正孔型超伝導体以上に不明な点が多い。</p> <p>そこで本論文では Nd_2CuO_4 型の結晶構造を有する超伝導体に焦点を絞り、電子型と呼ばれる超伝導体の特徴と物性を明らかにしようと試みた。特に陰イオン置換による、超伝導性の発現について系統的に研究を行なった。本論文の内容を大別すると、以下のような3つになる。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Nd_2CuO_4 をF置換した系で、超伝導性を中心とする種々の物性とF置換濃度との関係を求め、その結果からこの系の状態図を決定した。さらにCe置換した超伝導体と比較してF置換の特徴を明かにした。 2) 電子型超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のCuサイトを遷移金属元素 (Co, Ni, Zn) で置換した化合物の、超伝導性と置換濃度の関係を求めた。 <p>さらに1)、2) を総合して、</p> <ol style="list-style-type: none"> 3) Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の特徴を明かにした。 <p>ここで1) を「陰イオン置換」、2) を「銅サイト置換」と呼ぶことにす</p>				

主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	杉山 純
<p>る。</p> <p>本論文は5章からなっている。</p> <p>第1章では本研究の目的、背景、概要、構成を述べた。さらに本研究以前に報告されていたNd_2CuO_4とそれを母相とする物質の特徴について簡単にまとめた。</p> <p>第2章では本研究に用いた種々の測定法について簡単に説明した。内容は大きく分けて試料作製、構造解析、輸送特性、磁気特性、表面物性である。</p> <p>第3章では陰イオン置換した電子型超伝導体$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$の構造と物性について述べた。従来$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$については$T_c$ ($\sim 27\text{K}$) と室温での熱電能が負であることは報告されていた。しかし$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$と比較するとその研究例はあまりに少ない。試料作製法すら明確ではなく、無論その状態図も知られていなかった。またキャリアの種類や、キャリア濃度の組成依存性や温度依存性、あるいは置換したFの結晶格子内での位置についても不明であった。さらにOのF置換とNdのCe置換の相違、つまりF置換の特異性については全く知られていなかった。これらが明らかになれば、他の物質群にもF置換を応用することが可能となり、新超伝導体の探索領域を広げることができる。</p> <p>そこで本論文では、まず$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$の最適作製条件を求めた。最適焼結温度は$1100^\circ\text{C}$、還元温度は$910^\circ\text{C}$で、Fの固溶限は$x\sim 0.3$であった。$1100^\circ\text{C}$で焼結した試料では、Fの気化も抑えられかつ結晶粒成長が適度に進むので、高いゼロ抵抗温度が観測された。$x=0.2$の試料で、超伝導転移開始温度$T_{c,on}=27\text{K}$、ゼロ抵抗温度$T_{c,zero}=20\text{K}$であった。なおこの条件で配合組成の約85%のFが試料中に残存した。次いでこの条件で作製した試料</p>				

主論文の要旨

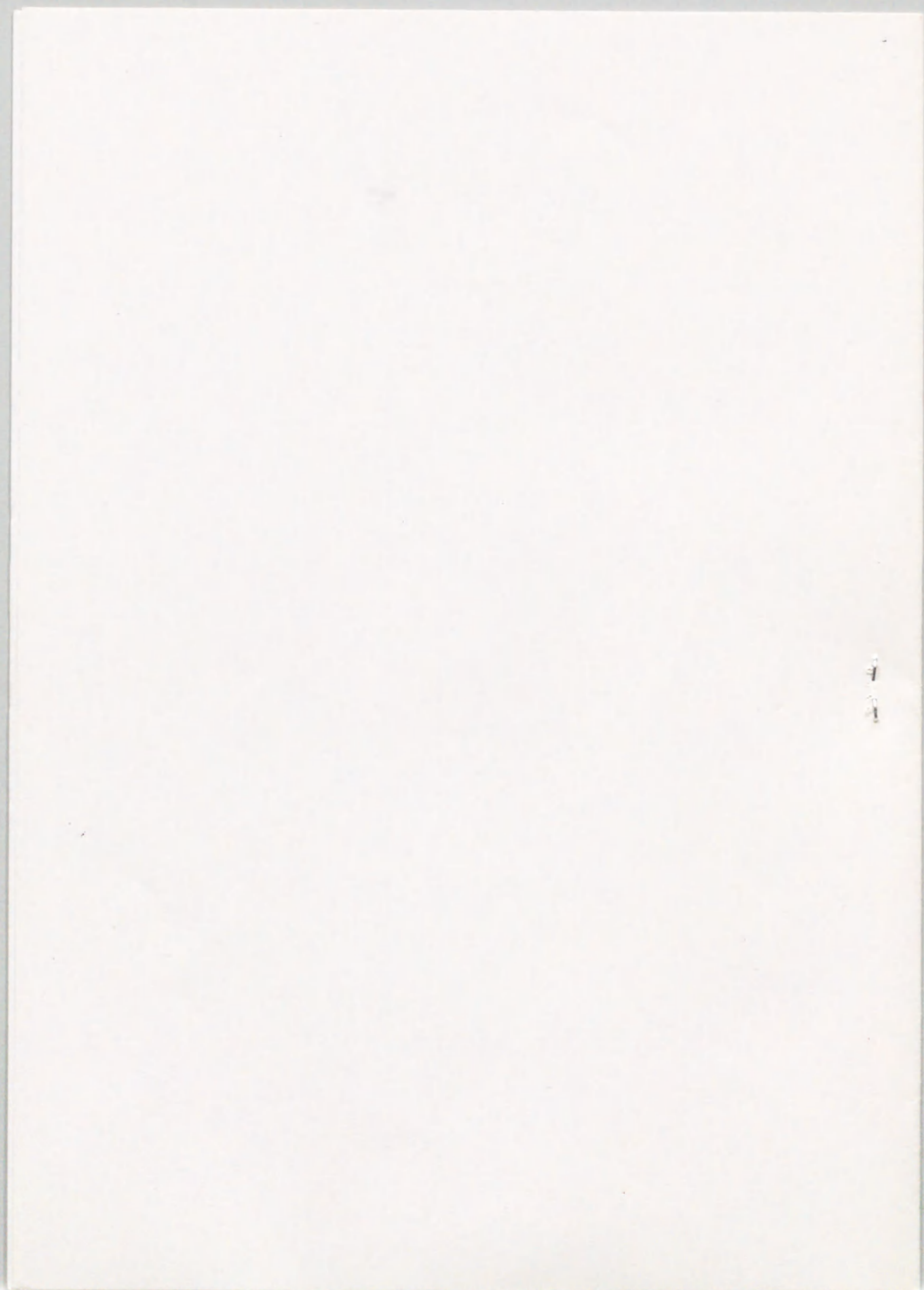
報告番号	※乙第	号	氏名	杉山 純
<p>の輸送特性（抵抗率、ホール係数R_H、熱電能S）の温度依存性を測定した。R_Hは室温で負の値を示し、その温度依存性は$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$の多結晶試料で観測されたそれと類似していた。さらに100 KではR_Hから見積ったCuイオン当たりのキャリア濃度p_Hは、$x < 0.18$ではxに比例して増加し（$p_H = x$）、それ以上ではより急峻に増加した。一方Sはやはり全ての試料で30-300 Kの温度域で負の値を示した。さらに50 K以上でSの絶対値はxの増加とともに減少した。つまりR_H、Sともに少なくとも高温域では主要なキャリアが電子であることを示した。また$x = 0.18$近傍で電子が局在状態から遍歴状態に変化することが示唆された。さらに$x = 0.18$以上の試料では明瞭な超伝導転移が観測された。光電子分光（XPSとUPS）と核磁気共鳴（^{19}F-NMRとCu-NMR）の結果は、Fが特定のサイトの酸素を置換することを示した。しかしどちらの酸素サイトに位置するかについては依然不明である。Cu内殻準位のXPSスペクトルから、F濃度が増加するとCu^{1+}イオンの量が増加すると結論した。UPSによる価電子帯の測定によると、他の高温超伝導体でも報告されているように、F濃度が増加するとフェルミ準位近傍での状態密度が増加した。加えてゼロ磁場中1.3 Kで測定したCu-NMRは、超伝導相と金属的な反強磁性相が試料中に共存していることを示した。また還元過程での脱離ガス分析の結果、還元により脱離するのはFではなく酸素であることを明らかにした。さらにCe置換系（$T_C = 24$ K）に比べてF置換系（$T_C = 27$ K）では置換による格子定数の変化が小さく、これが約3 KのT_Cの上昇に関係している可能性を指摘した。最後にこれらの結果を総合して$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$系の状態図を求めた。</p> <p>第4章では電子型超伝導体$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$のCuサイトをCo、Ni、Znで置換した効果について述べた。従来のBCS型超伝導体では、磁性不純物</p>				

主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名
			杉山 純
<p>に対して T_C が極めて敏感なことが知られている。しかし正孔型超伝導体、$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ では Cu サイトを磁性不純物 (Fe、Co、Ni) や非磁性不純物 (Zn、Ga、Al) で置換しても、どちらの場合も同じように数%程度までは超伝導性が観測されることが報告されていた。これは酸化物超伝導体の特徴の一つと考えられている。一方電子型超伝導体の Cu サイト置換による T_C の低下については明らかではなかった。</p> <p>そこでまず置換濃度と T_C との関係調べた。僅か 0.7% の Co または 0.8% の Ni 置換が超伝導性を破壊することが明かとなった。一方 Zn 置換した試料では、T_C は置換濃度に比例して減少し、2% 置換した試料で $T_C \sim 9$ K であった。磁性不純物による対破壊効果を仮定して、伝導電子と磁性イオンとの相互作用の絶対値を見積ると、Co は 0.09 eV、Ni は 0.08 eV であった。これらの値は磁性不純物を含む BCS 型超伝導体の場合の値と比較的であった。一方どの試料でも 120 K 以上ではホール係数 R_H は負で、その値はほとんど同一であった。さらに置換濃度の増加とともに R_H 及びその温度勾配は減少した。30 K では Co 置換した試料の R_H は置換濃度に比例して増加するが、Ni、Zn 置換した試料の R_H は置換濃度とともに単調に減少した。つまり置換による R_H の変化と T_C の低下との間には明瞭な相関を見い出せなかった。ミュオンスピン回転/緩和法 (μSR) によると、1% Co、Ni 置換した試料でも Cu モーメント間の反強磁性的整列は観測されなかった。すなわち置換によるキャリア濃度の減少が T_C の低下の主因とは考えられなかった。加えて 1% Co、Ni 置換した試料では、どちらも置換により超伝導性は消失するのに、その磁気構造は異なっていた。つまり 1% Co 置換した試料では、50 K 以下で整列はしていないけれど強い磁性が観測された。最後に正孔型超伝導体と電子型超伝導体の磁性不純物による T_C の低下の相違について考察した。</p>			

主論文の要旨

報告番号	※乙第	号	氏名	杉山 純
<p>第5章では陰イオン置換、銅サイト置換の結果をまとめた後、Nd_2CuO_4を母相とする超伝導体の特徴を、まず還元の効果についてまとめた。$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$、$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$両者とも超伝導性の発現には、元素置換だけでは不十分で還元処理が必要である。キャリア濃度制御の観点からは、F置換またはCe置換だけで超伝導になっても不思議はない。今回脱離ガスの分析やNMR測定の結果、$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$系の還元の効果は$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$系とほぼ同様であることが明かとなった。そこで$\text{Nd}_2\text{CuO}_4$を母相とする物質の超伝導性発現に不可欠な還元の効果は、置換によるキャリアドーピング後も残存するCuモーメント間の反強磁性的な整列を構造的に断ち切ることにありと提案した。次いで$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$系と$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$系の両者の状態図の比較から、正孔型に見られるようなキャリア濃度とT_Cの相関は電子型の場合に存在するののかという疑問を發した。</p> <p>以上のように本論文は、Nd_2CuO_4を母相とする超伝導体について、超伝導性を中心とする種々の物性について総合的に研究したものである。本研究の内容は単にNd_2CuO_4を母相とする超伝導体の物性研究のみならず、陰イオン置換による超伝導体探索と言う新たな領域への露払いの役割も果たしている。</p>				



Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体における置換効果

杉 山 純

報告番号 乙 第 . 4294 号

②

Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体における置換効果

杉山 純

目次

第1章 序論	
1-1 本研究の目的と背景	1
1-1-1 陰イオン置換	1
1-1-2 銅サイト置換	2
1-1-3 Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体について	2
1-2 本論文の概要と構成	3
1-3 Nd_2CuO_4 とそれを母相とする物質について	4
1-3-1 Nd_2CuO_4 の構造と物性	4
1-3-2 Nd_2CuO_4 へのキャリアドーブと超伝導	7
参考文献	10
第2章 実験方法	
2-1 試料の作製	14
2-2 構造解析	14
2-2-1 X線回折	14
2-2-2 SEMとTEM	14
2-3 輸送特性	16
2-3-1 抵抗率	16
2-3-2 ホール係数	16
2-3-3 熱電能	22
2-4 磁気特性	25
2-4-1 帯磁率	25
2-4-2 NMR	26
2-4-3 μSR	27
2-5 表面物性、光電子分光	29
参考文献	33
第3章 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{Fx}$ 超伝導体の構造と物性 (陰イオン置換)	
3-1 はじめに	34
3-2 作製条件の検討	35
3-2-1 試料の作製	35
3-2-2 結晶構造	35
3-2-3 SEM観察	38
3-2-4 帯磁率	38
3-2-5 抵抗率	42
3-2-6 まとめ	46
3-3 試料のキャラクタリゼーション	49
3-3-1 組成分析	49
3-3-2 TEM観察	52
3-4 輸送特性	54
3-4-1 ホール係数	54

3-4-2	熱電能.....	62
3-4-3	考察.....	66
3-4-3-1	ホール係数と熱電能の大きさについて.....	66
3-4-3-2	熱電能の温度依存性について.....	67
3-4-3-3	移動度とギャップエネルギーの評価.....	73
3-4-3-4	異常ホール効果を考慮したホール係数の解析.....	75
3-4-4	まとめ.....	81
3-5	光電子分光によるFの位置の推定とF置換による電子構造の変化.....	82
3-5-1	はじめに.....	82
3-5-2	内殻準位のスペクトル.....	84
3-5-3	価電子帯のスペクトル.....	93
3-5-4	まとめ.....	97
3-6	NMRによるFの位置の推定.....	98
3-6-1	はじめに.....	98
3-6-2	帯磁率.....	98
3-6-3	^{19}F -NMR.....	101
3-6-4	Cu-NMR.....	102
3-6-5	周波数スペクトル.....	109
3-6-6	考察.....	111
3-6-6-1	Fの位置の推定.....	111
3-6-6-2	金属的な反強磁性相の影響について.....	113
3-6-7	まとめ.....	114
3-7	その他の問題.....	115
3-7-1	還元の効果.....	115
3-7-2	超伝導転移温度と置換による格子定数の変化の関係.....	117
3-7-3	相分離について.....	120
3-8	まとめ.....	123
	参考文献.....	124

第4章	$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) の磁性と超伝導 (銅サイト置換)	
4-1	はじめに.....	131
4-2	試料の作製.....	132
4-3	試料のキャラクタリゼーション.....	133
4-4	抵抗率と帯磁率.....	136
4-5	T_c と置換濃度の関係.....	141
4-6	ホール係数.....	146
4-7	μSR	151
4-8	考察.....	157
4-8-1	対破壊効果/交換相互作用エネルギーの大きさについて.....	157
4-8-2	コヒーレンス長の比較.....	158
4-8-3	Co置換試料の特異性.....	158
4-8-3-1	ホール係数.....	159
4-8-3-2	低温X線回折.....	160
4-8-3-3	μSR	160

4-9.まとめ (電子型超伝導体の銅サイト置換に対する特異性)	163
参考文献.....	164
第5章 結論	
5-1.陰イオン置換.....	168
5-2.銅サイト置換.....	171
5-3. Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の特徴.....	173
謝辞.....	175
本研究に関する論文リスト.....	176
本研究に関するプロシーディングスリスト.....	177

第1章 序論

1-1. 本研究の目的と背景

銅酸化物超伝導体に関する数多くの研究を「群盲象を模つ。」と評しても過言ではないだろう。着実に理解は進んでいるものの、象の表皮は広く硬く内部は奥深く、高温超伝導の本質は未だ不明である。このような状況下、本研究の目的は大別して3つある。それは：

1) Nd_2CuO_4 をF置換した系で、超伝導性を中心とする種々の物性とF置換濃度との関係を求め、その結果からこの系の相図を決定する。さらにCe置換した超伝導体と比較してF置換の特徴を明かにする。

2) 電子型超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のCuサイトを遷移金属元素 (Co、Ni、Zn) で置換した化合物の、超伝導性と置換濃度の関係を明かにする。

ことである。また1)、2) 両者とも同一物質 (Nd_2CuO_4) を母相とする超伝導体における研究なので、各々の置換効果を比較して、

3) Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の特徴を明かにする。

ことが最終目標となる。この結果高温超伝導という「象」の表皮から僅かなりとも内部に入り込むことが可能となろう。ここで1)を「陰イオン置換」または「酸素サイト置換」と呼び、2)を「銅サイト置換」と呼ぶことにする。以下各項目についてその背景を簡単に説明する。

1-1-1. 陰イオン置換

陰イオン置換した $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ については T_c ($\sim 27\text{ K}$) と室温での熱電能が負であることは報告されていた^[1]。またその $H_{c2}(0\text{ K})=4.1\text{ T}$ が $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のそれ ($H_{c2}(0\text{ K})=5.1\text{ T}$) とほぼ同程度であること^[2]はこの物質が電子型であることを示唆していた。しかし $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ と比較するとその研究例はあまりに少ない。試料作製法

すら明確ではなく、無論その状態図も知られていなかった。またキャリアは電子なのか、その温度依存性はどうなっているのか、あるいは置換したFは結晶格子のどこに位置するのかについても不明であった。

さらにOのF置換が、NdのCe置換と同様に働くものなのか？F置換の特異性は何か？については全く知られていなかった。これらが明らかになれば、他の物質群にもF置換を応用することが可能となり、新超伝導体の探索領域が広がるであろう。

1-1-2. 銅サイト置換

$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ についてはおびただしい量の研究結果が報告されている^[3]。しかし「 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ は電子型超伝導体なのか？」という疑問^[4]に対する答すら明確ではない。我々を含むいくつかのグループが独立に見出したのであるが^[5-10]、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の超伝導性はCuサイトへの1%以下の磁性不純物（Co、Ni）置換で消失する。ところがZn置換の場合は4%程度まで超伝導性は観測される。一方正孔型超伝導体、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ではCo、Znは3%、Niは4%の置換濃度まで超伝導性が観測される^[11]。この相違の原因は何か？従来のBCS超伝導体では磁性不純物に対して T_C が極めて敏感なことが知られている^[12]。しかし例えば格子歪みとか、キャリア濃度の変化等、 T_C の低下要因はいくつか考えられるので、磁性不純物が T_C の低下の主因であるかどうかは明らかではなかった。

1-1-3. Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体について

さらに $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 、 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 両者に共通する課題として、超伝導の発現に還元処理が何故必要なのかという問題がある^{註1}。キャリア濃度制御の観点からは、F置換またはCe置換だけで超伝導になっても不思議はない。従来は $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 系だけでこの

^{註1} 本来ならば還元処理した $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ は $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ と表記すべきであるが、本論文では $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ と表示する。還元前後の状況を比較するあるいは酸素欠損量を論じるときは本文中にそのことを明記する。F置換した試料についても同様である。

問題は議論されてきたが^[13-18]、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 系での結果と総合することによりさらに理解が進むものと期待される。

また $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 系の状態図と $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 系の状態図を比較することにより、 Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体におけるキャリア濃度と T_c の間の相関についても新しい知見が得られるであろう。

1-2. 本論文の概要と構成

1) の陰イオン置換した $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ については、その最適作製条件をまず求めた^[19]。次いでその条件で作製した試料の輸送特性から、少なくとも室温近傍ではキャリアが電子であることを明らかにした^[20,21]。さらに光電子分光^[22]と核磁気共鳴^[23]の結果から、Fは特定のサイトの酸素を置換することを示した。しかしどちらの酸素サイトに位置するかについては依然不明である。最後にこれらの結果を総合して $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 系の状態図を求めた。

2) の銅サイト置換した $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ については、 T_c の低下がCoまたはNiイオンで置換した場合とZnイオンで置換した場合とで大きく異なることをまず明らかにした^[5,6]。置換によるキャリア濃度の変化とキャリアの局在化による反強磁性的整列の有無を調べ^[24]、 T_c の低下は磁性不純物による対破壊効果による可能性が高いことを示した。さらに正孔型超伝導体での置換効果と比較して、電子型超伝導体の特徴を明らかにした。

3) の Nd_2CuO_4 を母相とする物質の超伝導性発現に不可欠な還元の効果は、置換によるキャリアドーピング後も残存するCuモーメント間の強磁性的な整列を構造的に断ち切ることにあらしいことを提案した。これはF置換した試料とCe置換した試料のNMR測定の結果から明らかになった^[23]。また両者の状態図の比較から、正孔型に見られるようなキャリア濃度と T_c の相関は存在するのかという疑問を發した。

本論文は5章からなっている。

第1章では本研究の目的、背景、概要、構成を述べた。さらに本研究以前に報告されていた Nd_2CuO_4 とそれを母相とする物質の特徴について簡単にまとめた。

第2章では本研究に用いた種々の測定法について簡単に説明する。内容は大きく分けて構造解析、輸送特性、磁気特性、表面物性に分れている。

第3章では陰イオン置換した電子型超伝導体 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の構造と物性について述べる。最適作製条件、キャラクタリゼーション、輸送特性、置換されたFイオンの位置の推定の順に実験結果を説明する。また未解決な種々の問題に対するコメントを述べた後、この物質の特徴をまとめる。

第4章では電子型超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のCuサイトをCo、Ni、Znで置換した効果について述べる。置換濃度と T_c との関係、置換によるキャリア濃度の変化を明らかにする。磁性不純物による対破壊効果を仮定して考察を行う。さらにCo置換した試料の特異性について、ホール係数と μSR の結果から考察する。

第5章では陰イオン置換、銅サイト置換の結果をまとめた後、 Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の特徴を、主に還元の効果についてまとめる。さらに両者の状態図を比較する。

1-3. Nd_2CuO_4 とそれを母相とする物質について

1-3-1. Nd_2CuO_4 の構造と物性

Nd_2CuO_4 は「 Nd_2CuO_4 型 (T'型)」と呼ばれる結晶構造を有し、正方晶で空間群は I_4/mmm ($Z=2$) である^[25]。この構造の特徴は図1-1に示すようにCuの上下 (c 軸方向) に酸素が無いことで、このためCuイオンは平面4配位の CuO_2 面を形成している。なおT'構造は銅酸化物以外では知られていない。

バンド計算の結果は^[26,27] Nd_2CuO_4 の電子構造が僅かな相違はあるものの La_2CuO_4 に似ていることを示している。比熱^[28,29]、中性子回折^[30-34]、 μSR ^[35]の結果によると Nd_2CuO_4 には複雑な磁氣的逐次相転移が存在する (図1-2)。Cuモーメント間の3次

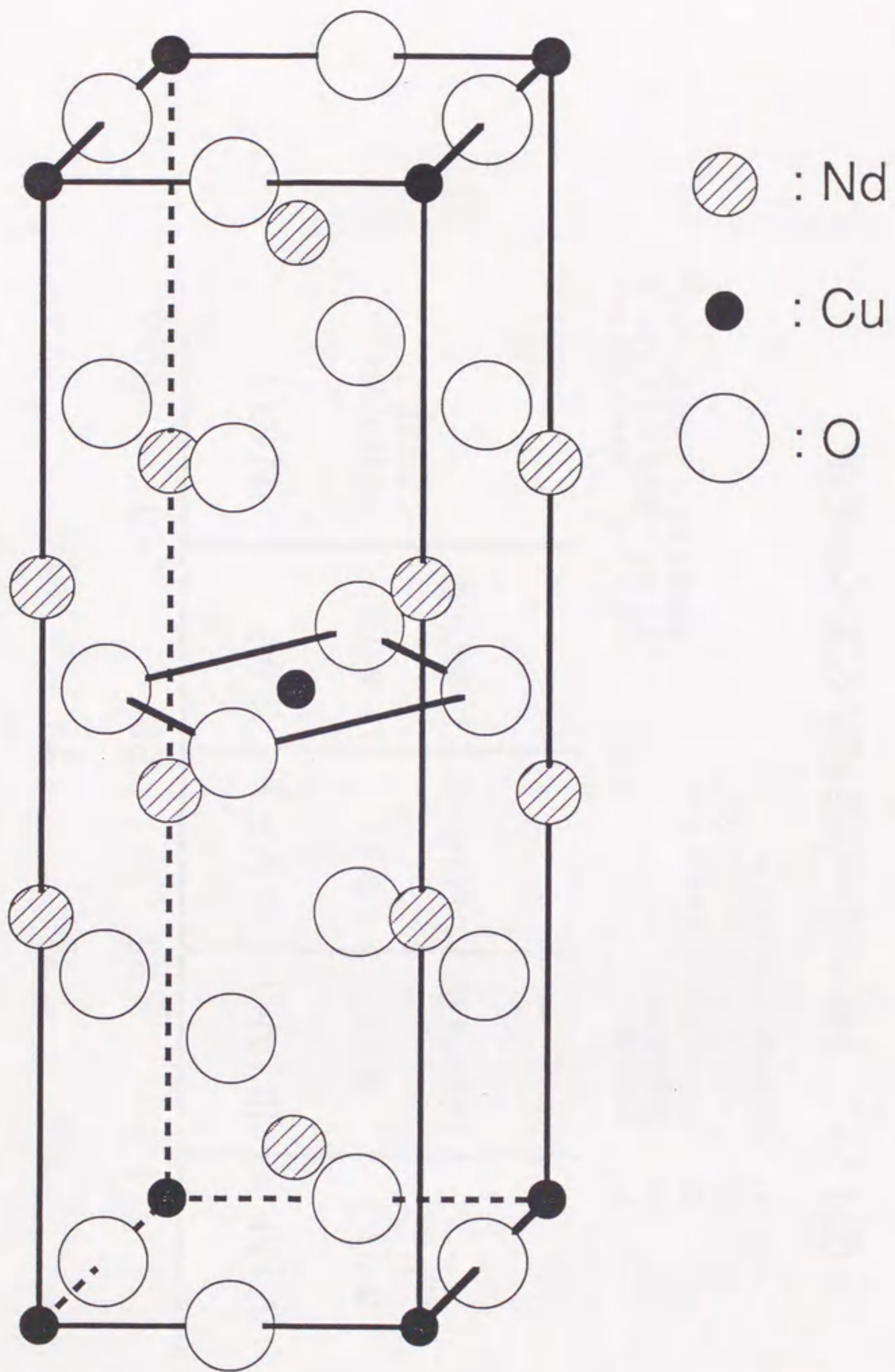
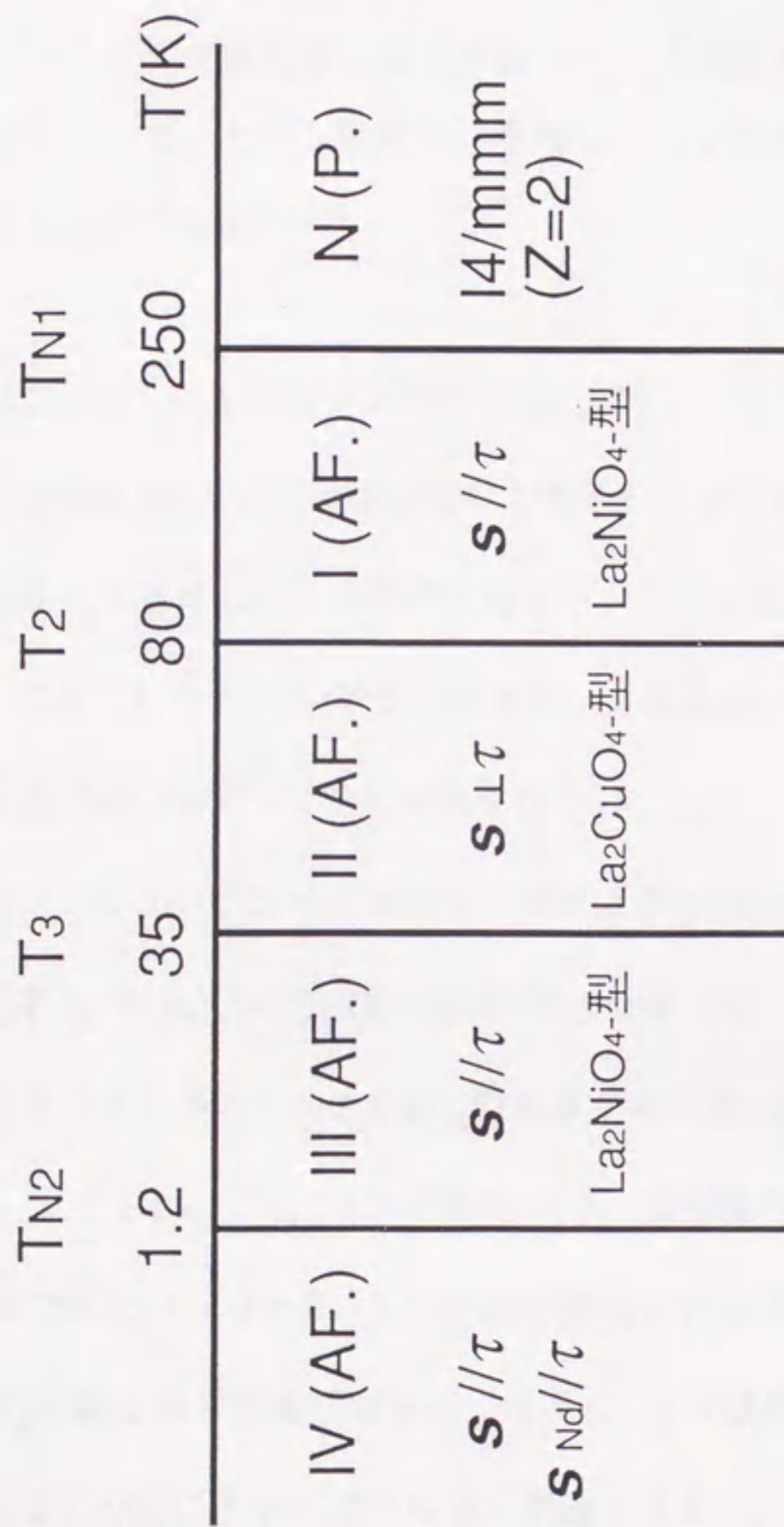


図 1 - 1 . Nd_2CuO_4 の結晶構造



La₂CuO₄-型、La₂NiO₄-型はそれぞれスピン構造を示している。結晶構造を示しているのではない

- P. : 常磁性相
- AF. : 反強磁性相
- S : Cuスピンのベクトル($// < 110 >$)
- S_{Nd} : Ndスピンのベクトル($// < 110 >$)
- τ : 反強磁性の伝導ベクトル

図1-2. Nd₂CuO₄の磁気的な逐次相転移

元の反強磁性的整列は $T_N \sim 250$ K以下で生じる。 La_2CuO_4 と同様に考えれば、Ndの価数は+3、Oの価数は-2なので、Cuの価数は+2である。従ってその電子状態は $(3d)^9$ で $3d_{x^2-y^2}$ 準位から電子が1個抜けた状態 (half-filled) にある。通常バンド描像では金属となることが期待されるが、実際は反強磁性絶縁体である。これは電子間の相関が強く、電子が各Cuサイトに局在していることを意味している (モット絶縁体)。つまり各サイトに電子スピン $1/2$ が局在し、この局在スピンは酸素を介した超交換相互作用で反強磁性的に結合している。ラマン散乱から見積もった交換相互作用の大きさ (J) は30 Kで約 1070 cm^{-1} である^[36,37]。

1-3-2. Nd_2CuO_4 へのキャリアドーブと超伝導

数多くの実験は Nd_2CuO_4 構造に対して電子ドーブは容易であるのに正孔ドーブが極めて困難であることを示している^[38,39]。電子ドーブによる超伝導は最初 $\text{L}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ (L: Pr, Nd, Sm, $T_C \sim 24$ K)で見い出され、さらに同じ結晶構造の $\text{Eu}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$, $\text{L}_{2-y}\text{Th}_y\text{CuO}_4$ (L: Pr, Nd, Sm)^[40,41]でも観測された。

$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ についてはキャリアドーブによる状態図 (図1-3)が知られていて^[42]、その形状は正孔型の $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の場合^[43]とほぼ対称である。すなわち反強磁性体である ($T_N \sim 250$ K) 母相の Nd_2CuO_4 のNdイオンをCeイオンで置換していくと T_N は低下する^[44]。ただし $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の場合より、反強磁性相の組成域は広く T_N の低下もそれほど急峻ではない。 $y > 0.14$ で超伝導性が観測されるが、 T_C の置換量依存性は $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の場合ほど顕著ではない。 $y > 0.2$ では相分離が生じるため、高置換濃度域の状態図はこの図に示されているほど明確ではない。

またキャリアドーブは陽イオンの部分置換ないしは過剰の酸素イオンの導入によって従来行われてきたが、陰イオンを置換することによっても同様の効果が期待できる。このような考え方で、 $\text{L}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ (L: Pr, Nd)の超伝導性 ($T_C \sim 27$ K)がAT&Tのグループ

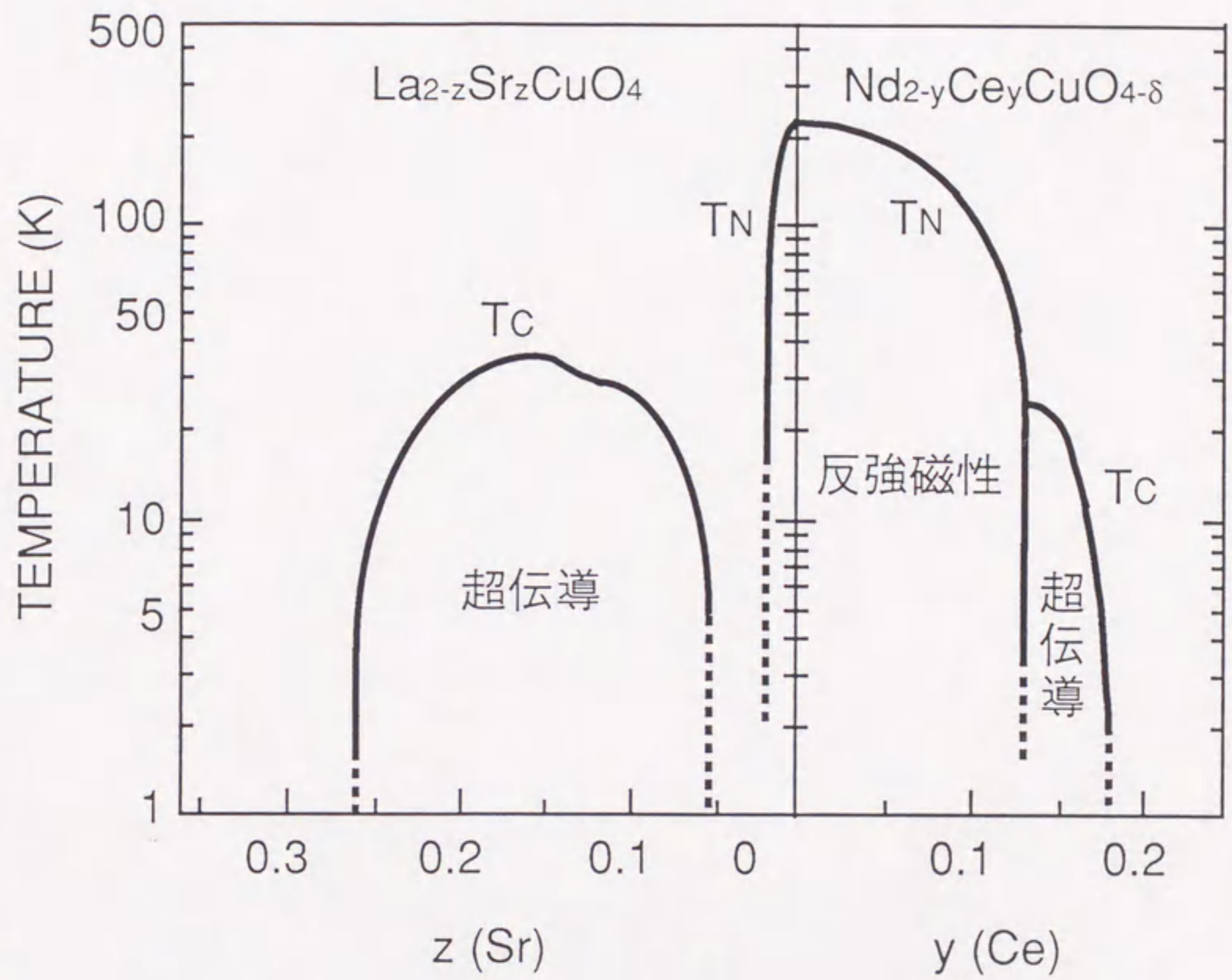


図 1 - 3 . $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ と $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の状態図

によって発見されたのは、 $L_{2-y}Ce_yCuO_4$ 超伝導体の発見の直後であった[1]。

参考文献

- [1] A.C.W.P. James, S.M. Zahurak and D.W. Murphy, *Nature* **338**, 240 (1989).
- [2] M. Klauda, J.P. Strobel, M. Lippert, G. Saemann-Ischenko, W. Gerhauser and H.-W. Neumuller, *Physica C* **165**, 251 (1990).
- [3] 高木英典、内田慎一、*固体物理* **25**, 203 (1990).
- [4] N. Nucker, P. Adelman, M. Alexander, H. Romberg, S. Nakai, J. Fink, H. Rietschel, G. Roth, H. Schmidt and H. Spille, *Z. Phys.* **B75**, 421 (1989).
- [5] J. Sugiyama, H. Yoshikawa, H. Hidaka, T. Sakurai, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B42**, 8039 (1990).
- [6] J. Sugiyama, S. Tokuono, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B43**, 10489 (1991).
- [7] I. Felner, D. Hechel and U. Yaron, *Physica C* **165**, 247 (1990).
- [8] C. Barlingay, V. Garcia-Vazquez, C.M. Falco, S. Mazumdar and S.H. Risbud, *Phys. Rev.* **B41**, 4797 (1990).
- [9] G. Hilscher, S. Pollinger, M. Forsthuber, N. Pillmayr, K. Remschnig, P. Rogl, M. Reissner, W. Steiner and P. Knoll, *Physica C* **167**, 472 (1990).
- [10] J.M. Tarascon, E. Wang, S. Kivelson, B.G. Bagley, G.W. Hull and R. Ramesh, *Phys. Rev.* **B42**, 218 (1990).
- [11] G. Xiao, M.Z. Cieplak, J.Q. Xiao and C.L. Chien, *Phys. Rev.* **B42**, 8752 (1990).
- [12] M.B. Maple, *Appl. Phys.* **9**, 179 (1976).
- [13] S. Kohiki, J. Kawai, T. Kamada, S. Hayashi, H. Adachi, K. Setune and K. Wasa, *Solid State Commun.* **73**, 787 (1990).
- [14] K. Suzuki, K. Kishino, T. Hasegawa and K. Kitazawa, *Physica C* **166**, 357 (1990);
Y. Idemoto, K. Fueki and T. Shinbo, *Physica C* **166**, 513 (1990).
- [15] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, K. Oh-ishi, Y. Syono and M. Tachiki, *Phys. Rev.*

- B4 2, 4263 (1990).
- [16]H.Oyanagi, Y.Yokoyama, H.Yamaguchi, Y.Kuwahara, T.Katayama and Y.Nishihara, Phys. Rev. B4 2, 10136 (1990).
- [17]S.Kambe, H.Yasuoka, H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. 60, 400 (1991)
- [18]S.Sugai and Y.Hidaka, Phys.Rev. B4 4, 809 (1991).
- [19]J.Sugiyama, Y.Ojima, T.Takata, K.Sakuyama and H.Yamauchi, Physica C173, 103 (1991).
- [20]J.Sugiyama, M.Kosuge, Y.Ojima, H.Yamauchi and S.Tanaka, Physica C179, 131 (1991).
- [21]J.Sugiyama, K.Matsuura, M.Kosuge, H.Yamauchi and S.Tanaka, Phys. Rev. B4 5, 9951 (1992).
- [22]J.Sugiyama, R.Itti, H.Yamauchi, N.Koshizuka and S.Tanaka, Phys. Rev. B4 5, 4952 (1992).
- [23]J.Sugiyama, T.Machi, I.Tomeno, H.Yamauchi, N.Koshizuka, S.Tanaka and H.Yasuoka, unpublished.
- [24]J.Sugiyama, J.H.Brewer, G.D.Morris, C.Niedermayer, T.M.Riseman, I.Shinkoda, H.Zhou, E.J.Ansaldo, H.Glucker, H.Yamauchi and S.Tanaka, Physica C193, 449 (1992).
- [25]P.Ganguly and C.N.R.Rao, J. Solid State Chem. 53, 193 (1984).
- [26]K.Takigawa and T.Kasuya, Solid State Commun. 70, 637 (1989).
- [27]S.Massidda, N.Hamada, J.Yu and A.J.Freeman, Physica C157, 571 (1989).
- [28]M.F.Hundley, J.D.Thompson, S-W.Cheong, Z.Fisk and S.B.Oseroff, Physica C 158, 102 (1989).
- [29]S.Ghamaty, B.W.Lee, J.T.Markert, E.A.Early, T.Bjornholm, C.L.Seaman and

- M.B.Maple, *Physica C* **160**, 217 (1989).
- [30]J.Akimitsu, H.Sawa, T.Kobayashi, H.Fujiki and Y.Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2646 (1989).
- [31]Y.Endoh, M.Matsuda, K.Yamada, K.Kakurai, Y.Hidaka, G.Shirane and R.J.Birgeneau, *Phys. Rev. B* **40**, 7023, (1989).
- [32]S.Skanthakumar, H.Zhang, T.W.Clinton, W-H.Li, J.W.Lynn, Z.Fisk and S.-W.Cheong, *Physica C* **160**, 124 (1989).
- [33]J.W.Lynn, I.W.Sumarlin, S.Skanthakumar, W-H.Li, R.N.Shelton, J.L.Peng, Z.Fisk and S-W.Cheong, *Phys. Rev. B* **41**, 2569 (1990).
- [34]S.Skanthakumar, H.Zhang, T.W.Clinton, I.W. Sumarlin, W-H.Li, J.W.Lynn, Z.Fisk and S.-W.Cheong, *J. Appl. Phys.* **67**, 4530 (1990).
- [35]G.M.Luke, B.J.Sternlieb, Y.J.Uemura, J.H.Brewer, R.Kadono, R.F.Kiefl, S.R.Kreitzman, T.M.Riseman, J.Gopalakrishnan, A.W.Sleight, M.A.Subramanian, S.Uchida, H.Takagi and Y.Tokura, *Phys. Rev. B* **42**, 7981 (1990).
- [36]S.Sugai, T.Kobayashi and J.Akimitsu, *Phys. Rev. B* **40**, 2686 (1989).
- [37]P.E.Sulewski, P.A.Fleury, K.B.Lyons, S-W. Cheong and Z.Fisk, *Phys. Rev. B* **41**, 225 (1990).
- [38]Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- [39]H.Takagi, S.Uchida, H.Iwabuchi, H.Eisaki, K.Kishino, K.Kitazawa, K.Fueki and S.Tanaka, *Physica B* **148**, 349 (1987).
- [40]J.T.Markert and M.B.Maple, *Solid State Commun.* **70**, 145 (1989).
- [41]J.T.Markert, E.A.Early, T.Bjornholm, S.Ghamaty, B.W.Lee, J.J.Neumeier, R.D.Price, C.L.Seaman and M.B.Maple, *Physica C* **158**, 178 (1989).
- [42]H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 1197 (1989).
- [43]H.Takagi, T.Ido, S.Ishibashi, M.Uota, S.Uchida and Y.Tokura, *Phys. Rev. B* **40**,

2254 (1989).

[44]G.M.Luke, L.P.Le, B.J.Sternlieb, Y.J.Uemura, J.H.Brewer, R.Kadono, R.F.Kiefl, S.R.Kreitzman, T.M.Riseman, C.E.Stronach, M.R.Davis, S.Uchida, H.Takagi, Y.Tokura, Y.Hidaka, T.Murakami, J.Gopalakrishnan, A.W.Sleight, M.A.Subramanian, E.A.Early, J.T.Markert, M.B.Maple and C.L.Seaman, Phys. Rev. B4 2, 7981 (1990).

第2章 実験方法

2-1. 試料の作製

今回の実験に用いた試料は、全て金属酸化物又はフッ化物粉末を原料とし、通常の固相反応法により作製した。一般的な作製手順をフローチャートの形で図2-1に示した。作製条件の詳細は、各々の実験結果の章で述べてある。

2-2. 構造解析

2-2-1. X線回折

各試料の構造は粉末X線回折（マックサイエンス、MXP18）により解析した。使用したX線源（最大18kW）の対陰極はCuで、出力は40kV、200mAであった。 K_{α} 線だけを分離するためにNiフィルターを用いた。さらに高圧Heの断熱膨張を利用した、冷凍機型低温ステージ上に試料をセットして、30-300Kの温度範囲でのX線回折も測定した。

試料の結晶構造の推定および不純物相の同定の測定条件は以下のとおりである。

測定回折角範囲	: 2 θ =5-75度
サンプリング幅	: 0.01度
スキャン速度	: 8度/分

格子定数の測定ではSi単結晶粉末を標準試料に用いた。測定条件を以下に示す。

測定回折角範囲	: 2 θ =40-90度
サンプリング幅	: 0.01度
スキャン速度	: 1度/分

Nd₂CuO₄構造正方晶からの9本の回折線を用い、 K_{α_2} 線からの回折線は解析プログラムで取り除いて、最小2乗法により格子定数を求めた。

2-2-2. SEMとTEM

試料内の結晶粒成長や粒界の構造を調べるために、走査型電子顕微鏡（SEM）による

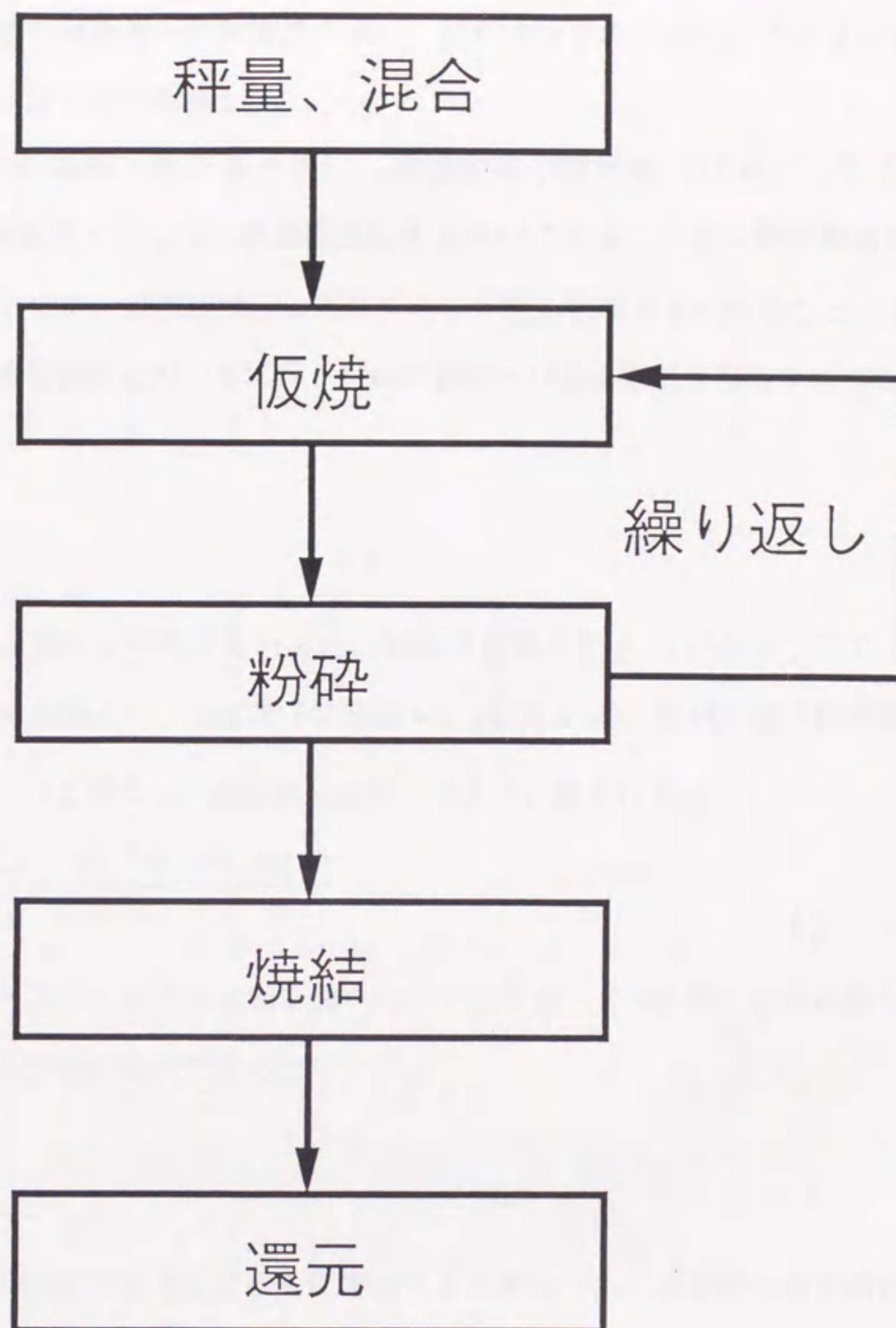


図 2 - 1 . 焼結体試料の作製法

観察を行った。観察には焼結体の破断面を用い、試料表面でのチャージアップを避けるために、試料表面に薄く金を蒸着した。

粒内の結晶構造の詳細を調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立、H-9000UHR) による観察も行った。加速電圧は300kVである。一般に酸化物超伝導体は水と反応しやすいので、観察用試料は溶媒を用いず焼結試料を単に砕くことによって作製した。また (導電性向上のために行う) 試料表面への金属蒸着は行わなかった。

2-3. 輸送特性

2-3-1. 抵抗率

通常の直流4端子法により測定を行った。試料の配置を図2-2に示す。ここで試料に流す電流 I (電流密度 J)、測定端子間電圧 V_1 (電界 E_1)、試料の端子間距離、幅、厚さを各々 d 、 w 、 t とすると、抵抗率 ρ は以下のように表される。

$$\rho = \frac{E_1}{J} = \frac{V_1/d}{I/(wt)} = \frac{V_1 wt}{I d} \quad (2-1)$$

測定用電極は銀ペースト、あるいは超音波ハンダこてを使ってIn金属により作製した。印加電流密度は約25 mA/cm²である。

2-3-2. ホール係数^[1]

試料中のキャリア濃度の置換による変化を調べるために、ホール係数を直流法により測定した。薄板状試料を図2-2のように磁場中に配置する。試料の両端に電流用電極を付ける。磁界 H (磁束密度 B) を図中の z 軸方向に加え、磁界および電流に垂直方向の電界 E を測定する。ここで試料の幅を w 、厚さを t とする。試料に印加した電流 I (電流密度 J)、 E_2 測定端子間の電圧を V_2 とする。ホール係数 R_H は以下のように表わされる。

$$R_H = \frac{E_2}{BJ} = \frac{V_2/w}{BI/(wt)} = \frac{V_2 t}{BI} \quad (2-2)$$

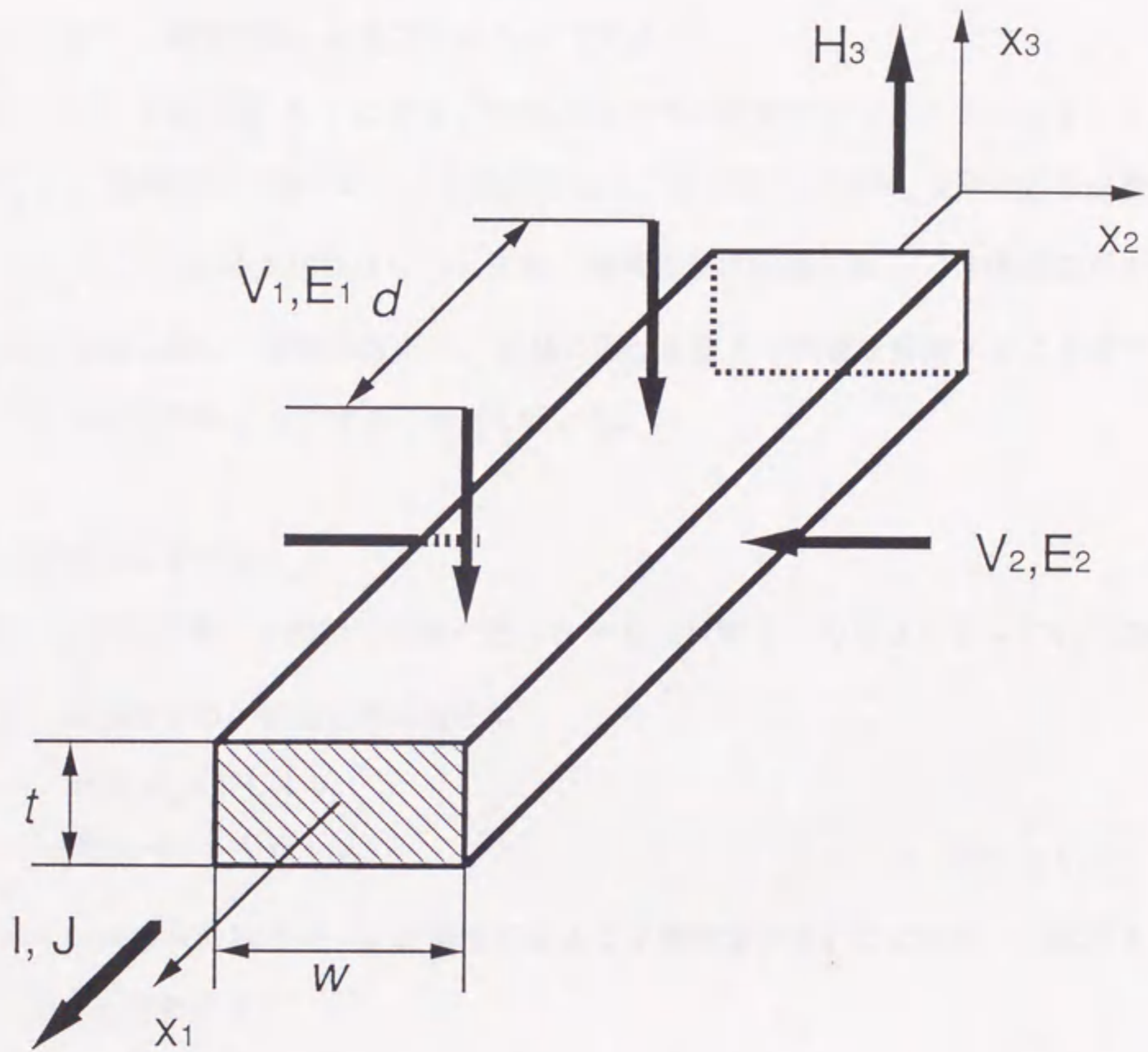


図 2-2. 抵抗率とホール係数の測定

一定の R_H に対しては V_2 は t に反比例するので、薄い試料ほど測定電圧は大きくなる。磁場は $H = 6 \text{ T}$ または 8 T (実際は $B = 6 \text{ T}$ または 8 T) で、超伝導マグネットにより発生させた。測定用試料は焼結体からダイヤモンドカッターで切り出した薄板を研磨して得た。その代表的なサイズは 10 mm 長、 2 mm 幅、 0.12 mm 厚である。電極は超音波ハンダこてを使って In 金属により作製した (電極部分の接触抵抗が 1Ω 以下であることが望ましい)。電流密度 J は約 20 A/cm^2 である。

測定系のブロック図を図 2-3 に示す。実際の測定では電流を流したことによる熱起電力 V_t 、電極間の位置ずれによる抵抗成分 R_r 、磁気抵抗成分 R_m を取り除く必要がある。 V_t 、 R_r には磁場依存性はないとする。磁気抵抗は磁場に関しては偶関数だが、ホール抵抗は磁場に関して奇関数なので、磁場の極性を変えて両者を分離することができる。このために以下のような方法で測定を行った。

1) 磁場を変化させる方法。

図 2-2 のように配置した試料で温度一定、 $H = 0$ の状態で I の極性を変えて V_2 (以後 V と略す) を測定する。観測される電圧は

$$\begin{aligned} V(0, +I) &= IR_r + V_t \\ V(0, -I) &= -IR_r + V_t \end{aligned} \quad (2-3)$$

となる。次に $H = +H$ の状態で、 I の極性を変えて V を測定する。ここでホール抵抗を $R_h = R_H B / t$ と定義すると

$$\begin{aligned} V(+H, +I) &= I(R_r + R_m + R_h) + V_t \\ V(+H, -I) &= -I(R_r + R_m + R_h) + V_t \end{aligned} \quad (2-4)$$

と表される。最後に $H = -H$ の状態で、 I の極性を変えて V を測定する。これは

$$\begin{aligned} V(-H, +I) &= I(R_r + R_m - R_h) + V_t \\ V(-H, -I) &= -I(R_r + R_m - R_h) + V_t \end{aligned} \quad (2-5)$$

と表される。これらより

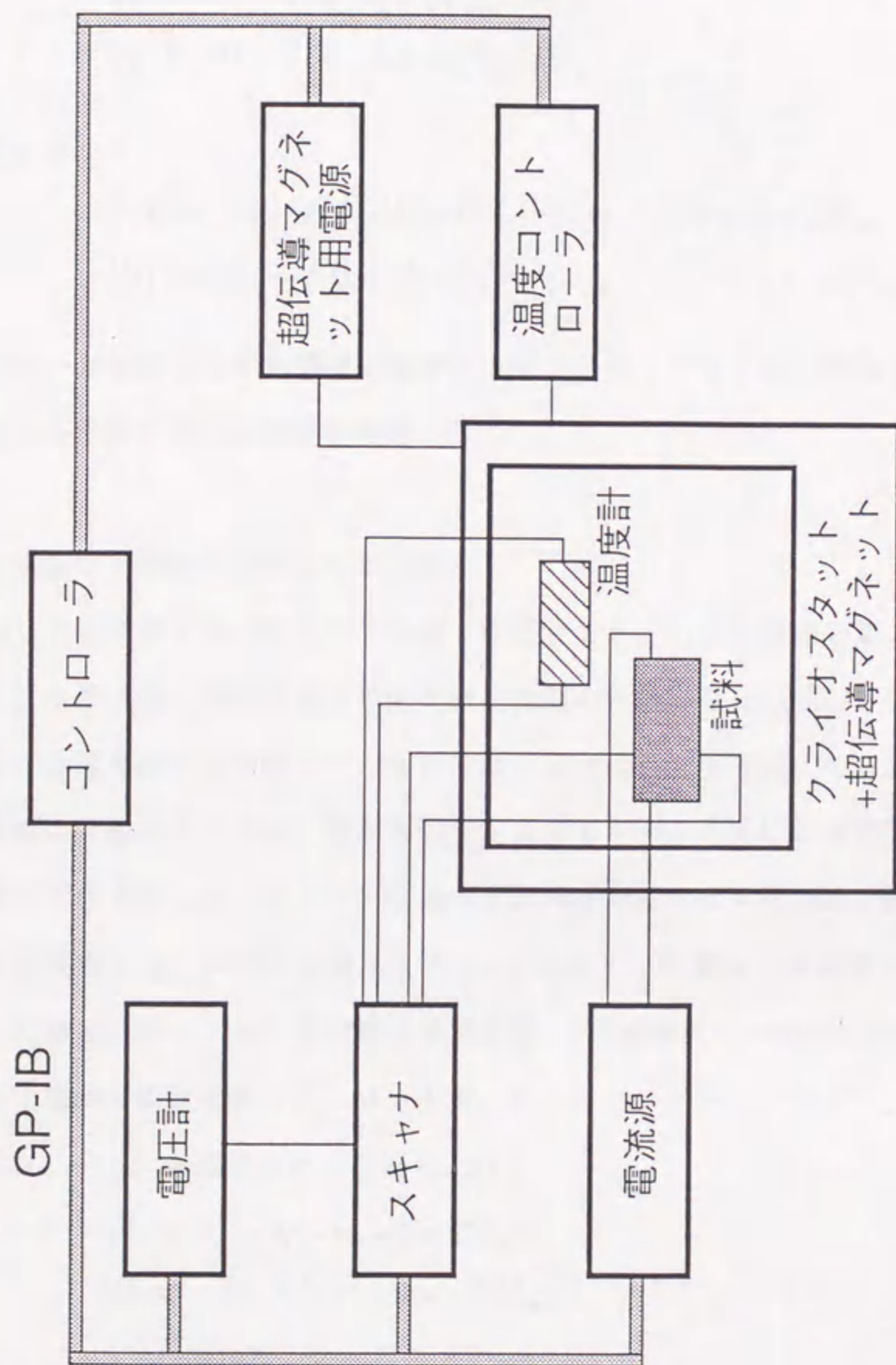


図2-3. ホール係数測定系ブロック図；
温度計には白金抵抗体または炭素抵抗体を利用

$$\begin{aligned}
V(+H, +I) - V(0, +I) &= I(R_m + R_h) \\
V(+H, -I) - V(0, -I) &= -I(R_m + R_h) \\
V(-H, +I) - V(0, +I) &= I(R_m - R_h) \\
V(-H, -I) - V(0, -I) &= -I(R_m - R_h)
\end{aligned}
\tag{2-6}$$

を得る。従って

$$\begin{aligned}
\{V(+H, +I) - V(0, +I)\} - \{V(-H, +I) - V(0, +I)\} &= 2IR_h \\
\{V(+H, -I) - V(0, -I)\} - \{V(-H, -I) - V(0, -I)\} &= -2IR_h
\end{aligned}
\tag{2-7}$$

から、ホール抵抗成分を見積ることができる。このような手順を温度を変えて繰り返して、ホール係数の温度依存性を測定した。

2) 定磁場中で試料を回転させる方法。

上述した測定法では一定温度で磁場を変化させる。しかし磁場を変えると温度制御に用いる白金抵抗体の抵抗値もその磁気抵抗効果のために変化してしまう。温調器はこの抵抗変化を温度変化と判断して、僅かではあるが試料温度を変えてしまう。抵抗率の温度依存性の大きな試料では、僅かな温度変化でもホール効果による電圧よりはるかに大きな電圧変化を生じる。そこで定磁場中で試料を回転させて実効的に磁場を変化させる測定法も併用した。試料の配置法を図2-4に示す。位置a)は磁場 $H=+H$ の状態である。位置a)から180度回転させた位置b)は磁場 $H=-H$ の状態に対応する。各々の位置で電流の極性を変えて、 $V(+H, +I)$ 、 $V(+H, -I)$ 、 $V(-H, +I)$ 、 $V(-H, -I)$ を測定した。これらより；

$$\begin{aligned}
V(+H, +I) - V(-H, +I) &= 2IR_h \\
V(+H, -I) - V(-H, -I) &= -2IR_h
\end{aligned}
\tag{2-8}$$

からホール抵抗成分を求めた。

なお本手法では温度を連続的に変化させながら（たとえば $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却しながら）、位置a)、b)、a)、...と位置を変えて測定を行った。温度 T_n の時に位置a)で測

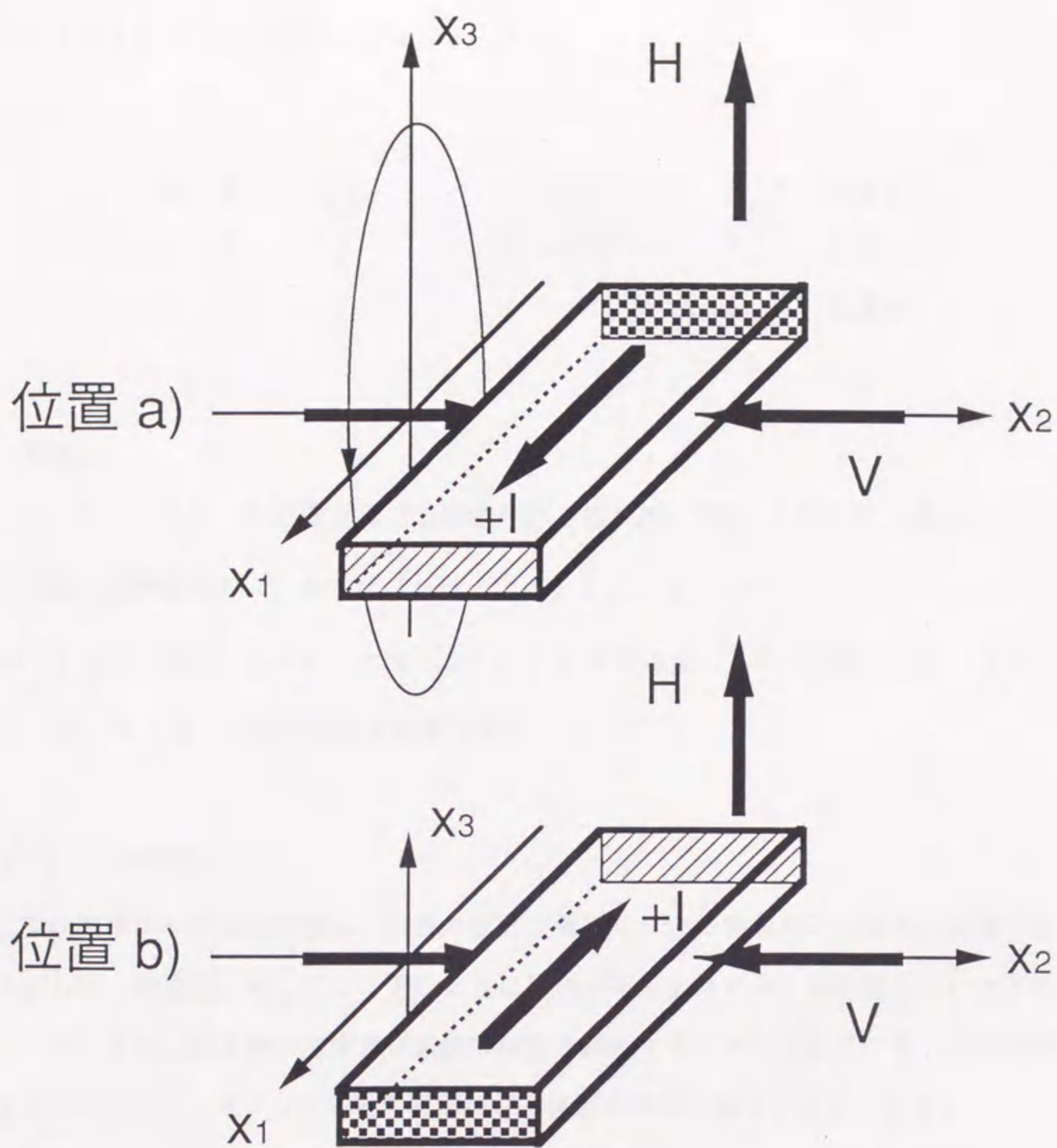


図 2-4. 回転法によるホール係数測定
の配置；位置 b)は位置 a)の試料を X_2
軸の周りに180度回転させた。

定したとすると、測定電圧 $V(H, I, T)$ は

$$\begin{array}{ll} V(-H, +I, T_{n-1}), & V(-H, -I, T_{n-1}) \quad \text{位置 b)} \\ V(+H, +I, T_n), & V(+H, -I, T_n) \quad \text{位置 a)} \\ V(-H, +I, T_{n+1}), & V(-H, -I, T_{n+1}) \quad \text{位置 b)} \end{array}$$

となる。

$V(H, +I, T)$ の温度及び位置依存性を模式的に図 2-5 に示す。温度 T_n のホール係数を見積るために、まず $V(-H, \pm I, T_{n-1})$ と $V(-H, \pm I, T_{n+1})$ から内挿 (2 次式で補完) して $V(-H, \pm I, T_n)$ を求める。これと測定した $V(+H, \pm I, T_n)$ からホール抵抗成分を計算した。

2-3-3. 熱電能^[2]

多結晶試料の輸送特性は、粒界や粒界に偏析している微量の不純物等の影響を受ける。しかし熱電能に対しては、そのような試料の不完全性はあまり影響しないと言われている。さらに熱電能の温度及び組成依存性を解析することによって、キャリア濃度の変動のみならず、キャリアの散乱機構や電子構造の変化を知ることができる。

熱電能の測定は直流法により行った。測定系の概略を図 2-6 に示す。試料に温度差 ΔT を付け、試料の両端にはこの温度差を測定する 2 組の熱電対 (銅-コンスタンタン) が付けられている。ここで試料の低温側接合部 (ヒーターと逆側) の温度を T_n 、温度差を付けるためのヒーター電流を I 、2 組の熱電対の検出する温度を T_1 、 T_2 、($\Delta T = T_2 - T_1$)、起電力を V_1 、 V_2 、各温度での起電力の温度微分を $(dV/dT)_T$ とすると、 T_1 、 T_2 は以下のように表わされる。

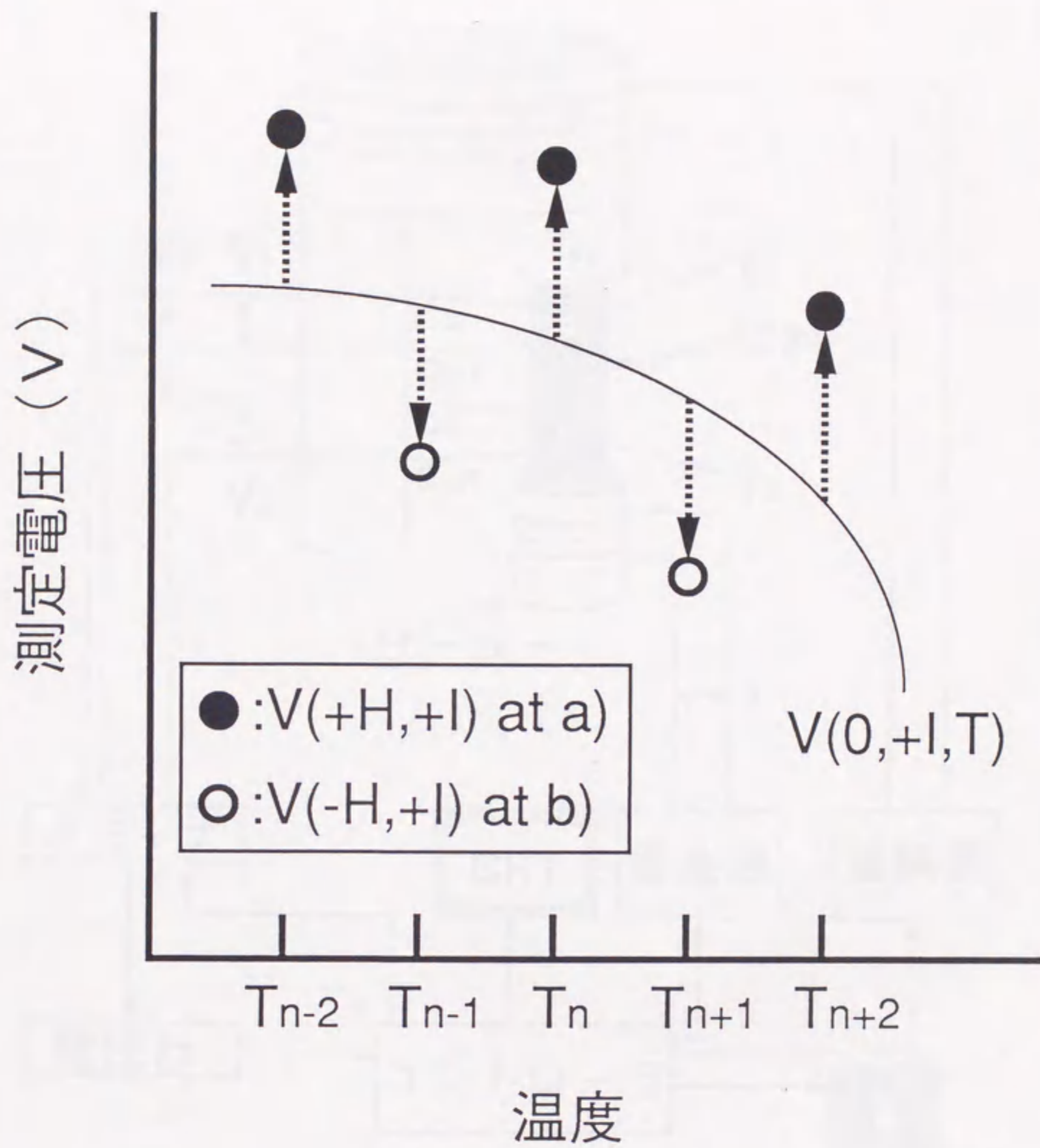


図 2 - 5 回転法によるホール係数測定の出力の模式図

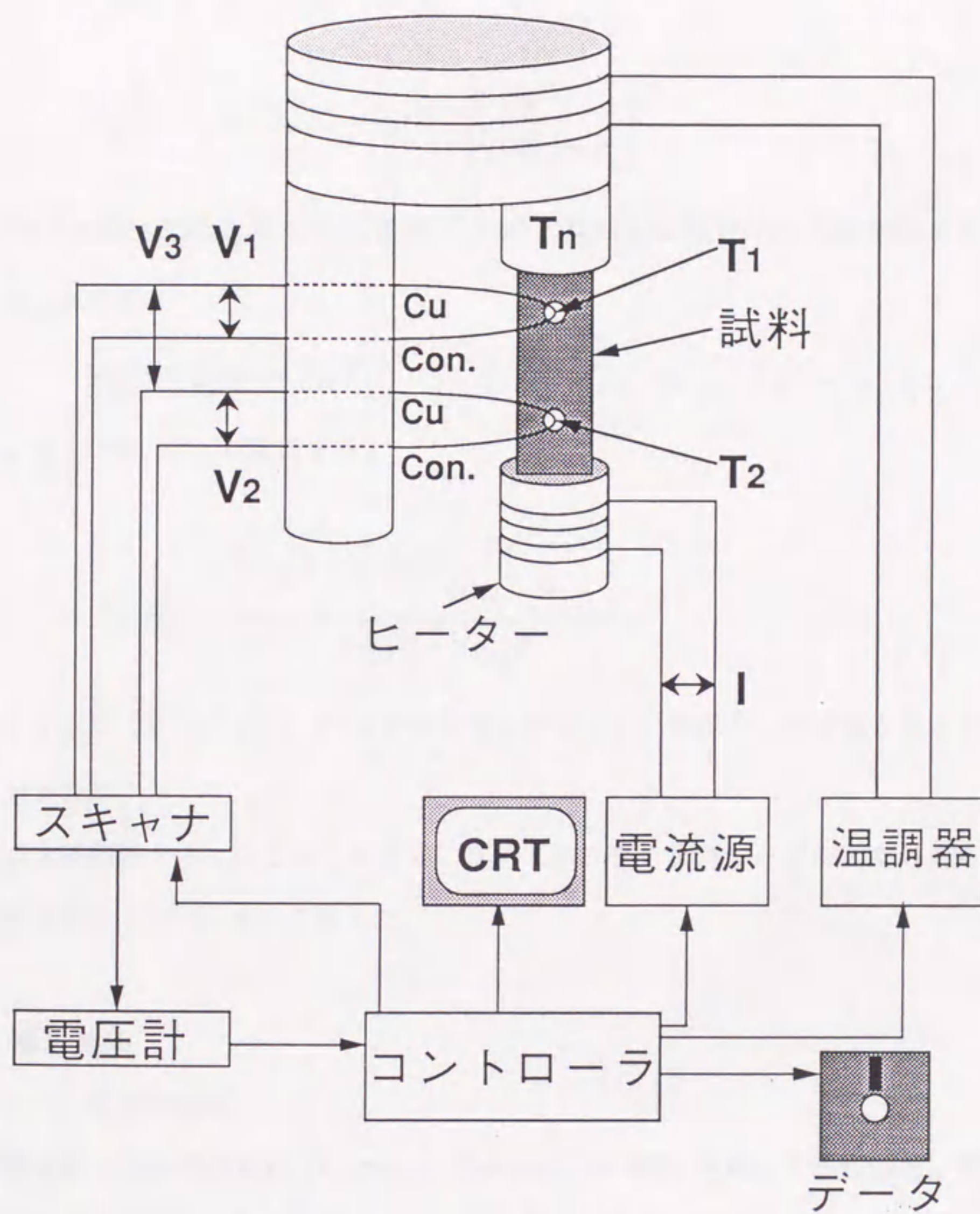


図 2 - 6 . 熱電能の測定系

$$T_1(l) = T_n + \{V_1(l) - V_1(0)\} \left\{ \left(\frac{dV}{dT} \right)_{T=T_n} \right\}^{-1}$$

$$T_2(l) = T_n + \{V_2(l) - V_2(0)\} \left\{ \left(\frac{dV}{dT} \right)_{T=T_n} \right\}^{-1} \quad (2-9)$$

各熱電対のCu側の起電力差を V_3 、温度 T_n の時の試料と熱電対のCuの熱電能をそれぞれ S 、 S_{Cu} とすると、

$$V_3(l) - V_3(0) = S\Delta T(l) - S_{Cu}\{T_2(l) - T_n\} + S_{Cu}\{T_1(l) - T_n\} \quad (2-10)$$

となる。 $V_{12} = V_2 - V_1$ と定義すると、

$$S - S_{Cu} = \frac{\{V_3(l) - V_3(0)\} \left\{ \left(\frac{dV}{dT} \right)_{T=T_n} \right\}^{-1}}{V_{12}(l) - V_{12}(0)} \quad (2-11)$$

である。 S_{Cu} と $(dV/dT)_T$ の温度依存性は知られているので、測定値から S を見積ることができる。

測定温度範囲は20 Kから300 Kで、5 Kステップで昇温しながら測定を行った。 ΔT は測定中0.3-0.4 Kに保った。

2-4. 磁気特性

2-2-4-1. 直流帯磁率

直流帯磁率はSQUID磁束計 (Quantum Design、MPMS) を用いて測定した。磁場は超伝導ソレノイド磁石により発生する。試料は超伝導磁束勾配計の1次コイルの中に挿入され、2次コイルがrfSQUIDに結合されている。試料が検出コイルの中で上下方向に移動すると、試料の位置の関数として磁束の変化が生じる。測定回路は既知の磁化率の試料を使って校正されているので、磁束計の読みから試料の磁化率が求められる。

2-4-2. NMR^[3]

核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) は、核スピンのゼーマン分裂準位間の遷

移によるマイクロ波の共鳴吸収を測定する手法である。原子の磁気モーメントの主な担い手はその非閉殻電子の軌道又はスピンである。しかし原子核自身もわずかながら磁気モーメント μ_n をもっている。核スピンを \hbar を単位として I で表すと、

$$\mu_n = \gamma_n \hbar I = g_n \mu_N I \quad (2-12)$$

である。ここで γ_n は核の磁気回転比、 μ_N は核磁子、 g_n は陽子に対するジャイロ磁気比である。

スピン I をもつ核を静磁場 H の中におく。 H の大きさを H_0 としその方向を z 軸にとると、核スピンは z を軸として歳差運動を行なう。磁気モーメントと磁場との相互作用 ω は

$$\omega = -\mu_n \cdot H = -\gamma_n \hbar H_0 I_z \quad (2-13)$$

の形で表される。すなわち核スピンは z 軸方向に量子化され、とりうるエネルギー E は

$$E = -\gamma_n \hbar H_0 m \dots (m = I, I-1, \dots, -I) \quad (2-14)$$

の等間隔のゼーマン準位に分裂する。ここで m は I_z の固有値である。いま m の準位にあるスピんに、 $\Delta E = \gamma_n \hbar H_0$ のエネルギーの高周波磁場を当てて $m \rightarrow m \pm 1$ の遷移を起こさせることが、「核磁気共鳴 (NMR)」現象である。この時の高周波磁場の角振動数 ω_n は

$$\hbar \omega_n = \Delta E = \gamma_n \hbar H_0 \quad (2-15)$$

なので、 $\omega_n = \gamma_n H_0$ により与えられ、これをラーモアの振動数と言う。

すなわち核磁気モーメントをもつ系に固有の振動数 (外部よりかけた静磁場の下での核磁気モーメントの回転歳差運動の振動数) と、外部高周波磁場との間に共鳴が起こることが核磁気共鳴現象である。

実際の測定はパルスエコー法により、当所および東京大学物性研究所の測定系を用いて行なった。

2-4-3. μ SR (ミュオンスピン回転・緩和法) [4-7]

ミュオンは中間子の一種で、正と負の電荷を持つ μ^+ と μ^- がある。どちらもスピン

は1/2なので磁気プローブとして最適である。 μ SR実験に用いるようなミュオンビームを得るためには、まず加速器で得られる高エネルギーの陽子をBe等で作られた標的に衝突させてパイオンを発生させる。パイオンは以下のように崩壊するので、ミュオンが得られる。



ここで ν_μ 、 $\bar{\nu}_\mu$ はそれぞれミュオンニュートリノ、反ミュオンニュートリノである。今回の実験で用いたのは μ^+ なので、以後 μ^+ に説明を限定する。パイオンの崩壊によって生成したミュオンのスピンは進行方向に向きが揃っている（偏極している）。このスピン偏極した μ^+ を試料中に打ち込むと、 μ^+ は陽子と同様に振る舞う。酸化物超伝導体中ではO-H結合と類似のO- μ^+ 結合を作り、酸素原子の近くに位置を占めると言われている。

ミュオンは不安定な粒子で、2.2 μ s後には以下のような過程で陽電子と2つのニュートリノに崩壊する。



陽電子の放出はスピンの方向に対して空間異方性を持つ。スピンの方向に対して θ の角度にカウンターを置き陽電子数を計測すると、

$$N_0(t) = N_0 \left[B + \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) \{1 \pm A_0 \cdot P(t) \cos\theta\} \right] \quad (2-18)$$

の時間スペクトルが観察される。Bは時間に依存しないバックグラウンド成分、 A_0 はカウンター位置における空間異方性、 $P(t)$ は時刻 t における μ^+ のスピン偏極度である。実験では $t=0$ での μ^+ のスピンに平行($\theta=0$)と反平行($\theta=\pi$)の方向に、試料に対して対称な位置にカウンターを配置し(図2-7)、それぞれで観測される陽電子の時間スペクトル $N_F(t)$ 、 $N_B(t)$ (F、Bは前方と後方カウンターの略)を測定する。

$$\begin{aligned}
 N_F(t) &= N_0^F \left[B_F + \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) \{1 + A_0^F \cdot P(t)\} \right] \\
 N_B(t) &= N_0^B \left[B_B + \exp\left(-\frac{t}{\tau_\mu}\right) \{1 - A_0^B \cdot P(t)\} \right]
 \end{aligned}
 \tag{2-19}$$

と表される。各時間スペクトルからバックグラウンドを引いたスペクトルを $F(t)$ 、 $B(t)$ とすると、実験的に求められる空間異方性 $A(t)$ は、

$$A(t) = \frac{B(t) - F(t)}{B(t) + F(t)}
 \tag{2-20}$$

である。補正された空間異方性は、

$$A_0^B \cdot P(t) = \frac{(\alpha - 1) + (\alpha + 1)A(t)}{(\alpha\beta + 1) + (\alpha\beta - 1)A(t)}
 \tag{2-21}$$

と表される。ここで

$$\begin{aligned}
 \alpha &\equiv \frac{N_0^F}{N_0^B} \\
 \beta &\equiv \frac{A_0^F}{A_0^B}
 \end{aligned}
 \tag{2-22}$$

である。 $\alpha = \beta = 1$ のときには、 $A_0^B \cdot P(t) = A(t)$ である。本論文中的 μ SR スペクトルはこの値が示してある。

外部磁場をかけずとも、磁氣的に整列した試料（強磁性体、反強磁性体等）中に打ち込んだ μ^+ は、自身の周りの内部磁場 H_{int} により歳差運動をする。この歳差運動の周期 ω と H_{int} 間には $\gamma_\mu / 2\pi$ ($= 13.55 \text{ MHz/kG}$) をミュオンのジャイロ磁気比とすると、

$$\omega = \gamma_\mu |H_{\text{int}}|
 \tag{2-23}$$

の関係が成り立つ。従ってこの歳差運動を観測すれば結晶格子中の μ^+ の位置での内部磁場の強さを見積ることができる。これが零磁場 μ SR (ZF- μ SR) 法である (図 2-7 (a))。

高温超伝導体のような第2種超伝導体の磁束侵入長 λ を測定するためには、図2-7(b)に示す様な、 $H_{c1} < H_{ext} < H_{c2}$ の外部磁場 H_{ext} を μ ＋スピン偏極方向と垂直にかける(横磁場 μ SR (TF- μ SR))。すると μ ＋スピンは歳差運動をする。このとき超伝導相における磁場の部分的遮蔽により生じた物質中での侵入磁場の不均一性は、この歳差運動の振幅の減衰、すなわちスピン緩和として観測される。

実験はTRIUMF (Tri-University Meson Facility, Vancouver, B.C., Canada)で行なった。試料はHeガスフロー型のクライオスタットに取付けられ、測定温度範囲は3.8-300 Kである。温度は炭素ガラス抵抗体又は白金抵抗体により検出した。

2-5. 表面物性、光電子分光^[8]

物質に電磁波を照射すると光電効果により光電子が放出される。この光電子の運動エネルギーや強度を測定することにより試料表面の分析を行なうのが光電子分光法である。光電子分光は入射エネルギー源の波長によって、X線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、紫外光電子分光(UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)に大別される。XPSは軟X線(波長 ~ 1 nm)を励起光として、主に内殻準位からの光電子を測定する。UPSは真空紫外域(波長200-数nm)の励起光を用いて、主に価電子帯からの光電子放出を測定する。光電子分光の分析深さは光電子の脱出深さで決まり、通常1-2 nmである。

試料内の電子はそれぞれ量子化されたエネルギー準位に束縛されているので、一定のエネルギーの照射によって放出される電子は、それぞれの準位に対応した運動エネルギーを持つ。真空及びフェルミ準位をそれぞれ E_V 、 E_F 、入射光子のエネルギーを $h\nu$ 、真空中での光電子の運動エネルギーを E_k' 、その測定値を E_k 、測定する電子の真空準位およびフェルミ準位からの結合エネルギーをおのおの E_b^V 、 E_b^F 、試料及びスペクトロメーターの仕事関数をおのおの ϕ_s 、 ϕ_{sp} とする。各関数間の関係を図2-8に示す。従って真空及びフェルミ準位から求めた結合エネルギーは、

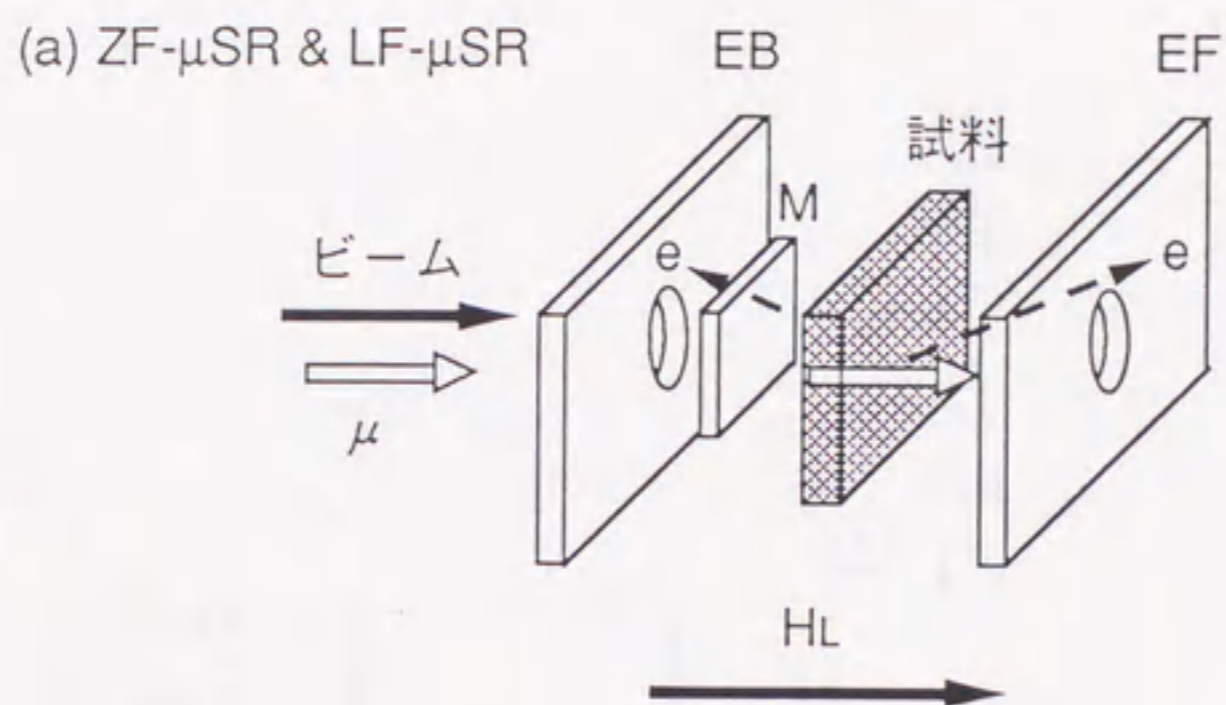


図 2-7 (a) . 零磁場および縦磁場 μ SR 法 ;
M はミュオン検出用、EB、EF は陽電子
検出用シンチレーションカウンター

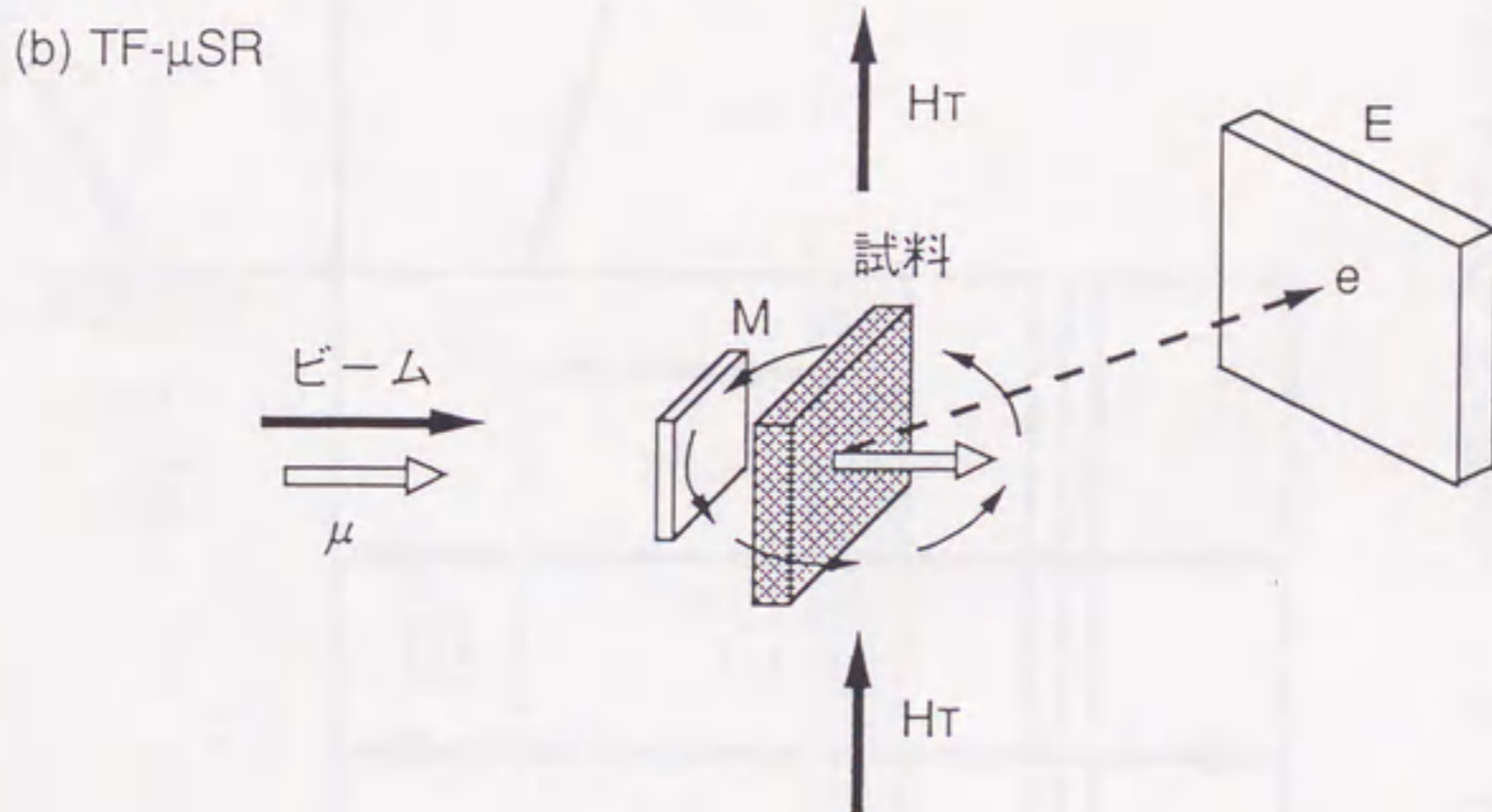


図 2-7 (b) . 横磁場 μ SR 法 ; E は陽電子
検出用シンチレーションカウンター

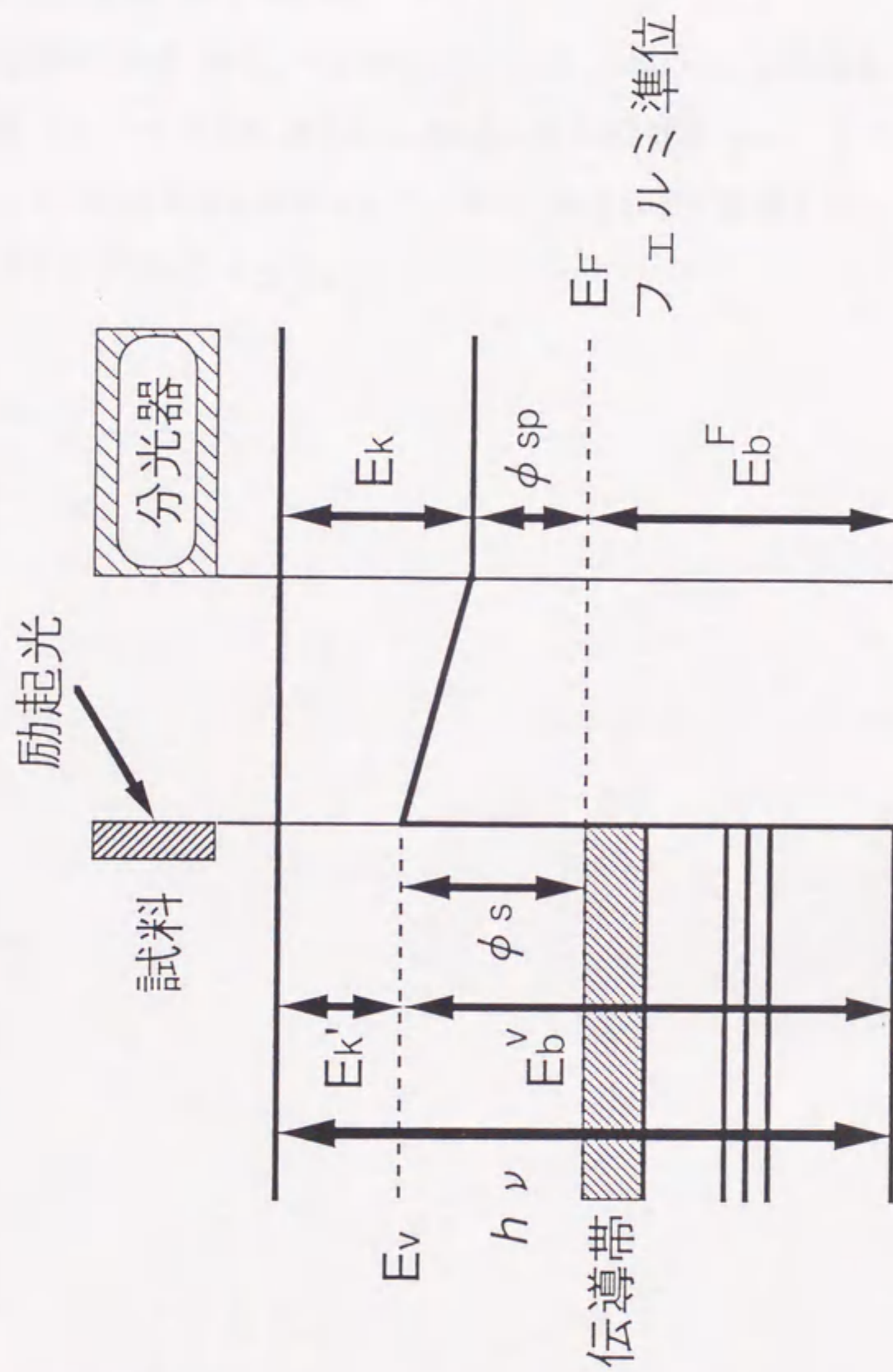


図2-8. 光電子の放出過程のエネルギー関係

$$E_b^F = E_b^V - \phi_s = h\nu - E_k' - \phi_s$$

$$E_b^F = h\nu - E_k - \phi_{sp}$$

(2-24)

で表される。試料の ϕ_s は一般に不明なので E_b^V は直接求められないが、 E_b^F は ϕ_{sp} がわかっているならば容易に求められる。

測定はESCALAB Mk II (VG Scientific Ltd.) を用いた。励起源としてXPSにはAl陽極のX線管 ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$)、UPSにはHe放電管 ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) を用いた。ただしどちらの励起源も単色化していない。測定は全て室温で行い、測定中の真空度は $\sim 2 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ であった。

参考文献

- [1]実験物理講座 1 6 「電気物性」、岡田利弘編、(共立出版、東京、1980) pp.54-57.
- [2]実験物理講座 1 6 「電気物性」、岡田利弘編、(共立出版、東京、1980) pp.130-134.
- [3]A.Abragam: *Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, 1961); 益田義賀：核磁気共鳴の基礎、(丸善、東京、1985) .
- [4]A.Schenck: *Muon Spin Rotation: Principles and Applications in Solid State Physics*, (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [5]S.F.J.Cox, *J.Phys. C* 20, 3187 (1987).
- [6]植村泰朋、*固体物理*、25, 711 (1990).
- [7]西山樟生、*固体物理*、26, 693 (1990); 植村泰朋、*固体物理*、26, 723 (1990); 西田信彦、*固体物理*、26, 737 (1990).
- [8]「表面分析」、染野 檀、安盛岩雄編、(講談社、東京、1976) pp.224-266.