

第3章 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 超伝導体の構造と物性

(陰イオン置換)

3-1. はじめに

既に説明したように、従来銅酸化物超伝導体のキャリア濃度制御は、陽イオンの一部置換または過剰酸素の導入によって行われてきた。電子型超伝導体の場合も例外ではなく、最初に発見された $L_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ (L : Pr, Nd, Sm)では、3価のLイオンを4価のCeイオンで置換して電子をドーピングしている^[1,2]。

しかし陰イオンの置換によっても同様の制御は可能なはずである。酸素は通常-2価なので、その一部を-3価のイオンで置換すれば正孔ドーピング、-1価のイオンで置換すれば電子ドーピングが可能である。しかし-3価のイオン (N, P, As) は一般に共有結合性が強く、さらにP、Asは酸素との共存下では+3価が優勢となる^[3]。また窒化物は一般に融点が高く、酸素を部分置換した安定な化合物は知られていない^[4]。一方-1価のイオンの例はハロゲン (F, Cl, Br, I) である。特にFは O^{2-} とイオン半径も近く^[5]イオン結合性も強いので、キャリアドーピングには最適である。

このような考え方の下にAT&Tのジェームズ (A.C.W.P. James) 等は $L_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ (L : Pr, Nd)の超伝導性を発見した^[6]。しかし $L_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の構造と物性については数件の報告例はあるものの^[7-9]、その詳細は明らかになっていない。そこで我々は $L_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の(特に $L=\text{Nd}$ の場合について) 作製条件、構造、物性(主に輸送特性)を詳細に調べたので、その結果をまとめて報告する。

3-2. 作製条件の検討^[10]

3-2-1. 試料の作製

試料の作製条件を明らかにするために、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.5$) の多結晶試料を以下のような通常の固相反応法により作製した。出発原料としては Nd_2O_3 、 CuO 、 NdF_3 の粉末を用い、上記配合組成の粉末を遊星ボールミルで攪拌した(溶媒:エタノール)。混合粉末を乾燥後、ペレット状にプレス成形して、 860°C で10時間、 $20\% \text{O}_2/\text{Ar}$ 気流中で仮焼した。仮焼体を粉碎後、棒状にプレス成形して $T_s=950-1150^\circ\text{C}$ で14時間、 $1\% \text{O}_2/\text{Ar}$ 気流中で本焼した。さらにその後 $T_a=910^\circ\text{C}$ で14時間、窒素気流中で還元し、室温まで炉冷した(冷却速度 $\sim 4^\circ\text{C}/\text{分}$)。なお $T_s=1150^\circ\text{C}$ の試料は部分的に熔融したので、これ以上の温度での焼結は行なわなかった。

各試料の組成はEPMAで、結晶構造は粉末X線回折で、微細構造はSEM観察で調べた。さらに各試料の帯磁率(SQUID)と抵抗率(直流4端子法)の温度依存性を測定した。

3-2-2. 結晶構造

図3-1は 1100°C で焼結後 910°C で還元した $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.5$)のXRDパターンである。 $x=0-0.2$ の試料の回折パターンは、 Nd_2CuO_4 型の正方晶のピークのみから成っている。すなわち $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.2$)はほぼ単相である。一方 $x=0.3-0.5$ の試料の回折パターンは、 Nd_2CuO_4 型の正方晶のピークの他に、 $\text{NdOF}^{\text{註}}$ 、 CuO からの弱いピークも含んでいる。つまり $x \geq 0.3$ の試料はいくつかの相の混合物である。すなわちFの固溶限は $x \sim 0.3$ である。EPMAの観察もこの結果を支持している。

この試料の格子定数(a 、 c)とF置換量 x ($0-0.5$)との関係を図3-2(a)、2(b)に示す。 a の値は $x=0.3$ 付近までは x に比例して増加するが、それ以上では飽和傾向を示す。反対に c の値は $x=0.3$ 付近までは x に比例して減少し、それ以

^註 NdOF は絶縁体(淡い水色)で $5-300\text{K}$ の温度範囲で常磁性(キュリーワイス的)である。

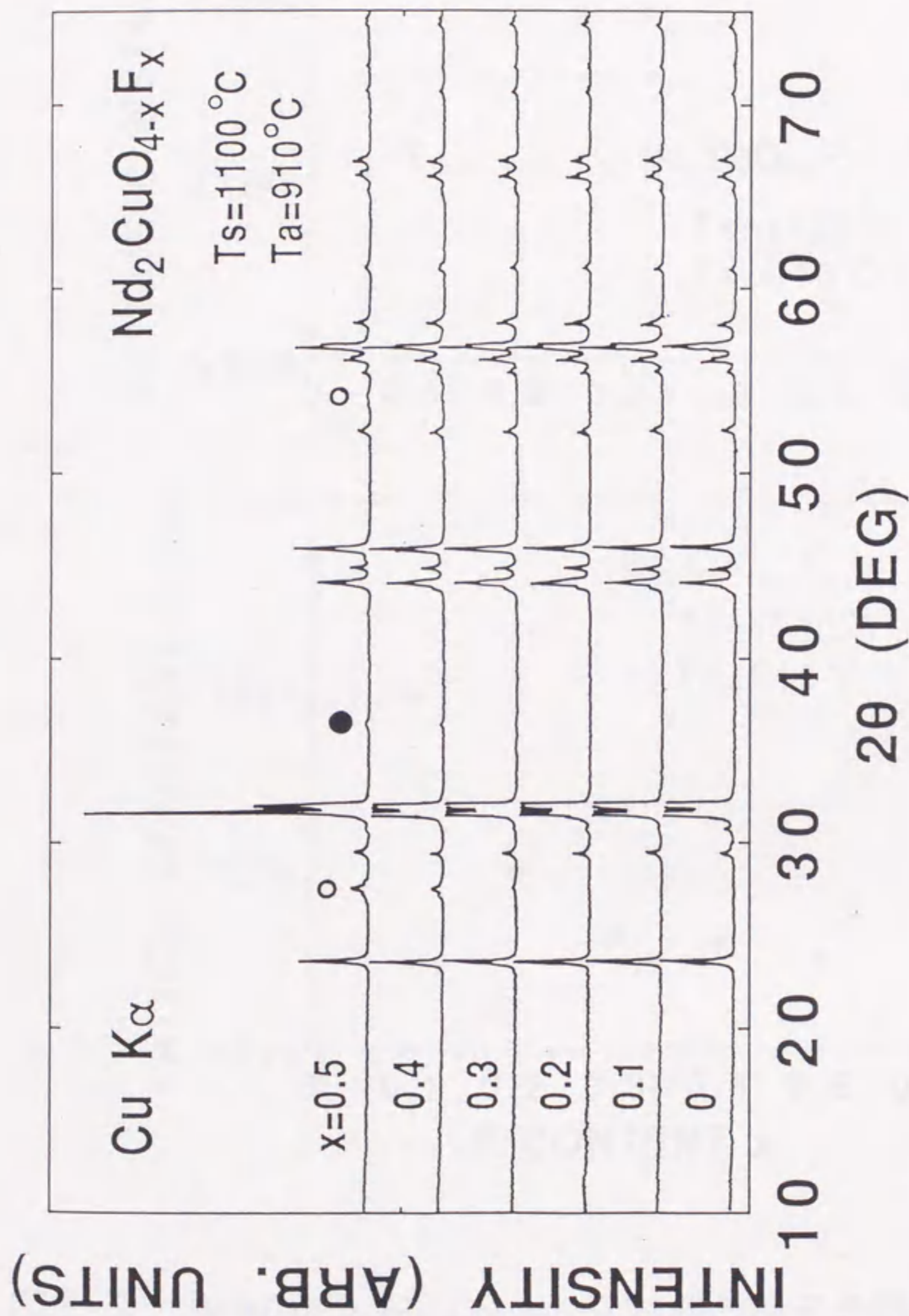


図3-1. $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ ($x=0-0.5$) 試料のXRDパターン；各試料は $1100^\circ C$ で焼結後、 $910^\circ C$ で還元した；○はNdOF、●はCuOからの回折ピークを示す。

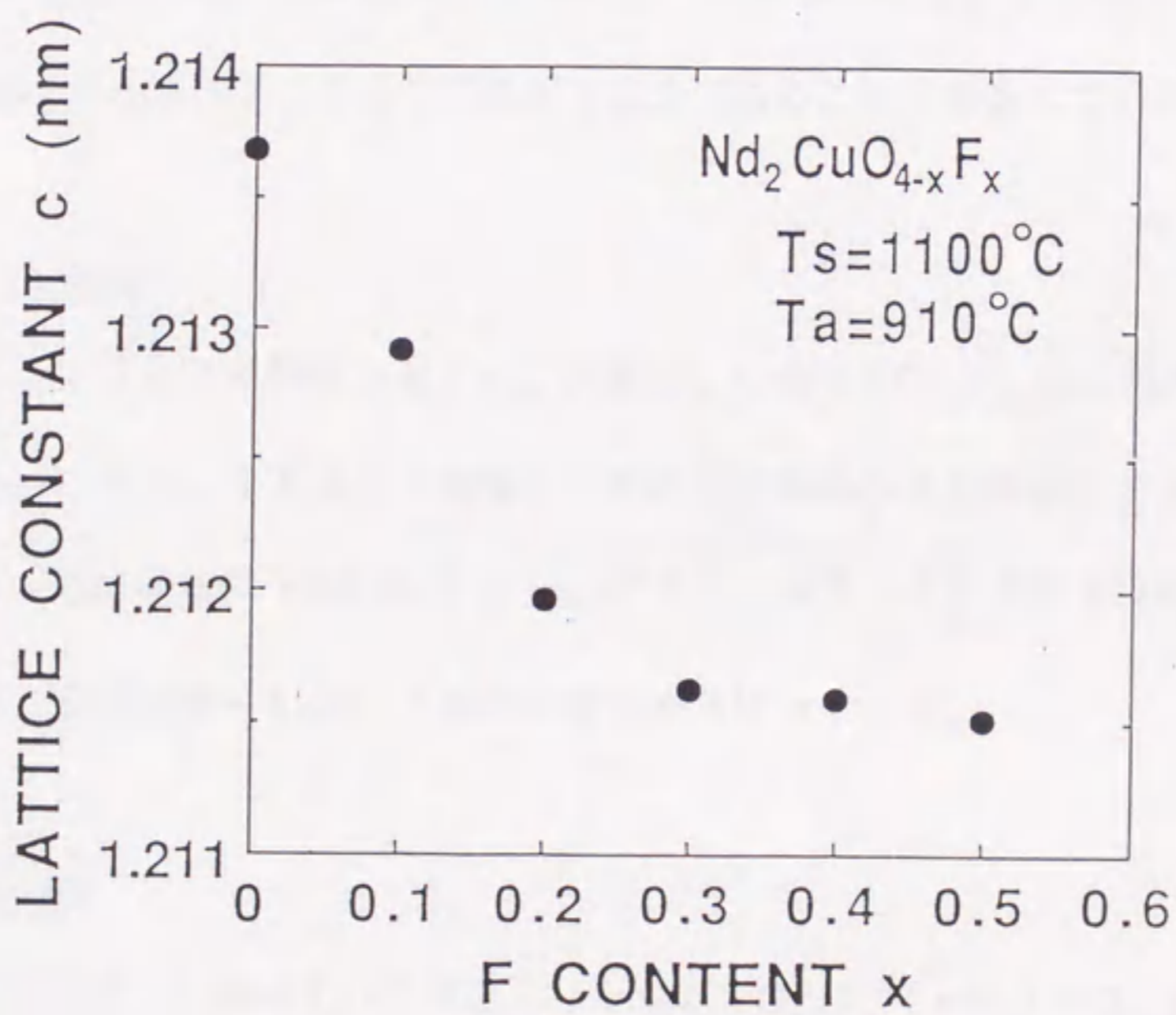
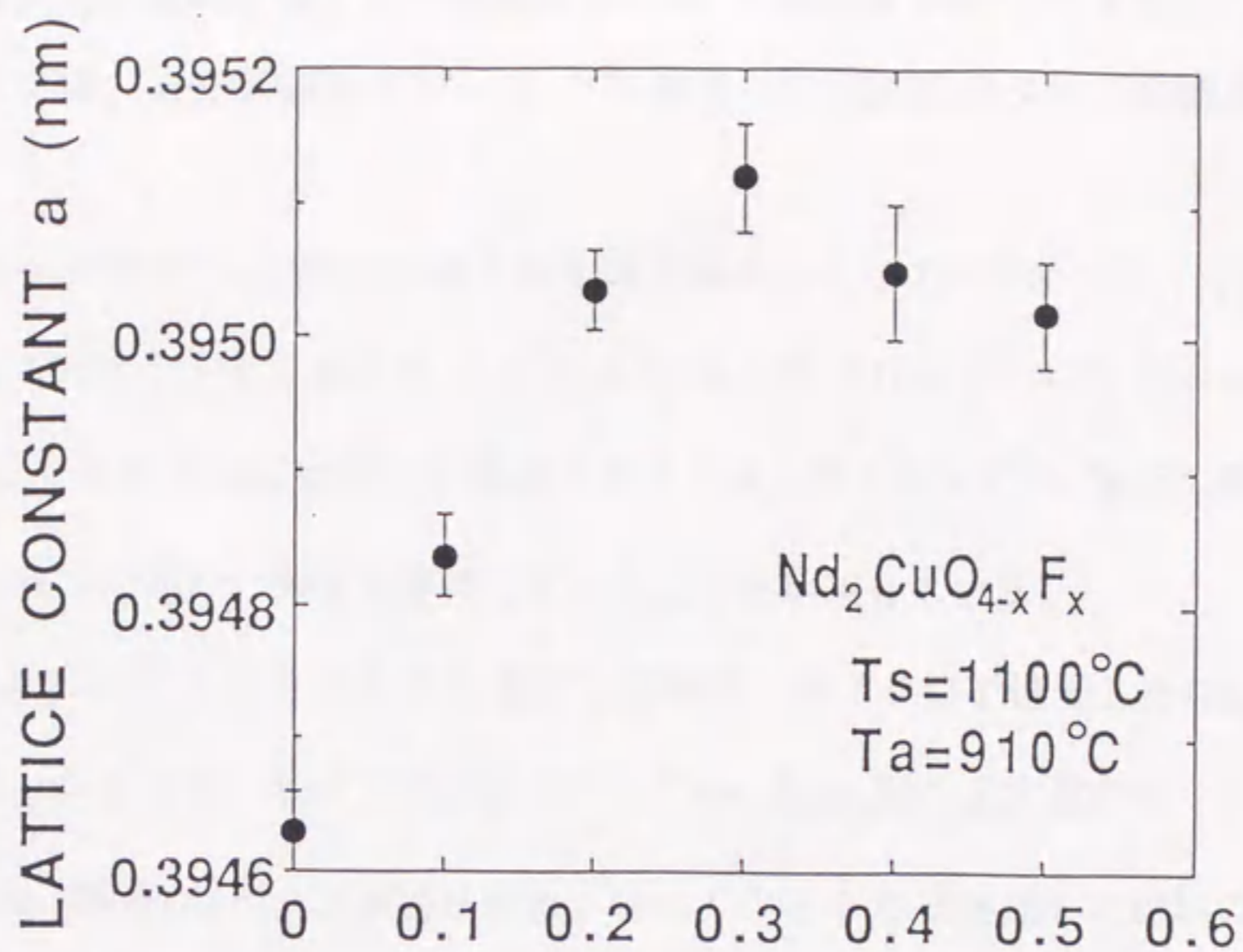


図 3-2. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.5$) 試料の格子定数 (a 、 c) と F 置換量 (x) との関係。

上では一定の値に飽和する。この結果は $x = 0.3$ 付近までは F が O を置換していることを意味している。また固溶限が $x \sim 0.3$ であるという XRD パターンの結果とよく一致している。

格子定数 a の値は Cu-O 結合の長さの 2 倍である。そこで F イオンのイオン半径 (0.133 nm) [5] が O^{2-} イオンのそれ (0.140 nm) [5] より小さいにもかかわらず、 a の値が $x = 0.2$ までは x に比例して増加することは、F イオンが CuO_2 面の酸素ではなくて、 Nd^{3+} イオンの周りの酸素を置換していることを示唆している。

図 3-3 は 950-1150°C の各温度で焼結後、910°C で還元した $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ の XRD パターンである。すべての試料について Nd_2CuO_4 型の正方晶のピークのみから成る、ほぼ同様の回折パターンが得られた。特に 1150°C で焼結した試料の回折パターン中に Nd_2CuO_4 型正方晶からのピーク以外のピークが現われないことは、F を置換した Nd_2CuO_4 構造が 950-1150°C の範囲で安定であることを意味している。

3-2-3. SEM 観察

950°C と 1100°C で焼結し 910°C で還元した $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ の SEM 像を図 3-4 (a)、(b) に示す。950°C で焼結した試料は比較的小さな結晶粒と多くの空孔から成っている。各結晶粒の平均粒径は $\sim 1\mu m$ である。一方 1100°C で焼結した試料は大きな結晶粒 (平均粒径 $\sim 5\mu m$) と粒内の空孔から成っている。

3-2-4. 帯磁率^{註)}

1100°C で焼結した後 910°C で還元した $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ ($x = 0 - 0.5$) の帯磁率 χ の温度依存性を図 3-5 に示す。測定は磁場中冷却 (印加磁場 $H = 10$ Oe) で行なっ

^{註)} ここでは超伝導転移のみに興味があったので、帯磁率は 2-40 K の温度範囲を示す。より高温側の帯磁率は図 3-3 2 に示すように、キュリーワイス的な常磁性を示す。これは主として Nd のモーメントによる。 $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ 超伝導体の多結晶試料を用いた帯磁率測定では、Cu モーメントの反強磁性転移温度における異常は、キャリア濃度によらずほとんど観測できないことが知られている。

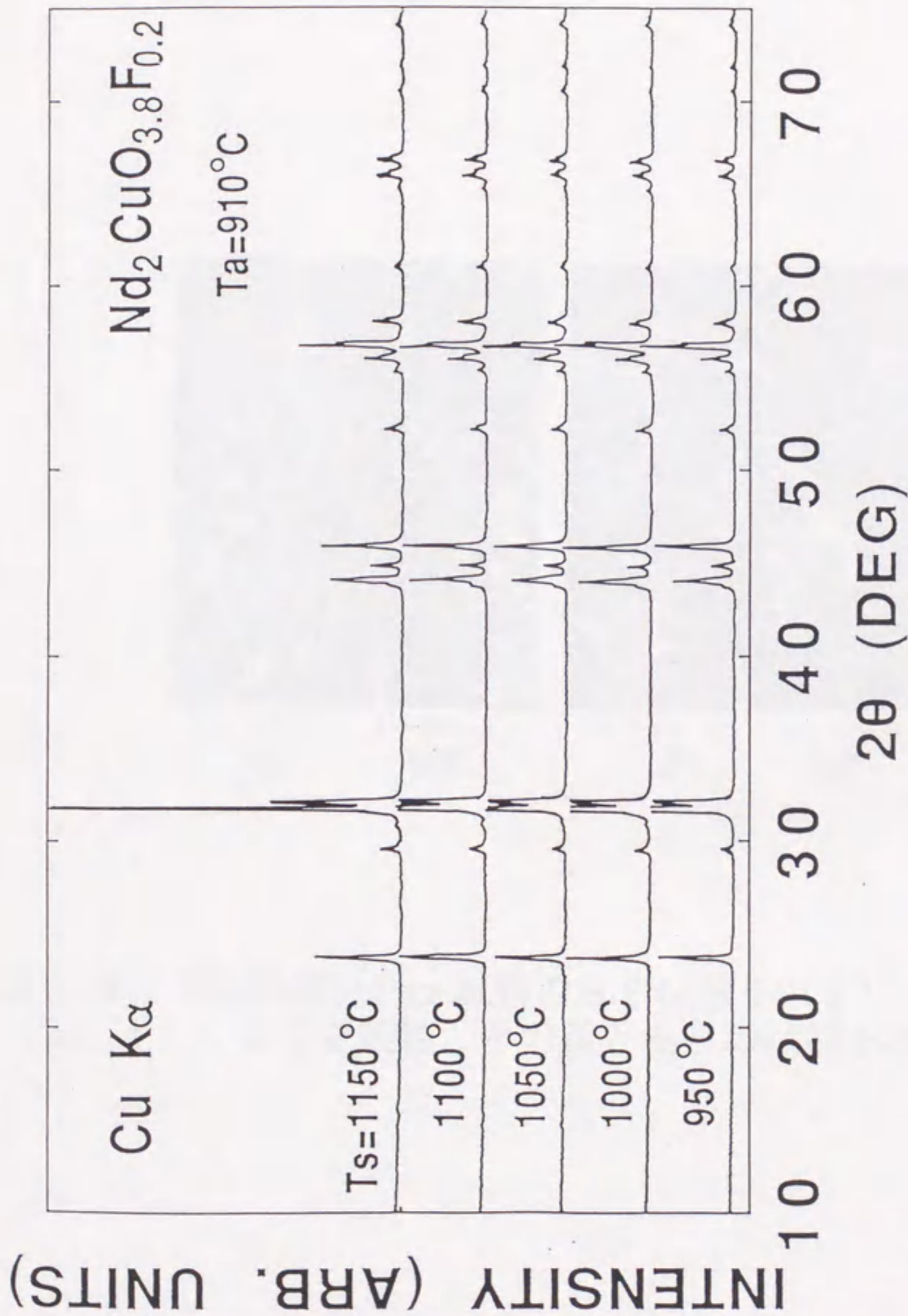


図3-3. $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ 試料のXRDパターンの各試料は950-1100°Cで焼結後、910°Cで還元した。

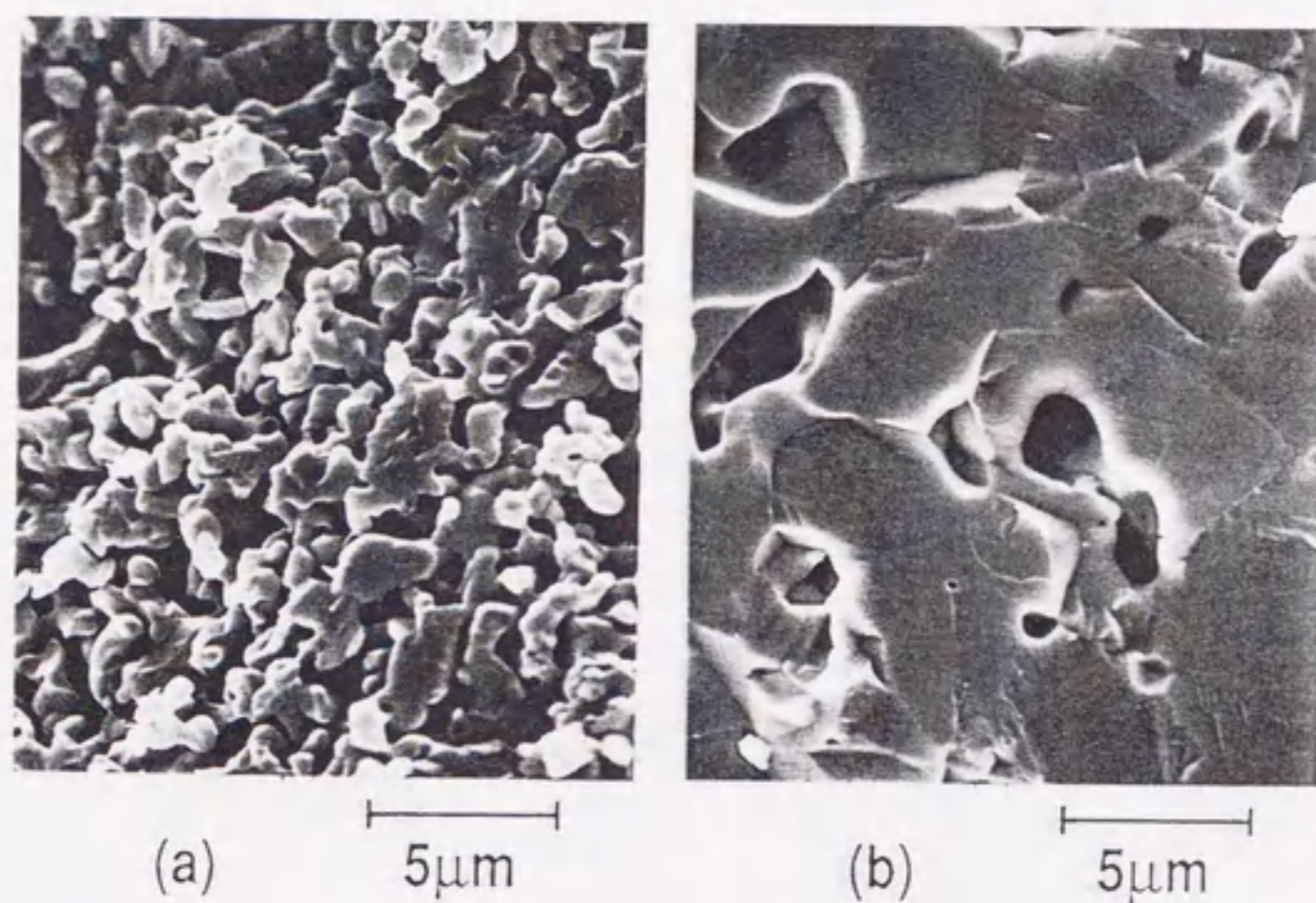


図 3 - 4 . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の SEM 像 ; (a) 950°C で焼結、
(b) 1100°C で焼結、その後どちらの試料も 910°C で還元した。

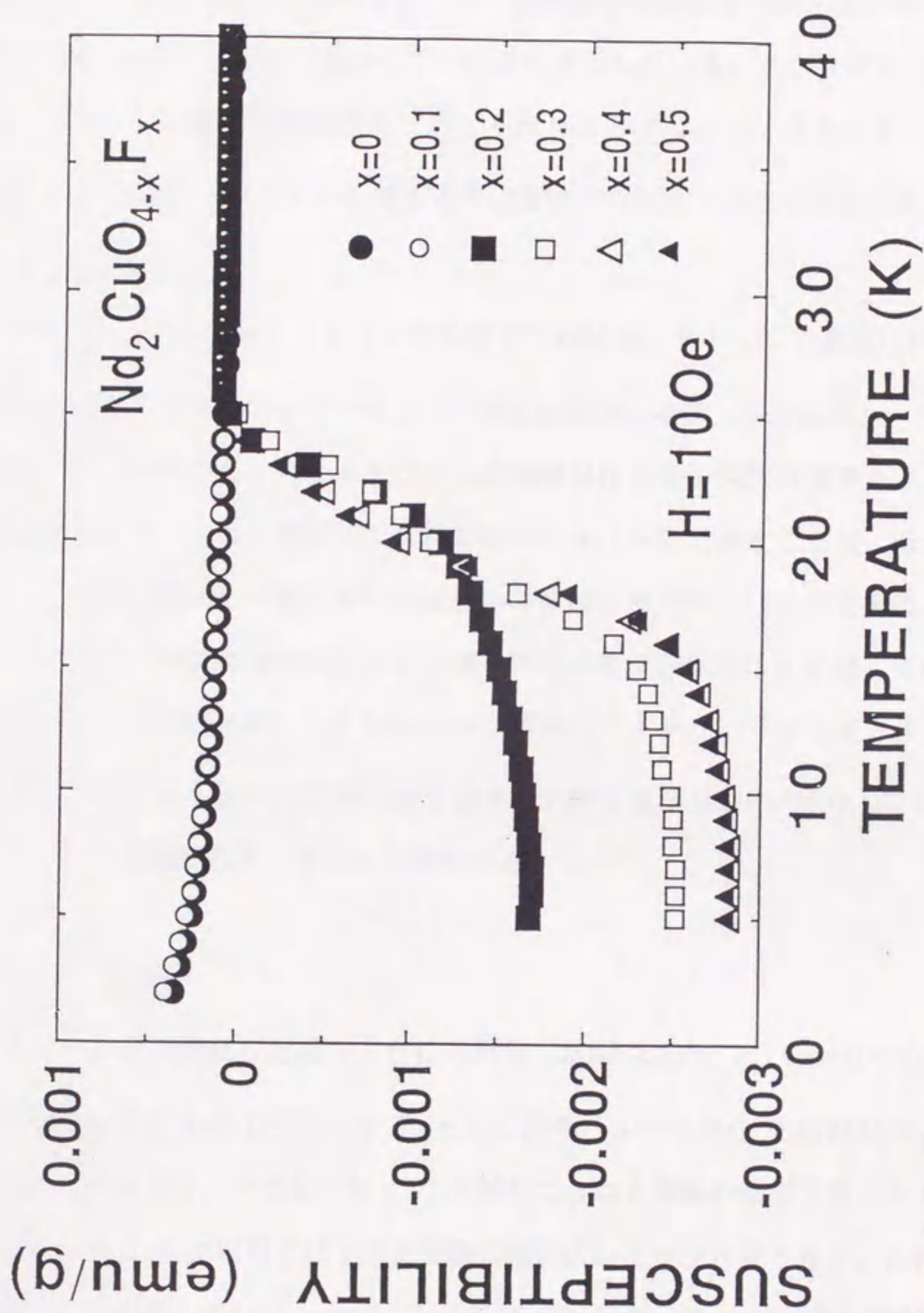


図3-5. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.5$) 試料の帯磁率の温度依存性；各試料は 1100°C で焼結後、 910°C で還元した。

た。 $x=0$ と 0.1 の試料では、 2 K までは温度が低下すると χ はわずかに増加する。一方 $x \geq 0.2$ の試料では、 χ は温度が低下するとわずかに増加し、 26 K 付近から超伝導転移により突然減少する。さらに反磁性信号は x が 0.2 から 0.4 へ増加するにつれて強くなり、それ以上では飽和する。これは試料中の超伝導体の体積分率が x の増加 (0.2 から 0.4 へ) につれて増大していくことを示している。また x が 0.2 から 0.5 へ増加しても、超伝導転移開始温度 ($T_{C,on}$) が $\sim 26\text{ K}$ で一定であることには注意すべきである。これは $T_{C,on} \sim 26\text{ K}$ の相がこの化合物の相図中で安定であることを意味しているのかもしれない。

図3-6は $950-1150^\circ\text{C}$ の各温度で焼結後、 910°C で還元した $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ の χ の温度依存性を示している。この測定も磁場中冷却 (印加磁場 $H=10\text{ Oe}$) で行なった。どの試料でも χ は 26 K 付近で超伝導転移による突然の減少を示す。反磁性信号の強度が 1150°C で焼結した試料を除いてほぼ一定であることは、近似的に $950-1100^\circ\text{C}$ で焼結した試料中の超伝導体の体積分率が等しいことを意味している。ただしこの近似では焼結温度の差による結晶粒の成長や密度変化を無視している。すでに述べたように、XRD分析によると Nd_2CuO_4 構造は 1150°C でも安定である。従って 1150°C で焼結した試料の反磁性信号強度の大幅な減少は、Fが気化して試料中から抜けていくことを意味しているように思われる。

3-2-5. 抵抗率

1100°C で焼結した後 910°C で還元した $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.5$) の抵抗率 ρ の温度依存性を図3-7 (a) - (c) に示す。 $x=0$ と 0.1 の試料の ρ は半導体的な温度依存性を示す。ただし $x=0.1$ の試料の ρ はF置換の結果1桁小さくなっている。さらに $x=0.1$ の試料では 27 K 付近に幅の広いピークが見られる。これは微量の超伝導相の存在を示している。 $x=0.2-0.5$ の試料の ρ は $x=0.1$ の試料の ρ よりも (特に低温側で) さらに1桁減少する。温度が低下すると各試料の ρ は 27 K 付近で急激に減少する。ゼロ抵抗状態は $x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ の各試料で各々 $20, 19,$

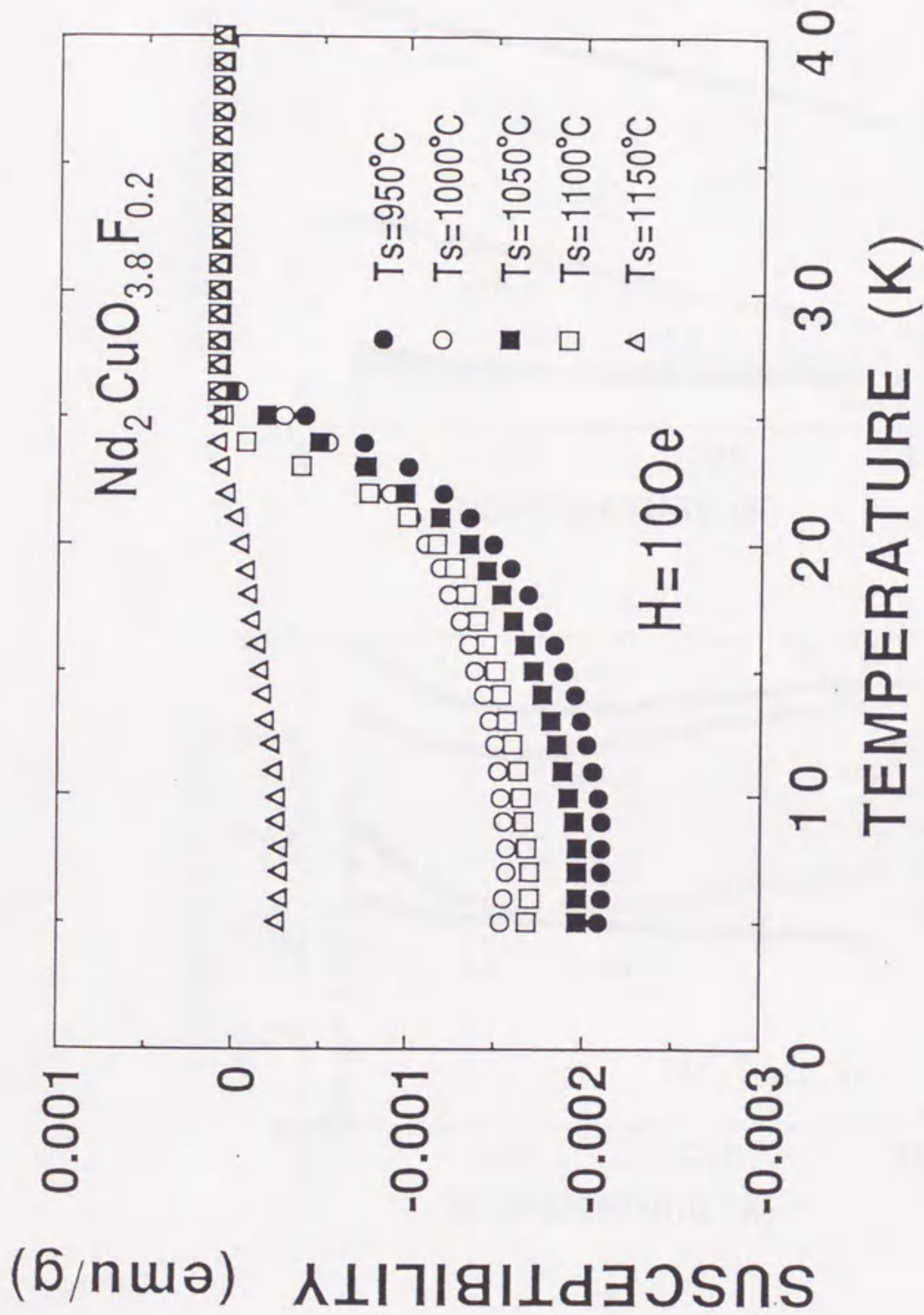
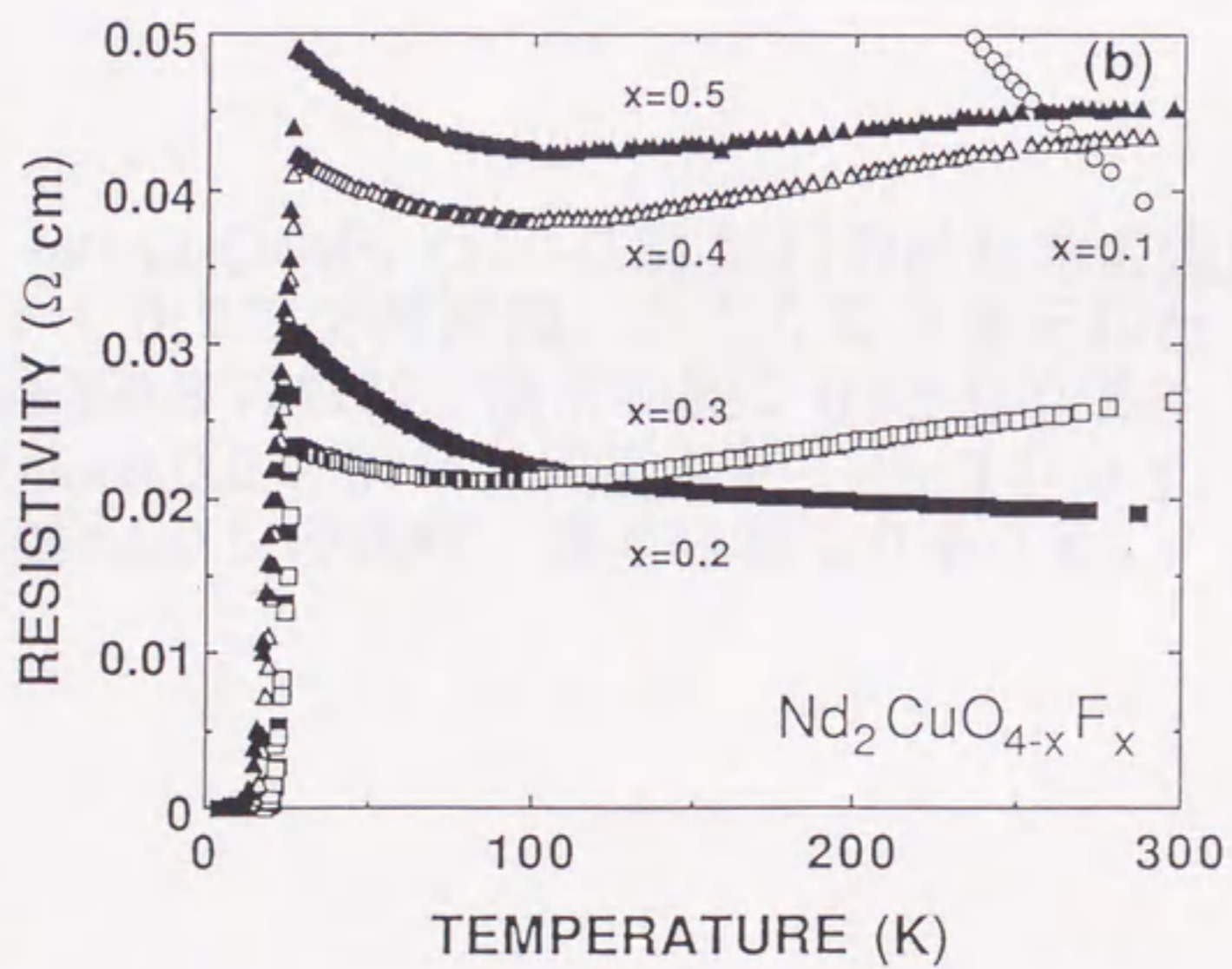
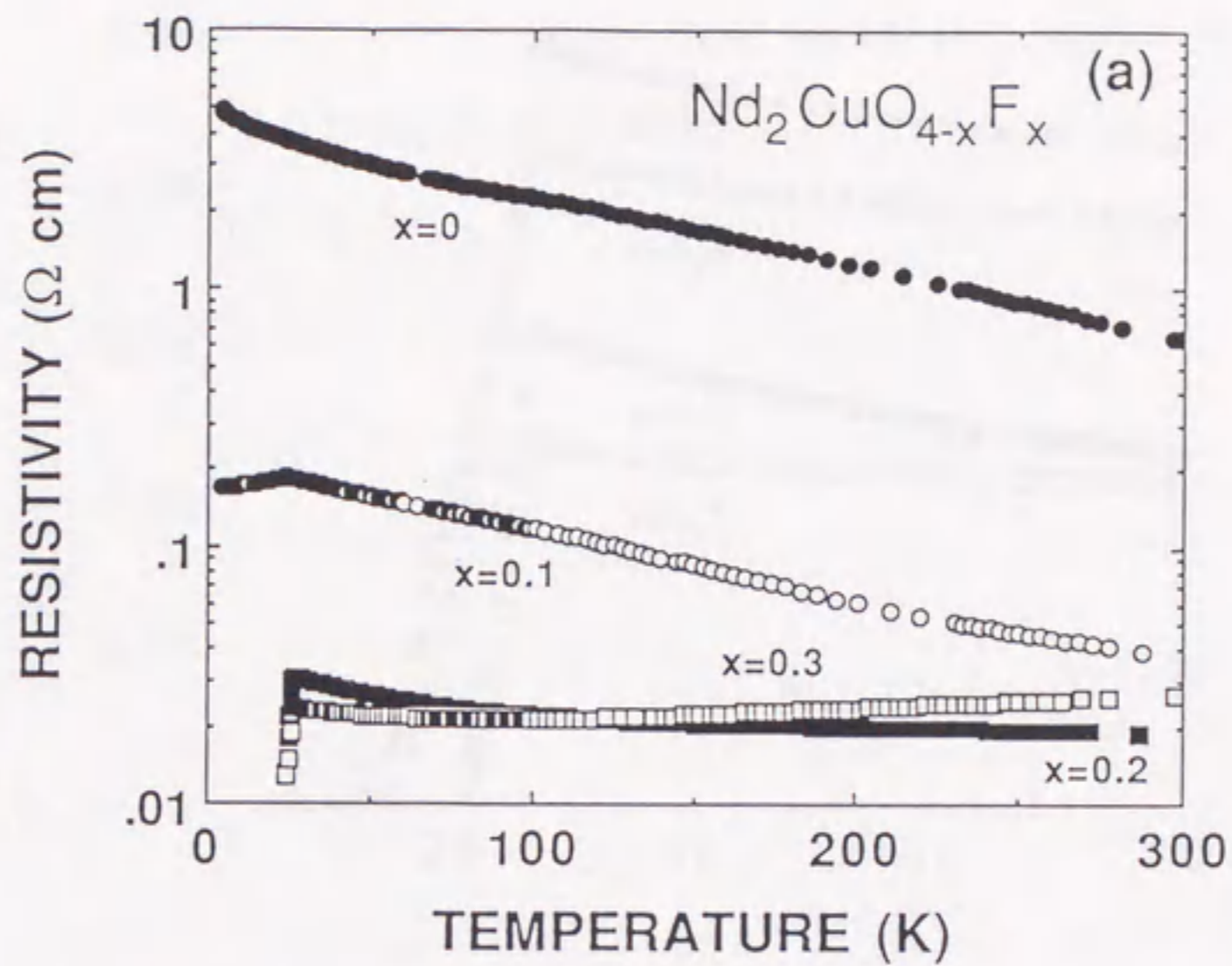


図3-6. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の帯磁率の温度依存性；各試料は950—1100°Cで焼結後、910°Cで還元した。



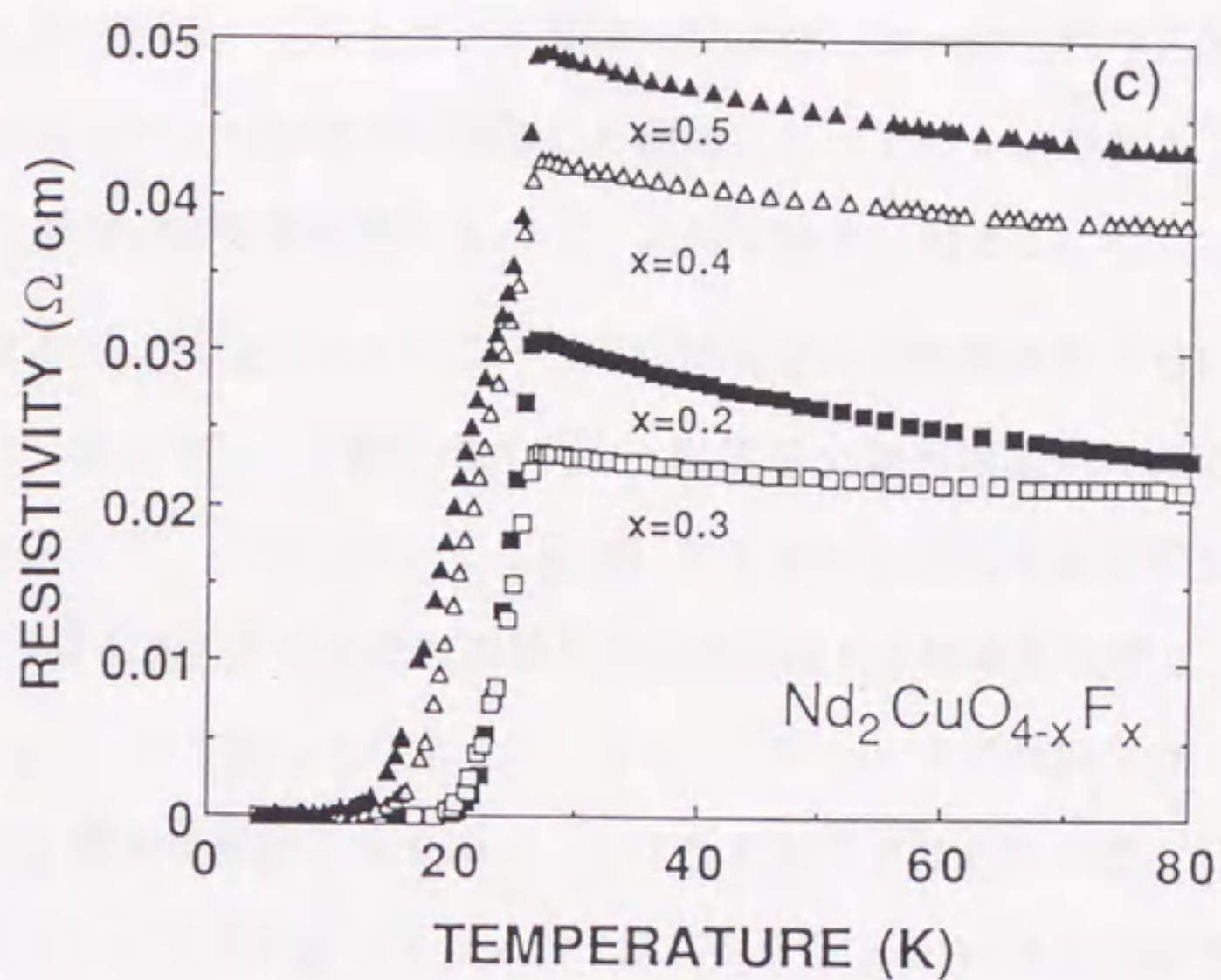


図 3-7. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0-0.5$) 試料の抵抗率の温度依存性；各試料は 1100°C で焼結後、 910°C で還元した。

- (a) $0 \leq x \leq 0.3$ の試料、温度範囲：0-300 K；
- (b) $0.2 \leq x \leq 0.5$ の試料、温度範囲：0-300 K；
- (c) $0.2 \leq x \leq 0.5$ の試料、温度範囲：0-80 K。

14、10 Kで観測された。xの増加とともに反磁性信号強度は強くなるのに、転移温度幅が広がるのは矛盾しているように見える。これは共存する第2相(NdOF、CuO)の効果によると思われる。このような不純物(絶縁体)は一般に粒界に偏析する。つまり試料は絶縁体層を介した面接合に類似した構造になっている。温度を下げていくと、 $T_{C,on} = 27$ Kで粒内は超伝導転移するので、抵抗は低下し始める。しかし粒界も超伝導化するためにはさらに低温になって粒内の超伝導電子の波動関数が十分にしみ出して相互作用しなければならない。F量が増大すると粒界析出物も増加するので、絶縁体層の平均厚さも大きくなる。そのためさらに低温にならないと試料全体が超伝導状態にならない。こうしてF量が増大すると抵抗の転移温度幅が広がる結果を説明できる。

また図3-7(b)から明らかなように、 $x = 0.3 - 0.5$ の試料では100-300 Kの範囲で ρ は金属的な挙動を示すのに、100 K以下では温度の低下と共に ρ は増加していく。100 K以下での負の $d\rho/dT$ は(例えば $x = 0.3$ の試料で80 K付近に抵抗極小が存在することは)、 $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ で提案されたように、近藤効果の存在を示しているのかもしれない^[11]。

図3-8は950-1150°Cの各温度で焼結後、910°Cで還元した $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ の ρ の温度依存性を示している。常伝導状態での ρ は1150°Cで焼結した場合を除いて、焼結温度が上昇するにつれて低下する。950-1100°Cで焼結した試料の反磁性信号の大きさはほぼ等しいのに、超伝導転移による27 K付近での ρ の急峻な減少は1050°Cと1100°Cで焼結した試料のみで観測された。これは950°Cと1000°Cで焼結した試料では、結晶粒成長が十分に進まず、試料中に伝導経路が繋がっていないためと思われる。実際これらの試料は図3-4(a)で明らかなように、小さな結晶粒と多くの空孔からなっている。

3-2-6. まとめ

以上の結果最適焼結温度は1100°Cであることが明かとなった。この温度の時、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得られた。例

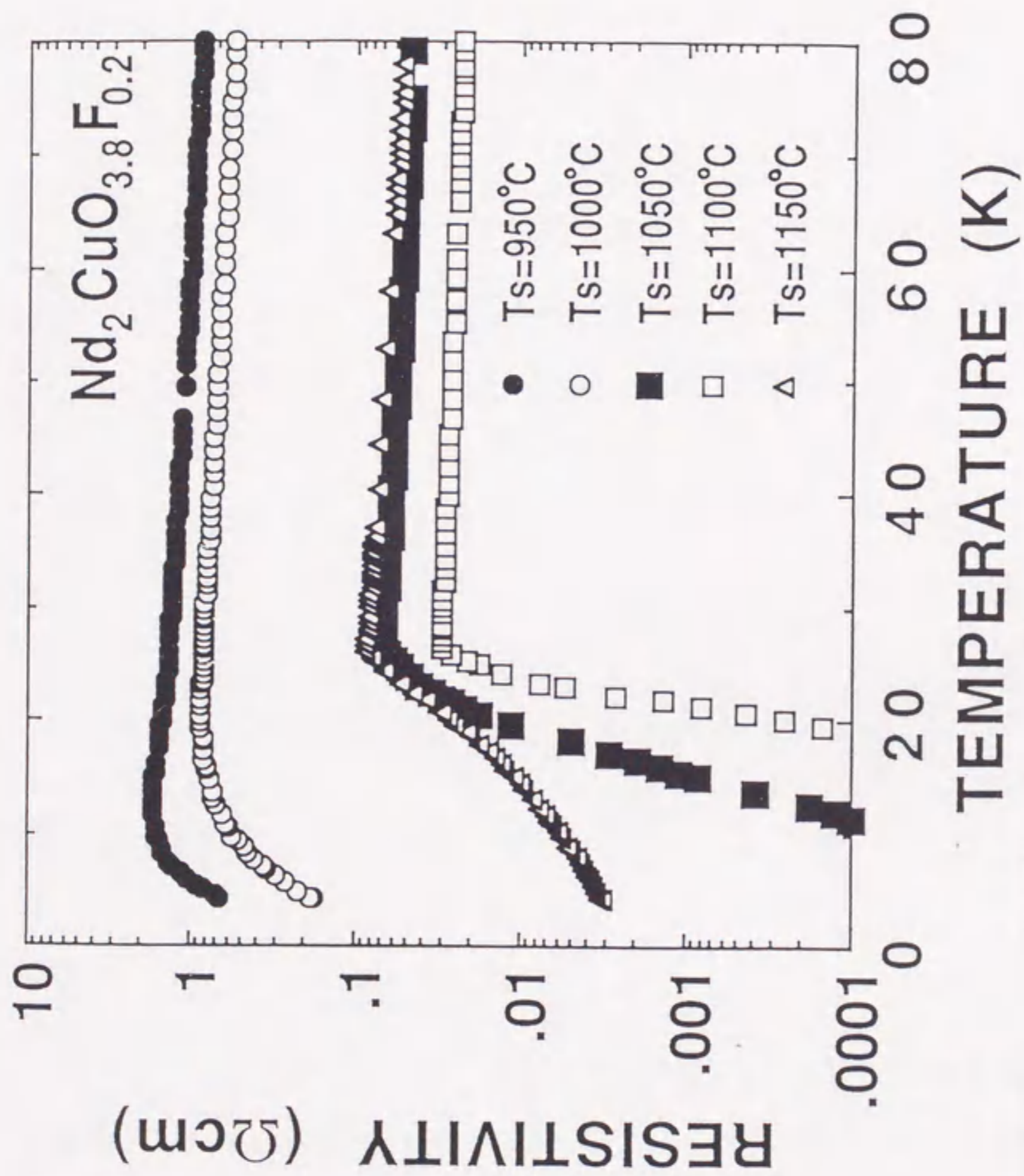


図3-8. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の抵抗率の温度依存性；各試料は950-1100°Cで焼結後、910°Cで還元した。

例えば $x = 0.2$ の試料で、 $T_{C,on} = 27 \text{ K}$ 、 $T_{C,zero} = 20 \text{ K}$ であった。以下の各物性測定にはこの条件（焼結温度 $T_S = 1100^\circ\text{C}$ 、還元温度 $T_a = 910^\circ\text{C}$ ）で作製した多結晶性試料を用いた。

3-3. 試料のキャラクタリゼーション^[12]

3-3-1. 組成分析

焼結及び還元処理中に気化して失われていくFの量を調べるため、試料中のFの定量を化学分析により行なった（三菱マテリアル（株）に依頼）。分析は図3-9に示す様な手順で、イオン交換クロマトグラフィ法により行なった。x=0.1、0.2、0.5、1.0、2.0の各試料（焼結、還元後）中の分析したF量と配合したF量との関係を図3-10に示す。分析値は全分析領域で配合組成に比例する。つまり配合したF量の～85%は、熱処理後も試料中に残存している。ただしすでに述べたように、x>0.3の試料はNd₂CuO_{4-x}F_x単相ではなくて、NdOF、CuO等を不純物として含んでいた。したがって分析値はこれら不純物中のF量も含んだ結果である。すなわち分析結果から明らかなのは、試料中のNd₂CuO_{4-x}F_xのF量は、配合組成の85%以下であるということである。

さらにNd、CuはICP分析で、Oはガス分析でそれぞれ定量した。この結果をまとめると次のようになる。

配合組成 (x)	組成	Cuの平均価数
0	Nd _{1.99} CuO _{3.92}	1.87
0.1	Nd _{2.01} CuO _{3.87} F _{0.086}	1.80
0.2	Nd _{2.00} CuO _{3.79} F _{0.15}	1.73
0.5	Nd _{2.02} CuO _{3.56} F _{0.442}	1.50
1.0	Nd _{1.97} CuO _y F _{0.821}	—
2.0	Nd _{1.93} CuO _z F _{1.67}	—

ここでx≥0.1の試料については、気化したFが酸素ガス分析計を破損する恐れがあるのでO分析は行なわなかった。Nd_{2-y}Ce_yCuO_{4-δ}ではCuの平均価数が1.84以下になると、超伝導性が観測されることが知られている^[13,14]。一方F置換系ではx≥0.1で超伝導性が観測されたが、この時Cuの平均価数は1.84以下で、Ce置換系の結果と良い一致を示す。さらに最適組成と思われるx=0.2の組成の分析値は0.15で、Nd₂₋

Chemical analysis for fluorine

sample	0.5 g
SiO ₂	0.5 g
Na ₂ PO ₃	1 ml
conc. H ₂ SO ₄ : H ₂ O = 1 : 1	50 ml

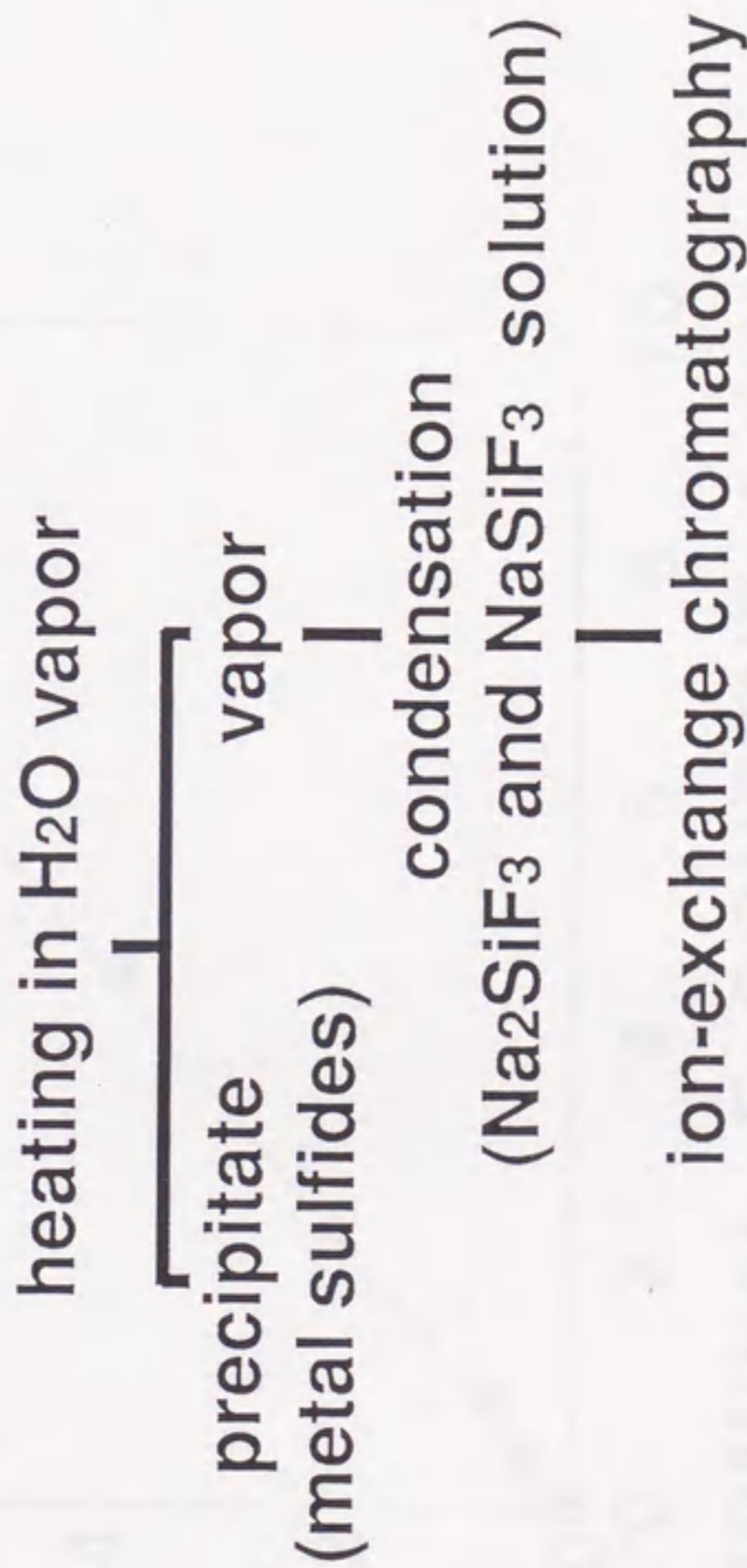


図 3-9. Nd₂CuO_{4-x}F_x 試料中の F の定量分析法。

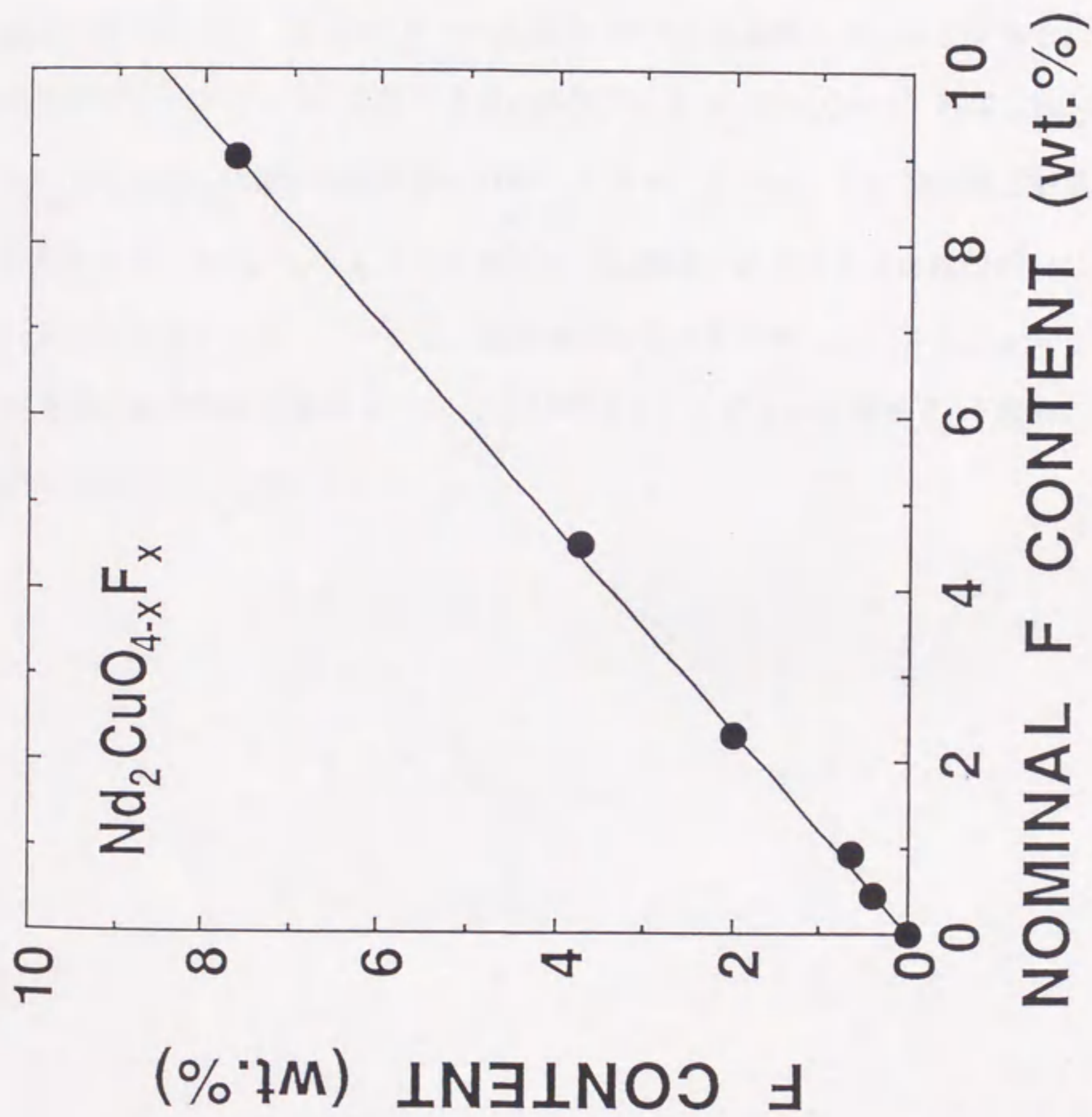


図3-10. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0$) 試料中の焼結・還元後のF量と配合したF量との関係。

$y\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ の最適値 ($y=0.15$) に等しいことは注目すべきであろう。なお以後この論文中では「 x 」は配合組成を意味している。

3-3-2. TEM観察

図3-11 (a)、(b)に $x=0.2$ の試料のTEM写真と電子線回折像を示す。ここで図3-11 (a)は $[001]$ 入射、図3-11 (b)は $[110]$ 入射像である。 Nd_2CuO_4 構造は他の銅酸化物超伝導体に比べてかなり単純な構造なので、積層欠陥や不純物相は見られない。仮にFイオンが特定のOサイトを置換しているとする、何らかの長周期構造が形成される可能性がある。実際チエン (C.H.Chen) 等は、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ と $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ で電子線回折像の $q = (1/4, 1/4, 0)$ の位置に衛星反射の存在を報告している^[7]。しかしながら今回のTEM観測ではどのような種類の (コメンシュレートもインコメンシュレートも) 変調構造も見られなかった。さらに $x=0$ の試料のTEM写真と電子線回折像は $x=0.2$ の試料のそれとほとんど同様に、F置換による構造の変化は観測できなかった。

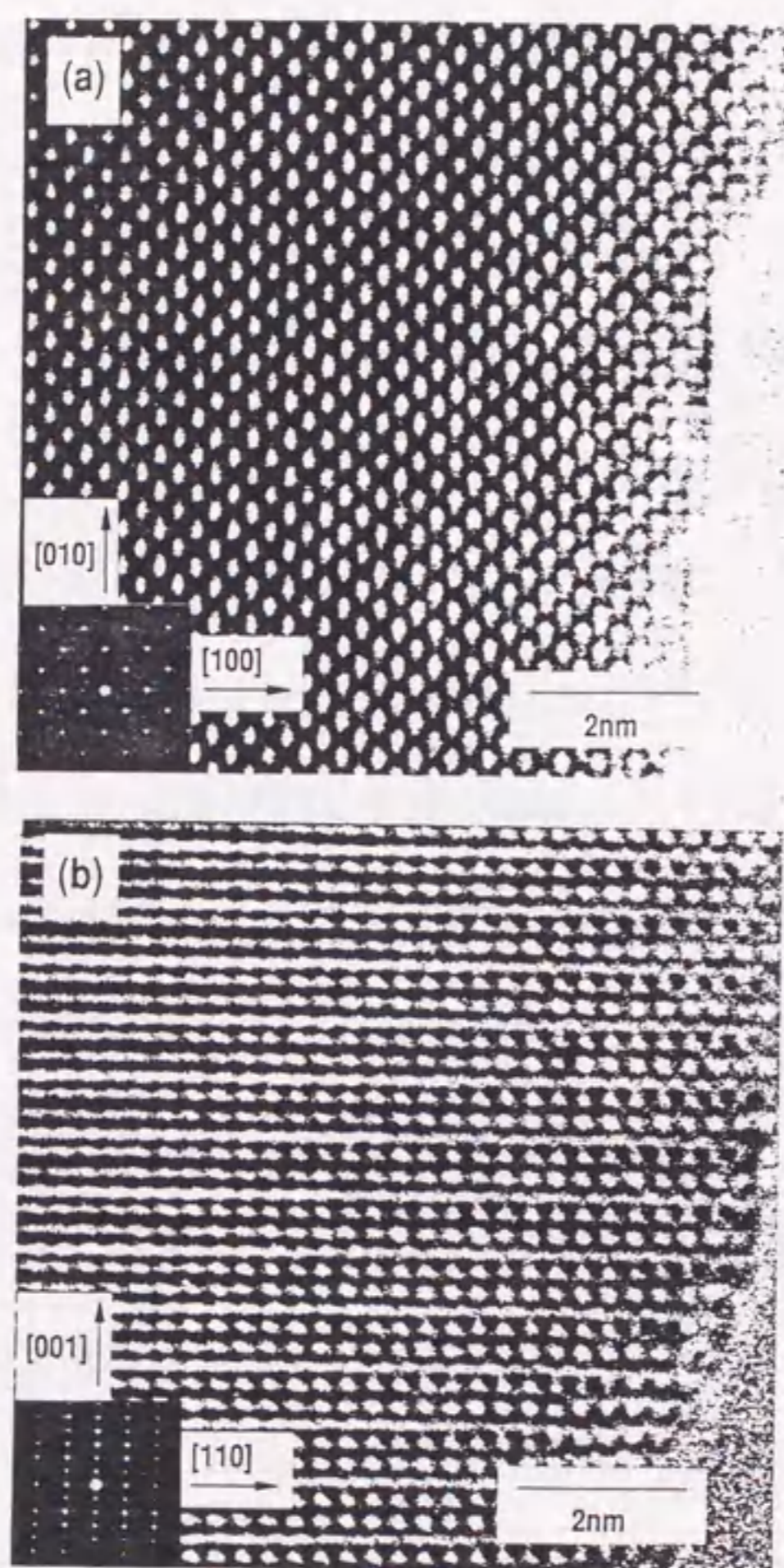


図 3-1-1. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の TEM 像と電子線回折像；
 (a) $[001]$ 入射、(b) $[110]$ 入射。

3-4. 輸送特性

3-4-1. 結果

3-4-1-1. ホール係数^[12,15]

FでOを置換すると、陰イオンの平均価数が減少し、Cuイオンの平均価数も+2以下に減少する。即ちF置換によりCuO₂面に電子が付加されるので、Nd₂CuO_{4-x}F_xはn型超伝導体のはずである。キャリアの種類とF置換によるキャリア濃度の変化を調べるために、ホール係数 (R_H) の温度依存性を測定した。

図3-12に $x=0.2$ の試料の R_H の温度依存性を示す。図中には以前測定した多結晶体のn型超伝導体、Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄の R_H の温度依存性^[16]も合わせて示す。Nd₂CuO_{3.8}F_{0.2}の試料では、275 Kから30 Kの温度範囲で R_H の値は負である。275 Kで R_H の値は $-8.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{C}$ であった。275 Kから100 Kの温度範囲では、温度が低下すると R_H の絶対値は単調に増加し、それより低温になると R_H の絶対値は減少する。つまり R_H は100 K付近に幅の広い極小を成す。この温度依存性は絶対値が約2倍大きいことを除けば、Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄のそれと極めて良く似ている。

Nd₂CuO_{4-x}F_xの $x=0.1-0.3$ の各試料の抵抗率 (ρ) と R_H の温度依存性を図3-13 (a) - (d) に示す。各試料とも50 Kから275 Kの温度範囲で R_H の値は負で、 x の増加と共にその絶対値は減少していく (図3-13 (b)、(d))。すなわち予想どおり主要なキャリアは電子である。 x の増加による R_H の絶対値の低下はF置換によるキャリア濃度の増加を意味していて、 ρ が x とともに低下していくことと対応している (図3-13 (a)、(c))。さらに $x < 0.18$ の試料では、 R_H の絶対値は温度の低下と共に単調に増加する。一方 $x \geq 0.18$ の試料では、 R_H の温度依存性曲線は100 K付近に幅の広い極小をなす。特に $x=0.24$ と0.3の試料では、100 K以下で R_H は温度の低下と共に急激に増加し、 ~ 40 K以下では符号が反転して正の値になる。

高温超伝導体の抵抗率が常伝導相では金属的な挙動を示すにもかかわらず、 R_H は複雑

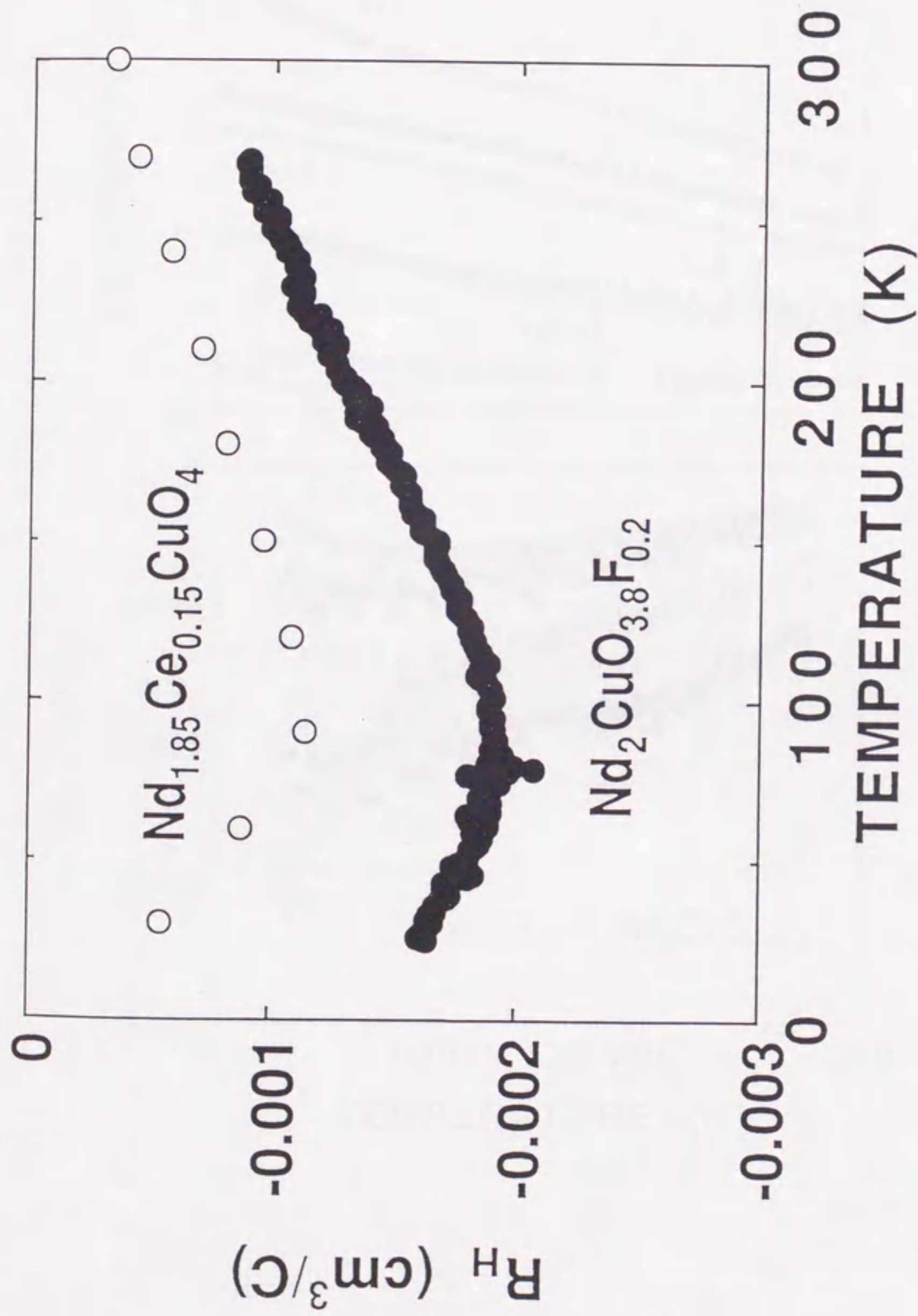
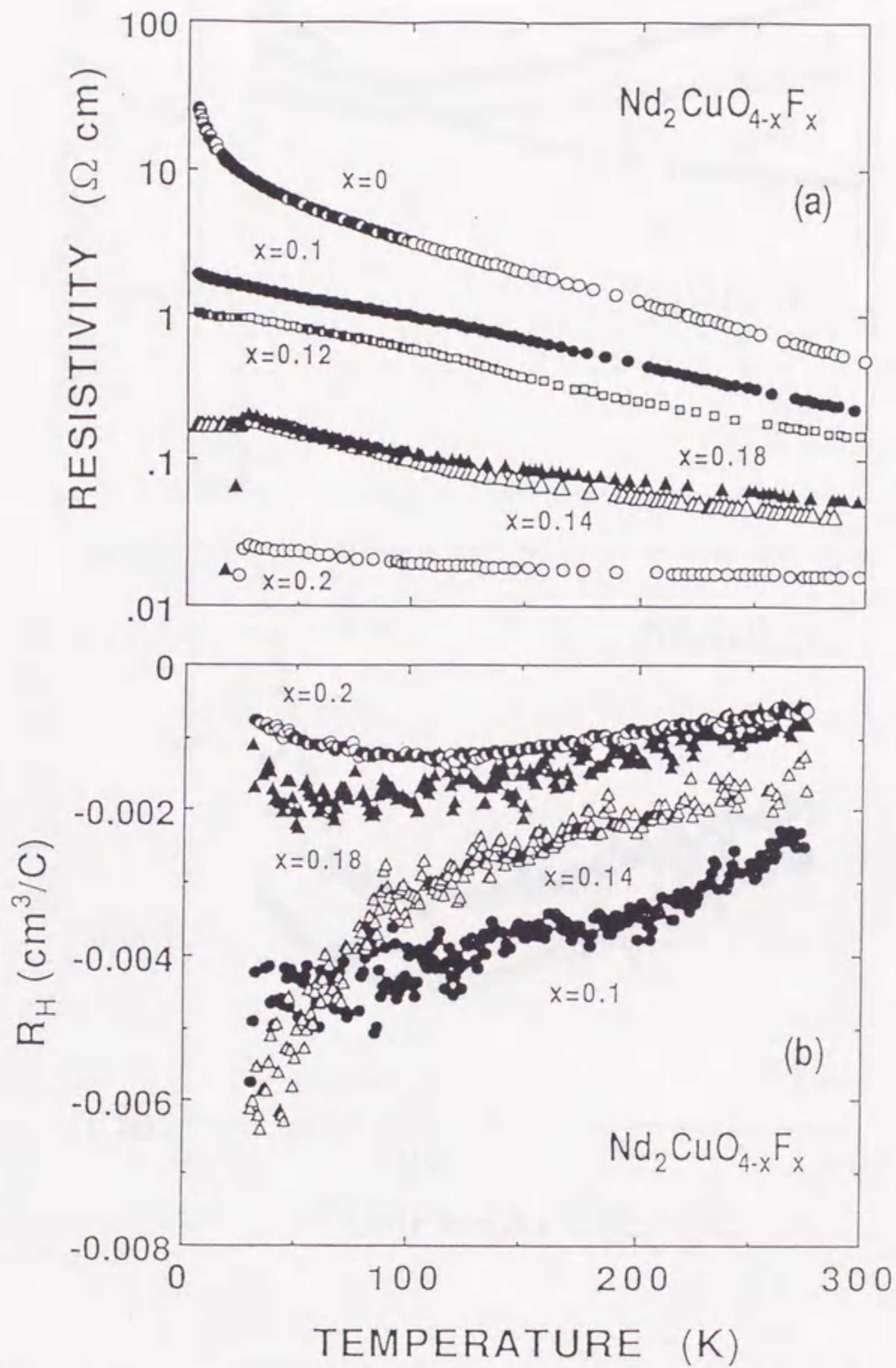


図3-1 2. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ と $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 試料のホール係数の温度依存性。



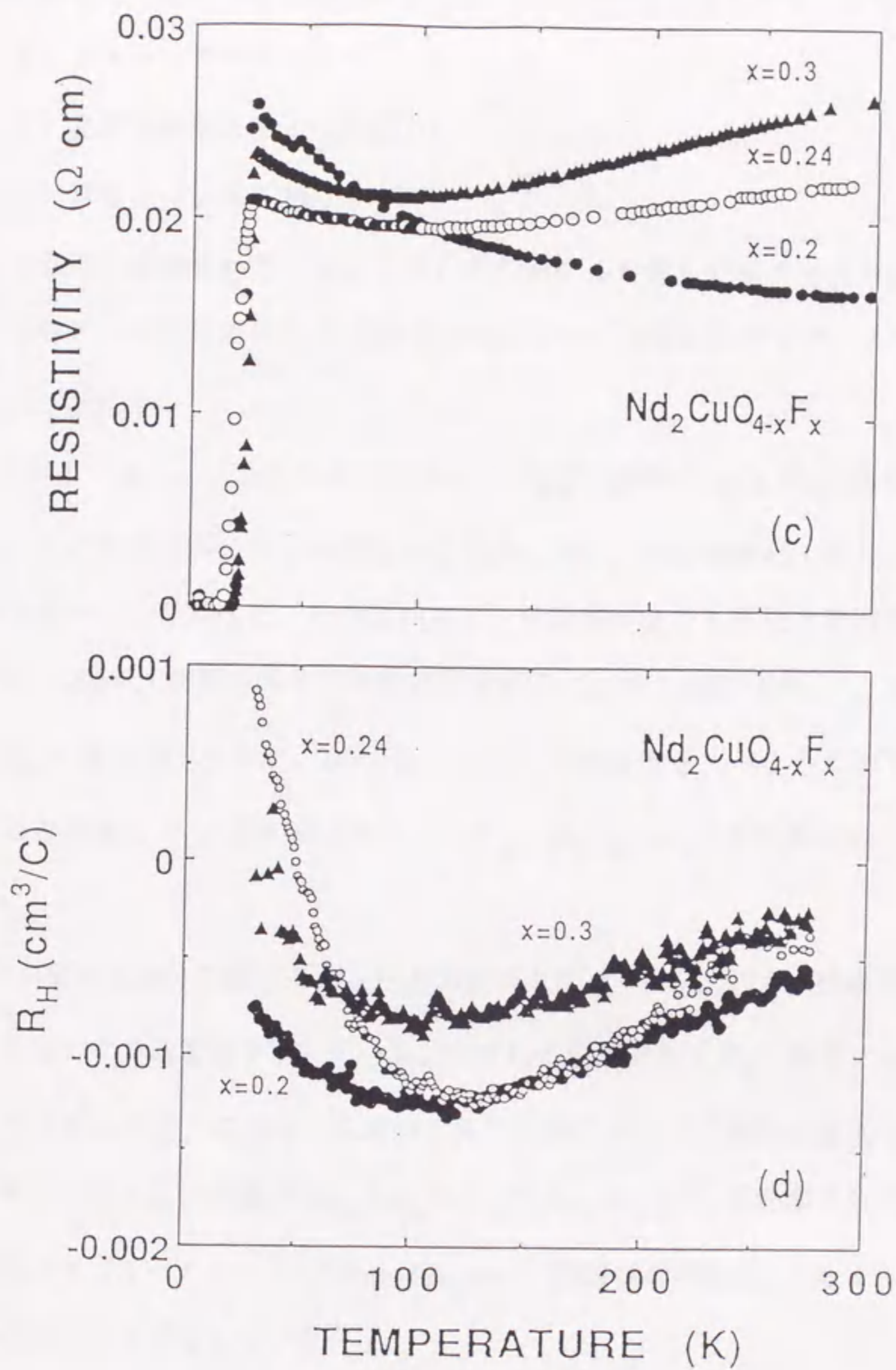


図 3-1 3. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の抵抗率 (ρ) とホール係数 (R_H) の温度依存性; (a) $0 \leq x \leq 0.2$ 試料の ρ - T 、(b) $0.1 \leq x \leq 0.2$ 試料の R_H - T 、(c) $0.2 \leq x \leq 0.3$ 試料の ρ - T 、(d) $0.2 \leq x \leq 0.3$ 試料の R_H - T 。

な温度依存性を示すことに関しては未だ統一的な解釈はできていない。たとえば；

- 1) 2キャリアモデル^[17]
- 2) 異常な磁気スキュウ散乱^[17]
- 3) 特異なフェルミ面の形状^[18]

等による説明が提案されている。しかしどのモデルが最も妥当であるか判断しがたいのが現状なので、本論文では R_H の温度依存性については特に説明せず、これ以上の解析も試みないことにする。

図3-14 (a)、(b)は3つの $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ρ と R_H の温度依存性を示している。ここで各試料は同じ仮焼粉末を原料に用い、異なる焼結、還元サイクル（ただし条件は同一）で作製した。どの試料も $\rho-T$ 曲線は27 K付近で急峻な超伝導転移を示すのに、 R_H-T 曲線は極めて試料依存性が強い。例えば試料No. 1、2では275 K以下で R_H の値は負であるが、試料No. 3の R_H の値は低温（ ~ 30 K以下）で正になる。このような顕著な R_H の試料依存性は、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の単結晶試料でも報告されている^[19]。

R_H とF置換濃度の逆数（ $1/x$ ）との関係を図3-15に示す。図中で●は275 K、○は100 Kでの測定値を示している。いずれの温度でも $|R_H|$ は $1/x$ に比例して増加することがわかる。これは x の増加と共に単調にキャリア濃度が増加することを意味している。つまりこの挙動は $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ や $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ で提案されているように、母体であるモットーハバード（Mott-Hubbard）絶縁体にF置換によりキャリアがドーブされていくことを示唆している^[20]。

図3-16は R_H より見積った275 Kと100 Kにおける1銅イオン当たりのキャリア数（ p_H ）と x の関係を示している。ここで p_H は次のように定義されている。

$$p_H = \frac{V}{|R_H e| N} \quad (3-1)$$

式中で e は素電荷を、 V は単位胞の体積を、 N は1単位胞当たりのCuイオン数をそれ

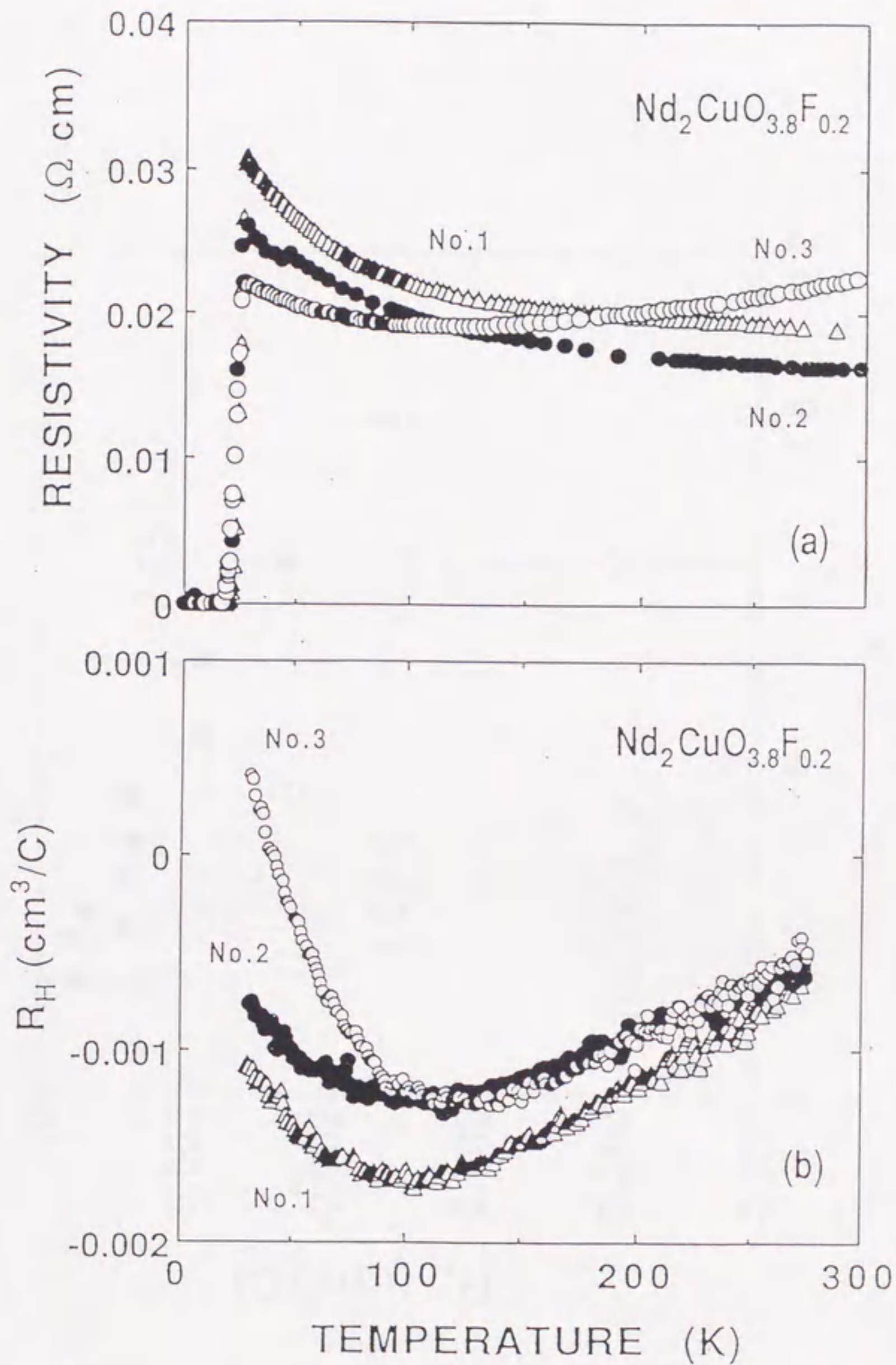


図 3-1 4. 3つの $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の抵抗率とホール係数の温度依存性； (a) ρ -T、 (b) R_H -T。

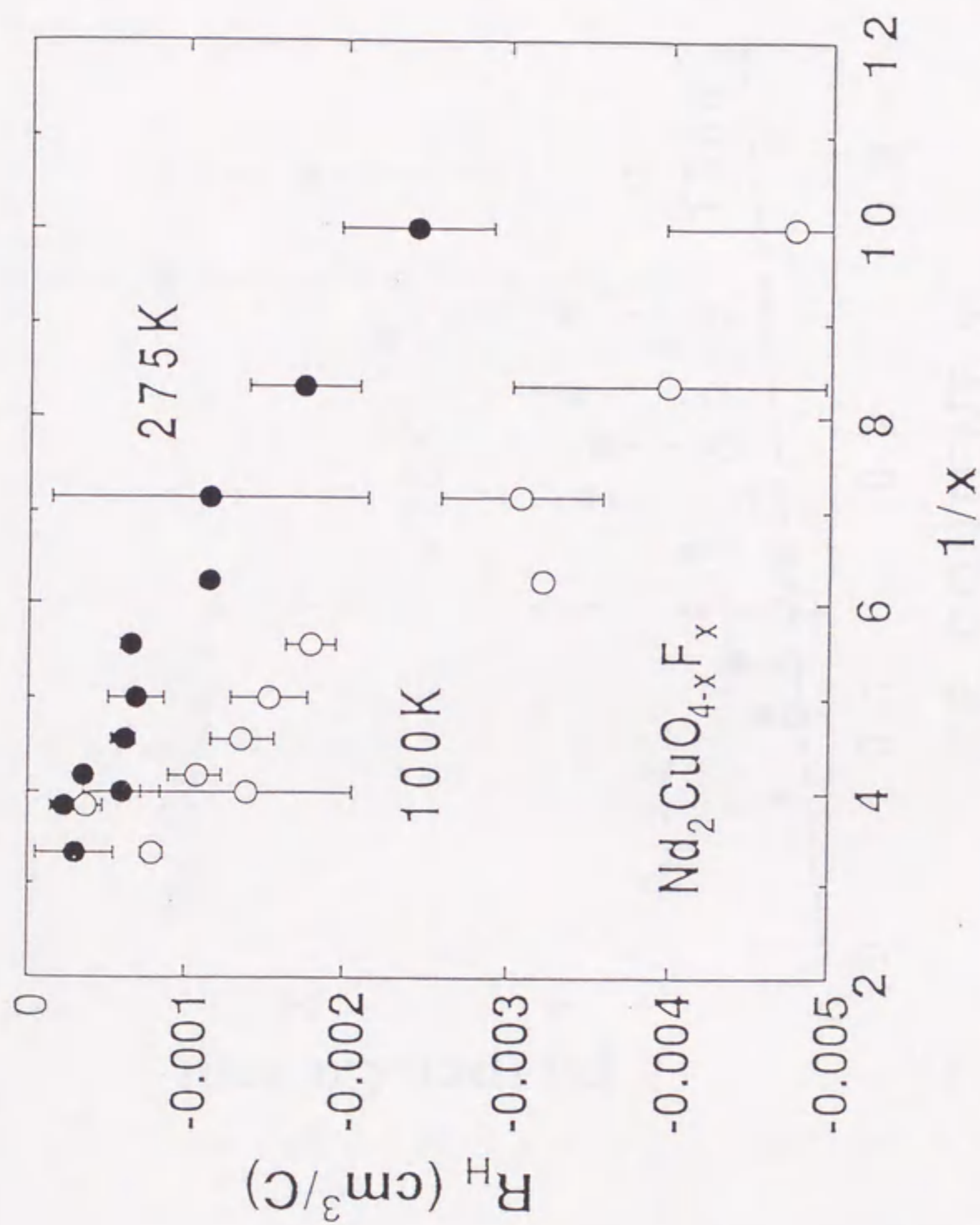


図 3-15. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料のホール係数と F 置換量の逆数 ($1/x$) の関係; ●は 275 K、○は 100 K のデータを示している。

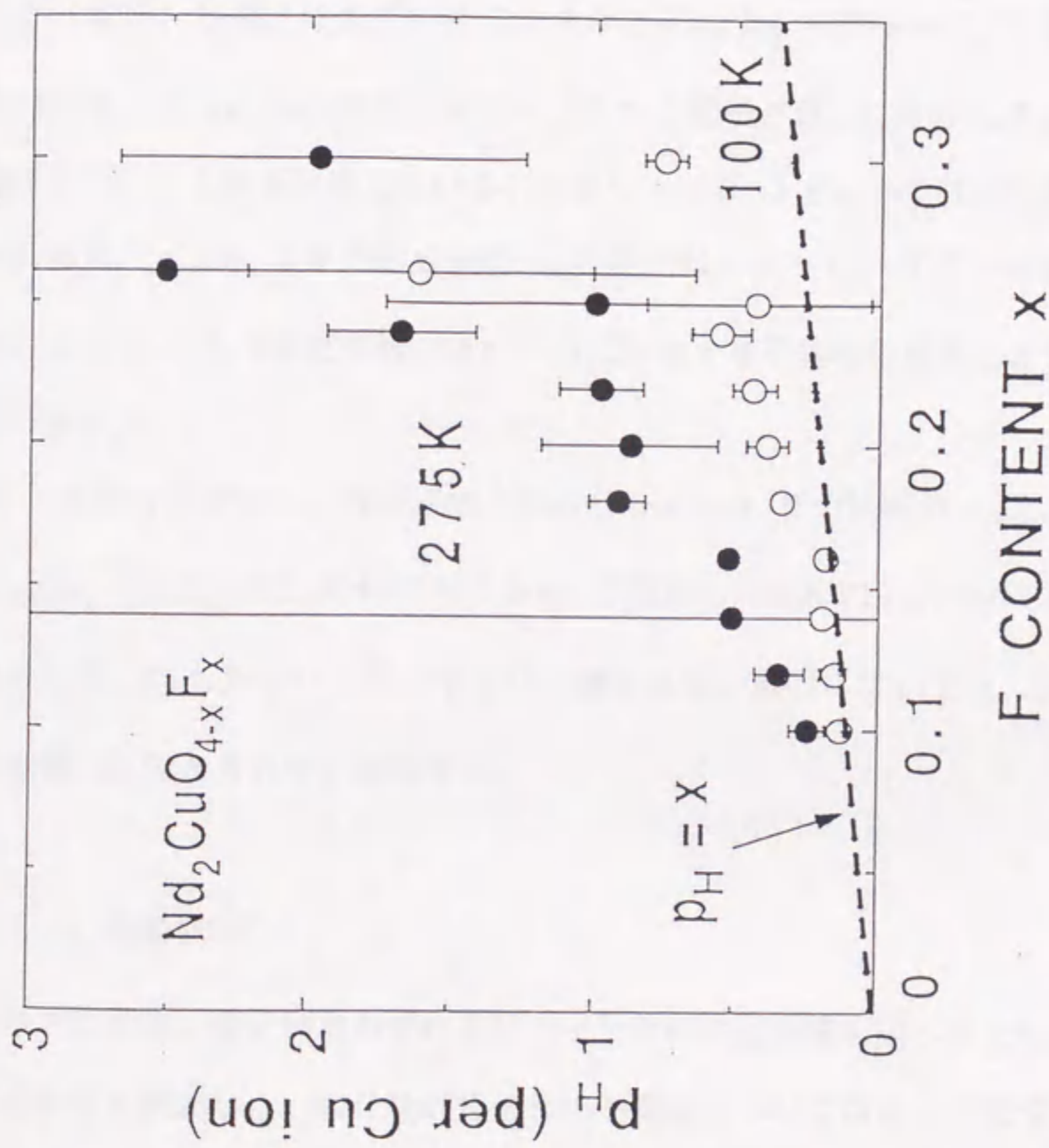


図3-16. $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ 試料のホール係数から見積ったCuイオン当りのキャリア濃度 (p_H) とF置換量 (x) の関係; $p_H = V / (|R_H| 2e)$; ●は275 K、○は100 Kのデータを示す; 図中の破線は「 $p_H = x$ 」の関係を示す。

ぞれ意味している。計算には Nd_2CuO_4 の値 ($V=0.18926\text{ nm}^3$, $N=2$) [21]を用いた。275 K、100 Kともに $x < 0.18$ までは ρ_H は x に比例して増加し、 $x=0.18$ 付近から ρ_H はさらに急峻に増加する。仮に1個F-イオンをドーピングすると1個電子が供給されるならば、 ρ_H は x に等しいことが予想される。実際少なくとも100 Kで $x < 0.18$ までは、「 $\rho_H = x$ 」の関係が成立している。これはF置換により絶縁体母相にキャリア(電子)が導入されていくことを示している。一方 $x=0.18$ 付近での $d\rho_H/dx$ の増大は、これ以上の濃度ではドーピングされた電子が互いに干渉しあい、一種のバンドを形成していることを示唆している。つまり $x \sim 0.18$ にある種の転移が存在すると考えられる^註。 $x > 0.18$ の組成域の ρ_H の変化は、ドーピングによる電子濃度の増加と、特に $x > 0.25$ では固溶限に近いために析出する不純物の効果とを含むので、解析は困難である。

図3-12から見積ると、最適組成と思われる $x=0.2$ の試料の ρ_H は、電子型超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の ρ_H の約半分である。F置換した試料の T_C の方がCe置換した試料の T_C よりも高いにもかかわらず、キャリア濃度は低い原因については、後ほど置換による格子定数の変化と合わせて議論する。

3-4-1-2. 熱電能[15]

キャリアの同定、電子構造の変化及びキャリアの散乱機構を調べるために、熱電能(S)の温度依存性を測定した。酸化物超伝導体の熱電能については多くの報告がある[22]。しかし $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ については室温での S が負であることは知られているが[6]、その温度依存性は報告されていない。一方 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ についての報告によると、 S の絶対値は小さくて100-250 Kの範囲で温度依存性もほとんどない

^註 これを1種の金属-絶縁体転移とする考え方もある。しかし $x=0.1$ の試料の電子濃度は、 $0.1 \times 2 / (0.189\text{ nm}^3) \sim 1.1 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ である。この値はSi:PやSi:Asの絶縁体-金属転移の臨界値 ($N_C \sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) よりかなり大きい。この原因はCuモーメント間の反強磁性的な相関により、高い電子濃度まで電子が局在化しているためと考えられる。

[23,24]。しかし報告によって S の符号は正であったり負であったりした。

測定にはホール係数の測定に用いた $\sim 100 \mu\text{m}$ 厚の薄板試料を用いた。図 3-17 (a) - (c) は各々 $x \leq 0.2$ 、 $0.1 \leq x \leq 0.2$ 、 $0.2 \leq x \leq 0.3$ の試料の S の温度依存性を示している。全試料で S は負でかつ $x \leq 0.2$ の試料ではその絶対値が x の増加とともに減少する。つまり S の測定からも主要なキャリアが電子であることがわかる。

$x \geq 0.1$ の各試料では温度の低下と共に S の絶対値は増加し、それから急激に減少する。例えば $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ の試料では S は 120 K 付近に幅の広い極小を成す。興味深いことはこの極小点の温度が x の増加とともに減少していくことである (図 3-17 (b))。さらに全く F 置換していない試料でも、この極小点は 220 K 付近に観測される (図 3-17 (a))。一方 $x \geq 0.2$ の試料では S はほとんど x に依存しないように見える (図 3-17 (c))。つまりどの試料でも温度の低下と共に、 150 K 以上では S の絶対値は減少し、 150 K と 60 K の間ではわずかに上昇し、それ以下の温度では急激に減少して符号が反転する。この温度依存性については考察の項で議論する。

S と x の関係を図 3-18 に示す。この図中でも ● は 275 K 、○ は 100 K での測定値を示している。 x が増加すると、どちらの温度の S もその絶対値は急激に減少し、 $x = 0.2$ 以上では一定の値に飽和する。 $x < 0.2$ の試料については $d\rho/dT$ 、 R_H 、 S はいずれも負の値を示すので、これらの試料の常伝導状態を n 型の半導体モデルで説明できるだろう。そうすると S は次のように表される [25]。

$$S = -\left(\frac{k_B}{e}\right) \left[\ln \left\{ \frac{N_0(T)}{n_e} \right\} + \frac{5}{2} + r \right]$$

$$N_0(T) = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3-2)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 n_e は伝導帯中の電子の数密度、 m_e は電子の換算質量、 h はプランク定数である。係数 r は近似的に定数であると考えられる。実際図 3-19 に示すように、 S の絶対値は $1/x = 6$ と 10 の間 ($0.1 \leq x < 0.2$) で $\log(1/x)$ に

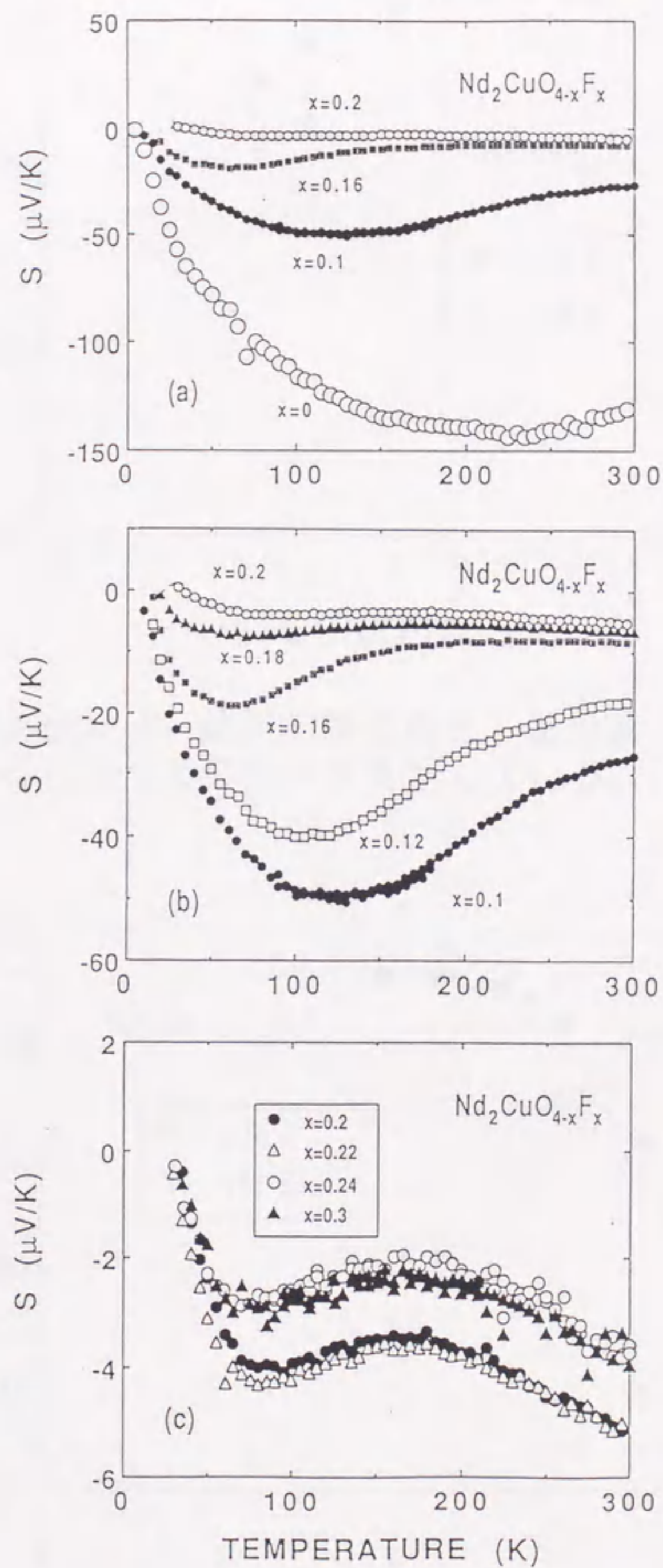


図 3-17. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の熱電能の温度依存性；
 (a) $0 \leq x \leq 0.2$ 、(b) $0.1 \leq x \leq 0.2$ 、(c)
 $0.2 \leq x \leq 0.3$ 。

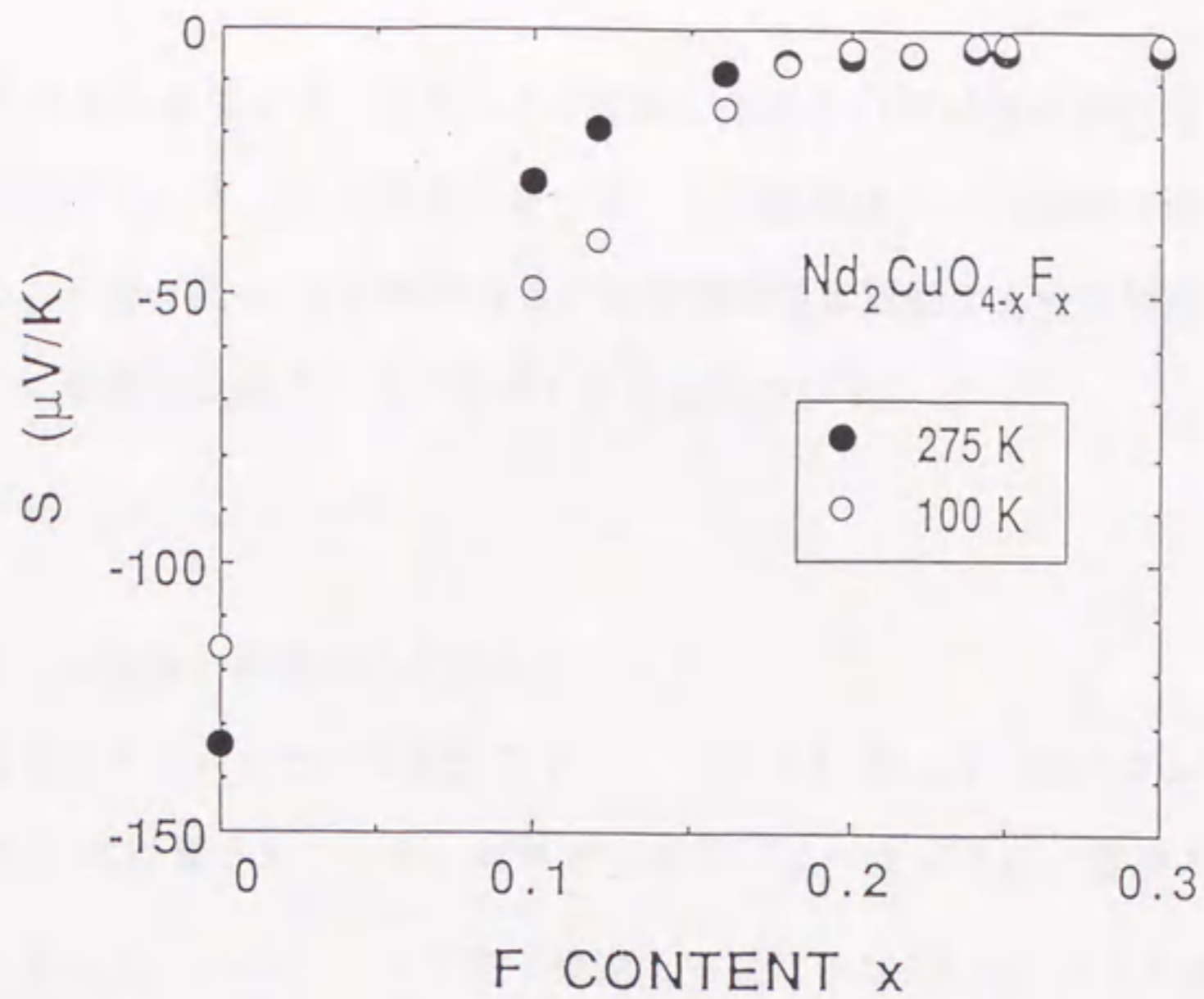


図 3-1 8. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の熱電能と F 置換量 (x) の関係；●は 275 K、○は 100 K のデータを示している。

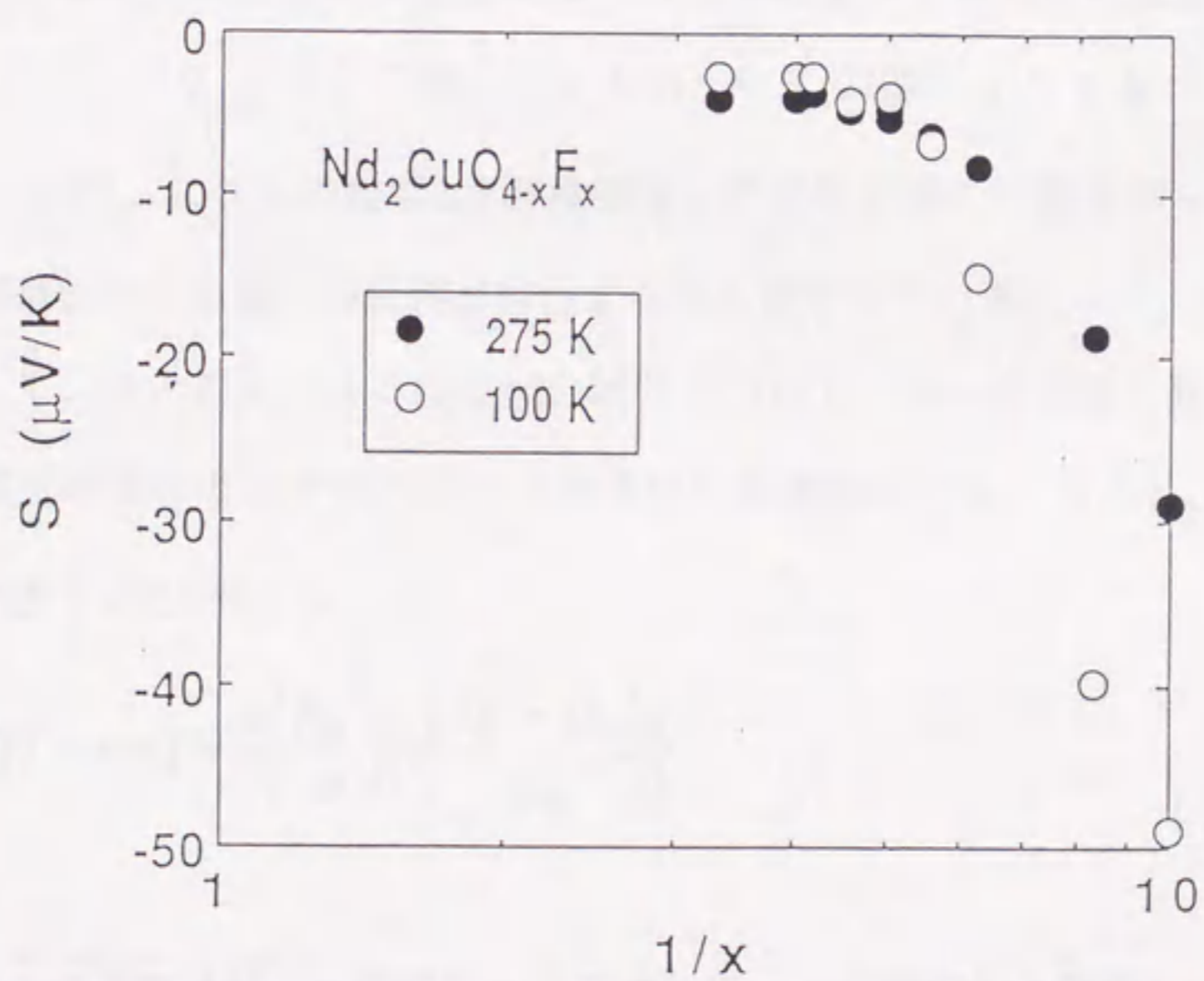


図 3-1 9. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の熱電能と F 置換量の逆数 ($1/x$) の関係；●は 275 K、○は 100 K のデータを示している。

比例して増大するように見える。すなわちF置換によるSの絶対値の減少は、キャリア濃度の増加に起因していることが明かとなった。この結果はホール係数の測定結果と良く対応している。一方 $x \geq 0.2$ の試料のSの温度依存性は顕著な x 依存性を示さず、後に議論するように通常の金属モデルで説明できると思われる。

3-4-2. 考察

3-4-2-1. ホール係数と熱電能の大きさについて

電気伝導が電子のみによるという仮定の下に、(3-1)式より1銅イオン当たりのキャリア濃度 (p_H) は計算されている。けれどもすでに述べたように、置換したFは電子を供給するのみならず、 $x \sim 0.18$ で電子構造をも変化させている。CeまたはF置換した試料についてのタイトバインディング近似によるバンド計算の結果は、置換量が増加するとフェルミ準位は上昇するとともに、フェルミ準位における状態密度はフェルミ準位の上昇に応じて減少する^[26,27]。さらに今回のF置換した試料 ($0.12 < x < 0.2$) の275 Kにおけるホール係数の測定結果は、バンド計算から求められた超伝導及び金属組成 ($0.12 < y < 0.19$) の $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の R_H の値 ($J // ab$ 、 $H // c$) と良く一致している^[28]。これらの結果はF置換濃度 x の増加と共に、電子ドーピングしたモットーハバード絶縁体から金属への転移が存在することを示している。

電子が局在していると考えられる組成域の試料について、ホール係数と熱電能の関係を考える。強電子相関のモットーハバード絶縁体の高温極限では、Sと p_H の間には次のような関係が成立する^[29]。

$$S(T \rightarrow \infty) = - \left(\frac{k_B}{e} \right) \ln \left\{ \frac{2(1-p_H)}{p_H} \right\} \quad (3-3)$$

^四 これは電子が局在状態から遍歴的へと変化していく実験結果と矛盾している。しかしタイトバインディング近似のバンド計算では、母相試料の電子構造を説明できないことが知られている。たとえばキャリアドーピングをしていない Nd_2CuO_4 でも、フェルミ準位で ~ 0.8 states/(eV unit-cell) の状態密度の存在が期待される^[26]。つまり超伝導組成領域の試料 (無論金属組成領域も) についてのみ、その常伝導状態での測定結果をバンド計算で得られる種々の物理量と比較する意味があることになる。

このモデルでは局在キャリアを仮定しているので、金属組成域 ($x > 0.18$) での結果については解析できない。電子が局在していると考えられる組成領域では R_H の測定結果から「 $p_H = x$ 」なので、 $S(T \rightarrow \infty)$ を見積ることができる。けれども図3-20から明らかのように、計算した $S(T \rightarrow \infty)$ は測定した $S(275\text{ K})$ より10倍程度大きい。ただし両者の x 依存性は類似している。この原因としては以下の3つが考えられる。

(1) R_H の測定結果から求めた p_H が必ずしも遍歴的なキャリア濃度と等しくない。これは粒界やXRDでは検出できないような不純物相の効果による。

(2) 測定温度 (275 K) が高温極限ではない。

(3) この系を強電子相関のモットーハバード絶縁体で近似することに無理がある。

3-4-2-2. 熱電能の温度依存性について

熱電能 S は一般に次の3つの主要な項からなる^[22,30]：伝導電子による熱拡散項 (S^d) とフォノンドラッグ項 (S^p) とマグノンドラッグ項 (S^m) である。ここでフォノンドラッグとマグノンドラッグはそれぞれフォノンとマグノンが伝導電子に引きずられることによって生じる。第1近似ではこれらの項は互いに独立なので、 S は次のように表される。

$$S = S^d + S^p + S^m \quad (3-4)$$

球形のフェルミ面をもつ金属に対しては、 S^d は良く知られているモットの式で表される^[31]。

$$S^d = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F} \quad (3-5)$$

ここで E_F はフェルミエネルギーである。自由電子に対しては S^d は負で、温度が上昇すると S^d の絶対値が直線的に増加する。バンド計算によると $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のフェルミ面は比較的単純な形状をしていることが知られている^[26]。さらに同じ著者らのバンド計算

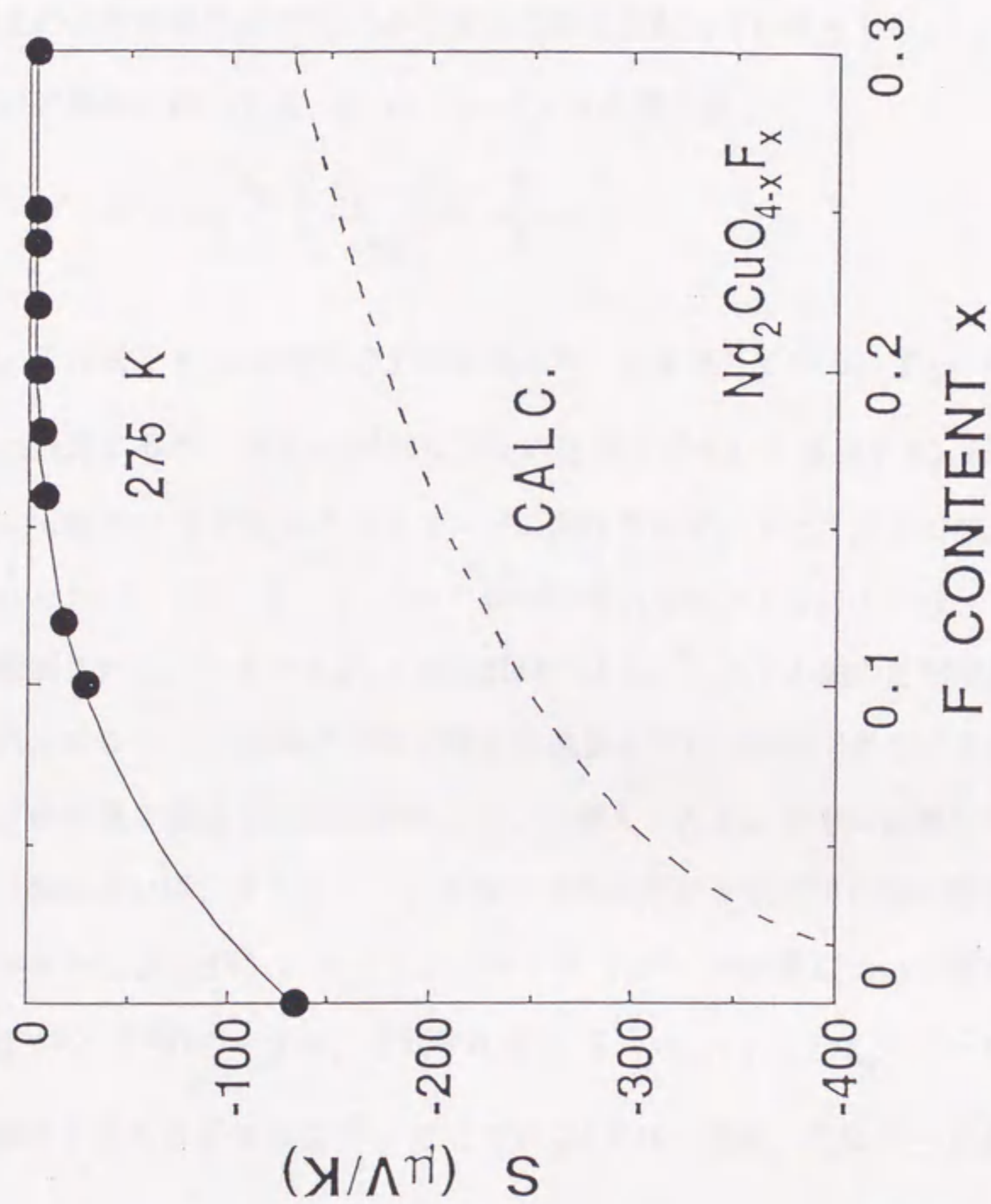


図3-20. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の熱電能と F 置換量 (x) の関係; ● は 275 K の測定データを示す; 破線は式 (3-3) と「 $p_H = x$ 」から計算した値を示す。

から予測されるNd_{2-y}Ce_yCuO₄の超伝導および金属組成域のホール係数は、実測値と比較的よく一致している^[28]。したがってNd₂CuO_{4-x}F_xの電子構造がNd_{2-y}Ce_yCuO₄と類似していると仮定すれば、第1近似としてはNd₂CuO_{4-x}F_xのS^dを(3-5)式で表すことは妥当であろう。実験結果によるとx ≥ 0.2の試料では、180 K以上でSとTの間に近似的には比例関係が観測された(図3-17(c))。つまりx ≥ 0.2の試料の180 K以上の温度領域ではS^dがSの温度依存性を支配しているらしい。

n型の半導体に対しては、S^dは(3-2)式を書き直して

$$S^d = -\left(\frac{k_B}{e}\right)\left(\frac{E_C - E_F}{k_B T} + \frac{5}{2} + r\right) \quad (3-6)$$

となる。この式でE_Cは伝導帯の上のエネルギーを意味している。E_C - E_Fが温度に依存しないと仮定すると、S^dの絶対値は温度の逆数に比例して増加する。図3-21(a)、(b)にx ≤ 0.18の試料のSと1/Tの関係を示す。Sと1/Tの間に直線的な関係がx = 0、0.1、0.12、0.16の試料でそれぞれ240、170、140、80 K以上で観測された。一方x = 0.18の試料ではSと1/Tの間の比例関係は見られない。すなわちx ≤ 0.16の試料のSはn型の半導体モデルで説明できることが明かとなった。

次にSの複雑な温度依存性の原因について考えてみる。すでに指摘したようにS-T曲線には幅の広い極小が存在し、この極小点の温度はxの増加と共に低下する。ここでフォノンドラッグ(S^p)とマグノンドラッグ(S^m)の効果について考察してみる。理論的にはS^pとS^mのピークが、それぞれθ_D/5 - θ_D/10とT_N/5 - T_N/10の温度範囲で観測されるはずである^[32]。ここでθ_Dはデバイ温度、T_Nはネール温度である。また希土類の金属では、Sの温度勾配がT_C、T_Nで変化することが知られている^[30]。T_Cは強磁性キュリー温度である。むろんフォノンドラッグやマグノンドラッグの効果は、十分にキャリアとフォノンおよびマグノンの平均自由行程が長いという仮定が必要である。したがって抵抗率も高くかつ多結晶体の試料では、このような効果がSに寄与するとは考えにくい。しかし酸化物超伝導体では、何らかの強い電子-格子相互作用によりフォノ

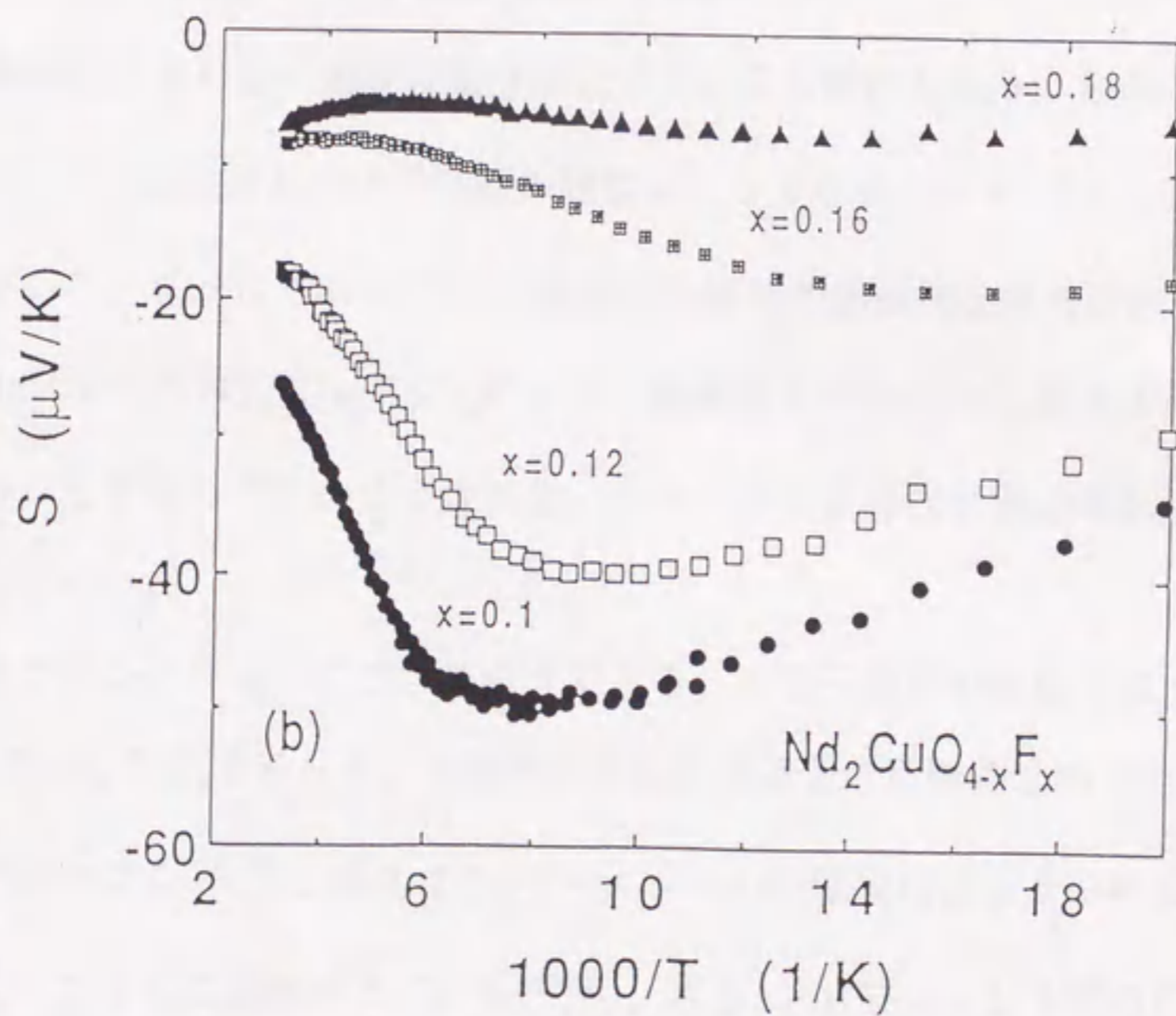
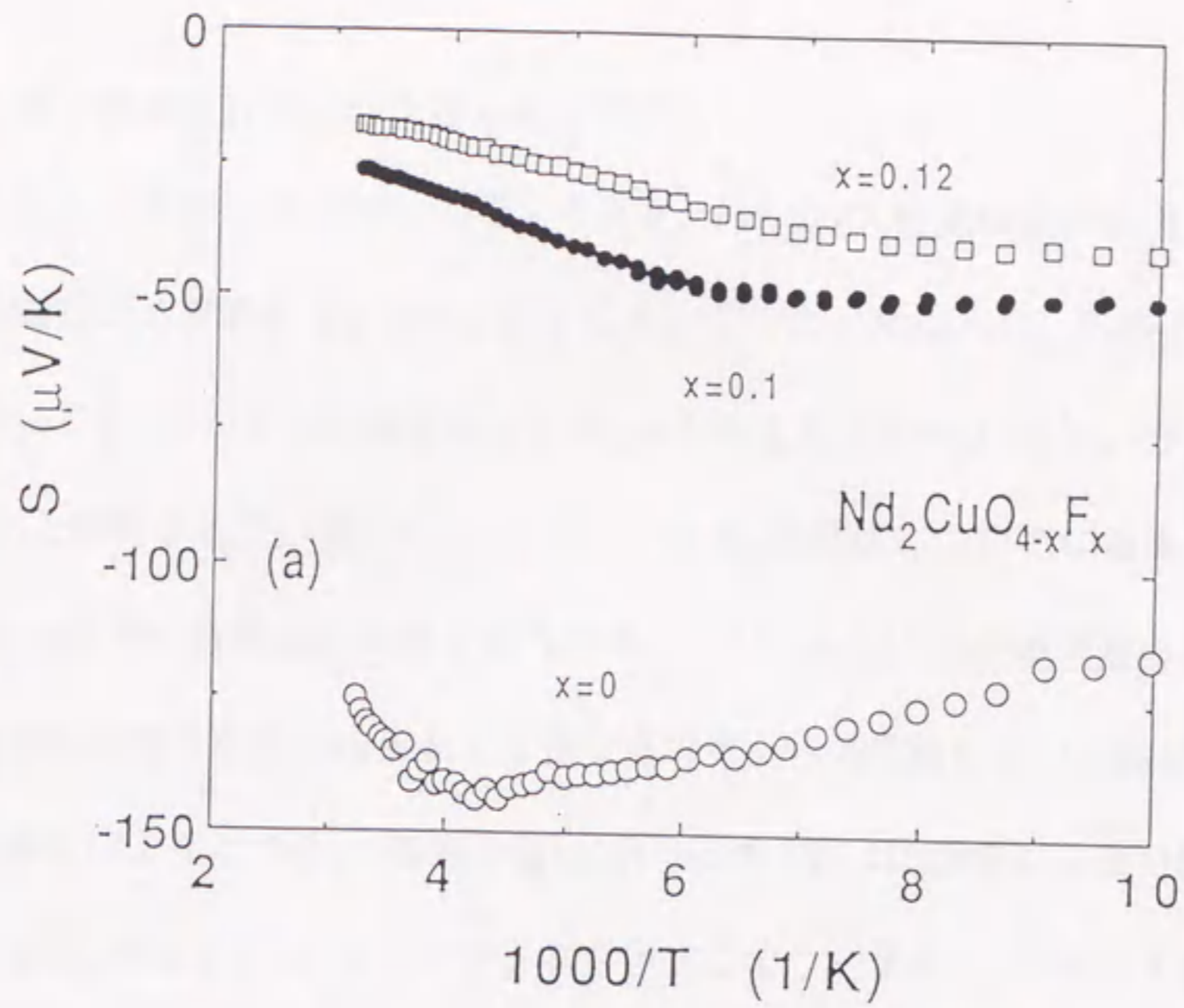


図 3-2 1. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の熱電能と温度の逆数 ($1/T$) の関係; (a) $0 \leq x \leq 0.12$ 、(b) $0.1 \leq x \leq 0.18$ 。

ンドラッグが観測されるとの主張もある^[22,24]。

まずフォノンドラッグについて考えてみる。 Nd_2CuO_4 の単結晶の低温比熱(1.6-30 K)の測定から求めた θ_D は ~ 319 Kである^{[33]^{註1}}。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の θ_D の値はやはり低温比熱(1.6-33 K)の測定から、 $\theta_D=342$ K ($x=0.3$)、 $\theta_D=325$ K ($x=0.5$)と報告されている^{[9]^{註2}}。しかし x と θ_D の関係についてはあまり明確ではなく、むしろ θ_D は試料の作製法に大きく依存するらしい。もしこれが事実なら、文献9、33の試料作製条件はこの論文のそれとは異なるので、今回実験に用いた試料の θ_D を見積ることはできない。そこでOとFの原子量は近いので、 θ_D はF濃度にあまり敏感ではなくどの試料でも $\theta_D=300-400$ Kであると仮定しよう。するとSP項は40 K以上の温度域ではあまり重要とは考えられない。一方30 K以下での全試料における急峻なSの増加はSPの効果の意味しているのかもしれない。

構造相転移によりSの温度勾配が変化している可能性もある。しかし Nd_2CuO_4 や $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のX線回折と中性子回折の結果は、320 Kから4.2 Kの温度範囲に構造相転移がないことを示している^[34]。F置換した試料の低温構造解析は未だ報告されていないが、 Nd_2CuO_4 の $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のように低温域まで Nd_2CuO_4 型正方晶構造を保つと考えられる。したがってこのような特徴的なSの温度依存性が構造相転移に起因しているとは考えにくい。

次にマグノンドラッグについて考えてみる。中性子回折の結果でよく知られているように Nd_2CuO_4 ではCuモーメント間の長距離の3次元の反強磁性的な整列が $T_{N1} \sim 250$ K以下で存在する^[35-37]。加えてCuモーメントの再整列による2つの磁気転移が $T_2 \sim 80$ K、 $T_3 \sim 30$ Kに観測されている^[35-37]。さらにNdモーメント間の反強磁性的な整列

^{註1} ここでは Nd_2CuO_4 のCuモーメントの反強磁性($T_N \sim 250$ K)による磁気比熱の効果を見積っている。

^{註2} 超伝導転移温度($T_C \sim 27$ K)で比熱の異常は観測されなかったため、1.6-33 Kの温度域での C/T と T^2 の勾配から θ_D を見積っている。

によるシャープな磁気転移が、 $T_{N2} \sim 1.2$ K に存在する^[38-40]。μSR測定によると $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ ではCe濃度 y が増加すると T_{N1} は低下し、 y が超伝導組成域になると4 K以上でCuモーメント間の反強磁性的な整列が観測できなくなる^[41,42]。 T_2 と T_3 の y 依存性は未だ不明であるが、 T_{N2} は y に殆ど依存しないことが報告されている^[38-40]。

$Nd_2CuO_{4-x}F_x$ では磁気構造のF置換量依存性は調べられていない。そこで T_{N1} と T_{N2} の x 依存性は、 $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ での T_{N1} と T_{N2} の y 依存性と同様であると仮定する。仮に T_{N1} が x の増加と共に低下するのであれば、この物質の S の温度勾配の変化にはマグノンドラッグが密接に関係している可能性がある。実際F置換していない試料で S が極小をなす温度は、近似的には Nd_2CuO_4 の T_{N1} (~ 250 K) に等しい。さらに他の3つの磁気転移 (T_2 , T_3 , T_{N2}) も S の温度依存性に関係しているのかもしれない。つまり n 型の半導体モデルで説明できる試料 ($x \leq 0.16$) については、(3-4) 式中で S^m の項が T_{N1} 以下の温度域で S の温度依存性に重要な役割を果たしている可能性がある。

金属モデルで説明できる試料 ($x \geq 0.2$) では、 $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ の例から類推すると^[41,42]、Cuモーメントの反強磁性的な整列は存在しないと考えられる。すなわちこの組成の試料の S の温度依存性にはマグノンドラッグの効果は効いていない。けれども図3-17 (c) から明らかのように、どの試料の S もその温度勾配が180 Kと80 K付近で変化する。このような S の温度依存性の原因として、次のよう説明が考えられる；

(1) 2バンドモデル^[43]や2次元のタイトバインディングモデル^[44]を用いる。つまり2種類のキャリアや特異なバンド構造の存在を仮定する。

(2) $Nd_2CuO_{4-x}F_x$ の状態図中には $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ や $La_{2-z}Sr_zCuO_4$ で提案されているような、相分離領域が存在するかもしれない^[45]。後でゼロ磁場中のNMR測定の議論で述べるように、 $x = 0.2$ の試料は還元程度の異なる2つの相の混合物である可能性がある。さらに還元程度の不十分な相では反強磁性的な整列が観測されたので、 S^m の効果を無視できない。

(3) 固溶限に近いため微量の不純物が析出しこれがSの温度依存性に影響を及ぼす。

3-4-2-3. 移動度とギャップエネルギーの評価

キャリアをドーブした半導体に対して、伝導度 σ 、自由なキャリア数 n 、キャリアの移動度 μ の間には

$$\sigma = n|e|\mu \quad (3-7)$$

の関係が成立する。一方ホール係数 R_H は

$$R_H = \frac{1}{n|e|} \quad (3-8)$$

なので移動度は

$$\mu = \sigma R_H \quad (3-9)$$

で表わされる。ただしこの関係式は1種類のみキャリアの存在を仮定している。図3-22に移動度の x 依存性を示す。図中で●は275 K、○は100 Kの値を示す。 μ の値は半導体組成域で $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のオーダーである。この値は遷移金属酸化物(FeO、MnO、CoO、NiO等)の値^[46]より1桁小さい。これはこの化合物に本質的なことであるのか、あるいは粒界の影響を示しているのかは不明である。さらに μ は $x \leq 0.2$ の領域では x の増加とともに増加するが、 $x \geq 0.2$ では逆に減少する。 $x \leq 0.2$ の領域での μ の増加は、局在化していた電子が遍歴的になって行くことに対応している。一方 $x \geq 0.2$ での μ の減少は、Fの固溶限($x \sim 0.3$)が近いために第2相が析出したためかもしれない。

次にこの化合物のエネルギーギャップ E_g を評価してみる。局在の強い領域の電気伝導を、

$$\sigma \propto A \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (3-10)$$

と表わす。一方熱電能は(3-6)式から、

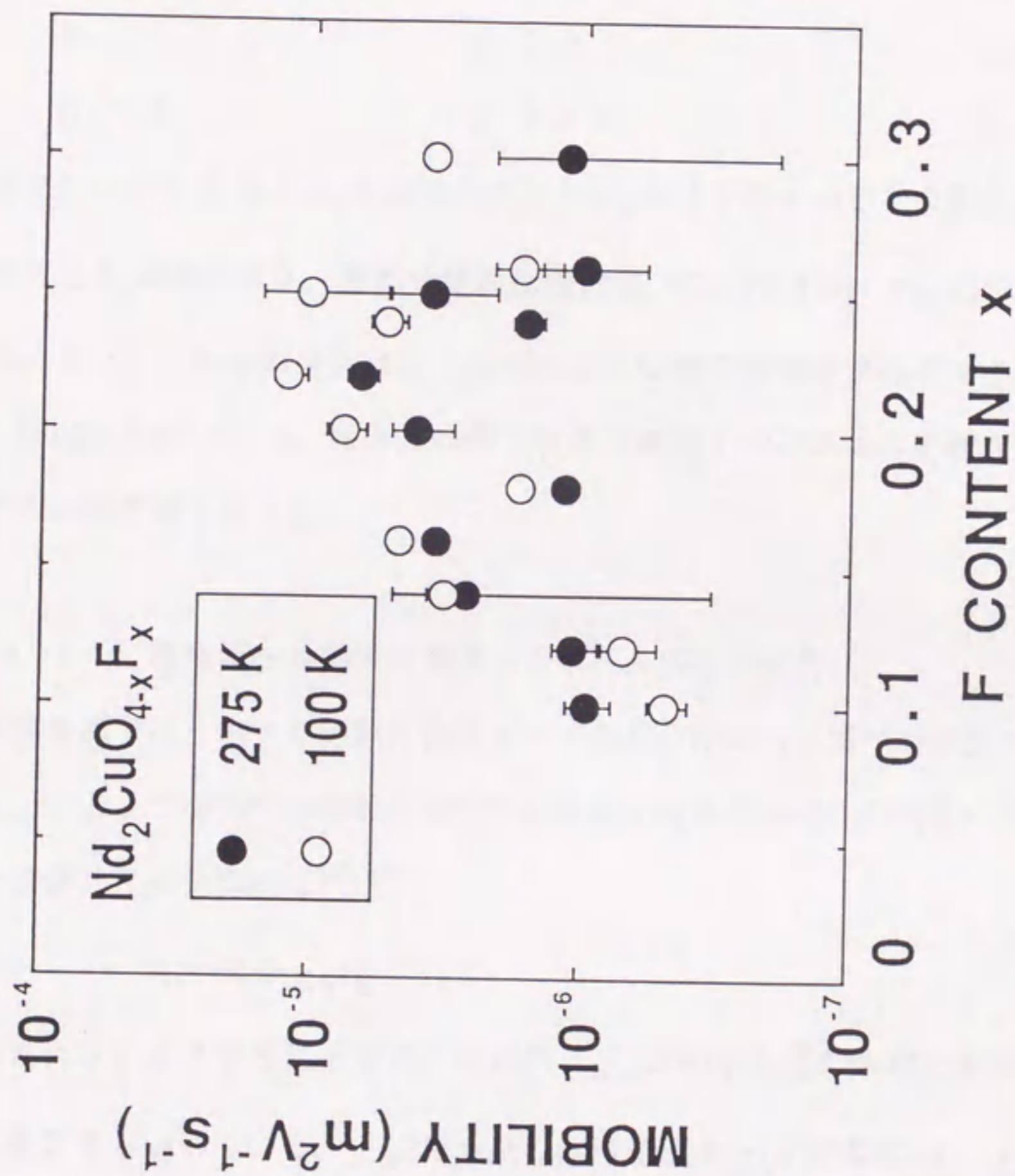


図3-22. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の移動度 (μ) と F 置換量 (x) の関係；
 ●は275 K、○は100 Kのデータを示している。

$$S = -\left(\frac{k_B}{e}\right)\left(\frac{E_g}{k_B T} + B\right) \quad (3-11)$$

となる。ここで A と B は温度に依存しない定数である。(3-10)、(3-11)式を用いて測定データから求めた 200 K-室温 ($x=0$)、 S から求めた E_g は 250 K-室温での E_g は次のようになった。

F置換量 x	σ から求めた E_g (eV)	S から求めた E_g (eV)
0	0.06	0.02
0.1	0.04	0.008
0.16	0.02	0.001

明らかに σ から求めた E_g は S から求めた E_g より 3 倍ないし 20 倍大きい。さらに σ から求めた E_g の値でさえ、遷移金属酸化物の値 (CoO で 4 eV、 Cu_2O で 2.1 eV) [46] より 2 桁小さい。これらの原因は上で述べたように相分離領域が存在するためかもしれないが、詳細は不明である。粒界の効果や粒界に偏析する不純物の影響を除くため単結晶試料での測定が望まれる。

3-4-3-4. 異常ホール効果を考慮したホール係数の解析

磁性金属では、ホール係数に異常ホール効果と呼ばれる項がつけ加わることが知られている。このような系の伝導電子は、外部磁場と磁性体の磁化の両者の影響を受けるので、ホール係数 R_H は近似的に [47-49] ;

$$R_H = R_0 + \chi_V R_s \quad (3-12)$$

で表される。ここで R_0 は正常ホール係数、 χ_V は SI 単位系の体積比帯磁率で、 R_s は異常ホール係数を意味している。 χ_V と cgs 系の体積帯磁率 χ_V との間には、 $\chi_V = 4\pi \chi_V$ の関係がある。

まず高温超伝導体の多結晶試料のホール係数は、近似的には a b 面のホール係数を

反映していることが知られている^[50]。Nd₂CuO_{4-x}F_xは伝導面であるCuO₂面の上下にNd層があるので、Ndモーメントによる異常ホール効果が全体のホール係数に大きく影響している可能性もある。そこで3-12式を図3-13のR_Hのデータに適用してR₀とR_sを見積ってみる。ここでNd₂CuO_{4-x}F_xの常伝導状態の帯磁率はほとんどxに依存せず、Ndのモーメントによるキュリーワイス常磁性を示す(図3-32)。図3-23に170-275 Kの温度範囲でのNd₂CuO_{4-x}F_x (x=0.1-0.3)試料の χ_V とR_Hの関係を示す。 χ_V とR_Hの間に直線的な関係が観測された。ただし低F濃度の試料のR_Hの測定精度は、高濃度側の試料のそれに比べてかなり悪くデータのばらつきが大きい。

170-275 Kのデータから見積ったR₀とR_sのF濃度依存性を図3-24(a)、(b)に示す。まずR₀はいずれの試料でも正の値を示す。さらに低F濃度側のデータのばらつきが大きいので明らかではないが、xが増加するとR₀は減少していくようにも見える。3-12式から明らかのように、R₀は異常ホール効果の寄与を除いた伝導電子によるホール係数を表している。つまりこのデータはNd₂CuO_{4-x}F_xのキャリアが電子ではなくて正孔であることを意味している。しかし図3-24(a)はほとんどx依存性がないと見ることもできる。あるいはキャリア濃度や熱電能の温度依存性が変化するx=0.18近傍で不連続に変わっているとも見える。つまり抵抗率や熱電能の挙動とは矛盾しているようにも見えるし合致するようにも見えて、この解析が有効であるかどうか明確でない。

一方異常ホール係数R_sはxが増加すると減少していく。またその値は、希土類金属(Tbで $-40.4 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$ 、Dyで $-18.4 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{C}$)^[47,48]に比べてかなり大きい。さらにR_sはR₀と同様にx=0.18近傍で不連続に変化しているとも見える。R_sは局在モーメントによる磁化の寄与を意味しているから、これはxが増加すると局在モーメントの大きさが小さくなっていくことを示している。しかしNdモーメントの大きさはxにほとんど依存しないので、この結果を説明するためには例えばCuモーメントの寄与も考慮せねばならない。すなわちキャリアドーピングにより、局在していたCuモーメントが遍歴的になるの

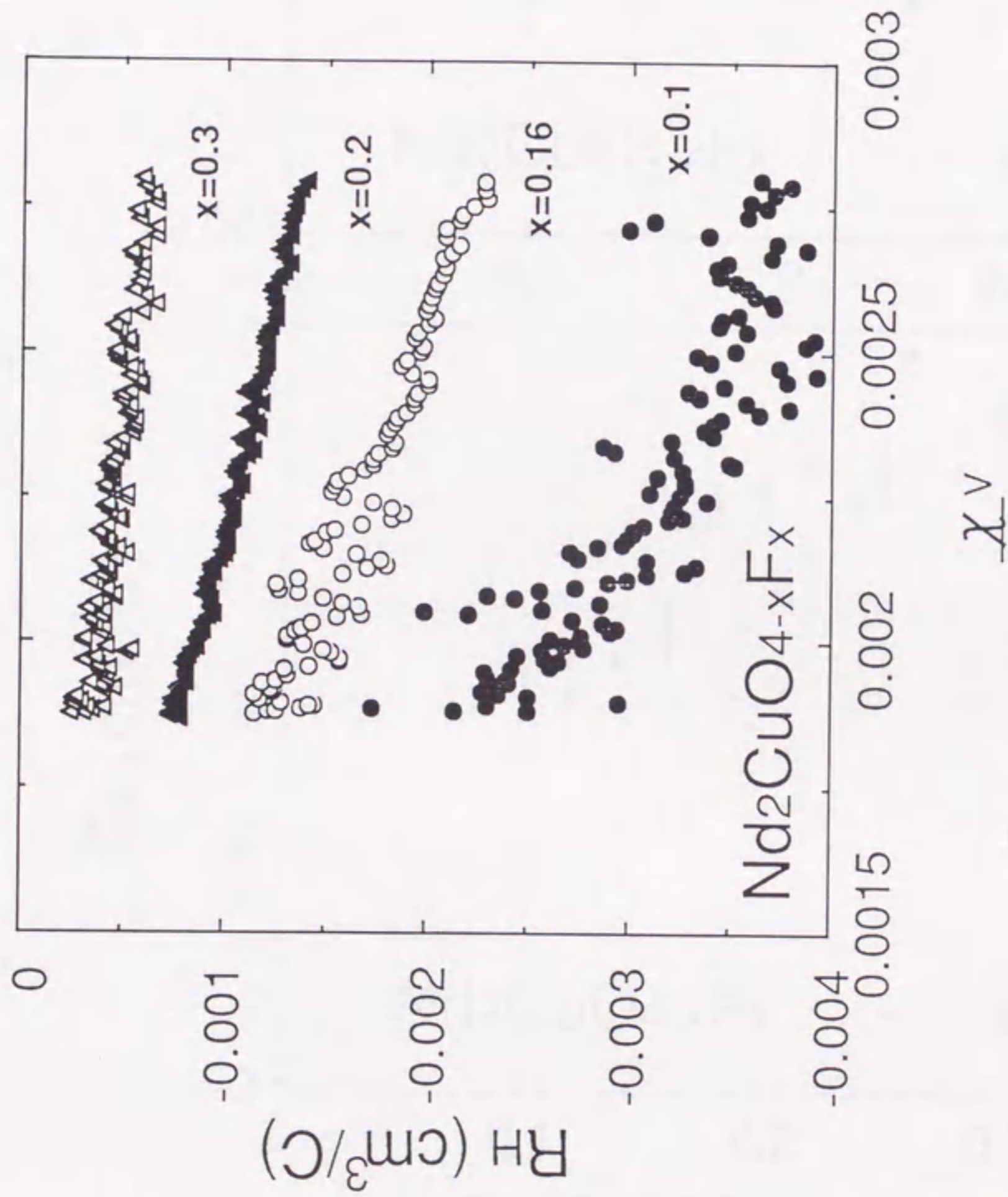


図3-23 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料のホール係数と体積比帯磁率の関係；データは170-275Kの範囲を示している。

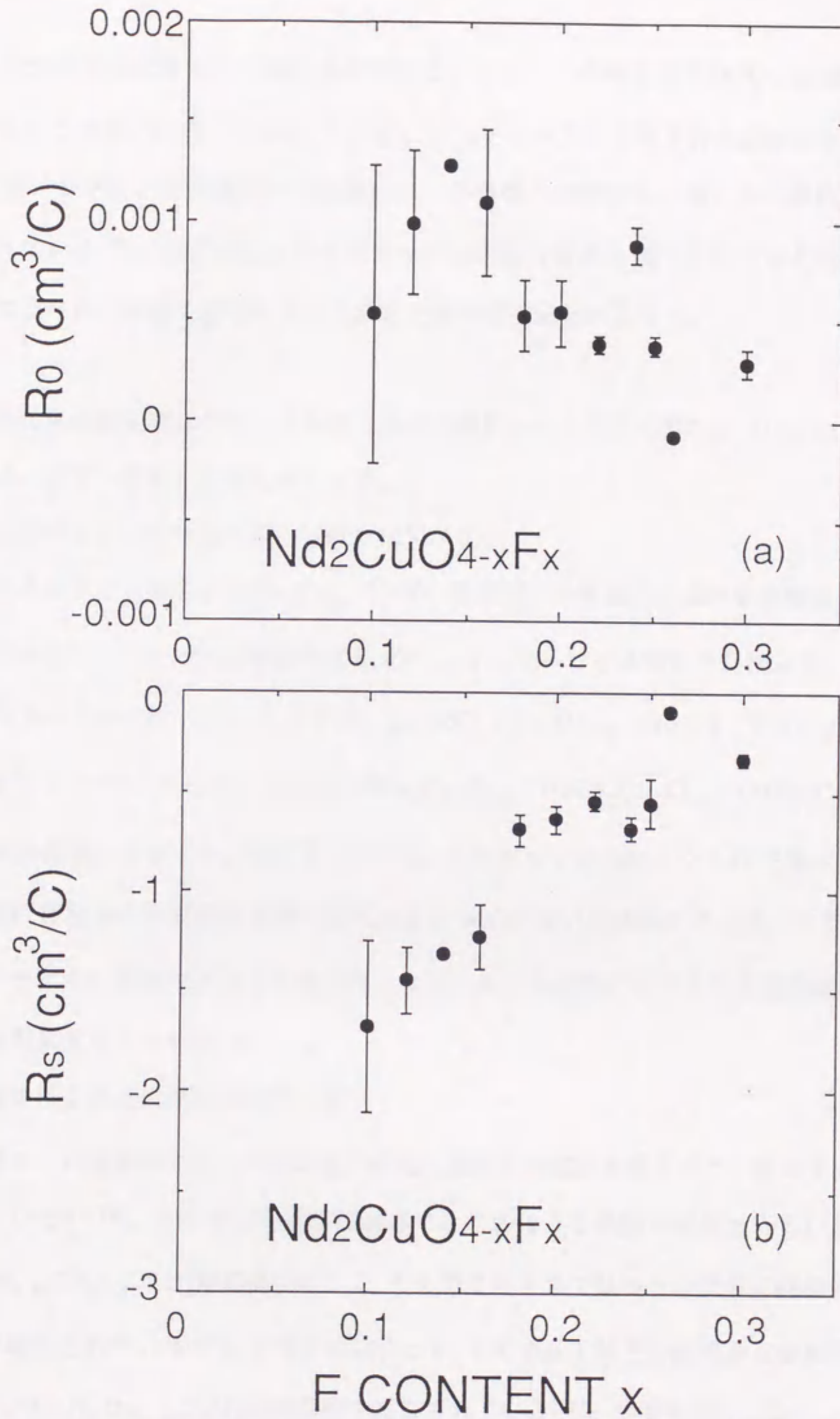


図 3-24 (a) 正常ホール係数 R_0 と (b) 異常ホール係数 R_s の F 濃度依存性

で R_s の大きさも減少すると考えるのである。しかしこの考え方では R_s に主要な影響を及ぼしているのは、NdモーメントではなくてCuモーメントであるとの結論になる。しかしCuモーメントによる異常ホール効果のホール係数への寄与は、ほとんど無視できるとも言われている^[17]。いずれにしても異常ホール効果の有無を明らかにするためには、単結晶のようなより良質な試料を用いて測定を繰り返す必要がある。

最後に高温超伝導体のホール係数に及ぼす異常ホール効果の寄与については否定的な報告が多いので、それらをまとめてみる。

1) 帯磁率とホール係数の間に明確な相関がない；

たとえば90 K級の $LBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($L=Y$, 希土類) の帯磁率の温度依存性は、常伝導状態ではキュリーワイス的な常磁性を示す^[51]。キュリーワイス則から見積ったLイオンの有効磁気モーメントは、Yで $0.545 \mu_B$ 、Ndで $3.10 \mu_B$ 、Gdで $8.05 \mu_B$ と報告されている^[51]。一方これらの90 K級の $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、 $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、 $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ のホール係数の値にはほとんど差がない^[17,52]。したがって正孔型123超伝導体では、ホール係数に異常ホール効果は主要な役割を果たしていないと結論できよう。つまり CuO_2 面以外のサイトに局在モーメントが存在しても、ホール係数には（そして超伝導性にも^[53]）顕著な効果をもたらさない。

2) 磁場による R_s の飽和傾向の欠如；

異常ホール効果成分は、外部磁場が磁化の飽和する磁場を越えると、飽和することが知られている^[47,48]。ところが高温超伝導体ではこのような挙動は観測されていない。たとえば $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 単結晶では、2.1 Kで20 Tまではホール抵抗に飽和傾向のないことが報告されている^[19]。一方その磁化は4.2 Kで5 T付近の磁場から飽和傾向を示すことが、 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 多結晶で報告されている^[54]。つまり $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ では、異常ホール効果の寄与は極めて小さいことが予想される。さらに $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ エピタ

キシャル薄膜でも 52 K で 12 T までホール抵抗には飽和傾向は観測されておらず、やはり異常ホール効果は仮に存在しても極めて小さいであろうと推定されている[55]。

3) 還元によるホール係数の変化；

$\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ ($y = 0.15 - 0.18$) 多結晶試料を用いたホール係数の測定では、還元前後でその温度依存性が大きく変化することが報告されている[56]。どの試料でも還元前には R_H は負でその絶対値は温度の低下とともに単調にあるいは $1/T$ に比例するように増加していく。しかし還元すると R_H は室温では負でその絶対値は還元前の半分以下になる。更にその温度依存性は今回示した図 3-12、3-13 のようになる。一方、還元前後で $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の常伝導状態での帯磁率には本質的には差がないことも報告されている[57]。従って $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のホール係数の値やその温度依存性を決めているのは、Nd モーメントによる異常ホール効果ではないことが結論されよう。

以上のように、高温超伝導体では正孔型、電子型ともに、異常ホール効果がホール係数の温度依存性に主要な役割を果たしているとは考えにくい。しかしこの $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ のホール係数が、従来の高温超伝導体と同様の挙動を示すとは限らない。またキャリア濃度と異常ホール効果の間の相関を考えた例は、筆者の知る限りないので、今回のような解析を試みた。

3-4-3. まとめ

多結晶の $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 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、温度依存性は n 型超伝導体 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 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 から求めたキャリア濃度 p_H は、 $x < 0.18$ までは x に比例して ($p_H = x$) 増加し、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 から 300 K の温度域で負の値を示した。さらに室温で S の絶対値は x の増加とともに減少した。 $x < 0.18$ の試料について

は、F置換によるSの変化をn型の半導体モデルで説明した。またSの温度依存性にマグンドラッグが影響を与えている可能性を指摘した。最後に異常ホール効果のホール係数に及ぼす影響について考察した。

3-5. 光電子分光によるFサイトの推定と電子構造の変化^[58]

3-5-1. はじめに

図3-25に Nd_2CuO_4 の結晶構造を再び模式的に示す。酸素には2つのサイトがあり、 CuO_2 面の酸素サイトはO(1)サイト、2枚のNd層に挟まれた酸素サイトはO(2)サイトと呼ばれている。O(1)サイトの酸素はCu-O結合を、O(2)サイトの酸素はNd-O結合を形成している。

F置換によって超伝導性が観測されること、および $x \leq 0.3$ の試料では格子定数 (a , c) が x に比例して連続的に変化することは^[10]、Fが酸素を置換していることを示している。しかしFはO(1)、O(2)のどちらのサイトの酸素を置換するのだろうか?すでに述べたように、格子定数の測定結果はFがO(2)サイトに位置することを示唆した。しかし格子定数はイオン半径だけではなく格子内の電荷分布にも影響されるので、格子定数の測定結果のみからFサイトを同定することは困難である。

例えば中性子回折は結晶格子内の酸素の位置を決めるためには有力な手法である。しかしFとOの中性子散乱断面積に殆ど差がないので^[59]、この化合物のFの位置の同定には使えない。さらにTEM観察でもFの位置についてはなんら有用な情報は得られなかった^[12]。

一方内殻準位からの光電子分光は原子の結合状態に関する情報を与える。したがってもし内殻準位のCu-F結合のエネルギーがNd-F結合のそれと明らかに違っていれば、光電子分光によってFの位置を同定できる可能性がある。さらに価電子バンドの光電子分光は電子構造に関する情報を与える。実際高温超伝導体の光電子分光の結果は数多く報告されており、フェルミ準位付近にエッジ構造が存在するらしい^[60]。n型超伝導体については、 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ について光電子分光の結果が報告されているものの^[61-65]、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ については筆者の知る限りでは報告例はない。そこで今回、X線光電子分光(XPS)によりFの結合エネルギーを測定し、さらに紫外線光電子分光(UPS)によりF置換による電子構造の変化を調べた。

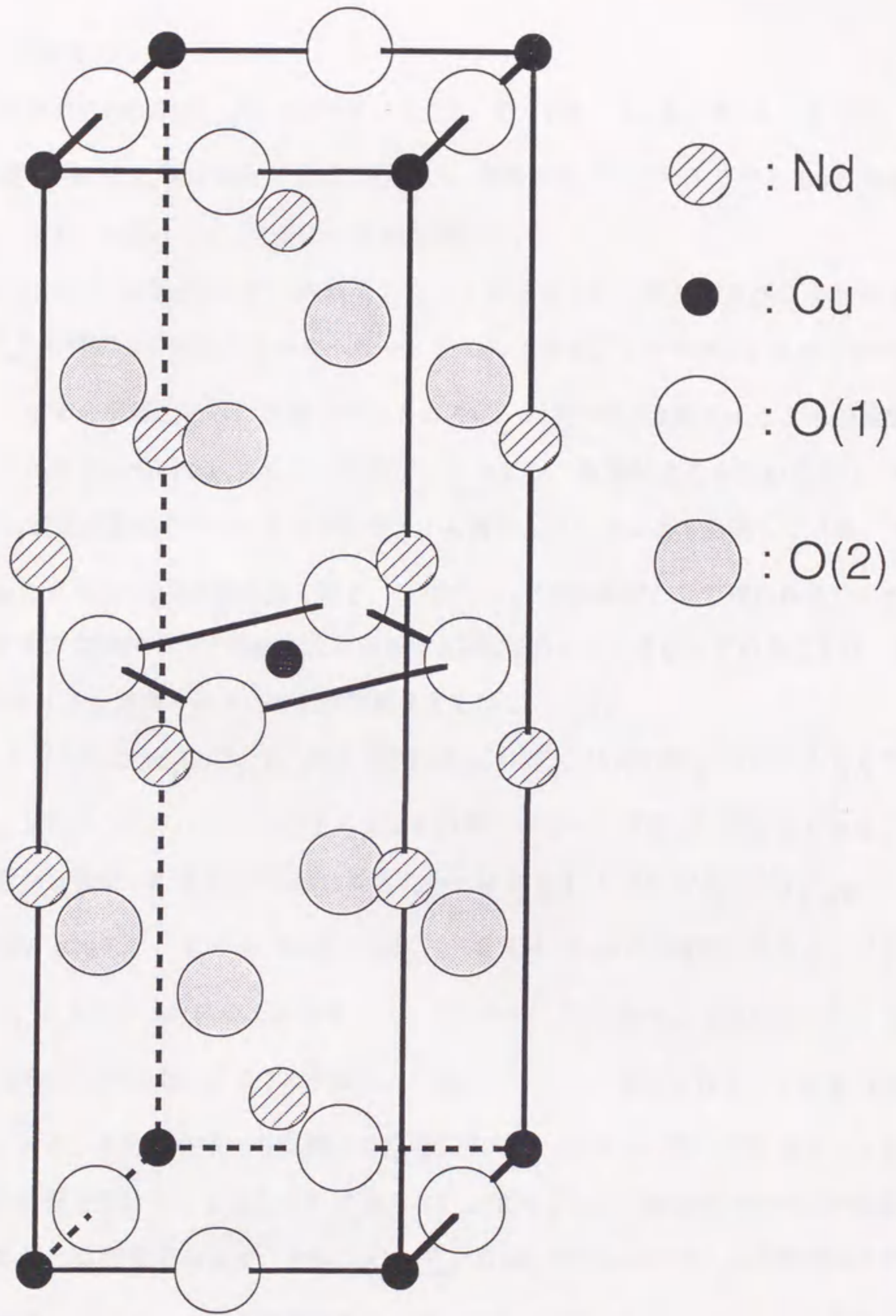


図 3 - 2 5 . Nd_2CuO_4 の結晶構造

3-5-1. 内殻準位のスペクトル

多結晶試料の $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3$) をXPS、UPSの測定に用いた。測定は全て室温で行ない、高真空中 ($\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr) でダイヤモンドやすりを使って出した新しい表面を用いた。

図3-26 (a) は各試料のF1s内殻のスペクトルである。各試料のスペクトルから $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 中のF1sの結合エネルギーは ~ 684 eVであることがわかる。684 eV付近のピークが x の増加とともに成長していくことは、試料中のF濃度が x とともに増加していくことを示している。さらに x が増加してもピーク位置が変わらないことは、Fが Nd_2CuO_4 型正方晶格子中のある特定のサイトを置換していることを意味している。すでに説明したようにFの固溶限を越えると、NdOF、CuOが不純物として現われる。しかし次に示すように試料中のFの結合エネルギーがNdOFのそれと異なっていることは、Fが特定のOサイトを置換するという上述の結果を支持している。

図3-26 (b) は $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ のほかに CuF_2 、 NdF_3 、NdOFのF1sスペクトルを示している。上の2つのスペクトルと下の2つとの間にはピーク位置に明瞭な差がある。ピーク位置から見積った各々のFの結合エネルギーは684.0 eV ($\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$)、683.9 eV (CuF_2)、684.6 eV (NdF_3)、684.6 eV (NdOF) である。つまり $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 中のF1sの結合エネルギー (~ 684 eV) は、 NdF_3 、NdOFのそれよりもむしろ CuF_2 のそれに近い。これはF置換した試料中にCu-F結合が存在している可能性を示している。ただしXPSから見積った結合エネルギーはボンド長や配位数といった結晶構造の影響を受けることを忘れてはならない。従ってXPSの結果のみからFの位置を断定することは困難であるが、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ と CuF_2 のF1sスペクトルの類似はFが CuO_2 面の酸素 (O(1)サイト) を置換することを示しているのかもしれない。この結果は格子定数の測定結果とは逆である。

他の元素 (Nd、Cu、O) の内殻準位のXPSスペクトルを図3-27-29に示す。Nd3d内殻のスペクトルはF置換によってなんら特別の変化を示さない。つまり

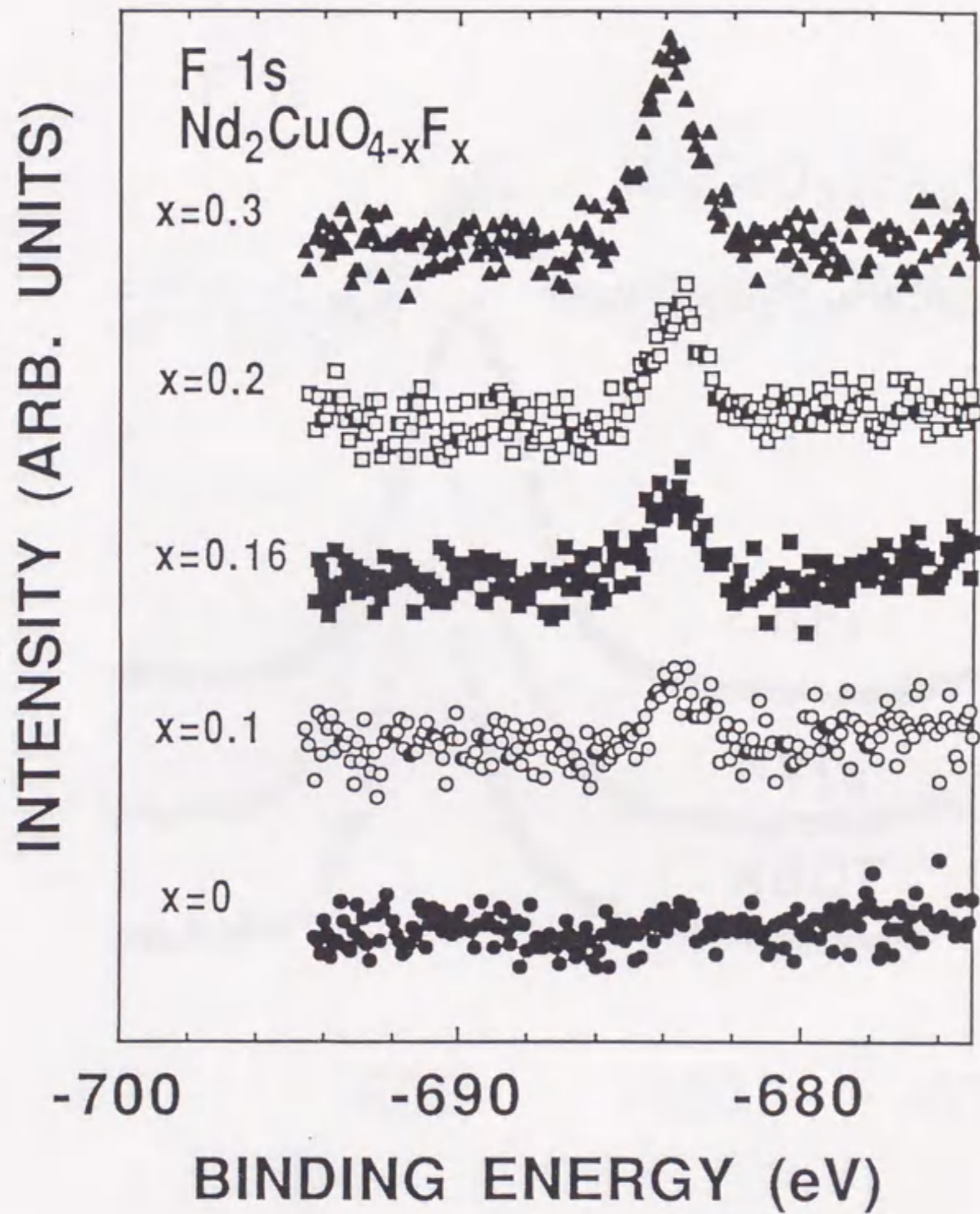


図 3-26 (a) . Nd₂CuO_{4-x}F_x (x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3) 試料の F 1 s 内殻 X P S スペクトル。

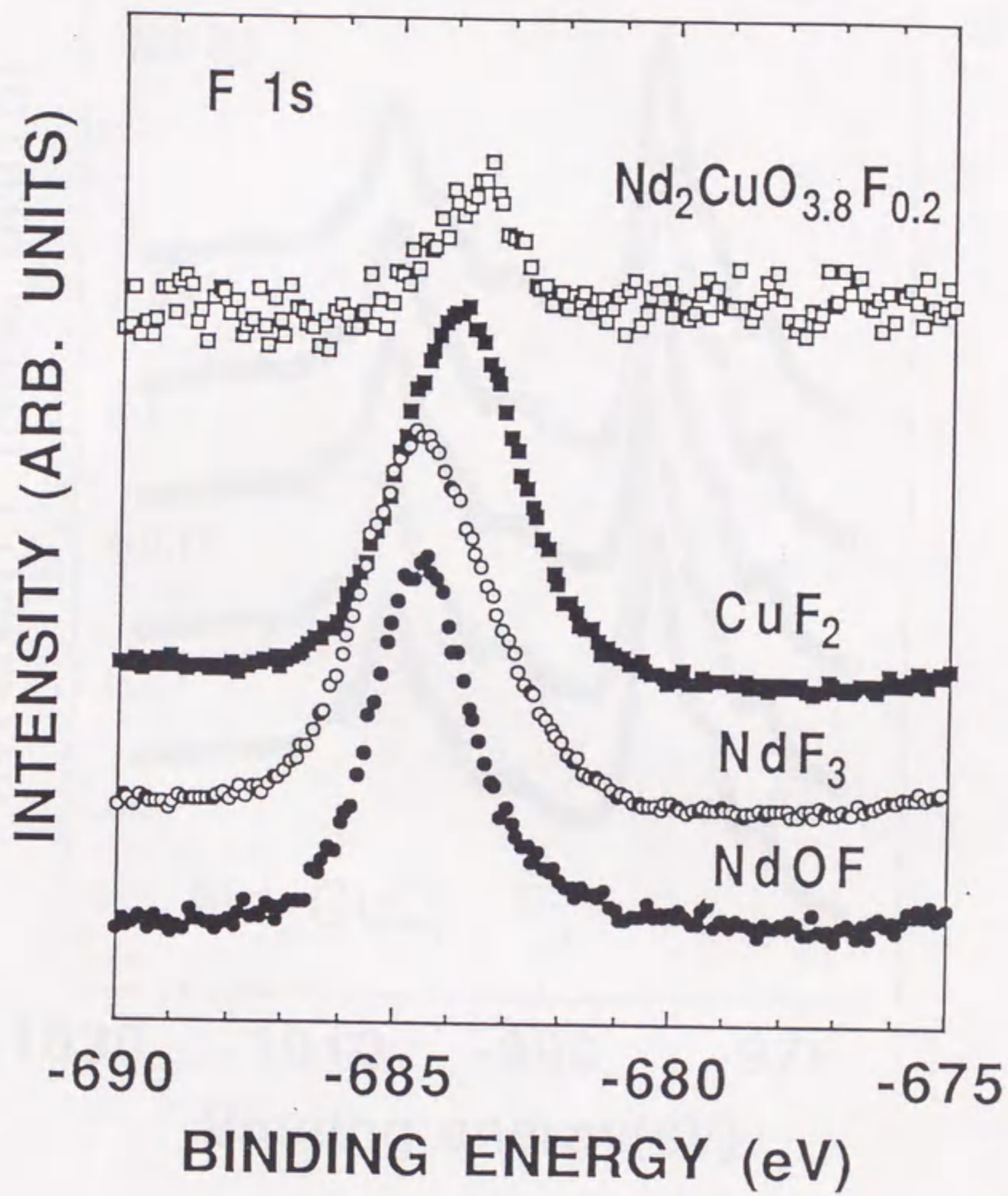


図 3-26 (b) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$, CuF_2 , NdF_3 , NdOF 試料の F 1 s 内殻 XPS スペクトル。

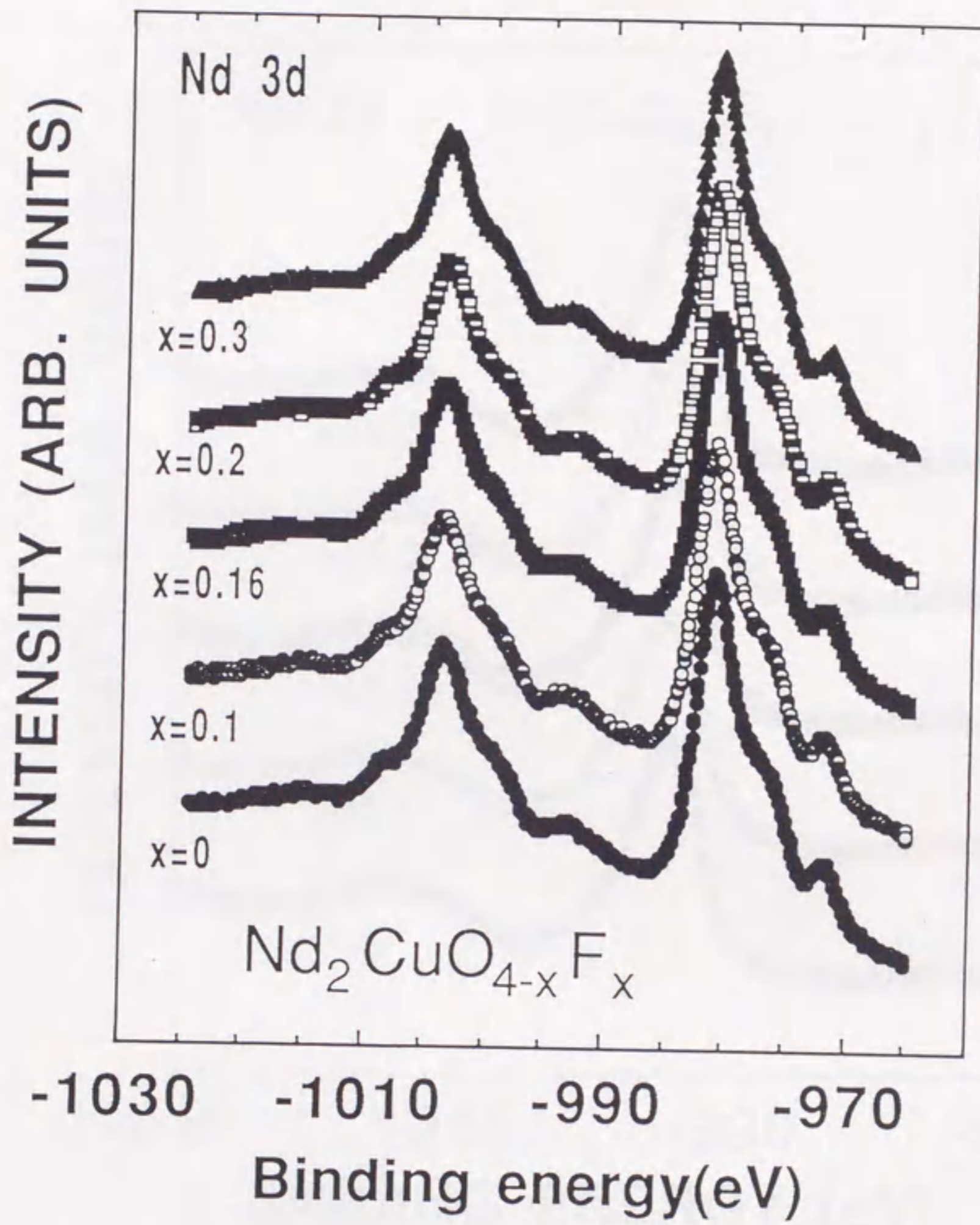


図 3-27. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3$) 試料の Nd 3d 内殻 XPS スペクトル。

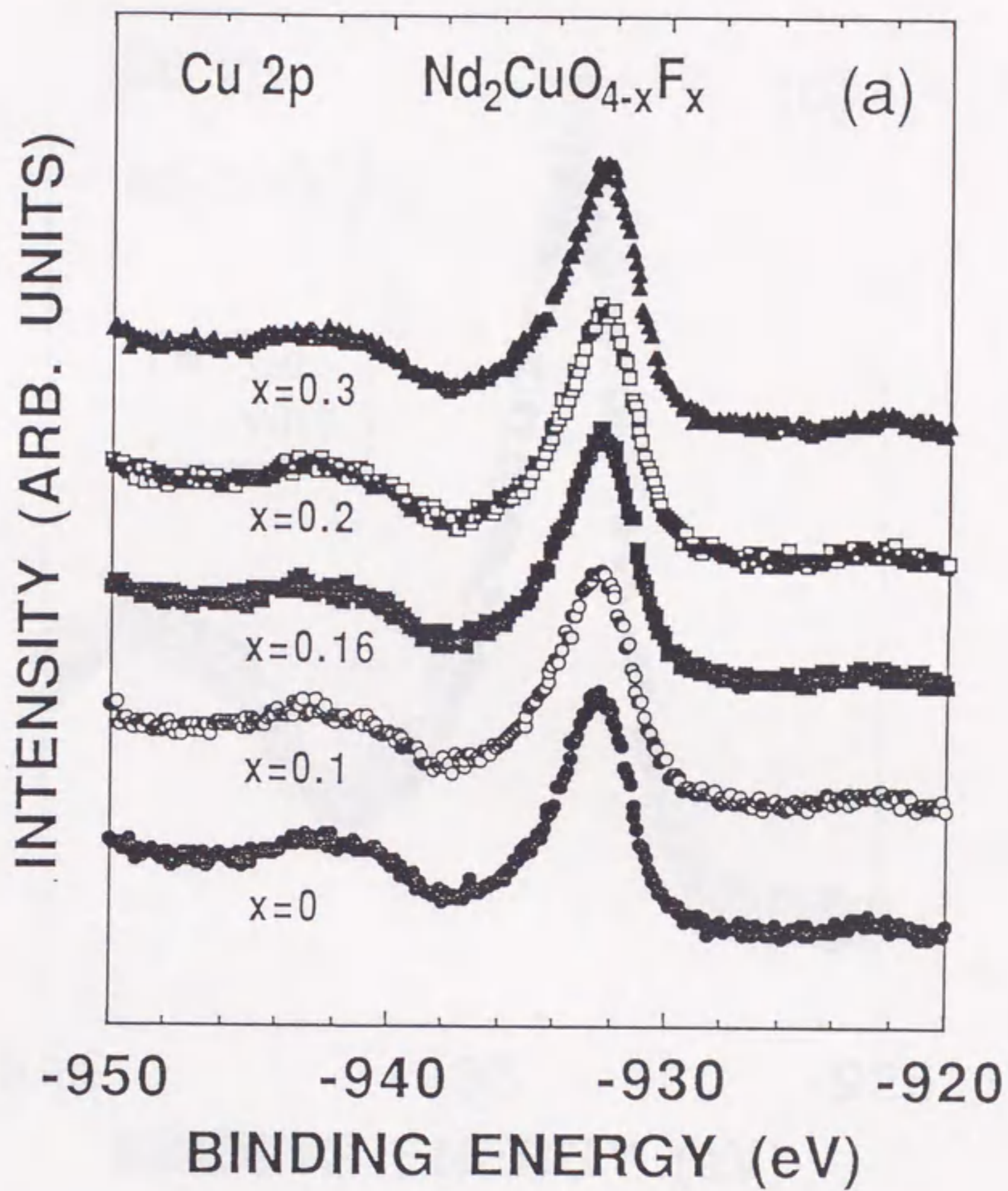


図 3-28 (a) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3$) 試料の Cu 2p 内殻 XPS スペクトル。

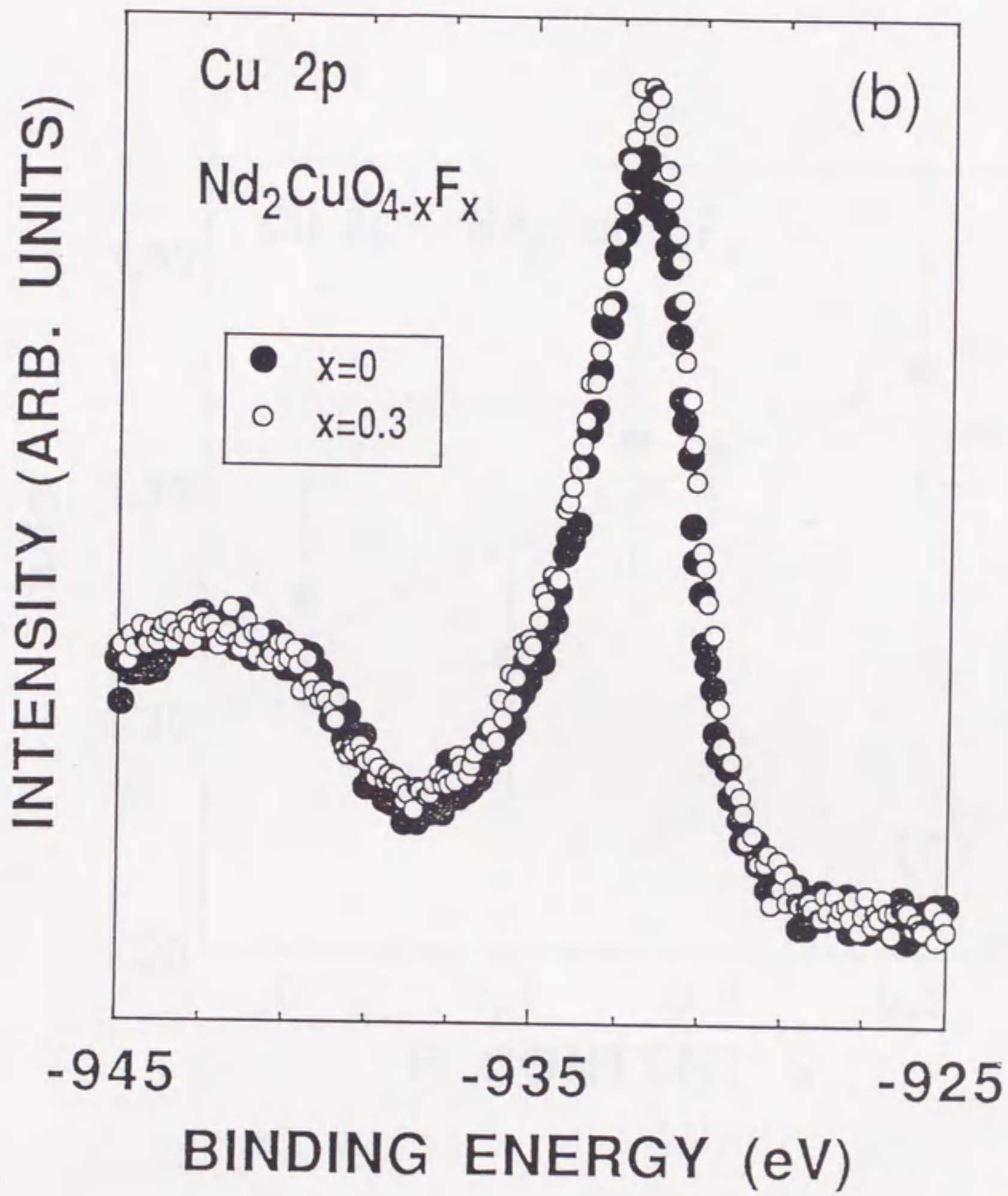


図 3-28 (b) . Nd₂CuO₄ と Nd₂CuO_{3.7}F_{0.3} 試料の Cu 2p 内殻 XPS スペクトルの比較。

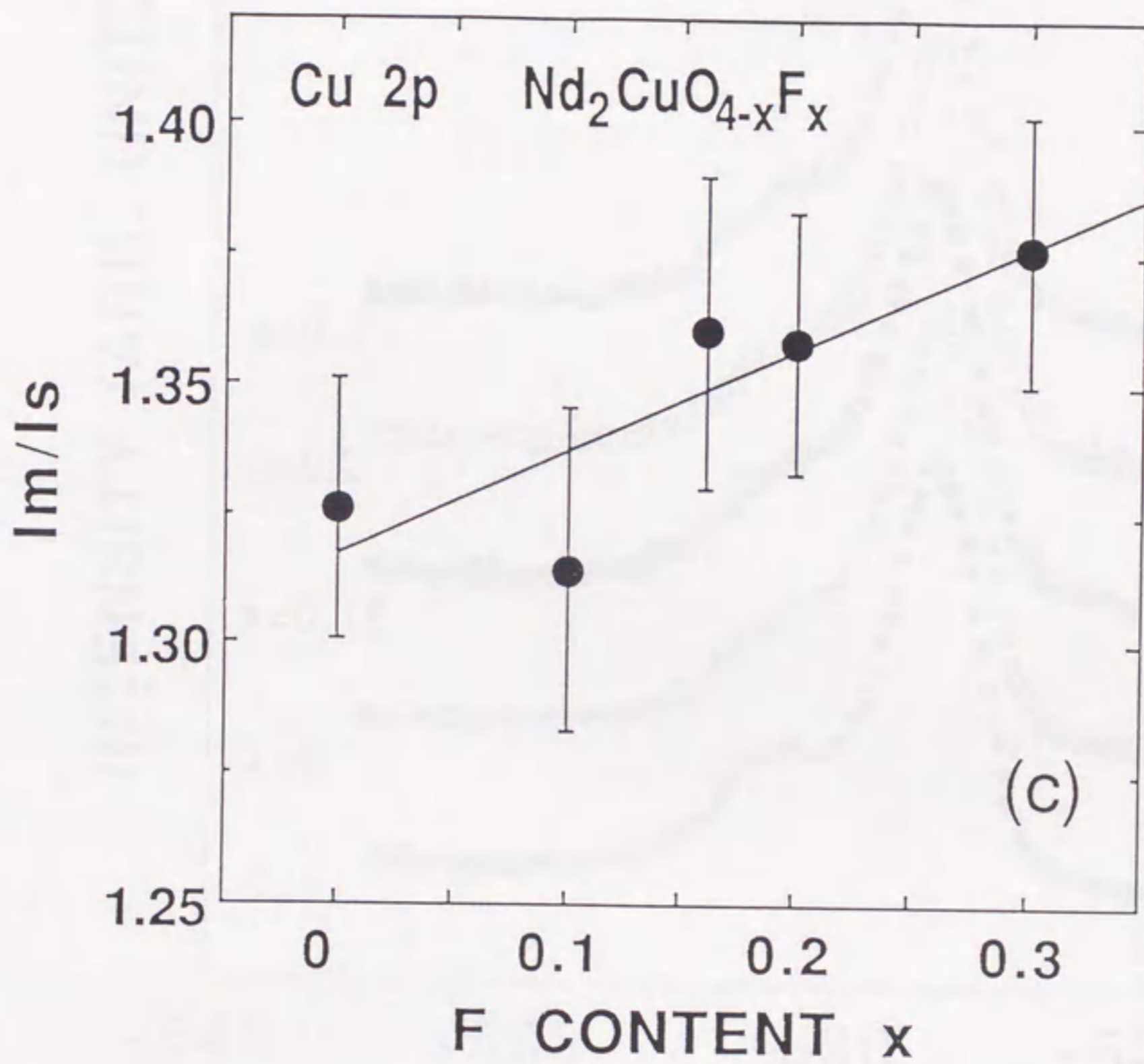


図 3-28 (c) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 試料の Cu 2p 内殻 XPS スペクトルのメインピーク強度とサテライトピーク強度の比 (I_m/I_s) と x との関係。

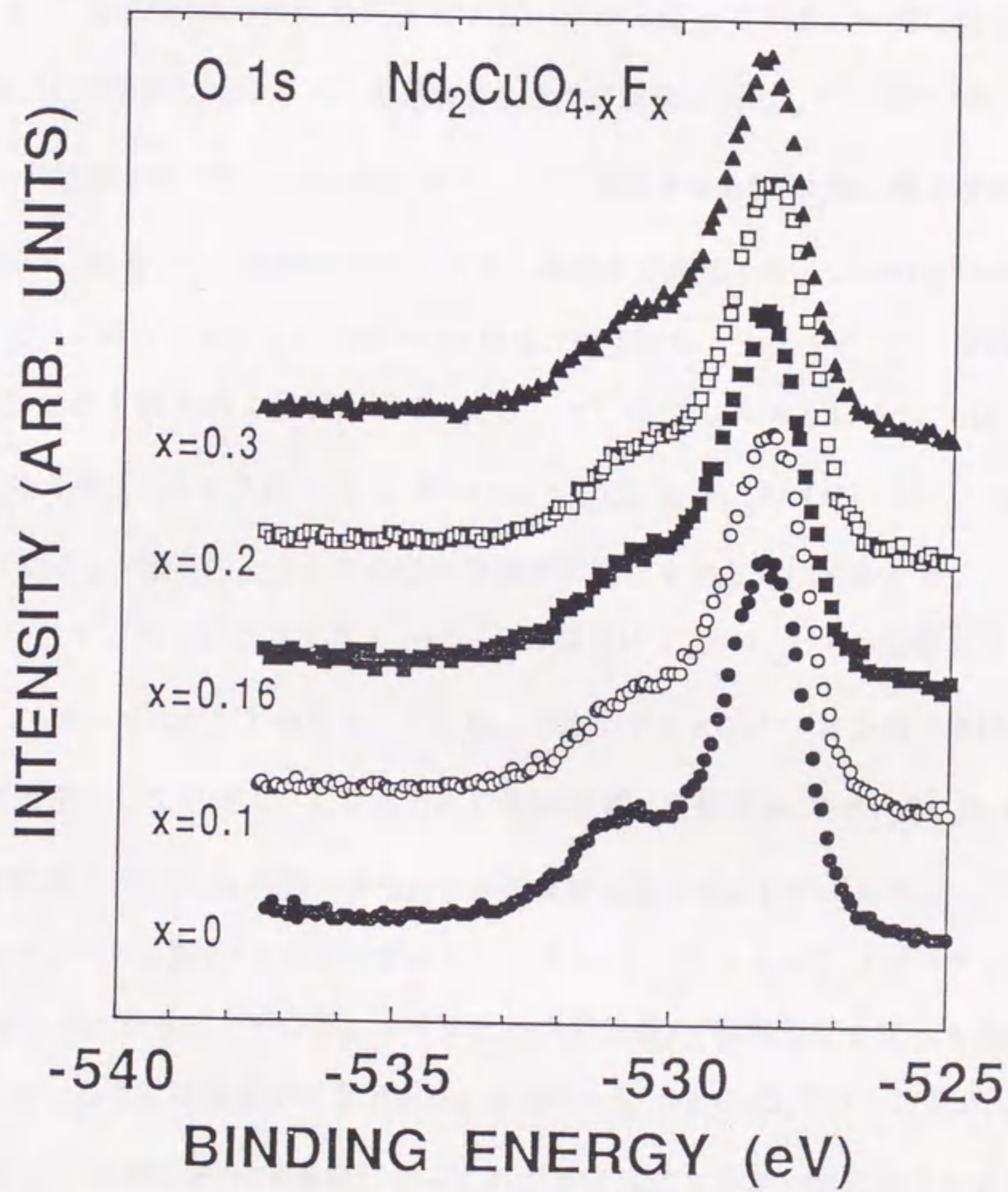


図 3 - 2 9. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3$) 試料の O 1 s 内殻 X P S スペクトル。

$\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 中のNdイオンの価数は3価のままであると考えられる。この状況は $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の場合^[61-65]と同様である。さらにこの結果はF置換した試料中にNd-F結合が存在しないことを示しているのかもしれない。

Cu2p内殻のスペクトルは図3-28 (a)から明らかのように、932.4 eVの強いピークと~942.5 eVの幅の広いサテライトピークから成っている。一般に前者は $2p3d^{10}\underline{L}$ 終状態 (\underline{L} は酸素の2pホール) を後者は $2p3d^9$ 終状態に対応している^[64,65]。Fイオンは「硬い」塩基なので^[66]、 Nd_2CuO_4 中のOをFで置換すると CuO_2 面に電子が供給されるはずである。結果として試料中の Cu^{1+} イオンの濃度が増加する。つまりxが増加するとCu2p内殻のスペクトルのメインピークの強度は強くなり、サテライトピークの強度は弱くなることが予想される。実際図3-28 (b)に示したように Nd_2CuO_4 と $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.7}\text{F}_{0.3}$ のスペクトルを比較すると、明らかに $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.7}\text{F}_{0.3}$ のメインピークの強度が強くなっている。F置換による2つのピーク強度の変化を明らかにするために、図3-28 (c)にメインピークとサテライトピークの強度比 I_m/I_s とxの関係を示す。明らかに I_m/I_s はxに比例して増加し、これはxが増加すると Cu^{1+} イオン数が直線的に増大することを意味しているように見える。この結果は、多結晶体の $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ を用いて室温で観測されたCu2p内殻のスペクトルの解析結果と類似している^[64]。

O1s内殻のスペクトルは図3-29に示すように528.8 eVのシャープなピークと~531 eVのショルダーから成っている。メインピーク的位置がF置換してもなんら系統的な変化を示さないことには注目すべきである。反対に $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ では、528.6 eVのシャープなピーク的位置がCe置換によってわずかに高エネルギー側にシフトする。この $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ でのシフトは酸素の価数がCe置換によって増加するためと説明されている (つまり $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{(2-p)-}$) ^[64]。けれども今回の結果は $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ではOイオンの価数はF置換によって変化せず、Cuイオンの価数のみが増加することを示している。一方~531 eVの幅の広いピークは、例えば空孔や粒界に偏析しているCuO、 Nd_2O_3 等の酸

化物によると思われる。従って ~ 5.31 eVの幅の広いピークの強度は x とともにわずかに変化するけれども、本質的なものではない。

3-5-2. 価電子帯のスペクトル

図3-30 (a) には $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ のUPS価電子帯のスペクトルを示す。 x を変えてもスペクトルの形状が殆ど変わらないことは、この物質の電子構造がF置換に対して極めて安定であることを示している。フェルミ準位 E_F 近傍での電子構造の変化を詳細に知るために、UPSスペクトルの E_F 近傍を拡大して図3-30 (b) に示す。 $x \geq 0.1$ の各試料では E_F で有限の状態密度が観測された。さらに x が増加すると E_F での状態密度 $N(E_F)$ も増加するように見える。輸送特性の項で述べたように、 x が増加するとキャリア濃度は増加し、 $x = 0.18$ 近傍にキャリアが局在状態から遍歴的へと変化する転移が存在するらしい^[12,15]。 x が増加すると $N(E_F)$ が増えるというUPSの結果は、 x によりキャリア濃度が増加するという輸送特性の結果と矛盾しない。けれどもこの転移に対応するような顕著な電子構造の変化は $x = 0$ と 0.2 の間では観測されなかった。これはUPS測定を室温で行なったことにも原因があろう。すなわち室温のような高温では(高真空中ではあるが) 残存ガスが表面に吸着して、表面の電子構造が変化した可能性もある。このため $x \geq 0.18$ の各試料でもフェルミ準位近傍で明瞭なエッジ構造が観測されないのかもしれない。

図3-31は Nd_2CuO_4 、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のUPSスペクトルを示している。バンド計算によると荷電子バンドの状態密度に寄与するのは主としてCuとOで、NdやCeからの寄与はほとんど無いことが知られている^[26,27,67]。従って5 eV付近での $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ と $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のスペクトルの形状の相違は、 $\text{Cu}3d-\text{O}2p$ と $\text{Cu}3d-\text{F}2p$ 混成の差に由来していると思われる。しかしこの相違を除けば3者のスペクトルは互いに類似している(特に E_F 近傍で)。これは $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の電子構造が $\text{Nd}_2\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のそれと近似的には同一であることを意味している。実際、タイトバインデ

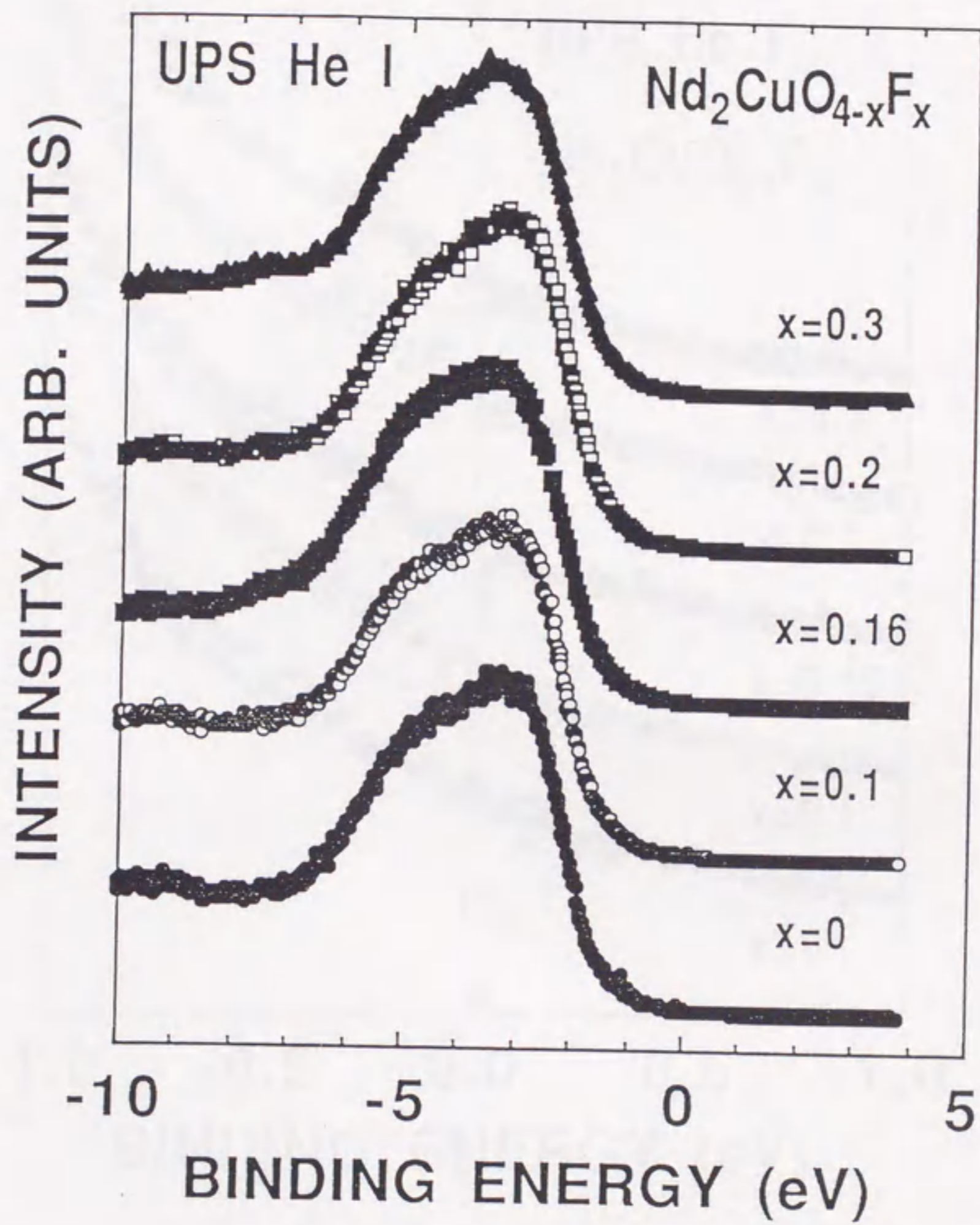


図 3-30 (a) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3$) 試料の価電子帯のUPSスペクトル (He I, $h\nu = 21.2\text{eV}$) 。

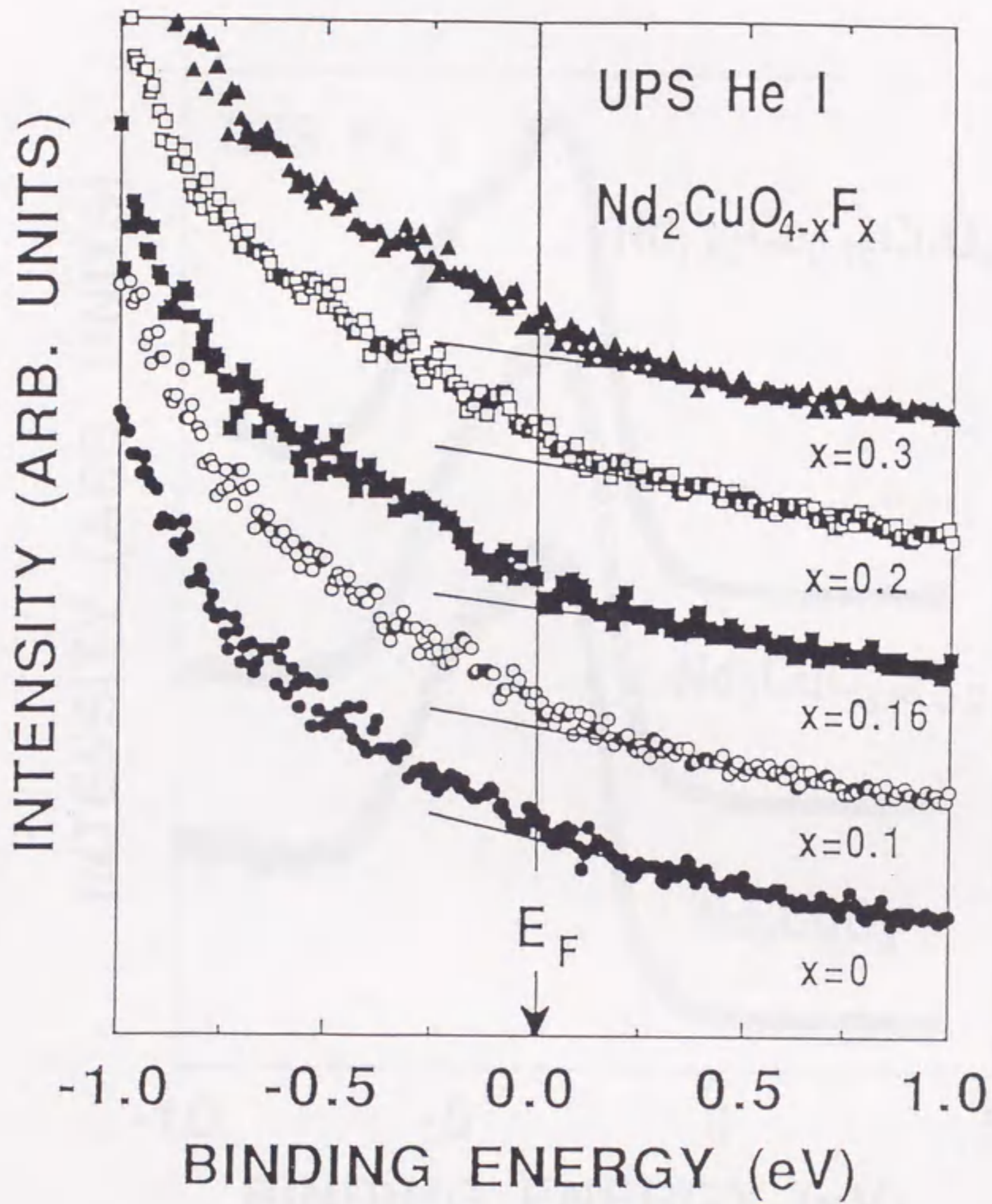


図 3-30 (b) . 図 3-30 (a) のフェルミ準位近傍の拡大。

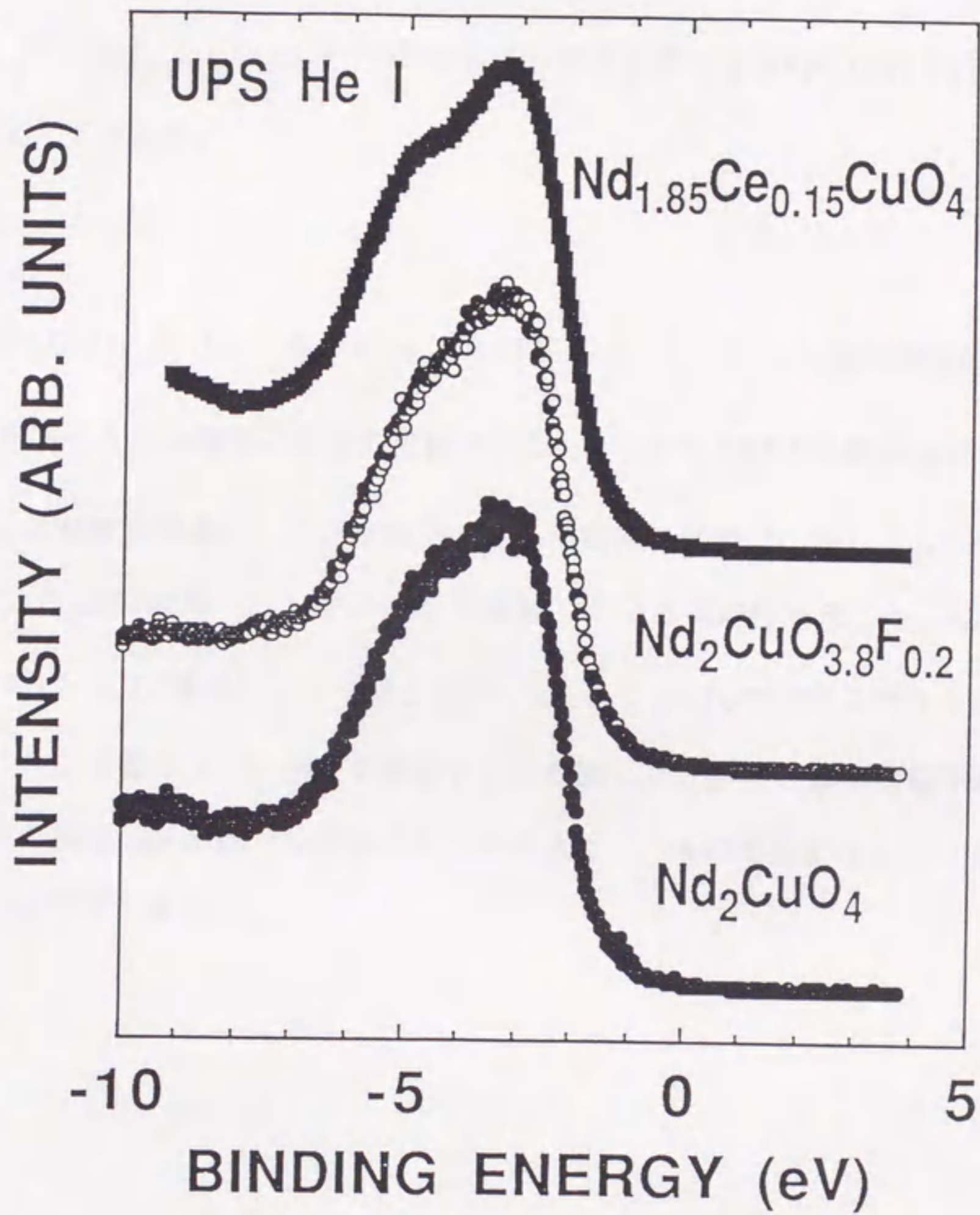


図 3 - 3 1 . $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$, Nd_2CuO_4 試料の価電子帯のUPSスペクトル (He I, $h\nu = 21.2\text{eV}$) 。

イング近似で計算した両者の電子構造には、なんら有為な差がない[27]。さらにこの計算は、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.6}\text{F}_{0.4}$ で全FイオンがO(1)サイトに位置すると、 E_F は Nd_2CuO_4 に比べて0.34 eVだけ高エネルギー側にシフトし、 $N(E_F)$ は0.71 states/(eV unit-cell)となることを予言している。無論現状ではUPSのみから $N(E_F)$ を求めることは出来ないが、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ と $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ ^[61-65]の光電子分光の結果は定性的には計算結果を支持していると言えるだろう。

3-5-3. まとめ

多結晶体の $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3$) 超伝導体のFの位置と電子構造を調べるため光電子分光の実験を行なった。F1sのXPSの結果はFイオンが特定のサイトの酸素を置換し、それは Nd^{3+} イオンの周囲の酸素(O(2)サイト)ではなくて、むしろ CuO_2 面の酸素(O(1)サイト)を置換している可能性を示した。Nd3dとO1sのXPSスペクトルはF置換によって殆ど変化しないが、Cu2pのXPSスペクトルから見積った Cu^{1+} イオンの量は x に比例して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、 x の増加とともにフェルミ準位近傍での状態密度が増加した。

3-6. NMRによるFの位置の推定^[68]

3-6-1. はじめに

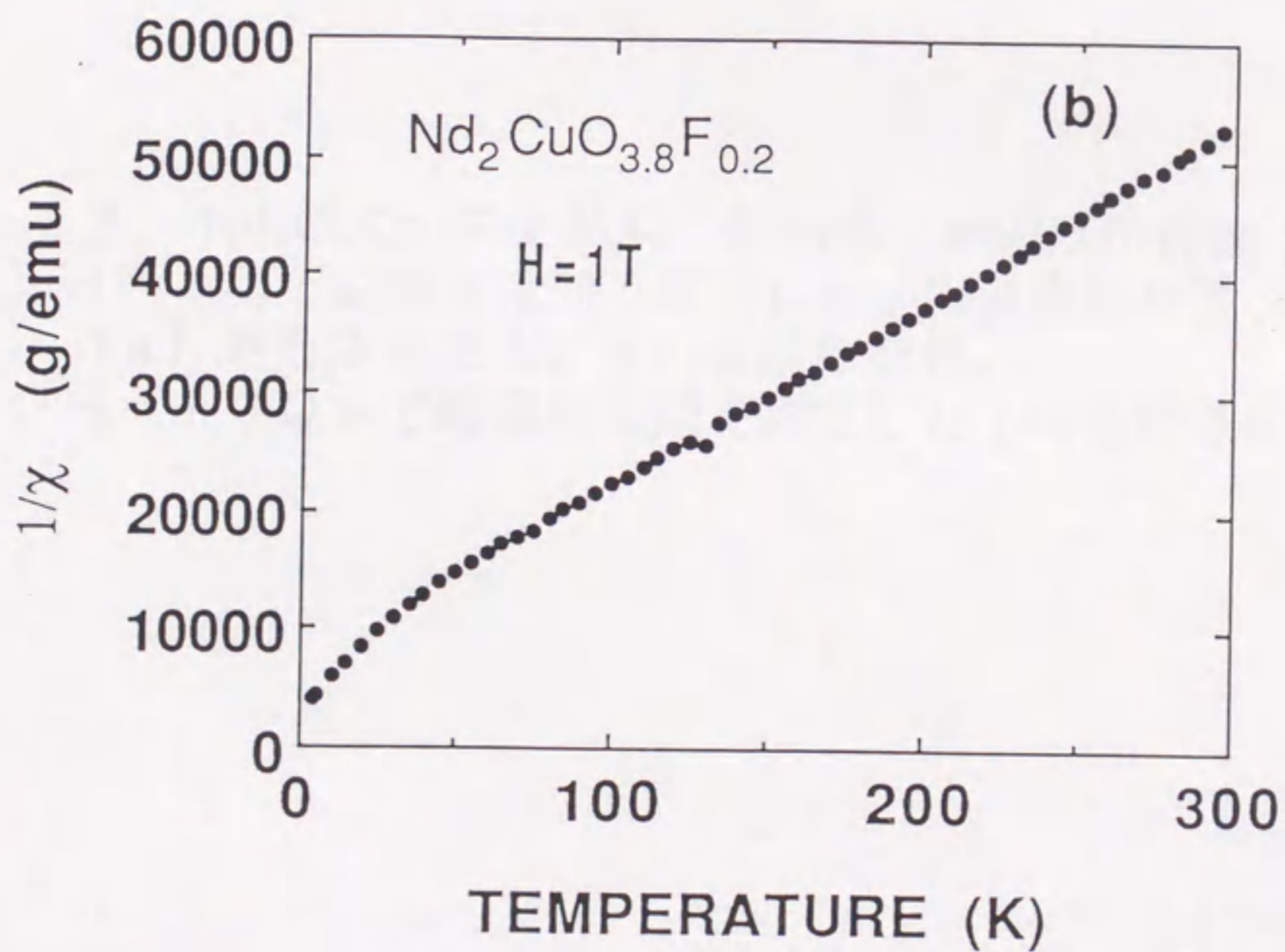
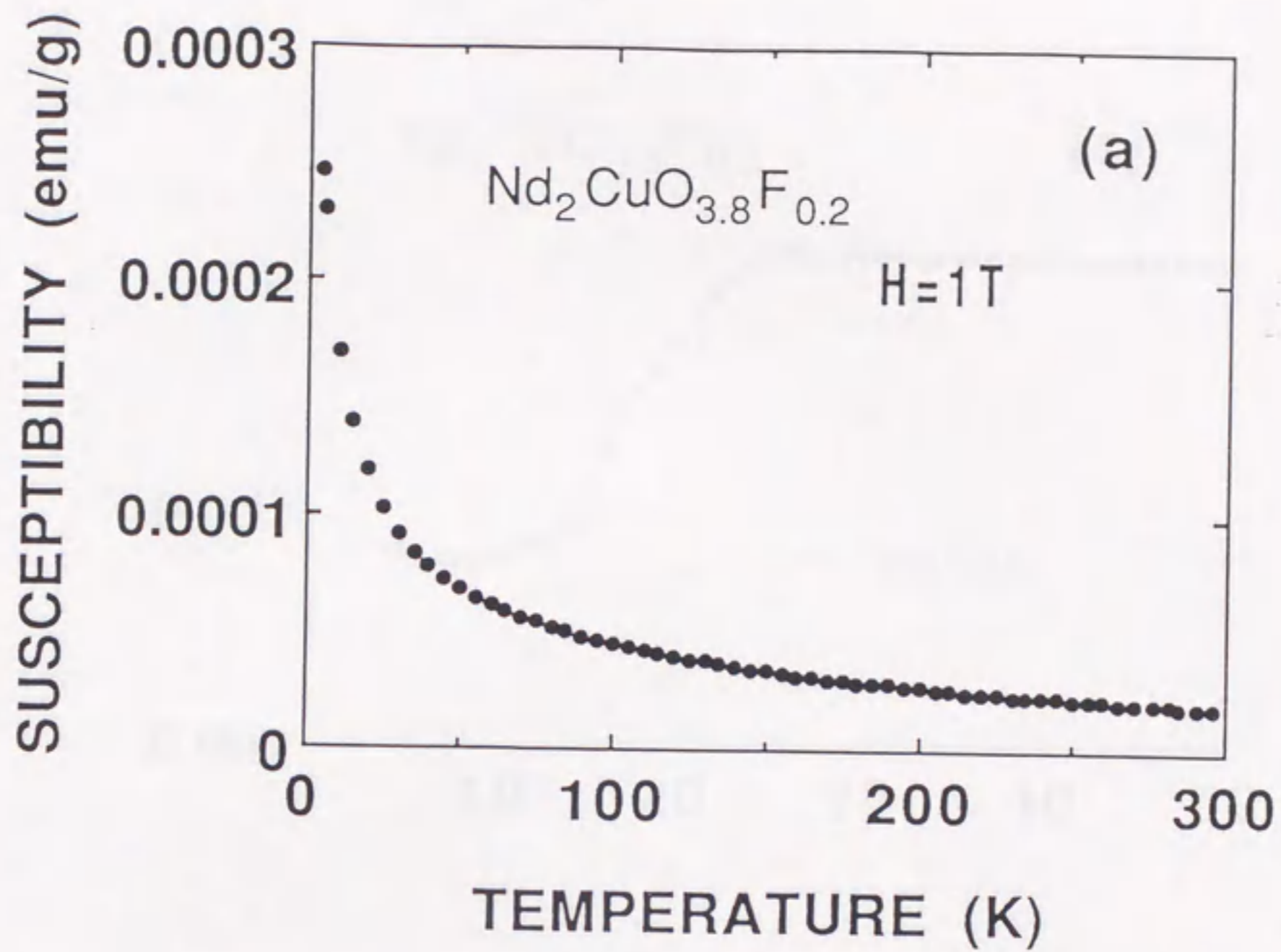
粉末X線回折による格子定数測定^[10]と、光電子分光によるFの結合エネルギー測定^[57]により、F置換した Nd_2CuO_4 中のFの位置を同定しようとした。前者の結果はFが2枚のNd層間のO(2)サイトに位置することを、後者の結果はFが CuO_2 面内のO(1)サイトに位置することを示唆した。一般に格子定数はイオン半径のみならず格子内の電荷分布の影響を受ける。さらに光電子分光で求められる結合エネルギーも、電荷分布や配位数、結合長に（つまり結晶構造に）大きく左右される。つまりどちらの測定もFの位置の同定の直接的な証拠としては弱いものである。

一方核磁気共鳴（NMR）は試料の、微視的な電子構造と磁気構造に関する情報を与える。特に等価なサイトのFイオンに対しては、NMRスペクトル中に一本の鋭い共鳴線が観測されるはずである。なぜなら、 ^{19}F 原子の核スピンは $1/2$ で、同位体存在比は100%だからである^[69]。従ってO(1)サイトとO(2)サイトでの双極子場の大きさに差があれば、原理的には ^{19}F -NMRの線幅の解析からFの位置を決めることが可能である。

そこで超伝導体 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ のFイオンの位置の同定と磁気的な性質を調べるために、NMRの測定を行なった。測定は通常のパルスエコー法で粉末状の試料（ $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ ）を用いて行なった（測定は東京大学物性研究所、安岡研究室で行なった）。

3-6-2. 帯磁率

NMRの測定の前に巨視的な磁気的性質を知るために、SQUIDを用いて帯磁率 χ の温度依存性を測定した。図3-32（a）、（b）は超伝導体 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ の、印加磁場 $H=1\text{ T}$ での χ と $1/\chi$ の温度依存性を示している。測定にはプレス成型した粉末状の試料を用いた。温度が低下すると、 χ は単調に増加し低温になると発散する。つまり図3-32（b）に明らかのように、300—50 Kの温度範囲で $1/\chi$ と温度の間に比例関係が成り立っている。50 K以下での $1/\chi$ の急峻な減少は、 Nd_2CuO_4 や Nd_2



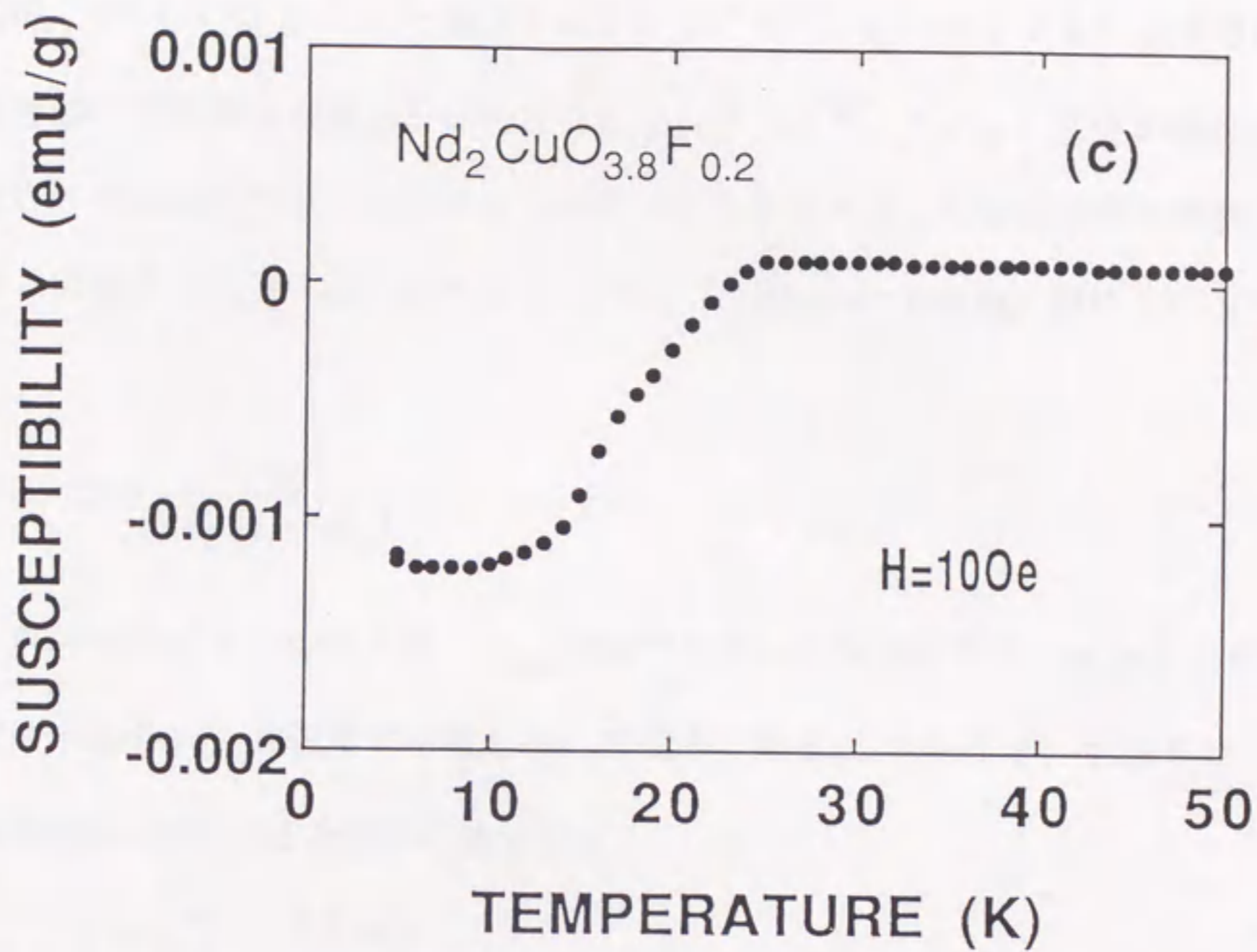


図 3-3 2. Nd₂CuO_{3.8}F_{0.2} 試料の帯磁率 χ の温度依存性；
 (a) $H=1$ T で磁場中冷却で測定した χ の温度依存性、
 (b) (a) から求めた $1/\chi$ の温度依存性、
 (c) $H=100$ e で磁場中冷却で測定した χ の温度依存性。

$y\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ と同様に、主として結晶場分裂の効果によると思われる^[70-72]。ただしこの超伝導体の H_{c2} (0 K) は 4.1 T と報告されているので^[8]、 T_c (= 27 K) 以下では超伝導による反磁性の効果も考慮しなければならないだろう²¹。 $1/\chi$ と温度の間に直線関係が観測される温度域では、 Nd^{3+} イオンのモーメントのみが χ の常磁性的な挙動に関係していると仮定すると、一般的なキュリー-ワイス (Curie-Weiss) 則は次のように書かれる。

$$\chi = \frac{N\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B(T + \Theta_p)} + \chi_0 \quad (3-13)$$

ここで、 N は Nd^{3+} イオンの数密度、 μ_{eff} は Nd^{3+} イオンの有効磁気モーメント、 Θ_p は常磁性キュリー温度、 χ_0 は温度に依存しない帯磁率である。(3-13) 式を 50-300 K の温度範囲に適用すると以下の値を得る。

$$\mu_{\text{eff}} = 3.41 \mu_B$$

$$\Theta_p = -51.7 \text{ K}$$

$$\chi_0 = -9.29 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$$

見積られた μ_{eff} は、自由な Nd^{3+} イオンの μ_{eff} (= 3.62 μ_B) よりわずかに小さい。

図 3-32 (c) は印加磁場 $H = 1 \text{ mT}$ で磁場中冷却しながら測定した χ の温度依存性である。温度が低下すると χ は単調に増加し、26 K 付近で超伝導転移に伴う急激な減少を示す。8 K の反磁性信号の大きさは、反磁場係数の補正なしでマイスナー信号 (完全反磁性) の約 11% である。8 K 以下での χ のわずかな上昇はおそらく Nd^{3+} イオンのモーメントの (キュリー-ワイス的な) 常磁性による。

3-6-3. ^{19}F -NMR

各温度 (4.2、10、20、30、40、100 K) における ^{19}F -NMR の共鳴線を

²¹本試料の 4.2 K での M-H 曲線は、 $\pm 2000 \text{ Oe}$ 以下の範囲の磁場では超伝導状態による顕著なヒステリシスをもつ。しかしそれ以上の磁場では $\pm 1 \text{ T}$ まで、近似的に $M = \chi H$ で表わされる常磁性的な挙動を示す。超伝導転移温度以上の 30 K では、 $\pm 1 \text{ T}$ の全磁場領域で常磁性を示した。

図3-33 (a) に示す。各温度で共鳴線は対称的で、どの温度でもピーク分裂の兆候は見られない。温度が上昇すると、共鳴線幅は狭くなりかつ共鳴ピーク位置も低磁場側へシフトする。図3-33 (b) は ^{19}F -NMRの共鳴線の半値全幅 (FWHM) とシフト量の温度依存性を示している。FWHMは50 K以下では温度の上昇と共に急激に減少し、50 K以上ではほぼ一定の値となって顕著な温度依存性を示さないように見える。特に50 K以上の温度域では ^{19}F -NMRスペクトルに自由磁気誘導の減衰 (FID) が観測されたので、この温度域でのFWHMの測定精度は低温域 (< 50 K) よりかなり低い。

シフト量の絶対値は、50 K以下では温度の上昇と共に急速に減少し、50 K以上ではほぼ一定値に飽和する。これは50 K以下で、温度の上昇と共に局所的な内部磁場が急激に減少することを示している。この結果は帯磁率の温度依存性の結果とも良く対応している。実際、帯磁率とシフト量の関係 ($K-\chi$ プロット) は図3-33 (c) に示すように直線的になる。Ndイオンのモーメントだけに温度依存性を仮定して $K-\chi$ プロットの勾配から求めたFサイトでの内部磁場は $\sim 5.62 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$ である。

3-6-4. Cu-NMR

図3-34 (a) は、4.2、10、30、50 KにおけるCu-NMRスペクトルを示している。各スペクトルは ^{63}Cu -NMRの共鳴線と ^{65}Cu -NMRの共鳴線の2つのピークから成っている。このスペクトルの形状は $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のそれと類似している[73,74]。温度が上昇すると各共鳴線幅は狭くなり共鳴線の形状も明瞭になる。さらにどちらの共鳴線のピーク位置も温度の上昇と共に高磁場側に移動する。100 Kのスペクトルから見積った電気4重極共鳴周波数 ν_{Q} は約2 MHzである。図3-34 (b) は ^{63}Cu -NMRの共鳴線のFWHMとシフト量の温度依存性を示している。FWHMが温度の上昇と共に急激に減少し30 K以上ではほぼ一定値に飽和するのに対して、シフト量は温度の上昇と共に急激に増大し30 K以上ではほぼ一定値に飽和するに見える。この挙動はF-NMRの共鳴線のそれとほぼ同様である。 $K-\chi$ プロットを図3-34 (c) に示す。やはり直線的な関係が観測された。グラフの勾配から見積ったCuサイトでの内部磁場は $\sim 0.80 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$

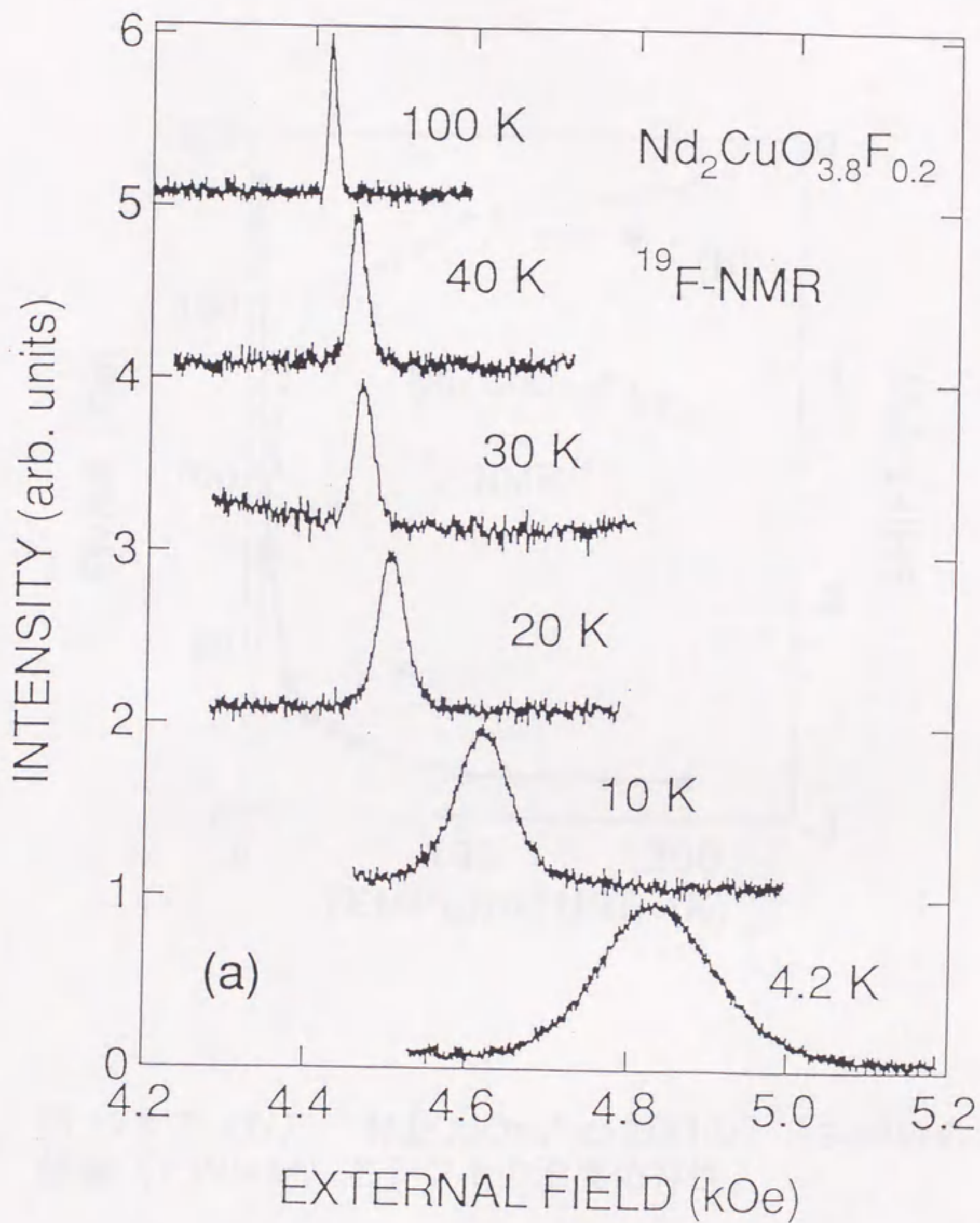


図 3-3 3 (a) . 各温度における $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ^{19}F -NMR スペクトル。

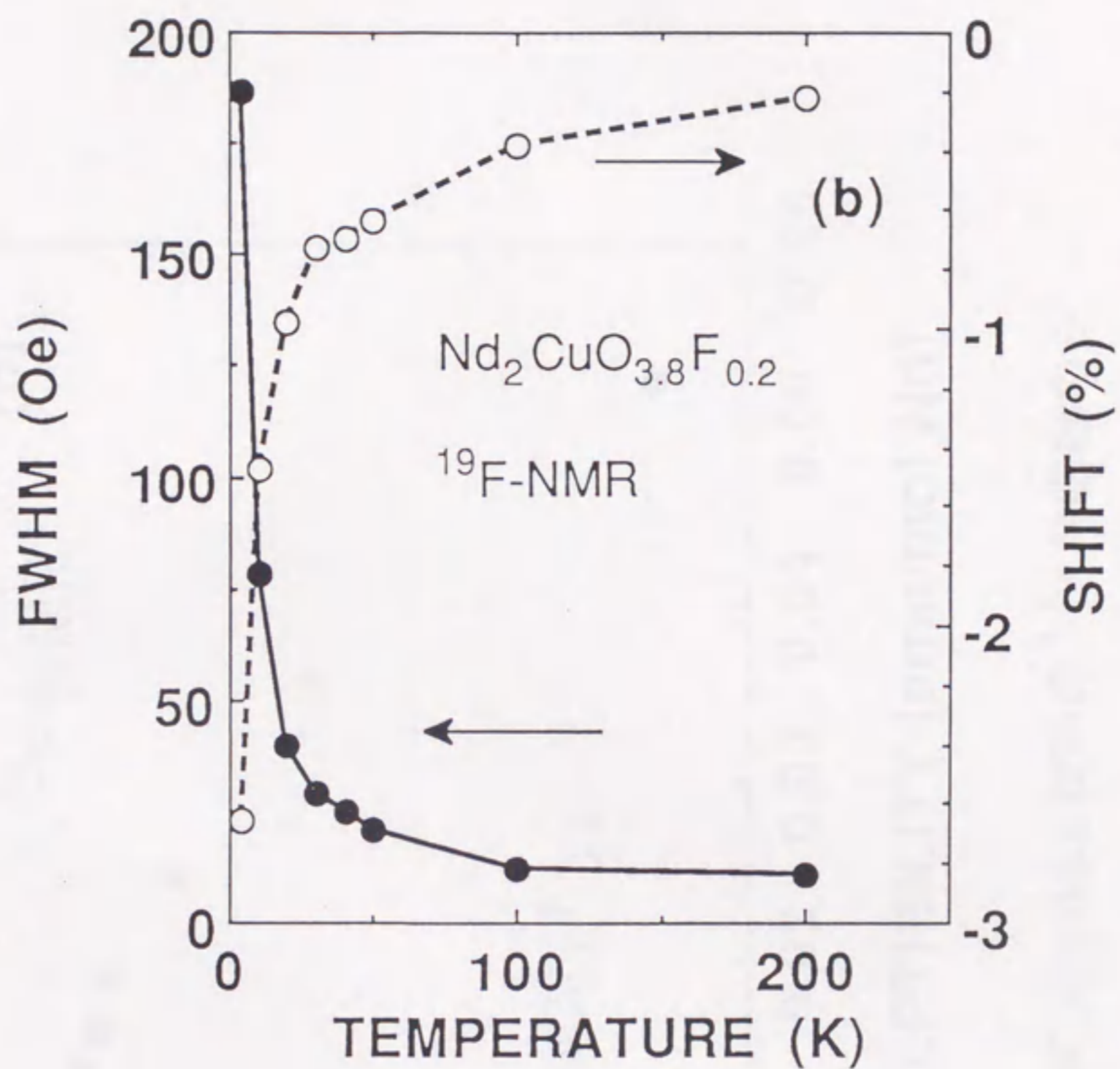


図 3-3 3 (b) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ^{19}F 共鳴線の半値幅 (FWHM) とシフトの温度依存性。

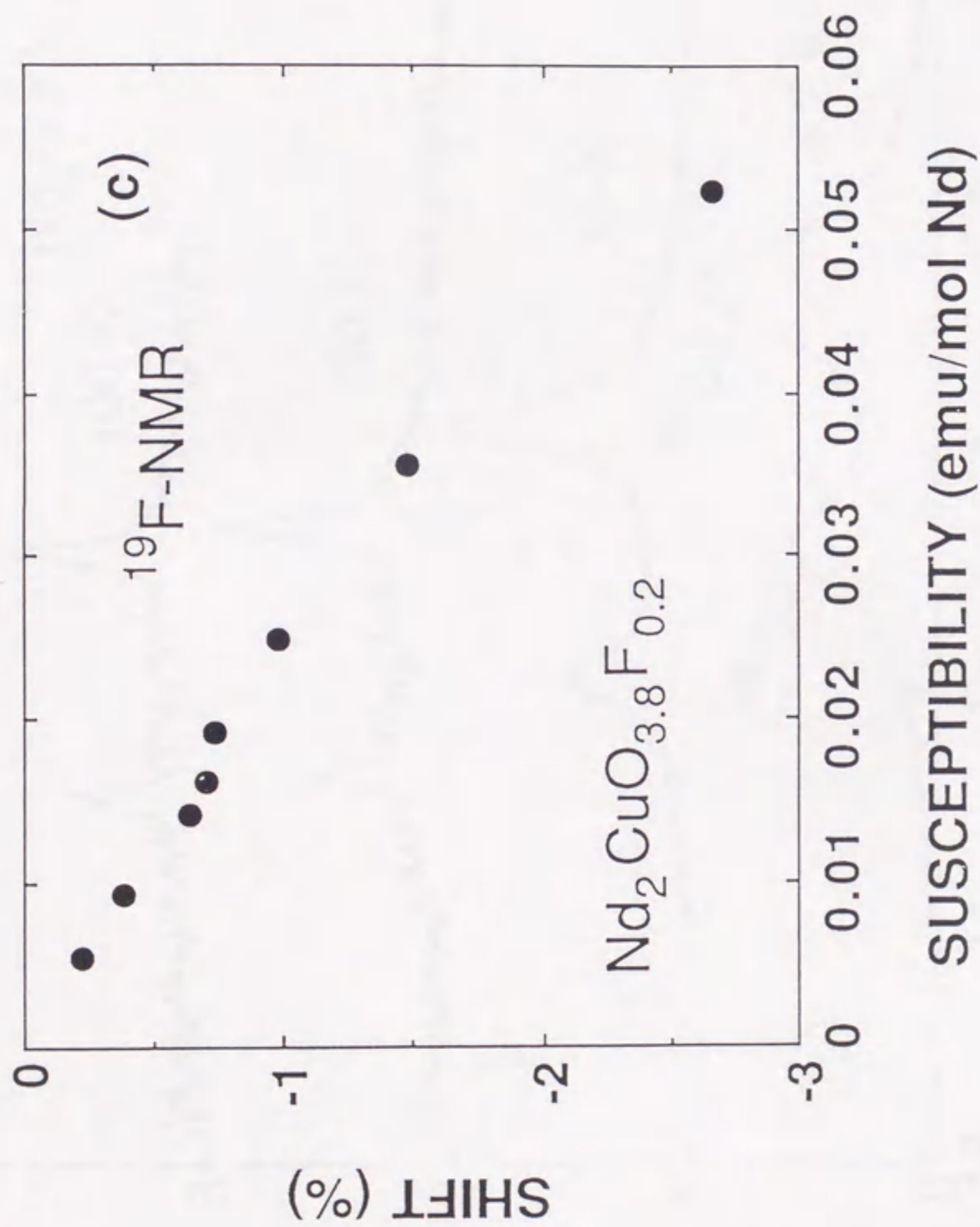


図 3-3 3 (c) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ^{19}F 共鳴線のシフトと帯磁率の関係。

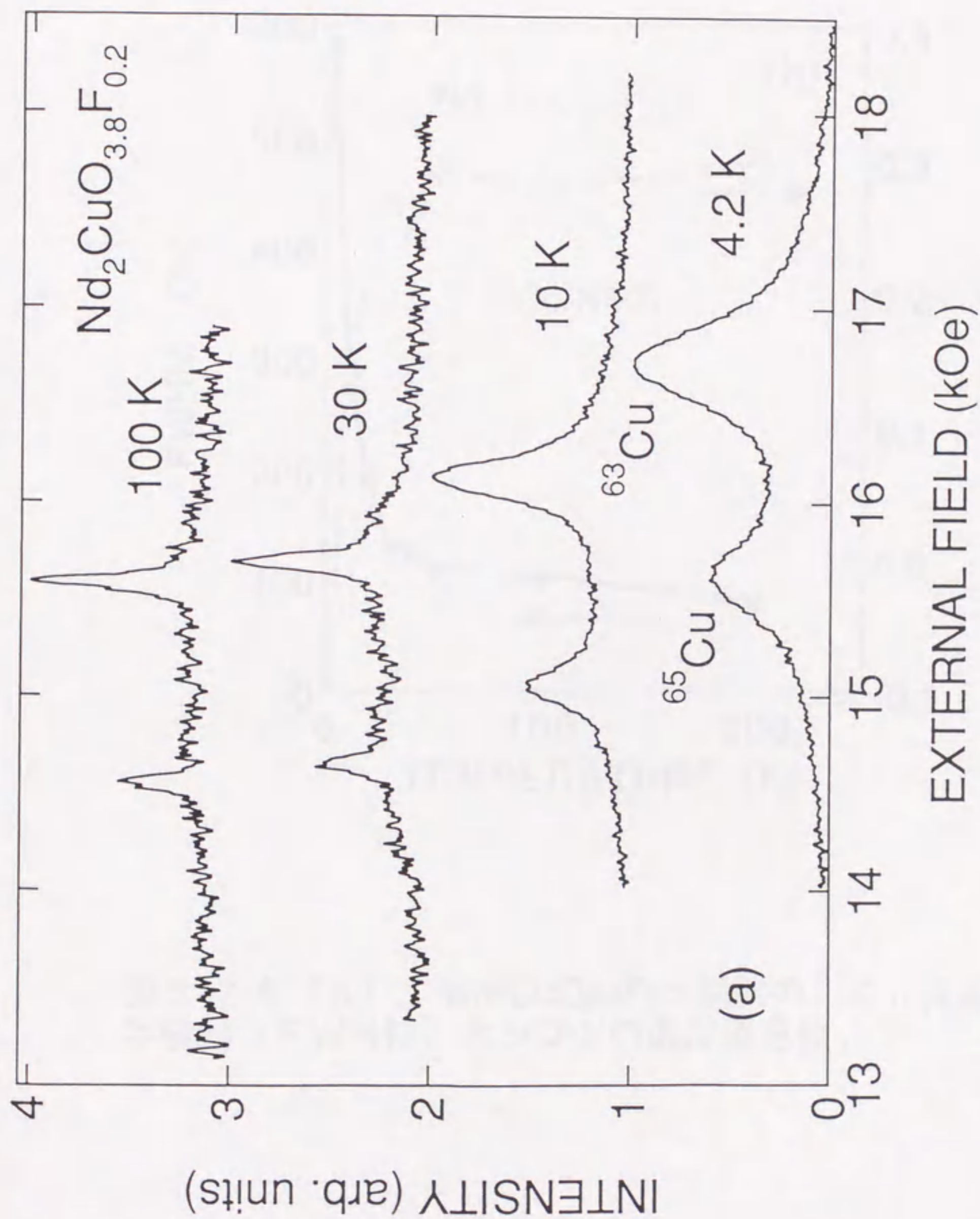


図3-34 (a) . 各温度における $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ^{63}Cu -NMRスペクトル。

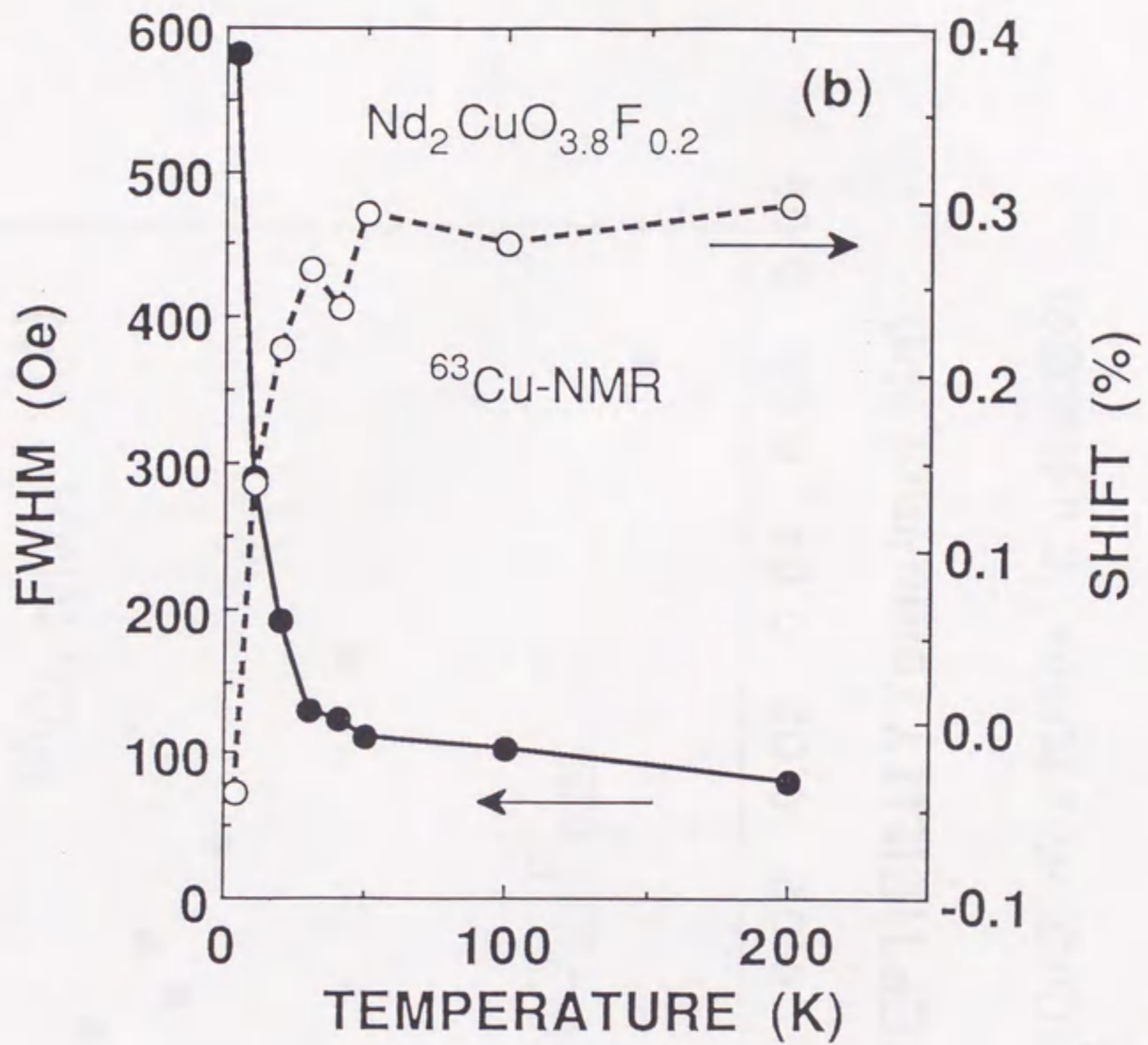


図 3-3 4 (b) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ^{63}Cu 共鳴線の半値幅 (FWHM) とシフトの温度依存性。

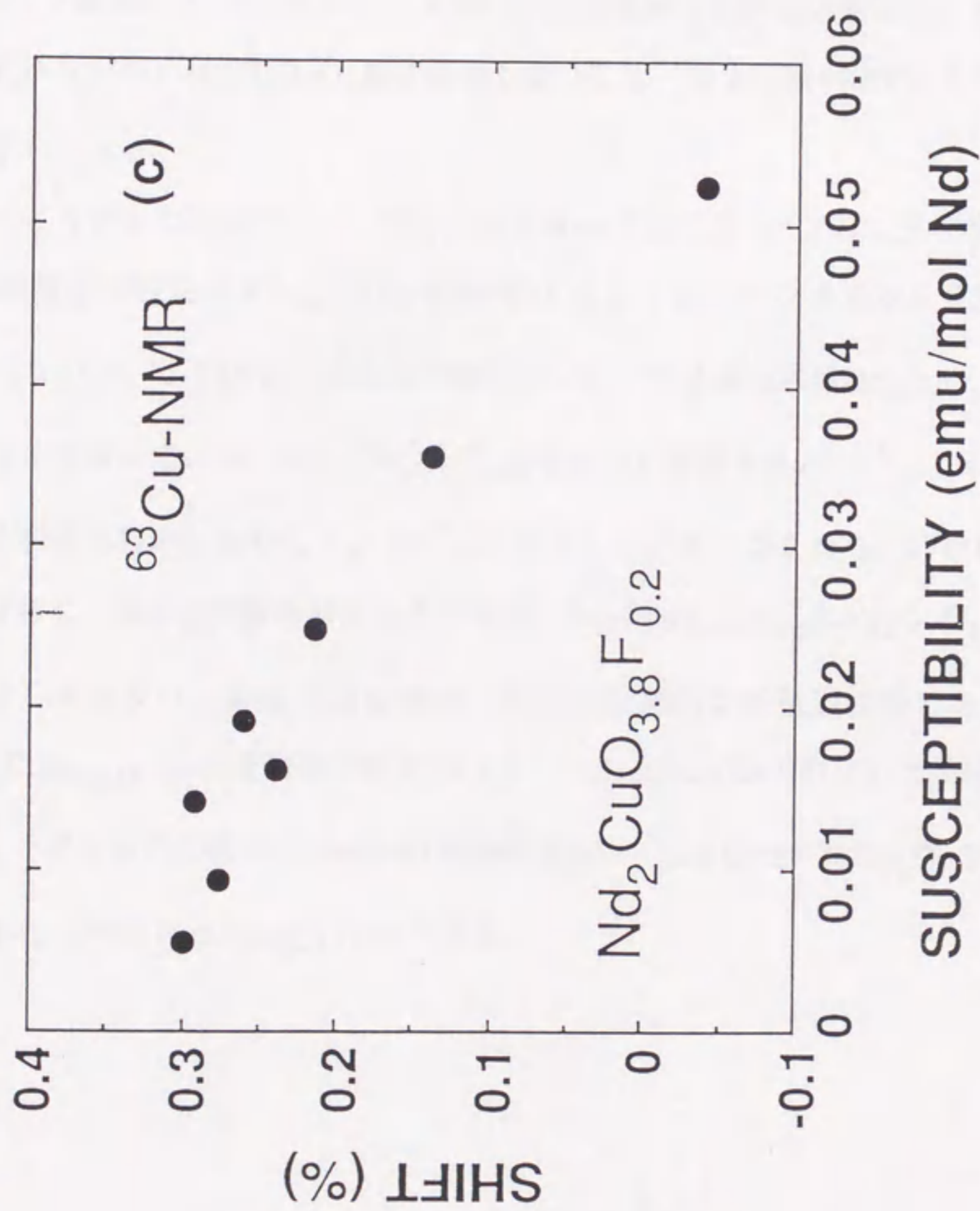


図3-34 (c) . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の ^{63}Cu 共鳴線のシフトと帯磁率の関係。

である。この値はFサイトの値の約1/7である。

3-6-5. 周波数スペクトル

キャリアドーピングしていない Nd_2CuO_4 では、 $T_{N1} \sim 250 \text{ K}$ 以下でCuモーメントの反強磁性的整列に起因する構造が110 MHz付近に観測されることが報告されている^[75]。今回の試料では1.3 Kまで、110 MHz付近にはなんら特別な構造が観測されなかったため、F置換によりCuモーメント間の反強磁性的な整列は消失しているものと思われる。これは試料中には Nd_2CuO_4 相は存在しないこと、つまり試料中のFイオンの均一な分布を示している。

ところがゼロ磁場中、1.3 Kで30 MHz付近に図3-35に示す様な幅の広いCu-NMR信号が観測された。 ^{63}Cu -NMRの100 Kのスペクトルから見積った ν_Q は約2 MHzなので、30 MHz付近のこの幅の広いピークは超伝導体 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 以外の相の存在を意味している。 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の場合から類推すると^{[74]註}、これは金属的な反強磁性相が試料中に共存していることを示唆している。すなわちこの試料はF濃度は等しいけれど、還元程度の異なる2つの相、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8-\delta_1}\text{F}_{0.2}$ と $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8-\delta_2}\text{F}_{0.2}$ ($\delta_1 > \delta_2$)から成り、前者は超伝導相、後者が金属的な反強磁性相であると思われる。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8-\delta_2}\text{F}_{0.2}$ の反強磁性的なCuモーメントは Nd_2CuO_4 のそれと比較するとかなり弱い。なぜならこの相のCu-NMRの共鳴周波数 ($\sim 30 \text{ MHz}$) は Nd_2CuO_4 のそれ ($\sim 110 \text{ MHz}$) ^[74]よりかなり低いからである。

^註 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ 超伝導体を酸素雰囲気中で熱処理した試料では、 ρ の温度依存性は金属的である。しかし超伝導性は示さない。この試料のゼロ磁場NMR測定では、1.3 Kで30 MHz付近に今回の結果と同様の信号が観測された。さらにスペクトルの形状解析から、このゼロ磁場NMR信号はCuモーメントの反強磁性磁気秩序に起因すると考えられている。

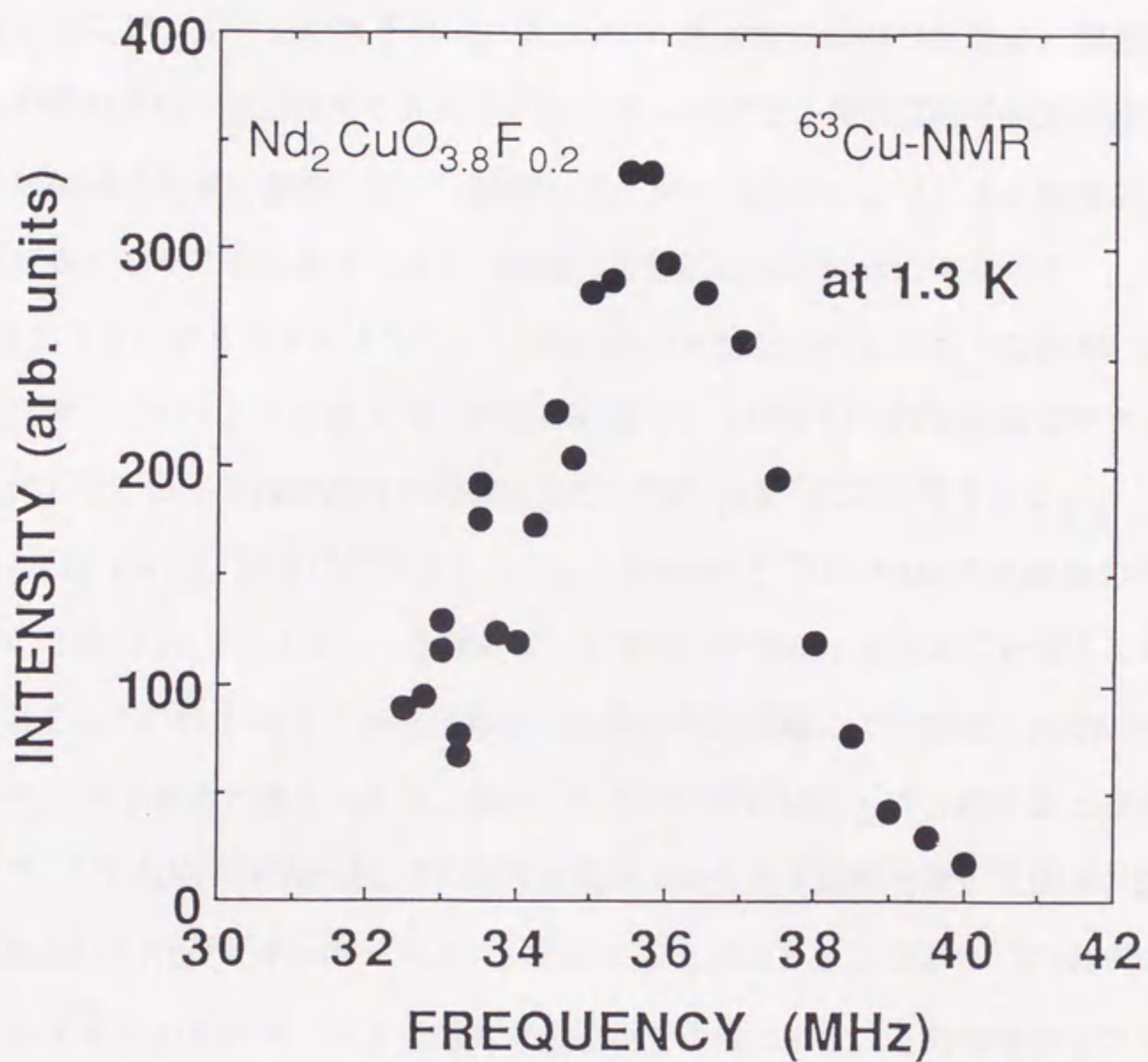


図 3-35. 1.3 K における $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料の周波数スペクトル (零磁場中)。

3-6-6. 考察

3-6-6-1. Fの位置の推定

まず各温度の ^{19}F -NMR共鳴線は対称的で、どの温度でもピーク分裂の兆候は見られないので、FイオンはO(1)サイトかO(2)サイトのどちらか一方のみに位置していると考えられる。

一般に核スピン1/2の原子の(つまりFの)共鳴線の線幅の主因は、周囲の核のスピンとの間の双極子相互作用である^[76,77]。ただし核スピン間の双極子相互作用による線幅は印加磁場や温度に依存しない(観測している核の運動により、ある温度以上で急激に線幅が狭くなることはある;ただし線幅は近似的には階段状に変化する)。ところが図3-32(b)から分かるように、 ^{19}F -NMRの共鳴線の半値全幅(FWHM)は温度の逆数に比例しているように見える。さらに観測されたFWHMは外部磁場の大きさを変えると変化した。従ってFWHMの主因は核スピン間の双極子相互作用ではない。

図3-36(a)、(b)に示すように、 ^{19}F -NMRと ^{63}Cu -NMRの共鳴線のFWHMは、低温側の2点(4.2と10K)を除けば、どちらも帯磁率と近似的に比例している。すなわちどちらのFWHMもその温度依存性の主因は外部磁場により誘起された Nd^{3+} イオンのモーメントであると考えられる。特に ^{19}F -NMRのFWHM- χ は外挿すると原点を通過するので、 ^{19}F -NMRのFWHMはその温度依存性のみならず線幅自身の主因も外部磁場により誘起された Nd^{3+} イオンのモーメントであることが分かる。つまり ^{19}F -NMRの共鳴線は、 Nd^{3+} イオンのモーメントとの間の双極子相互作用により、その位置がシフトする。粉末試料では結晶軸と外部磁場の方向がランダムに分布しているので、各結晶粒でF核の「見る」Ndモーメントの大きさは異なる。そのため各結晶粒でシフト位置は異なり、これが線幅を与えていると考えられる。

低温側での比例関係からのずれは Nd^{3+} イオン間の反強磁性的整列($T_{\text{N}2} \sim 1.2\text{K}$)近傍で、帯磁率の発散が抑さえられていることによるらしい。むしろ低温側でのずれは、超伝導転移温度 $T_{\text{C,on}} = 2.7\text{K}$ 、 $H_{\text{c}2}(0\text{K}) = 4.1\text{T}$ なので、超伝導状態の影響も含まれている。一方 ^{63}Cu -NMRの共鳴線のFWHMにはCu核の電気4重極モーメントの影響も

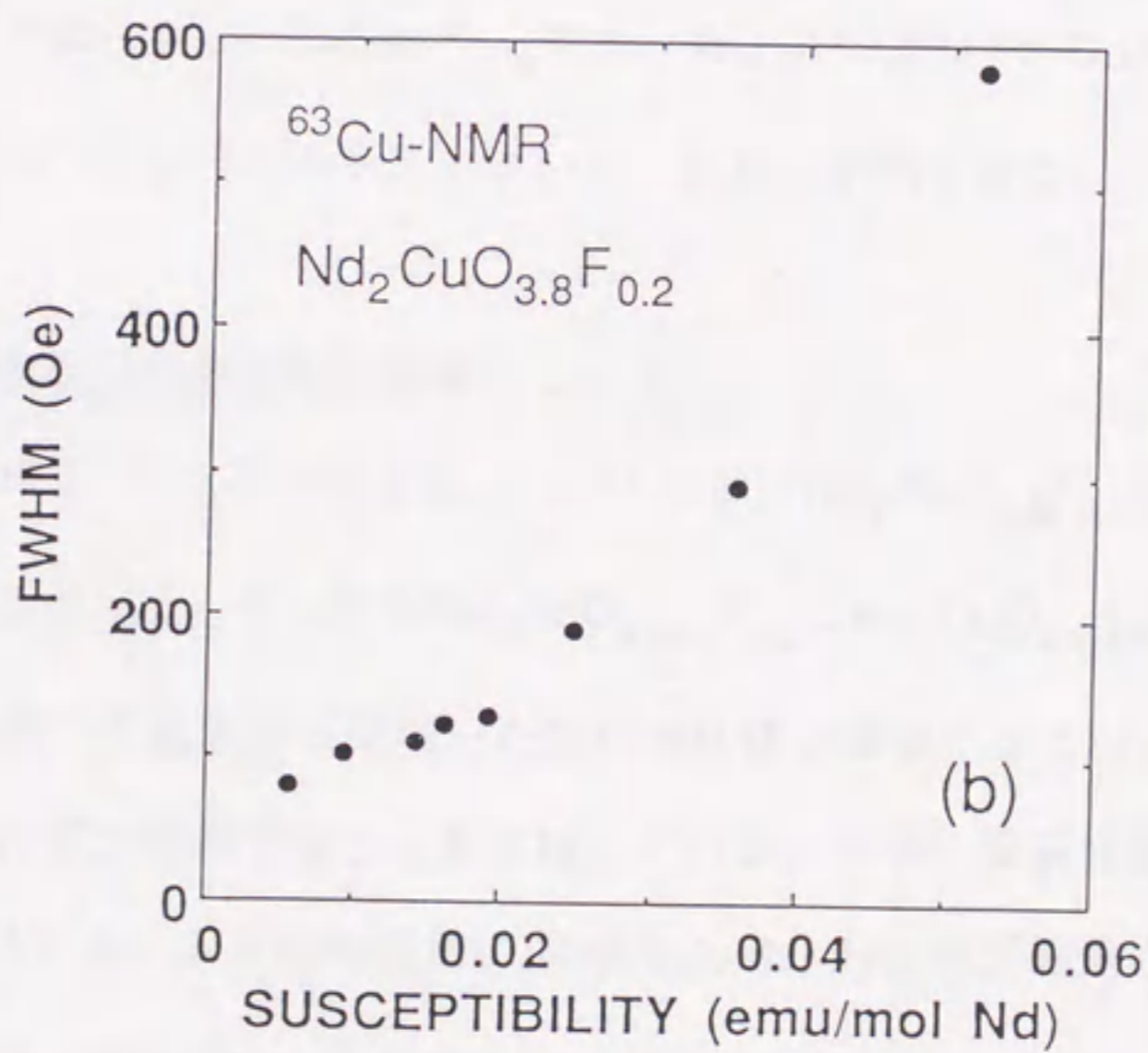
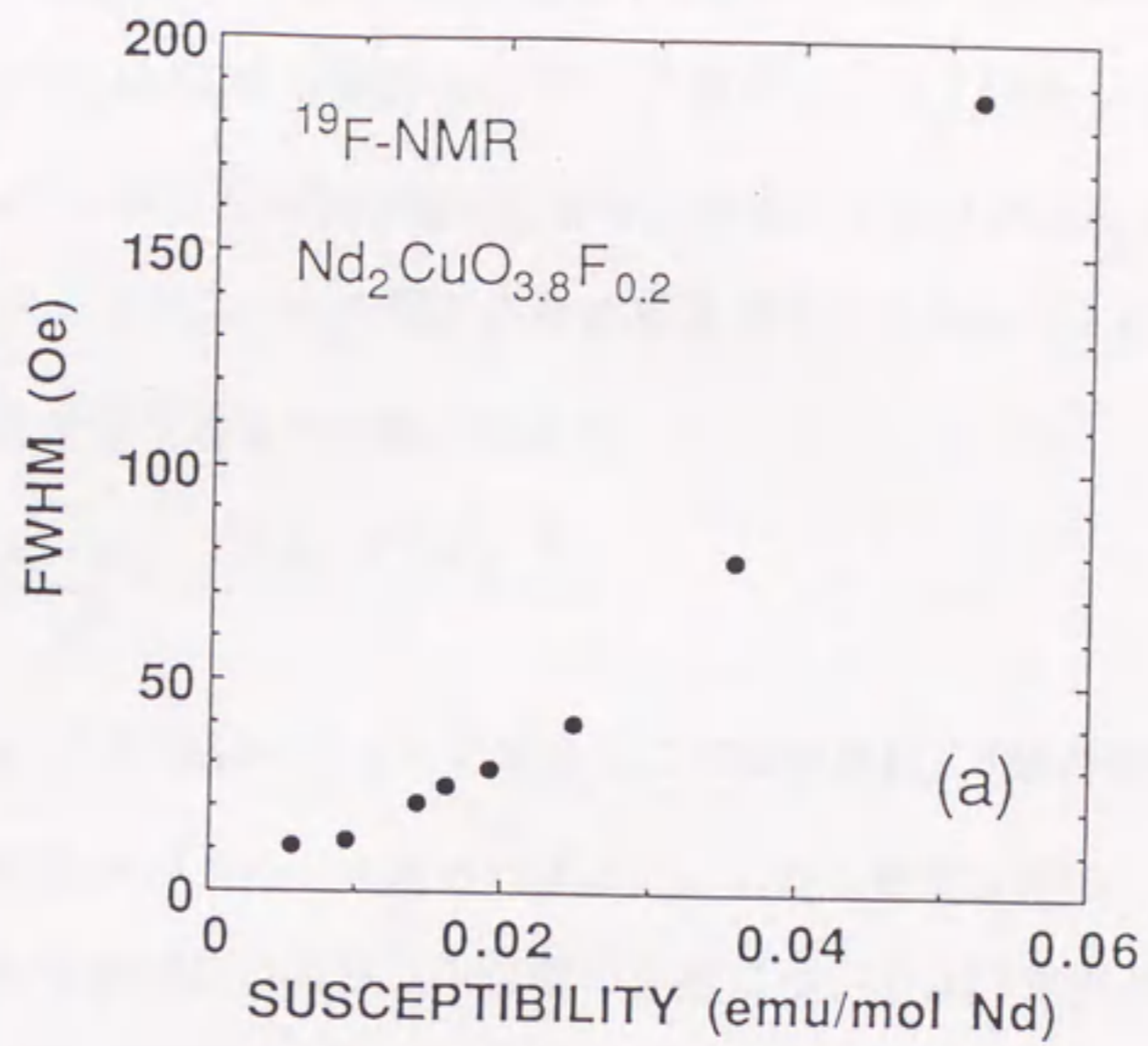


図 3-36. Nd₂CuO_{3.8}F_{0.2} 試料の核磁気共鳴線の半値幅 (FWHM) と帯磁率の関係 ; (a) ¹⁹F-NMR ; (b) ⁶³Cu-NMR。

あるので、FWHM- χ は外挿しても原点を通過しない。さらにCuモーメント間の反強磁性的整列は、 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ から類推して^[33]、F置換によって消失していると考えるのが妥当なので、CuモーメントのFWHMへの寄与は無視してもいいだろう。

異種の磁気モーメント μ_I と μ_S の間の古典的相互作用のエネルギー E は周知の双極子-双極子相互作用の式で以下のように表わされる。

$$E = \frac{\mu_I \cdot \mu_S}{r^3} - \frac{3(\mu_I \cdot r)(\mu_S \cdot r)}{r^5} \quad (3-14)$$

ここで r は μ_I から μ_S への動径ベクトルである。この式を基に、F核の位置にNdモーメントの作る双極子場の粉末パターンを求めればよい。しかし残念ながら、核スピンと電子スピンとの双極子相互作用によるシフト位置の分布については計算例がない。したがって現状では線幅の解析からは、Fサイトについての情報が得られない。

一方 $K-\chi$ プロットから、FサイトでのNdモーメントによる内部磁場は $\sim 5.62 \text{ kOe} / \mu_B$ 、Cuサイトでは $\sim 0.80 \text{ kOe} / \mu_B$ であった。この差はFがCuから離れたO(2)サイトにいることを示しているのかもしれないが、詳細は不明である。

3-6-6-2. 金属的な反強磁性相の影響について

既に述べたように1.3 Kでの周波数スペクトルは、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料が2つの相から成っていることを示した。すなわち $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8-\delta_1}\text{F}_{0.2}$ と $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8-\delta_2}\text{F}_{0.2}$ ($\delta_1 > \delta_2$)の2相である。実際、帯磁率から見積った超伝導体積分率は小さく ($\sim 1.1\%$)^註、この事も試料中に別の相が存在することを支持している。さらに反磁性信号のより大きな $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料でも、30 MHz近傍に同様のCu-NMR信号が観測された。これはこの化合物の還元処理が容易でないことを示しているのかもしれない。

^註この体積分率をそのまま超伝導体の体積分率と考えてはならない。マイスナー信号の大きさは、測定磁場や試料サイズの関数である^[78,79]。良質と言われている高温超伝導体の多結晶バルク試料でも、せいぜい完全反磁性信号の30%程度のマイスナー信号しか観測されないことが知られている。つまりこの試料の真の超伝導体積分率は、最低でも1.1%以上で、おそらく50%程度であろうと考えられる。

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の場合^[74]から類推すると、この2相の相違は還元の程度の差による酸素量の差のみで、どちらの相でもFの濃度と位置は同じであると考えられる。さらに ^{19}F -NMRと ^{63}Cu -NMRの共鳴線は共に対称的でピーク分裂の兆候を示さないので、両相の磁気構造に殆ど差はないと思われる。つまり金属的な反強磁性相においても ^{19}F -NMRの共鳴線の線幅にはNdモーメントが主要な寄与をしているらしい。金属的な反強磁性相のCuモーメント間の相関の強さは Nd_2CuO_4 のそれの $\sim 1/4$ と見積られる。さらにその金属的な挙動から CuO_2 面の電子は局在的ではなくて遍歴的になっている事が予想される。それゆえ金属的でありながら反強磁性的相関があっても、 ^{19}F -NMRの共鳴線の線幅に大きな影響を及ぼさないと考えられる。

酸素欠損量についてはNMR測定だけでは不明であるが、やはり $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の場合から類推すると^[74]、 $\delta 2 \sim 0$ と思われる。さらに後の還元の効果で述べるように、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料で酸素欠損量は $\sim 1\%$ であった。金属的な反強磁性相の体積分率が明らかでないので $\delta 1$ を正確に評価できないが、 $\delta 1 / 3.8 = 1 \sim 2\%$ と思われる。

3-6-7. まとめ

Fの位置の同定と磁気構造を調べるため超伝導体 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ のNMR測定を行なった。温度が上昇すると、 ^{19}F -NMRの共鳴線の線幅のみならずシフトも減少した。温度を変えても共鳴線にピーク分裂の兆候が見られないので、FイオンはO(1)サイトかO(2)サイトのどちらか一方に位置しているらしい。しかしどちらのサイトかについては、決定的な情報は得られなかった。Cu-NMRスペクトルは $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ のそれと類似していた。さらにゼロ磁場中1.3 Kで測定した周波数スペクトルは、「金属的な反強磁性相」が試料中に共存していることを示唆した。

3-7. その他の問題

3-7-1. 還元の効果

従来の電子型の超伝導体 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ では、超伝導性の発現には単にNdイオンのCeイオンによる一部置換だけでは不十分で、さらに還元雰囲気中での熱処理とその後の急冷が不可欠である^[11]。一方 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ でも超伝導性発現のためには、陰イオン置換とともに還元雰囲気中での熱処理が必要である。ただし超伝導性は急冷した試料では観測されず、炉中除冷した試料でのみ観測される。この相違の原因は何なのか。たとえばFイオンとOイオンの共有結合性の差が影響しているのかもしれないが、詳細は不明である。

還元過程で失われるのはOかFかを確認するために、核4重極質量分析計(Q-MASS)による未還元試料の温度による脱離ガスの分析を行なった。図3-37に示すように、900°C付近では O_2 のみが脱離する。これは $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ の酸素の~1%が脱離したことに相当する。測定温度全域でFは検出されなかった。従って還元の効果は基本的には $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ と同様と考えられる^[13,14]。

NMRの結果^[67]は試料中に十分に還元されていない $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 相(金属的な反強磁性相)の存在を示唆した。 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 試料の結果から類推すると、このような相ではCuモーメント間の反強磁性的な相関により、遍歴的な電子がスピン密度波(SDW)を形成していると思われる^[74]。このSDWを消失させると超伝導性が発現するらしい。還元によりO(2)サイトのみならずO(1)サイト(CuO_2 面)の酸素も脱離されている^[80-82]。 CuO_2 面に導入された酸素欠損の位置では酸素を介したCuモーメント間の超交換相互作用は存在しないであろう。そのため長距離にわたる反強磁性的整列は至る所で絶ち切られることになる。これがSDWの形成を妨害して超伝導性の発現を促すのかもしれない。すなわち還元の効果はキャリア濃度の調整ではなくて、長距離の反強磁性的相関を物理的に絶ち切ることにあるといえるらしい。

あるいは電総研の大柳等が $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ 試料のX線吸収スペクトルの結果から推測

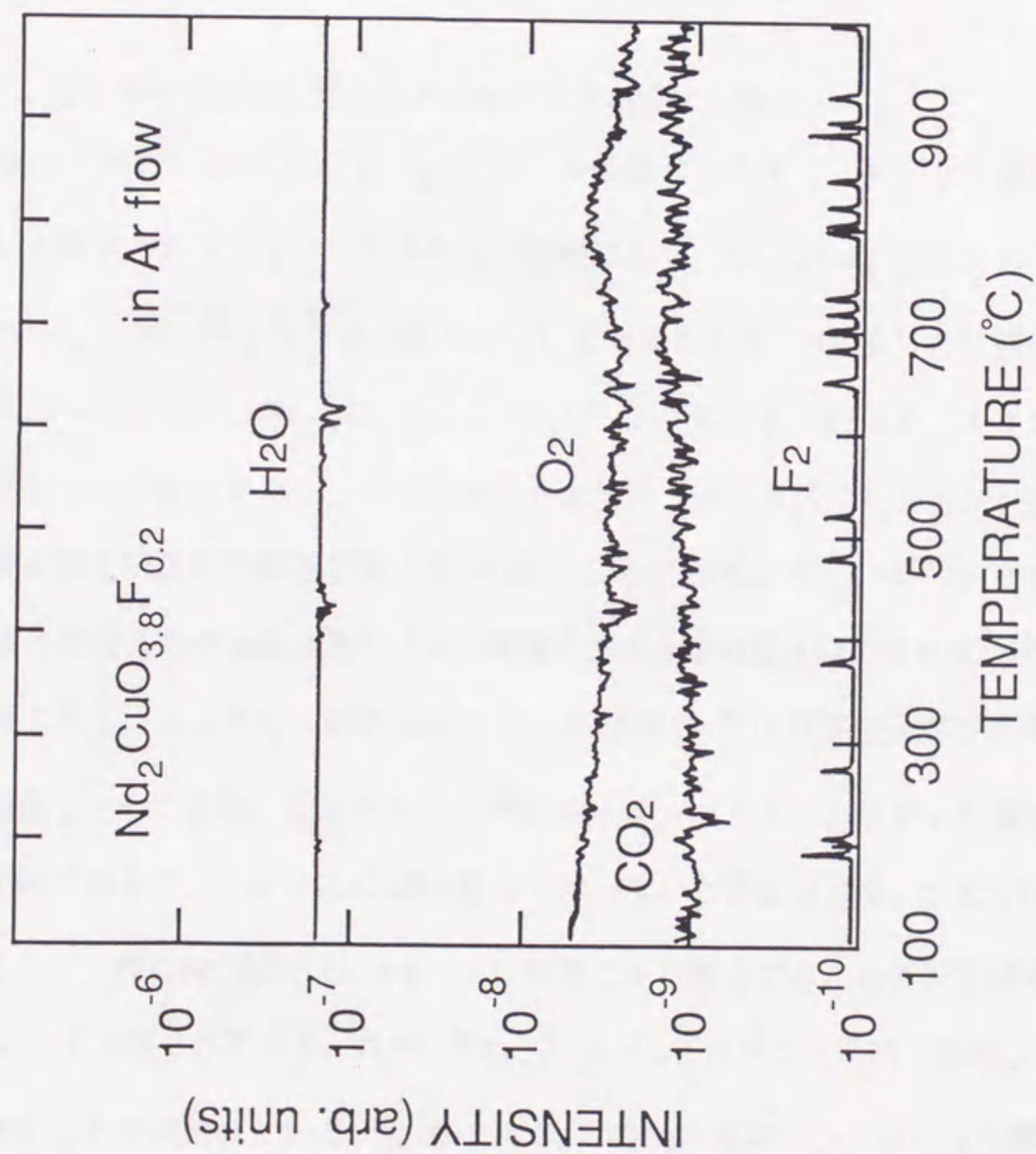


図3-37. Ar気流中で加熱した還元前の $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ からの脱離ガスの分析

しているように^[83,84]、この物質でも Nd_2CuO_4 構造のCu原子の上下位置に過剰酸素が存在するのかもしれない。過剰酸素のあるCuサイトでは CuO_2 面は5配位ピラミッド構造をとる。過剰酸素は正孔を供給するし、経験的に知られているのだが頂点酸素は CuO_2 面への正孔ドーピングを容易にする。このため還元前の状態では電子ドーピングが妨害されていて超伝導性が発現しない。この過剰酸素を還元処理により取り除くことによって、超伝導性が発現している可能性もある。ただしこのような過剰酸素を含む相が、NMRで観測された「金属的な反強磁性相」に対応するという証拠は今のところ無い。

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

最適組成と思われる $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ のホール係数から見積ったキャリア濃度は、相分離はないと仮定すれば、30-275 Kの温度範囲で、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のその約半分である^[12]。しかしキャリア濃度が少ないにもかかわらず、F置換した試料の超伝導転移温度 T_C は ~ 27 Kで、 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の T_C (~ 24 K) より約3 K (10%) 高い。この原因について考えてみる。すでに述べたように、タイトバインディング近似で計算した両者の電子構造には有為な差は見られないことが報告されている^[27]。さらに今回のUPSにより測定したフェルミ準位近傍の構造にも大きな相違は認められない^[58]。

よく知られているように n 型超伝導体の CuO_2 面のCuを他の遷移元素で置換すると T_C は置換濃度とともに急激に低下する^[16,85,86]。Fイオンがどちらのサイトの酸素を置換するかは不明であるが、やはり CuO_2 面を乱してはいないと仮定しよう。つまりO(1)サイトではなくて、2枚のNd面間のO(2)サイトに位置すると仮定する。この仮定は格子定数測定^[10]によって支持されている。さらに $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ では中性子回折の結果、 CuO_2 面は平坦であることが知られている^[34]。つまりCuとO(1)の位置パラメータ z は同一である。 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ については中性子回折の結果は報告されていないが、やはり CuO_2 面は平坦であると仮定しよう。

Nd₂CuO₄型正方晶構造 (図 3-2 3) では、CuO₂面同士はNd面、O(2)面、Nd面で隔てられている。Nd³⁺イオンの半径 (0.1109 nm) [5]はCe⁴⁺イオンの半径 (0.097 nm) [5]より大きい。従ってNdイオンの一部をCeイオンで置換すると、CuO₂面には圧縮応力が加わるはずである。さらにCe置換による電荷揺らぎはCuO₂面の極く近傍で起こるので、CuO₂面の電子構造に直接影響すると思われる。一方O(2)面は2枚のNd面に挟まれている。さらにF⁻イオンの半径 (0.133 nm) [5]とO²⁻イオンの半径 (0.140 nm) [5]の相違は、Nd³⁺とCe⁴⁺のイオン半径の相違よりかなり小さい。つまりF置換によるCuO₂面への圧縮応力はCe置換によるそれよりもかなり小さいことが予想される。F置換による電荷揺らぎの効果もNd面を1枚介してCuO₂面に伝わる。すなわちF置換がCuO₂面に与える影響はCe置換の場合より、弾性的にも電子構造に対してもより穏やかである。これがキャリア濃度が約半分であるにもかかわらず、F置換した試料のT_CがCe置換した試料のT_Cより高い理由と思われる。

両試料 (Nd₂CuO_{4-x}F_x、Nd_{2-y}Ce_yCuO₄) での置換による格子定数の変化を、仮に外部応力によるとして相当する応力を見積ってみよう。Nd₂CuO₄、Nd₂CuO_{4-x}F_x、Nd_{2-y}Ce_yCuO₄共に空間群はI₄/mmm (N=2) である[10,34]。従って一般化されたフック (Hook) の法則は行列表示で次のように表わされる[87]。

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{23} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{23} & & & \\ c_{23} & c_{23} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{pmatrix} \quad (3-15)$$

ここでT_i、c_{ij}、S_j (i、j=1、2、...、6) はそれぞれ応力、弾性ステップネス定数、歪の行列成分である。さらに置換により空間群が変化しないので、各成分間には以下の関係が成立する。

$$\begin{aligned} T_1 = T_2, & & T_4 = T_5 = T_6 = 0 \\ S_1 = S_2, & & S_4 = S_5 = S_6 = 0 \end{aligned} \quad (3-16)$$

我々の知る限りでは、 Nd_2CuO_4 、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ 、 $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の弾性ステッフネス定数の各成分は報告されていない。そこで $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の c_{ij} に、 $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ 単結晶の c_{ij} を代用する^[88]。つまり

$$\begin{aligned} c_{11} &= 2.48 \times 10^{11} \text{ N/m}^2, \\ c_{12} &= 0.48 \times 10^{11} \text{ N/m}^2, \\ c_{23} &= 0.65 \times 10^{11} \text{ N/m}^2, \\ c_{33} &= 2.05 \times 10^{11} \text{ N/m}^2. \end{aligned}$$

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ については格子定数 (a 、 c) とCe置換濃度の関係から^[89]、

$$S_1 = 1.34 \times 10^{-3}, \quad S_3 = -7.40 \times 10^{-3}$$

なので、以下の値が得られる；

$$\begin{aligned} T_1 &= -8.4 \times 10^7 \text{ N/m}^2, \\ T_3 &= -1.3 \times 10^9 \text{ N/m}^2. \end{aligned}$$

一方 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ の格子定数 (a 、 c) とF置換濃度との関係 (図3-2) から、

$$S_1 = 1.03 \times 10^{-3}, \quad S_3 = -1.40 \times 10^{-3}$$

なので、応力は

$$\begin{aligned} T_1 &= 2.1 \times 10^8 \text{ N/m}^2, \\ T_3 &= -1.5 \times 10^8 \text{ N/m}^2, \end{aligned}$$

となる。求めた応力を内部応力と考えると、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の c 軸方向の内部応力 T_3 が、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ のそれより約10倍大きいことには注目すべきである。F置換した試料に比べてCe置換した試料 T_C が低いことと、この大きな T_3 が密接に関係しているように思われる。さらに a 軸方向の内部応力 T_1 が T_C と深く結び付いている可能性もある。なぜならキャリアは CuO_2 面内に分布していると考えられるからである。

多結晶体の $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 試料では、 T_C は圧力に対して2.5 GPaまで依存性を示

さないことが報告されている^[90]。これは上述のF置換した試料とCe置換した試料の T_C の議論と矛盾するように見える。しかし今回見積った $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 試料のc軸方向内部応力 ($T_3 = -1.3 \times 10^9 \text{ N/m}^2 = -1.3 \text{ GPa}$) は、印加圧力とほぼ同程度である。従って大きな内部応力のために T_C の圧力依存性が既に飽和している可能性もある。さらに T_C の圧力依存性の測定は多結晶試料を用い静水圧下で行なわれたことを忘れてはならない。格子歪みと T_C の関係を論じるためには単結晶試料を用い、静水圧下と1軸性応力下での T_C の変化を調べて、各応力成分を分離しなければならない。実際 $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の多結晶試料では、磁場中で結晶粒を配向させた試料とさせない試料では、1軸応力に対する T_C の依存性がかなり異なっていることが報告されている^[91]。さらに $(\text{Bi,Pb})_2\text{Ca}_2\text{Sr}_1\text{Cu}_2\text{O}_z$ 単結晶で行なわれた静水圧下と1軸性応力下での T_C の依存性測定の解析によると、 T_C に密接に関連しているのはc軸方向の歪みよりもむしろa軸方向の歪みであることが示唆されている^[92]。つまりF置換した試料とCe置換した試料との T_C の相違は、a軸方向の内部応力により決まっているのかもしれない。いずれにしてもこれらの解析を行なうためには、全弾性定数成分が正確に求められていることが前提となる。この試料についても単結晶を用いた弾性定数の測定が不可欠である。

3-7-3. 相分離について

これまでの結果からまとめた $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の状態図を図3-38に示す。ただしNMRの結果は、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ が還元程度の異なる2つの相の混合物であることを示した。つまりこの物質の状態図はF濃度と酸素濃度の両者の関数である。今回の一連の実験では還元条件は固定してあるので、この状態図は「還元条件一定の下」での結果であることに注意しなければならない。母相である Nd_2CuO_4 へのF置換によって T_N は低下していくはずであるが、中性子回折ないしは μSR 実験が行われるまではこの領域の詳細は不明である。しかし熱電能の温度依存性に見られた幅の広い極小がマグノンドラッグによる

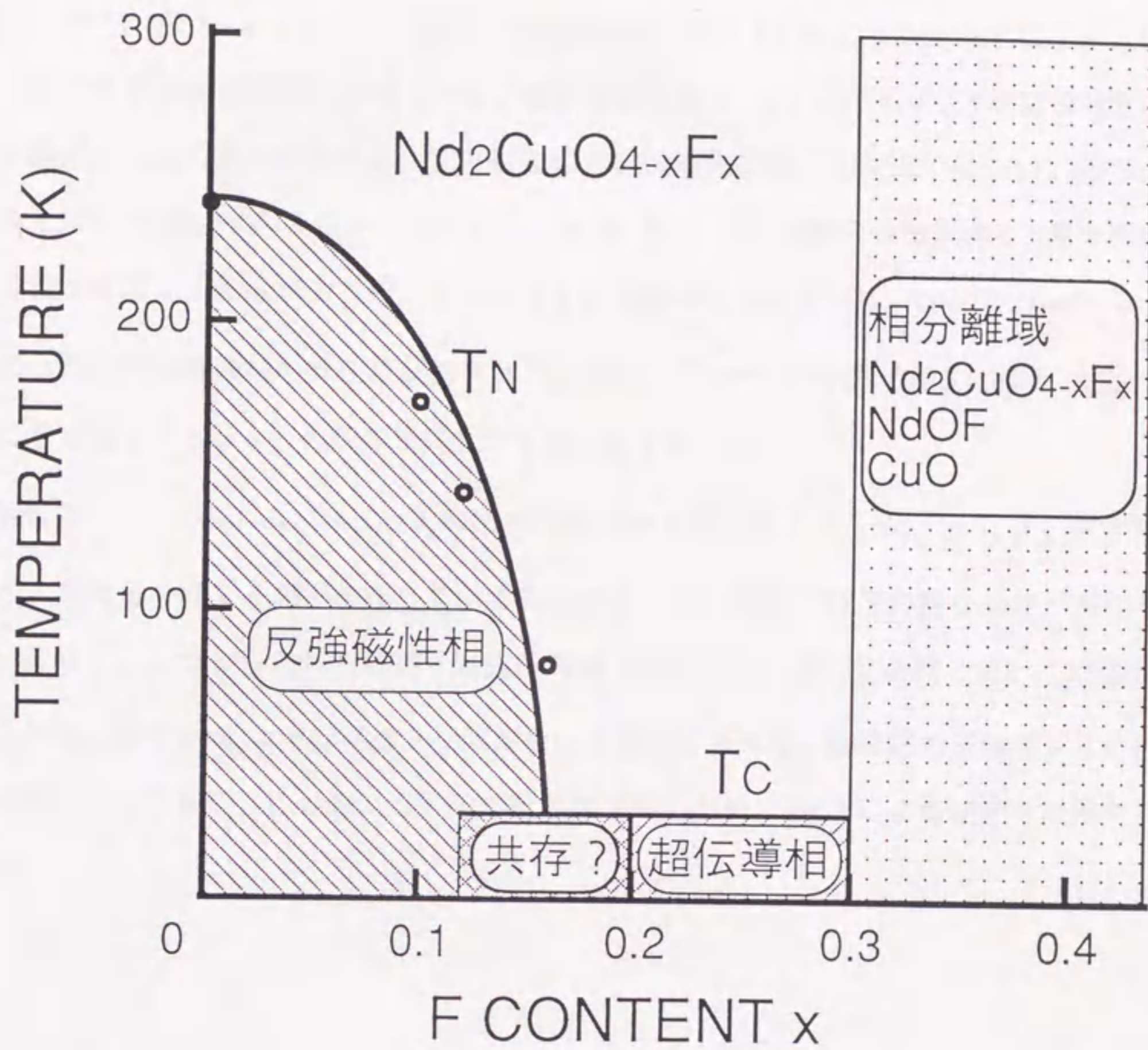


図 3 - 3 8 . $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の状態図

ものと仮定して^[15]、 T_N のF量依存性を図中に示した。さらにF置換によって抵抗率、ホール係数、熱電能ともに連続的に変化するが、 T_C は $x \geq 0.1$ の試料では ~ 27 K で一定であった (図3-4 (a))。従って超伝導領域は図1-3のような形状ではなく、単に x 軸に平行な直線で表わされている。固溶限は $x = 0.3$ で、それ以上のF置換濃度域ではNdOF、CuO等が共存する。反強磁性相と超伝導相の境界は明確ではない。両者が共存している領域があるのかも知れない。あるいはこの化合物の状態図中にF濃度の異なる相が分離する領域があるのかも知れない。実際 $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ 、 $La_{2-z}Sr_zCuO_4$ ではこのような相分離領域の存在が報告されている^[45]。しかし相分離が存在すると、図3-5に示す様な「 $\rho_H = x$ 」の関係が成立するとは考えにくい。

既に述べたように $Nd_{2-y}Ce_yCuO_4$ のNMRの結果から類推すると、 $Nd_2CuO_{3.8}F_{0.2}$ 試料中にはF置換量の異なる相が共存しているのではなくて、還元程度の異なる相が共存しているらしい。つまりこれらの電子型超伝導体と呼ばれる一連の化合物では、 T_C と置換量との間に図1-3のような明確な相関がないとも考えられる。相分離の有無をさらに詳細に調べるとともに、この系の磁気的な状態図を知るために μ SRによる測定を計画中である。

3-8. まとめ

F置換した酸化物超伝導体、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の構造と物性（輸送特性）をしらべた。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) XPS、NMRの測定によると、Fイオンは特定のサイトの酸素を置換している。
- (2) 残念ながら、Fイオンがどちらの酸素サイトに位置しているかは不明である。
- (3) ホール係数の測定から、主なキャリアは電子であると考えられる。さらに $x \sim 0.18$ で、電子は局在状態から遍歴的に変化すると思われる。
- (4) 熱電能の測定も、主なキャリアが電子であり、かつ $x \sim 0.18$ での変化を支持した。
- (5) 絶縁体組成領域の試料 ($x \leq 0.18$) では、熱電能に対してマグノンドラッグの影響があると思われる。
- (6) 異常ホール効果のホール係数に与える影響については、明確ではない。

種々の酸化物超伝導体について、陰イオン置換の研究が報告されているが、陰イオン置換によって超伝導性が発現するのは現時点では唯一この化合物のみである。しかしキャリア濃度制御に陽イオン置換のみでなく陰イオン置換も可能であるということは、新物質の探索、合成において選択肢が広がることを意味している。特に通常の合成法ではキャリア濃度が過大な物質において、陰イオン置換は有効なキャリア濃度制御法であると思われる。

さらに O^{2-} イオンとFイオンのイオン半径の差が小さいことは、置換による格子定数の大きな変化を伴わずにキャリア濃度を制御できることを示している。これが $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の $T_C (= 27 \text{ K})$ が $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ の $T_C (= 24 \text{ K})$ より高い理由かもしれない。今後さらに種々の化合物で陰イオン置換の効果を調べていく予定である。

参考文献

- [1] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- [2] H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).
- [3] 新村陽一：「無機化学各論」(朝倉書店、東京、1973) pp. 53-65.
- [4] 新村陽一：「無機化学各論」(朝倉書店、東京、1973) pp. 43-53.
- [5] R. D. Shannon, *Acta. Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
- [6] A. C. W. P. James, S. M. Zahurak and D. W. Murphy, *Nature* **338**, 240 (1989).
- [7] C. H. Chen, D. J. Werder, A. C. W. P. James, D. W. Murphy, S. Zahurak, R. M. Fleming, B. Batlogg and L. F. Schneemeyer, *Physica C* **160**, 375 (1989).
- [8] M. Klaude, J. P. Strobel, M. Lippert, G. Saemann-Ischenko, W. Gerhauser and H. W. Neumuller, *Physica C* **165**, 251 (1990).
- [9] A. Tigheza, R. Kuentzler, G. Pourroy, Y. Dossmann and M. Drillon, *Physica B* **165&166**, 1331 (1990).
- [10] J. Sugiyama, Y. Ojima, T. Takata, K. Sakuyama and H. Yamauchi, *Physica C* **173**, 103 (1991).
- [11] J. L. Peng, R. N. Shelton and H. B. Radousky, *Phys. Rev.* **B41**, 187 (1990).
- [12] J. Sugiyama, M. Kosuge, Y. Ojima, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Physica C* **179**, 131 (1991).
- [13] K. Suzuki, K. Kishino, T. Hasegawa and K. Kitazawa, *Physica C* **166**, 357 (1990).
- [14] Y. Idemoto, K. Fueki and T. Shinbo, *Physica C* **166**, 513 (1990).
- [15] J. Sugiyama, K. Matsuura, M. Kosuge, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B45**, 9951 (1992).
- [16] J. Sugiyama, S. Tokuono, S. Koriyama, H. Yamauchi and S. Tanaka, *Phys. Rev.* **B43**, 10489 (1991).
- [17] N. P. Ong, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors II*, edited

- by D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore 1990) pp. 490-496.
- [18] 上村洸、日本物理学会誌、47,44 (1992).
- [19] Z.Z.Wang, T.R.Chien, N.P.Ong, J.M.Tarascon and E.Wang, Phys. Rev. B43, 3020 (1991).
- [20] S.Uchida, H.Takagi and Y.Tokura, Physica C162-164, 1677 (1989).
- [21] *Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data* (International Center for the Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1988).
- [22] A.B.Kaiser and C.Uher, in *Studies of High Temperature Superconductor*, edited by A.V.Narlikar (Nova Science, New York) Vol. 7, pp. 1-40.
- [23] Z.S.Lim, K.H.Han, S.-I.Lee, Y.H.Jeong, S.H.Salk, Y.S.Song and Y.W.Park, Phys. Rev. B40, 7310 (1989).
- [24] M.E.Lopez-Morales, R.J.Savoy and P.M.Grant, Solid State Commun. 71, 1079 (1989).
- [25] 「電気伝導性酸化物」、津田惟雄編、(裳華房、東京、1983) pp. 131-135.
- [26] S.Massidda, N.Hamada, J.Yu and A.J.Freeman, Physica C157, 571 (1989).
- [27] B.K.Agrawal, S.Agrawal, P.S.Yadav and S.Kumar, Phys. Rev. B43, 1166 (1991).
- [28] N.Hamada, S.Massidda, J.Yu and A.J.Freeman, Phys. Rev. B42, 6238 (1990).
- [29] P.M.Chaikin and G.Beni, Phys. Rev. B13, 647 (1976).
- [30] B.Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths* (Academic, London, 1977) pp. 605-611.
- [31] N.F.Mott and H.Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys* (Dover, New York, 1958) pp. 305-314.
- [32] M.Bailyn, Phys. Rev. 126, 2040 (1962).
- [33] M.F.Hundley, J.D.Thompson, S-W.Cheong, Z.Fisk and S.B.Oseroff, Physica C158,

102 (1989).

[34]E.F.Paulus, I.Yehia, H.Fuess, J.Rodriguez, T.Vogt, J.Strobel, M.Klauda and G.Saemann-Ischenko, *Solid State Commun.* **73**, 791 (1990).

[35]J.Akimitsu, H.Sawa, T.Kobayashi, H.Fujiki and Y.Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 2646 (1989).

[36]Y.Endoh, M.Matsuda, K.Yamada, K.Kakurai, Y.Hidaka, G.Shirane and R.J.Birgeneau, *Phys. Rev.* **B40**, 7023 (1989).

[37]S.Skanthakumar, H.Zhang, T.W.Clinton, W-H.Li, J.W.Lynn, Z.Fisk and S-W.Cheong, *Physica C* **160**, 124 (1989).

[38]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.* **B41**, 2569 (1990).

[39]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).

[40]M.Matsuda, K.Yamada, K.Kakurai, H.Kadowaki, T.R.Thurston, Y.Endoh, Y.Hidaka, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner, P.M.Gehring, A.H.Moudden and G.Shirane, *Phys. Rev.* **B42**, 10098 (1990).

[41]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, *Nature* **338**, 49 (1989).

[42]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.* **B42**, 7981 (1990).

[43]S.Bar-Ad, B.Fisher, J.Ashkenazi and J.Genossar, *Physica C* **156**, 741 (1988).

[44]K.Kubo, F.Munakata, K.Matsuura and H.Yamauchi, *Physica C* **185-189**, 1155

(1991).

[45] J.D.Jorgensen, P.Lightfoot, S.Pei, B.Dabrowski, D.R.Richards and D.G.Hinks, in *Adv. in Superconductivity*, Proc. ISS'90, Sendai, 1990, eds. K.Kajimura and H.Hayakawa (Springer-Verlag, Tokyo, 1991) pp.337-342.

[46] W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (John Wiley & Sons, New York, 1976) pp.866-873.

[47] 平原栄治、「磁性体ハンドブック」(朝倉書店、東京、1988) pp. 950-989.

[48] B.Coqblin, *The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths* (Academic, London, 1977) pp.611-628.

[49] U.Mizutani, in *Progress in Materials Science* vol. 28, eds. J.W.Christian, P.Haasen and T.B.Massalski (Pergamon, Oxford, 1983) pp. 97-228.

[50] 高木英典、*固体物理*、25, 741 (1990).

[51] H.Zhou, C.L.Seaman, Y.Dalichaouch, B.W.Lee, K.N.Yang, R.R.Hake, M.B.Maple, R.P.Guertin and M.V.Kuric, *Physica C* 152, 321 (1988).

[52] K.Takita, H.Akinaga, H.Kato and K.Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, L607 (1988).

[53] J.T.Markert, Y.Dalichaouch and M.B.Maple, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors I*, edited by D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore 1990) pp.266-337.

[54] G.Hilscher, S.Pollinger, M.Forsthuber, N.Pillmayr, K.Remschnig, P.Rogl, M.Reissner, W.Steiner and P.Knoll, *Physica C* 167, 472 (1990).

[55] M.Suzuki, *Phys. Rev.* B39, 2312 (1989).

[56] N.A.Fortune, K.Murata, Y.Yokoyama, M.Ishibashi and Y.Nishihara, *Physica C* 178, 437 (1991).

[57] S.J.Collocott, R.Driver and C.Andrikidis, *Phys. Rev.* B45, 945 (1992).

- [58] J. Sugiyama, R. Itti, H. Yamauchi, N. Koshizuka and S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **45**, 4952 (1992).
- [59] G. E. Bacon: *International Tables for X-ray Crystallography* (Kynoch, Birmingham, 1974), Vol. IV, pp. 270-271.
- [60] M. S. Golde, R. G. Egdell and W. R. Flavell, *J. Mater. Chem.* **1**, 489 (1991).
- [61] S. Kohiki, S. Hayashi, H. Adachi, S. Hatta, K. Setsune and K. Wasa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 4139 (1989).
- [62] S. Kohiki, J. Kawai, T. Kamada, S. Hayashi, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Solid State Commun.* **73**, 787 (1990).
- [63] Y. Fukuda, T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Shono, K. Oh-ishi and M. Tachiki, *Solid State Commun.* **72**, 1183 (1989).
- [64] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, K. Oh-ishi, Y. Shono and M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **42**, 4263 (1990).
- [65] A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **42**, 325 (1990).
- [66] R. G. Pearson, *J. Chem. Education* **45**, 581 (1968); **45**, 643 (1968).
- [67] Z. Szotek, G. Y. Guo and W. M. Temmerman, *Physica C* **175**, 11 (1991).
- [68] J. Sugiyama, T. Machi, I. Tomeno, H. Yamauchi, N. Koshizuka, S. Tanaka and H. Yasuoka, unpublished.
- [69] 朝山邦輔：「電波物性」伊達宗行編、（共立出版、1980）p.13.
- [70] M. F. Hundley, J. D. Thompson, S. W. Cheong, Z. Fisk and S. B. Oseroff, *Physica C* **158**, 102 (1989).
- [71] C. L. Saeman, N. Y. Ayoub, T. Bjornholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai and M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).

- [72]A.T.Boothroyd, S.M.Doyle, D.Mck.Paul, D.S.Misra and R.Osborn, *Physica C* **165**, 17 (1990).
- [73]M.Abe, K.Kumagai, S.Awaji and T.Fujita, *Physica C* **160**, 8 (1989).
- [74]S.Kambe, H.Yasuoka, H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 400 (1991).
- [75]Y.Yoshinari, H.Yasuoka, T.Shimizu, H.Takagi, Y.Tokura and S.Uchida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 36 (1990).
- [76]A.Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford, London, 1961).
- [77]C.P.Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* 3rd Edition(Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [78]内藤方夫、神戸振作、北沢宏一、*固体物理*、**25**, 23 (1990).
- [79]T.Matsushita, E.S.Otabe, T.Matsuno, M.Murakami and K.Kitazawa, *Physica C* **170**, 375 (1990).
- [80]F.Izumi, Y.Matsui, H.Takagi, S.Uchida, Y.Tokura and H.Asano, *Physica C* **158**, 433 (1989).
- [81]E.Takayama-Muromachi, F.Izumi, Y.Uchida, K.Kato and H.Asano, *Physica C* **159**, 634 (1989).
- [82]G.H.Kwei, S-W.Cheong, Z.Fisk, F.H.Garzon, J.A.Goldstone and J.D.Thompson, *Phys. Rev. B* **40**, 9370 (1989).
- [83]H.Oyanagi, Y.Yokoyama, H.Yamaguchi, Y.Kuwahara, T.Katayama and Y.Nishihara, *Phys. Rev. B* **42**, 10136 (1990).
- [84]大柳宏之、*固体物理* **26**, 509 (1991).
- [85]J.Sugiyama, H.Yoshikawa, H.Hidaka, T.Sakurai, H.Yamauchi and S.Tanaka, *Phys. Rev. B* **42**, 8039 (1990).

[86]J.M.Tarascon, E.Wang, S.Kivelson, B.G.Bagley, G.W.Hull and R.Ramesh, Phys. Rev B **42**, 218 (1990).

[87]J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals* (Oxford, London, 1957) p. 131.

[88]A.Migliori, W.M.Visscher, S.Wong, S.E.Brown, I.Tanaka, H.Kojima and P.B.Allen, Phys. Rev. Lett. **64**, 2458 (1990).

[89]T.C.Huang, E.Moran, A.I.Nazzari and J.B.Torrance, Physica C **158**, 148 (1989).

[90]C.Murayama, N.Mori, S.Yomo, H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, Nature **339**, 293 (1989).

[91]Y.Motoki, K.Fujimoto, H.Uwe and T.Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 384 (1991).

[92]X-F. Chen, G.X.Tessema and M.J.Skove, Physica C **181**, 340 (1991).