

第4章 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ の磁性と超伝導

(銅サイト置換)

4-1. はじめに

高温超伝導が広い意味でBCS的であること、つまり電子がクーパー対を形成していることは確からしい。これはジョセフソン効果に見られるシャピロステップの観測^[1]や、磁束の量子化の実験結果^[2]が支持している。

従来のBCS理論に従う超伝導体が少量の磁性不純物を含む場合を考えてみる。磁性不純物の持つ磁気モーメントはこれに衝突する電子のスピンを反転するように働く。従ってクーパー対を壊すような効果を持つだろう。このような超伝導を弱める効果を一般に対破壊効果と呼ぶ。たとえば $T_C \sim 6\text{ K}$ のLaにGdを添加していくと、 T_C は濃度に比例して直線的に減少し、約1%で超伝導性は消失してしまう^[3]。

ところが高温超伝導体の中でも正孔型の物質では、磁性不純物による対破壊効果を観測できなかった。たとえば $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のCuサイトを種々の遷移元素で置換しても、磁性元素と非磁性元素とで系統的な差は見られていない^[4,5]。一方電子型超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ では1%以下のCo、Ni置換で超伝導性は消失するのに、4%Zn置換しても超伝導性は観測される^[6-11]。

すなわち電子型超伝導体における磁性不純物は従来のBCS超伝導体と同様の効果を示すように思われる。けれども例えば僅かな不純物の影響で試料の最適還元条件がずれて、その結果 T_C が低下した可能性もある。実際 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の T_C は還元条件に極めて敏感であることが知られている^[12,13]。そこで $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $x=0-0.1$)の物性を詳細に調べることにした。

4-2. 試料の作製

多結晶体の $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$; ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}; x=0-0.1$) 試料は通常の固相反応法で以下のように作製した。試薬特級の Nd_2O_3 、 CeO_2 、 CuO 、 CoO 、 NiO 、 ZnO の各粉末を遊星ボールミル(溶媒: エタノール)により表記の組成比で混合した。混合粉末を乾燥後ペレット状にプレス成型して仮焼した。試料の均一性を増すめに、以下のように仮焼、粉碎を6回繰り返した。

大気中 950°C 10時間 3回

大気中 1000°C 10時間 3回

こうしてえられた仮焼粉末を、棒状(約0.3g、約 $10 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$)にプレス成型して、大気中で1100°C、100時間焼結した。その後窒素気流中で還元(900°C、15時間)して、室温まで急冷した(冷却速度 $\sim 900^\circ\text{C}/\text{min}$)。

なお比較のため、Cr、Mn、Fe置換した試料の作製も試みた。しかしこれらの試料では、各元素がCuサイトを置換しないことが明かとなった。

4-3. キャラクターゼーション^[6]

各試料の結晶構造を粉末X線回折(XRD)で、組成分布をEPMAで調べた。例としてCo置換した試料について述べる。EPMA分析によると、 $x \leq 0.1$ ではCoは均一に分布していたが、 $x \geq 0.2$ の試料ではCoイオンの偏析が観測された。図4-1にCo置換した試料($x=0-1.0$)のXRDパターンを示す。 $x < 0.2$ の試料の回折パターンには、 Nd_2CuO_4 型の正方晶相からの回折ピークのみが観測された。一方 $x=0.2, 0.5$ の試料の回折パターンでは、 Nd_2CuO_4 型の正方晶相からの回折ピークのほかに、 Nd_2O_3 、 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 Nd_2CoO_4 からの回折ピークが観測された。即ち $x \geq 0.2$ では $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ は単一相ではなく、複数相の混合物であった。これはEPMAの測定結果とも一致している。

図4-2に各試料の格子定数(a 、 c)と単位胞の体積(V)のCo置換量との関係を示す。 a と V は $x=0.1$ までは直線的に増加し、その後飽和傾向を示す。一方 c は x の増加とともに最初は減少しその後増大していく。この結果は、Coイオンが $x=0.1$ まではCuサイトを置換していることを示している。さらに x の増加とともに a と V が増加することは、置換したCoイオンの半径(IR)が Cu^{2+} イオンのそれ($\text{IR}=0.057\text{ nm}$)^[14]よりも大きいことを意味している。つまり $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 中には低スピン配置($S=0$)の Co^{3+} イオン($\text{IR}=0.0545\text{ nm}$)^[11]は存在しないと考えられる。

Ni、Zn置換した試料についても、~5%まではCuサイトをNi、Znが置換するという結果が得られた。

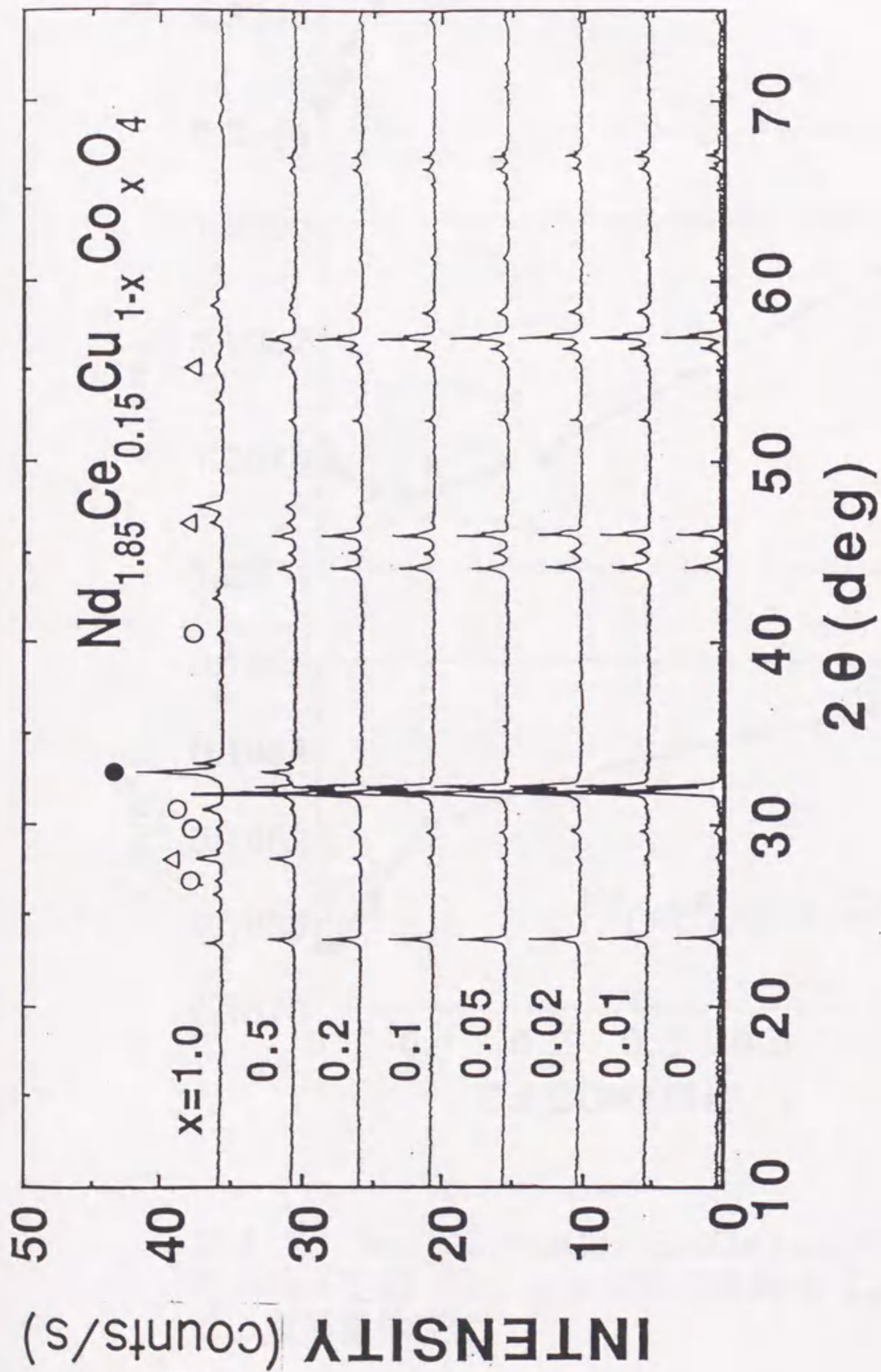


図4-1. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0-1$) 試料のX線回折パターン；○、△、●はそれぞれ Nd_2O_3 、 $\text{Nd}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 Nd_2CoO_4 相からの回折ピーク。

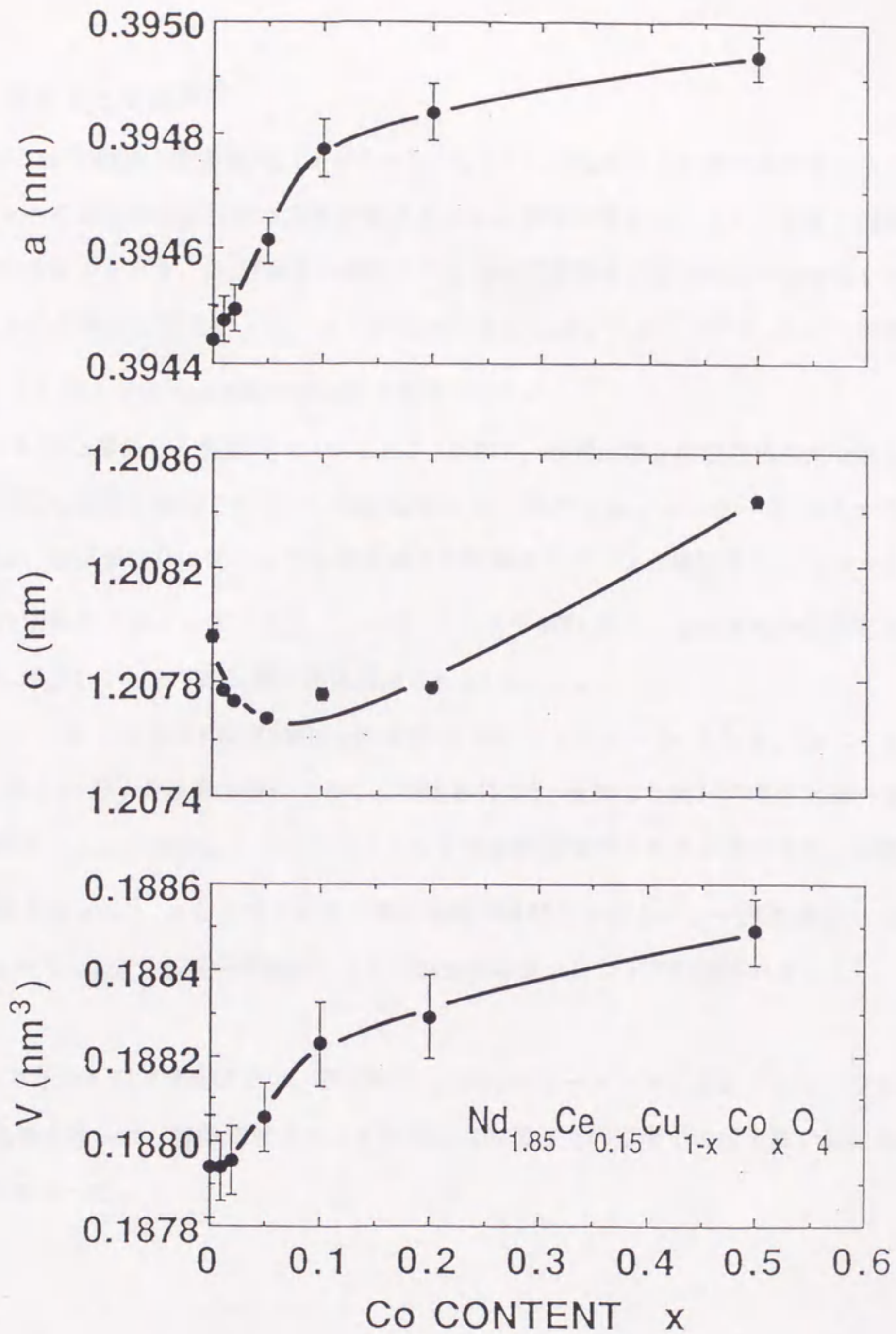


図4-2. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.5$) 試料の格子定数 (a 、 c) と単位胞体積 (V) の Co 置換量依存性。

4-4. 抵抗率と帯磁率^[7]

図4-3はCo置換した各試料 ($x=0-0.007$) の抵抗率 ρ の温度依存性を示している。 $x=0$ の試料の抵抗率は温度の低下とともに僅かに増大し、20 K 付近で超伝導転移に伴う減少を示す。Co置換量が増加するにつれて常伝導状態の抵抗率は増加していく。さらに超伝導転移温度 (T_C) は x の増加とともに減少する。 $x=0.007$ の試料では4.2 K 以上ではもはや超伝導転移を観測できない。

図4-4はCo置換した各試料 ($x=0-0.007$) の帯磁率 χ の温度依存性を示している。測定は磁場中冷却で行ない、印加磁場は10 Oeである。 $x=0-0.006$ の各試料では、超伝導転移に伴う χ の急峻な減少が観測された。 x が増加すると T_C のみならず反磁性信号の大きさも減少する。 $x=0.007$ の試料では、 χ は温度の低下とともに単調に増加し2 K まで超伝導転移は観測されない。

図4-5、4-6は各々NiとZn置換した各試料 (Ni : $x=0-0.008$ 、Zn : $x=0-0.02$) の χ の温度依存性である。測定条件はCo置換した試料の場合と同一である。各試料とも x の増加とともに T_C のみならず反磁性信号の大きさが減少する。Ni置換した試料では $x=0.008$ で2 K まで超伝導転移は観測されない。一方Zn置換した試料では $x=0.02$ でも超伝導転移による反磁性信号が9 K 以下で観測された。

30-300 K の温度範囲では、各試料の χ はNdのモーメントによるキュリーワイス的な常磁性を示した。置換濃度をかえても超伝導転移以上の温度での振る舞いにはほとんど差がなかった。

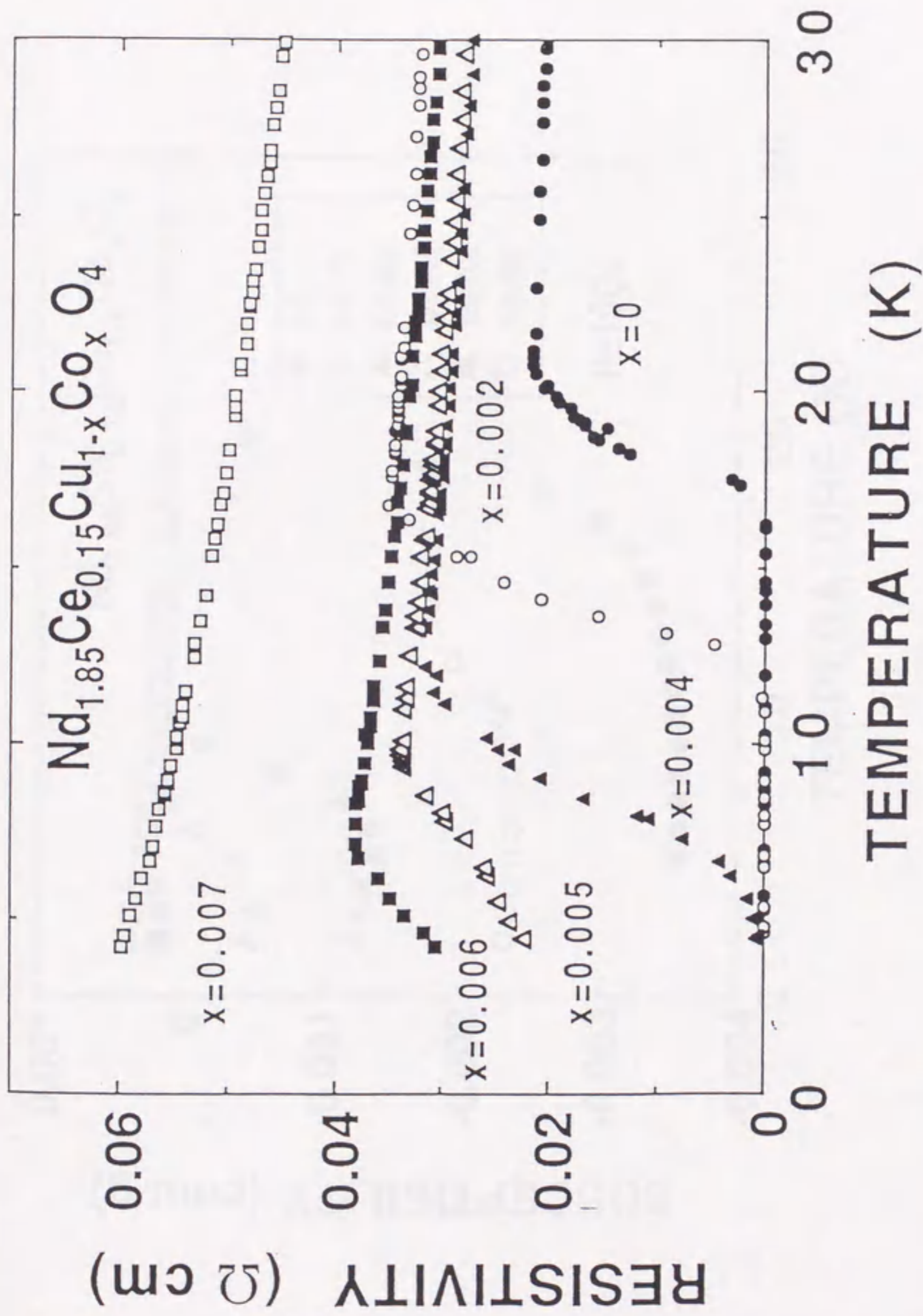


図 4 - 3. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.007$) 試料の抵抗率の温度依存性。

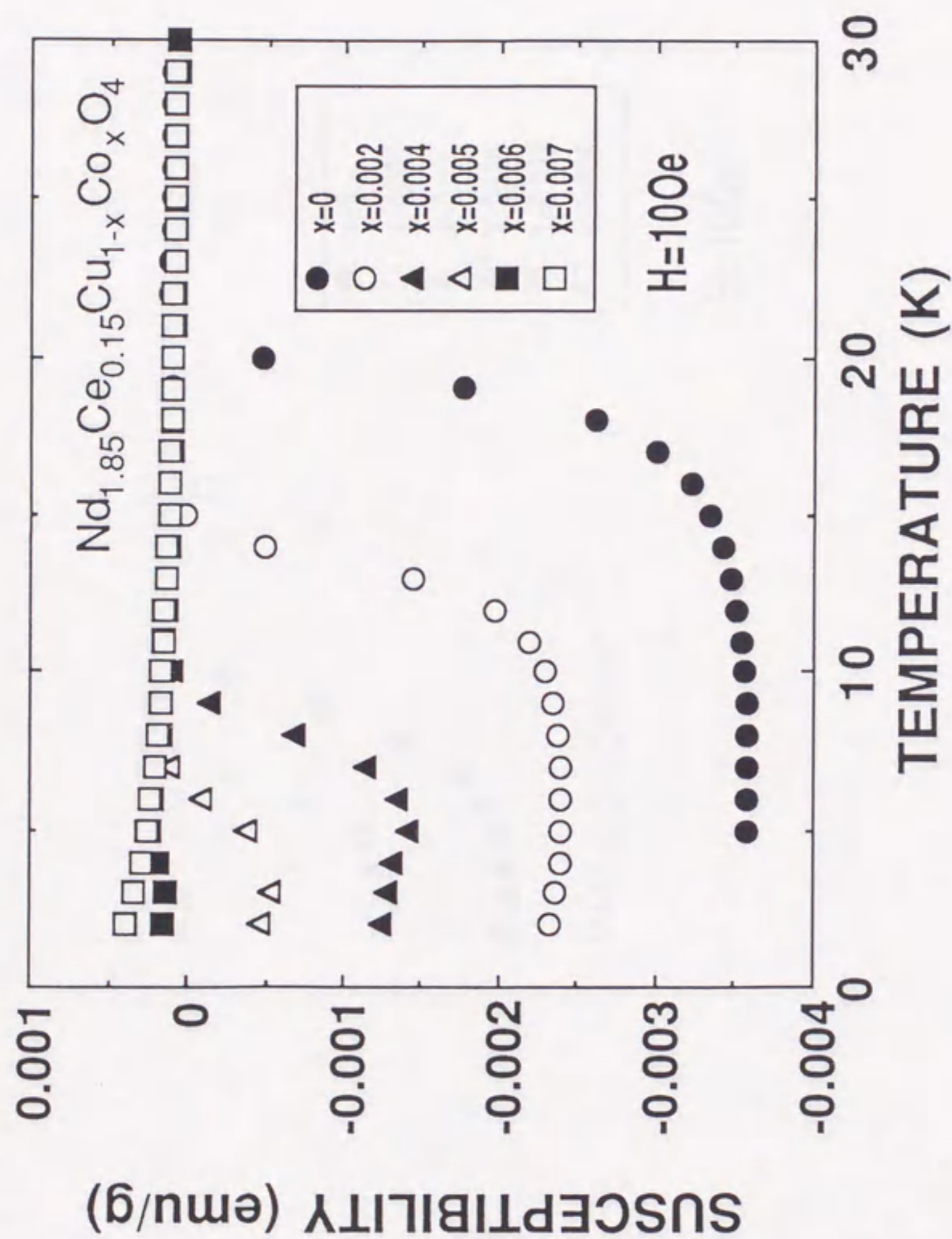


図4-4. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.007$) 試料の帯磁率の温度依存性；測定は磁場中冷却で行なった ($H=100e$)。

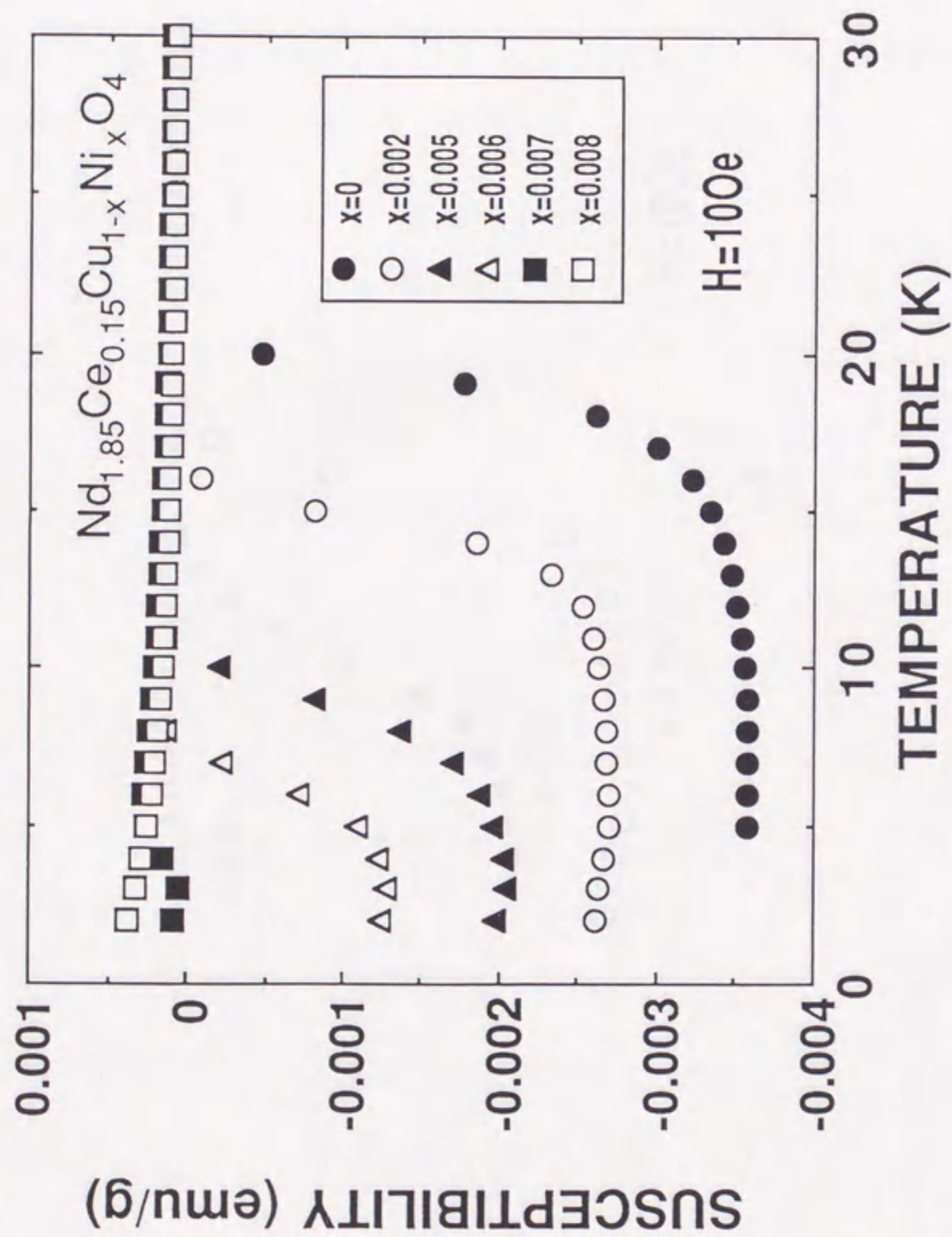


図 4-5. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.008$) 試料の帯磁率の温度依存性；測定は磁場中冷却で行なった ($H=100e$)。

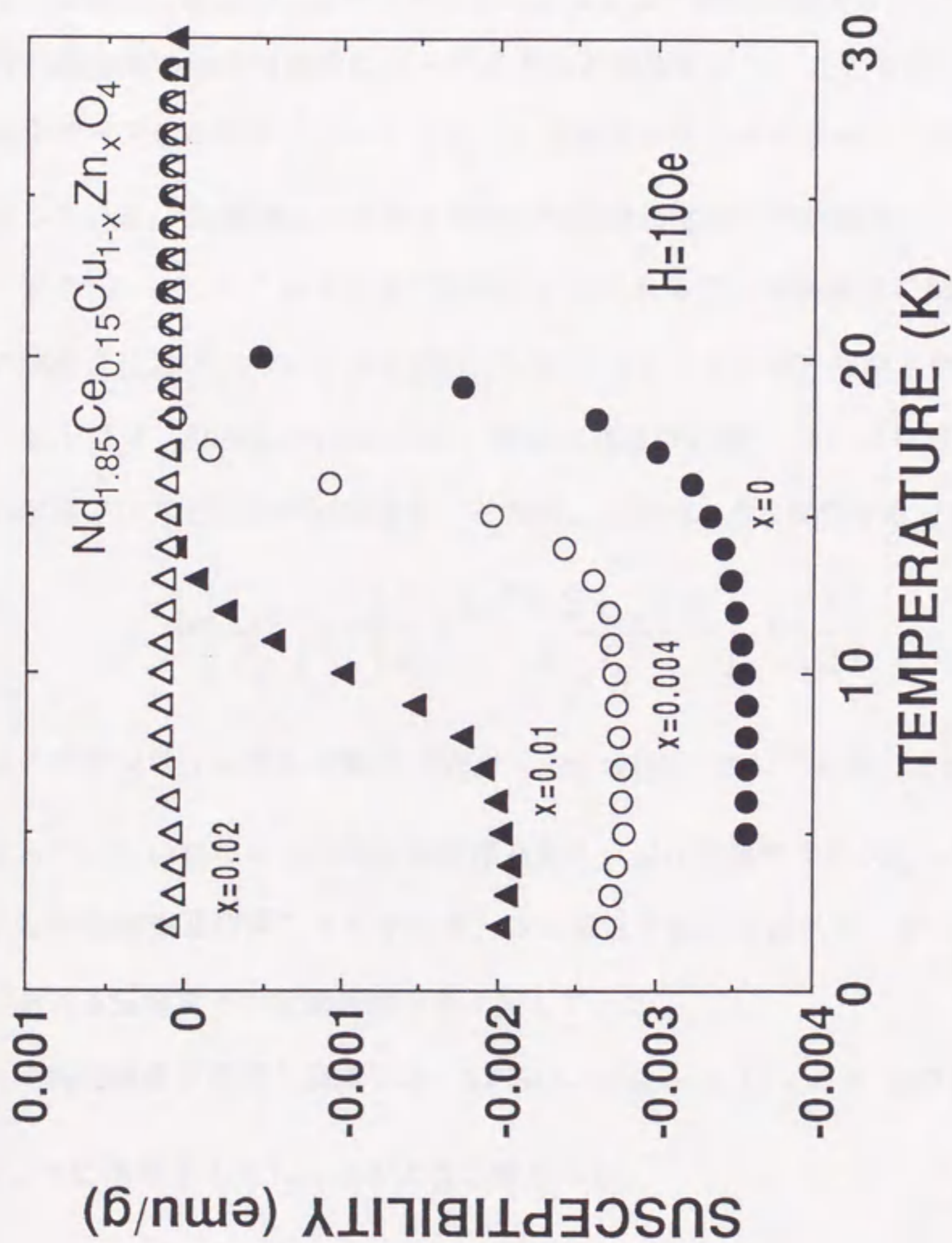


図4-6. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0-0.02$) 試料の帯磁率の温度依存性；測定は磁場中冷却で行なった ($H=100\text{e}$)。

4-5. T_C と置換濃度の関係

SQUIDによる x の温度依存性測定から求めた T_C と Co 置換濃度の関係を図 4-7 に示す。図中で●は 900°C で窒素気流中で還元した試料のデータ^[7]を、○は 1050°C で窒素気流中で還元した試料のデータ^[6]を示している。還元温度は違ってもどちらの試料も T_C の Co 置換濃度依存性は類似の傾向を示す。即ち T_C は $x = 0.002$ 付近までは x に比例して直線的に減少し、 x がそれ以上になるとより急峻に減少していく。これは Co 置換試料の還元条件は置換濃度によってほとんど影響されないことを示している。図 4-8 は Ni をドーブした試料について、 T_C (x の温度依存性から求めた) と Ni 置換濃度の関係を示している。Co 置換した試料と同様の Ni 置換濃度依存性が観測された。

図 4-7、4-8 どちらにも理論的に予測される T_C と置換濃度の関係が示してある。この関係は伝導電子のスピンと磁性不純物のスピンとの相互作用を考慮したアブリコソフ-ゴルコフ (Abrikosov-Gor'kov) 理論 (対破壊効果)^[15]により計算されている。彼らの理論では T_C と磁性不純物濃度 x との間には次のような関係が成り立つ。

$$\ln\left(\frac{T_{C0}}{T_C}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2J^2S(S+1)N_Fx}{2k_B T_C}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4-1)$$

ここで $\Psi(x)$ はダイガンマ関数 ($\Psi(x) = d(\ln\Gamma(x))/dx$) である。また T_{C0} は磁性不純物が入っていない純粋な相の超伝導転移温度を、 J は伝導電子のスピンと磁性不純物のスピンとの交換相互作用エネルギーを、 S は磁性不純物の総スピンを、 N_F はフェルミ準位における伝導電子の状態密度を各々表している。

不純物濃度が希薄な領域では、 $2J^2S(S+1)N_Fx/k_B T_C \ll 1$ なので、 $(d\Psi/dx)_{x=1/2} = \pi^2/2$ に注意すると T_C は次のように表される。

$$T_{C0} - T_C = \frac{\pi^2 J^2 S(S+1) N_F x}{2k_B} = Ax \quad (4-2)$$

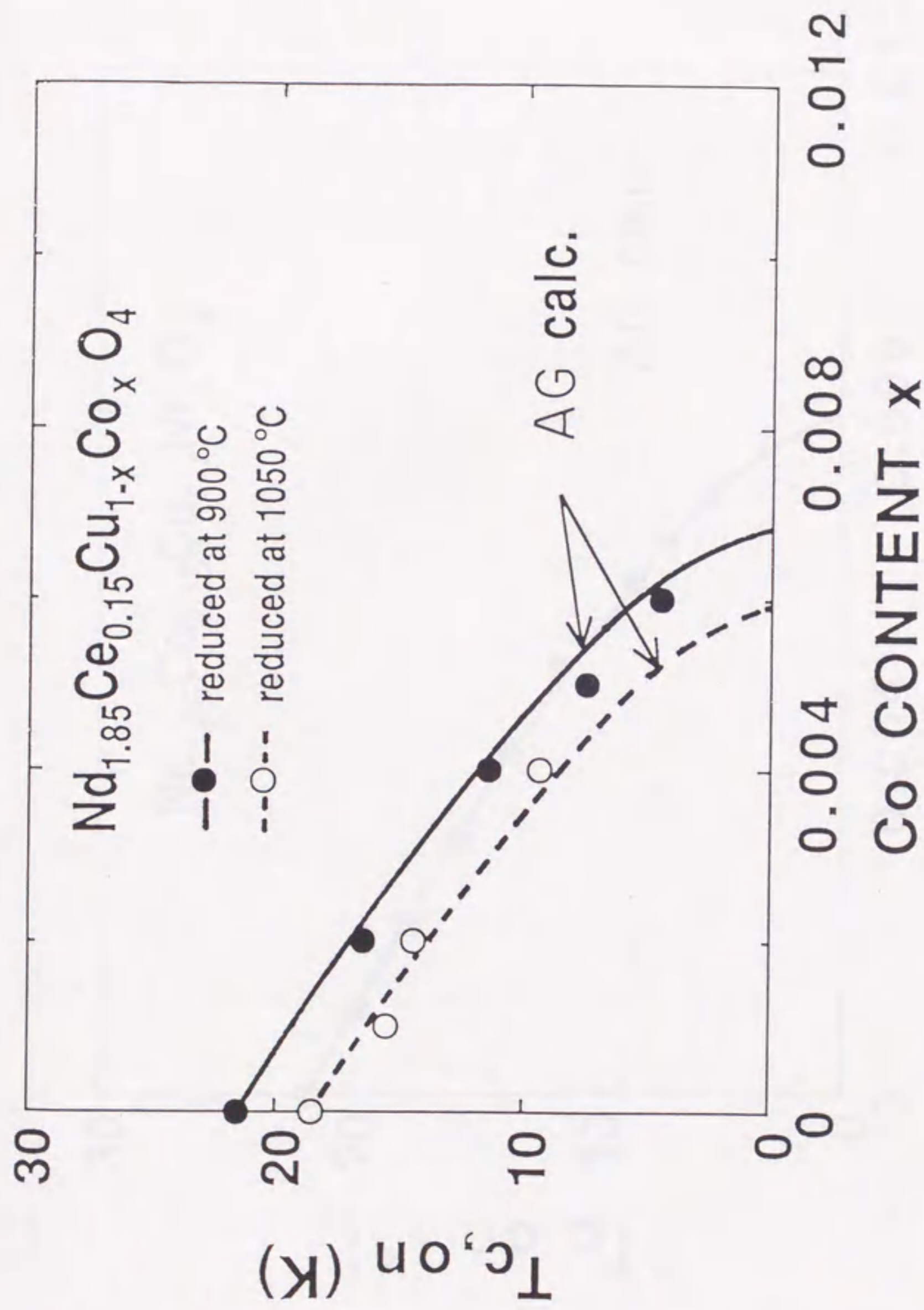


図4-7. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 試料の帯磁率の測定から決めた $T_{c, on}$ と x の関係; ●と○はそれぞれ 900°C と 1050°C で窒素気流中で還元した試料を示す。実線と破線は Abrikosov-Gor'kov理論により計算した $T_{c, on}$ と x の関係。

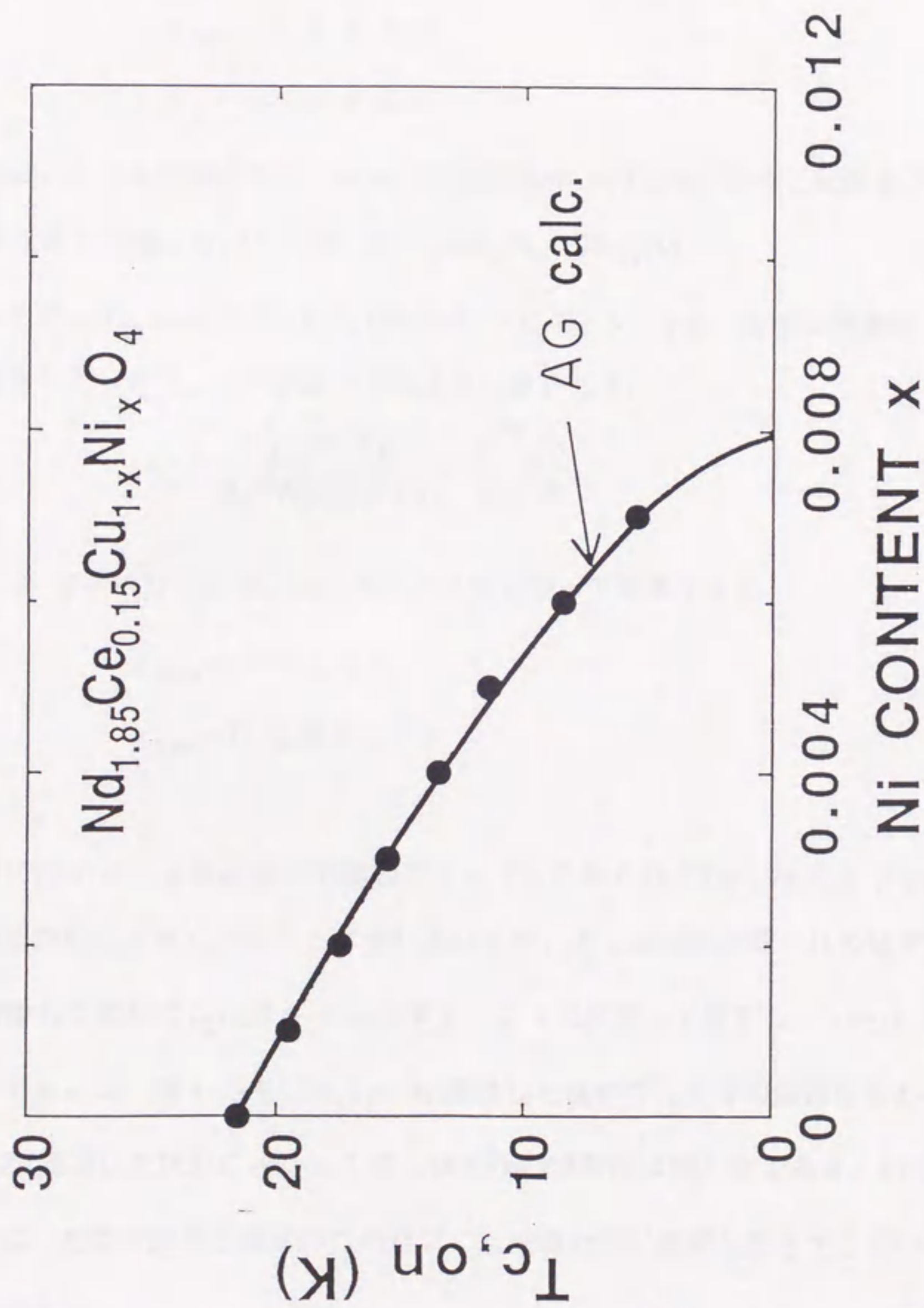


図4-8. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 試料の帯磁率の測定から決めた $T_{c, on}$ と Ni 置換量の関係；実線はAbrikosov-Gor'kov理論により計算した $T_{c, on}$ と x の関係。

N_F としてバンド計算から求められた $N_F = 0.7 \text{ states}/(\text{eV unit-cell})$ を用いる[16]。
 Co^{2+} イオンに対して $S = 3/2$ 、 Ni^{2+} に対して $S = 1$ を用い、 $x < 0.002$ のデータ
 から勾配 A は $A = 1100 \text{ K}/(\text{Co atom unit-cell})$ 、 $A = 1000 \text{ K}/(\text{Ni atom unit-cell})$
 なので、各イオンに対して相互作用の大きさは；

$$|J_{\text{Co}}| \sim 0.09 \text{ eV}$$

$$|J_{\text{Ni}}| \sim 0.08 \text{ eV}$$

となる。これらの値は従来のBCS型の超伝導体中の磁性不純物と伝導電子との相互作用
 エネルギーの値に近い[17] (例： $(\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{Al}_2$ 、 $\text{Th}_{1-x}\text{Gd}_x$)。

一方 $T_C/T_{C0} \ll 1$ つまり $2J^2S(S+1)N_Fx/k_B T_C \gg 1$ では、ある臨界濃度 x_C で超伝導性
 は消失してしまう。その濃度は次のように表される。

$$x_C = \frac{T_{C0} e^{-\gamma} k_B}{4J^2 N_F S(S+1)} = \frac{\pi^2 T_{C0}}{8e^{\gamma} A} \quad (4-3)$$

ここで $-\gamma = \Psi(1)$ である。上で用いた A 値を使って計算すると；

$$x_{C,\text{Co}} = 0.0076$$

$$x_{C,\text{Ni}} = 0.0085$$

となる。

逆にZnのような非磁性の不純物をドーブした場合は、Co、Niのような磁性不純物の
 対破壊効果による T_C の低下とは全く異なった T_C と x の関係が得られるはずである。実際
 Zn置換した試料の T_C は図4-9に示すように x に比例して低下し、 $x = 0.02$ でも $T_C =$
 9 K であった。図4-9中にはCo、Ni置換した試料の T_C と x の関係も合わせて示してあ
 る。Zn置換した試料における T_C の x 依存性の特異性は明らかである。以上の結果はCo、
 Ni置換した電子型超伝導体の T_C の低下に対破壊効果が重要な働きをしていることを示唆
 している。

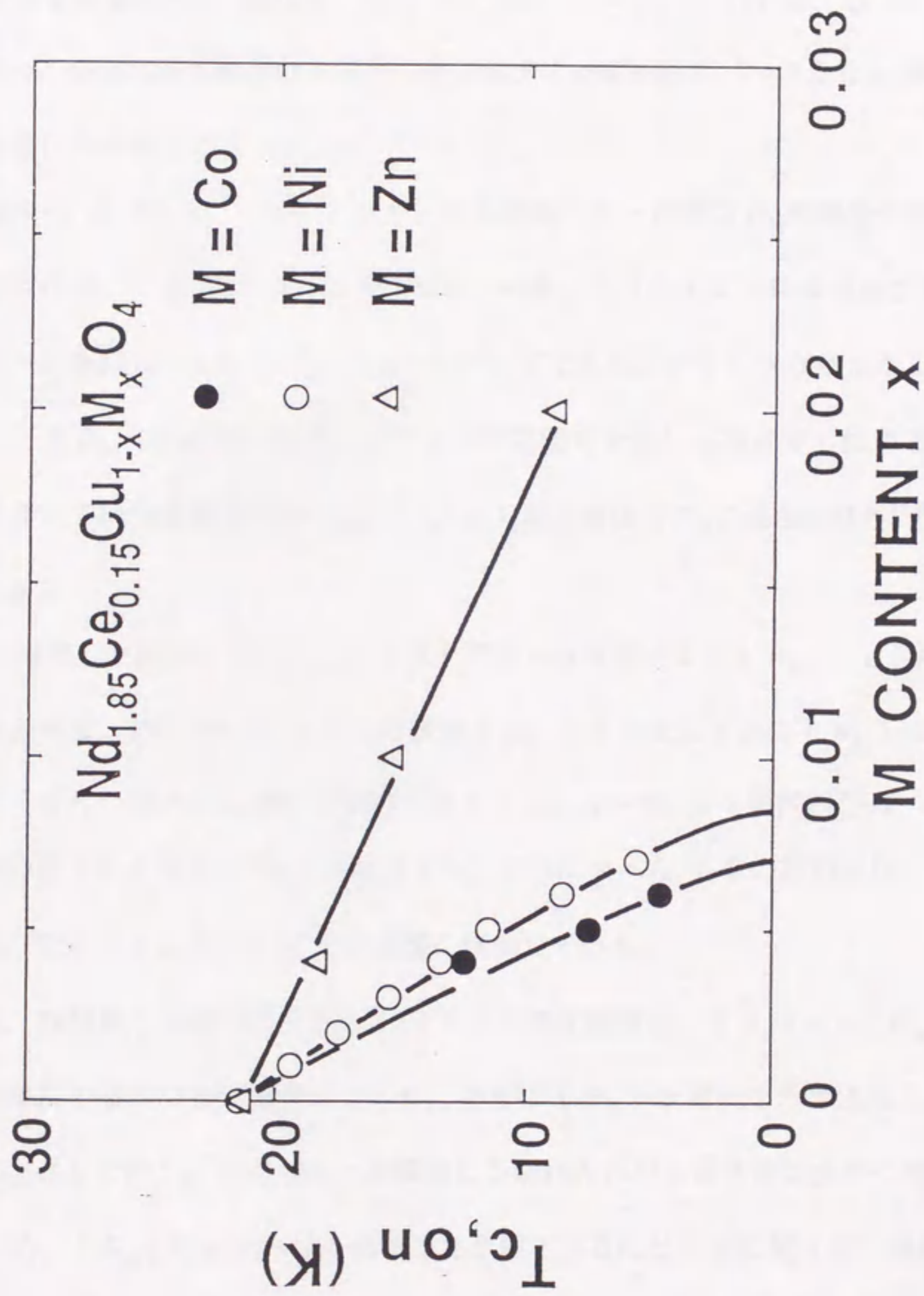


図4-9. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 試料の帯磁率の測定から決めた $T_{c, on}$ と不純物置換量の関係。

4-6. ホール係数

銅を他の遷移金属 (Co、Ni、Zn) で微量置換したことによるキャリア濃度の変化が、Zn置換の場合はCo、Ni置換の場合と違っている可能性もある。このためZn置換した試料の T_C の x 依存性が他の場合と大きく異なるのかもしれない。置換によるキャリア濃度の変化を知るために、各試料 (Co、Ni、Zn: $x=0$ 、0.004、0.01、0.02) のホール係数の温度依存性を測定した。測定には薄板試料 ($\sim 150\mu\text{m}$ 厚) を用い、測定磁場は $H=6\text{ T}$ であった。

図4-10 (a)、(b)、(c) に各試料のホール係数 R_H の温度依存性を示す。どの試料においても R_H の値は室温では負である。300 Kにおける純粋な試料 ($x=0$) のホール係数は $R_H=-3.8 \times 10^{-4}\text{ cm}^3/\text{C}$ である。さらに300 Kから温度が低下すると、 $|R_H|$ は単調に増加し90 K付近で極大を示した後減少し始める。この挙動は報告されている多結晶体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 超伝導体の R_H の温度依存性^[18]と良く一致している。

Co置換した試料では、120 K以上では x が増加すると $|R_H|$ 、 $d|R_H|/dT$ ともに減少する。特に $x=0.004$ の試料では、120 K以下での $|R_H|$ の減少が極めて小さくなり、ほとんど温度に依存しなくなる。 $x=0.01$ の試料では、60 K以下で温度の低下とともに $|R_H|$ は増加する。さらに $x=0.02$ の試料では、120 K以下で温度の低下とともに $|R_H|$ は急峻に増加していく。

Ni、Zn置換した試料では300-30 Kの温度範囲で、 $|R_H|$ 、 $d|R_H|/dT$ ともに x が増加するにつれて減少していく。さらに $|R_H|$ が極大を示す温度も x の増加とともに上昇して行く。ここでNi、Zn置換した試料の T_C の x 依存性は大きく異なるにもかかわらず、 $|R_H|$ の x 依存性が極めて良く似ているのは注目に値する。逆にCo、Ni置換した試料はほとんど同一の T_C の x 依存性を示すのに、 $|R_H|$ の x 依存性が120 K以下で大きく異なっている。

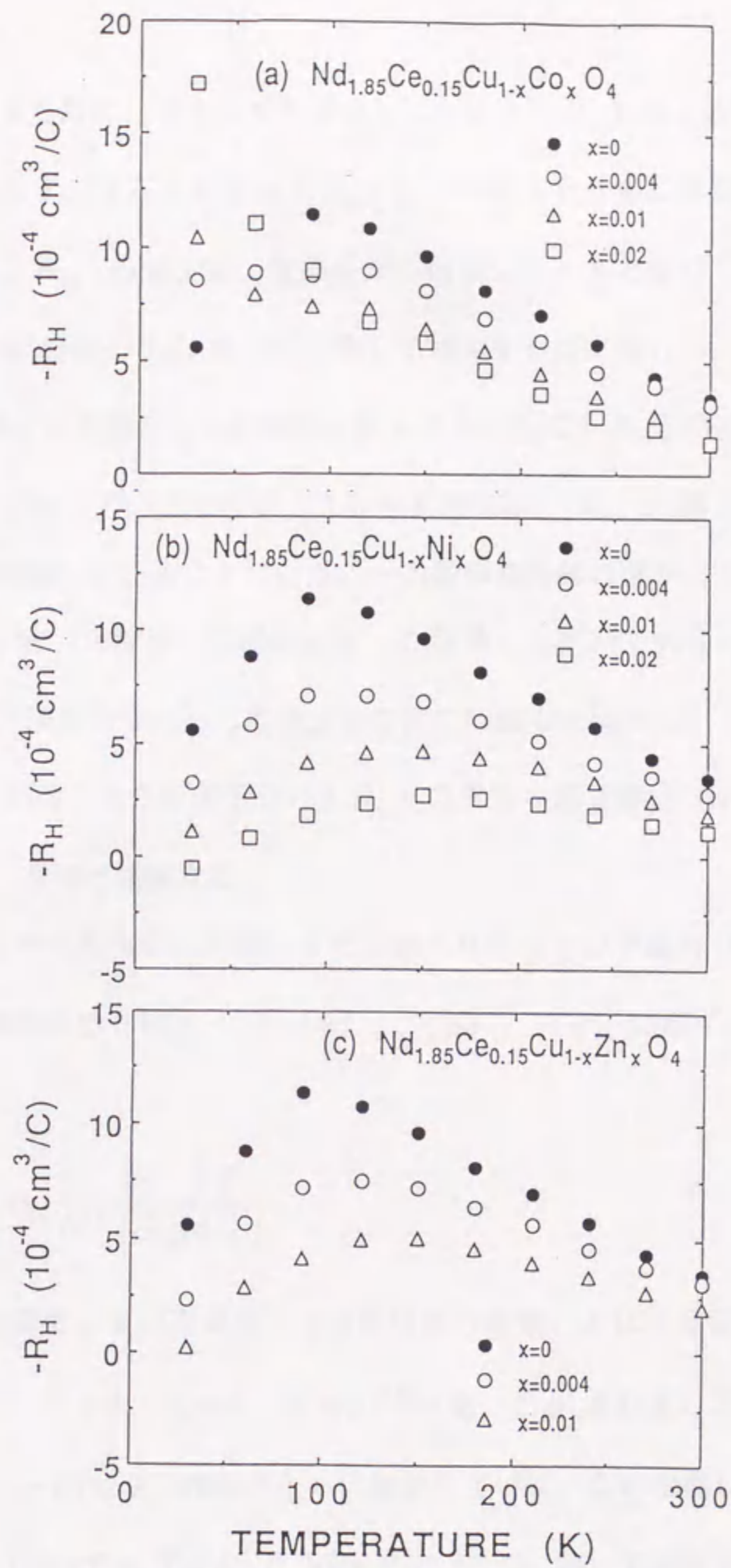


図 4-10. ホール係数 ($H=6 \text{ T}$ で測定) の温度依存性 ;
 (a) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.004, 0.01, 0.02$)、
 (b) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.004, 0.01, 0.02$)、
 (c) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.004, 0.01$)。

これを明確にするために、300 Kと30 Kにおける $|R_H|$ の x 依存性を図4-11 (a)、(b)に示す。300 Kでは $|R_H|$ は x の増大とともに単調に減少していく。さらに置換による $|R_H|$ の減少は、置換元素の種類にほとんど依存しない。逆に30 KではCo置換した試料の $|R_H|$ は x に比例して増大するのに対して、Ni、Zn置換した試料では $|R_H|$ は x の増加とともに単調に減少する。仮に $|R_H|$ の変化がキャリア濃度の変化を直接に反映しているならば、300 KではCo、Ni、Zn置換によって同程度にキャリア濃度が増加していることになる。一方超伝導転移の僅かに上の温度(30 K)での $|R_H|$ の挙動が、Co置換した試料とNi、Zn置換した試料で大きく異なることは、置換によるキャリア濃度の変化と T_c の減少との間に明確な相関がないことを示している。なおCo置換した試料の120 K以下での $|R_H|$ の異常な振る舞い(Ni、Zn置換と比較して)については、後ほど議論する。

最後に、 $|R_H|$ から見積られる銅1イオン当たりのキャリア濃度(規格化キャリア濃度、 p_H)の温度依存性を図4-12 (a)、(b)、(c)に示す。 p_H は次のように定義されてる。

$$p_H = n_H \frac{V}{N} = \left| \frac{1}{R_H e} \right| \frac{V}{N} \quad (4-4)$$

ここで n_H はホール濃度、 e は素電荷、 V は単位胞の体積、 N は1単位胞内の銅イオンの数である。 $V=0.18814 \text{ nm}^3$ 、 $N=2$ ^[19]を用いて p_H を計算した。120 K以上では各試料とも dp_H/dT が x の増加とともに増加していく。この挙動は正孔型超伝導体に対する置換効果($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ 等)で報告されている多くの実験結果^[20,21]とは反対であり、興味深い。

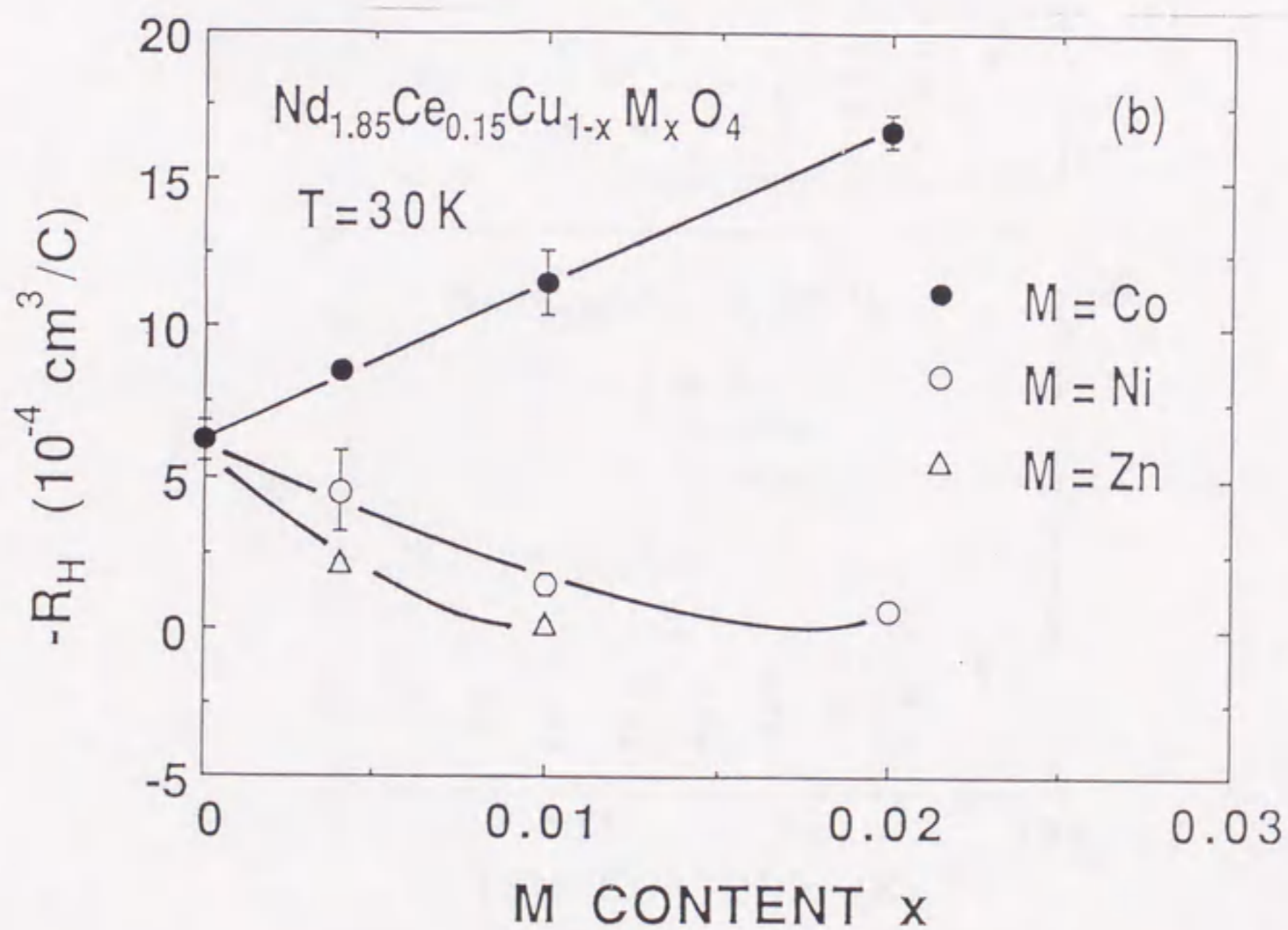
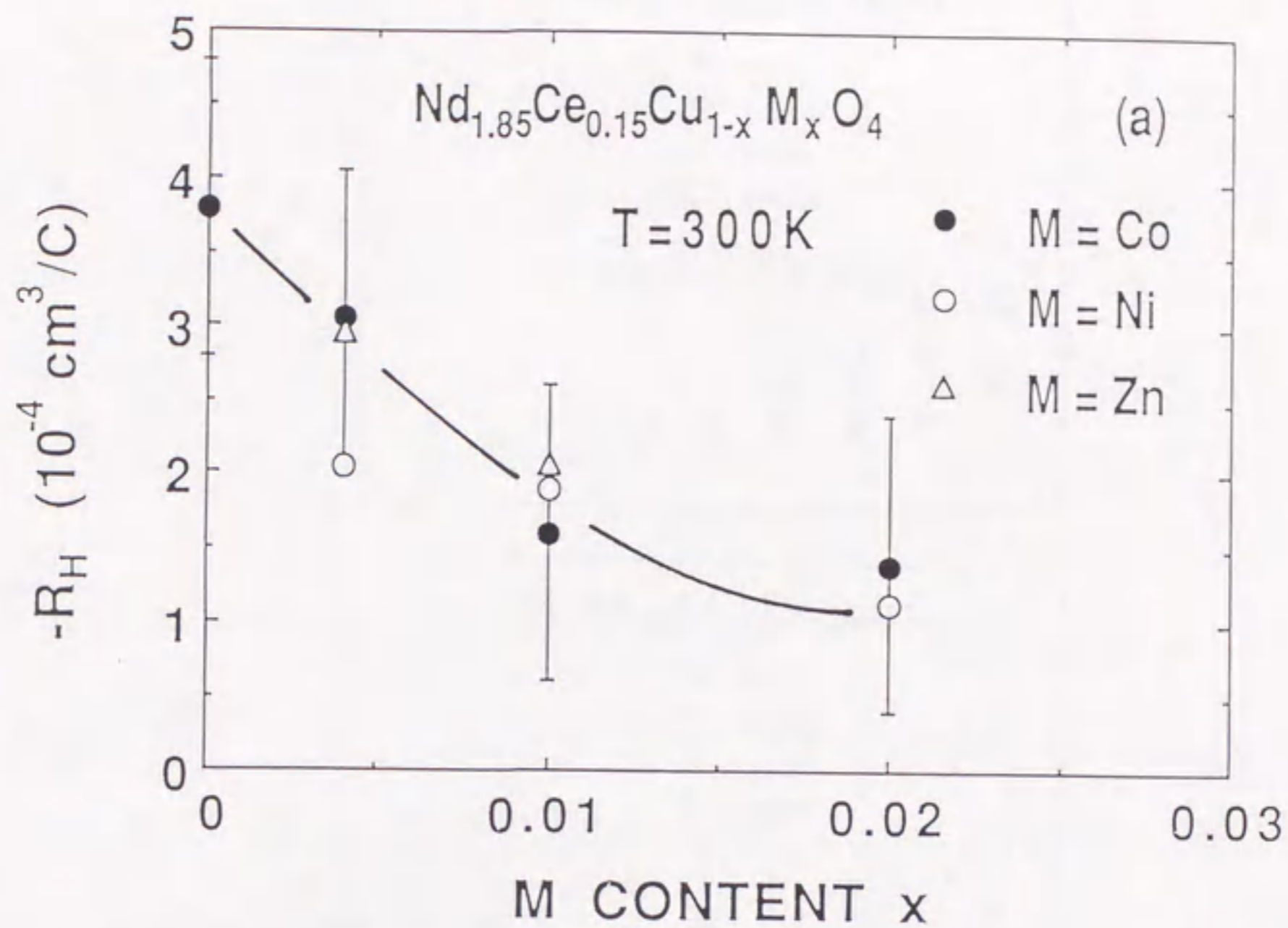


図 4-1 1. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 試料のホール係数と不純物置換量 x の関係；
(a) 300 K、(b) 30 K。

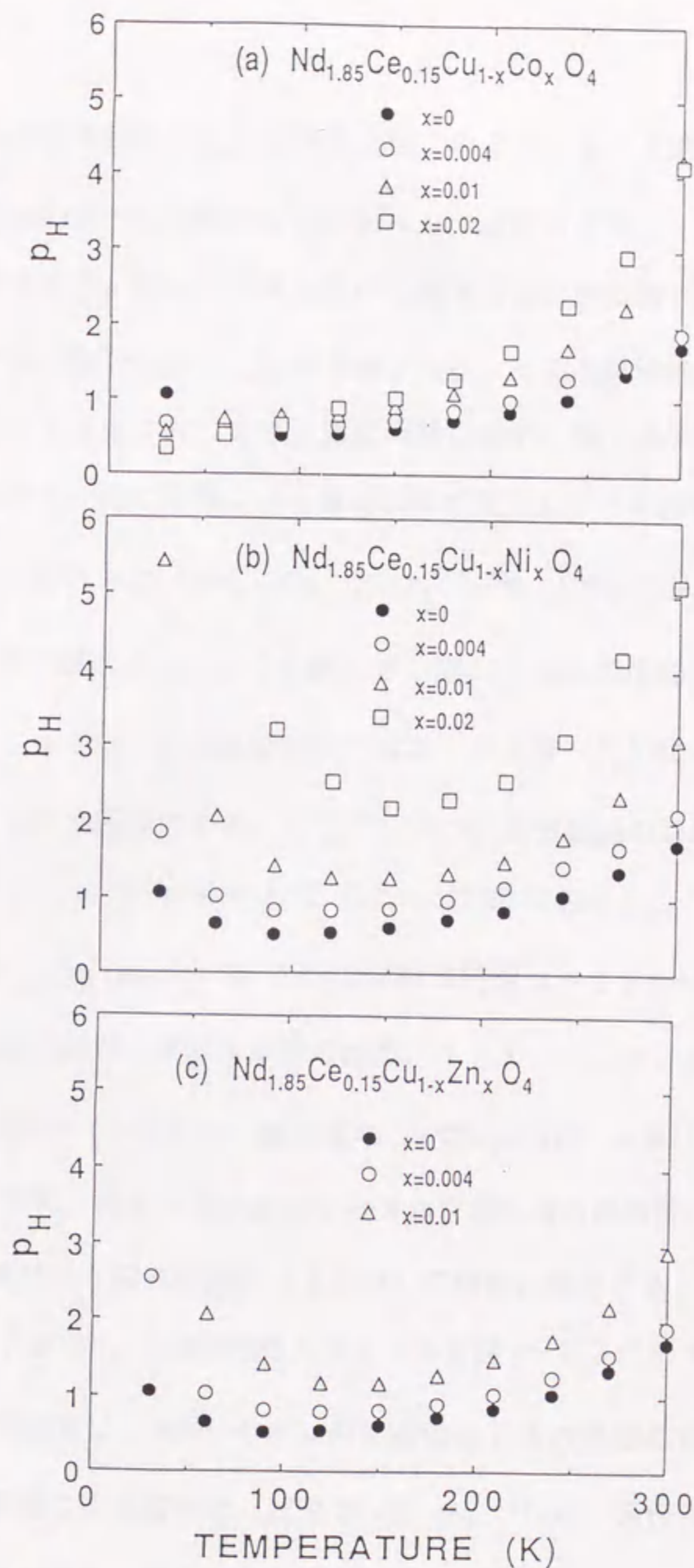


図4-12. ホール係数から見積ったCuイオン当りのキャリア濃度 p_H の温度依存性、 $p_H = V / (|R_H| 2e)$;
 (a) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.004, 0.01, 0.02$)、
 (b) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.004, 0.01, 0.02$)、
 (c) $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($x=0, 0.004, 0.01$)。

4-7. μ SR^[22]

磁性不純物による対破壊効果が T_C の低下の主因であることを、上述の結果は示唆している。しかし多結晶体のホール係数が本当にキャリア濃度を反映しているかどうかは、議論の別れるところである。もし対破壊効果が T_C 低下の支配的要因であれば、キャリア濃度は置換によって余り変化しないことが予想される。すると置換の結果超伝導性が消失した試料でもキャリア濃度は超伝導体とほぼ同様なので、銅イオン間の反強磁性的整列は存在しないであろう。逆に置換により還元条件が変化してその結果 T_C が低下したとすると、そのような試料では、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[23,24]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[25,26]、 $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[27,28]で観測されたような銅イオン間の3次元の反強磁性的整列が観測されるはずである。しかし特に多結晶体試料ではネール温度(T_N)におけるバルク磁化率の異常は小さくて測定が困難である。そこでミクロな磁気構造の解析に有効であると言われている μ SRによる測定を行なった。試料は $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) で形状は円盤(～20mm径、～2mm厚)である。各試料の T_C は抵抗率、帯磁率測定の結果、22K、<2K、<2K、19Kであった。 μ SR測定は弱い(100G)横磁場中(wTF- μ^+ SR)およびゼロ磁場中(zF- μ^+ SR)で行なった^[29-32]。前者の測定法はローカルな超伝導状態の検出に有効である。一方後者の測定法は局所的な磁氣的規則(不規則)の検出に有効である。

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のwTF- μ^+ SRの時間スペクトルを図4-13に示す。100K以下の歳差運動の振幅の減衰は、 Nd^{3+} イオンの常磁性による内部磁場の不均一に起因している。ただしこの機構による緩和率(低温で $\sim 0.2\mu\text{s}^{-1}$)は、超伝導ないしは何らかの磁氣的な秩序の出現する温度以上ではどの試料についても同一である。

図4-14は $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4$ のミュオンスピンの歳差周波数(ν_μ)と緩和率(τ_2^{-1})の温度依存性を示している。Zn置換の結果 μ SRで見た T_C は20Kから15Kへ低下する(25%の減少)。また0Kに外挿した緩和率 $\{\Lambda$

MUON DECAY ANISOTROPY

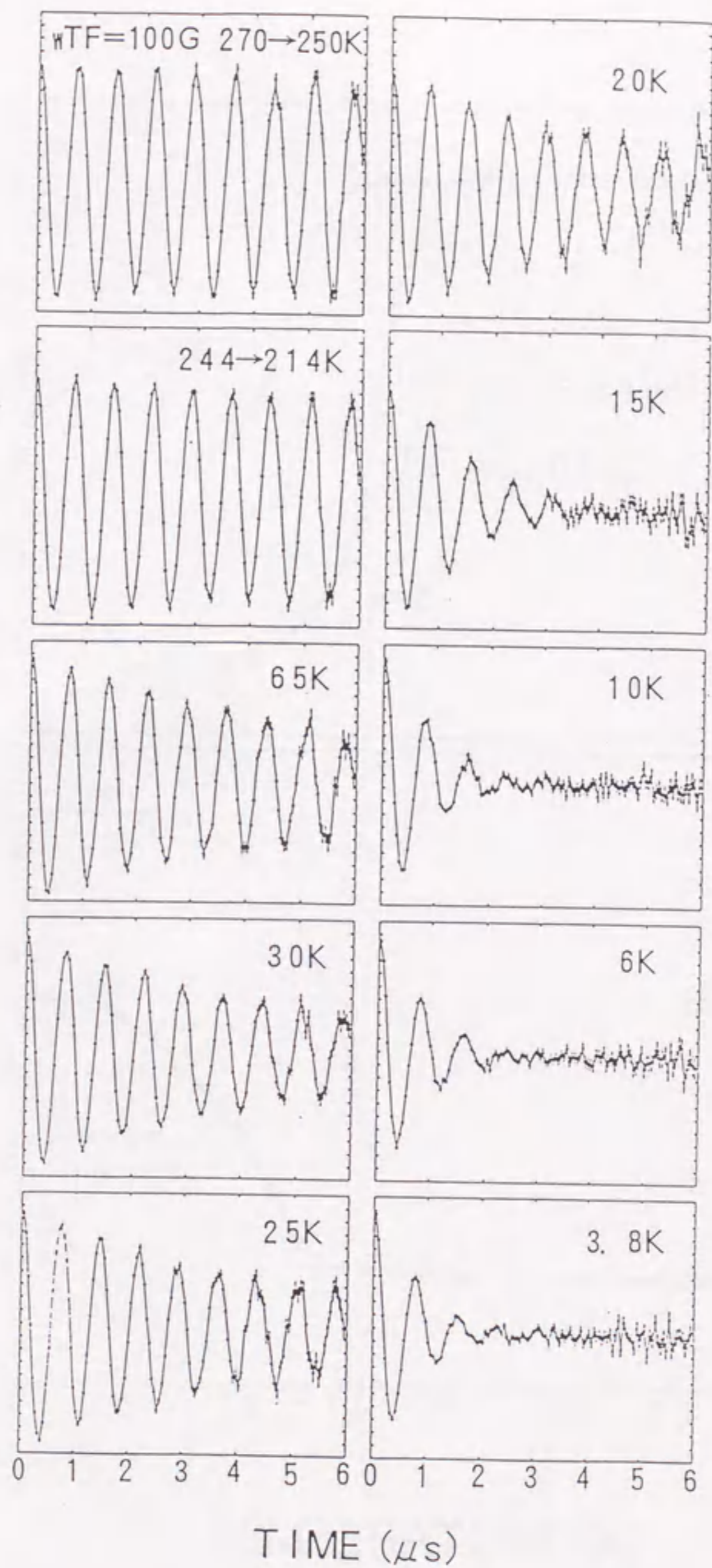


図 4-1 3. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 試料の w T F - μ S R (横磁場、 $H=100\text{G}$) の各温度における時間スペクトル。

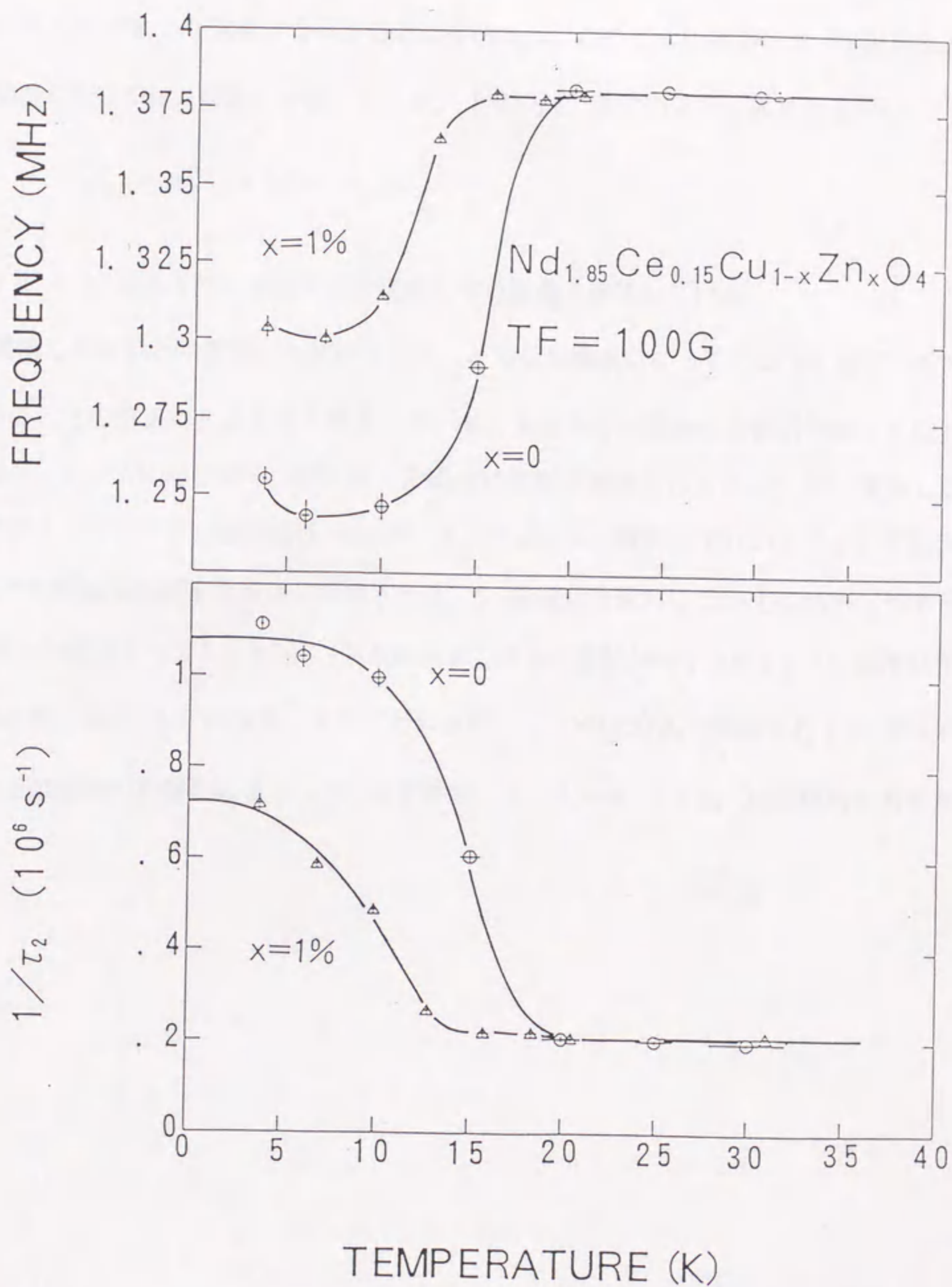


図4-14. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (○、 $T_c \sim 20\text{ K}$) と $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4$ (△、 $T_c \sim 15\text{ K}$) 試料のミュオン才差周波数 (ν_μ) と緩和率 ($1/\tau_2$) の温度依存性。

$(T \rightarrow 0)$ は 1.06 から $0.73 \mu\text{s}^{-1}$ へ減少する (31%の減少)。これはロンドン侵入長 (λ_L) が約20%長くなったことに相当する。このことは経験的な「植村則」から近似的に予測される挙動と一致している。「植村則」は次のように表される^[33]。

$$T_C \propto \Lambda(T \rightarrow 0) \propto \frac{1}{\lambda_L^2} \propto \frac{n_S}{m^*} \quad (4-5)$$

ここで n_S と m^* は各々超伝導電子の数密度と有効質量を意味している。

Co置換した試料とNi置換した試料とでは、どちらも置換によって T_C は5 K以下に低下するのに、その磁気構造は大きく異なっている。すなわちNi置換した試料では4 K以上で、Niモーメントに起因する(静的な)常磁性的挙動が観測されない。一方Co置換した試料では50 K以下で、強い磁性(Coモーメントによる、整列してはいない。)に起因する μ^+ の緩和率の顕著な増加が観測される。Co置換した試料について、wTF- μ^+ SRとzF- μ^+ SRの時間スペクトルを図4-15に示す。さらに各試料の ν_μ と τ_2^{-1} の温度依存性をまとめて図4-16に示す。さらにどの試料でも、 Nd_2CuO_4 で観測されるCuモーメントの反強磁性的な整列による μ^+ の歳差運動 ($\tau_2^{-1} \sim 0.23 \mu\text{s}^{-1}$) は観測されなかった。

MUON DECAY ANISOTROPY

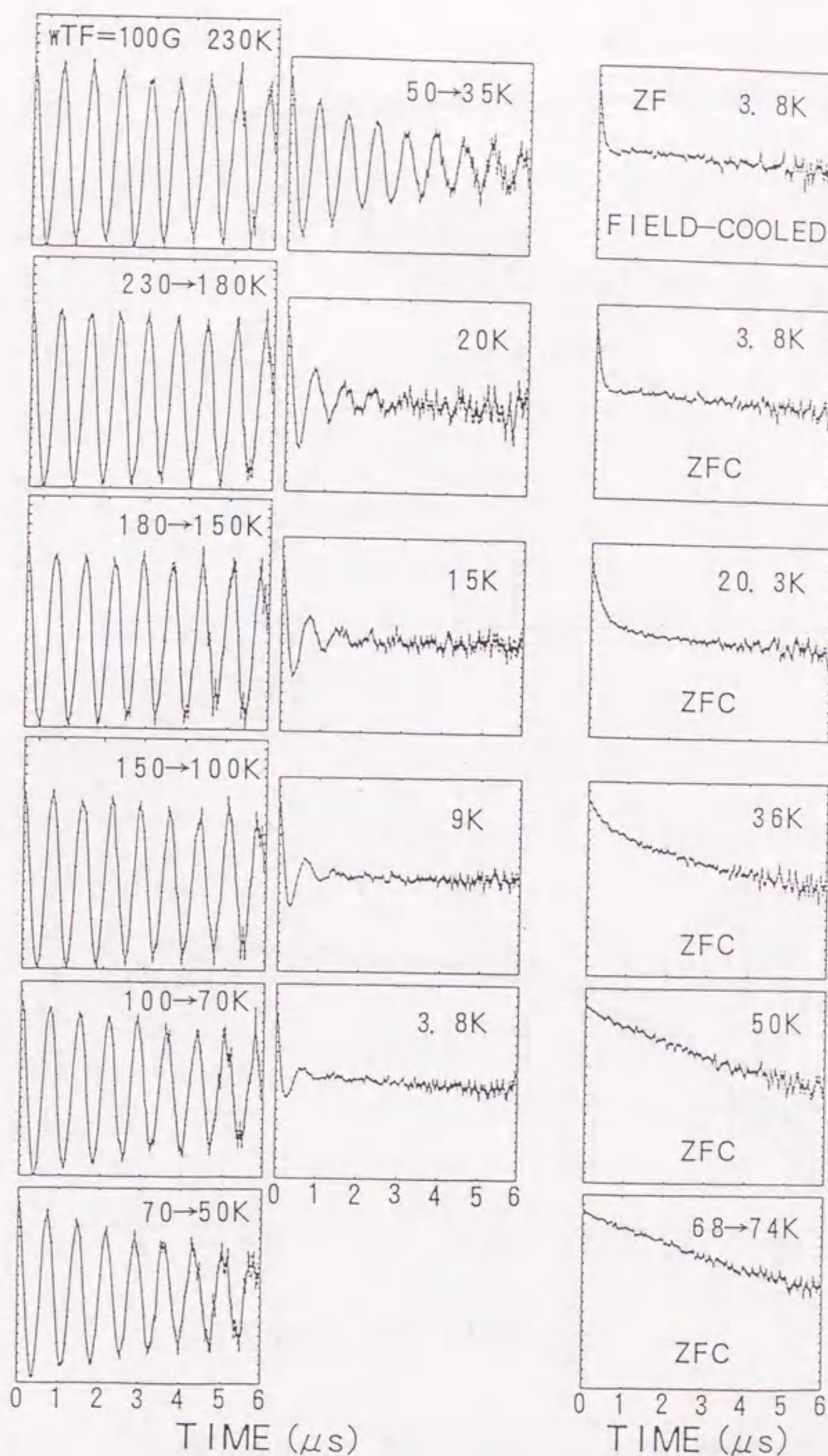


図 4-15. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$ 試料の wTF- μ SR (左側、横磁場、 $H = 100 \text{ G}$) と ZF- μ SR (右側) の各温度における時間スペクトル。

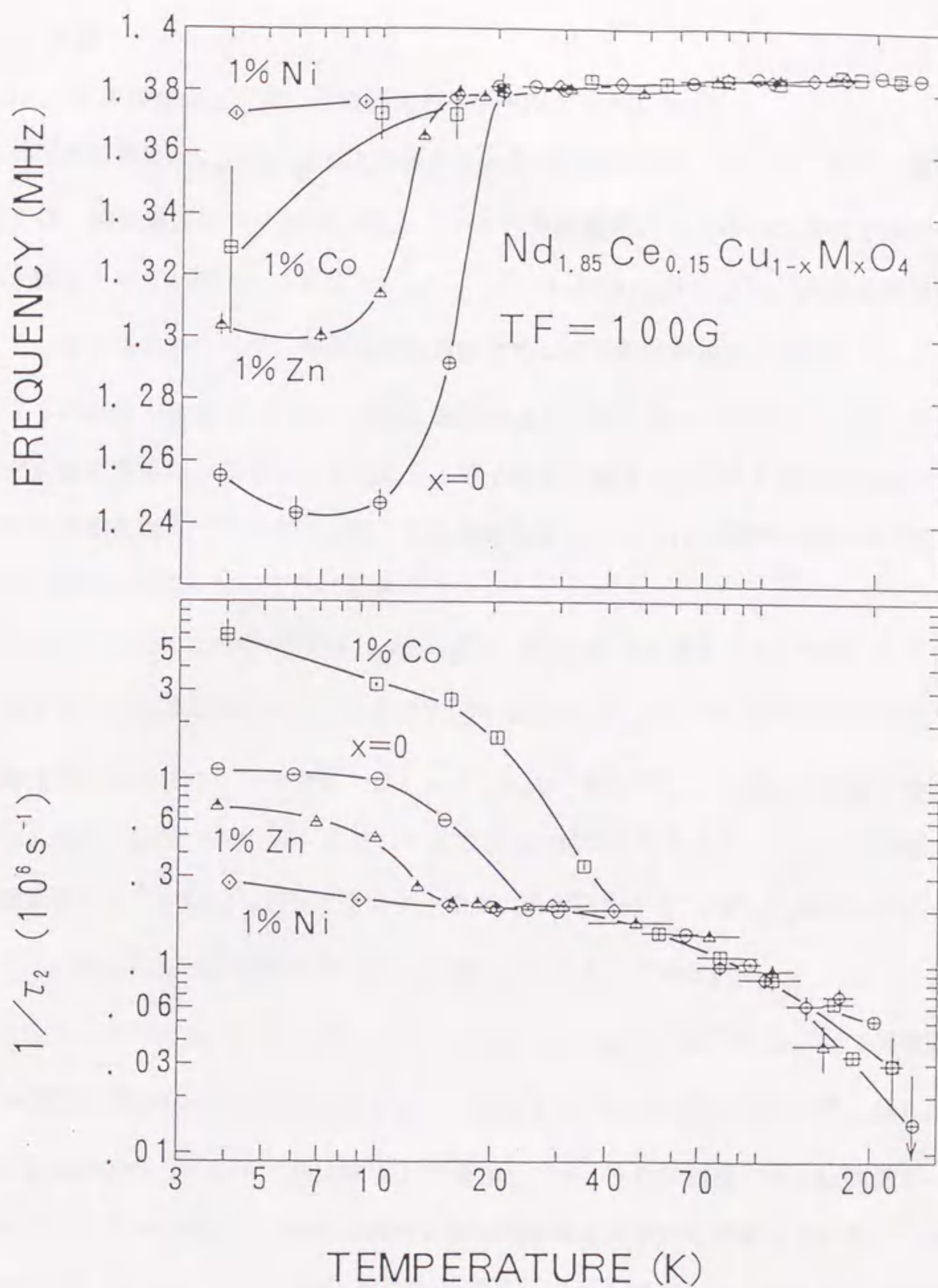


図 4-16. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) 試料のミュオン才差周波数 (ν_μ) と緩和率 ($1/\tau_2$) の温度依存性; $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (○、 $T_c \sim 20\text{K}$)、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4$ (△、 $T_c \sim 15\text{K}$)、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4$ (□、 $T_c < 5\text{K}$)、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_4$ (◇、 $T_c < 5\text{K}$)。

4-8. 考察

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

正孔型超伝導体 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の銅サイトを他の遷移元素 (Co, Ni, Zn) で置換した系では、超伝導性は $\sim 3\%$ の Co 置換、 $\sim 4\%$ の Ni 置換、 $\sim 3\%$ の Zn 置換で消失することが報告されている^[4]。つまり $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の結晶構造は類似しているにもかかわらず、電子型超伝導体の T_C は正孔型超伝導体の場合よりはるかに銅サイトの磁性不純物 (Co, Ni) 濃度に敏感である。仮に両方の化合物とも超伝導性の消失が対破壊効果によるものとするなら、電子型超伝導体中の電子と磁性不純物のスピンとの交換相互作用エネルギー J は、正孔型超伝導体中の正孔と磁性不純物のスピンの J よりかなり大きくなってはならない。

残念ながら、正孔型超伝導体 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ の J は報告されていない。正孔型超伝導体で J の値が報告されているのは $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ のみで、正孔と Pr^{4+} イオン間の交換相互作用エネルギーの値は $|J| \sim 41 \text{ meV}$ である^[34]。この値は今回電子型超伝導体中の磁性不純物 (Co, Ni) に対して求めた値の約半分である。しかしこの両者の値を直接比較することは余り適当ではない。なぜならば Pr^{4+} イオンは CuO_2 面の銅サイトではなく、2枚の CuO_2 面の間 Y サイトに位置しているからである。

最近 G. Xiao 等によって、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Al}$) で置換濃度と T_C の低下の関係を全て対破壊効果で説明できるという結果が報告された^[4]。彼らによるとたとえ非磁性のイオン (Zn, Ga, Al) で置換しても、その非磁性イオンは磁気モーメントを持つ (これは置換した試料と純粋な試料の帯磁率の差から見積っている)。その大きさは約 $1.2 \mu_B$ でこれは CuO_2 面の Cu^{2+} のモーメントに等しい。すなわち置換された非磁性イオンはスピンホールとして機能するので、磁気モーメントを持つのだという。ただしやはりキャリアと不純物スピン間の交換相互作用の大きさは報告されていない。

4-8-2. コヒーレンス長 ξ_0 の比較

タラスコン (J.M.Tarascon) 等は、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ と $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ における T_C の x 依存性の相違を、純粋な試料 ($x=0$) のコヒーレンス長 ξ_0 の相違で説明した^[8]。つまり 0 K における $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ のクーパー対の CuO_2 面内の広がり は $\xi_{0,ab} \sim 7 \text{ nm}$ である^[35-37]。このとき 1 つのクーパー対の半径内に $[0.15 (\xi_{0,ab}/a)^2 \sim 100]$ 個の電荷担体が存在する。一方 0 K における $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のクーパー対の CuO_2 面内の広がり は $\xi_{0,ab} \sim 2 \text{ nm}$ なので^[38]、1 つのクーパー対の半径内に $[0.15 (\xi_{0,ab}/a)^2 \sim 4]$ 個の電荷担体が存在する。

通常の BCS 理論で扱われる弱結合の場合には、クーパー対の大きさは粒子間隔よりはるかに大きい^[39]。つまり非常に多くの対が重なり合っていることになる)。これは今回の電子型超伝導体の場合に相当する。このとき電子間の相互作用に関与するエネルギー状態の幅は極めて狭い。したがって極めて弱い磁気散乱によってもクーパー対は破壊されてしまい、結果として微量の磁性不純物で超伝導性が消失すると考えられる。一方正孔型超伝導体の場合は、弱結合とは考えられずむしろ強結合極限に近い状況と思われる。つまり正孔型超伝導体中の不純物による超伝導性の消失の原因は、磁気散乱ではなくて、不純物による構造の乱れ/キャリアの局在に起因していると思われる。

最近の F.Marsiglio の理論的解析によると、正孔間のホッピング伝導を仮定した 2 次元のハバード模型の強結合極限 (同一サイトでのクーロン斥力 $U > T_C$) では、磁性不純物も非磁性不純物もともに同程度の対破壊効果を示す (パラメータの選び方によるが) ことが報告されている^[40]。

4-8-3. Co 置換試料の特異性について

ホール係数あるいは μSR の測定結果は $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ が、純粋な試料あるいは Ni 置換、Zn 置換した試料と異なる挙動を低温で示すことが明らかになった。ここでは

その原因について考えてみる。

4-8-3-1, ホール係数

Co置換した試料のホール係数は、特に120 K以下でNi置換、Zn置換した試料と異なる挙動を示した。例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ では、ホール係数から見積ったキャリア濃度が、 x の増加とともに指数関数的に減少していくことが報告されているが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$ ではキャリア濃度は x にほとんど依存しない。これは正孔型超伝導体中では、Coイオンは3価になろうとするのに対して、Niイオンは2価のままであるためと考えられてきた^[21]。しかし電子型超伝導体中では少なくとも室温(300 K)では、ホール係数は不純物の種類(Co、Ni、Zn)には依存せず、置換濃度とともに単調に絶対値が減少していく。これはどの不純物イオンも電子型超伝導体中では2価であることを示唆している。

したがってCo置換した試料のホール係数の120 K以下での異常は、Co置換した試料のみに何らかの相転移が存在する(多分120 K付近)ためと考えられる。実際類似の結晶構造の La_2CoO_4 では、 Co^{2+} イオンの高スピン配置($S=3/2$)と低スピン配置($S=1/2$)間の転移が400 K付近に存在すると言われている^[41]。

ここで電子型超伝導体のホール係数の温度依存性を $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ で提案されているように、 CuO_2 面の銅あるいは不純物の磁気モーメントによる磁気スキュー散乱によるものと仮定する^[42]。するとホール係数と温度との関係は以下のように表される^[43]。

$$R_H = R_{H0} + a \frac{\rho_0}{T} \quad (4-6)$$

R_{H0} は正常なホール係数を、 ρ_0 は残留抵抗を意味する。希土類元素を不純物として含む銀合金では、係数 a は次のように表される^[44]。

$$a = \alpha_1(2-g)gJ(J+1) + \alpha_2(g-1)gJ(J+1) \quad (4-7)$$

J と g は各々4f電子の総角運動量とジャイロ磁気因子を意味している。係数 α_1 と α_2

は近似的に定数である。もしCo置換した試料でCo²⁺イオンの高スピン-低スピン転移が起きているとすると、係数 a が変化する。これに応じてホール係数の温度依存性も変化する事が予想される。しかしCo置換した試料と純粋な試料の帯磁率測定では、120 K付近に有為な差は観測されなかった。これはCoより2桁以上の高濃度で存在するNdのモーメントの影響によると考えられる。

4-8-3-2. 低温X線回折

もちろん微量添加したCoイオンが構造相転移を誘起している可能性もある。抵抗率や帯磁率では120 K近傍で異常は観測されていないのでこの可能性は低い。しかしこの可能性を検討するために、Nd_{1.85}Ce_{0.15}Cu_{0.98}Co_{0.02}O₄の低温でのX線回折を測定した。図4-17から明らかのように、温度を変化させても(114)、(006)、(200)のどの回折ピークも異常なピーク位置のシフトやピークの分裂を示さない。すなわち120 K付近には構造相転移が存在するとは考えにくい。

4-8-3-3. μ SR

μ SRの測定ではCo置換した試料でのみ、90 K以下でオーダーはしていないが強い磁性が観測された。この磁性がCo置換した試料のホール係数の異常(120 K以下での \square)の主因であろう。しかし μ SRの測定のみでは、この磁性がCoモーメントのみによるものか、あるいはCuモーメントの寄与も含むのかは不明である。けれども、同じ濃度のNi置換試料との磁気的な挙動の相違を考慮すると、Cuモーメントの寄与も含むとは考えにくい。さらにCuモーメントの反強磁性的な整列による μ^+ のコヒーレントな才差運動はどの試料でも観測されなかったので、Co置換した試料の磁気的な異常はCoモーメントのみによるものと考えられる。

一方Ni置換試料でNiモーメントの常磁性的な挙動が観測されなかったことは、この試料における超伝導性の消失が本当に磁気散乱(対破壊効果)によるものかどうかと言う疑問を提示する。つまり対破壊効果が超伝導性消失の主因であるなら、Ni置換試料でも

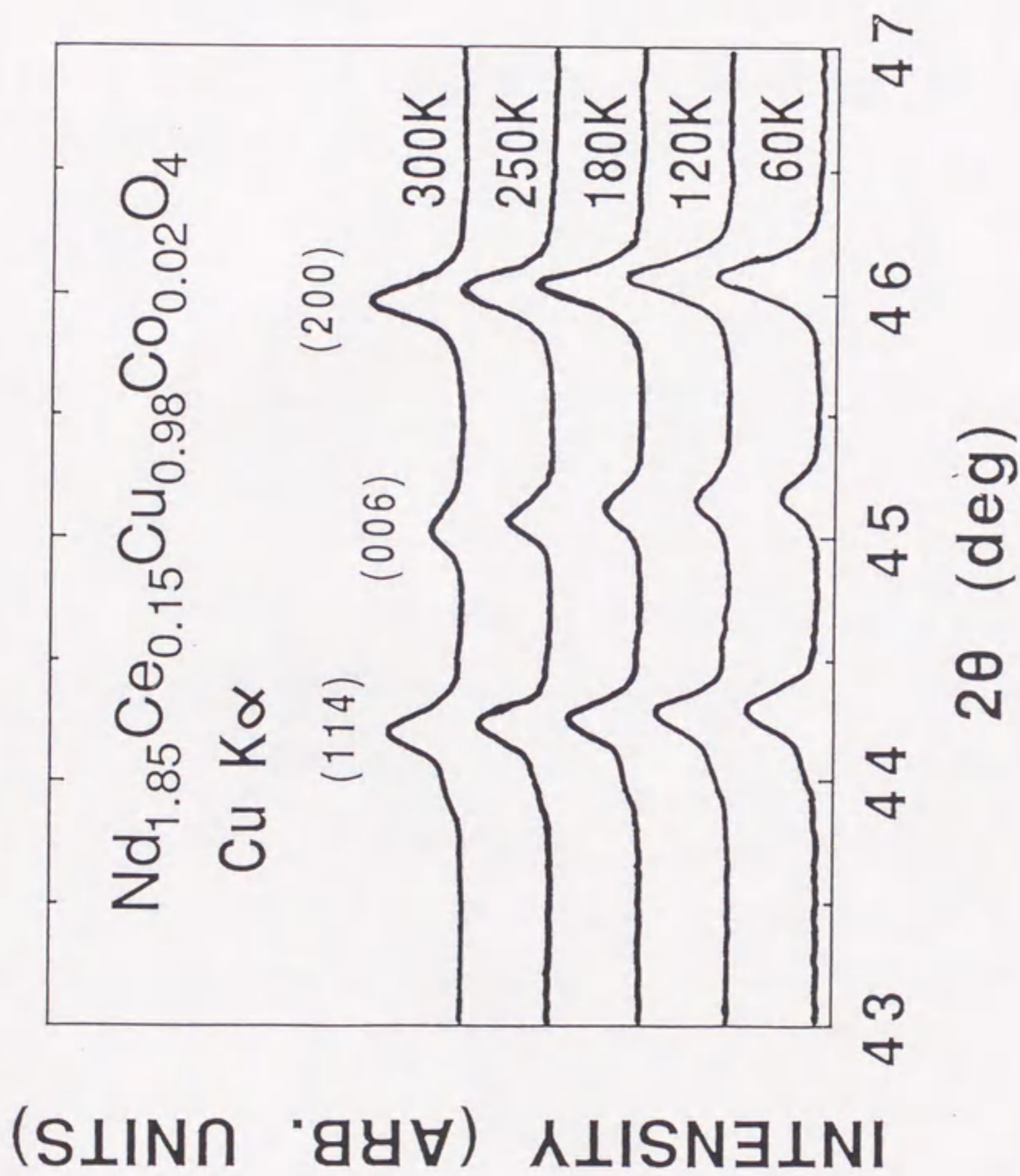


図4-17. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_4$ 試料の X 線回折ピーク (114)、(006)、(200) の温度依存性。

なんらかの磁性が低温で観測されるはずである。ただし μ SR の測定は 10 ns より遅い揺動に感度がある。したがって Ni モーメントの揺動がこれより速ければ、 μ SR では検出できないけれど超伝導性の消失には重要な役割を果たすことが可能である。実際このように速く揺動するモーメント ($\tau \leq 10$ ns) でも、超伝導体のデバイ周波数から見積られる周期 ($\omega_D^{-1} \sim 10^{-4}$ ns) よりはるかに長い。つまりこのような揺動する Ni モーメントでも、対破壊効果を起こす間は安定であることになる。

4-9. まとめ

電子型超伝導体、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の銅サイトのCo、Ni、Znによる置換効果を調べた。わずか0.7%のCo、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 $T_c=9$ Kであった。この結果はCoおよびNi置換した試料では、磁性不純物による対破壊効果が超伝導性の破壊に主要な役割を果たしていることを示唆している。伝導電子とCoイオンとの交換相互作用の絶対値は ~ 0.09 eV、伝導電子とNiイオンとのそれは ~ 0.08 eVと見積られる。これらの値は磁性不純物を含むBCS型の超伝導体の場合の値と比較的近い。どの置換試料でも120 K以上では、ホール係数の絶対値 ($|R_H|$) とその温度勾配 ($d|R_H|/dT$) は置換濃度の増加と共に減少した。特にCo置換した試料では30 Kで $|R_H|$ は置換濃度に比例して増加するが、Ni置換、Zn置換した試料では $|R_H|$ は置換濃度とともに単調に減少した。すなわち置換による超伝導性の消失と、ホール係数の変化との間にはなんら明確な相関を見い出せなかった。

μSR によると、1%CoまたはNi置換した試料でも、 Nd_2CuO_4 で観測されるようなCuモーメントの反強磁性的な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超伝導性消失の原因とは考えられない。さらにCo置換した試料とNi置換した試料とでは、どちらも置換によって T_c は5 K以下に低下するのに、その磁気構造は大きく異なっていた。すなわちCo置換した試料では50 K以下で、強い磁性 (Coモーメントによる、整列してはいない。) が観測された。しかしNi置換した試料では4 K以上で、Niモーメントに起因する (静的な) 常磁性的挙動は観測されなかった。

参考文献

- [1] J.S.Tsai, Y.Kubo and J.Tabuchi, Phys. Rev. Lett. **58**, 1979 (1989).
- [2] C.E.Gough, M.S.Colclough, E.M.Forgan, R.G.Jordan, M.N.Keene, C.M.Muirhead, A.I.M.Rae, N.Thomas, J.S.Abell and S.Sutton, Nature **326**, 855 (1987).
- [3] 「超低温の物性物理」阿部龍蔵、斯波弘行編、(培風館、1986) pp. 93-104.
- [4] G.Xiao, M.Cieplak, J.Q.Xiao and C.L.Chien, Phys. Rev. B **42**, 8752 (1990).
- [5] 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, 1989) pp. 265-337.
- [6] J. Sugiyama, H.Yoshikawa, H.Hidaka, T.Sakurai, H.Yamauchi and S.Tanaka, Phys. Rev. B **42**, 8039 (1990).
- [7] J.Sugiyama, S.Tokuono, S.Koriyama, H.Yamauchi and S.Tanaka, Phys. Rev. B **43**, 10489 (1991).
- [8] J.M.Tarascon, E.Wang, S.Kivelson, B.G.Bagley, G.W.Hull and R.Ramesh, Phys. Rev. B **42**, 218 (1990).
- [9] I.Felner, D.Hechel and U.Yaron, Physica C **165**, 247 (1990).
- [10] C.Barlingay, V.G.-Vazquez, C.M.Falco, S.Mazumdar and S.H.Risbud, Phys. Rev. B **41**, 4797 (1990).
- [11] G.Hilscher, S.Pollinger, M.Forsthuber, N.Pillmayr, K.Remschnig, P.Rogl, M.Reissner, W.Steiner and P.Knoll, Physica C **167**, 472 (1990).
- [12] K.Suzuki, K.Kishino, T.Hasegawa and K.Kitazawa, Physica C **166**, 357 (1990).
- [13] Y.Idemoto, K.Fueki and T.Shinbo, Physica C **166**, 513 (1990).
- [14] R.D.Shannon, Acta. Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
- [15] A.A.Abrikosov and L.P.Gor'kov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **39**, 1781 (1960) [Sov. Phys.

_JETP 1 2, 1243 (1961)].

[16]S.Massidda, N.Hamada, J.Yu and A.J.Freeman, *Physica C* **157**, 571 (1989).

[17]M.B.Maple, *Appl. Phys.* **9**, 179 (1976).

[18]H.Takagi, S.Uchida and Y.Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).

[19]*Powder Diffraction File of the Joint Committee on Powder Diffraction Data* (International Center for the Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1988).

[20]J.Clayhold, S.Hagen, Z.Z.Wang, N.P.Ong, J.M.Tarascon and P.Barboux, *Phys. Rev.* **B39**, 777 (1989).

[21]N.P.Ong, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors II*, edited by D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990) pp. 459-507.

[22]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 C* **193**, 449 (1992).

[23]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).

[24]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).

[25]J.H.Brewer, E.J.Ansaldo, J.F.Carolan, A.C.D.Chaklader, W.N.Hardy, D.R.Harshman, M.E.Hayden, M.Ishikawa, N.Kaplan, R.Keitel, J.Kempton, R.F.Kiefl, W.J.Kossler, S.R.Kreitzman, A.Kupla, Y.Kuno, G.M.Luke, H.Miyatake, K.Nagamine, Y.Nakazawa, N.Nishida, K.Nishiyama, S.Ohkuma, T.M.Riseman, G.Roehmer, P.Schleger, D.Shimada, C.E.Stronach, T.Takabatake, Y.J.Uemura, Y.Yatanabe, D.Li.

- Williams, T.Yamazaki and B.Yang, Phys. Rev. Lett. **60**, 1073 (1988).
- [26] J.H.Brewer, J.Carolan, W.H.Hardy, H.Hart, R.Kadono, R.F.Kiefl, S.R.Kreitzman, G.M.Luke, T.M.Riseman, P.Schleger, B.J.Sternlieb, Y.J.Uemura, D.Li.Williams and B.X.Yang, Physica C **162-164**, 157 (1989).
- [27] D.W.Cooke, R.S.Kwok, M.S.Jahan, R.L.Lichti, T.R.Adams, C.Boekema, W.K.Dawson, A.Kebede, J.Schwegler, J.E.Crow and T.Mihalish, J. Appl. Phys. **67**, 5061 (1990).
- [28] T.M.Riseman, J.H.Brewer, E.J.Ansaldo, P.M.Grant, M.E.Lopez-Morales and B.M.Sternlieb, Hyperfine Int. **63-65**, 249 (1990).
- [29] A.Schenck: *Muon Spin Rotation: Principles and Applications in Solid State Physics*, (Adam Hilger, Bristol, 1986).
- [30] S.F.J.Cox, J.Phys. C **20**, 3187 (1987).
- [31] 植村泰朋、固体物理、**25**, 711 (1990).
- [32] 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).
- [33] Y.J.Uemura, G.M.Luke, B.J.Sternlieb, J.H.Brewer, J.F.Carolan, W.N.Hardy, R.Kadono, J.R.Kempton, R.F.Kiefl, S.R.Kreitzman, P.Mulhern, T.M.Riseman, D.Li.Williams, B.X.Yang, S.Uchida, H.Takagi, J.Gopalakrishnan, A.W.Sleight, M.A.Subramanian, C.L.Chien, M.Z.Cieplak, G.Xiao, V.Y.Lee, B.W.Statt, C.E.Stronach, W.J.Kossler and X.H.Yu, Phys. Rev. Lett. **62**, 2317 (1989).
- [34] J.J.Neumeier, T.Bjornholm, M.B.Maple and I.K.Schuller, Phys. Rev. Lett. **63**, 2516 (1989).
- [35] Y.Hidaka and M.Suzuki, Nature **338**, 635 (1989).
- [36] M.Suzuki and Y.Hidaka, Phys. Rev. B **41**, 9566 (1990).
- [37] M.Klaude, J.P.Strobel, M.Lippert, G.Saemann-Ischenko, W.Gerhauser and H.-

W.Neumuller, *Physica C* **165**, 251 (1990).

[38]A.P.Malozemoff: in *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, edited by D.M.Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1989) pp. 71-150.

[39]M.Tinkham: *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York, 1975).

[40]F.Marsiglio, *Phys. Rev. B* **45**, 956 (1992).

[41]L.R.Le Coustumer, Y.Barboux and J.P.Bonnelle, *Nouv. J. Chem.* **6**, 7 (1982).

[42]A.T.Fiory and G.S.Grader, *Phys. Rev. B* **39**, 9198 (1988).

[43]A.Fert and A.Hamzic: *The Hall Effect and Its Applications*, edited by C.L.Chien and C.R.Westgate (Plenum, New York, 1987) pp. 77-98.

[44]A.Fert and A.Frederich, *Phys. Rev. B* **13**, 397 (1976).

第5章 結論

本論文においては Nd_2CuO_4 を母相とする2つの超伝導体 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ と $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ について研究を行った。前者についてはその作製条件を決定し、輸送特性、電子構造（光電子分光により）、磁気構造（NMRにより）等を測定した。その結果、いくつか相違はあるものの、 Nd_2CuO_4 におけるOのF置換はNdのCe置換とほぼ同様の効果をもつことが明かとなった。後者についてはCuサイトへの遷移金属（Co、Ni、Zn）の置換効果を調べた。その結果、磁性不純物による対破壊効果が置換による T_c 低下の主因であることが示唆された。以下に本研究で得られた知見を列挙する。

5-1. $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の特性（陰イオン置換）

Nd_2CuO_4 におけるOのF置換によりキャリアがドーピングされ超伝導性が発現する。輸送特性の測定からドーピングされるのは電子である。置換濃度が増加すると（ $x \sim 0.18$ で）、電子が局在的な挙動を示していたのが遍歴的へと変化する。このような挙動はNdのCe置換の場合とほぼ同様である。置換されたFは特定の酸素サイトに位置しているが、どちらの酸素サイトに位置するかは依然として不明である。超伝導性の発現にはやはり還元処理が必要で、還元過程で脱離するのはFではなくOである等が明かとなった。それらの詳細と今後の課題についてまとめる。

(1) 最適作製条件は以下のとおりである。

配合組成： $x = 0.2$

仮焼条件： 860°C 、10時間、20% O_2/Ar 気流中

焼結条件： 1100°C 、14時間、1% O_2/Ar 気流中

還元条件： 910°C 、14時間、 N_2 気流中

このとき $T_{c, \text{on}} = 27\text{ K}$ 、 $T_{c, \text{zero}} = 20\text{ K}$ であった。

(2) 超伝導相は 950°C の焼結温度でも形成されている。しかし零抵抗状態はある程度粒成長が進んだ試料のみで観測された。これは試料全体で伝導経路がつながることが必要なためと思われる。

(3) 化学分析の結果、試料中のFは(1)で示した熱処理後も試料中に配合組成の約85%は残存している。

(4) 格子定数、光電子分光、NMRの結果はFが Nd_2CuO_4 構造の特定の酸素サイトを置換することを示している。しかしFがどちらの酸素サイトに位置するかは不明である

(5) ホール係数、熱電能共にキャリアは電子であることを示した。ホール係数から見積ったキャリア濃度によると、 $x < 0.18$ ではFイオン1個の置換が電子1個をドーピングすることに対応している(100Kでのデータによると)。それ以上F置換するとキャリア濃度は急峻に増加し、 $x \sim 0.18$ で電子は局在状態から遍歴的へと変化することを示唆している。ただしUPSで観察したフェルミ準位近傍の電子構造は、 $x \sim 0.18$ で顕著な変化を示さなかった。

(6) $x < 0.18$ の試料の熱電能の温度依存性は幅の広い極小を示し、かつその極小点の温度は x の増加とともに低下した。これは電子ドーピングによる T_N の低下に対応していると考えられ、マグノンドラッグの効果を示している可能性もある。

(7) $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ の試料のNMRの結果は、試料中にF濃度は同一で還元程度の違う2つの相が存在し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 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8-\delta_2}\text{F}_{0.2}$ で、前者は超伝導相で $\delta_1/3.8 = 1 \sim 2\%$ 、後者は金属的な反強磁性相で $\delta_2 \sim 0$ である。つまりこの $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 試料では、ジョルゲンセン (J. Jorgensen) 等の主張したよう

な置換元素の濃度の異なる相分離は起きていない。以上の結果をもとに描いた「一定還元条件下での」 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の状態図では、 T_C とF置換量との間に従来のような形状の相関が見られない。

(8) F置換した試料とCe置換した試料では輸送特性、電子構造等は良く似ている。両者の相違をまとめてみると：

- 1) F置換した試料の T_C はCe置換した試料の T_C より約3 K高い。
- 2) 超伝導を得るために、還元処理後に炉冷する (F) か急冷する (Ce) か。
- 3) T_C とF置換量の間には明確な相関がない。

となる。1) については置換による内部応力の差あるいは電荷揺らぎの起きる位置の相違等を原因として考察した。2) については現在不明である。特にCe置換した系でも急冷の効果は明確ではないので考察するのが難しい。3) についてもその原因は不明である。

(9) 今後の課題としては、(8)の疑問点をまず解明する必要がある。まず $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の状態図をさらに明解にすることが重要である。そのために μSR の測定を計画中である。 μSR 実験からは相分離の有無も分かるので、その結果によっては(8)-3)は再考しなければならない。全ての物性測定に共通しているが、ことに輸送特性(特にホール係数)は粒界の影響を大きく受けるので、単結晶試料での測定が不可欠である。また全弾性定数成分を決定することが、 T_C に最も影響する応力(歪み)成分を求めるために必要である。NMRの測定でも、外部磁場の方向を変えて異方性を測定することにより、Fサイトの同定が可能となるはずである。これらのためにも良質で大きな単結晶試料の育成が急務である。

ところがNMRの測定は、この試料を一様に還元することが容易ではないことを示唆した。つまり大きな単結晶試料が得られても、試料を一様に還元することは多結晶試料の場合よりもはるかに困難であることが予想される。一方単結晶薄膜ならバルク単結晶よ

りは一様な還元は容易であろうし、輸送特性では粒界の影響も逃れられるであろう。つまり弾性的な測定やFサイトの同定にはバルク単結晶が、輸送特性の測定には単結晶薄膜が適している。

さらにこの試料の磁気特性は共存する大きなNdモーメントの影響下にある。そこで比較的モーメントの小さい希土類を含む $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の試料が磁気特性の解析のために望まれている。しかし $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ の試料の大気圧下での合成は困難なので、例えば高压下での作製を試みる必要があるだろう。

5-2. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ の特性 (銅サイト置換)

$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の銅サイトのわずか0.7%のCo、0.8%のNi置換が超伝導性を破壊する。一方2%Zn置換した試料でも $T_C=9\text{ K}$ であった。これは磁性不純物による対破壊効果が超伝導性の破壊に主要な役割を果たしていることを示唆している。ホール係数の測定によると、置換による T_C の低下とキャリア濃度の変化との間には明確な相関はなかった。 μSR の結果も T_C の低下の主因がキャリア濃度の大幅な減少によるものではないことを示した。

(1) 抵抗率、帯磁率の測定の結果、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の銅サイトのわずか0.7%のCo、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 $T_C=9\text{ K}$ であった。

(2) 磁性不純物による対破壊効果が T_C の低下の主因と仮定して見積った伝導電子とCoイオンとの交換相互作用の絶対値は $\sim 0.09\text{ eV}$ 、伝導電子とNiイオンとのそれは $\sim 0.08\text{ eV}$ であった。これらの値は磁性不純物を含むBCS型の超伝導体の場合の値と比較的近い。

(3) どの置換試料でも120 K以上では、ホール係数の絶対値 ($|R_H|$) とその温度勾配 ($d|R_H|/dT$) は置換濃度の増加と共に減少した。特にCo置換した試料では30 Kで $|R_H|$ は置換濃度に比例して増加するが、Ni置換、Zn置換した試料では $|R_H|$ は置換濃度とともに単調に減少した。つまり置換による超伝導性の消失と、ホール係数の変化との間には明確な相関はなかった。これは置換によるキャリア濃度の変化が T_C 低下の主因ではないことを示している。

(4) μ SRによると、1%CoまたはNi置換した試料でも、 Nd_2CuO_4 で観測されるようなCuモーメントの反強磁性的な整列は観測されなかった。すなわち置換によりキャリア濃度が大幅に減少して(母相のように)電子の局在化が起きているという可能性はない。

(5) Co置換した試料とNi置換した試料とでは、どちらも置換によって T_C は5 K以下に低下するのに、その磁気構造は大きく異なっていた。すなわちCo置換した試料では50 K以下で、強い磁性(Coモーメントによる、規則的なものではない。)が観測された。しかしNi置換した試料では4 K以上で、Niモーメントに起因する(静的な)常磁性的挙動は観測されなかった。

(6) 電子型超伝導体だけで磁性不純物効果が顕著な原因として例えば、この物質のコヒーレンス長 ξ_0 が正孔型超伝導体の ξ_0 より大きいことから説明することもできる。しかし何故電子型超伝導体の ξ_0 が長いのかという疑問がでてくる。最近 $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ でも磁氣的な対破壊効果により T_C の低下が説明できると言われている。ただし非磁性イオン(Zn、Ga、Al等)で置換した場合は、非磁性イオンがスピンホールとして磁気モーメントを有するという仮定が必要である。

(7) 各所で行われた電子型超伝導体 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ のCuサイトの置換効果の研究

は、ほぼ同一の結果に収束した（それは本論文で解説した結果であるが）。従ってこれ以上の新たな知見を望むなら、別の電子型超伝導体での置換効果を行う必要がある。例えば同一構造の $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$ とかあるいは無限層構造と呼ばれる $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$ である。特に後者は結晶構造を変えても同一の結果が得られるのかどうかという点で興味深い。

5-3. Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の特徴

最後に本研究で明かになった Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の特徴をまとめてみる。

(1) 輸送特性（ホール係数、熱電能）から見るかぎり、 Nd_2CuO_4 を母相とする超伝導体の主要なキャリアは電子である（電子型超伝導）。

(2) F置換した試料の低F濃度域では、反強磁性絶縁体へのキャリアドーピングの考え方で、キャリア濃度の変化を説明できる。これはCe置換した試料の場合と同様である。さらにこの挙動は正孔型超伝導体 $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の場合ともほぼ同様である。すなわち常伝導状態でのキャリアドーピングに関しては電子型超伝導体と正孔型超伝導体はほぼ対称の関係にある。

(3) F置換した試料の光電子分光の結果、置換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。これもCe置換した試料の場合あるいは正孔型超伝導体 $\text{La}_{2-z}\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ の場合と同様である。つまり室温での電子構造も電子型超伝導体と正孔型超伝導体は似ている。

(4) 常伝導状態での挙動は電子型超伝導体と正孔型超伝導体は似ているにもかかわらず、不純物による超伝導の抑制効果だけは大きく異なる。すなわち磁性不純物濃度と電子型超伝導体の T_c の関係は従来のBCS超伝導体のそれに近い。これはホールが酸素側に位置するのに対して、電子はCu側に位置するらしいことと密接に関連しているのかもしれない。

れない。

(5) NMR測定の結果と還元処理による酸素欠損位置の情報から推察すると、電子型超伝導体の超伝導性発現のために必要な還元処理は、キャリアドーピングしても残存する長距離の反強磁性的整列(SDW的な)を構造的に絶ち切る意味があるらしい。

(6) F置換した試料の状態図からはキャリア濃度と T_c の間に従来知られているような相関が見られない。Ce置換した試料でも広い反強磁性相とCe固溶限の間の狭い領域でのみ超伝導性が発現する。従ってその超伝導組成域の形状は決して明確なものではない。さらに置換元素濃度だけでなく、酸素欠損量についての状態図も考慮する必要がある。つまり電子型超伝導体については従来提唱されているような状態図は正しくない可能性もある。また固相反応による多結晶試料ではミクロな(置換元素濃度についての)相分離が避けられず、そのため置換濃度と T_c の間に相関がないように見えるのかもしれない。特にFの強いイオン結合性が相分離と関係している可能性もある。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、多くの方の御指導、御鞭撻を賜ったことを明記し、ここにお礼を申し上げます。

名古屋大学工学部結晶材料工学科教授 水谷宇一郎博士には本論文の構成および内容について詳細にわたり御指導、御検討いただいた。また名古屋大学工学部人工結晶研究施設教授 石橋善弘博士、同大学工学部応用物理学科教授 前川禎通博士には、ご多忙のおり、貴重な時間を割いて本論文に関して有益な御意見をいただいた。また TRIUMFのProf. Dr. Jess H. Brewer を始めとするスタッフの皆様には、 μ SRの測定を行うにあたり多大の協力と数々の助言をいただいた。さらに東京大学物性研究所教授 安岡弘志博士には、NMRの測定を行うにあたり貴重な装置と時間を割いていただき、さらに数々の御指導、助言をいただいた。ここに慎んで感謝の意を表します。

本研究を行う機会を与えてくださったトヨタ自動車株式会社12研究部部長の桜井茂徳氏、同F2L主担当員の長谷川弘博士、篠沢民夫氏、同担当員の酒井武信氏および米田 修氏には深く感謝します。また株式会社豊田中央研究所所長の森本英武博士、副所長の上垣外修己博士、細野 晃氏、デバイス部部長の橋本雅文博士、同主査の瀧川光治博士、センサ研究室室長の竹内正治博士には本研究を行うに当たり終始変わらぬ御支援、御援助をいただきました。

本研究の指針および遂行に当たって、超電導工学研究所所長の田中昭二博士、同副所長の腰塚直己博士、同研究所第2研究室室長の山内尚雄博士には終始ご指導をいただきました。また共同研究者である同研究所第1研究室内の Dr. R. Itti、留野 泉博士、小菅道和氏、高田 勉氏、町 敬人氏、第2研究室内の樋高宏昭博士、作山和弘氏、郡山慎一氏、桜井 健氏、吉川博志氏、松浦清隆氏、尾嶋良文氏、第3研究室内の中尾公一博士、徳尾野信哉氏には、本研究を行うに当たって多くの実験上の協力と数々の有益な助言をいただきました。さらに第2研究室内の和田隆博博士、山下 徹博士、池川純夫氏、宗像文男氏、兼子哲幸氏、第4研究室内の山田容士氏には快く実験結果についての議論をしていただきました。また常日頃から実験のみならず多方面にわたって助言をいただいた第2研究室内の前田敏彦氏、八重樫裕司氏、豊田広美嬢を始め全室員の方に感謝します。その他、超電導工学研究所の多くの方の御協力に深く感謝しています。

本研究に関する論文リスト

1. Annihilation of superconductivity by Co substitution for Cu in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
Physical Review B **42**, 8039 (1990).
J.Sugiyama, H.Yoshikawa, H.Hidaka, T.Sakurai, H. Yamauchi, and S.Tanaka
2. Comparison of paramagnetic- and nonmagnetic-impurity effects on superconductivity in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$
Physical Review B **43**, 10489 (1991).
J.Sugiyama, S.Tokuono, S.Koriyama, H.Yamauchi, and S.Tanaka
3. Superconductivity in $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$
Physica C **173**, 103 (1991).
J.Sugiyama, Y.Ojima, T.Takata, K.Sakuyama, and H.Yamauchi
4. TEM observation and Hall measurements on superconductive $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$
Physica C **179**, 131 (1991).
J.Sugiyama, K.Kosuge, Y.Ojima, H.Yamauchi, and S.Tanaka
5. Photoelectron spectroscopic study of superconductive $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$
Physical Review B **45**, 4952 (1992).
J.Sugiyama, R.Itti, H.Yamauchi, N.Koshizuka, and S.Tanaka
6. Effect of transition metal doping on magnetism and superconductivity in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_4$ ($M=\text{Co}$, Ni and Zn)
Physica C **193**, 449 (1992).
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
7. Hall and thermoelectric power coefficients of superconducting $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$
Physical Review B **45**, 9951 (1992).
J.Sugiyama, K.Matsuura, M.Kosuge, H.Yamauchi, and S.Tanaka

本研究に関するプロシーディングスリスト

1. $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 超伝導体のCuサイトのCo置換効果
応用磁気学会試料、MSJ 66-5、(1990)
杉山 純、中尾公一、山内尚雄
2. Anion substitution effects in Nd_2CuO_4 and $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CuO}_4$
in Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity
(ISS'90), edited by K.Kajimura and H.Hayakawa (Springer-Verlag, Tokyo,
1991) pp.383-386
J.Sugiyama, Y.Ojima, and H.Yamauchi
3. Structure and transport properties of superconductive $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-x}\text{F}_x$
Physica C 185-189, 1261 (1991).
J.Sugiyama, M.Kosuge, Y.Ojima, H.Yamauchi, and S.Tanaka



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

