

# 正孔型セラミクス性超伝導体の電子状態について

(発現機構の理解をめざして)

佐 藤 均

Über dem Elektronenzustand der Oxyd-  
Supraleiter von zweiter Art mit höhere Temperatur  $T_c$

von Hitoshi Satoh

## はじめに

エネルギー革命の期待のもとで、1986年チューリッヒ I. B. M. (スイス) で見出された高臨界温度  $T_c$  を持つセラミック性超伝導体の発見はまたたく間に世界中にセンセーションを巻き起こし La 系からはじまり Y 系, Bi 系そして Tl 系へと益々高い  $T_c$  を有する主として酸化銅を核に持つ異方性の層状化合物の試作がなされその開発競走が一段落した現在, 我々にとって最も重要な事は疑いもなくその発現メカニズムや原因を探る事であろう。その為には酸化物超伝導体の電子状態をなるべく正確に知る事が必要であるが幸いここ二、三年来, きわめておびただしい優れた実験 data やモデル類が提示されて来た。今日我々ほどの程度迄その化合物の電子状態と磁性を知る得るのであるか。エキサイティングな問題である。

### ◇セラミック性高温超伝導体の正体とは

この完全にはよくわからない超伝導体の大半は core としてかなり強い covalent な  $\text{CuO}_2$  を有し Cu と  $\text{O}_2$  との混成も相当強いと思われる。何よりも  $\text{CuO}_2$  はノンストイキオメトリック (不定比化合物) である為それを core として含む所のセラミック性超伝導体自身も不定比化合物となり従って臨界温度  $T_c$  は何よりも酸素含有量に大変敏感である。アルカリ土類をドーピングする事と酸素含有量を変える事とは実質的に等価となる。ドーピング直前の母相は大部分が insulator (絶縁体) か半導体 (semi conductor) 又場合によっては金属的なものかのいずれかでありドーピングの量が過剰だとたちまち超伝導性は消失してしまうのも一つの特徴である。

従ってこの化合物は見方によっては金属的でもあり半導体的絶縁体的でもあるといった大変手に負えないやっかいな対象だといえる。

又その電流のにない手は電子ではなく大半のものは正孔 (positive hole) だということがホー

ル係数やゼーベック係数の符号から実験的に確立されている。(Nd系のあるものはキャリアは電子) 何よりもこの超伝導体は第二種超伝導体に属し従って発現機構も第一種のBCSボゴリューボフ理論と完全には行かない。第二種超伝導体とは1957年BCS理論の出されたのと同じ年にソ連のA. アブリコソフにより予言されたものでハード超伝導体といっても良くその中をかなりの磁場の侵入を許すものである。第二種超伝導体が実用化される為にはぜひとも「磁束のうず糸」をピン止めする機構が働かなくてはならず、恐らくセラミック性高温超伝導体のシート層構造がピン止めとして働いているにちがいない。その大半は $\text{CuO}_2$ の平面を持っていることが必要不可欠でありその際所謂アブリコソフ三角格子は二等辺三角形であろう。(勿論磁束の浸入した個所とそこごく近傍のみは超伝導性は失われている。) 第二種超伝導体の発現メカニズムが完全には解からない今日現在ではやはり第一種の超伝導体のメカニズムたるランダウの「フェルミ液体」「ギンツブルク・ランダウ理論」及びとりわけS波的Cooper対による有名なBCS理論を無視することは不可能であろう。

#### ◇ランダウ学派の貢献 (ギンツブルク・ランダウ理論)

ソ連のペロストロイカ以後政治、経済、社会は崩れかいてしまったが唯一ソ連の宇宙工学と理論物理学の伝統だけは今でも光を失っておらず、とりわけランダウ、ギンツブルク、ゴリコフ、アブリコソフ、ボゴリューボフ等の考えは今だに新鮮なものがある。とりわけ第一種超伝導物質より具体的には金属や流体ヘリウム $^3\text{He}$ に対するランダウの「フェルミ液体モデル」や1930年代に出されたランダウ・ペカールの準粒子“ポーラロン”等は我々に思考の為の支柱を与えてくれる筈である。「フェルミ液体モデル」とは相互作用の着物をまとって重くなった電子系を意味しこれはやがて今日の「重いf電子系」のモデルへと発展し結局は第2種の超伝導体への優れたモデルを生むきっかけをつくってくれるのである。勿論所謂高温酸化物超伝導体は多くの実験が示す通り「フェルミ液体」そのものではなく又BCS理論がそっくり妥当するのでないことははっきりしている。最近では「マージナルフェルミ液体」モデルが種々の実験結果をよく総合的に再現している様に思われる。これ等超伝導現象は確かに日常的なジュール発熱から考えると異常であり、古典力学では決して理解出来ず量子電気力学それも「マクロな量子力学」によってのみ理解され得るものでそういう意味では例えば液体ヘリウム $^3\text{He}$ の超流動とは同根で共通するものである。しかし $^3\text{He}$ はP波で引力になる。BCSボゴリューボフ理論の出る前のギンツブルク・ランダウの秩序パラメーター (巨視的波動関数) これは本質的に複素関数であるがその直観と洞察のすごさには今日ですら我々は驚く外はない。もう一つは準粒子 (励起子) の概念の有用性である。BCSボゴリューボフの理論では電子とフォノン (格子振動の音子) によるS波的クーパー対だが今日では準粒子の種類だけでも多数あり、その内で有名なものにスピン電荷分離を許すRVB (共鳴原子価結合) でのスピノンとホロンが準粒子である。(これは二次元つまり平面内でのみ意味をもつ概念である)。スピン波の量子マグノ

ン等もスピン波のゆらぎを考える上に無視出来ない。事実多くの理論家は電荷のゆらぎとスピンのゆらぎこそ第2種超伝導現象の理由の最たるものに掲げている位である。後者のスピンのゆらぎは  $\text{Cu}^{2+}$  イオン（局在的）にその原因が求められてる様である。

#### ◇高温超伝導体の前駆物質とは何か！（インターカレート化合物，強誘電体）

所謂酸化物高温超伝導体の先駆的物質材料は何でありそれが偶然に見出されたか必然的発見であったのかは議論の分れる所ではある。筆者の考えは偶然と必然の両方である，というのはファインセラミックス材にはかなり古くから優れた電子工学材料例えば，光屈折性物質誘電率の高いコンデンサー材料，各種のセンサー，サーミスター，そしてとりわけ圧電素子（振動子，共振子）が知られていたからである。その中でも特にペフロスカイト（ $\text{CaTiO}_3$ ）構造たるチタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  が有名だがこれに酸化ランタンを適量ドーピングすると半導体化したという事実があった。これは自動すい飯器のサーミスターに利用されており更にチタン酸ジルコン酸鉛はより優れた電子材料で大量に生産されている。従って高温酸化物超伝導体の先駆物質は  $\text{BaTiO}_3$  等ではないかと思うのである。（これは光屈折性物質でもある）更に興味深い事はごく最近米国で開発された Tl 系の酸化物超伝導体の薄膜から逆に半導体を造るのに成功したとのニュースも我々は知っている。成分に  $\text{CuO}_2$  を包含する必然性は先述の通りだが  $\text{CuO}_2$  は更に「ヤン・テラー（Jahn-Teller）効果」の著しい事と BiO 同様に covalent 性が適当に高いことと関係している。すると La, Y, Gd, Ho, Er といった rare earth の役目はどちらかといえば副次的なもので結晶のユニットセルのサイズと電荷を規定する意味しかないのかも知れない。フェルミ準位には殆んど関与しないからである。Y 系の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の結晶構造は中性子回折から変形ペフロスカイトであることが確立している。

#### ◇色，磁性，構造の諸関係

以前に筆者は G. Hägg との共著で「色，磁性，構造決定」について論文を書いた事がある。高温酸化物超伝導体に関していえばその色調は必ず黒に近い暗色でこれは多分に共有結合性，p-d 混成と関係し特に La 系のそれでは母相は  $S = \frac{1}{2}$  の正方晶反強磁性体であり母相にドーピングするとその秩序がこわれて超伝導化するがその際の磁性は恐らく温度に弱く依存する「Pauli の常磁性体」ではないかと考えられる。そこで入手すべき data はとりわけ光（電磁波）の吸収スペクトルや電子エネルギーを直接知ることのできる光電子分光それも出来る大分解能の高い角度分解光電子スペクトルの data はぜひとも必要となろう。

それは特にフェルミ準位  $E_F$  でのスペクトルの詳細を知る事こそ発現メカニズム解明の第一歩となるからである。一本か二本のバンドがフェルミレベルを横切っている様である。

超伝導の発現が従来の明瞭な相転移であるかどうかは不明だがどうもはっきりした相転移というよりもガラス（glas）状のだらりとした転移らしく思われる。これを見きわめる為には比

熱のとび等熱力学的 data も重要だろう。

単なる結晶形の相転移ではないことは明らかである。逆に磁束対の形成消滅のコスタリッツ・サウレス転移である可能性は高い (KT 相転移) が断言はできない。(薄膜でのホール効果の実験等) Staggerd 相転移にも似ている。

#### ◇酸化物の知識は万全か？

酸素は殆んどすべての元素と化合物をつくり我々にとって酸化物は最も身近で知りつくして様な錯覚におちいり易いのだがそこに落とし穴があるだろう。確かに硫化物、炭化物、窒化物、ハロゲン化物等比べて造るのは容易に見えるがそれでは酸素量を厳密に調整するのは易いことだろうか？ 多結晶のセラミック超伝導体なら素人にも造れるのは事実ではあるがメカニズムの解明の為には単結晶やフィルムを造らねばならずこれは素人のとうてい出来る事ではなくまして微妙な酸素量の調整は尚更である。酸化物  $\text{ReO}_3$  は金属以上によく電気を通す。

この事はすでに半導体工学や触媒\*化学でも経験済みであった。意外に我々の酸化物への認識は不完全であった様に思えるのである。( \*例えば相馬有機触媒)

それに加えてセラミックは絶縁体だとい偏見にとらわれていた。真実は奇妙で全く意外であった。尚ドーピングされる正孔は酸素 2P オービタルに入る点は意見はほぼ一致している。

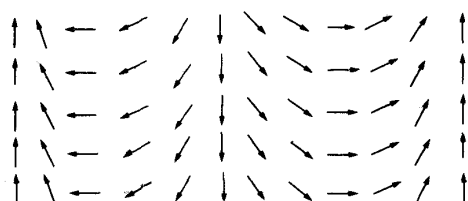
#### ◇中性子科学の威力

従来筆者等は化合物をしぼしぼ結合型によって分類しようと勉めたが当酸化物高温超伝導体は驚くことに水素結合以外の殆んどすべての結合型を包含していると考えられている。特に Bi 系の  $\text{BiO}$  を含むそれには分子間力すら存在し、配位結合、イオン結合及び共有結合性の折れちゅう型と考えられる。Pauling の式から判断すればおよそ 5 ~ 6 割の covalent 性が  $\text{CuO}_2$  コアにあると考えられる。又分解能が 0.5eV 程度の光電子分光カーブとかなり良い一致を得る為には例えば八面体  $\text{CuO}_6$  クラスタモデル (錯体化学に似ているが) が良好の様に思われる。

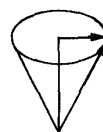
ユニットセルは正方晶にきわめて近い斜方晶系に属し、 $a$ ,  $b$ ,  $c$  の関係は  $a \approx b < c$  である。ここで酸素原子の位置迄確定するにはどうしても中性子回折実験の助けが必要であることは自明であるし実際大半の高温超伝導体の結晶構造がこれにより決定された。

d-電子はそれ自身物質の磁性を決めるが局在性と遍歴性という相対立する性質を持っている所が特にメカニズム解明に立ちはだかると思われる。その事は固体物理学の基礎理論 (モデル) たるバンド理論だけとか Hubbard モデル単独では説明がつけにくい事実と関係する。その為 P. W. Anderson の修正 Hubbard モデルたる RVB モデルが提案されたのであったがこれ自体 BCS 理論程には強力な説得力を有していない様である。(図 II) 先述の  $\text{CuO}_2$  のコア部分では  $\text{Cu}^{3+}$  は見出されておらず多分に電荷移動のソフト化が  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{O}^-$  に従って正孔ドーピング直後に生ずると思われる。さて中性子散乱実験はいわば実空間を運動量・エネ

ルギー空間に焼直す操作で、直接見えない波動を観察できるといって良い。かつて米国の P. アンダーソンは超伝導体結晶内では平面上に並ぶ  $\text{Cu}^{2+}$  と  $\text{O}^{2-}$  イオンの磁氣的相互作用によりスピン波の波動が生ずる筈だと予言した。東北大の遠藤康夫グループは Brook heaven の中性子回折装置を用いこのイオン自転の方向が周期的に変動する波を La と Cu の酸化物の結晶の温度を上げつつ光の代わりに中性子線を照射して「超高速撮影」をして調べた結果  $200^\circ\text{K}$  程になると  $200\text{\AA}$  の範囲に並ぶ Cu イオンが 50 個ずつグループになり 10 兆分の一秒から 100 兆分の一秒という超短周期で一斉に同期的に自転方向を変えており平面全体では波の様に伝わるいわば協同現象をとらえた。この結晶自体はいわば母相で La の 15% を Sr で置換すれば  $40^\circ\text{K}$  で超伝導体になる。これは準粒子マグノンの実在を証明したことになる。これらとは全く同じイオン配置構造をしていても Cu-O 平面を持たない他の結晶ではスピン波はみとめられなかったと報告している。La 系の母相が準正方晶の反強磁性体であることも同じく中性子実験で確立されたものである。(ついでに言及すれば量子力学の波動関数  $\psi$  の 2 価性 ( $4\pi$ ) は長い間理論だけにとどまっていたが中性子干渉計検出器の利用によって実証されたことも印象深い。)



スピン波



#### ◇ Bloch 方程式と緩和時間 $T_1$ , $T_2$

普通 Bloch 方程式には様々なものがあるがここではスピンのゆらぎと関係深い磁気共鳴での方程式を取上げよう。 $\gamma$  を核磁気モーメント, スピン  $S$  (その成分  $S_z$ ,  $S_x$ ,  $S_y$ ), 静磁場  $H$  (その成分を  $H_z$ ,  $H_x$ ,  $H_y$ ), 又  $S_z$  の熱平衡値を  $\langle S_z \rangle$  とし又縦緩和時間  $T_1$ , 横緩和時間  $T_2$  とすればそれぞれの成分に対し次式が成立つ:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_z = dS_z/dt = \gamma (S_x H_y - S_y H_x) - \frac{S_z - \langle S_z \rangle}{T_1} \quad \text{縦成分} \\ S_x = dS_x/dt = \gamma (S_y H_z - S_z H_y) - \frac{S_x}{T_2} \\ S_y = dS_y/dt = \gamma (S_z H_x - S_x H_z) - \frac{S_y}{T_2} \end{array} \right. \quad \text{横成分}$$

これが核スピンでの Bloch 方程式である。タテ緩和時間つまり核スピン-格子緩和率  $T_1$  と

は核スピン反転の生ずる確率であり、反転の際に超微細 interaction を通じて同時に電子スピンの反転をとまうので電子スピン状態を知る上での有力な手段である。ランダウの「フェルミ液体」では Pauli の原理の為  $T_1$  は低温で  $T$  に比例して小さくなりこれが Korringa (コリンハ) 則でフェルミ液体かどうかの判定基準として用いられる。銅の最近接スピン間に反強磁性的スピンのゆらぎがあってこの為この酸化物がコリンハ則からのずれをもたらすと考えられる。

( $T_1 T = \text{const}$  コリンハ則)

#### ◇非 BCS 理論のモデル出現の必然性

酸化物高温超伝導が第 2 種のそれに属しどうしても BCS 理論の他に別のモデルを求めなくてはならない必然性は上述の理由以外に特にアイソトープ効果 (例えば  $^{16}\text{O}$  を  $^{17}\text{O}$  で置換した際等で) が判然としないからであろう。

一般に同位体効果が下ると臨界温度  $T_c$  は上昇する傾向にはある。そこでモデルの各種を掲げる前に酸化物系超伝導体の特質を整理しておこう。◎コヒーレンス長  $\lambda$  は磁気侵入  $\lambda_{\text{ラムダ}}$  に比べはるかに短い事、(前者が数 Å に対し後者は 1000 Å 以上)。◎低いキャリアー濃度。◎これは未だふれてないが高い状態密度  $D(E)$ , でこれは大体  $4\text{eV}^{-1} \text{Cu atom}^{-1} \text{spin}^{-1}$  のオーダーである事、◎第 1 種に比べ所謂、強結合領域に在ること及び温度  $T$  - 電気抵抗  $R$  曲線が  $T$  の広い範囲で比例している事実から電子はきわめてひんぱんな「散乱状態」にある事等々である。そこで次に BCS 理論以外のモデル変種について言及しよう。残念ながらどれが本命であるかを言い当てることは時間尚早であるがモデルの優劣はある。

- (1) シンプルモデル……スピン効果を見出し exciton (励起子) だけでかたずけるモデル。
- (2) Hirsch-Anderson の RVB モデルでスピンとホロンの二つの準粒子で扱うもので先刻これについてはふれた。高温側で一重項  $S = 0$  が出現するのを特徴とする。平面内でのみ有効。(図 II)
- (3) 双ポーラロン説 (ランダウ・ペカールの「ポーラロン」からヒントを得たもの)
- (4) プラズモンモデル 電荷密度のゆらぎに基づく
- (5) 励起子機構 → 電荷の移動  $\text{Cu}^{2+} - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^+ - \text{O}^-$  分子内分極による。有機超伝導体にも見出されている。(1) と殆んど同一
- (6) 音響プラズモン (d-モン) 説

s-d 波が共存し長波長でフォノンプラズモンとなる。 $\Delta$  を gap として  $2\Delta/k_B T_c = 8$  を与える。

(7) スピンのゆらぎ これは広く有機化合物たる  $(\text{TMTSF})_X$  においてもスピン密度波が見出されている。有力候補の一つ。

(8) Varma, Emery による三バンド理論 (固体論のバンド理論の一種でかなり良い近似理論)

(9) Hubbard モデル Slater により用いられた理論だがこれ単独ではあまり役立たないだろう。しかし固体全般についての良い見通しは与えてくれるだろう。そのハミルトニアン  $H$  は  $H = \sum_{\sigma} \sum_{j,l} t_{jl} a_{j\sigma}^{\dagger} a_{l\sigma} + U \sum_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow}$  と表記される。但し  $t_{jl}$  は格子点  $j$  と  $l$  の局在オービタル間のと

び移り積分を,  $U$ はクーロン相互作用を,  $\uparrow\downarrow$ はスピンの区別を,  $a$ は生成消滅演算子をあらわし  $U < 0$ で超伝導が発現すると見られる。  $U \gg [t]$ では絶縁体, で Heisenberg, Landau の反強磁性体,  $U \sim t$ で Motto-絶縁体,  $U \ll [t]$ で金属的となる。このモデルは局在電子を強調しすぎている為修正の要がある。  $t_{jl}$ は又混成積分でもある。以上各種のモデルを掲げたが肝じんな事は結局電子対又は正孔対 (ラフリン) が出来るメカニズムを説明するものであることがきわめて望ましい事である。第2種超伝導体にも格子振動フォノンはある筈だから BCS 理論による Cooper pair の考えを完全に排除できないのである。(更に例えば電子群の中にごく少数の正孔が注入されるとそれが触媒となって電子クラスターが更に運よければ pair の形成の可能性を考えるのも有益かも知れない。反対電荷の正孔があれば自然に秩序が出現するのではないだろうか。) 未ドープの超伝導体の母相  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は Motto-insulator に相当する。モデル(8)は理論化学 (量子化学) からアプローチする者にとっては大変なじみ易いと思われる。最後に(10)として「限界フェルミ液体」のモデル, これは極度に現象論的モデルであるが現時点では最も成功裡なものといえよう。これはとりわけ異常ラマン散乱の data から暗示されたといえる。両ゆらぎスペクトル分布を Varma は仮定した。(  $N(\omega)$  は電子系の状態密度,  $q$  波数,  $\omega$  エネルギー)

$$P_{p,\sigma}(q, \omega) \sim \begin{cases} -N(\omega) (\omega/T), & \omega < T \\ -N(\omega) \text{sgn}(\omega), & T < [\omega] \end{cases}$$

タテ緩和率  $T_1$  対温度  $T$  曲線の多数の data の中で  $^{63}\text{Cu}$  と  $^{17}\text{O}$  の挙動は大変印象深い。 $^{17}\text{O}$  の方はむしろフェルミ液体に近い様だ。 $\text{CuO}_2$  の hybrid 性にも拘わらず  $\text{Cu}$  と  $\text{O}$  では  $T_1$  に対する役目が別な様である。 $^{63}\text{Cu}$  は勿論第2種の挙動をする。 $T_1^{-1}$  のカーブで  $T_c$  以下での第1種のカーブが  $e^{\Delta/T}$  的であるのに第2種はベキ的  $T^n$  であるのが特徴である。前者では  $T_c$  直下にピークがありその後指数関数的に減少する。酸化物超伝導の多くの data ( $T_1^{-1} \sim T$ ) では決してそのピークは示さなかった。 $^{16}\text{O}$  は磁気モーメントを持たないから  $^{17}\text{O}$  で同位体置換しなくてはならないが  $^{17}\text{O}$  は二次元  $\text{CuO}_2$  面に必ず一部入ると考えることができる。(  $\text{CuO}$  一次元鎖にも入る)。超伝導性は  $\text{CuO}_2$  面が一番強く,  $\text{CuO}$  鎖や例えば  $\text{BaO}$  層は弱いと思われる。

先刻の  $^{17}\text{O}$  の  $T_1^{-1} \sim T$  での異様な挙動つまりピークを示す事態はどう解釈すべきか? これは恐らく  $2p\text{O}$  のホール正孔はより遍歴的でこれが主に電荷のゆらぎを, そして  $3dx^2-y^2$   $\text{Cu}^{2+}$  は主にスピン密度のゆらぎを夫々分担すると考えも良いであろう。  $d$ -電子は遍歴性と局在性の相矛盾する性格を有するが後者の方がはるかに有勢なのである。しからは電荷のゆらぎとスピンのそれとはどちらがより有勢なのか? ある理論家は磁化率  $\chi$  や誘電率  $\epsilon$  の計算から後者スピンゆらぎが圧倒的だとしている。

しかしこの見解があらゆる酸化物系超伝導体のすべてのケースで妥当するとは思えない。  $\text{La}$  系では赤外吸収異常のテストと関係するいわゆる「 $tJ$  モデル」が在り  $t$  はホールの場所交換の又  $J$  はスピン交換相互作用をあらわし  $t$  と  $J$  がほぼ comparable な寄与する事実もあるか

らである。この異常 IR 吸収も実に奇妙であり一番高目のエネルギーの  $P_1$  のピークが超伝導体に限って消滅するからで選択律から明らかに異常である。 $P_1$  は  $E_1$  モードに相当し、又  $P_2$  は消滅しないがこれは  $A_1$  振動モードつまり C 軸方向の原子の相対的振動である。 $E_1$  は a, b 両内での原子の位置の相対的振動であるがこれは恐らく a b 面の電場の直接的しゃへいによると考えられている。この異常 IR 吸収は先刻の tJ モデルと符合する。(正確には  $P_1$  は  $E_{u1}+E_{u3}$  モード,  $P_2$  は  $A_{2u1}$  モード)

#### ◇正孔一電子対称性は確立されたか？

La 系からはじまり Tl 系に致る大半の酸化物超伝導体は Hall 係数の符号から正孔超伝導体であったがかなり最近 Nd 系, Pr 系で電子型酸化物超伝導が我国で見出されたが興味深いことはドーピング量つまり置換度が 15% の所に正孔型も電子系のそれも max.  $T_c$  及びその他の好しい性質があらわれることが判ったのでこれから正孔と電子の間に一対称性が確立したと見做されているが未だ最終的断定は困難な様である。但し同じ Nd 系でも T' 相では Cu が  $dsp^2$  的の正方形配位では正孔型であり, T\* 相では逆に  $d^2sp^2$  混成的ピラミッド型 5 配位でこれが十倉等により見出された電子型超伝導体を呈するので大変複雑である。これはいわば  $CuO_5$  クラスタを有するといえよう。さてこうゆう具合に酸化物超伝導物質は無機化合物に属するが、有機化合物ですでに多用されている「分子設計」が原理的に可能な事を示唆する。すなわち正方形、ピラミッド型及び八面体の三種から殆んどすべての型の酸化物超伝導が適当な組合せで再現できるであろう。5 配位と 6 配位  $CuO_6$  を少なくとも一層有する超伝導体の作成時に熱処理と同じく何故プレス工程がより高い  $T_c$  をもたらすかは想像に難くなく Cu-O の結合距離が短縮するからである。(先刻の Nd 系での混成  $d^2sp^2$  と記したのは勿論比喩的な表現で錯体化学からの類推に過ぎないことを断わっておく。)

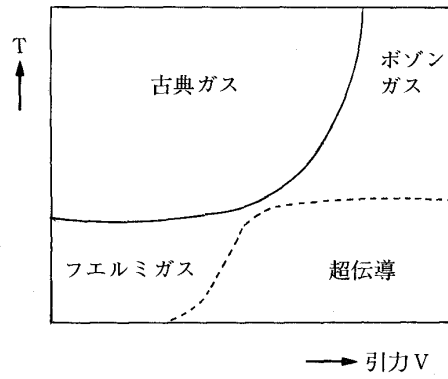
#### ◇化学結合論から見た酸化物超伝導体

超伝導はごく一般的にいてコヒーレントな状態で熱力学的にはエントロピーがゼロの状態が現実されたといえよう。波動の言葉では de Broglie 波の位相秩序がマクロ的に出現したものと考えられる。さて純粋に量子化学的に記述する場合やはりその中心は  $3dx^2-y^2$  と  $2\sigma$  の間の混成であろう。Covalent 性の為に  $dx^2-y^2$  と  $P\sigma$  とのエネルギー差  $\Delta$  はそれ程大きくなく 3.2eV と考えられ、他方  $dx^2-y^2$  上のクーロン斥力  $U_d$  は一番大きく 7~8 eV 位、又  $P\sigma$  上のそれは  $U_p$  は 4~5 eV、それに二種の飛び移り積分  $t_{pd}$  と  $t_{pp}$  が夫々 1.3eV と 0.5eV 等と見積られておりこれは Varma 等による 3 band モデルの立場にもとづく。但し  $t_{dd}$  は Hubbard モデルでは重要だがここでは無視できる。多くの実験 data は  $U_d > U_p > \Delta > t_{pd} > V > t_{pp}$  の大小関係と各値は確立したと見て良いだろう。(図 III 参照)

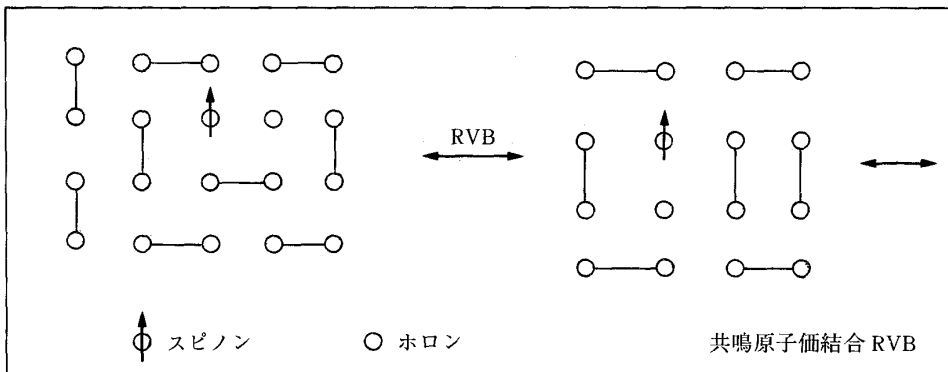
いずれにせよ錯体の d 電子理論と共通した点が多い事は幸である。



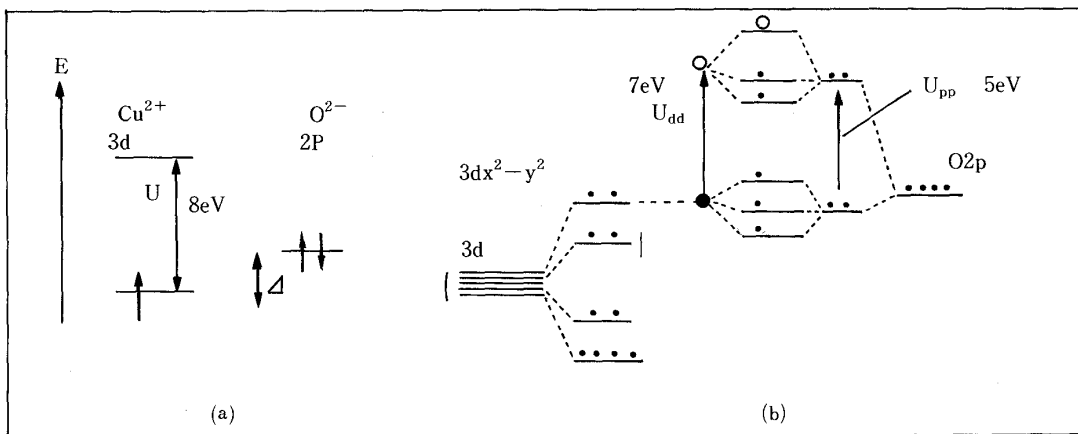
図I 相図

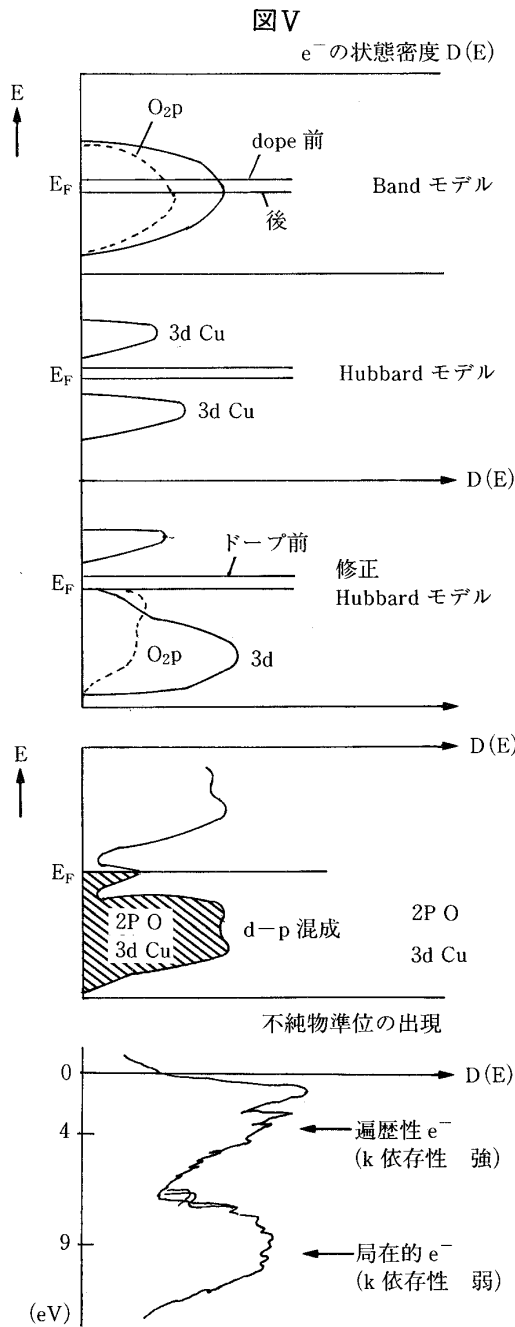
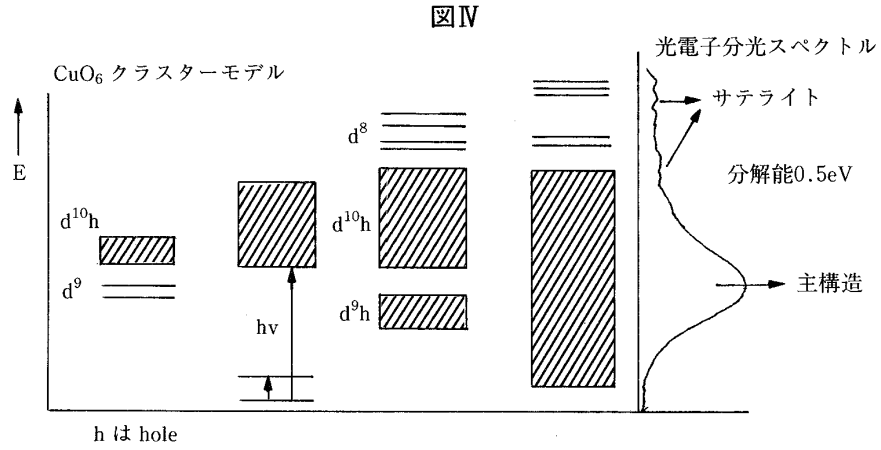


図II



図III





### ◇理論史概観

疑いなく対称性の自発的破れは超電導をもたらす。超伝導体発見の証拠として次の三つが掲げられる。i) 電気抵抗  $\rho = 0$ , ii) Meisner-Oxenfeld の磁気浮上効果, iii) Josepson トンネル効果であるが i) はロンドン方程式  $E = \Lambda \partial j_s / \partial t$  が又 ii) はやはりロンドン方程式  $H = -\text{Crot}(\Lambda j_s)$  ここで  $\Lambda = m/n_s e^2$ , に対応している。これは局所場の思想でもある。他方電気抵抗  $\rho$  は Drude 等により  $n$  をキャリア密度,  $\tau$  を緩和時間とすれば  $\rho = m/n_0 e^2 \tau^{-1}$  と解釈できる。iii) は絶縁体の薄膜中を量子トンネル効果でクーパ対が通過できる事を意味する。現実の超伝導体では局所場的でなく Pippard の指摘の如く  $10^{-6}$  cm 程度のいわば非局所的な現象である。(磁気侵入長  $\lambda$  の存在)

しかし超伝導の原因の理論的解明は Fröhlich による「アイソトープ効果」以降と思われる。1950年のソ連のギンツブルク・ランダウの熱力学に基づく秩序パラメーター  $\psi$  の考えは驚意的な前進をもたらす。この時点では彼等にはペア形成の考えは無かったにもかかわらず、きわめて超伝導体の本質をふまえた現象論を発表しそこで秩序パラメータなるマクロな量を導入しそれが光と相互作用するハミルトニアン  $H$  を導出し、侵入長とは別にコヒーレンス長さ  $\xi$  のパラメーターが重要であることを示しこれは超伝導の波動関数  $\psi$  の干渉長さを表すものである。彼等の優れた現象論は先刻のロンドン方程式を導出することができ  $\xi$  と  $\lambda$  を共に含んだ超伝導を理解する為の重要な理論である。1956年にはランダウは第1種超伝導体(金属,  $^3\text{He}$  等)に対する「フェルミ液体」モデルを完成する。これは有名な米国の BCS 理論の先駆をなすものであり同理論はボゴリューボフにより定式化が完成された。これが1957年との事だが同年にソ連のアブリコソフはハードなつまり第2種の超伝導体を予言した。ランダウの指導のもとで「G. L. A. G.」の量子力学的理論は一応完成した。ゴリコフは  $\psi$  とエネルギーギャップ  $\Delta$  を同定した。超伝導の秩序パラメーターは本質的に複素数であることは明らかであった。やがて米国でジョセフソンのトンネル効果が見出される。

第2種超伝導は  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  等合金の形で実現されている。同じ第2種でも酸化物系のそれはずいぶん後になってからであった。特にフランスでは  $\text{C}_8\text{K}$  の様なグラファイトの  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$  化合物が超伝導体の候補として70~80年代に研究されていた。(インタカレート化合物) ギンツブルク・ランダウ理論のすごい所はこれが単に物性論の枠に止まらず宇宙論での初期の真空の相転移迄この超伝導モデルが拡張された点にあると思うのである。今日最も注目されている素材の一つはファインセラミックスであり酸化物超伝導体はこれに属する。これは恐らく20世紀最後の量子力学の応用問題たるメカニズムの解明が重大なものとして我々の眼前に横たわっている。電子状態解明には尚もう一歩二歩といった所であろうか。気になるのはこの分野ではやたらとパラメーターの数が多くこれがどう高い  $T_c$  値とかかわるか、そして最後には電子の状態密度特に  $E_F$  付近でのその様子であろう。一電子(グリーン関数)の立場に立つバンド理論ではどの程度不満足なのかも知りたい所である。更に  $\text{Cu}$  も rare earth 元素も含まない Bi core の発見

機構もぜひ知りたい所である。Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>系やBaPb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(BPBO)系などである。BPBOは酸素8面体の中心にある。PbをBiで置換することにより電子が供給され、BaBiO<sub>3</sub>ではBi6sとO<sub>2p</sub>オービタルの反結合オービタルのつくるBandが半分つまった状態が出現する。プラズマ周波数 $\omega_p$ の組成依存性は余弦関数でBandを近似するtight-bindingバンドモデルで良く記述される。Tcと $\omega_p^2$ には広く強い相関\*\*がみとめられる。植村等は $\mu$ -SR緩和の実験から磁場侵入長 $\lambda_L \propto m^*/m$ を測定しTcと $\lambda_L^{-1}$ の相関を見出している。この結果はTcとキャリアー密度の強い相関があると見られる。更にTcと変調された有効なバンド巾の関係がある。Tc=110KのBi系酸化物の出現によりユニットセル中のCu-O面の枚数によって有効バンド巾や電子相関による変調の程度は支配されるであろう。一般的にその枚数の増加はTcを高くするのに有効と考えられている。とはいってもCu-O面枚数の増加には勿論限度がある。しかしTl系の発見で一応ユニットセルにCu-O面が1, 2, 3枚含むものが皆見出された事になる。これら酸化物超伝導物質は決してアモルファスではなく結晶質である為とその電子は複雑な変調された「Bloch電子状態」にあることは確かであろう。しかも単一な金属中と異りe<sup>-</sup>ははるかに前述の通りひんぱんに衝突散乱状態にあることも確かであろう。当然の事ながら酸化物結晶中の電子の運動は自由電子と束縛電子の混合状態にあるといえる。しかし前述の如くenergy band理論だけでは説明出来ないことは多くの貴重なdataが示していることも明らかである。電子運動は明らかに後者つまり局在的束縛状態の寄与が大きい為である。ともかく高温超伝導体といえども低温現象の一つに違いなく電子対の形成はぜひなくてはならない。電子対のBose-Einstein凝縮が起こっていることは磁束が $\phi_0 = h/2e$ をunitで量子化されているという実験事実により確かめられている! pairが形成されるには弱いながらも引力が働くべきでそれには「Pauliの原理」の助けが不可欠であり、「フェルミ球をなした電子系の存在」が超伝導の発現に必須と考えられる。Tc=80°K程度でフェルミ液体と準粒子によるモデル(その元祖はLandauであるが)はここでも妥当するだろうか。0°Kでフェルミ液体になるか否かはさ程問題ではないだろう。第二種高温超伝導体もBCSの二つの要請の内第一のものは満たしていると思われる。(フェルミ球形成の仮定)。問題はBCSの第二の仮定つまり引力をフォノンの媒介によるとする所を恐らく「スピンのゆらぎによる多体力」とする点が異なるのであろう。いわゆる「重い電子系」の役目が重要になる。(\*\*固体プラズマの系)

とりわけBi系の超伝導体に対しフェルミ液体の存在は前述の如く光電子分光の実験によりフェルミ準位を少なくとも一本のバンドがクロスすることが一つの有力な証拠であると思われる。フェルミ準位での電子の状態密度はゼロではなかった。エネルギーギャップ $\Delta$ が閉じてるか開いているかはきわめて微妙で重要である。Bi系が選ばれたのはY系と異りそれ程低温に保たなくても高度真空下で酸素が離脱しないからである。(図V)

高温超伝導体に特徴的なエネルギーは高々数~数十eVであり普通の光電子分光のエネルギーにくらべてはるかに小さいことは自明なことであろう。

### ◇中間状態としての酸化物超伝導体

第2種の高温酸化物超伝導体は疑いもなく何らかの意味で中間的狀態にあるだろう。今波数  $k$ , エネルギー  $E$  空間のパラボラ分散曲線を頭に浮かべた際これは金属と絶縁体の中間の電子構造を示すが更に限定すれば半金属と半導体の中間に位すると考えられないだろうか。その根拠はエネルギーギャップ  $E_g$  の存否から判断してそうなるだろう。従って大まかにいえば酸化物超伝導体は金属側からと絶縁体側のいずれからか一種の「秩序無秩序的相転移」によってエントロピーのきわめて低い状態つまり準マクロ的な量子状態たるコヒーレンス状態か現実したと解釈できる。他方前述の RVB でのスピンのホロンの考えは必然的に従来の「スピンと統計」の関係に例えばセミオン・ホロンとか“エニオン”なる新しい概念をつけ加えるもので理論家にとって大変な関心事になりつつあり事によっては高温酸化物超伝導体の発現機構に不可欠となるかも知れぬが予断は仲々出来ない。“エニオン”はいわば従来のフェルミオンとボゾンとの中間的性格といえる。従って準粒子のスピンがそのままフェルミオンに、又同じくホロンが従来のボゾンにそっくりがい当するのではなく事情ははるかに複雑になろう。「エニオン」はスピン電荷の分離を許すもので若し酸化物超伝導体はその具体的な例となるのなら大変素ばらしく又貴重なものとなろう。分数量子ホール効果は実証されている。(GaAs 系半導体等)

話は変わるが酸化物の代わりに硫化物やセレン化物でも超伝導は恐らく見出されるであろう。一方銅の代わりに銀やビスマスでも結構有望な高温超伝導体は見つかるに違いない。又電荷ゆらぎと思われる  $Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$  では銅系と異なり磁気モーメントは欠いている為に「スピン液体モデル」は不適當であろう。こうして考えると若し仮りに各種の高温超伝導がそれぞれ異なる発現メカニズムで起るとすると我々は今だに真の「発現理由」の解明に致っていないことになり、この事は例えば国際会議の議事録を読んででもどうもはっきり把握できないのである。現状では「どの様に発現するか」にはかなり答えられる様にはなったと思う。最後に高温超伝導体のサンドイッチ構造中で半導体の電子正孔対つまりエキシトンを媒介としてメタル中の電子が対を形成できるかも知れない、そして若し半導体のギャップが小さくフェルミ面の部分に及んでいるなら高い  $T_c$  が実現されるかも知れないとの考えも存在し更に故 Bardeen によればこのエキシトンに更にフォノンの助けを借りれば酸化物の  $100^{\circ}K$  の高い  $T_c$  が説明できそうだとしている。銅と酸素の瞬時的電荷分布は安定な電子・正孔対つまりエキシトンと見做せるだろう。これはまさに固体プラズマの世界でもある。エニオン準粒子は有望なモデルと思われる。光学活性のテストはエニオンの時間反転対称性の破れを指示してる様である。(ファラデー効果によってエニオンの存否はたしかめられないだろうか。) かくして「場の量子論」こそ最もラジカルな理論と思われるのである。

### 文 献

- 1) 「異常な常伝導状態」の解明をめざして高エネルギー励起から低エネルギー励起まで, 高橋隆, 松

- 山博圭 etc. Parity, Vol. 04 No. 06 1986-06
- 2) 銅酸化物超伝導体の層状構造と超伝導, 立木昌, Parity, 05, No. 04 1990-04
  - 3) Do oxide super conductors behave as Fermi liquids? Barbara Goss Levi 1990 American Institute of Physics
  - 4) 赤外異常と超伝導との相関, 大林康二, パリティ Vol. 05 1990-02
  - 5) マージナル・フェルミ液体と高温超伝導, 黒田義信, パリティ Vol. 05 1990-03
  - 6) Thoughts 高温超伝導; 過去, 現在そして未来, Vitaly L. Ginzburg 1989 American Institute of Physics, Parity Vol. 04 1989-08
  - 7) 超伝導転移温度とプラズマ周波数, 田島節子, パリティ Vol. 03 1988-08
  - 8) 高温超伝導中  $^{17}\text{O}$  の NMR, 北岡良雄, Parity 03, 1988-08
  - 9) 光電子分光から見た高温超伝導, 藤本淳, Parity Vol. 03 1988-01