

## [ 研究 ]

# 局所構造と超電導

## Local Structure of Cuprates and High $T_c$ Superconductivity

大 柳 宏 之

H. OYANAGI

The local structure of a series of high  $T_c$  oxide superconductors has been investigated by means of X-ray absorption spectroscopy (XAS) which can provide a snapshot of local lattice distortions with a time scale of  $10^{-15}$  sec. Initial studies of  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  and  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  established the role of oxygen defects in superconductivity. Much attention has been paid to lattice effects in the second half of the investigation. We find that the  $\text{CuO}_2$  plane in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  becomes inhomogeneous at low temperature, i.e., phase separates into distorted and undistorted domains ordered in stripe. Local lattice distortions are low-temperature tetragonal (LTT) type which introduce charge ordering into localized and itinerant domains. Also at much higher temperature than  $T_c$ , i.e., at around  $1.6T_c$ , pronounced phonon anomalies are observed in the in-plane Cu-O bond. These carrier-induced lattice effects indicate a strong influence of charge and lattice on pairing mechanism of high  $T_c$  superconductivity.

### § 1 はじめに (放射光とX線吸収分光)

高温超電導は従来のBCS超電導物質にみられない様々な物性を示すが,その本質は伝導面である $\text{CuO}_2$ 面が2次元格子を組み,そこにキャリアがドーブされた時に生じることに帰結する。その電子状態は理想的な $\text{CuO}_2$ 面(正方格子)として議論されるが,実際には局所構造を精密に調べる必要がある。とりわけCu原子に注目した局所構造は以下に説明するように格子や電荷の役割を理解する上でキーポイントともなる重要かつ基本的な情報である。当所はこのことから高温超電導の発見以来,いち早く局所構造の有望な研究手段であるX線吸収分光に着目して,放射光を光源とする系統的な局所構造の研究を展開してきた<sup>1)</sup>。

試料に照射されるX線のエネルギーが内殻の結合エネルギーを越えた所で,光電子が球面波として放出され,まわりの原子によって散乱を起こす。散乱波が直接出て行く波と干渉することにより,光電子放出の遷移確率(吸収係数や蛍光X線収率に比例)に吸収端近傍の鋭い構造(XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure)とそれ以後のゆっくりと振動する領域(EXAFS: Extended X-Ray

Absorption Fine Structure)が観測される。前者は散乱原子の配置の対称性や電子状態に関する情報を,後者は励起原子のまわりの原子の動径分布(結合距離,配位数など)を与える<sup>2)</sup>。

多くの高温超電導体に転移温度より高温側で観測される局所格子の歪みは( , )方向に変調構造をつくることがX線吸収スペクトルにより明らかにされた。局所的な格子歪みをもったドメインと通常ドメインが交互に規則正しく整列することにより形成される縞状の変調構造(ストライプ)は局所格子の他,電荷やスピンの整列が報告されている。近年,ストライプの存在は様々な物性により確かめられており,国際会議が開催されるほど話題になっているが,ストライプをみいだすきっかけとなしたのは§4で取り上げる単結晶の局所構造に関する一連の研究であった。キーポイントは異方的な局所構造を精密に調べるには偏光依存X線吸収スペクトルを単結晶試料に適用することであるが,従来の透過法に変わる測定法を開発する必要がある。希薄な試料や薄膜の吸収スペクトル測定では,注目する原子の吸収が他成分原子や基板の吸収に埋もれてしまうため,通常用いられる透過法は使えない。当所の研究

**KEY WORDS:** X線吸収スペクトル, ストライプ, 格子変調,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ , フォノン異常

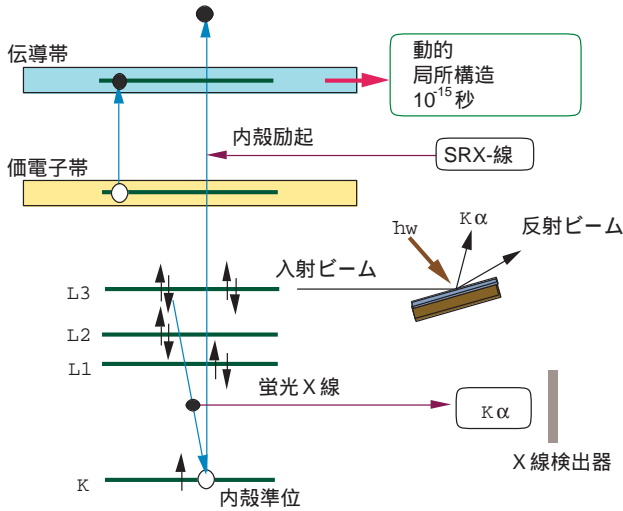


Fig.1 蛍光X線吸収スペクトル

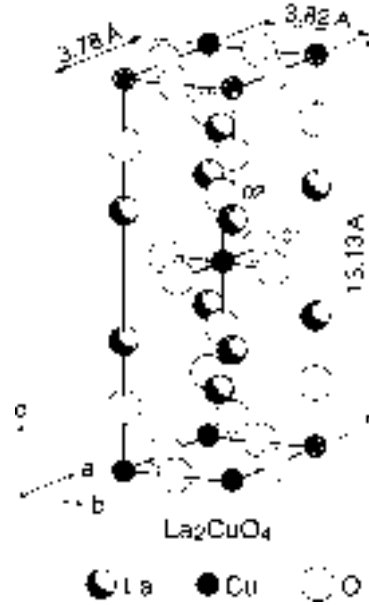


Fig.3 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結晶構造

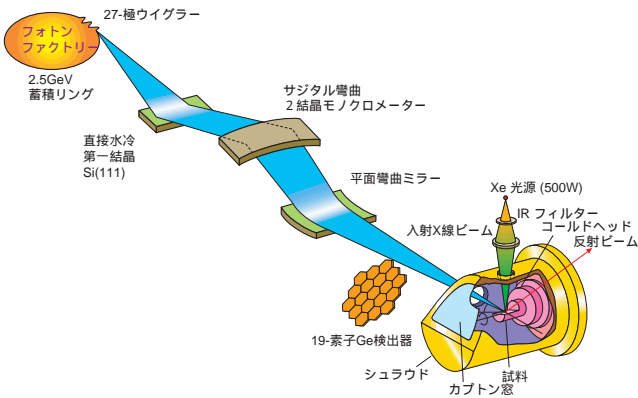


Fig.2 放射光を光源とする光照射下での実験配置

グループはFig.1に示すように内殻励起後に正孔が基底状態に戻る際、内殻準位と正孔間のエネルギー差として放出される蛍光X線の収量が吸収係数に比例することを利用すれば単結晶の吸収スペクトル測定が可能であることをみいだした<sup>3)</sup>。

Fig.2に放射光(蓄積リングのエネルギー2.5GeVの光子ファクトリー)を光源とする蛍光検出によるX線吸収スペクトル測定装置を模式的に示す。X線吸収スペクトルは内殻励起の終状態効果として物質の電子状態や原子配列を調べるユニークな分光法である。高温超導物質への適用では格子振動に比べてはるかに早い時間スケール( $10^{-15}$ sec)で局所構造を調べられる性質を利用して、従来の手法では得ることのできなかった局所格子の歪みや再配列をみいだした。蛍光検出法の精度を決める要因はX線ビームの光束と(エネルギー分解能も考慮した)X線検出器の効率である。過去10年で7桁という飛躍的な光源の高輝度化に対応するため、当所は検出器の高効率化に地道に取り組み性能向上に務め、世界でも第一線の測定システムを保有するまでになった<sup>4)</sup>。高性能の測定システムと良質の単結晶の

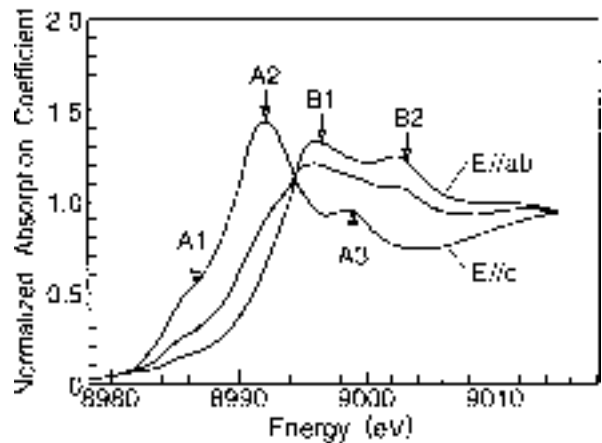
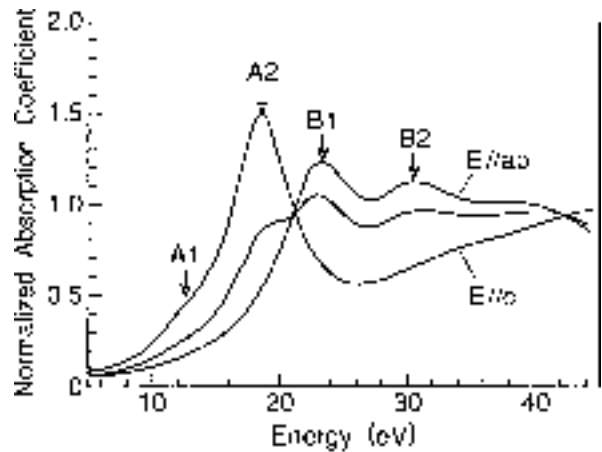


Fig.4 蛍光検出法によって測定された単結晶La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の偏光X線吸収スペクトル(XANES)、理論計算(上)と実験結果(下)、電場ベクトルがab面、c軸に平行な場合、粉末(空間的な平均)に対するスペクトルを示す(Ref.3, Ref.4より転載)

組み合わせにより格子歪みの温度依存性の精密測定が可能になった。

§ 2 局所構造と価数

Fig.3に  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の結晶構造を示す。基本となるのは平面上の4個の酸素原子(O1)と上下の2個の酸素原子(O2)とのCu-O結合で中心のCu原子からみれば8個の酸素原子が配位してできる  $\text{CuO}_6$  ユニットである。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  は代表的なペロブスカイト構造の酸化物で、そのままでは絶縁体であるが+3価のLaを+2のSrで置換することによりキャリア(ホール)をドーピングすることにより超電導を示す。Fig.4には蛍光検出法によってCu-K吸収端で測定された単結晶  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の偏光X線吸収スペクトル(XANES)の理論計算(上)と実験結果(下)を示す。ここでは電場ベクトルがab面,c軸に平行な場合およびそれらが空間的に平均された粉末に対するスペクトルを示す。結晶構造から予測されるようにCu K-XANESには強い異方性が観測される。電場ベクトルがab面に平行な場合に見られるB1,B2,c軸に平行な場合のA1,A2は光電子の多重散乱を考慮した理論によって、特定のクラスター内の多重散乱の結果と解釈できることがわかり、分子軌道的な記述では配位子(酸素)への電荷移動を伴うために分裂した、軌道への遷移と等価であることも確かめられた。これらの知見は同時に+2価のCu原子が基底状態であることを示しており偏光依存性の重要性をはじめて示した。多重散乱による理論的な考察<sup>5)</sup>はローマ大学との国際的な共同研究によってすすめられたが、これによって特に酸化物に対するXANESスペクトルの解釈が急速に進み高温超電導をはじめ様々な系で応用がさかんになるきっかけをつくった<sup>6)</sup>。

§ 3 キャリアドーピングと超電導

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO)

酸化物における超電導にはキャリアドーピングが必須であるが、広い領域にわたってキャリアドーピング量と超電導との関係を調べると、超電導領域は反磁性領域に隣接した極めて狭い領域に限られる。90K超電導をもつ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (YBCO)はおそらくは最も研究された酸化物であろう。当所は粉末試料の熱処理条件が  $T_c$  に与える影響を系統的に調べそれが酸素量によるものであること、酸素量によって90K超電導は失われても中間的な  $T_c$  (60K)が対称性が正方晶に移行するまで持続することを世界に先駆けてみだした<sup>7-9)</sup>。この研究はX線吸収スペクトルと酸素量の精密な分析によりキャリア量と超電導の相図をはじめて明らかにしたもので、後にOrtho-I, Ortho-IIという名称で有名になるふたつの相に関するこれが最初の報告であった。

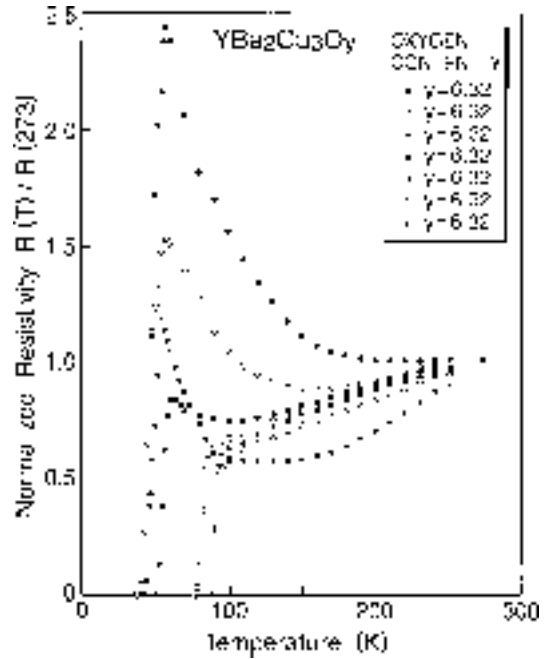


Fig.5  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  粉末の電気抵抗の温度依存性 (Ref.7より転載)

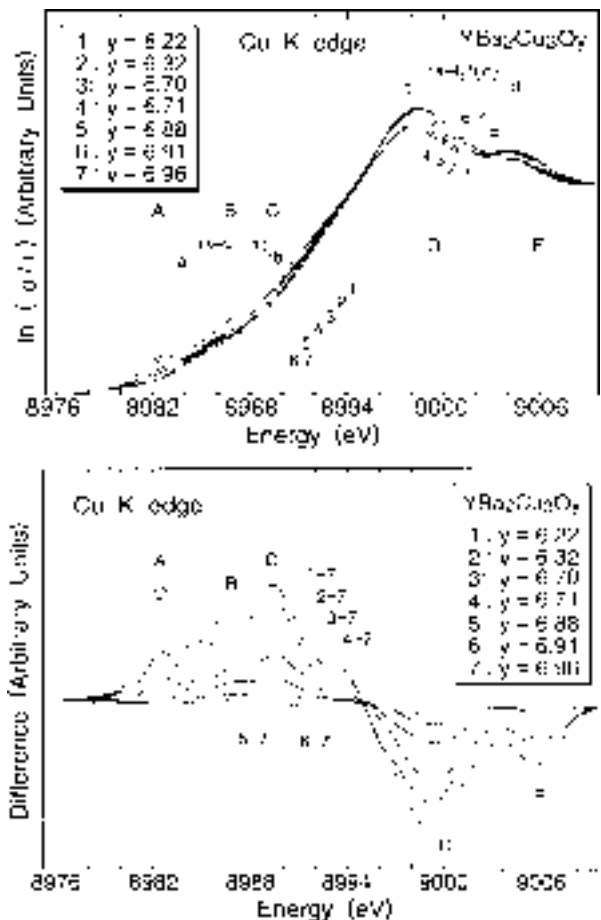


Fig.6  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  粉末のX線吸収スペクトル(XANES), 生データ(上)および  $y=6.96$  を基準とした差スペクトル(下) (Ref. 8より転載)

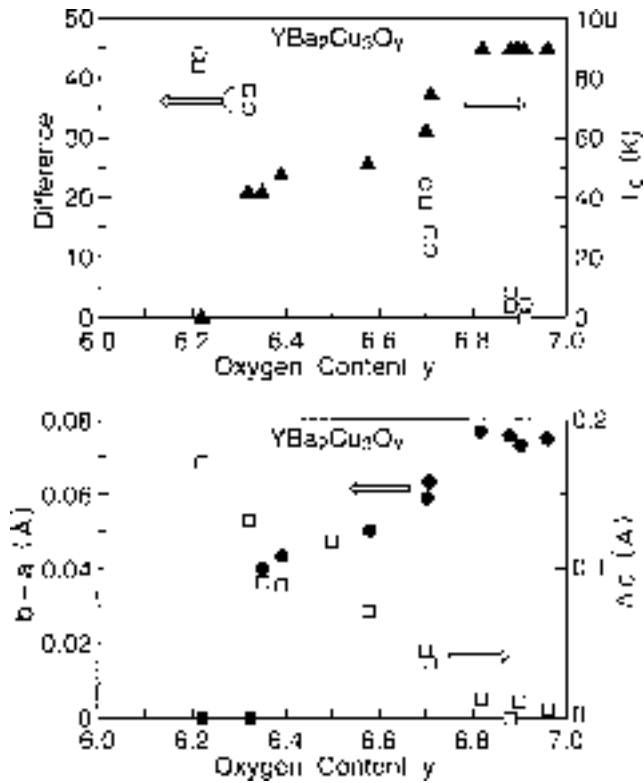


Fig.7 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 粉末の T<sub>c</sub> と差 XANES スペクトルから得られた Cu+(d10) の濃度 (上), 格子定数 (下) (Ref. 8 より転載)

Fig.5にYBCOの規格化された電気抵抗の温度依存性を示す[7]。酸素量の減少とともにT<sub>c</sub>は低下するがおおまかにみると80-90Kの高T<sub>c</sub>領域と50-60Kの高T<sub>c</sub>領域に分かれることがわかる。Fig.6にYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>粉末のCu K-XANESの生データ(上)およびy=6.96を基準とした差スペクトル(下)を示す<sup>8)</sup>。Fig.4で紹介した偏光に強く依存した構造A, CおよびD, Eが酸素量に対して逆の傾向で系統的に変化している。差スペクトルにはっきりと観察されるこれらのスペクトルの変化は基底状態である+2価のCu原子が+1価に変化したことを意味している。酸素量に対してT<sub>c</sub>と差スペクトルから見積もられた+1価のCu原子濃度をプロットするとFig.7(上段)に示すように強い相関がみいだせる。T<sub>c</sub>は酸素量に対して階段状に変化し7>y>6.8では90Kでキャリアに依存しないが, 6.7>y>6.4では50-60K, y<6.3では超電導は消失する。酸素量による格子定数の変化(下段)は主に斜方晶から正方晶への変化が超電導消失と対応している。一方, +1価のCu原子濃度はまずy=6.7のT<sub>c</sub>減少に対応してステップ状に増大すること, それ以降は酸素量にほぼ比例して連続的に増大することが特徴である。

このことは次のように理解できる。YBCOにはCuO<sub>2</sub>面のCu(Cu2)の他にCu1と呼ぶこれらをリンクする位置のサイトが存在する。y=7(斜方晶)ではCu1に隣接するO2サイトの酸素欠陥が秩序配列してCu1-O1....という1次元

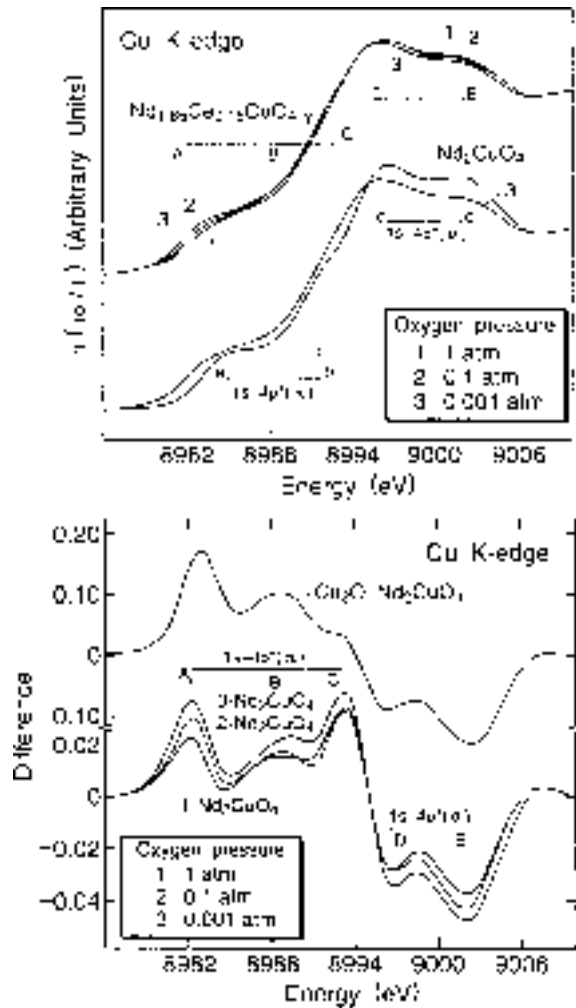


Fig.8 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> 粉末のX線吸収スペクトル(XANES)の生データ(上)およびNd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>を基準とした差スペクトル(下) (Ref.12より転載)

鎖をつくる。Cu1は上下方向のCuO<sub>2</sub>面とも酸素原子(O1)を介してつながりCuO<sub>2</sub>面に垂直な向きに4配位をとるが, y=6(正方晶)ではO1酸素も全て抜けて面内の異方性はなくなる。中間の組成では酸素欠陥の量と秩序に依存して2配位サイトが生成しそれに伴って+1価のCu原子が生成される。YBCOでは酸素欠陥が少ない領域(y>6.8)では欠陥は無秩序配列をするが, 互いに離れたサイトを占めるため2配位Cuは形成されないためCu+(d<sup>10</sup>)は生じない。しかしyの減少とともに酸素欠陥が接近して生じると酸素欠陥がペアリングをおこすことにより微視的な酸素欠陥の無秩序-秩序転移が生じる。この時酸素欠陥のペアリングによって2配位Cuが生じ, Cu+(d<sup>10</sup>)が生成されるがこれにより酸素量に対するホールの減少は半分におさえられる(セルフドーピング)。さらに酸素が抜けるとO1酸素対は面内に無秩序配列をおこすため, 結晶構造を正方晶へ変える。酸素欠陥が1個導入されると2個のホールが失われるがペアリングによって両側のCu1からCu+(d<sup>10</sup>)起源の

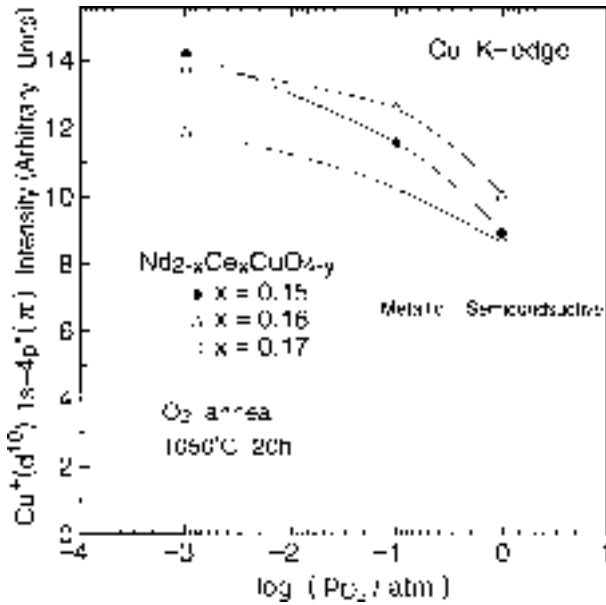


Fig.9  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$  ( $x=0.15, 0.16, 0.17$ ) 粉末の還元熱処理条件(酸素分圧)と  $Cu^+(d^{10})$  の濃度 (Ref.12 より転載)

ホールが2個供給される。セルフドーピングによって実質的な  $Cu_2$  サイトのキャリア密度は酸素濃度に対する変化率は低下する。YBCO において酸素組成の広い領域にわたりほぼ一定 ( $T_c=50-60K$ ) となる理由は、酸素欠陥対の秩序配列モデルにより説明された<sup>8)</sup>。一方、YBCO の  $Cu$  原子を  $Fe$  原子で置き換えるとわずかな量(6%)でも斜方晶から正方晶へ転移する。このため超電導を示すため結晶の対称性と超電導の関係が話題となったが、EXAFSにより  $Cu$  原子および  $Fe$  原子の局所構造を調べた結果、ミクロには斜方晶であることが確認された<sup>10,11)</sup>。

$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  (NCCO)

Fig.8 上段に唯一の電子ドーピング系として知られる  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$  (NCCO) とその母体である  $Nd_2CuO_4$  の  $CuK$ -XANES スペクトルを示す<sup>12)</sup>。下段は  $Nd_2CuO_4$  を基準にした種々の酸素分圧での熱処理を行った NCCO の各種還元条件の差スペクトルおよび最も強い還元処理(純 Ar 中の熱処理)をほどこした試料と  $Nd_2CuO_4$  のスペクトルの差スペクトルを示す。 $CuO_2$  面に特有の微細構造  $c, d$  の強度は  $Ce$  ドープによって減少し、逆に  $a, b$  の強度は増大する。 $Nd$  系では  $Cu$  サイトにキャリアが局在するためスペクトルの変化は  $La_{124}$  系 ( $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ) に比べて大きい。これとは別に測定した  $CeLa_3$ -XANES スペクトルには異なる終状態 ( $(4f^1)5d$  と  $(4f^0)5d$ ) に対応するふたつのピークが  $Ce^{+4}$  に特有の構造として観測される。 $NCCO$  中の  $Ce$  原子は  $Ce$  濃度によらず +4 価である。また熱処理を行った試料の測定結果は酸素分圧によらず一定であるので、 $Ce$  原子の価数は  $Ce$  濃度および還元熱処理に影響されない。酸

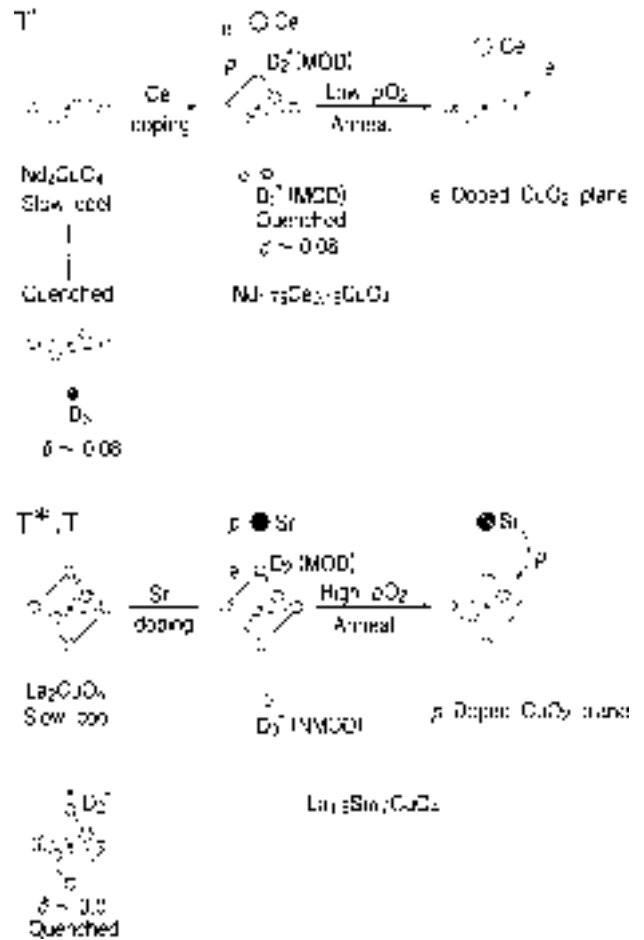


Fig.10  $T^*$ ,  $T^*(T)$  構造酸化物のドーピングに起因する欠陥の模式図

酸素分圧が減少するにしたがって、系統的に  $c, d$  近傍の強度は減少し、 $a, b$  の強度は増大する。 $Ce$  ドーピングによるスペクトル変化と一致することから  $Cu$  原子からみた還元熱処理は  $Ce$  ドープと本質的に同じ効果をもつことがわかった。ドープされた電子が  $Cu3d$  ホールを満たすことによって  $Cu^+(d^{10})$  が生成する。しかし  $Cu4s$  やフェルミ準位近傍に不純物準位として電子が存在するとする考えもあり、キャリアの所在については必ずしも決着がついているわけではないが、熱処理が  $Ce$  ドーピングと同様、 $CuO_2$  面の電子濃度を増大させている。

Fig.9 に熱処理後の差分スペクトル (Fig.8) のピーク A の強度を  $Cu$  サイトの電子密度と考えて、これを酸素分圧の関数として示した。酸素分圧 ( $pO_2$ ) の減少にしたがい、 $CuO_2$  面の電子密度は 40-60% 増大する。 $pO_2 = 1atm$  の熱処理後の試料は全て半導体的な電気伝導度の温度変化を示す。 $pO_2 < 0.1atm$  の熱処理後の試料では、超電導が観測されるが、 $pO_2$  の減少にしたがってその転移温度は増大する。電気抵抗測定によるオンセット超電導転移温度 ( $T_{c0}$ ) と 5K での磁化率は XANES スペクトルから見積もられる  $CuO_2$  面の電子密度と強い相関をもっている。すなわち熱

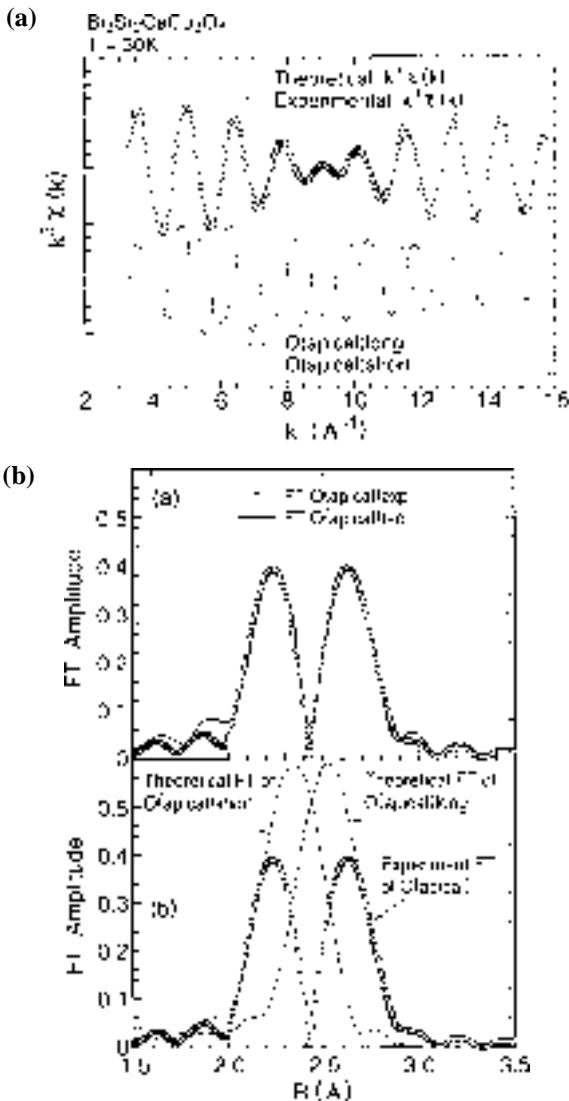


Fig.11  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi2212)単結晶の電場ベクトルがc軸に平行な場合の偏光依存Cu K-EXAFS (a)とそのフーリエ変換の結果(b),異なる長さのCu-O結合の存在を示す(Ref.17より転載)

処理中の酸素分圧が減少するにつれて超電導領域が増大する。電気抵抗や磁化率でみた $T_{c0}$ がCe濃度に依存しないことが報告されているが、最近の実験で $T_{c0}$ はCe濃度以外に、ある範囲内で酸素分圧によらないことも確かめられている。これらの実験結果は、Nd系が不均一なキャリア分布を持つ系であり、還元効果は超電導の領域を増大させることを意味している<sup>13)</sup>。

還元熱処理をしないCeドーパ試料では、酸素量はCe濃度によらず一定で欠損は極めて少ない。T構造に存在する酸素欠陥として、Nd面にはさまれた酸素欠損とCu原子の上下位置を占める過剰の酸素欠陥を考える。これらの酸素欠陥はそれ自身キャリアを系に供給するが、同時にマデリングポテンシャルによって、 $\text{CuO}_2$ 面のキャリアドーピングに影響を与える。前者は5個の酸素原子には配位した(T構造にみられる) $\text{CuO}_5$ ピラミッド構造をとる。高酸素

分圧下の熱処理によって後者は減り前者が増大するので、酸素欠陥に起因する電子は減り、逆にホールは増える。一方、酸素欠陥の存在は $\text{CuO}_2$ 面へのホールドーピングに有利である。ホールは $\text{CuO}_2$ 面に流れ込む一方で、電子ドーピングを阻害する(Fig.10)。これらが相乗的に働くことによって、還元熱処理により $\text{CuO}_2$ 面のキャリア密度が急激に低下する。またCeドーパ試料では酸素欠陥が $\text{Ce}^{4+}$ と対をつくることによって $\text{Ce}^{4+}$ が9個の酸素原子と配位して安定化するものと考えられる。これは局所的に $\text{CuO}_2$ 面の電子ドーピングを抑制するので、還元熱処理によって欠陥がとり除かれた領域が超電導となる。Fig.9に示される磁化率と酸素分圧の関係はこれにより定性的に理解できる<sup>14)</sup>。

#### § 4 格子と電荷 (最近の研究から)

##### $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212)

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ は安定な表面をもつことで知られているが、当所で育成された単一分域の良質単結晶に対して蛍光法を用いて電場ベクトルがab面に平行な場合とc軸に平行な場合についてそれぞれCu原子の局所構造を偏光依存CuK-EXAFSにより詳細に調べた。この実験では室温から低温(15K)まで精密な測定を行い、解析を行った結果、ストライプの発見につながる重要な手がかりを得た。Fig.11(a)に30Kで測定されたBi2212のc軸に偏光したCuK-EXAFS振動の内、Cu-O結合の寄与のみを抜き出してプロットした。この図には強いうねりが観測されるが、このことは距離の異なるCu-O結合が存在することを意味している。この結合はCu原子と頂点酸素の結合に対応するものである。Fig.11(b)にそのフーリエ変換の結果を示すが、二つのCu-Oピークがはっきりと分裂していることがわかる。Bi2212にはよく知られているように変調構造が存在するため、その影響も考慮したが、変調構造は温度に依存しないのに対しこのピーク分裂は高温(室温)では観測されず低温にしていくとある温度を境にあらわれるようになる。そこでこの結果は格子が異なる局所構造を持つふたつの分域に相分離するものと考えられた。Cu-O結合の距離を詳しく調べると低温で通常的位置よりも短いCu-O距離の頂点酸素ができることがわかった。さらにab面に平行な場合のデータを調べると丁度、これとは逆の傾向すなわち低温側では長いCu-O結合が同一の比で生じていることが観測された<sup>15-17)</sup>。

$\text{CuO}_2$ 面内の結合距離が長くなるのと同時に頂点酸素が遠ざかるのは $\text{CuO}_6$ ユニットの格子歪みと解釈できる。この結果ははじめて $\text{CuO}_2$ 面が均一な構造ではないことを示すものとして極めて意義深いものである。これまでも $\text{CuO}_2$ 面が理想的な平面ではなくバックリングとよばれる

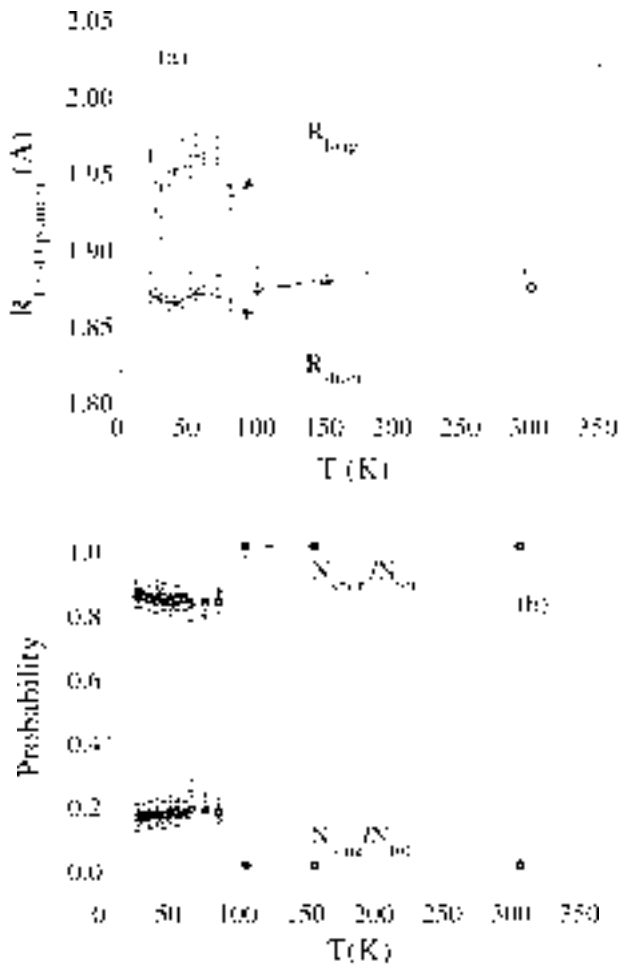


Fig.12 La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>単結晶の電場ベクトルがab面に平行な場合の偏光依存Cu K-EXAFSから得られた面内のCu-O距離(上), および分率(下)の温度依存性 (Ref.19より転載)

凹凸の構造が指摘されていたが、X線回折のような平均構造の手法によっては、このような局所構造の歪みはみだすことができない。またX線吸収スペクトルの時間スケールが格子振動よりもはるかに短いために動的な構造も観測できることも有利である。温度変化の詳細な解析によりBi2212単結晶は低温、すなわちT=120K以下ではCu-Oap(頂点酸素)距離が0.17Å異なる構造に対応するふたつの領域が存在することがわかった。それらは正常なCu-Oap距離をもつ歪まない領域と短いCu-Oap距離である。後者では面内のCu-O距離は長くなっている。この結晶はCuO<sub>2</sub>面の格子が超構造をもつことからふたつのドメインは交互に整列したストライプ構造をと結論された。超構造がBi-O面の変調構造に由来する可能性もあったため、異常分散によるX線散乱により超構造の起源を詳しく調べ、超構造がCuO<sub>2</sub>面によるものであることが確認された<sup>18)</sup>。

La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>(LSCO)

Bi2212におけるストライプが変調構造に由来するもの

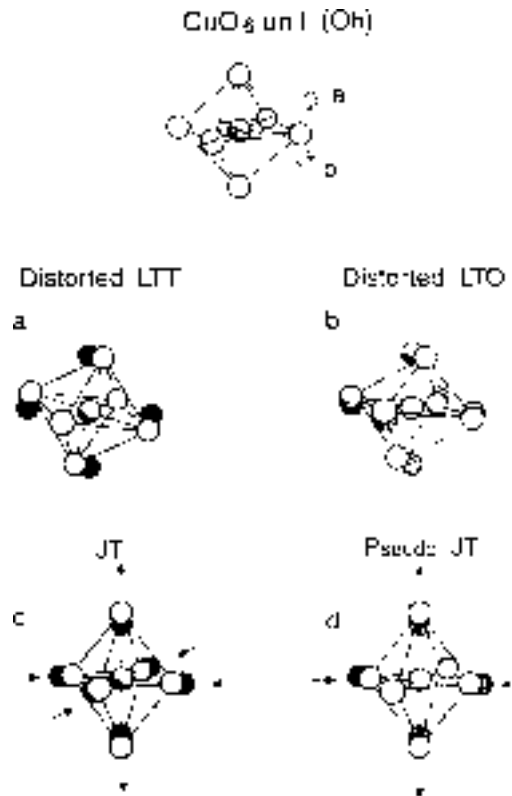


Fig.13 CuO<sub>6</sub>ユニットの局所歪み

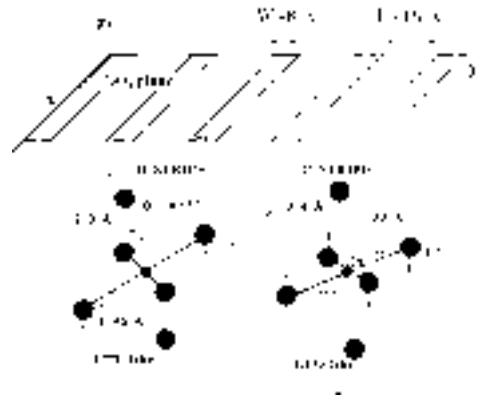


Fig.14 CuO<sub>6</sub>ユニットの局所歪みにより生じる格子変調(ストライプ) (Ref.1より転載)

か、他の酸化物にもみられる一般的な現象なのかを調べるために、La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>単結晶(T<sub>c</sub>=35K)のab面およびc軸方向の偏光依存CuK-EXAFSを室温から低温(21K)までの領域で精密に測定した。測定の条件等はBi2212と同じである。LSCOのab面およびc軸方向のCu原子のまわりの動径分布を調べ、室温付近では結晶構造から予測されるようにCuO<sub>2</sub>面は一樣でCu-O結合も単一の距離を持つが、低温ではFig.12(a)に示されるようにより長い結合距離をもつ相が出現する。この局所構造歪みは超電導の観測される35Kよりもはるかに高温(75K)で生じるが、ふたつのドメインの比はFig.12(b)のように3:7で低温側では一定して

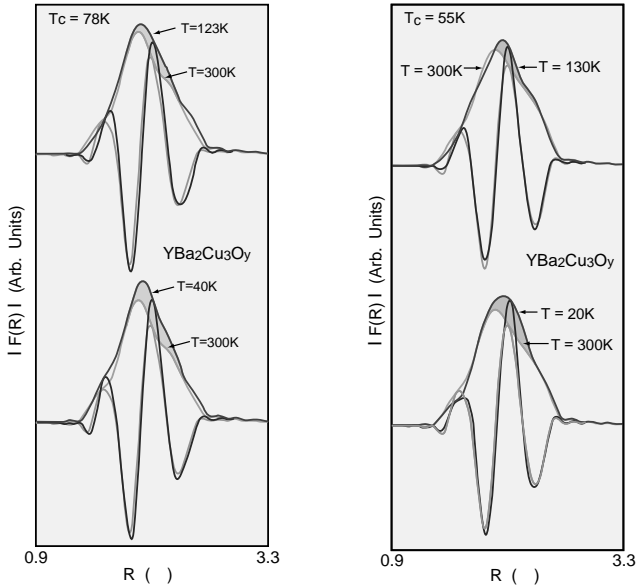


Fig.15 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>単結晶(電場ベクトルがab面に平行な場合)の偏光依存Cu K-EXAFSのフーリエ変換の結果, T<sub>c</sub>=78.5K(左)とT<sub>c</sub>=55K(右)(Ref.23より転載)

いる。Bi2212に比べると弱い超構造をもつことから、LSCOにおいても、低温側で局所構造が長短2種類のCu-O結合をもつストライプ構造が生じていることが示された。また同時にT<sub>c</sub>近傍および高温側(~1.6T<sub>c</sub>)で頂点酸素と面内酸素とのCu-O結合距離にフォノン異常が観測された<sup>19,20</sup>。フォノン異常は後述するYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>でも観測された<sup>21-23</sup>。このことは高温超電導の機構に格子が深く関わっていることを示唆している。

偏光EXAFSの結果から、低温で面内のCu-O距離が増大し、頂点酸素とのCu-O距離が逆に減少する。このような実験事実を説明する局所構造歪みはどのようなものがあるかを考察した。Fig.13にCuO<sub>6</sub>八面体ユニットの変型を模式的に示した。aに示すLTT歪みというのはCu-O結合を軸として八面体ユニットが回転する歪みであるが、この場合は回転軸となるCu-O結合に直交するCu-O結合は増大し頂点酸素は接近する。bのLTO歪みではCu-O結合から45度傾いた方向に回転軸があるので全ての結合距離が増大する。ヤーンテラー変型はcに示すように面内の結合距離は短くなるが頂点酸素のCu-O結合距離は増大する。また擬ヤーンテラー変型ではdに示すように、面内の結合のうち向かい合う2個のみ結合距離が減少するが頂点酸素のCu-O結合距離は増大する。これらのモデルの中で実験結果に合うものは八面体ユニットの傾斜によるaまたはbになる。最終的には結合距離の長さとそのドメインの存在比率を説明できるのはaに示すLTT歪みだけとなる。Fig.14にLSCOにおける局所歪みとストライプの関係を模式的に示した。歪んだ領域は超構造の周期と局所構造の比から~8Åの幅を持ち、周期が~16Åで歪みがない領域を

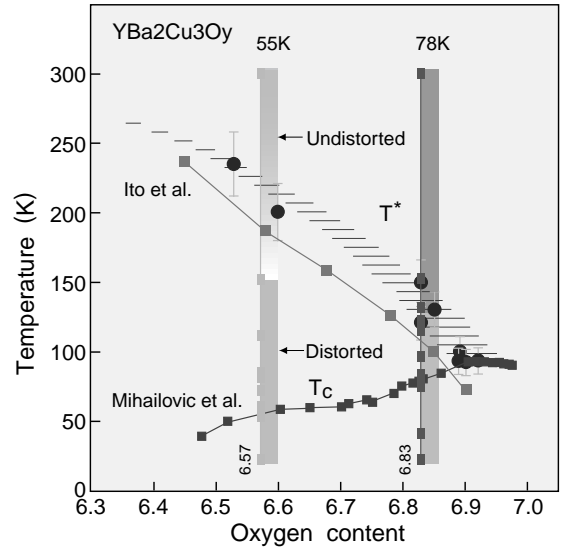


Fig.16 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の超電導と局所構造の歪みを模式的に示す相図(Ref.23より転載)

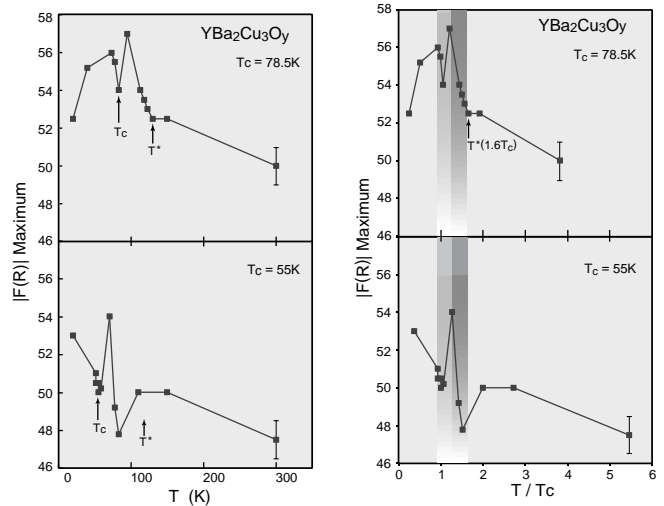


Fig.17 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>単結晶の偏光依存Cu K-EXAFS(電場ベクトルがab面に平行な場合)のフーリエ変換のCu-Oピーク強度温度依存性(Ref.23より転載)

はさんで縞状構造を形成しているモデルが考えられた<sup>19,20</sup>。

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(YBCO)

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>ではストライプはあらわれるのであろうか。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜配向試料の局所構造の温度依存性を偏光EXAFSにより調べ、面内のCu-O結合にT<sub>c</sub>より高温側から始まるフォノン異常をみいだした。面間(頂点酸素)のフォノン異常はT<sub>c</sub>近傍でのみ観測されCu-O結合のゆらぎが発散するような変化を示すのに対して、面内のCu-O結合ではフォノン異常はT<sub>c</sub>より高温側(~1.6T<sub>c</sub>)からはじまる。それはゆるやかに大きくなりT<sub>c</sub>でステップ状に変化して正常に戻る。面間の異常がT<sub>c</sub>近傍でのみ観測されるのに対して、スピンギャップの観測される温度(T\*=120K)

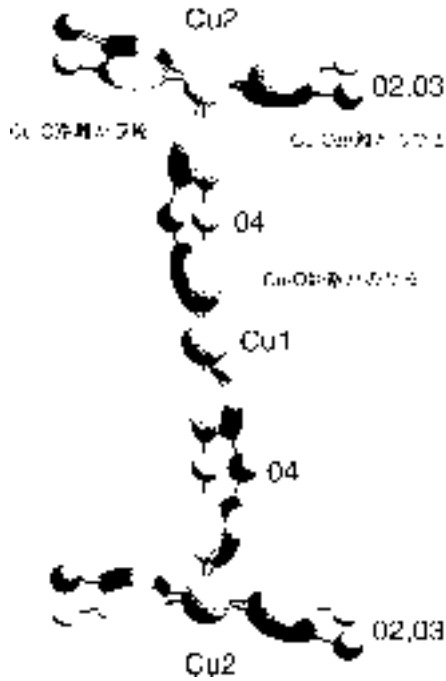


Fig.18 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>の局所歪み (Ref.22より転載)

に近い高温側から異常が観測されることから、当初このフォノン異常をスピン-重項の近距離秩序形成に関連したスピン-格子相互作用と考えた<sup>21)</sup>。これが正しければRVB的なスピンゆらぎの機構を支持する結果を得たことになる。

しかしYBCOでは格子異常のあらわれる温度がT\*に近いストライプに対応する格子歪みをみているとしても擬ギャップと直接、関連するのははっきりしない。T\*の関連を議論するためにはT\*が上昇するアンダードープ領域でドーピング依存性を調べる必用があった。このためレーザーブレーションによりキャリアを制御したYBCOを作製し局所構造の温度変化を詳細に調べた<sup>22,23)</sup>。Fig.15にT<sub>c</sub>=78.5Kおよび55KのYBCOのab面のCu-O結合に電場ベクトルが平行な場合の偏光EXAFSを測定した。この図から低温側では結合距離の増大する格子歪みが低温で生じることがわかる。Fig.16に格子歪みと超電導の相図を比較した。ここでT\*はスピン励起あるいは電荷励起に擬ギャップが観測される温度を示す。格子歪みはT\*以下(近傍)で起っているように見える。一方、Fig.17に示される面内のCu-O結合に対応するフーリエ変換のピーク強度にフォノン異常が観測される。T\*\*で示す格子の異常の開始温度はT<sub>c</sub>で規格化した温度でプロットするとドーピングによらず~1.6T<sub>c</sub>となり、格子不安定性とは異なりキャリアに依存したものであることがはっきりした。

まとめるとYBCOでは局所格子の歪みが擬ギャップ近傍、少なくともそれ以下の温度で生じること、またキャリアに依存したフォノン異常は~1.6T<sub>c</sub>からはじまり転移点

以下で正常にもどることがはっきりした。局所格子の歪みがストライプ形成を意味しているとする Fig.18に示されるようにLTT的なドメインが上下で連結されCDW的な電荷ストライプが形成されるものと考えられる。このストライプが秩序構造を持つ場合、量子細線同士のジョセフソン結合と考えると状態密度ピークにフェルミ面が一致した時にT<sub>c</sub>が増大する可能性がある<sup>16)</sup>。なおLTT的なCuO<sub>2</sub>ユニットの変型により生じるCu<sub>3d</sub>軌道の歪みを双極子遷移の範囲では禁制であるが、(局所的な歪みがある場合にはp状態との混成により観測される)Cu1s->3dピークの面内分布から確かめられている<sup>24)</sup>。

La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>のMI転移近傍での非局在ホールの減少もCu L-XANESの実験から明らかとなった<sup>25)</sup>。格子変調のドーピング依存性が重要課題で異常金属相として知られるアンダードープ領域で観測される疑ギャップ(電荷、スピンの励起にみられるギャップ)との関連を明らかにすることが急務である。

## § 5 まとめと今後の課題

これまでの実験から得られた局所格子に関する結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 高温超電導の発現に伴い局所構造の温度依存にはフォノン異常とみられるゆらぎの増大が超電導転移付近に観測される。
- (2) フォノン異常のはじまりはドーピングに依存しT<sub>c</sub>に比例する(格子不安定性と区別されるキャリアに起因した現象である)。
- (3) フォノン異常のはじまりよりさらに高い温度(T<sub>D</sub>)で格子歪みもドメインとそうでないドメインが生じる。この温度は疑ギャップ温度に対応しているように見える。
- (4) 格子歪みもドメインとそうでないドメインは20-25周期で整列し、ストライプを形成し、一次元的な電子状態をもたらす。

これらの事実が超電導機構(高温超電導の特異性)とどのような関連を持つのであろうか。これまでの理論・実験との関連を以下に考察する。X線吸収スペクトルで得られた結論(CuO<sub>2</sub>面の変調構造)は格子振動より遙かに早い時間スケールで局所構造をプローブすることによって明らかになったもので、平均構造を与えるX線や電子線回折では観測されない。これは中性子散乱においても共通的にみいだされている強誘電体的な分極したドメインがつくる格子変調<sup>26)</sup>と本質的に同一の現象と考えられる。また最近、中性子散乱によりスピンと電荷が交互にCuO<sub>2</sub>面で整列するストライプが報告されている<sup>27)</sup>。さらにNQR<sup>28)</sup>やNMR

においてCuO<sub>2</sub>面には低温側でふたつの異なるCuサイトがありそれが頂点酸素の傾きによって生じると考えられる。このことはEXAFSによってとらえられたCuO<sub>6</sub>の傾きによって生じるCuO<sub>2</sub>面の格子歪みと矛盾しない。またメスパウアー効果やEPRの結果も反強磁性の絶縁相と金属相への相分離を示唆するものであるが、これらがストライプにおける格子歪みによりキャリアが局在したドメインと非局在ドメインに対応する。さらに相分離を裏付ける証拠は電荷ダイナミクスである。常電導状態の光学伝導度の周波数依存性はCuO<sub>2</sub>面の緩和時間の異なるふたつのキャリアによって説明できる<sup>29)</sup>。長い緩和時間のキャリアは局在したポーラロンのようなキャリアに対応するとすれば、微視構造、磁気共鳴、輸送的性質の結果は全て相分離あるいはそれによって形成されるストライプを支持している。

相分離したふたつの相の共存がフェルミ液体的な準粒子であると考えられるかどうかは未解決の問題であるが、ストライプのもたらす次元バンドによる状態密度の増大が高温超電導を説明できるとする考えの他、密度ゆらぎによる新たなペアリングの機構も提案されている<sup>30)</sup>。この他、通常の超電導ギャップよりはるかに高いエネルギースケールのペアリングを示唆する超電導状態の電荷ダイナミクスから、ボゾンによるペアリング機構が提案されている<sup>31)</sup>。いずれのシナリオにせよ低温でのCuO<sub>2</sub>面の格子変調の周期が超電導のコヒーレンス長と同程度であることから、電荷(格子)の密接な関与は間違いない。これからの課題はストライプのもたらす次元電子状態を角度分解光電子分光により格子変調と関連させて調べることとアンダードープ領域の疑ギャップとの関連を明らかにすることである。国際会議<sup>32)</sup>を契機としてストライプに関する関心が急速に高まりつつあるが、当所の研究グループはローマ大学との国際的な共同研究によって先鞭をつけた。

## 謝 辞

ストライプ、格子歪みに関する一連の研究における共同研究者であるローマ大学のM. Missori, N. Saini, A. Lanzaraの諸氏とA. Bianconi教授に感謝の意を表す。YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>薄膜に関する仕事は寺島孝仁、坂東尚周, J. Zegenhagen, T. Haageの諸氏との共同研究によるものである。

## 参 考 文 献

1) 大柳宏之, Role of Oxygen Atoms in High Tc Superconductivity Studied by X-Ray Absorption Fine Structure, Proc. of ETL Workshop on High

Temperature Superconductors, Bulletin of the Electrotechnical Laboratory 58 (1994).

- 2) 大柳宏之, X-Ray Absorption Fine Structure, Application of Synchrotron Radiation to Material Analysis ed. by H. Saisho and Y. Goshi, 1996 Elsevier Science B.V.
- 3) 大柳宏之, 岡邦彦, 鷗木博海, 西原美一, 村田恵三, 山口博隆, 松下正<sup>A</sup>, 徳本圓, 木村錫一 (A: 高工研): Polarized X-Ray Absorption Fine Structure of La<sub>2</sub>CuO<sub>4-y</sub> Single Crystal, J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989) 2896.
- 4) 大柳宏之, C. FONNE<sup>A</sup>, D. GUTKNECHT<sup>A</sup>, P. DRESSLER<sup>A</sup>, R<sup>A</sup> HENCK, M-O. LAMPERT<sup>A</sup> (<sup>A</sup>EURYSIS), ゲルマニウム100ピクセルアレイ検出器の開発に成功—世界初のモノリシック半導体X線検出器—, 電総研ニュース No. 589.
- 5) C. Li<sup>A</sup>, M. Pompa<sup>A</sup>, A.C. Castellano<sup>A</sup>, S. Della Longa<sup>B</sup>, A. Bianconi<sup>A</sup> (<sup>A</sup>ローマ大, <sup>B</sup>ラキア大), One-electron excitations and shake-up satellites in Cu K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> by full multiple scattering analysis in real space, Physica C175 (1991) 369-380.
- 6) 大柳宏之, 西原美一, 村田恵三, 山口博隆, 鷗木博海, 伊原英雄, 松下正<sup>A</sup>, 徳本圓, 木村錫一 (<sup>A</sup>高工研), X-Ray Absorption Near-Edge Studies of La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>, J. of Phys. Soc. of Jpn., 58 (1989) 3324-3327.
- 7) 徳本圓, 伊原英雄, 松原俊哉, 平林正之, 寺田教男, 大柳宏之, 村田恵三, 木村錫一, Evidence of Critical Oxygen Concentration at y=6.7-6.8 for 90K Superconductivity in Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1565-1568.
- 8) 大柳宏之, 伊原英雄, 松原俊哉, 徳本圓, 松下正<sup>A</sup>, 平林正之, 村田恵三, 寺田教男, 八百隆文, 岩崎博<sup>A</sup>, 木村錫一 (<sup>A</sup>高工研), Valence Study of Orthorhombic and Tetragonal Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>: The Role of Oxygen Vacancies in High Tc Superconductivity, Japan. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1561-1564.
- 9) 大柳宏之, 伊原英雄, 松下正<sup>A</sup>, 平林正之, 寺田教男, 徳本圓, 千崎清志, 木村錫一, 八百隆文 (<sup>A</sup>高工研), Short Range Order in High Tc Superconductors Ba<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>CuO<sub>3-y</sub> and Sr<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>CuO<sub>4-y</sub>, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L828-831.
- 10) 大柳宏之, 小原春彦, 山口博隆, 村田恵三, 伊原英雄, 松下正<sup>A</sup>, 徳本圓, 西原美一, 木村錫一 (<sup>A</sup>高工研), X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Fe-Doped Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>, J. Of Phys. Soc. of Jpn. 58 (1989)

- 2140-2146.
- 11) 西原美一, 小原春彦, 片山利一, 大柳宏之, 村田恵三, 木村錫一, 梶村皓二, Mossbauer and Magnetization Study of  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6.9}$ , J. of Phys. Soc. of Jpn. 58 (1989) 2925-2929.
  - 12) 大柳宏之, 横山侑子, 山口博隆, 桑原裕司<sup>A</sup>, 片山利一, 西原美一 (A: 理研): Role of Oxygen in Superconductivity of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  Studied by X-ray Absorption Near-edge Structure, Phys. Rev. B 42 (1990) 10136.
  - 13) 大柳宏之, Nd系高温超電導体の還元効果—XANESによる研究—, 固体物理 26 (1991) 39-44.
  - 14) 大柳宏之, 横山侑子, 山口博隆, 片山利一, 西原美一, 桑原裕司<sup>A</sup> (A: 理研): The Role of Oxygen Defects in Superconductivity of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  Studied by X-Ray Absorption Fine Structure, Physica C185-189 (1991) 841-842.
  - 15) A. Bianconi<sup>A</sup>, M. Missori<sup>A</sup>, 大柳宏之, 山口博隆, D. Ha, 西原美一, S. Della Longa<sup>A</sup> (A: ローマ大): The Measurement of the Polaron Size in the Metallic Phase of Cuprate Superconductors, Europhysics Letters 31 (1995) 411.
  - 16) A. Bianconi<sup>A</sup>, M. Missori<sup>A</sup>, N.L. Saini<sup>A</sup>, 大柳宏之, 山口博隆, D. Ha, 西原美一, (A ローマ大), High Critical Temperature in a Superlattice of Quantum Wires, J. of Superconductivity 8 (1995) 545-548.
  - 17) A. Bianconi<sup>A</sup>, N.L. Saini<sup>A</sup>, T. Rossetti<sup>A</sup>, A. Lanzara<sup>A</sup>, A. Perali<sup>A</sup>, M. Missori<sup>A</sup>, 大柳宏之, 山口博隆, 西原美一, D. Ha, Stripe structure in the  $\text{CuO}_2$  plane of perovskite superconductors, Phys. Rev. B54 (1996) 12018-12021.
  - 18) A. Bianconi<sup>A</sup>, M. Lusignoli<sup>A</sup>, N.L. Saini<sup>A</sup>, P. Bordet<sup>B</sup>, A. Kvikic<sup>C</sup>, P.G. Radaelli (A ローマ大, B CNRS, C ESRF, D ラウエランジェビン研), Stripe structure of the  $\text{CuO}_2$  plane in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$  by anomalous x-ray diffraction, Phys. Rev. B54 (1996) 4310-4314.
  - 19) A. Bianconi<sup>A</sup>, N.L. Saini<sup>A</sup>, M. Missori<sup>A</sup>, T. Rossetti<sup>A</sup>, 大柳宏之, 山口博隆, 岡邦彦, 伊藤利充 (A: ローマ大), Determination of the Local Lattice Distortions in the  $\text{CuO}_2$  Plane of  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3412-3415.
  - 20) N.L. Saini<sup>A</sup>, A. Lanzara<sup>A</sup>, A. Bianconi<sup>A</sup>, 大柳宏之, 山口博隆, 岡邦彦, 伊藤利充 (A ローマ大): Local lattice instability and stripes in the  $\text{CuO}_2$  plane of the  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  system by polarized XANES and EXAFS, Phys. Rev. B 55, 12759 (1997) .
  - 21) 大柳宏之, 木村英和<sup>A</sup>, 寺島孝仁<sup>B</sup>, 坂東尚周<sup>B</sup> (A: NEC, B: 京大): Local lattice anomalies in epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin film studied by X-ray absorption fine structure, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 2563-2571.
  - 22) 大柳宏之, J. Zegenhagen<sup>A</sup> (A マックスプランク研), Local Lattice Anomalies in Underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Probed by X-ray Absorption Fine Structure, J. of Superconductivity 10 (1997) 415-419.
  - 23) 大柳宏之, J. Zegenhagen<sup>A</sup>, T. Haage<sup>A</sup> (A マックスプランク研), Local Lattice Distortions in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ : Doping Dependence, J. Superconductivity, in press.
  - 24) N.L. Saini<sup>A</sup>, A. Lanzara<sup>A</sup>, A. Bianconi<sup>A</sup>, 大柳宏之 (A ローマ大), High Resolution polarized EXAFS study of asymmetric local displacements in the  $\text{CuO}_2$  plane, to be published in Phys. Rev. B.
  - 25) N.L. Saini<sup>A</sup>, A. Lanzara<sup>A</sup>, A. Bianconi<sup>A</sup>, Daniel Law<sup>B</sup>, A. Menovsky<sup>C</sup>, K. Garg<sup>D</sup>, 大柳宏之 (A ローマ大, B ダレズペリ研, C ファンデアワールス研, D ラジャスタン大), Decrease of Itinerant Holes near the Metal to Insulator Crossover in Superconducting  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ , J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 393-396.
  - 26) T. Egami and S. Billinge in "Physical Properties of High-Temperature Superconductors V" ed. by D.M. Ginsberg (World Scientific, Singapore 1996).
  - 27) J.M. Tranquada, D.J. Buttrey, V. Sachan and J.E. Lorenzo, Simultaneous Ordering of Holes and Spins in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$ , Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1003.
  - 28) P.C. Hammel et al., Phase Separation in Cuprate Superconductors" ed. by E. Sigmund and K.A. Muller (Springer Berlin 1994) p.185.
  - 29) D. Mihailovic and K.A. Muller, The Two-Component Paradigm for Superconductivity in the Cuprates, High-T<sub>c</sub> Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery (Kluwer Academic Publishers 1997), p. 243-256.
  - 30) J. Ranninger, S. Robaszkiewicz and S. Tabor, Phys. Rev. B37 (1988) 9410.
  - 31) 1996年, 1998年に International Conference on Stripes and High T<sub>c</sub> Superconductivity が開催され第三回が2000年に予定されている。  
(1999. 2.25 受付)