

〔研究〕

Cu-1234 単結晶の育成と物性評価

Crystal Growth and Physical Properties of Cu-1234

田中康資	常盤和靖	伊豫彰	原島栄喜
Y. TANAKA	K. TOKIWA	A. IYO	E. HARASHIMA
田中浩介	徳本 圓	塚本 桓世	椿 義徳
K. TANAKA	M. TOKUMOTO	T. TSUKAMOTO	Y. TSUBAKI
S. K. AGARWAL	寺田教男	平林正之	伊原英雄
S. K. AGARWAL	N. TERADA	M. HIRABAYASHI	H. IHARA

Single crystals of Cu-1234 were synthesized. The conductivity along c-axis was measured and discussed based on a simple one band picture. It suggested that the transport along the c-axis is coherent.

§ 1 序 論

超電導対ポテンシャル Δ を制御して,デバイスを作ろうと思った時,制御しようと思った以上の Δ の空間的な変化が,すでに原材料に内在していると困ってしまうことがある。作りたいところにジョセフソン接合が作れず,あってほしくないところに,イントリンシックジョセフソン接合が群れをなしていたりすると,挫けてしまう人もたくさんでくる。

Cu-1234 は,高温超電導体としてはデバイス設計者に「やさしい」唯一の候補である¹⁻⁵⁾。118K以上の高い超電導臨界温度 T_c , 多結晶の配向試料の上部臨界磁場の温度依存性から評価された, c 軸方向での長いコヒーレンス長 (ξ_c) は c 軸積層デバイスという王道を拓くだろう^{4,5)}。多くの研究者に元気をだしてもらうために, ξ_c や超電導異方性をフラックスフロー抵抗の磁場に対する角度依存性, 磁気トルク, 常電導状態の電気伝導度, c 軸積層ジョセフソン接合の特性の評価で多角的に行いたい。このような物性評価を, 薄膜作製に先立ち, できるような単結晶の作製を意図してこの研究は行われた。ここでは, 単結晶の育成装置の開発, 単結晶の育成, 常電導状態の電気伝導度の評価をおこなったので, それを報告する^{3,4)}。

§ 2 単結晶育成のための装置開発

Cu-1234 の単結晶育成は高圧合成装置により行った。我々のグループでは, ベルト型と六方アンビル型の二つの型の高圧合成装置が利用可能である。温度の安定のため,

空冷ではなく水冷式のもの望ましいこと, 24 時間以上の連続安定運転ができることが望ましいこと, 少しでも試料合成空間が広いことの三点から, 今回はベルト型高圧合成装置を採用した。また, 六方アンビル型は取り扱いが容易で, 物質探索に主に使用されているため, 長時間占有するというわけにもいかなかった事情もある。

今回の合成のために, それまで, 手動であった, 圧力と温度の制御を自動制御に切り替えた。ただし, 商業的に入手可能な制御装置では, 単結晶育成のための十分な安定度が達成できず, 一桁以上安定度を向上させるために制御システムを構築しなおしている。

商業的に入手可能な制御装置では, 電流と電圧の位相を加味した制御が, 働いていなかった。高圧合成装置は炭素の筒型のヒーターに電流を流すことによって, 加熱を行っている。この炭素のヒーターへの電力供給は, だいたい百アンペア前後の電流と, 数ボルトの電圧によって行っている。商用電源は二百ボルトであるから, それから, トランスによって降圧して目的とする電力源を得ている。トランスからみて, 商用電源を一次側, 炭素ヒーター側を二次側とする。

もともと, 導入したシステムでは, 一次側の電流と電圧を電力計で観測して, 位相を含めた電力の計算をしていたが, 電流は電流トランスを使って測定しているため観測値と実際との位相のずれがある。電圧にたいして位相のずれの補正を行わなければ, 正しい電力が測定できない。導入したシステムでは, この補正がうまくいっていなかった。

短時間の運転であれば, 炭素ヒーターの抵抗値の変化は

KEY WORD : Single crystal, c-axis conductivity, Cu-1234, Coherent transport

みられないのであるが、24時間以上の連続運転では、炭素ヒーターの抵抗値は徐々にかわってくる。実際には抵抗値は増加してくる。電力一定の制御を行うため、制御系は電流を下げなければいけないのであるが、かえって電流を増加させる制御を行っていた。電流を増加させると、見かけ上の電力がさがり、ますます電流を増やすという、フィードバック不良の事態に陥っていた。このフィードバック不良は、電圧の位相補正がうまく働いていないからだと判断した。

そこで、制御のための計測値を、二次側からとることにした。炭素ヒーターの抵抗は小さいので、二次側での電流、電圧の位相のずれは無視できる。電力を電流と電圧の絶対値の積と考え、制御システムを構築しなおした。同時に、システムの応答時間と応答性などを見直した。ブロックダイアグラムを図1に示す。



図1 高圧合成装置安定化のための制御システムの概略図

この制御系で得られた安定度を図2に炭素ヒーターの抵抗値の変化として示す。従来は、運転時間は10~20時間が限度で、その時の安定度も1%~5%程度であったが、今回の改造で、運転時間は50~100時間、安定度も図2に示すように、±0.1%にまで向上した。

最後に、炭素ヒーターにクラックなどが入った時の緊急事態がどの程度の時間でシステムの安定度に影響を与えるか、図3に示した。図3では1分より短い応答性で、抵抗値が0.5%程度変化し、そこから急速な炭素ヒーターの劣化が始まっているのがわかる。長時間の超安定性を目指しているシステムだが、制御は数分おきに行えば良いのではなく、1分を下回る時間間隔で制御を行わなければいけない点が高圧合成装置の長時間安定運転の難しさの一つとなっている。

§ 3 輸送特性測定のための手法開発:
修正モンゴメリー法

3.1 序 論

高温超電導体のab面内、c軸方向の電気伝導性を調べる

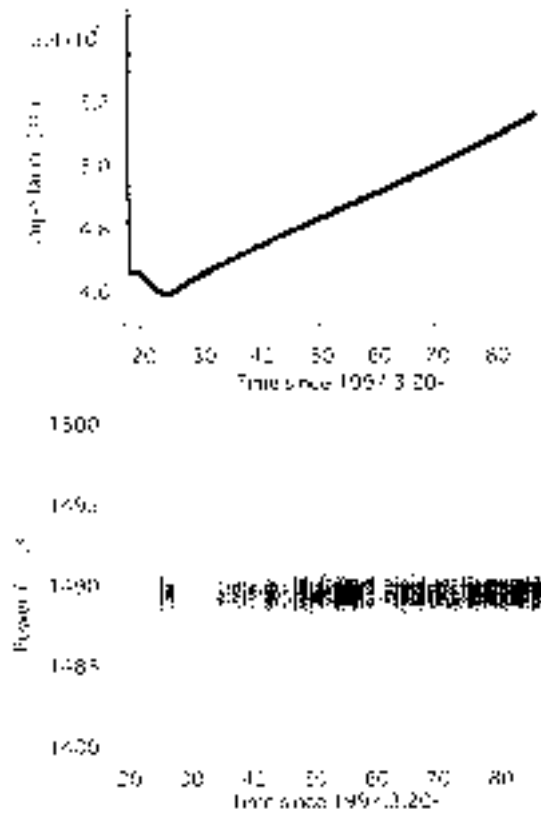


図2 高圧合成装置の安定化。電力は二次側で計測していて、単位はWである。

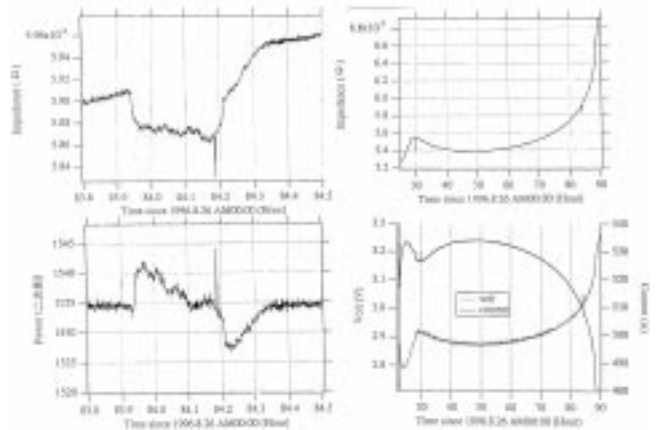


図3 高圧合成装置のトラブル時の応答性と時定数

時 Montgomery法が良く使われている⁶⁾。この方法は試料が大きく電極面積が試料の面積に対して小さい時には、確からしい値を与えているようである。しかし、本稿で扱っているような、高圧合成により育成された単結晶は、大きくてもせいぜい $200 \times 100 \times 40 \mu\text{m}^3$ 程度の大きさしかない。使っている金の電極の直径が $20 \mu\text{m}$ 程度もあり、電極面積も $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 以上あったりするので、電極面積を考慮に入れなければ、確かな値はだせない。この節では、有限電極面積を考慮にいれるように、Montgomery法を拡張する。

この方法を以後、修正 Montgomery 法と呼ぶことにする。第3.2.1節ではMaxwellの方程式とOhmの法則から始まる基本方程式をまとめる。第3.3節では、電極の形状を工夫し、自由度を一つおとし、二次元の問題に帰着させる良い方法を提案する。この方法によって、本家 Montgomery 法にあった自由度が一つ多いために考えなければならなかった「有効厚み」の見積もりがいらなくなり、その見積もりによって生じる誤差がなくなる。第3.4節では、実験の生データから、*c*軸電気伝導度を導き出す手順について記述する。解析結果は第3.6節でしめす。第3.7節では、試料中の等電位面と電流の流線について議論する。また、従来の4端子法で求めた、*ab*面内の電気伝導度と修正 Montgomery 法で求めた、*ab*面内の電気伝導度も比較する。最後に修正 Montgomery 法についてまとめる。

3.2 解析手法

基本方程式

この節では、Montgomeryによって使われた基本方程式についてまとめる。一連の基本方程式については、Montgomeryの論文には記述されていない⁶⁾。それらは、van der Pauwの仕事まで遡らなければならない⁷⁾。試料中の電界と電流については、Maxwellの方程式と、Ohmの法則によって決定される。Ohmの法則は統計力学と現象論的な仮定に基づいているので、Maxwellの方程式には含まれていない。これらの式は

$$\text{rot}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\text{rot}\vec{E} = 0 \quad (\because -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} = 0) \quad (2)$$

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (3)$$

ここで、 \vec{E} 、 \vec{B} 、 \vec{j} と σ はそれぞれ、電界の強さ、磁束密度、電流密度、電気伝導度テンソルである。 \sim でテンソルを表した。ここで注意を促したいのは \vec{j} の単位は A/m^2 であるということである。また、ここでは外部から磁場がかかっていないとした。電気伝導度は次のように書きあらわされる。

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (4)$$

ここで、非対角成分はすべて零であるとおいてしまう。 $(\sigma_{xy} = \sigma_{xz} = \sigma_{yx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = \sigma_{zy} = 0)$ 超電導体がorthorhombicかtetragonalかの晶形に属して、電流が必ず等電位面に対して垂直に、つまり電場がかかっているのと同じ方向に

流れていると思ってしまうのである。また、試料内部で電流が湧き出してくるところはないとして、

$$\text{div}\vec{j} = 0 \quad (\text{In the sample}) \quad (5)$$

ここでスカラーポテンシャル ϕ を定義し、(5)式を(3)式を使用して変形する。

$$\vec{E} = -\text{grad}\phi \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{div}\vec{j} &= \text{div}(\sigma\vec{E}) \\ &= -\text{div}(\sigma\text{grad}\phi) = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

(7)式を展開することによって試料内部の電界に対する基本方程式をえることができる。

$$\sigma_{xx} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \sigma_{yy} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \sigma_{zz} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0 \quad (8)$$

また、電極は電荷の湧き出し口とみなす。さらに、金の電極は試料より 10^5 倍以上電気伝導度が良いとみなす。また、電極面では、あらゆるところで等電位であるとも仮定する。この電極に対する境界条件は次のようにかける。

$$\text{div}\vec{j} \neq 0 \quad (\text{On the contact}) \quad (9)$$

$$\phi = \text{constant} \quad (\text{On the same contact}) \quad (10)$$

(8)式、(9)式と(10)式は試料中の電界を解く時に一番大切な式となる。Wasscherが指摘したように、電気伝導度を計算し易くするために、モデルの大きさをかえてもよい⁸⁾。モデルの大きさを変えた効果は、電気伝導度テンソルに幾ばくかの定数項がかかるという効果しか生み出さない。その定数項にあたる変換係数を知っていれば、異なった大きさの試料の間で、電気伝導度テンソルの読み替えができる。Fortran90で計算プログラムを書く時には、この変換を有効に利用する。さて、そこで、試料の大きさの変換と電気伝導度テンソルの間の関係を求めておこう。ただし、この時、試料の上についている電極もそのまま位相変換しなければならないことを忘れないでおこう。もともとの試料の大きさを表す座標が x, y, z であったとする。これは実際に測定対象となる結晶の実スケールだと思えば良い。さて変換前の試料中の (x, y, z) で指定される点が、変換後のモデルでは (x', y', z') に移ったとしよう。この変換は次のように書き表わせる。

$$\begin{aligned}x' &= x/l_x \\y' &= x/l_y \\z' &= x/l_z\end{aligned}\quad (11)$$

ここで, l_x, l_y, l_z は変換係数である。(8)式を(11)式を使って変換すると,

$$\frac{\sigma_{xx}}{l_x^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x'^2} + \frac{\sigma_{yy}}{l_y^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y'^2} + \frac{\sigma_{zz}}{l_z^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z'^2} \quad (12)$$

従って, 変換後の電気伝導度テンソルは(8)式の形と(12)式の形を比較することによって以下のように定義できる。

$$\begin{aligned}\sigma'_{xx'} &\equiv \sigma_{xx} / l_x^2 \\ \sigma'_{yy'} &\equiv \sigma_{yy} / l_y^2 \\ \sigma'_{zz'} &\equiv \sigma_{zz} / l_z^2\end{aligned}\quad (13)$$

(13)式を使用すると(12)式は(8)式と同等の形式の式へ変換される。

$$\sigma'_{xx'} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x'^2} + \sigma'_{yy'} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y'^2} + \sigma'_{zz'} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z'^2} \quad (14)$$

この変換では, 異なる二つの点の間の電位差は保たれるという性質がある。これを分かりやすく説明するために, 変換前の2点を P_1, P_2 としよう。(11)式の変換によって, P_1 は P_1' へ, P_2 は P_2' に移ったとしよう。この2点間のポテンシャルの違いは, 以下に示すように一定に保たれる。

$$\begin{aligned}\phi(P_1) - \phi(P_2) &= \int_{P_1}^{P_2} \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \phi}{\partial z} dz \\ &= \int_{P_1'}^{P_2'} \frac{\partial \phi}{\partial x'} dx' + \frac{\partial \phi}{\partial y'} dy' + \frac{\partial \phi}{\partial z'} dz' \\ &= \phi(P_1') - \phi(P_2')\end{aligned}\quad (15)$$

さて, 注意しなければならないのは, この変換では, 電流密度も変換されて, 違う値になっているということである。シミュレーションでは電流密度と電位差(ポテンシャルの差)の比から電気伝導度を求めているので, 電流密度の変換は考慮に入れなければならない。そこで, 電流密度の変換係数を求めよう。上で述べたように同一電極上の電位はどこでも同じと仮定している。もし, xy 面に対して平行に電極をつけたとすれば, この電極上では, 電流は電極に対して垂直に流れなければならない。このような状況下では, 電極上の電流密度 j_z は(3)式と(6)式から,

$$j_z = -\sigma_{zz} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (16)$$

である。(11)式の変換によって(16)式は

$$j_z = -l_z^2 \sigma'_{zz'} \frac{\partial \phi}{\partial z'} = -l_z \sigma'_{zz'} \frac{\partial \phi}{\partial z'} \quad (17)$$

電極上での電流密度を以下のように定義すると, (17)式は(16)式とおなじ形式になる。

$$j'_z \equiv \frac{j_z}{l_z} \quad (18)$$

$$j'_z = -\sigma'_{zz'} \frac{\partial \phi}{\partial z'} \quad (19)$$

電流密度を電極上で積分して得られる全電流 I は

$$I = \int_S j_z dx dy = j_z \times S_{xy} \quad (20)$$

ここで $\int_S \dots dx dy$ は電極の上の積分を意味し, S_{xy} は電極面積である。(20)式の変換では

$$\begin{aligned}I &= \int_S j_z dx dy \\ &= \int_S l_z j'_z dx dy \\ &= \int_S l_z j'_z (l_x dx') (l_y dy') \\ &= (l_x l_y l_z) \int_S j'_z dx' dy' \\ &= (l_x l_y l_z) j'_z \int_S dx' dy' \\ &= (l_x l_y l_z) j'_z \times S'_{xy} \\ &= (l_x l_y l_z) \times I'\end{aligned}\quad (21)$$

(21)式の最後の書き替えでは, 変換後の全電流 I' を導入した。もちろん j_z は場所依存性があるから, 本当は, (20)式や(21)式のように積分記号の外に出すことはできないのだが, 出さなくても変換係数は同じになることが分かる。ここでは, より変換係数の導出を分かりやすくするために積分記号の外に j_z と j'_z を出した。

電位差 V と全電流 I の比は次のようになる。

$$\frac{I}{V} = (l_x l_y l_z) \frac{I'}{V} \quad (22)$$

Wasscher のももとの仕事では, 変換後の電気伝導度が1になるように変換係数 l_x, l_y, l_z が決められていた。Montgomery は $\sigma'_{xx'} = \sigma'_{yy'} = \sigma'_{zz'}$ としても $(l_x l_y l_z) = 1$ になるような変換係数 $l_x l_y l_z$ を採用している。ここでは, プログラム化しやすいようにこの2者とはことなる変換係数を採用している。それについては第3.3節でのべる。

3.3 2次元化モデル

Logan, Rice と Wick は直方体に点電極がついている場合について, 直方体中の電位を計算している⁹⁾。Montgomery は彼等の計算解析結果を流用して, Montgomery法を案出している。Montgomery法を利用して電気伝導度を解析す

る時なるべく系統誤差を小さくするためには、電極をなるべく小さくする必要はある。しかし、有限の電極面積をあらかじめ考慮した方法であれば、電極をあえて小さくする必要はない。この節では、そのような方法、「修正 Montgomery 法」を導き出す。

本稿では、 ab 面内の電気伝導度と c 軸方向の電気伝導度、そしてその比が主題となっている。ここでは、簡単のため、 a 軸方向の電気伝導度と b 軸方向への電気伝導度はだいたい等しいと考えてしまうことにする。もし、 a 軸方向への電気伝導度と c 軸方向の電気伝導度の比を知りたいければ、電流を ac 面に沿って流せば良いし、 b 軸方向と c 軸方向の電気伝導度の比を知りたいければ、 bc 面に平行に電気を流せば良い。このように ac 面に平行または、 bc 面に平行に電気を流すことができれば、実験データを二次元モデルに基づいて解析することが可能となる。

ここで、直方体をモデルとして採用することにする。図 4 に示すように、一对の広い面に一枚あたり二箇所、合計電極を四箇所つける。電流は xz 面に沿って流れるので、 σ_{yy} の項は考慮しなくてよくなる。つまり基本方程式の中から、 σ_{yy} に関する項がなくなる。 xz 面を碁盤の目に切り、第 3.2.1 節で取り扱った微分方程式を差分方程式に置き換えて、その差分方程式を数値的に解くことにする。ここで、碁盤の目の一つの大きさとして単位長さをとる。碁盤の目の数は、場合によって変えるが、だいたい 10×10 から 30×30 位の見当である。Logan, Rick と Wick の解析解は彼等の論文の表 1 に掲載されている。 10×10 の碁盤の目の数で行った数値解析の結果は、解析解と 5% の誤差の範囲で一致していた。

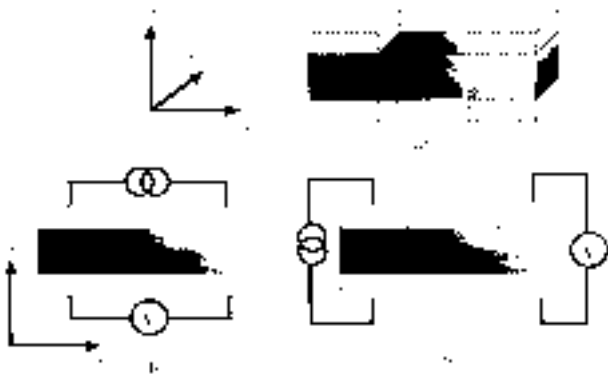


図 4 修正モンゴメリー法で使用するモデル

3.4 解析アルゴリズム

数値解析の結果と実験結果から、 ab 面内の電気伝導度 σ_{ab} と c 軸方向の電気伝導度 σ_c が Montgomery 法と同じ手

順を踏むことによって得られる。まずは、 V/I を σ_{xx} と σ_{zz} の比の関数として二つの場合に関して数値計算する。一つは電流の投入口と吸い出し口が同じ面に作られた異なる電極でなされていて、電位差はそれとは反対の面に設置された二つの電極の間で測るという形式。もう一つは、電流の投入口と吸い出し口が異なる面に作られた、向かい合った電極でなされている場合である。この場合には、残った電極の間で電位差が測られる。具体的には図 4-(b) と図 4-(c) にこの二つの形式が書かれている。それぞれの場合に関して、 V/I は $\sigma'_{xx}/\sigma'_{zz}$ の関数であり、 $\sigma'_{xx}, \sigma'_{zz}$ はモデルの伝導度である。つまり長方形を碁盤の目状に区切って、しかもその目のサイズが単位長さであるようなモデルにおける数値解である。図 4-(b) で計算される V/I を $R'_x \equiv (V/I)_x$ と表記することにし、また、図 4-(c) で計算される V/I を $R'_z \equiv (V/I)_z$ と表記することにする。数値計算で得られる値は R'_x そのものではなく、 $R'_x \times L_y$ である。 L_y は y 方向への試料の大きさである。まず、 $\sigma'_{xx}/\sigma'_{zz}$ の関数として、 $R'_x \times L_y$ と $R'_z \times L_y$ を計算する。そうすると、 R'_x/R'_z が $\sigma'_{xx}/\sigma'_{zz}$ の関数としてプロットできる。さらに、図 4-(b) の形で測定される V/I を $R_x \equiv (V/I)_x$ と表記することにし、また、図 4-(c) の形で測定される V/I を $R_z \equiv (V/I)_z$ と表記することにする。 R'_x/R'_z は (11) 式の変換に対して、不変の量である。言い換えれば、 $R'_x/R'_z = R_x/R_z$ である。 R_x/R_z が実験結果として得られれば、 $\sigma'_{xx}/\sigma'_{zz}$ をグラフから導き出せる。実験で使用した試料の大きさ、 R_x か R_z と $\sigma'_{xx}/\sigma'_{zz}$ があれば、 σ_{xx}/σ_{zz} は導きだせる。ここで強調しておきたいのは、 σ_{yy} が不明であっても、 σ_{xx} と σ_{zz} の比は導きだせるということだ。計算した関係というのは、 x 方向への試料の長さ、 x 方向への電極の幅の比にしか依っていないのである。

3.5 実験

確かな値を出すために、次の 2 つの点が重要である。一つは良い試料を捜し出すこと。ときどき、見かけは単結晶であるが、実はぜんぜん単結晶ではないという試料も見かけられる。試料の形も重要で、直方体で近似できそうな試料が望ましい。もう一つは電極と試料の間の接合である。電極は金蒸着で作られ、その上に銀ペーストで金線をつける。直径 $20 \mu m$ の金線をつた後、 $400^\circ C$ で約 15 分間アニールして良い接合を作る。

3.6 結果

図 5 に $x_{AgO} = 0.2$ の試料に関しての生データを掲載した。試料の素性等については第 4 節を参照していただきたい。 R_x の温度変化は金属的に見えるが、 R_z は非金属的に見える。 a 軸方向の抵抗率 ρ_a 、 b 軸方向の抵抗率 ρ_b は等しいとしてこれを ab 面内の抵抗率ということで、 ρ_{ab} とおく。

ρ_{ab} と c 軸方向の抵抗率 ρ_c とを修正 Montgomery 法で求めた。結果は、図6に示した。図6には従来の四端子法で決定された ρ_{ab} も同時に掲載した。修正 Montgomery 法で求めた ρ_{ab} と従来の四端子法で決定された ρ_{ab} の間の食い違いは 10% 以下である。 ρ_c の温度変化も非金属的ではない。

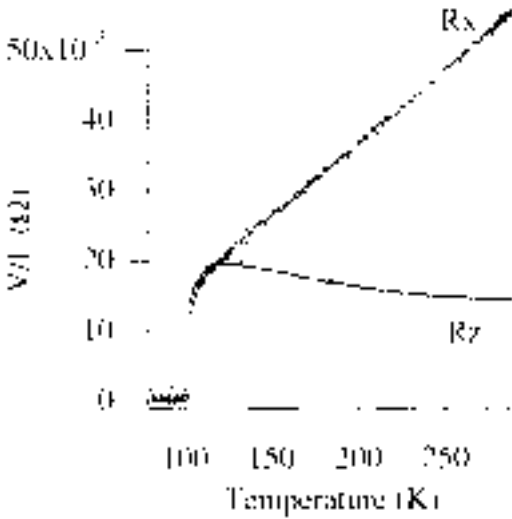


図5 測定生データ

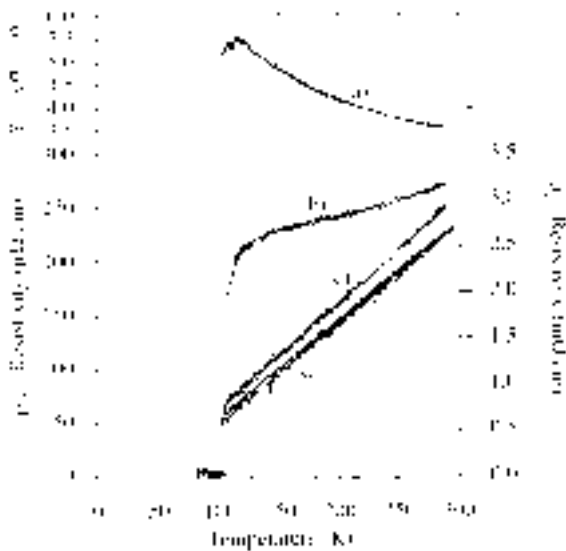


図6 電気伝導度 (b)は修正Montgomery法で求めた ρ_c (c)は修正Montgomery法で求めた ρ_{ab} (d)と(e)は従来の四端子法で求めた ρ_{ab} 。修正Montgomery法で求めた異方性も同時に掲載した。

「異方性」に相当する電気抵抗率の比の平方根 $\gamma_{\sigma(T)} \equiv \sqrt{\rho_c / \rho_{ab}}$ は電気伝導度と共に、図7に掲載しておいた。

3.7 議論

c 軸を z と読み替えよう。 R_z の温度依存性において、し

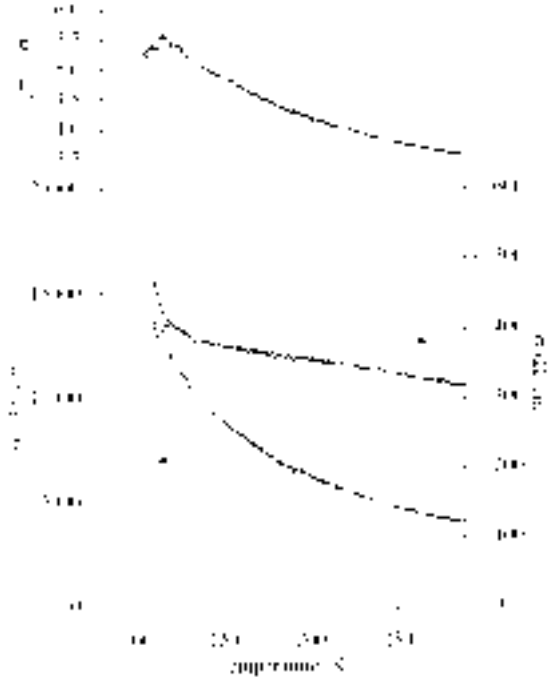


図7 異方性と電気伝導度



図8 異方性、 $\gamma_{\sigma}(T)=5.77$ における流線と等電位面。図4-(b)の形式で計算した流線と等電位面は(a),(b)に示す。図4-(c)の形式で計算した流線と等電位面は(c),(d)に示す。

ばしば、なだらかな山や、非金属的な温度変化が観測される。特に電気伝導度の異方性が小さい試料の薄い単結晶の測定では Hussey らが指摘するように、本質的ではないと考えられる温度変化が頻繁に観測される¹⁰⁾。低異方性の試料でしかも薄い試料の場合には、図4-(c)で示されるような形だけの測定では ρ_c は決まらないのである。それは ab 面内の伝導の寄与が R_z にあるからである。この寄与が R_z の見かけ上の異常の原因である。 ρ_{ab} 、 ρ_c が R_x 、 R_z にどのように寄与しているか、等電位面と電流の流線を示す形で、図8に示した。これは、 $x_{AgO}=0.2$ の試料に関して $\gamma_{\sigma(T)} = 5.77$ の場合の数値計算結果である。もし、 ρ_{ab} と ρ_c の寄

与をうまく取り込めれば、見かけ上の異常はなくなり、信頼できる値を得られる。低異方性の物質に関しては修正 Montgomery 法は効果がある。

本家 Montgomery 法では、電極は点電極として、電極面積は考えていない。ここで、電極面積について議論してみよう。 R_z/R_x と $(\gamma_{\sigma(T)} \times L_z/L_x)$ の関係が、本家 Montgomery 法の論文中の図3に書かれている。ただし、Montgomery の原著論文では、 R_z/R_x のかわりに R_z/R_l ($\gamma_{\sigma(T)} \times L_z/L_x$) のかわりに l_2/l_1 と記述されている。Montgomery の原著論文の図3と我々の計算した曲線とを比較してみよう。われわれの曲線は $x_{AgO}=0.2$ に対して行われたもので、図4-(a)で示されているような、 x 方向への試料の長さ、 x 方向への電極の幅の比は 25:61 である。図9に示すように、Montgomery の原著論文の図3の曲線と我々の使った曲線はすごくずれている。もし、電極面積を考慮に入れなかったとしたら、 $\gamma_{\sigma(T)}$ はもっと小さく見積もられてしまう。今回求めた値の正当性と、今回開発した修正 Montgomery 法の妥当性は、修正 Montgomery 法で求めた ρ_{ab} と従来の四端子法で決定された ρ_{ab} の間の食い違いがとても小さいこ

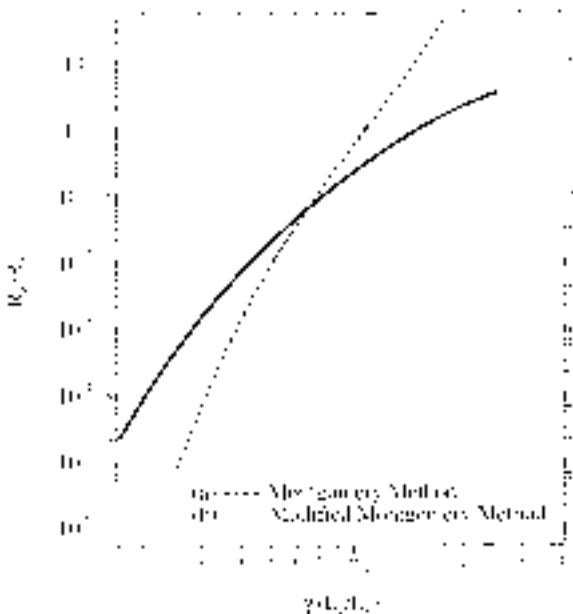


図9 (a)Montgomery法と(b)修正Montgomery法の比較

とから裏づけられた。

最後に、修正 Montgomery 法の大きな利点について言及しておこう。しばしば R_z/R_x がとても大きかったり、小さすぎたりして、 R_x と R_z のうちどちらか一方が測定不能になってしまうことがある。このような場合、 $\gamma_{\sigma(T)}$ を求めるための十分な情報が得られない。ところが、図9に示すように R_z/R_x のダイナミックレンジは電極面積を大きくする

ことによって小さくすることかできる。 $\gamma_{\sigma(T)}$ の値にだいたいの見当がついていれば、それに合わせて電極面積を調整して、測定できる範囲に R_z と R_x をおさめることができるのである。逆にダイナミックレンジが狭くてもよいから、精度がほしいときには、電極面積を小さくしていけばよいのである。電極幅の調整によるダイナミックレンジと測定精度の調整は、Montgomery 法にはなかった、修正 Montgomery 法独特の概念である。

3.8 まとめ

この節で有限電極面積を考慮した修正 Montgomery 法について述べた。この手法は小さな結晶の電気伝導度と異方性を求めるには有効である。この手法のために Fortran90 で解析プログラムを開発した。Cu-1234 の単結晶の $\gamma_{\sigma(T)}$ と電気伝導度を、この方法でもとめた。得られた ab 面内の電気抵抗率は、従来の四端子法で求めた抵抗率とほぼ一致した。修正 Montgomery 法では電極形状を工夫することが大切である。この工夫により次の3点の優位性が生じた。まず、2次元モデルが使えるようになった。それによりモデル化した面に対して垂直方向の電気伝導度の寄与を考慮にいれず、 $\gamma_{\sigma(T)}$ が解析できる。また、電極幅の調整によるダイナミックレンジと測定精度の調整ができるようになった。

§ 4 育成された単結晶について

単結晶の詳しい育成条件と基本的な物性については、締め切り期日の関係上ここで詳しく書くわけには行かなくなってしまったが、既報があるのでそれを参照していただきたい⁴⁾。

ここでは、得られた単結晶の大きさ、仕込み条件と、不純物である金についての知見とその金と T_c の関係についてまとめておく。

育成された単結晶の大きさは、取り出せるものでは、 $0.1 \times 0.02 \times 0.02 \text{ mm}^3$ が典型的な大きさである。板状というよりは、短冊状である。従って面の形状から、 ab 面、 ac 面を判断するのは難しい。 c 軸方向は、ラマン分光である程度判定可能である。514.5Å の入射光の条件では、入射光の電場方向が c 軸と平行の時、 500 cm^{-1} 付近に観測される頂点酸素のモードが強く観測されるからである。

短冊状の試料の広い面は2つある。比較的平らだが、溶融物が島状に固形化して乗っているように見える面が ab 面であることが多い。この島状のものは、単結晶育成時にフラックスの役割をしていたものであろう。もう一つの広い面はたいいてい、でこぼこしている。この面は ac 面であり、長方形の短い辺のほうは、 c 軸に相当しているようで

ある。

単結晶は、金のカプセル中で育成するが、取り出した時には、大きな単結晶が、 $10\mu\text{m}^3$ かそれ以下のちいさな結晶の中に埋もれてくっつきあっている。これを機械的に破壊し、破壊された破片の中から単結晶を探すのであるが、破壊される時に ab 面では、粒界で分離し、 ac 面は無理矢理ポキッと折られてフレッシュな面がでるということになっているらしい。ラマンなどの測定には、不純物の心配のない ac 面で、試料本来のスペクトルが観測されているようである。

取り出せた試料の最大の大きさは、育成条件と、破壊された破片をどれほど辛抱強く顕微鏡下で観察できたかに依存する。1 週間以上毎日早朝から夜中まで探し続ければ、運良く、 $0.35 \times 0.15 \times 0.03 \text{ mm}^3$ 程度の試料に巡り会うこともある。

電気伝導度の測定では、大きさ以外にも「形の良さ」つまり、直方体にどれほど近い形であるかということも重要な条件である。これは、第 3 節で述べたように、 c 軸電気伝導度の測定に修正モンゴメリー法を使用するための条件になるし、従来の 4 端子法で ab 面内の電気伝導度を測定するための条件にもなっている。

取り出すことはできなかったけれども、顕微鏡の下で確認できた最大の試料は長さ方向で約 0.5mm 程度であった。現在の野蛮な方法より上品な取り出し方が見つければ、このような試料の取り出しも可能になるであろう。

一つ注意しておかなければならないのは、大きな粒が必ずしも目的とする Cu-1234 の単結晶ではないこともあるということである。 CaO などの絶縁体の結晶が大きくなる傾向は、仕込み酸素量が少ない時に見られる傾向で、せっかく取り出し、電極端子までつけたのに、実は絶縁体であったとかいうこともある。また、一見単結晶のような顔をしていても、顕微鏡下でつぶさに観察すると、クロワッサンか巻貝のような衣を着ている場合もある。このような間違いや勘違いは、電気伝導度を測っている限り、いずれは気がつくことであるが、他の測定に使用するには、取り出した粒が本当に Cu-1234 の単結晶かどうかは、なんらかの方法で確認しなければならない。現在の所、もっとも効率の良い方法は、本稿第 2 著者の経験と勘による判別で、育成条件を考慮した顕微鏡下の観測だけで Cu-1234 の単結晶試料を釣り上げている。

さて、見た目以外の基本的な特性は表 1 にまとめておいた。仕込みの酸素量は酸化剤である AgO と $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_5\text{O}_y$ の組成のプリカーサーのモル比 x_{AgO} で整理してある。以後、 x_{AgO} の量で試料を取り出したバッチの判別を行うことにする。

単結晶の育成上、まだ解決方法が見つからない問題点と

表 1 育成した試料の主な物性値。 x_{AgO} は仕込みの酸素量。 Au 量は Au の量と Cu の量の和と Au の量の比。 $\rho_{ab}(300\text{K})$ と $\rho_c(300\text{K})$ はそれぞれ室温での抵抗率。 $\gamma_{c(120\text{K})}$ は 120K 付近の抵抗の比の平方根。 ω_{op} は頂点酸素の振動モードのピークの値。

試料番号	x_{AgO}	Au 量 (%)	$\rho_{ab}(300\text{K})$ (Ω)	$\rho_c(300\text{K})$ (Ω)	$\gamma_{c(120\text{K})}$	ω_{op} (cm^{-1})
1	0.2	0	1.2	1.5	1.2	120
2	0.2	1	1.5	1.8	1.2	120
3	0.2	2	1.8	2.2	1.2	120
4	0.2	3	2.2	2.8	1.2	120
5	0.2	4	2.8	3.5	1.2	120
6	0.2	5	3.5	4.5	1.2	120
7	0.2	6	4.5	6.0	1.2	120
8	0.2	7	6.0	8.0	1.2	120

して、不純物である Au の影響がある。長時間合成のために、合成容器である金カプセルから金が溶け出し、単結晶中にはいこむ。この不純物が T_c を下げてしまっているようである。

本稿では c 軸電気伝導度を大きな主題として取り上げている。結晶粒の育ち具合、試料の一様性などから、納得できる c 軸電気伝導度が得られている試料は $x_{\text{AgO}}=0.2$ のバッチからとりあげた結晶で、 T_c は約 102K である。

酸素の仕込み量を増加させると、酸素による酸化状態を補償するような形で、金の濃度が増えることがわかっている。高い酸素の仕込み量で育成した場合には電気伝導度の試料依存性が大きくなる。 σ_{ab} も 4 倍程度のぶれは認められ、 T_c 直上で電気抵抗がそれより高温での値より増加しこぶができるような試料もある。ただし、抵抗零で定義した場合の T_c には電気伝導度に見られたような、試料依存性は認められなかった。つまり、試料によって T_c が何倍も変化するというような、試料依存性は認められず、同じバッチのいくつかの単結晶を見る限り、数 K の範囲の誤差ですべて同じ T_c を持っているのである。

T_c の抑制は、金の濃度と比例関係にあり、図 10 に示す

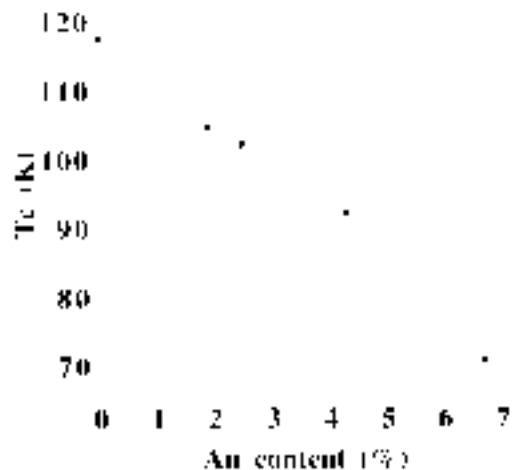


図 10 金の濃度と T_c の関係

ように、金の濃度がモル比で 6% 程度になると T_c も 30% 程度小さくなる。この T_c の抑制は、他の超電導体で見られる Zn 置換の効果と同じ機構が働いているためと考えることもできる¹¹⁾。この点について少し付け加えることにしよう。

YBCO 中に Au が不純物として入っている時の類推で¹³⁾⁻¹⁶⁾、Cu 系でも、おそらく Au^{3+} として Cu サイトに入っていると考えている。 Au^{3+} は Zn^{2+} と同様にスピンを持っていない。もし、 Au^{3+} が超電導層の Cu と置換すれば、スピンを持っていないイオンが CuO_2 面の Cu サイトに置換したことになり、酸素軌道上のホールが Zhan-Rice 1 重項を組む相手がなくなってしまう。従って、局所的なスピンの生じたのと同じになる。このような、YBCO に Zn をドーブした時と同じ状況で、大きな T_c の抑制が伴うはずである。YBCO での Zn 添加の効果は、 $\Delta T_c = 9 \sim 13$ K/% である^{11,12)}。ただしここでの比は、Cu と Zn のモル比で定義している。Cu-1234 での Au 添加での $\Delta T_c = 7 \pm 0.4$ K/% は Zn 添加の効果に匹敵して、超電導層の Cu サイトへ Au が置換していることを意味している。

Au^{3+} は酸素の 4 配位を好む。YBCO で報告されているように、 Au^{3+} は 5 配位の Cu とは置換しない。YBCO の場合、電荷供給層の CuO 鎖の所の Cu は Au^{3+} と置換できる。ただし、それによる T_c の抑制は 10K を超えることはない。これは、超電導層に Au が置換されない限り大きな T_c の抑制はおきないことを意味している。Cu-1234 における T_c の大きな抑制は、4 配位の CuO_2 面の Cu と置換していると考えれば、説明できる。ここが YBCO と Cu-1234 の T_c の金添加依存性が異なってきた点である。

本稿第三著者による多結晶体を使用した、初期的な実験では、Cu-1234 への Zn 置換は難しいようである。しかし、現在得られている結果では、仕込みで 5% 程度 Zn を入れると、EDX で確認した限り、1 ~ 2% の Zn 置換は起きている。この時の T_c の抑制は 8 ~ 10K 程度であった。(仕込みで 2% の時には、実際の置換率は 1% 以下で ΔT_c は数 K)。現在の所、Cu-1234 の Zn 置換効果は、 $\Delta T_c = 8 \sim 20$ K/% 程度と考えており、YBCO に対する Zn 置換と同じことが、Cu-1234 でも起きることは確かである。そして、この Zn 置換と量的に同程度の T_c の抑制が、Au 置換で起きている。

Au は 4 配位の Cu と選択的に置換できるし、Cu-1234 では Zn よりも置換しやすいようであるから (置換したくないのに、勝手に置き換わってしまっている。) Cu-1234 で不純物効果を調べるのには適した添加物である。Zn の添加の仕方も開発されてくれば、もっと応用が効く。4 配位の Cu と選択的に入れ代わる Au と特に選択性はないと期待される Zn 添加の不純物効果を組み合わせれば、各々の

CuO_2 面の超電導に対する役割を明らかにする一つの強力な手法になる。

また、Au は、Zn では起きない、クーロンの散乱中心とイオン半径の大きさから来る、結晶の局所的なストレスによる散乱中心の二つの効果も合わせもつことができるであろう。これらの効果が、局所スピンの形成と比較して大きいものかどうかの研究にも応用できる。

現在の所、添加酸素量に応じて、自動的に金の置換量も決まっていた、それぞれを独立に制御することができない点、酸素量が決定できない点の 2 つから、 T_c の Au の量の依存性と、 T_c のキャリア数の依存性が、独立に取り扱えない問題になってしまっている。しかし、金の入っていない多結晶体に関しては、Cu-1234 の T_c は仕込み酸素量を変えても、かなり頑固に一定値を保とうとする。そのような状況から考えて、単結晶で観測された T_c の抑制は主に金置換から来るものと結論して良いと考えている。

Au は CuO_2 面の Cu だけではなく電荷供給層にも入ってくることは、ラマンスペクトルから明らかである。つまり、 $x_{AgO} = 0.9$ の試料では、 $x_{AgO} = 0.2$ に比較して、頂点酸素のモードが低シフト量側にシフトしている。YBCO でも Co が電荷供給層の Cu と置換することによって、頂点酸素のモードが低シフト側にシフトしているから¹⁷⁾、このシフトは Au の置換によるものと考えて良いであろう。

最後に c 軸電気抵抗率についてまとめておこう。図 11 に $x_{AgO} = 0.2$ と $x_{AgO} = 0.9$ の c 軸電気抵抗率をまとめておいた。 $x_{AgO} = 0.9$ の試料の c 軸電気抵抗率は、 $x_{AgO} = 0.2$ の c 軸電気伝導度の 2 倍から 3 倍程度になっている。

ラマンスペクトルでは、 $x_{AgO} = 0.9$ の試料で 600 cm^{-1} 付近に、本来 Raman 不活性な格子振動のモードが観測されている。これはおそらく、電荷供給層の所の乱れを意味しているであろう。この乱れは、過剰な酸素によっても Au によってもおきる。 $x_{AgO} = 0.9$ の電気伝導度の低下は、このような電荷供給層の乱れによって生じていると考えてい

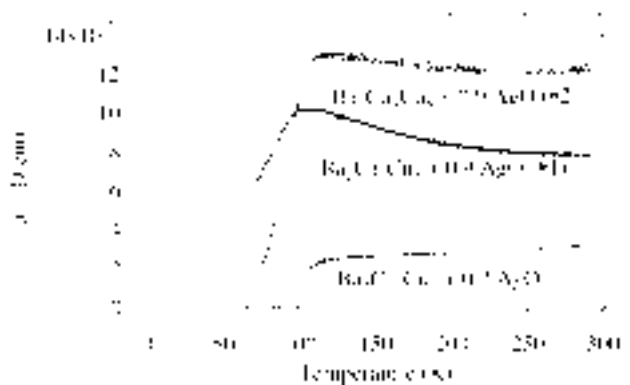


図11 c 軸電気抵抗率。3つの試料で測定している。

る。

電荷供給層を、それ以外の物性を变化させることなく、選択的に乱すことができれば、 c 軸方向の伝導のモット転移と超電導異方性の関連性を研究できる道を開ける。電荷供給層の乱れによる、 c 軸方向への平均自由行程 ℓ_c の制御は、電荷供給層の Cu を C や B や N に置換することによってできる。このような置換効果の研究は、超電導と c 軸方向への結合の関係の一番基本となる部分で学術的には意味がある。残念ながら、本稿では、 c 軸方向の伝導のモット転移や、拡散型、ホッピング型の伝導について、第一著者の考察が締め切りまでに始められなかった。第5節で取り上げる、 c 軸電気伝導度の議論では、バンド的な描像の範囲で表現できると考えられる、 $x_{AgO}=0.2$ の試料を想定することにした。

§ 5 電気伝導度の温度依存性について

この節では、得られた電気伝導度をバンド描像の立場から整理する。電荷供給層の格子が乱れていると予想されるにも関わらず、 c 軸方向への電気伝導度 σ_c は大きな値を示している。この値は、 c 軸方向への平均自由行程が c 軸方向への格子定数程度あると考えても矛盾のない値であることを示す。 ab 面内の電気伝導度 σ_{ab} の温度依存性をすべてキャリアの散乱時間の温度変化に起因するものと仮定した場合、バンド描像から予想される σ_c の温度依存性を整理する。最後に、常電導状態の電気伝導度の異方性と、超電導状態の超電導の異方性の関係について、1バンドの描像で言えることを整理する。

5.1 歴史的背景

電気伝導度のバンド描像に立脚した現象論的扱いは、高温超電導体においては、1990年までで、ほぼ終わっている。第一原理計算から一電子のバンド構造を決定し、そのバンド構造と Boltzmann 方程式を使って、輸送現象について考察を加えた仕事として、標準になっているのは、P.B.Allen, W.E.Pickett と H.Krakauer の 1987 年の仕事である¹⁸⁾。この仕事は La_2CuO_4 についての仕事であるが、他の高温超電導体も含めた総合解説報告として、W.E.Pickett らの 1989 年の仕事がある¹⁹⁾。これとは別に、T. Schneider らによる tight binding 描像による一連の仕事がある²³⁻²⁵⁾。

W.E.Pickett らは、電気伝導度の異方性 $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$ を 30 程度と見積もっている。有効質量近似と異方的 GL 理論では、超電導の異方性の二乗の値がこの値と同等になるはずである。実験で見積もられた、この値はほぼ 200 前後で、一桁異なり、バンド理論と実験の間がうまらなくなってしまう

た。電荷の面内への閉込めが、高温超電導体では起きており、これが、超電導にとっても本質的だという議論が P.W.Anderson らにより展開された²¹⁾。P.W.Anderson の議論とそれを掩護する実験事実で、なんとなく、バンド描像からの c 軸電気伝導度の解釈がしづらい雰囲気になってしまった。

バンド描像と拡散的なホッピングを組み合わせた議論で、1992 年には L.Forro らは、YBCO の c 軸電気伝導度を議論した。彼等の見積もりでは、バンド的な伝導を想定した場合、 c 軸方向の平均自由行程 $\ell_c = 2.8 \text{ \AA}$ は、 c 軸の格子定数 11.7 \AA よりだいぶ短くなる。彼等の結論は、 c 軸方向の伝導はやはり拡散型であるというものである。

Y. Zha らが 1996 年に行った現象論的な扱いも、 c 軸電気伝導はコヒーレントではないという立場に立っている。

拡散的な伝導については、第一著者の考察が本稿の締め切りに間に合わなかったため、今回はバンド描像の範疇での議論にとどめる。 c 軸方向の電気伝導の機構は、電荷供給層のポテンシャルの乱れが主たる決定要因である場合、バンドが何枚もある場合、電荷供給層がとても厚い場合、電荷供給層が金属的であることが期待できる場合、頂点酸素とキャリアの結合により形成されるポーラロンが役割を果たしている可能性がある場合等、物質によって主役が異なる。その解析もケースバイケースであってしかるべきであろう。また、 $Cu-1234$ での c 軸電気伝導度の研究では、高い T_c を保ったまま、どこまで異方性を下げられるかというのが、根元的な問いであり、他の物質における c 軸電気伝導度の研究とは研究の動機づけがことなる。他の超電導体では低ドープ領域での電荷の閉込めの有無を検討する方向で研究が進展して来た。P.W.Anderson の理論が対応する理論としてよく取り上げられる。 $Cu-1234$ (または $Cu-1223$) のように、構造的にオーバードープになりやすく、しかも、伝導や超電導を担っていると考えられる CuO_2 面が複数個あるような物質はいずれにせよ P.W.Anderson の理論の検証向きではない。この系での c 軸方向の電気伝導の研究は、あくまでもこの系での異方性と超電導の協調、競合関係の有無を明らかにするためにやっている。

5.2 1バンド描像による現象論的な解釈

W.E.Pickett らが行ったようにバンド計算から電気伝導度を求め、実験と比較する方法もあるが、本稿では、T. Schneider らが行ったように、簡単なモデルを取りあげ、それによって電気伝導度がどのように振る舞うべきなのかを整理する。現象論的な扱いとして、面内の電気伝導度 σ_{ab} と面間の電気伝導度 σ_c は以下のように記述されることがある。

$$\sigma_{ab} = \frac{ne^2\tau_{ab}}{m_{ab}} \quad (23)$$

$$\sigma_c = \frac{ne^2\tau_c}{mc} \quad (24)$$

n はキャリアの数, e は電荷素量, τ_{ab} , τ_c はそれぞれ ab 面内の伝導における散乱時間と c 軸方向への電気伝導における散乱時間である。これから

$$\gamma_{\sigma(T)} = \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}} \quad (25)$$

として異方性 $\gamma_{\sigma(T)}$ を定義してしまい, 超電導の異方性と結び付けてしまうやり方もある。第5.3節で議論するように散乱時間についても一定として,

$$\tau_{ab} = \tau_c \quad (26)$$

$$\gamma_m = \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}} = \sqrt{\frac{mc}{ne^2\tau_c} \frac{ne^2\tau_{ab}}{m_{ab}}} = \sqrt{\frac{mc}{m_{ab}}} \quad (27)$$

としてしまい, 異方的なGL理論の有効質量に置き換えてしまう場合がある。これについては, 若干の注意が必要であるが, それについては第5.5節で再び取り上げる。

(23)式と(24)式は等方的な自由電子ガスと Boltzmann 方程式から得られた結果からの類推である。異方的なバンド描像で Boltzmann 方程式を取り扱えば, もう少し異方性の特徴がはっきりしてくるだろう。

異方的バンド構造として, tight-binding モデルを使ってバンド分散を想定する場合代表的なケースとして以下に示すような2つのケースが考えられる。

$$\varepsilon(k) = -2t_{ab}(\cos k_x a + \cos k_y a) + 4t'_{abc} \cos k_x a \cos k_y a - 2t_c \cos k_z c - \varepsilon_F \quad (28)$$

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*}(k_x^2 + k_y^2) + \frac{t_c}{m^*} \cos k_z c - \varepsilon_F \quad (29)$$

k, k_x, k_y, k_z で, 波数ベクトル(運動量ベクトル)と波数ベクトルの x, y, z 成分を表記した。 a と c はそれぞれ a 軸方向の格子定数と c 軸方向の格子定数である。 t_{ab} は最隣接の間のトランスファー積分であり, t'_{ab} は次最隣接の間のトランスファー積分である。このトランスファー積分で面内の k に対するバンド分散を決めている。 $2t_c$ は c 軸方向のバンド分散を決めているトランスファー積分。 $\varepsilon(k)$ はバンド分散で, ε_F が化学ポテンシャル(フェルミエネルギー)となっている。面内のバンド分散は(29)式では, バンド質量である m^* で指定している。

(28)式のほうが, 二次元面内のバンド構造をより詳しく記述しているが, 後に実行する積分が難しくなってしまったので, 積分がなんとかできる範囲で, しかも異方的な特徴を最低限含んだモデルとして, (29)式を今回は取り上げることにする。電気伝導度は, Boltzmann 方程式の範囲では,

$$\sigma_{ab} = \frac{e^2\tau_{ab}}{4\pi^3\hbar} \int_{FS} v_{ab} v_{ab} \frac{dS_F}{|\bar{v}|} \quad (30)$$

$$\sigma_c = \frac{e^2\tau_c}{4\pi^3\hbar} \int_{FS} v_c v_c \frac{dS_F}{|\bar{v}|} \quad (31)$$

ここで, 散乱時間は, k 依存性を持たないとして, 積分の外に出した。また,

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k \varepsilon(k) \\ v_{ab} &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k_x} \\ v_c &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k_z} \end{aligned} \quad (32)$$

$\int_{FS} \dots dS_F$ はフェルミ面上の積分を意味している。積分を実行すると

$$\sigma_{ab} = \frac{\varepsilon_F e^2 \tau_{ab}}{\pi \hbar^2} \quad (33)$$

$$\sigma_c = \frac{c \mu^2 m^* e^2 \tau_c}{2 \pi^3 \hbar^4} \quad (34)$$

ただし, $\mu = t_c/m^*$ である。(23)式や(24)式には含まれていない性質がある。一つは, σ_{ab} の中に m^* が含まれていないということである。一方, σ_c の中には m^* が含まれているが, ε_F が含まれていないということである。 ε_F は化学ポテンシャルである。なんらかの原因で化学ポテンシャルが変わっても, k_x, k_y に関して, 放物面のエネルギー分散を考えているので, フェルミ面上の状態密度の和は一定になる。 v_{ab} の大きさは化学ポテンシャルに依存するが, v_c は依存しない。その結果, σ_{ab} だけが化学ポテンシャルに依存する形になる。

ab 面内と面間の輸送現象が同一の機構によっていれば, つまりバンド的であれば, その温度依存性もまた同じはずであるという考え方もあるが, (33)式および(34)式をそのまま信じれば, なんらかの原因で化学ポテンシャルに相当する物理量が温度依存性を持った場合, その温度依存性は, σ_{ab} には反映されるが, σ_c には反映されないというこ

とが起きてもおかしくない。化学ポテンシャルという分かりづらいが、化学ポテンシャルの変化によってまずわかるのは、フェルミ面の大きさである。フェルミ面の大きさは化学ポテンシャル以外にもネスティングなどの要因によって変化するが、(33)式および(34)式にあらわれている特徴、つまり、フェルミ面の大きさの変化が、 σ_{ab} には反映されるが、 σ_c には影響が少ないと読み替えても良いケースもあり得る。

(34)式はフェルミ面上での状態密度 N_{EF} とフェルミ面上での $|\tilde{v}_c|$ を以下の形で導入すれば、

$$N_E = \int_{FS} \frac{dS_F}{|\tilde{v}|} = \frac{4\pi^2 m^*}{c \hbar} \quad (35)$$

$$|\tilde{v}_c| = \sqrt{\int_{FS} v_c v_c \frac{dS_F}{|\tilde{v}|}} = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{c\mu}{\hbar}} \quad (36)$$

$$\sigma_c = \frac{N_E}{4\pi^3 \hbar} e^2 \tau_c \quad (37)$$

となる。これは参考文献[26]の(1)式と同等である。L.Forroらは、電気抵抗のみ実測値を使い、他はすべてバンド計算の値を使用して、 c 軸方向の平均自由行程 $l_c = 2.8 \text{ \AA}$ をYBCOにおいて算出している。彼等は、形式上の値である $l_c < c$ をバンド描像が成り立たない根拠としている。ここでは、もう少し、パラメータに余裕を持たせた形で、Cu-1234の l_c を求めてみよう。まず平均自由行程を、 c 軸方向の格子定数の \tilde{N} 倍と考えると、

$$l_c = \tilde{N} \times c \quad (38)$$

見かけの散乱時間は、

$$\tau = \frac{l_c}{|\tilde{v}_c|} = \frac{\tilde{N} \times c}{|\tilde{v}_c|} = \sqrt{\frac{1}{2}} \tilde{N} \frac{\hbar}{\mu} \quad (39)$$

実測値として、 $\sigma_c = (3 \text{ m}\Omega \text{ cm})^{-1}$ を使用すると、

$$\tilde{\mu} \times \tilde{N} \times \frac{m^*}{m_e} \approx 23 [\text{meV}] \quad (40)$$

となる。ここで、 $\tilde{\mu}$ はmeV単位で表した c 軸方向の重なり積分、つまりバンド幅の約半分となっている。この値は、バンド計算でも得られるが、実験的に求めるとすれば、電場方向を面に垂直にして、測定した赤外分光反射スペクトルからおおまかな目安が求められるだろう。Cu-1234については、この実験はまだおこなっていない。 $\frac{m^*}{m_e}$ はab面内のバンド分散から得られる電子の有効質量と自由電子の有効質量の比になっている。

$$\tilde{\mu} \sim 20 [\text{meV}] \quad (41)$$

$$\tilde{N} \sim 1 \quad (42)$$

$$m^* / m_e \sim 1 \quad (43)$$

という組み合わせは十分考えられる。現在得られている高い σ_c はバンド描像で記述できる範囲である。第5.4節で議論するように σ_c の値として、もう半分位の値をとっても

おかしくはないので、三つの値のうち、一つだけに限れば、最大2倍程度の大きさを想定することもできる。また、バンド描像での金属的な伝導に対して、 l_c が格子定数 c より長いことは十分条件ではあるが、必要条件でないことも指摘しておく²⁸⁾。

(27)式に相当する式は $\tau_{ab} = \tau_c$ の時

$$\gamma_{\sigma(T)} = \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}} = \sqrt{\frac{2\hbar^2 \epsilon_F}{m^* c^2 \mu^2}} \quad (44)$$

この式の意味については、まだ、考察がすすんでいないので、ここではこれ以上は議論しない。

5.3 散乱時間について

第5.2節では散乱時間 τ_{ab}, τ_c については議論しなかった。ここでは、散乱時間に関して少し議論しよう。第5.4節で、 σ_c の温度依存性を扱うための考察でもある。

散乱時間 τ は始状態 k と終状態の k' で定義される量で、それを考慮に入れていることをあらわに表現しようとした場合には $\tau_{kk'}$ となる。この量は一定ではない。

しかし、キャリアの伝搬が平面波で表現でき、バンド構造が等方的で、散乱中心が、空間的に等方的なポテンシャルで表現できる場合は $\tau_{kk'}$ は一定である。

散乱時間に関して一番単純な考え方は、格子振動やスピン揺らぎによる散乱も上記の散乱に準じて等方的だと考え、散乱時間に k 依存性やキャリアの伝搬方向の依存性を積極的に取り入れる必然性はないとするものである。

$$\tau_0 = \tau_{ab} = \tau_c \quad (45)$$

このような考えと拙粗な置き換えである(23)式および(24)式から(27)式のような単純化が行われる。

しかし、固体内の電子は平面波ではなく、 τ が k 依存性を持っていてもおかしくない。 k 空間の k 点のなかには、不純物などの散乱中心によって τ が決定されてしまう場所と、不純物に鈍感な場所とがあったりするだろう。

バンド描像で、キャリアの波動関数の実空間での広がりを想像した場合 $k_z=0$ では、電荷供給層の所の存在確率は低く、 $k_z \neq 0$ では逆に高いことも推測できる。この場合、 $k_z=0$ のキャリアは電荷供給層の格子欠陥などによって散乱される機会はあまりないが、 $k_z \neq 0$ のキャリアは頻繁に散乱されてしまうことも考えられる。

ただし、 $\tau_{kk'}$ をどのようにモデル化するかは、一意的ではない。

高温超電導体では、 σ_{ab} と σ_c の温度依存性が如実に違うので、それをなんとか取り入れようとして、まず思い付く選択肢は

$$\tau_{ab} \neq \tau_c \quad (46)$$

である。この考え方は、 τ_{ab} と τ_c のとりかたによって、 σ_{ab} の温度依存性 $\sigma_{ab}(T)$ と σ_c の温度依存性 $\sigma_c(T)$ を如何様にも操作することが可能で、かなりの御都合主義がまかり通る。ましてや、どちらか片方をバンド描像で取り扱い、もうひとつを拡散型の伝導で取り扱えば、パリエーションは無限に作れる。高温超電導体の c 軸電気伝導度についてモデルがいくつも出されているのは、第5.1節で指摘したような、試料自身が持つ多様性に加えて、モデルの取り方に任意性があるからであろう。

議論的を絞るためには、(46)式に拘束条件を設定する必要がある。L.Forroらの拘束条件では、 τ_{ab} はそのまま放置しておいて、 τ_c として、 τ_{ab} と不純物散乱 τ_{imp} の平均値を採用してしまう。

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{ab}} + \frac{1}{\tau_{imp}} \quad (47)$$

キャリアが面内を走っている時には、散乱時間は τ_{ab} だが、一度面間を走り始めたら、その速度は $|\vec{v}|$ で、 τ_{ab} 以外にも τ_{imp} で散乱を受けてしまう。楽観的な描像である。

しかし、図12-(a)で示されるような回転楕円体のようなフェルミ面を想定しているわけではなく、第5.2節で取り扱ったような、図12-(b)で表されるフェルミ面を想定している。一つのキャリアに着目した場合には、面と垂直方向に走るキャリアはない。しかし、(47)式では、あたかも一つのキャリアが、 c 軸方向に走れて、しかもその走った際には面内で走っていたのに加えて、電荷供給層の所にある乱雑さを τ_{imp} という形で背負い込むという見方になっている。

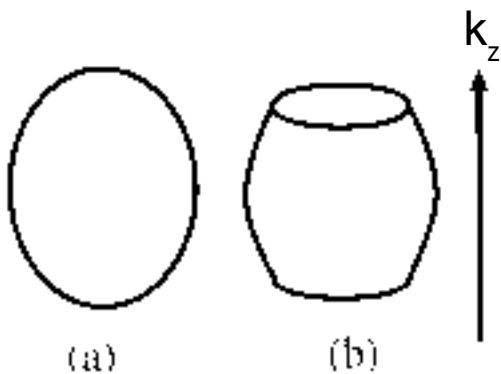


図12 (a)回転楕円体と(b)底抜け天井抜けヒップウエストのみ存在するフェルミ面の比較

ところが、この描像は第5.4節の結論で裏付けられるように、現在第5.2節で想定したようなtight-bindingの描像では良い置き換えになっている。それで、多くの人に考えを改めさせるような必然性がなくなり、広く通用している

のであろう。

ただし、ここでの τ_{ab} と τ_c はフェルミ面全体を積分した結果出てくる平均の τ であることは混乱しないために覚えておくべきであろう。

k 依存性を持つような τ を設定するような簡単なモデルは、バンド描像内から逸脱しないで構築できる。L.Forroらのモデルより、 τ の k 依存性をあらわに書き下したモデルを考えてみよう。 τ は k と k' の関数であるが、 k' については先に平均化してしまって、 τ が始状態の k にしかよらないと考えよう。また、 τ の k 依存性の原因として、電荷供給層の乱れによる散乱を考える。本稿では、 k 依存性の由来を一つだけに限定して、格子振動やスピン揺らぎによる散乱の k 依存性は考えない範囲で議論する。

伝導度を Boltzmann 方程式から求める場合

$$\frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int_{FS} \tau \vec{v} \vec{v} \frac{dS_F}{|\vec{v}|} \quad (48)$$

であるが、さして問題がないと判断してしまった時には、 τ はさっさと積分記号の外に出してしまう。外に出してしまってから、 τ_{ab} と τ_c に分けたのがL.Forroらの議論である。

積分の中に τ_k を残しておくことにより、フェルミ面の各点で散乱時間が異なるという立場の一番単純なモデルが構築できる。

さて、ここで、格子振動やスピン揺動などによるキャリアの散乱時間 τ_A と電荷供給層中の乱雑さにより決定されるキャリアの散乱時間 τ_B を設定しよう。Boltzmann方程式は、もともと1個の τ を仮定している。2つの τ が両方とも指数関数的な減衰、 $\exp(-t/\tau_A)$ 、 $\exp(-t/\tau_B)$ を与え、全体の減衰が、 $\exp(-t \times (1/\tau_A + 1/\tau_B))$ で与えられると読み替えると

$$1/\tau_{AB} = 1/\tau_A + 1/\tau_B \quad (49)$$

と描くことが可能であろう。

電荷供給層での乱れによるキャリアの散乱を、散乱時間の k 依存性という形で取り込ませるために、次のような考察を行う。粗っぽいイメージであるが、 k という運動量を持つキャリアを、 \vec{v}_k という速度を持つ粒子と置き換えて考えてみよう。もし、 $k_z=0$ であれば、(29)式のバンド描像である限り、 $\vec{v}_k \perp \vec{c}$ であるから、電荷供給層をこの粒子は横切る必要がなく、電荷供給層の乱れによる散乱は受けないであろう。つまり散乱時間は τ_A によってのみ決定される。もし、少しでも ab 面に対して斜めに走っていれば、いずれは、電荷供給層にぶつかりその乱れによって散乱される機会もでてくるだろう。本来、電荷供給層に対して、垂直に入って行くほうが、斜めに入っていきより、散乱断面積は小さくなるだろうし、散乱断面積は、キャリアの速度にも関係してくるだろう。しかし、ここでは、その2点は考慮に入れない。もし、散乱を受けないと想定した場合

に、単位時間あたり何回電荷供給層を突き抜けなければならないのか、 τ_B はそれだけによるものとする。そのようにすると、 τ_B は電荷供給層の繰り返し周期と、キャリアの速度のうちc軸に垂直な成分だけによることになる。このような第零近似は、 τ にk依存性がある場合の一つの具体例となるだろうし、先験的な知識なしで想定できる一番信頼のおけるモデルであろう。

上で述べたことを式で書き下して見よう。仮想的に $\tau_A \rightarrow \infty$ とおいた時のc軸方向の平均自由行程 \tilde{l}_c が、格子定数cの \tilde{N}' 倍つまり

$$\tilde{l}_c = c\tilde{N}' \quad (50)$$

の時、あるk点での面間に垂直な速度の成分を v_c とおくと、

$$\tau_{B(k)} = \frac{\tilde{l}_c}{v_c} = \frac{c\tilde{N}'}{v_c} \quad (51)$$

$$\tau_{AB(k,T)}^{-1} = \tau_A(T)^{-1} + \tau_{B(k)}^{-1} = \tau_A(T)^{-1} + \frac{v_c}{\tilde{l}_c} = \left(\frac{\tau_A}{1 + \frac{v_c}{\tilde{l}_c} \tau_A} \right)^{-1} \quad (52)$$

(38)式と(39)式ででてきた、 l_c と \tilde{l}_c は事情によって使い分けることにする。 l_c は(47)式で、決まった τ_c つまり τ_{ab} の寄与も含めた、 τ_c により決まってくる平均自由行程である。それに対して、 \tilde{l}_c は電荷供給層の影響のみを考慮し、 τ_B のみの寄与を考慮した「いわゆる平均自由行程みたいなもの」であるが、実際の試料では、 τ_A もc軸電気伝導度に寄与してくるので、実際の平均自由行程は \tilde{l}_c より少し短くなる。

次の節では、 τ_{AB} を積分の外に出した場合と、 τ_{AB} を含めた積分を行った場合について議論を行う。

5.4 電気伝導度の温度依存性について

L. Forroらのモデルをバンド描像内で処理してみよう。このモデルでは、 τ は(48)式の積分記号の外に出されてしまう。このような状況で、(27)式に相当する式、つまり $\tau_{ab} \neq \tau_c$ の時、(44)式がどうなるかといえば、

$$\gamma = \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}} = \sqrt{\frac{\tau_{ab}}{\tau_c}} \sqrt{\frac{2\hbar^2 \epsilon_F}{m^* c^2 \mu^2}} \propto \sqrt{1 + \frac{\tau_{ab}}{\tau_{imp}}} \quad (53)$$

(27)式を無理矢理当てはめると、

$$\sqrt{\sigma_{ab} / \sigma_c} = \sqrt{1 + \frac{\tau_{ab}}{\tau_{imp}}} \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} \quad (54)$$

τ_{ab} に温度依存性を認め、その温度依存性 $\tau_{ab}(T)$ の値が、

$$\lim_{T \rightarrow 0} \tau_{ab}(T) = \infty \quad (55)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \tau_{\infty}(T) = 0 \quad (56)$$

を取りうるか、バンド描像で取り扱える範囲からの外挿値としての σ_{ab}, σ_c が $T \rightarrow 0$ または $T \rightarrow \infty$ で、きめられる場合を考えよう。低温で $\sigma_{ab} \rightarrow \infty$ が成立すると仮定した場合(55)式は、バンド描像で取り扱えるが、超電導転移が起きてしまうので、観測値として得るのは難しい。ただし、 σ_c は、(37)式で与えられる有限値に留まる。(27)式を採用した場合、見かけ上、低温では異方性が発散することになる。

高温で $\sigma_{ab} \rightarrow 0$ が成立すると仮定した場合、ab面内の平均自由行程 l_{ab} が格子定数に比較して、大変短くなってしまった時にはバンド描像で取り扱える範囲にシステムが収まるか微妙である。ただし、バンド描像が成り立つくらい、 τ_{ab} が長いとされるところからの外挿が可能な場合には、見かけ上の異方性 $\gamma_m = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}}$ が定義できる。また、バンド描像が成り立つ温度域で、 $\tau_{imp} < \tau_{ab}$ の時には、 $\sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}}$ が見かけ上の異方性の上限となる。

τ にk依存性を導入した場合を議論してみよう。

$$\sigma_{ab} = \frac{2}{\pi} \tilde{B} \tilde{\sigma}_{ab} \quad (57)$$

$$\sigma_c = \frac{4}{\pi} \tilde{M} \tilde{\sigma}_c \quad (58)$$

$\tilde{\sigma}_{ab}$ 、 $\tilde{\sigma}_c$ 、 \tilde{B} 、 \tilde{M} については順番に説明する。

$\tilde{\sigma}_{ab}$ と $\tilde{\sigma}_c$ は、 τ にk依存性を与えなかった時に得られた伝導度の式(33)式と(34)式の τ_{ab} 、 τ_c を τ_A と置き換えた量である。すなわち

$$\tilde{\sigma}_{ab} = \frac{\epsilon_F e^2 \tau_A}{\pi \hbar^2} \quad (59)$$

$$\tilde{\sigma}_c = \frac{c \mu^2 m^* e^2 \tau_A}{2 \pi^3 \hbar^4} \quad (60)$$

$\frac{2}{\pi} \tilde{B}$ と $\frac{4}{\pi} \tilde{M}$ は τ にk依存性を与えたことによる補正項で、

$$0 < \frac{2}{\pi} \tilde{B} < 1 \quad (61)$$

$$0 < \frac{4}{\pi} \tilde{M} < 1 \quad (62)$$

となっている。この量は無次元であり、次に定義する無次元の量 \tilde{A} の関数である。

$$\tilde{A} = \frac{c}{\tilde{l}_c} \times \frac{\mu}{\hbar \tau_A^{-1}} \quad (63)$$

$\frac{c}{\tilde{l}_c}$ はc軸方向への平均自由行程と格子定数の比になっている。 $\frac{\mu}{\hbar \tau_A^{-1}}$ はc軸方向でのバンド幅と散乱時間のうちの等方的な成分の比である。バンド的な描像で考えれば $\frac{c}{\tilde{l}_c} < 1$ であり、等方的な散乱要素による散乱時間がとても長い時には $\frac{\mu}{\hbar \tau_A^{-1}} \gg 1$ である。 \tilde{A} は0から ∞ の範囲の値を取りうる。

\tilde{B} 、 \tilde{M} の具体的な形は、

$$\tilde{B} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{1-\tilde{A}^2}} \arctan \sqrt{\frac{1-\tilde{A}}{1+\tilde{A}}} & \text{if } \tilde{A} < 1 \\ \frac{2}{\sqrt{\tilde{A}^2-1}} \tanh^{-1} \sqrt{\frac{\tilde{A}-1}{\tilde{A}+1}} & \text{if } \tilde{A} > 1 \end{cases} \quad (64)$$

$$\tilde{M} = \frac{1}{\tilde{A}^2} \times (\tilde{A} + \tilde{B} - \frac{\pi}{2}) \quad (65)$$

(40)式では平均的な値として定義された v_c を使用して, τ の k 依存性は考慮せず平均自由行程を見積もった。この時見積もりに使用した式は元をただせば,(36)式と(37)式と(39)式を使用した次式に基づいている。

$$\sigma_{c,obs} = \frac{m^* e^2}{2\pi\hbar^3} \times (\mu l_c) \times \sqrt{2} \quad (66)$$

τ の k 依存性を考慮するとどうなるかといえば

$$\sigma_{c,obs} = \frac{m^* e^2}{2\pi\hbar^3} \times (\mu l_c) \times (\frac{4}{\pi} \tilde{A} \tilde{M}) \quad (67)$$

(66)式中の $\sqrt{2}$ が(67)式では $(\frac{4}{\pi} \tilde{A} \tilde{M})$ に置き換わっている。 $\tilde{A} \tilde{M}$ は1より小さい量で,低温で τ_A が無大になるとすると,1に近付いていく量である。 $\sqrt{2}$ より10%小さい。 σ_c は絶対零度で $0.5[(m\Omega cm)^{-1}]$ 程度に外挿される。第5.2節では,実測値として, $0.33[(m\Omega cm)^{-1}]$ 程度の値を採用しているので,絶対零度の値を使用し, $\sqrt{2}$ のかわりに $(\frac{4}{\pi} \tilde{A} \tilde{M})$ を想定すると, \tilde{l}_c か μ が50%~80%程度大きくなって構わない。ただし,(66)式の l_c と(67)式の \tilde{l}_c の違いについては留意すべきである。

また,10%以上電気伝導度が高く計算されてしまうという誤差を除いては,第5.2節で行ったような, τ に k 依存性をいれないような議論で予想された σ_c も k 依存性をいれて計算し直した σ_c も τ_A が μ に比較して,十分大きい時には,それほど大きな値のずれは生じないということも分かる。

温度依存性についてまとめておこう。本稿で取り上げたモデルには温度が明示的には示されていない。また,電気伝導度を求める時に使用した積分は絶対零度の時になりたつ積分である。有限の温度によりフェルミ面付近で励起された素励起の役割については,第一著者の考察がまだ始まっていないので,本稿では取り上げない。

ここでは,温度の効果を τ_A の温度変化ということで取り入れることにしよう。それ以外のパラメーターの温度依存性がないと考えると, τ_A の温度変化によってどのようなことが期待できるのか議論することができる。 \tilde{A} は τ_A に比例するので, \tilde{A} に対する振る舞いを整理すれば良い。まず, \tilde{B}, \tilde{M} は図13にまとめておいた。どちらも \tilde{A} に対して単調減少の関数である。 \tilde{B}/\tilde{M} を \tilde{A} に対してプロットしたのが,図14である。これは, σ_{ab}/σ_c に比例する量で,仮に

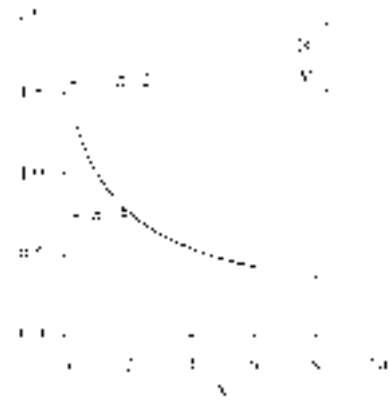


図13 \tilde{B}, \tilde{M} の \tilde{A} 依存性

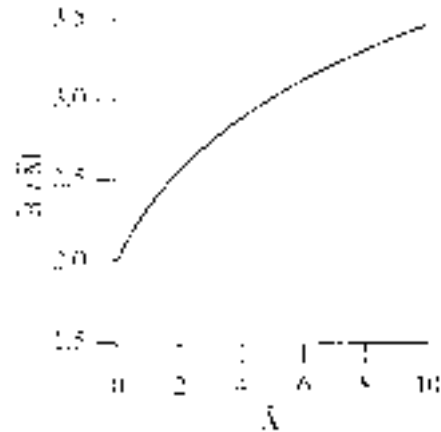


図14 \tilde{B}/\tilde{M} の \tilde{A} 依存性



図15 $(\tilde{B}/\tilde{M})/2 \propto \sigma_{ab}/\sigma_c$ (散乱時間 τ に k 依存性がある時)の \tilde{A}^{-1} 依存性。散乱時間 τ に k 依存性がない時には $(1+\sqrt{2}\tilde{A}) \propto \sigma_{ab}/\sigma_c$ 。これも同時に示した。

τ_A が低温で大きくなったとすれば, σ_{ab} のほうが σ_c より大きくなるという当然の結論を示している。もう少し分かりやすくするために, $1/\tilde{A}$ に対してプロットしたのが,図15である。(57)式と(58)式を使用すると

$$\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c} = \frac{\tilde{\sigma}_{ab}}{\tilde{\sigma}_c} \times \frac{1}{2} \frac{B}{M} \tag{68}$$

ここで、 τ にk依存性を入れないで求めた場合を比較として取り上げておく。ここでは、(33)式と(34)式を使用し、さらに(47)式の τ_{imp} を(39)式の τ_{imp} と摺り替える。つまり(47)式の $\tau_{ab} \rightarrow \infty$ を仮想的に設定し、(50)式、(51)式、(52)式で考えたような「見かけ上のc軸方向への平均自由行程」を τ にk依存性を入れない場合にも設定するのである。そうすると次の関係が得られる。

$$\left(\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}\right)_{const-\tau_k} = \frac{\tilde{\sigma}_{ab}}{\tilde{\sigma}_c} \times \left(1 + \frac{\tau_{ab}}{\tau_{imp}}\right) = \frac{\tilde{\sigma}_{ab}}{\tilde{\sigma}_c} \times (1 + \sqrt{2}\tilde{A}) \tag{69}$$

図15にはこの曲線もプロットしてある。 $\tilde{A}^{-1} \rightarrow 0$ で発散するのはどちらも同じであるが、 τ にk依存性を入れたほうが、発散の度合いが小さくなっているのがわかる。

さて、ab面内の電気伝導度の温度依存性をすべて τ_A から来るものだというモデルをたてると、もう少し立ち入った議論ができる。この時 σ_{ab} は $(\tilde{A}\tilde{B})$ に比例しているし、温度変化はすべてこの中に押し込められる。仮に、 σ_{ab} が温度Tに反比例しているとする、このモデルの近似の範囲では、 $(\tilde{A}\tilde{B})$ がTに反比例する。そこで、 $(\tilde{A}\tilde{B})$ の逆数に対して、 $1/\sigma_c$ に比例する量、 $1/(\tilde{A}\tilde{M})$ を書いたのが、図16である。このプロットで、 $1/\sigma_{ab}$ に比例する量 $1/(\tilde{A}\tilde{B})$ を書けば、当然傾き1の曲線になる。 $1/(\tilde{A}\tilde{M})$ は高温では、直線的、低温では曲がって傾きゼロに近付いている。全般的な振る舞いは、実験と定性的に一致する。高温超電導体において、高温では、 σ_c の温度依存性は、 σ_{ab} の温度依存性と同じであるが、低温ではその温度依存性が変わってくるという特徴を捕らえて、高温と低温で散乱をひき起こしている原因が異なるという提案もある。ここで取り扱ったモデルも、低温では、電荷供給層の乱雑さによる散乱が主で、高温で

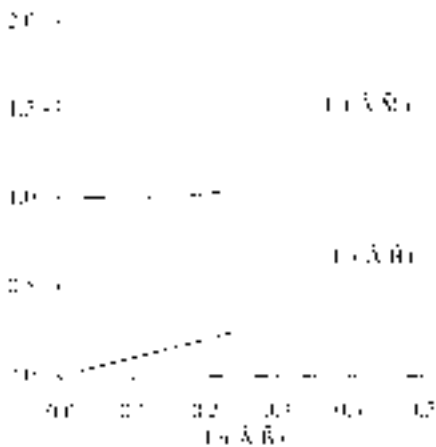


図16 $(\tilde{A}\tilde{M})^{-1}$ の $(\tilde{A}\tilde{B})^{-1}$ に対するプロット。 $(\tilde{A}\tilde{M})^{-1} \propto \rho_c$, $(\tilde{A}\tilde{B})^{-1} \propto \rho_{ab}$

は等方的な散乱も寄与が大きくなっていくということになってはいる。2つ以上の τ を導入するということは結局、高温と低温で散乱をひき起こしている原因が異なるという提案をするのと当たらずといえども遠からずであるということなのだろう。

最後に実験で得られた異方性とくらべる量として $\sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}}$ をプロットしたのが、図17である。超電導の異方性と比較するためには、常電導の電気伝導度はどの温度で比をとるべきなのだろうか考える。普通は、超電導転移温度のちょっと上とかいうことにしているが、これでは、超電導転移温度が下がり、低温までいけばいける程、異方性が上がっていってしまうということは、先に議論したとおりである。 τ の温度依存性からくる問題を避けて、なるべく同じ土俵の上に試料を持ってくるとしたら、バンド描像が成り立つ範囲では、なるべく高温での比を決定すべきで、それが比較すべき標準の量になるはずである。実際 τ 以外が温度変化しないとすれば、高温での電気伝導度の比は、(57)式、(58)式、(59)式、(60)式からわかるように

$$\gamma_{\sigma}^2 = \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}\right) = \frac{2\hbar^2 \epsilon_F}{m^* c^2 \mu^2} \tag{70}$$

で与えられる。ここで

$$\lim_{\tilde{A} \rightarrow 0} \frac{\tilde{B}}{\tilde{M}} \rightarrow 2 \tag{71}$$

を使った。

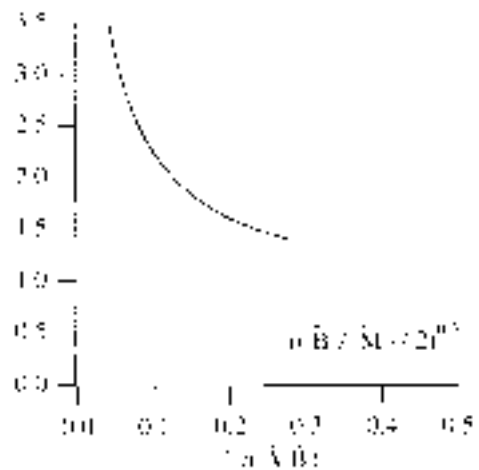


図17 \tilde{B}/\tilde{M} の計算値。 $(\tilde{B}/\tilde{M}) \propto \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}}$

さて、今までは、 $x_{AgO}=0.2$ の試料について、電気伝導度の温度依存性を見てきた。ここで、 $x_{AgO}=0.9$ のバッチで得られた、単結晶2つのデータについて、バンド描像からその異方性の温度依存性が説明できるかの考察を付け加えておく。バンド描像から、低いc軸電気伝導度を説明しようとする、c軸方向のバンド分散 μ にその原因を押し込めるしかない。それ以外のパラメーターを固定して考えて

みよう。仮に300 Kにおける電気伝導度の比の平方根を γ_σ の近似値として採用する。 $x_{AgO}=0.2$ の試料の $\mu=\mu_{0.2}$ と $x_{AgO}=0.9$ の $\mu=\mu_{0.9}$ 比, $\mu_R = \mu_{0.2}/\mu_{0.9}$ は γ_σ の比と等しいと近似できる。そこで次の値をプロットしてみよう。

$$\mu_R \frac{B[\tilde{A}\mu_R^{-1}]}{\tilde{M}[\tilde{A}\mu_R^{-1}]} \quad (72)$$

ここで $\tilde{B}[\dots]$ は関数 \tilde{B} の引数として \tilde{A} のかわりに...の部分を入れることを意味している。 $\tilde{M}[\dots]$ に対しても同様である。横軸に \tilde{A} をとり(72)式で与えられる値を縦軸にとったのが、図18である。縦軸は電気伝導度の比の平方根、横軸は温度と読み替えることが可能で、 \tilde{A} のとりかたによっては、電気伝導度の比の平方根は縦軸方向にシフトしただけのようにも見える。実験値を示した図19とよく似た振る舞いになっている。 τ の k 依存性を考えない式でも同様の傾向は再現できる。ただ一つ問題なのは $x_{AgO}=0.9$ の試料は、低温で電気伝導度が高温より幾ばくか下がっている。2つのうち、一つについては、その変化は小さいので、一定と思ってしまってもそれほど悪くないだろう。もう一つの方は、バンド描像で説明をつけようとするのは無理かもしれない。

蛇足であるが、縦軸は電気伝導度の比の温度依存性を説明するために、第5.1節で述べたような電荷供給層の乱れにより、 l_c が短くなるという見方もできる。ただし、この時には、大きな電気伝導度の変化を説明するために、 $l_c \ll c$ という状況を無視できなくなる。このモット転移の可能性も含めた議論は第一著者の未考察のため今回は行なえなかった。

5.5 常電導状態の異方性と超電導状態の異方性

この節では1バンド描像の範囲内で、電気伝導度から得られる異方性と、異方的なGL理論にあらわれる異方性の関係について議論する。まず、Lawrence-Doniachモデルと異方的なGinzburg-Landauモデルの等価性について整理しておく。違いをはっきりさせるために、超電導のペアポテンシャル $\Delta(r_1, r_2)$ にもどる。ここで、 r_1 と r_2 はそれぞれ引力を及ぼしあっているキャリアの座標であるが、通常この2つのキャリアの重心座標と相対座標に超電導ペアポテンシャルが変数分離できてしまうと考えると、 $\Delta(r_1, r_2) \rightarrow \Delta_{sym}(\frac{r_1-r_2}{2}) \Delta_{ap}(\frac{r_1+r_2}{2})$ という置き換えを行ってしまう。相対座標の関数である Δ_{sym} はs波とかd波とかいう超電導のペアポテンシャルの対称性を決めている項で、Ginzburg-Landauモデルの中には、特に明示しない限り登場してこない。重心座標の関数である $\Delta_{ap}(\frac{r_1+r_2}{2})$ を超電導の秩序変数 $\Psi(r)$ に置き換えるということをする。ここで、 $(\frac{r_1+r_2}{2}) \rightarrow r$ という置き換えも同時に行っている。も

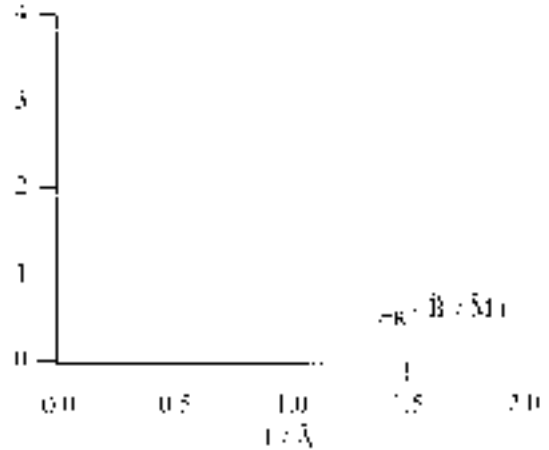


図18 いくつかの異なる μ の値を持つ $\mu_R(B/\tilde{M})$ の計算式。ここで $\mu_R(B/\tilde{M}) \propto \sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}}$ 。

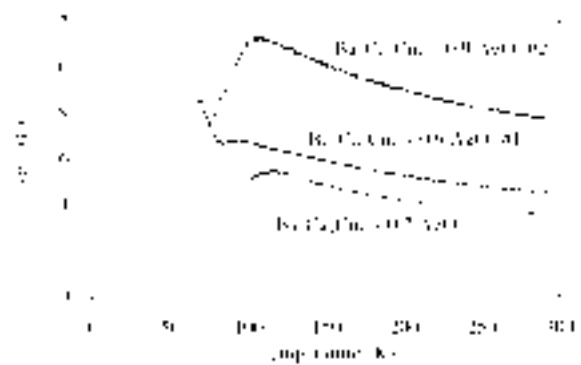


図19 いくつかの試料における $\sqrt{\frac{\sigma_{ab}}{\sigma_c}}$ の測定値のプロット

とも、重心座標の関数だけを取り込んでいるので、Ginzburg-Landauモデルで対称性を取り扱おうと思ったら、対称性の異なる $\Psi(r)$ に関しては添字か何かつけて、 $\Psi_s(r)$ とか $\Psi_d(r)$ とか明示する必要がある。

異方的なGinzburg-Landauモデルで取り扱う異方性は、Ginzburg-Landau方程式中の超電導電子対の質量に相当するものの比のことである。対称性とは異なる量である。ここで混乱の元になりかねないのが、Lawrence-Doniachモデルから異方的なGinzburg-Landauモデルへの移行の時に落としてしまう条件である。ab面内と面間とで別々の質量を設定すると、磁場が零の時には、異方的なGinzburg-Landauモデルでは自由エネルギーFは²⁹⁾

$$F = \alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 + \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_{ab}} \left(\left| \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_c} \left| \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right|^2 \quad (73)$$

これに対して、Lawrence-Doniachでは、超電導のシートが積み重なった描像をとる。超電導のシートはab面内に相当し、これをc軸方向に積み重ねて行く。この時n番目のシート中の超電導の秩序変数を Ψ_n とすると^{30,29)}

$$F = \sum \alpha |\Psi_2|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi_n|^4 + \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_{ab}} \left(\left| \frac{\partial \Psi_n}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \Psi_n}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_c s^2} |\Psi_n - \Psi_{n-1}|^2 \quad (74)$$

ここで, s は超電導シートの積み重なり周期になる。

$$(\Psi_n - \Psi_{n-1})/s \rightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial z} \quad (75)$$

の置き換えを行ってしまえば, (74)式から(73)式へは数式上の扱いだけで移行できるように見える。しかし, (74)式にあった境界条件が(73)では忘れられていることを記憶にとどめておく必要がある。無限に大きな端のない超電導体に磁場がかかっていない時には, Ginzburg-Landau モデルは, 無限小の並進に対しての並進対称性を持っている。Lawrence-Doniach 的なモデルでは式の中に, c 軸方向への無限小の並進対称性を崩す構造が境界条件として取り込まれてしまっている。磁場がかかっていない時, Ginzburg-Landau モデルでも Lawrence-Doniach モデルでも Ψ の振幅も位相も何処まで行っても変わらない。ただし, Lawrence-Doniach モデルで, シート間のジョセフソン結合エネルギーが負の場合には, 一枚ごとに位相は π だけかわるが, そのような物質は今の所見つかっていない。ここで, Lawrence-Doniach モデルと Lawrence-Doniach 的モデルという2つの言葉を分けて定義している。Lawrence-Doniach モデルの(74)式では, シートの間隔しか指定されておらず, 絶縁体層の厚みや, 超電導層内での c 軸方向への秩序変数の変化が考慮されていない。しかし, このような情報は単純化のために欠落してしまった情報で, 実際の超電導体では顔を出してくる量である。実際の高温超電導では Lawrence-Doniach モデルの(74)式を踏み台にして, 異方的な Ginzburg-Landau モデルの式, (73)式に持っている。そこで, Lawrence-Doniach モデルの定式化の時に行われた単純化によって欠落してしまったが, Lawrence-Doniach モデルの骨組みをなす構造, 絶縁体層の存在や超電導層の厚み, 超電導層内での c 軸方向への秩序変数の変化なども考慮したモデルを Lawrence-Doniach 的(Lawrence-Doniach-like)と表現して, 単純な Lawrence-Doniach とは区別しておく。Lawrence-Doniach 的なモデルでは, 磁場がかかっていない無限に大きな超電導体でも秩序変数の並進対称性は, 層状構造のためになくなってしまっている。極端な言い方をすれば, 超電導層では秩序変数は有限であるが, 絶縁体層では, 超電導電子そのものがないので秩序変数は零となるという状態である。Lawrence-Doniach モデル自身では, 磁場がかかっていなければ, 秩序変数の大きさも位相も大きな試料中では一定であろうと先に述べたが, シート間のジョセフソン結合をモデル化しているので, たとえ磁場がかかっていなくて

も, そのジョセフソン結合部分では秩序変数が小さくなっているとも受け取れる。あえて式で表せば

$$\Psi(z + \delta z) = \Psi(z) \text{ for Ginzburg - Landau model} \quad (76)$$

$$\Psi(z + \delta z) \neq \Psi(z) \text{ for Lawrence - Doniach - like model}$$

Ginzburg-Landau モデルでは磁束が1本入ったとしても, ピン止め中心がないかぎり何処に入ってもエネルギー的にはかわりがないから, 磁束の半径で見積もった c 軸方向の Ginzburg-Landau のコヒーレンス長さ ξ_c も場所の関数ではない。Lawrence-Doniach では, シート構造を認めてしまっているので, シートに対して平行に磁場をかければ, 磁束の入る場所も限定されるし, 従って, 磁束の半径で見積もれるのはある決まった場所での ξ_c である。また, 境界条件を特に考えない Ginzburg-Landau モデルでいく限り, 磁場を c 軸方向に垂直にかけた場合には, 磁束の構造はウエストもヒップもないずんどうの筒型であるが, Lawrence-Doniach 的な境界条件を認めた時には, ウエストもヒップもあり, ウエストやヒップの場所も固定されることになる。

シート構造を認めなくとも, 異方的 Ginzburg-Landau モデルの超電導電子対の有効質量 \tilde{m}_{ab} , \tilde{m}_c は設定できる。そして, その比の平方根 $\gamma = \sqrt{\frac{\tilde{m}_c}{\tilde{m}_{ab}}}$ は如何様にも設定可能である。逆の言い方をすれば, γ が大きくなるうが小さくなるうが, 次元性は3次元のままである。2次元のかどうかというのは, γ の値ではなく, 超電導シートの繰り返し周期 s と ξ_c の比によって決まる。 $\gamma = 1$ であったとしても, Ginzburg-Landau のコヒーレンス長さ ξ_c が $s/\sqrt{2}$ より小さければ3次元的とは言いかねるし, $\gamma \gg 1$ であったとしても $\xi_c \gg s/\sqrt{2}$ であれば, 3次元的であると胸をはって言える。超電導電子対の広がり(正確な言い方をすれば秩序変数の空間的な変化)が結晶構造を判別できる程小さいか, それとも, 結晶構造を判別できる程小さくないかというのが, Lawrence-Doniach 的モデルで扱うべきかどうかの分水嶺となっている。Lawrence-Doniach 的モデルの採用の可否は, 高温超電導体の超電導性のうち, どのような物理量を考察するかにもよる。

さて, Lawrence-Doniach モデルの(74)式と第5.2節で扱ったバンド分散(29)式とを比較して置き換えを行ってみよう。この置き換えの正当性については, 本稿第一著者の考察がなされていないので, ここでは議論できないが, 次のような置き換えを考えてみる。

まず, (29)式の

$$\frac{\hbar^2}{m^*} \cos(k_z c) = \mu \cos(k_z c) \rightarrow \mu \left(1 - \frac{1}{2} (k_z c)^2\right) \quad (77)$$

こうすると(74)式と(29)式の単純な比較ができて,

$$\frac{1}{2} \mu c^2 \times 2 \leftrightarrow \frac{\hbar^2}{2\tilde{m}_c} \quad (78)$$

$$m \times 2 \leftrightarrow \tilde{m}_{ab} \quad (79)$$

$\times 2$ は超電導電子対が電子 2 個分の質量を持っているとすると必要だと思ったのでつけた項である。異方性の議論では(78)式と(79)式の比をとってしまうので消えてしまう項である。 \tilde{m}_c は, Lawrence-Doniach モデルの(74)式から Ginzburg-Landau モデルの(73)式に移行した時に c 軸方向への超電導電子の運動の質量となっているものである。結局は図12-(b)に示すように, 天井も底も抜けているフェルミ面をもった系を図12-(a)で示すような回転楕円体で近似してしまっていることになる。(70)式で定義された電気伝導度の比の平方根として定義された γ_σ との関係は

$$\gamma_\sigma^2 = \frac{\tilde{m}_c}{\tilde{m}_{ab}} \times \frac{\epsilon_F}{\mu} \times 2 = \gamma^2 \frac{2\epsilon_F}{\mu} \quad (80)$$

ここで, 行ったような単純な置き換えが成立するのであれば, 化学ポテンシャルと c 軸方向のバンド分散を考慮すれば, 電気伝導度から求めた γ_σ と超電導状態での γ の関連づけを行うことができる。Cu-1234 における化学ポテンシャルと c 軸のバンド幅の決定はこれからの課題である。また, 本稿で議論したのは1バンドのすべての k, k' 対の間でペアポテンシャルが働き, この1バンドがまるまる超電導状態におちこんでいく状態を想定している。ペアポテンシャルが一枚の CuO_2 面内でしか有効でないとは考えていない。ただし, これはさしたる問題ではないと考えている。さしたる問題になってしまうのは, バンドが何枚もあってバンド間にもペアポテンシャルが働き, 超電導になるバンドやならないバンドがあったりしたり, 違う対称性の超電導の秩序変数がおのおののバンドで発達してしまったりした場合である。また, 超電導性と c 軸の伝導性を支配しているバンドが異なっていたりした場合も考慮外である。Cu-1234では避けて通れないこの問題は第一著者の考察が進んでないので, 本稿では取り上げることはできなかった。

§ 6 結 論

本稿では, Cu-1234の異方性を電気伝導度の立場から議論した。 c 方向の電気伝導度の絶対値と電気伝導度の温度依存性についても言及した。現在得られている試料のなかで, 一番高い c 軸方向の電気伝導度の解釈については, 1バンド描像で議論できる範囲であると思われる。

参 考 文 献

1) H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, H.

Matuhata, A. Negishui, and Y. S. Song, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L503 (1994).

2) H. Ihara, K. Tokiwa, H. Ozawa, M. Hirabayashi, H. Matuhata, A. Negishi and Y. S. Song, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L300 (1994).

3) 常盤和靖 博士論文 (1998).

4) K. Tokiwa, Y. Tanaka, A. Iyo, Y. Tsubaki, K. Tanaka, J. Akimoto, Y. Oosawa, N. Terada, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, S. K. Agarwal, T. Tsukamoto and H. Ihara, Physica C 298 (1998) 209 .

5) S. K. Agarwal, A. Iyo, K. Tokiwa, M. Tokumoto, N. Terada, T. Saya, M. Umeda, H. Ihara, M. Hamao, T. Watanabe and A. V. Narlikar, Phys. Rev. B 58, (1998) 9504 .

6) H. C. Montgomery, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2971.

7) L. J. Van der Pauw, Philips Res. Rep. 16 (1961) 187.

8) J. D. Wasscher, Philips Res. Rep. 16 (1961) 301.

9) B.F.Logan, S.O.Rice and R. F. Wick, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2975.

10) N.E.Hussey, K. Nozawa, H. Takagi, S. Adachi and K. Tanabe, Phys. Rev. B56 (1997) R11423.

11) S. Zagouleav, P. Monod and J. Jégoudez, Phys. Rev. B52 (1995) 10474.

12) J.M.Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene and G. W. Hull, Phys. Rev. B37 (1988) 10474.

13) Z.Tomkowicz, J. Stanek, A. Szytula, A. Bajorek, M. Balanda, E.Śiesińska, J. Ściesiński and M. Guillot, Journal of Alloys and Compounds 224 (1995) 274.

14) B.G. Storey, M.A. Kirk and L. D. Marks, Physica C 246 (1995) 46.

15) H. Claus, S. Yang, H. K. Viswanathan, G. W. Crabtree, J. W. Downey and B. W. Veal, Physica C 213 (1995) 185.

16) J. Stanek, A. Szytula, Z.Tomkowicz, A. Bajorek, M. Balanda and M. Guillot, Physica C 235-240 (1994) 383.

17) B.Roughani, L.C.Sengupta, J.L.Aubel and S. Sundaram, Physica C171 171 (1990) 77.

18) P. B. Allen, W. E. Pickett and H. Krakauer, Phys. Rev. B36 (1987) 3926.

19) W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys. 61 (1989) 480.

20) K.Kishio in *Coherence in Superconductor* edited by G. Deutscher and A. Revcolevschi (World Scientific, 1996) 212.

- 21) P. W. Anderson and Z. Zou, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 132.
- 22) D.G. Clarke, S. P. Strong and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 4499.
- 23) T. Schneider, H. De Raedt and M. Frick and , *Z. Phys.* B76 (1989) 3.
- 24) M. Frick and T. Schneider, *Z. Phys.* B78 (1990) 159.
- 25) T. Schneider, and M. P. Sørensen *Z. Phys.* B80 (1990) 3.
- 26) L. Forro, V. Ilakovac, J. R. Cooper, C. Ayache and J. Y. Henry *Phys. Rev.* B46 (1992) 6626.
- 27) Y. Zha, S. L. Cooper and D. Pines, *Phys. Rev.* B53 (1996) 8253.
- 28) モット著 金属と非金属の物理 第2版 (丸善)
- 29) M. Tinkham, *Introduction to Superconductor 2nd Edition* (McGraw-Hill, 1996)
- 30) W. E. Lawrence and S. Doniach, in *Proc. 12th Int. Conf. Low Temp. Phys.* (1971) 361.