酸化物高温超伝導体の研究の展望

Ⅱ. 実 験

武 藤 芳 雄, 小 林 典 男

東北大学金属材料研究所 仙台市片平 2-1-1

(1992年3月16日 受理)

Study of High Temperature Superconducting Oxides—Ⅱ. Experiment

Yoshio MUTO and Norio KOBAYASHI

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Sendai 980

(Received March 16, 1992)

Synopsis:

An overview of the physical properties of high- T_c superconductors is given. Present status of experimental studies on electronic properties in the normal state, superconducting properties such as isotope effect, energy gap, penetration depth and coherence length, and static and dynamic properties of the flux line are presented.

1. はじめに

1986年以前, 高温超伝導体を模索していた時代には, Nb_3Sn や V_3Si で基礎研究を行いながら, Nb_3Si の高圧合成を試みるなど A15 型化合物を追究するやり方と, 遷移金属ダイカルコゲナイドのような層状硫化物, HfO_2 が異常に高いシュブレル相化合物, 磁性と超伝導のからみあいに着目したボライド, BPBO 系や TiO 系などの酸化物など, 従来の金属・合金・化合物より対象を拡げて, 高い T_c を探索する方向と, 二つの道があった。これらの物質を眺めながら, もし幸いにして, BCS 理論の限界といわれる 30K 以上の T_c をもつ物質が見出せれば, その発現機構はいかなるものであろうかと考えたものである。

BCS 理論では, 平均の格子振動数 $\langle\omega_D\rangle$, デバイ温度 θ_D と表して, $\langle\hbar\omega_D\rangle \gg k_B T_c$ (大ざっぱには $\theta_D \gg T_c$) が成立する条件で次式が成り立つ。

$$k_B T_c = 1.13 \langle\hbar\omega_D\rangle \exp(-1/N(0)V) \quad (1)$$

ここで $N(0)$ はフェルミ面での電子の状態密度, V は電子間クーロン相互作用であり, $\lambda = N(0)V$ と書いて, 電子-格子相互作用パラメータと呼ぶ(ただし V の定義によるが)。(1)式は, $N(0)V \ll 1$ の仮定(弱い V)のもとに成り立つ。これを弱結合近似($\lambda=0.5$)と呼び, Al や Sn などの普通の超伝導金属には, こ

の理論はよく適応する。

さて, 将来 30K 以上の高温超伝導体が発見されたならば, (1)式で表される BCS 理論との関係はどうなるであろうか? V の内容はともかくとして, θ_D や $N(0)$ が常識的な値をとるならば, T_c の上限は 30K 程度らしいが, $\langle\omega\rangle$ や λ の物理的意義は変わっても, 形式的には(1)式が使えるか, または全く異なる T_c の式が必要であろうか, こんなことを念頭に置きながら, (1)式に強結合近似を取り込んだ McMillan-Allen・Dynes の式を使って実験結果を整理したものである。Allen・Dynes の式で, 電子-フォノン相互作用を表す λ の値を 1~2.5 ぐらいまで考えれば, 遷移金属 Nb や A15 型化合物 Nb_3Sn も一応は説明できると考えられた(もっとも Nb_3Sn については完全に納得できるとはいえないけれども)。

80年代の初期には, NaCl 型構造をもつ MoN が作製できれば 30K 程度の T_c が得られるはずとのバンド計算の結果を知ると, いろいろな試料作製を試みたが, そんな高い T_c は得られなかった。Anderson 局在の効果を考慮すると T_c は減少する方向との理論が出現すると, 努力すればそのうちには $T_c > 30\text{K}$ の時代が来るはずと願いつつも, 先行きが心配になったりしたものである。

ご承知のとおり, Bednorz-Müller の大発見で事態は

Fig. 1 Three kinds of crystal structures for La_2CuO_4 type compounds.
 ●, Cu; ○, oxygen; ▨, lanthanide/IIa/IIIa metals.

一変した。わが国でも、世界各地でも莫大な数の研究が行われた。その論文数 20,000 を越える由である。新物質の探索、デザイン法の追究、ノーマル(常伝導)状態でのアブノーマルな物性、在来型超伝導よりかなり複雑な混合状態での挙動、マグネットやエレクトロニクスへの応用のための基礎固めなど研究は多岐にわたっている。この間の研究の進捗状況は質量ともに素晴らしい。しかし(1)式で示した「狭義の BCS 理論では、酸化物超伝導の T_c は理解できない」ということ以外は、未解決なのが現状である。それにもかかわらず、高温超伝導体の前途は明るいと思われる。本稿では、高温超伝導の実験研究はどこまで進んでいるかを展望する。

2. 結晶構造と物質デザインの基礎

分類の仕方にもよるが、現在知られている酸化物超伝導体の数は 30 有余である。ここでは、Y 系 ($T_{c\text{max}} \approx 92\text{ K}$)、La 系 (38 K)、Bi 系 (115 K)、Tl 系 (125 K) を念頭に置いて話を進める。Y₁Ba₂Cu₃O₇ の結晶構造については、その発見直後の 1987 年 2 月～4 月に、電子線、X 線、中性子線を中心に活発な研究が展開し、今や懐かしい記憶となったが、ここでは、基本的な理解を助けるため、もっとも単純な La_2CuO_4 系の 3 種を取り上げ、Fig. 1 に示す。

Bednorz-Müller が最初に 30 K 以上の T_c を見出した物質は、La の一部を Ba で置換した $(\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x)\text{CuO}_4$ で、Fig. 1 (b) の T 相と呼ばれる結晶構造をもつ。Fig. 1 (c) の T* 相とともに原子価の観点からも、またホール係数が正であることによって、ホールが電気伝導の主役を演ずることがわかる。これに対し、電子をキャ

リヤとする超伝導体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は、Fig. 1 (a) に示される T' 相をもち、ホール係数は負である。残念ながら、電子型超伝導は T' 相以外に発見されていない。ここで○は酸素、●は Cu、その他は La, Ba, Nd, Ce などの IIa, IIIa 金属や希土類金属元素である。まず各相とも中央にある Cu とそれを囲む酸素に注目する。Cu を囲む酸素数は、T', T, T* 相の順に 4, 6, 5 である。T' 相では Cu を囲む同一平面上に 4 個の酸素があり、T, T* 相と異なって頂点酸素をもたず、電子型である。T, T* 相は Cu の上下ともに、または一方に頂点酸素をもち、キャリアはホールになる。

Fig. 1 を眺めると、中央に CuO_2 面があり、図の上下両面にも格子間隔の 1/2 ずれた CuO_2 面がある。その間には Ln などの酸化物が存在し、ちょうど CuO_2 面と酸化物が交互に並び層状構造をとっている。この層状(2次的)構造は、現在知られている高温超伝導体すべてに共通である。これを Fig. 2¹⁾ のように示すとわかりやすい。すなわち酸化物超伝導体は CuO_2 sheet と X, Z などと表したブロック(BL)層から成

Fig. 2 Schematic crystal structure model for high- T_c cuprates.¹⁾

Fig. 3 B_{c2} vs. T curves for highly oriented YBCO films prepared by CVD method.²⁾

る。したがって層面内と層面に直角な層間方向(c 軸)では物性にかなり異方性が現われるはずである。われわれは、ここで低い T_c をもつ物質ではあったが、 $2H-TaS_2$ ($T_c=0.8\text{ K}$) の層間にビリジンを挿入 (インターカレート) すると、 T_c が 4~5 倍上昇し、 H_{c2} に異方性が現われたことを思い出す。この層状構造こそ、高温超伝導の機構解明にも、また後述する混合状態でのボルテックス・ダイナミックスの研究進展にも重要な鍵を握るものである。

異方性の具体例として、Fig. 3²⁾ に磁場中での超伝導転移から、抵抗零で決めた B_{c2} の温度依存性を CVD 法で製作された強く c 軸配向した YBCO 膜について示す。 c 軸に平行な B_{c2} が、 c 軸方向の B_{c2} の約 4 倍となり、明らかに異方性がある。したがって、0 K での B_{c2} より超伝導電子 (クーパー) 対のコヒーレンス長を求めると、 $\xi_{ab}=21\text{ \AA}$ 、 $\xi_c=5\text{ \AA}$ と在来型超伝導体と比べると異常に小さく、特に ξ_c の大きさは、 c 軸方向の格子常数と同程度になる。このことが磁場中の挙動に大きな影響を与えることが後に明らかにされる。なお Y 系の異方性は、小さいほうで、Bi 系、Tl 系の超伝導体の異方性は桁違いに大きいことを申し添えておく。

本章を終えるに当り、BL 層で分けられた CuO_2 面間では上下面間の Cu (または O) の位置が同位相である α 型と、 La_2CuO_4 系のように同位相にない β 型に分かれる場合がある。また今後新しい BL 層を見出せば、そのつど芋蔓式に新超伝導体が発見できるはずである。 $T_c>125\text{ K}$ の新物質発見への道の一つであることは疑う余地はない。

Fig. 4 Model electronic phase diagram for high- T_c cuprate system.

3. 電子相図とノーマル状態の物性

Fig. 4 に超伝導体のキャリア濃度 p の関数としての電子相図を示す。この図は La 系をモデル化したものである。それぞれの系で電子型超伝導体が発見されれば、酸化物超伝導体すべてに適用されると思われる。ここで中央 ($p=0$) より左は電子型、右はホール型キャリアの濃度を示す。この p は、2 価の Cu からの原子価のずれとも解釈できる。この図で $p=0$ では反強磁性が実現している。 $|p|$ が増加すると、ネール点が急激に減少し、 $T_N=0$ が実現しそうな濃度になると超伝導が発生する。 p の増加とともに T_c が増加し、 $T_{c,max}$ に達した後減少し、やがて超伝導が消失して、ノーマル状態しか存在しない領域に入る。 $T_{c,max}$ より p の大きな領域のノーマル状態での物性は、フェルミ液体と呼ばれる通常の金属の物性にかなり近いものと考えられる。しかし超伝導領域の T_c 以上でのノーマル状態における物性は、各種の光学的物性や NMR の研究も含めてかなりアブノーマルで、これらを説明するためマージナル・フェルミ流体とかラッティンガー流体とか RVB モデルとかいろいろの提案がなされているが、今のところ決定的な理論は出来上がっていない。

いかに異常な振舞いであるかを示す一例として、Fig. 5³⁾ に数種の高温超伝導体の CuO_2 面に沿った電気抵抗の温度依存性を示す。YBa₂Cu₃O₇ のデータをみよう。一見して抵抗は温度に比例して減少し、しかも 0 K に外挿すると抵抗が零になるようにみえる。これはまことに異常な現象である。普通の金属の電気抵抗は、電子が結晶格子に散乱されることによって生じる。 $T \gg \theta_D$ の高温では温度に比例し、 $\theta_D/4$ でさらに急速に減少するが、 $T \ll \theta_D$ の低温では T^2 に比例し

Fig.5 Temperature dependence of the basal plane resistivity ρ_{ab} for representative superconducting cuprates.³⁾

て減少する。極低温では電子が金属中に含まれる不純物に散乱されて、温度に依存しない一定の残留抵抗が現われる。いかに純粋な金属でも、また合金でも、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のようには振る舞わない。この傾向は研究の始まった1987年に見出され、試料の質が向上し、良質の単結晶が得られても、 CuO_2 面に平行な方向である限り確立している。一方 ρ が大きい領域にある $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+y}$ では、高温では T^2 に比例して減少し、低温では温度によらない抵抗値に落ち着きそうである。この T^2 依存性は、電子-電子散乱に基づいて説明できるとの説がある。 T_c が高いキャリア濃度の小さな超伝導体は、Y系にみられる挙動を示し、濃度の大きなTI系では、フェルミ流体的に振る舞う従来の金属に近い性質をもつのではないかと考えるのが、現時点での支配的な考え方である。

比抵抗の大きさを論ずれば、もともと従来の超伝導体も金属としては比較的高抵抗であり、化合物超伝導体はそれ以上に大きい、酸化物超伝導体は、さらに大きな抵抗をもつ。試料や方向によっては半導体に似て低温で抵抗が上昇することがしばしば観測される。このことから高温超伝導体を金属から絶縁体に転移する中間領域にあるとみるのは妥当で、このような強相関領域を取り扱う方法の確立が重要である。

キャリア数の少ない酸化物超伝導体では、ホール効果の測定が比較的簡単であり、ホール効果を測定し

て、キャリアの数を知り、正負を判別することが可能である。ほとんどすべての高温超伝導体 (T^* 相を除く) のキャリアはホールである。しかしホール係数は今まであまり経験したことのない強い温度依存性をもつために、その逆数からキャリア数 p を算出できない。 T_c 直上とか、ある一定温度などでキャリア数を決めたり、2バンド・モデルで解析を試みたり、研究者は解決の道を摸索しているが、どれだけ物理的な意味をもつか疑問である。

いずれにせよ、電気抵抗とホール係数の温度依存性は、高温超伝導体のノーマル状態がアブノーマルである明瞭な証拠であり、多くの他の物理的性質とともに、その解明に挑戦すべき難問である。

4. 超伝導状態の特性

4.1 クーパー対

高温超伝導が発見されると、この新しい超伝導機構も、やはり2電子のクーパー対を基礎にしているか最大の関心がもたれた。中空円筒内での磁束量子化の実験⁴⁾、Nbを針としたバルクのYBCOについての点接触型ジャンクションでのジョセフソン効果のシャピロ・ステップの観測⁵⁾から、磁束量子が $\phi_0 = hc/2e$ の磁束単位で存在し、かつ、BCS理論同様S波超伝導とみなせることがわかった。さらにビッター・パターンの直接観察⁶⁾が行われ、磁束格子の格子常数からも、磁束量子の単位がクーパー対の存在を示唆することが確認された。

4.2 同位元素効果

本来の(今後狭義と述べる)BCS理論は、コヒーレンス長程度離れた2個の電子が、フォノンを媒介とする引力によって(クーロン相互斥力作用に打ち克って)、クーパー対を作り、巨視的な電子状態に凝集して超伝導状態を作ると説明される。BCS理論は、1957年に建設されたが、その基礎には同位元素効果の発見があった。1950年頃より米国では同位元素が容易に実験研究に用いられるようになり、SnやHgの同位元素の T_c が、質量と $k_B T_c \propto M^{-1/2}$ なる関係にあることが見出された。結晶格子を構成する原子の質量 M が電子-格子相互作用を通して T_c に影響を及ぼした。このようにしてBCS理論は単純な金属の説明には成功したが、1959年頃には遷移金属元素やUでは、同位元素効果 ($T_c \propto M^\alpha$) の α の値が小さかったり、符号が逆転する場合があることも指摘され、狭義のBCS理論が成り立たないのではないかとの声もあった。当時

は、クーロン相互作用の強さを適当に評価すれば、小さい同位元素効果もありうるとして、BCS (狭義) 理論以外の新しい超伝導機構を求めるには及ばぬとして片付けられた。

酸化物超伝導機構解明の手掛りを得るために、同位元素効果実験が多くの物質について、またいろいろな元素について実施された。特に初期には自然界の ^{16}O に対し ^{18}O と置換した実験⁷⁾ が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ や $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ について行われ、同位元素効果は「非常に小さい」または「ない」などの報告があいつぎ、これこそ新しい超伝導機構存在の証拠として注目された。しかし3元、4元から成る化合物の試料作製はもととむつかしく、特に ^{16}O を少し重い ^{18}O と100%置換できるかなど疑問も次々と投げられた。その後の慎重な実験技術、試料調整の結果、高い T_c をもつ物質ほど α は小さい傾向はあるものの有限であるとの見方が有力である。とすれば、フォノン (格子) もクーバー対の形成に参加していることを否定し難くする。

最近の実験、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ についての ^{18}O の振舞いを Fig. 6⁹⁾ に示す。この系は非常に興味深い系で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は $T_c \sim 92\text{ K}$ と高い T_c をもつが、このYを他の希土類元素に置き換えても、 T_c はほとんど変化しない。ただしYをPrに置換すると T_c は減少し、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は非超伝導である。Fig. 6 は、この系の抵抗および磁化測定による T_c のPr濃度 x に対

Fig. 6 Resistive transition (a) and zero-field-cooled dc magnetization in a field of 0.1 Oe (b) for $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0.5, 0.4, 0.3, 0.2$ and 0).

する実験結果である。 $x=0$ ($T_c \sim 90\text{ K}$) では $\alpha \sim 0$, $x=0.2$ ($T_c \sim 75\text{ K}$) では $\alpha \sim 0.1$ であるのに、 x とともに α は増加し、 $x=0.5$ ($T_c \sim 15\text{ K}$) で $\alpha \sim 0.5$ になる。実験結果を素直 (?) に信じて解釈すれば、低い T_c の酸化物超伝導体は、電子-フォノン相互作用のみで説明できるが、 T_c が増加するにつれて、新しい超伝導機構が効いてくると考えられるようにみえる。それとも全く新しい別の機構で、 α の変化を説明できるのであろうか。

4.3 エネルギー・ギャップ

狭義の BCS 理論は、トンネル効果の実験によってエネルギー・ギャップの実在が証明された結果確立され、Pb-I-Pb トンネル接合での高バイアス電圧にみられる構造が電子-格子相互作用と関係づけられ、強結合理論に発展し、McMillan-Allen・Dynes の式となり、さらにジョセフソン効果の発見によって完結した。

弱結合 BCS 理論では、0 Kでのエネルギー・ギャップ Δ は $2\Delta/k_B T_c = 3.52$ (無次元量) と表される。Sn や Al のような金属ではこのとおりである。Nb ($T_c = 9.2\text{ K}$) は、この値より少し大きい 3.8 で、中間的強結合超伝導体であり、Pb は $2\Delta/k_B T_c \geq 4.0$ で強結合超伝導体である。

酸化物超伝導体の初期の実験では、 $2\Delta/k_B T_c \geq 10$ などという報告をはじめ、見掛け上強結合的な超伝導体と思われる結果が次々と得られたが、現象が表面に関係し、また同じ研究者がほぼ同条件で行った測定でも多様な結果に悩まされるなどの困難に直面した。今なおデータから Δ を評価する方法論が確立していないが、Fig. 7⁹⁾ に種々の方法で得られたいくつかの物質の $2\Delta/k_B T_c$ を T_c に対し示した。 $2\Delta/k_B T_c$ の値は

Fig. 7 Energy gap $2\Delta(0)/k_B T_c$ of several superconducting cuprates. Relatively large error bars are due to various proposed models.⁹⁾

BCS 値よりは大きいようである。なお $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶膜では、 CuO_2 面に沿っては $2\Delta/k_B T_c \approx 6$ 、それに垂直な c 軸方向では 3.5 との報告⁹⁾がある。これから推測して、多くのトンネル・データ (たとえば Fig. 7) は、 CuO_2 面での値とみるのが妥当であろう。なおエネルギー・ギャップの温度依存性 $\Delta(T)$ は、0 K での値に基準化すれば、おおむね BCS 曲線¹⁰⁾に合うようである。

最近走査型トンネル顕微鏡とそのスペクトロスコピーを組み合わせた STM/STS 法で、表面をコントロールして、常温から低温までの原子像観察が行えるようになった。2次元性の強い $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ は劈開できるので清浄な表面で観察ができる。その劈開面とエッジ面 (a, b 方向)の研究の重要な結果¹¹⁾は、 CuO_2 面では有限の状態密度が存在し、 CuO_2 面内に2次元的伝導がありうることもまた BiO ブロック層は半導体的に振る舞い、 T_c 以上で半導体的エネルギー・ギャップが存在することが報告されている (しかし光電子分光実験によれば、酸素中でアニールした試料の Bi-O 表面層は、金属的に振る舞うとの報告¹²⁾もあるが)。いずれにせよ、エネルギー・ギャップの存在は確かであるが、トンネル効果については、試料、測定技術、解析法など詳細な進歩が必要である。

エネルギー・ギャップの存在を明らかにした一例として Fig. 8¹³⁾に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ についての角度分解型光電子分光の結果を示す。(110) 方向では、温度 100 K ($> T_c$) と違って、 T_c 直下の 80 K、さらに低

Fig. 8 Temperature dependence of angle-resolved-photoemission data of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ taken along the (110) direction.¹³⁾

い10 Kとエネルギー・ギャップが開いているのが明らかである。この一方のデータを等方的と大胆に仮定して、強結合理論を適用させて解析すると、クーロン・エネルギー $\mu^* = 1.5$ 、電子-フォノン相互作用の $\lambda = 8.7$ とすれば、実験は説明できる由である¹⁴⁾。しかし弱結合近似では λ は 0.5, Pb のような強結合超伝導体でも、せいぜい 2~3 である。この方向での解明は無理と思われる。

4.4 磁場侵入度とコヒーレンス長

超伝導体の性格を示す長さの次元の量に磁場侵入度 λ とコヒーレンス長がある。 λ は超伝導体での電磁場の空間変化の程度を示し、 ξ はクーパー対の示す超伝導秩序の空間変化を示す尺度である。

磁場侵入度 λ は、1930年代のロンドンの現象論でその存在が指摘され、いろいろな測定法が考案されてきた。Sn や Hg の λ の温度依存性は $\{\lambda(T)/\lambda(0)\}^2 = 1 - (T/T_c)^4$ と表されることが知られてきた。BCS の $\lambda(T)$ もこれにかなり近い。酸化物超伝導体の $\lambda(T)$ も、BCS 理論で得られる曲線とそう異ならず、0 K の $\lambda(0)$ は 1,000 Å 程度である。コヒーレンス長については、既に述べたが、通常の金属の 100~10,000 Å と比べて非常に小さい。もちろん λ にも ξ にも異方性はある。

最後に酸化物超伝導体を特徴づけるギンツバーク・ランダウ (GL) パラメーター κ に言及する。上述の大よその値からわかるように $\kappa = \lambda/\xi > 100$ である。すなわち高温酸化物超伝導体は第2種超伝導体である。そのため電磁的応答は、ロンドン方程式で記述でき、非局所性はあまり考慮しなくてよい。その代わりに層状構造を反映して、絶えず (擬) 2次元的異方性を忘れていけない煩雑さは残る。

5. 混合状態の性質

5.1 磁束状態

第2種超伝導体に侵入した磁束が、お互いの斥力相互作用のために三角格子 (Abrikosov lattice) を形成することは良く知られている。しかし、酸化物超伝導体では、従来の超伝導体に比べて高温、短いコヒーレンス長、長い磁場侵入度、擬2次元性などのために、磁束は熱的にゆらぎやすく、また磁束格子の変形に対する弾性が小さくなっている。したがって、この性質は結晶中の不均質あるいは非秩序性をきっかけとして磁束格子をひずませ、長距離秩序を失わせる。このために、常伝導状態や超伝導状態における電子論的側

面ばかりでなく、混合状態における磁束の振舞いにも興味深い現象がみられる。酸化物超伝導体の混合状態における現象の多くは、磁束のピンニングと熱的励起、さらにローレンツ力による運動を基本とした従来の磁束ピンニング理論の延長によってとらえることができるが、一方では磁束の状態に関して、磁束の融解や渦糸ガラス (vortex glass) 状態などの新しい概念が提案され論議的となっている。

Gammel ら^{6,15)} は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の磁束パターンをビッター法によって直接観察し、4.2 K では従来の超伝導体で観測されたパターンと同様な三角格子がみられるが、77 K では磁束パターンが観察できないと報告した。また $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$ の場合には、15 K でも格子パターンが観測されないばかりでなく、明瞭なスポット像が得られていない。このことは磁束が熱的要因によって強くゆらいでいることを示唆する。一方、Murray ら¹⁶⁾ は、良質な $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$ 試料を用いて 4.2 K で観察した結果、磁束の位置相関は磁束間距離の数倍程度の相関距離で指数関数的に減衰するが、方向相関はべき乗則に従い、その相関距離は磁束間距離の数百倍に達するような、ヘキサティック渦糸ガラス状態になっていると指摘した。

T_c に近い高温領域では磁束のゆらぎが大きくなり、その振動振幅が磁束間距離程度になると、Lindemann の融解則から導かれる磁束系の融解が起こり、液体状態に転移すると期待されている^{17,18)}。

実験的にこの現象を初めて指摘したのは Gammel ら¹⁹⁾ である。彼らはシリコン振動子に酸化物超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$) の単結晶を貼り付け、磁場中で振動させることによってその共振周波数シフトと散逸を測定した。その結果、一定磁場中で温度を変えると、磁化測定から求められた上部臨界磁場に相当する温度 $T_c(H)$ よりも 5 K 程度低い温度 $T_M(H)$ で急激に周波数シフトが変化し、同時に散逸のピークが観測された。彼らは、この結果を低温における磁束ピンニング状態から高温の液体状態への転移によるものと解釈した。しかし、この解釈に対して、上のようなメカニカル振動子を用いた実験は、磁束のピンニングを通して磁束系と結晶の応答をみているものであるから、単にピンニングがはずれ磁束フロー状態になることによって同様の振舞いが観測されるはずであり、融解の証拠とはならないとの批判があり²⁰⁾、Gupta ら²¹⁾、Kober ら²²⁾ による同種の実験や Pankert ら²³⁾ による超音波吸収の実験はこの立場から解析されてい

る。

先に述べたように、磁束パターンの観察は磁束系の非秩序状態を示唆するものであったが、この状態がランダムな磁束ピンニングを考慮した従来のピンニングモデルで理解されるか、あるいは新しい超伝導“相”の出現と考えるかによって意見が分かれる。Fisher²⁴⁾ は混合状態における非秩序ポテンシャルの効果を考察し、新しい状態が現われることを予想した。この状態はスピングラスとのアナロジーによって渦糸ガラス相と呼ばれ、高温では 2 次の相転移によって液体状態に転移すると考えられている。

渦糸ガラス状態の特徴は、相転移温度 $T_g(H)$ 以下で I - V 特性は

$$E(J) \sim \exp[-(J_c/J)^\mu], \quad \mu \leq 1 \quad (2)$$

と書かれ、 $J \rightarrow 0$ の極限でもオーミックな抵抗が現われないことである。 $T_g(H)$ 以上の高温では低電流領域で線型の I - V 特性を示すが、抵抗は

$$\rho \propto [(T - T_g)/T_g]^{1/(z-1)} \quad (3)$$

の温度依存性に従って T_g で $\rho = 0$ となる。また $T = T_g$ での I - V 特性は

$$E(J) \propto J^{(z+1)/2} \quad (4)$$

と与えられる。 ν, z は臨界指数である。Fig. 9 に示す Koch ら²⁵⁾ の実験結果はこの予測を再現するものであった。すなわち、図の点線は T_g に相当し、広い範囲にわたって (4) 式のべき乗則が成立する。 $T < T_g$ では、指数関数 (2) 式に従う I - V 特性がみられる。

Fig. 9 I - V curves of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ epitaxial thin films at constant T for $H=4$ T parallel to the c -axis. The curves differ by temperature intervals of 0.3 K.²⁵⁾

Fig. 10 Schematic phase diagram for a bulk dirty superconductor.

この結果から臨界指数は $z \approx 4.8$, $\nu \approx 1.7$ と求められ理論的予測と一致した。

一方、従来のピンニングモデルでは、温度を上昇させる時、磁束クリープから磁束フロー領域へとクロスオーバーし、相転移は起こらない。磁束クリープ領域では、

$$E(J) \propto \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{JB V_c L}{k_B T}\right) \quad (5)$$

で与えられる I - V 特性を示し、 $J \rightarrow 0$ の極限でオーミックとなる（ただし、磁束は有効体積 V_0 の磁束の集合を形成し、距離 L をホップすると考えている。 U_0 はピンニングポテンシャルである）。この立場からは、上の実験結果はクロスオーバー領域で起こる現象と理解され、Fig. 9 の実験条件より低い電流ではオーミックな抵抗が期待される。しかし、最近、Gammel ら²⁶⁾ はさらに低電圧領域まで測定を拡張し、オーミックな抵抗が磁場の強さに依存するある温度で消え、その抵抗の温度依存性が渦糸グラスモデルと一致することを報告している。

混合状態における磁束の状態を Fig. 10 にまとめた。疑問符が多いが、これが現状である。後に述べる超伝導ゆらぎの効果も考えると $T_c(H)$ も明確に定義できる量であるか疑問が残る。本節で記した T_M , T_g , さらに磁化の履歴から求められる T_{irr} , 抵抗零によって定義される T_R (Fig. 3 に相当) などの温度は実験的にはほぼ一致している。しかし、全く同じ現象を別の角

Fig. 11 Angular dependence of resistivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ film at a low current density. The same data were replotted in the inset as a function of the normal field component to the ab -plane.²⁹⁾

度から観測しているのかどうかについてはさらに検討が必要である。

5.2 超伝導転移近傍の電気抵抗

超伝導転移が磁場中で広がる現象が、酸化物超伝導体の特徴として認識されたのは、単結晶試料による抵抗測定が行われるようになってからである。Palstra ら²⁷⁾ は転移領域における抵抗の温度依存性が、(5) の右辺と同様の式に従うことから、磁束の熱的励起とローレンツ力によって引き起こされた磁束クリープによるものであると考えた。しかし、一方でこの抵抗が磁場と電流の相対的な角度に依存しないこと、すなわちローレンツ力に依存しないようにみえること (Y 系と Bi 系ではやや事情が異なるが) から多くの議論を呼んでいる。

Iye ら²⁸⁾ は、この問題について詳細な実験を行った。Fig. 11 は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の転移領域における抵抗の角度依存性を磁場 H の強さを変えて測定した結果である。電流は ab 面内を流れ、磁場の方向 θ は ab 面からの角度として表示されている。図のように $H \perp c$ ($\theta = 0^\circ$) で鋭いカスプが観測される。この角度依存性は磁場の ab 面に垂直な成分 $H \sin \theta$ についてプロットすると挿入図のように単一の曲線になる。このことは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ の抵抗が ab 面に垂直な成分分

Fig. 12 Angular dependence of resistivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ film at a high current density.²⁸⁾

けによって決まり、平行成分は抵抗発生の機構に関与しないことを意味する。さらに、磁場が ab 面内にある電流に対して方向を変える時には全く角度依存性を示さない。

一方、2次元性の比較的弱い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ではカスプは現われず、ブロードな谷が観測される。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の場合、測定電流を増すと Fig. 12 のように $\theta = 5^\circ$ 付近に奇妙なピークが観測される。この現象は磁場が c 軸を含んで電流と直交する面内を回転する場合に現われ、電流と c 軸の作る面内にある時は観測されない。すなわち、このピークにはローレンツ力が関係している。

彼らは、この結果を次のように説明した。 CuO_2 層の積み重ねによって構成される2次元的層状超伝導体をつきぬける磁束は、Fig. 13 (a) のように層間にはさまれる磁束（ストリング）と層を横切る2次元的渦糸ディスクを形成し、階段状になると考えた。これは本質的ピンングモデルと同質のものである。2次元性が強く、各層間にほとんど相関がない場合には、渦糸ディスクはそれぞれの CuO_2 層内で独立に運動することができ、ローレンツ力による運動が抵抗発生の原因となる。したがって抵抗の大きさは渦糸ディスクの密度 $H \sin \theta$ に比例する。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の $\theta \sim 5^\circ$ 付近の異常はストリングがローレンツ力によって運動することに起因する。電流と磁場が直交する場合には、Fig. 13 (b) のようにストリングは層を横切る方向 (c 軸方向に) ローレンツ力を受ける。しかし、 CuO_2 層を

Fig. 13 Schematic illustration of flux lines in a layered superconductor.

横切って動くためには本質的ピンングを越える力が必要であり、したがって異常の大きさは電流密度と磁場の強さに依存する。また本質的ピンングによるピンングポテンシャルはストリングの長さ $l = d / \tan \theta$ (d は層間距離) とともに増大し、 $\theta \sim 0$ の極限ではストリングの運動は起こり難くなる。一方、 θ が大きな領域では $l \leq d$ となり、抵抗の発生はほとんど渦糸ディスクによって決定されると考えられる。磁場が ab 面内にある場合には、まず熱的励起によって Fig. 13 (c) のように磁束の一部が隣接した層間にホップし、渦糸と反渦糸の対を作る可能性を考える。形成された渦糸対はローレンツ力によって動くが、もし電圧発生の機構が主として渦糸対の形成に起因するものとするならば、磁束と電流の相対角度に依存しない振舞いを説明できる。

このような渦糸対の形成の可能性は、最近 Ando²⁹⁾ によって行われた、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶に関する I - V 特性の実験によっても指摘されている。

抵抗転移の広幅化は超伝導ゆらぎの立場からも説明される³⁰⁾。この考え方は、上述の説明と対立するものではなく、むしろ相補的なものと考えるべきであろう。ここで詳しく述べる余地はないが、超伝導ゆらぎの理論は T_c よりも高温から低温に向かってアプローチする。 T_c 近傍では、通常のガウス型の近似では不足で秩序パラメーターの高次の非線形項も考慮する必要がある。フィッティングの一例を Fig. 14 に示す。計算結果は高温サイドの抵抗の温度依存性を良く再現している。特に前述の渦糸ディスク-ストリングのモデルが適用できない $H \parallel c \parallel I$ の場合にも実験結果を説明することができる。この理論では、 $H \perp I$ の場合、

Fig.14 Comparison of the magnetoresistivity in single crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ with the orderparameter fluctuation theory.^{30,31)}

低温で磁束フローから期待される温度依存性と同じ振舞いを示し、かなり広い領域にわたって実験結果と一致する。しかし、明らかにピンニング機構が働いていると思われる低抵抗領域では不一致がみられ、今後超伝導ゆらぎの観点からピンニングを考察する必要があると思われる。また先に述べた渦糸-反渦糸対の形成も超伝導ゆらぎと関連づけて考えるべきであろう。

5.3 磁化緩和

酸化物超伝導体では、反磁性磁化や残留磁化が時間とともに強く減衰する傾向がみられる。この現象は磁束クリープの立場から理解されているが、従来の超伝導体に関してはそれほど深くは研究されていなかった。Bean のモデルを考えると磁束クリープによる磁化緩和は、

$$\Delta M(t) = \Delta M(0) \left\{ 1 - \frac{k_B T}{U_0} \ln \left(\frac{t}{\tau_0} + 1 \right) \right\} \quad (6)$$

で与えられる対数的時間依存性を示す。 $\Delta M(0)$ は初期状態の磁化、 τ_0 はピンニングされた磁束の振動に関する固有時間である。さらに $t \rightarrow \infty$ の極限では $\Delta M(t) \sim e^{-t}$ となると考えられている。酸化物超伝導体に関する多くの実験結果は (6) 式に従っている。一方、渦糸ガラスや Feigel'man ら³²⁾ によって提晶された集団

Fig.15 Temperature dependence of the pinning energy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ film at several magnetic field. Inset shows the relaxation rate of magnetization.

的クリープ (Collective creep) の考え方では $t \rightarrow \infty$ の極限で $\Delta M(t) \sim (\ln t)^{-1/\mu}$ の時間依存性が予測されている。しかし、Xu ら³³⁾ が T_c 近傍で長時間にわたって緩和を測定した結果は、 $(\ln t)^{-1/\mu}$ よりも短時間領域で (6) 式、長時間領域では e^{-t} に従っている。

Fig.15 に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜に関して (6) 式から求められたピンニングポテンシャル U_0 の温度依存性の一例を示す³⁴⁾。 U_0 は低温で T あるいは T^2 に比例して増大し、50~60K で最大となった後、急激に減少する。多くの実験結果は多少の差はあれ、同様の傾向を示している。単一のピンをみつかったピンニングモデルでは、ピンニングポテンシャル $U_0 \propto H_0^2(T) \xi^n(T)$, ($n \leq 3$) は温度の上昇とともに単調に減少すると期待される。実験結果との矛盾を解決するために、ピンニングポテンシャルの分布³⁵⁾や形状^{36,37)}、磁束の運動のパールレーシヨンの性質³⁸⁾、あるいは磁束に対する集団的ピンの効果³²⁾などを考察した多くのモデルが提案され実験結

果との定性的一致をみている。これらのモデルは、基本的には個々のピンギングポテンシャルが単純なピンギングモデルで推測される温度依存性をもっと考えている。しかし、種々の影響によって一見低温で減少するようにみえるというものである。

一方、渦糸ガラスの立場では、磁化の緩和率 S は、

$$S = - \frac{d \ln(\Delta M)}{d \ln t} = \frac{k_B T}{U_0 + \mu k_B T \ln(t/\tau_0)} \quad (7)$$

と書かれる。この結果は、低温では T に比例する緩和率を与える。しかし、 U_0 が小さい場合には、 $\mu k_B T \ln(t/\tau_0) \gg U_0$ となる高温では、 $S \sim \mu \ln(t/\tau_0)$ から μ , τ_0 が強く温度に依存しないかぎり、ほぼ一定となると期待される。この傾向は、Fig. 15 挿入図に示された 20 K から 60 K の温度領域でみられるプラトーを説明する。この場合には U_0 の値は $T \rightarrow 0$ K へ外挿した値で与えられ、 $U_0 \sim 0.01$ meV とかなり小さなものとなる。

磁化の緩和率は温度の減少とともにほぼ T に比例して減少するが、1 K 以下でも緩和現象が観測される³⁹⁾。1 K 以下では緩和率は温度に依存しなくなる。この現象は磁束の巨視的な量子トンネル効果によるものと考えられている。同様の現象は液体ヘリウムでも観測されており、物理的に非常に興味ある問題を提起している。

いずれにしても、現在のところ磁化緩和に関するモデルはまだ定性的なものである。実験的には、誤差の少ない測定や解析が、また種々の方法で測定された結果の総合および統一化が必要であり、理論的にはより定量化が望まれる。

6. ま と め

酸化物高温超伝導体は層状（擬 2 次元的）結晶構造をもつために、電子状態にも強い異方性があることを常に念頭に置かなければならない。電気抵抗を例として示した電子相図の研究からわかるように、高 T_c 領域のノーマル（常伝導）状態の物性は、従来の知見からみて、アブノーマルである。超伝導状態では、クーバー対が存在し、小さいが有限と思われる同位元素効果やエネルギー・ギャップが実在する。また GL パラメーターが非常に大きい第 2 種超伝導体である。

狭義の BCS 理論では、その高い T_c が説明できないことは当初より明らかであったが、フォノンの寄与も無視するわけにはいかないこともわかった。今後はフォノンの非調和性や格子不安定性との関連を系統的に

調べることが一つの方角であろう。

混合状態の磁束の状態は、従来の超伝導体と比べて結晶の非秩序性の影響をうけやすく、磁束格子は長距離秩序を失っている。渦糸ガラス相から磁束液体への相転移の可能性が指摘されているが今のところ結論は得られていない。磁束の運動はピン力と駆動力の兼ね合いによって支配されるが、酸化物超伝導体では超伝導ゆらぎや 2 次元的性質の影響が強く現われ、かなり複雑な様相を示している。超伝導転移の広幅化や磁化緩和現象に関する定性的理解は進んだが、まだ不確実な部分が多い。これらの問題について明確な描像を与えるためには、ミクロな磁束の密度分布の測定や個々の磁束の運動を測定する手段の開発などが今後重要な課題となろう。

付 記

莫大な文献を要するこの分野の展望をすることは、我々二人の手に負えるものでもなく、紙数にも制限がある。そこで最近の情勢を知るために役立つと思われる四つの文献を紹介しておく。

(1) 固体物理 25, No 10 (1990): 十倉, 家, 前川編は邦文で（約 2 年前のものではあるが）すぐれた解説を含んでいる。

(2) “Proc. of Int. Conf. on M²S-HTSC III” (金沢, 1991), [Physica C 185-189 (1991)] は最近の現状をみるにもっともふさわしい。

(3) JJAP Series 7 “Mechanisms of Superconductivity” (1992) は、我が国の現状を知ることができる最新の情報が含まれている。

(4) *Physics of High-Temperature Superconductors*, eds. S. Maeda and M. Sato, Springer-Verlag, Berlin (1992) は若手研究者を対象とした解説となっている。

参 考 文 献

- 1) Y. Tokura: JJAP Series 7, Mechanism of Superconductivity, ed. Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys., Tokyo (1992) 14
- 2) N. Kobayashi, et al.: unpublished
- 3) Y. Iye: Technical Report of ISSP Ser. A No 2488 Nov. 1991 (この報告は最近の High T_c 酸化物の輸送現象関係のすぐれた報告であり、多くの文献を含んでいる。)
- 4) C.E. Gough, et al.: Nature 326 (1987) 855
- 5) J.S. Tsai, et al.: Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1979

- 6) P.L. Gammel, et al.: Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2592
- 7) B. Batlogg, et al.: Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 2333; Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 912
- 8) J.P. Franck, et al.: Phys. Rev. **B 44** (1991) 5316
- 9) J.S. Tsai and I. Takeuch: *Strong Correlation and Superconductivity*, eds. H. Fukuyama, S. Maekawa and A.P. Malozemoff Springer, Berlin (1989) 274
- 10) T. Ekino and J. Akimitsu: JJAP Series 7, Mechanism of Superconductivity, ed. Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys., Tokyo (1992) 260
- 11) K. Kitazawa, et al.: JJAP Series 7, Mechanism of Superconductivity, ed. Y. Muto, Jpn. J. Appl. Phys., Tokyo (1992) 253
- 12) B.O. Wells, et al.: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 3056
- 13) D.S. Dessau, et al.: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2160
- 14) G.B. Arnold, et al.: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2569
- 15) R.N. Kleiman, et al.: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2331
- 16) C.A. Murray, et al.: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 2312
- 17) D.R. Nelson: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1973
- 18) M.P.A. Fisher and D.H. Lee: Phys. Rev. **B 39** (1989) 2765
- 19) P.L. Gammel, et al.: Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1666
- 20) E.H. Brandt, et al.: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2330
- 21) A. Gupta, et al.: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1869
- 22) J. Kober, et al.: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2507
- 23) J. Pankert, et al.: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 3052
- 24) M.P.A. Fisher: Phys. Rev. Lett. **60** (1989) 1415
- 25) R.H. Koch, et al.: Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1511
- 26) P.L. Gammel, et al.: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 953
- 27) T.T.M. Palstra, et al.: Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 1662
- 28) Y. Iye, et al.: Physica **C 185-189** (1991) 297, およびその文献
- 29) Y. Ando, et al.: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2737
- 30) R. Ikeda, et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1051; Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 3874
- 31) G. Briceño, et al.: Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 2164
- 32) M.V. Feigel'man, et al.: Phys. Rev. **B 43** (1991) 6263
- 33) Y. Xu, et al.: Phys. Rev. **B 42** (1990) 8756
- 34) N. Kobayashi, et al.: Physica **C 185-189** (1991) 2353
- 35) C.W. Hagen and R. Griessen: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2857
- 36) E. Zeldov, et al.: Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 3093
- 37) T. Matsushita and E.S. Otabe: Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L33
- 38) A. Gurevich, et al.: Supercond. Sci. Technol. **4** (1991) S91
- 39) L. Fruchter, et al.: Phys. Rev. **B 43** (1991) 8709