オーバードープの1-2-3型高温超伝導体の T_c T_c of Overdoped $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+\Delta y}$ ($\text{R} = \text{Ln}$ and Y)

岡井 敏

Bin OKAI

For $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R} = \text{Ln}$ and Y), the relationship between superconducting transition temperature T_c , overdoping oxygen content Δy , and R was obtained through studies of oxidation under pressure. T_c of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ remains almost unchanged through various levels of overdoping for small ionic radii of R . As the ionic radius of R increases, T_c decreases with the level of overdoping. The decrease changes systematically from Eu to La ; the decrease for La is the steepest. This general view is somewhat modified by the temperature of overdoping. Overdoping oxygen seems to settle down on CuO and / or the Y plane depending also on the treating temperature.

[$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, T_c , overdoping, high oxygen pressure]

1.はじめに

この標題のもとにこれから述べるのは高温超伝導体で1-2-3型化合物と呼ばれる $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($\text{R} = \text{Y, Ln}$)の相図—酸化量 y と超伝導転移温度 T_c との関係—についてである。といっても常圧で作った試料で $y \sim 7$ までは分かっているので、ここで扱うのはそれ以上の y の値についてで、これを $y + \Delta y$ で示すことにする。実験は常圧合成の試料に高酸素圧下での熱処理をほどこして行われるが、これはミクロ的には1-2-3型化合物の中に余分な酸素をつめる、ということである。そこでまず1-2-3型を含んだ基本的な高温超伝導体の結晶構造の話をする。次に超伝導の問題としてどんな興味につながっているのかの説明のために、現在の理論—超伝導の相図に関係した部分についてののみであるが—に若干ふれておく。本題の実験結果はその後にまとめて述べることにする。

2. 1-2-3型化合物の結晶構造と電子状態

1-2-3型化合物の中で代表的なものは略称 YBCOの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ で、その構造はFig. 1 (a) に示すように、ペロブスカイト型3層構造である。ただし少し正規の構造からは外れていて、図の中央に位置する Cu には b 軸方向にのみ酸素があり、 a 軸方向にはない。それでも、酸

素欠陥型というべきこの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は酸素中の徐冷ではじめて得られたもので、逆にもし b 軸方向の酸素を全部取ってしまうと $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ となる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は a 軸と b 軸に差がないから正方晶、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は斜方晶で、この間の格子常数変化はFig. 2のとおりである(いまの話は図の左半分と右半分の説明は後に出てくる)。

超伝導が現われるのは斜方晶となった $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 付近からで、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では超伝導転移温度 T_c は90 Kを超える(Fig. 3 (a))。それでは酸素量が7を越えるとうなるかという、それが調べられていないのである。従って相図は途中で切れている格好になっているのだが、相図で完結している例もあげておかねばならない。それはYBCOと並んで最もポピュラーな $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (略称LSCO)で、結晶構造は2-1-4型といい、やはりペロブスカイト系である(Fig. 1. (b))。Fig. 3 (b)が横軸に

Fig.1. Crystal structure. (a) YBCO. (b) LSCO.

Fig. 2. Cell parameters vs y for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

x をとったその相図で、横軸をイオンの価数で見ると次のようになっている。エンドメンバー La_2CuO_4 では La^{3+} , O^{2-} だから、Cu は +2 価である。この La_2CuO_4 の La を Sr で置き換えてゆくと、 Sr^{2+} のために Cu は +2 価から価数を増加してバランスするであろう。そして超伝導性の出現と消滅はそれに伴うから、要するに伝導にも超伝導にも本質的な役割を担っているのは Cu と O を含む ab 面の CuO_2 面であると思われる。そこでこの CuO_2 面の電子状態をもう少し詳しく知る必要があろう（念のためその CuO_2 面と、YBCO に現われる CuO 面とを Fig. 4 に書いておく）。

La_2CuO_4 の Cu は Cu^{2+} の d^9 状態で、d 軌道が 1 コ空になっている。そこで La_2CuO_4 は、バンド構造から考えると金属と思われるのであるが、これは Cu サイトのスピンの反平行に並ぶ反強磁性の絶縁体であり、電子状態の模式図は Fig. 5 (a) のようになっている。Cu サイトの d 電子間のクーロン斥力 U が強いので d バンドの分離が起って絶縁体になるのである（ハバードモデル）。ここで La を Sr で置き換えてゆくと、バンドに空孔を入れてゆかねばならないが、実は Cu が +2 価から価数を増やすより、Fig. 5 (b) に見るように O の 2p 軌道に入るほうがエネルギー的に有利である（電荷移動型、 $U > \Delta\varepsilon$ ）。更に詳しくいうと、Fig. 5 (c) に示すように、O の空孔と隣り合う Cu の空孔とがスピンを消し合う一重項（Zhang - Rice 一重項）を作り、このサイトではスピンがなく電荷が +1 増になっている。だから空孔を入れてゆくと、 CuO_2 面の Cu サイトにはスピンがあるか、プラスの電荷（正孔）があるかという状態に還元される。ところで O は Fig. 4 (a) から分かるように両側に Cu を持っているから、O の空孔が ZR 一重項を作る相手を変えれば、電荷が動くことになり電気伝導が起るのである。そこでこのように正孔（余分の空孔を正孔と書いて、

Fig. 3. Phase diagram. (a) YBCO. (b) LSCO.

Fig. 4. Cu and O on (a) CuO_2 plane and (b) CuO plane.

Fig. 5. Energy spectrum of CuO_2 plane.

最初の空孔 d^9 とは区別する）の入った CuO_2 面の電子を波動方程式で記述するとすれば、電子の運動エネルギー $\sum t_{ij} a_i^\dagger a_j$ (t はトランスファー積分、 $a_i^\dagger, a_j$ はそれぞれ生成、消滅の演算子、 i, j はサイトの、 s はスピンの添字) と電子間交換相互作用である反強磁性な相互作用 $J \sum s_i s_j$ (s はスピン演算子) の 2 項となる。

それでは元へ戻って YBCO の電子状態はどうかというと、エンドメンバーの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ はやはり反強磁性の絶縁体であり、これに酸素量を増やすと反強磁性体でなくなると共に電気伝導性が生じ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ あたりから超伝導性も生じる。LSCO と事情は同じで、Fig. 4 (a) の CuO_2 面の説明がそのまま使えるのである。

3. 超伝導理論による電子相図

超伝導では電子同士が引力により対（クーパー対）を作り、全体として励起状態からはエネルギーギャップ Δ だけ隔たった安定状態が実現している。問題はクーロン斥力のみを受けているはずの電子同士にどう引力が働くのかだが、高温超伝導が発見される以前の理論 (BCS) では、それは格子を作るプラスイオンと電子

との相互作用によって媒介されている, とする。直観的に言えば次のようになる。2コの電子—ある制限をうけているが—があって, そのうちの1コが +イオンの中を通るとイオンが分極を起こす。この余分に集まった +イオンが第二の電子を引き付けるから, 結局2コの電子の間に実効的に引力が働くことになるのである。このところを式で言えば, この引力のもとで波動方程式がクーパー対の解を持つためには, 付帯条件として, 波動方程式に現われるギャップのほうも別の一つの方程式(ギャップ方程式)をみたしていなければならないとなる。そしてギャップ方程式が解を持つためには温度に上限があって, それが超伝導転移温度 T_c である[1]。

最初のBCS理論では弱い電子格子の相互作用のみが扱われたが, 後にそれが強いときの取扱いもできるようになった。このときは, 波動関数をそのまま扱うよりも, 通常波動関数(ハイゼンベルグ表示)の積の形をとるグリーン関数を扱う。そのグリーン関数に関する運動方程式(グリーン関数を微分して得られる式)をゴリコフ・エリアシュベルグ方程式と言いこれが基本式となるが, 超伝導が存在し得る条件はやはり「ギャップ方程式に解があること」である[2]。

正孔を持つ高温超伝導では, 電子間引力の原因は電子格子の相互作用ではなくて, 直接電子間斥力に求められるようになった。それをやはり直観的にいうとこうである。CuO₂面で, 電子間相互作用は反強磁性相互作用 J となると述べたが, ここに正孔を1コドープするとそのまわりのスピン間の相互作用が切れるので, $4J/4$ だけエネルギーが高くなる。正孔が2つある場合, この2つの正孔が離れていると, 高くなるエネルギーは $8J/4$ であるが, 正孔が隣り合えば1つの結合を共有するので, エネルギー損は $7J/4$ で済む。隣り合えば, 差し引き $J/4$ の引力が働くのである。ここでこの引力だけを考えると, 正孔の領域とスピンの領域に相分離を起してしまいそうだが, 運動エネルギー $\sum t_{ij} a_i^\dagger a_j$ があるため, それとのバランスにより超伝導となるのである。

いま高温超伝導の電子論としては弱相関からのアプローチと強相関からのアプローチとがある。弱と言ってもBCS理論で言えば強い電子格子相互作用にあたり, ゴリコフ・エリアシュベルグ方程式を使う。但しここで働く力は当然のことながら電子格子相互作用ではなく, 電子間交換相互作用である。この取扱は, 電子間相互作用にスピンのゆらぎ—熱平均するとき, ゆらぎ自身は消えてもその2乗は消えない—を取り入れた自己無撞着なスピンゆらぎの理論[self-consistent renormalization (SCR) theory]を用いてなされた[2, 3]。

Fig. 6. The hole number dependence of t_c [6]. $t_c = T_c / 8t$. t : transfer integral. $8t$: band width.

SCRは, 強磁性におけるキュリー・ワイス則を遷歴電子描像から導出することに成功を収めた理論である[4, 5]。ここでも T_c は, ギャップ方程式に相当する式から求められる。こうしてCuO₂面の正孔ドーピング濃度 n_h と T_c との関係が示された (Fig. 6)。なおここではトランスファー積分を最隣接と次隣接との間の2コ, t, t' とし, それが YBa₂Cu₃O₇ のフェルミ面に合うように決められている。また Fig. 6 の t_c は $T_c / 8t$ である[6]。

強相関のアプローチの代表的な取扱では, Cuサイトでの二重占有状態の排除のため, 電子の生成演算子を $a^\dagger = f^\dagger b$ のように電荷を消滅させるボゾン演算子 b と, スピンを生成するフェルミオン演算子 $f^\dagger$ の積で表現する。 b は電荷自由度に関連しているが正孔とは違うのでホロンと呼ばれ, f はスピン自由度を担っているのでスピノンと呼ばれる。ある種のスピンと電荷の分離 (RVB - resonating valence bond 理論) がここに取り入れられているのだが, この $a^\dagger = f^\dagger b$ を波動方程式に入れて式を書き直すと, J が反強磁性であることを反映してスピノンは一重項の形で表わされる。そこで秩序パ

Fig. 7. A schematic representation [8] of the mean-field phase diagram of the (extended) t - J model in the plane of doping rate, δ , and T .

Fig. 8. Doping dependences of T_{RVB} for several choices of transfer integrals [8]. δ : doping rate.

ラメーターを持つ超伝導状態では、上記積の形から、超伝導の条件にはスピノンの一重項の秩序パラメーターとホロンの秩序パラメーターが共に存在することとなり、温度の点でいえば、前者から T は T_{RVB} 以下、後者から T はホロンのボーズ凝縮を起す温度 T_b 以下、結局超伝導転移温度は $T_c = \min(T_{RVB}, T_b)$ となり [2, 7], この状況は Fig. 7 に示されている。われわれの問題はこの記号でいうと T_{RVB} であるが、そのカーブは Fig. 8 のように計算されていて、YBCO と LSCO とでは違う。SCR での扱いと同様、ここでもトランスファー積分 t がそれぞれのフェルミ面に合うように与えられているので、YBCO と LSCO とで違いが出てきているのである (YBCO では 3 コ、LSCO では 2 コの t を使う) [7, 8]。

さてそれでは実験はどのようになっているのであろうか。これを以下述べることにする。

4. 1000°C 近傍でのオーバードープ: $YBa_2Cu_3O_{y+\Delta y}$

1-2-3 型化合物の相図の仕事に取りかかるきっかけとなったのは、1990 年の高圧下での $YSr_2Cu_3O_y$ の仕事 [9] である。実験は 1 気圧で焼成した 1 Y : 2 Sr : 3 Cu 組成の酸化混合物と酸素発生剤とを Au 箔を隔てて Au チューブ中に密閉し、高圧下で加熱する。7 GPa, 1380°C, 1 h の合成条件で $T_c = 60$ K の 1-2-3 型の $YSr_2Cu_3O_y$ が得られたが、ここに一つ予期しないことが起った。それは結晶構造が斜方晶でなく正方晶だったことで、これは 2 に述べた経験則に反する。当然ここで CuO 面に過剰の酸素が入ったことが察せられるが、それを調べるためには既存の $YBa_2Cu_3O_y$ を使った方が容易である。こうして $YBa_2Cu_3O_{y+\Delta y}$ の研究が始まった。

以下の実験も $YSr_2Cu_3O_y$ の合成と方法は全く同じで、常圧合成の YBCO と酸化剤 ($KClO_3$ または $KClO_4$) とを Au チューブに封入して処理する、という簡単なもので

ある。合成条件は 6 GPa, 1050 ~ 1150°C, 1 h で、処理後チューブから取り出した試料について X 線で結晶構造を調べ、 T_c は帯磁率から求める。出発試料と酸化剤は、(a) 初期に使った等方圧の装置のときは Au 箔で隔離したが、(b) 後に使うようになった非等方圧の装置のときは、混ぜ合わせてチューブに入れた。非等方性の圧力だと、(a) のサンプリングでは発生酸素が逃げてしまうためである。オーバードープ量 Δy は、(a) の場合いくつかの試料について不活性ガス-融解 IR 吸収法 (LECO, TC-136) で求め、(b) になってからはすべての試料について、処理前後の重量変化から求めた。通常のサンプリングでは、重量と Δy の関係は、1 mg が $\Delta y \sim 0.1$ に相当する。重量は 0.1 mg まで測定するが、多くの場合、この範囲内で重量変化はない (Au チューブを含む総重量は普通 1 g 余である)。

以上で実験技術の問題は尽きるのだが、この合成実験にはどうしても克服できない厄介な問題があった。それは $\Delta y > 0.3$ となると、オーバードープ試料が単相で得られないことである。いまの実験温度では次の変化が起っている。

ここで $\Delta y'$ は酸化剤から供給された酸素量で、LECO や重量測定から求めているのはこの $\Delta y'$ であるから、正しいオーバードープ量 Δy のためには修正しなければならないが、 Δy を求めるには k が分からないといけない (なお YCu_2O_4 の Δz による補正も必要となるが、その影響は小さいので、ここではそれにふれない)。

この k は X 線チャートの最強回折線 (013) + (110) + (103) と BaO_2 の (002) + (101) との強度比をとれば推測できる。その予備実験として、 $YBa_2Cu_3O_y$ と BaO_2 の混合物について、上記の比についての実験曲線を求めてみると、これがほぼ 1 本の線にのるので、精度はこの程度はあると言える。これを使えば Δy が求められるのだが、 $\Delta y' \rightarrow \Delta y$ の関係を数値的に言うと次のようである: $0.4 \rightarrow 0.4$, $1.05 \rightarrow 0.8$, $1.5 \rightarrow 0.95$ 。

こうして、 Δy よる格子常数変化を書いてみたのが Fig. 2 の右半分である。斜方晶から正方晶の変化を視覚的に示すため、斜方晶の回折線 (020), (200) が Δy の増加と共に正方晶の 1 本の回折線 (200) に移ってゆく様子を Fig. 9 にかかげる。

ところで YBCO のオーバードープの実験で予想外だったのは T_c の値についてで、 Δy は 1 に及んだのに T_c は 92 K のまま全く変化しなかったことである。従って相図は Fig. 3 (a) の $y = 7$ で切れている曲線を $T_c = 92$ K のま

Fig. 9. X-ray (Cu K α) diffraction lines of overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$ treated at 1150°C.

ま、横軸に平行に $\Delta y \sim 1$ まで延ばしたものとなる (Fig. 10) [10,11]。この結果は少しも注目されなかったが、相図としては意外なものであったはずである。何となれば今もなお、Fig. 3 (a) の YBCO の相図が T_c の値で規格されたのち LSCO の Fig. 3 (b) の相図の左半分に組み込まれ、Fig. 3 (b) が CuO_2 面を持つ相図の普遍的な形 [12] として一般に受け入れられているほどだからである [13]。

5. 1000°C 近傍でのオーバードーピング: $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$

相図を作るための同様な実験は $R = \text{Ln}$ についても行われた。処理条件としては $\text{Ln} = \text{Tm}$, Yb については 6 GPa, 1000°C, 2 h, それ以外は 6 GPa, 1150°C, 2 h である。また処理による反応式として、殆ど場合は (1) 式と同じものが通用するが、La と Nd については LnCu_2O_4 が発生しないので、次のようになる ($\Delta y' > 0.3$)。

このようにして得られたオーバードーピングの $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$ では、Fig. 10 のように Ln のイオン半径の大きいものからその順にオーバードーピングによって T_c を下げてゆく。La, Nd はそれぞれ $\Delta y \sim 0.2$, $\Delta y \sim 0.6$ で超伝導性を失う (2) の α の影響はこの図には現われない)。Sm は T_c をかなり下げ Eu は少し下げるが、ともに $\Delta y \sim 1$ まで超伝導を失わない。Gd 以降 Yb まで、 T_c は Δy によって変化しない (図には記入しなかったが Gd ~ Yb では T_c は、調べた $\Delta y \sim 0.7$ までの範囲内で殆ど変化しない) [14]。

このオーバードーピング Δy のために T_c を下げた試料 (Nd, Sm, Eu) で、オーバードーピング分 Δy を取り除くと、 T_c は元の値に戻るだろうか。これを調べるため、常圧試料作成の時のように、これらオーバードーピング試料を 450 ~ 500°C で酸素気流中で熱処理してみると、Sm (処

Fig. 10. T_c vs Δy for $\text{R-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$ treated at temperatures over 1000°C.

理前は $\Delta y = 0.79$), Eu (同じく $\Delta y = 0.76$) では T_c は $\Delta y = 0$ のときの値に戻り、Nd ($\Delta y = 0.58$) 試料は 80 K で、元へは戻らない。これはオーバードーピングの際の処理温度が高かったため、Nd と Ba の混合が起きたためであろうか。

6. 600°C 近傍でのオーバードーピング: $\text{R-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$

この低めの温度で実験を始めたのは、5 の最後に記した疑問を調べるためであった。しかし始めてみると、最初の目的以外のもっと大事なことが分かった。それは高温での処理ではどうしても発生を防ぎ切れなかった不純物がこの温度では現われず、完全な一相あるいは殆ど完全な一相が得られる、ということである。

こんな簡単なことがやっと分かったのは、最適処理温度を探るための予備実験に手落ちがあったためである。温度を探る実験では、温度の範囲は 300°C まで下げたが、オーバードーピング用の酸素発生剤からの酸素発生を確実にしようとして、最初高温で 10 分程度加熱した。この間に (1), (2) のような反応が起り、しかも一度発生した不純物は以後、むしろ低温処理側で反応を更に進めるので、判断を誤ったのである。6 GPa では KClO_4 は特に高温にしなくても 550°C 以上なら酸素を放出する。

今回、行きがかりから、低温での熱処理は 600°C, 2 h と 550°C, 1 h の 2 種類とした。但し後者の場合、まず 600°C を 5 min だけ保持してその後 550°C に移らねばならない。今後調べる問題だが、この 600°C, 5 min という操作をしないと奇妙な結果を生ずるからである。この点、高温高压のオーバードーピングはまだ未知の点をいろいろ含んでいる。実際、上記 2 つの熱処理温度下でのわずかな不純物発生についても、不純物発生が、 $R = \text{Ln}$, Y の

Fig. 11. T_c vs Δy for $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$ treated at 550 °C ($\blacktriangle$) and 600 °C ($\bullet$). Data for $R = \text{Dy}$ and Ho , being similar to $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$, are omitted.

系統的な変化となって現われているのでもなければ、常に550°Cより600°Cのほうが出やすいというでもない。

今回測定した T_c の値を1000°C近傍の高温処理の場合と比較すると、600°Cではバラツキが出ているものの、傾向は高温処理の場合と同じである (Fig. 11)。しかしそれが 550°C, 1 hに移ると、すっかり変わっている。 Δy によって T_c を下げるのはLaだけと言ってもよく、あとは Δy によって T_c を殆ど変えない。ただしNdは $\Delta y = 1$ において $T_c \sim 92$ Kの試料と、超伝導を示さない試料とに分かれたので、600°Cでのバラツキを勘案すると、高温処理試料に見られた「Rのイオン半径の大きいものは Δy で T_c を下げる」という傾向が550°C試料では遅れて起っているとも見える [15]。(YBCOの600°C試

料では、 T_c vs Δy が Fig. 11 のようにはっきり2本に分かれるが、この点未解決で、また小さい問題とも思われるので、ここではこれ以上触れない— Fig. 15 参照。)

5で述べたように、オーバードープ試料からオーバードープ Δy を除くと、常圧試料の T_c を示すはずである。それを確認するのが、この600°C近傍熱処理の最初の目的であったが、その Δy を除く処理の前後に試料を秤量すれば、減少重量から Δy の値も分かる。そこで $\Delta y = 1$ の550°C, 1 hの全試料についてこの2つの点— T_c と Δy —を調べた。測定結果を羅列すると、次のようになっている。これを $R(T_{c1}, T_{c2}, \Delta y_0)$ で書くが、 T_{c1} はオーバードープでの T_c 、 T_{c2} はそのオーバードープを除いた後の T_c 、 Δy_0 は秤量から求めた Δy の値である。また常伝導体の T_c は0とし、絶対温度の単位Kは省いた。

La (0, 90, 1.01), Nd (0, 86, 1.00), Nd (0, 94, 1.07), Nd (92, 88, 0.85), Nd (93, 86, 1.00), Sm (93, 93, 0.87), Sm (93, 95, 1.09), Eu (80, 95, 0.89), Gd (93, 96, 0.95), Dy (92, 93, 0.68), Ho (92, 94, 0.89), Er (92, 94, 0.90), Y (91, 93, 0.94)

Δy_0 の値はほぼ1を示すがバラツキを示す点と、Nd 試料でオーバードープ解消後にも T_c が最初の値95 Kに戻らない点はやはり未解決である。

ここで、600°C, 550°Cという僅か50°Cの熱処理温度の違いで T_c を大きく変えている試料は、格子常数にはどのような差を現わしているかを見える。R = Ndで回折線(200), (020)の Δy による変化(YBCOのFig. 9

Fig. 12. X-ray diffraction lines of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+\Delta y}$. (a) Treated at 550°C. (b) Treated at 600°C.

Fig. 13. Cell parameters vs Δy for $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+\Delta y}$. (a) Treated at 550°C: $\triangle$ (superconducting), $\blacktriangle$ (normal), and broken line. (b) Treated at 600°C: $\circ$ (superconducting), $\bullet$ (normal), and solid line. Dotted line: treated at temperatures over 1000°C.

に相当する)を見ると、Fig. 12 に示すように 600°Cと550°Cとでは明らかに違う。これを格子常数に直してみると(Fig. 13), この二つは 僅かな違いとなって現われているが、それよりも Fig. 13 で顕著な点は、 Δy によ

Fig. 14. X-ray diffraction lines of overdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{y+\Delta y}$ treated at 550°C.

Fig. 15. Cell parameters vs Δy for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\Delta y}$.
 (a) Treated at 550°C: Δ ($T_c \sim 90\text{K}$).
 (b) Treated at 600°C: $\circ$ ($T_c \sim 90\text{K}$) and $\bullet$ ($T_c \sim 80\text{K}$).
 Dotted line: treated at 1150°C.

る斜方晶 $\Rightarrow$ 正方晶の転移が1000°C近傍の熱処理試料（点線のカーブ）より、600°C近傍の熱処理試料では遅れているということである。これはなぜか。

他の試料ではどうか。R=Y試料ではR=Nd試料よりもっと状況が明らかになっている。1000°C近傍の熱処理試料に見られた斜方晶 $\Rightarrow$ 正方晶の転移が、600°C近傍の熱処理試料では起っていないのである（Figs. 14, 15）。そもそも多量の酸素がCuO面に入るとすれば、CuO面はCuO₂面となってしまうはずだから、斜方晶のままではいられない。従って酸素はCuO面に入ったとは考えられない。それではどこへ行ったのか。残るはただ一つ、Fig. 1 (a)のY面である。この面はペロブスカイト構造ではBaO面(Fig. 1 (a))と対等であるにもかかわらず、Oが全くない。ここへ入ったとする以外ないのである。Oがこの面に入ったとき、CuO面はそのままの姿を持ち続けるから、 $a \neq b$ は変わらない。従って斜方晶のままなのである。Ndの600°C近傍の熱処理試料でも、Oは恐らく、ある程度Y面に入り、それで Δy による斜方晶 $\Rightarrow$ 正方晶の転移が遅れるのであろう。

7. 結語

オーバードープの実験によって1-2-3型超伝導体に現われた相図は、非常に多彩に見えるが、それを最も鮮明に示すのは、やはり1000°C近傍の熱処理の結果（Fig. 10）であろう。ここにはRイオンの差がはっきりと現われ、YBCOに代表されるイオン半径の小さい試料では、広く信じられている様相と違って、オーバードープによって T_c を変えない。600°C近傍の熱処理試料でオーバードープの酸素がY面に入るようになってこの傾向は変わらない。一般にY面の酸素は超伝導の邪魔をすると思われているが、そうではないようである。

データーにバラツキが出ていることはマイナスのようだが、プラスにも利用できるのではないか。例えばNd試料の同じ Δy の値で、高い T_c を示すものと常伝導になるものが出てくる。これは超伝導のメカニズムに直結するデーターを提供するものではないか。

オーバードープの研究それ自身はこれからも一層必要であるが、研究はいま物理を扱う段階に達している。その段階での第一歩は — 実はこれまで曖昧にしていたのだが — 酸素のオーバードープ値とキャリアのオーバードープ値との対応を付けることである。これらの関係を単なる平均値数の問題として済ますのではなく、実験的に対応付けを行う、ということである。そうすれば4~6の実験も、3で紹介した理論の目で見えてくる。こうして両者の間に交流が始まるものと思われる。

謝辞

$\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のオーバードープは、オーバードープのYBCOでどうしても一相が得られないと覚悟をきめた後、念のためにやりだした仕事である。しかし思いがけない結果が得られて、私は箕村茂先生にご無沙汰のお詫びかたがた、久しぶりに別刷を差し上げた。1999年の暮れである。先生からお葉書を頂いたが、そのとき先生はちょうど入院されたところであった。私はそれほどのご病気とは思わなかったので、いずれこの仕事のご報告をする積もりでいたところ、先生は他界された。今回の箕村先生追悼特集号には、先生へのご報告のような思いで書くことになった。

オーバードープの仕事は無機材研退職のころに始めて以後10年、いろいろな方にお世話になった。まず最初無機材研でキュービックアンビルを使うことができなくなったとき、東大物性研の毛利信男氏が装置を使わせて下さって、高橋博樹氏にお世話になった。その後、無機材研でベルト装置を使わせて頂けることになっ

て、室町英治、山岡信夫、赤石實、川嶋哲也、佐伯昌宣、加藤克夫氏らから長年頂いたご援助はいかに莫大なものであったかと思う。1995年頃から小野晃氏との共同研究となったが、得るところが非常に多かった。箕村先生はじめこれらの方々へ心から御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 御子柴宣夫, 鈴木克生: 超伝導物理入門 培風館 (1995).
- [2] 黒木和彦, 青木秀夫: 多体電子論 II 超伝導 東京大学出版会 (1999).
- [3] 守谷亨, 上田和夫: 日本物理学会誌, **52**, 422 (1997).
- [4] 守谷亨: 固体物理, **22**, 33, 83, 867 (1987).
- [5] T. Moriya: *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer (Berlin) (1985).
- [6] S. Nakamura, T. Moriya, K. Ueda: J. Phys. Soc. Jpn., **65**, 4026 (1996).
- [7] 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也: 大学院物性物理 2 強相関電子系 講談社 (1997).
- [8] H. Tanamoto, H. Kohno, H. Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn., **63**, 2739 (1994).
- [9] B. Okai: Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L2180 (1990).
- [10] B. Okai: Jpn. J. Appl. Phys., **30**, L1378 (1991).
- [11] B. Okai, K. Kato, A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys., **35**, L541 (1996).
- [12] H. Zhang, H. Sato: Phys. Rev. Lett., **70**, 1697 (1993).
- [13] 立木昌, 藤田敏三編: 高温超伝導の科学 裳華房 (1999).
- [14] B. Okai, A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L1018 (1999).
- [15] B. Okai, A. Ono: to be published.

[2000年11月20日受理]