博士（工学）　本　間　龍　也

学 位 論 文 題 名

銅酸化物高温超伝導体における電子輸送現象の研究

学位論文内容の要旨

1986年に，Bednorz と Muller によって，30Kを越える超伝導転移温度 Tc を持つ超伝導が発見されて以来，酸化物高温超伝導体の工学的・実用的研究と共に，基礎研究が盛んに行われてきた。現在，酸化物高温超伝導体特有の性質が次第に明らかになってきている。

酸化物高温超伝導体は，絶縁体相に，結晶化学的な操作を行うことによって出現する。この際，キャリヤドーピング量に応じて，絶縁体相の低濃度領域，超伝導相の中間濃度領域そして非超伝導金属相の高濃度領域と大きく３つの領域に分けられる。高温超伝導のメカニズムを調べるためには超伝導領域の電子状態を明らかにすることが重要である。光電子分光，及び光学スペクトルの測定から，中間濃度領域においてフェルミ面の存在を示唆する結果が得られており，その電子状態はフェルミ液体であることが強く支持されている。しかしながら，電子輸送現象に関しては，電気抵抗率は金属を示唆する直線的な温度依存性を示すのに対し，ホール係数は双曲線的な強い温度依存性を示すため，一般の金属とは異なって見える。このため“異常な”性質の１つとして考えられ，フェルミ液体描像を疑問視する見方がある。しかし，この見方は，あくまでも１キャリヤモデルに基づいており，フェルミ液体描像における複数キャリヤ伝導を必ずしも否定するものではない。

超伝導を示す中間濃度領域の電子状態は未だに確立されていないのが現状である。それ故，この電子状態を正確に把握するには各種の実験方法を用いた測定を行い常伝導，超伝導状態を問わずに，実験データ間の整合性の検討，理論との比較等が必要となる。本研究はフェルミ液体描像に立脚して複数キャリヤ伝導の簡単な例としての２キャリヤモデルを用いて，電子輸送現象の実験的研究から超伝導を示す中間濃度領域の電子状態の確立を試みたものである。

本論文は次の６章からなる。

第１章は序論であり，銅酸化物高温超伝導体の基礎研究の現状と問題点を取り上げ，研究目的と意義を明確にした。高温超伝導は電子相関の非常に強い系（非フェルミ液体描像）から，フェルミ液体描像の成り立つ系へと移り変わっていく中間の過程で出現する事が知られている。その

変化を反映して電子輸送現象は単純な金属とは違い，複雑な温度依存性，及び組成依存性を示す。この電子輸送現象の変化を2キャリヤモデルで電子論的に明らかにすることが本研究の目的である。モデルを選択するに至った物理的な背景について述べ，銅酸化物高温超伝導体の特性を理解する上で本研究の果たす役割を明らかにした。

第2章は多結晶試料の作製と電子輸送現象の測定の実験方法について述べた。試料は酸化物であり，必ず酸素の均一性が問題となる。その点に留意して行った試料作製法を述べた。銅酸化物高温超伝導体の中間濃度領域が金属に近い状態であるためホール係数は小さい。このため微小信号を検出するホール効果の測定系の留意点及び試料の整形に関する詳細を記した。

第3章では（$Y_{1-x}Ca_x$）$Ba_2Cu_3O_y$（y＝6.6〜7.0）系の電気抵抗率，ホール係数及び超伝導転移温度Tcの酸素量（y），及びCa置換量（x）依存性の実験結果について述べた。電気抵抗率は温度の減少につれほぼ直線的に減少する温度依存性を示すこと，またホール係数（R_H）は正で双曲線的な温度依存性を示し，その逆数（$1/R_H$）はほぼ直線近似できることが判った。更に，Tcのドーピング量依存性は，酸素の増加とCa置換では違うことが判った。即ち，酸素量yとCa置換量xの増加は共にドーピング量を増やす働きがあるにも関わらず，yの増加はTcを上げ，Ca置換はTcを下げた。これらの事実は，伝導キャリヤに対する酸素の増加とCa置換効果が異なることを示唆する。

第4章は$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$（YCBCO）系の電気抵抗率とホール係数の実験結果の2キャリヤモデルによる解析方法と解析結果の考察及び，他の酸化物高温超伝導体における解析結果について述べたものである。YCBCOの解析結果から次の3つの事実が判った。①電気抵抗率とホール係数の温度依存性は2キャリヤモデルでよく再現できること，②解析によって得たキャリヤ密度，移動度及び平均自由行程の値は，バンド伝導を支持する値であること，③キャリヤ密度や移動度の値が酸素量の変化に対して連続的に変化し，その変化は光電子分光等で示されたドーピングに対する電子状態の連続的な変化とは矛盾しないことが判った。以上の3つの事実から，Tc最大値周辺の電子輸送現象に対して2キャリヤモデルが妥当であると結論された。更に，Tc最大値周辺よりも高濃度領域にある$Tl_2Ba_2CuO_y$，及び$La_{2-x}Sr_xCuO_4$系についても2キャリヤモデルを用いて解析を行った結果，モデルの妥当性が確認された。

第5章は2点について議論・考察・検討がなされた。第1は電子輸送現象の2キャリヤモデルによる解析から得られたYCBCO系のキャリヤ密度と移動度のy＝6.8周辺での異常についての考察である。$YBa_2Cu_3O_7$でのバンド計算の結果と比較し，特に頂点酸素に関連したバンド変化と関連があることを示した。第2は第4章で述べたように多くの銅酸化物高温超伝導体の電子

輸送現象は2キャリヤモデルで説明できることから，大きく2つの型に分類できることを提案した。その結果に基づいて常伝導キャリヤの性質を明示し，その上で超伝導との関連性について議論した。

第6章は結論であり，第1点は（$Y_{1-x}Ca_x$）$Ba_2Cu_3O_y$系の電子輸送現象は2キャリヤモデルで説明できること，更に解析によって得たキャリヤ密度と移動度のドーピング量依存性は電子構造の変化で説明できることを明らかにした。第2点は，Tc最大値より高濃度側の電子輸送現象においても2キャリヤモデルで説明できることを明らかにし，銅酸化物高温超伝導体の電子輸送現象の統一的描像を示した。これらの議論から従来“異常”に見えた電子輸送現象はフェルミ液体に基づいた2キャリヤモデルで説明できると結論した。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　阿　部　　寛
副　査　　教　授　　山　崎　初　男
副　査　　教　授　　武　笠　幸　一
副　査　　助教授　　山　谷　和　彦

1986年にBednorzとMullerによって30Kを越える超伝導転移温度を持つ超伝導体が発見されて以来，この分野では多くの研究が精力的に行われてきたが，現在，ようやくその基礎物性が明らかになりつつある。

本論文は，銅系酸化物超伝導体の電子輸送現象をフェルミ液体モデルを基礎に実験的な解析を実行した結果をまとめたもので，全部で六章から構成されている。

第一章は序論であり，ここで著者はフェルミ液体モデルを基礎にとる物理的な理由を述べ，電子輸送論をこの物質の解明の手段として取り上げた点について議論を展開し，この研究の意義を具体的に明らかにしている。

酸化物高温超伝導体では，電子相関の強い反強磁性相がその骨格となっており，これに結晶化学的なドーピングを実行することにより，超伝導相が出現し，さらに高濃度のドーピングによりフェルミ液体へと移行することが知られている。この変化のために，その中間相では電気伝導度，ホール係数が特異な温度依存性および試料の組成依存性を示すことが予想される。一方，光電子

分光，光学スペクトルの実験は，中間相中でフェルミ面が存在することを強く示しており，また，複数のフェルミ面の存在も示されている。これは複数のキャリアによる電気伝導の可能性を示唆するものと考えられる。

第二章は，多結晶試料の作製と電気伝導，ホール係数測定の実験方法について述べている。試料中の酸素の均一性を保持するための試料作製法，および微小なホール係数を高い確度で測定するための基本的な留意事項について述べている。

第三章は，$(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_y$（y＝6.6〜7.0）系の電気抵抗率，ホール係数，超伝導転移温度の酸素量依存性，およびCa置換量依存性の実験結果について述べている。測定した全試料において電気抵抗率は，温度に線形な依存性を示すことを明らかにしている。また，酸素の増加は転移温度を上昇させるがCa置換は転移温度を低下させることから超伝導転移温度のドーピング依存性は，酸素の増加とCa置換では異なることを明らかにしている。

第四章は，本論文の中核となる章であり，$Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_2Cu_3O_y$（YCBCO）系の電気抵抗率とホール係数に関する実験結果を2キャリアモデルによって解析し，次の結果を得ている：

1）通常の金属と著しくことなる電気抵抗率とホール係数の特異な温度依存性は，2キャリアモデルによって物理的に矛盾なく説明され，実験データを正確に再現することが可能である。

2）解析によって得られたキャリア密度，移動度，平均自由行程は，フェルミ液体を基礎とする一電子バンドモデルによる電気伝導を支持する。

3）キャリア密度，移動度は酸素量の変化にたいして連続的に変化し，それは光電子分光で見られる電子状態のドーピングによる連続的な変化に対応する。

さらに，この結果をより高濃度領域にある$Tl_2Ba_2CuO_y$，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$の両物質に適用した結果を述べ，先の2キャリアモデルがこれらの物質についても全く同様に適用されることを明らかにしている。

第五章では，第四章の結果を踏まえ，次の問題点について議論，考察がおこなわれている。$YBa_2Cu_3O_7$におけるバンド計算の結果と本研究の実験結果を比較することにより，キャリア密度，移動度のy＝6.8近傍における異常は頂点酸素に関連するバンド変化に密接に関係していることをまず明らかにしている。第二点は，2キャリアモデルを基礎にとると，銅系の酸化物超伝導体を全体的にどのように捉えることが可能であるかという点である。これによると，全体を大きく二つの型に分類することができ，超伝導相と常伝導相の相関が明確になることが明らかにされている。

第六章は結論であり，本研究で得られた成果のまとめと，銅系酸化物超伝導体の輸送現象の統

一的な描像，および将来の理論的な発展について述べている。

これを要するに，本論文は銅系酸化物超伝導体における輸送現象の2キャリアモデルに基づく統一的な物理描像を明らかにしたもので，超伝導物性工学，材料科学の進展に貢献するところ大である。よって著者は博士（工学）の学位を授与するに値するものと認める。