

インターカレーションと超伝導

いわき明星大学 理工学部 田沼 静一

インターカレーションは層状物質の層間にゲスト物質が入りこんで， c 軸方向に複合的な構造をもって積層することである．ここでは，（１）インターカレーション化合物の超伝導を拡張解釈して，（２）金属／他種金属あるいは，金属／非金属の超格子多層膜や，（３）複合層状構造をもつ銅酸化物結晶の超伝導をも比較して述べる．

（１）インターカレーション化合物：グラファイト・インターカレーション化合物（GIC）では C_8M （ $M=K, Rb$ ）で研究がなされ，異方的有効質量近似の成立つ３次元超伝導であることが明かにされた。 C_8K で，磁場 $H//c$ 軸のときは第１種， $H \perp c$ 軸のときは第２種超伝導という性質がわかった。 C_8K に水素をさらに入れたもの（ $C_8KH_{0.2}$ ）では， T_c はやや促進し（ $150 \Rightarrow 170$ mK），異方性をあらわす有効質量比 $m_{\parallel}/m_{\perp}$ は $39 \Rightarrow 150$ と大いに促進する．

遷移金属２カルコゲン化物（ TX_2 ）は T として V 価の Nb, Ta 等の S_2, Se_2 化物は金属であるが，１ T ポリタイプのは電荷密度波（CDW）が強く立ってフェルミ面が砕けてしまい，超伝導になりにくい．２ T ポリタイプではCDWが弱く，超伝導が生ずる．但し $TaSe_2$ と $NbSe_2$ の混晶にするとCDWが抑えられ，超伝導の T_c は上昇（ $0.14 \Rightarrow \sim 5$ K）する．

V 価の TX_2 について特筆すべきはピリジンやアミン類等の有機分子のインターカレーション化合物である．これらはCDWを発生させない場合の母結晶と同程度の T_c で超伝導になるが，母結晶の層間距離（ $\sim 6 \text{ \AA}$ ）よりもはるかに広く（ $2 \sim 10$ 倍）層間が隔たってしまうため，極めて異方的な超伝導性を示す．２次元超伝導どうしが Josephson 結合をして結晶全体で超伝導になるという R.A.Klemm らの理論（KLB）によると，キーパラメーター $r (=4/\pi \cdot [\xi_{\perp}(0)/s^*]^2)$ が < 1 で２次的， > 1 で３次的超伝導となる．そして ≈ 1 で，低温では２次元， T_c に近ずくと３次元という次元クロスオーバーを示す．（ $\xi_{\perp}$ は c 面に $\perp$ な干渉長， s^* は層間隔の $1/2$ である．） $2H-TaS_2$ では r が2500， $2H-TaS_2(\text{pyridine})_{1/2}$ では r が0.33と顕著な違いが生じ，はっきり３次元と２次元超伝導に分かれる．

V 族以外の遷移金属（ Zr, Mo 等）の TX_2 は絶縁体または半導体であり，超伝導はない． 2

次元性の強いモリブデナイト MoS_2 はエキシトン生成が顕著であるため、これに縮退キャリアを与えれば分極をクーパ対の媒介力とした Ginzburg 流の高温超伝導が生じはしないかとの期待で、アルカリやアルカリ土類金属をインターカレートしたものの超伝導が調べられたが、 T_c は 4~7 K で普通の 3 次元超伝導となった。

(2) 金属超格子膜 : これは人工的な物質で、2 種層の組合わせ A, B にも、層厚 d_A , d_B にも設計の自由度が大きい。超伝導と関連して、以下の考え方がある。(i) B を非金属として d_A を薄く、スペーサーとしての d_B を厚くすると、A の超伝導は 2 次元になる。そして d_B を薄くしてゆくと、次元クロスオーバーを示す超伝導がえられる。(ii) A が超伝導膜、B が非超伝導金属膜のとき、B は A にはさまれて近接効果によって超伝導になる。(例: Nb/Cu, Nb/Ti) (iii) 非超伝導物質 A がスペーサー B からの応力によって、異なる構造をとり、超伝導体となる。(例: Cr/Au 系で Cr が bcc でなく fcc となって超伝導を示す。Au/Ge, Mo/Ge) (iv) A, B が非超伝導物質でも両者の相互作用によって系が超伝導になる。前述の Ginzburg メカニズムのような新超伝導物質が発見されることをなお期待したい。

図 1 に (i) の例として Nb/Ge 系を示す。スペーサーの膜厚 d_{Ge} が厚い (50 Å) ときは 2 次元 (T_c で $H_{c2\parallel}$ が垂直に上がる), 薄い (7 Å) ときは 3 次元 ($H_{c2\parallel}$ が斜め直線で T_c をきる), そして中くらいの厚さ (35 Å) のときは正曲率をもつ曲線となって次元クロスオーバーを示す。これら 3 つのスペーサーの厚さに対応する曲線は KLB 理論の曲線群に酷似する。

(3) 複合層状構造をもつ銅酸化物結晶 :

$T_c > 40 \text{ K}$ の高温超伝導物質群は非常に複雑な層状構造をもつ。図 2 は最も T_c の高い $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ の構造である。1 枚ずつの Tl-O 面に n 枚の Cu-O 面がはさまれている。

Cu-O 面のホールが超伝導に主な役割を演ずることがほぼ確立されており、Tl-O 面はホールの供給源とみなされる。したがって、インターカレーションの言葉でいえば、 n 枚の Cu-O 面が母層で、Tl-O 面はインターカレント層に対応するであろう。 $n=4$ で最高の $T_c = 117 \text{ K}$ がえられている。

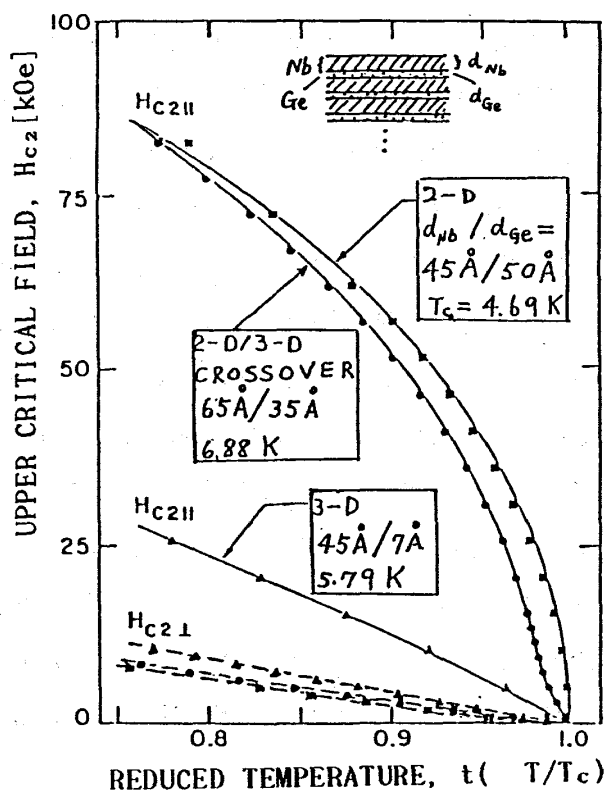


図 1. Nb/Ge 超格子多層膜の超伝導 (上部臨界磁場 v s 温度)

複合銅酸化物の常伝導状態：高温超伝導体の T_c 以上での伝導の様子は風変わりである。キャリア（ホール）濃度は 10^{21}cm^{-3} の桁で，抵抗率は降温と共に単調に低下する場合が多い。逆の場合もある。ホール係数の温度依存性はサンプル依存性が強く，降温と共に減少するもの，上昇するもの，途中温度で緩い極大をつくるものと，いろいろある。その符号はほとんどの場合に正である。（電子伝導型はいま措く。）少なくとも2種のホールが関与していることが推察される。

当該物質をハバード・ギャップをもつフェルミ流体とみなし，フェルミ準位付近に図3のような2つのバンドが重なっているとす。このようなバンド描像は角度分解光電子分光のスペクトルからじっさいに得られている。（高橋 隆：固体物理 24 (1989)391）この狭いバンドの起源に遡る必要はかならずしもないが， $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の場合でいえば $\text{Cu}-\text{O}$ 面を挟む $\text{Cu}-\text{O}$ 鎖付近の鎖間の酸素配置の電子準位が不純物バンド的に幅を持つにいたった状態であるかもしれない。濃度 p_1 のホールは $\text{Cu}-\text{O}$ 面内を動き，移動度 μ_1 をもつ。濃度 p_2 のホールは $\text{Cu}-\text{O}$ 鎖にそって動くのかもしれない。その移動度 μ_2 は μ_1 よりずっと小さい。（ $\mu_1/\mu_2 \equiv b$ ）温度上昇と共に熱励起によって p_1 が増し p_2 が減る。但し $p_1+p_2 \equiv P = \text{一定}$ である。また μ_1 は降温と共に増大する。 p_1, p_2, μ_1, μ_2 で抵抗率とホール係数をあらわし， p_1 に熱励起の関数， μ_1 に T 降下と共に緩やかに増す関数（ $b = \text{一定}$ と仮定）をあたえて，図4のようなおおまかなフィットをえた。（ $P = 3 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ， $b = 8$ とした。また， T_c 付近のフラクチュエーションの効果は入っていない。）パラメーターの僅かの変化でホール効果の温度依存のバラエティーを示すことができる。なお，狭いバンドでは，移動度端があり， p_2 の一部は局在している。これが p_2 ホールの遮蔽の少なさと相まって $\text{Cu}-\text{O}$ 鎖の大きな分極をもたらし，クーパ対生成に有利に働くということはないだろうか。

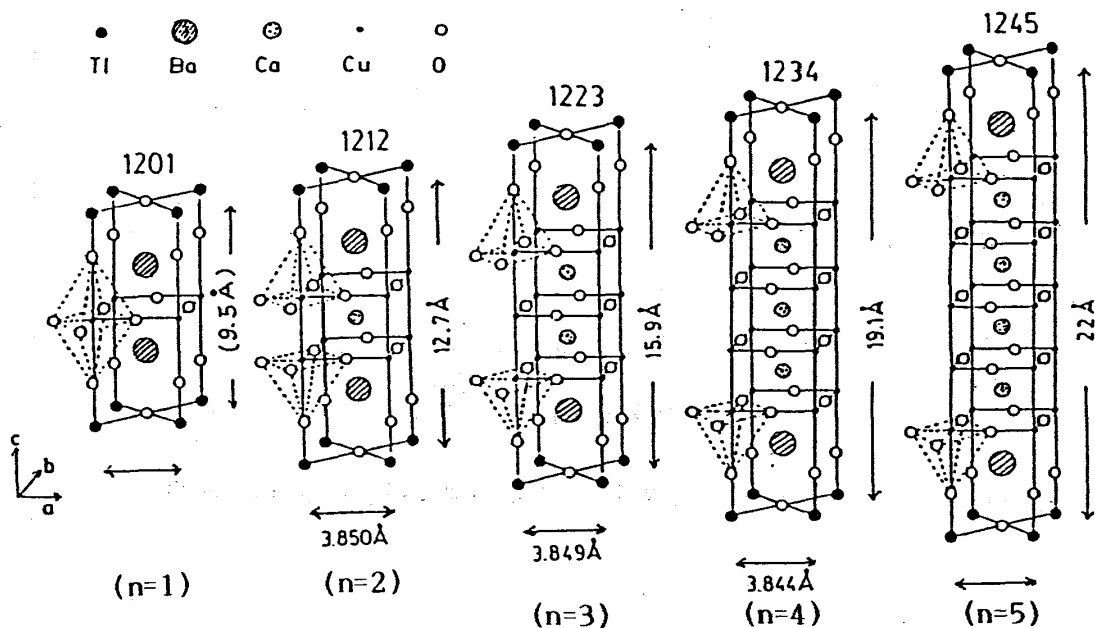


図2．複合銅酸化物超伝導体 $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ の結晶構造

図3. 銅酸化物超伝導体 (例: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$)
の常伝導状態のモデル
フェルミ液体のフェルミ準位付近の
2バンドの状態密度

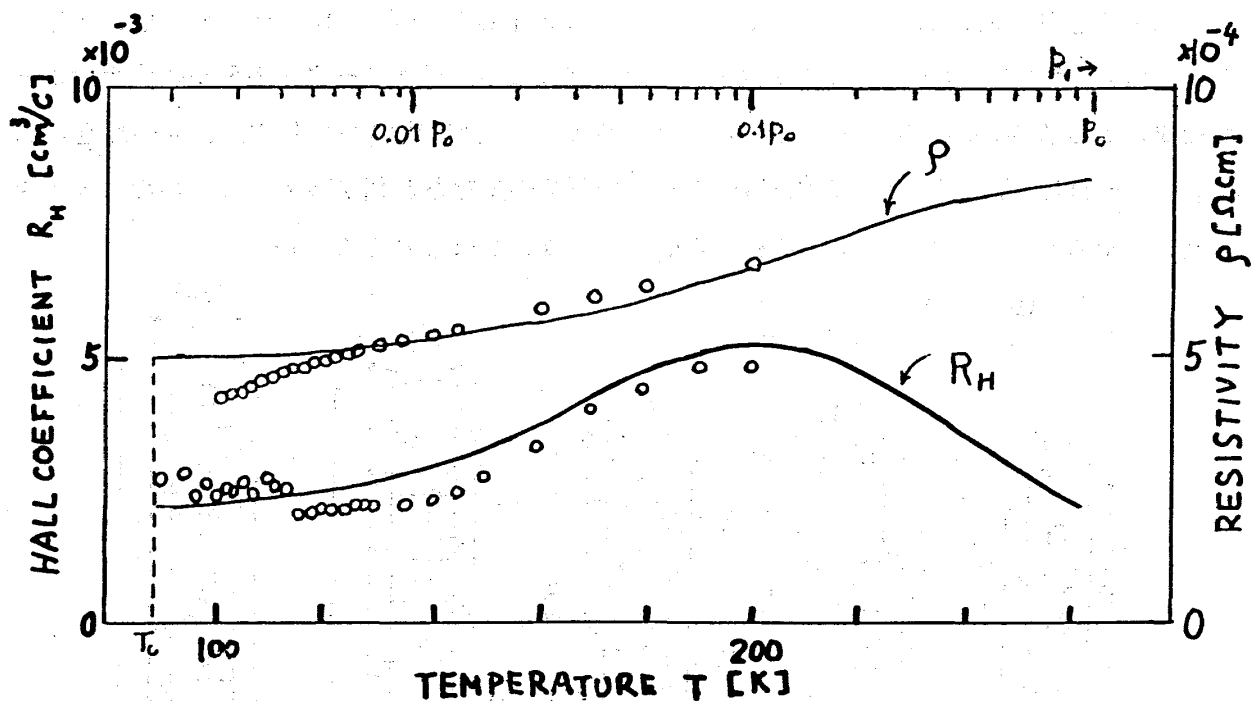
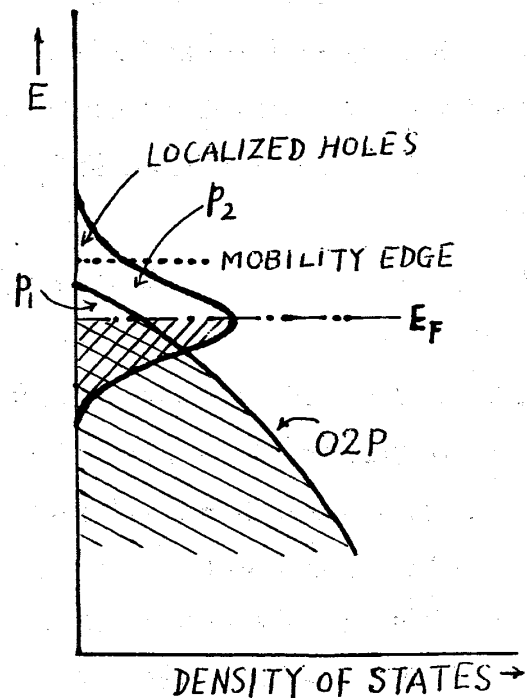


図4. 前図のモデルによるホール係数と抵抗率の温度依存性の説明