



# 高温超伝導体の高エネルギー分光

無機材質研究所 藤森 淳

## High Energy Spectroscopies of High-Tc Superconductors

Atsushi Fujimori

National Institute for Research in Inorganic Materials

High-energy spectroscopic studies on the electronic structure of high-Tc superconductors are reviewed. Most of photoemission, x-ray absorption, and other results agree on strong electron correlation for Cu 3d electrons and oxygen p character for doped holes. However, electronic states associated with oxygen still remain uncertain experimentally.

### 1 はじめに

酸化物高温超伝導体の超伝導メカニズムの解明には、超伝導の出現する舞台となっている電子構造を解明することがまず必要である。光電子分光・X線分光などの高エネルギー分光は、電子構造を研究する最も直接的な手段であり、高温超伝導体について現在までに、「Cu 3d 電子は、電子相関が強く基本的に局在し」、「ドーパされた正孔はO 2p バンドにはいる」という描像を与えてきた。これに矛盾しない超伝導メカニズムとしては、スピンの揺らぎを媒介としたO 2p 正孔のクーパー対の形成が最も有力視されてきた。しかし、異なったサイトのCu・O原子の役割、La-Sr系とY-Ba系あるいは最近発見されたBi系、Tl系との違いや、超伝導にならない他の銅ペロブスカイト関連化合物との本質的な違いなど、未解決の問題は多い。

本稿では、シンクロトロン放射光を用いた研究を中心に、光電子分光（価電子帯・内殻準位・共鳴光電子分光）・X線分光（X線吸収・放射）などによる電子構造の研究を紹介し、現在までに得られた知見について述べる。1987年11月の時点での高温超伝導体の高エネルギー分光の詳しいレビューがWendinによってなされているが[1]、内

容の一部（とくに、酸素に関するスペクトルと電子状態の記述）には、現在修正を要する部分や議論が分かれている部分もある。

### 2 光電子分光

#### 2.1 価電子帯

光電子分光は原子の価数、原子軌道間の混成、電子の局在性・遍歴性等を調べるのに有力な手段である。とくに、価電子帯の光電子スペクトルは、占有された電子状態を観測し、最も直接的な情報を与える。

初期のヘリウム共鳴線を用いたUPS[2-5]、Mg Al K $\alpha$ 線を用いたXPS[3-7]、放射光を用いたUPS[8-10]の結果は、まずバンド計算[11]によって得られた状態密度と比較された。La-Sr系については、UPSスペクトルとバンド計算で得られた状態密度の形状はよい対応を示したが[2, 3]、Y-Ba系については、図1に示す様にスペクトルの形状がバンド計算と大きく異なっている[5]。また、La-Sr系・Y-Ba系ともに、実験はバンド計算に比べ1-2eV高結合エネルギー方向にシフトしており[3, 5]、フェルミ準位でのスペクトル強度が非常に(1ケタ以上)低いことが指摘され[4-6, 12]バンド理論の妥当性について疑い

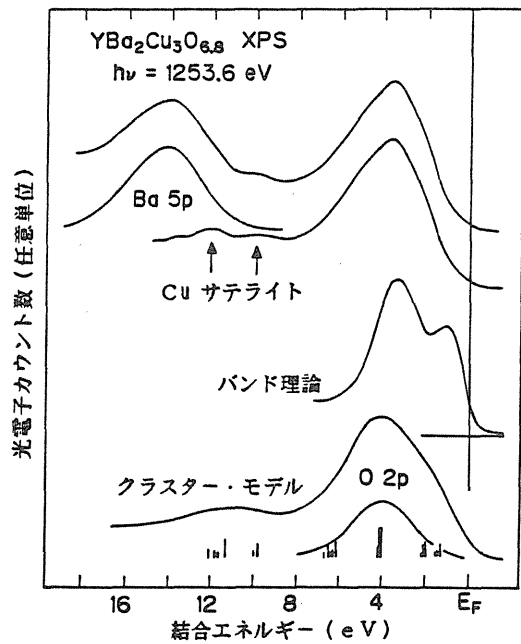


図1 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.8</sub> の価電子帯 XPS スペクトル [5]、およびそのバンド理論 [11]、クラスター理論 [5] との比較。

が持たれた。

バンド計算で説明されないスペクトルの他の特徴として、フェルミ準位より約 12eV (および約 10eV) 下方に現れる「サテライト」がある(図1)。類似のサテライト構造は、Ni 金属 [13]・NiO [14] などの電子相関の強い d 電子系に見られ、Cu 酸化物超伝導体でも Cu 3d 電子間の相関が重要なことを示している。この「サテライト」は、放射光を用いた  $Cu\ 3p \rightarrow 3d$  吸収領域 ( $h\nu \sim 75\text{eV}$ ) の共鳴光電子分光で強度の共鳴的増大を示し、Cu 3d に由来するサテライトであることが確定された(図2) [15-17]。そして、サテライトの位置から、3d 電子間の原子内クーロン・エネルギー  $U_{dd}$  が約 5eV と見積もられ、電子相関が重要であることが明らかになった [15]。従って、フェルミ準位における低い状態密度は、強い電子相関のために d バンドが分裂し、モット・ハバード・ギャップが形成されていることに由来すると考えられる。また、サテライトの位置は  $Cu_2O$  のそれより浅く  $CuO$  に近いことから、Cu の価数は 2 価であるとされた。図2 は  $y = 6.8$  の  $YBa_2Cu_3O_y$  試料の

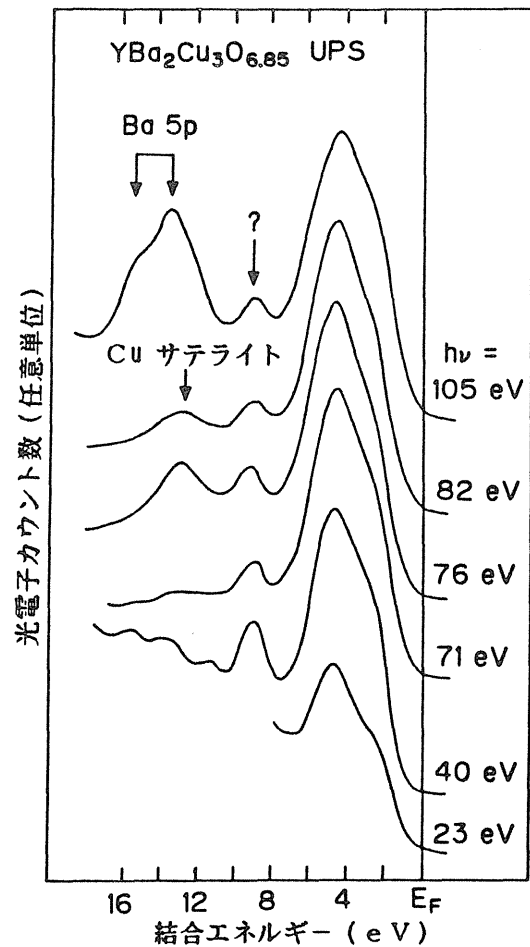


図2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub> の SOR-UPS スペクトル [15]。Cu  $3p \rightarrow 3d$  共鳴 ( $h\nu \sim 75\text{eV}$ )、Ba  $4d \rightarrow 4f$  共鳴 ( $h\nu \sim 105\text{eV}$ ) による Cu サテライト、Ba 5p 内殻準位の強度増大に注意。

スペクトルで、 $Y^{3+}$ 、 $Ba^{2+}$ 、 $O^{2-}$  の価数を仮定すると、化学組成から  $Cu^{3+}$  の存在が期待されるが、 $Cu^{3+}$  と思われる形跡はない。 $y < 6.5$  の試料では、 $y$  の減少とともに、 $Cu_2O$  と同じ位置に別のサテライトが成長することが報告されており  $Cu^+$  の存在を示している [17]。

サテライト構造が強い共鳴を起こし、主バンド(フェルミ準位から  $\sim 7\text{eV}$  以内)があまり共鳴しないことは、サテライトがシェイク・ダウン型であることを意味している。つまり、Cu の基底状態の電子配置を  $d^9$  ( $Cu^{2+}$ ) とすると、サテライトは d 正孔 ( $d^8$ ) 終状態、主バンドは O 2p から Cu 3d への電荷移動で d 正孔が遮蔽された  $d^9 L$  終状態 (L

はO 2p 正孔)に対応する。このことは、La-Sr 系における Sr 置換や Y-Ba 系における過剰酸素 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  の  $y > 6.5$ ) によってドーパされた正孔がCu 3d 軌道ではなくO 2p 軌道にはいることを意味し、超伝導メカニズムを考える際のキー・ポイントとなってくる。

ここで、実験的な問題点に少し触れておきたい。光電子分光は表面に敏感な実験手段である。清浄な試料表面は超高真空中でのへき開かヤスリがけで得ているが、ほとんどの酸化物超伝導体試料が焼結体であり、結晶粒界が表面に露出される確率が高い。粒界がバルクと同じ組成・構造をもつ物質である保障はないし、 $T_c$  などの物性は酸素量に強く依存しているため、酸素が真空中で表面から抜けていくことも大きな問題である。バンド計算との不一致、とくに、フェルミ準位での低い状態密度は、このような実験的な問題のためではないかとの疑いが度々かけられてきた。これを解決するには、単結晶試料を用い、試料を冷却しながらスペクトルを測定することが望まれる。

今までの焼結体のスペクトルの再現性の悪さが Brundle らによって Y-Ba 系について論じられている [18]。(La-Sr 系については、焼結体でも本来に近いスペクトルが得られていた [2, 3]。) 幸い、Cu 3d 準位のスペクトルは Y-Ba 系でも本来に近いものが得られてきたので、今までの d 電子状態の議論はこれからも通用するであろう。しかし、O 2p 準位の UPS スペクトルは、粒界不純物・試料表面の劣化など外因的なものの寄与が大きいことが、最近の単結晶の測定により明らかになってきた [19]。とくに、UPS で見られる結合エネルギー約 9 eV の起源不明の構造 (図 2) は大部分外因的なものようである。この構造は低エネルギーの光に対し強度が増大し、 $h\nu \sim 20$  eV の O 2s  $\rightarrow$  2p 吸収領域で共鳴を示すことから、Ni 金属の価電子帯サテライトとの類推で O 2p の二正孔束縛状態であるとされたが [20]、慎重な検討が必要である。しかし、実験的なフェルミ準位での状態密度は単結晶でも相変わらず低い。最近、Y-Ba

系の、焼結体ではあるがうまくへき開した表面の“clean”なスペクトルが報告され、La-Sr 系とわずかなフェルミ準位のシフトを除いてほとんど一致することが示されている [21]。

最近のオージェ電子分光によれば、O 2p 正孔間のクーロン・エネルギー  $U_{pp}$  は 5 eV 程度 [22] と見積もられている。この値は、O 2p バンド幅と同程度なので、もし基底状態に O 2p 正孔が存在すれば、光電子放出の終状態で二正孔束縛状態が出現する可能性がある。ただし、その位置は結合エネルギー  $\sim 13$  eV 程度と深いことが予想され、強度も低く、Ba 5p, La 5p 等の内殻に隠されてしまうであろう。このような大きい  $U_{pp}$  は、酸化物超伝導体特有のものではなく、金属酸化物一般に共通のものである [23] にも関わらず、重視されてこなかったのは、 $\text{O}^{2-}$  イオンの閉殻構造のためである。酸化物超伝導体の場合は、O 2p バンドにかなりの数の正孔が存在するために、必然的に O 2p バンドでの電子相関が重要となってくる。

## 2.2 内殻準位

Ba, Y, La 等の内殻準位は、これらの元素が 3 価・2 価のイオンになっていることを示している。Ba 5p, 3d スペクトルを詳細に見るといくつかの成分が重なっており、不等価な原子位置の存在 [4]、あるいは隣接する酸素が  $\text{O}^-$  になったため [24] とされていたが、最近報告された“clean”なスペクトルは、1 成分のみからなっている [21]。

また、O 1s 内殻準位によく見られる 2 本のピークのうち、高結合エネルギー側 ( $\sim 531$  eV) のものは外因的なもので、低結合エネルギー側 ( $\sim 529$  eV) のピークのみが本来の O 1s 準位であることが単結晶・低温の測定 [19] や上記の“clean”なスペクトル [21] から明らかになってきた。さらに高結合エネルギー ( $\sim 534$  eV) に出現する幅の広い弱い構造を、酸素原子が二量化した  $(\text{O}_2)^{2-}$  に同定した研究も見られるが [25, 26]、単結晶試料での確認を待つ必要がある。

Cu の内殻準位のサテライト構造は、Cu の価数、

Cu 3d-O 2p 軌道間の混成の大きさ,  $U_{dd}$  などの情報を含んでいる。図3に, 1価, 2価[6], 3価[27]の酸化物標準試料と高温超伝導体のCu 2p内殻XPSスペクトルを比較する。主ピークの位置とサテライトの存在から, Cuはほぼ2価と結論される。2価のCu化合物の内殻XPSのサテライト構造は, シェイク・ダウン型であることが知られており, 超伝導体のCu 2p XPSの主ピークとサテライトも, 図3の様に, それぞれ  $2p3d^{10}\underline{L}$  と  $2p3d^9$  終状態に同定される。 $U_{dd}$ は, 価電子帯スペクトルと同様に $\sim 5\text{eV}$ と見積もられる[5]。

### 2.3 電子構造と超伝導メカニズム

光電子分光の結果から, Cu 3d 電子間の電子相関は強く ( $U_{dd}\sim 5\text{eV}$ ) バンド理論は破綻していることがわかった。定量的に電子構造を評価するためには, Cu 3d 電子間の強い相関を取入れたモデルでスペクトルを解析する必要がある。そこで, 1個のCu原子とそれに配位する酸素原子からなるクラスター・モデルを用いたスペクトルの解析の結果を簡単に述べよう[5, 28]。このモデルのパラメータは $U_{dd}$ の他にCu 3dとO 2p 軌道間のエネルギー差 $\Delta$  ( $d^9 \rightarrow d^{10}\underline{L}$ に要するエネルギーで定義)と移動積分 ( $pd\sigma \simeq -2(pd\pi)$ )である。これらのパラメータを, 図1のように, 計算されたスペクトルが実験に最もよく合うように決めると,  $U_{dd} \simeq 5\text{--}6\text{eV}$ ,  $\Delta \simeq 0\text{eV}$ , ( $pd\sigma \simeq -1.1\text{eV}$ )が得られる。Cu 2p内殻のサテライト構造も同様のクラスターモデルで解析でき, ほぼ同じパラメータの値 [ $U_{dd} \sim 5\text{eV}$ ,  $\Delta \simeq 0.5\text{eV}$ , ( $pd\sigma \simeq -1.3\text{eV}$ )]を得る。 $U_{dd} > \Delta$ であるために, d電子放出の終状態でのO 2p  $\rightarrow$  Cu 3d 電荷移動エネルギー  $E(d^8 \rightarrow d^8\underline{L}) \simeq \Delta - U_{dd}$ が負になり, 価電子帯スペクトルのサテライト構造はシェイク・ダウン型となる。

電子配置  $d^9$  と  $d^{10}\underline{L}$  のエネルギーが近い ( $\Delta \simeq 0$ ) ため, 基底状態でCu 3d軌道とO 2p軌道との共有結合性が強く,  $d^9$  と  $d^{10}\underline{L}$  は, ほぼ同じ重みで混ざっている[5, 28]。このような強い共有結合性はCu酸化物に特有で(例えば, NiOで  $d^8$  と  $d^9\underline{L}$

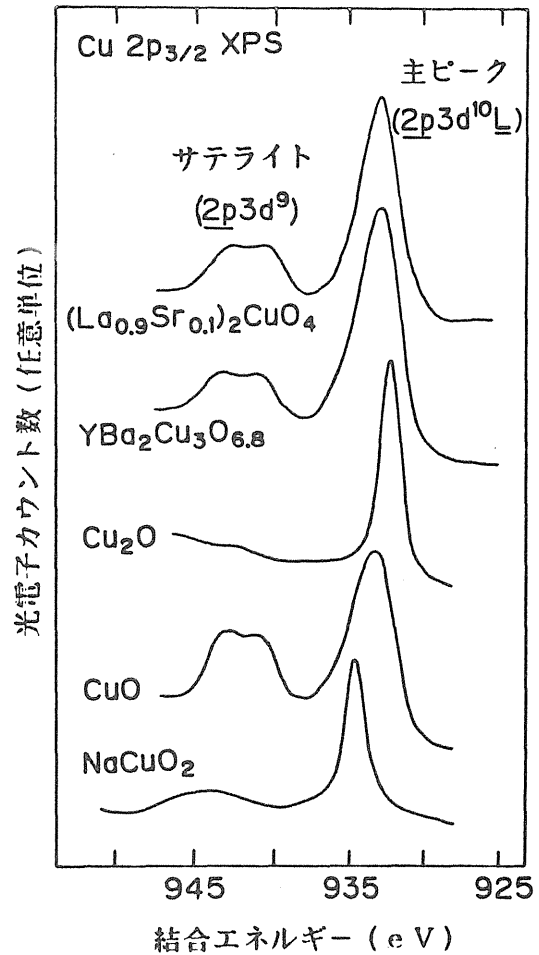


図3 Cu  $2p_{3/2}$  内殻XPSスペクトル [5] の1価 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )・2価 ( $\text{CuO}$ ) [6]・3価 ( $\text{NaCuO}_2$ ) [27] 標準物質との比較。

の比は4:1程度[14]), その結果, 局在Cu スピン間の非常に強い超交換相互作用が生じる[16]。d電子数からいうとCuは2価と1価の間であるが, 局在スピンの自由度としては  $S=1/2$  という点で, Cuは2価として振舞う。

クラスター・モデルによって, O 2p 正孔間のクーロン・エネルギー  $U_{pp}$  以外のパラメータは決定されたと考えてよい  $U_{dd}=0$  の場合をよく表現するのは(周期的)アンダーソン・モデルで, クラスター・モデルはそのうち少数個の原子を抜き出したものである。f電子系の価数揺動, スピン揺動, ヘビー・フェルミオン状態もアンダーソン・モデルを用いてよく記述されており, 酸化物超伝導体もヘビー・フェルミオン系の超伝導[29]と同

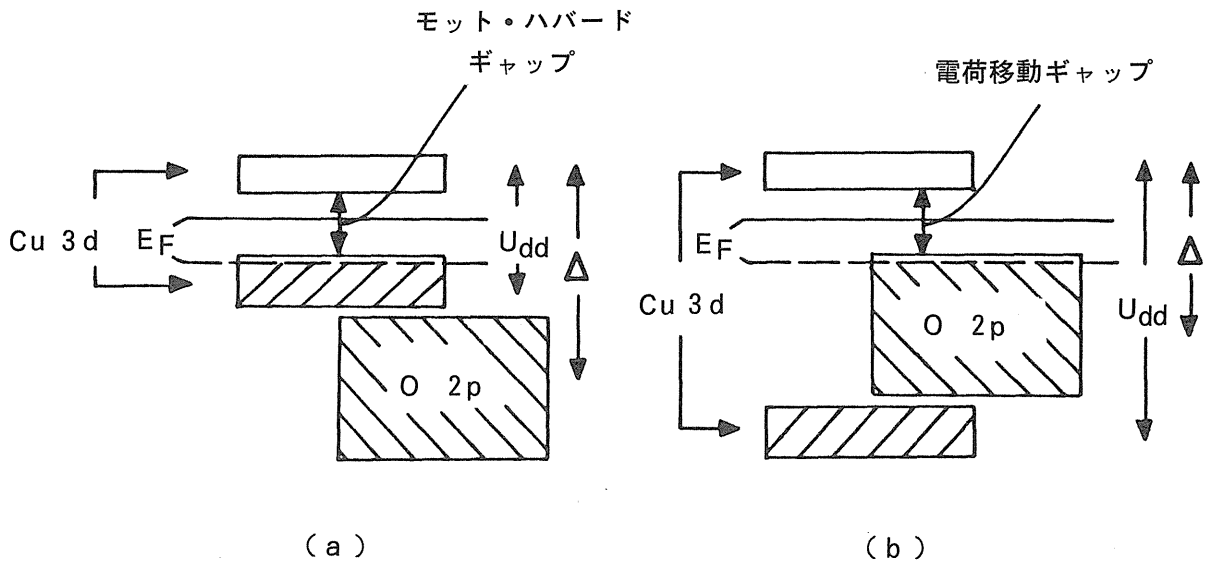


図4 2価のCu酸化物の可能な電子構造。(a)、モット・ハバード絶縁体。(b)、電荷移動型絶縁体。実際のCu酸化物は(b)に属する。フェルミ準位( $E_F$ )は正孔がドーピングされないとき(実線)とドーピングされたとき(破線)を示す。

様に、磁気的ゆらぎを介してクーパ対が形成されていると考えるのは自然である。

今、dバンドが強い電子相関のために分裂しハバード・ギャップができている場合を考えると、アンダーソン・モデルでは、パラメータが $\Delta > U_{dd}$ か $\Delta < U_{dd}$ によって図4に示す様な異った状況が出現する。 $\Delta > U_{dd}$ の場合[図4(a), モット・ハバード型]ドーピングされた正孔はCu 3d軌道にはいりCuは部分的に3価となるが、 $\Delta < U_{dd}$ の場合[図4(b), 電荷移動型]正孔はO 2p軌道にはいり、Cuは2価のままである。前者では、O 2pバンドは完全に電子がつまっており、伝導・磁気的ゆらぎともにd電子のみが担うのに対し、後者ではpバンドが伝導を担う。酸化物超伝導体の場合、 $\Delta < U_{dd}$ であり後者である。

2次元CuO<sub>2</sub>面についてのアンダーソン・モデル(正確にはO原子間の移動積分を無視した拡張ハバード模型)での超伝導メカニズムは、まずEmeryによって提唱された[30]。このモデルについての量子モンテ・カルロ・シミュレーションは、実際 $\Delta < U_{dd}$ の領域で超伝導の徴候が見られることを示した[31]。

ところが、オージェ電子分光により求めた大きな $U_{pp}$ の値は、 $U_{pp}$ が小さいとする上記のアンダーソン・モデルとは矛盾する。クラスター・モデルによるスペクトルの解析に関する限り $U_{pp}$ は重要ではなく、上記の $U_{dd}$ ,  $\Delta$ , ( $pd\sigma$ )の値は変更は受けませんが、超伝導現象を含む低エネルギー物性を議論するのに、O 2p正孔間の強いクーロン反発は重要な意味をもってくるはずである。とくに、d電子のみを考えたハバード・モデル(図4(a)に対応)でd正孔間の磁気的ゆらぎによる引力とクーロン反発 $U_{dd}$ の競合が存在するのと同様、p正孔間の引力と $U_{pp}$ の競合が予想され、超伝導メカニズムの解明にさらに難しい要素が付加ってくる。

### 3. X線分光

#### 3.1 X線吸収

X線吸収分光は電子に占有されていない状態の情報を与え、現在までに、光電子分光で得られたのとコンシステントな結果を与えてきた。光電子分光に比べ、表面敏感度が低いことは、X線吸収の利点である。ここでは電子構造の研究手段とい

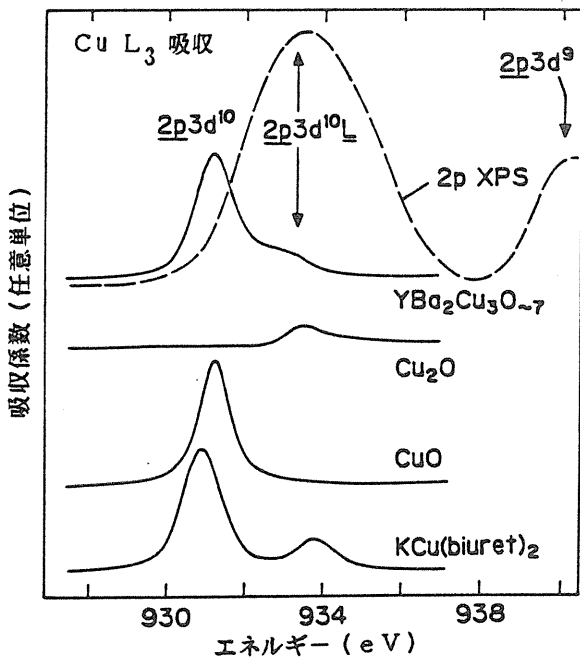


図5 Cu L<sub>3</sub> 内殻X線吸収XANES スペクトルの1価・2価・3価標準物質との比較[34]。Cu 2p<sub>3/2</sub> XPS スペクトルを破線で示す。

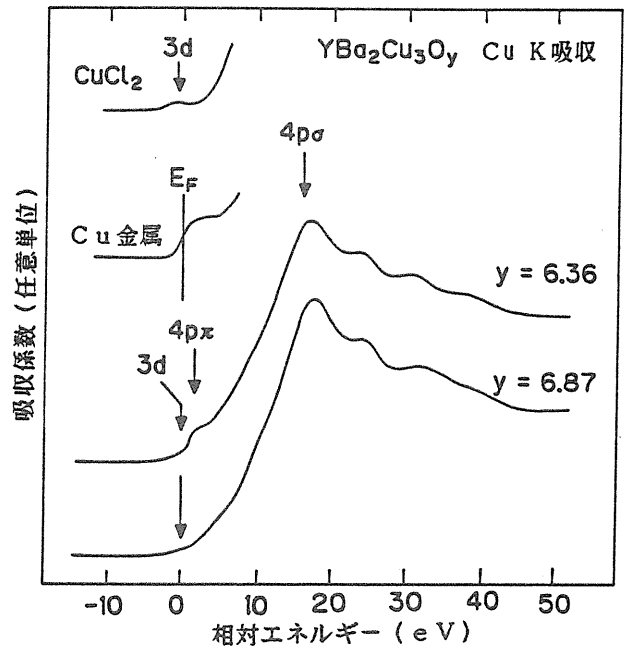


図6 Cu K 内殻X線吸収XANES スペクトル[38]、及びそのCu金属[42]、CuCl<sub>2</sub>[39]との比較。

うことで、話を吸収端から約 50eV 以内の吸収端付近構造 (XANES) に限り、EXAFS については他の文献 [32, 33] を参照されたい。

Cu L<sub>2,3</sub> XANES [34] を図5 に示す。標準試料 [1 価の Cu<sub>2</sub>O, 2 価の CuO, 3 価の KCu(biuret)<sub>2</sub>] との比較より超伝導体中の Cu は 2 価であることがわかる。Cu L<sub>2,3</sub> 吸収は、空いた d 軌道への遷移 (2p → 3d) で、2 価の Cu (3d<sup>9</sup> と 3d<sup>10</sup>L の混成状態) に対する終状態の電子配置は 2p3d<sup>10</sup> のみである。(1 価の Cu は 3d<sup>10</sup> 電子配置のため、弱い 2p → 4s 遷移のみが観測される。) 図5 に見られるように、L<sub>2,3</sub> 吸収の幅は Cu 2pXPS に比べて非常に狭く、エネルギー位置もシフトしている。これは、XPS の終状態 2p3d<sup>10</sup>L が、X線吸収の終状態 2p3d<sup>10</sup> に比べ余計に L を持つためである。また、XANES では終状態が 2p3d<sup>10</sup> であるため、XPS のような電荷移動サテライトは現れない。しかし、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> の主ピークの約 2eV 高エネルギー側に弱い肩が見られ、これが XPS 主ピーク 2p3d<sup>10</sup>L に近いことから、ドーパされた O 2p 正孔による基

底状態の 3d<sup>9</sup>L 成分からの遷移とされている [35]。最近の単結晶を用いた偏光依存性の実験は、3d<sup>9</sup>L の O 2p 正孔は CuO<sub>2</sub> 面ではなく BaO 面にあることを示唆している [36]。正孔が BaO 面にドーパされる可能性は、他のいくつかの状況証拠から、これまでに指摘されており [37]、後で述べるように超伝導メカニズムに関して重要な意味を持つ。

Cu K 吸収の大部分は、1s → 4p 許容遷移による。4p 軌道は 4pπ と 4pσ に分裂し、1s → 4pπ は Cu 原子が直線状に配位されている y < 6.5 の YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> でのみ観測される (図6) [38, 39]。2 価の Cu 化合物の Cu K 吸収は内殻 XPS と類似なサテライト構造を示すことが知られているが [39]、このサテライト構造は単結晶に偏光を用い 1s → 4pπ 遷移と 1s → 4pσ 遷移を分離した実験で初めて明瞭に観測されるので、焼結体のスペクトルからははっきり同定されていない。初期の研究では吸収端エネルギーのシフトや [38] 吸収端から 15 ~ 30eV の構造の標準物質との比較 [40] をもとに正孔のドーパとともに Cu<sup>3+</sup> が生じているとされて

いた。しかし、吸収端エネルギーのシフト量は  $\text{Cu}^{3+}$  に予想されるよりはるかに少なく、3価は存在しないと考える方が妥当である [41]。低エネルギー領域に現れる弱い四重極子遷移  $1s \rightarrow 3d$  は  $\text{Cu}$  3d正孔が基底状態に存在することを示し、超伝導体でもこの吸収が見えるが、他の2価の  $\text{Cu}$  化合物に比べ非常に幅広くなっている [39]。 $\text{Cu}$  K XANES から最も確実に言えることは、図6に示すようにフェルミ準位付近での p 状態密度が金属  $\text{Cu}$  に比べ非常に小さいことである [42]。これは、光電子分光でフェルミ準位の状態密度が低いこととコンシステントである。

$\text{Cu}$  の価数と正孔の性格に関連して興味深いのが  $\text{La-Sr}$  系の  $\text{La L}_{2,3}$  吸収端の XANES である [41]。この吸収は  $2p \rightarrow 5d$  遷移による強いピークを示すが、正孔のドーピングとともにこの強度が増加することが見出された。これは、 $\text{La}$  サイトから見て d 対称性をもつ  $\text{O } 2p$  正孔が増加するためと解釈されており、 $\text{Cu}$  が2価のままであることを併せると、ドーピングされた正孔が  $\text{O } 2p$  軌道にはいることを示唆している。

$\text{O } 2p$  正孔の存在を最も直接検証できるのは、酸素の K 吸収である。 $\text{La-Sr}$  系の  $\text{O K}$  吸収が高エネルギー電子線エネルギー損失分光で系統的に調べられている [6]。吸収端強度が正孔ドーピングとともに増大しており、正孔が  $\text{O } 2p$  的であることを示唆している。 $\text{Y-Ba}$  系については  $y \approx 7$  の試料について、 $\text{O K}$  吸収が報告されており、吸収端に2本のピークが観測され、 $\text{O } 1s$  XPS の2本のピークに対応づけられている [9]。しかし、この吸収は、 $\text{Cu L}_{2,3}$  XANES と同様光電子収量で測定されており、ある程度表面敏感なため、YPS と同様に外因的な可能性が大きい。

### 3.2 X線放射

X線吸収が占有されていない電子準位を調べるのに対して、X線放射では占有されている準位を調べられる点で光電子分光に似ており、内殻準位を選ぶことによって、価電子帯の部分状態密度を

得られる。現在までに、 $\text{Al K}\alpha$  線 [43]。放射光 [44] などを励起源とした研究が報告されている。

$\text{Cu L}\alpha$  放射スペクトルは  $\text{Cu } 3d \rightarrow 2p$  遷移により  $\text{Cu } 3d$  状態を反映し  $\text{Cu } 3d$  断面積の大きい XPS スペクトルと似ることが期待される。しかし、得られたスペクトルは、バンド計算の  $\text{Cu } 3d$  状態密度とよく一致し、サテライトに対応した構造は見えない [43, 44]。光電子分光との不一致は、始状態における内殻正孔の遮蔽のためと思われる。すなわち、 $L \rightarrow \text{Cu } 3d$  の電荷移動で内殻正孔がしゃへいされた  $2p \ 3d^{10} \ L$  が始状態になっているためと考えられる。

$\text{O K}$  放射スペクトルは、 $2p \rightarrow 1s$  遷移により  $\text{O } 2p$  状態密度を与える。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  のスペクトルはバンド計算に比べ形状はよく一致しているが、全体に約  $2.5\text{eV}$  フェルミ準位から深い方向にずれている [44]。

## 4. 逆光電子分光

逆光電子分光は、光電子分光との組み合わせによって電子構造の研究に大きな威力を発揮する。今の場合、空いた ( $\text{Cu}^{2+}$ )  $3d$  軌道や  $\text{O } 2p$  正孔への遷移を調べることはそれぞれ、電子構造のパラメータを正確に決めるため、 $\text{O } 2p$  正孔の状態を知るために重要である。現在までに、X線領域 [6, 22] 及び紫外線領域 [2, 45] の逆光電子スペクトルが報告されており、フェルミ準位の近くではそれぞれ空いた  $\text{Cu } 3d$  と  $\text{O } 2p$  状態を見ていると考えられるが、十分な解析・同定はまだ行われていない。

## 5. まとめと今後の展望

以上、述べてきた、種々の高エネルギー分光のプロセスを図7にまとめて示す。 $\text{Cu } 3d$  準位に強い電子相関があること、 $\text{O } 2p$  準位についても正孔が存在するときは電子相関が重要になることに注目していただきたい。

$\text{Cu } 3d$  電子のみに注目した超伝導理論は、Anderson の Resonating-Valence-Bond (RVB) 理論 [46] をはじめとして、ハバード模型に基づいた理

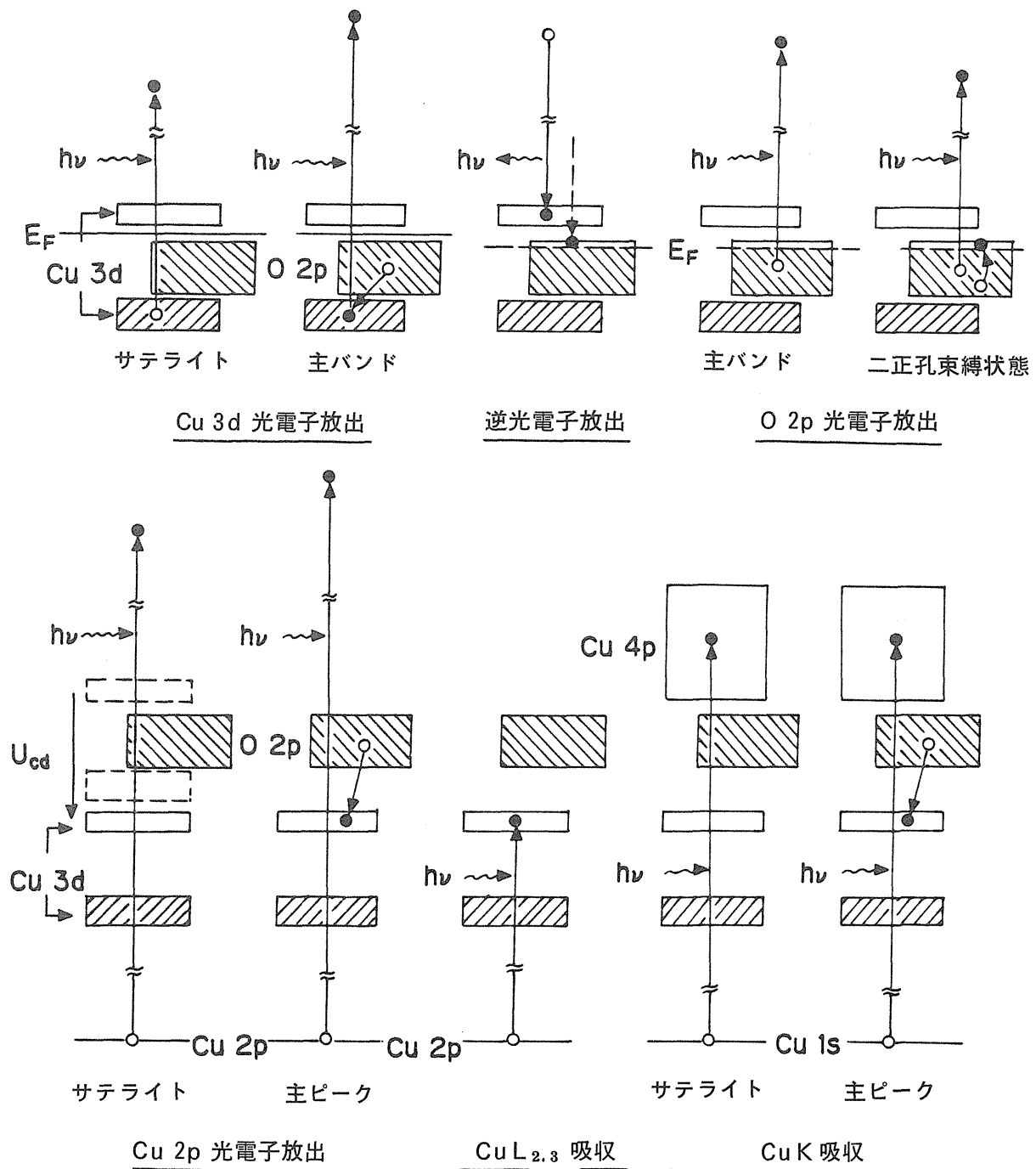


図7 各種の高エネルギー分光における電子遷移。Cu K吸収については、図の「主ピーク」を「シェイク・ダウン・サテライト」を呼ぶことも多い。

論がいくつか展開されているが[47]、高エネルギー分光の結果は、O 2pバンドを省略することはできないことを示している。O 2pバンドも取入れた拡張ハバード・モデル又は周期的アンダーソン・モデルでは、スピンのゆらぎを媒介としたO 2p正孔間のクーパー対の形成が可能と考えられている[30, 48-50]。

スピンのゆらぎによる超伝導は、同位体効果が非常に小さいこと[51]でも支持されてきた。しかし、O 2p正孔間の大きなクーロン相互作用 $U_{pp}$ はクーパー対形成を抑えるようであり[52]、超伝導メカニズムとして最も有力と考えられてきた「スピンのゆらぎを媒介としたO 2p正孔のクーパー対形成」もO 2p正孔間の強い電子相関を考慮に入れ



て再検討される必要がある。

まず、今までCuO<sub>2</sub>面がスピンのゆらぎと伝導を担うと考えられてきたが(Y-Ba系では1次元Cu-O面が考えられたこともあるが、現在は少数意見となっている。) これも見直す必要がある。バンド計算[11]やマーデルング・ポテンシャルの計算[53]によればCuO<sub>2</sub>面のO 2p準位は他のサイトのO 2pに比べかなり深い位置にあり、正孔ははいりにくいと思われる。実際、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>と仮想的なLaBaCuO<sub>4</sub>のバンド計算は、La→Ba置換によってLaO面(BaO面)のO2p軌道に正孔がはいることを示している[54]。La<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>系でBaO面の酸素欠陥でTcが急激に低下するという報告があり[37]、伝導がBaO面で起こっていることを示唆している。従って、CuO<sub>2</sub>面モデルを拡張し、隣接するMO面(Y-Ba系:M=Ba, La-Sr系:M=La)を含むことによって、CuO<sub>2</sub>面モデルの理論的な困難さを取除けるかも知れない。実際、隣り合ったCuO<sub>2</sub>面-MO面の存在は最近発見されたBi系[55]も含めたすべての高濃超伝導体に共通の構造的特徴である。(但し、この構造をもつものがすべて超伝導になるとは限らない[56]。)スピンのゆらぎメカニズムの立場からは、CuO<sub>2</sub>面-MO面モデルではCuO<sub>2</sub>面がCuスピンのゆらぎ、MO面がO 2p正孔の伝導を担うことになる。

高エネルギー分光は高温超伝導体の電子構造を明らかにしてきており、可能な超伝導メカニズムを限定してきた。しかし、最終的なメカニズムの解明からみると、まだ大ざっぱな境界条件を設定したにすぎない。これからの低エネルギー物性、高エネルギー分光、そして理論の連携によるメカニズムの解明が期待される。

最後に、有益な議論をいただいた無機材研の室町英治氏、東北大の高橋隆氏、高エネルギー研の宮原恒昱氏に感謝致します。

## 引用文献

- 1) G. Wendin, Proceedings of the 14th International Conference on X-ray and Innershell Processes, Paris, 1987, (to be published in J. de Physique).
- 2) B. Reihl, T. Riester, J.G. Bednorz and K.A. Müller, Phys. Rev. **B35**, 8804 (1987).
- 3) T. Takahashi, F. Maeda, S. Hosoya and M. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L349 (1987).
- 4) P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hüfner and C. Politis, Z. Phys. **B67**, 19 (1987).
- 5) A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Phys. Rev. **B35**, 8814 (1987); Solid State Commun. **63**, 857 (1987).
- 6) N. Nücker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, J.W.P. Weijs and J.C. Fuggle, Z. Phys. **B67**, 6 (1987).
- 7) H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada, Y. Kimura, K. Senzaki and M. Tokumoto, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L460 (1987); L463 (1987).
- 8) M. Onellion, Y. Chang, D.W. Niles, R. Joynt, G. Margaritondo, N.G. Stoffel and J.M. Tarascon, Phys. Rev. **B36**, 819 (1987).
- 9) J.A. Yarmoff, D.R. Clarke, W. Drube, U.O. Karlsson, A. Taleb-Ibrahimi and F.J. Himpsel, Phys. Rev. **B36**, 3967 (1987).
- 10) R.L. Kurtz, R.L. Stockbauer, D. Mueller, A. Shih, L.E. Toth, M. Osofsky and S.A. Wolf, Phys. Rev. **B35**, 8818 (1987).
- 11) L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1024 (1987); L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Solid State Commun. **63**, 395 (1987).
- 12) S. Tajima, A. Masaki, I. Rittaporn, H. Sato, H. Ishii, H. Takagi, S. Uchida and S. Tanaka, Physica **B148**, 423 (1987).
- 13) L.C. Davis and L.A. Feldkamp, J. Appl. Phys. **50**, 1944 (1979).
- 14) A. Fujimori, F. Minami and S. Sugano, Phys. Rev. **B29**, 5225 (1984).
- 15) T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, S. Hosoya, A. Fujimori, T. Shidara, T. Koide, T. Miyahara, M. Onoda, S. Shamoto and M. Sato, Phys. Rev. **B36**, 5686 (1987).
- 16) Z.-X. Shen, J.W. Allen, J.J. Yeh, J.-S. Kang, W.

- Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M.B. Maple, Y.D. Dalichaouch, M.S. Torikachivilli and J.Z. Sun, *Phys. Rev.* **B36**, 8414 (1987).
- 17) N.G. Stoffel, J.M. Tarascon, Y. Chang, M. Onellion, D.W. Niles and G. Margaritondo, *Phys. Rev.* **B36**, 3986 (1987).
- 18) D.C. Miller, D.E. Fowler, C.R. Brundle and W.Y. Lee, *AIP Conference Proceedings*, (to be published).
- 19) T. Takahashi, F. Maeda, H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Suzuki, A. Fujimori, S. Hosoya, S. Shamoto and M. Sato, *Phys. Rev. B* (submitted).
- 20) P. Thiry, G. Rossi, Y. Petroff, A. Revcolevschi and J. Jegoudez, *Europhys. Lett.* **5**, 55 (1988).
- 21) H.M. Meyer III, D.M. Hill, T.J. Wagener, Y. Gao, J.H. Weaver, D.W. Capone II and K.C. Goretta, *Phys. Rev. B* (submitted).
- 22) D. van der Marel, J. van Erst, G.A. Sawatzky and D. Heitmann *Phys. Rev.* **B37**, 5136 (1988).
- 23) P. Humbert and J. Deville, *J. Phys.* **C20**, 4679 (1987).
- 24) P. Steiner, S. Hüfner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, H. Schmitt, R. Schulz, S. Junk, G. Schwitzgebel, A. Gold, C. Politis, H.P. Müller R. Hoppe, S. Kemmler-Sack, and C. Kunz, *Z. Phys.* **B69**, 449 (1987).
- 25) D.D. Sarma, K. Sreedhar, P. Ganguly and C.N.R. Rao, *Phys. Rev.* **B36**, 2371 (1987).
- 26) B. Dauth, T. Kachel, P. Sen, K. Fischer and M. Campagna, *Z. Phys.* **B68**, 407 (1987).
- 27) P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hüfner, C. Politis, R. Hoppe and H.P. Müller, *Z. Phys.* **B67**, 497 (1987).
- 28) 藤森淳, *表面科学*, **9**, 131 (1988).
- 29) K. Miyake, S. Schmidt-Rink and C.M. Varma, *Phys. Rev.* **B34**, 6554 (1986).
- 30) V.J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
- 31) M. Imada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 3793 (1987).
- 32) J.M. Tranquada, S.M. Heald and A.R. Moodenbaugh, *Phys. Rev.* **B36**, 8401 (1987).
- 33) 大柳宏之, 伊原英雄, *日本結晶学会誌*, 382 (1987); H. Oyanagi, H. Ihara, T. Matsubara, T. Matsushita, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, K. Murata, N. Terada, K. Senzaki, T. Yao, H. Iwasaki and Y. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1233 (1987).
- 34) A. Bianconi, A.C. Castellano, M. De Santis, P. Rudolf, Plagarde, A.M. Flank and A. Marcelli, *Solid State Commun.* **63**, 1009 (1987)
- 35) A. Bianconi, A. Clozza, A.C. Castellano, S. Della Longa, M. De Santis, A. Di Cicco, K. Garg, P. Delogu, A. Gargano, R. Giorgi, P. Lagarde, A.M. Flank and A. Maccelli, in "Proceedings of the Adriatic Research Conference on High Temperature Superconductors", eds. Y. Lu, M. Tosi and E. Tosatti (World Scientific, Singapore, 1987).
- 36) A. Bianconi, M. De Santis, A.M. Flank, A. Fontaine, P. Lagarde, A. Marcelli, H. Katayama-Yoshida and A. Kotani, in *Proceedings of the International Conference on High-Temperature Superconductors, Materials and Mechanisms of Superconductivity, Interlaken, 1988* (to be published in *Physica C*).
- 37) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1564 (1987).
- 38) H. Oyanagi, H. Ihara, T. Matsubara, M. Tokumoto, T. Matsushita, M. Hirabayashi, K. Murata, N. Terada, T. Yao, H. Iwasaki and Y. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1561 (1987).
- 39) N. Kosugi, in "Core-Level Spectroscopy in Condensed Systems", eds. A. Kotani, T. Jo and J. Kanamori (Springer-Verlag, Berlin, 1988) (to be published); H. Kuroda, N. Kosugi and H. Tajima, *Photon Factory Activity Report 1988* (to be published).
- 40) E.E. Alp, G.K. Shenoy, D.G. Hinks, D.W. Capone II, L. Soderholm, H.-B. Schuttler, J. Guo, D.E. Ellis, P.A. Montano and M. Ramanathan, *Phys. Rev.* **B35**, 7199 (1987).
- 41) J.M. Tranquada, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh and M. Suenaga, *Phys. Rev.* **B35**, 7187 (1987); **36**, 5263 (1987).
- 42) A. Bianconi, A.C. Castellano, M. De Santis, C. Politis, W. Krauss, A. Marcelli, S. Mobilio and A. Savoia, *Z. Phys.* **B67**, 307 (1987).
- 43) J.-M. Mariot, V. Barnole, C.F. Hague, V. Geiser and H.-J. Guntherodt, *Solid State Commun.* **64**, 1203 (1987).
- 44) N. Wassdahl, J.-E. Rubensson, G. Bray, N.

- Mårtensson, J. Nordgren, R. Nyholm, S. Cramm, K.-J. Tsang, T.A. Callcott, D.L. Ederer and C.W. Clark (to be published).
- 45) T.J. Wagener, Y. Gao, J.H. Weaver, A.J. Arko, B. Flandermeyer and D.W. Capone II, Phys. Rev. **B36**, 3899 (1987); 3971 (1987).
  - 46) W. Anderson, Science, **235**, 1196 (1987); P.W. Anderson, G. Bashkaran, Z. Zou and T. Hsu, Phys. Rev. Lett. **58**, 2790 (1987).
  - 47) T.M. Rice, Z. Phys. **B67**, 141 (1987) 及び文献28の引用文献参照。
  - 48) J.E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. **59**, 228 (1987).
  - 49) K. Miyake, T. Matsuura, K. Sano and Y. Nagaoka, Physica **B148**, 381 (1987).
  - 50) M.W. Long, Z. Phys. **B69**, 409 (1988).
  - 51) L.C. Bourne, M.F. Crommie, A. Zettle, H.-C zurLoye, S.W. Keller, K.L. Leary, A.M. Tracy, K.J. Chang and D.E. Morris, Phys. Rev. Lett. **58**, 2337 (1987).
  - 52) 今田正俊, 未発表。
  - 53) E. Iguchi and Y. Yonezawa, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1492 (1987).
  - 54) W.E. Pickett, H. Krakauer, D.A. Papaconstantopoulos and L.L. Boyer, Phys. Rev. **B35**, 7252 (1987).
  - 55) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and k. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, No.2
  - 56) J.B. Torrance, Y. Tokura, A. Nazzal and S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett. **60**, 542 (1987).

