

氏 名 佐藤宏樹

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1138 号

学位授与の日付 平成 20 年 3 月 19 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 ミュオンスピン回転緩和法による電子ドーブ型銅酸化物高温超伝導体 Sr1-XLaXCu02 の磁束格子状態の研究

論文審査委員	主 査 教授	那須 奎一郎
	教授	澤 博
	准教授	小出 常晴
	准教授	小野 寛太
	教授	門野 良典
	教授	瀧川 仁(東京大学)

論文内容の要旨

電子ドープ(n)型銅酸化物高温超伝導体の発見以来、その超伝導発現機構がホールドープ(p)型銅酸化物と共通するものであるかという問題は、銅酸化物高温超伝導体の分野で最も注目されている話題のひとつであり、両者の超伝導をキャリアの符号の違いだけで説明可能かどうかという“電子・ホール対称性”の有無がさかんに議論されている。銅酸化物高温超伝導体の母物質は、銅イオンが $3d^9$ の電子配置 (Cu^{2+}) をもち、電子相関を考慮しないバンド理論からは $3d$ バンドが半分だけ電子 (ホール) で占有された金属状態を取ることが予想されるが、実際には電子間の強いクーロン相互作用により同一 Cu サイトでの二重占有が禁止される結果、バンドが2つに分裂して絶縁体 (Mott-Hubbard 絶縁体) となっていると考えられている。このような強い電子相関を前提にした超伝導理論の一つである t - J モデルでは、そこにドープされたホールが Cu^{2+} イオンとスピン-重項を形成するとともに、その電子状態が実効的に単一の Mott-Hubbard バンドに射影されて電子と同様に記述されるため、超伝導機構(強い交換相互作用 J によるクーパー対形成)はキャリアの符号に依らないことが予想される。しかしながら、近年の試料作製技術や測定技術の向上により n 型銅酸化物についても詳細な実験が行なわれるようになった結果、中性子散乱実験で観測されているスピン揺らぎや角度分解光電子分光 (ARPES) 測定による超伝導秩序変数等において、両超伝導体の性質が異なるという報告がなされている。ただし、 n 型銅酸化物の多くは CuO_2 面間に希土類磁性元素が存在するため、ミュオンのような磁気プローブを用いた実験ではその磁性元素の局在磁気モーメントにより CuO_2 面からの情報が覆われてしまうことから CuO_2 面からの純粋な情報を得ることが難しく、そのために磁束格子状態を通じた超伝導の研究は p 型超伝導体に比べ遅れをとっている状況にある。

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ (SLCO) は、超伝導転移温度 T_c (~ 42 K) が n 型銅酸化物のなかで最も高く、 CuO_2 面間に磁性元素も持たないため磁束格子状態の研究に最適である。これまでも SLCO については他のグループによるミュオンスピン回転緩和(μSR)実験が報告されており、Shengelaya らの報告によると $x=0.10$ の試料で磁性の出現は無く、超伝導の磁場侵入長 λ を見積ると、過去に報告されている銅酸化物超伝導体と比較して短い磁場侵入長 ($\lambda_{\text{poly}}=152(3)$ nm) をもつことが報告されている。一方、Kojima らによる報告では超伝導が出現する同組成の試料において Cu 電子スピンによる磁性が出現し、その磁性相による緩和が λ を見積る際に影響を及ぼしている可能性を指摘している。このように、SLCO の磁性、磁束格子状態の理解に関しては大きな不確かさが残っており、本実験では二つのグループでなされなかった高横磁場 ($\mu_0 H < 6$ T) や縦磁場での詳細な μSR 測定によって、SLCO の磁気基底状態の解明と磁束格子状態の研究を行い、 n 型銅酸化物超伝導体における新たな知見を得ることを目的とした。

本研究のために新たに合成した SLCO ($x=0.10, 0.125, 0.15$) について μSR 測定を行なった結果、高横磁場 μSR 測定では常伝導状態で2種類、超伝導状態で3種類のピークが観測された。1つは弱い核双極子磁場しか存在しない非磁性相のピーク、2つめは Cu 電子スピンによる磁性相からのピークで、同相が室温付近から温度の低下とともに増大し、50 K で試料の約半分の体積分率を示すまで発達する様子が観測された。零磁場時間スペクトルにはこの磁性相からの信号が指数関数型の緩和として現れるが、長距離磁気秩序を示す振動成分は観測されなかった。これらの結果から、SLCO では常伝導状態において非磁性相と長距離磁気相関を持たない静的な Cu スピンによる磁性相とに微視的に相分離していることが明らかになった。さらに T_c 以下で磁束格子の形成による第3のピークが出現する。

T_c 以下の μ SR スペクトルの解析は常伝導状態での相分離の結果をふまえ、磁束格子相、磁性相および常伝導非磁性相の3成分からなるモデルによる解析を試みた。磁束格子相の磁場分布密度を近似するモデルには、 H を磁束格子内の磁場、 r を磁束中心からの距離として $H(r)=H_0\exp(-r/\lambda)$ で表される単一磁束の重ね合わせで近似される London モデルに、磁束中心での発散がコヒーレンス長程度の半径内で抑えられる状況を考慮するためのカットオフ項を付け加えたものを用いた。解析から見積もられた磁場侵入長 λ_{poly} は 104(8) nm ($x=0.10$), 105(3) nm ($x=0.125$), 119(8) nm ($x=0.15$) となり、Shengelaya らによって報告された値よりさらに短い結果が得られた。この結果は、 n 型超伝導体である SLCO が p 型銅酸化物の不足～最適ドーピング付近の試料において経験的に知られている T_c と超伝導電子密度（磁束格子状態でのミュオンスピン緩和率 $\sigma [\propto \lambda^{-2}]$ に比例）との間の比例関係から大きく外れる、ということを示している。磁場侵入長は $\lambda^{-2}=4\pi e^2 n_s / m^* c^2$ (n_s : 超伝導電子密度, m^* : 有効電子質量) で表わされることから、 n 型銅酸化物超伝導体は p 型超伝導体と n_s/m^* が大きく異なると考えられる。実際、SLCO の n_s を見積ると、それが p 型銅酸化物の n_s に比べて一桁程度大きな値を持ち、キャリア濃度も x より大きな値をとる結果が得られた ($x=0.125$ 試料で $p \sim 0.7$)。これは、 n 型銅酸化物の ARPES 測定で示された $x=0.1$ 程度の最適ドーピング試料におけるキャリア濃度 $p=1+x$ の大きなフェルミ面の形成や、 T の二乗に比例する電気抵抗率および NMR 測定で観測される Korringa 則といった通常金属的なふるまいとも一致し、これらの実験結果は $x \sim 0.1$ 付近の n 型銅酸化物超伝導体がドーピングされた Mott 絶縁体としてではなく Fermi 液体状態として理解されるべきであることを強く示唆している。

一方、 μ SR 測定によって見積もった λ には磁場とともに増加する傾向がみられるが、この原因として磁束コアを周回する超伝導電流による準粒子の Doppler シフトに起因する準粒子励起が考えられる。等方的な s 波対称性のある超伝導ギャップをもつ物質であればこのときの準粒子のエネルギーの増加がそのギャップを越えない限り、上記の準粒子励起は起こらず λ も変化しないが、 d 波対称性のようにギャップに節がある場合、その節近傍で Doppler シフトによって対破壊が起こる。過去に行なわれたバルク測定からは SLCO が等方的な超伝導ギャップを持つことが予想されているが、今回 μ SR 実験によって観測した λ の磁場依存性は SLCO の超伝導ギャップが異方的であることを示唆する結果となった。さらに磁場侵入長の磁場に対する傾き η を $\lambda(h)=\lambda(0)[1+\eta h]$ ($h=H/H_{c2}$) として典型的な d 波超伝導である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ と比較すると SLCO の η の方が小さい値を示す。 η は Doppler シフトの影響を受ける Fermi 面の位相体積に比例する量であり、異方性の度合いを表す無次元量である。SLCO の場合、単純な d 波超伝導ギャップよりこの位相体積が小さいことが予想され、これは近年 n 型銅酸化物 $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ の ARPES 実験によって報告された、節近傍でのギャップの傾きが大きな非単調 d 波対称性をもつ超伝導ギャップの結果と一致する。

このように本論文ではミュオンスピン回転緩和法を用いた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の磁束格子状態の研究を行い、 n 型と p 型銅酸化物の比較を行なうことによって、両者の超伝導のキャリア濃度や超伝導秩序変数といった超伝導に関する本質的な特徴を明らかにするとともに、それらが p 型銅酸化物と質的に異なることを示すことにより“電子・ホール対称性”を実験的に否定し、銅酸化物超伝導の理論的理解の枠組みに一定の制限を加えることに成功した。

論文の審査結果の要旨

銅酸化物超伝導体では、電子相関により反強磁性絶縁体になっている母物質（モット絶縁体）に電流担体（キャリア）を添加することにより、異常な金属状態とそれに付随する超伝導が発現する、という見方が有力である。特に、異常金属の起源を強い電子相関によるものと捉え、その極限から出発する t - J モデルの様な理論では、異常金属相や超伝導相での電子状態はバンドの詳細を除いて本質的にキャリアの符号によらないため、電子・ホールいずれにおいても同じ機構で超伝導が発現する（電子・ホール対称性）と予想されている。

このような背景の下で、佐藤君は、銅酸化物において電子ドーピング系とホールドーピング系で現れる超伝導状態に質的な違いがないかどうかを実験的に検証することにより、超伝導の発現機構についての理論モデルに対して実験的に一定の制限を課すことができることに注目し、従来研究が遅れていた電子ドーピング型銅酸化物超伝導体の超伝導状態（磁束格子状態）をミュオンスピン回転・緩和法（ μ SR）により詳細に研究した。

研究対象となった物質は無限層ペロブスカイト構造を取る $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ (SLCO)という銅酸化物であり、同じ電子ドーピング系として従来よく研究されていた T' 相 214 化合物に比べて希土類イオンを含まないため、希土類からの大きなランダム磁場のバックグラウンドなしに μ SR によって CuO_2 面の磁性や超伝導状態を観察することが出来る、という特徴を持つ。

佐藤君は実験試料の作成とそのバルク測定による評価も自身で行なうとともに、キャリア濃度 $x=0.10, 0.125, 0.15$ の試料について詳細な μ SR 測定とその解析を行なった。その結果、キャリア濃度のいかにかわらず、試料が温度の低下とともに乱れた磁性を示す相と常磁性相に分離するとともに、前者が横磁場中で正の周波数シフトを示すこと、さらに超伝導転移温度 T_c 以下において主に後者に対応すると考えられる成分で磁束格子形成に伴う負の周波数シフトを示す非対称な磁場分布が現れることを明瞭に観測した。佐藤君は、これらシフトの違いを利用して2つの成分を解析により分離し、主に超伝導を示す成分のみについて磁場侵入長 λ を精度よく決めることに成功した。さらに、 λ の磁場依存性の測定結果から超伝導秩序変数が非等方的であることを示すとともに、 λ から見積もられる超流体密度（ $-$ キャリア濃度）がドーピング濃度 x から見積もられるものよりも桁違いに大きく、いわゆる $1+x$ の大きなフェルミ面に対応していると考えられる状況にあることを明確に示した。これは該当するキャリア濃度において既に「モット絶縁体にキャリアをドーピングした金属」という描像が成り立たず、むしろ通常の金属相として振る舞っていることを意味しており、ホールドーピング系との対照が鮮明になった。またこれらの結果は、同物質に関する先行した2つの μ SR 実験の間に見られた一見相矛盾する結果が、実は乱れた磁性相と常磁性（超伝導）相への相分離によるものであったことも示し、同物質について初めて首尾一貫した理解をもたらしたものと言える。

以上の結果は、当該分野に新しい知見を付け加えたと評価するに十分な内容であり、審査委員会は全員一致で、本論文の内容を博士の学位授与に値するものと判断した。