

平成23年度 博士論文

ミュオンナイトシフトによる  
銅酸化物超伝導体 (Bi,Pb)2201 の  
擬ギャップ状態の研究

総合研究大学院大学  
高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
5年一貫制博士課程

20071352 宮崎 正範



# 論文要旨

超伝導現象が発見されてより1世紀、銅酸化物超伝導体が発見されてより四半世紀。今だにその発現機構の全ては明らかにされておらず超伝導への謎は尽きない。

本研究で対象とする銅酸化物超伝導体の物質群は、高い超伝導転移温度を示すだけでなく、母物質の反強磁性モット絶縁体に始まり、スピングラス状態、超伝導揺らぎに関連していると考えられるネルンスト効果、そして擬ギャップ状態といった変化に富む、興味深い物理現象を多く示す。これら超伝導相の周りで起こる種々の物理現象がどのように超伝導と関係しているのか？あるいはしていないのか？ということ明らかにすることは、高い超伝導転移温度をもつ原因を明らかにし、そして室温で超伝導となる物質を探査する糸口のヒントになると考えられる。その中で、特に注目されている現象は、超伝導の発現と関係しているかもしれないと考えられている擬ギャップ状態である。

本論文では、この10年間で高純良試料作成技術及び測定技術の向上により劇的にその実態が明らかにされつつある擬ギャップ状態の研究成果を踏まえて、これまで行われていなかったミュオンスピン回転法 ( $\mu$ SR 法) を用いたミュオンナイトシフト測定から、さらに新しい知見を得ようと試みた。

これまで、ミュオンナイトシフトでは、磁性からの寄与が少なからず存在するため、基底状態までミュオンナイトシフトによる擬ギャップ状態の観測が困難であると考えられ、ほとんど測定が行なわれてこなかった。しかし、他の銅酸化物超伝導体と比べて磁気相関が非常に弱いと考えられている  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201) に注目することで、 $\mu$ SR 測定として初めて擬ギャップの直接観測に成功し、かつ不足ドーパ～過剰ドーパの幅広いドーパ領域に渡る複数のホール濃度で系統的測定を行なった。その結果、擬ギャップ形成に伴い消失する状態密度はホール濃度によらず一定であるという新しい知見を得るとともに、 $T=0$  K の基底状態では  $k$  空間で擬ギャップとは別に、金属的な状態にある電子 (又はホール) が存在していることが明らかとなった。そして、 $k$  空間において擬ギャップと超伝導は別の物理現象であり、直接的な前駆現象ではないという結論を得た。

さらに高横磁場  $\mu$ SR 実験のミュオンスピン緩和率の温度依存性から、異なる起源を持つと考えられる2つの磁場誘起磁性の存在を示唆する結果を得た。これらは、強磁場に

よってスピン揺らぎが抑制される事で磁性が誘起されたと考えられる。この2つの磁場誘起磁性は、ミュオンスピン緩和率の温度依存性が変化する特徴的濃度のホール濃度依存性から、一方は反強磁性揺らぎに関係したもの、他方は超伝導に関係するスピン揺らぎである可能性を示唆した。これまで、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $\mu\text{SR}$  実験から、同様の温度依存性を示す磁場誘起磁性が最適ドーピング～過剰ドーピングを中心に報告されており、先に述べたもののうち後者について、その起源は不均一な磁場分布に起因するとしている。今回、 $\text{Bi2201}$  で観測された磁場誘起が同種の物理現象であるとするれば、 $\text{LSCO}$  の磁場誘起磁性の起源に関しても新たな知見を示唆したといえる。

本論文は、擬ギャップが超伝導の前駆現象を前提とするモデルに対して、これを否定するという厳しい制限を与えると共に、一方で本実験結果は、フェルミアークに相当する、 $k$ 空間で相分離され擬ギャップを形成していない金属的状态にあるキャリアが電気伝導や超伝導状態を担っていると理解する方が自然である事を示している。また基底状態におけるこの金属的な領域は、不足ドーピングでは超伝導相と共に出現し、ホールドーピングが進むとそれに伴い、その割合も増加する。これらの事実はモット絶縁体から少し離れた超伝導相から高ドーピング側では、その基底状態はバンド描像で理解できるとする考えとも一致する。以上のように理論モデルに対しても一定の制限を与えることに成功した。

# 目次

論文要旨	i
第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	4
1.2.1 着目する測定手法及び対象物質	4
1.2.2 本研究の目的	5
1.2.3 本論文の構成	6
第2章 ホール型銅酸化物超伝導体と擬ギャップ状態	7
2.1 銅酸化物超伝導体のモット絶縁体	7
2.2 磁性	9
2.2.1 磁氣的基底状態	9
2.2.2 磁場誘起磁性	11
2.3 超伝導揺らぎ	14
2.4 擬ギャップ状態	15
2.4.1 相図における理論的理解	22
2.5 単層型銅酸化物超伝導体 Bi2201	25
2.5.1 物質について	25
2.5.2 結晶構造	26
2.5.3 Bi2201 におけるホール濃度と $T_c$	27
2.5.4 磁氣的性質	27
2.5.5 フェルミ面の形状	28
2.5.6 擬ギャップ状態	29
2.5.7 超伝導揺らぎ	34

第 3 章	試料のバルク物性	36
3.1	試料の作製法	36
3.2	マイスナー磁化率	36
3.3	ホール濃度の見積もり	37
3.3.1	ホール効果測定	38
3.3.2	$T_c$ からの見積もり	40
3.4	上部臨界磁場	42
3.5	一様磁化率	43
第 4 章	ミュオンスピン回転／緩和 ( $\mu$ SR) 実験	45
4.1	ミュオンスピン回転／緩和 ( $\mu$ SR) 法	45
4.1.1	特徴	45
4.1.2	原理	46
4.1.3	実験装置	48
4.2	磁氣的基底状態の観測	50
4.2.1	実験法：零場／縦磁場 $\mu$ SR 実験	50
4.2.2	核双極子スピン緩和	50
4.2.3	久保－鳥谷部関数－内部磁場がガウス分布する場合の ZF- $\mu$ SR	51
4.2.4	久保－鳥谷部関数－内部磁場がガウス分布場合の LF- $\mu$ SR	52
4.3	超伝導状態の観測と超流体密度（クーパー対電子密度）の見積もり	54
4.3.1	第二種超伝導体の磁束格子状態	54
4.3.2	超伝導状態の磁束格子状態の磁場密度分布と磁場侵入長	54
4.3.3	超流体密度の見積もり	54
4.3.4	実験法：横磁場 $\mu$ SR 実験	55
4.4	ミュオンナイトシフト測定	56
4.4.1	原理	56
4.4.2	実験法：高横磁場 $\mu$ SR 実験	58
第 5 章	(Bi,Pb)2201 の $\mu$ SR 実験結果	60
5.1	磁氣的基底状態	60
5.1.1	縦磁場 $\mu$ SR 実験の結果と解析関数の決定	60

5.1.2	零磁場 $\mu$ SR 測定の結果 . . . . .	61
5.2	超伝導特性 . . . . .	62
5.2.1	横磁場 $\mu$ SR 実験の結果 —弱磁場依存性 . . . . .	62
5.2.2	横磁場 $\mu$ SR 実験の結果 —温度依存性 . . . . .	65
5.2.3	磁場侵入長と超流体密度の見積もり . . . . .	66
5.2.4	ピン止め効果 . . . . .	67
5.3	擬ギャップ状態 . . . . .	69
5.3.1	ミュオンナイトシフト測定 . . . . .	69
5.3.2	解析 . . . . .	71
5.3.3	擬ギャップ温度及び擬ギャップの大きさの見積もり . . . . .	73
5.4	状態密度のホール濃度依存性 . . . . .	74
5.5	磁場誘起磁性と超伝導揺らぎ . . . . .	77
5.5.1	高横磁場下 (60 kOe) のミュオンスピン緩和率の測定結果 . . . . .	77
5.5.2	高横磁場 $\mu$ SR の磁場依存性 . . . . .	79
<b>第 6 章</b>	<b>考察</b>	<b>82</b>
6.1	ミュオンナイトシフトのホール濃度依存性 . . . . .	82
6.1.1	ミュオンナイトシフトの解釈—磁性によるシフトの可能性の排除 . . . . .	82
6.1.2	他の実験手法との比較 —擬ギャップ温度 $T^*$ による比較 . . . . .	82
6.1.3	他の実験手法との比較 —ギャップの大きさ $\Delta^*$ による比較 . . . . .	83
6.2	状態密度のホール濃度依存性 . . . . .	85
6.2.1	基底状態における状態密度のホール濃度依存性 . . . . .	85
6.2.2	超流体密度 $n_s$ と $K_{T=0K}$ のホール濃度依存性 . . . . .	86
6.2.3	基底状態における運動量 ( $k$ ) 空間での理解 . . . . .	87
6.3	擬ギャップの起源について . . . . .	90
6.4	高横磁場下のミュオンスピン緩和率 . . . . .	91
6.4.1	2つの起源の異なる緩和率の増大 . . . . .	91
6.4.2	$T_m$ の起源について . . . . .	92
6.4.3	超伝導に関係したスピン揺らぎ $T_{sf}$ の起源について . . . . .	94
<b>第 7 章</b>	<b>結論</b>	<b>96</b>

参考文献	98
付録	108
謝辞	119

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

今より、百年前の1911年、カマリン・オネス (Heike Kamerlingh Onnes) は、その3年前に液化に成功した液体 He を用いて水銀を 4.19 K まで冷却することで電気抵抗が突然、零になるという超伝導現象を発見した。その後、マイスナー、オクセンフェルトによるマイスナー効果の発見 (1933年)、ギンツブルク、ランダウによるギンツブルクランダウ理論 (GL 理論、1950年)、クーパーによるクーパー対形成の理論 (1956年)、そして超伝導形成を担うクーパー対は格子のフォノンによるというバーディーン、クーパー、シュリーファーによる BCS 理論 (1957年) により超伝導現象への理解は一応の終着を得て、全て解き明かされたと考えられた。

しかし、1986年 IBM チューリッヒ研究所のベドルノーツ (Bednorz) とミュラー (Müller) により 30 K にもおよぶ超伝導転移温度 ( $T_c$ ) をもつ銅酸化物高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  が発見され [1]、それまで格子フォノン機構による超伝導発現では、最大の  $T_c$  は 40 K ほどであると考えられており、この BCS 理論の壁に迫る転移温度であった。その半年後には、イットリウム系銅酸化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  で転移温度が 93 K に達したのを皮切りに、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  で  $T_c=107\text{K}$ 、タリウム系銅酸化物  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  の  $T_c=125\text{K}$  と、わずか 2、3 年という短い間に驚異的な  $T_c$  の上昇を見せた。現在最も高い  $T_c$  を持つ銅酸化物高温超伝導体は  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  の 135 K である [2] (高圧下で  $T_c=164\text{K}$  [3])。

これほど高い  $T_c$  は、BCS 理論のフォノン機構では説明がつかない。この高い超伝導転移温度を示す物質の共通点は、 $\text{CuO}_2$  面がブロック層と呼ばれる絶縁層に挟まれた層状のサンドイッチ構造をもつという点である。これにより、 $\text{CuO}_2$  面は二次元的性質を持ちここで電気伝導や超伝導を担っている。一方  $c$  軸方向へは、ブロック層との間でジョセフソン接合により繋がっている [4]。また、ブロック層に挟まれる  $\text{CuO}_2$  面の数が、1 枚、2 枚、3 枚と増えるに従い、 $T_c$  が上昇するが、4 枚以降では徐々に減少していく傾向にある。

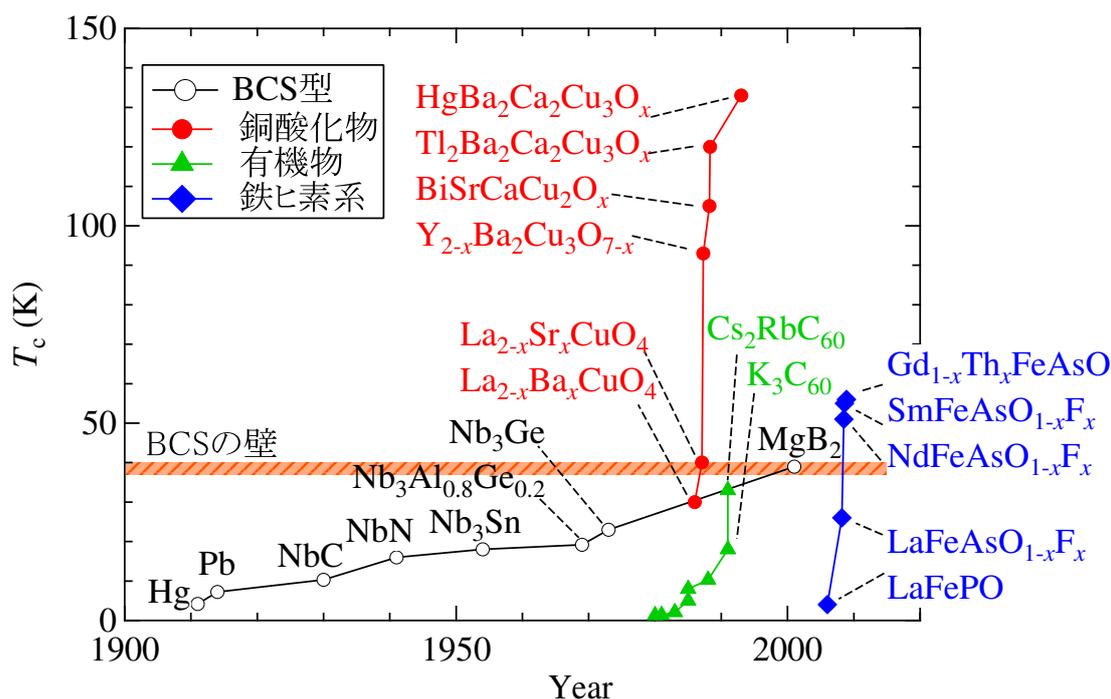


図 1.1: 主な超伝導体の超伝導体転移温度  $T_c$  とその発見された年。

ここに挙げた高い  $T_c$  を示す物質群は全てホールドーピング ( $p$ ) 型銅酸化物超伝導体である。さらに、このホールドーピング型における特徴的な物理現象の 1 つに擬ギャップ状態というものがある。擬ギャップ状態の内側に常に超伝導相があるように見えること、特に過剰ドーピングでは超伝導相と接し、 $T_c$  と擬ギャップが消えるところが同じように見えることから、超伝導と擬ギャップに関係があるように思われていたが、最近の報告ではこの 2 つは別の異なる物理現象であるとする報告が多い。さらに、擬ギャップとは異なる別の超伝導に関係した電子対形成ギャップの存在が報告されてきている。

そして擬ギャップ状態の研究は、その起源を明らかにすることで、これほどまでに高い  $T_c$  を示す原因が分かり、さらに高い  $T_c$  を持つ超伝導物質、究極は室温超伝導物質探査のヒントを与えてくれるのではないかという Motivationのもと、世界中の物性研究者により四半世紀に渡り研究が続けられている。

## Phase diagram of high- $T_c$ cuprates

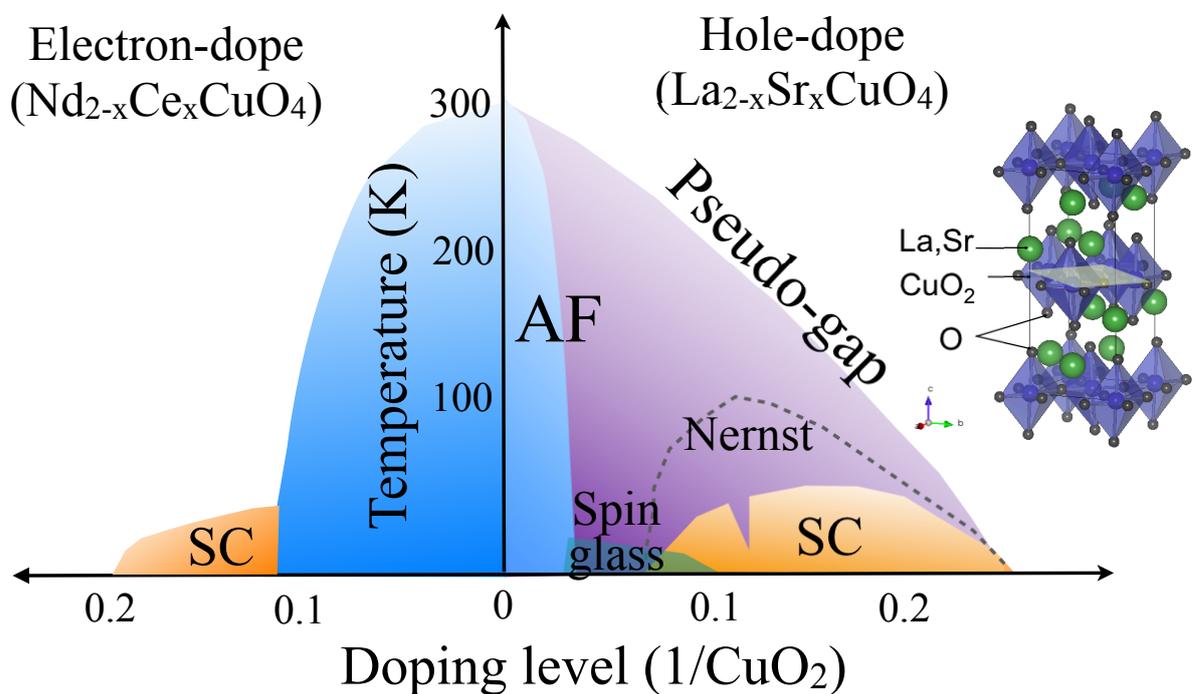


図 1.2: 銅酸化物超伝導体の電子ドーピング型 ( $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) 及びホールドーピング型 ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) の相図。相図の枠外 (右) は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の結晶構造。AF は反強磁性転移温度  $T_N$  以下の反強磁性状態 (AF 相: Antiferromagnetic phase)、SC は超伝導転移温度  $T_c$  以下の超伝導状態 (SC 相: Superconducting phase) をそれぞれ示す。

## 1.2 研究の目的

### 1.2.1 着目する測定手法及び対象物質

これまでの得られた知見の更なる理解を深める為には、これまで行われていない実験手法による実験事実を積み重ね解決へのアプローチをする必要がある。そこで、非常に磁気敏感かつ物質全体のバルクの性質をミクロな視点からプローブすることができるミュオンスピン回転／緩和法（以下  $\mu$ SR 法）に注目した。

フェルミ面に状態が存在する金属状態にある場合、パウリ常磁性が電子の状態密度に比例することから、ナイトシフト測定における周波数シフトは状態密度を反映した観測量と解釈する事ができ、そのシフトの変化は状態密度の変化として理解する事ができる。母物質近傍のモット絶縁体状態を除けば、“フェルミ面に状態が存在する金属的状态”と考えられる為、ナイトシフト測定による擬ギャップ状態は可能であると考えられる。そこで、擬ギャップが観測されている NMR のナイトシフト測定とよく実験手法が似ている、 $\mu$ SR 法の 1 つであるミュオンナイトシフト測定から擬ギャップ状態の観測が可能であると考えた。

しかし、擬ギャップへの理解が遅れた原因の一つに、擬ギャップとはどういう物理現象なのかはつきりしていなかったという点が挙げられる。即ち、状態密度の減少によるエネルギーギャップなのか？あるいはスピン励起によるギャップなのか？、ということである。これは、それぞれの測定プローブでは、異なる観測量であり、時に違う物理現象を観測している場合には整合性がとれず理解への混乱をもたらす。例えば、擬ギャップが観測されはじめるオンセット温度  $T^*$  なのか？、スペクトルスコピーで観測されるようなギャップサイズなのか？である。このギャップサイズを温度に換算すると  $T^*$  の 3 倍から 5 倍程度も大きくなる場合があり、本当に同じ物理現象を観測しているのか？、あるいは表面の効果があり、これにより大きなギャップサイズを見積もっているのか？といった問題が付きまとっている。そもそも、擬ギャップをクロスオーバーと考えると明確な転移ではないので、 $T^*$  というのは明確に決められない曖昧な観測量であり、物理的に意味を持たない値となってしまう。

ここで、これらの問題を解決する 1 歩として、同じ測定でこれらを結ぶことが大切であると考えた。本研究のミュオンナイトシフト測定を例にとれば、擬ギャップが観測されはじめるオンセット温度  $T^*$  と温度依存性等からギャップの大きさの両方を見積もることで、ギャップの大きさという物理的意味も持つ同じ物理量を扱い、スペクトルスコピーで見積もられる擬ギャップの大きさと比較し、はじめて議論することが可能となる。

これまで擬ギャップ状態を  $\mu$ SR で直接観測した報告はない。また同様に、超伝導揺らぎについても  $\mu$ SR で相図を示し明確にこれを観測したという報告もなされていない。

これまで、 $\mu$ SR で擬ギャップが観測されてこなかった原因は、磁気秩序や強い磁気相関が存在するとこれらの信号よりも極めて小さな変化を示す擬ギャップの情報（状態密度の変化）は飲み込まれ観測不能になってしまうという点が挙げられる。その為、非常に弱い磁気相関を持つ物質系を選ぶ必要がある。銅酸化物超伝導体の中で最も研究されている LSCO との比較を行い、そのユニバーサルリティを確かめる為には、同じ単層系かつ幅広いドーピング可能領域を有する物質系がよい。そして単層系で、超伝導を示さない不足ドーピングから超伝導が消える過剰ドーピングまでの超伝導相を覆う幅広いドーピング領域を有する物質は、今のところ LSCO と Hg1201 ( $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ) と Bi2201 の 3 種類である。また得られた結果の解釈の任意性を少なくする為には、極力擬ギャップ状態のみを観測したい。そこで可能な限り超伝導の効果を排除する工夫として、測定は上部臨界磁場 ( $H_{c2}$ ) 以上の磁場  $H > H_{c2}$  で行うことが望ましい。多くの銅酸化物超伝導体では  $H_{c2}$ =数百～千 kOe と実験室系では到達できない磁場が必要となる。Bi 系では、ab 面と c 軸方向に非常に大きな異方性を持ち、La ドーピングによる Bi2201 では、c 軸に平行な印可磁場で、 $H_{c2}$ =10 T 程度と比較的低い  $H_{c2}$  が報告されている [5]。以上の点を踏まえ、超伝導相の周りでスピングラスを含む磁気秩序状態が報告されていなかった Bi2201 に注目した [6]。

## 1.2.2 本研究の目的

本研究で対象とする Bi2201 では、c 軸方向の電気抵抗率から二種類の異なる擬ギャップ状態が観測されたと報告されている。そこで、ミクロな視点から同様の物理現象をミュオンナイトシフト測定から観測できるものと考えた。

これまでの研究背景を踏まえて、本研究では次のことに対して新たな知見を得ることを目的とする。

1. ミュオンナイトシフトから直接、擬ギャップ状態を観測し、相図を得る。
2. 擬ギャップ状態の他の実験手法との整合性の確認を行う。
3. 擬ギャップの起源について、これまでの実験結果を踏まえて考察する。
  - i) 擬ギャップ状態は、超伝導の前駆現象（超伝導揺らぎ）か？
  - ii) 擬ギャップと超伝導は同種の「相」なのか？、あるいはそれぞれ独立の別種の物理現象なのか？
  - iii) 擬ギャップと超伝導の共存関係、競合／共助関係はどのようになっているのか？
4. 擬ギャップと超伝導及び超伝導揺らぎとの関係を明らかにする為の新たな情報を

得る。

本研究では次のような手順で実験を行う事で、上記の目的達成を図った。

1. 磁気秩序状態が存在するのか、明らかにする為に磁気基底状態を零磁場  $\mu\text{SR}$  を行う。
2. 擬ギャップと超伝導との関係性を明らかにする為に、超流体密度  $n_s$  を横磁場  $\mu\text{SR}$  測定から見積もる。
3.  $H > H_{c2}$  の磁場でミュオンナイトシフト測定を行い、擬ギャップ状態の観測を試みる。そして、変化が現れる擬ギャップのオンセット温度  $T^*$  とエネルギーギャップを観測するプローブと比較可能にする為に、擬ギャップの大きさ  $\Delta^*$  を見積もり、磁気相図を得る。
4. 得られた実験結果から、他の実験手法との比較、及びその起源について考察する。

### 1.2.3 本論文の構成

本論文は、次のような構成となっている。

第1章の序論で、これまでの歴史的な研究背景の概要と研究目的を述べる。第2章では、具体的にホール型銅酸化物超伝導体の先行研究について説明を行ない、Bi2201の擬ギャップ状態を中心にこれまで明らかになっている様相について示す。第3章は、本研究で用いた試料についての基礎的なバルク物性について述べる。第4章は、本研究で主に用いた  $\mu\text{SR}$  法を中心に実験手法について説明を行なう。そして、第5章はミュオンナイトシフト測定を含む  $\mu\text{SR}$  実験の結果を示し、第6章で、擬ギャップと超伝導の相関関係及び、状態密度のホール濃度依存性を中心に考察を行ない、そして第7章で本研究で新たに得られた知見と考察の結果導きだされた、擬ギャップは超伝導の“直接的”な前駆現象ではないという結論を述べる。

なお、本論文では cgs 単位系を用いた。

## 第2章 ホール型銅酸化物超伝導体と擬ギャップ状態

### 2.1 銅酸化物超伝導体のモット絶縁体

これまで最も研究されている銅酸化物超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) は、最初に発見された銅酸化物超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  の Ba を Sr で置換する事で、 $T_c$  が 40 K 付近まで上昇した。これらはホールドーピング (p) 型銅酸化物と呼ばれ、3 価の La を 2 価の Sr または Ba に置換していくことでホールをキャリアとして  $\text{CuO}_2$  面にドーピングできる。ホールドーピングの場合、置換量  $x$  による  $\text{CuO}_2$  当りのキャリア量は、 $1 - x$  と記述されると直感的に考えられる。しかし、実際にはドーピングされたホールは  $\text{CuO}_2$  面内の O  $2p_\sigma$  軌道に主に入り、Cu の  $(x^2 - y^2)$  軌道の下部ハバードバンド (LHB: Lower Hubbard Band) に存在する電子のスピンの強くと強く結合し、ザン=ライス一重項 (Zhang-Rice spin singlet) を形成する。その為、ドーピングされたホール自身がプラスのキャリア  $p$  となり実効的に、 $p = x$  と記述される方がより正しいと考えられている [7]。母物質では、 $\text{Cu}^{2+}$  で  $3d^9$  の電子配置を持ち、電子相関を考慮しないバンド理論からは  $d_{x^2-y^2}$  軌道に電子が 1 つだけ占有された金属状態であることが予想される。しかし、実際には電子間の強いクーロン相互作用の反発により電子が局在化し反強磁性を示す。これは、同一 Cu サイトでの二重占有が禁止される場合、バンドが二つに分裂しモット (Mott-Hubbard) 絶縁体になると考えられている。ここに、電子またはホールをキャリアとしてドーピングすることで電子は動けるようになり、モット絶縁体から金属状態へと移行していく。それに伴い、僅かなホールドーピングで反強磁性相は消え、そして LSCO ではスピングラス相を経て超伝導相が姿を現す。

このように銅酸化物超伝導体は、強い電子相関を持ち、母物質での最近接 Cu 原子間の交換相互作用  $J$  の大きさは 1000 K 以上にも及ぶ。この反強磁性相関による強いスピン揺らぎが、BSC 理論におけるフォノンに代わるクーパー対形成を促す相互作用となっていると考えられている。

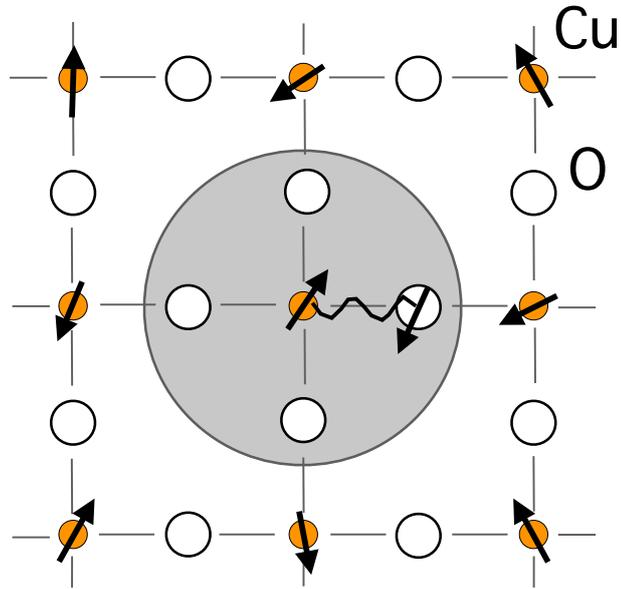


図 2.1: Zhang-Rice 一重項の概念図。

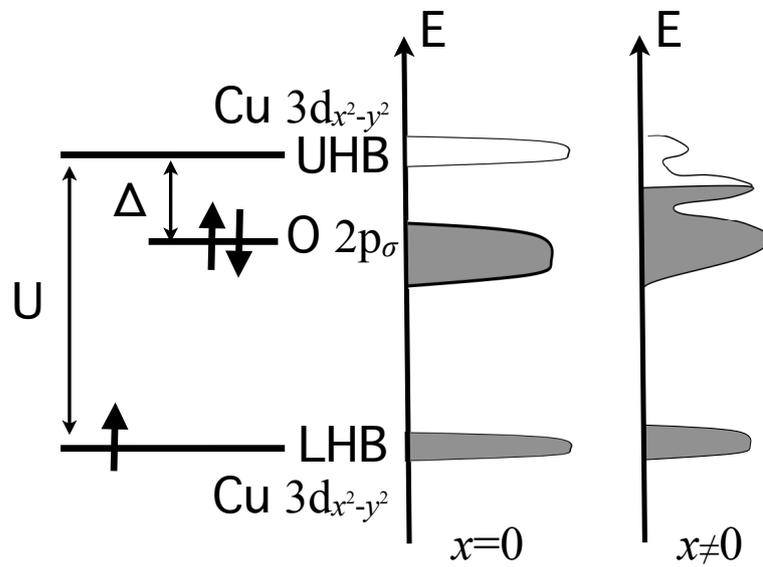


図 2.2: 銅酸化物超伝導のバンド描像。母物質におけるモット絶縁状態 ( $x=0$ ) とホールをドーピングした時の  $\text{CuO}_2$  面 ( $x \neq 0$ ) の電子構造の模式図。

## 2.2 磁性

### 2.2.1 磁氣的基底状態

母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  は、モット絶縁相にあり、そのネール温度  $T_N$  はそれぞれ約 240 K と約 420 K である。最近接の Cu 原子間の交換相互作用  $J$  の大きさが 1000 K 以上であることを考慮すると小さな  $T_N$  である。一様磁化率  $\chi$  の温度依存性は、 $\chi \propto 1/(T + \theta)$  の振る舞いを示さず、むしろ低次元スピン系で良く知られるような、低温にいくに従って  $\chi$  が減少する傾向を示す。このことから、小さな  $T_N$  はスピン系の低次元性を反映し揺らぎが大きくなっている為と考えられている。高温から低温に向かって  $\chi$  が減少する現象は、 $T_N$  以上から反強磁性相関が発達していることも意味している。そして、 $T = T_N$  ではすでに短距離秩序が大きく発達している為、 $\chi$  に異常がほとんど現れない。ただし、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  では結晶構造上の特徴に由来するスピンキャンティングが  $T < T_N$  で存在しているため、 $T_N$  で僅かに異常が現れる [10, 11]。なお初期の段階においてこの反強磁性相の発見には  $\mu\text{SR}$  が威力を発揮した [12]。

モット絶縁体の母物質にホールをドーピングしていくと、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) ではわずか  $x = 0.02$  以上で  $T_N$  は消失し、スピングラス相 ( $T_g$ ) が現れ、 $x = 0.04$  付近から超伝導 ( $T_c$ ) が出現する。LSCO の基底状態において、このスピングラス相と超伝導相は、 $x = 0.15$  付近まで共存している (図 2.3(a))。また  $1/8$  にあたる  $x = 0.125$  付近では、ホール、電荷、上下スピンの 4 倍周期で規則正しく整列する様子が中性子から観測され、これをストライプ構造と呼ぶ [13]。特に  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では顕著に現れる。この  $x$  が  $1/8$  付近では超伝導が抑制され磁性が発達することが知られている。

LSCO と同様に  $\text{CuO}_2$  面が単層で、頂点酸素を Cl に置換した  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  は、 $x = 0.02$  付近まで  $T_N$  が観測され、その後  $x = 0.12$  付近までスピングラス的な磁氣的基底状態を示す (図 2.3(b))。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  は上に示した単層系と異なり、 $p = 0.08$  付近まで  $T_N$  が観測される。そして、 $p = 0.05 \sim 0.08$  の領域では超伝導相と共存している。(図 2.3(c))。

さらに、 $\text{CuO}_2$  面が 5 層系の  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$  の Cu-NMR からは、 $\text{CuO}_2$  の層数を増やすに従い、反強磁性相間は強まり、反強磁性相の領域は広がっていくと報告している (図 2.3(d)、[20])。

YBCO 及び Hg1201 における偏極中性子散乱からは、不足ドーピングで反強磁性磁気秩序が出現する事を報告 [21, 22] しており、そのモーメントサイズは  $0.05\text{-}0.2\mu_B$  程度と小さく、 $\text{CuO}_2$  面上を軌道電流が流れることに起因するというシナリオが提唱されている。

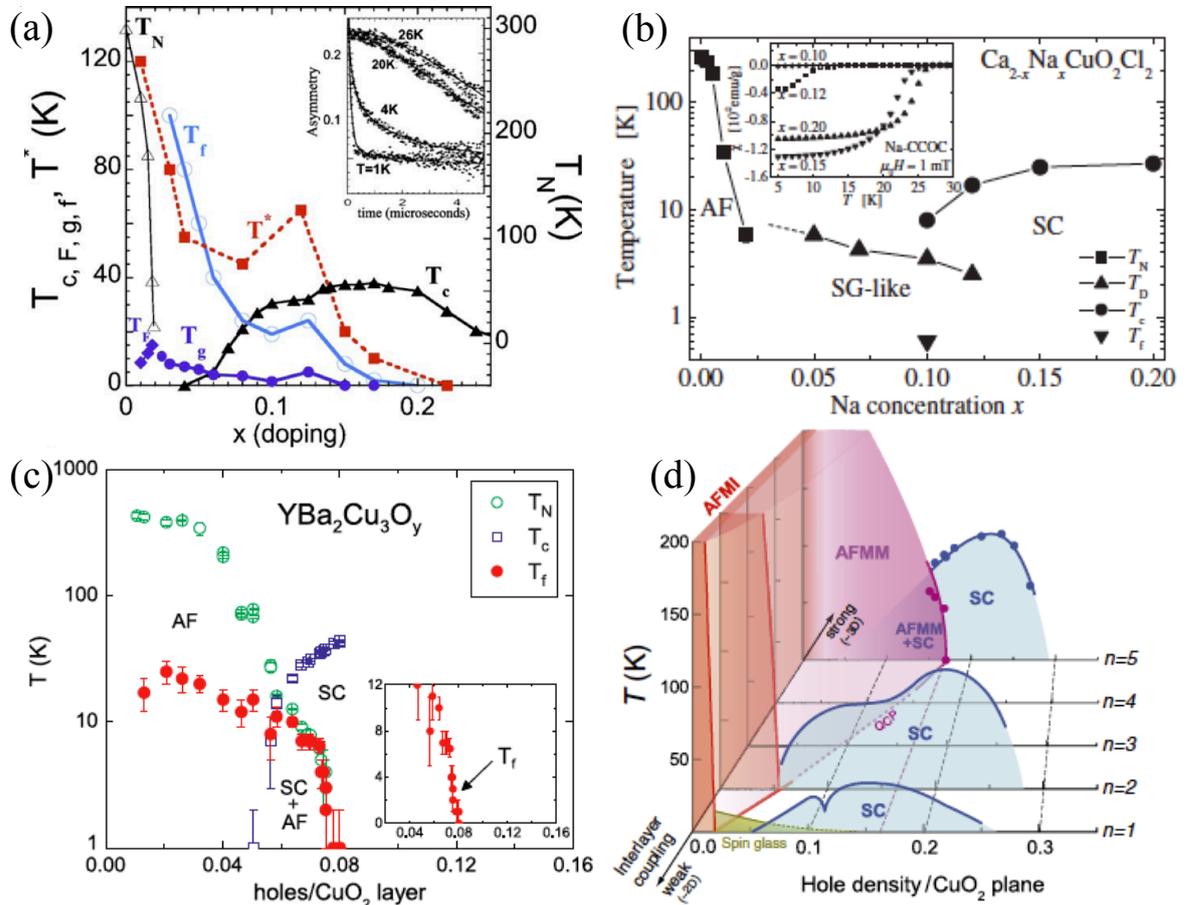


図 2.3: 種々のホール型銅酸化物超伝導体の磁気相図。  $T_N$  はネール温度、  $T_c$  は超伝導転移温度、  $T_g$  及び  $T_f$  は  $\mu$ SR から見積もったスピングラス温度とスピン凍結温度を示す。(a) 文献 [14] から引用。代表的な p 型銅酸化物超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (単層系) の磁気相図。挿入図は  $x = 0.08$  の零磁場  $\mu$ SR の時間スペクトル。  $T_F$  は 2 次スピン凍結温度。  $T_g$  は文献 [15, 16] から引用されたもの。  $T^*$  は面内電気抵抗から決定した金属的振る舞いから絶縁体的振る舞いへクロスオーバーする温度 [17]。(b) 文献 [18] から引用。  $\mu$ SR から決定した  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (単層系) の磁気相図。  $T_D$  は、スピン揺らぎが  $10^9 \text{ s}^{-1}$  以下になった温度をスピングラス的に転移した状態と定義された温度。(c) 文献 [19] から引用。  $\mu$ SR から決定した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  の磁気相図。(d) 文献 [20] から引用。  $n = 1$  (単層系) は  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の相図を、  $n = 2$  (2 層系) は  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  の相図をそれぞれ参考にしている。  $n = 5$  (5 層系) は  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$  は Cu-NMR で決定した磁気相図。

## 2.2.2 磁場誘起磁性

銅酸化物超伝導体で初めて、磁場誘起磁性が報告されたのは、LSCO ( $x = 0.10$ ,  $T_c = 27$  K) における、B. Lake らによる中性子散乱実験である [23]。彼らの報告によれば、反強磁性秩序を示すブラック点 (0.5, 0.5) から僅かに離れた格子非整合ピーク (0.5, 0.6175) は、1.9 K の零磁場下では小さなピークしか示さないが、14.5 T の強磁場下では大きなピークを示す (図 2.4(a), (b))。また、その温度依存性を見ると、磁場と共に磁場誘起磁性が見え始める温度が高くなっていく。さらに、1.9 K での磁場によって誘起される  $\text{Cu}^{2+}$  当りのモーメントサイズは、 $\sqrt{H}$  に比例する。B. Lake らは、この磁場誘起磁性は磁場により反強磁性揺らぎが抑制されることでストライプ相関が安定化し、反強磁性秩序化したと主張している。

$\mu\text{SR}$  から、LSCO で磁場誘起磁性 ( $H//c$  軸) を報告 [25] しており、さらに過剰ドープにおいても磁場誘起による不均一な磁性が存在していると主張している [27]。J. E. Sonier

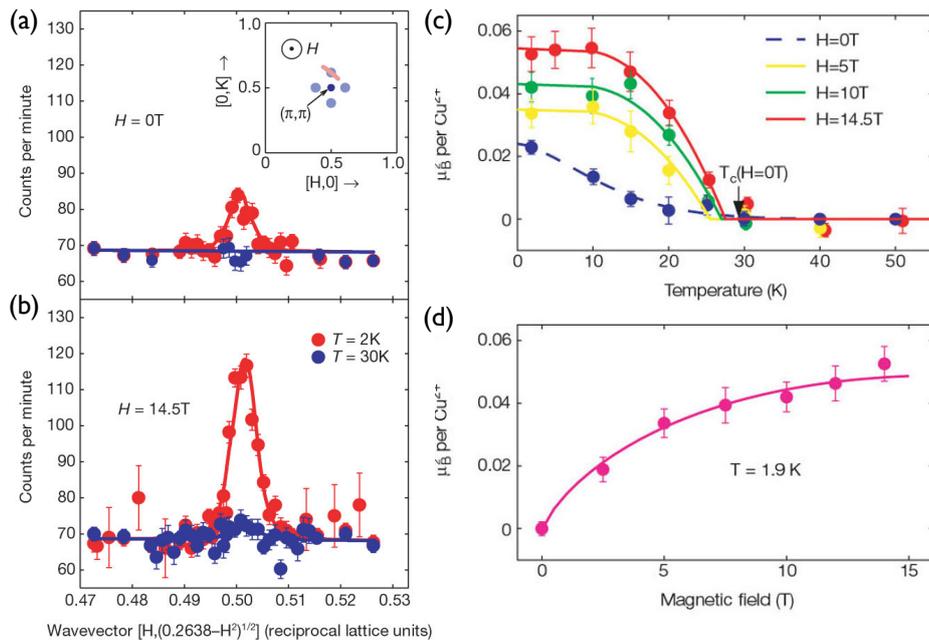


図 2.4: 文献 [23] から引用。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.10$ ) の零磁場/強磁場下中性子散乱実験結果。(a) 挿入図の黒点は、(0.5, 0.5) のブラック点を示し、 $x = 0$  の母物質で格子整合の反強磁性が観測される点。 $H=0$  T、2 K と  $T_c$  直上 30 K の (0.5, 0.6175) における格子非整合ピーク。(b)  $H=14.5$  T、2 K と  $T_c$  直上 30 K の (0.5, 0.6175) における格子非整合ピーク。(c) 各磁場における  $\mu_B^2/\text{Cu}^{2+}$  の温度依存性。(d) 1.9 K における磁場依存性。実線はフィッティング変数  $M^2 = 0.12\mu_B^2$  per  $\text{Cu}^{2+}$  を用いて、式  $M^2(H/H_{c2})\ln(H_{c2}/H)$  [24] でフィットした線。(c) と (d) は横音響フォノン測定を用いて補正が行なわれている。

による、 $x = 0.166$  の過剰ドープ LSCO における高横磁場 (HTF-)  $\mu$ SR の報告によれば、2つの磁場誘起磁性が観測されている図 2.5。1つ目は、横磁場ミュオンスピン緩和率  $\Lambda$  が温度依存性で  $T_m$  以下で急激に大きくなり、高磁場では、あまり磁場依存を示さないもの。2つ目は、 $\Lambda$  の温度依存性で、 $T_m$  以上の高温側から低温に向かって緩やかな温度依存性を示し、磁場に正比例する  $\Lambda$  の磁場依存性を示すものである。

$T_m$  以下では、静的かつ無秩序な磁束ガラス相 (Vortex glass phase) にあり [26]、 $T_m$  以上における正比例する磁場依存性は、磁場誘起による不均一な磁性によると主張している [28, 29, 30]。この不均一な磁場誘起磁性の根拠は、A. T. Savici らがスピン揺らぎの存在を確認する為に行なった高縦磁場  $\mu$ SR 実験 [25] では、縦緩和を示さず、緩和率から予想されるミュオンスピンの観測限界  $10^9 \text{ s}^{-1}$  以上の揺らぎにあると結論付けたことにある。その為、HTF- $\mu$ SR で観測された横磁場ミュオンスピン緩和率  $\Lambda$  には、スピン揺らぎの項はほとんど寄与せず、空間的に不均一に分布した磁性が正比例する  $\Lambda$  の磁場依存性を与えているという主張である。さらに G. J. MacDougall らは、 $\text{CuO}_2$  面に平行 ( $H//b$  軸) に磁場を印加した場合の横磁場ミュオン緩和率はほとんど温度依存性を示さないが、垂直 ( $H//c$  軸) に印加した場合では、この緩和率は低温にいくほど大きな緩和率を示すと報告している (図 2.6)。

また K. Kudo らによる、LSCO の熱電効果の測定から磁場誘起磁性を示唆する結果が報告されている [32]。

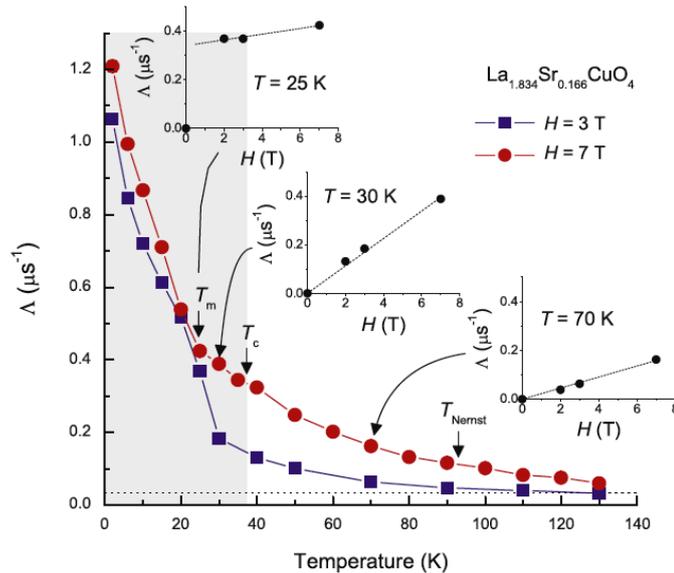


図 2.5: 文献 [30] から引用。 $\text{La}_{1.834}\text{Sr}_{0.166}\text{CuO}_4$  の HTF- $\mu$ SR の温度依存性と磁場依存性。

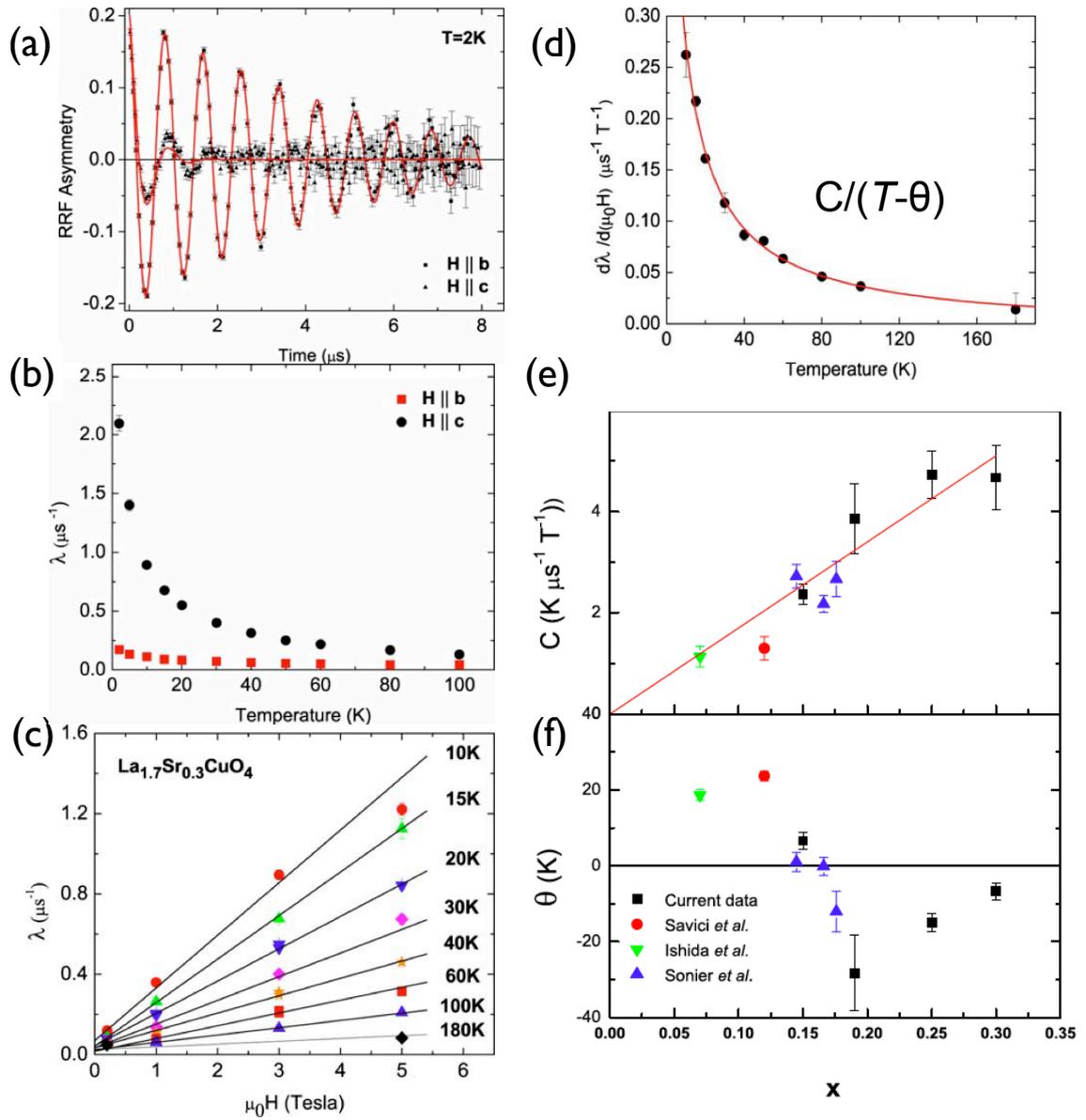


図 2.6: 文献 [28] から引用。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.30$ ) の HTF- $\mu\text{SR}$  測定。(a) 2 K、 $H=30$  kOe における、 $H//b$  と  $H//c$  の時間スペクトル。回転座標系 (RRF: Rotating Reference Frame) に載せて見やすくされている。(b)  $H//b$  と  $H//c$  の場合の  $H=30$  kOe 下の横磁場緩和率の温度依存性。(c)  $x=0.30$  の横磁場緩和率の磁場依存性。(d)  $x=0.30$  における、各温度の磁場依存性から求めた温度依存性。赤実線は、キュリー-ワイス則を仮定したフィット曲線。(e), (f) 各試料の温度依存性でキュリー-ワイス則のフィットから見積もった  $C$  及び  $\theta$ 。赤丸点 (Savici *et al.*) は文献 [25]、黄緑逆三角点 (Ishida *et al.*) は文献 [31]、紫三角点 (Sonier *et al.*) は文献 [29, 30] よりそれぞれ引用されたもの。

## 2.3 超伝導揺らぎ

超伝導は2次転移である為、転移には前駆現象が存在すると予想される。その状態はクーパー対の位相がインコヒーレント（非可干渉性）な状態、即ち位相が揃っていない状態にあるものを超伝導揺らぎと呼んでいる。

超伝導揺らぎによる、電気伝導度は $T_c$ 以上の常伝導相に超伝導揺らぎの効果による伝導度アスラマゾフラーキン (Aslamazo-Larkin) 項 (AL項) と真木ートンプソン (Maki-Thompson) 項 (MT項) の2つの項が寄与する。AL項は常伝導相において揺らぎによって生成されるクーパー対が運ぶ電流を表し、MT項は常伝導電子が運ぶ電流に対する超伝導揺らぎの効果に相当する。これら揺らぎ伝導度は磁場依存を示し、磁気抵抗から揺らぎ伝導度を求めることが可能である [33, 34, 35]。

電子に揺らぎが存在する場合、磁場下の電気伝導は直感的に揺らぎが存在する温度以下では、磁場により揺らぎが抑えられることで、電子の散乱が抑制され印加磁場の大きさと共に電気伝導が良くなっていくと理解できる。

銅酸化物に限らず多くの超伝導体では、 $T_c$  付近の一樣磁化率から見積もるオンセット温度  $T_c$  は、印加磁場を大きくすると準粒子励起により超伝導ギャップ (クーパー対) が印加磁

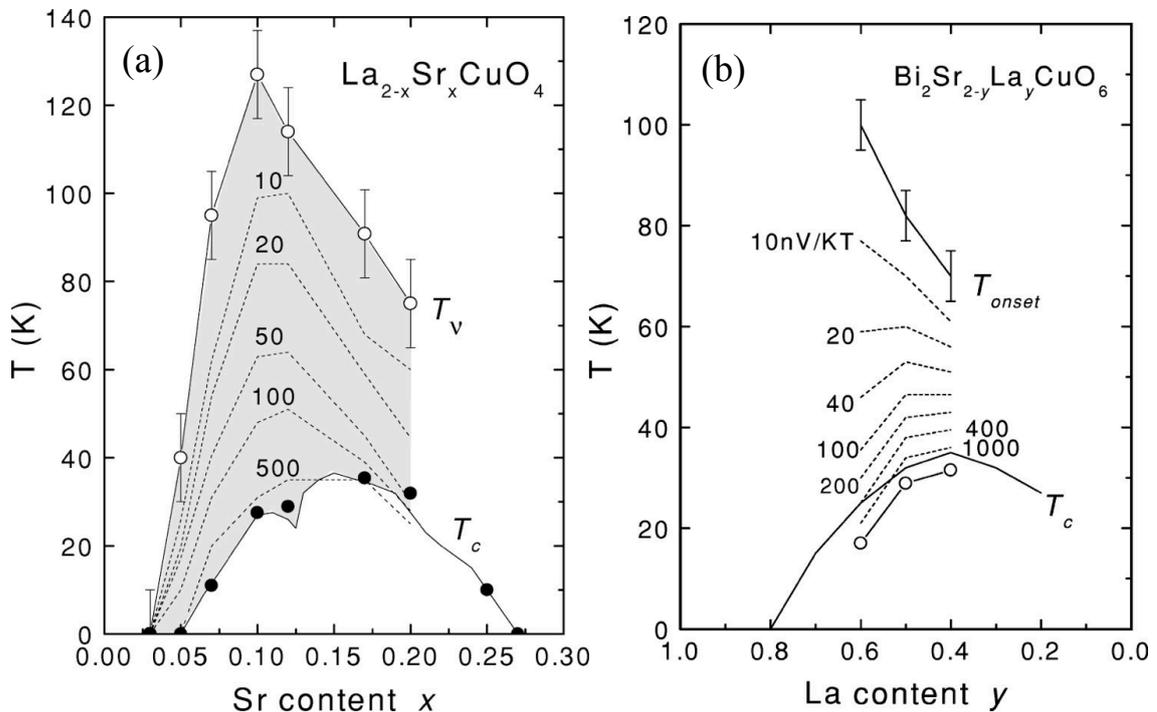


図 2.7: 文献 [37] から引用。(a)LSCO と (b)La-Bi2201 のネルンスト効果から得られたスピン揺らぎの相図。

場に伴い破壊されていき、低温側へシフトし小さくなっていく。しかし、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$  (Bi2212) の  $T_c$  付近の一様磁化率測定では、印加磁場と共に磁化の超伝導転移曲線はなまるが、 $T_c$  のオンセット温度は高温側へシフトしていくという異常が見られる。これは、超伝導揺らぎの影響に起因していると考えられている [36]。

ネルンスト効果（熱電効果）測定は、試料に磁場と熱勾配をそれぞれ垂直向きなるように加えると、これらの垂直方向に熱起電力（ネルンスト係数）が生じる。電子に揺らぎがある場合、ネルンスト効果測定で熱起電力の温度依存性を調べると、電子の揺らぎを原因とするネルンスト係数の増大として現れる。この異常が現れる温度のホールドープ依存性をとると、超伝導相を示す  $T_c$  ドームと相関するような形でこのドームを覆うようなホールドープ依存性を示す。このことから超伝導揺らぎにより、このような異常が見られると考えられている [37]。

## 2.4 擬ギャップ状態

擬ギャップは、はじめ核磁気共鳴 (NMR) の  $1/T_1T$  の温度依存性から、 $T_c$  より高い温度で超伝導ギャップとは別のスピニングャップ的振る舞いの存在として報告された [38, 39, 40]。運動量空間 ( $k$  空間) において、フェルミ面の状態数及びエネルギーギャップの波数依存性を直接観測することができる ARPES から、ギャップは  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  のアンチノード方向に波数依存性を持ち、フェルミ面全体に渡り完全に開いていないことから「擬ギャップ」と呼ばれるようになった。またフェルミ面は、擬ギャップが見え始める温度以下の  $T^* > T > T_c$  の範囲で、アンチノード方向から状態は消失するが、 $(\pi/2, \pi/2)$  のノード付近に状態がアークとして残り、フェルミアークと呼ばれる不完全なフェルミ面を形成した状態となる。

核磁気共鳴 (NMR) の  $1/T_1T$  の温度依存性から、 $T_c$  より高い温度で超伝導ギャップとは異なる、スピニングャップ的振る舞いの存在が報告された [38, 39, 40]。H. Yasuoka によれば、NMR の  $1/T_1T$  の温度依存性で極大を示す温度を  $T^*$  とし、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  では、 $T^* \sim 160$  K となり、250 K より高温側では反強磁性励起によるキュリー-ワイス的振る舞いが見られるとしている。 $T_1T$  に直した温度依存性で極小を示す温度を  $T_{\text{sg}}$  とし、 $T^*$  をスピニングャップ温度  $T_{\text{sg}}$  と定義している (図 2.8)。また、反強磁性励起によるギャップを仮定した時に見積もる励起エネルギーは  $\Delta/k=145$  K 程度であり、同様に求めたこれよりいくつかの低ドープ試料での励起エネルギーは、約 13~18 meV 程度であると報告している。これは、中性子散乱から確認された、スピン励起によるギャップの大きさ、約 16 meV 程度と良く一致する (図 2.9)。

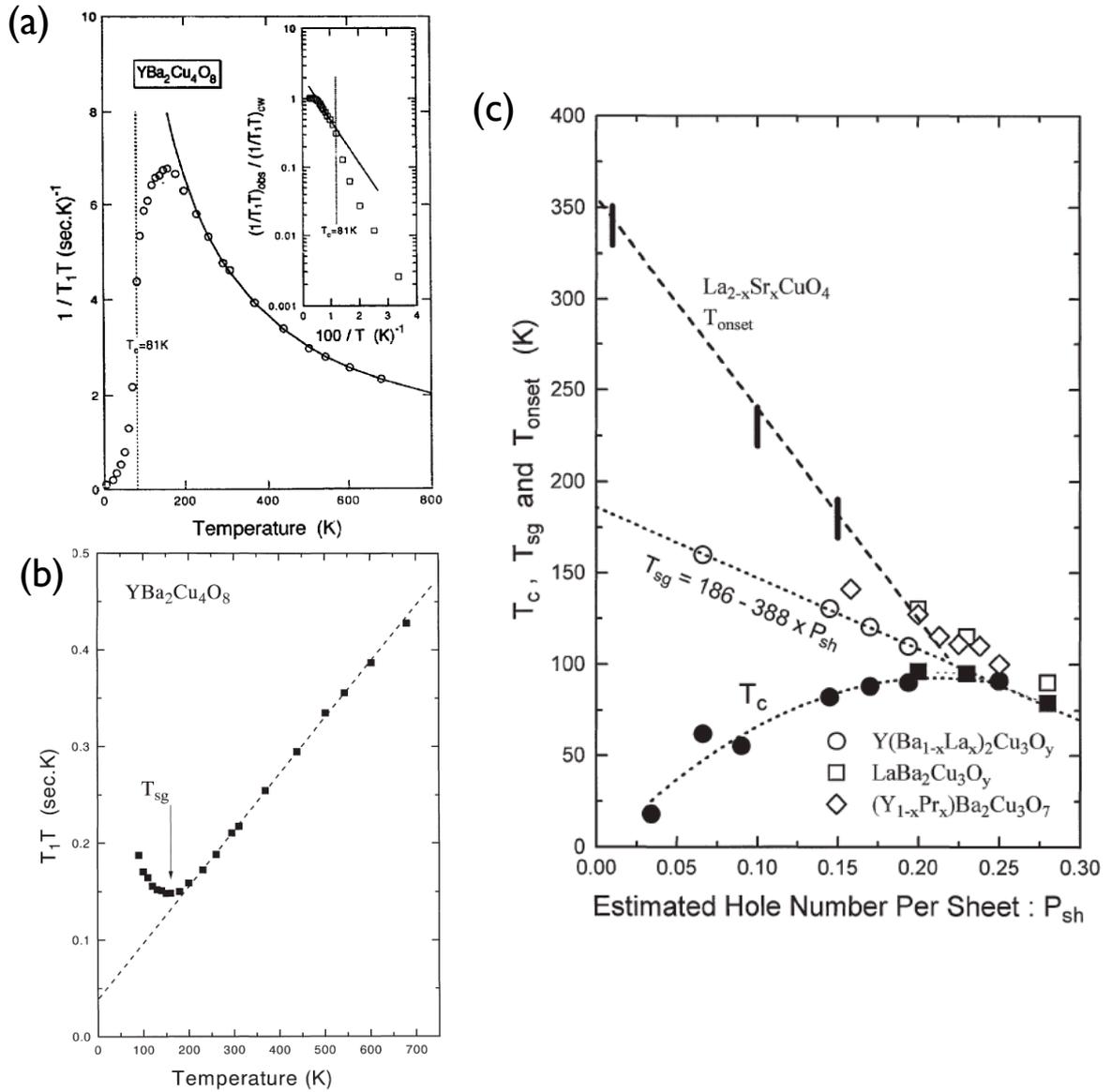


図 2.8: 文献 [48] より引用。(a)  $1/T_1T$  の温度依存性。極大が  $T^*$ 。250 K より高温は、キュリー-ワイス則によるフィット曲線。挿入図の実線は、 $T_c < T < T^*$  の範囲を  $(1/T_1T)_{\text{orb}} / (1/T_1T)_{\text{CW}} = A \exp(-\Delta/kT)$  でフィットを行ったもの。(b)  $T_1T$  の温度依存性。極小がスピンギャップ温度  $T_{\text{sg}}$ 。(c) 一枚当りのホール濃度における、 $T_c$ 、 $T_{\text{sg}}$ 、 $T_{\text{onset}}$  の相図。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の  $1/T_1T$  の温度依存性は  $T^*$  以上では、コリンハ則を良く満たし、温度変化しないため、減少し始める温度  $T_{\text{onset}}$  としてある。

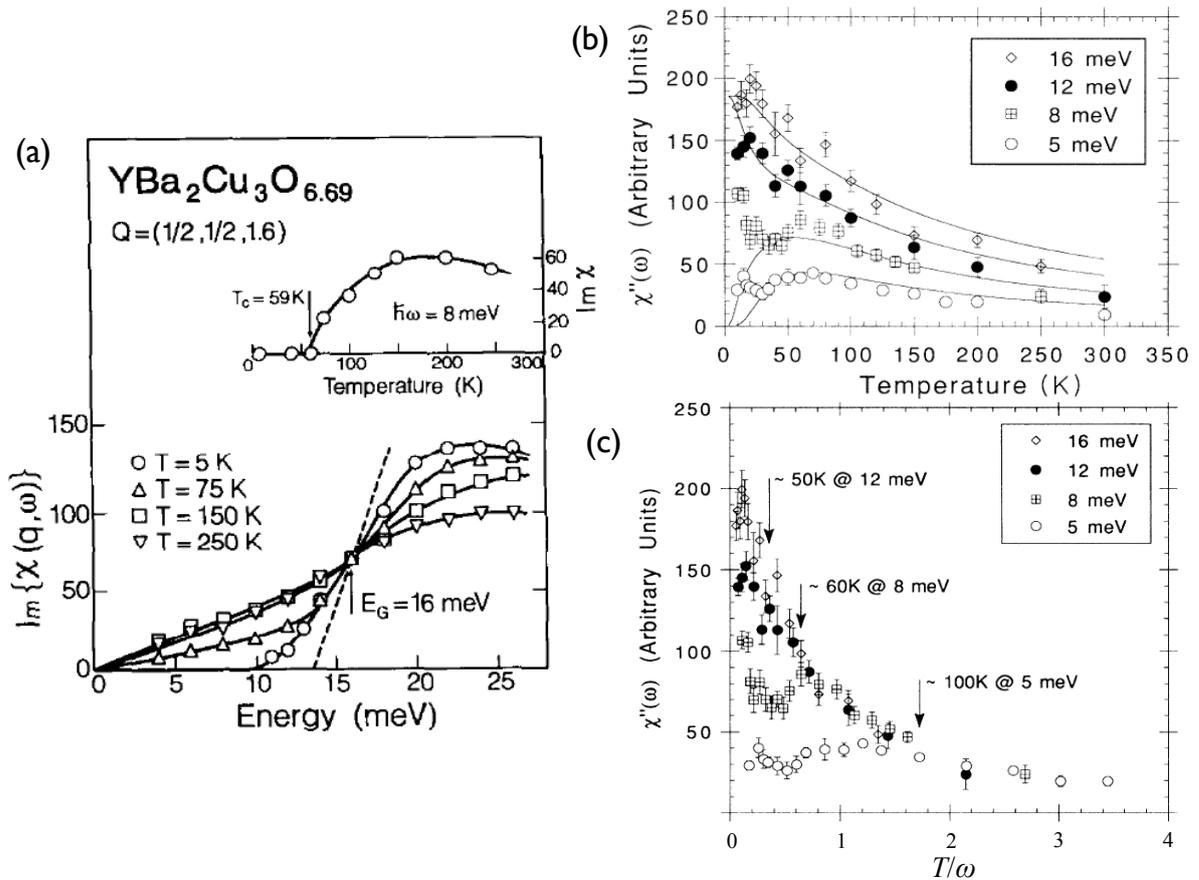


図 2.9: (a) 文献 [41] から引用。YBa<sub>2</sub>CuSr<sub>3</sub>O<sub>6.69</sub> ( $T_c \sim 59$  K) における、 $Q=(\pi, \pi)$  位置で観測された中性子散乱磁気励起スペクトル強度の  $\omega$  依存性。16 meV 付近にスピン励起によるエネルギーギャップが観測されている。(b),(c) 文献 [42] から引用。YBa<sub>2</sub>CuSr<sub>3</sub>O<sub>6.69</sub> ( $T_c \sim 53$  K) における、 $Q=(\pi, \pi)$  位置で観測された中性子散乱による磁気励起スペクトルから見積もられた動的磁化率  $\chi''$  の温度依存性。(b) の実線は、 $\chi''(\omega, T) = A \tanh[(\omega - \omega_g)/2T + (\omega + \omega_g)/2T]$  によるグローバルフィット。 $\omega_g$  はエネルギーギャップの大きさ。(c) の横軸は  $\omega$  で規格化された温度。矢印は、スピンギャップ異常に対応し、この温度から高温側ではスピン励起状態を示している。

YBCO や Tl2201 のナイトシフト測定からは、大きな温度変化を示さず  $T^*$  付近でも明確な変化は見られなかった。しかし、K. Ishida らによる Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Bi2212) における、ナイトシフトの温度依存性でシフトの減少を確認した [45]。その後、 $T^*$  以下で状態密度の減少によるギャップである事を示した [46]。さらに、 $T_c < T < T^*$  の範囲で  $T_c$  や  $T^*$  とは別のスピン揺らぎによる異常  $T_c^*$  を観測し、超伝導揺らぎの可能性を示唆している [47]。

これまで述べた、スピンギャップ的振る舞いを示す NMR の実験結果は、 $1/T_1T$  の温

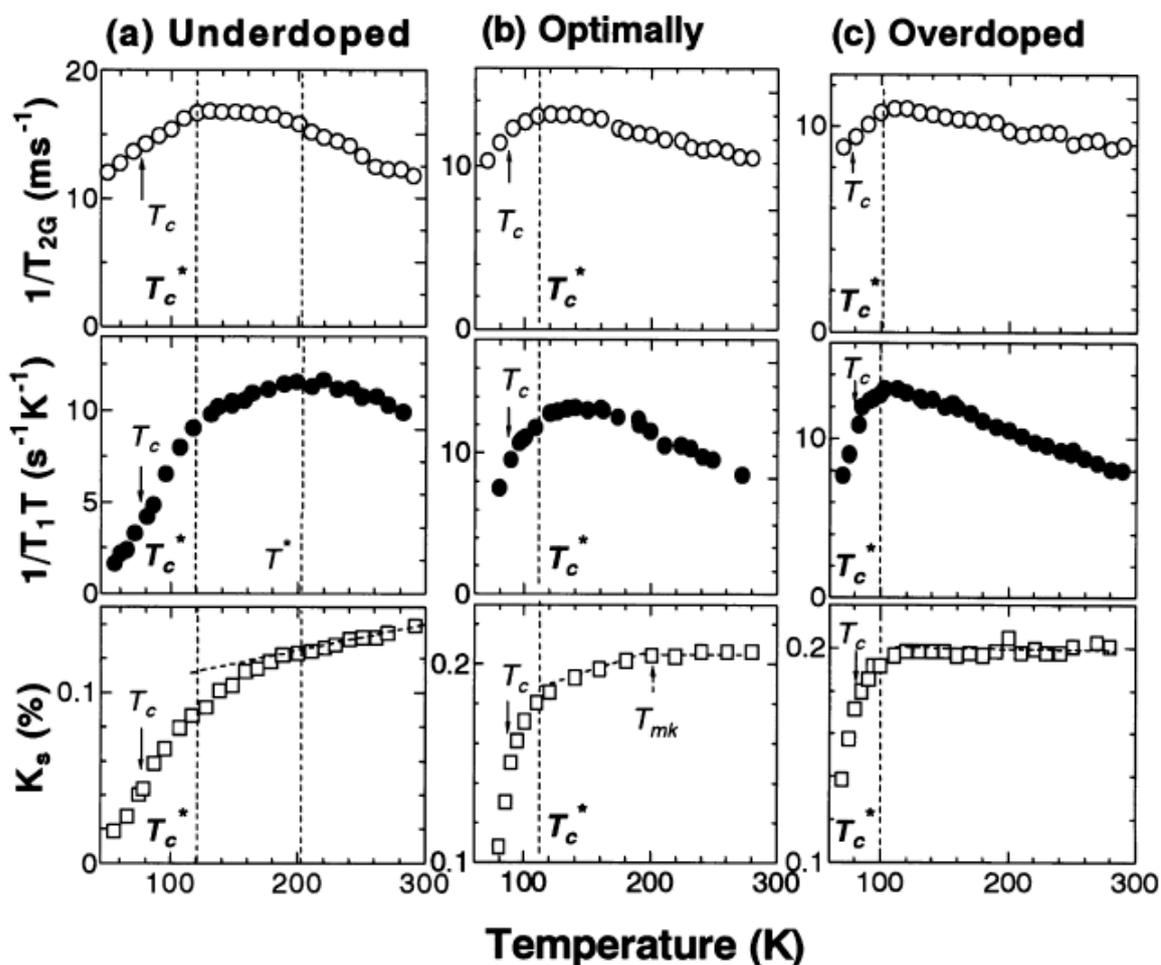


図 2.10: 文献 [47] より引用。Bi2212 の (a) 不足ドーピング、(b) 最適ドーピング [46, 49]、(c) 過剰ドーピング [49] における NMR のスピネコーから得られたスピン-スピン緩和率  $1/T_{2G}$ 、スピン-格子緩和率から得られた  $1/T_1T$ 、ナイトシフト  $K_s$  の温度依存性。

温度依存性を見ても分かるように、超伝導による明確な変化を示しているのは、 $T_c$  以下であることから、H. Yasuoka は、この結果のみでスピングャップが超伝導の”直接的”な前駆現象であるということとは言えないと慎重な主張 [48] をしているが、t-J モデルに予言される超伝導ギャップの前駆的ギャップをスピングャップまたは、擬ギャップであるとすれば、擬ギャップ (スピングャップ) は超伝導形成に 관련된前駆現象であり、多くの研究者はこれを支持している。

ARPES からは、 $T_c < T < T^*$  で存在していたフェルミアークに  $T_c$  以下で d 波の対称性を持つ超伝導ギャップが開く。その為、 $(\pi, 0)$  でのギャップの大きさではなく、アーク端でのギャップの大きさ  $\Delta_{sc}$  が超伝導転移温度  $T_c$  に結びつくと考えられる [55]。この解

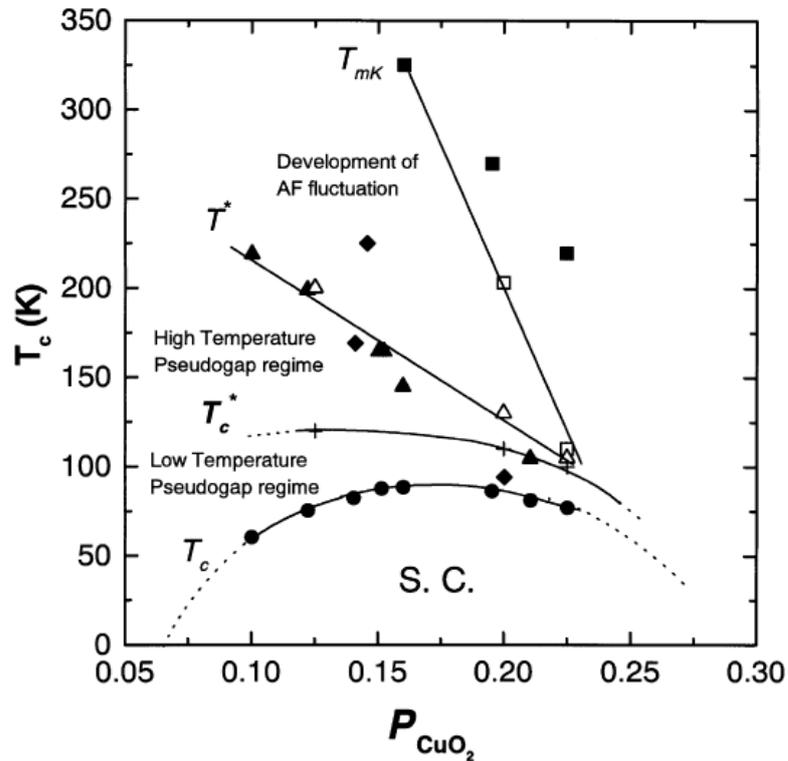


図 2.11: 文献 [47] より引用。図 2.10 から得られた Bi2212 の  $T_c$ 、 $T_c^*$ 、 $T^*$ 、 $T_{mK}$  のホール濃度依存性。 $T_{\text{ARPES}}^*$  (黒菱形)、 $T_{mK}$  (黒四角)、 $T_{\rho}^*$  (黒三角) は、ARPES からのデータ [50] から引用。一様磁化率 [52]、面内抵抗率 [52] からそれぞれ引用されたもの。

積の立場に立てば、ホールドーピングの増加と共に超流体密度が増加し、最適ドーピングまで  $T_c$  が増加する事も自然に理解できる。ここで、問題となっているのは、アーク部分に生じる d 波ギャップを  $(\pi, 0)$  まで外挿したときの値  $\Delta_0$  が擬ギャップの値と一致するかである。この問いに対しては、同じ値を示唆する結果 [53] と異なるギャップを示唆する結果 [56, 57] が報告されており、整合性が取れていない。擬ギャップ d 波的であり、超伝導ギャップに滑らかに繋がっている事から、しかし、2.6.6 節で後述するように、現在では過剰ドーピングでは超伝導ギャップと擬ギャップはほぼ同じ大きさになる為、 $\Delta_0$  は擬ギャップの値  $\Delta_1$  と一致するように見えるが、不足ドーピングではこの 2 つは一致せず、同種のギャップとは言い難く、むしろ別種のギャップとして捉えることで決着がつけつつある状況である。

その他に、擬ギャップを超伝導とは競合する別に起源を持つ物理現象であると主張する実験結果には、次のようなものがある。比熱測定からは、超伝導と擬ギャップはお互いに競合する別種の物理現象を示唆する報告がなされている [59, 60]。J. W. Loram ら

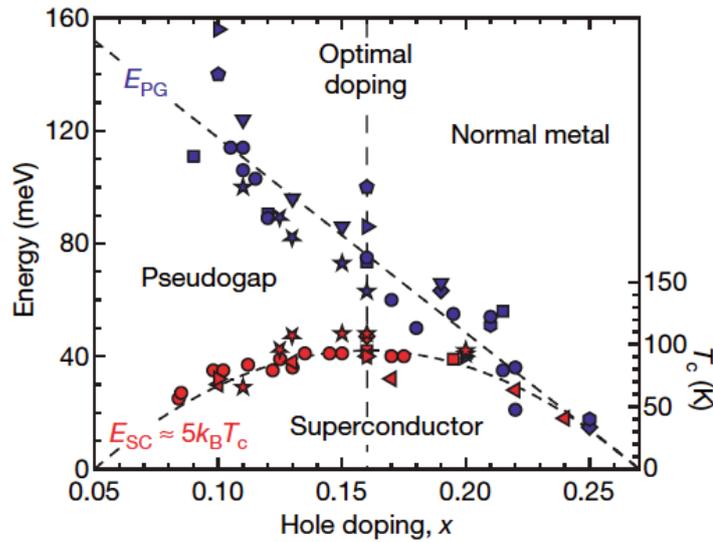


図 2.12: 文献 [54] より引用。YBCO、Bi2212、Hg1201、Tl2201 における様々な測定手法から見積もられた擬ギャップ ( $E_{PG}$ ) と超伝導ギャップ ( $E_{SC}$ ) の大きさ

は、Bi2212 における比熱測定から得られたエントロピーから見積もった擬ギャップエネルギー  $E_g$  と超伝導のクーパー対形成に寄与すると考えられる凝集エネルギー  $U_0$  を見積もった。そして、 $U_0$  は、ホール濃度が進むに従い、増加していく一方、 $E_g$  はホール濃度の増加と共に減少し、ホール濃度  $p \sim 0.19$  で消失すると報告している。同様に、YBCO の比熱測定の結果からも同じ結果を得て、擬ギャップが消失する  $p \sim 0.19$  付近に量子臨界点が存在するのではないかと主張している (図 2.13)。また、YBCO における  $c$  軸抵抗から見積もられた擬ギャップ温度  $T^*$  も同様に  $p = 0.19 \sim 0.20$  付近で消失すると報告している [61]。

STM/STS 実験では、実空間情報を準粒子の干渉パターンから、運動量空間情報を電子密度の空間変調パターンから、それぞれ観測することができる。S. H. Pan らによって、ナノスケールでの不均一な超伝導状態が報告され、 $\text{CuO}_2$  面での超伝導相と「擬ギャップ相」がミクロに相分離しているのではないかと主張が一時なされた [63]。しかしその後、新たな解析手法の開発により、Y. Kohsaka らにより実空間では、超伝導相も「擬ギャップ相」もほぼ一様に  $\text{CuO}_2$  面上に共存していることが明らかになった [64]。また、運動量空間ではフェルミ面のノード領域で超伝導ギャップが、アンチノード領域で擬ギャップがそれぞれ観測され「相分離」していることが報告された [65]。

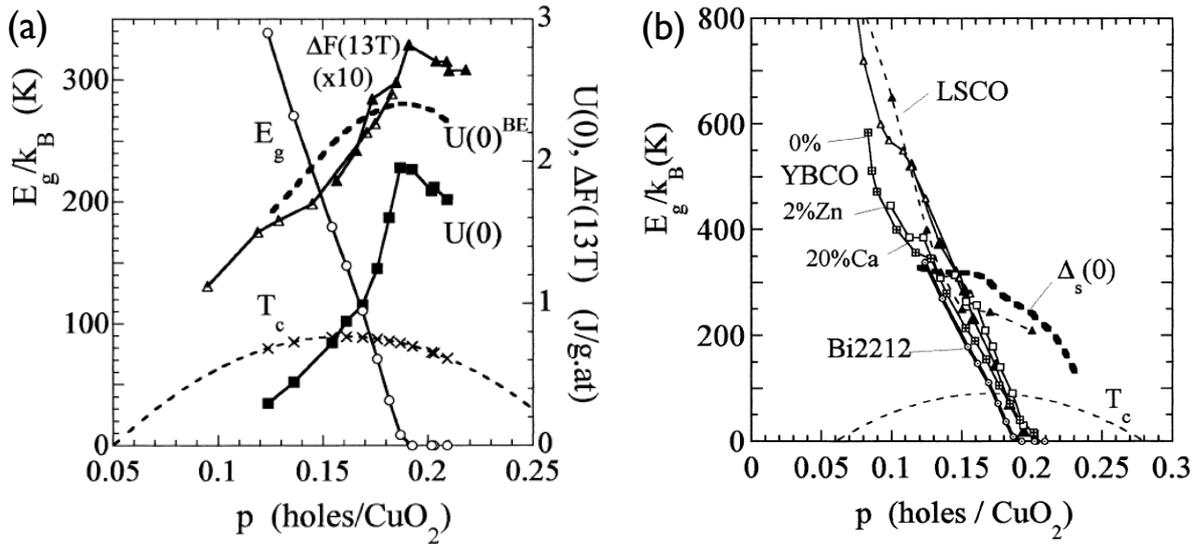


図 2.13: 文献 [62] より引用。(a)Bi2212 における  $T_c$  と擬ギャップエネルギー  $E_g$  と凝集エネルギー  $U(0)$  の相図。  $\Delta F(13 T) \propto \rho_s(0)$  は自由エネルギー、  $U^{BE} = 0.28(p/2)k_B T_c / \text{CuO}_2$  は見積もられたボーズ凝集エネルギー。(b) Bi2212、LSCO、YBCO の  $p$  に対する  $E_g/k_B$  の相図。  $\Delta_s(0)$  は YBCO(20%Ca) の超伝導ギャップを示す。

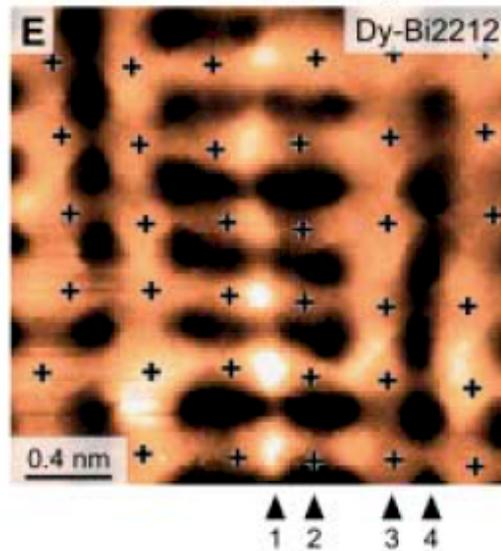


図 2.14: 文献 [65] より引用。CuO<sub>2</sub> 面の  $k$  空間における STS 像。黒十字印は Cu サイトを示す。矢印と数字は 4 回対称になっている事を示している。

さらに、Caの一部をDyに置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Dy}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$  (Dy-Bi2212) と  $\text{Ca}_{1.88}\text{Na}_{0.12}\text{Dy}_{0.2}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  (Na-CCOC) における  $\text{CuO}_2$  面の観測をSTMで行った結果、Cu-O-Cu ボンド結合方向に、結晶格子の4倍周期を有する1次元電荷パターンが観測されている(図2.14)。これは、並進対称性のみならず、回転対称性も破れている事を意味している。また、4倍周期を持つ1次元構造は、LSCOで観測されるホールが $\text{CuO}_2$ 面上に1次元的に配列するスピン-電荷秩序状態を示すストライプ構造と酷似しており、本研究結果は擬ギャップと電荷秩序が関連した状態であることを強く示唆している。さらに、この長周期構造は、ストライプ構造が格子に整合する  $p=1/8$  付近で最も安定する事が示された[66]。

強磁場下の量子振動を観測するドハース・ファンアルフェン効果実験からは、超伝導を消去して現れるフェルミ面の形状から、広範囲における磁気(電荷)秩序状態の存在が期待されている[67]。

#### 2.4.1 相図における理論的理解

これまでに明らかになった先行研究から、擬ギャップの起源を明らかにする為の問題提起をまとめると、次の通りである。

- i) 擬ギャップは、超伝導揺らぎのような”直接的”な超伝導の前駆現象か？  
あるいは、別種の「相」なのか？
- ii)  $T^*$  が零になるのは、どこか？(即ち、QCPが存在するのか？)
- iii) 擬ギャップを特徴付けるエネルギースケール  $T^*$  や  $E_{PG}$  と超伝導を特徴付けるエネルギースケールには、相関があるのか？もし、あるとすれば、どのように関連付けられるのか？
- iv) 擬ギャップと超伝導は共存関係なのか？あるいは競合/共助関係なのか？  
そして、擬ギャップは超伝導にとって必要か？

まず、i)は擬ギャップの起源について問いている。ii)では、もし  $T_c$  に関係なくあるホール濃度  $p$  に収束するならば、そこが量子臨界点(QCP)であり、擬ギャップの起源は超伝導とは別種のものであるといえる。逆に常に過剰ドーピング  $T_c$  が0になるところで擬ギャップが消えるとするならば、超伝導に関連した何らかの前駆現象である可能性がある。もしそうであるならば、擬ギャップと超伝導とはどのように関連付けられるかということが次の疑問となる(iii)。そして、最後にiv)についてはi)~iii)とも関連しているが、擬ギャップと超伝導はどのように共存/競合しているのかということである。即ち、単なる競合関係であれば擬ギャップがなくても、超伝導は存在する。共存関係であ

れば、超伝導にとって擬ギャップは必要な存在である可能性がある。

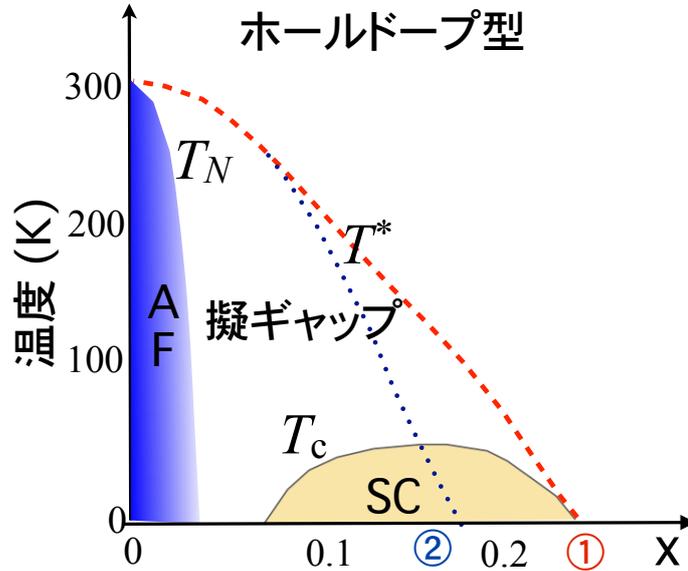


図 2.15: ホールドープ型銅酸化物超伝導体の電子相図の概念図。AF、SC はそれぞれ  $T_N$  以下の反強磁性相、 $T_c$  以下の超伝導相を示している。擬ギャップが出現する温度 ( $T^*$ ) には 2 つの説が提案されている。

相図において、 $T^*$  がどこで  $T^*=0$  になるのかで擬ギャップの理解は 2 つに大別される [68]。1 つ目は、図 2.15 の ① のように常に過剰ドープ側で超伝導相に沿う、または覆うように  $T^*$  書く事ができ、超伝導相と共に消失する場合、超伝導は常に擬ギャップの存在下で発現している事になり、超伝導の前駆現象、あるいは少なくとも超伝導にとって必要な要素であるという理解になる。もう一つは、図 2.15 の ② で示すように超伝導相に関係なく、あるホール濃度で擬ギャップが消失する。この場合、擬ギャップは超伝導と競合した熱力学的な相と考えられ、転移温度  $T^*$  が絶対零度となる点は量子臨界点 (QCP: Quantum Critical Point) となる。

P. W. Anderson によるスピノンとホロンを基本とする RVB 理論では、擬ギャップはスピノンの一重項生成温度と定義される。ただし、2 つの電子は同じ場所を占有できないというゲージ場の制限から、この温度は相転移ではなく、クロスオーバーとなる。不足ドープにおける  $T_c$  はもう一方のホロンのコヒーレンス温度により決定する事になっている。この場合、 $T^*$  は ① の線となる [69, 70]。

擬ギャップの起源にストライプや電荷密度波 (CDW) を主張する理論には 2 つの考え方があり、一つは、Emery-Kivelson によるストライプ超伝導理論と呼ばれるもので、電荷ストライプが  $T^*$  より高温で形成され、 $T^*$  で 1 次元電荷ストライプにスピニングャップ

が開くというものである [73]。この場合も、 $T^*$  は相転移ではなく、クロスオーバーとなる。また、スピングャップは超伝導ギャップ形成が前提となる為、相図における立場は①となる。

もう一つは、ストライプや CDW を超伝導と競合する、別種の「相」とみなす考え方である。この場合は  $T^*$  は相転移となり、相図における立場は②となる [74]。ストライプやネマティック状態の存在を主張する理論は、これに属する。

この他に、擬ギャップを超伝導と競合する相転移を前提とし、 $d$  波的な運動量依存性を持つ密度波が発生するという主張がある [75]。このような状態は図 2.16(a) のように  $2 \times 2$  の 4 個の Cu サイト (ブラケット) を流れる起動電流が発生するので、並進対称性だけでなく、時間反転対称性も破れる。

一方、Varma により提唱された状態は、図 2.16(b) に示すように酸素サイトを經由した軌道電流がなれるもので、 $d$  波的な密度波状態とは異なる。この場合、並進対称性は破らず、時間反転対称性のみが破れているというものである [76]。

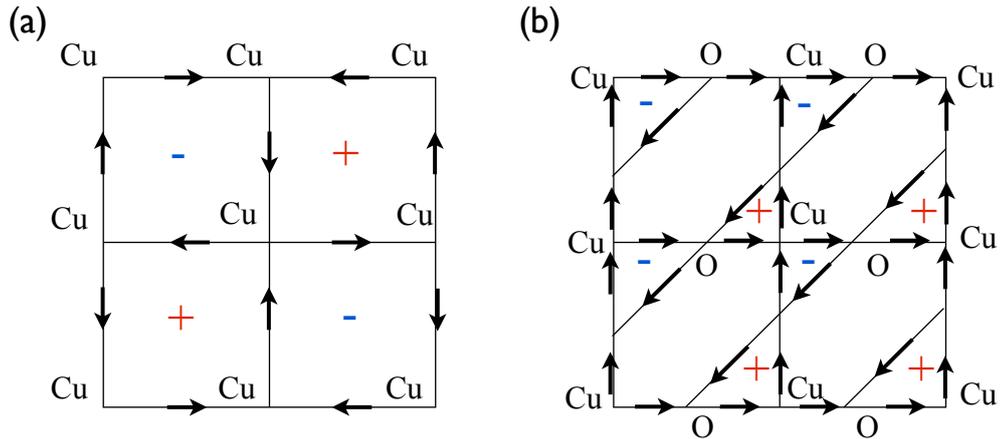


図 2.16: (a)  $d$  波的な運動量依存性をもつ軌道電流。(b) 酸素サイトを介しても軌道電流が流れるとする場合 [76]。プラス印、マイナス印はそれぞれ、起動電流により発生する磁場の向きを表す。

NMR (図 2.8 (c)、2.11) や多くの光学的手法 (図 2.12) により得られた擬ギャップ温度  $T^*$  または、ギャップサイズ  $E_g$  のホール濃度依存性は図 2.15 の①の線を取り、擬ギャップ (または、スピングャップ) を超伝導の前駆現象としても矛盾はしない。しかし、Loram らの比熱から得られた相図は、図 2.15 の②の線を取り、超伝導とは競合する別種の物理現象であると主張していることから、超伝導ギャップ形成を前提とするストライプや電荷密度の理論も否定する結果である。このように、擬ギャップの起源は超伝導の前駆的なギャップ現象か、そうではないかには議論があり、決着はついていないが、超伝導揺

らぎのような超伝導の”直接的”な前駆現象は、擬ギャップとは別に存在するという報告 [37, 77, 47, 60, 78] が、最近多くなされてしていることから、少なくとも擬ギャップは、”直接的”な前駆現象でないとする見方が優勢である。

擬ギャップの起源を超伝導と競合する別種の物理現象とした場合、ストライプや電荷秩序等の密度波状態が考えられる。STS/STM やドハース・ファンアルフェン効果の実験結果はこれらの秩序状態を支持する結果である。時間反転対称性のみが破れているとする、偏極中性子散乱の結果が正しいとすれば、図 2.16(a) の場合は整合しないが、(b) の場合は整合する。しかし、並進対称性も回転対称性も破れているとする STS/STM の結果が正しいとすれば、並進対称性が保たれている図 2.16(b) の場合とは整合しないため、偏極中性子散乱の結果とは矛盾することになる。

これらの立場に立てば、擬ギャップの起源は、超伝導とは競合するストライプまたは、電荷や磁気秩序による密度波状態であり、 $T^*$  はクロスオーバーではなく、相転移となり、超伝導とは別の「相」という理解となる。しかし、具体的にどのような秩序状態にあり、どの対称性が破れており、また保たれているのか？ という点に関しては、まだ異なる実験手法同士で整合性が取れていない部分があり、不明な点が多い。

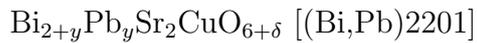
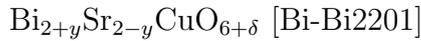
## 2.5 単層型銅酸化物超伝導体 Bi2201

### 2.5.1 物質について

Bi 系銅酸化物超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) (BSCCO) は、 $\text{CuO}_2$  層とこれを区切るブロック層の  $\text{BiO}$  層の間に格子不適合があることに加え、 $\text{Bi}^{3+}$  の強い分極による特異な配位環境にある。これを原因とする変調構造をもち  $b$  軸方向に約 4.8 倍周期の超構造をもつ。その影響を受け同様の歪みが  $\text{CuO}_2$  面に存在し、他の Hg 系や Tl 系に比べ  $T_c$  が低い原因とも考えられる。Bi の一部を Pb で置換する事によりこの変調構造を押しやる事が可能である。過剰酸素は、サブセル約 10 個に 1 個の割合でこの  $\text{BiO}$  二重層間に入り込み、広い  $\text{BiO}$ - $\text{BiO}$  層状構造と共に層状構造の安定化に寄与していることが Bi2212 における中性子散乱実験のリートベルト解析より明らかになっている [79]。そして、この過剰酸素が  $\text{BiO}$  二重層間に入ることで  $\text{CuO}_2$  面にホールのキャリアを供給している。

単層型の Bi2201 も同様の状況にあると考えられている。この変調構造を Pb 置換 [80, 81] により押しやるかどうか？ また、ホールのキャリア制御を過剰酸素  $\delta$  で行なうのか？ Sr サイトを R (R=La, Nd, Gd, Sm, Eu) [82, 83, 84] で置換することで行なうのか？ によ

り、Bi2201 と呼ばれる物質系にはいくつかの種類が存在し、主に次の様なものが挙げられる。



Bi-Bi2201 は、過剰酸素  $\delta$  でキャリアを制御する。 $y=0$  の定比組成は層状構造をとらない別の化合物となる。過剰 Bi の量を増やす事で母物質近傍までの不足ドーピング試料が作成可能となる。 $T_c$  の最大値は約 20 K である。La-Bi2201 は Sr を La で置換することでキャリア制御を行い、超伝導相全体を覆う幅広いドーピング領域をできる。最適ドーピングの  $T_c$  はおよそ 35 K。(Bi,Pb)2201 は BiO 層の変調構造を押さえる為に Bi の一部を Pb で置換し、過剰酸素  $\delta$  を変化させる事によりホール濃度を制御する。Sr サイトの一部も Pb に置き換わってしまうため、仮に  $\delta=0$  でもわずかにホールがドーピングされた状態となる。最大の  $T_c$  は約 22 K。なお、Pb 置換量が  $y = 0.32, 0.37$  試料における 2 K までの c 軸電気抵抗率測定で、ゼロ抵抗でなくなる上部臨界磁場  $H_{irr}$  は、最適ドーピングで 5~6 kOe 程度である [5]。La-(Bi,Pb)2201 は、(Bi,Pb)2201 と同様に Bi の一部を Pb で置換し、Sr を La で置換することでホール濃度を変化させる。La-Bi2201 と同様に最大  $T_c$  は約 35 K である。

本研究では、(i) BiO 層の変調構造を抑制し、CuO<sub>2</sub> 面への歪みの影響を小さくする。(ii) ホール濃度制御は La ドーピングより、過剰酸素  $\delta$  を変化させる方が、CuO<sub>2</sub> 面への影響が小さいと考えられる。また、La ドーピングでも過剰酸素  $\delta$  は存在し、La のドーピング量を変えた時に  $\delta$  は一定なのか、あるいはわずかに変化するのかよく分かっていない。という以上 2 つの理由により、Bi の一部を Pb 置換し、過剰酸素  $\delta$  を制御する事でホール濃度を変化させる  $\text{Bi}_{1.76}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.89}\text{CuO}_{6+\delta}$  [(Bi,Pb)2201] の試料を選んだ。

## 2.5.2 結晶構造

Bi を Pb 置換しない Bi-Bi2201, La-Bi2201 は、b 軸方向に BiO 層の変調構造に由来する約 4.8b 周期に超構造が存在し結晶群は A<sub>maa</sub> である。一方、Bi の一部を Pb 置換した (Bi,Pb)2201、La-(Bi,Pb)2201 には超構造がなく、結晶群は P<sub>nan</sub> となる。結晶の対称性は、いずれも Orthorhombic である [81, 85, 86]。LSCO は低温で対称性が低下し、室温と低温で結晶構造が異なるが、本物質系ではこのような対称性の低下は見られない。

### 2.5.3 Bi2201 におけるホール濃度と $T_c$

多くの銅酸化物超伝導体では、超伝導相の  $T_c$  とホール濃度  $p$  はベル型をしている。このベル型は実験的に  $T_c/T_c(\text{max}) = 1 - 82.6(p - 0.16)^2$  の関係式が一般的に良くなり立つことが知られている [90]。

しかし、Bi2201 系ではこの関係式が成り立たず、他の銅酸化物超伝導体より狭い超伝導相を持つことが、Ando らや Kudo らのホール効果測定から明らかになってきている [87, 88, 102]。La ドープによる Bi2201 であれば、 $p \sim 0.10$  から超伝導が出現し始め、 $p \sim 0.23$  付近で消失する。過剰酸素  $\delta$  制御による (Bi,Pb)2201 では、Pb の置換量により異なるが、不足ドープ側では  $p \sim 0.10$  から 0.14 付近から超伝導相が出現し、過剰ドープ域ではどれもほぼ  $\sim 0.20$  付近で超伝導は消失している。

### 2.5.4 磁氣的性質

研究初期の単結晶試料  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  による一様磁化率測定で、磁場を印加する向きが  $c$  軸に平行か垂直かで異方性が生じ、いずれの場合も磁化率の温度変化はキュリー則の振る舞いを示し、特に異常は見られないと報告している [91]。

磁氣的基底状態は、多結晶試料 La-Bi2201 の零磁場 (ZF-)  $\mu\text{SR}$  測定からは、A. Yamazaki らによる初期の先行研究で、La の置換量  $x=0.6$  で長距離秩序が観測されている [92] 一方、近年報告された P.L. Russo らによる同様の多結晶試料で最も不足ドープ側の La の置換量  $x=1.0$  試料では 2.2 K までの ZF- $\mu\text{SR}$  測定では、磁気秩序状態は観測されていない [6]。

Cu-NQR (核四重極共鳴法) による、過剰酸素  $\delta=0.02$  の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6.02}$  や La-Bi2201 で自発回転信号が観測されたことから、反強磁性秩序が観測されたと報告している [93, 94]。

La 置換によるドープでは、過剰酸素量  $\delta$  がどのくらいなのか？ La ドープに対して一定なのか？ 僅かでも変化するのか？ ということは明らかでない。 $\mu\text{SR}$  の 2 つの結果の違いは、過剰酸素量  $\delta$  の違いによりホール濃度が異なっていたものと考えられる。

この他に、T. Adachi らによりホール濃度に対する Cu スピン相関の発達/抑制を調べる為に Cu サイトを Zn で置換した  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_{6+\delta}$  の 300 mK での ZF- $\mu\text{SR}$  測定 [95] や、H. Hiraka らによる超伝導が消失している過剰ドープ域で、Cu スピン相関とスピン揺らぎの動的性質を調べる為に、Cu サイトを Fe で置換した  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{6+\delta}$  における中性子非弾性散乱実験や ZF- $\mu\text{SR}$  測定が報告されている [96]。

## 2.5.5 フェルミ面の形状

Bi2201 におけるフェルミ面は、他の  $T_c$  が高い銅酸化物超伝導体と比べてアンチノード方向における向かい合うフェルミ面がやや閉じる格好をしている。そして、ホールのドーピングと共にフェルミ面が大きくなり (図 2.17(b))、アンチノードでは、向かい合うフェルミ面同士が近づいていく。超伝導が出現しない過剰ドーピングでは、このフェルミ面同士が接触するような形状になっている (図 2.17(a))。[97, 98] Tl2201 は Bi2201 と同じ結晶構造をもつにもかかわらず、Tl2201 は最適ドーピングで  $T_c \sim 96$  K であるのに対して、Bi2201 は最適ドーピングで  $T_c \sim 35$  K しかない。A. D. Palczewski らは、2つの物質系のフェルミ面を ARPES から観測した結果、Tl2201 はアンチノード付近で、隣り合うフェルミ面が平行かつ直線的になるような形状をしている一方、Bi2201 はアンチノードに向かって、隣り合うフェルミ面が近づくような曲線であると報告している。これが、2つの物質系の  $T_c$  の違いの原因の 1つではないという可能性を挙げている [99]。

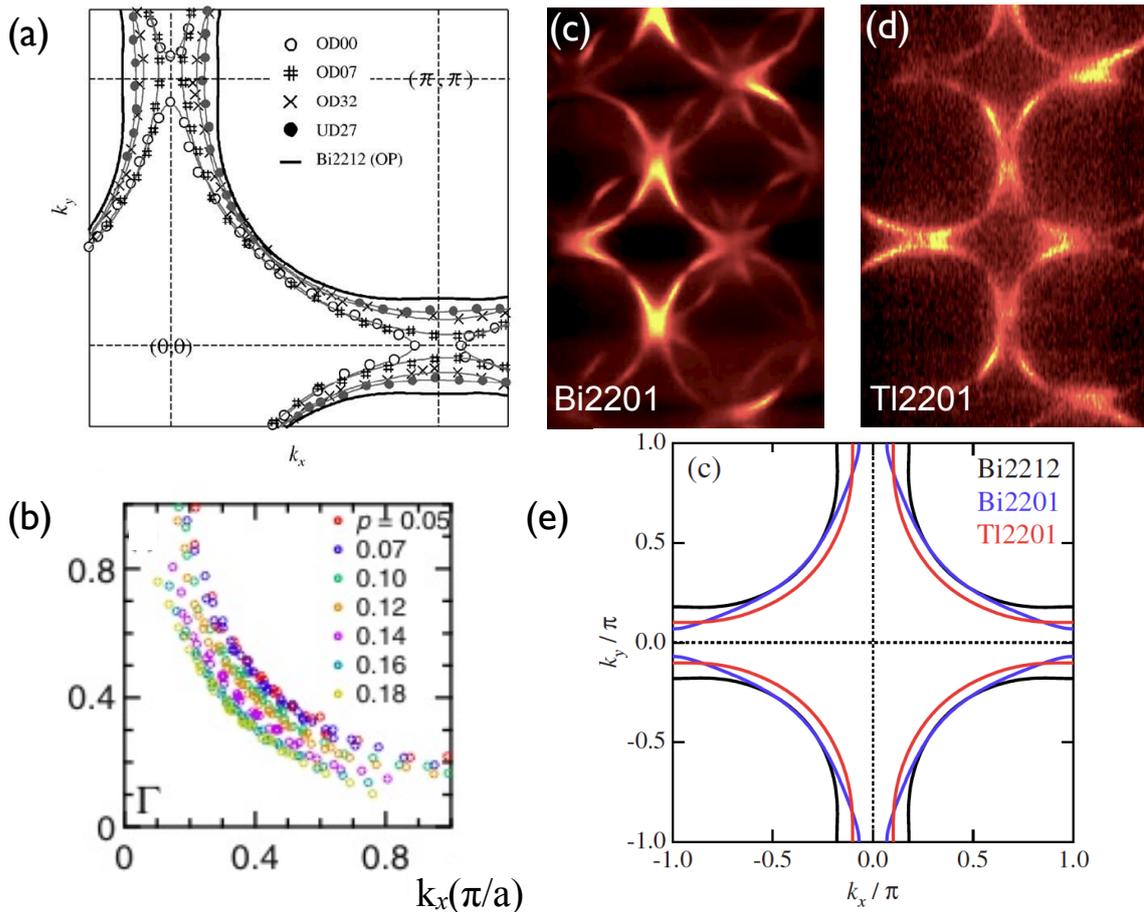


図 2.17: (a) 文献 [97] から引用。 (b) 文献 [98] から引用。 (c)(d)(e) 文献 [99] から引用。

## 2.5.6 擬ギャップ状態

擬ギャップ形成に伴い状態密度の減少し始める、オンセット温度  $T^*$  のホール濃度依存性からは次のような報告がなされている。

電気抵抗率は  $1/n$  に比例するので、 $c$  軸方向の電気抵抗率  $\rho_c$  (以下、 $c$  軸抵抗と略す) 測定で状態密度が減少しギャップが開くと電気抵抗率が増加する。(Bi,Pb)2201 で行なわれた  $c$  軸抵抗測定では、電気抵抗率の温度依存性が直線からずれ、異常が見られる温度 PG1、150 kOe の強磁場下と零磁場下の抵抗率の差を取った磁気抵抗に異常が見え始める温度 PG2 の 2 種類の擬ギャップが存在していると報告をしている。PG1 は磁場にほとんど依らないが、PG2 は磁場変化を示し、PG2 のホール濃度依存性は超伝導相に相関する振る舞いを見せることから超伝導に関係した何らかの現象であると考えられるとしている [100, 101]。その後、2 種類の擬ギャップのうち PG1 が NMR の  $1/T_1$  で観測された擬ギャップ温度のホール濃度依存性と良い一致を示すと報告している [102]。

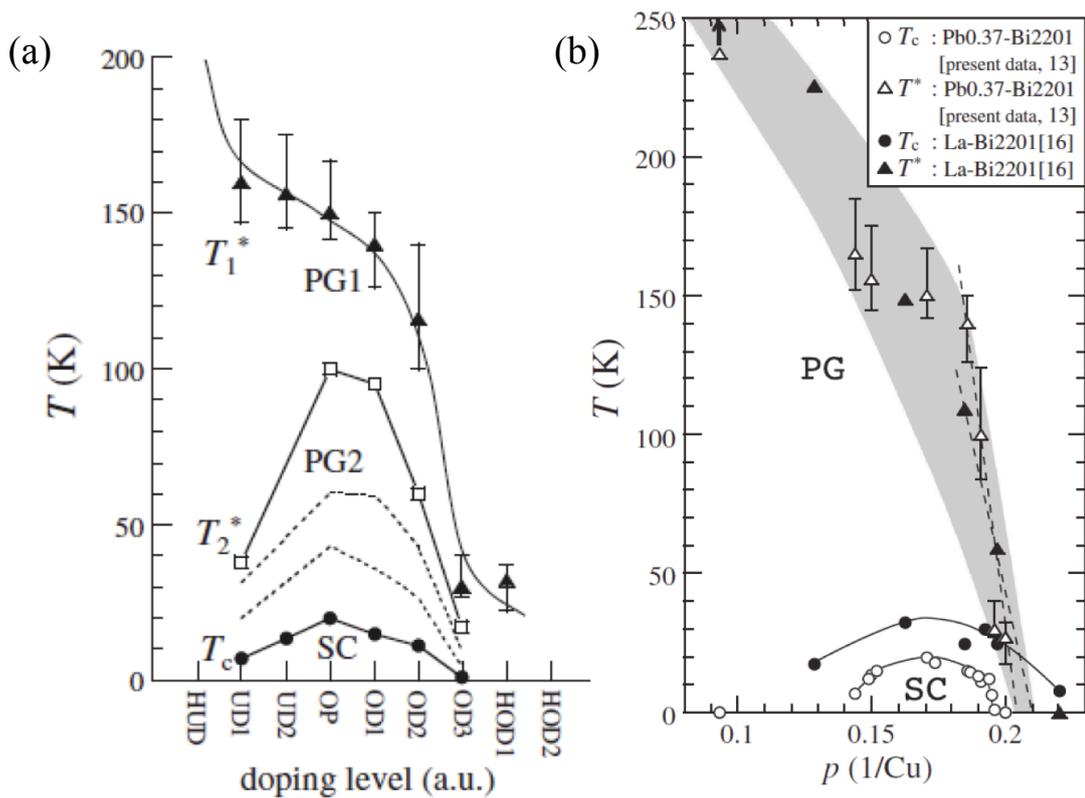


図 2.18: (a) 文献 [101] から引用。PG1 は  $\rho_c$  の温度依存性から直線から外れる温度。PG2 は 150 kOe 下の磁気抵抗と零磁場下の抵抗率の差分から以上が見られる温度をプロット。(b) 文献 [102] から引用。 $c$  軸抵抗と NMR ( $1/T_1$ ) の  $T^*$  の相図。挿入図の参考文献 [present data, 13, 15] は、本論文の参考文献 [102, 101, 103] に対応。

オンサイトにあたる Cu サイトでの NMR では、La-Bi2201 試料について  $T_1$  及びナイトシフト測定が行なわれ、 $1/T_1T$ 、ナイトシフトの温度依存性から異常が見え始めるオンセット温度を擬ギャップ温度として観測が行われている [94, 103]。さらに、ナイトシフトは状態密度に比例した観測量であり、 $T = 0K$  で残留シフトが存在することから、LSCO の場合と同様 [104]、残留状態密度が存在しホールドーピングと共に増加する。基底状態において、ホール濃度  $p \sim 0.10$  付近より不足ドーピング側は絶縁体になっており、この濃度付近から突如として残留状態密度が出現しているように見えると報告している。

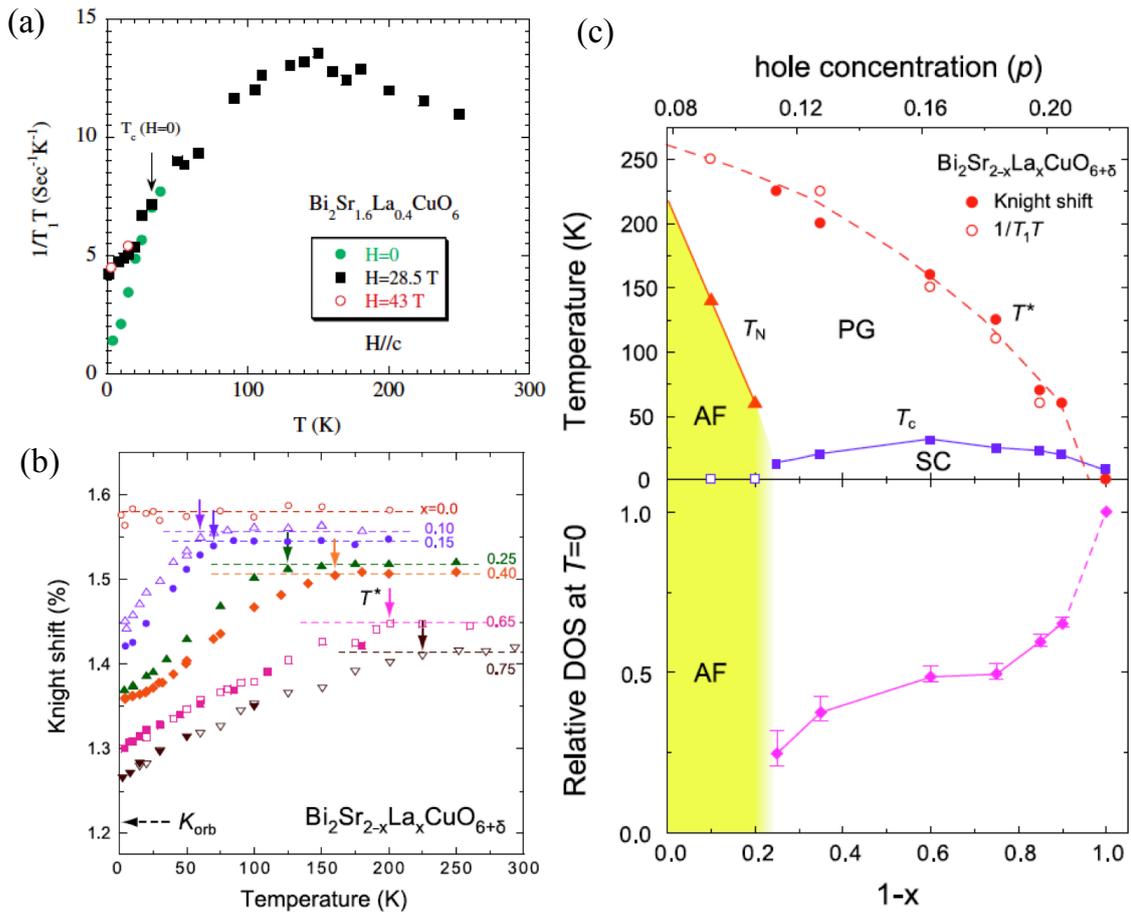


図 2.19: La-Bi2201 の Cu-NMR 測定。(a) は文献 [103] から引用。  $1/T_1T$  の温度依存性。(b)(c) は文献 [94] から引用。(b) ナイトシフトの温度依存性。(c) 擬ギャップ温度  $T^*$  及び残留状態密度のホール濃度依存性。

ARPES では、フェルミ面上のスペクトルの重みから状態密度  $D(E_F)$  を見積もり、アンチノードでの  $D(E_F)$  の温度依存性から擬ギャップ温度  $T^*$  を調べている。そのホール濃度依存性は、上記の c 軸抵抗や NMR の結果と良く一致していると報告している [78]。

エネルギーギャップを観測するスペクトルスコピーやトンネル電流伝導度から見積もられるギャップの大きさから議論される擬ギャップの様相は次のように報告されている。

M. Kugler らによる過剰ドープ Bi2201 ( $T_c=10$  K) の STS による準粒子状態密度測定では、コヒーレンスピークで良く定義されるギャップは  $\pm\Delta_p \simeq 10$  meV であり、 $T_c$  以下で消える。また、 $T_c$  以上に見られる擬ギャップはほぼ同じギャップの大きさであり、 $T^* \simeq 68$  以上で消える。BCS 理論の d 波超伝導で期待される超伝導ギャップ  $\Delta_{BCS}$  と  $T_c$  の関係式  $2\Delta_{BCS}/k_B T_c=4.3$  [105] と同様に  $\Delta_p$  と  $T_c$  は  $2\Delta_p/k_B T^*=4.3$  の関係を良く満たす。さらに、 $T_c$  が異なる YBCO や LSCO と比較した場合、 $T^*/T_c$  が  $2\Delta_p/k_B T_c$  にスケールすることを根拠として、擬ギャップと超伝導ギャップは同じ起源を持つと示唆されると報告している [106]。

ジョセフソン接合によるトンネル電流伝導度からギャップの大きさを見積もる実験手法では、La-Bi2201 の SIN ポイント接合 (superconductor-insulator-normal metal point contact) による測定から、不足ドープで  $2.14k_B T_c$  が減少してもギャップは過剰ドープから不足ドープに向かって単調に増加している傾向を示している。この観測された”小さな擬ギャップ”を超伝導ギャップであるとし、超伝導の前駆現象シナリオと良く一致したホールドープの傾向を示しているという報告を行っている [107, 108]。

K. Kudo らによる (BiPb)2201 の僅かに過剰ドープな試料 ( $T_c \sim 20$  K) における STM/STS 測定では、2つの異なるエネルギースケールのギャップを観測している。1つはピークが 10meV 程度に見られるのギャップで、もう一方は 20meV 以上のギャップである。10meV 程度のギャップは 150 kOe の磁場下では強く抑制されてしまうが、20meV 程度に見られるギャップは変化しない。このことから、10meV 程度に見られるギャップが恐らく超伝導ギャップに 관련된 ギャップであり、20meV 以上のギャップが擬ギャップに対応したギャップであると報告している [109]。

フェルミ面におけるエネルギーギャップを直接観測する ARPES では、数多くの報告がなされているが主なものとして次のような報告がなされている。T. Kondo らによる La-(Bi,Pb)2201 試料における ARPES 測定の報告では、フェルミ面のエネルギーギャップの角度依存性は単純な d 波対称性で記述できず、むしろ2つのギャップの足し算として記述できることから、擬ギャップと超伝導ギャップは、異なるエネルギースケールをもつ別のギャップであると報告している [110, 111]。このことから、フェルミ面の角度依存性で見たとき、超伝導は擬ギャップが開いている角度領域ではなく、フェルミアークが存在するノードで開き、擬ギャップと超伝導は別の物理現象であると主張している。更に、それぞれの角度領域を占める割合のホール濃度依存性は、不足ドープほど擬ギャップ領域が広く開き超伝導ギャップ領域を狭めているように見えるが、ホールドープと共に擬

ギャップ領域が狭まり超伝導ギャップ領域は広がり、超伝導ギャップは大きくなる。しかし、過剰ドーピングになる程、逆に超伝導ギャップは小さくなる傾向を示す。2つのギャップが角度領域を占める割合のホール濃度依存性から不足ドーピングにおいて擬ギャップは超伝導になるべき状態を奪い、その結果超伝導になる角度領域が小さい為、超伝導が抑制されるように見えることから擬ギャップと超伝導は競合していると考えられると主張している。

超伝導ギャップがフェルミ面のアンチノード方向まで完全に開いておらず途中までしか存在しないという描像を支持する他の実験は、R. Khasanov らが同じ試料の最適ドーピングで行なった  $\mu$ SR 測定である [112, 113]。超伝導ギャップに比例する観測量である、超伝導によるミュオンスピン緩和率  $\sigma_{sc} \propto n_s/m^*$ :  $n_s$  超流体密度、 $m^*$  電子の有効質量) は、磁場依存性から s 波ではなく、d 波であることを示しており、さらにその温度依存性はフェルミ面角度全体に超伝導ギャップが開いているとする単純な d 波対称性で示す温度依存性とは合わないが、ARPES で観測されたようにある角度まで d 波対称性をもつ超伝導ギャップが開いているとする温度依存性に一致すると報告している。

K. Nakayama らは放射光より低エネルギーかつ高いエネルギーエミッタンスを有する為、Xe 又は He プラズマ光源を用いたと超分解 ARPES 測定から2つの擬ギャップが存在し、かつエネルギー依存性を報告している。T. Kondo らとの結果とは矛盾しないが、その解釈の違いが擬ギャップを超伝導の前駆現象と考えるか異なっている。しかし、双方の極最近の報告に依れば T. Kondo らは、アンチノードでの ARPES スペクトル温度依存性から“電子対形成ギャップ”が擬ギャップとは別に存在することを報告し、K. Nakayama らは過剰酸素制御の (Bi,Pb)2201 と La ドーピングの La-Bi2201 の2種の試料で光源エネルギーの異なる Xe と He ではノード方向に開く超伝導ギャップの大きさは同じだがアンチノード方向ではギャップが異なることを報告している [114]。この論文では考え得る可能性を挙げているが、表面とバルクの性質の違いにより観測されるギャップの大きさが異なる可能性を排除できないとしながらも、もし表面とバルクで観測されるギャップの大きさにそれほど相違がないならば、擬ギャップの大きさは観測するエネルギーに依存性があることを示唆している。これは、これまでの擬ギャップと超伝導ギャップは同じかという2ギャップ議論と区別すべき別の2つの擬ギャップ議論であると述べている。ここ主張される“2つの擬ギャップ”議論は、擬ギャップと超伝導形成に伴う電子対形成ギャップの違いなのか？ それまで、1つだと考えられていた擬ギャップは2種類なのか？ あるいは、擬ギャップは1つで観測エネルギーに依存するギャップであるのか？ といった新たな疑問が現れてきており、更なる詳細の研究が求められている。

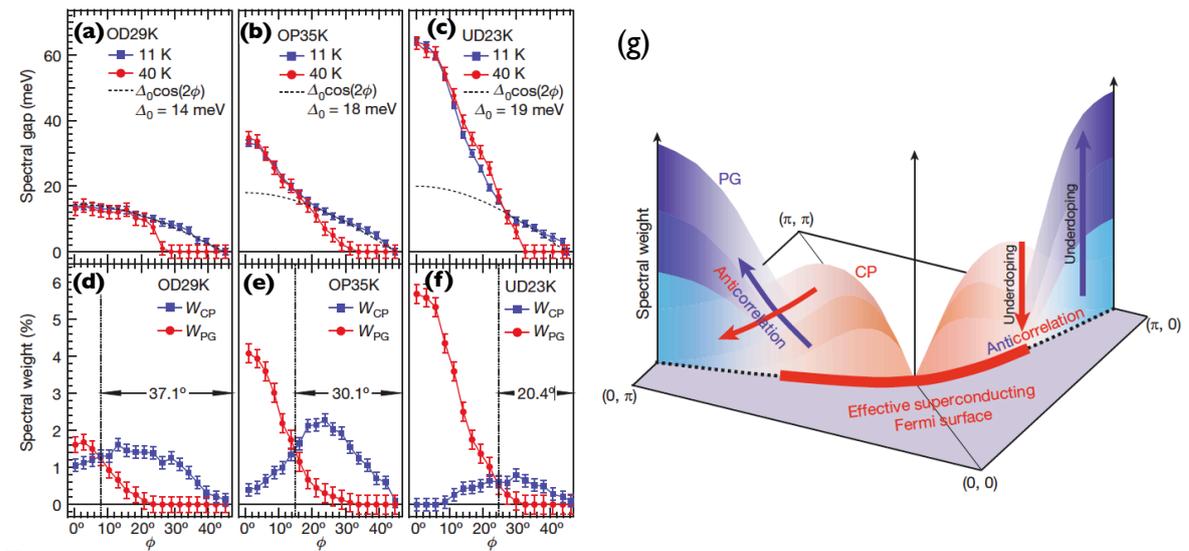


図 2.20: 文献 [110] から引用。(a)~(f) はスペクトルウェイトの角度依存性。(a)(d) は不足ドーピング、(b)(e) は最適ドーピング、(c)(f) は過剰ドーピング。(g) 得られた結果から考えられるフェルミ面での擬ギャップ状態と超伝導ギャップの描像。

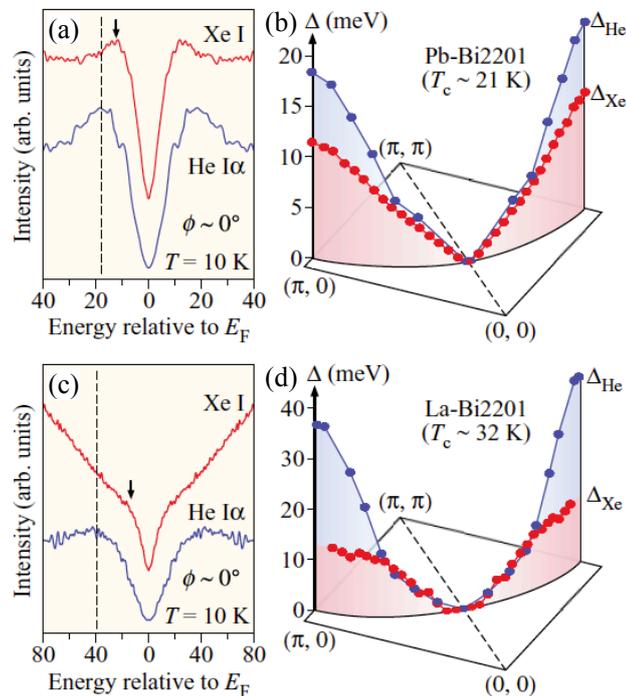


図 2.21: 文献 [114] から引用。それぞれアンチノードでの、Xe-及び He-光源で行なったときの ARPES のスペクトル強度 (a)(c) とフェルミ面角度依存性 (b)(d)。(a)(b) は (Bi,Pb)2201 での測定。(c)(d) は La-Bi2201 での測定。

これまでの ARPES の報告をまとめると、擬ギャップは  $T^*$  以下で  $(\pi, 0)$ 、 $(0, \pi)$  のアンチノード方向から温度の低下と共にギャップがノード方向に向かって順次開いていく。しかしアンチノードにおけるギャップの大きさは温度にほとんど依らない [53, 106]。

過剰ドーピングでは擬ギャップと超伝導ギャップは連続的に繋がり d 波的なギャップの対称性を示すが、不足ドーピングでは擬ギャップは大きくなるが超伝導ギャップは小さく明確に異なるギャップの大きさを示し、かつ擬ギャップは d 波対称性から外れている。また、d 波の超伝導ギャップを仮定した場合の  $\Delta_0$  は、過剰ドーピングから最適ドーピングに掛けては、ほぼ  $\Delta_1$  と超伝導ギャップ  $\Delta_{SC}$  と一致して増加していくが、不足ドーピングになると、ほぼ同じ値を示しほとんどドーピングに因らなくなる。

## 2.5.7 超伝導揺らぎ

最も敏感に超伝導揺らぎを観測していると考えられている、ネルンスト効果測定は、Sr サイトを La または、Eu に置換することでホールドーピング量を変化させる試料で測定が行なわれている [77]。図 2.22 にネルンスト係数の温度依存性とそこから得られたオンセット温度の相図を示す。また、比熱測定からは超伝導の項を差し引く事で見積もった超伝導揺らぎが始まる温度を相図にまとめたものが図 2.23 である。この測定結果からは、そ

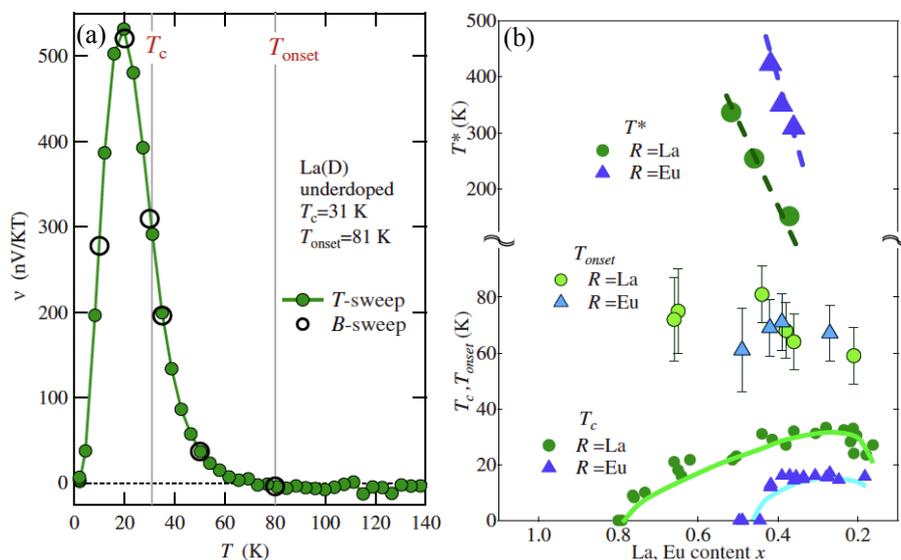


図 2.22: 文献 [77] から引用。(a) La-Bi2201 の 90 kOe 下における、ネルンスト係数  $\nu(T)$  の温度依存性。(b)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{R}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  ( $R=\text{La}, \text{Eu}$ ) の 90 kOe 下における、ネルンスト係数  $\nu(T)$  の温度依存性から決めた  $T_{onset}$  と  $T_c$ 、 $T^*$  の相図。 $T^*$  は文献 [117] から引用した熱電能から見積もられた値。

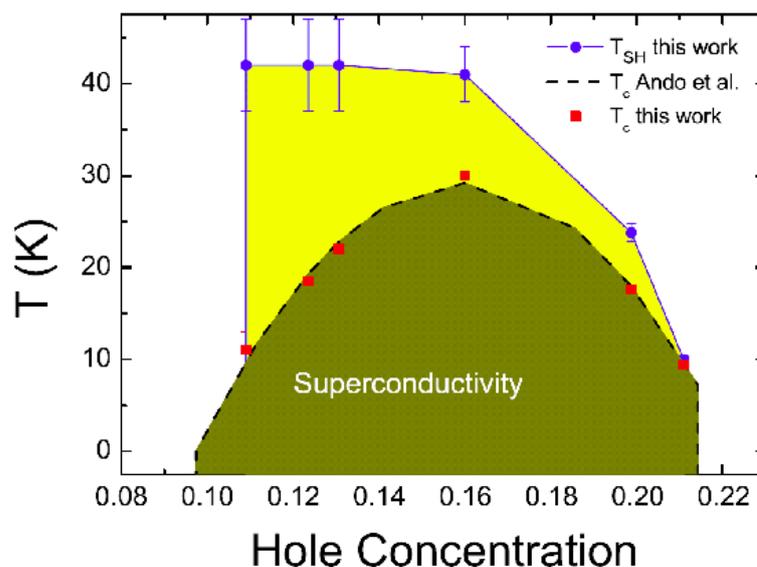


図 2.23: 文献 [116] から引用。比熱測定から見積もった超伝導揺らぎの相図。

の温度はおよそ 40 K 程度であり、不足ドーピングで  $T_c$  が下がっても下がらないと報告している [116]。

角度分解光電子分光 (ARPES) 測定の最近の報告からは、超伝導のクーパー対形成前の位相がまだ揃っていないインコヒーレントな状態の対形成状態をスペクトルの重みからフェルミ面上での状態密度  $D(E_F)$  を求め、その  $D(E_F)$  の変化から超伝導揺らぎを含む  $T_c$  以上でのギャップ形成を調べた報告がなされた [78]。その実験結果によれば、 $T_c$  以上の異なる温度で形成される 2 種類のエネルギーギャップを観測し、一方は電子対形成に伴うギャップで、もう一方はより高い温度で発達する擬ギャップである。後者に起因するスペクトルの変化は電子対形成に必要なスペクトル成分を奪い、結果として超伝導転移を抑制しているように見えることから、擬ギャップと超伝導は競合した秩序状態により生み出されていると結論付けている。さらに、電子対が形成される温度  $T_{\text{pair}}$  は  $T_c$  に依存せず銅酸化物超伝導体に共通の値を有することを見だし、 $T_{\text{pair}}$  は現在知られている最高の  $T_c$  程度で、 $T_{\text{pair}}$  は銅酸化物超伝導体で実現可能な最高の  $T_c$  を意味していると主張している。

## 第3章 試料のバルク物性

試料は、共同研究グループの東北大学大学院工学研究科の小池研究室で作成されたものを提供して頂き、 $\mu$ SR 測定を行なった。マイスナー磁化率測定、ホール効果測定、磁化測定、一様磁化率測定は、同研究室で測定が行なわれた。なお、ホール効果測定のみ同研究室の装置を用いて共同実験による測定を行なった。

### 3.1 試料の作製法

資料は、浮遊帯 (FZ: Floating-Zone) 法により合成した [86]。As-grown では、過剰ドーパ試料が作られる。この状態の試料を真空中 (vacuum) で還元アニール (annealing) を行うことで、過剰酸素が抜け、最適～不足ドーパ試料になる。アニールの温度を高くするほど、より不足ドーパ側の試料が作成できる。一方、過剰ドーパ試料は As-grown で合成もしくは、As-grown 試料を Ar 雰囲気下でアニールする事でわずかに過剰酸素を抜いてキャリア量を制御する。このようにアニール条件を変える事で系統的にキャリア量が増減し超伝導ドームに乗る形で  $T_c$  が変化していく。アニールの雰囲気条件が異なるため、同程度の  $T_c$  でも不足ドーパと過剰ドーパを区別することが可能である。

本研究で用いた試料を直接、X線構造解析や中性子による構造解析することは行っていないが、過去の文献の中から我々の試料と状況に近い、Pb を  $x = 0.2$  置換した (Bi,Pb)2201 の試料のデータを参考とし、結晶構造のデータが必要な計算にはこれらの値を用いた [86]。

### 3.2 マイスナー磁化率

実験に用いた各試料の名称とマイスナー磁化率を図 3.1 に示す。測定は磁場中冷却により 2 K まで行った。最も高い  $T_c$  を示す OPT は、 $T_c = 19.4$  K である。HLD、NSOD は、超伝導を示さない試料である。一方、LD ではマイスナー効果による反磁性が 2 K までの測定では見られないが電気抵抗率測定では 2 K 付近で減少し始め傾向が見られたことから、 $T_c \sim 2$  K とした。

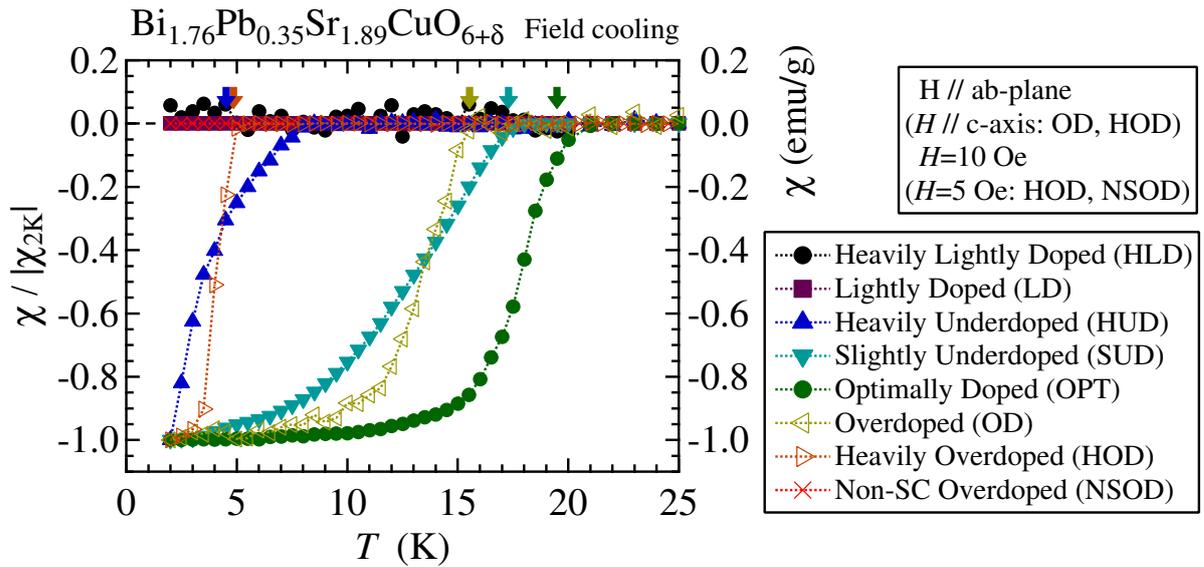


図 3.1: 各試料のマイスナー磁化率。括弧内は試料の略称。測定は磁場中冷却 10 Oe 及び 5 Oe (HOD, NSOD の測定のみ) である。OD、HOD のみ  $H//c$  軸による測定。他の試料は  $H//ab$  面での測定である。HLD, LD, NSOD の縦軸は規格化されていない値 (右軸) を示し、その他の試料の縦軸は 2 K での磁化率で規格化してある。 $T_c$  は最も傾きが大きいところの接線と  $\chi=0$  との交点から見積もっている。矢印はそれぞれの  $T_c$  を示す。

### 3.3 ホール濃度の見積もり

ホール濃度  $p$  を見積もる方法は、主に次の 2 つの手法が考えられる。1 つ目は、ホール効果測定から見積もる方法である。La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (LSCO) は、 $p \sim x$  のように Sr の置換量  $x$  とホール濃度  $p$  がほぼ一致している。これを利用して、室温での LSCO のホール係数を基準として、求めたい  $p$  のホール係数を比較することでおよそのホール濃度を見積もることができる。そして、2 つ目は  $T_c$  からおよそのキャリア量を見積もるという方法である。ホール係数の絶対値は、キャリア量に反比例するので、過剰ドープになるに従い小さくなり、測定から見積もることは困難になる。そこで、超伝導ドームの不足ドープ側の端の濃度に当たる、HLD 試料のみホール係数測定を行い、残りの試料は同様の物質系で既知の文献値を参考に  $T_c$  とホール濃度  $p$  の対応関係からおよそのキャリア量を見積もった。

### 3.3.1 ホール効果測定

ホール効果とは、電流  $j$  が磁場  $B$  と垂直に流れているとき、 $j \times B$  の方向に導体の二つの断面間に電場（ホール電圧）が発生する現象である。図 3.2 のように電流が流れる方向を  $x$ 、ホール電圧が生じる方向を  $y$ 、磁場を掛ける方向を  $z$  とする。 $y$  方向には電流が流れないとすれば、

$$E_y = -\frac{eB\tau}{m} E_x \quad (3.1)$$

と表される。 $e$  は素電荷、 $m$  は電子の質量、 $\tau$  は電子の散乱時間を表す。

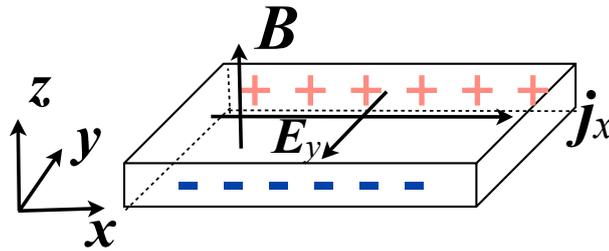


図 3.2: 方形試料における印加電流、磁場とホール効果により生じるホール電圧の関係。試料の  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸は、それぞれ  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸方向に対応する。

ホール係数  $R_H$  は以下の式で定義される。

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} \quad (3.2)$$

この式に式 3.1 及び  $j_x = ne^2\tau E_x/m_e$  を代入すると、

$$R_H = -\frac{eB\tau E_x/m}{ne\tau E_x B/m_e} = -\frac{1}{ne} \quad (3.3)$$

となり、ホール係数は電子又はホールのキャリア密度に逆比例することが分かり、ドーピングされたホール濃度を見積もることができる。

ホール電圧を  $V_H$ 、 $ab$  面に流した電流  $I_{ab}$ 、掛けた磁場  $H_c$ 、サンプルの厚さ  $d$ 、体積  $w$  とするとホール電圧は次のように表される。

$$V_H = R_H j_x H_z w = R_H \frac{I_{ab} H_c}{d} \quad (3.4)$$

通常の抵抗率成分  $\rho_{xx}$  は、磁場の 2 乗に比例するので、 $\rho_{xx} = a + cx^2$  と表す事ができ、ホール抵抗成分  $\rho_{xy}$  は磁場に比例するので、 $\rho_{xy} = bx$  と表す事ができる。よって、実験で測定される抵抗率の磁場依存性は、次のように表す事ができる。

$$\rho_{xx} + \rho_{xy} = (a + cx^2) + bx \quad (3.5)$$

但し、 $\rho_{xy} = \frac{V_H}{I_{ab}} d = R_H H_c$  より、 $b = R_H$

測定は、最も低ドーピングの HLD 試料のみ測定を行った。試料との配線は 4 端子法を用い、金線を銀ペーストで接着し端抵抗が  $0.2 \Omega$  以下になるようにした。測定は、室温 300 K で  $H = -70 \text{ kOe} \sim 70 \text{ kOe}$  まで磁場スイープによる磁場依存性、及び回転オプションを用いて  $H = \pm 70 \text{ kOe}$  下で 300 K  $\sim$  2 K までの温度依存性を測定した。測定は東北大学工学部応用物理学科の汎用物性測定器 (PPMS、カンタムデザイン社) を使用して行った。 $\rho_{xx} + \rho_{xy}$  の磁場依存性の測定結果と  $R_H$  の温度依存性の測定結果をそれぞれ、図 3.3 に示す。

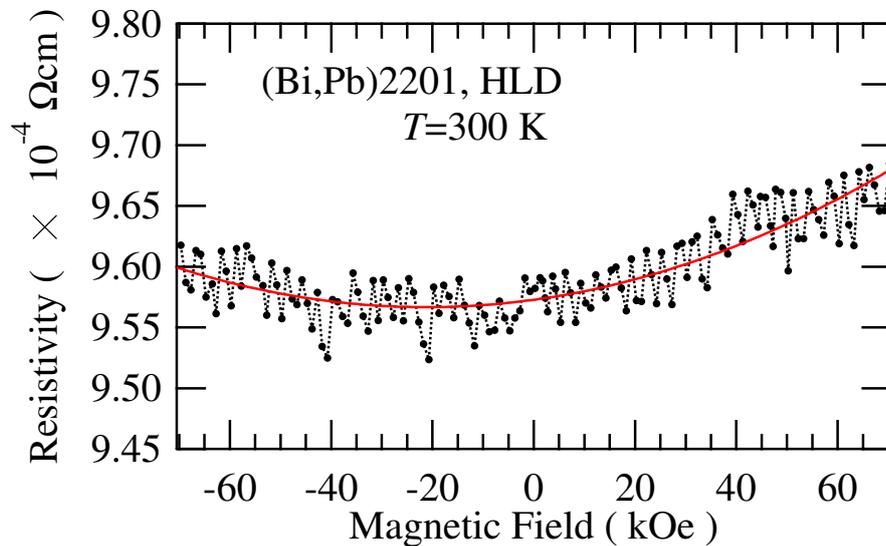


図 3.3:  $I_{ab}$  の磁場依存性。赤線は、式 3.5 によるフィッティング曲線。

得られた  $V_H$  の温度依存性はその起源が明らかでない事と 300 K 付近での値が広く分布し大きな測定誤差を含んでいるから、ホール係数は磁場依存性から求めることとした。式 3.5 を用いて、 $H = -70 \text{ kOe} \sim 70 \text{ Oe}$  の範囲でフィッティングを行った結果、見積もった  $R_H$  は、 $5.73(41) \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$  である。よって、Cu 1 個当たりのホール数は、 $N=1$ ,  $a=5.300 \text{ \AA}$ ,  $b=5.392 \text{ \AA}$ ,  $c=24.603 \text{ \AA}$  を用いて [86]、

$$R_H e N / V = \frac{R_H (1.6 \times 10^{-19}) \times 1}{(5.300 \times 5.392 \times 24.603 \times 10^{-24}) / 4} = 5.22(37) \quad (3.6)$$

但し、 $V = a \times b \times c$  は 4 セル分の大きさであるので、 $V/4$  とした。

となる。

得られたホール係数は、LSCO のホール係数と比較しておよそのドーパ量を見積もる。(図 3.4) その結果、HLD のドーパ量はおよそ  $p \sim 0.09 \pm 0.008$  となる。なお、誤差は、フィッティングの誤差より見積もった。

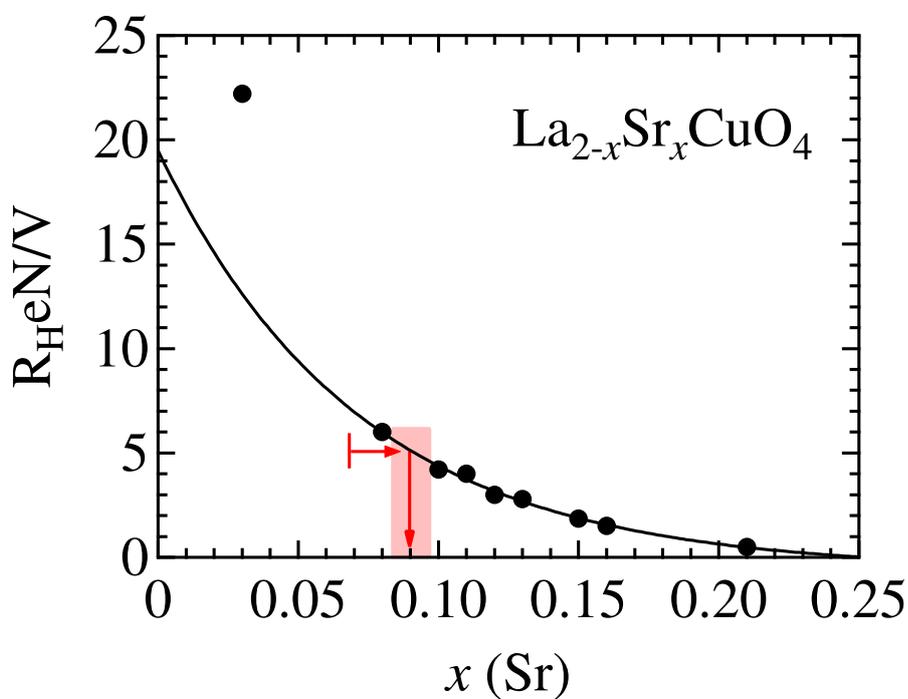


図 3.4: 文献 [87, 88] から引用した 300 K における LSCO のホール係数  $R_H$  と Sr の置換量  $x$  ( $\sim p$ ) との関係。実線は指数関数での fit 曲線。赤矢印は -70 kOe  $\sim$  70 kOe の範囲 (300 K) で fit を行った結果を示す。

### 3.3.2 $T_c$ からの見積もり

これまで多くの銅酸化物超伝導体では、超伝導相の  $T_c$  とホール濃度  $p$  はベル型をし、次式に示される関係式が一般的に良くなり立つことが知られている [90]。

$$T_c/T_c(\max) = 1 - 82.6(p - 0.16)^2 \quad (3.7)$$

しかし、Bi2201 系ではこの関係式が成り立たず、他の銅酸化物超伝導体より狭い超伝導相を持つことが、Ando らや Kudo らのホール効果測定から明らかになってきた [87, 88, 102]。

その為、我々はホール係数測定を行っていない試料については、上の式 3.7 ではなく、ホール効果測定を行い、LSCO との比較から求められたホール濃度  $p$  がより正しいと考え、こちらの値を用いることとした。我々が測定に用いた試料に近い (Bi,Pb)2201 (Pb,

$y=0.32, 0.37$ ) の測定を行っていた Kudo らの文献 [102] を参考にすると、我々の試料の  $T_c$  と  $p$  の相図における関係は図 3.5 のようになる。

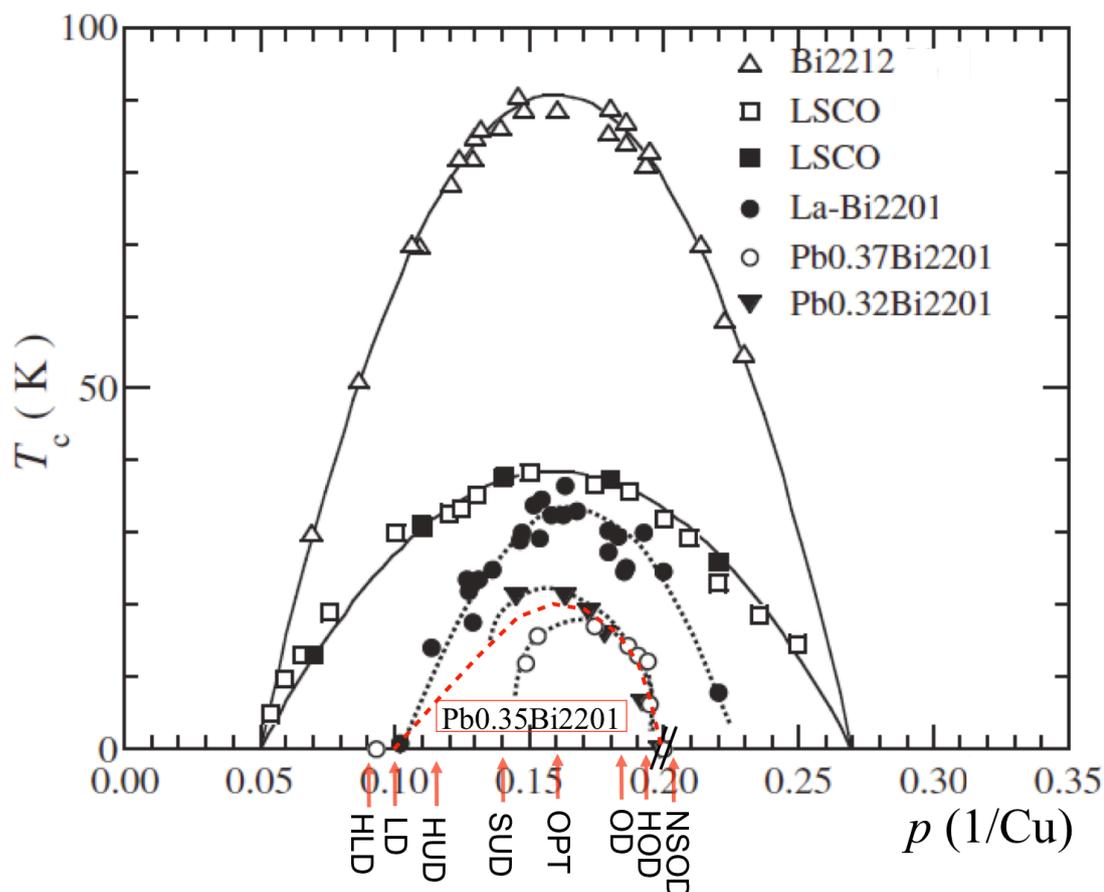


図 3.5: 文献 [102] より引用。Bi2212[118, 119]、LSCO[87, 120, 121, 122]、La-Bi2201[87, 103]、(Bi,Pb)2201 の各試料における  $T_c$  とホール濃度  $p$  の関係。Bi2201 系以外の Bi2212、LSCO の試料では、式 3.7 の関係式をよく満たす。赤破線は、(Bi,Pb)2201 の試料で Pb の置換量 0.37 と 0.32 の中間試料 (Pb,  $y=0.35$ : 本研究で用いた試料) で予想される  $T_c$  ドーム。赤矢印は、各試料の  $T_c$  から予想されるホール濃度  $p$ 。HLD のみホール係数測定から見積もった  $p$  の値。

### 3.4 上部臨界磁場

BSCCO における上部臨界磁場  $H_{c2}$  は、c 軸方向に強い異方性をもっている。特に単層の Bi2201 系においては顕著で、例えば  $T_c=35$  K の La-Bi2201 試料では、ab 面方向で千～数百 kOe であるのに対し、c 軸方向では最大でも 100～数十 kOe 程度であると報告されている [5]。本研究では、磁場により超伝導ギャップを潰すことで、超伝導の影響を考慮に入れることなく基底状態まで擬ギャップ状態を観測したいと考えているので、我々の試料における  $H_{c2}$  を確認しておく必要がある。

臨界磁場は、磁化曲線 ( $M-H$  曲線) から見積もることができる。第二種超伝導体における実際の測定では上部臨界磁場に達する前に磁束がピン止めされきれず、動き出し電気抵抗が生じる。この為、厳密な意味での上部臨界磁場を見積もる事は困難である。この磁束が動き出す磁場を不可逆磁場  $H_{irr}$  と呼び、 $H_{irr}$  以下の磁場では磁束のピン止めに起因する磁場履歴が現れる。磁化が負から正になったとき、それは超伝導電流が実効的に流れていないことにほぼ等しいと考えることができる。そのような状況下では、例えば超伝導ギャップがわずかに残り、開いていたとしても無視出来るほどその効果は小さいと考えられる。

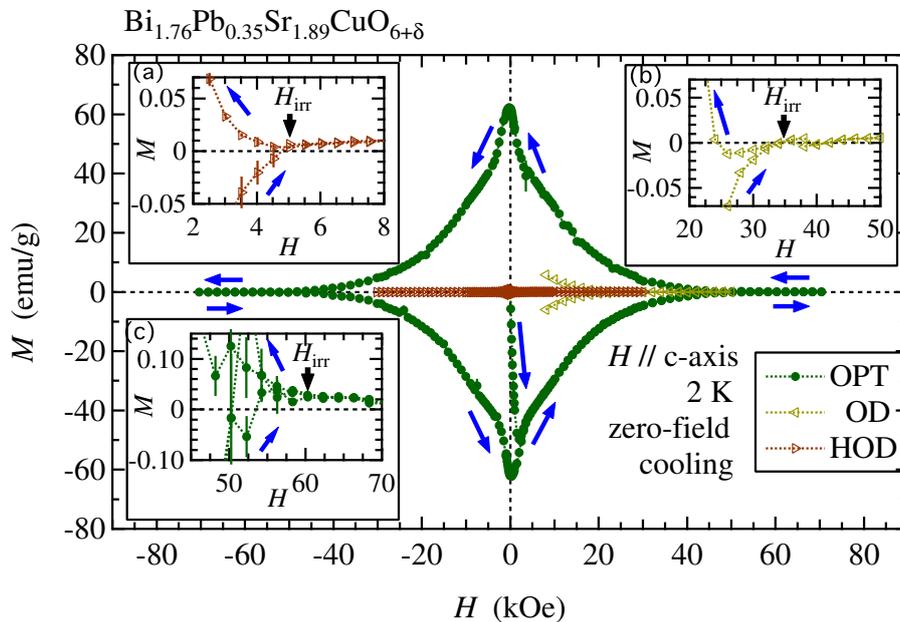


図 3.6:  $H//c$  軸、2 K における磁化の磁場依存性 (磁化曲線) である。青矢印は磁場変化に伴う磁化の履歴を示す。正の磁場における磁化過程の拡大図を (a)HOD、(b)OD、(c)OPT にそれぞれ示す。黒矢印は不可逆磁場  $H_{irr}$  を示す。

マイスナー効果から見積もった  $T_c$ 、ホール濃度  $p$ 、不可逆磁場  $H_{irr}$  を表 3.1 にまとめる。

表 3.1: サンプル名及び超伝導転移温度  $T_c$  とおよそのホールドーピング量  $p$ 、2 K における不可逆磁場  $H_{irr}$ 。

sample	$T_c$	$p$	$H_{irr}$ (2 K)
Heavily Lightly doped (HLD)	non-SC	0.09(1)	-
Lightly doped (LD)	< 2 K	0.10	-
Heavily under-doped (HUD)	4.7 K	0.115	-
Slightly under-doped (SUD)	17.2 K	0.14	-
Optimally doped (OPT)	19.4 K	0.16	60 kOe
Over doped (OD)	15.3 K	0.185	35 kOe
Heavily over-doped (HOD)	4.8 K	0.195	4.5 kOe
Non-superconductivity over-doped (NSOD)	non-SC	$\geq 0.2$	-

### 3.5 一様磁化率

パウリ常磁性  $\chi_p$  は、 $\chi_p = 2\langle\mu_B\rangle^2 D(\epsilon_F)$  と書けることから状態密度に比例する。パウリ常磁性は非常に小さいが、もし擬ギャップにより状態密度が減少すれば磁化率の減少として、観測されるはずである。図 3.7 に、c 軸平行に 50 kOe ないし 60 kOe の磁場を印加して磁化率測定を行った際の磁化率の温度依存性の結果を示す。HUD では、高温側でわずかに山を作り、200 K 付近から減少する様子が見られるが、その他の試料では  $d\chi/dT$  の磁化率の変化微分をとったとしても擬ギャップと思われる明確な磁化率の変化は観測できなかった。

銅酸化物超伝導体では、 $\text{CuO}_2$  面内で 2 次元の強い反強磁性相関が約 600 K から発達し、その揺らぎが低温まで残っている。その為、磁化率は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  emu/mol 程度と極めて小さな値を示す。この様に  $\text{CuO}_2$  面内で強い 2 次元反強磁性相関が発達している状況下では、例えパウリ常磁性のスピンの消失に伴う変化があったとしても極めて小さな変化量であること等の理由により磁化率測定からは擬ギャップによる変化を有意に観測できなかったと考えられる。

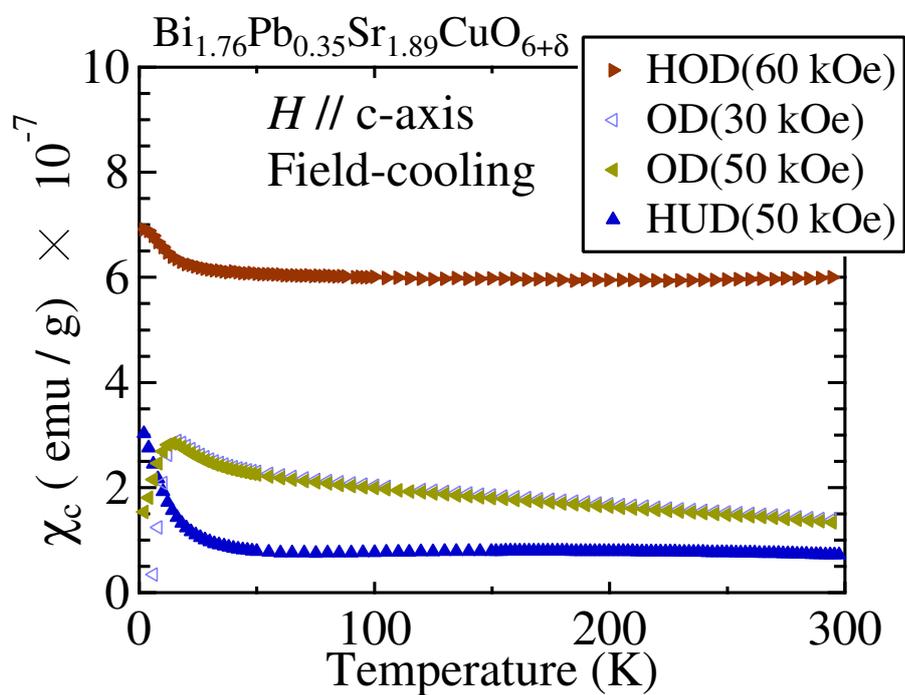


図 3.7: HUD(50 kOe)、OD(30 kOe, 50 kOe)、HOD(60 kOe) の  $H // c$  軸における一様磁化率の温度依存性である。

# 第4章 ミュオンスピン回転／緩和 ( $\mu$ SR) 実験

## 4.1 ミュオンスピン回転／緩和 ( $\mu$ SR) 法

### 4.1.1 特徴

本研究の主な実験手段としてミュオンスピン回転緩和法 (Muon Spin Rotation and Relaxation;  $\mu$ SR) を用いる。ミュオンのプローブとしての特徴は、微視的かつ非常に磁気敏感なプローブであるという点である。また、物質内部に止まる為、表面情報はほとんど得られないが、物質内部のバルクの性質を得ることが可能である。物質内部情報を空間的にランダムにプローブする為、得られた信号強度は、その体積分率に相当する。

$\mu$ SR と類似の測定手法に核磁気共鳴法 (NMR) がある。2つのプローブの大きな相違の1つが、プローブするサイトである。NMR は既知の原子核位置でプローブする一方、ミュオンは原子の格子間位置でプローブする。このミュオンが止まる位置 (ミュオンサイト) は物質ごと異なり、実験的、静電ポテンシャルの計算からこのサイトを推測することが可能である。一方、ミュオンサイトが既知でない場合、ミュオンサイトにおける超微細相互定数  $A_\mu$  を決めることができずモーメントサイズの見積もりができないという問題点は存在する。しかし多くの場合、種々の物理量の見積もりに必要となるミュオンサイトにおける局所内部磁場の分布幅  $\delta_\mu = (\text{モーメントサイズ}) \times A_\mu$  はミュオンが実際に観測している物理量であり、実験的に見積もる事が可能であるので、必ずしもミュオンサイトが既知である必要はない。その為、ミュオンサイトの既知の有無に関係なく物理現象が理解できる場合が多い。

ミュオンは、 $S=1/2$ 、電荷が $\pm 1$ のレプトンに属する素粒子であることから物質中では、周りの原子核や電子との間で主に電磁気相互作用が働く。 $S=1/2$ であるので四重極電磁気相互作用は働かない。また、見方を変えると  $Z=1$  の軽い陽子 (水素原子核の  $1/9$  の質量) とみることにもできる。その為、フェルミの接触相互作用は非常に小さく、原子核位置では  $s$  軌道や  $d$  軌道の電子から寄与があるフェルミ接触項をほとんど無視できる。このことから、電子や原子核からの寄与は、ほぼ電磁気相互作用のみで近似し理解でき

る。よって、得られる情報の解釈の任意性が少ないという特徴がある。

観測するスピン緩和現象の時間スケールは、 $\mu\text{SR}$  で  $10^{-5} \sim 10^{-9}\text{s}$  程度であり、NMR の  $> 10^{-4}\text{s}$  や中性子散乱で観測する衝突時間  $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{s}$  とは相補的な観測時間窓を持っている。但し、 $\mu\text{SR}$  や NMR で実際に得られる相関時間  $\tau = 1/\nu$  は、等方的なスピン-格子緩和機構の場合、次の関係式から求められる。

$$\lambda = \frac{1}{T_1} = \frac{2\delta^2\nu}{\nu^2 + \omega^2} \frac{A\chi T}{N_A\mu_B} \quad (4.1)$$

但し、 $\lambda$ : ミュオンスピン緩和率、 $T_1$ : 縦緩和時間、 $\delta$ : プローブサイトにおける分布幅、 $\nu$ : 内部磁場の揺らぎ周波数、 $\omega = \gamma H$ : ミュオン又は核スピンの角周波数、 $\gamma$ : ミュオンスピン又は核スピンの回転磁気比

#### 4.1.2 原理

実験で用いるミュオンは、陽子加速器で加速器された陽子をベリリウム又は黒鉛（グラファイト）標的に衝突させ、核破砕によって飛び出してきたパイオン ( $\pi^+$ ,  $\pi^-$ ) が 26 ns の平均寿命の後、崩壊することにより得ることができる。

$$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu \quad (4.2)$$

$$\pi^- \rightarrow \mu^- + \bar{\nu}_\mu \quad (4.3)$$

パイオンはスピン 0 で、崩壊してくる  $\mu$  ニュートリノ（反  $\mu$  ニュートリノ）が質量  $\approx 0$ 、スピン 1/2、ヘリシティが -1 (+1) と決まっており、二体崩壊であることから、必然的にミュオンのスピンは 1/2 で正ミュオンは進行方向とは反平行に、負ミュオンは平行に偏極して崩壊してくる。

標的表面付近に留まり、静止系からの崩壊により得られるミュオンを表面ミュオンと呼び、そのスピン偏極度はほぼ 100% の割合で進行方向に対し平行または反平行の向きに揃っている。一方、標的表面付近には留まらず飛び出してきたパイオンの大部分は表面ミュオンより大きい運動量を持ち、パイオンをソレノイド電磁石で集める際に得たい運動量を選択し収差することが可能である。パイオンは、その飛行中にミュオンへ崩壊することから、この方法で得られるミュオンを崩壊ミュオンと呼ぶ。実験室系での崩壊となる為、スピン偏極度の割合は 100% ではなく、70~80% 程度である。

実験では主に正ミュオンを用いて実験を行うため、断りがない限りここでは「ミュオン」は正ミュオンを指すこととする。本研究で用いるミュオンは、表面ミュオンであり静止系からの崩壊であるので、 $E_\mu=4.12$  MeV の運動エネルギー、 $P_\mu=27.79$  MeV/c の運動量、 $v_\mu=0.28c$  の速度という決まった値を持っている。このときの飛程は約  $150$  mg/cm<sup>2</sup> 程度である。

物質中に打ち込まれたミュオンは、スピン偏極を保ったまま、原子核や電子との間で電磁気相互作用を通してエネルギーの受け渡しを行いながらエネルギーを失い、負イオン周りの静電ポテンシャルが低いところや格子欠陥等の空間的に広い場所のようにエネルギーポテンシャルが低く安定な格子間隙位置に最終的に止まる。この位置における局所磁場を感じて、ラーモア歳差運動を行い、約  $2.2\mu s$  の平均寿命の後に陽電子（負ミュオンの場合は、電子）とニュートリノ、反ニュートリノに崩壊する。

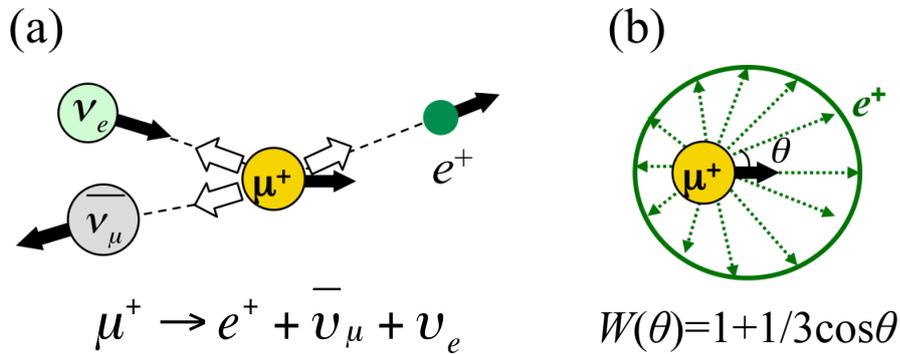


図 4.1: (a) 正ミュオンの陽電子、電子ニュートリノ、反 $\mu$ ニュートリノへの崩壊。(b) 正ミュオン-陽電子崩壊の空間異方性。

弱い相互作用は、空間反転不変性を持たないパリティ非保存の相互作用であるので、放出される陽電子（電子）はミュオンスピン方向に依存した空間的異方性を持って放出される。ミュオンスピン方向からの角度分布  $W(\theta)$  は

$$W(\theta) = 1 + A(\epsilon)\cos(\theta) \quad (4.6)$$

$$A(\epsilon) = \frac{2\epsilon - 1}{3 - 2\epsilon} \quad (4.7)$$

で与えられ、放出される角度分布はその放出される陽電子のエネルギー  $\epsilon = E/E_{\max}$  に依存する。全エネルギーの放出される陽電子の角度分布を求めると  $A(\epsilon)=1/3$  となるので、放出される全エネルギーの陽電子の角度分布は以下のように表される (図 4.1(b))。

$$W(\theta) = 1 + 1/3 \cdot \cos(\theta) \quad (4.8)$$

### 4.1.3 実験装置

ミュオンスピン方向に異方性を持った確率で陽電子が放出されることから、崩壊してくる陽電子数の時間依存性をとると、ポアソン分布するミュオン—陽電子崩壊にこのスピン偏極していた分だけ多く陽電子が放出される。加速器で生成されたミュオンは進行方向と反平行にスピンの揃っているため、例えば図 4.3(a) のようにミュオンが止まった物質の前後に陽電子検出器をおき、2つの検出器で得られた崩壊してきた陽電子数の時間変化の差をとるとミュオンが物質内部に止まってからの時刻  $t$  におけるミュオンスピンの向きが分かる。このミュオンスピン偏極度の時間変化度  $AP(t)$  を Asymmetry と呼び、次のように定義される。

$$Asymmetry \equiv AP(t) = \frac{N_B(t) - \alpha N_F(t)}{N_B(t) + \alpha N_F(t)} \quad (4.9)$$

但し、 $N_B$ 、 $N_F$  はそれぞれ後方カウンター (Backward Counter)、前方カウンター (Forward Counter) で時刻  $t$  から  $t + \Delta t$  の間に数えた陽電子数、 $\alpha$  は2つの測定器の幾何学的配置の非対称性からくる補正係数を表す。この  $AP(t)$  が  $\mu$ SR 実験で得られる時間スペクトルである。

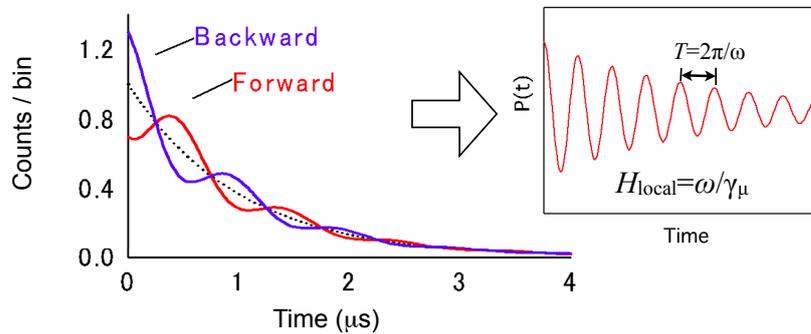
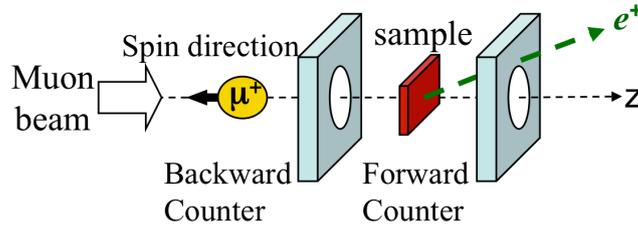


図 4.2: (a) ミュオン—陽電子崩壊における、時刻  $t$  での単位時間当りの崩壊数、 $bin$  は単位微小時間である。(b) 式 4.9 によって得られる時間スペクトル (磁気秩序があり、ミュオンスピンの回転している場合)

本研究で行う  $\mu$ SR 実験は、全てカナダ TRIUMF 国立研究所の中間子施設 (Meson Factory) で行われた。サイクロtron陽子加速器を持つ本施設の特徴は、陽子を一定の短い間隔で打ち出すことで、直流的にミュオン (DC ビーム) を発生させていることである。このタイプのミュオンビームは高い時間分解能を有し、速いミュオンスピンの緩和現象や大きな内部磁場を発生させる磁気秩序をもつ物質の観測、及び高横磁場下での実験に適している。本研究では、ミュオンナイトシフト測定を行う際に高横磁場を印加する為、本研究所で実験を行った。

実験装置の各種配置を図 4.3 に示す。零磁場 (ZF-)  $\mu$ SR 測定及びミュオンスピン方向と平行に磁場を印加する縦磁場 (LF-)  $\mu$ SR 測定では図 4.3(a) のようにミュオンの進行方向に対して前後に2つの検出器を配置するセットアップを用いる。一方、ミュオンスピン方向に対して垂直に磁場を印可する横磁場 (TF-)  $\mu$ SR 測定では、スピンローテータ (ウィーンフィルタ) を用いて進行方向に対して  $90^\circ$  スピンを立て、進行方向と平行に磁場を掛けるようにする。このようなセットアップを用いることで高磁場でミュオンの軌道を曲げることを防ぐことができる。陽電子の検出は、上下左右4つのカウンタで行う (図 4.3(b))

(a) ZF/LF- $\mu$ SR setup



(b) TF- $\mu$ SR setup

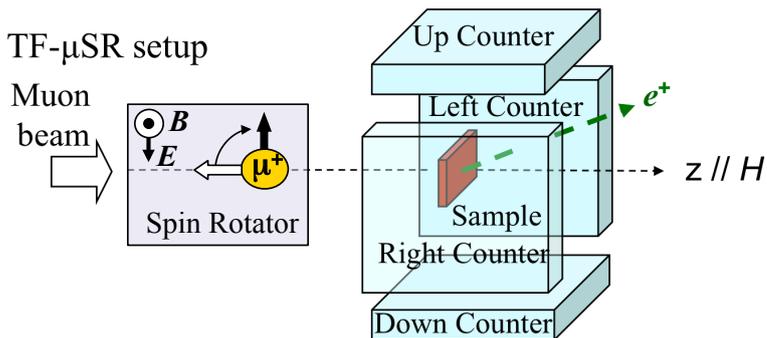


図 4.3: (a) 零磁場／縦磁場  $\mu$ SR 実験の陽電子検出器配置。(b) 横磁場  $\mu$ SR 実験の実験装置配置と磁場の印加方向。実際には、さらに試料の前にミュオンの入射時刻  $t = 0$  を決める為の  $T_m$  カウンターとミュオンが試料に止まったか、突き抜けたかを判断する為の Veto カウンターが試料の後に存在する。

## 4.2 磁氣的基底状態の観測

### 4.2.1 実験法：零場／縦磁場 $\mu$ SR 実験

実験は、TRIUMF 国立研究所の M20 ビームラインで ZF-/LF- $\mu$ SR 測定用の LAMPF スペクトロメータを使用した。地磁気等を含む残留磁場を打ち消す為に補正用コイルを用いて、残留磁場 100 mG 以下の環境下で ZF- $\mu$ SR 測定を行った。実験セットアップは、図 4.3(a) で示したカウンタ配置を持つ実験装置で測定を行う。

長距離秩序が観測された場合、得られる時間スペクトルはミュオンが止まった物質の格子間位置（ミュオンサイト）で感じられた内部磁場に比例した周波数 ( $f = \frac{\gamma_\mu}{2\pi} B_{local}$ ;  $\gamma_\mu = 2\pi \times 13.554$  kHz/G) で回転した信号を得る。(図 4.4)

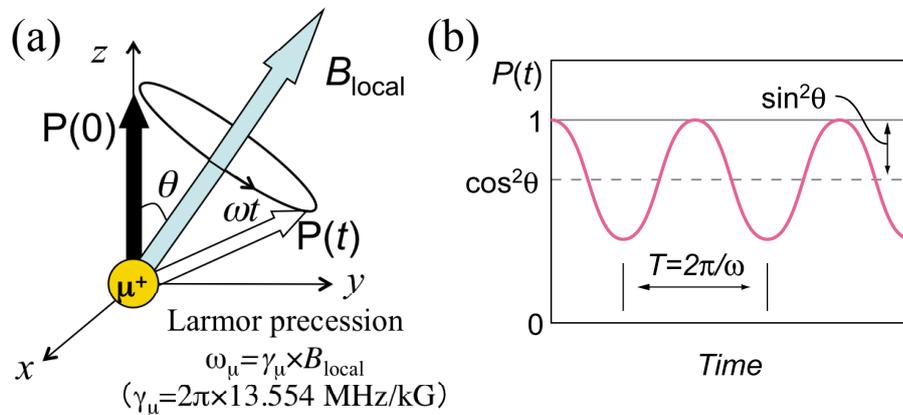


図 4.4: (a) 内部磁場が存在するときのミュオンスピンのラーモア歳差運動。(b) 得られる時間スペクトル

### 4.2.2 核双極子スピン緩和

物質中に電子スピンによる磁性がなければ、核磁気モーメントは互いの間の磁気双極子・双極子相互作用で運動している。その速さは 1 kHz 程度であるので、時間にして ms オーダーの時間スケールである。その為、ミュオンスピンから見れば、核磁気モーメントは格子点に静止しているように見える。またミュオンから遠方からの核磁気モーメントもミュオンが感じる核双極子磁場  $H^{dip}$  に寄与する。この  $H^{dip}$  は多数の核磁気モーメントの和として与えられ、 $H^{dip}$  の  $x, y, z$  の各成分は零を中心にガウス分布をとると考えられる。 $H^{dip}$  の 2 次モーメントは以下のように求めることができる。原点にミュオンが

あるとして、 $\mathbf{r}_i$ にある核磁気モーメント  $\boldsymbol{\mu}_i$  が原点に作る核双極子磁場は、

$$\mathbf{H}_i^{dip} = \frac{1}{r_i^3} \left[ 3 \frac{(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} - \boldsymbol{\mu}_i \right] \quad (\boldsymbol{\mu}_i = \gamma_\mu \hbar \mathbf{I}) \quad (4.10)$$

と記述できる。また、 $H_i^{dip}$  の  $z$  成分は次のように記述される。

$$\mathbf{H}_{i,z} = \frac{\mu_i}{r_i^3} \left[ (3 \cos^2 \Theta_i - 1) \cos \theta_i + 3 \sin \Theta_i \cos \Theta_i \sin \theta_i \cos(\Phi_i - \phi_i) \right] \quad (4.11)$$

但し、 $\Theta_i, \Phi_i$  は  $\mathbf{r}_i$  の、 $\theta_i, \phi_i$  は  $\boldsymbol{\mu}_i$  の方位をそれぞれ表す角度である。

$\mathbf{H}_i^{dip}$  の 2 乗の総和の平均値は、 $\overline{\cos^2 \theta_i} = 1/3$  を用いて、

$$\sigma_{vv}^2 \equiv \sum_i \overline{H_{i,z}^2} = \frac{1}{3} I(I+1) \gamma_I^2 \hbar^2 \sum_i r_i^{-6} (3 \cos^2 \Theta_i - 1)^2 \quad (4.12)$$

となり、この  $\sigma_{vv}$  をヴァン・ヴレック (Van Vleck) 値と呼ぶ。多結晶の場合、外部磁場に対する結晶軸方向  $\Theta$  に対して、平均をとると以下のように記述できる。

$$\overline{\sigma_{vv}^2} = \frac{4}{15} I(I+1) r_I^2 \hbar^2 \sum_i r_i^{-6} \quad (4.13)$$

### 4.2.3 久保一鳥谷部関数 一内部磁場がガウス分布する場合の ZF- $\mu$ SR

常磁性状態のように、磁気秩序がない場合やミュオンスピンの観測できる時間窓よりも遥かに早い時間で周りの電子が揺らいでいる場合、ミュオンは核磁気双極子モーメントによる内部磁場のみを感じる。その時の時間スペクトルは、久保一鳥谷部関数で記述することができる [124]。内部磁場  $B^i$  の大きさと向きが共に物質内部で場所ごとに変化している場合を考える。向きは等方的で内部磁場の大きさ及び各成分は零を中心にガウス分布しているとする。

$$p(B_a^i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \exp\left[-\frac{(B_a^i)^2}{2\sigma_B^2}\right] \quad (a = x, y, z) \quad (4.14)$$

$$\sigma_B^2 = (\overline{B_x^i})^2 = (\overline{B_y^i})^2 = (\overline{B_z^i})^2 \quad (4.15)$$

ここで、内部磁場について平均をとると、緩和関数は次のように記述できる。

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dB_x \int_{-\infty}^{\infty} dB_y \int_{-\infty}^{\infty} dB_z p(B_x) p(B_y) p(B_z) \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I} \\ &= \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \right)^3 \int_0^{\infty} B^2 dB \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta (\cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos \gamma_\mu B_{ext}) \exp\left(-\frac{B^2}{2\sigma_B^2}\right) \end{aligned} \quad (4.16)$$

この積分計算を行なうと、磁場が静的でガウス分布している場合の緩和関数が得られる。この緩和関数は、久保一鳥谷部関数と呼ばれている。

$$G_{KT}(t) \equiv G_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}[1 - (\Delta t)^2] \exp[-\frac{1}{2}(\Delta t)^2] \quad (4.17)$$

但し、 $\Delta = \gamma_\mu \sigma_B$  は磁場分布のガウス幅で決める分布幅を表す。

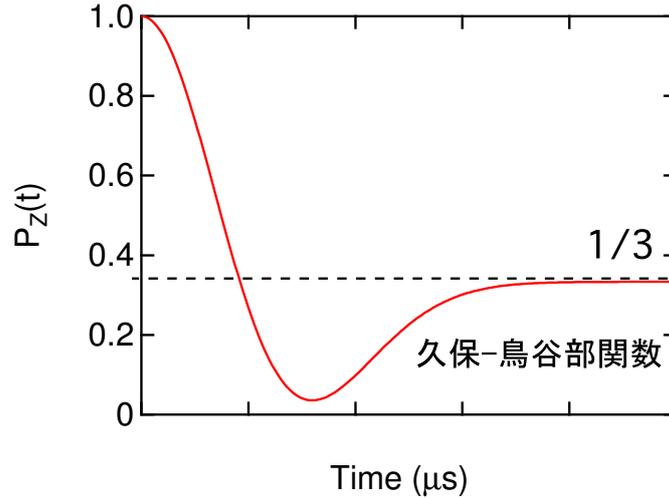


図 4.5: 磁場分布が静的かつ、ガウス分布している時、式 4.17 で表されるミュオンスピン偏極度の時間変化。

#### 4.2.4 久保一鳥谷部関数 —内部磁場がガウス分布する場合の LF- $\mu$ SR

縦磁場を掛けた時、LF- $\mu$ SR の緩和関数は、式 4.16 で、 $p(B_z)$  を  $p(B_z - B_0)$  と置き換えることで計算できる。よって、緩和関数は次のように記述される。

$$\begin{aligned} G_{KT}^{LF}(t, B_0) &\equiv G_z^{KT}(t) \quad (\omega_0 = \gamma_\mu B_0, \gamma_\mu = 2\pi \times 13.554 \text{ kHz/G}) \\ &= 1 - \frac{2\Delta^2}{\omega_0^2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 t^2\right) \cos \omega_0 t \right] \\ &\quad + \frac{2\Delta^4}{\omega_0^3} \left[ \int_0^t \exp\left(-\frac{1}{2}\Delta^2 \tau^2\right) \sin \omega_0 \tau d\tau \right] \end{aligned} \quad (4.18)$$

縦磁場により、ミュオンスピン偏極度の回復していく様子をデカップリングという。MnSi の ZF-/LF- $\mu$ SR によるデカップリングの様子を例として、図 4.7 に示す。

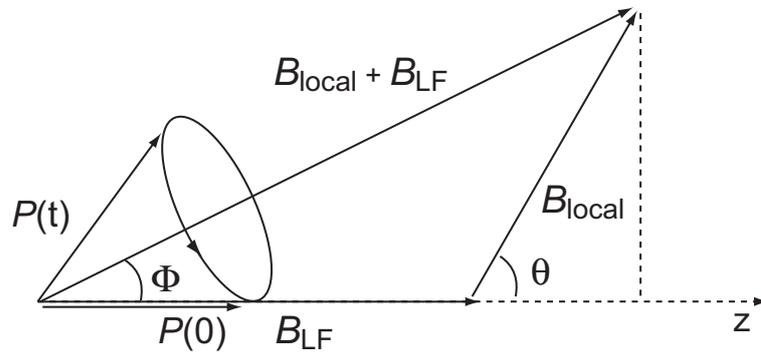


図 4.6:  $t = 0$  におけるミュオンスピン方向と印加する縦磁場の寄与により変化する内部磁場の大きさ向き。

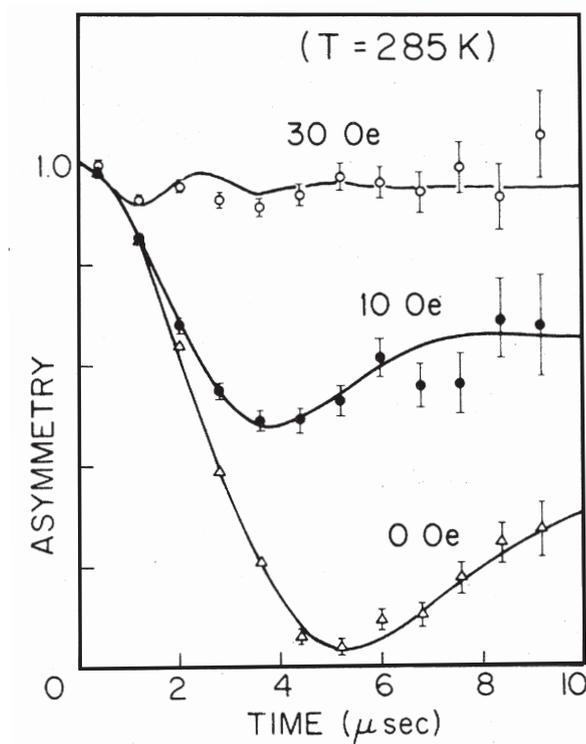


図 4.7: MnSi の室温 ( $T=285$  K) における、零磁場 (0 Oe)、縦磁場 10 Oe、30 Oe の  $\mu$ SR 時間スペクトル。文献 [125] から引用。

## 4.3 超伝導状態の観測と超流体密度（クーパー対電子密度）の見積もり

### 4.3.1 第二種超伝導体の磁束格子状態

超伝導の特徴的な物理現象の1つに完全反磁性というものがある。外部より臨界磁場以下の磁場を印加すると、超伝導体内部では外部磁場と同じ大きさの反磁場が生じ、全ての磁束を排除する。このような効果をマイスナー効果と呼び、その状態を完全反磁性と呼ぶ。しかし微視的に物質表面近くを覗いてみると、実際には表面から距離  $z$  に対して、 $B(z) = B_0 \exp(-\lambda_L z)$  程度に磁場が染み込んでいる。これをロンドンの磁場侵入長 ( $\lambda_L$ ) と呼び、数百 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  程度の長さをもつ物理量である。

第二種超伝導状態では、下部臨界磁場  $H_{c1}$  以上かつ上部臨界磁場  $H_{c2}$  以下の磁場を印加すると、渦電流により超伝導体内部に量子化された磁束を通すと共に格子を組むことでエネルギー利得を得る。このような状態を磁束格子状態と呼ぶ。

このときの磁場密度分布を模式的に示したのが図 4.8 である。

### 4.3.2 超伝導状態の磁束格子状態の磁場密度分布と磁場侵入長

第2種超伝導体の磁束状態における磁場侵入長  $\lambda$  と超伝導の寄与によるミュオンスピンの緩和率  $\sigma_{sc}$  には次のような関係式で結ぶ事ができる [126]。

$$\sigma_{sc}(h) = \gamma_\mu \sqrt{\langle \Delta B^2 \rangle} \quad (4.19)$$

$$\sqrt{\langle \Delta B^2 \rangle} \approx 7.52 \times 10^{-4} (1-h) [1 + 3.9(1-h)^2] \phi_0^2 \lambda^{-4} \quad (4.20)$$

但し、 $h = H/H_{c2}$  である。 $\sigma_{sc}$  は、式  $\sigma^2 = \sigma_n^2 + \sigma_{sc}^2$  より求められる。 $\sigma_n$  は常伝導状態におけるミュオンスピン緩和率。

### 4.3.3 超流体密度の見積もり

超流体密度  $n_s$  は、超伝導特性を特徴付ける秩序変数の1つである。銅酸化物超伝導体では、Uemura らにより超流体密度  $n_s/m^*$  と  $T_c$  には、比例関係がある事が報告されている [127]。

そして、超流体密度と磁場侵入長  $\lambda$  には、次のような関係式が成り立ち、実験的に得

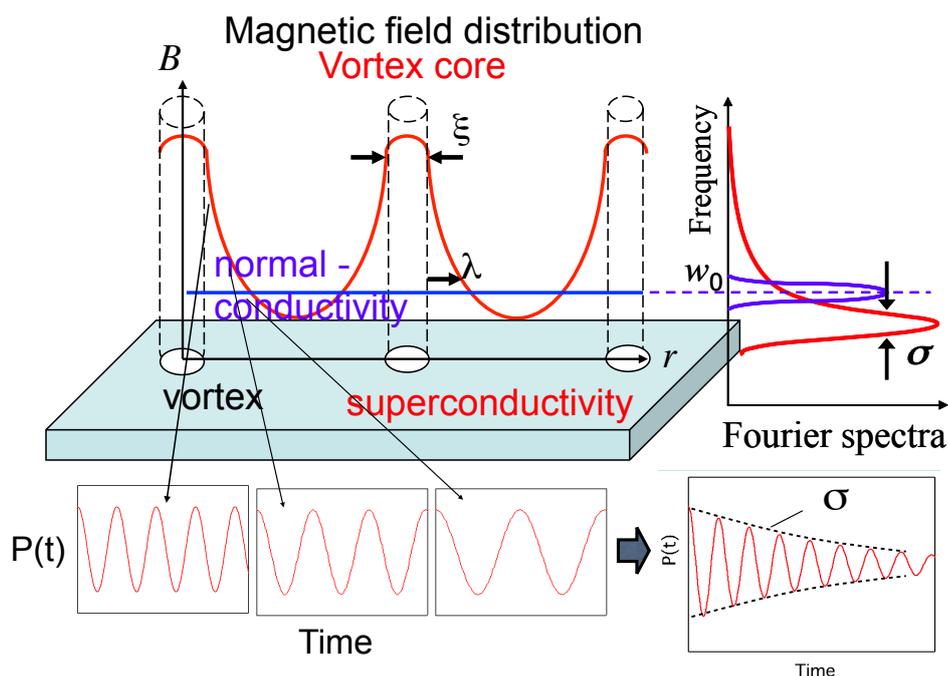


図 4.8: 常磁性状態における試料内部の磁場分布と磁場密度分布 (青線)、第 2 種超伝導体の磁束格子状態における試料内部の磁場分布と磁場密度分布 (赤線)。(b) 各空間における横磁場時間スペクトルとその積算時間スペクトル。 $\xi$  は磁束のコア半径、 $\lambda$  は磁場侵入長、 $\sigma$  はミュオンスピン緩和率を表す。 $\omega_0$  は、常伝導状態における内部磁場  $\cong$  外部磁場  $\gamma_\mu H_0$ 。

られた  $\lambda$  から見積もることができる。電子の有効質量  $m^* = m/m_e$ 、磁束のコア半径  $\xi$ 、電子の平均自由行程  $l$  とすると、

$$1/\lambda^2 = \frac{4\pi e^2 n_s}{m^* c^2} \times \frac{1}{1 + \xi/l} \quad (4.21)$$

ここで、一般に銅酸化物超伝導体では  $\xi \sim$  数十Å、 $l \sim$  数百 nm 程度であるので、 $\xi \ll l$  と近似できる。よって、

$$n_s = \frac{m^* c^2}{4\pi e^2 \lambda^2} \quad (4.22)$$

#### 4.3.4 実験法：横磁場 $\mu$ SR 実験

実験は、TRIUMF 国立研究所の M15 ビームラインに設置された弱横磁場用  $\mu$ SR スペクトロメータ SFU $\mu$  を用いて行った。実験装置配置は図 4.3(b) に示す。 $H_{c1} < H < H_{c2}$  の磁場を印加することで超伝導体は磁束格子状態を形成する。磁場侵入長の長さスケールは、ミュオンサイトが依存する単位胞の長さスケール (数Å から数十Å 程度) より遥

かに長い。また、単位胞に依存せずマクロに広がる物理現象であるので、ミュオンは磁束格子状態の種々の位置に止まりそれぞれの位置での内部磁場情報を回転周波数として得る。このとき得られる時間スペクトルは、わずかに異なる回転周波数の重ね合わせとなる為、ある中心周波数で回転しながら減衰（緩和）するような時間スペクトルを得る。これを、フーリエ変換すると図 4.8 で示したような磁場密度分布情報を得ることができる。この磁場密度分布は、磁場侵入長が長くなるに従い、図 4.8 で示したような非対称な分布からガウス分布に近づいていく。そこで、磁場侵入長  $\lambda$  が長い場合には磁場密度分布をガウス分布で近似して  $\lambda$  を求めることができる。このとき、ガウス幅  $\sigma$  が近似された磁場侵入長  $\lambda$  に相関する測定値となる。なお、フーリエ変換された磁場分布には、ミュオンの寿命に起因して有限時間によるフーリエ変換、統計誤差による線幅の揺らぎ等に起因して、わずかに分布幅が広がる。また、 $\mu - e$  崩壊によるミュオンがもつ有限な寿命時間 ( $\tau_\mu$ ) の為に、Asymmetry の遅い時間領域では統計を十分に得ることができず、誤差は時間と共に  $\exp(t/2\tau_\mu)$  で大きくなっていく為、この誤差も同様に分布幅の広がりにも寄与する。そこで、実際の解析ではフーリエ変換したスペクトルではなく、時間スペクトルを磁場分布を表す関数を用いて解析することで、このような上乘せされる分布幅を避けている。

磁束格子状態での測定を行う為には、 $H_{c1} < H < H_{c2}$  の磁場下で横磁場  $\mu$ SR 実験を行う必要がある為、次の手順で測定を行う。

1. 磁場中冷却で最低温 2 K における横磁場  $\mu$ SR の弱横磁場依存性測定を行い、磁束を排除せず十分に磁場が物質内部を通し磁束格子状態を形成する  $H_{c1} < H$  の磁場を調べる。
2. 1 で決めた磁場で磁場中冷却で温度依存性を測定し、磁場侵入長  $\lambda$  及び超流体密度  $n_s$  を見積もる。

## 4.4 ミュオンナイトシフト測定

### 4.4.1 原理

金属伝導電子の常磁性（パウリ常磁性）状態において、電子はフェルミ・エネルギー  $\varepsilon_F$  まで満たされている (図 4.9(a))。この時、外部磁場  $B=0$  では磁化  $M=0$  であるが、ここに有限の磁場  $B$  を印加すると上向き電子スピン、下向き電子スピン、それぞれのエネルギーが  $\mu_B B$  及び  $-\mu_B B$  だけ変化する (図 4.9(b))。この状態は上端のエネルギー準位に差が生じている事になるが、実際にはこのようにフェルミ準位が異なる状態にな

ることはなく準位が高い電子が準位が低い方へ移り、上端のエネルギー準位は平衡状態になっている。このとき、図 4.9(c) の右側に示すように印加磁場に平行向きのスピン状態が多くなり、磁場方向へ磁化する。従って、掛けた外部磁場と内部磁場では磁化された分だけ差が生じる。この差異をナイトシフト（金属シフト）と呼び、NMR では原子核位置で磁場に比例した周波数からのずれ（シフト）として観測する。

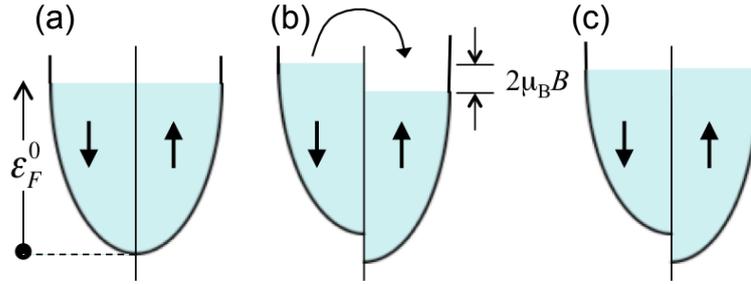


図 4.9: パウリ常磁性の概念図

ミュオンナイトシフトでは、これをミュオンが止まった格子間位置（ミュオンサイト）でプローブする。よって、ミュオンナイトシフト  $K_\mu$  は、次式のように表される。

$$K_\mu = \frac{\Delta B}{B_0} = \frac{B_{local} - B_0}{B_0} = \frac{f_{local} - f_0}{f_0} = A_\mu \frac{\chi(q, 0)}{N_A \mu_B} \quad (4.23)$$

但し、 $B_0 (= f_0 / \gamma_\mu)$  は印加した外部磁場、 $B_{local} (= f_{local} / \gamma_\mu)$  はミュオンサイトでの内部磁場、 $A_\mu$  はミュオンの超微細相互作用定数、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\mu_B$  はボーア磁子。

ここで今、静的局所磁化率  $\chi(q, 0)$  はパウリ常磁性を示しているとする  $\chi(q, 0) \sim \chi_p = 2(\mu_B)^2 D(\varepsilon_F)$  であるので、式 4.23 は

$$K_\mu = A_\mu \frac{2(\mu_B)^2}{N_A \mu_B} D(\varepsilon_F) \quad (4.24)$$

と書き替えることができる。よって、ミュオンナイトシフト  $K_\mu$  は、ミュオンの超微細相互作用定数  $A_\mu$  とパウリ磁化率  $\chi_p$  に比例する。そして、 $A_\mu$  はミュオンサイトによって一意に決まる定数であるので、結局電子の状態密度  $D(\varepsilon_F)$  に比例した物理量であるといえる。よって、 $K_\mu$  の温度依存性を調べるということは、状態密度  $D(\varepsilon_F)$  の温度変化を調べるということにほぼ等しい。もし、電子スピンのスピン一重項状態を形成し、状態密度が減少すれば、それは  $K_\mu$  の温度変化から  $K_\mu$  の減少として観測されるはずである。但し、ミュオンは  $k$  空間における運動量方向の分解能はなく、フェルミ面全体を積分した状態密度を観測していると考えられる。

なお、ミュオンの超微細相互作用定数  $A_\mu$  は次のように表される。

$$A_\mu = \sum_i (A_i^{\alpha,\beta}) = \frac{1}{r_i^3} \left( \delta_{\alpha,\beta} - \frac{3r_i^\alpha r_i^\beta}{r_i^2} \right) (\alpha, \beta = x, y, z) \quad (4.25)$$

本研究では、単結晶試料を用いて、c 軸方向に磁場を印加して測定を行う為、式 4.25 は、

$$A_\mu = \frac{\langle H_{ext} | \sum_i (A_i^{\alpha,\beta}) | \rangle}{\langle H_{ext} | H_{ext} \rangle} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \sum_i A_i^{\alpha,\beta} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \sum_i \frac{1}{r_i^3} \left( 1 - \frac{3z^2}{r_i^2} \right) \quad (4.26)$$

となる。この式から、 $A_\mu$  はミュオンサイトと Cu の電子スピンの距離  $r$  及び  $z$  方向 ( $//c$  軸) の距離のみで決まるということになる。 $K - \chi$  プロットで  $K$  が  $\chi$  に比例すれば、式 4.23 より、

$$\frac{K_\mu}{\chi} = \frac{\langle \mu_B \rangle}{\mu_B} \cdot A_\mu [G/\mu_B] \quad (4.27)$$

の関係があるので、電子スピンのモーメントサイズ  $\langle \mu_B \rangle$  が既知であればミュオンサイトを推測することが可能である。逆に、先行研究や静電ポテンシャル、核磁気モーメントの大きさ等からミュオンサイトの推定ができている場合、 $A_\mu$  は計算から求められるので、式 4.27 より電子スピンのモーメントサイズを見積もることが可能となる。

#### 4.4.2 実験法：高横磁場 $\mu$ SR 実験

実験はカナダ TRIUMF 研究所の M15 ビームラインの高横磁場用  $\mu$ SR 測定器 Hitime (HUD 試料のみ Belle) スペクトロメータを用いて実験を行った。ミュオンスピンに対して垂直に高横磁場を印加する為、スピンローテータによりミュオンスピンを進行方向に対して垂直に立て、進行方向と平行に磁場を掛ける実験装置配置で行った (図 4.3(b)、図 4.10)。

ミュオンナイトシフト測定を行うにあたり、考慮すべき点を以下に示す。

1. 磁場により超伝導の効果を可能な限り抑え、擬ギャップを基底状態まで観測したい。  
その為、印加する磁場は、 $H_{c2}(H_{irr})$  以上が好ましい。
2. ミュオンナイトシフトは非常に小さなシグナルであり、その絶対値は印加した磁場に比例する為、可能な限り高い磁場で測定の方が測定制度が上がる。
3. 印加可能な最大磁場を掛けた場合、測定器の性能上、磁場の不均一性や磁場の経時変化が生じる恐れがあるので、印加磁場の大きさやこれらの因子を補正する手段を考慮する必要がある。

以上の点を考慮し、本研究で測定を行う試料で最も高い  $H_{irr}$  は OPT の約 60 kOe (2 K) であること、測定器の制約である高磁場下の不均一性や経時変化を考慮すると最適条件下での最大印加磁場は  $H=60$  kOe 程度がであることから、測定は磁場中冷却で  $c$  軸// $H=60$  kOe、300 K~2 K の条件で測定を行った。印加された外部磁場に測定及び測定器に起因するバックグラウンドを補正する為に、試料と同程度の大きさの Ag 試料を用いて、磁場を変えずに同条件化で測定を行い、試料以外の測定器に起因するバックグラウンドの補正を行った。(付録に詳細)

なお、磁場を変えずに Ag 試料を測定する理由は、超伝導磁石を用いた永久電流モード (persistent mode) で磁場を発生させている為、再度磁場を掛け直した際には、印加磁場 60000 G に対して数 G 程度の誤差を持ち、再現性があまり良くない為、厳密に外部磁場を補正することができないからである。

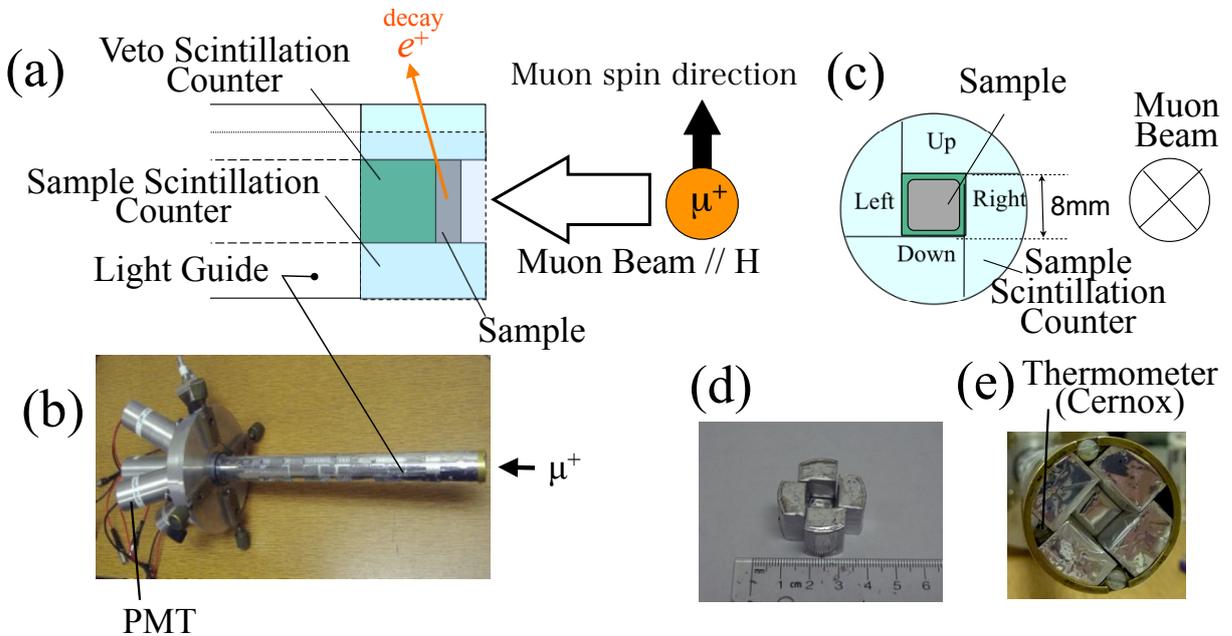


図 4.10: Hitime 及び Belle のサンプルロッドとカウンター配置。試料から崩壊してくる陽電子はシンチレーションカウンター (Scintillation Counter) を光らせ、その光がライトガイド (Light Guide) を通り、光電子増倍管 (PMT) で信号として観測される。(a) ビーム方向に対して垂直方向から見たカウンター配置。(b) サンプルロッドの全体写真。(c) ビーム方向から見たカウンター配置。(d) シンチレーションカウンターの実物写真。(e) ビーム方向から見た実際の試料マウントの様子と温度計配置。

# 第5章 (Bi,Pb)2201の $\mu$ SR実験結果

## 5.1 磁氣的基底状態

### 5.1.1 縦磁場 $\mu$ SR実験の結果と解析関数の決定

縦磁場(LF-) $\mu$ SR実験は、不足ドーパのLD試料と過剰ドーパのHOD試料の2種類の試料で測定を行った。測定条件は、LDは1.9 K、HODは50 Kにおいて、それぞれ印加磁場0 G(ZF)、5 G、10 G、20 Gである。得られた時間スペクトルを図5.1に示す。

弱縦磁場 $\mu$ SR測定によるデカップリングの様子は、静的な場合に特徴的な振る舞いを示している事から、核磁気モーメントによる緩和関数は、ガウス分布かつ静的な場合の久保-鳥谷部関数で記述される。また、弱い磁場ではほとんど影響を受けない電子スピンによる速い揺らぎの項を考慮し、この項を指数関数で表すと緩和関数は次のようになる。

$$AG(t) = G_{KT}^{LF}(\Delta, t) \times \exp(-\lambda t) \quad (5.1)$$

但し、 $G_{KT}^{LF}(\Delta, t)$ は、式4.18で記述される緩和関数である。

ここで、得られた核磁気モーメントの分布幅はそれぞれ、 $\Delta_{1.9K}^{LD} = 0.0920(5)\mu s^{-1}$ 、 $\Delta_{50K}^{HOD} = 0.1028(11)\mu s^{-1}$ である。

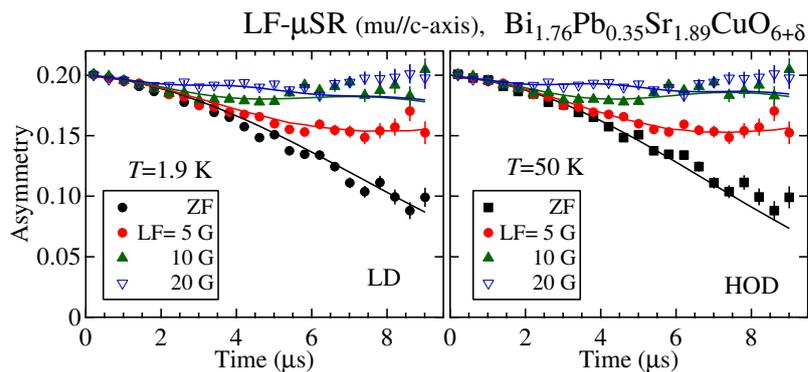


図 5.1: (Bi,Pb)2201-LD(1.9 K), HOD(50 K)における、LF- $\mu$ SR時間スペクトル。印加した縦磁場はそれぞれ、ZF、5 G、10 G、20 G。ミュオン入射時のスピン方向はc軸に平行である。実線は式5.1でのフィット曲線。

## 5.1.2 零磁場 $\mu$ SR 測定の結果

全試料の零磁場 (ZF-)  $\mu$ SR の結果を図 5.2 に示す。LF- $\mu$ SR の結果から、緩和関数はガウス分布し静的な場合の久保-鳥谷部関数 (式 4.17) に電子スピンの寄与  $\exp(-\lambda t)$  を掛けた式を用いた。 $\Delta$  は温度に依らないと考え全温度領域で共通にし、温度変化に伴う僅かな緩和率の変化は電子スピン揺らぎのスローイングダウンに依ると考え各温度で電子スピンによる緩和率  $\lambda$  は独立とした。

最も、低ドーピングの HLD においても 2 K までの測定で磁気秩序状態は、存在しない事が確認された。これは、同じ単層系の銅酸化物超伝導体の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  や  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  などにおいて、 $x \sim p = 0.10$  付近では約 10 K ~ 数 K 以下でスピングラス的状态を示すのとは対照的である。 $\text{CuO}_2$  面内で発達している 2 次元の磁気相関が、 $\text{CuO}_2$  面間でも相関を持ち、3 次元磁気相関が発達することで、はじめてスピングラス的状态や反強磁性状態といった磁気秩序が形成される。以上のことから、(Bi,Pb)2201 は他の銅酸化物超伝導体に比べ、3 次元磁気相関は弱いと考えられる。

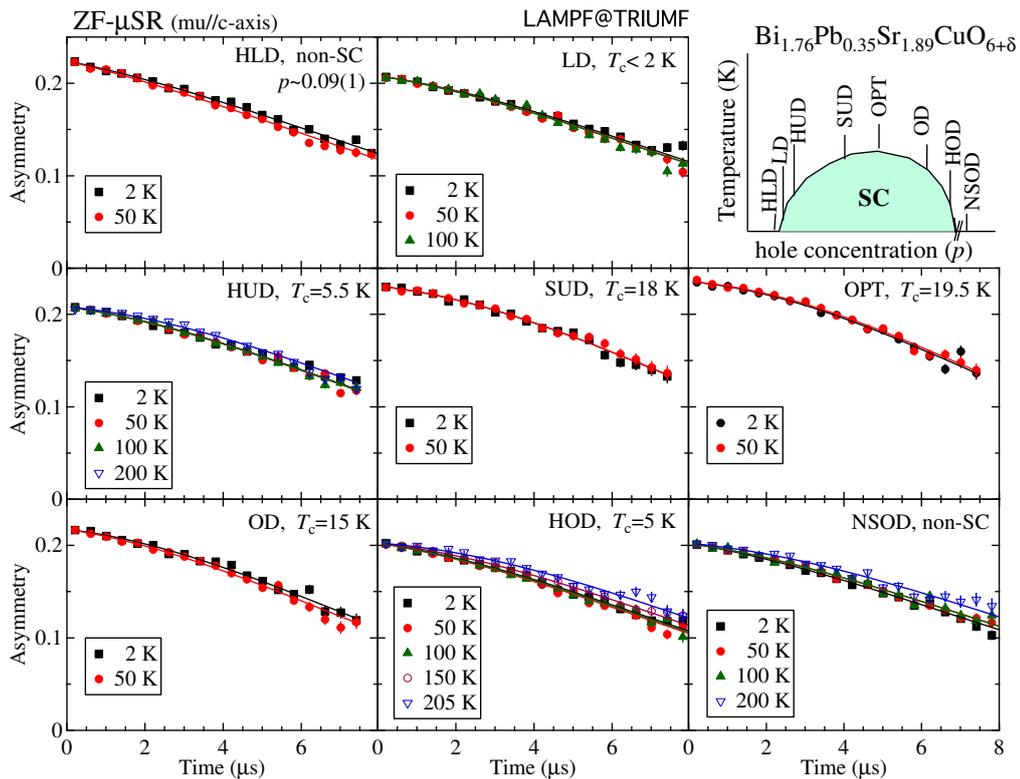


図 5.2: (Bi,Pb)2201 の各試料の各温度における ZF- $\mu$ SR 時間スペクトル。実線はガウス分布かつ静的な場合の久保-鳥谷部関数に電子スピンの寄与を掛けた緩和関数によるフィット曲線。

## 5.2 超伝導特性

### 5.2.1 横磁場 $\mu$ SR 実験の結果 —弱磁場依存性

HUD, SUD, OPT, OD の 2 K ( $< T_c$ ) における、得られた横磁場 (TF-)  $\mu$ SR の時間スペクトル及びこれを高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation: FFT) した図を次に示す。緩和関数は  $AG(t) = A \exp(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}) \times \cos(-2\pi f t + \phi)$  を仮定してフィットを行った。なお超伝導状態の  $\sigma$  は、超伝導等の寄与による緩和率  $\sigma_{sc}$  と常伝導状態における緩和率  $\sigma_n$  の 2 乗和、 $\sigma^2 = \sigma_n^2 + \sigma_{sc}^2$  として表されるので、 $\sigma_{sc}$  は次式から見積もることができる。

$$\sigma_{sc} = \sqrt{\sigma^2 - \sigma_n^2} \quad (5.2)$$

$\sigma_n$  は  $T_c < T = 30$  K の緩和率を用いて見積もった、各磁場における超伝導寄与による緩和率  $\sigma_{sc}$  の磁場依存性を図 5.7 にまとめた。

超伝導における磁束格子状態の測定を行う場合、下部臨界磁場  $H_{c1}$  以上の磁場かつ、磁場誘起磁性といった超伝導以外の何らかの寄与を出来るだけ排除する方が好ましい。図 5.7 の磁場依存性及び、時間スペクトル図 5.3~5.6 から、HUD、SUD、OD は、 $H_{c1}$  は 50 G 以下、OPT は 50 G~100 G の間であると考えられる。

緩和率の磁場依存性は、印加磁場の増加に伴い緩やかに大きくなる傾向を示している。これは、通常の s 波や d 波超伝導では磁場と共に減少していく振る舞いとは異なっており、超伝導以外の何らかの寄与が含まれている可能性がある。

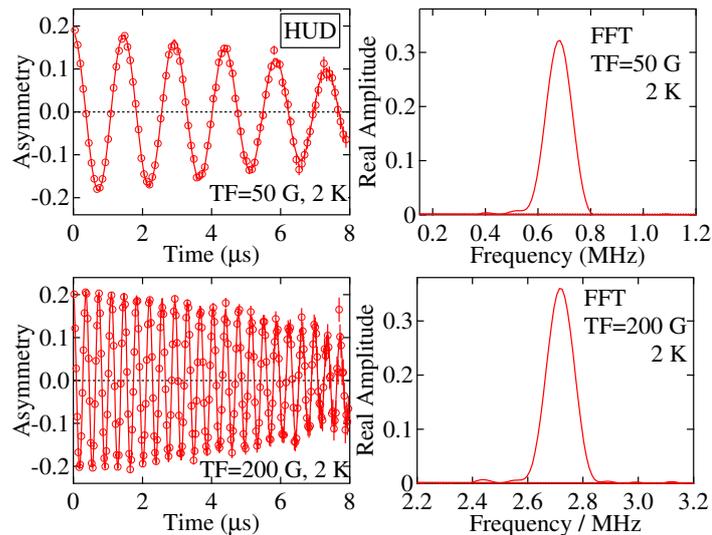


図 5.3: HUD の 2 K における TF=50 G 及び 200 G の時間スペクトルと FFT 図。

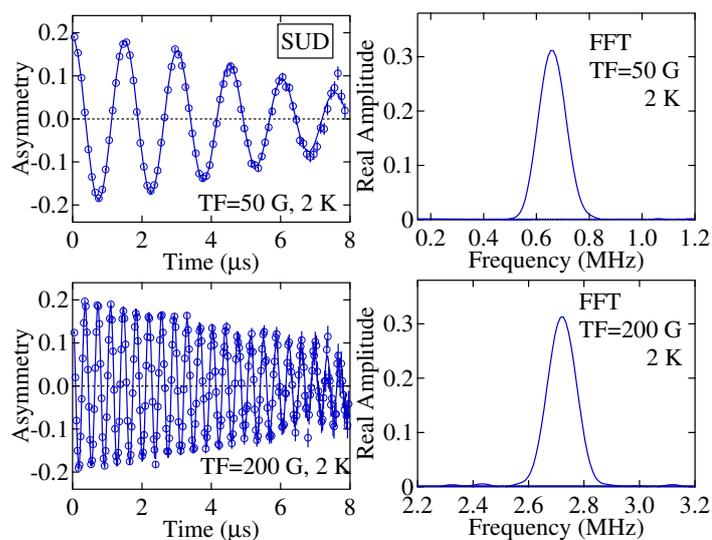


図 5.4: SUD の 2 K における TF=50 G 及び 200 G の時間スペクトルと FFT 図。

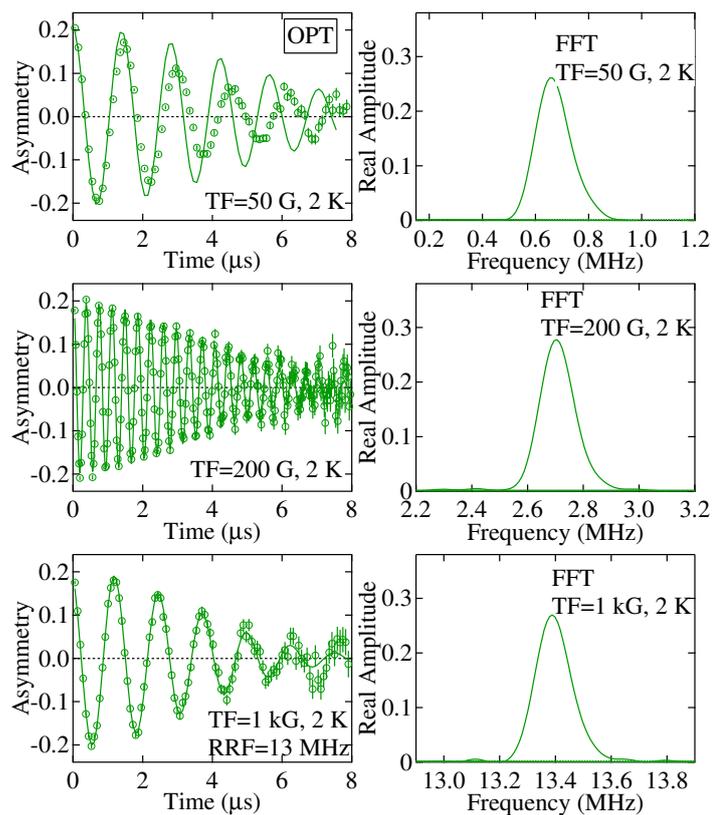


図 5.5: OPT の 2 K における TF=50 G, 200 G 及び 1 kG の時間スペクトルと FFT 図。1 kG は回転座標系 (Rotating Reference Frame: RRF=13.0 MHz) にのせて時間スペクトルを見やすくしている。

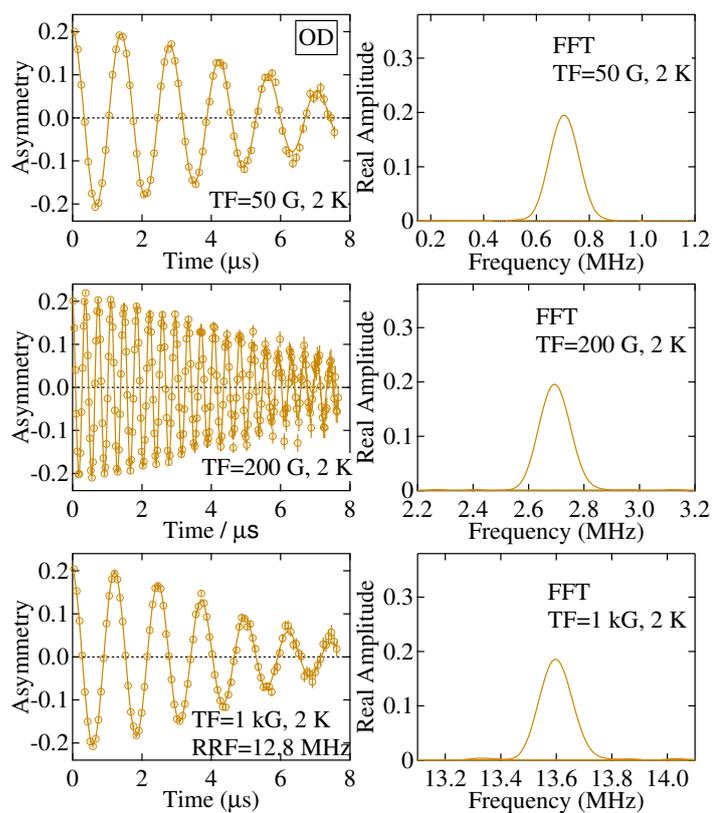


図 5.6: OD の 2 K における TF=50 G, 200 G 及び 1 kG の時間スペクトルと FFT 図。1 kG は回転座標系 (Rotating Reference Frame: RRF=12.8 MHz) にのせて時間スペクトルを見やすくしている。

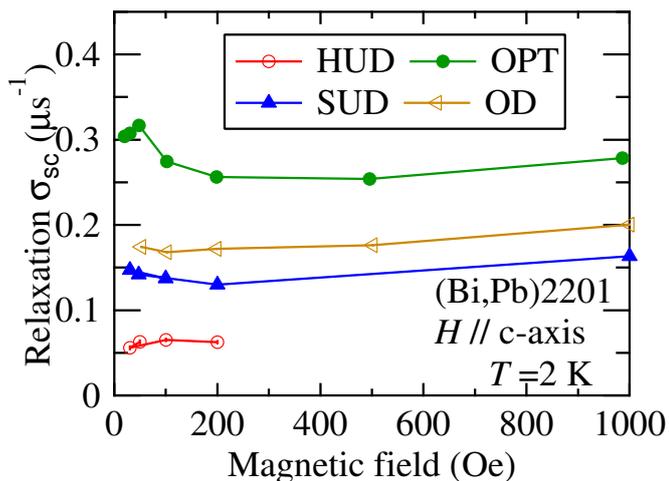


図 5.7: 超伝導を示す 4 試料 HUD, SUD, OPT, OD の 2 K における、超伝導の寄与によるミュオン spin 緩和率  $\sigma_{sc}$  の弱磁場依存性。

## 5.2.2 横磁場 $\mu$ SR 実験の結果 一温度依存性

超伝導の磁束格子状態の測定を行う場合、下部臨界磁場  $H_{c1}$  以上の磁場でかつ、超伝導以外の寄与を可能な限り排除する方が望ましい。そこで弱横磁場  $\mu$ SR の磁場依存性の結果から印加磁場 100 Oe における温度依存性の測定を行った。磁場の印加方向は  $c$  軸に平行である。

HUD、SUD、OPT、OD の各試料の  $TF=100$  G、 $T > T_c$  (常伝導状態) と 2 K ( $T < T_c$ , 超伝導状態) の  $TF\text{-}\mu$ SR 時間スペクトルとその FFT を図 5.8 に示す。

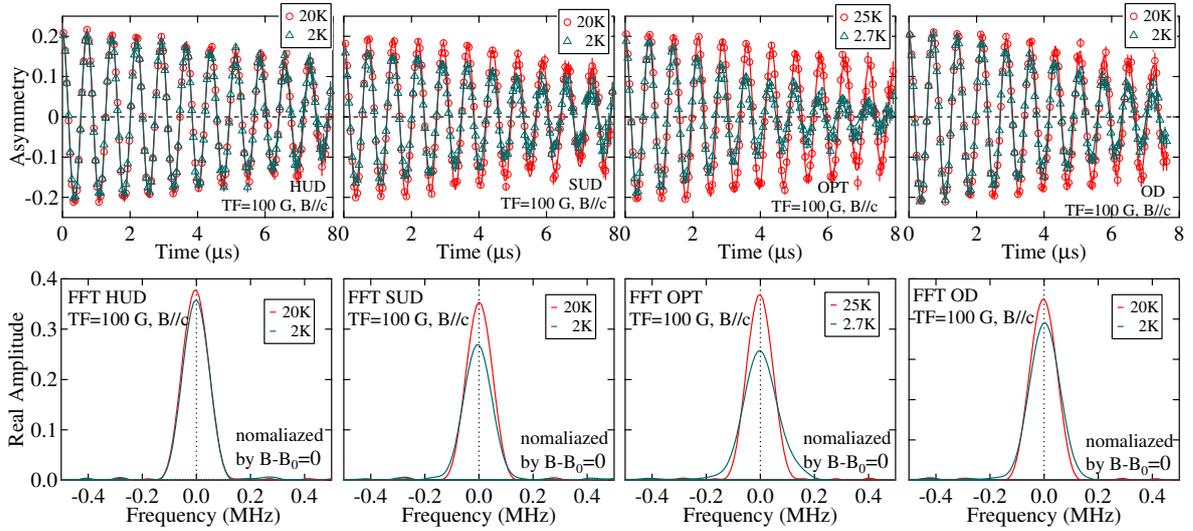


図 5.8: (Bi,Pb)2201 の HUD、SUD、OPT、OD の  $TF=100$  G、 $T > T_c$  と 2 K ( $T < T_c$ ) の  $TF\text{-}\mu$ SR 時間スペクトルと FFT スペクトル。

FFT スペクトルを見ると内部磁場中心の高周波数側と低周波数側で、磁束格子による非対称な磁場分布密度が明瞭に観測されず、ほぼ対称な分布になっていることから磁場侵入長が長く、その分布幅はガウス分布で近似できると考えられる。従って、解析は分布幅をガウス分布で近似した下記の式 (5.3) でフィットを行った。その結果は、図 5.9 である。

$$A(t) = A \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \cos(\omega t + \phi) \quad (5.3)$$

$$\sigma^2 = \sigma_{sc}^2 + \sigma_n^2 \quad (5.4)$$

但し、 $\omega_\mu = \gamma_\mu B = 2\pi f$  ( $\gamma_\mu = 2\pi \times 13.554$  kHz/G: ミュオンの磁気回転比、 $B$ : 試料内部の磁場、 $f$ : 観測されたミュオンの回転周波数)、 $\sigma_{sc}$ : 超伝導の寄与によるミュオンスピン緩和率 ( $T < T_c$ )、 $\sigma_n$  常伝導状態のミュオンスピン緩和率 ( $T > T_c$ )。

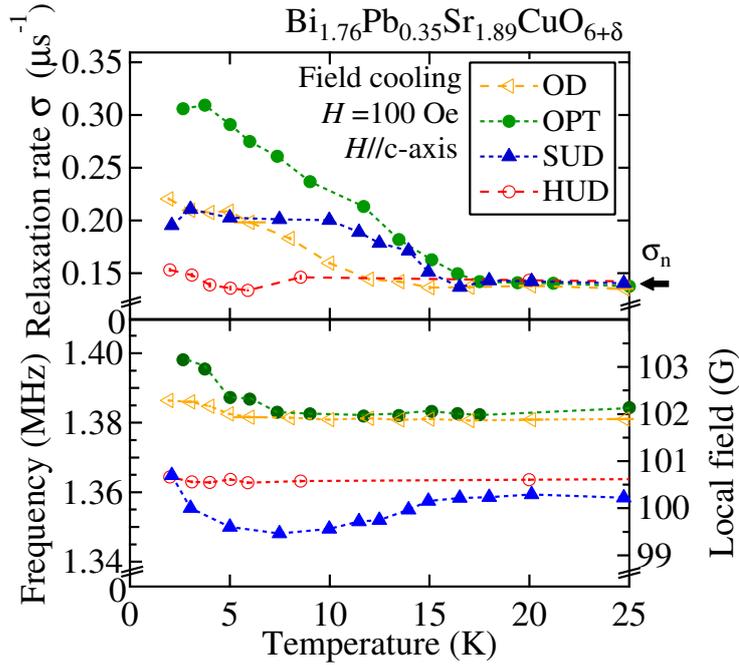


図 5.9: (Bi,Pb)2201 の HUD、SUD、OPT、OD の  $TF=100$  G 下の  $\mu$ SR の緩和率  $\sigma$  の温度依存性及び観測された周波数（内部磁場）の温度依存性。  $T_c$  以上での緩和率を  $\sigma_n$  とした。  $T_c$  よりやや低い温度から磁束格子状態による緩和率の増大が観測されている。また、磁場の安定度は約 100 G の印加磁場に対して、約 10 mG 以内の変動幅である。

### 5.2.3 磁場侵入長と超流体密度の見積もり

実験結果で得られたミュオンスピン緩和率  $\sigma$  から、超伝導の磁束格子寄与によるミュオンスピン緩和率  $\sigma_{sc}(T)$  を式 5.2 より見積もることができ、式 4.20 を用いてこの  $\sigma_{sc}(T)$  から磁場侵入長  $\lambda(h)$  を見積もることができる。

$H_{c2}$  は表 3.1 から、 $H=100$  Oe  $\ll H_{c2}$  であるので、 $h = H/H_{c2} \approx 0$  と近似した。  $\sigma_{sc}(T)$  は、その温度依存性から  $\sigma_{sc}(T) = \sigma_{sc}(0)(1 - T/T_c)^\beta$  で  $T = 0K$  に概そうした値とした。また、超流体密度  $n_s(h)$  は磁場侵入長を用いて式 4.22 より見積もることができる。なお LSCO や YBCO といった他の銅酸化物超伝導体では、電子の有効質量  $m^*/m_e$  は 3~4 程度であると報告 [6] されているので、ここでは  $m^* \sim 3m_e$  と仮定して計算した。以上の結果を表 5.1 に示す。

表 5.1: 各試料の超伝導によるミュオンスピン緩和率  $\sigma_{sc}(T)$ 、磁場侵入長  $\lambda(h)$  及び超流体密度  $n_s(h)$ 。温度は  $T = 0K$ 、磁場は  $h = H/H_{c2} \approx 0$  としたときの値。

sample	HUD	SUD	OPT	OD
$\sigma_{sc}(0)$ [ $\mu\text{s}$ ]	0.07(1)	0.15(1)	0.29(2)	0.17(2)
$\lambda(0)$ [nm]	1250(10)	860(10)	620(10)	800(10)
$n_s(0)$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$0.53(8) \times 10^{20}$	$1.14(3) \times 10^{20}$	$2.20(4) \times 10^{20}$	$1.29(3) \times 10^{20}$

## 5.2.4 ピン止め効果

第2種超伝導体の磁束格子状態の特徴の一つに強いピン止め効果が挙げられる。ピン止めの強さは、その形状や単結晶、多結晶の違いなどで大きく変化し、定量的に評価する事が難しい物性である。ここでは定量的な評価はできないが、以下の手順でSUD、OPT、ODでピン止め効果の観測を行い、その結果を図5.12に示す。

1.  $B=100$  G で  $2$  K ( $< T_c$ ) まで磁場中冷却 (Field Cooling: FC) する。(図 5.12 (a))
2. 磁場中冷却した  $2$  K で外部磁場を  $B=200$  G にずらす。(図 5.12(a))
3. 温度を  $2$  K から徐々に挙げていく。途中、温度を止めて磁束が変化する様子を観測する。1測定に掛けた時間は  $15$  分～ $20$  分程度。(図 5.12(b))
4. 温度を  $T_c$  以上まで昇温し、2. で変化させた実際の印加磁場を確認する。(図 5.12(c))

なお、2～4.の間では一切、磁場を変化させない。また、この測定は超伝導磁石の永久電流モードで行われた為、時間による磁場の経時変化は無視できるほど小さい。

上の手順2.で  $2$  K で磁場を  $B=100$  G から  $200$  G に変化させた時、図 5.12(a) の結果から、SUD では約  $7$  割、OD では約  $6$  割強の磁束はそのままピン止めされたままの状態である。逆に SUD では約  $3$  割程度、OD では約  $4$  割弱の磁束は動いたことになる。一方で、OPT 磁束はピン止めされたまま、ほとんど動いていない。手順3.の段階において、 $11.5$  K ( $T/T_c \sim 0.59$ ) に温度を上げた場合でも同様にピン止めされた状態にある。一方、SUD で  $T/T_c \sim 0.59$  の時はその大部分は元の磁束からずらした磁場の分だけ磁束密度が入り始めている。OD の同じくらいの  $T/T_c \sim 0.5$  では、まだ  $3$  割弱程度はもとの磁束状態にあるが、 $T/T_c \sim 0.75$  まで昇温すると大部分は  $B=200$  G の磁束状態に近づいている。

以上の結果から、いずれの試料も強いピン止め力を持っているが、特に OPT は他の

2つの試料に比べてピン止め力は強いといえる。これらの事から、式5.2で求めた超伝導状態における磁束格子状態の緩和率 $\sigma_{sc}$ には、ピン止めによる緩和率も含まれていると考えられる。従って厳密に磁場侵入長の値を見積もる場合にはこれらを考慮し、それぞれを分離するような解析、例えばギルツブルグ＝ランダウ (GL) 理論等に基づく解析を行なう必要があるが、本物質では磁場侵入長が長く、磁場侵入長からの緩和成分とピン止めによる緩和成分を分離するのに有為な統計量が得られていない為にこの2つの成分を分離する事は極めて困難である。

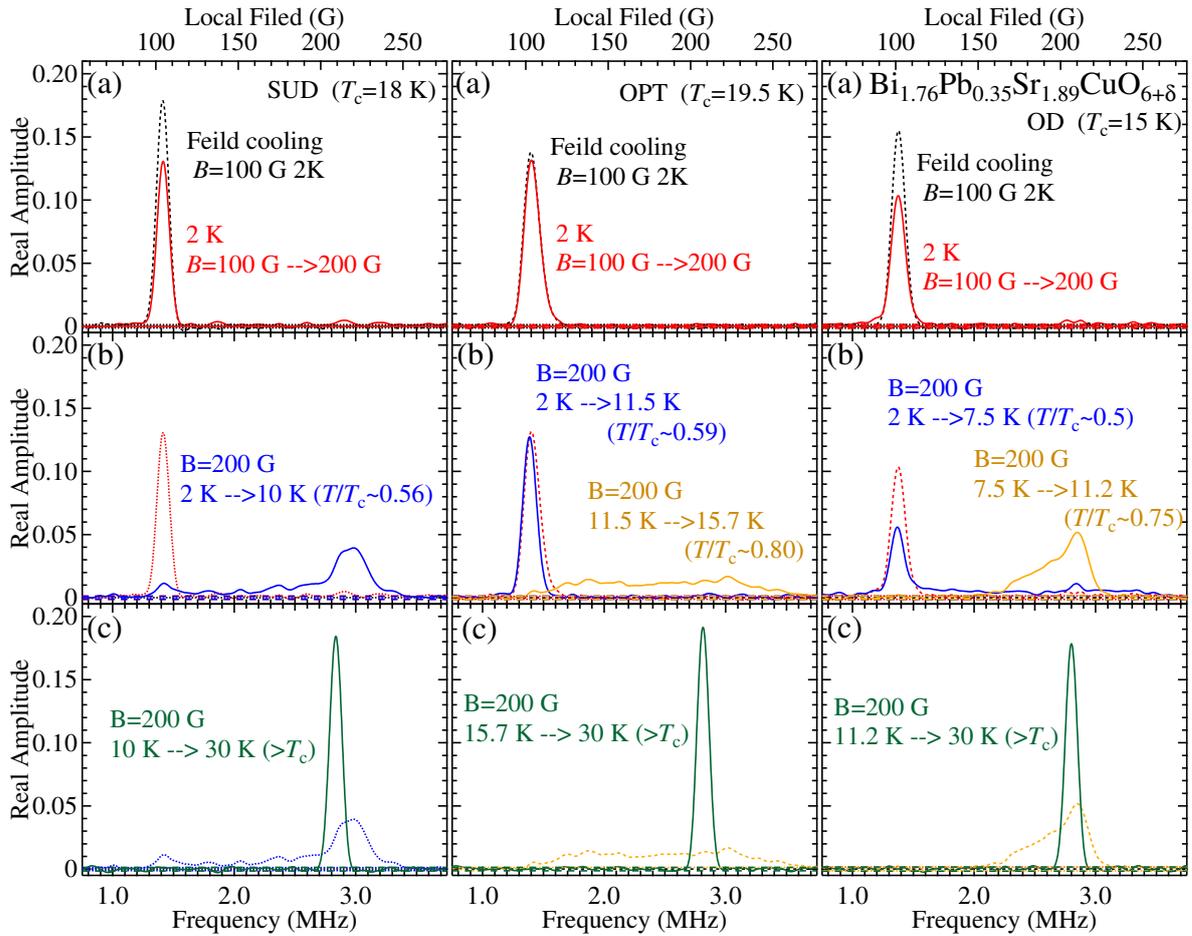


図 5.10: (Bi,Pb)2201 の SUD、OPT、OD でピン止め効果の観測。(a) 磁場中冷却  $B=100$  G 2K (黒点線) の後、印加磁場を  $B=200$  G に変化 (赤実線)。(b) 印加磁場  $B=200$  G のまま、昇温。(c)  $T_c$  以上 (30 K) まで昇温し、実際の印加磁場を確認。

## 5.3 擬ギャップ状態

### 5.3.1 ミュオンナイトシフト測定

高横磁場 (HTF-)  $\mu$ SR 実験を行なった際、その周波数シフトに着目したのがミュオンナイトシフト測定である。横磁場 60 kOe 下で  $\mu$ SR 測定を行って得た時間スペクトルを高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transformation: FFT) した結果を図 5.11 に示す。横軸は、外部磁場  $B_0$  との差に補正をしてある。高温側で大きさが異なる 2 つのピークが見えていることから、次の 2 つの可能性が考えられる。

1. ユニットセル内に 2 つのミュオンサイトが存在している可能性。
2. ユニットセルにおける、ミュオンサイトは 1 つであり、実空間で 2 つの異なる成分に相分離し、それぞれ異なる物性を示している可能性。

A. Yamazaki らは、多結晶体 La-Bi2201 の ZF- $\mu$ SR 測定でミュオンスピン回転周波数  $\sim 0.6$  MHz と  $\sim 4$  MHz という内部磁場にして、約 45 G と約 300 G の 2 つの異なる信号を観測している [92]。この論文では、2 つのミュオンサイトと 2 つの異なる磁気構造の可能性を挙げているが、本測定は磁気秩序状態にない物質である事を考慮すると、ミュオンナイトシフト測定で見られた 2 つのピークは 2 つのミュオンサイトに起因していると考えられる。

この様にユニットセル内にはミュオンサイトが 2 つ存在する場合、 $\text{CuO}_2$  面から極めて近いミュオンサイトと遠いミュオンサイトでは、それぞれ  $\text{CuO}_2$  面からの距離が異なることからミュオンと電子スピンの超微細相互作用定数  $A_\mu$  の大きさは異なる。La-Bi2201 の ZF- $\mu$ SR の結果を参考にすると、反強磁性秩序下における超微細相互作用定数は、 $\text{CuO}_2$  面から極めて近いミュオンサイトと遠いミュオンサイトで比較して約 6.7 倍程度大きいと予想される。ミュオンナイトシフト測定における、大きく異なる 2 つの超微細相互作用定数  $A_\mu$  の差は、大きな周波数シフトの差として現れる。このことから、FFT スペクトルに見られる 2 つの異なる周波数ピークはそれぞれ異なるサイトからの信号であると理解できる。但し、超微細相互作用定数は、多結晶体では式 4.25 で求められるのに対し単結晶体では式 4.26 となることと、磁気秩序状態と一方向に一定の外部磁場を印加するミュオンナイトシフト測定下では、超微細相互作用定数は異なっていることに注意する必要がある。

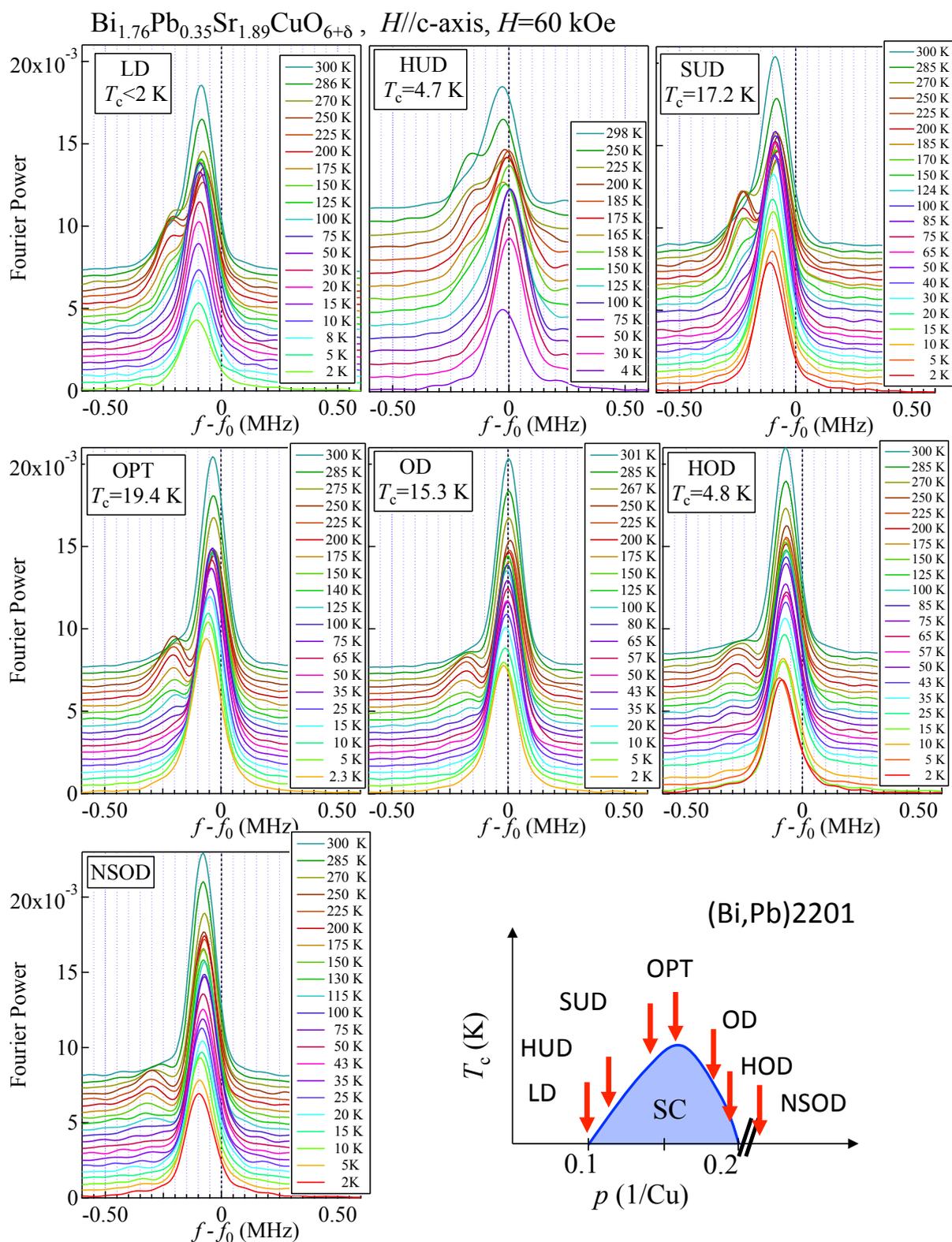


図 5.11: 測定条件  $H//c$  軸、 $H = 60$  kOe における、得られた  $\mu\text{SR}$  時間スペクトルを高速フーリエ変換した Fourier Power スペクトル。

なお、最も分離が良い 250 K (LD~OPT) 及び 225 K (OD~NSOD) で次節の解析の式 5.5 を用いてフィットを行った際の各試料の成分比を表 5.2 に示す。もし何らかの磁性成分による相分離である場合、ホール濃度に依存した傾向を示しても良いと考えられるが、各試料のホール濃度依存性を比較するとほとんどホール依存していない。この事からも上記 2. の可能性は低く、ユニットセル内に 2 つの異なるミュオンサイトが存在している可能性を支持する。

表 5.2: 各サンプルにおける、2 つの成分の Asymmetry の比率。LD~OPT は 250 K で、OD~NSOD は 225 K でフィットした値。

	LD	HUD	SUD	OPT	OD	HOD	NSOD
$A_1$	54.2	74	52	62.3	69.5	66.1	69.5
$A_2$	45.8	26	48	36.7	30.5	33.9	30.5

### 5.3.2 解析

FFT で観測された 2 つのピークは、異なる 2 つのミュオンサイトからの信号とするとそれぞれ次のように理解する事ができる。即ち、小さなシフトは  $\text{CuO}_2$  面から遠いミュオンサイトからの信号。そして、大きなシフトは  $\text{CuO}_2$  面に非常に近いミュオンサイトからの信号である。

2 つの信号は、2 つのミュオンサイトに起因するものとして以下、解析を進める。2 つの周波数は 2 つの異なるミュオンサイトに由来するとすれば、その成分比は温度に依らないはずである。そこで、2 つの周波数が最も明瞭に分離している 250 K (LD~OPT) 及び 225 K (OD~NSOD) で Asymmetry の比 (成分比) を固定して以下解析を行った。

2 つの周波数成分の分布をそれぞれガウス分布またはローレンツ分布を仮定し、それぞれの組み合わせで解析を行った。小さいシフト成分がローレンツ分布、大きいシフト成分がガウス分布を仮定して解析を行ったものがすべてのホール濃度及び温度に渡って、極端にフィットが悪くなるものがなく 1 つの関数系で全体を理解できるため最も妥当な解析関数であると判断し、これを採用した。従って、解析の式は次の通りである。

$$AP(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) \cos(2\pi f_1 + \phi) + A_2 \exp(-\sigma_2 t)^2 \cos(2\pi f_2 + \phi) \quad (5.5)$$

観測されたミュオンナイトシフト  $K$  は、式 4.23 を用いて求める事ができる。但し、外部磁場は同条件化で測定した Ag 試料 (銀板) を用いて  $K = 0$  の補正を行った。Ag 自

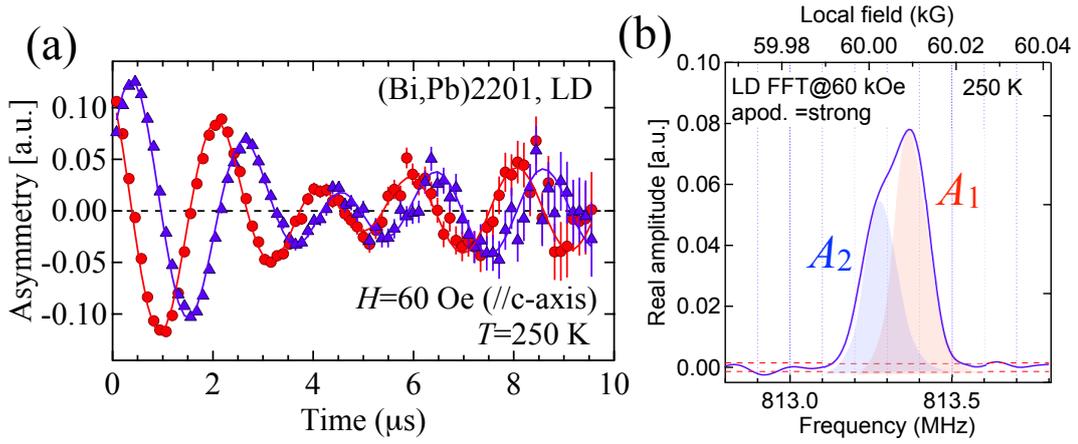


図 5.12: LD,  $H=60$  kOe,  $H//c$  軸における高横磁場  $\mu$ SR の時間スペクトル (a) とその FFT スペクトル (b)。(a) は見やすいように回転座標系  $RRF=812.7$  MHz にのせて書いたものである。フィット曲線は、式 5.5 でフィットしたもの。赤は Up-Down カウンター、青は Left-Right カウンターでそれぞれ作られたヒストグラムである。[128]

身もナイトシフトがあり、これを考慮に入れる必要がある。即ち、

$$K_{Ag} = \frac{f_{Ag} - f_0}{f_0} \quad (5.6)$$

$$f_0 = \frac{f_{Ag}}{1 + K_{Ag}} \quad (5.7)$$

但し、 $f_0$  : 外部磁場の真値、 $f_{Ag}$  : 観測された Ag の周波数 (内部磁場)、 $K_{Ag} \sim 94$  ppm : Ag 自身のミュオンナイトシフト。

よって、観測されたミュオンナイトシフト  $K$  は次の式から求めることができる。

$$K = \frac{\Delta B}{B_0} = \frac{f - f_0}{f_0} = \frac{f - \frac{f_{Ag}}{1 + K_{Ag}}}{\frac{f_{Ag}}{1 + K_{Ag}}} \quad (5.8)$$

よって、観測されたミュオンナイトシフトの解析結果は、図 5.13 の通りである。

観測されたミュオンナイトシフト  $K$  は、実際には下記のような項を加えた式で表される。

$$K_i = K_{\mu i} + K_{v i} + K_{dia} + K_{offset}, (i = 1, 2) \quad (5.9)$$

但し、 $K_{\mu i}$  : ミュオンサイトにおけるミュオンナイトシフトの真値、

$K_{v i}$  : 磁束格子内における軌道電流により生じる誘電磁場によるシフト、

$K_{dia}$  : 反磁場およびローレンツ場による形状補正、

$K_{offset}$  : 測定器に由来するオフセット

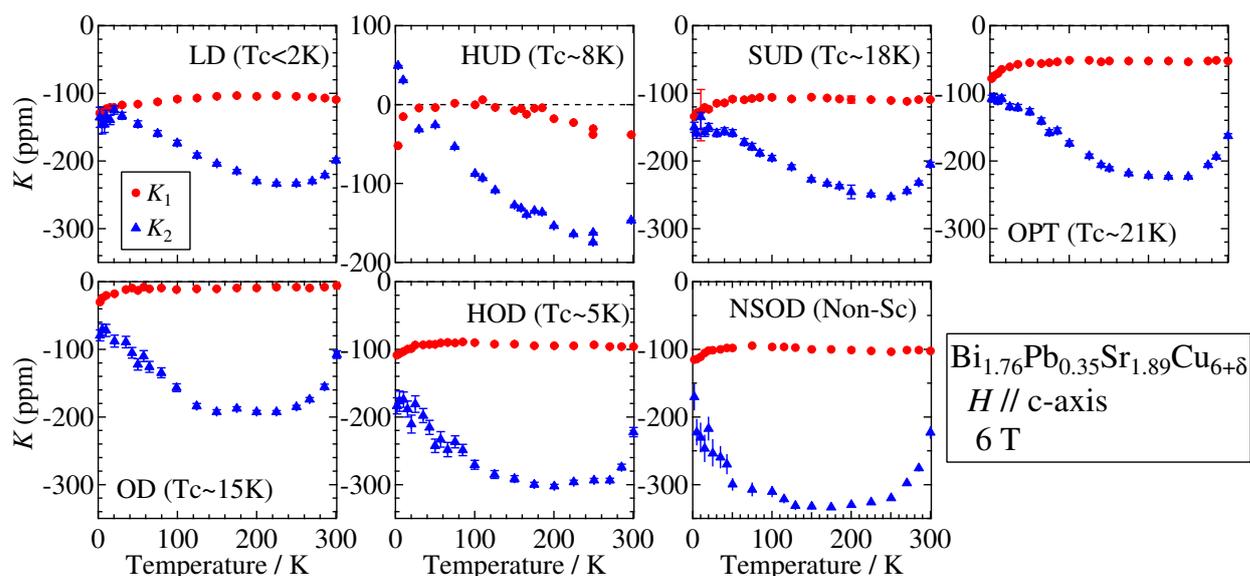


図 5.13: 観測されたミュオンナイトシフトの温度依存性 (60 kOe、 $H//c$  軸)

ここで、 $K_{\text{dia}}$  と  $K_{\text{offset}}$  は、ミュオンサイトに依らない値である。また、 $K_v$  は数百 nm $\sim$ 1 $\mu$  程度の長さスケールを持つ物理量であり、ほぼミュオンサイトに依らないといえる。そこで、観測された2つのミュオンナイトシフトの差分を取ると次のように表す事ができる。

$$K_1 - K_2 \approx K_{\mu 1} - K_{\mu 2} = \alpha K_{\mu} \quad (5.10)$$

但し、 $K_{\mu}$  はある任意のミュオンサイトを表す。

通常、測定器に起因する何らかの  $K_{\text{offset}}$  がある為、厳密な  $K = 0$  を正確に見積もることは困難である。しかしながら、式 5.10 を用いることにより、 $K_{\mu} = 0$  は厳密なシフト 0 を示す。これにより、 $T=0$  K において残留状態密度が存在するような場合、 $K_{\mu} \neq 0$  であり、 $K_{\mu}$  が 0 でないことがいえる。以下、断りが無い限りミュオンナイトシフトの温度依存性は  $\alpha K_{\mu}$  の温度依存性を指すこととする。

### 5.3.3 擬ギャップ温度及び擬ギャップの大きさの見積もり

擬ギャップ温度  $T^*$  は、 $\alpha K_{\mu}$  の温度依存性から誤差の範囲から有為に離れた温度を擬ギャップが開き始める温度 ( $T^*$ ) として見積もった。また、擬ギャップの大きさ  $\Delta^*$  を下記のアレニウスの熱励起型を仮定した式 5.11 を用いて見積もった。225 $\sim$ 250 K より高温では2つのシフトが閉じていく振る舞いを示す。これは2つのミュオンサイト間をミュオンが hopping している可能性があり、物性の本質ではないと考え高温側をフィッティン

グの範囲から除く事とした。よって、フィティング曲線は次のようになる。

( $T > T^*$ の場合)

$$\alpha K_{\mu} = K_d \exp(-\Delta^*/T^*) + K_c \quad (\text{一定})$$

( $T < T^*$ の場合)

$$\alpha K_{\mu} = K_d \exp(-\Delta^*/T) + K_c$$

(5.11)

## 5.4 状態密度のホール濃度依存性

ミュオンナイトシフトは、フェルミ面における状態密度に比例した観測量である。擬ギャップ温度  $T^*$  より高い温度での  $\alpha K_{\mu}(T > T^*)$  は、擬ギャップが開く前の正常なフェルミ面における金属状態の状態密度に比例した量を表し、これを  $K_{\max}$  とする。また、擬ギャップにより減少したシフト量を  $K_{\text{PG}}$  は、擬ギャップにより消失した状態密度に比例する。そして、 $T=0$  Kでの残量シフトは、残量状態密度に比例した観測量  $K_{T=0\text{K}}$  と表すことができる。

$T = 0$  Kで残留状態密度が存在していた場合、 $k$ 空間において状態密度が存在している領域の割合を  $\bar{N}(0)$  とすると、次のように表す事ができる。

$$\bar{N}(0) = \frac{K_{T=0\text{K}}}{K_{\max}} \quad (5.12)$$

以上、これら擬ギャップに関する結果と残留状態密度に関する結果のまとめを表5.3及び図5.14に示す。

表 5.3: 各サンプルにおける、擬ギャップ温度  $T^*$ 、擬ギャップの大きさ  $\Delta^*$ 、 $K_{max}$ 、 $K_{PG}$ 、 $\bar{N}(0)$  のまとめ。HUD の  $\Delta^*$  のフィッティングではフィット点が少なく収束しなかった為、正しいエラーが得られず誤差を付けていない。高温側はミュオンサイト間の hopping の影響があると考えフィット範囲から除いた。

試料	LD	HUD	SUD	OPT	OD	HOD	NSOD
フィット範囲	2-225 K	2-225 K	2-250 K	2-250K	2-225 K	2-225 K	2-200 K
$T^*$	225(-)	225(-)	232(13)	185(6)	151(8)	168(18)	87(25)
$\Delta^*$	142(13)	115(-)	103(9)	90(8)	69(13)	56(10)	21(12)
$K_{max}$	132(11)	145(-)	143(8)	170(10)	182(16)	204(13)	230(58)
$K_{PG}$	118(15)	124(-)	115(11)	129(13)	127(16)	131(23)	174(108)
$K_{T=0K}$	14(4)	21(-)	28(4)	41(3)	55(4)	73(11)	56(50)
$\bar{N}(0)$	0.07	0.15	0.21	0.23	0.27	0.38	0.35

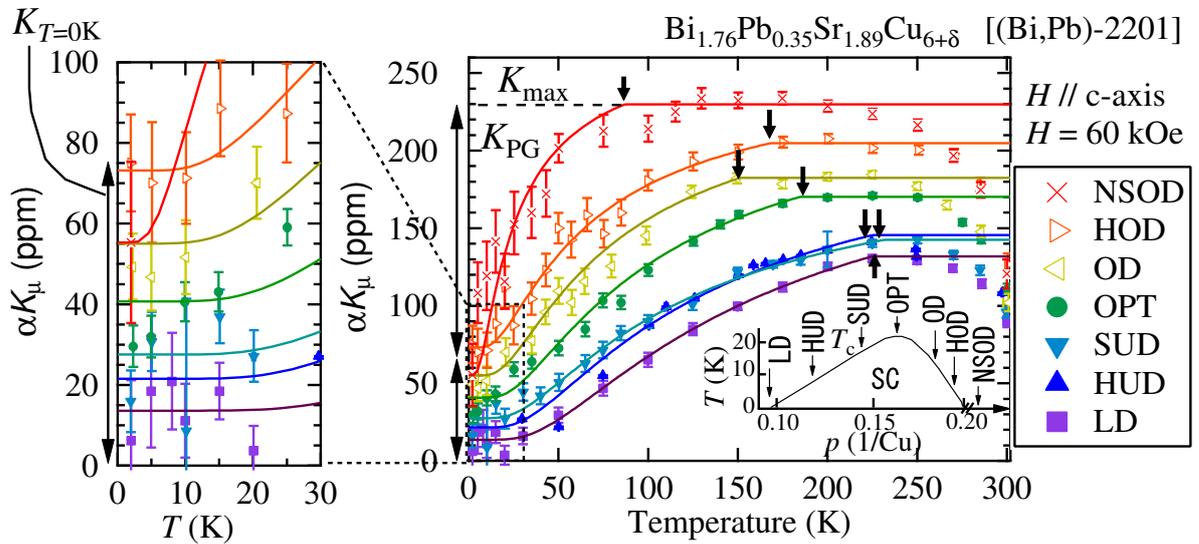


図 5.14: 各ホール濃度における、 $H=60$  kOe 下のミュオンナイトシフト  $\alpha K_{\mu}$  の温度依存性。実線は式 5.11 によるフィット曲線である。矢印は  $T^*$  を示す。 $K_{max}$  は擬ギャップが開く以前の  $T^*$  より高温のシフト、 $K_{PG}$  は擬ギャップにより減少したシフト量、 $K_{T=0K}$  は  $T=0$  K における残留シフト、残留状態密度のフェルミ面上における割合  $\bar{N}(0)=K_{max}/K_{T=0K}$  をそれぞれ示している。

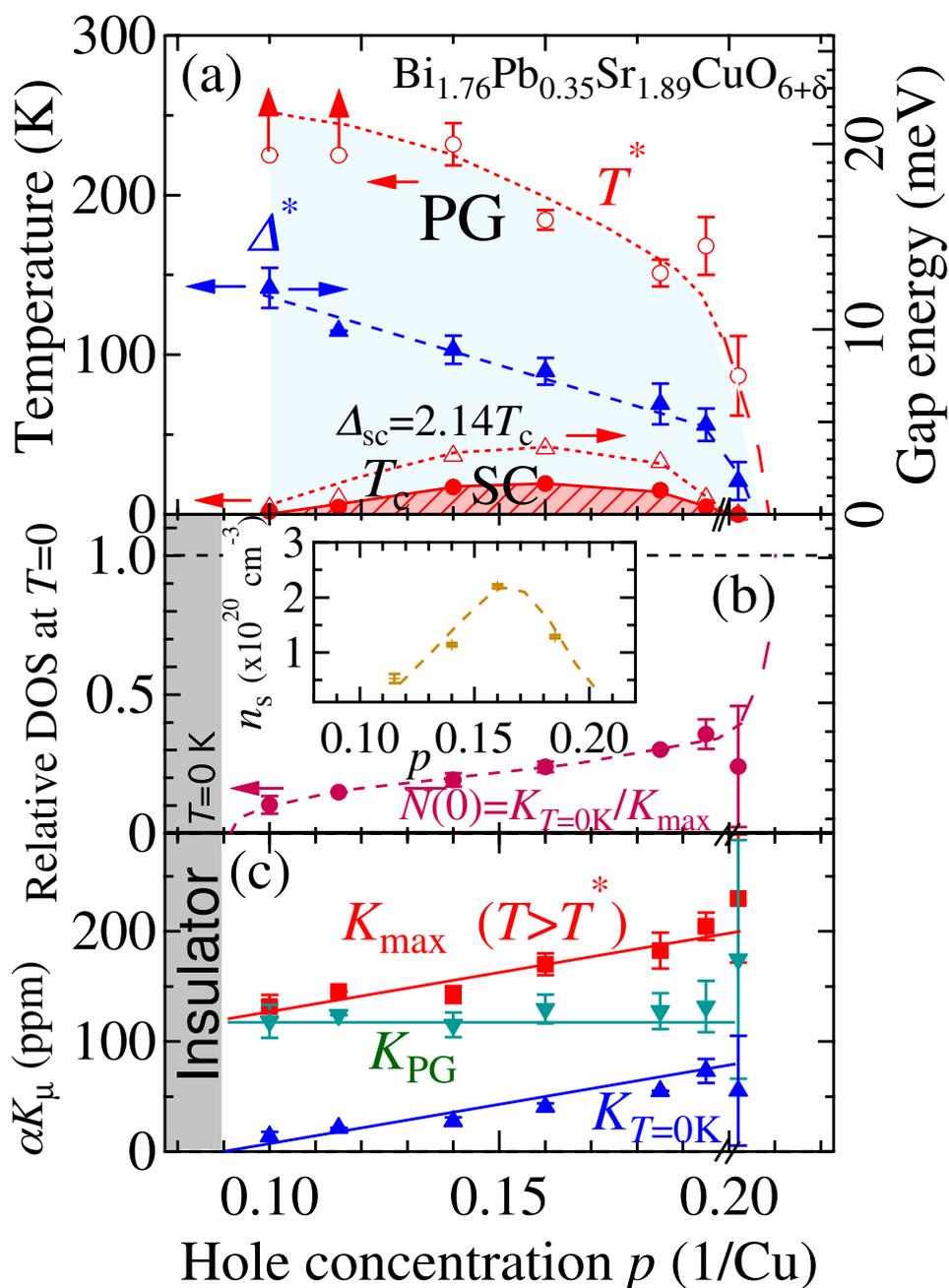


図 5.15: 本研究から得られた結果をまとめた (Bi,Pb)2201 の電子/磁気相図。(a) マイスナー磁化率から見積もった超伝導転移温度  $T_c$ 、 $d$ 波 BCS の弱結合を仮定した場合の超伝導ギャップの大きさ  $\Delta_{sc} = 2.14k_B T_c$  [105, 129]、ミュオンナイトシフトから観測された擬ギャップが開き始める温度  $T^*$ 、アレニウスの熱励起型のギャップを仮定した場合の擬ギャップの大きさ  $\Delta^*$ 。(b)  $T=0$  K、 $H > H_{c2}$  における、 $k$  空間での残留状態密度の割合  $\bar{N}(0)$ 。挿入図は、超流体密度 (超伝導電流密度)  $n_s$  をそれぞれ示す。(c) 擬ギャップが開き始める前の正常金属状態におけるミュオンナイトシフト  $\alpha K_\mu$  の最大値  $K_{\text{max}}$ 、擬ギャップにより減少したシフト量  $K_{\text{PG}}$ 、 $T=0$  K での残留シフト  $K_{T=0\text{K}}$  をそれぞれ示す。

## 5.5 磁場誘起磁性と超伝導揺らぎ

### 5.5.1 高横磁場下 (60 kOe) のミュオンspin緩和率の測定結果

次に HTF- $\mu$ SR 実験における、ミュオンspin緩和率に着目する。解析に用いた緩和関数、式 5.5 の  $\lambda_1$ 、 $\sigma_2$  がそのミュオンspin緩和率である。結果を図 5.16 に示す。

緩和率の温度依存性は、大きく分けて 2 つの振る舞いを示す。一つ目は、250 K 付近から 100 K 位まで緩やかに増大する傾向を示し、キュリー-ワイス則  $C/(T-\theta)$  でフィットする事ができる。また、ある温度まで下がるとほぼ一定もしくは極大をとり、この曲線から外れる温度を  $T_{sf}$  とした。さらに緩和率の大きさは明瞭なホール濃度依存性を示し、不足ドーパから過剰ドーパになるに従い大きくなる。二つ目は、不足ドーパほど顕著に見られ、緩和率が低温のある温度以下で急激に増加する傾向を示し、この温度を  $T_m$  と定義した。

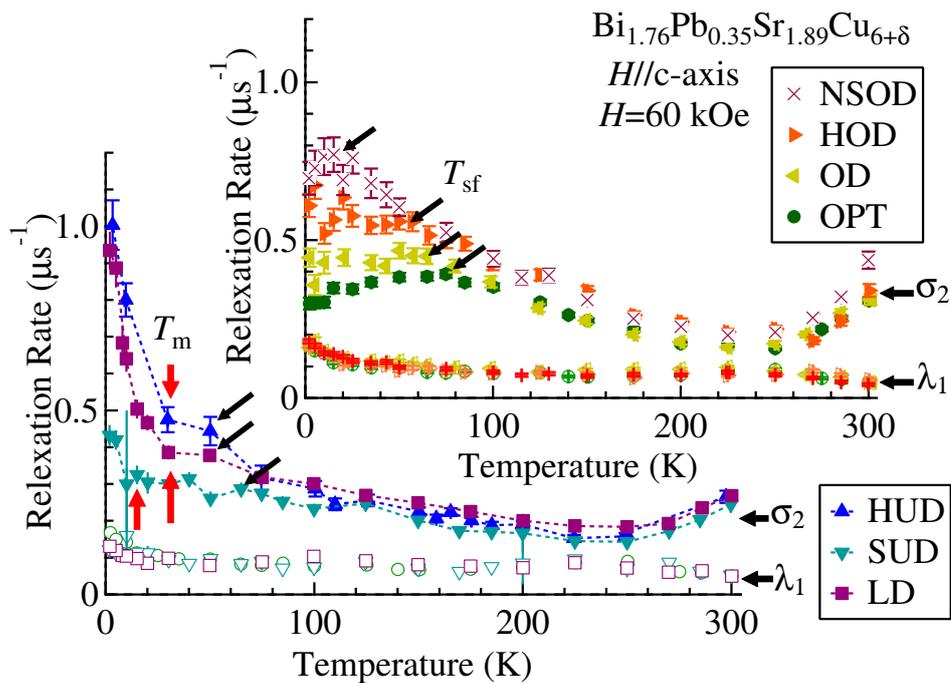


図 5.16: 横磁場  $\mu$ SR (60 kOe) の緩和率の温度依存性。黒矢印は、高温から低温に向かって緩和率が緩やかに増加していく曲線から外れる温度  $T_{sf}$  を示す。注) HUD のみ他の試料と異なる測定器で測定を行ったため、他の試料に比べてやや大きい緩和率が観測されている。なお HUD の  $\lambda_1$  については、このような理由から他の試料と比較して大きなオフセットを持つ大きな緩和率を示し、これは試料の本質ではということと図が非常に見づらくなるという理由から図から排除した。

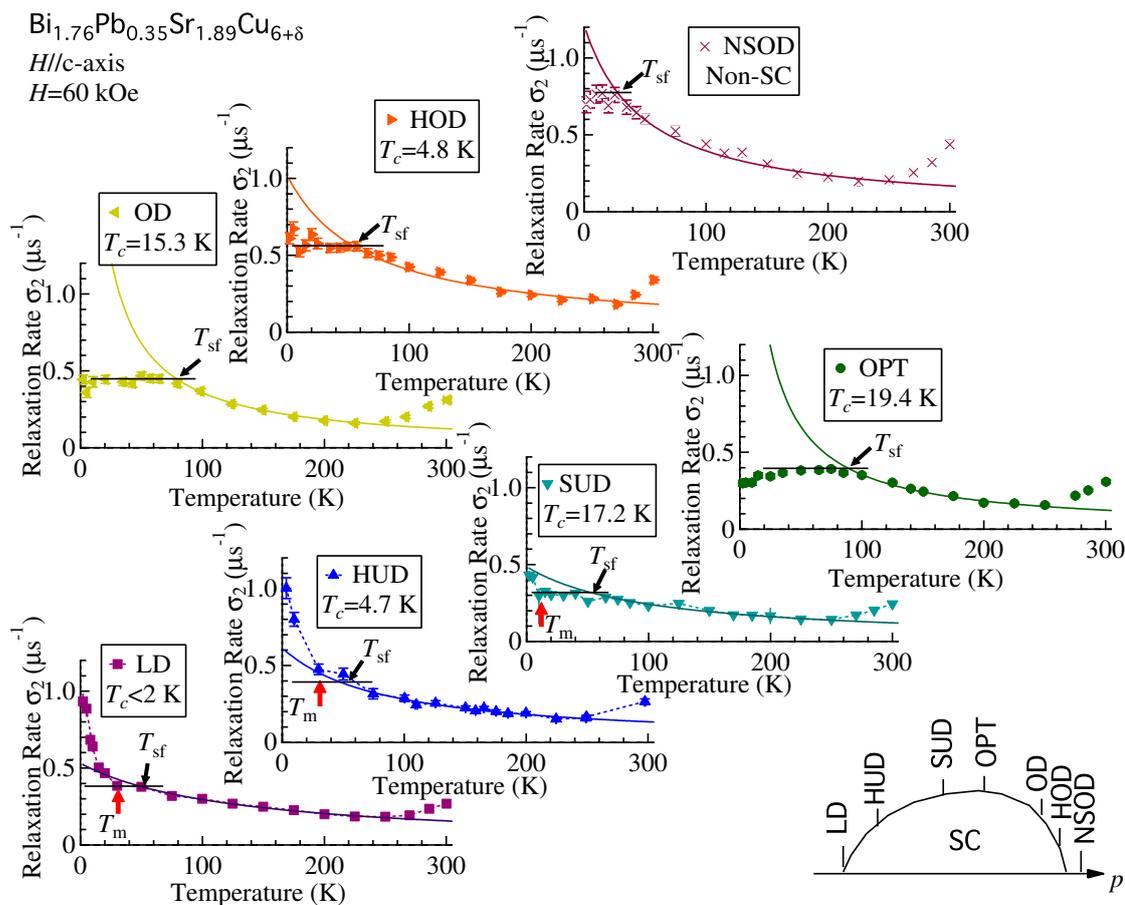


図 5.17: HTF- $\mu$ SR(60 kOe) の緩和率のミュオンスピン温度依存性。黒矢印は、キュリー-ワイス則  $C/(T - \theta)$  から外れる温度  $T_{sf}$  を示す。赤矢印は、不足ドープで低温に向かつて緩和率が増大し始める温度  $T_m$  を示す。

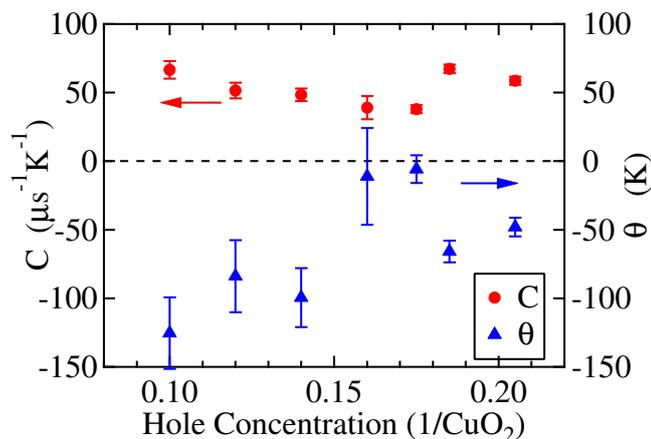


図 5.18: 図 5.17 のキュリー-ワイス則  $C/(T - \theta)$  でフィットから得られた、 $C$  と  $\theta$  のホール濃度依存性。

### 5.5.2 高横磁場 $\mu$ SR の磁場依存性

HTF- $\mu$ SR(60 Oe) のミュオンスピン緩和率が低温で増大を示す、2つの温度依存性の原因を明らかにする為に  $T < T_{sf}$  と  $T < T_m$ 、かつ超伝導の影響を避けるため  $T > T_c$  の範囲で高横磁場下の緩和率の磁場依存性を測定した。解析は、60 kOe の横磁場下で行われたミュオンナイトシフト測定における場合の解析と同じ式 5.5 を用いた。また、低磁場になるほど、2つの信号の分離が困難となる為、 $H=60$  kOe の場合と同様の仮定をして、2つの Asymmetry の比を表 5.2 を用いて固定して解析を行った。解析した結果は、図 5.19 の通りである。

緩和率の磁場依存性の解析結果を見ると、周波数シフトが小さい信号、即ち  $\text{CuO}_2$  面から遠いミュオンサイトからの信号の緩和率  $\lambda_1$  は小さく、その変化量もあまりはっきりしない。一方、周波数シフトが大きい信号、即ち  $\text{CuO}_2$  面に非常に近いミュオンサイトからの信号の緩和率  $\sigma_2$  は、 $T_m$  以上で、ほぼ磁場に正比例する関係を示している。また磁場による緩和率の増大の仕方は、不足ドープから過剰ドープに向かって系統的に変化をしている。

一方、不足ドープで低温に向かって急激に緩和率が増大する傾向が見られる  $T_m$  以下では、温度依存性の振る舞いが異なることからその起源は  $T_{sf}$  とは異なると予想される。最も不足ドープで超伝導をほとんど示さない ( $T_c < 2$  K) LD 試料について、緩和関数：式 5.5 の第 2 項をガウス分布からべき乗に変更して、再解析した結果を図 5.20 に示す。 $\Lambda_2$  が式 5.5 の  $\sigma_2$  に対応する。この結果から、 $T < T_m$  における  $\Lambda_2$  の磁場分布密度は、ガウス分布というよりむしろローレンツ分布している事が分かる。また、 $\sigma_2$  の磁場依存性を線形フィットすると、 $H=0$  で有限の大きな緩和率を示すことになる。零磁場下では磁気秩序状態がないという結果から、 $T < T_m$  における緩和率は磁場の平方根に比例、もしくは低磁場で急激に増加後、中磁場～高磁場では磁場に比例するという磁場依存性を示す。

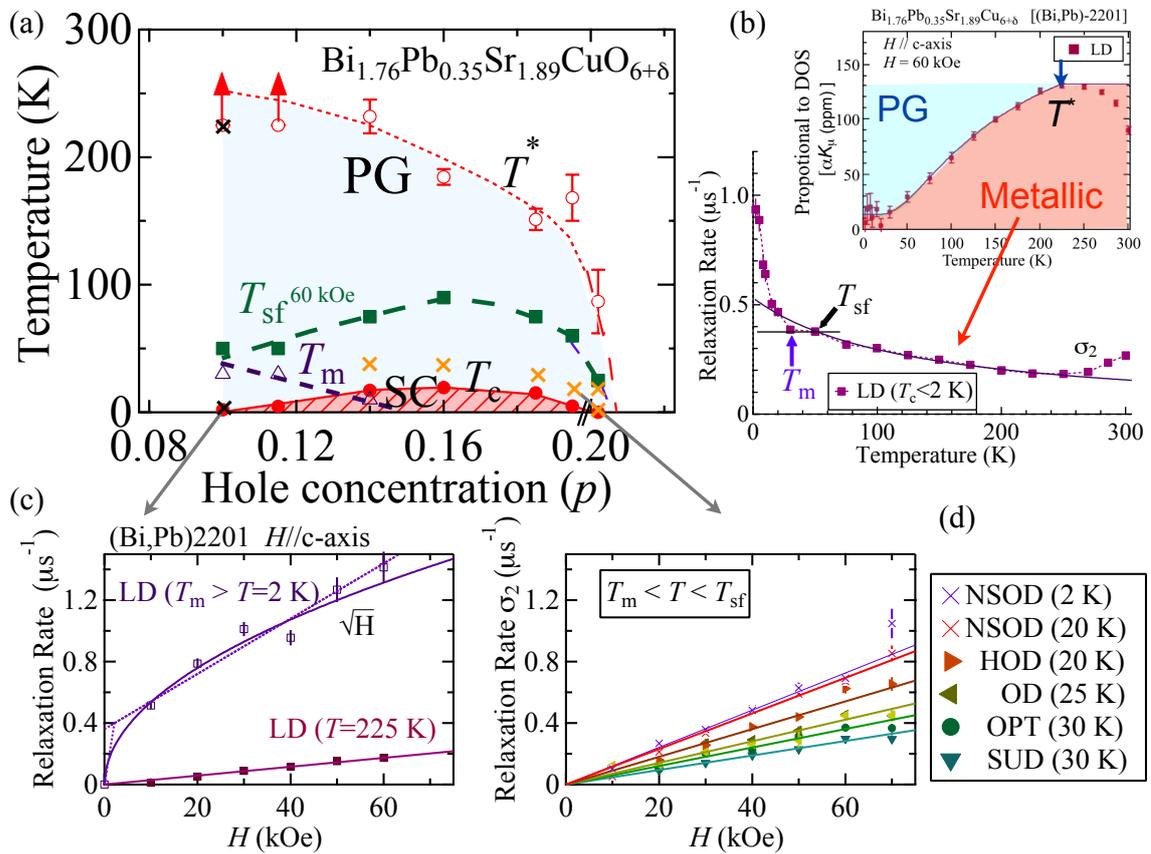


図 5.19: (a)  $T_{sf}$  と  $T_m$ 、 $T^*$  の相図。バツ印は、磁場依存性を行なったホール濃度と温度。(b) LD の  $H=60$  kOe 下の横磁場ミュオンスピン緩和率  $\sigma_2$  とミュオンナイトシフト  $\alpha K_\mu$  (挿入図) の温度依存性。挿入図は、 $T^*$  以下の運動量空間では“擬ギャップ”と“金属”的状态に分かれている事を示している。中～高温域における緩和率はフェルミ面上で“金属”的状态にある電子 (スピン) からの寄与であると考えられる事を指している (赤矢印)。(c) 黒バツ印における磁場依存性。実線及び点線は直線及び平方根フィットである。LD の 2 K ( $< T_m$ ) の磁場依存性のみ、解析の都合上 2 つのシグナルが入れ替わってしまったので表記上  $\lambda_1$  となっているデータを示している。(d) 橙バツ印における磁場依存性。実線は直線フィット。

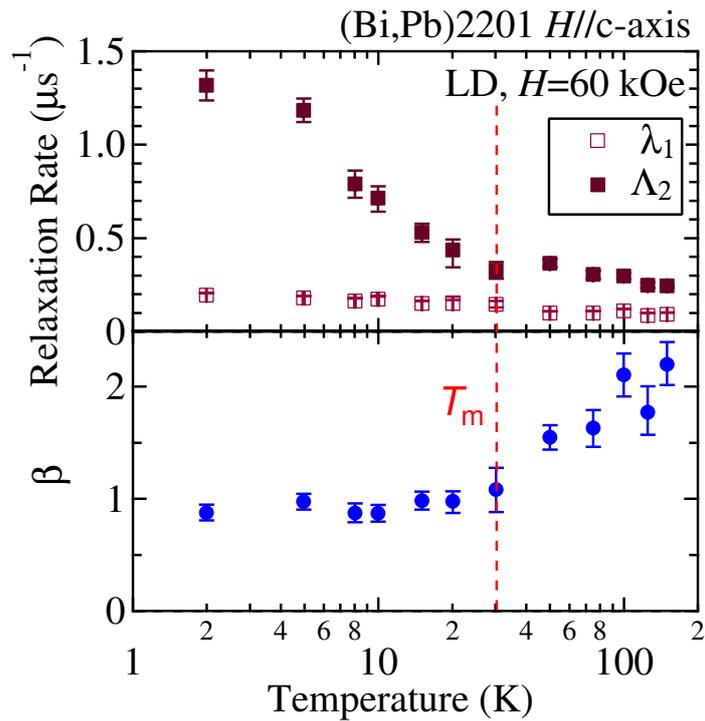


図 5.20: LD 試料における、横磁場  $H=60$  kOe のミュオンスピン緩和率の温度依存性。横軸は log 表示である。式  $AP(t) = A_1 \exp(-\lambda_1 t) \cos(2\pi f_1 + \phi) + A_2 \exp(-\Lambda_2 t)^\beta \cos(2\pi f_2 + \phi)$  による再解析結果。緩和関数 5.5 との違いは、第 2 項をガウス分布からべき乗フィットに変更。 $\beta = 2$  はガウス分布、 $\beta = 1$  はローレンツ分布、 $\beta = 0.5$  はスピングラスをそれぞれ意味する。 $A_1$ 、 $A_2$  は、高温の値で固定した。

## 第6章 考察

### 6.1 ミュオンナイトシフトのホール濃度依存性

#### 6.1.1 ミュオンナイトシフトの解釈—磁性によるシフトの可能性の排除

はじめに、我々が観測した周波数シフトの温度変化が、磁場誘起による何らかの磁性が発達したことに起因したシフトの変化であった場合を考察してみる。もし、周波数シフトの温度変化が磁場の発達に因るものであるとすれば、低温に向かって増大する緩和率と観測される周波数シフトの温度変化は相関した振る舞いを見せるはずである。しかし、シフトと緩和率の温度依存性や相関 (図 5.19(a)) において、 $T^*$ ,  $\Delta^*$  と  $T_{sf}$  には相関関係が見られないことから観測されたシフトは磁場誘起磁性に起因した変化ではないといえる。このことから、シフトの温度変化は擬ギャップ形成に伴うスピン一重項形成による状態密度の減少を示し、緩和率の増大は擬ギャップ形成を担っていない、金属的状态もしくは局在的状态にある電子スピンによるものであると考えられる。

#### 6.1.2 他の実験手法との比較 —擬ギャップ温度 $T^*$ による比較

擬ギャップの研究で、この物理現象への理解を困難にさせている要因の一つに、測定手法による観測物理量の違いや定義が異なっていることが挙げられる。

まず、本研究で観測された  $T^*$  が他の測定手法で観測されている擬ギャップ温度  $T^*$  を相関の上で比較する事により、本研究で観測された現象が同じ擬ギャップ現象であるかどうかを議論しておく必要がある。ここでは、ミュオンナイトシフト同様に状態密度の減少により、エネルギーギャップとして擬ギャップを観測している c 軸電気、NMR、ARPES の先行研究との結果を比較することで確認を行う。

図 6.1 に、擬ギャップを観測していると考えられる、(Bi,Pb)2201 を用いて測定された c 軸抵抗の報告 [101, 102] 及び、Sr サイトを La で置換する事でホール濃度を制御する試料 La-Bi2201 を用いて測定された  $^{63,65}\text{Cu}$ -NMR の  $1/T_1$ 、ナイトシフト測定 [103, 94]、La-(Bi,Pb)2201 の ARPES [78] 測定から得られた擬ギャップ温度  $T^*$ 、そして本研究結果の相関を示す。

$T^*$  のホール濃度依存性は、それぞれのホール濃度における  $T^*$  の温度領域が良い一致を示すことから、本実験で観測したミュオンナイトシフトが減少する温度依存性は、c 軸抵抗 ( $\rho_c$ ) や Cu-NMR 測定 ( $1/T_1$ 、ナイトシフト) で観測されていた擬ギャップと同じ擬ギャップ状態を観測したと考えられる。

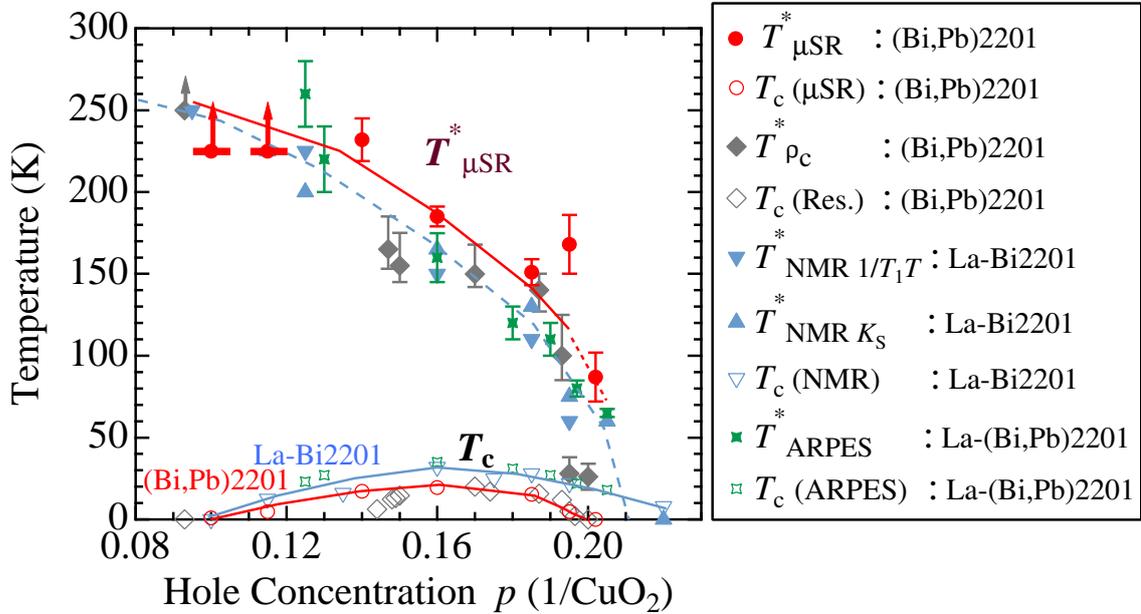


図 6.1: 本研究のミュオンナイトシフトから得られた擬ギャップ温度  $T_{\mu SR}^*$  及び c 軸電気抵抗率測定 ( $T_{\rho}^*$ ) [102, 101]、 $^{63,65}\text{Cu}$ -NMR 測定 ( $T_{NMR 1/T_1 T}^*$ ) [103, 94]、 $T_{NMR K_S}^*$ )、ARPES 測定 ( $T_{ARPES}^*$ ) [78] から得られた擬ギャップ温度。c 軸抵抗で測定された試料は (Bi,Pb)2201 (Pb=0.37)、NMR と ARPES は La ドープの Bi2201 試料である。  $T_c$  はそれぞれ、(Bi,Pb)2201 は [102, 101] より、La-Bi2201 は [103, 94] より、La-(Bi,Pb)2201 は [78] より引用し、横軸は文献 [87, 102] を用いて決めた値。  $T_c$  に沿って引かれた赤実線と水色実線はそれぞれ (Bi,Pb)2201 と La-Bi2201 の  $T_c$  ドームを示す。水色の破線は、文献 [94] を参考に NMR の結果から引かれた擬ギャップ相 (又はクロスオーバー) を示す。赤実線は、本研究結果をもとに引いた擬ギャップ相 (又はクロスオーバー)。なお、NSOD 試料は  $T_c$  が無いことから  $p$  は明らかでないが、試料の作成条件から HOD に比較的近い  $p$  であると考えられることから  $p \sim 0.205$  と仮定してプロットしてある。

### 6.1.3 他の実験手法との比較 —ギャップの大きさ $\Delta^*$ による比較

$T^*$  と同様に、本実験で見積もった  $\Delta^*$  のホール濃度依存性と ARPES のホール濃度依存性を比較した結果を図 6.2 に示す。

ARPES の擬ギャップの大きさ  $\Delta_{PG}^{ARPES}$  は、 $\Delta^*$  よりもかなり大きいことが分かる。こ

これは、ミュオンナイトシフトはフェルミ面全体のギャップの平均値を反映した観測値であること、また熱励起を仮定した場合の温度変化からギャップの大きさを見積もっているのに対して、ARPESではフェルミ準位において最も擬ギャップが開いているアンチノード  $(\pi, 0)$ ,  $(0, \pi)$  でのギャップの大きさ  $\Delta_1$  を示しているという定義の違いによるものと考えられる。

本研究で見積もられた  $\Delta^*$  は、 $p = 0.1 \sim 0.185$  の間ではホールドーブに対して、負に比例し良く直線に乗る。熱励起を仮定した温度変化から見積もられるギャップサイズとアンチノードでのギャップサイズが比例関係にあるとすれば、ホール濃度依存性でも同様の傾向を持ち、ホールドーブに対して負に比例するはずである。

$\Delta_{\mu\text{SR}}^*$  と La-Bi2201/La-(Bi,Pb)2201 の  $\Delta_{\text{PG}}^{\text{ARPES}}$  の結果をそれぞれ直線フィットし、得られた2式から  $p$  に対する擬ギャップサイズは、仮に  $\Delta^{\text{PG}} = n \times (-75.2p + 15.4) + 3.9$  (meV) と表す事ができる。但し、 $\Delta_{\mu\text{SR}}^*$  をフィットする際は、 $p$  が明らかでない、直線から外れるという理由から NSOD 試料を除く、LD~HOD ( $p = 0.10 \sim 0.195$ ) の範囲でフィティングを行なった。また、ARPESのフィット直線は  $p \sim 0.21$  でギャップが  $\Delta^{\text{PG}} = 0$  になるのに対し、 $\Delta_{\mu\text{SR}}^*$  ではこの  $p$  で約 3.9 meV 程度のオフセットが存在する。このオフセットが本質かどうかは明らかでないが、少なくとも  $n = 1$  の時  $\Delta_{\mu\text{SR}}^*$ 、 $n = 2.3$  の時 Xe-ARPES、 $n = 4.8$  の時 He-ARPES、 $n = 10.1$  の時 La-Bi2201/La-(Bi,Pb)2201 の ARPES の値をそれぞれ満たし、ギャップサイズをスケールさせる事で ARPES の結果を一応は理解することができる。

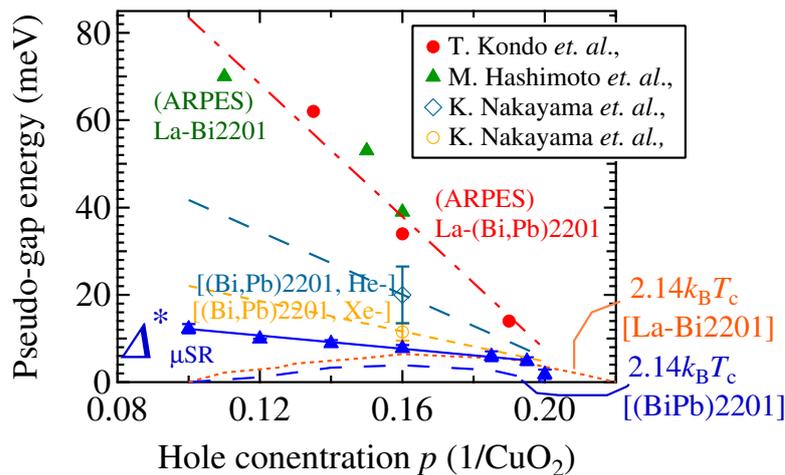


図 6.2: ARPES で観測される擬ギャップの大きさと本研究結果 (青三角) のホール濃度依存性。APRES のデータはそれぞれ、[111, 98, 114] から引用。直線は、 $\Delta^{\text{PG}} = n \times (-75.2p + 15.4) + 3.9$  (meV)。

## 6.2 状態密度のホール濃度依存性

### 6.2.1 基底状態における状態密度のホール濃度依存性

本研究で擬ギャップの観測以外に得た、もう1つの重要な実験結果は、 $T=0$  Kにおいて残留シフトが観測されたことである。この結果は $T=0$  Kの基底状態において、擬ギャップが開いているにも関わらず状態密度が存在していることを示唆している。ナイトシフトが存在する事は、フェルミ面に状態密度が存在し、金属的状态にある電子が存在している事を意味しており、フェルミアークはこれに当たると考えられる。ARPES測定では、 $T_c < T < T^*$ の範囲で擬ギャップを観測し、フェルミ面は一部にのみ状態密度を残したフェルミアークになっていることが直接観測されている。しかし、基底状態でもこのフェルミアークが存在していることは明らかでない。なぜならば、 $T_c$ 以下ではクーパー対が形成されてフェルミ上から状態は消失してしまうこと、これまで報告された(Bi,Pb)2201以外のホール型銅酸化物超伝導体の物質系は、不足ドーピングでは絶縁体的になり磁気秩序状態が存在すること、他方、過剰ドーピングでは常に超伝導相は $T^*$ の内側( $T_c < T^*$ )にあるという理由から基底状態におけるフェルミアークは観測されていないからである。

よって、本研究結果はARPESの言葉を借りると、超伝導を壊した $T=0$  Kの強磁場下ではフェルミアークが存在している事を示している。

図6.3の $k$ 空間において、擬ギャップ形成に伴い消失した状態密度に比例した観測量 $K_{PG}$  (図6.3薄緑色の領域)と金属的状态にあることを示す残留状態密度に比例した観測量 $K_{T=0K} = K_{max} - K_{PG}$  (図6.3薄赤色の領域)のホールドーピング依存性をそれぞれ示す。

この図6.3の結果が示すように、擬ギャップにより減少したシフト $K_{PG}$ 、即ち擬ギャップ形成に伴い消失した状態密度は、ホールドーピングに依らず一定であるという新しい知見を得た。

これは、ホールドーピングにより擬ギャップが消える濃度の前後では突如消失することが予想され、量子臨界点の存在の可能性が期待される。またホールドーピングに伴い、 $K_{max}$ が増加する一方、 $K_{PG}$ は一定であるので、 $T=0$  Kにおける残留状態密度は、ほぼドーピングされたホール分に相当すると考えることができる。

ホール濃度の増加と共に残留状態密度が増加する傾向は、LSCOやLa-Bi2201の<sup>63,65</sup>Cu-NMRのナイトシフトの結果[104, 94]からも報告されており、本研究の(Bi,Pb)2201における $\mu$ SR測定から得られた $K_{T=0K}$ 、 $\bar{N}(0)$ でも同様の傾向が観測された。

最適ドーピングにおける残留状態密度が占める割合 $\bar{N}(0) = K_{T=0K} / K_{max}$ は、本研究では約

25%程度であるのと比べ、NMR(La-Bi2201)の報告からは同程度の  $p$  で約 50%と大きい [94]。また、本研究結果では  $T=0$  K の基底状態では絶縁体である  $p \sim 0.09$  より高濃度側で超伝導相が出現し、同濃度から残留状態密度も出現し始めるように見えるが、NMRの報告からは  $p \sim 0.10$  付近から突如出現するよう見える。これらの違いは、次にあげる2つの可能性が考えられる。(i) 過剰酸素  $\delta$  によるホール制御試料 (Bi,Pb)2201 と Laドーピングによるホール制御試料 La-Bi2201 という物質系の違い。(ii) 厳密な  $K=0$  が求められておらず、補正し切れていないオフセットがどちらかに存在している可能性。

本実験結果では幸いにして2つの異なるミュオンサイトからシフトを観測し、その差分を取ることで、式 5.9 で行なうような通常の補正から得られる値より厳密な  $K=0$  を得ることに成功した。このことから、今回ミュオンナイトシフトから得た基底状態における残留状態密度は確かに存在し、これまでのNMRの報告と比較して、より正確な値を示していると主張できる。

また K. Nakayama らのグループでは、我々と同様の (Bi,Pb)2201 の最適ドーピング試料における、Xe 光源を用いた ARPES 測定からは我々の結果に近い約 30 %であると報告していることから、NMR と我々の結果の相違は物質系の違いに起因している可能性がある。

## 6.2.2 超流体密度 $n_s$ と $K_{T=0K}$ のホール濃度依存性

ナイトシフトは  $K \propto D(\epsilon_F) = N_F/\epsilon_F$  ( $N_F$ :フェルミアーケ上の総状態数) であることから、 $K_{T=0K}$  は基底状態で金属的状态にある電子、即ちフェルミ面におけるフェルミアーケのアーケ長に相当する観測量である。 $K_{T=0K}$  のホール濃度依存性は、基底状態において超伝導の出現に伴い絶縁体から金属に変わる  $p \sim 0.09$  付近から増加し始め、その後ホールドーピングと共に増加していく。最適ドーピングを過ぎ、過剰ドーピング域になると急激に増加する傾向を見せるが、これは LSCO や La-Bi2201 の NMR のナイトシフト測定で観測された残留状態密度のドーピング依存性と良く似ている [104, 94]。

超伝導のクーパー対を担う超流体密度  $n_s$  は超伝導ギャップ  $\Delta_{sc}$  及び  $T_c$  に比例関係にある [130, 127]。 $n_s$  は、ホールドーピングと共に不足ドーピングから最適ドーピングまで増加傾向を示し、 $T_c$  も増加する。しかし、過剰ドーピングでは  $K_{T=0K}$  の傾向とは逆に減少し、 $\Delta_{sc}$  が小さくなること示している。(図 6.3)

この  $n_s$  と  $K_{T=0K}$  の差は、これまで最適ドーピングから過剰ドーピング側では超伝導相と金属相が実空間で相分離し金属相が増加していくということで理解されてきている。しかし、T. Kondo らが ARPES 測定をおこなった過剰ドーピングのフェルミ面の様子 [111] からは、少なくとも  $k$  空間ではそのような相分離状態になっていないように考えられる。

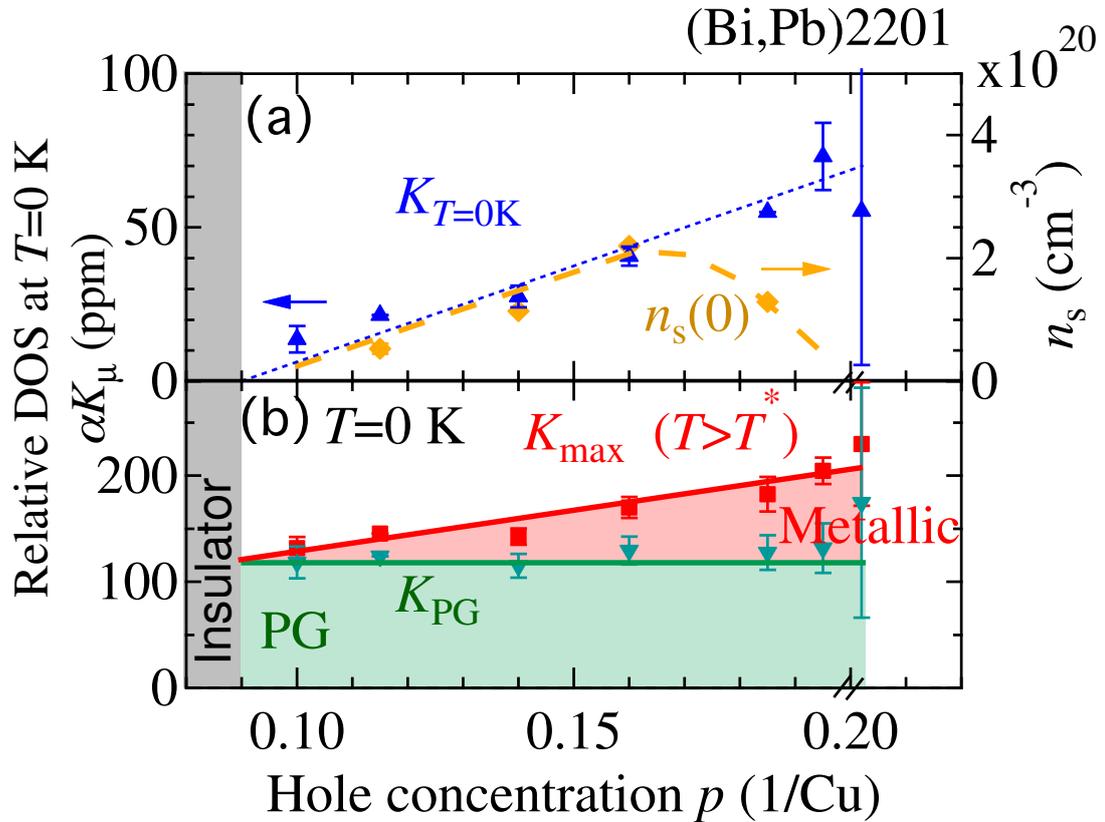


図 6.3: (a) 基底状態における、超流体密度  $n_s$  及び残留シフト  $K_{T=0\text{K}}$  のホール濃度依存性。(b) 擬ギャップが開く以前 ( $T > T^*$ ) の状態密度に比例したシフト  $K_{\text{max}} = K_{\text{PG}} + K_{T=0\text{K}}$  及び、基底状態における擬ギャップ形成に伴い消失した状態密度に比例するシフト  $K_{\text{PG}}$  のホール濃度依存性。

### 6.2.3 基底状態における運動量 ( $k$ ) 空間での理解

ミュオンナイトシフトでは、 $k$  空間における  $k$  依存性の情報は得られない。そこで、 $k$  依存性の情報を有する ARPES の結果から得られた基底状態における  $k$  空間の描像を基に、本研究結果を整理すると、 $k$  空間では次のような物理的意味を持っていると解釈できる。

ミュオンナイトシフト  $K_\mu$  は、フェルミ面上の状態密度  $D(\epsilon_F)$  に比例した物理量であり、状態密度は結晶構造内のサイトに依らず同じであるとすれば、近似的にフェルミ面上の全電子の状態数の積分に比例した量と考えることができる。

同じエネルギー準位  $\epsilon_F$  にあるフェルミ面の円弧長が伸びることは電子の状態数  $N$  が増加することを表し、状態密度の定義である  $D(\epsilon_F) = dN/d\epsilon_F$  から  $p$  と共に状態密度の

総量が増加すると理解できる。

このことから、 $K_{\max}$  は擬ギャップが開く以前の  $T > T^*$  における完全なフェルミ面における円弧長に 관련된観測量、 $K_{\text{PG}}$  は同様にフェルミ面上で擬ギャップが存在する領域の長さに 관련된観測量、 $K_{T=0\text{K}}$  は電子状態が存在する領域の長さ（フェルミアーク長）に 관련된観測量、そして  $\Delta^*$  はギャップの大きさに比例する関係にそれぞれあると理解できる。

ホールドーブと共に増加する  $K_{\max}$  は円弧長が伸びることを意味する。ARPES の描像によれば擬ギャップはアンチノード方向で開き、フェルミアークはノード付近に存在している。 $K_{\text{PG}}$  がドーブに依らないという結果は、アンチノード方向に伸びる擬ギャップ領域の長さはドーブに依らず一定であることを示す。そして、 $K_{T=0\text{K}}$  の増加はホールドーブにより伸びた円弧長の分だけ、フェルミアーク長が伸びることを意味する。

さらに、本研究では強磁場下の準粒子励起により超伝導ギャップを抑制した状態で測定が行なわれている。フェルミアークに相当する残された金属的状态にある電子によるミュオンスピン緩和率は、 $T_c$  に 관련된特徴的温度  $T_{\text{sf}}$  を示し、この領域にある電子が超伝導を担っているとすれば、 $H < H_{c2}$  の磁場下ではフェルミアーク上で超伝導ギャップが開いていると考えられる。

以上の描像をまとめると、本研究結果は  $k$  空間では図 6.4 のように整理される。

$K_{\max}$  が  $p$  と共に増加してしていることは、M. Hashimoto らの報告に示されている  $p$  の増加と共にフェルミ面の円弧長が長くなるという報告と一致する。また、ARPES で報告されている描像とは大きく矛盾しない結果である。このことは、表面の効果が常に懸念させる ARPES の結果を微視的な視点からバルクの性質をプローブする  $\mu\text{SR}$  がサポートしているといえる。

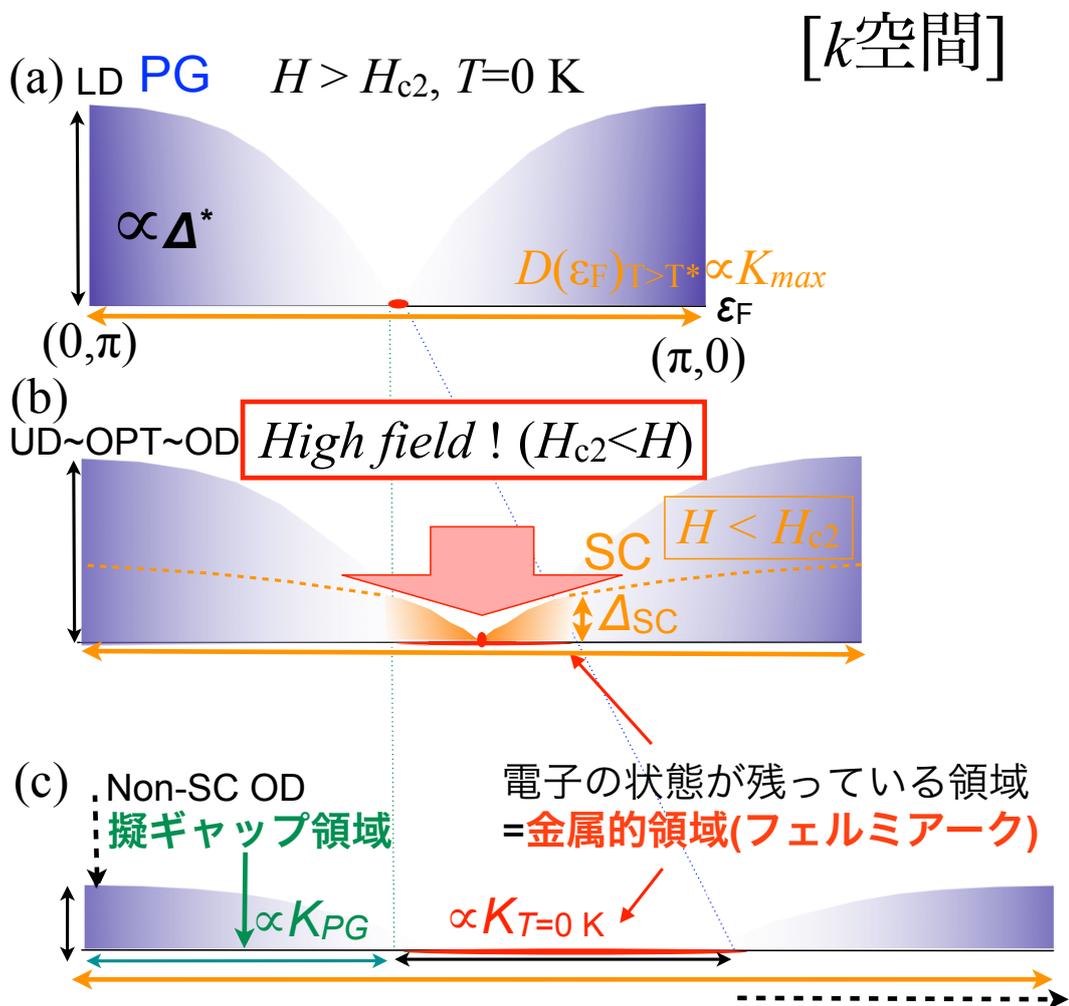


図 6.4: ARPES で観測されている  $k$  空間における  $k$  依存性を基に、ミュオンナイトシフトの結果をまとめたもの。  $\Delta^*$  はギャップの大きさ、  $K_{max}$  は円弧長、  $K_{T=0 \text{ K}}$  は残留状態密度にそれぞれ相当する。(a) 残留状態密度がほとんどない状態。(b) 超伝導相において、  $H > H_{2c}$  の磁場で超伝導ギャップを潰して測定を行っている。残留状態密度が存在している領域 (金属的領域) に  $H < H_{2c}$  では超伝導ギャップが存在していたと考えられる。(c) 超伝導を発現しない過剰ドーピングでの状態。

### 6.3 擬ギャップの起源について

本実験で得られた擬ギャップ ( $T^*$ ,  $\Delta^*$ ) は、不足ドーピングになる程大きくなり、超伝導相と相関しないホール濃度依存性を示し、超伝導揺らぎを観測していると主張されるネルンスト効果 [37, 77] や比熱測定 [116] とは、異なる特徴的温度スケールを持つことから、これらとは異なる物理現象を観測しているといえる。一方で、 $T_{sf}$  は超伝導相とよく相関したホール濃度依存性を示していることから (図 5.19)、むしろ擬ギャップを形成していないフェルミアーク上にある電子が、ネルンスト効果等で観測される超伝導揺らぎと関係した同じ物理現象を観測している可能性を示唆している。

さらに  $T_c$  が異なる (Bi,Pb)2201 と La-Bi2201 という 2 つの物質系の違いという観点に注目すると、(Bi,Pb)2201 は最適ドーピングで  $T_c \sim 20$  K であるのに対し、NMR で測定された La-Bi2201 は  $T_c \sim 32$  K と約 1.5 倍も異なる。それにも関わらず、 $T^*$  の値はほとんど変わらない (図 6.1)。また、La-Bi2201 (NMR) で最も過剰ドーピングにあるの試料は、 $T_c \sim 8$  K とわずかに超伝導を示すが擬ギャップは観測されていない。一方、我々の (Bi,Pb)2201 の物質系においては超伝導を示さない過剰ドーピングの試料 (NSOD) においても擬ギャップは観測された。以上、2 つの事実から  $T_c$  と  $T^*$  の大小には相関が見られず、少なくとも擬ギャップ温度  $T^*$  は、超伝導転移温度  $T_c$  からは独立に決まっているように考えられる。

状態密度の観点から考察すると、超伝導形成に寄与する超流体密度 (クーパ対の電流密度)  $n_s$  ( $\propto \Delta_{SC}, T_c$ ) は、不足ドーピングから最適ドーピングに掛けて増加する一方、過剰ドーピング域では減少し、 $T_c$  と同じ傾向をみせる。しかし、擬ギャップ形成に伴い消失する状態密度に比例するシフト量  $K_{PG}$  は、ホールドーピングに寄らずほぼ一定であり、 $n_s$  とは相関しないホール濃度依存性を示す (図 6.3)。むしろ、ホールドーピングと共に状態密度が増加する  $K_{T=0K}$  の傾向と不足から最適ドーピングに掛けてのホール濃度依存性は一致しているといえる (図 6.3(a))。

以上、相関での振る舞い、 $T^*$  と  $T_c$  の関係、 $n_s$  と  $K_{T=0K}$  のホール濃度依存性の 3 つの観点から、擬ギャップは超伝導を形成する“直接的”な前駆現象ではないと考えられる。一方で、擬ギャップを形成していないフェルミアークに相当する金属的状态にある電子 (ホール) が超伝導との相関をみせている。仮に  $T_{sf}$  が超伝導に関係したスピン揺らぎを示しているとしたら、擬ギャップとは異なる領域にあるフェルミアークで超伝導揺らぎが発達し、 $T_c$  以下で超伝導を形成するというシナリオを示唆する事になり、近年、T. Kondo により報告された ARPES から報告された描像を支持する [98, 78]。

擬ギャップは、超伝導の前駆現象ではないとしたら、その他に考えられる起源は、超伝導と競合し  $T^*$  で相転移が起きていると考える動的ストライプ [13] や電荷密度波 (CDW)

といった秩序状態 [73, 74]、さらに同様の CDW の 1 つで  $\text{CuO}_2$  面内を軌道電流が流れるような密度波状態になっている可能性 [75, 76] といったものが挙げられる。しかし、本研究結果からは、これら起源の可能性を絞り込むだけの決定的な結果はない為、本論文ではこれ以上の議論はできないが、本研究の考察結果から擬ギャップは少なくとも“直接的”には超伝導へは繋がっていないということが主張される。

## 6.4 高横磁場下のミュオンスピン緩和率

### 6.4.1 2つの起源の異なる緩和率の増大

双極子磁場の寄与は距離の  $\propto 1/r^3$  で減衰することから、 $\text{CuO}_2$  面から遠いサイトでは、 $\text{CuO}_2$  面で働く電子スピンからの寄与は小さくなる。その為、 $\text{CuO}_2$  面から遠いサイトからの信号であると考えられる  $\lambda_1$  は変化が小さいと考えられる。そこで、それぞれ異なるミュオンサイトからの信号と考えられる緩和率は  $\lambda_1$  と  $\sigma_2$  の 2 つが存在するが、特に断らない限りは  $\sigma_2$  の温度依存性について議論を行う。

60 kOe 横磁場  $\mu\text{SR}$  測定の温度依存性の解析結果から、2種類の緩和率の増大が見られた (図 5.16)。1 つは、超伝導相を覆う全ての試料で高温から低温に向かって、緩やかに緩和率が増大していく振る舞いを示し、ある温度  $T_{\text{sf}}$  付近 (sf: suppressed fluctuation, superconducting fluctuation) で緩和率が一定ないしは極大になるもの。2 つめは、低温の  $T_{\text{m}}$  付近から急激に緩和率が増大し、不足ドープになるほど発達しているように振る舞うものである。それぞれ、緩和率の磁場依存性を取ると磁場にほぼ比例関係を持つことから、磁場誘起による何らかの磁性、又はスピン揺らぎの抑制による緩和率の増大が現れている可能性が考えられる。

$T_{\text{m}}$  と  $T_{\text{sf}}$  は、異なる温度依存性、磁場依存性、ドープ依存性を示していることから、この 2 つは異なる起源をもつと考えられる。これまで、 $T_{\text{sf}}$  のような特徴温度を示すような振る舞いは、これまで観測されていないが、本研究の Bi2201 で観測されたこの 2 種類の緩和率が増大する振る舞いは、先行研究の LSCO における高横磁場 (HTF-)  $\mu\text{SR}$  測定で似た実験結果を報告 [27, 28, 25, 30] している。 $T > T_{\text{sf}}$  で見られるようなキュリー-ワイス則的振る舞いを示す  $\Lambda$  (文献 [30] 中で示される高横磁場下の緩和率) の温度依存性と正比例する磁場依存性や  $T_{\text{m}}$  以下に見られる急激に増大する  $\Lambda$  の温度依存性と良く似た振る舞いを示すことから、同じ起源をもっていると考えられる。

## 6.4.2 $T_m$ の起源について

$T_m$  以下の緩和率の磁場依存性は、 $\sqrt{H}$  に比例もしくは、低磁場で急激に立ち上がり中～高磁場で  $H$  に比例する振る舞いが観測されている。緩和率の磁場依存性が  $\sqrt{H}$  に比例しているとするれば、(1) 格子非整合な反強磁性相関発達によるモーメントサイズの増加、(2) 磁束液体状態の形成、という主に 2 つの可能性が考えられる。

(1) について、B. Lake らが報告した  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.10$ ) における、 $H = 0 \sim 145$  kOe までの高磁場下中性子磁気散乱で、反強磁性秩序を示すブラック点 (0.5, 0.5) から僅かに離れた格子非整合ピーク (0.5, 0.6175) 強度の観測から、強磁場下で反強磁性相関が安定化し  $\sqrt{H}$  に比例する磁気モーメントの発達が報告されている [23]。また、これは磁束格子に関係した磁場誘起磁性であり、超伝導と密接に関わった機構であるため  $T_c$  以下で観測される。

(2) について、d 波の様な異方的な超伝導ギャップを有する場合、準粒子励起による緩和率の磁場依存性は、 $\sqrt{H}$  に比例する [131, 132]。もし、本当に  $\sqrt{H}$  に比例しているとするれば磁束液体状態 [26] が存在している可能性が挙げられる。

しかし、図 6.5 に示す様に  $T_m$  の相図と緩和率の温度依存性を見ると  $T_m$  は、必ずしも  $T_m < T_c$  となっておらず  $T_m$  と  $T_c$  は独立のように考えられ、上記のような超伝導に関わる磁束格子に起因した磁場誘起磁性ではないと考えられる。 $T_m$  の相図からは、低ドーピングほど発達している様に見える事から反強磁性相関に起因したものと予想される。

次に、 $T_m$  の起源を反強磁性相関である場合を考える。まず、ミュオンナイトシフトの結果から低温になるに従い状態密度は減少する為、磁場密度分布は尖鋭化し、かつその分布幅は狭くなるはずである。しかし、これを反映していると考えられる緩和率は、 $T_m$  以下で急激に大きくなる。また、図 5.20 に示すようにその分布幅は、 $T_m$  以下でガウス分布からローレンツ分布に変化している。ab 面内電気抵抗率の温度依存性において、極小抵抗をとる温度以下では絶縁体的であると考えられており、LD では 120 K~130 K で極小抵抗をとるが、OPT より高ホール濃度では観測されていない。 $T_m$  も同様に OPT より高ホール濃度では観測されていない。以上のことから、電子スピンは  $T_m$  以下で局在した状態にあると考えられる。これまで、T. Adachi らによる不足ドーピング (Bi,Pb)2201 試料 ( $T_c \sim 8$  K) で 300 mK まで冷却して測定を行なわれた ZF- $\mu$ SR 実験からスピン揺らぎがスローイングダウンする様子が観測されている [95]。

以上の事をまとめると、高磁場により 2 次元の反強磁性揺らぎが抑制されることで、電子スピンはミュオンの時間窓から見て  $T_m$  以下で局在化し、準静的な状態となり磁性が発達したと考えられる。

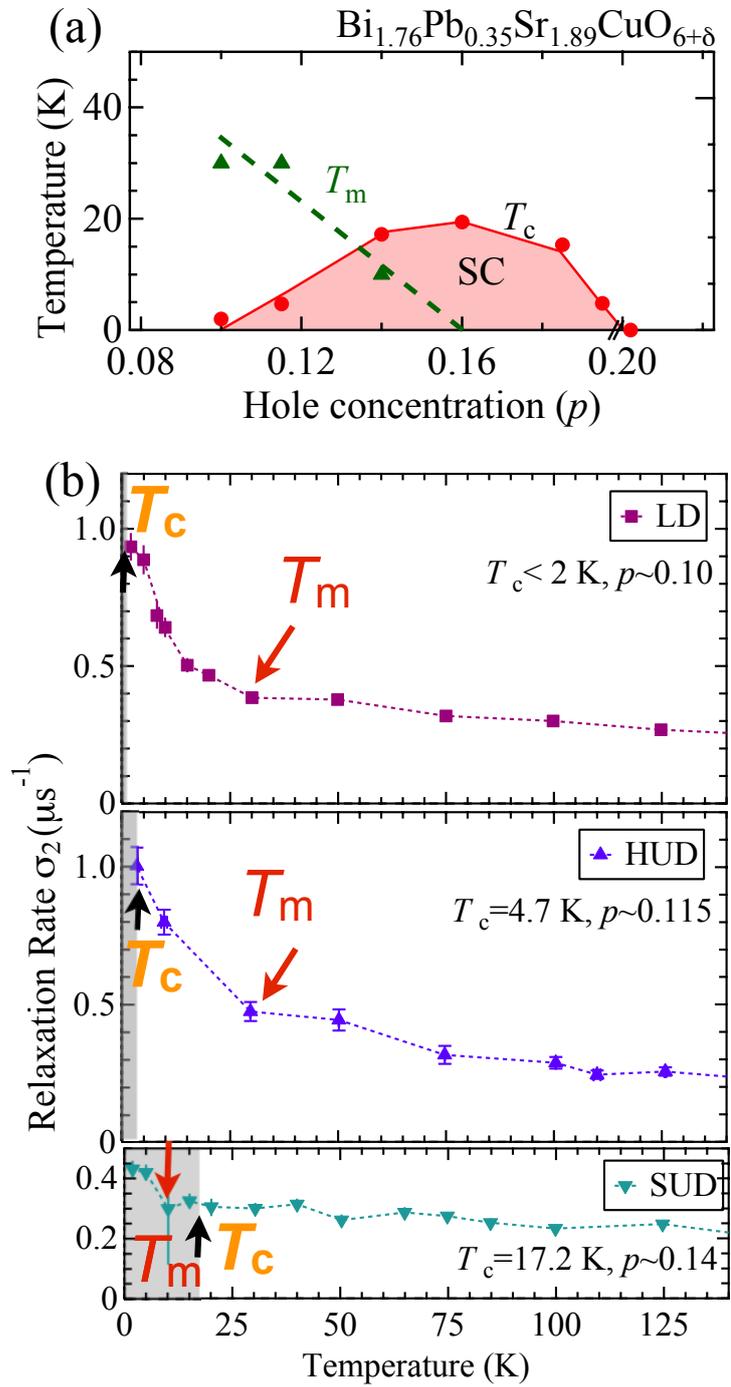


図 6.5: (a) 超伝導転移温度  $T_c$  と  $T_m$  のホール濃度における相図。(b) 不足ドーブ試料 LD, HUD, SUD における、横磁場 60 kOe 下のミュオンスピン緩和率  $\sigma_2$  の温度依存性。

### 6.4.3 超伝導に関係したスピン揺らぎ $T_{sf}$ の起源について

まず注目すべき点は、図 5.15 にまとめた結果から、 $T_{sf}$  が超伝導の  $T_c$  ドープに非常によく相関した明瞭なホール濃度依存性を示していることである。 $T_{sf}$  は、 $T_c$  ドームに相関している事から超伝導に関係したスピン揺らぎを捉えている可能性がある。先行研究からは、K. Kudo らが強磁場下の  $c$  軸電気抵抗率の測定から報告 [101, 102] している PG2 の振る舞いによく対応しており、同じ起源を持つ物理現象を観測しているものと考えられる。この  $T_{sf}$  の起源として、以下のような可能性が考えられる。

1. 不均一な磁場誘起磁性
2. スピンギャップ起源
3. スピン揺らぎによる  $T_1$  ミニマムの振る舞い

まず、1. の不均一な磁場誘起磁性は、G. J. MacDougall らが LSCO の高横磁場  $\mu$ SR 測定で緩和率がキュリーーワイス的振る舞いを示すこと、高縦磁場  $\mu$ SR で揺らぎの有無を測定した結果、何も変化が観測できなかったことから揺らぎではなく空間的に不均一に分布する磁場誘起磁性の存在を主張している。しかしながら、本研究で行なったミュオンナイトシフト測定は静的磁化率の  $q=0$  を観測しており、揺らぎに関係なく空間におけるモーメントサイズ  $\langle \mu_B \rangle$  を反映している。他方、横緩和率は磁気揺らぎの積分  $\chi'(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{\infty} (d\omega/\pi) \chi''(\mathbf{q}, \omega)/\omega$  と空間分布の両方を観測する為に区別は難しい。しかしながらミュオンナイトシフトの温度変化と  $\sigma_2$  の温度依存性において、 $T^*$  や  $T_{sf}$  といった特徴的な温度は、互いに相関しているように見えない。このことから、横緩和率の変化は磁場の空間分布の変化による寄与は小さく、主にスピン揺らぎによるであると考えられる。以上より、本研究結果は、緩和率のキュリーーワイス則的振る舞いを G. J. MacDougall らが主張するような不均一な磁場誘起磁性を起源とする主張を否定することは出来ないが、スピン揺らぎを起源とする方をより支持する結果である。

次に、YBCO で観測された NMR の  $1/T_1$  [38, 48] や中性子非弾性散乱 [42] から得られた動的帯磁率の温度依存性から主張されるスピンギャップ的振る舞いの可能性について考察する。横緩和率の  $T_{sf}$  以上でのキュリーーワイス的振る舞いはスピンギャップが開くより高温の温度依存性は似た傾向にある。しかし、もし  $T_{sf}$  の起源がスピン励起であるとする、不足ドープより過剰ドープの方が反強磁性相関が発達していることになり、この可能性は考えにくい。また、反強磁性相関に代わる別の磁気揺らぎが過剰ドープで発達しているという明確な報告は、今のところなされていない。よって、 $T_{sf}$  の起源をスピンギャップに求める事は難しいと考えられる。

最後に挙げる可能性は、 $T_{sf}$  が NMR でいうところの  $T_1$  ミニマム的な振る舞いを示して

いるという可能性である。この場合、磁場により抑制された電子スピン揺らぎのスローイングダウンは、 $T > T_{sf}$  でキュリー-ワイス則的振る舞いを示し、 $\sigma_2$  の温度依存性で示す  $T_{sf}$  付近で一種の  $T_1$  ミニマム的な傾向を示めしているとする、緩やかに増大する緩和率の温度依存性は、磁場により抑制されたスピンのスローイングダウンを観測していることを示す。キュリー-ワイス則的振る舞いをそのまま解釈すれば、ワイス温度が負であるという事は、反強磁性的な相関をもつ磁性がスピンのスローイングダウンと共に低温に向かって発達していくと解釈できる。そして、揺らぎが丁度  $\omega \sim \gamma_{\mu} H$  となる温度が  $T_{sf}$  となって極大を示す、または  $T_{sf}$  で何らかの秩序を持ちはじめ、揺らぎが動的からやや静的になった準動的 (quasi-dynamical) な状態になったと理解できる。

この場合、NMR で観測されず  $\mu$ SR で観測される理由として観測窓の違いで説明できる。また、同じ観測プローブである  $\mu$ SR から LSCO では、同様のキュリー-ワイス則的振る舞いを示すが  $T_{sf}$  的な異常が見られない理由として、スピン揺らぎの速さの違いで理解できる。揺らぎの有無を確かめた高縦磁場  $\mu$ SR 実験で異常が見られなかったのは、ミュオンの感度以上の観測限界を超える揺らぎの速さにあった為であると考えられる [25]。また、磁場に比例して緩和率の大きさが変化するという J. E. Sonier らの LSCO での  $\mu$ SR の結果 [30] を矛盾なく説明できる。

なお、図 5.19 の磁場依存性から明らかなように、不足ドーピングより過剰ドーピングになるほど、緩和率が大きくなる傾向を示している。これは、過剰ドーピングになるほど  $K_{max}$  が増加していることから明らかなように、状態密度が増加し緩和率が大きくなっている為と考えられる。

以上の考察より、緩和率の  $T > T_{sf}$  のキュリー-ワイス則的振る舞いと  $T_{sf}$  の起源は、磁場に抑制されたスピン揺らぎによるスローイングダウンを観測し、 $T_{sf}$  は  $\gamma_{\mu} H \sim 800$  MHz 程度まで遅くなった揺らぎを捉えた温度であるものと考えられる。

## 第7章 結論

本論文は、ミュオンナイトシフトで初めて、銅酸化物超伝導体の擬ギャップ状態を観測した研究報告である。

ホールドーピング型銅酸化物超伝導体 (Bi,Pb)2201 の超伝導にならない不足ドーピングから超伝導が消える過剰ドーピングまでの超伝導相を覆う種々の試料について、その磁氣的基底状態、超伝導特性、擬ギャップ状態及び基底状態における電子状態を調べる為にミュオンスピン回転／緩和実験 ( $\mu$ SR) を行った。2 K までの零磁場  $\mu$ SR 測定の結果、スピングラス状態を含む磁気秩序状態は観測されなかった。また、横磁場  $\mu$ SR 測定から超伝導を担う物理量の1つである超流体密度  $n_s$  を見積もった。そして、超伝導ギャップを抑制して測定を行なう為、 $H_{c2} < H=60$  kOe // c 軸の条件下でミュオンナイトシフト測定を行った。その結果、擬ギャップのオンセット温度  $T^*$  を得ると共に、アレニウス型熱励起の式を仮定した場合の擬ギャップの大きさ  $\Delta^*$  という、2つの物理量を見積もった。以上の結果から、超伝導相および擬ギャップの相図を得た。

まず、 $T^*$  や  $\Delta^*$  は、そのホール濃度依存性から c 軸抵抗率や NMR、ARPES で観測されている擬ギャップのホール濃度依存性と良い整合を得ていることから、状態密度の減少による同様の擬ギャップ状態を観測したと考えられる。

次に、NMR や ARPES で先行研究が行なわれている La-Bi2201 と本研究で測定を行なった (Bi,Pb)2201 では、 $T_c$  が約 1.5 倍も異なるにも関わらず、それぞれの物質系の擬ギャップ温度  $T^*$  は、ほぼ一致するという結果を得た。

また、 $T^*$  や  $\Delta^*$  のホール濃度依存性は、 $T_c$  と関連したドーピング依存性をしていない事、超伝導の前駆現象を捉えているとするネルンスト効果や比熱の結果から示されたホール濃度依存性とは異なり、不足ドーピング域では大きな値を示している事、超流体密度  $n_s$  と擬ギャップ形成に伴い消失する状態密度に比例するシフト量  $K_{PG}$  のホール濃度依存性には相関がない事から、次のような結論を得た。

1. 擬ギャップは、超伝導の前駆現象ではなく別種の物理現象と考えられる。
2. 擬ギャップ ( $T^*$ 、 $\Delta^*$ ) は、 $T_c$  から独立に決まっているように思われる。

これは、擬ギャップの起源を超伝導の前駆現象と考える理論モデルを否定する結果である。

また、擬ギャップ形成に伴い消失する状態密度 ( $\propto K_{PG}$ ) はホール濃度に因らず一定であるという新しい知見を得ると共に、基底状態で残留状態密度に比例すると考えられる観測量、残留シフト  $K_{T=0K}$  が観測された。そして、ホールドープと共にフェルミ面が大きくなり、その大きくなった分だけフェルミアークに相当する領域 ( $\propto K_{T=0K}$ ) は、広がっているということを示唆した。この実験結果は、ARPES で観測されているフェルミ面の描像を基に矛盾なく整理する事ができ、 $k$  空間における物理的意味を理解することができる。即ち、 $\Delta_{SC}$  を抑制した  $H > H_{c2}$  磁場下では、 $k$  空間で擬ギャップが開いている領域とフェルミアークに相当する電子の状態が存在し金属的状态を示す領域に相分離しているという結果を得た。また、そして擬ギャップではなく、むしろ残された金属的領域で超伝導の前駆現象が発達し、超伝導を形成するというシナリオを支持する考察結果を得た。

これらの結果は、常に表面の効果が問題となる表面プローブである ARPES の結果をバルクの性質をプローブする  $\mu$ SR の結果が支持することを意味する。

さらに明らかになったことは、異なる起源を持つと考えられる 2 種類の磁場誘起磁性が LSCO と同様に Bi2201 でも存在するということである。この 2 種類の磁場誘起磁性は 2 つの異なる揺らぎに対応し、一方は反強磁性相関に関係した揺らぎ、他方は超伝導に関係していると考えられるスピン揺らぎを観測したものと考えられ、Bi2201 における新たな物性の側面を報告した。

本研究結果をまとめると次のようになる。

- (i) 擬ギャップを形成する状態密度は、ホールドープに因らず、一定である。
- (ii) 擬ギャップは、超伝導の“直接的”な前駆現象ではないと考えられる。
- (iii) フェルミアークに相当する、金属的状態にある電子が、超伝導に関係したスピン揺らぎを示し、擬ギャップではなく、フェルミアークが存在する領域が“直接的”に超伝導へ繋がっていくシナリオを支持する。
- (iv) Bi2201 でも LSCO と同様に、磁場誘起に伴う何らかの磁性が、2 種類存在する事を示唆した。

以上の結論より、銅酸化物超伝導体の擬ギャップ状態の起源及び超伝導の発現機構のこれまでのモデルに対して、制約を加えるとともに超伝導発現機構を明らかにする為の新しい実験的知見を得ることに成功した。

## 参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64** (1986) 189.
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- [3] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4260.
- [4] M. Suzuki, K. Tanabe *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2* **35** (1996) L482, L762.
- [5] D. Okamoto, K. Kudo, N. Okumura, T. Nishizaki and N. Kobayashi, *Physica C* **468** (2008) 1278 .
- [6] P. L. Russo, C. R. Wiebe, Y. J. Uemura, A. T. Savici, G. J. MacDougall, J. Rodriguez, G. M. Luke, N. Kaneko, H. Eisaki, M. Greven, O. P. Vaik, S. Ono, Yoichi Ando, K. Fujita, K. M. Kojima and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 054511.
- [7] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3759.
- [8] Y. Ando, M. Sera, S. Yamagata, S. Kondoh, M. Onoda and M. Sato, *Solid State Commun.* **70** (1989) 303.
- [9] M. Oda, T. Ohguro, H. Matsuki, N. Yamada, and M. Ido *Phys. Rev. B* **41** (1990) 2605.
- [10] K. Fukuda, S. Shamoto, M. Sato and K. Oka, *Solid State Commun* **65** (1988) 1323.
- [11] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, T. R. Thurston, P. J. Picone, H. P. Jensen, D. R. Gabbe, M. Sato, K. Fukuda, S. Shamoto, Y. Endou, K. Yamada and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 6636.
- [12] N. Nishida, H. Miyateke, D. Shimada, S. Okuma, M. Ishikawa, T. Takabatake, Y. Nakazawa, Y. Kuno, R. Keitel, J. H. Brewer, T. M. Riseman, D. Li Williams, Y.

- Watanabe, T. Yamazaki, K. Nishida, K. Nagamine, E. J. Ansaldo and E. Torikai, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) 1856.
- [13] J. m. Tranquada, B. j. Sternlleb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida Nature **375** (1995) 361.
- [14] C. Panagopoulos and V. Dobrosavljević Phys. Rev. B **72** (2005) 014536.
- [15] C. Panagopoulos, J. L. Tallon, B. D. Rainford, J. R. Cooper, C. A. Scott and T. Xiang, Solid State Commun. **126** (2003) 47., Special issue eds. A. J. Millis and Y. Uemura and references therein.
- [16] C. Panagopoulos, J. L. Tallon, B. D. Rainford, T. Xiang, J. R. Cooper and C. A. Scott, Phys. Rev. B **66** (2002) 064501.
- [17] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 5417.
- [18] K. Ohishi, I. Yamada, A. Koda, W. Higemoto, S. Saha, R. Kadono, K. M. Kojima, M. Azuma and M. Takano, J. Phys. Soc. Jpn., **74** (2005) 2408.
- [19] J E Sonier, Rep. Prog. Phys. **70** (2007) 1717-1755.
- [20] H. Mukuda, Y. Yamaguchi, S. Shimizu, Y. Kitaoka, P. Shirage and A. Iyo, J. Phys. Soc. Jpn., **77** (2008) 124706.
- [21] B. Fauque, Y. Sidis, V. Hinkov, S. Pailhès, C. T. Lin, X. Chaud and P. Bourges, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 197001.
- [22] Y. Li, V. Baleèdent, N. Baris caronic acute, Y. Cho, B. Fauquè, Y. Sidis, G. Yu, X. Zhao, P. Bourges and M. Greven, Nature **455** (2008) 372.
- [23] B. Lake, H. M. Rnnow, N. B. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. F. McMorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi and T. E. Mason, Natuere **415** (2002) 299.
- [24] E. Demler, S. Sachdev and Y. Zhang, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 067202.

- [25] A. T. Savici, A. Fukaya, I. M. Gat-Malureanu, T. Ito, P. L. Russo, Y. J. Uemura, C. R. Wiebe, P. P. Kyriakou, G. J. MacDougall, M. T. Rovers, G. M. Luke, K. M. Kojima, M. Goto, S. Uchida, R. Kadono, K. Yamada, S. Tajima, T. Masui, H. Eisaki, N. Kaneko, M. Greven and G. D. Gu, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 157001.
- [26] U. Divakar, A. J. Drew, S. L. Lee, R. Gilardi, J. Mesot, F. Y. Ogrin, D. Charalambous, E. M. Forgan, G. I. Menon, N. Momono, M. Oda, C. D. Dewhurst and C. Baines, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 237004.
- [27] G.J. MacDougalla, R.J. Birgeneaub, H. Kimb, S.-J. Kima, J. Rodriguez, P.L. Russoc, A.T. Savicic, Y.J. Uemurac, S. Wakimotob, C.R. Wiebea and G.M. Lukea, *Physica B* **374-375** (2006) 211.
- [28] G. J. MacDougall, A. T. Savici, A. A. Aczel, R. J. Birgeneau, H. Kim, S. -J. Kim, T. Ito, J. A. Rodriguez, P. L. Russo, Y. J. Uemura, S. Wakimoto, C. R. Wiebe and G. M. Luke, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 014508.
- [29] J. E. Sonier, M. Ilton, V. Pacradouni, C. V. Kaiser, S. A. Sabok-Sayr, Y. Ando, S. Komiya, W. N. Hardy, D. A. Bonn, R. Liang and W. A. Atkinson *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 117001.
- [30] J. E. Sonier, *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010) 203202.
- [31] K. Ishida, W. Higemoto, K. Ohishi, A. Koda, K. H. Satoh, R. Kadono, M. Fujita and K. Yamada, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 526-528.
- [32] K. Kudo, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Adachi, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 014503.
- [33] W. Skocpol and M. Tinkham, *Rep. Prog. Phys.* **38** (1975) 1049.
- [34] S. Hikami and A. I. Larkin, *Mod. Phys. Lett. B* **2** (1988) 693.
- [35] K. Maki and R. S. Thompson, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 2767.
- [36] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij and V. G. Kogan *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 3773.
- [37] Yayu Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Yoichi Ando and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 224519.

- [38] H. Yasuoka, T. Imai and S. Uchida, *Strong Correlation and Superconductivity*, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, Springer (1989) p. 254.
- [39] T. Itoh, K. Takenaka and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3995.
- [40] H. Yasuoka, S. Kambe Y. Itoh and T. Machi, Physica B **199** (1994) 278.
- [41] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Burlet, J.Y. Henry and G. Lapertot, Physica B **169** (1991) 58.
- [42] B. J. Sternlieb, G. Shirane and J. M. Tranquada, Phys. Rev. B **47** (1993) 5320.
- [43] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn and W. N. Hardy, Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1645.
- [44] D. S. Marshall, D. S. Dessau, A. G. Loeser, C-H. Park, A. Y. Matsuura, J. N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W. E. Spicer and Z. -X. Shen, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4841.
- [45] K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, K. Kadowaki and T. Mochiku, Physica C **235** (1994) 1629.
- [46] K. Ishida, K. Yoshida, T. Mito, Y. Tokunaga, Y. Kitaoka and K. Asayama, Phys. Rev. B **58** (1998) R5960.
- [47] Y. Tokunaga, K. Ishida, K. Yoshida, T. Mito, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Nakayama, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Kadowaki and T. Mochiku, J. Phys. Chem. Sol. **62** (2001) 167.
- [48] Hiroshi Yasuoka, Hyperfine Interaction **105** (1997) 27, Invited paper.
- [49] M. Kakigawa and D. B. Mitzi, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 1287.
- [50] H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochikuparallel, K. Kadowakiparallel and J. Giapintzakis, Nature **382** (1996) 51.
- [51] Chien-Jang Wu and Tseung-Yuen Tseng, Phys. Rev. B **54** (1996) 665.

- [52] M. Oda, K. Hoya, R. Kubota, C. Manabe, N. Momono, T. Nakano and M. Ido, *Physica C* **281** (1997) 135.
- [53] K. Nakayama, T. Sato, Y. Sekiba, K. Terashima, P. Richard, T. Takahashi, K. Kudo, N. Okumura, T. Sasaki and N. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 227006.
- [54] Y. Kohsaka, C. Taylor, P. Wahl, A. Schmidt, Jinhwan Lee, K. Fujita, J. W. Allredge, K. McElroy, Jinho Lee, H. Eisaki, S. Uchida, D.-H. Lee and J. C. Davis, *Nature* **454** (2008) 1072.
- [55] M. Oda, R. M. Distasupil, N. Momono and M. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 983.
- [56] K. Tanaka, W. S. Lee, D. H. Lu, A. Fujimori, T. Fujii, Risdianae, I. Terasaki, D. J. Scalapino, T. P. Devereaux, Z. Hussein and Z.-X. Shen, *Science* **314** (2006) 1910.
- [57] T. Yoshida, M. Hashimoto, S. Ideta, A. Fujimori, K. Tanaka, N. Mannella, Z. Hussain, Z.-X. Shen, M. Kubota, K. Ono, Seiki Komiya, Yoichi Ando, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 037004.
- [58] 例えば、ラマン分光のレビューとして、S. Sugai, H. Suzuki, Y. Takayanagi, T. Hosokawa, and N. Hayamizu *Phys. Rev. B* **68** (2003) 184504.
- [59] J. W. Loram, j. L. Luo, J. R. Cooper, W. Y. Liang and J. L. Tallon, *Physica C* **341** (2000) 831.
- [60] J. L. Tallon, J. G. Storey, and J. W. Loram, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 092502.
- [61] S. H. Naqib, J. R. Cooper, J. L. Tallon, R. S. Islam and R. A. Chakalov *Phys. Rev. B* **71** (2005) 054502.
- [62] J. W. Loram, j. L. Luo, J. R. Cooper, W. Y. Liang and J. L. Tallon, *J. Phys. Chem. Sol.* **62** (2001) 59.
- [63] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis *Nature* **413** (2001) 282.
- [64] Y. Kohsaka, C. Taylor, P. Wahl, A. Schmidt, Jinhwan Lee, K. Fujita, J. W. Allredge, K. McElroy, Jinho Lee, H. Eisaki, S. Uchida, D.-H. Lee and J. C. Davis, *Nature* **454** (2008) 1072.

- [65] Y. Kohsaka, C. Taylor, K. Fujita, A. Schmidt, C. Lupien, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida and J. C. Davis, *Science* **413** (2007) 1380.
- [66] C. V. Parker, P. Aynajian, E. H. da S. Neto, A. Pushp, S. Ono, J. Wen, Z. Xu, G. Gu and A. Yazdani, *Nature* **468** (2010) 677.
- [67] M. Vojta, *Physics* **4** (2011) 12, 及びその引用文献.
- [68] レビューとして、小形 正男、横山 寿敏：個体物理 **44** (2009) 515-524、守谷 淳：個体物理 **44** (2009) 163-169、守谷 淳：日本物理学会誌 **66** (2011) 940-942、永崎 洋、遠山 貴己：個体物理 **46** (2011) 439-451、内田 慎一：日本物理学会誌 **66** (2011) 754-761.
- [69] M. Ogata and H. Fukuyama, *Rep. Prog. Phys.* **71** (2008) 036501.
- [70] P. A. Lee, N. Nagaosa and X.-G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78** (2006) 17.
- [71] T. Moriya and K. Ueda, *Adv. Phys.* **49** (2000) 555.
- [72] Y. Yanase, T. Jujo, T. Nomura, H. Ikeda, T. Hotta, K. Yamada, *Phys. Rep.* **387** (2003) 1.
- [73] V. J. Emery, S. A. Kivelson and O. Zachar, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 6120.
- [74] C. Castellani, C. D. Castro and M. Grilli, *Z. Phys. B* **103** (1997) 137.
- [75] S. Chakravarty, R. B. Laughlin, D. K. Morr and C. Nayak, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 094503.
- [76] C. M. Varma, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 155113.
- [77] Y. Okada, Y. Kuzuya, T. Kawaguchi and H. Ikuta, *Rev. B* **81** (2010) 214520.
- [78] T. Kondo, Y. Hamaya, A. D. Palczewski, T. Takeuchi, J. S. Wen, Z. J. Xu, G. Gu, J. Schmalian and A. Kaminski, *Nature Phys.* **7** (2011) 21.
- [79] A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4228.

- [80] Y. Ikeda, Z. Hiroi, H. Ito, S. Shinomura, M. Takano and Y. Bando, *Physica C* **165** (1990) 189-198.
- [81] C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. L. Gai, J. B. Parise, J. Ghoroghchian, D. B. Kang, M. H. Whangbo and J. C. Barry, *Physica C* **176** (1991) 347-356.
- [82] M. Kikuchi, M. Itou, H. Faqir, T. Atou, Y. Murakami and Y. Syono, *J. Crys. Grow.* **229** (2001) 396-400.
- [83] Y. Okada and H. Ikuta *Physica C* **445-448** (2006) 84-86.
- [84] A. Sugimoto, S. Kashiwaya, H. Eisaki, H. Kashiwaya, H. Tsuchiura, Y. Tanaka, K. Fujita and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 094503.
- [85] H. Rajagopal, A. Sequeira, J. V. Yakhmi, P. V. P. S. S. Sastry and R. M. Iyer, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 1595-1600.
- [86] I. Chong, T. Terashima, Y. Bando, M. Takano, Y. Matsuda, T. Nagaoka and K. Kumagai, *Physica C* **290** (1997) 57-62.
- [87] Youichi Ando, Y. Hanaki, S. Ono, T. Murayama, Kouji Segawa, N. Miyamoto and Seiki Komiya, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R14956, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 069902(E).
- [88] S. Ono, Youichi Ando, T. Murayama, F. F. Balakirev, j. B. Betts and G. S. Boebinger, *Phys. Lett.* **85** (2000) 638.
- [89] S. Ono, Seiki Komiya, and Youichi Ando, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 024515.
- [90] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu and N. E. Flower, *Physica C* **176** (1991) 95-105.
- [91] J. B. Shi, B. S. Chiou, J. C. Ho and H. C. Ku, *Physica C* **197** (1992) 157-160.
- [92] A. Yamazaki, J. Akimitsu, H. Miyatake, S. Okuma and N. Nishida, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (1990) 1921-1924.
- [93] M. Kato, K. Yoshimura and K. Kosuge, *J. Solid State Chem.*, **133** (1997) 372-378.
- [94] S. Kawasaki, C. Lin, P. L. Kuhns, A. P. Reyes and G.-q. Zheng, *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010) 137002.

- [95] T. Adachi, Y. Tanabe, K. Suzuki, and Y. Koike T. Suzuki, T. Kawamata and I. Watanabe, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 184522.
- [96] H. Hiraka, Y. Hayashi, S. Wakimoto, M. Takeda, K. Kakurai, T. Adachi, Y. Koike, I. Yamada, M. Miyazaki, M. Hiraishi, S. Takeshita, A. Kohda, R. Kadono, J. M. Tranquada and K. Yamada, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 144501.
- [97] T. Kondo, T. Takeuchi, T. Yokoyac, S. Tsuda, S. Shin, U. Mizutani, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* **137** (2004) 663.
- [98] M. Hashimoto, T. Yoshida, H. Yagi, M. Takizawa, A. Fujimori, M. Kubota, K. Ono, K. Tanaka, D. H. Lu, Z.-X. Shen, S. Ono and Yoichi Ando, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 094516, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 139902(E).
- [99] A. D. Palczewski, T. Kondo, R. Khasanov, N. N. Kolesnikov, A. V. Timonina, E. Rotenberg, T. Ohta, A. Bendounan, Y. Sassa, A. Fedorov, S. Pailh es, A. F. Santander-Syro, J. Chang, M. Shi, J. Mesot, H. M. Fretwell, and A. Kaminski, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 054523.
- [100] K. Kudo, Y. Miyoshi, T. Sasaki and N. Kobayashi, *Physica C* **426** (2005) 251.
- [101] K. Kudo, Y. Miyoshi, T. Sasaki, T. Nishizaki and N. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 124710.
- [102] Kazutaka Kudo, Naoyuki Okumura, Yoshiyuki Miyoshi, Terukazu Nishizaki, Takahiko Sasaki and Norio Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) 084722 .
- [103] Guo-qing Zheng, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, B. Liang and C. T. Lin *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 047006.
- [104] S. Ohsugi, Y. Kitaoka and K. Asayama, *Physica C* **282** (1997) 1373-1374.
- [105] H. Won and K. Maki, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 1397.
- [106] M. Kugler, Ø. Fischer, Ch. Renner, S. Ono and Yoichi Ando, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 4911.
- [107] M. Miyakawa, J. F. Zasadzinski, S. Oonuki, M. Asano, D. Henmi, T. Kaneko, L. Ozyuzer and K. E. Gray *Physica C* **357** (2001) 126-129.

- [108] M. Miyakawa, J. F. Zasadzinski, S. Oonuki, M. Asano, D. Henmi, T. Kaneko, L. Ozyuzer and K. E. Gray *Physica C* **364** (2001) 475-479.
- [109] K. Kudo, T. Nishizaki, D. Okamoto, N. Okumura and N. Kobayashi, *Physica C* **470** (2010) S195.
- [110] T. Kondo, T. Takeuchi, A. Kaminski, S. Tsuda and S. Shin, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 267004.
- [111] T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian and A. Kaminski, *Nature* **457** (2009) 296.
- [112] R. Khasanov, T. Kondo, S. Strässle, D. O. G. Heron, A. Kaminski, H. Keller, S. L. Lee and T. Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 227002.
- [113] S. Strässle, R. Khasanov, T. Kondo, D. O. G. Heron, A. Kaminski, H. Keller, S. L. Lee and T. Takeuchi, *J. Sup. Nov. Magn.* **22** (2009) 189-193.
- [114] K. Nakayama, T. Sato, Y.-M. Xu, Z.-H. Pan, P. Richard, H. Ding, H.-H. Wen, K. Kudo, T. Sasaki, N. Kobayashi and T. Takahashi, *Phys. Rev. B* **83** (2011) 224509.
- [115] M. Hashimoto, T. Yoshida, A. Fujimori, D. H. Lu, Z.-X. Shen, M. Kubota, K. Ono, M. Ishikado, K. Fujita and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 144517.
- [116] Hei-Hu Wen, Gang Mu, Huiqian Luo, Huan Yang, Lei Shan, Cong Ren, Peng Cheng, Jing Yan and Lei Fang, *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 067002.
- [117] Y. Okada, T. Takeuchi, T. Baba, S. Shin and H. Ikuta, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 124710.
- [118] T. Watanabe, T. Fujii and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 5848.
- [119] K. C. Hewitt and J. C. Irwin, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 054516.
- [120] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2254.
- [121] Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiya, S. Ono and K. Segawa, *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004) 197001.

- [122] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono and Y. Kurita, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 267001.
- [123] R. H. Norton and R. Beer, J. Opt. Soc. Am. **66** (1976) 259.
- [124] R. Kubo and T. Toyabe, Magnetic Resonance and Relaxation (ed. by R. Blinc) (North-Holland, 1967) 850.
- [125] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo, Phys. Rev. B **20** (1979) 850.
- [126] E. H. Brandt, Phys. Status Solidi B **51** (1972) 345.
- [127] Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, P. Mulhern, T. M. Riseman, D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, Gang Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler and X. H. Yu, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2318.
- [128] Tanya M. Riseman and Jess H. Brewer, Hyperfine Interactions **65** (1990) 1107.
- [129] Kazumi Maki and Hyekyung Won, J. Phys. I France **6** (1996) 2317.
- [130] Michael Tinkham, Introduction to superconductivity second edition, Dover publication (1996)
- [131] N. Nakai, P. Miranović, M. Ichioka and K. Machida, Phys. Rev. B **70** (2004) 100503(R).
- [132] K. Ohishi, I. Yamada, A. Koda, S.R. Saha, R. Kadono, W. Higemoto, K.M. Kojima, M. Azuma and M. Takano, Reported at international conference  $\mu$ SR2008, unpublished.
- [133] Y. J. Uemura, J. Phys.:Condens. Matter **16** (2004) S4515.
- [134] Y. J. Uemura, V. J. Emery, A. R. Moodenbaugh, M. Suenaga, D. C. Jhonston, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, J. H. Brewer, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, T. Riseman, C. E. Stronach, W. J. Kossler, J. R. Kempton, X. H. Yu, D. Opie and H. E. Schone, Phys. Rev. B **38** (1988) 909.

# 付録

## A. ミュオンサイトの推定

### A-1. 静電ポテンシャル及び核双極子磁場の計算

静電ポテンシャル等を求める為に用いた結晶構造のデータは、 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{CuO}_{6+\delta}$  の中性子散乱により求めた値を使用した [85]。我々が用いた試料は La ドープしていないものであり実際に我々が測定したものとは条件が異なるが、適切な文献を見つける事が出来なかった為、本論文を参考に計算を行なった。また、La ドープによる結晶構造の歪みへの影響は否定出来ないが、ミュオンサイトが変わったり、劇的に超微細相互定数が変化するほど結晶構造は変化しているとは考えにくい為、ミュオンサイトを推定する程度であれば大きな問題はないと考えている。

$\text{CuO}_2$  面 ( $z=0.25$ ) 及び、 $\text{CuO}_2$  面から  $c$  軸方向に  $+1 \text{ \AA}$  ( $z=0.2907$ )、 $+2 \text{ \AA}$  ( $z=0.3314$ )、 $+3 \text{ \AA}$  ( $z=0.3721$ )、 $+4 \text{ \AA}$  ( $z=0.4535$ )、 $+5 \text{ \AA}$  ( $z=0.4942$ ) の  $xy$  平面における静電ポテンシャルを図 A.1 に示す。静電ポテンシャルは、点電荷モデルによる計算から求めた。また式 4.12 を用いて計算した、同一平面上における核核双極子磁場の分布幅の結果を図 A.2 に示す。

ミュオンは負イオンが存在するとき、その負イオンとの間にボンドを形成する事がある。本研究に用いた物質系と同様の銅酸化物超伝導体の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  では  $\text{O}-\mu$  ボンドを作る事が良く知られている。そこで酸素のイオン半径である  $1 \text{ \AA}$  離れた位置での静電ポテンシャル及び核双極子磁場の分布幅を上記と同様に計算した結果を図 A.3 に示す。本物質系では、 $\text{CuO}_2$  面内の酸素、ペロブスカイトの頂点に存在する酸素、そして  $\text{BiO}$  層の酸素の 3 種類の酸素サイトが存在する。

図 A.1 の静電ポテンシャルの結果、及び  $\text{O}-\mu$  ボンドを仮定した場合を考慮し、比較的低い静電ポテンシャルでミュオンが安定に存在する可能性がある格子間位置の候補を次に挙げる。

1.  $\text{CuO}_2$  面内の 4 つの酸素に囲まれたサイト (0.464, 0.250, 0.250)。
2. ペロブスカイトの頂点酸素 (0.4662, 0.7333, 0.3546) から  $\theta=180^\circ$  の向きに  $1 \text{ \AA}$

離れた位置。(O- $\mu$  ボンドを仮定)

3. BiO 層の酸素 (0.4153, 0.1643, 0.4284) から  $\theta=180^\circ$  の向きに  $1 \text{ \AA}$  離れた位置。

(O- $\mu$  ボンドを仮定)

ミュオンサイト候補 3. のサイトは、格子間の空間が比較的広く空いているが、静電ポテンシャルが他のサイトと比べると少し高めであるので可能性は低いと考えられる。

また、計算から求めたミュオンサイトにおける核核双極子磁場は、サイト 1. の場合は約  $1.5 \text{ G}$  ( $\Delta=0.128 \mu\text{s}^{-1}$ )、サイト 2. と 3. は約  $2 \text{ G}$  と、どのサイトもそれほど違いはない。核磁気モーメントは、 $\text{CuO}_2$  面に非常に近いサイトで大きく、遠いサイトでは小さくなるように思われるが、電子スピンのモーメントを持たない Bi も  $S=5/2$  の大きな核スピンを持つ事から  $\text{CuO}_2$  面から離れていても、その分近くなった Bi の核磁気モーメントの影響を受け、大きな双極子磁場が存在していると考えられる。ZF- $\mu\text{SR}$  実験の結果から得られた分布幅は、 $\Delta=0.09\sim 0.10 \mu\text{s}^{-1}$  程度であるので、1. のサイトが最も値として近い。また、このサイトが 3 つの候補の中でも静電ポテンシャルが最も低いことから、ミュオンサイトの最も有力な候補である。

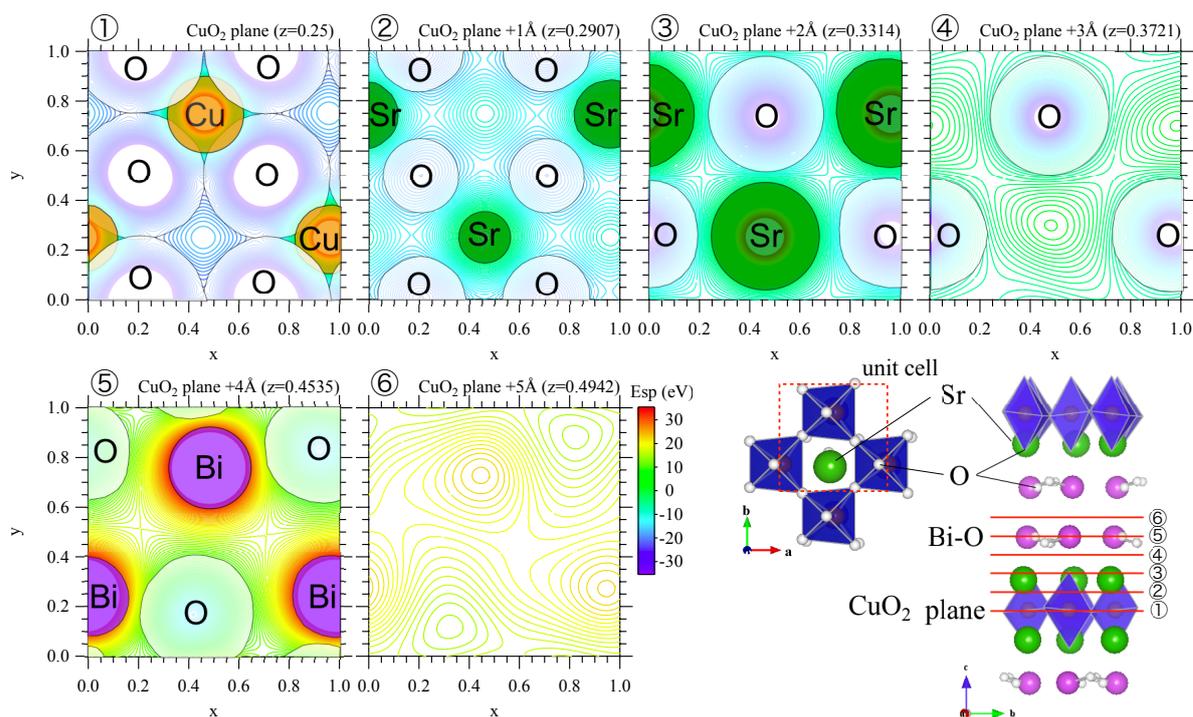


図 A.1:  $\text{CuO}_2$  面 ( $Z=0.25$  面) 及び、 $\text{CuO}_2$  面から  $c$  軸方向に  $+1 \text{ \AA}$ 、 $+2 \text{ \AA}$ 、 $+3 \text{ \AA}$ 、 $+4 \text{ \AA}$ 、 $+5 \text{ \AA}$  の  $xy$  平面における点電荷モデルによる計算から得られた静電ポテンシャル。Bi2201 の結晶構造 ( $a$  軸方向から見た図) と  $c$  軸方向から見た  $\text{CuO}_2$  面

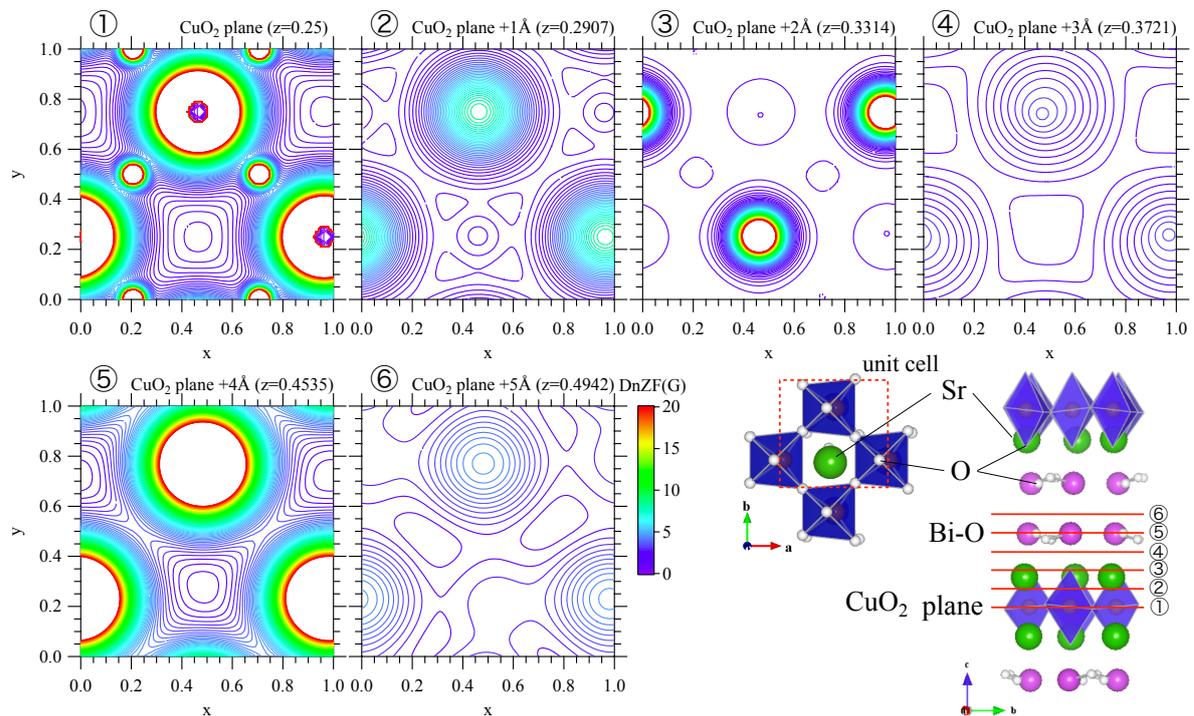


図 A.2:  $\text{CuO}_2$  面 ( $Z=0.25$  面) 及び、 $\text{CuO}_2$  面から  $c$  軸方向に  $+1 \text{ \AA}$ 、 $+2 \text{ \AA}$ 、 $+3 \text{ \AA}$ 、 $+4 \text{ \AA}$ 、 $+5 \text{ \AA}$  の  $xy$  平面における式 4.12 を用いて計算した核双極子磁場。Bi2201 の結晶構造 ( $a$  軸方向から見た図) と  $c$  軸方向から見た  $\text{CuO}_2$  面

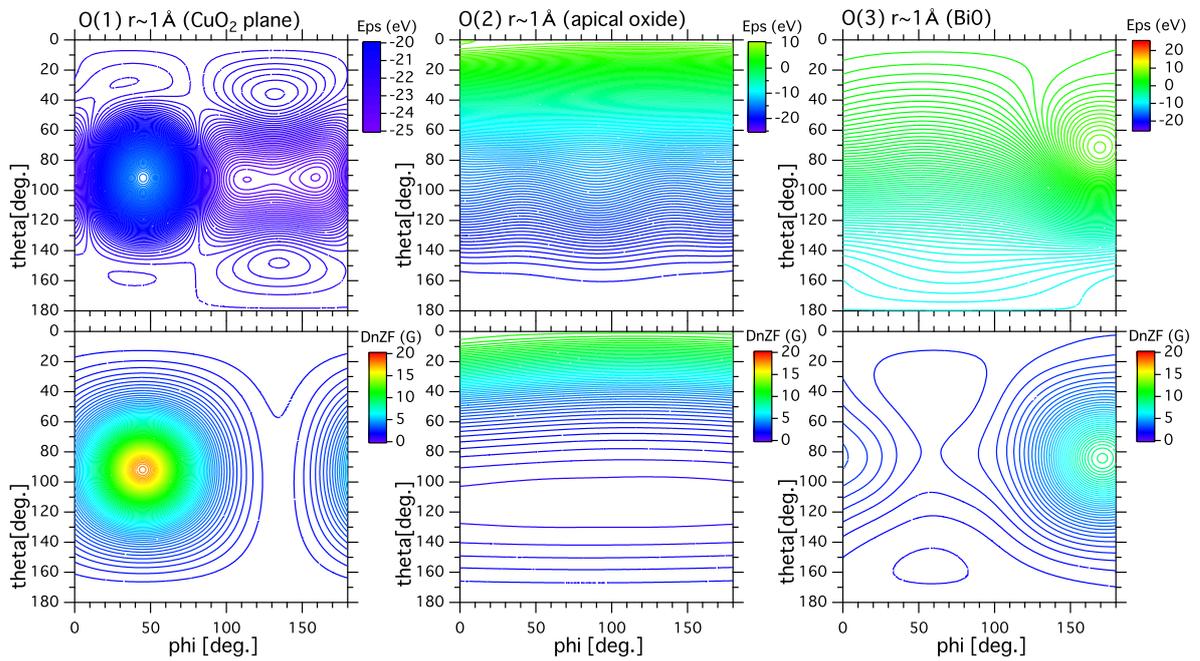


図 A.3: O- $\mu$  ボンドを仮定した場合の各酸素サイト CuO<sub>2</sub> の酸素 (0.7071, 0.9998, 0.2523)、頂点酸素 (0.4662, 0.7333, 0.3546)、BiO の酸素 (0.4153, 0.1643, 0.4284) から 1 Å 離れた位置での z 軸から傾き  $\theta$  角と xy 平面で x 軸から開いた角度  $\phi$  としたときの静電ポテンシャル (上段) 及び核双極子磁場の大きさ (下段)。

## A-2. ミュオンサイトにおける超微細相互定数

ミュオンサイト候補となる3つのサイトでの超微細相互定数  $A_\mu$  を見積もると次のようになる。Cu原子に  $1\mu_B$  あるとして、式4.26を用いて計算すると以下のようなになる。

1.  $\text{CuO}_2$  面内の4つの酸素に囲まれた (0.464, 0.250, 0.250) サイトでは約  $-2100 \text{ G}/\mu_B$ 。
2. ペロブスカイトの頂点酸素 (0.4662, 0.7333, 0.3546) から  $\theta=180^\circ$  の向きに  $1 \text{ \AA}$  離れたサイトでは、約  $730 \text{ G}/\mu_B$ 。
3.  $\text{BiO}$  層の酸素 (0.4153, 0.1643, 0.4284) から  $\theta=180^\circ$  の向きに  $1 \text{ \AA}$  離れた位置では、約  $600 \text{ G}/\mu_B$ 。

## A-3. Cu電子スピンのモーメントサイズの見積もり ( $K - \chi$ プロット)

実験から得られた結果から、 $K - \chi$  プロットを行なうと図A.4のようになる。この結果から、 $K - \chi$  プロットが直線にのるような振る舞いになっておらず、本結果からミュオンサイトの絞り込みを行うことは困難であると判断した。

本結果は、マクロ測定である磁化率測定では局所磁化率に対応した磁化以外の種々の要素が繰り込まれていることから、マイクロ測定であるミュオンナイトシフトとはこのように違う振る舞いを見せたもの推察する。また、ここにマイクロ測定を行なう意義が存在するものと考えられる。

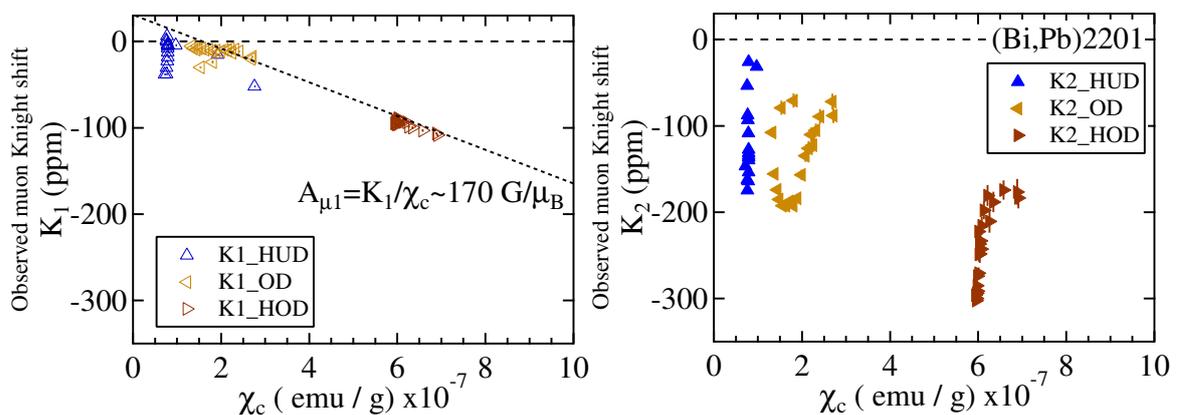


図 A.4: 観測されたミュオンナイトシフト  $K_1$ (a) と  $K_2$ (b) の  $K - \chi$  プロット。値はそれぞれ、ミュオンナイトシフトは図5.13より、磁化率  $\chi_c$  は図3.7のデータを用いた。

## B. 緩和率について

### B-1. 縦磁場下及び横磁場下の緩和率

核磁気共鳴法 (NMR) における、縦緩和時間 ( $T_1$ ) 及び横緩和時間 ( $T_2$ ) と同様にミュオンスピン回転／緩和法 ( $\mu$ SR) の零磁場／縦磁場下 (ZF/LF) の緩和率 ( $1/T_1$ ) と横磁場下 (TF) の緩和率 ( $1/T_2$ ) を考えると以下の様に記述できる。詳細は、R. S. Hayano, *et. al.*, Phys. Rev. B **20** (1979) 850. の論文を参照されたい。

強い衝突の近似モデルにおける空間等方的な場合の相関時間を  $\tau$  として、Redfield 理論 [?] における最も簡単な式は、

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_\mu^2 \tau \frac{\langle H_x^2 \rangle + \langle H_y^2 \rangle}{1 + \omega_0^2 \tau^2} \frac{N_A \mu_B}{A_\mu} \chi T \quad (\text{B.1})$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_\mu^2 \tau \left[ \langle H_z^2 \rangle + \frac{\langle H_x^2 \rangle + \langle H_y^2 \rangle}{2(1 + \omega_0^2 \tau^2)} \right] \frac{N_A \mu_B}{A_\mu} \chi T \quad (\text{B.2})$$

と記述できる。但し、 $t = 0$  のミュオンスピンの向きは、ZF/LF は  $z$  軸方向、TF は  $x$  軸方向とする。また、 $\omega_0 = \gamma_\mu B_0$ 、 $B_0$  :  $z$  軸方向に印加された外部磁場である。

ここで、揺らぎ  $\nu = 1/\tau$ 、分布幅  $\delta_{x,y,z}^2 = \gamma_\mu^2 \langle H_{x,y,z}^2 \rangle \cdot (N_A \mu_B / A_\mu)^2$  で、 $\delta_\mu = \delta_{x,y}$ 、 $\chi T \approx 1$  とすると上式はそれぞれ以下の様に書き換えることができる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\delta_{x,y}^2 \nu}{\nu^2 + \omega_0^2} \frac{A_\mu \chi T}{N_A \mu_B} \approx \frac{2\delta_\mu^2 \nu}{\nu^2 + \omega_0^2} \quad (\text{B.3})$$

$$\frac{1}{T_2} = \left[ \delta_z^2 + \frac{\delta_{x,y}^2 \nu}{\nu^2 + \omega_0^2} \right] \frac{A_\mu \chi T}{N_A \mu_B} \approx \frac{\delta_z^2}{\nu} + \frac{1}{2T_1} \quad (\text{B.4})$$

以上より、横緩和率は、 $z$  軸方向の内部磁場分布と揺らぎの両方の項が入ってきてしまう為、横緩和率の増大の原因は、内部磁場分布幅の広がりによるのか？ 揺らぎによる効果か？ は、これだけでは判断する事はできず、以上2つの可能性が存在する。また、ここでは、揺らぎ (相関時間) は空間に等方的である場合を考えているが、空間的に異方性を持った揺らぎの場合については、 $\mu$ SR では余り自明ではない。

次に、 $T_1$ 、 $T_2$  が結晶軸方向に依存性を持ち、かつ尖鋭化極限 (narrowing limit) の場合、次の様に簡略され記述できる。

$$\frac{1}{T_1} \rightarrow \gamma_\mu^2 (\langle H_x^2 \rangle + \langle H_y^2 \rangle) = \frac{1}{3} \tau \sum_i B_i (5 - 3 \cos^2 \Theta_i) \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{1}{T_2} \rightarrow \gamma_\mu^2 \langle H_z^2 \rangle + \frac{1}{2T_1} = \frac{1}{6} \tau \sum_i B_i (7 + 3 \cos^2 \Theta_i) \quad (\text{B.6})$$

参考文献：

Redfield 理論については、例えば、C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance* (Harper and Row, New York, 1963).

## B-2. NMR における、 $K(T)$ , $1/T_1T(T)$ , $1/T_{2g}$ の相関関係

H. Yasuoka の “Pseudo spin gap in high- $T_c$  oxides observed by NMR” *Hyperfine Interactions* 105 (1997) 27-34. より、ナイトシフト  $K(T)$ 、スピン-格子緩和率 ( $1/T_1T$ )、ガウス分布成分のスピン-エコーの緩和率 ( $1/T_{2g}$ ) は、波数  $q$  と周波数  $\omega$  に依存した磁化率  $\chi(q, \omega)$  と次のような関係にある。

$$K \equiv \frac{H_0 - \langle H_{loc} \rangle}{H_0} \propto \chi(0, 0) \propto \frac{\chi_0(0, 0)}{1 - \alpha_0}, \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{1}{T_1T} \propto \sum_i |A_q^{xx,yy}|^2 \frac{\chi''(q, \omega_n)}{\omega_n}, \quad (\text{B.8})$$

$$\left(\frac{1}{T_{2g}}\right)^2 \equiv R_g(T)^2 \propto \sum_q |A_q^{zz}|^4 \chi'(q, 0)^2, \quad (\text{B.9})$$

$\chi(0,0)$  は局所一様磁化率、 $\chi_0(0,0)$ ,  $\alpha_0 = 2I\chi_0(0,0)$  はそれぞれ、電子相互作用を無視した場合の一様磁化率及び電子間の相互作用、 $R_g$  は間接相互作用の大きさを表す時定数、 $A_q^{xx,yy}$ 、 $A_q^{zz}$  は超微細相互作用の結合定数の平衡成分、 $\chi'$  は静磁化率、 $\chi''$  は動的磁化率（一般化磁化率の虚数部に比例）である。

## C. 植村プロット

Y. J. Uemura らによって、ホール型銅酸化物超伝導体の超伝導転移温度  $T_c$  と超流体密度  $n_s/m^* \propto \lambda^{-2} \propto \sigma_{sc}$  は比例する事が示された [134, 127, 133]。この  $T_c$  対  $\sigma_{sc}$  プロットは通称、植村プロット (Uemura plot) と呼ばれるものであり、不足ドーブから最適ドーブにかけては良く比例の直線に乗るが、過剰ドーブになるに従い、直線から離れていく。これは、実空間で超伝導領域と金属的領域が相分離している為であるとされている [1\*]。

また最近、T. R. Lemberger らにより、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の過剰ドーブ薄膜試料を用いて、2次元 (2D) 及び3次元 (3D) の量子臨界点 (QCP) 近傍における磁場侵入長  $\lambda$  を測定した結果、 $T_c \propto (\lambda^{-2})^\alpha$  は、それぞれ2D-QCPは  $\alpha \approx 1$ 、3D-QCPでは  $\alpha \approx 0.5$  となる結果を報告している [2\*]。

図 C.1 に本研究で得られた (Bi,Pb)2201 の  $T_c$  対  $\sigma_{sc}$  のプロットを示しておく。

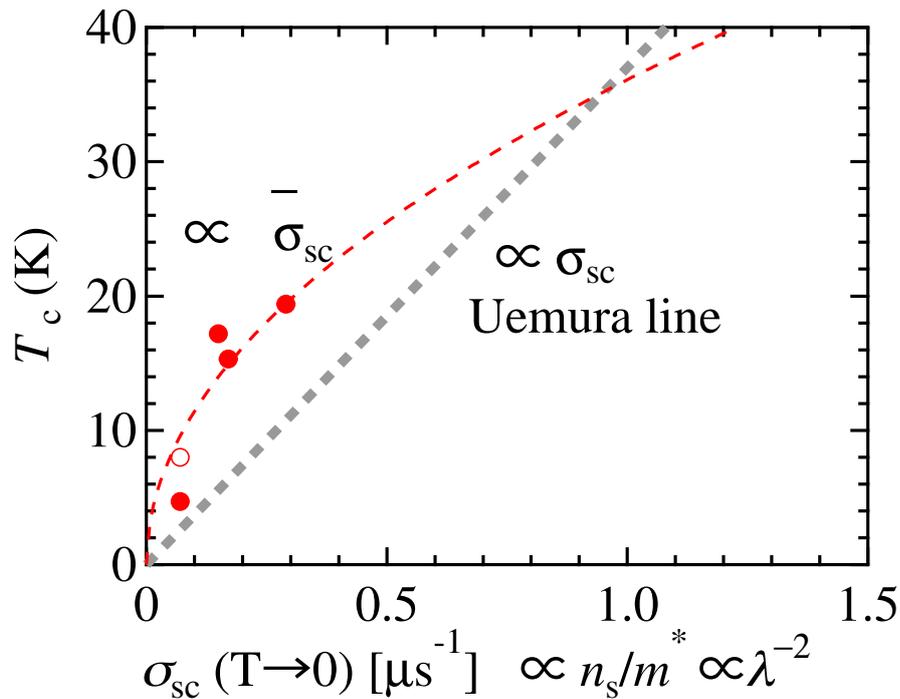


図 C.1: (Bi,Pb)2201 の  $T_c$  対  $\sigma_{sc}$  の plot。灰色の破線は、植村プロット (Uemura plot) の線。赤破線は  $\sigma_{sc}^{1/2}$  のプロット。白抜きのプロットは、HUDの初期の頃の  $T_c=8$  K の値でプロットしたもの。

参考文献：

[1\*] Y. J. Uemura *et. al.*, nature **364** (1993) 605.

[2\*] T. R. Lemberger *et. al.*, Phys. Rev. B **83** (2011) 140507(R).

## D. Ag 試料による外部磁場及び磁場分布の評価

ミュオンナイトシフト測定で外部磁場を補正する為に用いた、Ag 試料測定による参照データを以下に示す。LD、SUD、HOD、NSOD の各試料は 2010 年 8 月に HiTime 測定器にて、OPT、OD 試料は 2009 年 8 月に同様に HiTime 測定器にて、そして HUD 試料のみ 2008 年 8 月に HiTime 測定が修理中であった為、Belle 測定にて行なった。Belle 測定器は、磁場の経時変化が大きい事が知られており、これを補償する為に超伝導磁石の内側に補償マグネットが組み込まれている。

図 D.1、D.2 に Ag 試料の  $B = 6\text{T}$  で測定を行なった際に観測された Ag 及び Reference 信号 (Veto カウンターに止まったミュオンからの信号) の周波数 (磁場に比例) 及び緩和率の温度依存性を示す。Ag 試料と Reference 信号で観測される周波数 (磁場) が異なるのは、Ag 自身やシンチレーションカウンター自身のナイトシフト、試料位置と Veto カウンターで磁場分布が異なる為であると考えられる。また、2010 年の測定では、低温で内部磁場が変化しているが、これはプラスチックでできたサンプルロッドの伸縮により、ヘルムホルツ磁石で作られた磁場分布が平坦なところからずれた為であると予想される。この外部磁場の温度依存性を補償する為に指数関数でフィットして得られた値を用いて外部磁場の補正を行なった。Belle 測定器は、磁場が経時変化するだけではなく、フェイズセパレーションと呼ばれる断熱真空層における熱流入の遮断が不完全である為、サンプルロッドがサンプル層の温度変化の影響を受けて大きく伸縮する為、Ag 信号と参照信号の周波数の差を取ると明瞭な温度に比例する傾向を示す (図 D.2)。従って、これを直線フィットしたものを外部磁場の補正に用いた。

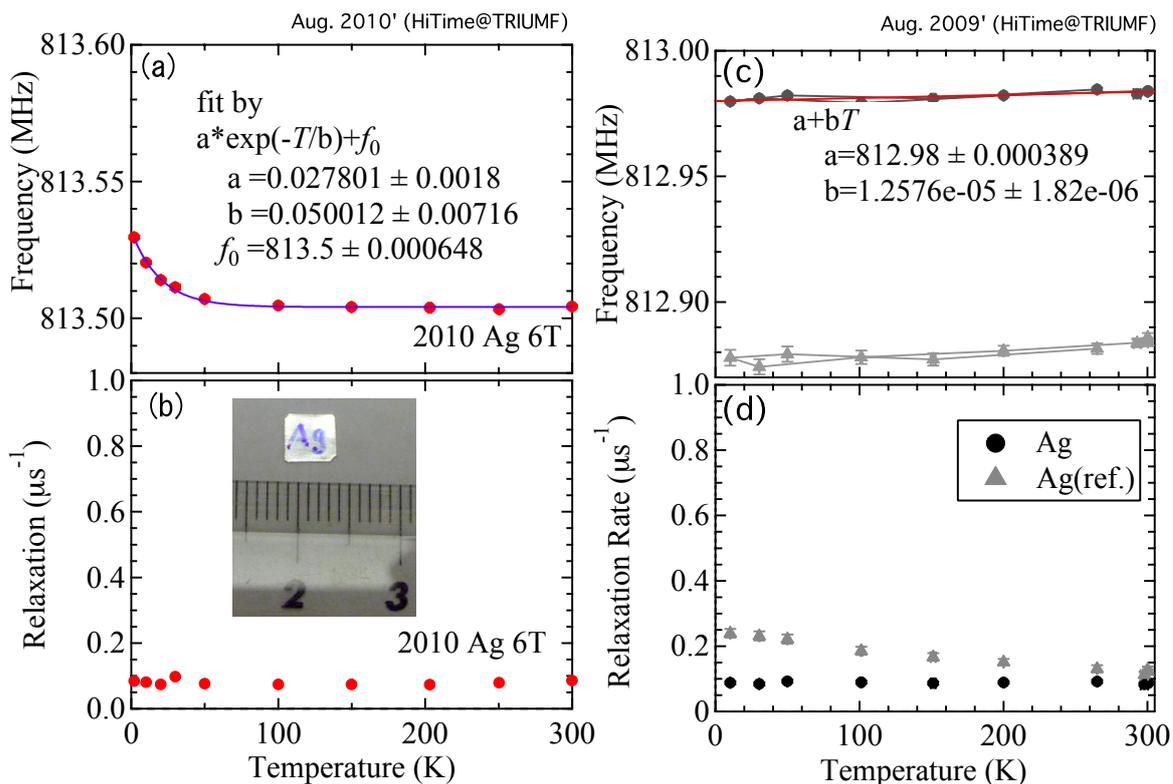


図 D.1: 2010 年に測定を行なった Ag 試料の内部磁場 (a) と緩和率 (b)、2009 年に測定を行なった Ag 試料及びその参照信号 (Veto) の内部磁場 (c) と緩和率 (d)。赤及び青の実線はそれぞれ、フィット曲線。(c) の点を結んだ線は、時系列を表している。挿入図は、使用した 5mm 角の Ag 試料である。

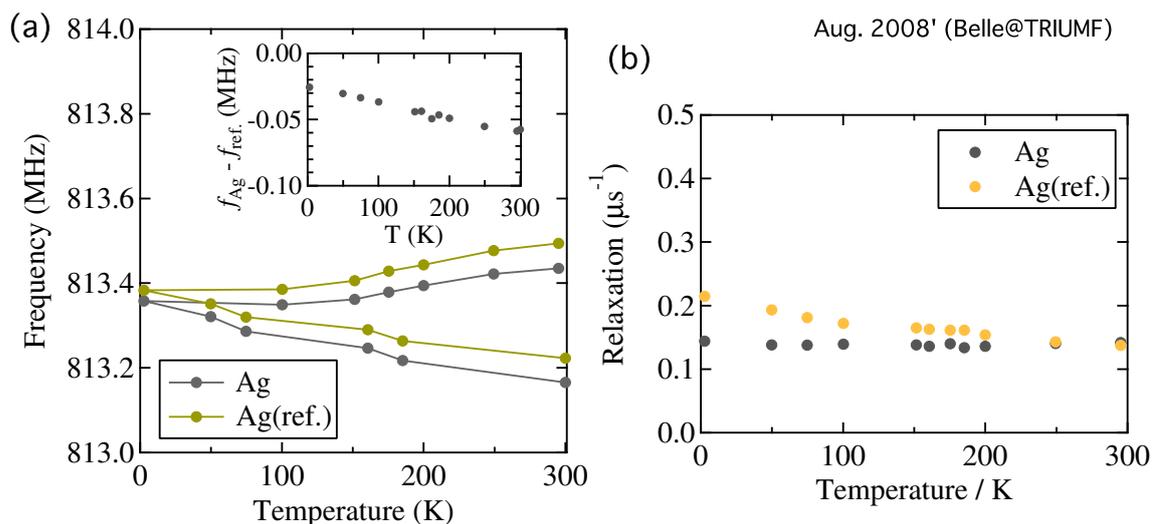


図 D.2: 2008 年に代替分光器 Belle 測定器で行なった Ag 試料及びその参照信号 (Veto) の内部磁場 (a) と緩和率 (b)。点を結んだ線は、時系列を表している。挿入図は、Ag 試料と参照信号の周波数の差。



# 謝辞

はじめに、本研究は様々な方々との共同研究により行われたものであり、共同研究者の方々に先ずもって感謝申し上げます。

本論文は、総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科兼高エネルギー加速器研究機構 (以下 KEK) 物質構造科学研究所ミュオン科学研究施設の門野良典教授のご指導のもと、まとめることができました。門野教授に於かれましては、私が本博士課程に入学する以前から、私の為に本研究の実験を計画、準備を下さるという大変有難く、勿体ない心配りを頂きました。そして、この研究であらゆる幸運が重なり、これまでミュオンでは観測されていなかった実験結果を得るに至りました。また、分野を転向してきた私に物理学の基礎から、個体物理、ミュオン物性及びこれを用いた物性測定、解析手法、考察と全てに渡り懇切丁寧にご教示頂きました。そしてご多忙の中、貴重な時間を割いて、我々学生の為に毎週ミーティングを開いて下さりました。賜りましたご恩に対しまして、ここに深く感謝の意を表します。真に有難うございました。

本研究をまとめるにあたり、本論文の内容についてご検討、助言を頂きました KEK 物質構造科学研究所構造物性センターの組頭広志教授、村上洋一教授兼センター長、熊井玲児教授、中尾裕則准教授、門野良典教授、東京大学理学系研究科小形正男教授に心から感謝申し上げます。

本研究は、東北大学大学院工学研究科の小池洋二研究室との共同研究により行われました。小池洋二教授には、折に触れ、ディスカッションを通してご助言を頂きました。また小池教授をはじめ、小池研究室の皆様にはお世話になりましたことに対し、感謝申し上げます。研究で用いた試料は、主に当研究室の大学院生でありました福永泰氏が、そして福永氏の卒業後は田邊洋一氏、足立匡助教授が作成して下さい、純良な単結晶試料を本研究の為に準備して下さいました。本研究を行うことができましたのも、当方々のお陰であり、この方々のご助力なくしては本研究の成功はありえませんでした。ここに厚く、感謝申し上げます。特に足立助教授に於かれましては、私にとって初めてでありました SQUID を用いた磁化率測定やホール係数を手取り足取り教えて下さいました。また、その後の試料の各種物性測定をご多忙の中、行って下さいました。そして、銅酸

化物超伝導体の物理に始まり本研究について、ディスカッションを通して教えて頂き理解を深めて下さいました。頂きましたご恩に対し、ここに改めて深い感謝の意を表すると共に感謝御礼を申し上げます。

本研究の $\mu$ SR実験で素晴らしいデータをとることが出来たのは、カナダ TRIUMF 研究所の Sydney R. Kreitzman 氏、Bassam S. Hitti 氏、Donald J. Arseneau 氏、Gerald D. Morris 氏、Rahim Abasalti 氏、そして Deapac 氏のご助力によるものであり、深夜においても実験装置のトラブルに対処して頂き大変お世話になりました。当方々と共に当研究所各位に感謝の意を表します。

門野グループの小嶋健児准教授、幸田章宏研究機関講師、竹下聡史研究員（現、理学研究所特別研究員）には、研究に関することだけでなく、公私共に親切に相談に乗って頂き、丁寧に御指導頂きましたことに感謝申し上げます。同研究グループの平石雅俊君には、昼夜を共にし、つくばやバンクーバー、そしてその他の地での楽しい研究生生活を過ごせたことを感謝致します。学友の中で特に、高橋義知氏、足立泰平氏とは、研究生生活以外の公私に渡り、食事を共にし、相談やディスカッションなど行い、大変有意義な大学院生活を過ごすことが出来たことに感謝致します。

また学部時代にミュオン科学という分野を知るきっかけを与えて下さいました、新潟大学理学部の田村詔生教授（現、特任教授）、そして四年次に実験の楽しさを教えて下さり、現大学院への進学を希望した際に現指導教官の門野教授とコンタクトをとって下さり、私にミュオン科学への門を開いて下さいました新潟大学工学部大平泰生助手（現、准教授）に深く感謝申し上げます。

これまで、保育園から小学校、中学校、高校、そして大学へと数えきれない方々に支えられ、ご指導、ご教示を賜り、お育て頂きました。人としての生き方から学業まで、指導して下さいました先生方、これまで、携わって来られた方々、そして目に見えないところでご助力、お育てくださった方々に対して、深く感謝申し上げます。特に剣道の師でありました故宮澤傳先生は、少年の心に、例え今がどんな状態であろうと常に心は高くという意味の言葉「低處高志（ていしょこうし）」を教えてくださったのみならず、人としての生き方を示して下さいました。ここに深い、感謝を表します。

最後に、私を産んで下さりました父と母、そして産まれさせて頂いてより今日までお育て頂き、励まし、そして長い学生生活を支援し続けて下さいました我が家族に心より感謝申し上げます。真に有難うございました。