

平成19年度 博士論文

ミュオンスピン回転緩和法による
電子ドーピング型銅酸化物高温超伝導体
 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の磁束格子状態の研究

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

20051302 佐藤 宏樹

論文要旨

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

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ (SLCO) は、超伝導転移温度 T_c (~ 42 K) が n 型銅酸化物のなかで最も高く、 CuO_2 面間に磁性元素も持たないため磁束格子状態の研究に最適である。これまでも SLCO については他のグループによるミュオンスピン回転緩和 (μSR) 実験が報告がされており、Shengelaya らの報告によると $x=0.10$ の試料で磁性の出現は無く、超伝導の磁場侵入長 λ を見積もると、過去に報告されている銅酸化物超伝導体と比較して短い

磁場侵入長 ($\lambda_{\text{poly}}=152(3)$ nm) をもつことが報告されている。一方, Kojima らによる報告では超伝導が出現する同組成の試料において Cu 電子スピンによる磁性が出現し, その磁性相による緩和が λ を見積もる際に影響を及ぼしている可能性を指摘している。このように, SLCO の磁性, 磁束格子状態の理解に関しては大きな不確かさが残っており, 本実験では二つのグループでなされなかった高横磁場 ($\mu_0 H < 6$ T) や縦磁場での詳細な μSR 測定によって, SLCO の磁気基底状態の解明と磁束格子状態の研究を行い, n 型銅酸化物超伝導体における新たな知見を得ることを目的とした。

本研究のために新たに合成した SLCO ($x=0.10, 0.125, 0.15$) について μSR 測定を行なった結果, 高横磁場 μSR 測定では常伝導状態で 2 種類, 超伝導状態で 3 種類のピークが観測された。1 つは弱い核双極子磁場しか存在しない非磁性相のピーク, 2 つめは Cu 電子スピンによる磁性相からのピークで, 同相が室温付近から温度の低下とともに増大し, 50 K で試料の約半分の体積分率を示すまで発達する様子が観測された。零磁場時間スペクトルにはこの磁性相からの信号が指数関数型の緩和として現れるが, 長距離磁気秩序を示す振動成分は観測されなかった。これらの結果から, SLCO では常伝導状態において非磁性相と長距離磁気相関を持たない静的な Cu スピンによる磁性相とに微視的に相分離していることが明らかになった。さらに T_c 以下で磁束格子の形成による第 3 のピークが出現する。 T_c 以下の μSR スペクトルの解析は常伝導状態での相分離の結果をふまえて, 磁束格子相, 磁性相および常伝導非磁性相の 3 成分からなるモデルによる解析を試みた。磁束格子相の磁場分布密度を近似するモデルには, H を磁束格子内の磁場, r を磁束中心からの距離として $H(r)=H_0\exp(-r/\lambda)$ で表される単一磁束の重ね合わせで近似される London モデルに, 磁束中心での発散がコヒーレンス長程度の半径内で抑えられる状況を考慮するためのカットオフ項を付け加えたものを用いた。解析から見積もられた磁場侵入長 λ_{poly} は 104(8) nm ($x=0.10$), 105(3) nm ($x=0.125$), 119(8) nm ($x=0.15$) となり, Shengelaya らによって報告された値よりさらに短い結果が得られた。この結果は, n 型超伝導体である SLCO が p 型銅酸化物の不足 ~ 最適ドーピング付近の試料において経験的に知られている T_c と超伝導電子密度 (磁束格子状態でのミュオンスピン緩和率 $\sigma [\propto \lambda^{-2}]$ に比例) との間の比例関係から大きく外れる, ということを明確に示している。磁場侵入長は $\lambda^{-2}=4\pi e^2 n_s / m^* c^2$ (n_s :超伝導電子密度, m^* :有効電子質量) で表わされることから, n 型銅酸化物超伝導体は p 型超伝導体と n_s/m^* が大きく異なると考えられる。実際, SLCO の n_s を見積もると, それが p 型銅酸化物の n_s に比べて一桁程度大きな値

を持ち、キャリア濃度も x より大きな値をとる結果が得られた ($x=0.125$ 試料で $p \simeq 0.7$)。これは、 n 型銅酸化物の ARPES 測定で示された $x=0.1$ 程度の最適ドーピング試料におけるキャリア濃度 $p=1+x$ の大きな Fermi 面の形成や、 T の二乗に比例する電気抵抗率および NMR 測定で観測される Korriga 則といった通常金属的なふるまいとも一致し、これらの実験結果は $x \sim 0.1$ 付近の n 型銅酸化物超伝導体がドーピングされた Mott 絶縁体としてではなく Fermi 液体状態として理解されるべきであることを強く示唆している。

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

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

目次

論文要旨	i
第1章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 研究目的	4
第2章 試料作製および評価	5
2.1 試料作製	5
2.1.1 仮焼結体の作製	5
2.1.2 高温高压合成	6
2.2 試料評価	9
2.2.1 エックス線回折測定	9
2.2.2 帯磁率測定	11
第3章 ミュオンスピン回転緩和法	12
3.1 ミュオンスピン回転緩和実験	12
3.1.1 ミュオンスピン回転緩和法の特徴	12
3.1.2 ミュオンの生成と崩壊	12
3.1.3 零磁場および縦磁場ミュオンスピン緩和法	13
3.1.4 横磁場ミュオンスピン回転緩和法	21
3.1.5 ミュオンスピン回転緩和法による磁束格子状態の観測	23
第4章 実験結果	25
4.1 零磁場 μ SR 測定結果	25
4.2 縦磁場 μ SR 測定結果	28
4.3 ミュオンサイトの決定	31

4.4	横磁場 μ SR 測定結果 (常伝導状態)	34
4.5	横磁場 μ SR 測定結果 (磁束格子状態)	47
第 5 章	議論	58
5.1	超伝導秩序変数	58
5.2	植村プロットとの比較	62
5.3	磁性相の出現とその体積分率の磁場依存性	64
第 6 章	結論	67
	参考文献	70
	謝辞	75

第1章 序論

1.1 研究背景

1986年 Bednorz, Müller により 30K 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 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ が発見された [1]。以来 2次元の CuO_2 面をもつ銅酸化物高温超伝導体が次々に発見され, 現在最も高い T_c を持つ銅酸化物高温超伝導体は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ で 135 K である [2] (高圧下で $T_c=164$ K [3])。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ はホールドーブ (p) 型銅酸化物と呼ばれ 3 価の La を 2 価の Ba に置換していくことで CuO_2 面の電荷は -2 価から -1 価の方向へずれ, この 2 価からのずれに対応する正電荷が正孔 (ホール) として振舞う。一方, 1989 年に Tokura らによって発見された $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ は p 型銅酸化物と異なり, 3 価の Nd を 4 価の Ce で置換することで CuO_2 面に電子をドーブすることで超伝導が出現する [4]。図 1.1 に p 型超伝導体である La_2CuO_4 系と, 電子ドーブ (n) 型超伝導体である Nd_2CuO_4 系の結晶構造を示す。両者の組成式は同じく $L_n(\text{ランタノイド}):\text{Cu}:\text{O}=2:1:4$ であるが結晶構造はわずかに異なる。 p 型超伝導体の場合には CuO_6 八面体を構成する頂点酸素が n 型超伝導体では CuO_2 面から離れて位置しており, Cu は O に対して四配位となっている。

n 型銅酸化物高温超伝導体の発見以来, その超伝導発現機構が p 型銅酸化物と共通するものであるかという問題は, 銅酸化物高温超伝導の分野で最も注目されている話題のひとつであり, 両者の超伝導をキャリアの符号の違いだけで説明可能かどうかという“電子・ホール対称性”の有無がさかんに議論されている。銅酸化物高温超伝導体の母物質では Cu^{2+} で $3d^9$ の電子配置をもち, 電子相関を考慮しないバンド理論からは $3d_{x^2-y^2}$ 準位を電子 (ホール) で半分だけ占有された金属状態を取ることが予想されるが, 電子間の強いクーロン相互作用により同一 Cu サイトでの二重占有が禁止される結果, バンドが二つに分裂し Mott-Hubbard 絶縁体となっていると考えられる。このような強い電子相関を前提にした超伝導理論のひとつである t - J モデルでは, そこにドーブされたホールが Cu^{2+} イオンとスピン重項を形成するとともに, その電子状態が実効的に単一の Mott-Hubbard バンドに射影されて電子と同様に記述されるため, 超伝導機構 (強い交換相互作用 J による Cooper 対形成) はキャリアの符号に依らないことが予想される [5]。

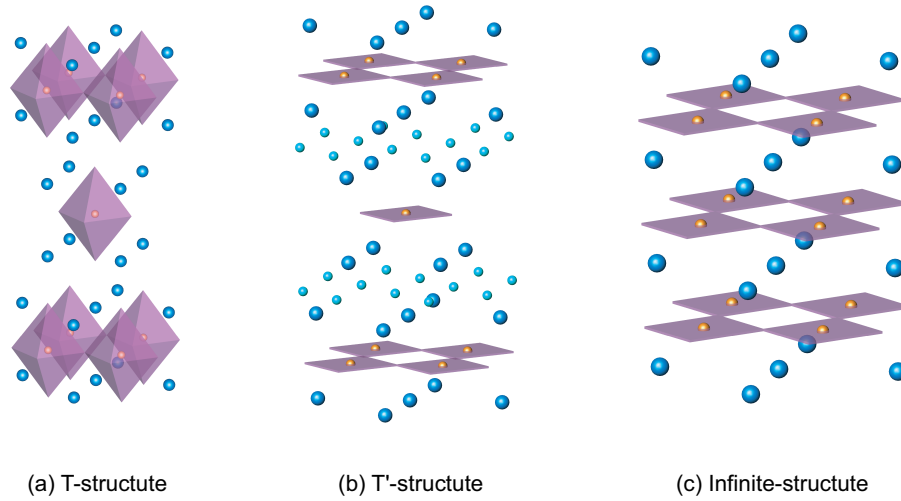


図 1.1: 銅酸化物高温超伝導体の代表的な結晶構造 . (a) 代表的な p 型銅酸化物である La_2CuO_4 構造 (T 相) では Cu は六配位となり CuO_6 八面体を形成している . (b) 代表的な n 型銅酸化物である Nd_2CuO_4 構造 (T' 相) では, Cu は四配位となり頂点酸素を持たない CuO_2 面を形成している . (c) n 型超伝導である $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ がとる無限層構造. CuO_2 面間には O イオンを含まず, Sr(La) イオンだけが存在している .

図 1.2 に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子相図を示す . どちらの物質もキャリアをドーピングすることで反強磁性絶縁体 – 超伝導体 – 常伝導金属と変化し, 過去に報告されているホール係数 (R_H) 測定では両者の物質では符号が異なるほぼ対称的なドーピング依存性が観測されており, その R_H は低ドーピング側では $R_H \propto 1/x$ に従うが, 高ドーピング側でその関係から外れることから Mott-Hubbard バンド描像から Fermi 液体状態へのクロスオーバーが指摘されている [6] . しかし反強磁性相関のふるまいが p 型と n 型銅酸化物では大きく異なり, p 型銅酸化物では反強磁性秩序が数 % のキャリアドーピングによって消失するのに対し, n 型超伝導体では反強磁性相が $x = 0.10$ 以上のドーピングでも消滅せず超伝導相と相図上で隣接している . また近年の n 型銅酸化物の試料作製技術の向上や測定技術の発展により, 興味深い実験結果が報告されている . 中性子非弾性散乱実験からは, 多くの p 型銅酸化物で超伝導が出現するキャリア濃度範囲で格子非整合な反強磁性揺らぎが観測されているのに対し, n 型超伝導体ではそのような非整合ピークではなく格子と整合な位置に磁気揺らぎが観測されている [7] . また超伝導秩序変数 (超伝導ギャップ) の異方性について, p 型銅酸化物は以前から $d_{x^2-y^2}$ 波対称性をもつことが報告されている一方で, n 型銅酸化物に関しては議論が続いている問題のひとつであるが最近の $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ の角度分解型光電子分光 (ARPES) 測定からは p 型超伝導体で

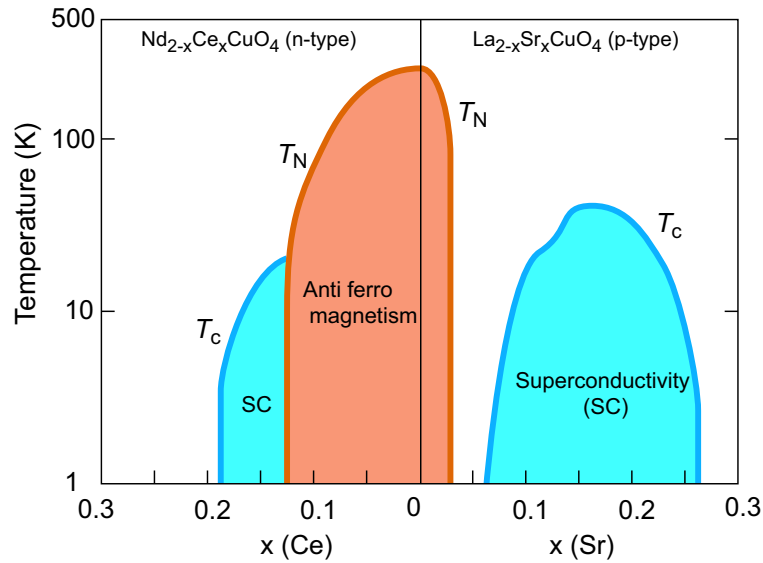


図 1.2: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の電子相図． T_N ， T_c はそれぞれネール温度と超伝導転移温度．

観測されている単純な d 波とは異なる非単調な d 波超伝導ギャップをもつことが報告され注目を集めている [8]．このように，近年の研究からは興味深い電子・ホール”非”対称性の結果が報告されている．

高温超伝導体を含めた第二種超伝導体を示す特徴的な性質のひとつとして，下部臨界磁場 (H_{c1}) から上部臨界磁場 (H_{c2}) の間の磁場領域で磁束量子が格子状に並んだ磁束格子状態となることが挙げられ，その状態の観測から磁場侵入長や磁束コア半径という基本的な超伝導の長さスケールを導き出すことができる．しかしながら n 型銅酸化物の磁束格子状態の研究は p 型銅酸化物のそれと比較し遅れをとっている状況にある．その原因として， n 型銅酸化物としてよく知られている T' 構造の超伝導体 $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ には， CuO_2 面間に希土類磁性元素 ($\text{RE}=\text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$ 等) が存在するため，核磁気共鳴 (NMR) 測定やミュオンスピン緩和 (μSR) 測定等の磁気プローブを用いる研究では，希土類磁性元素の持つランダムな局在スピンにより CuO_2 面内の磁束格子による磁場分布の情報が隠されてしまうことが挙げられる [9]．

そこで無限層構造をとり，約 40 K という高い T_c をもつ n 型銅酸化物高温超伝導体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ に着目する．この物質は銅酸化物高温超伝導体の中でも最も単純な結晶構造 (図 1.1(c)) であり，2 価の Sr を 3 価の La で置換することで CuO_2 面に電子ドーピングがなされる．この物質は積層する CuO_2 面間に磁性元素を持たないため磁束格子状態の研究を行なう際に， CuO_2 面からの純粋な信号を観測することが期待される．これ

までも $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ に関してはいくつかの研究が行なわれている．Shengelaya らは μSR 法を用いて磁場侵入長の測定を行ない，他の銅酸化物と比較し短い磁場侵入長をもつことを報告している [10]．一方，Kojima らによる x を系統的に変化させた μSR 測定では超伝導が出現する x の範囲においても高温からスペクトルに磁性による緩和がみられることを報告している [11]． μSR 測定から磁場侵入長を見積もる際，もし試料内に何らかの磁性が出現した場合，ミュオンはもちろんその磁性の影響を受けてスピン偏極を失う．このとき磁束格子の形成による磁場分布が由来の緩和と磁性の寄与による緩和を分離して磁場侵入長を見積もらなければいけないが，Shengelaya らの報告では磁性に関する報告はされていない．また $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ が発見された初期の NMR 測定からの結果からも超伝導になるような組成の試料では長距離磁気秩序が出現するという報告はなされていない [12]．このように $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の磁気基底状態と磁束格子状態については異なる主張が報告されており，今もなお議論が続いている状態である．

1.2 研究目的

そこで未だ不明瞭な点の多い $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の磁気基底状態の解明と超伝導の基本的なパラメーターである磁場侵入長の正確な評価を目的とし実験を行ない，得られた結果を p 型銅酸化物と比較することにより両者の超伝導に対する新たな知見を得ることを試みる．また T' 構造の n 型銅酸化物については近年 ARPES 測定によって非単調な d 波超伝導体であることが報告されているが， $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の超伝導ギャップの対称性については未だ議論が続いており，比熱等のバルク測定の結果からは等方的な s 波超伝導ギャップを報告している文献が数多く見られる [13, 14]．近年磁場侵入長の温度や磁場依存性から超伝導ギャップの対称性に関する情報が得られることが分かってきており [15, 16]，我々は μSR 測定という微視的な観測手段を用いて $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の超伝導ギャップの異方性を調べる．

第2章 試料作製および評価

2.1 試料作製

SrCuO_2 は常圧では斜方晶が安定であり，超伝導体である正方晶を得るには数万気圧の高圧下で合成する必要がある．そのため試料作製はまず常圧下で仮焼結した斜方晶試料を作製し，その後高温高圧処理を行なうことによって正方晶試料へ変化させる．試料作製は，東京大学大学院新領域創成科学研究科高木英典研究室の協力の下，同研究室にある電気炉および六面体マルチアンビル型高温高圧発生装置を用いて行なった．

以下にその作製手順を示す．

2.1.1 仮焼結体の作製

仮焼結体は以下の二種類の方法（混合法，前駆体法）を用いて作製した．

混合法

原料である $\text{SrCO}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{CuO}$ （表 2.1）を電子天秤で所定の比（ $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ ）になるように精密に秤量した．ただし La_2O_3 は水分を吸収しやすいので秤量前に 1000 で 10 時間乾燥させたものを用いた．焼結プログラムは図 2.1 (A) を使用し，仮焼結を三回行なった．仮焼結では試料をペレット型に成型し，各仮焼結ごとに粉碎，混合を行なった．エックス線回折測定から，この段階での試料は $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ の斜方晶であることが確認された．

前駆体法

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125, 0.15$) については前駆体法を用いた．この方法は SrCuO_2 と LaCuO_2 それぞれ作製する． SrCuO_2 の作製には SrCO_3 と CuO_2 を， LaCuO_2 の作製には La_2O_3 と Cu_2O をそれぞれで所定の比になるように精密に秤量した． SrCuO_2 の仮焼結は図 2.1 (B) の焼結シーケンスを四回繰り返して行なった．混合法と同様に，焼結で

は試料をペレット型に成型し，各仮焼結ごとに粉碎，混合を行なった．また，エックス線回折測定からこの段階での試料は SrCuO_2 の斜方晶であることが確認された． LaCuO_2 は過剰の酸化を防ぐため，秤量・攪拌後ペレット型に形成し，それを図 2.1 (C) の図にあるようなアルミナ坩堝中の同試料の粉末に埋伏した状態で蓋を被せ Ar 雰囲気中で焼結した．

表 2.1: 試料作製に用いた原料試薬. 以下にある原料試薬を混合法，前駆体法それぞれの目標とする試料の所定の比になるよう秤量して用いた．

原料試薬	純度 (%)	会社
SrCO_2	99.99	レアメタリック
La_2O_3	99.99	レアメタリック
CuO	99.99	高純度化学
Cu_2O	99.9	レアメタリック

2.1.2 高温高压合成

前述の要領で作製した仮焼結体を Pt 製カプセルに詰め，図 2.2 にある高压合成用セルにセットする．前駆体法で作製した試料は目的の組成 ($x=0.125, 0.15$) になるように秤量し，攪拌後 Pt 製カプセルに封入した．パイロフェライト製の高压合成用セルの内側にはグラファイトヒーターや窒化ホウ素製絶縁層等があり中央に試料を封入した Pt 製カプセルが位置する．セルの上下には電流を流すための電極が仕込まれており，このセルを六面体マルチアンビル型高温高压発生装置に取り付け高压下でセル上下方向に電流を印加することでグラファイトヒーターが発熱し，高温処理を行なう (図 2.3)．合成シーケンスを図 2.1(D) に示す．合成は 300 ton (~ 6 GPa) の圧力下で行なった．1010 で付近で試料は斜方晶から正方晶に構造変化するが，そのまま温度を下げても超伝導は出現しない．多くの n 型銅酸化物と同様に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ も還元雰囲気でのアニール処理が必要である．Pt 製カプセルの上下の蓋部分は完全な密封状態にはなっておらず，1000 付近での合成後，500 程度で長時間保持することによりカプセル近傍のグラファイト製ヒーターが燃焼することによりセル周辺部が還元雰囲気になっていると考えられる．

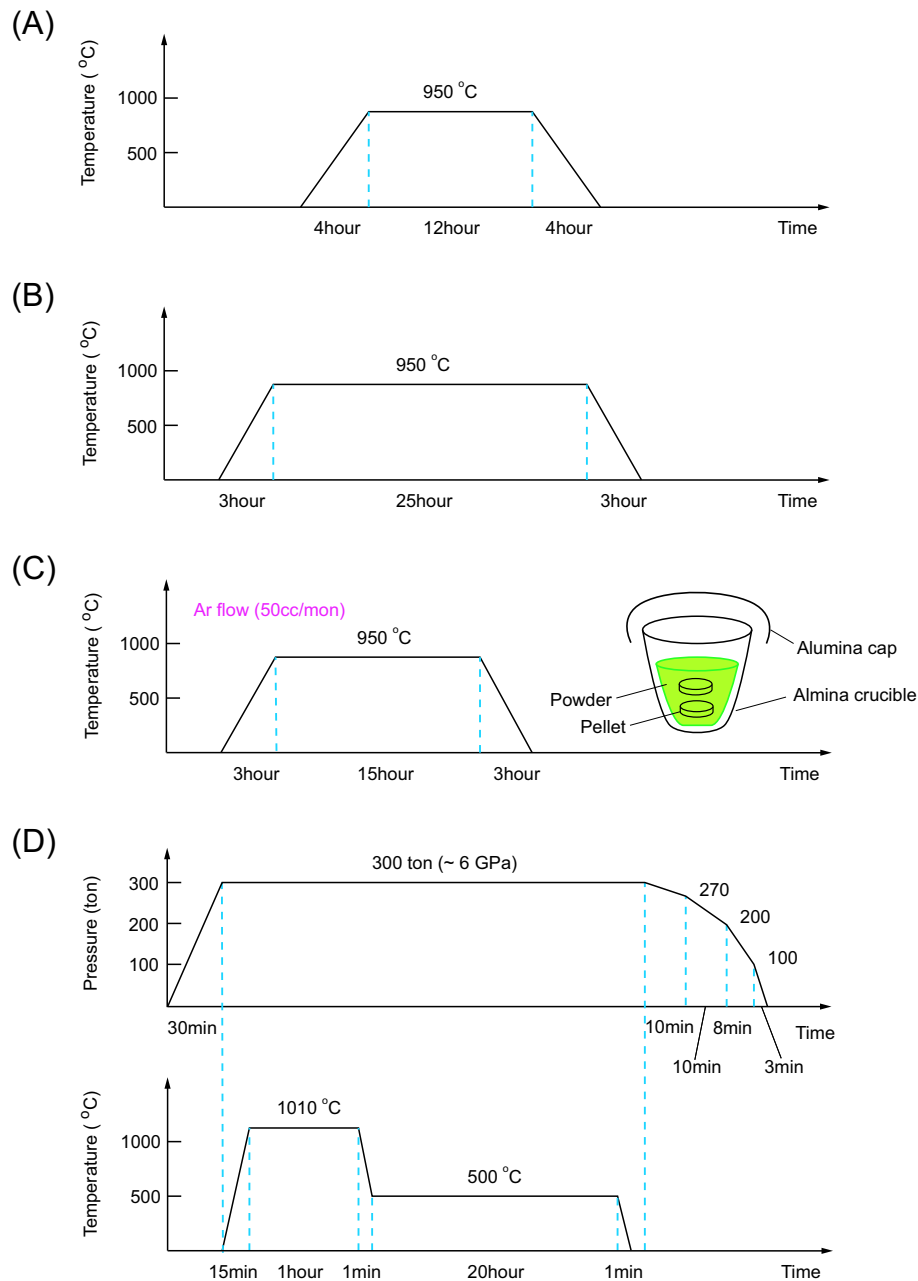


図 2.1: 焼結シーケンス．混合法では (A) のシーケンスを三回繰り返して行なった．前駆体法の SrCuO_2 の仮焼結には (B) のシーケンスを四回繰り返して行い， LaCuO_2 の作製は原料を攪拌後ペレット型に成型し図中に示してあるような坩堝中の同試料の粉末に埋伏させた状態で (C) のシーケンスを Ar 雰囲気中に行なった．(D) は高温高压合成のシーケンスで，6 GPa の圧力下で約 1000 °C での焼結を一時間行なった後，500 °C でのアニール処理を 20 時間行なった．

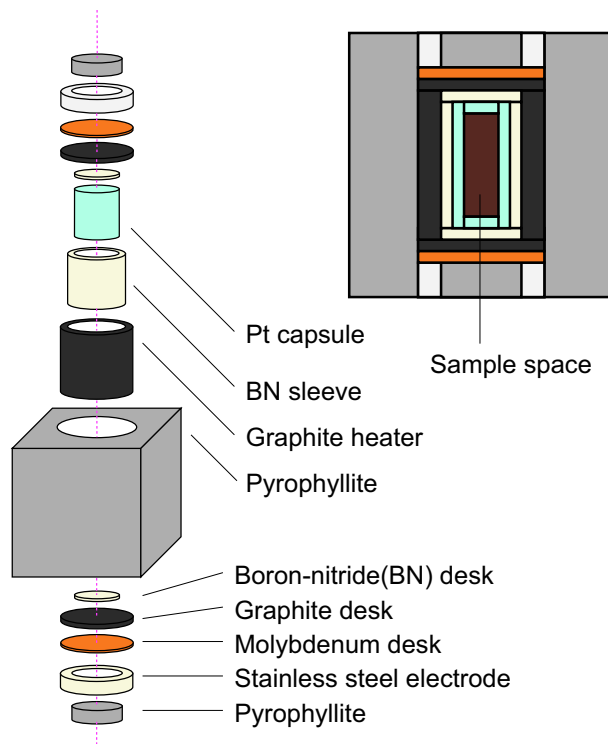


図 2.2: 高圧合成用セル．パイロフェライト製のセル内にグラファイト製ヒーター，窒化ホウ素 (BN) による絶縁層等をセットし，中央に混合法・前駆体法それぞれの方法で作製した斜方晶試料を充填した白金製カプセルを封入する．

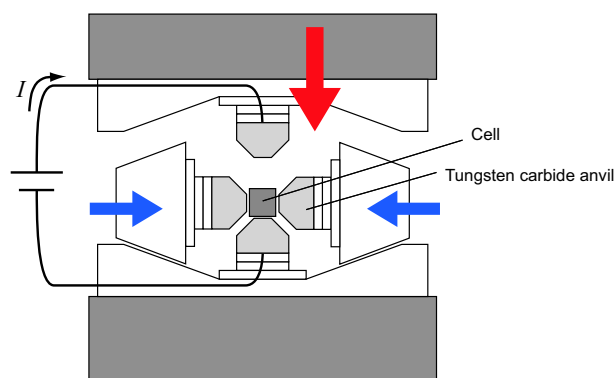


図 2.3: 六面体マルチアンビル型高温高圧発生装置．中央にセットしたセルに上下と水平四方向の計六方向から等方的に加圧する．上下方向にあるアンビルを通して電流を流すことでセル内にあるグラファイト製のヒーターが発熱する．

2.2 試料評価

試料評価はエックス線回折測定と帯磁率測定によって行なった．エックス線回折測定では株式会社リガク製エックス線回折装置 (RINT) を用いて不純物相の有無，各組成の $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の格子定数を評価した．帯磁率測定にはカンタム・デザイン社製 SQUID 磁束計 (MPMS) を使用した．試料は 2 mT の磁場中冷却後，昇温過程で測定し帯磁率の温度依存性から T_c を見積もった．

2.2.1 エックス線回折測定

図 2.4 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10\sim 0.15$) のエックス線回折パターンを示す． $30^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ 付近に不純物ピークがみられるが，試料の大半が無限層構造をとる $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ であることが確認できる．一方，不純物はその回折位置から $\text{LaCuO}_{2.5}$ であると考えられ，そのピーク強度から試料内に数 % 存在すると予想される．

La 濃度 x を変化させた時の格子定数の変化を図 2.5 に示す．過去に Er らによる報告にあるように，高ドーブ側では a, c 軸どちらも格子定数の変化が直線関係から若干外れていく傾向にはあるが a, c 軸ともにほぼ系統的に変化している [17]．c 軸の増加は Sr がイオン半径の大きな La に置換されたことによるものであり，a 軸の減少は CuO_2 面内にキャリアとして電子が注入したことによるクーロンポテンシャルの変化によるものと考えられる．

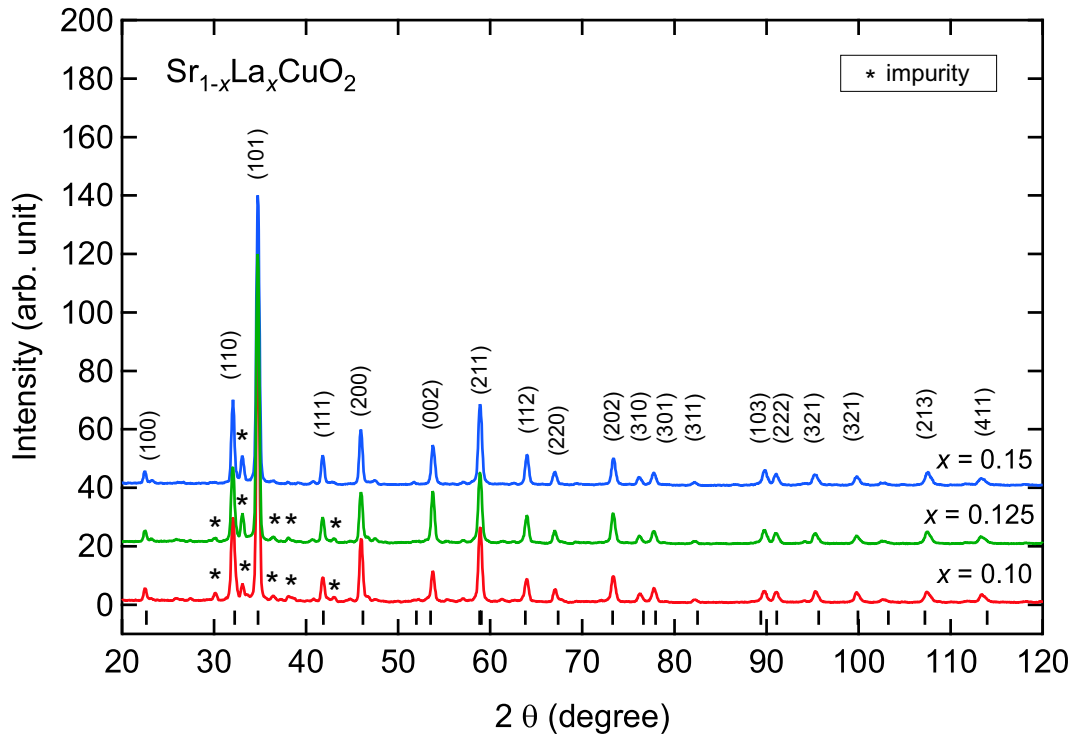


図 2.4: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10, 0.125, 0.15$) の X 線回折パターン . 図中の*印は $\text{LaCuO}_{2.5}$ と予想される不純物による回折ピーク .

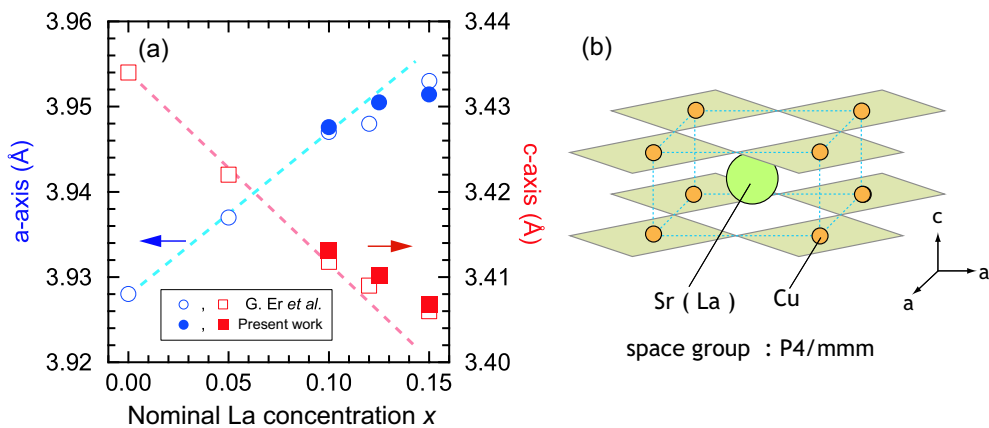


図 2.5: (a) 格子定数 a (左軸), c (右軸) の La 濃度依存性 . a 軸, c 軸のとり方は右図に示す . 塗りつぶしおよび白抜きシンボルはそれぞれ今回の実験結果と Er らによる結果 [17] . 両軸ともほぼ系統的な変化がみられるが, 文献 [17] 中, $x=0.0$ から $x=0.10$ に向けて引かれた直線から, 高ドーピング側試料では多少外れる傾向がみられ, 仕込み組成と比較して若干のキャリアドーピング不足が考えられる .

2.2.2 帯磁率測定

図 2.6(a) に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の帯磁率測定の結果を示す．測定は試料を 2 mT の磁場中で冷却した後，昇温過程で行なった．作製した三試料はどれも約 42 K 以下で超伝導によるマイスナー反磁性を示し，どの組成の試料も超伝導の転移幅は広い．図 2.6(b) に T_c の La 濃度依存性を示す．塗りつぶしシンボルは反磁性の出始める温度で決定した $T_{c \text{ onset}}$ であり，白抜きシンボルは $\partial\chi/\partial t$ (χ は帯磁率) の最大値から決定した $T_{c \text{ bulk}}$ である． $T_{c \text{ onset}}$ は濃度依存性が見られないのに対し， $T_{c \text{ bulk}}$ は $x=0.10$ 試料で最も高くなり La 濃度が高くなるにつれて減少する．この傾向は，Kawashima による多結晶試料の結果 [18] や Karimoto らによる薄膜の結果 [19] にもみられており， $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では $x \sim 0.10$ が最適キャリア濃度だと考えられる．反磁性磁化率から見積もられる超伝導体積分率に関しては， $x=0.10$ 試料が若干少なめではあるが同程度の体積分率の超伝導が出現していることがわかる．

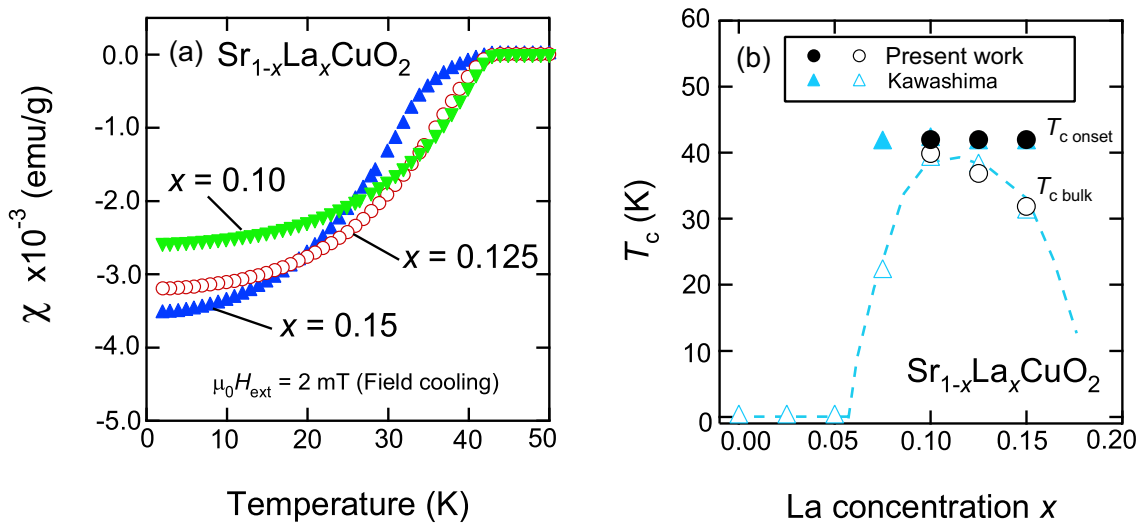


図 2.6: (a) $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10, 0.125, 0.15$) の帯磁率測定．試料を 20 mT の磁場中で冷却した後，昇温過程で測定した．(b) 帯磁率測定から見積もった超伝導転移温度 T_c のキャリア濃度依存性．塗りつぶしおよび白抜きシンボルはそれぞれ反磁性が出現し始める温度で決定した $T_{c \text{ onset}}$ と $\partial\chi/\partial t$ が最大となる温度で決定した $T_{c \text{ bulk}}$ ．三角シンボルは過去に Kawashima によって作製された試料の超伝導転移温度 [18]．

第3章 ミュオンスピン回転緩和法

3.1 ミュオンスピン回転緩和実験

3.1.1 ミュオンスピン回転緩和法の特徴

本研究の主な実験手段としてミュオンスピン回転緩和 (Muon Spin Rotation and Relaxation; μ SR) 法を用いる。 μ SR 法の特徴としていくつか挙げると、まず始めにミュオンは実空間の局所的なプローブであることが挙げられる。スピン $1/2$ の 100% スピン偏極したミュオンは試料内でスピン偏極を保持したまま電磁相互作用によりエネルギーを損失し、結晶の格子間隙位置に落ち着き、そこでの局所的な磁場を感じることから、磁性の微視的な研究手段として活躍している。巨視的なスケールの回折現象を観測する中性子散乱法とは異なるため好対照な情報を得ることができる。同じく局所的なプローブである NMR 測定とも、観測位置が原子核位置と、試料内の静電ポテンシャル等によって決まるミュオンサイトとで異なる情報を得ることができる。また、 μ SR シグナルの信号強度比は各信号の原因となる内部磁場の体積分率を反映しているのも特徴的である。一方、 $10^{-5} \sim 10^{-9}$ s という観測時間をもつため中性子散乱法 ($10^{-9} \sim 10^{-12}$ s) や NMR 法 ($> 10^{-4}$ s) の特徴的な時間領域を補完する形をとっている。さらに、ミュオンはスピン偏極している状態で試料に打ち込むため外部磁場をかけない零磁場下での測定が可能であることや、単結晶が得られないような物質に対しても有益な情報を得ることが可能であること等が特徴として挙げられる。

3.1.2 ミュオンの生成と崩壊

実験で用いるミュオンは、加速器を用いて発生させたパイオン (π) の崩壊によって人工的に生成する。今回の μ SR 実験では μ^+ を用いているので、以下に μ^+ の生成・崩壊過程を説明する。パイオンは加速器によって加速した陽子を標的 (ベリリウムやグラファイト) に衝突させることで発生させる。パイオンの寿命は 26 ns と短くミュオンとニュートリノに崩壊する (図 3.1)。



ニュートリノはスピン $1/2$ の粒子でニュートリノと反ニュートリノのヘリシティはそれぞれ $-1, 1$ と決まっている．パイオン崩壊はニュートリノとミュオンの二体崩壊であり，ミュオンとニュートリノは正反対の方向に放出されるので，静止したスピン 0 の π^+ から角運動量保存則より，進行方向と逆向きのスピン偏極を持った μ^+ が得られる．

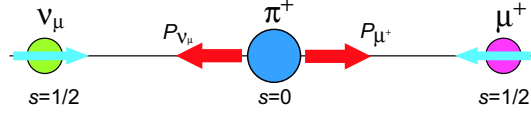


図 3.1: 静止系におけるパイオン (π^+) の崩壊． P_μ, P_{ν_μ} はそれぞれミュオン (μ^+) とニュートリノ ν_μ の進行方向である． π^+ は μ^+ と ν_μ に二体崩壊し，進行方向 (P_μ) と逆向きのスピン偏極したミュオンが生成される．

静止したパイオンから放出されるミュオン (表面ミュオン) の運動量，運動エネルギーとその速度はそれぞれ $P_\mu=27.79 \text{ MeV}/c$ ， $E_\mu=4.12\text{MeV}$ ， $v_\mu=0.28c$ であり，このときのミュオンの物質中の飛程は $100 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 程度となる．物質中に打ち込まれたミュオンはスピン偏極を保持したまま，原子との間で電子交換の過程を繰り返しエネルギーを失ってゆく．そうして運動エネルギーを失ったミュオンは静電ポテンシャルの低い格子間隙位置に止まり，局所磁場を感じてラーモア歳差運動を行なう．その後ミュオンは $2.2 \mu\text{s}$ の寿命で電子と二個のニュートリノに崩壊する (図 3.2(a)) ．

$$\mu^+ \rightarrow e^+ + \bar{\nu}_\mu + \nu_e \quad (3.2)$$

このとき放出される陽電子はミュオンスピンの方向と相関をもった空間異方性をもっている．放出される陽電子の角度分布 $W(\theta)$ は

$$W(\theta) = 1 + A(\epsilon)\cos(\theta) \quad (3.3)$$

$$A(\epsilon) = \frac{2\epsilon - 1}{3 - 2\epsilon} \quad (3.4)$$

で与えられ，放出される陽電子のエネルギー ϵ に依存する．今，全エネルギーの陽電子の角度分布を求めると $A(\epsilon)=1/3$ となり，放出される陽電子はミュオンスピン偏極方向に高い確率で陽電子が放出される (図 3.2(b)) ．

3.1.3 零磁場および縦磁場ミュオンスピン緩和法

零磁場 (Zero Field; ZF) および縦磁場 (Longitudinal Field; LF)- μSR 測定では主に磁性体内の内部磁場によるスピン緩和や長距離磁気秩序の有無，ミュオンのスピン・格子緩

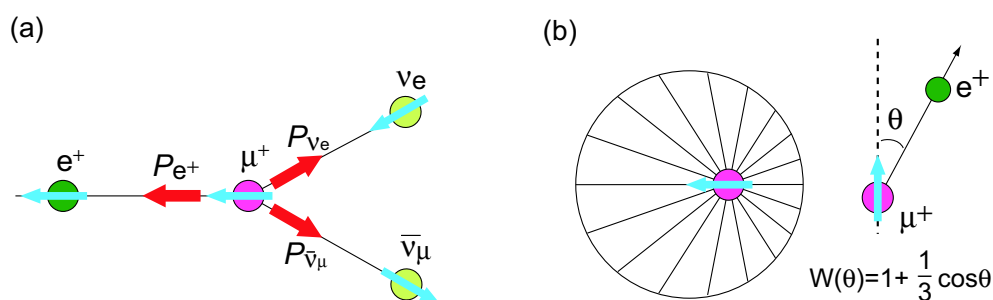


図 3.2: (a) 正ミュオン (μ^+) の崩壊．寿命 $2.2 \mu\text{s}$ で μ^+ は陽電子 (e^+) , ニュートリノ (ν_μ) , 反ニュートリノ ($\bar{\nu}_\mu$) に崩壊する．(b) μ^+ の崩壊で放出される全てのエネルギーの陽電子の角度分布．ミュオンスピンと陽電子の放出する方向との間の角度を θ とすると, 陽電子の角度分布 $W(\theta)=1+1/3 \cos\theta$ となり, 陽電子はミュオンスピン方向に高い確率で放出される．

和 (縦緩和) 時間 T_1 等を観測する．後述の横磁場測定におけるスピン・スピン緩和 (横緩和) 時間 T_2 だけからでは, スピン緩和が静的な磁場分布か動的に揺らぐ磁場によるものか区別することが出来ないため, 内部磁場のダイナミクスを調べるには, 縦緩和のふるまいを調べるが必要となる．図 3.3 に ZF/LF- μSR 測定用装置の配置を示す．陽子加速器

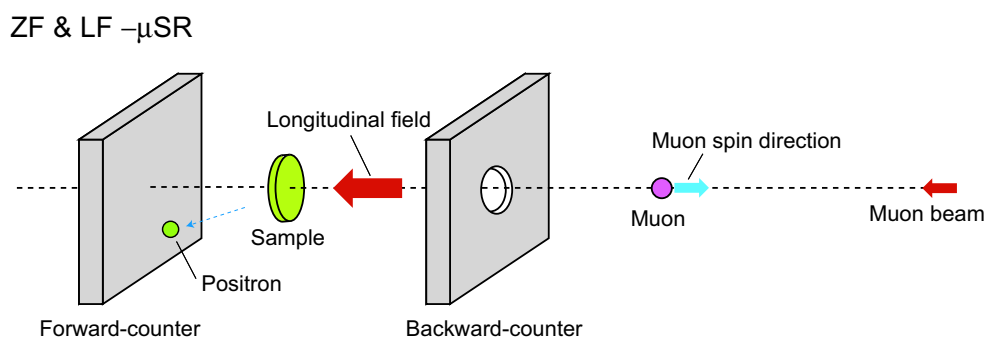


図 3.3: ZF および LF- μSR 用装置配置．ビーム方向とは逆向きにスピン偏極したミュオンを試料に打ち込み, ミュオンが崩壊して放出する陽電子を前後にある二個のカウンターで検出する．縦磁場はミュオンスピン偏極方向と平行な方向へ印加する．

によって発生するミュオンはスピン偏極した状態で試料に打ち込まれそこで崩壊し, 放出された陽電子数を試料の前後に位置するカウンターで検出する．ミュオンは試料内で止まった位置の局所磁場 H_{Local} を感じて角速度 ω が $\omega = \gamma_\mu H_{\text{Local}}$ のラーモア歳差運動を行なう (図 3.4(a))．ここで γ_μ はミュオンの磁気回転比 ($=2\pi \times 135.53\text{MHz/T}$) である．

時間変化するミュオンスピンの偏極度を $P(t)$ とすると, 図 3.4(a) での z 方向の偏極度

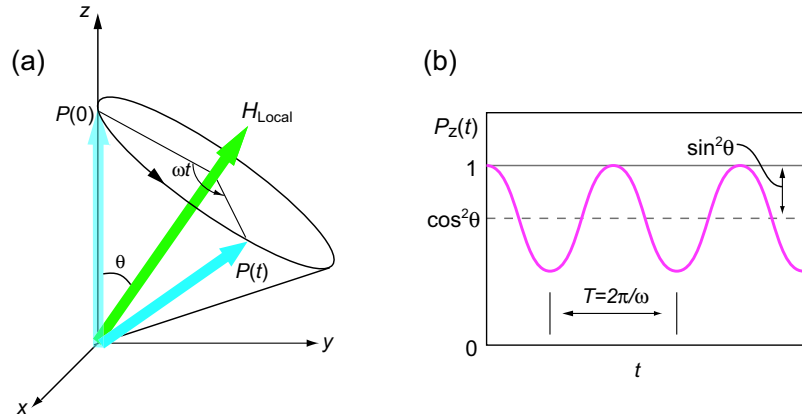


図 3.4: (a) 局所磁場 H_{Local} のまわりを回転するミュオンスピンのラーモア歳差運動． $P(0)$ と $P(t)$ はそれぞれ時刻 0 と t でのミュオンspin 偏極方向．ミュオンspin は $\omega = \gamma_{\mu} H_{\text{Local}}$ の角速度で回転する．(b) z 方向のミュオンspin の偏極度 $P_z(t)$ の時間変化． θ は左図の z 軸と H_{Local} との間の角度． P_z は式 3.5 となり，周期 $T = 2\pi/\omega$ の時間変化をする．

$P_z(t)$ は，

$$P_z(t) = \cos^2\theta + \sin^2\theta \cos(\omega t + \phi) \quad (3.5)$$

となる． θ は z 軸と H_{local} との間の角度で， ϕ は $t=0$ のときのミュオンspin の位相である． $N_{\text{F}}(t)$, $N_{\text{B}}(t)$ を前後それぞれのカウンターでの陽電子の検出数とすると，

$$N_{\text{F}}(t) = N_{\text{F}}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\mu}}\right) [1 - AP(t)] \quad (3.6)$$

$$N_{\text{B}}(t) = N_{\text{B}}(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\mu}}\right) [1 + AP(t)] \quad (3.7)$$

となる． τ_{μ} はミュオンの寿命で， A は放出される陽電子の空間異方性パラメーターである．ここで Asymmetry(非対称度) を

$$\text{Asymmetry} \equiv \frac{N_{\text{B}} - \alpha N_{\text{F}}}{N_{\text{B}} + \alpha N_{\text{F}}} = AP(t) \quad (3.8)$$

と定義することで，測定からミュオンspin 偏極の時間変化を反映した $P_z(t)$ を引き出すことができる． α は二つのカウンターの計数効率の補正計数である． A は検出する陽電子のエネルギーや装置の形状によって決まるので実際の実験では $A = A_0$ を初期 Asymmetry とする $A_0 P(t)$ を観測する．

物質内に静的な内部磁場がある場合，ミュオンspin を $I = (I_x, I_y, I_z)$ ，物質中の内部磁場 B の磁場分布を $D(B)$ とすると z 方向のspin 偏極の時間変化は $\langle I_z(t) \rangle / I$ を $D(B)$

について平均をとることで得られる．

$$P_z(t) = \frac{\overline{\langle I_z(t) \rangle}}{I} = \int \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I} D(B) dB \quad (3.9)$$

等方的で大きさが一定の静的な内部磁場がある場合の ZF- μ SR

多結晶での強磁性体や反強磁性体の ZF- μ SR の場合は試料の内部磁場は一定であり，結晶軸が任意の方向を向いているとすると

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{\overline{\langle I_z \rangle}}{I} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \frac{\langle I_z \rangle}{I} \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin\theta d\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos \omega t) \\ &= \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos \omega t \end{aligned} \quad (3.10)$$

となり，内部磁場の方向が等方的なため，初期ミュオンスピン偏極方向と垂直で一定の内部磁場で回転する $2/3$ の成分と，スピン偏極と平行で回転に寄与しない $1/3$ の成分の二項の加算となる (図 3.5) ．

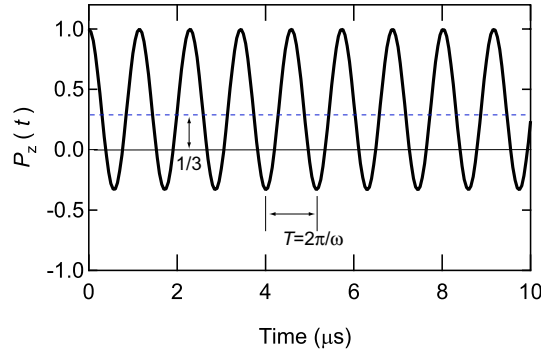


図 3.5: 等方的で大きさが一定の静的な内部磁場がある場合の ZF- μ SR 時間スペクトル。周期 $T = 2\pi/\omega$ で回転するミュオンスピン偏極方向に垂直な $2/3$ の成分と，平行で回転に寄与しない $1/3$ の成分で表される (式 3.10) ．

等方的でガウス分布する内部磁場がある場合の ZF- μ SR

方向が等方的であり大きさがガウス分布している内部磁場 H^i を考える．磁場分布はガウス分布なので，

$$p(H_a^i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_H} \exp \left[-\frac{(H_a^i)^2}{2\sigma_H^2} \right] \quad (a = x, y, z) \quad (3.11)$$

$$\sigma_H^2 = \overline{(H_x^i)^2} + \overline{(H_y^i)^2} + \overline{(H_z^i)^2} \quad (3.12)$$

とあらわされ，緩和関数は，内部磁場について平均をとることによって求められる．

$$\begin{aligned} P_z(t) &= \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dH_x \int_{-\infty}^{\infty} dH_y \int_{-\infty}^{\infty} dH_z p(H_x)p(H_y)p(H_z) \frac{\langle I_z(t) \rangle}{I} \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \right)^3 \int_0^{\infty} H^2 dH \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta (\cos^2\theta + \sin^2\theta \cos \gamma_{\mu} H t) \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_B^2}\right) \end{aligned}$$

となり，積分を計算すると，

$$G_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}[1 - (\gamma_{\mu}\sigma_B)^2 t^2] \exp\left[-\frac{1}{2}(\gamma_{\mu}\sigma_B)^2 t^2\right] \equiv G_{KT}(t) \quad (3.13)$$

この緩和関数は久保・鳥谷部関数と呼ばれる (図 3.6)[20]．スピン偏極度 $P_z(t)$ はいったん零付近まで減少するが内部磁場の方向は等方的なため，時間の経過とともに 1/3 まで回復する (式 3.13)．

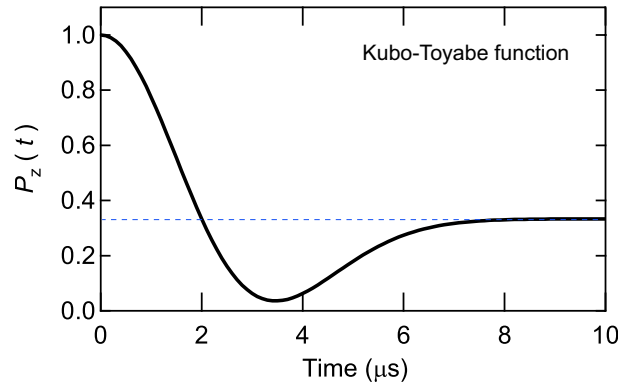


図 3.6: 等方的で大きさが一定の静的な内部磁場がある場合の緩和関数は久保・鳥谷部関数と呼ばれる式 3.13 で表される．スピン偏極度 $P_z(t)$ は一度零付近まで減少し，その後 1/3 という一定の値をとる．

静的な内部磁場がある場合の LF- μ SR

次にミュオンスピンと平行な方向に磁場を印加した状況 (LF- μ SR) を考える．物質中の内部磁場 H_{Local} が静的である場合，ミュオンスピンは図 3.7(a) に示すように，縦磁場 H_{LF} と内部磁場 H_{Local} の合成磁場 $H_{\text{LF}} + H_{\text{Local}}$ のまわりをラーモア回転する．縦磁場が内部磁場より十分大きいと合成磁場は初期ミュオンスピン方向と平行になるためスピン偏極は時間とともに失われずに保持される．このように静的な内部磁場によって運動し

ていたミュオンスピンの縦磁場の増加にともない縦磁場による運動へ変化していくことをデカップリングといい、磁場の増大とともにスピン偏極度が回復する様子を観測することで物質中の内部磁場が静的か動的かを調べることができる。

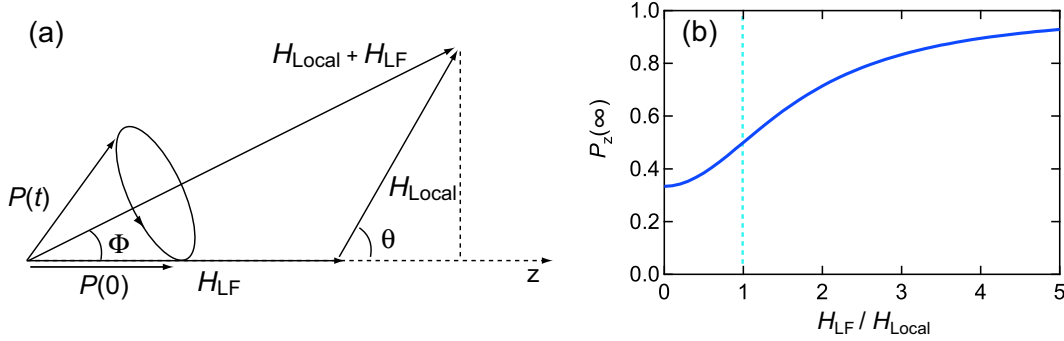


図 3.7: (a) 縦磁場中のミュオンスピンのラーモア運動． $P(0)$ は初期ミュオンスピン偏極方向， H_{LF} は $P(0)$ と平行な縦磁場． H_{Local} は物質中の内部磁場で， $H_{Local} + H_{LF}$ は二つの磁場の合成磁場．(b) 等方的な内部磁場 H_{Local} がある場合の LF- μ SR．縦軸は $t = \infty$ でのスピン偏極度，横軸は H_{LF}/H_{Local} で，曲線は式 3.15 で表されるミュオンスピン偏極度． H_{LF} が大きくなるにつれてミュオンが H_{Local} からデカップルされ $P_z(\infty)$ が回復する．

ミュオンが時刻 $t=0$ で z 方向を向いているときのミュオンスピンの z 成分は

$$\sigma_z(t) = \frac{\langle H_z^2 \rangle}{\langle H^2 \rangle} + \frac{\langle H_x^2 \rangle + \langle H_y^2 \rangle}{\langle H^2 \rangle} \cos(\gamma_\mu H t) = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos(\gamma_\mu H t) \quad (3.14)$$

で表される．今，内部磁場の大きさが幾らかの分布を持つためにミュオンスピンの回転が観測されない場合において，早い時間領域で Asymmetry が失われてる時には第二項は省略することができ，時刻 $t = \infty$ のミュオンスピンの z 成分 $\sigma_z(\infty)$ は第一項のみで表され，縦磁場下の場合には以下のように求められる．

$$\sigma_z(\infty) \approx \frac{H_{LF}^2 + \langle H_z^2 \rangle}{H_{LF}^2 + \langle H^2 \rangle} = \frac{H_{LF}^2 + \langle H_z^2 \rangle}{H_{LF}^2 + 3\langle H_z^2 \rangle} \quad (3.15)$$

ただし，

$$\langle H_x^2 \rangle = \langle H_y^2 \rangle = \langle H_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle H^2 \rangle. \quad (3.16)$$

式 3.15 を図 3.7(b) に示す．静的な内部磁場の場合，零磁場での $P_z(\infty)$ は $1/3$ であるが縦磁場 H_{LF} が増大するにつれてミュオンスピンは物質中の局所磁場 H_{Local} からデカップルされ， $P_z(\infty)$ が回復する． H_{LF} と H_{Local} の大きさが等しくなったとき $P_z(\infty)$ は 0.5 となるので，そこから逆に内部磁場の大きさを見積もることができる．

典型的な久保・鳥谷部関数型の緩和スペクトルの例として図 3.8 に MnSi の $T=285$ K での ZF/LF- μ SR スペクトルを示す [20]．零磁場 (0 Oe) では $G_z(t)$ が $5 \mu\text{s}$ 付近で極小値

をとった後，徐々に回復し $10 \mu\text{s}$ では約 $1/3$ に近づくふるまいが観測されている．縦磁場 $10, 30 \text{ Oe}$ 中ではミュオンスピンの MnSi の核磁気モーメントによる静的な内部磁場からデカップルされる様子が観測されている．

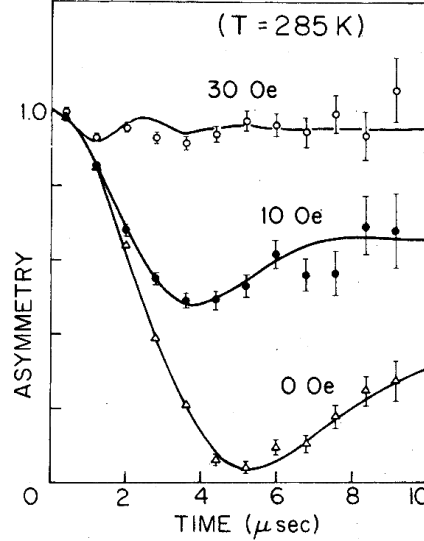


図 3.8: MnSi の室温における ZF- μSR , LF- μSR [20] . 零磁場 (0 Oe) では式 3.13 にある久保・鳥谷部関数型の緩和がみられる．さらに、縦磁場 ($10, 30 \text{ Oe}$) によって MnSi 中の核磁気モーメントによる静的な内部磁場からミュオンスピンのデカップリングしていく様子が観測されている．

時間によって変動する内部磁場がある場合の ZF- μSR

動的に揺らぐ磁場がある場合の ZF- μSR では，揺らぎを「強い衝突模型」とよばれる毎秒 ν 回の割合で磁場が変化すると近似して，静的な磁場の緩和関数 $G_z^{\text{stat}}(t)$ を用いて内部磁場が揺らいでいる緩和関数 $G_z(t, \nu)$ を計算する．時刻 t までに磁場変化を n 回感じたミュオンスピンの緩和関数を $g_n(t)$ とすると全体のミュオンスピン緩和関数はそれらの和として与えられる．

$$G_z(t, \nu) = \sum g_n(t) \quad (3.17)$$

時刻 t まで磁場変化を感じないミュオンの割合は $\cos(-\nu t)$ であり，

$$g_0(t) = \exp(-\nu t) G_z^{\text{stat}}(t) \quad (3.18)$$

となる． $g_1(t)$ は時刻 $\tau (< t)$ まで磁場変化を感じず，時刻 τ から $\tau + d\tau$ の間に磁場変化が一回感じる場合のものであり時刻 τ から $\tau + d\tau$ の間に磁場変化を感じる確率は $\nu d\tau$ で

あるから，

$$\begin{aligned} g_1(t) &= \int_0^t g_0(\tau)g_0(t-\tau)\nu d\tau \\ &= \int_0^\infty \exp(-\nu t)G_z^{\text{stat}}(\tau)G_z^{\text{stat}}(t-\tau)\nu d\tau \end{aligned} \quad (3.19)$$

となる．同様に $g_2(t)$ は，時刻 τ まで磁場変化を感じず，時刻 τ から τ から $\tau + \delta$ の間に磁場変化があり，その後 $t - \tau$ の間に磁場変化を一回感じるスピン緩和を考えると

$$g_2(t) = \int_0^t g_0(\tau)g_1(t-\tau)\nu d\tau \quad (3.20)$$

となり，高次の項を順次求めることができる．これらを式 3.17 に代入し $G_z(t, \nu)$ を求めるが，これらの和をとると

$$G_z(t, \nu) = g_0(t) + \int_0^t g_0(\tau)G_z(t-\tau, \nu)\nu d\tau, \quad g_0(t) = \exp(-\nu t)G_z^{\text{stat}}(t) \quad (3.21)$$

これをラプラス変換すると

$$F_z(s, \nu) = f_z + \nu f_z(s)F_z(s, \nu) \quad (3.22)$$

となる．ここで $f_z(s)$, $F_z(s, \nu)$ は， $g_0(t)$, $G_z(t, \nu)$ のラプラス変換である．

$$\begin{aligned} f_z(s) &\equiv \int_0^\infty \exp(-st)g_0(t)dt \\ &= \int_0^\infty \exp[-(s+\nu)t]G_z^{\text{stat}}(t)dt = F_z^{\text{stat}}(s+\nu) \end{aligned} \quad (3.23)$$

となり，磁場が揺らいでいる場合の緩和関数 $G_z(t, \nu)$ のラプラス変換 $F_z(s, \nu)$ は，次式のように静的な磁場下の緩和関数 $G_z^{\text{stat}}(t)$ のラプラス変換 $F_z^{\text{stat}}(s)$ を用いて求められる．

$$F_z(s, \nu) = \frac{F_z^{\text{stat}}(s+\nu)}{1-\nu F_z^{\text{stat}}(s+\nu)} \quad (3.24)$$

これを逆ラプラス変換すれば，揺らぎをとまなう緩和関数 $G_z(t, \nu)$ が得られる．

動的でガウス分布する内部磁場がある場合の ZF- μ SR

例として $G_z^{\text{stat}}(t)$ を久保・鳥谷部関数 $G_z^{\text{KT}}(t)$ の場合， $F_z^{\text{stat}}(s)$ は

$$F_z^{\text{stat}}(s) = \frac{1}{3s} + \frac{2s}{3(\gamma_\mu\sigma_B)^2} \left[1 - s \int_0^\infty \exp\left(-\frac{1}{2}(\gamma_\mu\sigma_B)^2 t^2 - st\right) dt \right] \quad (3.25)$$

これを式 3.24 に代入し， $F_z(s, \nu)$ を求めて数値計算で逆ラプラス変換すれば $G_z(t, \nu)$ が求められる．図 3.9 に動的な久保・鳥谷部関数 $G_z^{\text{DKT}}(t)$ の ν 依存性を示す [20]． ν が増加することで静的な久保・鳥谷部関数型の緩和から指数関数型の緩和へと変化する．

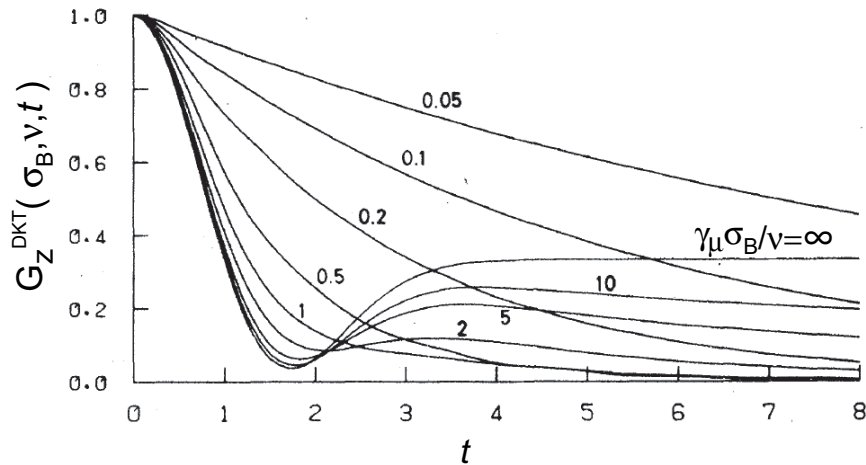


図 3.9: 時間的に変動する磁場があるときの零磁場緩和関数 $G_z(\nu, t)$. 元となる静磁場 $G_z^{\text{stat}}(t)$ をガウス分布する場合の $G_z^{\text{KT}}(\sigma_B, t)$ としたので図中の緩和関数は動的な久保・鳥谷部関数 $G_z^{\text{DKT}}(\sigma_B, \nu, t)$ となる . 縦軸は $G_z(\sigma_B, \nu, t)$, 横軸 t (単位は $(\gamma_\mu \sigma_B)^{-1}$) . 磁場の変動間隔が短くなり ν が増加することで静的な久保・鳥谷部関数型の緩和 ($\gamma_\mu \sigma_B / \nu = \infty$) から指数関数型の緩和 ($\gamma_\mu \sigma_B / \nu = 0.05$) へと徐々に変化する [20] .

3.1.4 横磁場ミュオンスピン回転緩和法

ミュオンの初期スピン偏極方向と垂直な方向に外部磁場を印加した状態での μSR 測定を横磁場 (Transverse field; TF)- μSR 測定と呼ぶ . TF- μSR 測定では主に印加した横磁場と , 物質中である分布を持つ内部磁場との歳差運動の位相の差異によって生じるスピン・スピン緩和 (横緩和) 時間 T_2 を測定し磁性体の磁場分布や超伝導の磁束格子状態を観測する .

弱磁場での TF- μSR 測定は図 3.3 の配置で磁場をミュオンの初期スピン偏極方向と垂直にかけることで測定可能である . しかし高磁場での TF- μSR 測定では , 零磁場と同様の装置配置でミュオンビームと垂直に磁場を掛けるとミュオンは荷電粒子のためにビーム軌道が曲げられてしまい , ミュオンを収束させることが難しく試料にうまく止めることができない . この問題点を解決するために図 3.10 のような実験装置の配置が必要となる . 進行方向と逆向きにスピン偏極しているミュオンをスピンローター内の磁場によってスピンを 90 度回転させ静電場によってミュオンの軌道をビーム方向に保つことで進行方向と垂直な向きにスピン偏極したミュオンが得ることができる . この場合の横磁場はミュオンビームと平行な方向で良いため高磁場を印加することが可能となる . さらに外部磁場による陽電子の軌道歪みの影響をできる限り減らすため , 陽電子を検出する

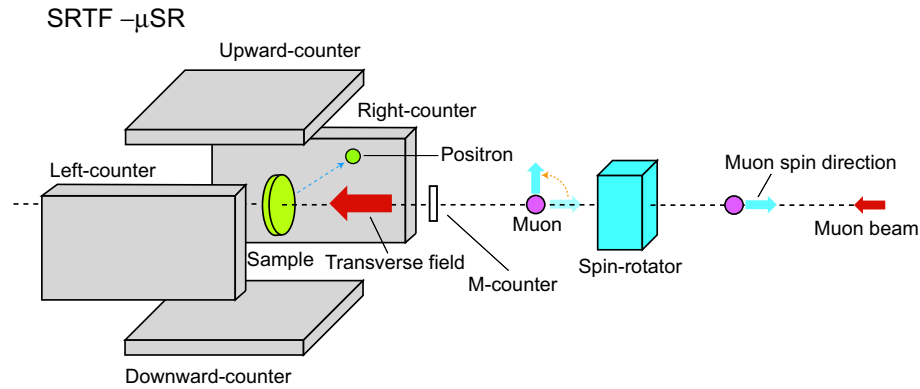


図 3.10: TF- μ SR 用セッティング (スピンローテート・モード) . ミュオンのスピン偏極方向をスピンローテーターによって, ビーム方向と垂直な方向に回転させた状態で試料に打ち込む . これによりミュオンスピン偏極方向と垂直な方向へ高い横磁場を印加することが可能となる . 陽電子は上下左右にある四個のカウンターで検出する .

ためのカウンターを試料付近まで近づけることも必要となる . また高横磁場での μ SR 測定では高い周波数で回転するミュオン歳差運動を検出しなければならない . そのためサイクロトロン陽子加速器で作られる高時間分解能での測定が可能な直流ミュオンビームを用いる必要がある . 直流ミュオンビームの場合, シンクロトロン加速器によって作られた数十 ns のパルス幅で一度に大量にミュオンが飛んでくるパルスビームとは異なり, 1 つ 1 つのミュオン崩壊のイベントを識別することができる . 図 3.10 にある M-カウンターを通ったミュオンが試料に止まり崩壊して陽電子を放出し四方のカウンターで検出する . この 1 つのミュオンイベントが正しく終了する間に飛んでくる別のミュオンのイベント等を排除することで, 時間分解能の高い測定が可能である . 一方, パルスビームの場合には一度に飛んでくるミュオンのそれぞれのイベントを区別することができないため, 時間分解能は数十 ns というパルス幅によって決定されてしまう . ミュオン偏極は L と R, U と D のそれぞれの組み合わせで $P_x(t)$, $P_y(t)$ を観測し, この二成分からミュオンスピン偏極の時間スペクトル $\hat{P}(t)$ を $\hat{P}(t) = P_x(t) + iP_y(t)$ と定義し, 磁場密度分布関数を $n(B)$ とすると

$$\hat{P}(t) = P_x(t) + iP_y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} n(B) \exp[-i(\gamma_{\mu} B t + \theta)] dB \quad (3.26)$$

したがって $\hat{P}(t)$ を高速フーリエ変換することで得られる周波数スペクトルの実部が内部磁場の磁場密度分布 $n(B)$ に対応することが分かる .

$$n(B) = \Re \int_{-\infty}^{\infty} \hat{P}(t) \exp[-i(\gamma_{\mu} B t + \theta)] dt \quad (3.27)$$

3.1.5 ミュオン спин 回転緩和法による磁束格子状態の観測

第二種超伝導体の混合状態 ($H_{c1} < H < H_{c2}$) では磁束格子 (数百 nm) 中でミュオンは数 Å 間隔でランダムに $B(\mathbf{r})$ をサンプリングするため混合状態での磁場分布を測定することが可能である．図 3.11(a) に常伝導状態および磁束格子状態の内部磁場密度分布を模式的に示す．常伝導状態では試料内に一定の外部磁場 H_{ext} が侵入するため磁場分布は一定であり，このときの周波数スペクトルには $\omega = \gamma_{\mu}(B - \mu_0 H_{\text{ext}}) = 0$ の位置に鋭いピークとして観測される (図 3.11(b))．一方，磁束格子状態では磁束の中心で最も磁場が大きくなり，磁束中心から最も離れた位置で磁場が最も小さくなる．

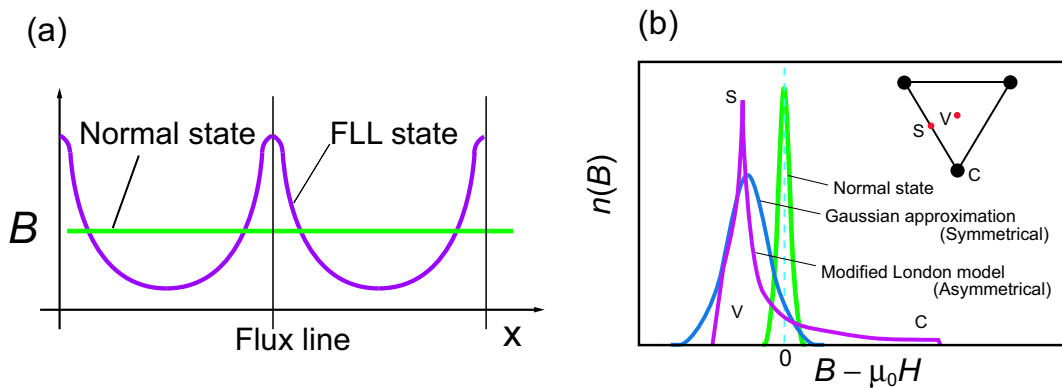


図 3.11: (a) 常伝導状態および磁束格子 (FLL) 状態での磁場分布．(b) 常伝導状態および磁束格子状態の周波数スペクトル，modified-London モデルの c, v, s はそれぞれ右上の磁束中心である最大点，3つの磁束の中心である最低点，van Hove 特異点である鞍点を示している．

磁束状態の磁場分布を再現するうえで最も単純なモデルは，磁束の中心から $B(x) = B_0 \exp(-x/\lambda)$ という指数関数型に減少する近似で表される単一磁束に付随する磁場分布の線形な重ね合わせであるとする London モデルであり，近接する磁束同士の相互作用が弱い低磁場領域 ($H_{\text{ext}}/H_{c2} < 0.25$) で良い近似となる [21]．あとは中性子小角散乱 (SANS) 実験や走査型トンネル顕微鏡 (STM) 測定から磁束格子の形がわかれば磁場分布を計算することができる．このときの磁場の空間分布は

$$B(\mathbf{r}) = B_0 \sum \frac{e^{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}}{1 + K^2 \lambda^2} F(K, \xi_v) \quad (3.28)$$

で与えられ， K は磁束格子の逆格子ベクトル， $B_0 (\simeq \mu_0 H_{\text{ext}})$ は平均内部磁場， $\lambda \equiv \lambda(T, H)$ は温度や磁場に依存する実効的な磁場侵入長である． $F(K, \xi_v) = \exp(-K^2 \xi_v^2/2)$ は非局所補正の項であり， ξ_v は磁場分布のカットオフ長である．London モデルによる

と磁場は磁束中心に向かって発散してしまうが、実際には磁束コア付近では超伝導秩序変数の減少にともなって超伝導電流が磁束中心に向かって減少し、磁場は有限の大きさとなる。そのため London モデルを用いる際には磁束中心付近のカットオフ項が必要となる。下部臨界磁場付近ではローレンツ型 $[F(K, \xi_v) = \exp(-\sqrt{2}K\xi_v)]$ で良い近似となることが GL 理論から予想されている [22]。しかし今回は測定磁場範囲が広いいためその範囲のデータを良く再現可能なガウス分布型カットオフ項を非局所補正項に用いた [23]。

図 3.11(b) に modified-London モデルとガウス分布近似モデルの周波数スペクトルを示す。初期の μ SR 測定で多く用いられているガウス分布近似モデルが対称的な形であるのに対し、modified-London モデルは非対称なスペクトルになる。 μ SR 測定で得られるデータが必ずしも非対称なスペクトルであるとは限らず、いくつかの原因 (多結晶試料、試料の質、磁場侵入長の長さ等) によりガウス分布で近似される磁場分布が観測される場合もある。ここで注意すべきは、磁場侵入長が比較的長い場合 (>300 nm)、その磁場分布の線幅は狭くなりガウス近似が良い近似となりえるが、逆に磁場侵入長が短い場合にはガウス近似ではうまく再現できない可能性が高い。

図 3.11(b) にあるような磁束格子状態の磁場分布を示す周波数スペクトルは μ SR 時間スペクトルと比較して視覚的に内部磁場分布の様子を理解しやすいという利点がある一方で、ミュオンは $2.2 \mu\text{s}$ の寿命で指数関数的に崩壊するので、早い時間領域と比べると遅い時間領域での陽電子の検出数が減少するために誤差が大きくなるため時間に依存した統計誤差を含んでいる。しかし高速フーリエ変換 (FFT) では元の時間スペクトルが持つ誤差の伝播が評価出来ないため変換したスペクトルを解析に用いることが出来ない。また時間スペクトルから変換する際に有限の時間範囲を用いることによって本質ではないサテライトピークが出現してくるという "ringing" 効果が起こる。この効果を抑え、スムーズな FFT スペクトルを得るため apodization 処理 [24] を行なうが、この処理を行なうことで付加的な線幅の増加も発生し、FFT スペクトルを直接解析してしまうと、この余計な線幅の増加を含んだ結果が得られてしまう。これを避けるため、実際の解析は磁場の空間分布モデルから計算された密度分布 $n(B)$ を逆フーリエ変換することによって得られる時間スペクトルと、実験で観測された時間スペクトルとを最小二乗法によって比較することで行なっている。

第4章 実験結果

4.1 零磁場 μ SR 測定結果

μ SR 実験は直流ミュオンビームを用いるためカナダ・バンクーバーにある TRIUMF 国立研究所の M15 beamline で行ない、零磁場・縦磁場測定では LAMPF と呼ばれるスペクトロメーターを使用した。この装置では試料を薄いテープ等で棒型のサンプルホルダーに固定するため、測定試料以外に止まったミュオンからのバックグラウンドの混入が非常に少ない(図 4.1)。図 4.2 に $x=0.125$ 試料の ZF- μ SR スペクトルを示す。測定は室温付

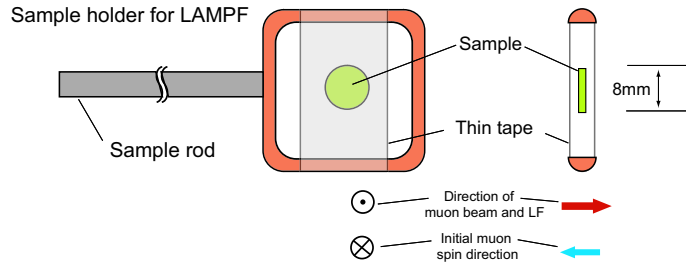


図 4.1: LAMPF スペクトロメーターの ZF/LF- μ SR 測定用サンプルホルダー。サンプルロッドの先端に薄いテープで試料を固定するので試料以外に止まるミュオンが少なくバックグラウンドの少ないデータを得ることが可能である。

近から 2 K までの間で行なった。室温から温度を下げていくに従い、時刻 $0 \leq t \leq 0.2 \mu\text{s}$ 付近での早い緩和による Asymmetry の減少がみられる。最低温 2 K においてもスペクトルに振動成分が観測されないことからこの温度で長距離磁気秩序が存在していないことがわかる。しかしながら時刻 $0 \leq t \leq 0.2 \mu\text{s}$ 付近での早い緩和は、原子核磁気モーメントしか観測されない非磁性相とは異なり、電子スピン磁気モーメントの存在する磁気的な相の発達を示唆している。これらのスペクトルの解析には以下の緩和関数を用いた。

$$A_0 P_{\text{ZF}}(t) = f_{\text{NM}} G_z^{\text{DKT}}(\sigma_{\text{ZF}}, \nu_{\text{hop}}, t) + f_{\text{M}} \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \exp(-\lambda_{\text{M}} t) G_z^{\text{DKT}}(\sigma_{\text{ZF}}, \nu_{\text{hop}}, t) \right] \quad (4.1)$$

$G_z^{\text{DKT}}(\sigma_{\text{ZF}}, \nu_{\text{hop}}, t)$ は動的な久保・鳥谷部関数で核双極子磁場による緩和関数(図 3.9)であり、 $\sigma_{\text{ZF}}, \nu_{\text{hop}}$ はそれぞれ零磁場での核双極子磁場のスピン緩和率とミュオンのホッピング率である。また $\exp(-\lambda_{\text{M}} t)$ は電子スピンによる緩和を表し λ_{M} はその緩和率である。後述の縦磁場実験の結果から磁性成分がミュオンの観測時間領域で静的であることがわ

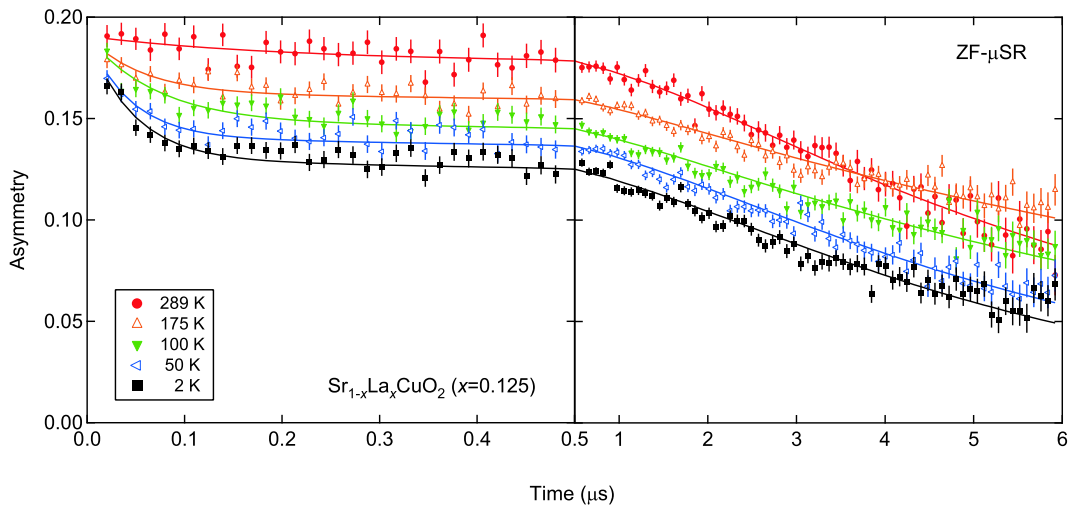


図 4.2: 各温度での ZF- μ SR スペクトル．最低温 2 K まで長距離磁気秩序を示す振動成分は現れないが，温度の低下とともに時刻 $0 \leq t \leq 0.2$ 付近に早い緩和がみられる．曲線は式 4.1 を用いた解析曲線．

かり，測定試料は多結晶であることから磁性成分の $1/3$ 成分はミュオンスピンの平行な方向のため緩和に寄与しない． f_{NM} ， f_M はそれぞれ非磁性相と磁性相の体積分率に比例した量であり，それぞれの体積分率は $f_i/(f_{NM}+f_M)$ ($i=NM, M$) として見積もった． μ SR 実験では時刻 $t=0$ から時間間隔 δt ごとの陽電子数をカウントしている．得られたスペクトルは時刻 $0 \leq t \leq 0.2$ 付近の緩和が非常に早いため，解析ではプロットしたデータ点のもつ時間幅 (δt 幾つ分をまとめて一点とするか) と，その時間領域が異なる二種類の時間スペクトル (時間領域 1 : $0 \leq t \leq 0.5 \mu s$, 時間領域 2 : $0.5 \leq t \leq 6.0 \mu s$) を上記の関数を用いて解析した．二つの時間領域を同時に表示させた解析結果を図 4.2 に示し，その解析から得た各パラメーターを図 4.3 に示す．ここで σ_{ZF} は 2, 50, 100, 175, 289 K でのデータを同時フィットすることによって $\gamma_\mu \sigma_{ZF} = 0.223(1) \mu s^{-1}$ と決定した．緩和率の温度依存性をみると温度の低下に従い非常に大きな値をとることがわかる．図 4.3(b) の体積分率をみると緩和率の大きな成分が低温に向かうにつれ増加し低温では試料の約半分を占めている．磁性相の正体としてエックス線回折実験で観測された不純物相の可能性が挙げられるが，ZF- μ SR 測定からは磁性相が試料の半分程度まで発達してくること，不純物として考えられる $LaCuO_{2.5}$ の示す 125 K での鋭い長距離磁気秩序転移 [25] が観測されないことから，この磁性相は不純物相によるものでなく， $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ 中の $Cu3d$ 電子による磁性であると考えられ，この結果は $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ が常伝導状態ですでに Cu 電子スピンによる磁性領域と非磁性領域とに相分離していることを示している．

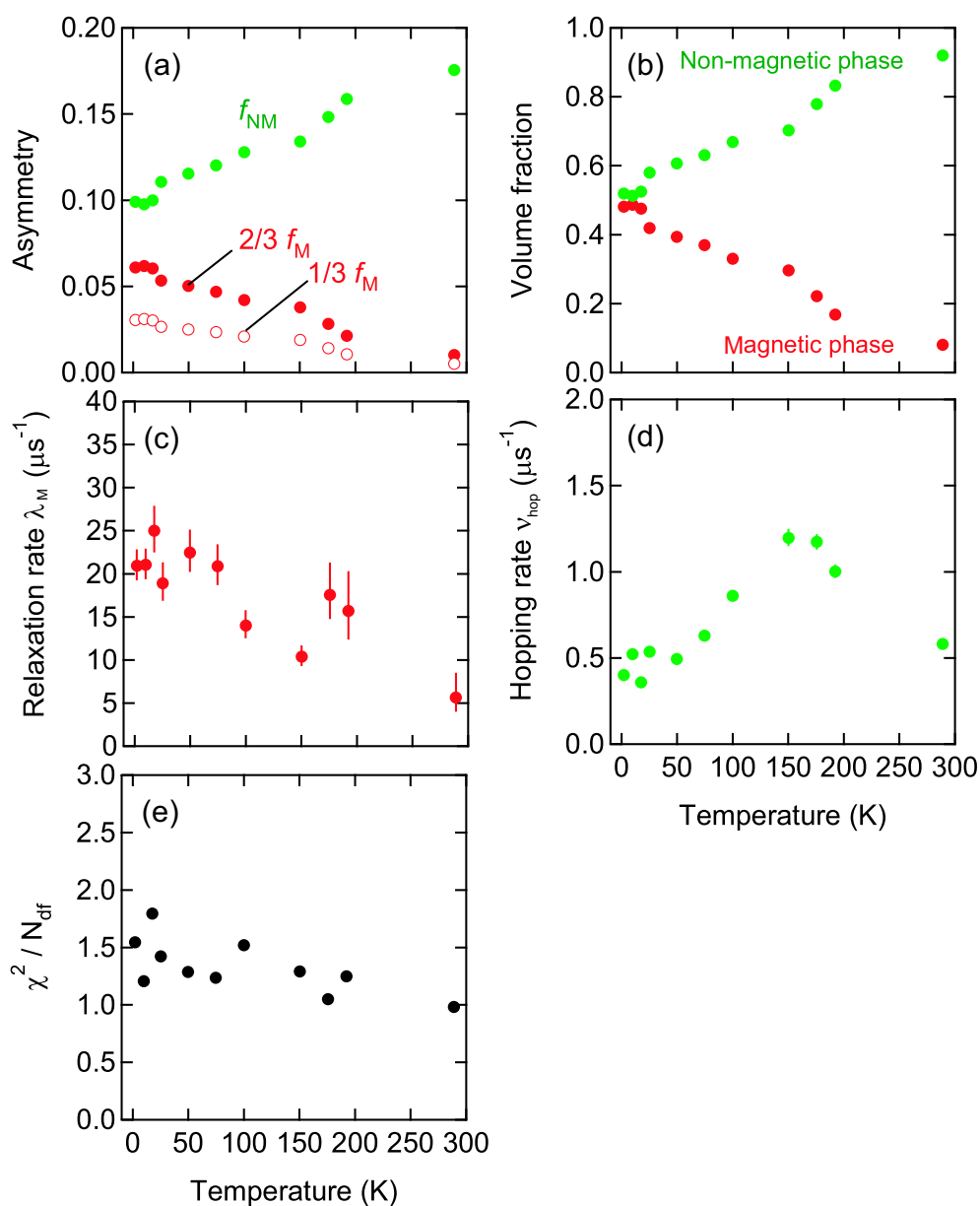


図 4.3: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の各パラメーターの温度依存性 . (a) 非磁性成分 (f_{NM}) と磁性成分 ($2/3 f_{\text{M}}$ と $1/3 f_{\text{M}}$) の振幅 . (b) 各成分の体積分率 . 磁性相は低温で試料の約半分を占めるまで発達する . (c) 磁性成分の緩和率 λ_{M} は低温に向かい増加する傾向を示す . (d) ミュオンのホッピング率 . 高温から 150 K までは増加傾向がみられるが , その後低温で減少し $0.5 \mu\text{s}^{-1}$ 付近に収束 . (e) カイ 2 乗を系の自由度で割った値 .

4.2 縦磁場 μ SR 測定結果

図 4.4 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) 試料の 50 K での縦磁場中での μ SR スペクトルを示す．第二種超伝導体は T_c 以下で磁束格子を形成するため常伝導状態である 50 K でスピンのダイナミクスを調べた．LF- μ SR スペクトルから二種類のデカップリングの存在が観測された．一つは 1 mT 程度の弱磁場でデカップリングしてしまう弱い内部磁場をもつ領域で，もう一つは $10 \sim 10^2$ mT の磁場で徐々にデカップリングする領域である．デカップルする磁場の大きさから前者は原子核磁気モーメント，後者は Cu 電子磁気モーメントと考えられる．

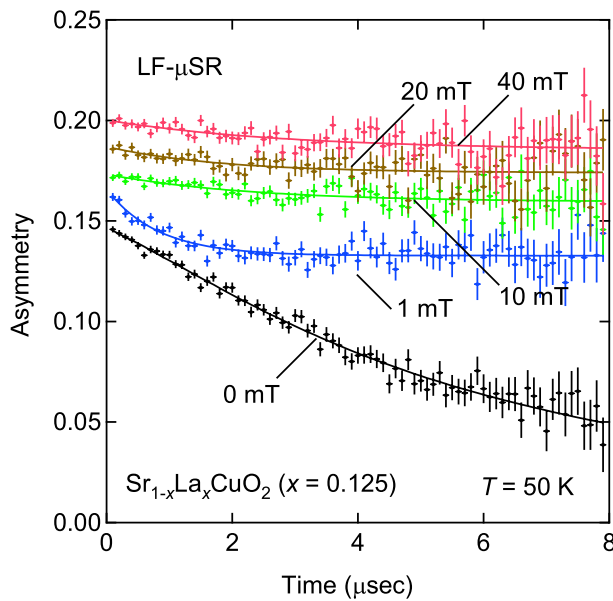


図 4.4: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 50 K での LF- μ SR スペクトル．静的な内部磁場が縦磁場によってデカップルされていく様子．

図 4.5 に ZF- μ SR 測定から見積もられた核双極子磁場による久保・鳥谷部関数 ($\gamma_\mu\sigma_{\text{ZF}} = 0.22 \mu\text{s}^{-1}$, $\nu_{\text{hop}} = 0.50 \mu\text{s}^{-1}$) の縦磁場依存性の計算結果を示す．これをみると縦磁場が 5 mT 程度では十分デカップリングされ $P_z(t)$ が回復しきることから，その磁場以上では，Cu 電子スピンのデカップリングによる $P_z(t)$ の回復が起こっていると考えられる．図 4.6 に時刻 $t=8 \mu\text{s}$ での Asymmetry [= $A(0)P_z(t)$] を示す． $1 \leq B_{\text{LF}} \leq 5$ mT では核スピンと Cu 電子スピン，両者のデカップリングが観測されているが，上記の核双極子磁場による緩和の縦磁場依存性の計算結果から 5 mT 以上の磁場では核スピンの由来する緩和は消失しているため，純粋に Cu 電子スピンのデカップリングと考えられる．従って， $B_{\text{LF}} \geq 5$ mT 以上のデータを式 3.15 を用いて解析行なうと，Cu 電子スピンによる内部磁

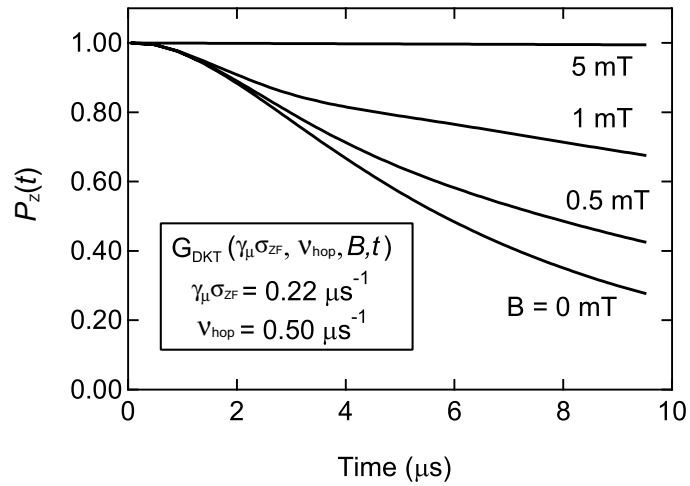


図 4.5: $\gamma_{\mu}\sigma_{ZF}=0.22 \mu\text{s}^{-1}$, $\nu_{\text{hop}}=0.50 \mu\text{s}^{-1}$ のときの久保・鳥谷部関数の縦磁場依存性．5 mT の縦磁場でスピン偏極がほぼ回復する．

場の平均の大きさは $\mu_0 H_{\text{Local}}=39(3) \text{ mT}$ と見積もることができる．反強磁性体である母結晶の μSR 測定での内部磁場の大きさと中性子散乱実験での Cu 磁気モーメントの大きさが報告されているので [26, 27]，それらの値と比較すると $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) での Cu 有効磁気モーメントは $0.15(1) \mu_B$ 程度と予想される．内部磁場の大きさからミュオンスピン緩和率 Λ を計算してみると $\Lambda = \sqrt{\gamma_{\mu}^2 \langle H^2 \rangle}$ から $\Lambda \simeq 33 \text{ MHz}$ となり零磁場測定での磁性相の緩和率 $\lambda_M \simeq 20 \sim 25 \text{ MHz}$ (図 4.3(c)) に近い値をとり，零磁場で観測された早い緩和の正体を説明することができる．

零磁場・縦磁場測定の結果から $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) が図 4.7 に示すような室温付近から低温で長距離相関を持たない Cu 電子スピンによる磁性領域と核双極子磁場しか存在しない非磁性領域とに相分離していることがあきらかになった．

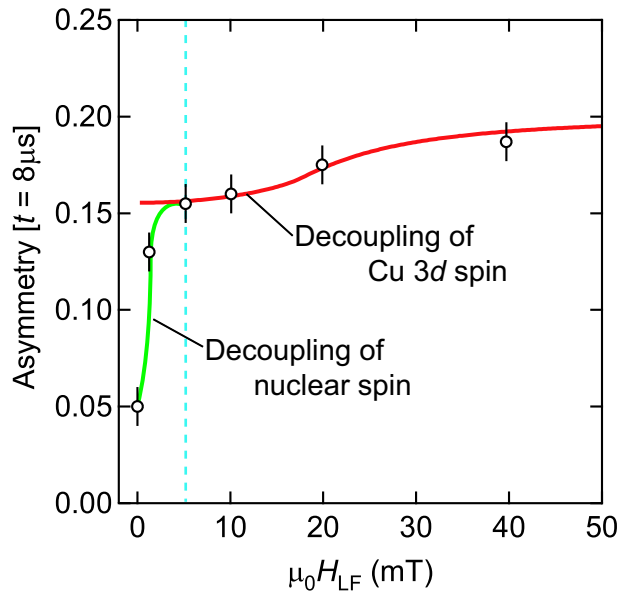


図 4.6: 時刻 $t=8 \mu s$ での Asymmetry [$=A(0)P_z(t)$] . 破線は $\mu_0 H_{LF}=5 \text{ mT}$ でそれより高磁場側では Cu 電子スピンのみのデカップリングと考えられる . Cu 電子スピンによるデカップリングは式 3.15 の関数を用いて解析し , その結果から平均の内部磁場の大きさ $\mu_0 H_{Local}=39(3) \text{ mT}$ と見積もることができる .

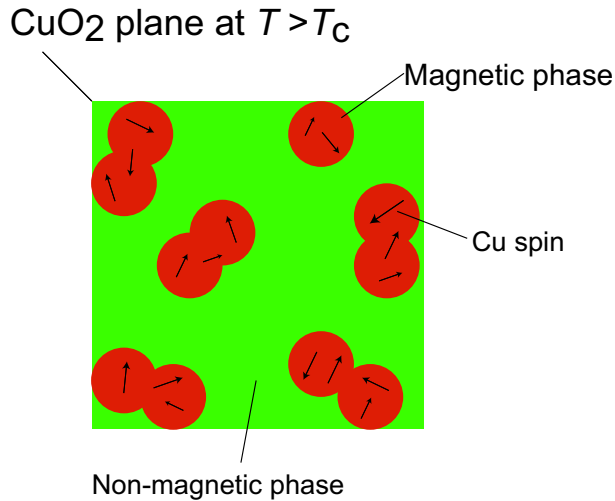


図 4.7: $Sr_{1-x}La_xCuO_2$ の常伝導状態での CuO_2 面の模式図 . 長距離相関を持たない Cu 電子スピンによる磁性領域と核双極子磁場しか存在しない非磁性領域とに相分離している様子 .

4.3 ミュオンサイトの決定

表面ミュオンを用いた μ SR 実験の場合には, 4.2 MeV の運動エネルギーをもったミュオンが試料中に打ち込まれる. 打ち込まれたミュオンは物質中で運動エネルギーを失い, 最終的に試料中で熱平衡にある安定な状態に落ち着く. 正ミュオン (μ^+) は正の電荷を帯びているので, 電気陰性度の高いイオンに引き寄せられる傾向がある. 試料が酸化物の場合にはミュオンは酸素イオンの近くに止まることが多く, 過去の文献によるとその O- μ ボンド間の距離は約 1 Å と計算されている [28, 29]. ミュオンと距離 r_i 離れた場所にある磁気モーメント μ_i がミュオンの位置に作る双極子磁場は,

$$H_i^{\text{dip}} = \frac{1}{r_i^3} \left(3 \frac{(\mu_i \cdot r_i) r_i}{r_i^2} - \mu_i \right) \quad (4.2)$$

で与えられる. 原子核が電気四重極モーメントをもつ時は, 原子核位置に電場勾配が存在し, 原子核は高速回転するので磁気双極子は電場勾配方向の成分のみを考えればよい. ZF- μ SR 実験での核双極子磁場の 2 次のモーメントは

$$\sigma_x^2 + \sigma_y^2 = \sum_i \overline{H_{i,z}^2 + H_{i,z}^2} = \frac{4}{3} I(I+1) \gamma_I^2 \hbar^2 \sum_i r_i^{-6} \sin^2 \Theta_i \quad (4.3)$$

となり, ZF- μ SR の緩和関数の $(\gamma_\mu \sigma_{\text{ZF}})^2$ は

$$\frac{1}{2} \gamma_\mu^2 (\sigma_x + \sigma_y)^2 = (\gamma_\mu \sigma_{\text{ZF}})^2 = \frac{4}{9} I(I+1) \gamma_I^2 \gamma_\mu^2 \hbar^2 \sum_i r_i^{-6} \quad (4.4)$$

となる.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の場合, 核磁気モーメントによる双極子磁場の 2 乗の総和 $(\gamma_\mu \sigma_{\text{ZF}})^2$ は久保・鳥谷部関数を用いたゼロ磁場スペクトルの解析から $\gamma_\mu \sigma_{\text{ZF}} = 0.223(1)$ MHz と求まっている. 試料内の核磁気の核磁気モーメントは既知であるため, 式 4.4 と表 4.1 の核磁気モーメントの値を用いてミュオンと原子核との距離を推測することができる. 自然存在度と組成比から核双極子磁場は主に Cu 原子核によるものと考え, $\gamma_\mu \sigma_{\text{ZF}} = 0.223$ MHz となるようなサイトと, 酸素原子から 1 Å の距離 $r_{\text{O}-\mu}$ をマッピングしたものを図 4.8(a) に示す. それぞれのグラフは $a \times a$ の単位格子で z は c 軸方向の距離となっている ($z=0$ が CuO_2 面, $z=0.5$ が Sr を含む面). 図 4.8(a) を見てわかるように $r_{\text{O}-\mu} = 1$ Å と $\gamma_\mu \sigma_{\text{ZF}} = 0.223$ MHz となるサイトが交差するような位置は $z=0.225$ 以下の場合の全てにみられる.

さらに母結晶 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ において Keren らによって報告された反強磁性状態での Cu 電子スピンによる双極子磁場の値 [26] を用いてミュオンサイトの絞り込みを試みる. $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ はネール温度 $T_N \sim 540$ K の反強磁性体であり, μ SR スペクトルには振動成分が出現し, その周波数は高温側では一成分だけであるが, 200 K より低温

表 4.1: 原子核磁気モーメント

元素名	自然存在度 (%)	磁気モーメント μ (核磁子 μ_N)
^{63}Cu	69.1	+2.2206
^{65}Cu	30.9	+2.3791
^{17}O	3.9×10^{-2}	-1.8930
^{138}La	0.09	+3.685
^{139}La	99.91	+2.7616
^{87}Sr	7	-1.0892

側で周波数の分裂が観測された．それぞれの周波数 (とミュオンが感じる内部磁場) は 17.9 MHz ($\mu_0 H_1 = 132$ mT) と 14.3 MHz ($\mu_0 H_2 = 106$ mT) であり, その体積分率比 (高周波数成分/低周波数成分) は 6 である．中性子散乱実験からは Cu 電子スピンの有効磁気モーメントは $0.51\mu_B$ と報告されている [27]．Cu 電子スピンによる双極子磁場を式 4.2 を用いて計算し, 図 4.8(a) に示した．今, 主成分として観測されている高周波数成分に注目すると, $z=0.225$ のとき $r_{\text{O}-\mu}=1\text{\AA}$, $\gamma_\mu\sigma_{\text{ZF}}$, $\mu_0 H_1$ が近い位置で存在するという結果となり, 多くのミュオンはこの付近に止まると予想される．

図 4.8(b) に $z=0.225$ のときのマッピングの拡大図を示す．これをみると $\mu_0 H_1$ と $\mu_0 H_2$ を示すサイトが非常に隣接している様子がわかる．Keren らの報告した 6 : 1 の体積分率比はこの物質が CuO_2 面間に Ca と Sr が Ca: Sr=6:1 で存在するためであると考えられるが, 高温から Ca と Sr のイオン半径の違いによって少しだけ違うサイトが二つ存在するならば振動数は T_N 以下で二種類観測されるはずである．しかし観測された周波数の温度依存性はそのようなふるまいを示していない．この物質では低温で構造相転移は報告されていないが, 低温にむかい徐々に格子定数が減少することが報告されている [30]．このことを考慮すると, 温度の低下とともに格子が収縮する過程で 200 K 付近から Sr を含む格子ではわずかにミュオンサイトがずれることで若干低い内部磁場を感じると予想される．図 4.8(c) に上述で予想した $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ のミュオンサイト (0.34, 0, 0.225) を示す (実際にはこのサイトと結晶学的に対称な位置全て) ．

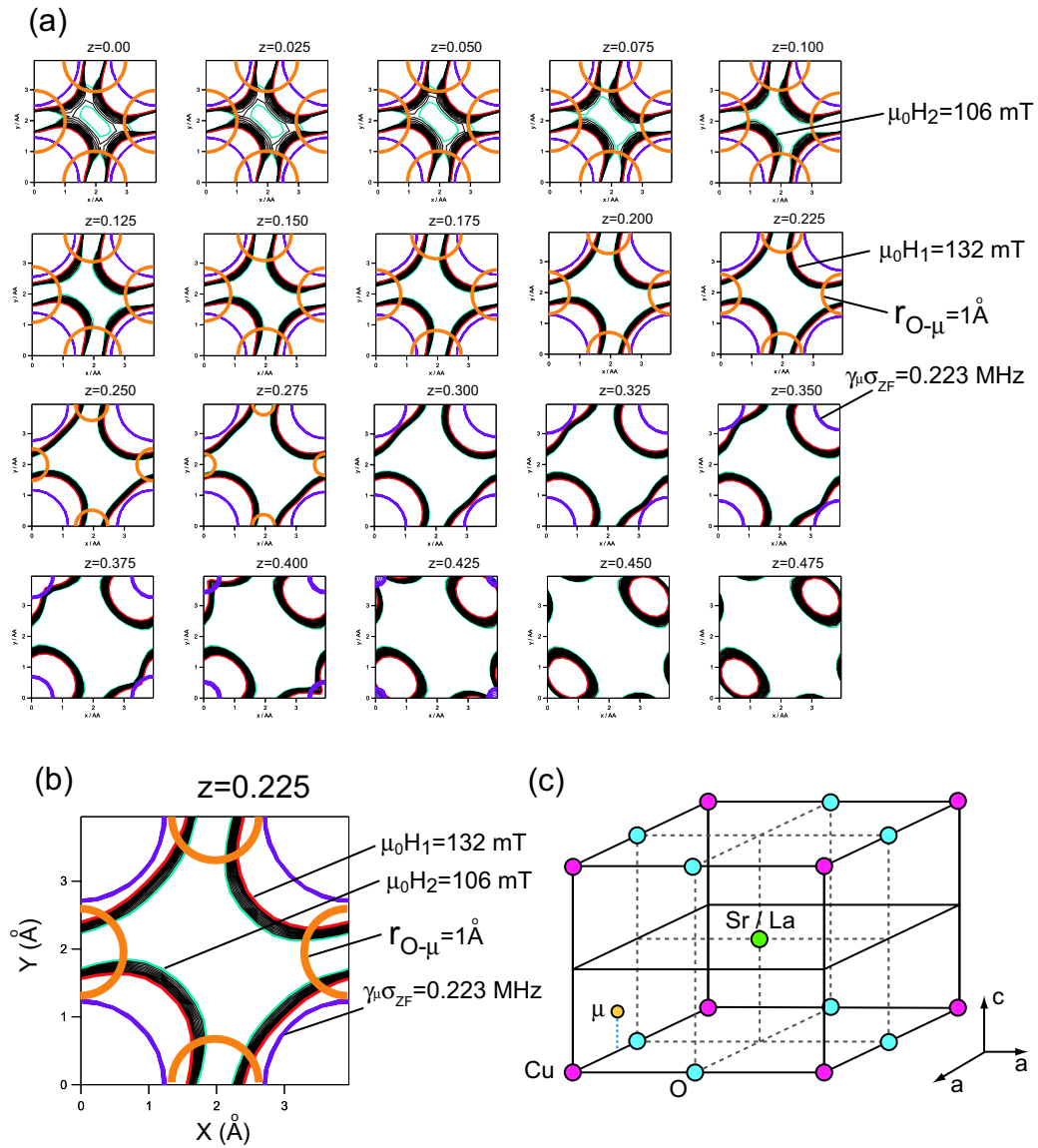


図 4.8: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ におけるミュオンサイト . (a) $\gamma_{\mu} \sigma_{\text{ZF}} = 0.223 \text{ MHz}$ となるサイト , 酸素原子から距離 1 \AA 離れた位置と , Cu 電子スピンの内部磁場の大きさがそれぞれ 132 mT , 106 mT となる位置を , c 軸方向に z を 0 から 0.475 までスキャンしたもの . ($z=0$ が CuO_2 面 , $z=0.50$ が Sr/La サイト) 縦軸および横軸は a 軸の単位格子長 (3.95 \AA) (b) $z=0.225$ における計算値 . (c) 予想されるミュオンサイト (実際にはこのサイトと結晶学的に対称な位置全てのサイト) .

4.4 横磁場 μ SR 測定結果 (常伝導状態)

μ SR 測定はカナダの TRIUMF 研究所にある M15 ビームラインで行なった．横磁場での測定では HiTime というスペクトロメーターを使用し，実験に用いた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の試料サイズは直径 8 mm，厚さ 1 mm 程度で，円盤型の面に垂直にミュオンビームを入射した (図 4.9)．図 4.10 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 6 T の横磁場下での FFT ス

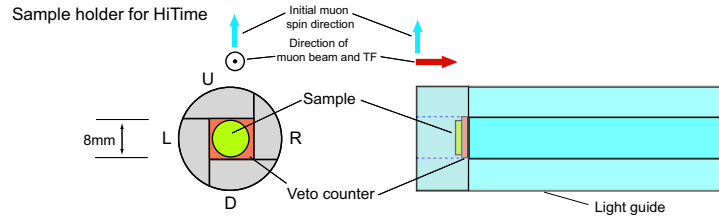


図 4.9: 横磁場実験に用いた Hi-Time と呼ばれるスペクトロメーターの試料ホルダーとその近傍にあるカウンターの正面図と側面図．U,D,L,R はそれぞれ上下左右のカウンターでミュオンビームの上流側からみた位置により決定している．測定可能な試料は 8 mm×8 mm 程度までの大きさで試料に当たらないミュオンは Veto カウンターに当たり，電気回路的に取り除くことができるため，バックグラウンドの少ないデータを得ることが可能となる．それぞれのカウンターの後方にはライトガイドが接続され，シンチレーションカウンターからでた光を光電子増倍管へ運ぶ．

ペクトルを示す．室温付近で明確に観測される中央の線幅の狭い周波数ピーク (A) は原子核磁気双極子モーメントによる非常に弱い内部磁場しか存在しない領域 (非磁性領域) である．そのためこの領域に止まったミュオンは外部磁場とほぼ同程度の大きさの磁場を感じてラーモア歳差運動を行なう．温度と低下とともに 300 K から 50 K 付近で非磁性相ピークの正方向側に線幅の広いピーク (B) が徐々に発達してくる様子が観測される．これは試料内に非磁性領域とは異なる磁場分布を持つ磁性領域が発達してきたことを意味しており， $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の常伝導状態で相分離が起こっているという証拠である．

図 4.11 に 50 K での FFT スペクトルの磁場依存性を示す．外部磁場の大きさを上げると中心位置からの磁性相ピークのシフトが大きくなり二種類のピークの分離を確認できる．一方，低磁場では非磁性相ピークを中心位置やその線幅が非磁性相ピークに接近し重なってしまう．常伝導状態 ($T > T_c$) の μ SR スペクトルは以下にある二成分のガウス緩和関数を用いて解析を行なった．

$$P_n(t) = \sum_{i=1}^2 f_i \exp(-\sigma_i^2 t^2) \cos(2\pi\nu_i t + \phi), \quad (4.5)$$

$i=1, 2$ は磁性成分，非磁性成分に対応している． f_i, σ_i はそれぞれ各相の体積分率に対応する量とその成分の緩和率であり， ν_i はラーモア歳差運動の振動数， ϕ はミュオンス

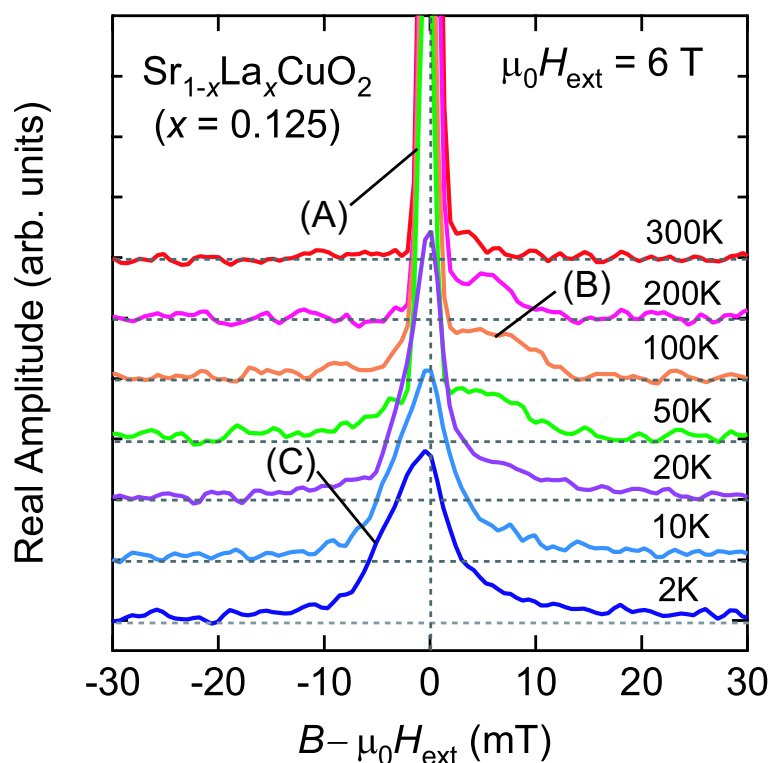


図 4.10: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 6 T での FFT スペクトルの温度依存性 (縦軸方向にオフセット有り)。(A) は核磁気モーメントしか観測されない非磁性領域からのシグナルでその領域に止まったミュオンは外部磁場とほぼ同じ大きさで回転するため鋭いシグナルとなる。(B) は Cu 電子スピンによる磁性相によるもので、ピークを中心は正方向にシフトしている。(C) は T_c 以下で出現する磁束格子状態での磁場分布を反映したシグナル。

ピンの初期位相である。図 4.12 に 6 T の温度依存性，図 4.13 に 50 K での磁場依存性の解析結果を示す。ここで体積分率は $f_i/(f_1 + f_2)$ として見積もった。図 4.12(a) にある体積分率の温度依存性をみると室温付近から温度の低下とともに非磁性相の体積分率が減少していき，逆に磁性領域が発達してくるといふ零磁場測定と一致する結果が得られた。この磁性領域は 50 K で試料の約半分を占めるまで発達する。またこの磁性相の体積分率，緩和率は共に低温に向けて単調に増加する。FFT スペクトルのピーク位置を示す周波数は温度に依らずほぼ一定である。50 K の温度依存性の結果をみていくと磁性相の体積分率や，外部磁場の周波数 ($\nu_{\text{ext}} \simeq \nu_2$) に対する磁性相の周波数 ($\nu_{\text{M}} = \nu_1$) のずれ ($(\nu_{\text{M}} - \nu_{\text{ext}})/\nu_{\text{ext}}$) が磁場に依らずほぼ一定であることがわかる。

$x=0.10, 0.15$ 試料に関しても同様の測定および解析を行なった。その FFT スペクトル，各パラメーターの温度・磁場依存性を図 4.14~ 4.21 に示す。各パラメーターの変化

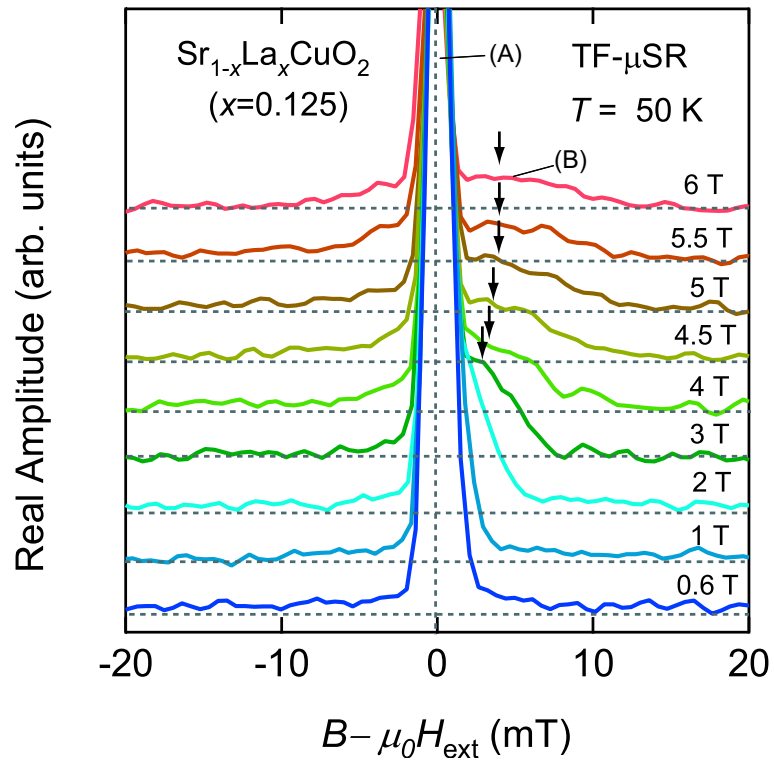


図 4.11: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 50 K での FFT スペクトルの磁場依存性 (縦軸方向にオフセット有り) . 矢印は磁性相 (B) のピーク位置を示しており, 高磁場に向かうにつれて非磁性相 (A) のピークからはっきりと分離して観測されている .

はほぼ $x=0.125$ 試料でのふるまいとほとんど変わらないが $x=0.10$ 試料は他の二つの試料より磁性相の体積分率が 10% 程度高いという結果が得られた .

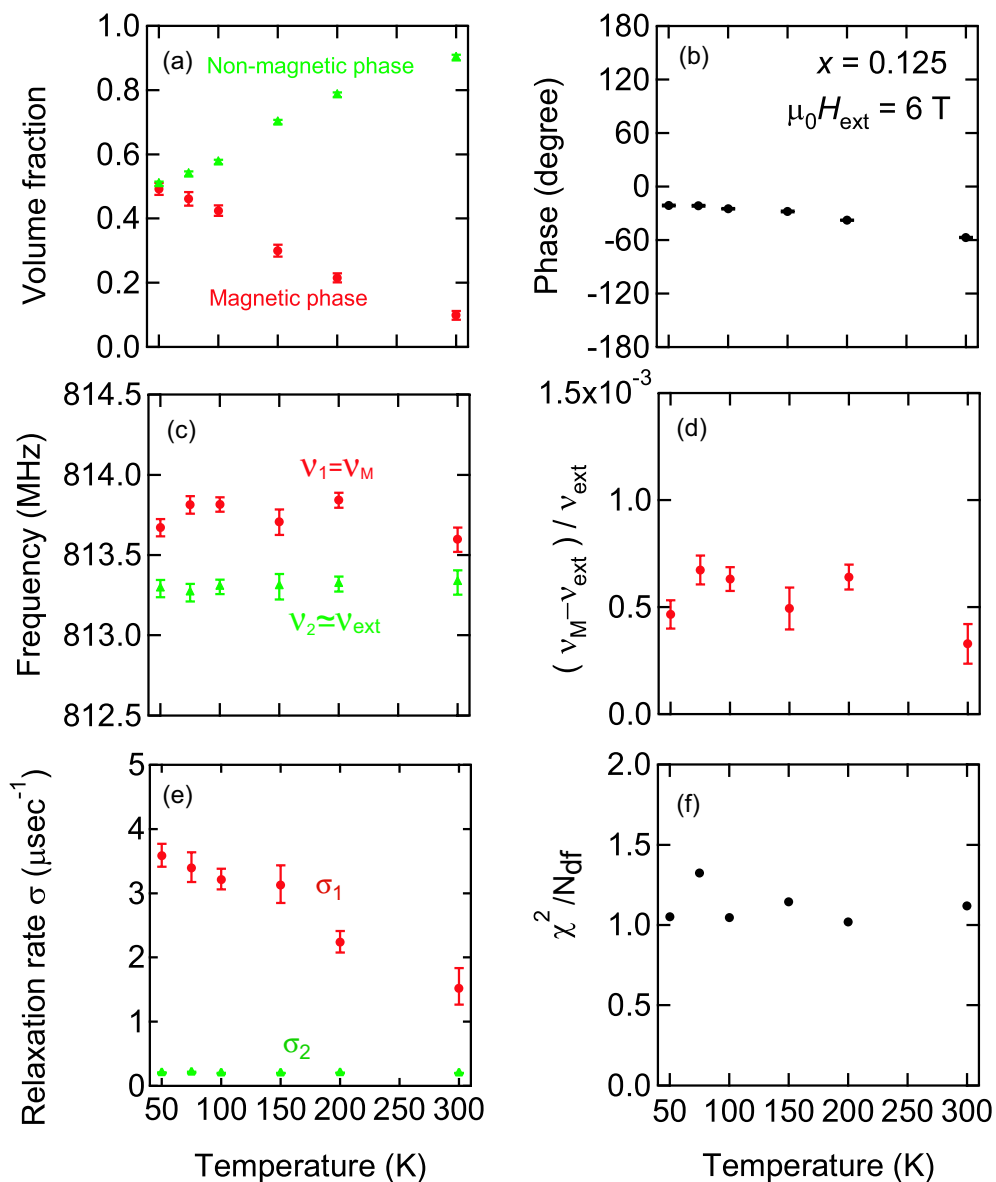


図 4.12: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 6 T での温度依存性 . (a) 磁性領域と非磁性領域の体積分率 . (b) ミュオンスピンの初期位相 . (c) 各成分の周波数 . (d) 磁性成分周波数の非磁性成分の周波数 (\approx 外部磁場周波数) からのシフト . (e) 各成分の緩和率 . (f) カイ 2 乗を系の自由度で割った値 .

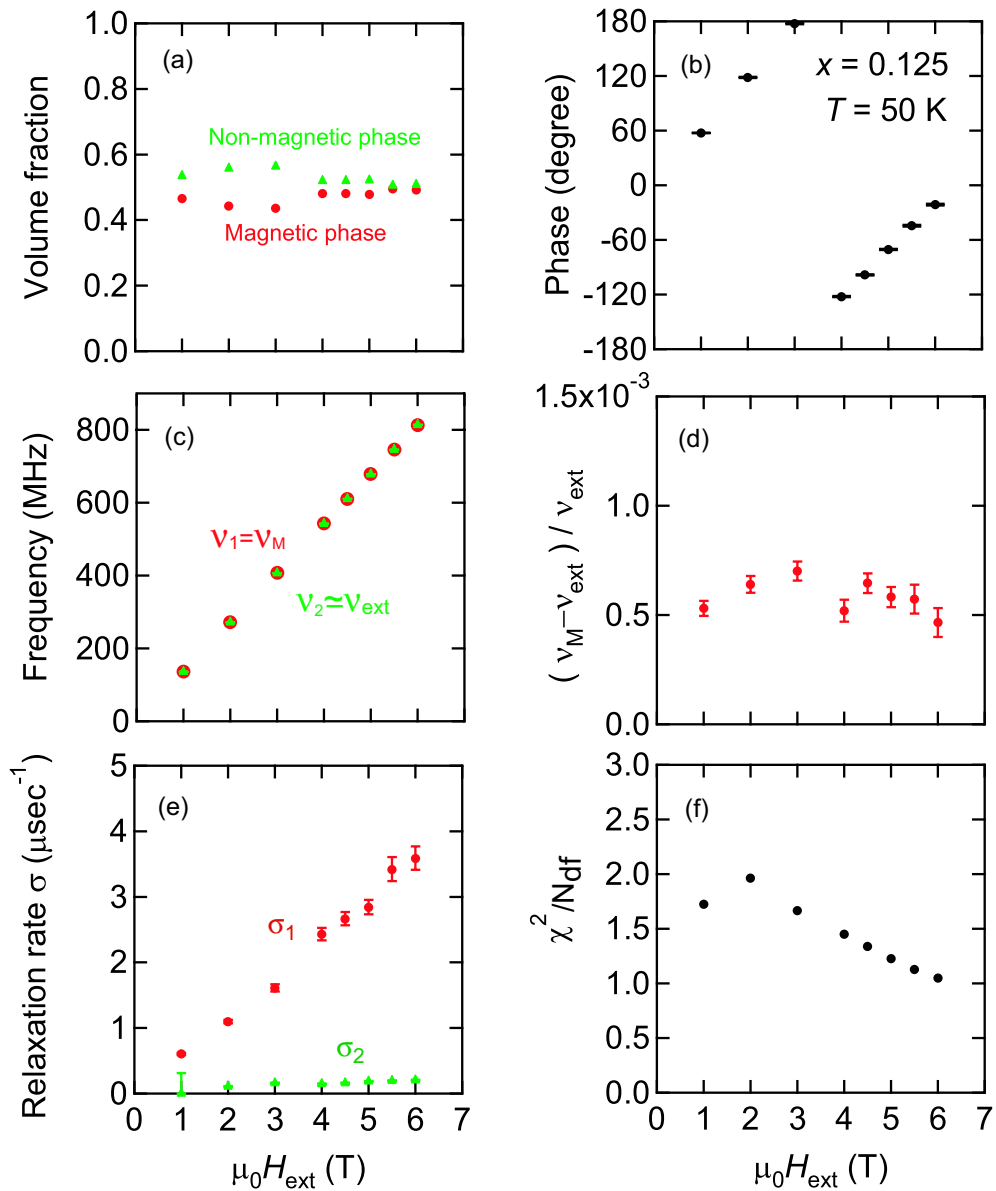


図 4.13: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 50 K での磁場依存性. (a) 磁性領域と非磁性領域の体積分率. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 各成分の周波数. (d) 磁性成分周波数の非磁性成分の周波数 (\approx 外部磁場周波数) からのシフト. (e) 各成分の緩和率. (f) カイ 2 乗を系の自由度で割った値.

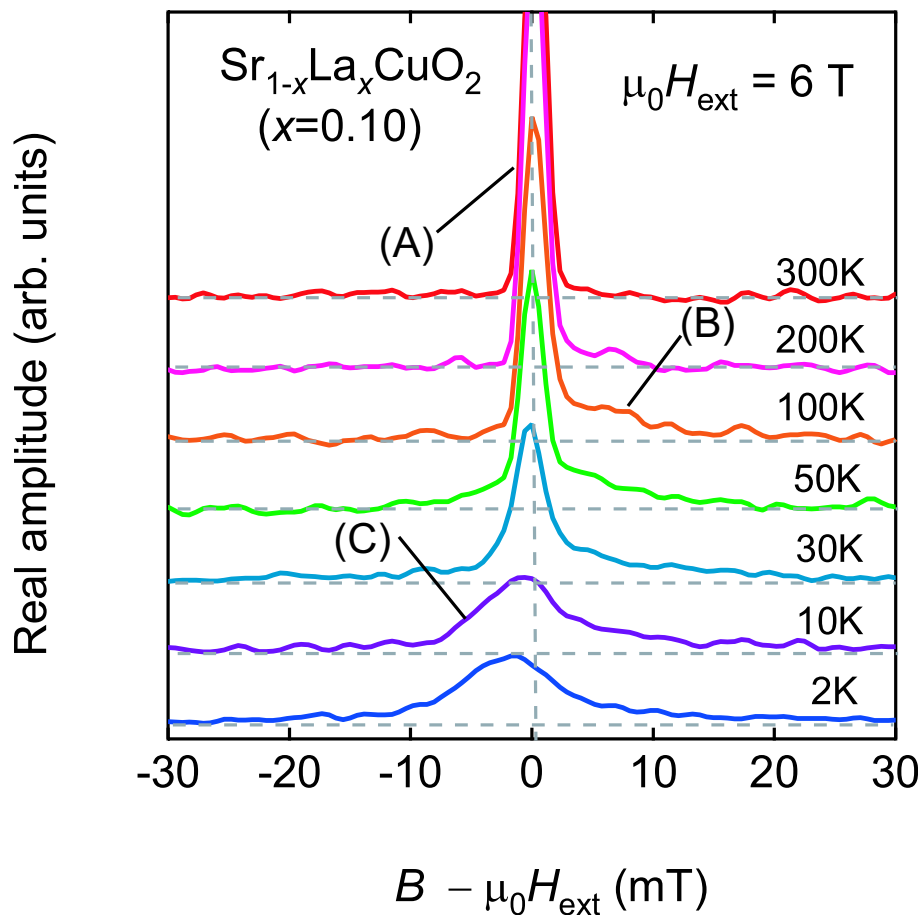


図 4.14: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の 6 T での FFT スペクトルの温度依存性 (縦軸方向にオフセット有り) . (A) は核磁気モーメントしか観測されない非磁性領域に止まったミュオンによるほぼ外部磁場と同じ大きさの鋭いシグナル . (B) ピークの中心を正方向にもつ , Cu 電子スピンによる磁性相からの寄与によるシグナル . (C) T_c 以下での磁束格子状態での磁場分布からのシグナル .

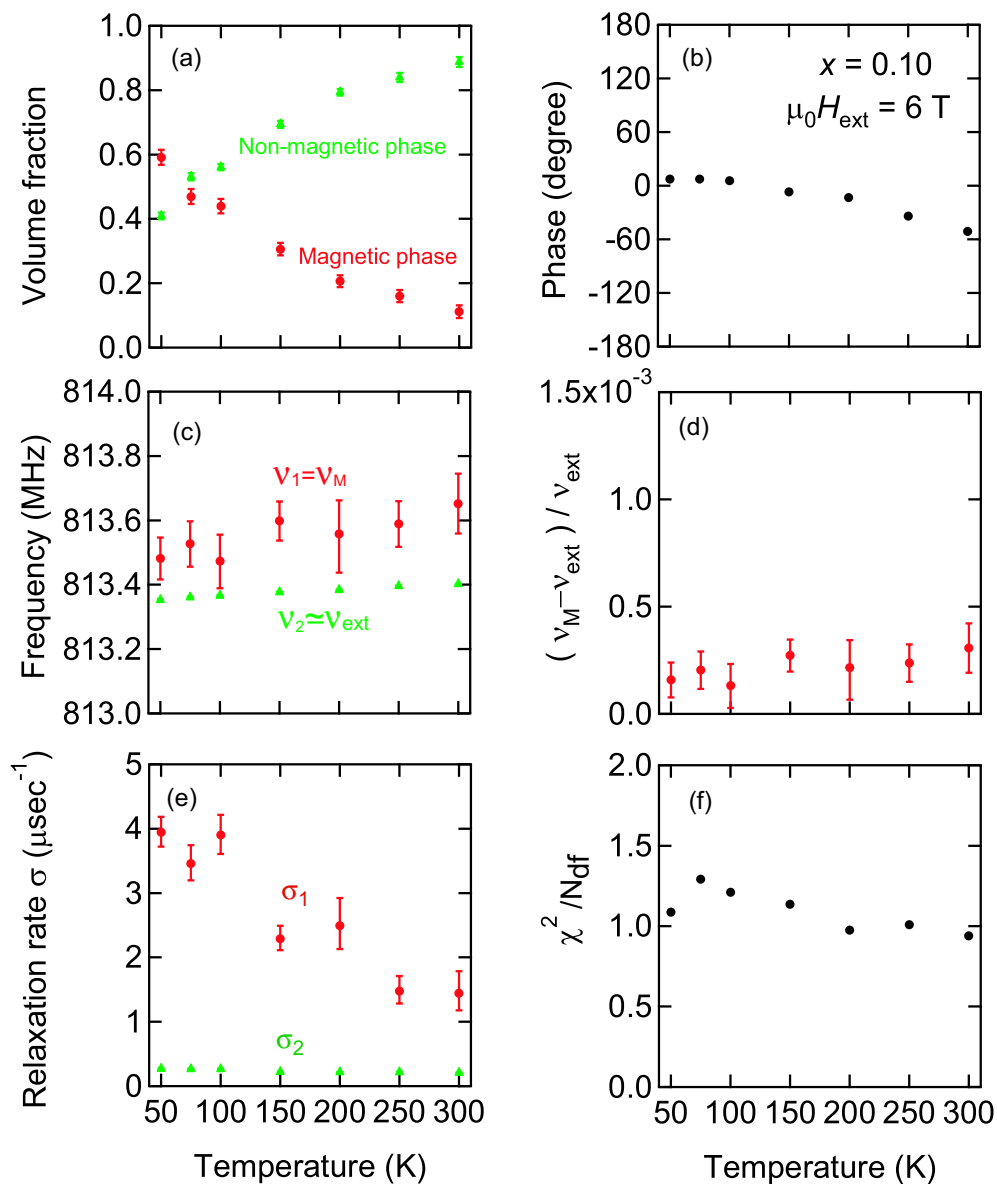


図 4.15: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の 6 T での温度依存性 . (a) 磁性領域と非磁性領域の体積分率. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 各成分の周波数. (d) 磁性成分周波数の非磁性成分の周波数 (\approx 外部磁場周波数) からのシフト. (e) 各成分の緩和率. (f) カイ 2 乗を系の自由度で割った値.

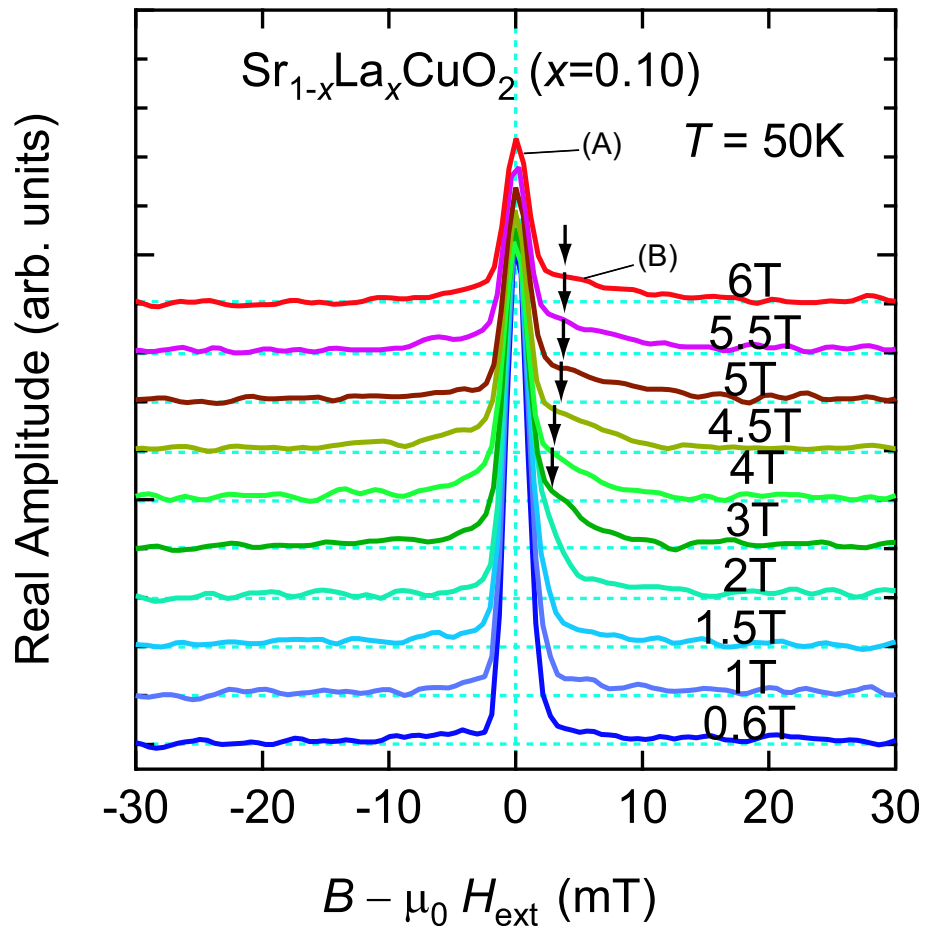


図 4.16: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の 50 K での FFT スペクトルの磁場依存性 (縦軸方向にオフセット有り) . 矢印は磁性相 (B) のピーク位置で高磁場に向かうにつれて非磁性相 (A) のピークからはっきりと分離して観測されている .

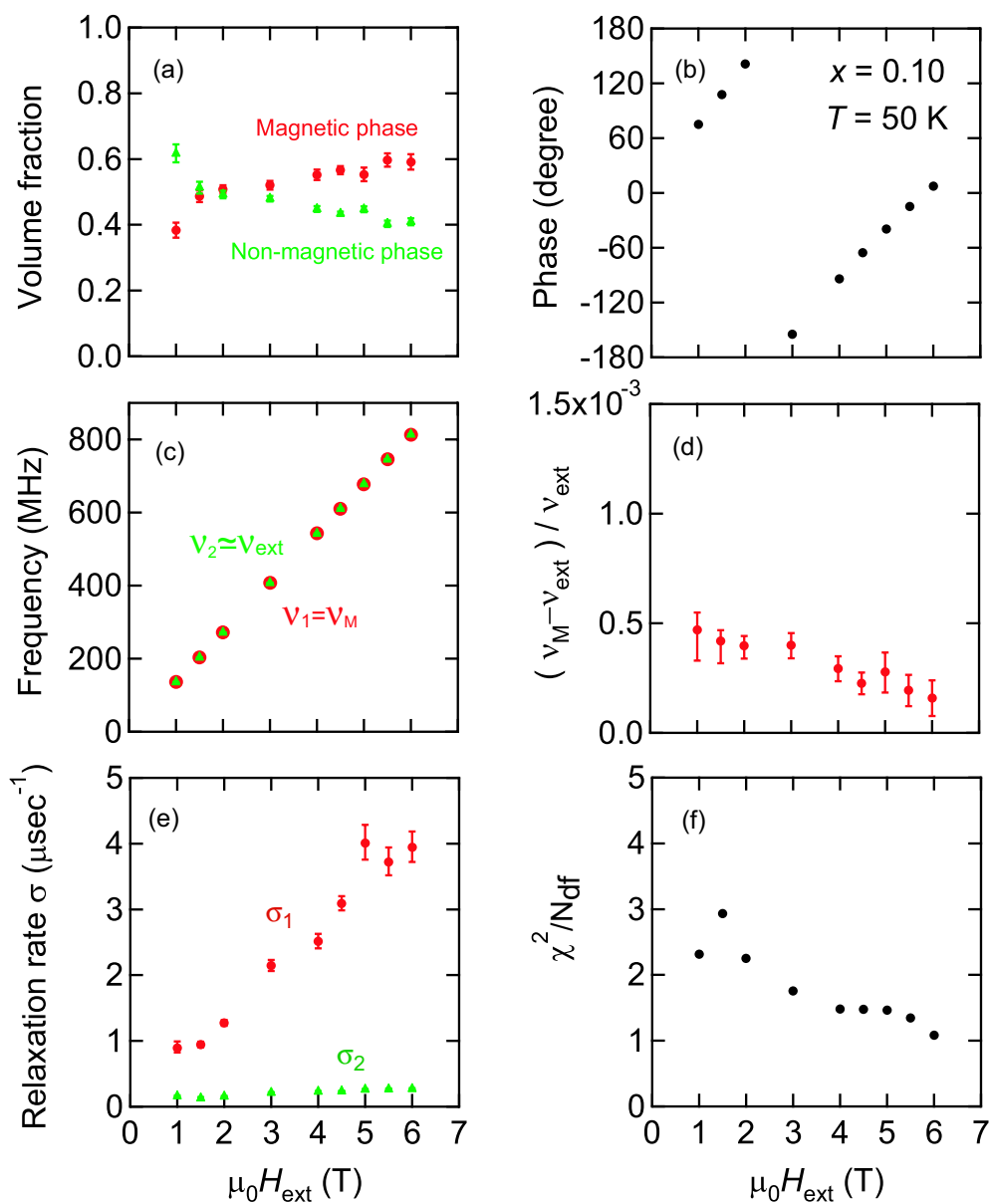


図 4.17: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の 50 K での磁場依存性 (a) 磁性領域と非磁性領域の体積分率. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 各成分の周波数. (d) 磁性成分周波数の非磁性成分の周波数 (\approx 外部磁場周波数) からのシフト. (e) 各成分の緩和率. (f) カイ 2 乗を系の自由度で割った値.

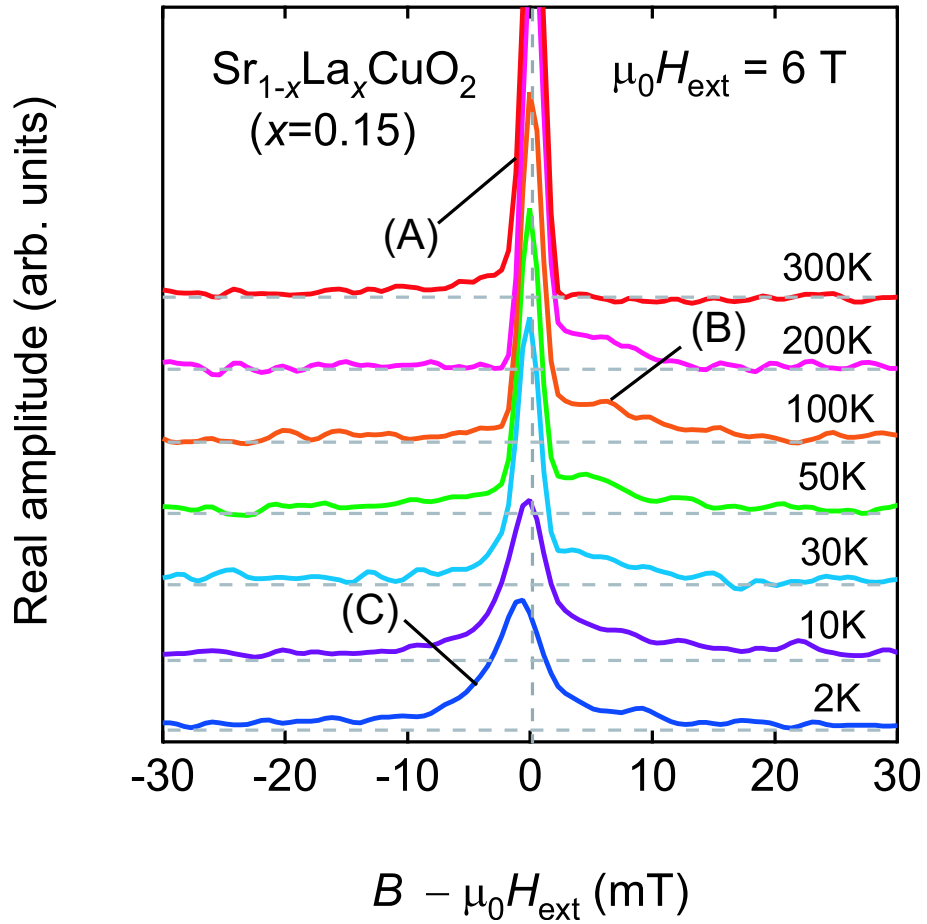


図 4.18: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の 6 T での FFT スペクトルの温度依存性 (縦軸方向にオフセット有り) . (A) は核磁気モーメントしか観測されない非磁性領域に止まったミュオンによるほぼ外部磁場と同じ大きさの鋭いシグナル . (B) ピークの中心を正方向にもつ , Cu 電子スピンによる磁性相からの寄与によるシグナル . (C) T_c 以下の磁束格子状態での磁場分布からのシグナル .

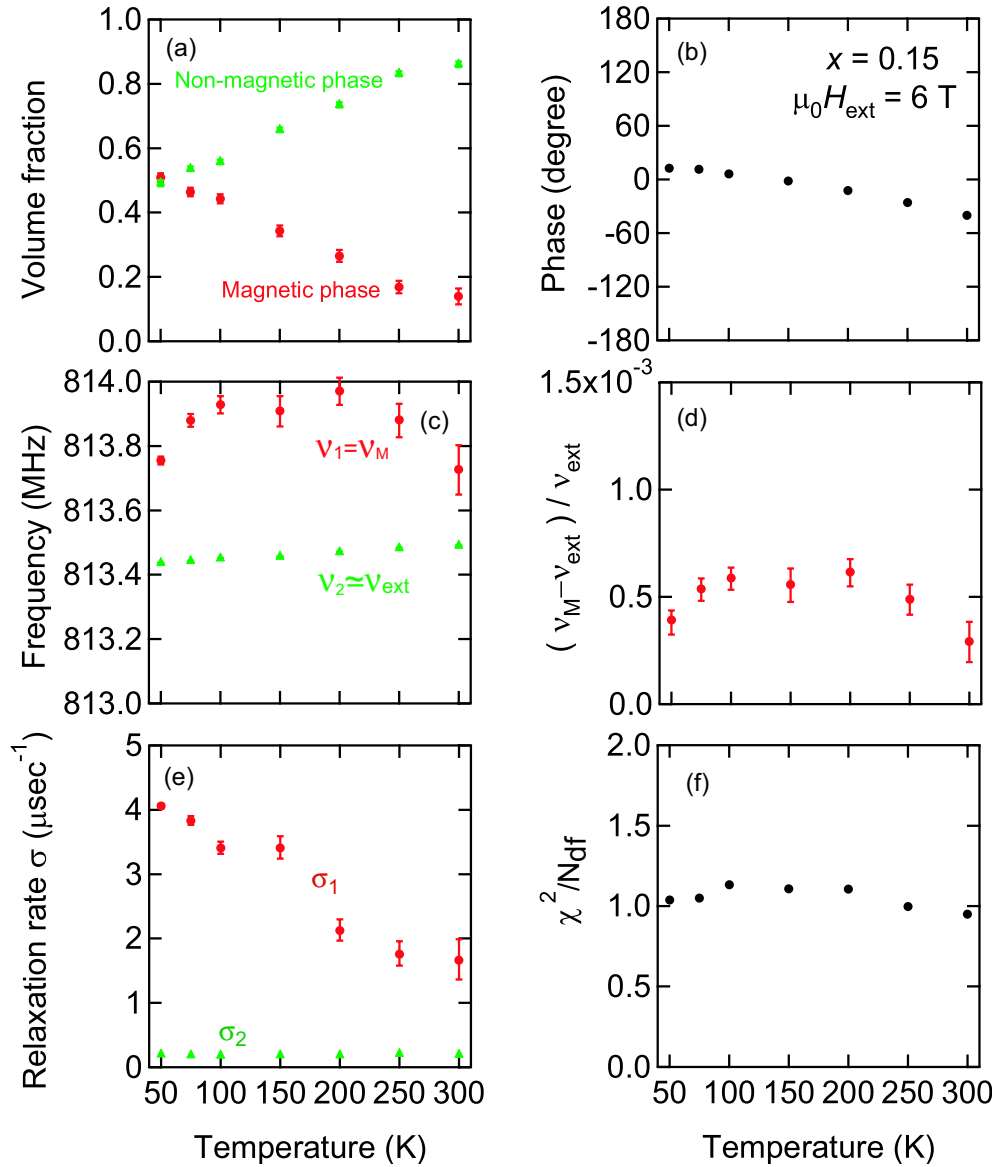


図 4.19: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の 6 T での温度依存性 (a) 磁性領域と非磁性領域の体積分率. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 各成分の周波数. (d) 磁性成分周波数の非磁性成分の周波数 (\approx 外部磁場周波数) からのシフト. (e) 各成分の緩和率. (f) カイ 2 乗を系の自由度で割った値.

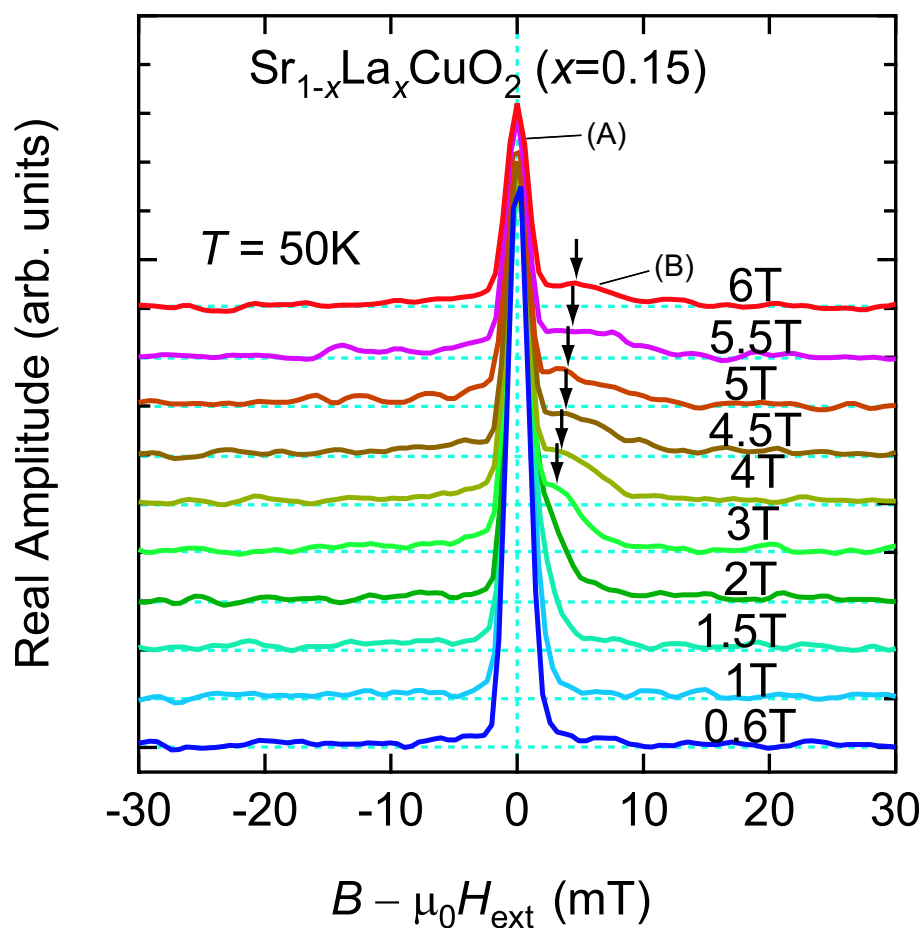


図 4.20: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の 50 K での FFT スペクトルの磁場依存性 (縦軸方向にオフセット有り) . 矢印は磁性相 (B) のピーク位置で高磁場に向かうにつれて非磁性相 (A) のピークからはっきりと分離して観測されている .

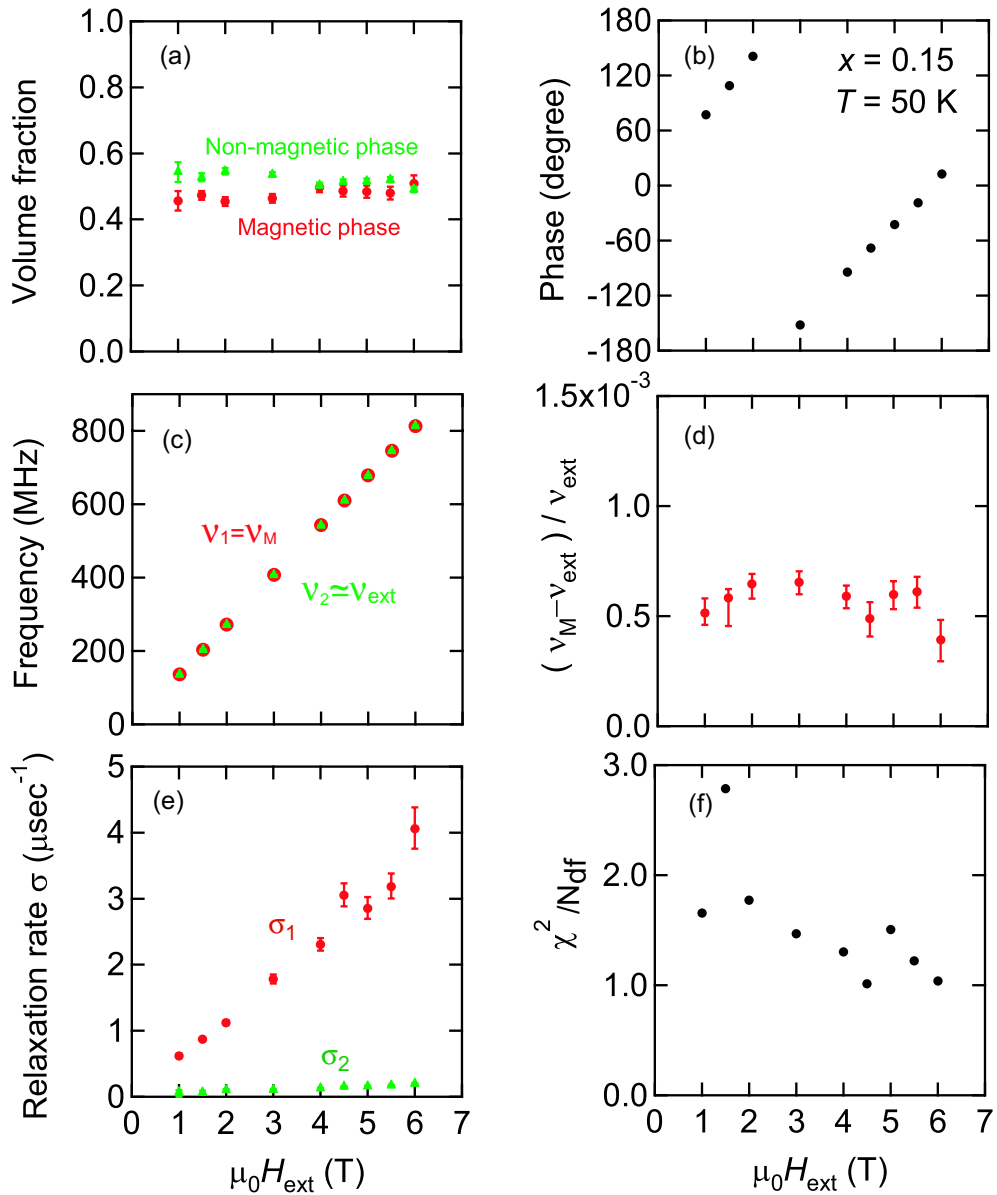


図 4.21: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の 50 K での磁場依存性 . (a) 磁性領域と非磁性領域の体積分率. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 各成分の周波数. (d) 磁性成分周波数の非磁性成分の周波数 (\approx 外部磁場周波数) からのシフト. (e) 各成分の緩和率 . (f) カイ 2 乗を系の自由度で割った値.

4.5 横磁場 μ SR 測定結果 (磁束格子状態)

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$)

これまでの測定から $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では常伝導状態で磁性相と非磁性相とに相分離していることがわかっている．図 4.10 で T_c より低温では負の方向にピーク位置をもつ磁束格子形成によるピーク (c) が出現する．そのため T_c 以下の磁束格子状態では図 4.22 に示すように磁束格子相，磁性相，非磁性 (バックグラウンド) 相の三成分を仮定する．ここで磁束格子相は前述の modified-London モデルを用いる．

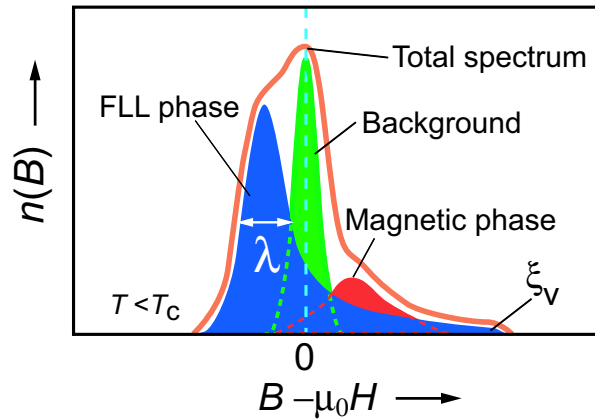


図 4.22: 磁束格子状態での解析モデル．modified-London モデルによる非対称な磁場分布の磁束格子相，非磁性 (バックグラウンド) 相，高磁場側にピーク中心を持つ磁性相の三成分を重ね合わせた解析モデル．

実際には時間スペクトルを以下の緩和関数を用いて解析を行なった．

$$P(t) = f_v \exp(-\sigma_p^2 t^2) \int n(B) \exp[i(\gamma_\mu B t + \phi)] dB + P_n(t), \quad (4.6)$$

ここで， f_v は磁束格子相の体積分率を表し $P_n(t)$ は式 4.5 である．磁場密度分布 $n(B)$ は式 3.28 の $B(r)$ を用いて

$$n(B) = \langle \delta(B - B(r)) \rangle_r \quad (4.7)$$

というデルタ関数の平均で与えられる． σ_p は磁束のピンングによる磁束格子の歪みと核双極子磁場による線幅の増加であり，ピンングによる磁束格子歪みを最も低くするため T_c 以下の測定は全て磁場中冷却後に行なっている． $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の磁束格子の対称性は現段階では未知であり銅酸化物の中には印可する磁場の大きさによって変化する物質も

報告されている [31, 32]. しかし今回の実験では Nb_3Sn で報告されているような磁束格子の対称性の変化による明確なスペクトルの変化 [33] が観測されていないことから解析では磁束格子の形を三角格子と仮定して行なっている. 図 4.23 は $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の各磁場での 2 K と 50 K の FFT スペクトルであり, 図 4.24 は $\mu_0 H = 4.5$ T での最小二乗法による各パラメーターの χ^2 の変化を示したものである. 解析では図 4.24 のようにパラメーターを徐々に変化し, χ^2 が最も小さくなるようなパラメーターを算出している. FFT スペクトルであり, 図 4.25, 4.26 は測定で得られた時間スペクトルと解析によって決定した緩和関数曲線を回転座標系 (Rotating reference frame: RRF) でプロットしたものである. 図 4.27 に各パラメーターの磁場依存性を示す. 高磁場側での Asymmetry の減少は, 高磁場になるにつれて振動周波数が高くなると装置の時間分解能が不足してきてその結果実際よりも振幅が小さい振動として観測され, Asymmetry が失われると考えられる. 我々が見積もった磁場侵入長 λ は外部磁場による増加傾向がみられる. 磁場侵入長の磁場依存性については次章で詳しく考察する. ξ_v は磁場による減少がみられるが, これは磁場が高くなるにつれ磁束同士の相互作用が強まることによって実効的な磁束コアが収縮するためと理解できる [15]. σ_p は高磁場に向かって減少するふるまいをみせる. これは高磁場では磁束がより密に接近してくるため, 磁束格子の歪みが抑えられてくることによるものと考えられる. 磁性相の緩和率 σ_M は低磁場へ向かうほど増加傾向がみられるが 1 T 以下で不連続がみられる. 体積分率の変化については次章で考察する.

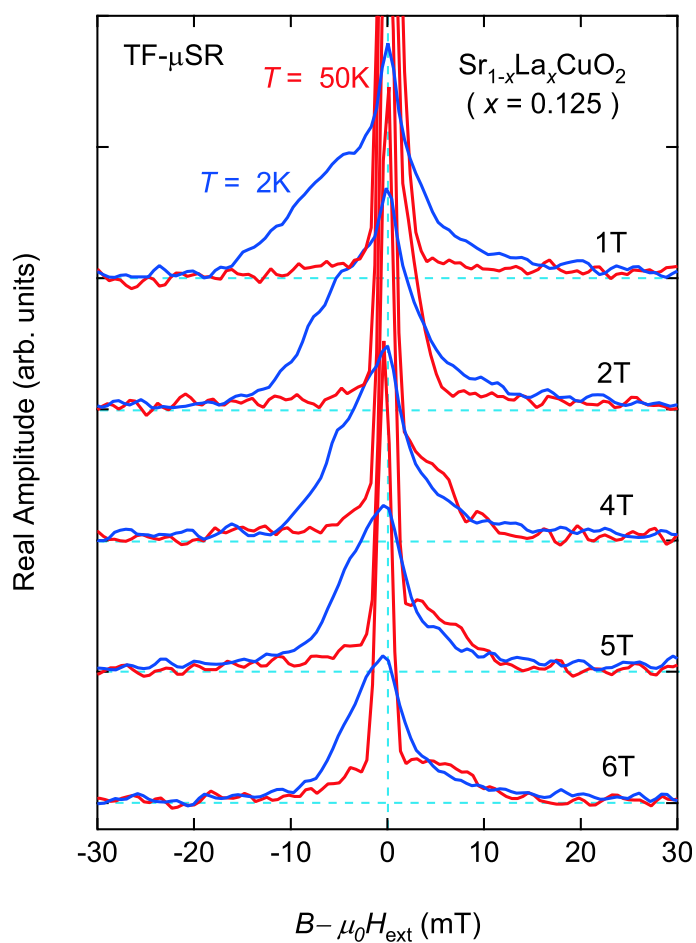


図 4.23: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の各磁場での 2 K と 50 K の FFT スペクトル．各磁場ごとに縦方向のオフセット有り．高磁場に比べて低磁場の方が磁束密度が低いために磁束格子による磁場分布の線幅は広くなる．

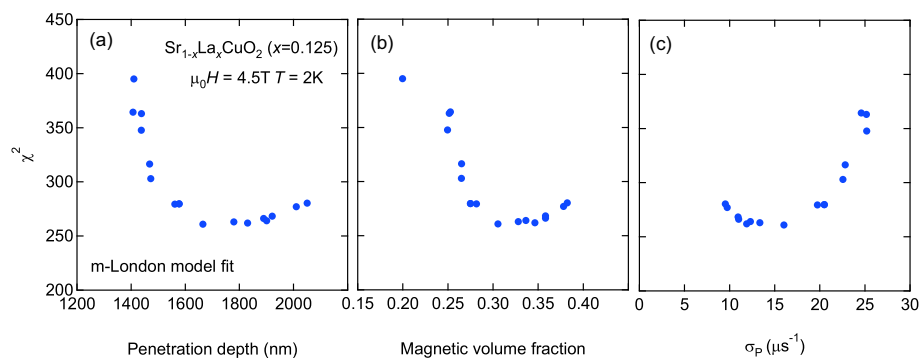


図 4.24: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 4.5 T での最少二乗法による各パラメーターの χ^2 の変化．(a) 磁場侵入長，(b) 磁気体積分率，(c) ピニングによる緩和率．

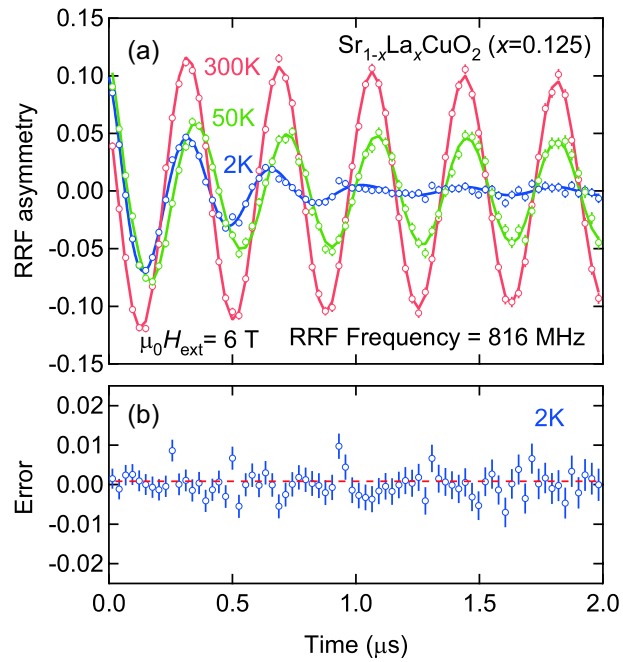


図 4.25: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 6 T での (a) 回転座標系でプロットした時間スペクトルと (b) 2 K での解析曲線の誤差.

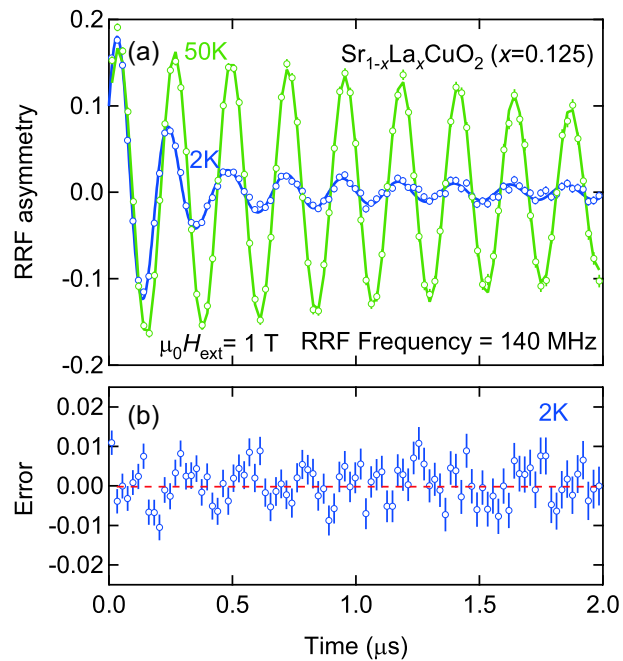


図 4.26: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) の 1 T での (a) 回転座標系でプロットした時間スペクトルと (b) 2 K での解析曲線の誤差.

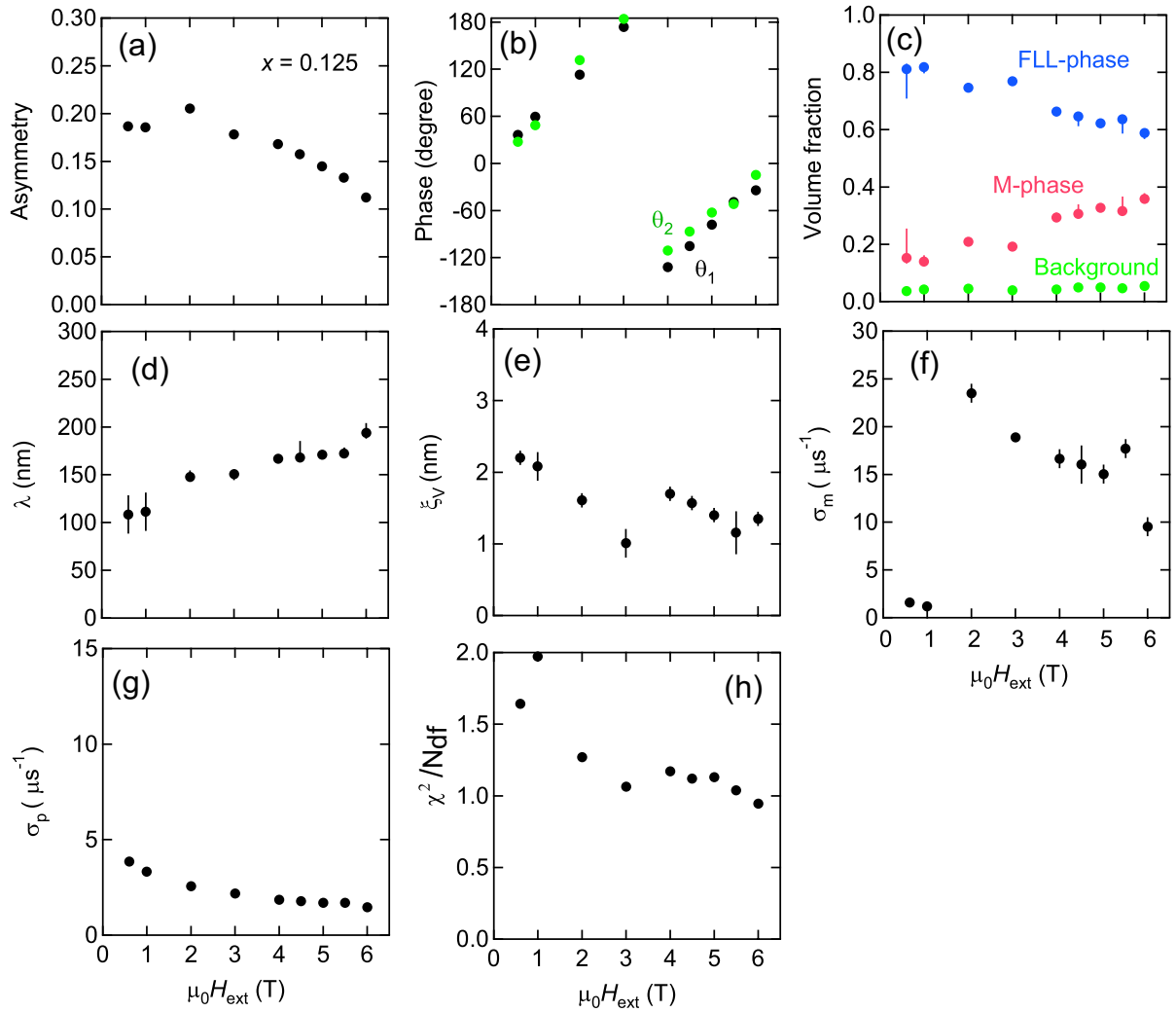


図 4.27: $x=0.125$ 試料の三成分解析で得られた各パラメータの磁場依存性. (a) 初期 Asymmetry. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 磁束格子相, 磁気相およびバックグラウンドの体積分率. (d) 磁場侵入長 (e) カットオフパラメータ (f) 磁気相の緩和率 (g) 磁束のピンングによる緩和率 (h) カイ 2 乗を系の自由度で割った値. 低磁場で磁気相の線幅が大きく広がっていくため (f) の磁気相の緩和率が σ_m が低磁場 (0.6, 1 T) で外れている.

$x=0.10, 0.15$ 試料についても同様の測定と解析を行なったので結果を以下に示す。

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$)

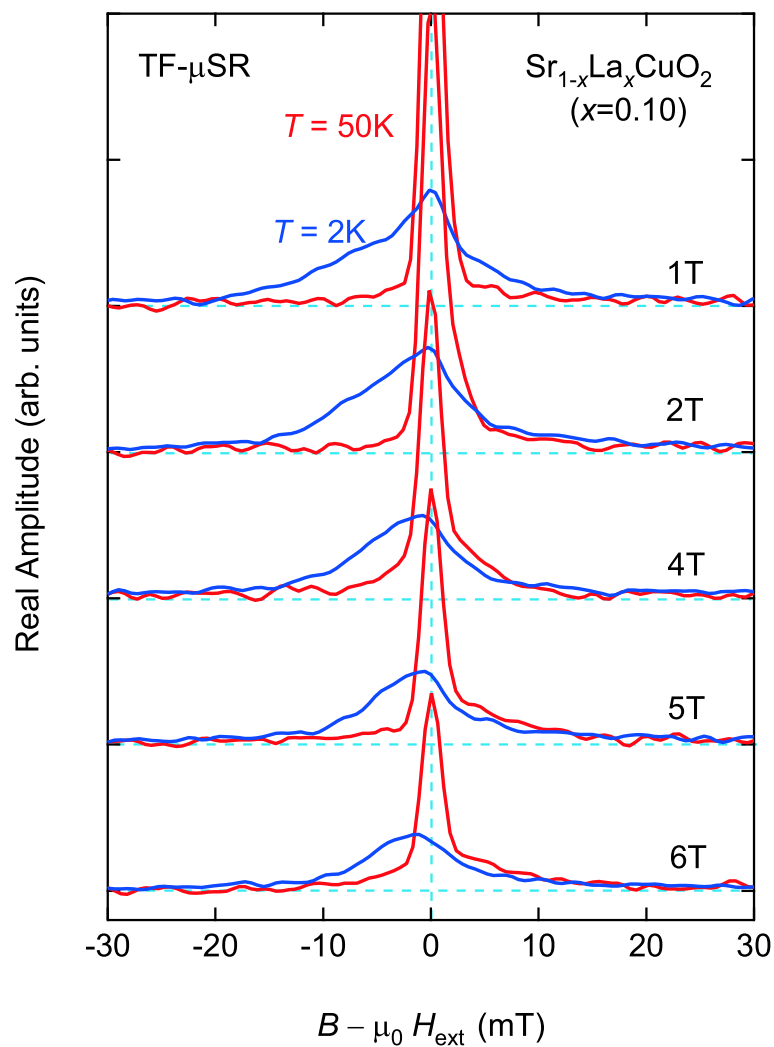


図 4.28: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の各磁場での 2 K と 50 K の FFT スペクトル . 各磁場ごとに縦方向のオフセット有り . $x=0.125$ 試料と同様に高磁場に比べて低磁場の方が磁束格子による磁場分布の線幅が広がっていく .

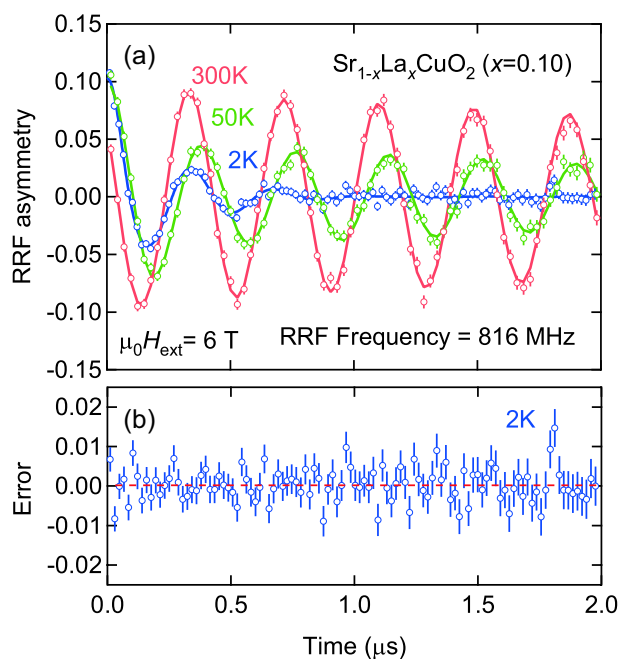


図 4.29: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の 6 T での (a) 回転座標系でプロットした時間スペクトルと (b) 2 K での解析曲線の誤差.

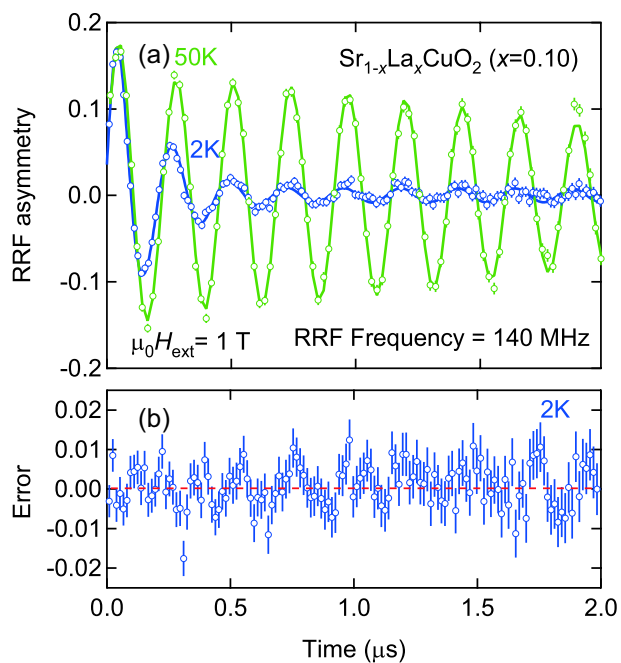


図 4.30: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) の 1 T での (a) 回転座標系でプロットした時間スペクトルと (b) 2 K での解析曲線の誤差.

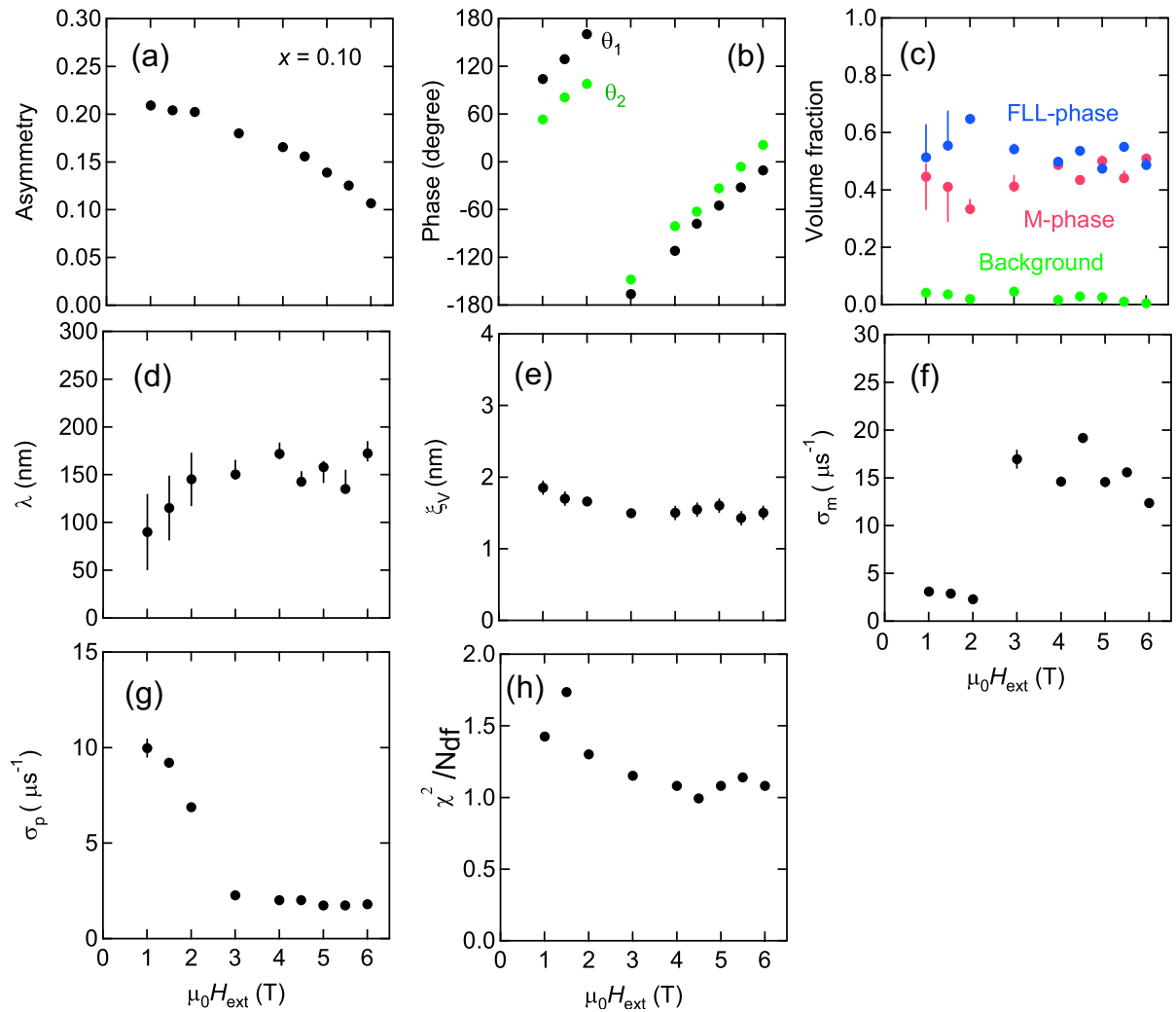


図 4.31: $x=0.10$ 試料の三成分解析で得られた各パラメーターの磁場依存性. (a) 初期 Asymmetry. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 磁束格子相, 磁気相およびバックグラウンドの体積分率. (d) 磁場侵入長 (e) カットオフパラメーター (f) 磁気相の緩和率 (g) 磁束のピンングによる緩和率 (h) カイ 2 乗を系の自由度で割った値. (f) の磁性相の緩和率 σ_M が低磁場で外れ, その分の緩和が (g) の磁束のピンングによる線幅の増大による σ_p に影響している.

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$)

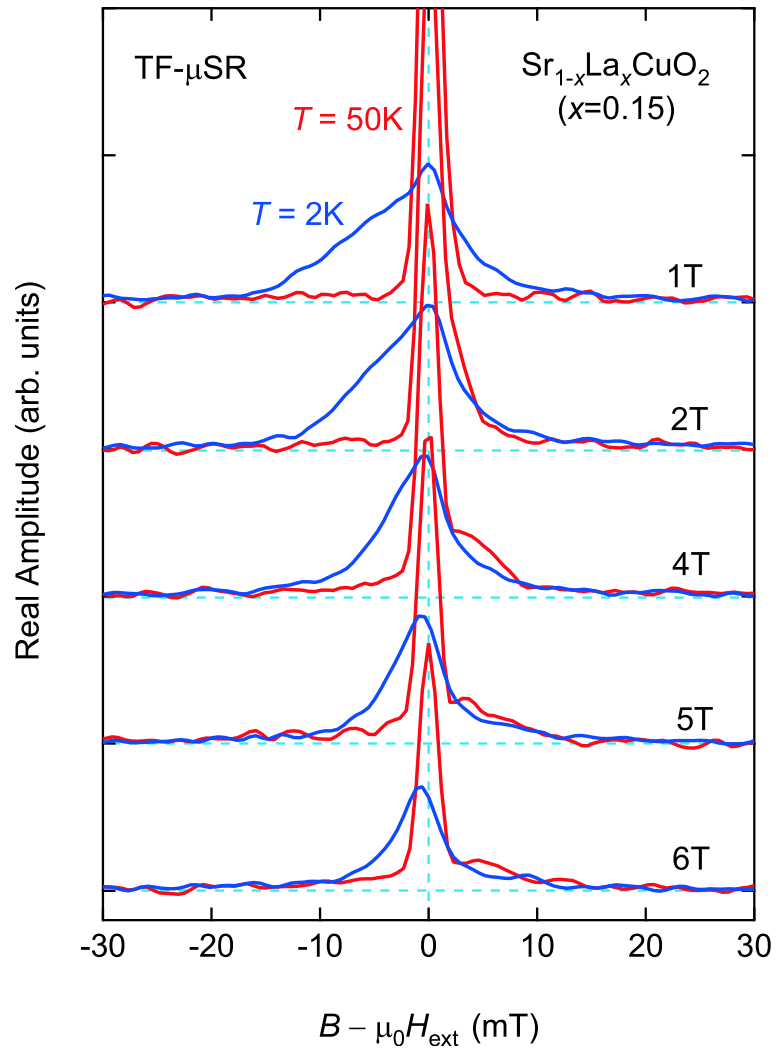


図 4.32: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の各磁場での 2 K と 50 K の FFT スペクトル . 各磁場ごとに縦方向のオフセット有り . $x=0.10$, 0.125 試料と同様に高磁場に比べて低磁場の方が磁束格子による磁場分布の線幅が広がっていく .

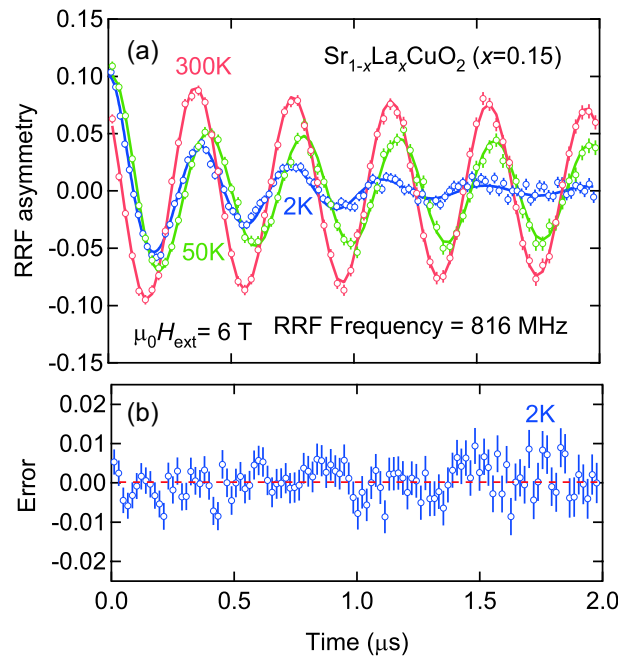


図 4.33: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の 6 T での (a) 回転座標系でプロットした時間スペクトルと (b) 2 K での解析曲線の誤差.

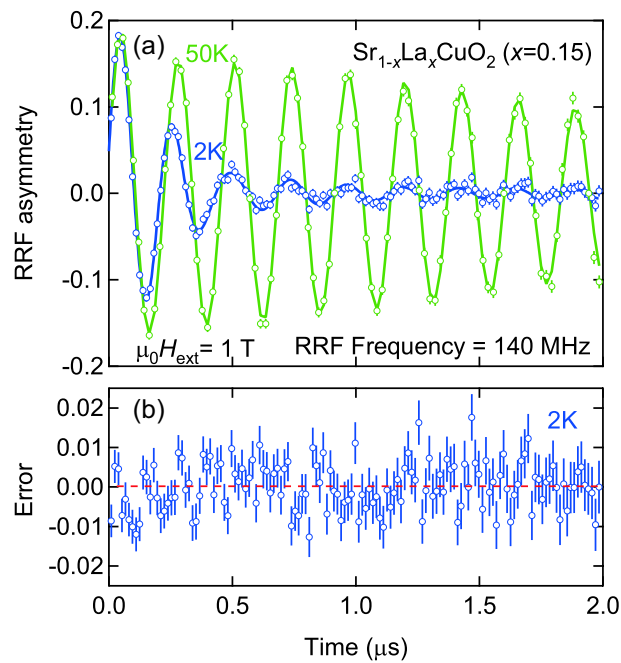


図 4.34: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.15$) の 1 T での (a) 回転座標系でプロットした時間スペクトルと (b) 2 K での解析曲線の誤差.

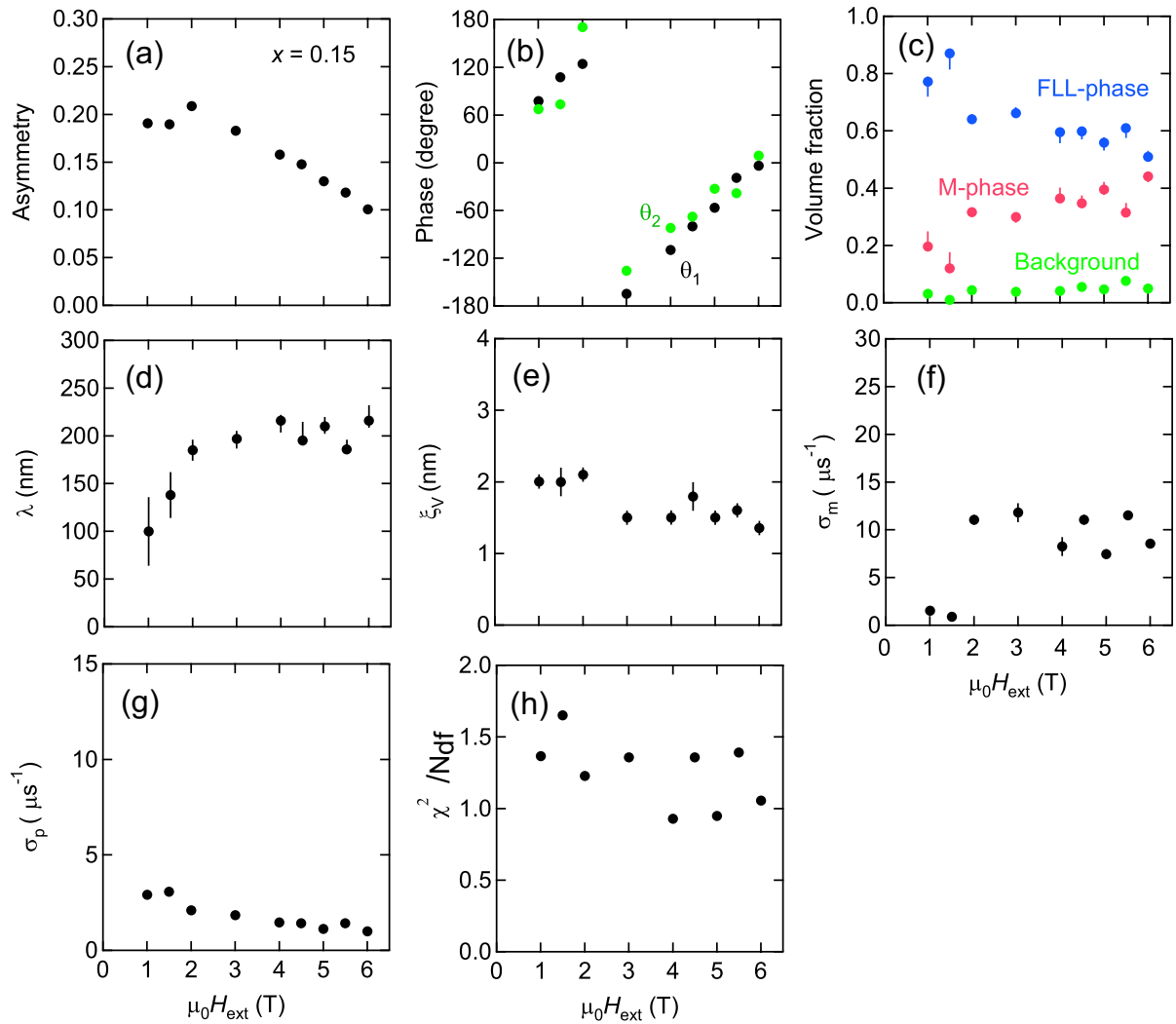


図 4.35: $x=0.15$ 試料の三成分解析で得られた各パラメーターの磁場依存性. (a) 初期 Asymmetry. (b) ミュオンスピンの初期位相. (c) 磁束格子相, 磁気相およびバックグラウンドの体積分率. (d) 磁場侵入長. (e) カットオフパラメーター. (f) 磁気相の緩和率. (g) 磁束のピンングによる緩和率. (h) カイ 2 乗を系の自由度で割った値. $x=0.125$ と同様に (f) の磁性相の緩和率 σ_M が低磁場 (1, 1.5 T) で外れている.

第5章 議論

5.1 超伝導秩序変数

近年磁場侵入長の温度依存性や磁場依存性から超伝導 Cooper 対の異方性を探る研究がさかんに行なわれている [15, 16] . 磁束格子状態での準粒子励起の機構として Doppler シフトが重要であることが認識され始めた [34] . Doppler シフトとは Fermi 速度 v_F を持つ準粒子が磁束コアを周回する超伝導電流 v_s に流される効果を意味し, その結果準粒子のエネルギーは Doppler シフトがないときに比べて $\varepsilon = mv_F \cdot v_s$ だけ変化する . 図 5.1 にあるように Fermi 面上で等方的なギャップが開いている場合, ε が Δ_s を超えない限り Doppler シフトは準粒子励起に影響を与えない . 一方, d 波対称性のようにギャップに節をもつような場合, 節近傍の小さなエネルギーギャップをもつ Cooper 対は Doppler シフトにより対破壊が起こる .

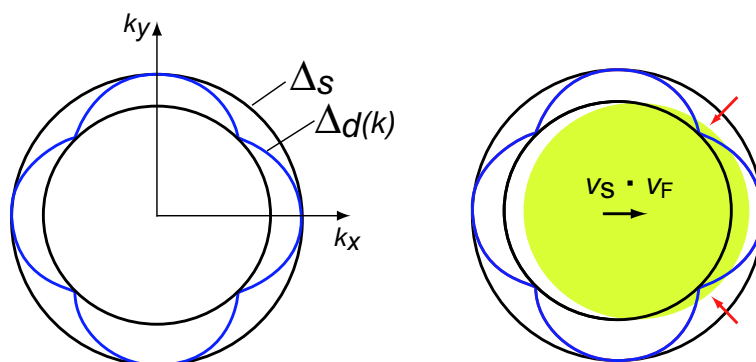


図 5.1: Doppler シフトによる準粒子励起の模式図 . 等方的な超伝導ギャップ Δ_s の場合, 磁場によって $\varepsilon = v_s \cdot v_F$ だけシフトしても, ε が Δ_s を越えない限り対破壊は起こらない . 一方, $\Delta_{d(k)}$ の場合, Doppler シフトによって節近傍で小さなエネルギーギャップを越える対破壊が起こる .

図 5.2 をみると我々が見積もった $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の磁場侵入長の磁場依存性の結果には明らかに磁場による増加傾向がみられることから, Doppler シフトによる磁場誘起の準粒子励起が起きていると考えられ, $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ が単純な等方的 s 波超伝導体では

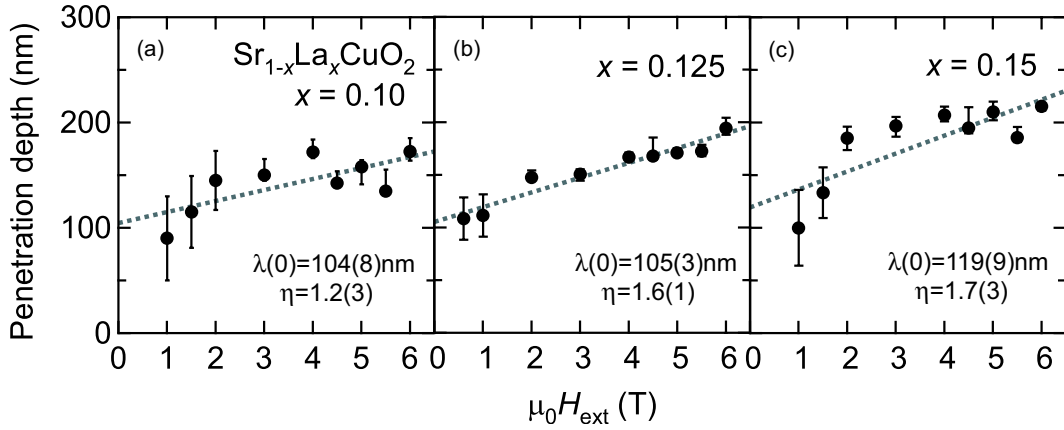


図 5.2: 磁場侵入長 λ の磁場依存性．破線は $\lambda(h) = \lambda(0)[1 + \eta h]$ (式 5.1) による線形近似．どの試料も磁場による λ の増加傾向が観測された． $x=0.10$, 0.15 試料では線形近似から若干外れ，上凸に近い傾向がみられる．

ないことが示唆される．

この結果を他の超伝導体と比較するため次の式を用いて定量化する．

$$\lambda(h) = \lambda(0)[1 + \eta h] \quad (5.1)$$

ここで $h=H/H_{c2}$ であり，文献 [35] から $\mu_0 H_{c2} = 12$ T を用いた．勾配 η は無次元のパラメーターであり磁場依存性の強さを表し， $\lambda(h)$ が磁場に依存しなければ $\eta=0$ である．Volovik によると準粒子励起の状態密度は

$$N_{\text{deloc}}(0) \cong N_{\text{F}} K \xi_{\text{GL}}^2 \sqrt{\hbar} \equiv N_{\text{F}} g(h) \quad (5.2)$$

$$K \propto \int_{|\Delta(k)| < \epsilon} |\Delta(k)| dk \quad (5.3)$$

となる [34]．ここで N_{F} は常伝導状態での状態密度， K は 1 のオーダーの定数， $\sqrt{\hbar}$ は磁束間距離 ($\propto h^{-1/2}$) に単位面積あたりの磁束数 ($\propto h$) を乗じた量の寄与である．ここで K は式 5.3 に示すとおり，運動空間上 $\Delta(k)$ 中で Doppler シフトの影響を受ける領域の位相体積に比例する量であり，ギャップの異方性を反映した係数である．準粒子状態密度がこのように変化すると， h における超伝導状態密度のキャリア密度は

$$n_s \simeq n_s(0)[1 - g(h)] \quad (5.4)$$

となり，これが μSR 測定で観測される物理量である磁場侵入長と

$$\frac{1}{\lambda^2(h)} = \frac{4\pi e^2}{m^* c^2} n_s(h) \quad (5.5)$$

という関係で結ばれている．したがって式 5.4 と式 5.5 から $\lambda(h)$ とギャップの異方性の大きさを表す K との間に

$$\lambda(h) = \frac{\lambda(0)}{\sqrt{1 - g(h)}} \quad (5.6)$$

となる．この式は $h < 0.5$ でほぼ線形に変化するため

$$\lambda(h) \sim \lambda(0)[1 + cK\xi_{\text{GL}}^2 h] \quad (5.7)$$

と近似が成り立つ．このように $\eta \simeq cK\xi_{\text{GL}}^2$ となり $\lambda(h)$ の傾き η が Fermi 面上での $|\Delta(k)| < \varepsilon$ の領域に比例した量であることがわかる．我々が実験から見積もった $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の $\lambda(h)$ に対する式 5.1 を用いた線形近似の結果を図 5.2 に示し $\lambda(0)$, η を表 5.1 にまとめた．

表 5.1: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の λ , λ_{ab} η , η_d/η . $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の λ_{ab} は $\lambda \sim 1.31\lambda_{ab}$ という近似式 [36] を用いて見積もり , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ の η は文献 [15] で報告している λ_{ab} の磁場依存性から見積もった . $\eta_d/\eta(1)$ と $\eta_d/\eta(2)$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ の $\eta = \eta_d$ がそれぞれ $\eta_d=6$, 2 の時の値から見積もった .

	λ (nm)	λ_{ab} (nm)	η	$\eta_d/\eta(1)$	$\eta_d/\eta(2)$
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ $x=0.10$	104(8)	79(6)	1.2(3)	5.0	1.7
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ $x=0.125$	105(3)	80(2)	1.6(1)	3.8	1.3
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ $x=0.15$	119(9)	91(7)	1.7(3)	3.5	1.2
$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ $x=0.10$ [10]	151(3)	116(2)			
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ [15]		115.5(3)	6 ($\mu_0 H < 2\text{T}$)		2 ($\mu_0 H > 2\text{T}$)

解析から得られた η は 3 試料で 1.2~1.7 という値をとり単純な等方的 s 波超伝導体が示す $\eta=0$ とは異なる．そのため $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では超伝導ギャップに何らかの異方性をもつことが推測される．ここで典型的な d 波超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ の η の値を文献 [15] の FIG.33 から見積もると $\eta \simeq 6$ 程度であり , この値と比較すると $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では磁場による準粒子励起の効果が小さいことが予想される．この原因として , ARPES 測定により近年報告された n 型銅酸化物 $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ の非単調な d 波超伝導ギャップを考える (図 5.3) . η は節近傍 ($\phi \sim \phi_0$) で $|\Delta(\phi)|$ と ε で囲まれる面積 (S_{nd}) に比例した量であり , ギャップの立ち上がる勾配に逆比例する .

$$\eta \propto \left(\frac{d\Delta}{d\phi} \Big|_{\phi=\phi_0} \right)^{-1} \quad (5.8)$$

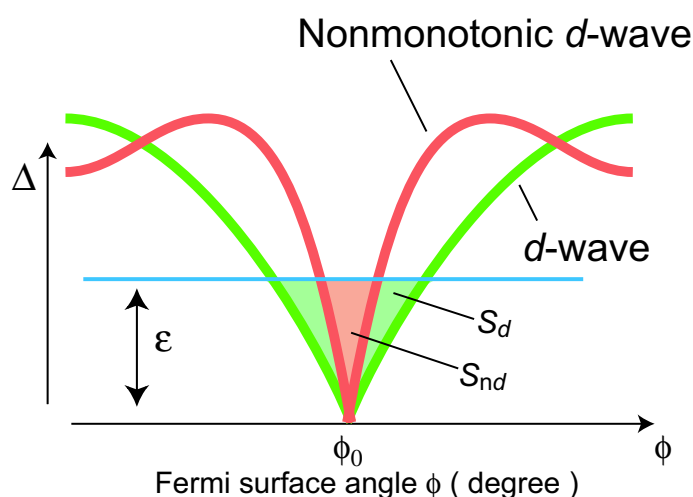


図 5.3: d 波超伝導ギャップの節近傍． Δ は超伝導ギャップ， ε は磁場による準粒子のエネルギーの増加分と，文献 [8] で報告されている非単調な d 波超伝導ギャップ． ϕ_0 付近の Δ と ε で囲まれている面積 S_d ， S_{nd} は磁場によって対破壊する準粒子密度に比例する．

そのため ε の増加によって準粒子励起を起こす Fermi 面の位相体積は節近傍で典型的な $d_{x^2-y^2}$ 波の場合よりも急な超伝導ギャップの立ち上がりを示す非単調 d 波超伝導ギャップの方が小さくなると考えられる．このように， $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ で観測された，単純な $d_{x^2-y^2}$ 波対称性をもつ超伝導体に比べて小さい η の原因は，他の n 型銅酸化物で観測されている非単調な d 波超伝導ギャップによって説明可能であり，これまでに $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の超伝導ギャップの対称性に関しては等方的な s 波対称性の可能性を示すものが数多く報告されているが，今回 μSR 測定という微視的な測定手段を用いることによって得られた結果は，異方的な超伝導ギャップの存在を支持する結果となった．

解析では式 5.1 を用いた線形近似によって $\lambda(0)$ と η を求めて典型的な d 波超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ との比較を行なったが， $x=0.10, 0.15$ 試料では磁場侵入長の磁場依存性をみると単純な線形近似からのずれがあり若干上凸の傾向がみられる．類似した結果として， d 波超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ の単結晶を用いた磁場侵入長の測定においても，高磁場側 ($\mu_0 H > 2$ T) で傾き η が急激に小さくなる様子が観測されている [37]．Sonier らはこの原因として，ギャップの節では超伝導コヒーレンス長 ξ が $\xi \propto \Delta(k)^{-1}$ であることから発散的に長くなり，超伝導電流の効果を弱める方向に作用し，高磁場側で相対的な電流密度が下がるため準粒子励起が抑えられるといった非局所効果によって説明している．どちらの物質も磁場依存性の勾配が減少する傾向がみられるのは $\mu_0 H > 2$ T であるが， $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ の上部臨界磁場はそれぞれ 12 T，95 T であ

るため、 H_{c2} で規格化した磁場 $h = H/H_{c2}$ で比較するのであれば $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ においてもこの非局所効果について考慮する必要がある可能性も考えられる。しかしながら $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ の非局所効果によって準粒子励起の効果が抑えられている磁場領域 ($\mu_0 H > 2 T$) での η は $\eta \simeq 2$ であり、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の η はこの値と比較しても依然として小さい値を示している。このことから $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2 (x=0.125)$ では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ に比べて節近傍でのギャップの勾配が大きいことが予想されるが $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ の ARPES 測定から η_d/η を見積もると $\eta_d/\eta \simeq 2$ 程度であり、その値と表 5.1 の $\eta_d/\eta(1)$ 、 $\eta_d/\eta(2)$ を比較すると $\eta_d/\eta(2)$ の方がより近い値をとることから、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ においても今回の測定磁場範囲内で非局所効果の影響を受けている可能性が考えられる。

5.2 植村プロットとの比較

前節での直線近似により $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の $\lambda(0)$ を見積もると、 $\lambda(0) \simeq 104 \sim 119 \text{ nm}$ と他の銅酸化物と比較して短い結果が得られた。これまでに数多くの超伝導体について磁場侵入長の測定が行なわれており、それらの報告の中から幾つかの銅酸化物超伝導体について縦軸 T_c vs 横軸 $\lambda^{-2} (\propto \sigma)$ で図 5.4 にプロットする。Uemura はこれまでに自身で行なった多くの実験から、 p 型銅酸化物の不足ドーピング領域から最適ドーピング領域試料にかけて T_c と磁束格子によるミュオンスピン緩和率 σ に直線関係 (Uemura-line) がみられることを報告している [38]。一方、 n 型銅酸化物の T_c と λ^{-2} の関係を見ると Uemura-line から大きく外れる傾向がみられる。 p 型銅酸化物でも最適ドーピング試料から過剰ドーピング試料へとドーピングが進むにつれて、徐々に直線関係から外れていく傾向がみられるが、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では $x \sim 0.10$ 近傍が最適ドーピング組成にも関わらず、すでに Uemura-line から大きく外れている。そのため測定した $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の組成領域が単に過剰ドーピング領域であるためとして、この大きなずれを説明するのは難しい。また、Shengelaya らによる $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2 (x=0.10)$ の多結晶の結果 [10] は $\lambda \sim 1.31\lambda_{ab}$ という近似式 [36] を用いて $\lambda_{ab} \simeq 116(2) \text{ nm}$ と見積もっているので、多結晶での値 ($\lambda \simeq 152(3) \text{ nm}$) を我々の結果と比較するならば、我々の見積もった磁場侵入長の方がより短い結果となっているが、定性的には n 型超伝導体は Uemura-line から外れるという点で一致している。式 5.5 にあるように λ^{-2} は超伝導電子密度と電子の有効質量 (n_s/m^*) を反映した物理量であり、 p 型銅酸化物ではこれまでに $m^*/m_e \simeq 2 \sim 3.5$ 、 $n_s \simeq 1 \sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度との報告がされている。これらの値と今回多結晶を用いて得られた $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の結果とを比較するため、面内の磁場侵入長 λ_{ab} を前述の近似式 [36] を用いて見積もり、電子の有効質量を p 型銅酸化物と同程度の $m^*/m_e \simeq 3$ と仮定して $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2 (x=0.125)$ の超伝導電

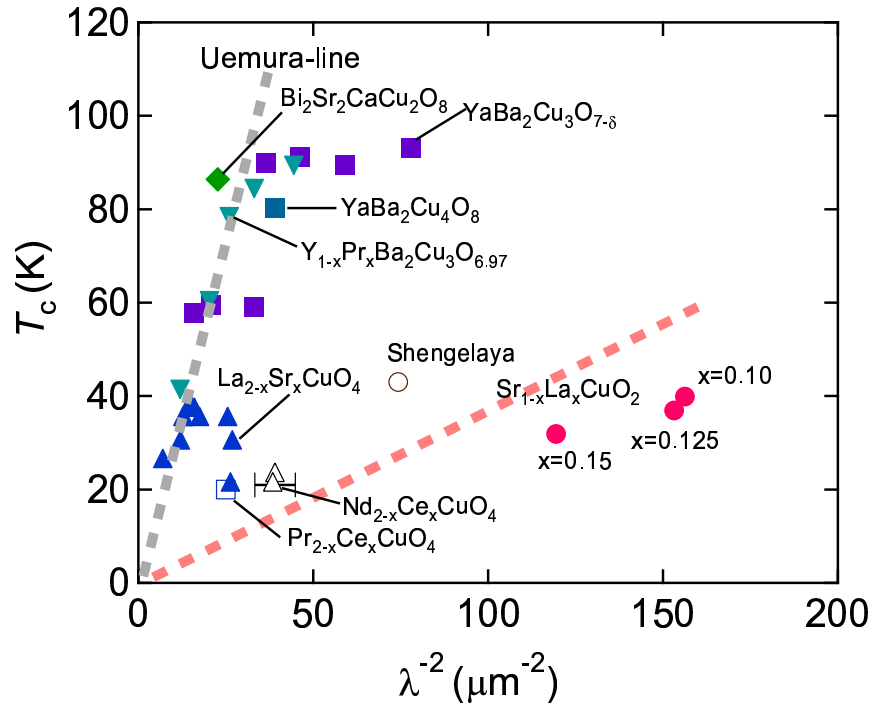


図 5.4: 植村プロットとの比較．縦軸 T_c vs 横軸 $\lambda^{-2}(\propto \sigma)$. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10$) [10], その他の n 型銅酸化物 [39, 40, 41], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [42, 43, 44, 45], $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ [46]. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [47, 48, 49, 50]. 我々が見積もった λ の値は多結晶によるものであり, 面内の磁場侵入長に近似した値で比較した (表 5.1).

子密度を見積もると $n_s \simeq 1.3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ と, p 型銅酸化物と比較すると約一桁大きい値をとることがわかった.

Armitage らは n 型銅酸化物である $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ のドーピング依存性を ARPES 測定によって調べており, 彼らの報告によると, n 型銅酸化物の母結晶 ($x=0.0$) も p 型銅酸化物の母結晶と同様に Mott-Hubbard 描像で表される電荷移動型絶縁体であり, 少量の電子ドーピング (~ 0.04) では $k=(\pi, 0)$ に体積が x 程度の electron-pocket と呼ばれるドーピング量に対応した小さな Fermi 面が観測されるが, さらなるドーピング ($x=0.10, 0.15$) を行なった試料では $\text{Cu}3d$ の $(x^2 - y^2)$ 軌道に電子がドーピングされ Cu 原子あたり $1+x$ 個の電子がその軌道のバンドを埋める体積 $1+x$ をもつ大きな Fermi 面が形成されることを観測した [51]. n_s から $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の単位格子あたりのキャリア濃度 p を計算すると, $p \simeq 0.7$ となり, $p=1+x \simeq 1.125$ からは若干小さいが, ドープした電子がキャリア濃度となる $p = x$ とは五倍以上の大きな違いがあることがわかる. なお, $\lambda \simeq 82 \text{ nm}$, もし

くは $m^*/m_e \simeq 5$ 程度で $p \simeq 1 + x$ の値をとるが、実験から見積もった λ は低磁場で誤差が大きいことや、 m^* がドーピング量によって変化するという計算結果 [52] もあることを考慮すると、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の p が $1 + x$ に近い値となる可能性は十分考えられる。このように、超伝導電子密度の違いが $p = x$ としてドーピングしたホール量がキャリア濃度として見積もられる不足ドーピング領域の p 型銅酸化物でみられた Uemura-line から、 n 型銅酸化物が外れる原因として予想され、また、この結果は n 型銅酸化物で T^2 に比例する電気抵抗のふるまい [53] や高磁場下の NMR 測定での Korringa 則 ($T_1 T$ が一定) の観測 [54] といったような他の実験が報告している金属的なふるまいと一致し、 n 型銅酸化物超伝導体は超伝導が出現し始める $x \sim 0.10$ 付近から高ドーピング側の試料では、ドーピングされた Mott 絶縁体という描像ではなく、Fermi 液体的ふるまいを示す通常金属状態になっていると考えられる。

5.3 磁性相の出現とその体積分率の磁場依存性

μSR 法の有意義な特徴の一つとして各相の体積分率を評価できる点が挙げられる。Kojima らによる $x=0.05$ 試料の TF- μSR 測定の結果 [11] と比較すると、 x が小さく母結晶に近い試料の方が磁性相の体積分率が高く、キャリアをドーピングすることにより磁性相の体積分率が減少していく。そのため、この磁性相が母結晶の反強磁性秩序に由来したものであると考えられ、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ も他の n 型銅酸化物超伝導体と同じく相図でいうところの磁性相と隣接した超伝導であることがわかる。Luke らは p 型・ n 型の銅酸化物のキャリア注入による反強磁性秩序の消滅の違いについて、 p 型銅酸化物の場合、ホールは O_{2p} バンドに入り、O サイトに入ったホールは O^{2-} から O^- と変化することで、磁気的な O イオンが Cu イオン間に強磁性相関を与え反強磁性相関を急激に弱めると説明し、 n 型銅酸化物の場合は電子は Cu サイトに入り Cu^{2+} から Cu^+ となることで非磁性イオンである Zn のようにふるまい反強磁性秩序を形成する Cu スピンを希釈するため高ドーピング領域まで磁性相が残存すると説明している [55]。

常伝導状態での解析からは 50 K では磁性相と非磁性相の体積分率は磁場に寄らずほぼ一定で試料のおよそ半分ずつを占めることが観測されている (図 4.13(a), 4.17(a), 4.21(a)) しかし磁束格子状態において三成分の解析を行なった結果には、常伝導状態とは異なり、磁性相が磁場によって誘起するようなふるまいがみられた。図 5.5 に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の 2 K での体積分率の磁場依存性を示す。常伝導状態では磁性相と非磁性相との相分離が起こっていたが、最低温 2 K では緩和率の小さな非磁性相は 5 % 程度以下にまで減少している。これは常伝導状態で非磁性相だった領域のほとんどが超伝導となり磁束格子

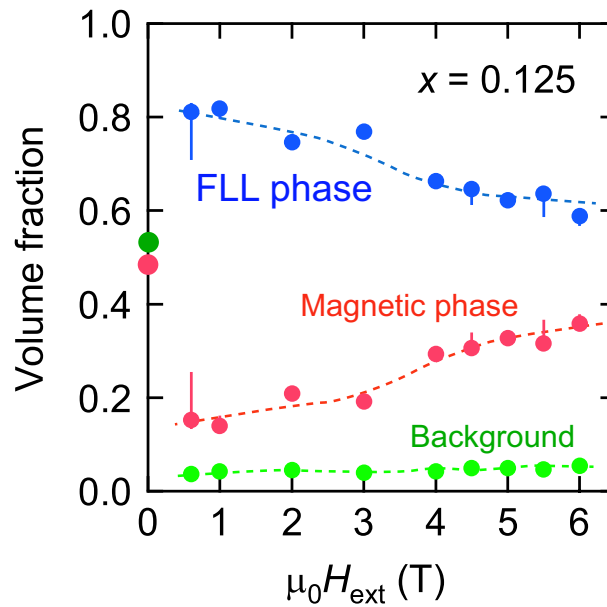


図 5.5: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の 2 K での体積分率の磁場依存性． $x=0.125$ ， 0.15 試料では磁場によって磁性領域の体積分率に増加傾向がみられるが，零磁場での結果 (図 4.3(b)) とは不連続であり，この原因としておそらく 2 K では低磁場で磁性領域内にピン止めされた磁束による磁場分布の体積も磁束格子領域の体積分率も含まれてしまうためと考えられる．

を形成していることを意味している．残った数 % の成分は試料の不純物相か試料以外に止まったミュオンからの信号であると考えられる．磁性相は母結晶に近い組成である $x=0.10$ 試料で体積分率が高く， $x=0.125$ ， 0.15 試料では磁場により磁性相の体積分率が変化するふるまいがみられる．この $x=0.125$ ， 0.15 試料で顕著にみられる磁場による磁性相の体積分率の増加傾向は近年 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で報告されてきた磁場誘起磁性のふるまいとよく似ている [56, 57]．しかしながら我々が行なった $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.125$) 試料の零磁場での実験では T_c 以下で磁気相の体積分率の減少は観測されておらず，最低温 2 K では試料のおよそ半分を占めたままである (図 4.3(b))．この零磁場と横磁場の磁気体積分率の不連続は以下の原因が考えられる．低磁場では磁束の密度が低いため超伝導を示さない磁性相内に磁束がピン止めされて磁束コア中心になってしまうため，解析での磁束格子の体積分率は，数割の磁性領域を含めた体積分率となっている可能性が考えられる．高磁場では磁束コアの密度が高くなり，超伝導領域には徐々に周期的な位置に磁束コアが配列するため，それぞれの領域の体積分率を区別されるようになっていくと考えられる．このような状況が起きているとするならば磁性相が微視的に点在している必要があり，また，磁性相による磁束のピン止めが起こっていると予想される低磁場においても FFT スペクトルからは磁束格子による磁場分布が明瞭に観測されることから，

磁性相のドメインサイズは少なくとも 100 nm 以下の微視的なスケールであることが推測される。

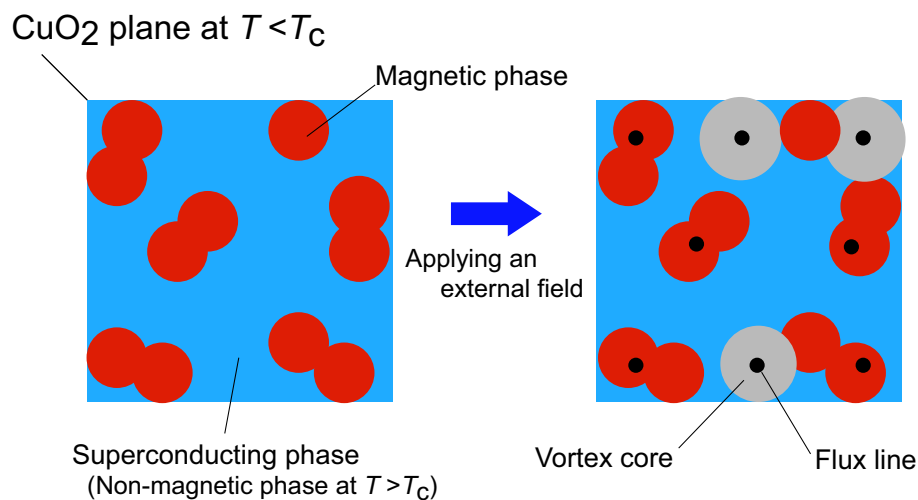


図 5.6: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の超伝導状態での模式図．左図は零磁場下で磁性領域と超伝導領域に相分離している様子で右図は磁場下での磁束格子状態の様子．磁場下では超伝導領域に磁束コアを形成して磁束が CuO_2 面を貫くが，一部の磁性領域は格子欠陥等と同様に磁束のピン止めをするよう働き，結果的に解析では磁束格子相の一部としてみなされる．

第6章 結論

本研究では電子ドーピング型銅酸化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.10, 0.125, 0.15$) の磁気基底状態および磁束格子状態を調べるために、ミュオンスピン回転緩和実験を行なった。高横磁場測定で得られた FFT スペクトルには常伝導状態で 2 種類の周波数ピークが観測された。1 つは弱い核双極子磁場しか存在しない非磁性相のピークでもう 1 つは静的な $\text{Cu}3d$ 電子スピンによる磁性相のピークであり、室温付近から温度の低下と共に増大し、50 K で試料の約半分の体積分率を示すまで発達する様子が観測された。零磁場時間スペクトルには磁性相の信号は指数関数型の緩和として現れるが、長距離磁気秩序を示す振動成分は観測されず、これらの結果から $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では常伝導状態において非磁性相と長距離磁気相関をもたない静的な Cu スピンによる磁性相とに微視的に相分離していることが明らかになった。さらに T_c 以下で FFT スペクトルには磁束格子の形成による第 3 のピークが出現する。 T_c 以下の μSR スペクトルの解析は常伝導状態で観測された相分離の結果をふまえた 3 成分での解析を行ない磁場侵入長を見積った。解析から見積られた磁場侵入長は過去に報告されている Shengelaya らの結果よりもさらに短い結果が得られた。この結果は、 n 型超伝導体である $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ が p 型銅酸化物の不足～最適ドーピング付近の試料において経験的に知られている超伝導転移温度と超伝導電子密度との間の比例関係から大きく外れ、 p 型超伝導体と n_s/m^* が大きく異なることを示している。実際に $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の n_s を見積もると、それが p 型銅酸化物の n_s に比べて一桁程度大きな値を持ち、キャリア濃度も x より大きな値をとる結果が得られた。これは、 n 型銅酸化物の ARPES 測定で示された $x=0.1$ 程度の最適ドーピング試料におけるキャリア濃度 $p=1+x$ の大きな Fermi 面の形成や、 T の二乗に比例する電気抵抗率および NMR 測定で観測される Korriga 則といった通常金属的なふるまいとも一致し、これらの実験結果は $x \sim 0.1$ 付近の n 型銅酸化物超伝導体がドーピングされた Mott 絶縁体としてではなく Fermi 液体状態として理解されるべきであることを強く示唆している。

一方、今回 μSR 実験によって観測した磁場侵入長の磁場依存性からは Doppler シフトに起因する磁場誘起の準粒子励起が観測され、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ の超伝導秩序変数 (超伝導ギャップ) が異方的であることを示唆する結果となった。さらに、異方性の度合いを表す無次元量である η を考慮すると、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ では単純な d 波超伝導ギャップより Doppler

シフトの影響を受ける Fermi 面の位相体積が小さいことが予想され、これは近年 n 型銅酸化物 $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ の ARPES 実験によって報告された、節近傍でのギャップの傾きが大きな非単調 d 波対称性をもつ超伝導ギャップの結果と一致する。

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

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 and C. W. Chu, J. H. Eggert and H. K. Mao, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4260.
- [4] Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, *Nature* **337** (1989) 345.
- [5] F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 3759.
- [6] H. Takagi, Y. Tokura and S. Uchida, *Physica C* **162** (1989) 1001.
- [7] M. Fujita, S. Kuroshima, M. Matsuda and K. Yamada, *Physica C* **392** (2003) 130.
- [8] H. Matsui, K. Terashima, T. Sato, T. Takahashi, M. Fujita and K. Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 017003.
- [9] R. Kadono, K. Ohishi, A. Koda, S. R. Saha, W. Higemoto, M. Fujita and K. Yamada, *JPSJ* **74**(2005) 2806.
- [10] A. Shengelaya, R. Khasanov, D. G. Eshchenko, D. Di Castro, I. M. Savić, M. S. Park, K. H. Kim, Sung-Ik Lee, K. A. Müller and H. Keller, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 127001.
- [11] K. M. Kojima, K. Kawashima, M. Fujita, K. Yamada, M. Azuma, M. Takano, A. Koda, K. Ohishi, W. Higemoto, R. Kadono and Y. J. Uemura, *Physica B* **374-375** (2006) 207.
- [12] T. Imai, C. P. Slichter, J. L. Cobb and J.T. Markert, *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 1921.

- [13] Z. Y. Liu, H. H. Wen, L. Shan, H. P. Yang, X. F. Lu, H. Gao, M.-S. Park, C. U. Jung and S.-I. Lee, *Europhys. Lett.* **69** (2005) 263.
- [14] N.-C. Yeh, C.-T. Chen, G. Hammerl, J. Mannhart, A. Schmehl, C. W. Schneider, R. R. Schulz, S. Tajima, K. Yoshida, D. Garrigus and M. Strasik, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 227002.
- [15] J. E. Sonier, J. H. Brewer and R. F. Kiefl, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 769.
- [16] R. Kadono, *J. Phys.:Condens. Matter* **16** (2004) S4421.
- [17] G. Er, S. Kikkawa, F. Kanamaru, Y. Miyamoto, S. Tanaka, M. Sera, M. Sato, Z. Hiroi, M. Takano, and Y. Bando, *Physica C* **196** (1992) 271.
- [18] K. Kawashima, Master thesis (2002)
- [19] S. Karimoto, K. Ueda, M. Naito, T. Imai, *Physica C* **378-381**(2002) 127.
- [20] R. S. Hayano, Y. J. Uemura, J. Imazato, N. Nishida, T. Yamazaki and R. Kubo, *Phys. Rev. B* **20** (1979) 850.
- [21] F. London and H. London, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **149** (1935) 71.
- [22] A. Yaouanc, P. Dalmas de Réotier and E. H. Brandt, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 11107.
- [23] E. H. Brandt, *Phys. Status Solidi B* **51** (1972) 345.
- [24] R. H. Norton and R. Beer, *J. Opt. Soc. Am.* **66** (1976) 259.
- [25] R. Kadono, H. Okajima, A. Yamashita, K. Ishii, T. Yokoo, J. Akimitsu, N. Kobayashi, Z. Hiroi, M. Takano and Nagamine, *Phys. Rev. B* **54** (1996) R9628.
- [26] A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, S. Tajima, S. Uchida *Phys. Rev. B* **48** (1993) 12926.
- [27] D. Vaknin, E. Caignol, P. K. Davis J. E. Fisher, D. C. Johnston and D. P. Goshorn *Phys. Rev. B* **39** (1989) 9122.
- [28] E. Holzschuh, A. B. Denison, W. Kündig, P. F. Meier, and B. D. Patterson, *Phys. Rev. B* **27** (1983) 5294.

- [29] W. K. Dawson, K. Tibbs, S. P. Weathersby, C. Boekema and K.-C. B. Chan, *J. Appl. Phys.* **64** (1988) 5890.
- [30] G. Er, S. Kikkawa, M. Takahashi, F. Kanamaru, M. Hangyo, K. Kisoda and S. Nakashima, *Physica C* **290** (1997) 1.
- [31] S. P. Brown *et al.*, S. P. Brown, D. Charalambous, E. C. Jones, E. M. Forgan, P. G. Kealey, A. Erb and J. Kohlbrecher, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 067004 (2004).
- [32] R. Gilardi *et al.*, R. Gilardi, J. Mesot, A. Drew, U. Divakar, S. L. Lee, E. M. Forgan, O. Zaharko, K. Conder, V. K. Aswal, C. D. Dewhurst, R. Cubitt, N. Momono and M. Oda, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 217003 (2002).
- [33] R. Kadono, K. H. Satoh, A. Koda, T. Nagata, H. Kawano-Furukawa, J. Suzuki, M. Matsuda, K. Ohishi, W. Higemoto, S. Kuroiwa, H. Takagiwa and J. Akimitsu, *Phys. Rev. B* **74**, 024513 (2006).
- [34] G. E. Volovik, *Sov. Phys. JETP Lett.* **58** (1993) 469.
- [35] V. S. Zapf, N.-C. Yeh, A. D. Beyer, C. R. Hughes, C. H. Mielke, N. Harrison, M. S. Park, K. H. Kim and S.-I. Lee, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 134526.
- [36] V. I. Fesenko, V. N. Gorbunov and V. P. Smilga, *Physica C* **176** (1991) 551.
- [37] J. E. Sonier, J. H. Brewer, R. F. Kiefl, G. D. Morris, R. I. Miller, D. A. Bonn, J. Chakhalian, R. H. Heffner, W. N. Hardy and R. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4156.
- [38] Y. J. Uemura, *J. Phys.:Condens. Matter* **16** (2004) S4515.
- [39] C. C. Homes, R. P. S. M. Lobo, P. Fournier, A. Zimmers and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 214515.
- [40] A. A. Nugroho, I. M. Sutjahja, A. Rusydi, M. O. Tjia, A. A. Menovsky, F. R. de Boer and J. J. M. Franse, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 15384.
- [41] C. C. Homes, B. P. Clayman, J. L. Peng and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5525.

- [42] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. Kojima, M. Larkin, J. Merrin, B. Natumi, Y. J. Uemura, J. E. Sonier, T. Ito, K. Oka, M. de Andrade, M. B. Maple and S. Uchida, *Physica C* **282~287** (1997) 1465
- [43] G. Aeppli, R. J. Cava, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, D. R. Noakes and R. F. Kiefl, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7129.
- [44] T. Schneider and H. Keller, *New Journal of Physics* **6** (2004) 144.
- [45] C. Panagopoulos, J. R. Cooper, T. Xiang, Y. S. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **61** (2000) R3808.
- [46] C. L. Seaman, J. J. Neumeier, M. B. Maple, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman and T. M. Riseman, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 6801.
- [47] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, Ruixing Liang and Kaun Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3999.
- [48] J. E. Sonier, D. A. Bonn, J. H. Brewer, W. N. Hardy, R. F. Kiefl and Ruixing Liang, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 146501.
- [49] 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.
- [50] H. Keller, W. Kündig, I. M. Savić, H. Simmler, B. Stäubli-Pümpin, M. Warden, D. Zech, P. Zimmermann, E. Kaldis, J. Karpinski, S. Rusiecki, J. H. Brewer, T. M. Riseman and J. W. Schneider, *Physica C* **185-189** (1991) 1089.
- [51] N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 257001.
- [52] N. Kristoffel and P. Pubin, *Physics Letter A* **356** (2006) 242.
- [53] C. H. Wang, L. Huang, L. Wang, Y. Peng, X. G. Luo, Y. M. Xiong and X. H. Chen, *Superconductor Science and Technology* **17** (2004) 469.

- [54] G.-Q. Zheng, T. Sato, Y. Kitaoka, M. Fujita and Yamada, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 197005.
- [55] G. M. Luke, L. P. Le, B. J. Sternlieb, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzman, T. M. Riseman, C. E. Stronach, N. R. Davis, S. Uchida, H. Takagi, Y. Hidaka, T. Murakami, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, E. A. Early, J. T. Markert, M. B. Maple and C. L. Seaman, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 7981.
- [56] B. Lake, H. M. Rønnow, 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, *Nature* **415** (2002) 299.
- [57] A. T. Savic, A. Fukaya, I. M. Gat-Malureanu, T. Ito, P. L. Russo, Y. J. Uemura, C. R. Weibe, 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.

謝辞

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御指導のもとにまとめることが出来ました。門野先生には固体物理学の基礎からミュオンを用いた物性測定, 解析手法, 考察と全てに渡り懇切丁寧に御教示頂きました。本当にありがとうございました。また本論文の内容についてご検討頂きました KEK 物質構造科学研究所の那須奎一郎教授, 澤博教授, 小出常晴准教授, 小野寛太准教授, 門野良典教授, 東京大学物性科学研究所の瀧川仁教授に心から感謝の意を表します。

本研究は東京大学大学院新領域創成科学研究科の高木英典研究室との共同研究で行ない試料作成におきましては高木英典教授, 笹川崇男助手 (現 東京工業大学応用セラミックス研究所准教授), 高山知弘助教, 卞舜生氏, 平井大悟郎氏に試料作成用装置の使用法から作成に至るまで御指導頂きました。特に卞舜生氏には昼夜を問わず実験に参加して頂きましたことを感謝申し上げます。また京都大学化学研究所の高野幹夫教授 (現 同大学特任教授), 島川祐一教授, 東正樹准教授, 山田幾也氏 (現 パリ第六大学研究員), 岡研吾氏には高压合成技術に関して非常に有用な助言を頂きましたことを御礼申し上げます。カナダの TRIUMF 研究所での μ SR 実験に御参加して頂き, 実験結果について熱心に議論して頂いた京都大学大学院理学研究科の石田憲二教授, KEK ミュオン科学研究施設での RF- μ SR 実験に御参加頂いた大阪大学大学院理学研究科の三原基嗣助教 両氏にも心より感謝致します。 μ SR 測定を行なったカナダの TRIUMF 研究所では Syd Kreitzman 氏, Bassam Hitti 氏, Donald Arseneau 氏, Rahim Abasalti 氏には μ SR 実験の際, 深夜遅くにまでわたる実験装置のトラブル等に対処して頂き大変御世話になりました。門野グループである幸田章宏助教, 竹下聡史氏には研究に関する相談を常に快く聞いて頂き丁寧に御指導頂きましたことを感謝申し上げます。平石雅俊君, 宮崎正範君とも同グループのメンバーとして昼夜を共にし, つくばやバンクーバーでの楽しい研究生生活を過ごせたことを感謝致します。また学部四年次から今日に至るまで希有な測定手段である μ SR 実験に参加させて頂く機会を与えて頂いた西山樟生教授, 永嶺謙忠教授 (現 KEK 名誉教授), 髭本亘助手 (現 日本原子力研究開発機構先端基礎研究センター研究員), 大石一城

氏(現 同研究センター博士研究員), 池戸豊氏(現 豊田中央研究所研究員), 今尾浩士氏(現 理化学研究所学振特別研究員) や KEK 物質構造科学研究所ミュオン科学研究施設の皆様に心より御礼申し上げます。そして学部・修士課程時代に μ SR 実験に携わるテーマを与えて下さり研究生生活の面白さを教えて頂いた東京理科大学大学院理工学研究科の新井重一郎教授, 後神達郎助手(現 TRIUMF 研究所研究員) に感謝致します。

最後に, 長い学生生活を励まし続けてくれた友人そして家族に心より感謝致します。