

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 修士論文

ストライプ秩序と電子構造・格子振動  
— $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  の物性—

Stripe Ordering, Electronic Structure and Phonons  
– Properties of  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$

指導教員： 高木英典 教授



学籍番号： 46137

三澤 真人

平成 18 年 1 月

# 目次

第1章 序論	2
1.1 強相関電子系とは	2
1.2 電荷秩序	3
1.3 高温超伝導体におけるストライプ秩序	4
第2章 本研究の目的	8
第3章 化学ポテンシャルと電子構造	10
3.1 高温超伝導体におけるホールドープと電子構造の変化	10
3.2 電子構造変化のプローブとしての化学ポテンシャルシフト	11
3.3 LSCO における化学ポテンシャルシフトの異常	14
第4章 化学ポテンシャルの測定方法および結果	16
4.1 実験目的	16
4.2 化学ポテンシャルの測定原理	17
4.3 実験方法	18
4.4 測定結果	19
4.5 化学ポテンシャルシフトに関する考察	22
第5章 高温超伝導体におけるフォノンのソフトニング	27
5.1 強相関電子系とフォノン	27
5.2 高温超伝導体におけるフォノンのソフトニング	28
第6章 フォノン分散の測定および結果	31
6.1 実験目的	31
6.2 非弾性X線散乱法の原理および特徴	32
6.3 実験方法	34
6.4 実験結果	35
6.5 フォノンのソフトニングに関する考察	39
6.6 電荷秩序とフォノンのソフトニング	41
第7章 総括	42
第8章 参考文献	43
第9章 論文・学会発表	45
第10章 謝辞	46

# 第1章 序論

## 1.1 強相関電子系とは

固体中の電子の間にはクーロン力による反発が存在する。通常の金属においては、金属内に1つの電子が存在するかのように扱う一電子近似がうまく働くが、それは金属中には十分多くの伝導電子が存在するため、遮蔽の効果によりクーロン力がほとんど働くなくなるためである。

これに対して、従来の一電子近似ではうまく説明できない強相関電子系とよばれる一連の物質が存在することがわかつてきた。de Boer と Verwey が、 $\text{Ni}^{2+}$ イオンの8個の電子がdバンドを部分的にしか満たしていないため、 $\text{NiO}$ は金属と予想されるが、実際は絶縁体であるということを指摘した。Peierls はこれが電子相関によるものであると示し、以来、電子間の相互作用の重要性に認識されるようになった。

強相関電子系では電子間の相互作用が強いため電子が局在化しようとする性質をもつ一方で、電子軌道の重なりから電子が遍歴しようとする性質も同時に持ち合わせている。この2つの対立する性質のため、強相関電子系は多彩な現象の舞台となっている。高温超伝導をはじめとして、重い電子系や巨大磁気抵抗、軌道秩序、電荷秩序、さまざまな磁性など、強い電子相間に起因するものは数多い。

## 1.2 電荷秩序

電子相関に関する現象の1つとして電荷秩序をとりあげる。電荷秩序は様々な物質で見いだされている。例えばマンガン酸化物やニッケル酸化物、コバルト系酸化物、バナジウム酸化物などである。高温超伝導体の関連物質では、動的ストライプの存在する $(La,Sr)_2CuO_4$ 、静的ストライプの存在する $(La,Nd,Sr)_2CuO_4$ [1][11]、また最近発見された $(Ca,Na)_2CuO_2Cl_2$ におけるチェックカード構造[6]などがあげられる。

電荷秩序を起こす原動力の1つは反強磁性相互作用  $J$  である。高温超伝導体の例でいえば、 $CuO_2$ 面にホールを1つ導入すると、4つの反強磁性相互作用を壊すため  $4J$  のエネルギーの損失になる。2つのホールを離れたサイトに導入すれば  $8J$  のエネルギーの損失であるが、この2つのホールが隣り合って並んでいればエネルギー損失は  $7J$  ですむ(図1)。つまり  $J$ だけ得することになる。これがホール間に働く引力となり、超伝導を起こす原動力になる一方で、電荷秩序を起こす原動力となっている。ただ、先にも述べたように、ホール(電子)は遍歴性をもつため実際にはもっと複雑である。

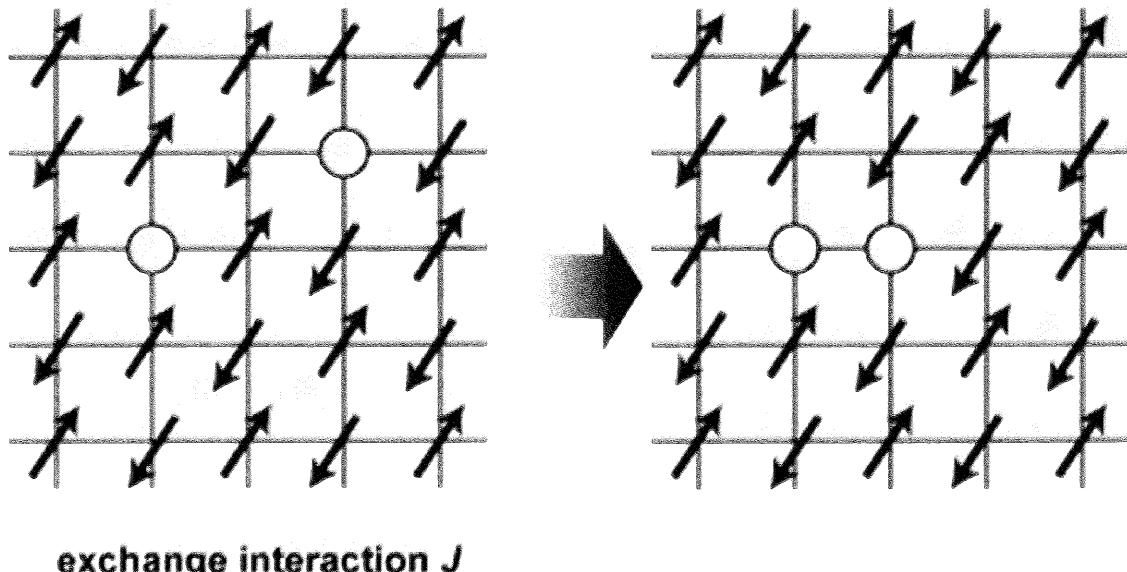


図 1  $CuO_2$ 面内のホール

### 1.3 高温超伝導体におけるストライプ秩序

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  や  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ において、 $x=1/8$  近傍で超伝導転移温度  $T_c$  が抑制される現象が早くから知られていた（図 2）。この現象はドープ量が  $1/8$  になるとき、ホールが秩序化することによる起こると予想されていた。

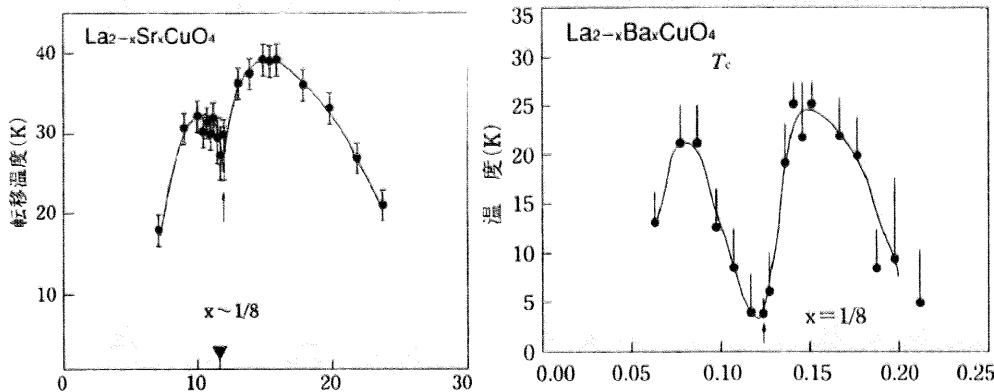


図 2 LSCO と LBCO の超伝導転移温度のドープ依存性

高温超伝導体における電荷秩序が実験的に初めて確認されたのは、 $(\text{La}, \text{Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においてであった。Tranquada らは中性子散乱により、 $(\text{La}, \text{Nd})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ において、 $\text{CuO}_2$ 面の格子周期とは不整合な電荷秩序にともなう超格子反射( $0.5+8$   $0.5$ )、 $(0.5$   $0.5+8$ )の観測に成功した（図 3、図 4）[1][11]。彼らは図 5 のようにホールが  $\text{CuO}_2$ 面上で 1 次元的に秩序化し、ホール電荷のない反強磁性絶縁体領域とホール電荷秩序領域に空間的にミクロに分離した状況を提案した。これでは $(0.5 \pm 8$   $0.5)$ のピークしか説明できないため、図 6 のようにストライプが隣り合う面で直交しているモデルを提案した。

このストライプモデルは、超伝導体のキャリアは空間的に均一に分布するだろうという従来の一般的な常識を覆した。

またこのモデルは Hall 係数の測定からも裏付けられている。

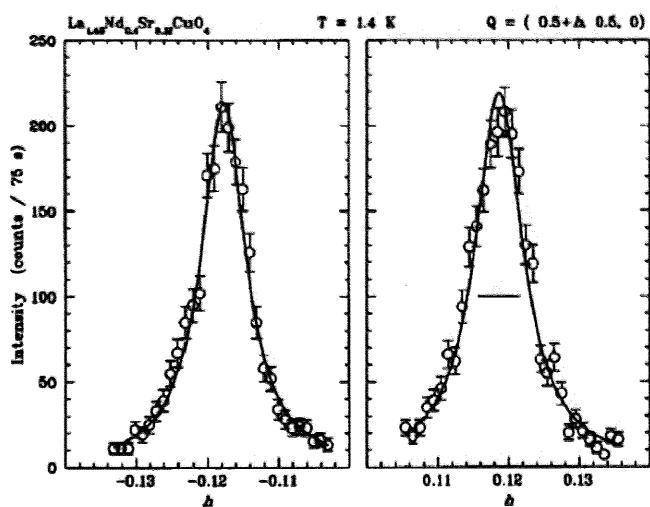


FIG. 3. Elastic scans through the magnetic superlattice peaks at  $\mathbf{Q}=(1/2 \pm \epsilon, 1/2, 0)$  obtained at  $T=1.4$  K. Measured with horizontal collimations of  $10'-40'-20'-40'$  and a neutron energy of 14.7 meV. The lines through the data are fitted Lorentzians; the horizontal bar indicates the experimental resolution.

図 3  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$  の中性子散乱[1]

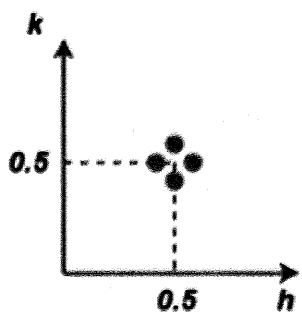


図 4 観測された超格子ピークの模式図

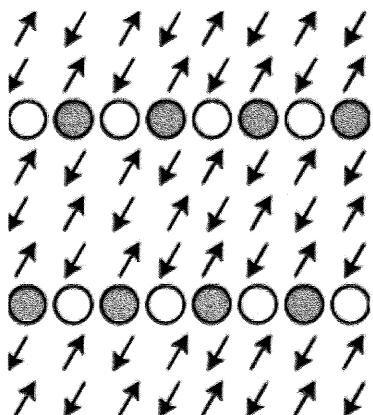


図 5 Tranquada らにより提案されたストライプ秩序の模式図

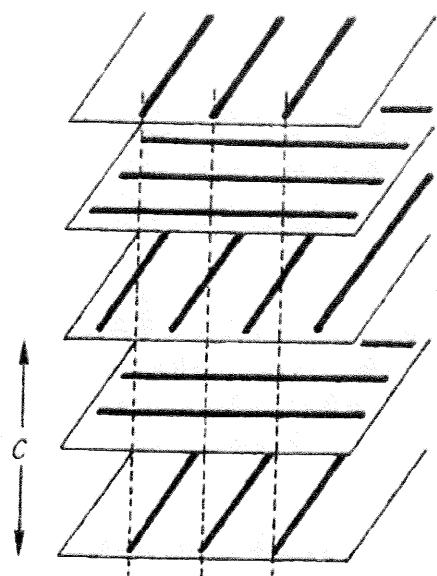


図 6 ストライプ秩序の模式図

このストライプ秩序は代表的な高温超伝導体である  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  においても存在することが中性子散乱から明らかになった。

LSCOにおいて、ストライプ秩序は広いドープ領域で存在することが知られており、ドープ量が約 2%~5% のときは斜めのストライプが存在し、5%より多いときは図 5 のような Cu-O ボンドに平行なストライプが存在する。

このストライプの間隔は中性子散乱におけるピークの(0.5 0.5)からのずれとして見積もられる。それによるとストライプの間隔はドープ量にほぼ反比例することがわかっている(図 7)。つまり、ホールをドープしていっても、1本のストライプ上に存在するホールは一定であり、ストライプの間隔のみが狭くなることを意味する。

このように代表的な高温超伝導体である LSCO においてストライプが観測されているのだが、これが電子構造やフォノンにどのように影響を及ぼしているのかは未だ明らかではない。

# $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

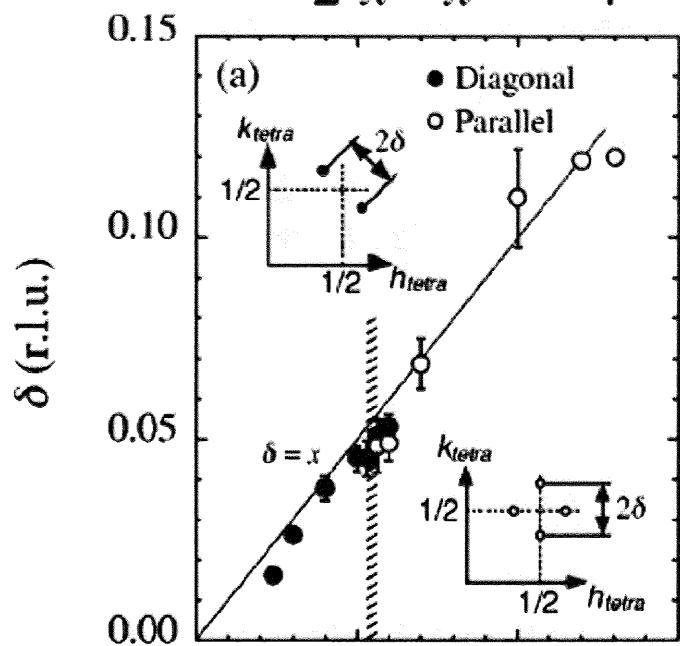


図 7  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるストライプによる incommensurability のドープ依存性[2]

## 第2章 本研究の目的

本研究の目的は、高温超伝導におけるストライプは、どのように電子構造やフォノンに影響を与えていているのかを調べることとした。

ストライプの影響を調べるためにには、ストライプの存在する系と存在しない系を比較すればいいのであるが、結晶構造が異なると単純な比較は難しくなってくる。そのため本研究ではストライプの存在する系として  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) を取り上げ、それと比較する物質として  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  (Li-LCO) を取り上げることにした。これら 2 物質はともに  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  を母物質としている。LSCO では La を Sr で置換することによりホールドープをしているのに対し、Li-LCO では Cu サイトを Li で置換することによりホールドープをしている。このため Li-LCO では Li 置換により、スピンの消失とホールの局在化をランダムに生じさせるため、ストライプが存在しないことがわかっている（図 9）[3]。

また Li-LCO は図 10 のように半導体的な振る舞いを示すが、室温での抵抗率は LSCO と同程度であり、比較対象として適しているといえる。

ストライプの電子構造への影響を知るため、光電子分光法を用い化学ポテンシャルの測定を行った。これについては第 3 章、第 4 章で詳しく述べる。

またストライプのフォノンへの影響を知るため、非弾性 X 線散乱によりフォノン分散の測定を行った。これについては第 5 章、第 6 章で詳しく述べる。

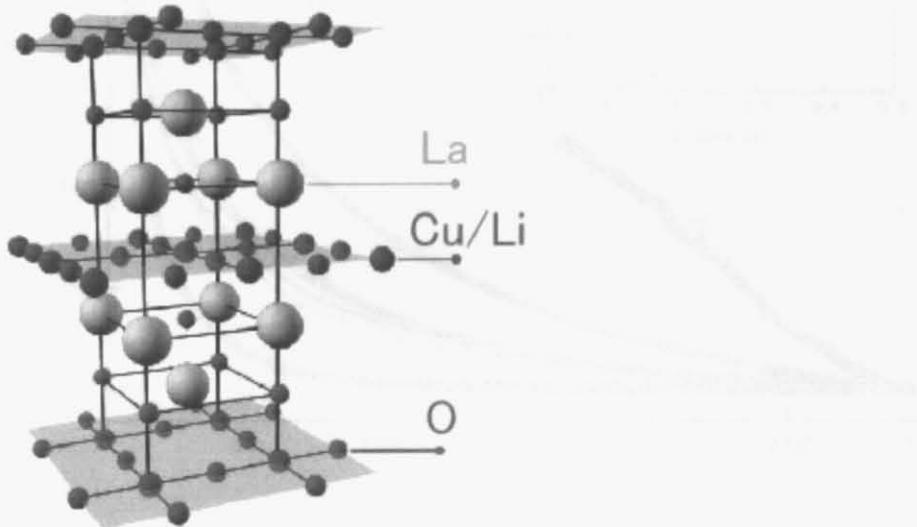


図 8 Li-LCO の結晶構造

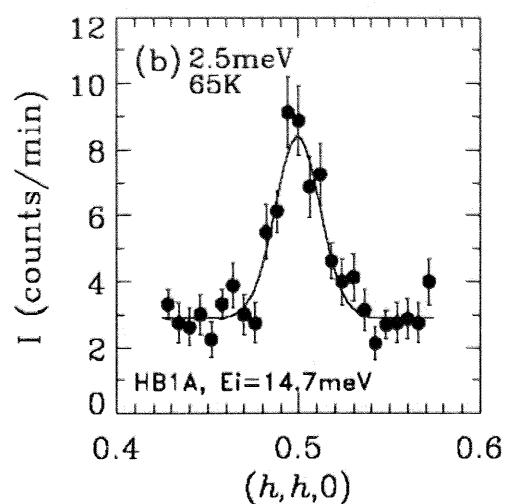


図 9 Li-LCO における中性子散乱[3]

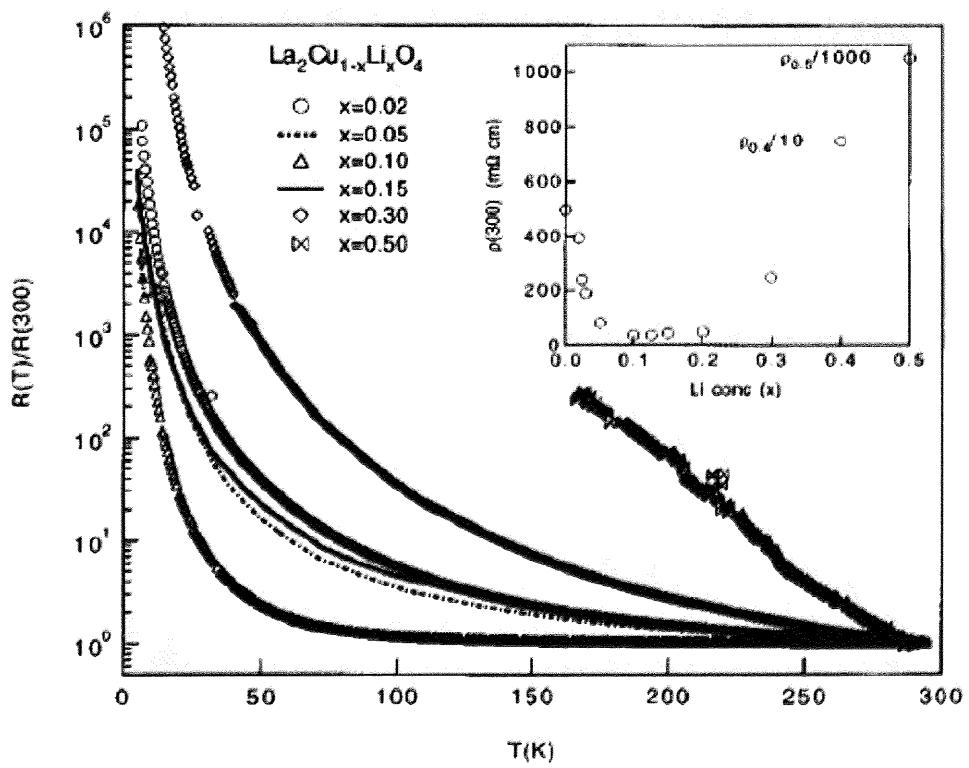


図 10 Li-LCO における抵抗の温度依存性[10]

## 第3章 化学ポテンシャルと電子構造

### 3.1 高温超伝導体におけるホールドープと電子構造の変化

高温超伝導体の母物質にキャリアをドープしていくときの電子構造の変化は、依然として興味がもたれている。

まず高温超伝導体の母物質は  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  や  $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  のような half-filled Mott 絶縁体である。Cu の電子配置は  $3d^9$  であるため古典的には金属と予想されるが、実際は電子間の強い反発により反強磁性絶縁体となっているのである。この母物質にホールをドープしていくと絶縁体から金属へと転移し、ついには超伝導へとなる（図 11）。したがってこの電子構造の変化の過程を理解することが、高温超伝導の機構の解明において重要である。また、高温超伝導のみならず、強相関電子系における金属絶縁体転移は、固体物理における最も重要な問題の 1 つである。

電子構造の変化は、多くの実験結果が発表されており、また多くの理論が提唱されている。

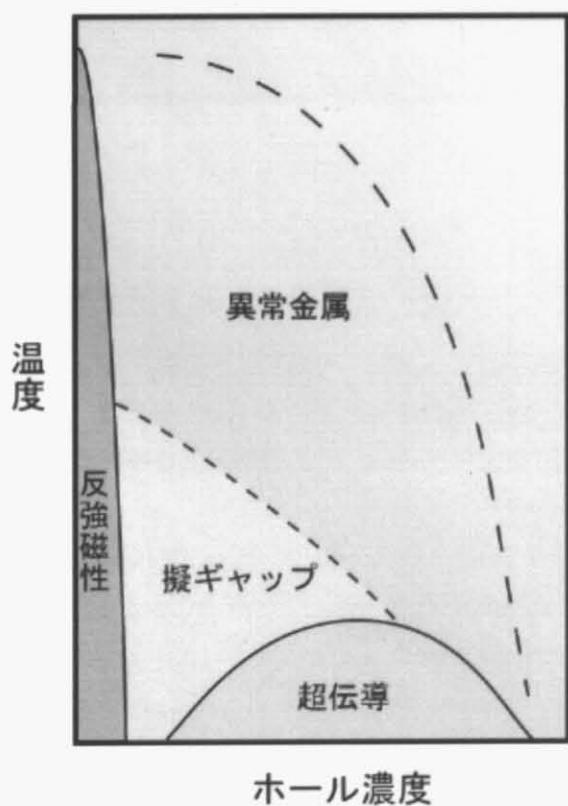


図 11 高温超伝導体の電子相図

### 3.2 電子構造変化のプローブとしての化学ポテンシャルシフト

強相関電子系の特徴はスピン応答や電荷応答に反映される。スピン応答 $\chi(q, \omega)$ に関しては中性子散乱、NMR ( $\omega \rightarrow 0$ )、静的帶磁率 ( $q=0, \omega=0$ ) などの多くの詳細が得られているのに対して、電荷応答 $\chi_c(q, \omega)$ に関する情報は比較的限られている。特にスピンの場合の静的帶磁率に対応する電荷感受率 $\chi_c = \partial n / \partial \mu$  の測定された例は少ない。ここで $\mu$  は化学ポテンシャル、 $n$  は電子密度である。

まず化学的にキャリアをドープすることでバンドのフィリングを制御できる物質について考える。化学ポテンシャルのシフト率  $\partial \mu / \partial n$  は、電荷感受率 $\chi_c = \partial n / \partial \mu$  の逆数となる。

もし電子間に相関がないのならば、化学ポテンシャルシフトはフェルミ面での電子状態密度の逆数であたえられる：

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{1}{N_b(\mu)}$$

絶縁体の場合は、 $\mu$  が結晶の乱れのために固定されている場合を除くと、 $\partial \mu / \partial n$  は無限大となる。

次にフェルミ液体の場合について考える。準粒子のバンド構造を  $\epsilon^*(k)$ 、状態密度を  $N^*(\omega)$  とすると、化学ポテンシャルシフトは上式の  $N_b(\mu)$  を  $N^*(\mu)$  で置き換えたものになる。さらに、準粒子どうしの反発相互作用を考慮すると、化学ポテンシャルシフトは、これよりも速くなる。Landau パラメータ  $F_s^0$  ( $>0$ ) を用いて

$$\frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{1 + F_s^0}{N^*(\mu)} = \frac{m_b}{m^*} \frac{1 + F_s^0}{N_b(\mu)}$$

と書ける。つまり一電子近似を修正した式が成り立つ。

一方、電子相関の強い系での化学ポテンシャルシフトは簡単ではない。特に金属絶縁体転移や電荷密度波の形成などの特異な現象をもつときは複雑である。しかし逆にこのような場合には、化学ポテンシャルシフトは電子構造についての有用な情報を提供してくれる。

高温超伝導体の場合について、ミクロの立場には立ち入らないで考えてみる。half-filled Mott 絶縁体では上部 Hubbard バンドと下部 Hubbard バンドに分裂している(図 12(a))。ここにホールドープをしたときの電子構造の変化としては 2 通りのシナリオが考えられている。1 つ目はバンド絶縁体にホールをドープしたときと同様に、化学ポテンシャルが価電子バンドの上部からシフトしてくるというシナリオであり(図 12 (b))、もう 1 つはホールドープにより Mott ギャップ内に新たな電子状態が形成されるというシナリオである(図 12 (c))。前者のシナリオの場合はホールドープにともない化学ポテンシャルはシフトする(図 13)。一方、後者においては、上部 Hubbard バンドと下部 Hubbard バンドの位置はそのままで、ギャップ内に新たに形成された電子状態に化学ポテンシャルが存在す

るため、化学ポテンシャルはドープによりほとんどシフトしない（図 14）。そのため化学ポテンシャルシフトは両者を区別する上でのよいプローブであるといえる。

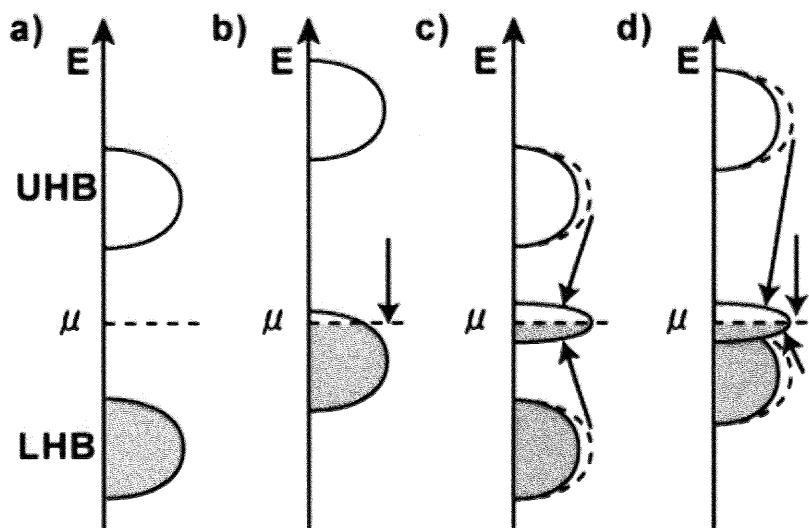


図 12 絶縁体にホールドープしたときの電子状態の変化。

a) モット絶縁体 b) バンド絶縁体にホールドープされた場合 c) ホールドープによりギヤップ内に新たな状態が形成された場合。d) b, c が同時に起こった場合

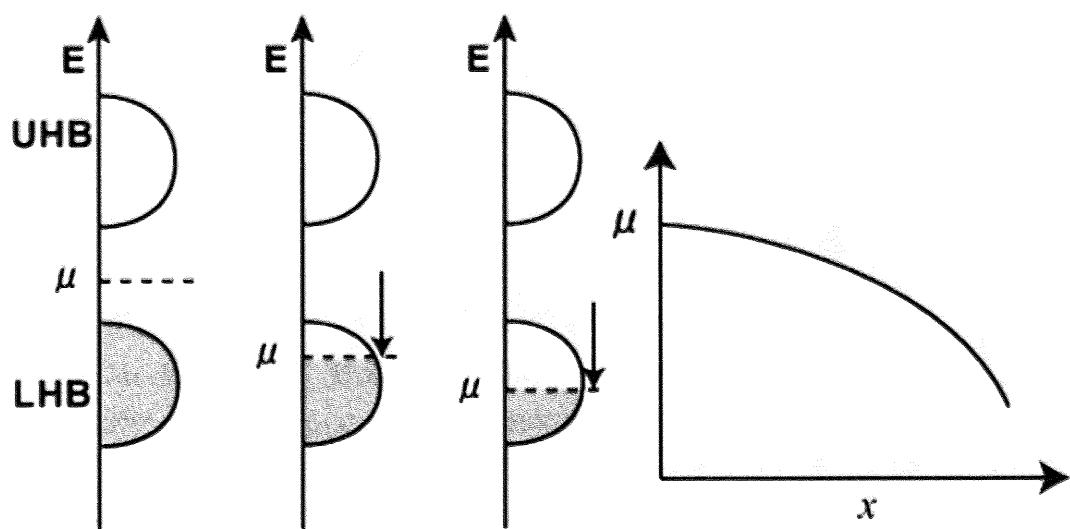


図 13 rigid-band モデルでの化学ポテンシャルシフト

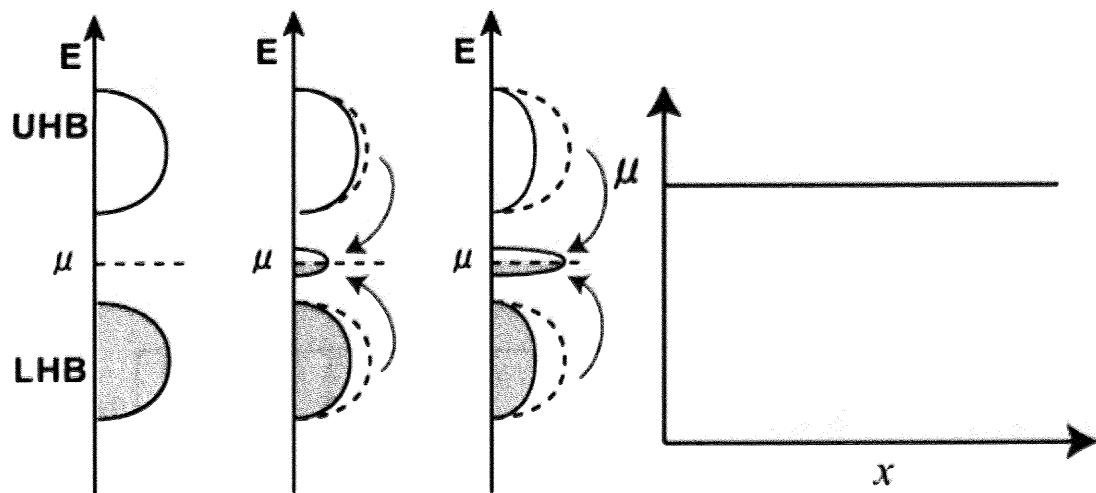


図 14 in-gap states モデルでの化学ポテンシャルシフト

### 3.3 LSCO における化学ポテンシャルシフトの異常

Ino らが、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) において光電子分光で測定した化学ポテンシャルシフトの測定結果を図に示す (図 15) [12]。それによると、ホールドープにともない化学ポテンシャルシフトはシフトせず、ドープ量が 15%以下のサンプルにおいて、化学ポテンシャルシフトが抑制されていることがわかる。またスペクトル強度が Mott ギャップ内に移動することが観測されており、図 12 (c) のシナリオを支持している。これに対して、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) ではバンド絶縁体と同じように化学ポテンシャルシフトが観測されており図 12 (b) のシナリオを支持している (図 16)。

このことは高温超伝導体における電子構造変化が 2通りあることを示しているが、なぜ物質により電子構造変化が異なるのかは解明されていない。この原因としていくつかの説が提案されている。その 1つは LSCO に存在するストライプの存在によるものというものである。

ホール濃度を減らしていくと化学ポテンシャルシフトが抑制されること自体は、2次元 Hubbard 模型、および  $t\text{-}J$  模型での理論計算により予測されており、特にモンテカルロ法による計算では  $\Delta \mu \propto -\delta^2$  と予測されている。

しかし LSCO では  $\delta < 15\%$  で明らかに化学ポテンシャルシフトがほとんどシフトしていない。LSCO では動的なストライプが存在すると考えられており、ストライプは  $\delta < 15\%$  ではなく発達していることが知られている (図 7)。ストライプの存在と化学ポテンシャルシフトの抑制がよく対応していることから、化学ポテンシャルシフトの異常はストライプが原因であるという説が提案されている。

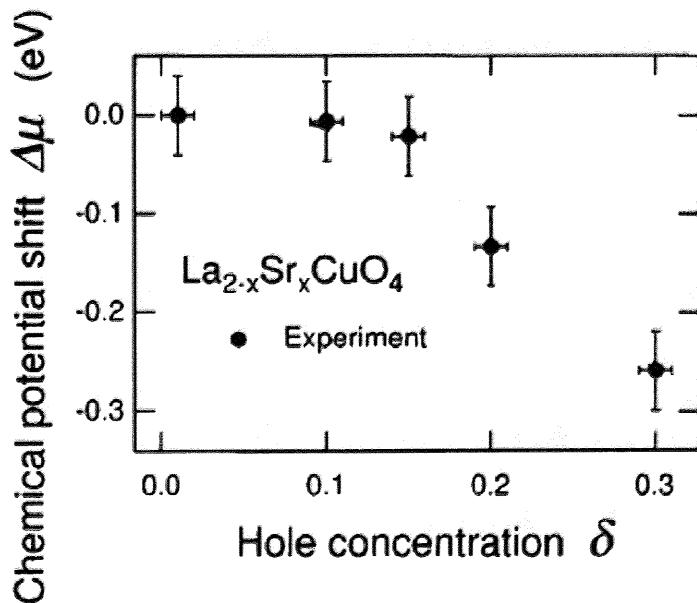


図 15 LSCO における化学ポテンシャルシフト [12]

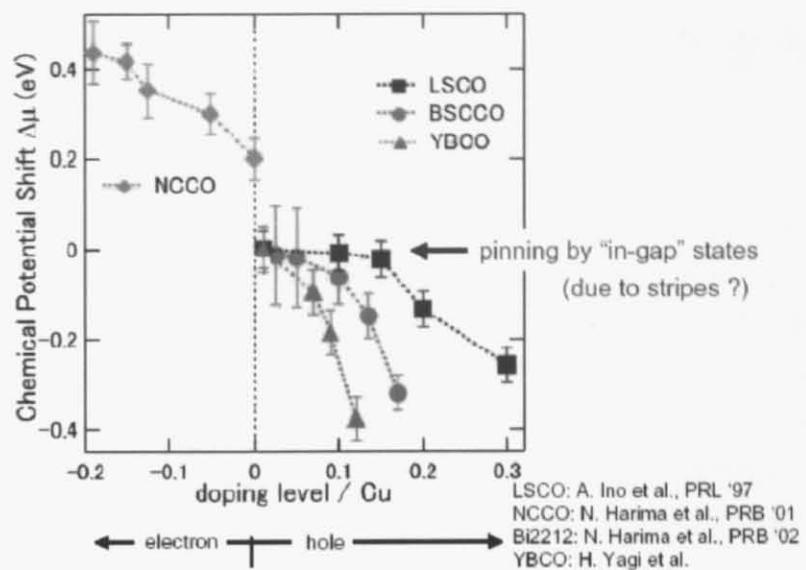


図 16 さまざまな高温超伝導体での化学ポテンシャルシフト

## 第4章 化学ポテンシャルの測定方法および結果

### 4.1 実験目的

ストライプ秩序と化学ポテンシャルシフトの抑制の関係を検証するため、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) と同じ結晶構造をもち、ストライプ秩序が存在しない  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$  (Li-LCO) を比較対象として、化学ポテンシャルがシフトするのかどうかを調べた。Li-LCO は LSCO と同様に、母物質の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  にホールドープをしたものであるが、Cu サイトを Li 置換することによりホールドープをしているため、Cu サイトにスピノンの消失とホールの局在化をランダムに生じさせるため、ストライプ秩序は存在していない。そのため LSCO と Li-LCO を比較することからストライプ秩序の有無が電子構造の変化にどのように関わっているかを知ることができる。

## 4.2 化学ポテンシャルの測定原理

化学ポテンシャルシフトの測定の原理について説明する。

化学ポテンシャルは光電子分光法により原子のコアレベルのエネルギーを測定することで見積もる。光電子分光法は図 17 のように試料に一定エネルギーの X 線を照射し、放出された光電子のエネルギーから試料内の電子の束縛エネルギーを測定する方法である。

まず化学ポテンシャル  $\mu$  から測った各原子のコアレベルのエネルギーのシフト  $\Delta E$  は、バンドのフィーリングが変化したときに次のように与えられる[13]。

$$E_B = -\mu(x) + E_{V, \text{atom}} + K \cdot Q(x) + V_M - E_R$$

ここで  $x$  はドープ量、 $\mu(x)$  は化学ポテンシャル、 $Q(x)$  は原子の価数の変化、 $K$  は定数、 $V_M$  は Madelung ポテンシャル、 $E_R$  はホールが原子間で緩和するエネルギーである。

ここで Madelung ポテンシャル  $V_M$  は、誘電遮蔽や金属遮蔽により大幅に減っており、ドープ依存性は無視できることが LSCO での測定から明らかになっている。少量ドープした  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  で強い誘電遮蔽が観測されており、そのためであろうと考えられる。

また Li-LCOにおいては、O と La の各原子については、ドープ量を変化させても価数に変化がないと考えられ、 $Q(x)$  の項も無視できる。

また LSCOにおける測定からは、La と O のシフトのドープ依存性が同じ振る舞いを示していることから、 $E_R$  の影響は無視できると考えられる。

結局、O および La のコアレベルのシフトが化学ポテンシャルのシフトに対応することになる。

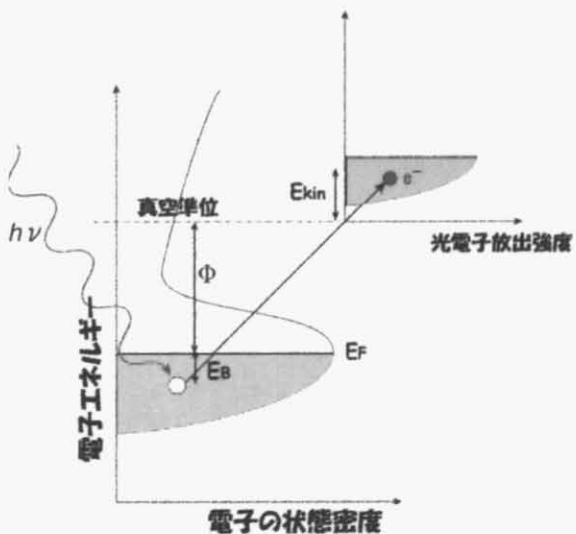


図 17 光電子分光法の原理

## 4.3 実験方法

Li-LCO の良質の単結晶を TSFZ 法により合成した。

合成法は  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を 30% 過剰になるように仕込み、混合し、950°Cで 20 時間焼成した。再び混合し 950°C、20 時間焼成した。棒状に成形し、静水圧で固め、1250°Cで 10 時間焼成した。

TSFZ 法に用いたソルベントは、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が 20%、残りを  $\text{CuO}$  と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を仕込み組成になるように混合したもの用いた。FZ 法の送り速度は、原料棒 0.4mm/h、0.65mm/h 程度とした。

光電子分光の測定は東京大学藤森研究室の装置を使用した。

X 線光電子分光により  $\text{MgK}\alpha$  線 (1.254keV) を用いて各構成元素について最も強度の強いピーク位置を測定した。化学ポテンシャルのシフトの見積もりには O1s、La3d のコアレベルエネルギーのシフトを用いた。

測定は約 100K、真空度約  $1 \times 10^{-9}$  torr の条件下で行った。

サンプル表面に付着物がついていないかは酸素のピーク位置から判断した。サンプル表面に酸素が付着すると、本来よりも高結合エネルギー側にピークがあらわれる。サンプル表面をダイヤモンドやすりで削り、この付着物によるピークがあらわれないのを確認した上で、測定を行った。なお実験は高真空中で行っているが 30 分ほど測定すると、徐々に表面が汚染されてくるので、30 分毎に表面を削る操作を繰り返した。

## 4.4 測定結果

まず Li-LCO(7%)の試料において広いエネルギー領域でスキャンしたスペクトルを図 18 に示す。すべてのピークは図のように同定され、他に余計な元素が無いことを確認した。なお Li はサンプル中に少量しか含まれていないためピークは見られなかった。

Li-LCO ( $x(\text{Li})=0\%、3\%、7\%、10\%$ ) の単結晶試料において、O1s、La3d<sub>5/2</sub> の各準位をX線光電子分光で測定した結果を図 19、図 21 に示す。La3d ピークは L-S カップリングにより 4 つに分裂しているので、低結合エネルギーのピークを測定した。

LSCO における 0% ドープと 15% ドープでのスペクトルを図 20、図 22 に示す。これを Li-LCO における値と比較すると、Li-LCO の方が大きくシフトしていることがわかる。

見積もったシフト量を、LSCO におけるシフト量と合わせて図 23 に示す。これを見ると、LSCO では 15%以下のドープ量では、シフトが抑制されているのに対し、Li-LCO におけるシフト量は単調にシフトしていることが見て取れる。ノンドープと 10% ドープの試料でのピークのシフトは、約 80meV であった。

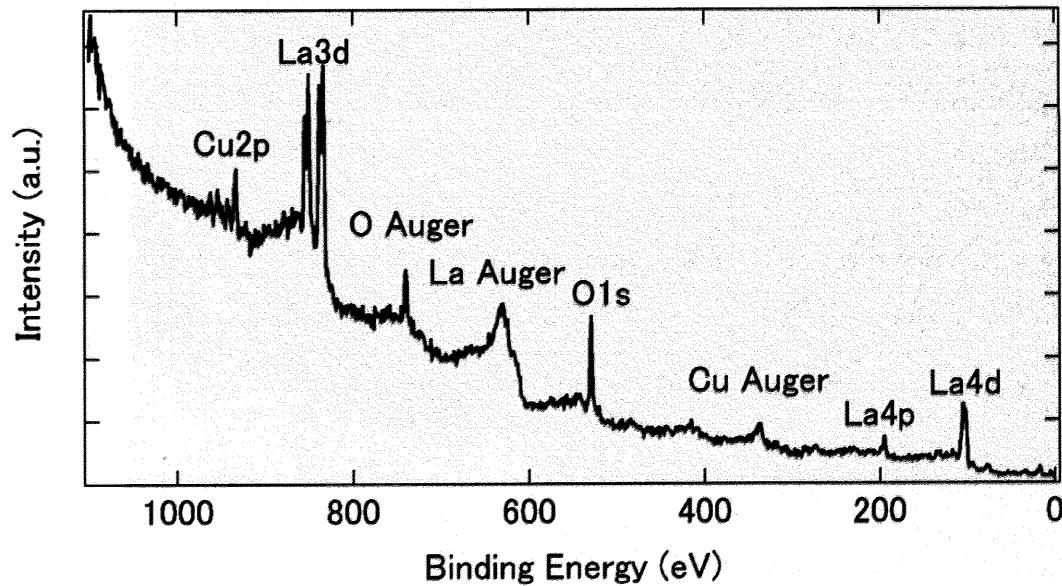


図 18 Li-LCO(7%)でのスペクトル (100K)

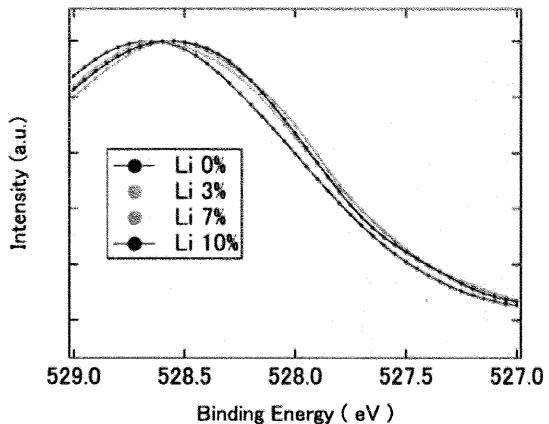


図 19 Li-LCO における O<sub>1s</sub> ピーク

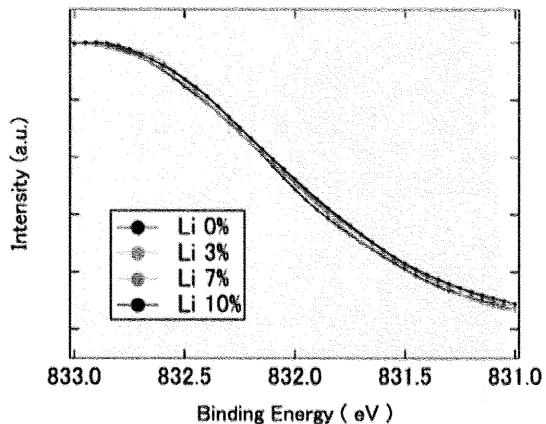


図 21 Li-LCO における La<sub>3d</sub> ピーク

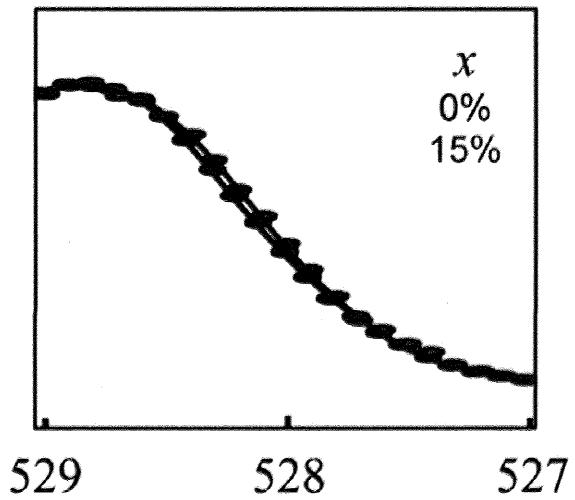


図 20 LSCO における O<sub>1s</sub> ピーク

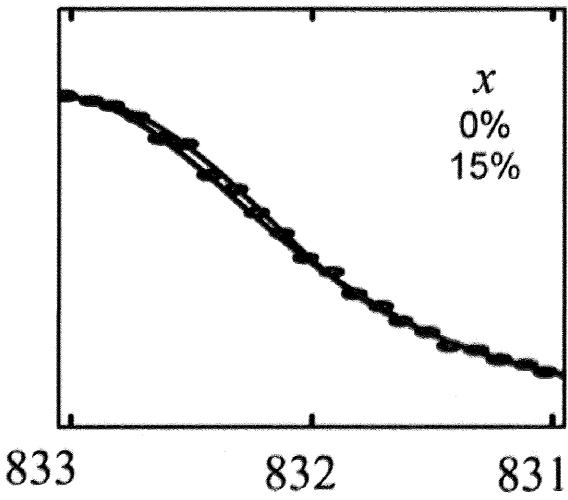


図 22 LSCO における La<sub>3d</sub> ピーク

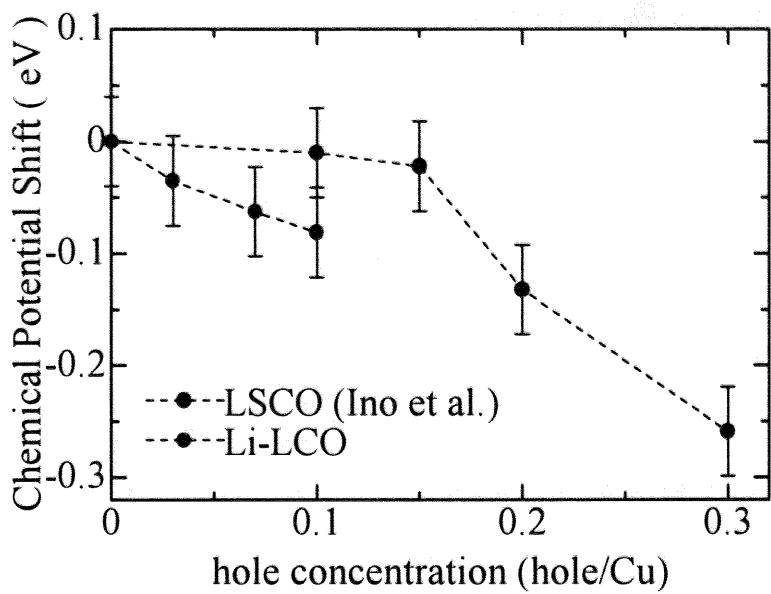


図 23 Li-LCO と LSCO の化学ポテンシャルシフトの比較

## 4.5 化学ポテンシャルシフトに関する考察

3.2 節で述べたように、化学ポテンシャルは電子構造の変化のよいプローブとなる。

高温超伝導体の母物質にホールドープをしていったときの、電子構造の変化は図 24 のようなものが考えられている。1つ目はバンド絶縁体にホールをドープしたときと同様に、化学ポテンシャルが価電子バンドの上部からシフトしてくるというシナリオであり（図 24 (b)）、もう1つはホールドープにより Mott ギャップ内に新たな状態が形成されるというシナリオである（図 24 (c)）。前者のシナリオの場合はホールドープにともない化学ポテンシャルはシフトする（図 25）。一方、後者においては、上部 Hubbard バンドと下部 Hubbard バンドの位置はそのままで、ギャップ内に新たに形成された電子状態に化学ポテンシャルが存在するため、化学ポテンシャルはドープによりほとんどシフトしない（図 26）。そのため化学ポテンシャルシフトは両者を区別する上でよいプローブであるといえる。

さて、LSCOにおいては 15%以下のドープ量で化学ポテンシャルシフトが抑制されているため、ギャップ内に新たな電子状態が形成されるというシナリオが成り立っていると予想される。実際、ARPES による測定からも、図 27 のようにドープとともにフェルミ面付近に新たな電子状態が形成されることが示されており、このシナリオが成り立っていることを裏付ける。

これに対して Li-LCOにおいては LSCO と結晶構造が同じであるにもかかわらず、化学ポテンシャルシフトの抑制が見られなかった。この大きなシフト量は Bi2212 や YBCO と似ており、図 24(b)の描像を示唆するものである。

LSCO と Li-LCO はほとんど同じ結晶構造であるにもかかわらず、このように大きなシフト量の違いがあることから、ストライプの有無により、Li-LCO は図 24(b)、LSCO は図 24(c)のような異なる電子構造変化をとることがわかった。

Tohyama らにより、LSCO における化学ポテンシャルシフトが理論的に計算されている。図 28 の実線は、 $t-t'-t''-J$  モデル、 $(t, t', t'') = (1, -0.12, 0.08)$ 、 $J/J|t|=0.4$  で計算されたものである[7]。図 28 に実験結果と合わせて示す。これをみると LSCO は計算との一致が悪いのに対し、Li-LCO では一致がよい。これは理論計算ではストライプ秩序による効果を無視しているため LSCO の結果との一致が悪く、Li-LCO ではストライプが存在しないためよく一致すると考えれば説明がつく。

なぜストライプにより電子構造が図 26 のように変化するのかは、図 29 のようにストライプを形成する1次元金属部分とストライプに挟まれた反強磁性部分が、それぞれに電子構造を持つものとして考えれば理解できる。つまりストライプに挟まれた反強磁性部分は上部 Hubbard バンドと下部 Hubbard バンドを形成し、ストライプは Fermi 面付近に新たに電子状態を形成すると考えるのである。

最後に図 30 に他の高温超伝導体での化学ポテンシャルシフトの結果と並べて示す。

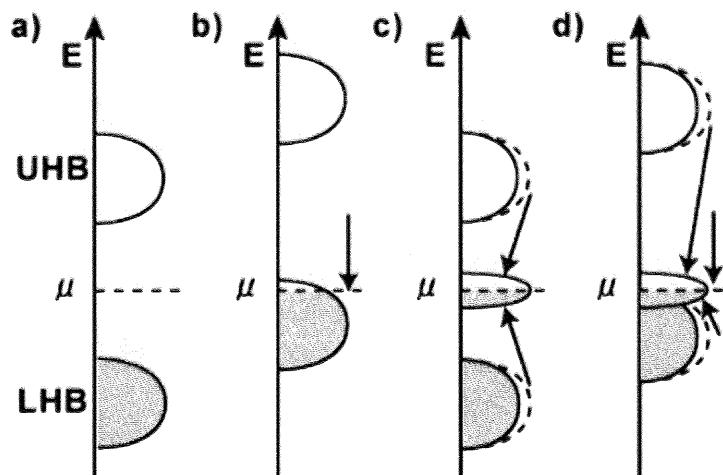


図 24 電子構造の変化の模式図（再掲）

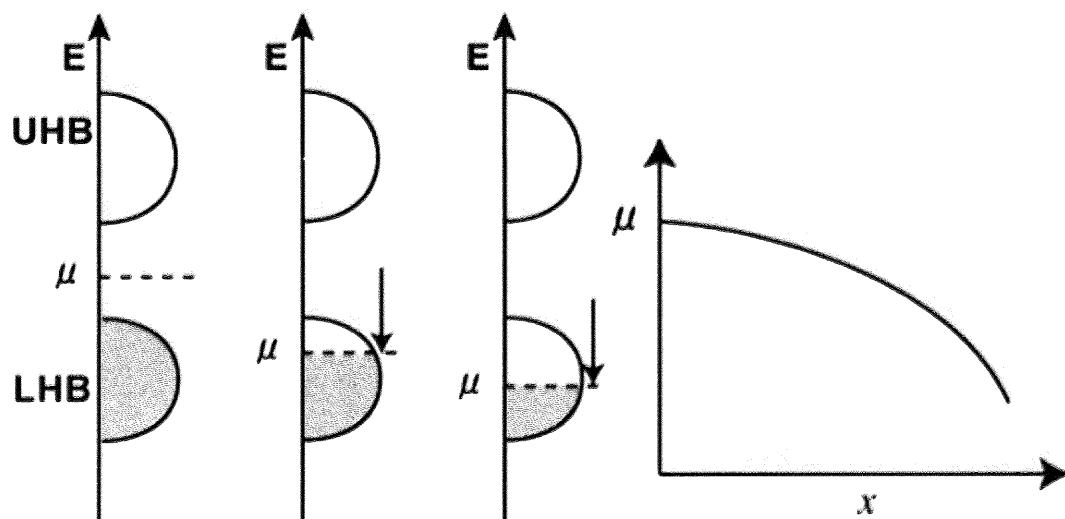


図 25 rigid-band モデルでの化学ポテンシャルシフト（再掲）

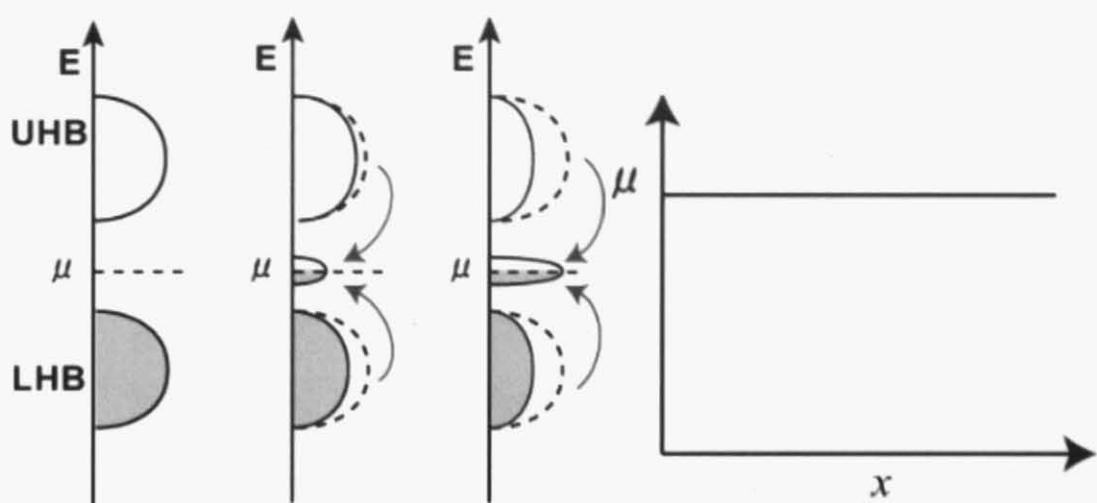


図 26 in-gap states モデルでの化学ポテンシャルシフト (再掲)

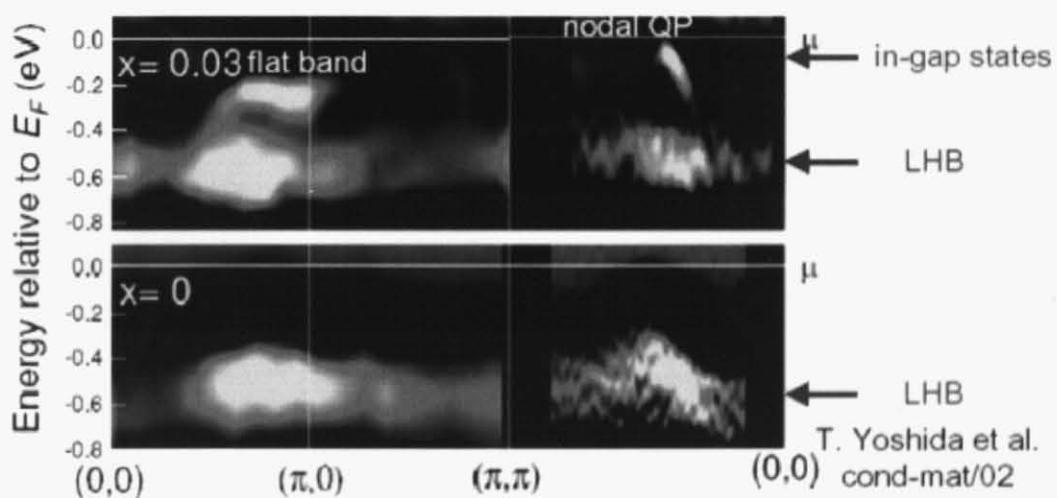


図 27 LSCO における角度分解光電子分光 (T. Yoshida *et al.*)

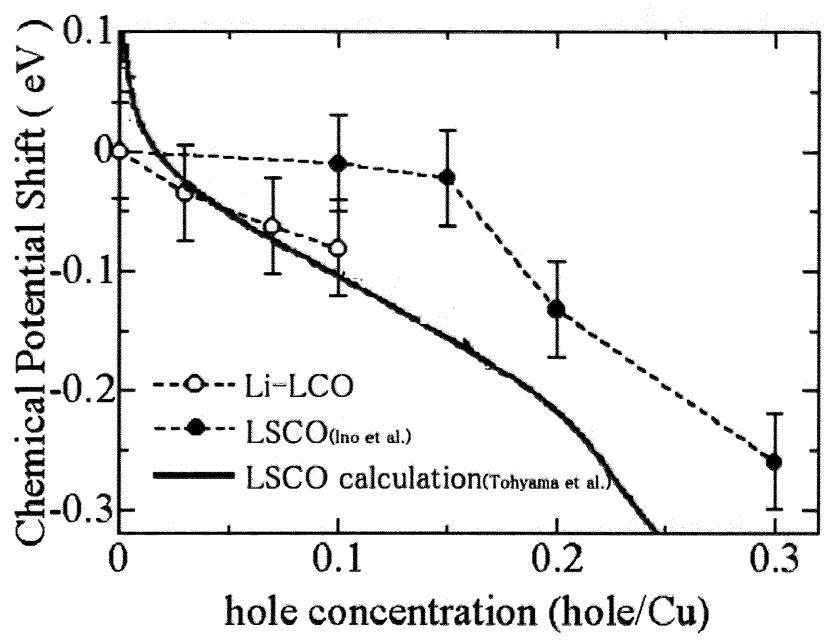


図 28 Tohyama らによる理論計算との比較

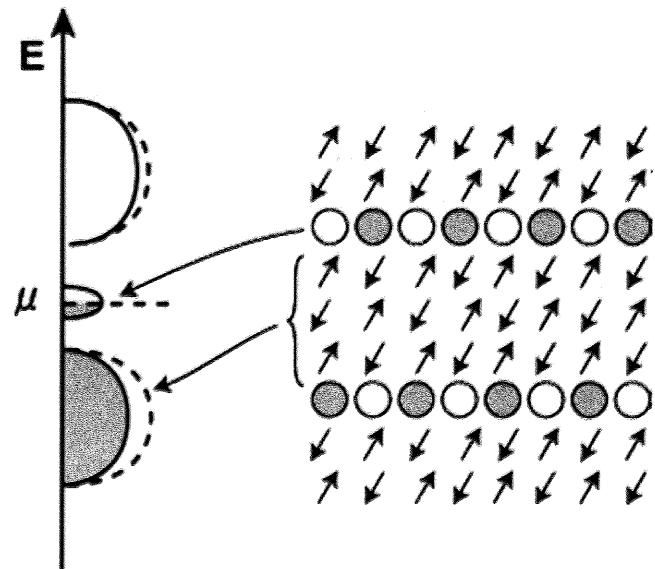


図 29 相分離としてのストライプ

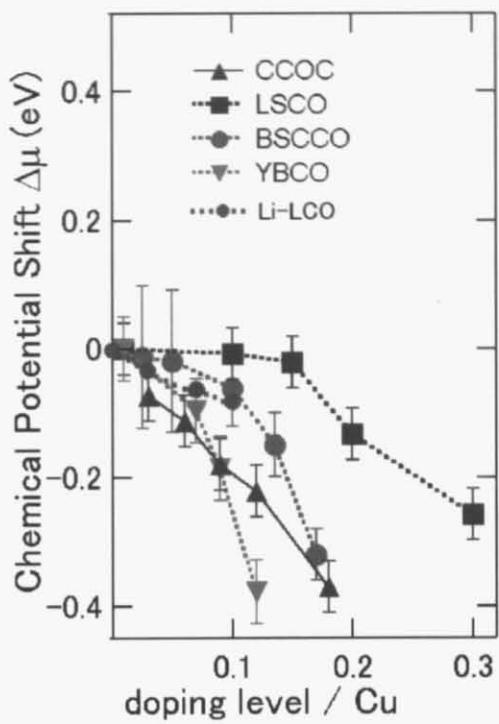


図 30 他の高温超伝導体との比較

## 第5章 高温超伝導体におけるフォノンのソフトニング

### 5.1 強相関電子系とフォノン

BCS理論によれば、従来型超伝導体はフォノンの介在により2つの電子がクーパー対を形成することで超伝導になると説明され、フォノンは中心的な役割を果たす。

それに対し、強相関電子系では電子間の反発が非常に強いため、電子相関のみが重視されてきて、フォノンのエネルギーは電子相間に比べて相対的に低いということからフォノンの影響は無視されてきた。しかし近年になり例えばARPESでの測定により、電子構造へのフォノンの影響が無視できないことがわかつってきた。例えば、図31はBi2212において酸素の同位体置換を行ったときに電子構造が変化していることをあらわしており、電子格子相互作用が確かに存在することを示している。

また理論の方面からも、フォノンがクーパー対の形成を促進するということが提案され[14]、様々な角度からのフォノンの研究が望まれている。

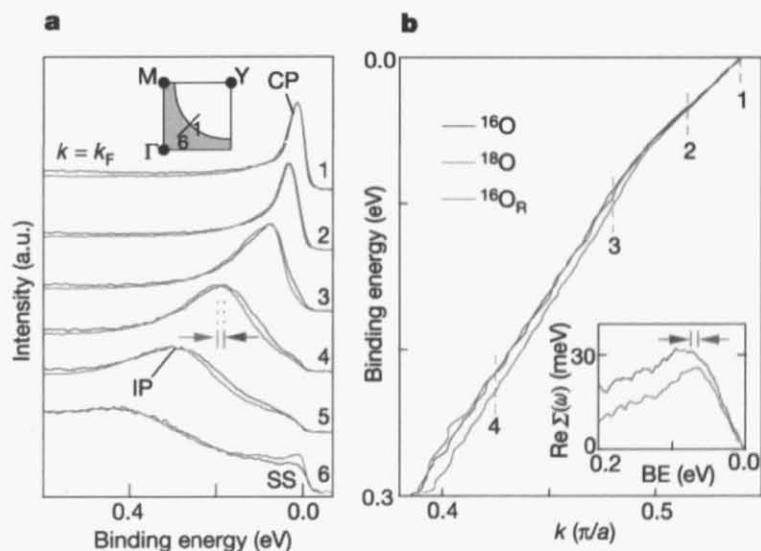


図 31 同位体置換による電子構造の変化[8]

## 5.2 高温超伝導体におけるフォノンのソフトニング

まず典型的な高温超伝導体の母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  におけるフォノン分散の理論計算および非弾性中性子散乱での測定値を図 32 に示す[5]。基本格子が 7 個の原子からなるので、21 個のフォノン分枝がある。そのうち 3 個が音響分枝で、18 個が光学分枝であるが、そのいずれも点線の実測値と実線の計算値がよく一致しているのが見てとれる。

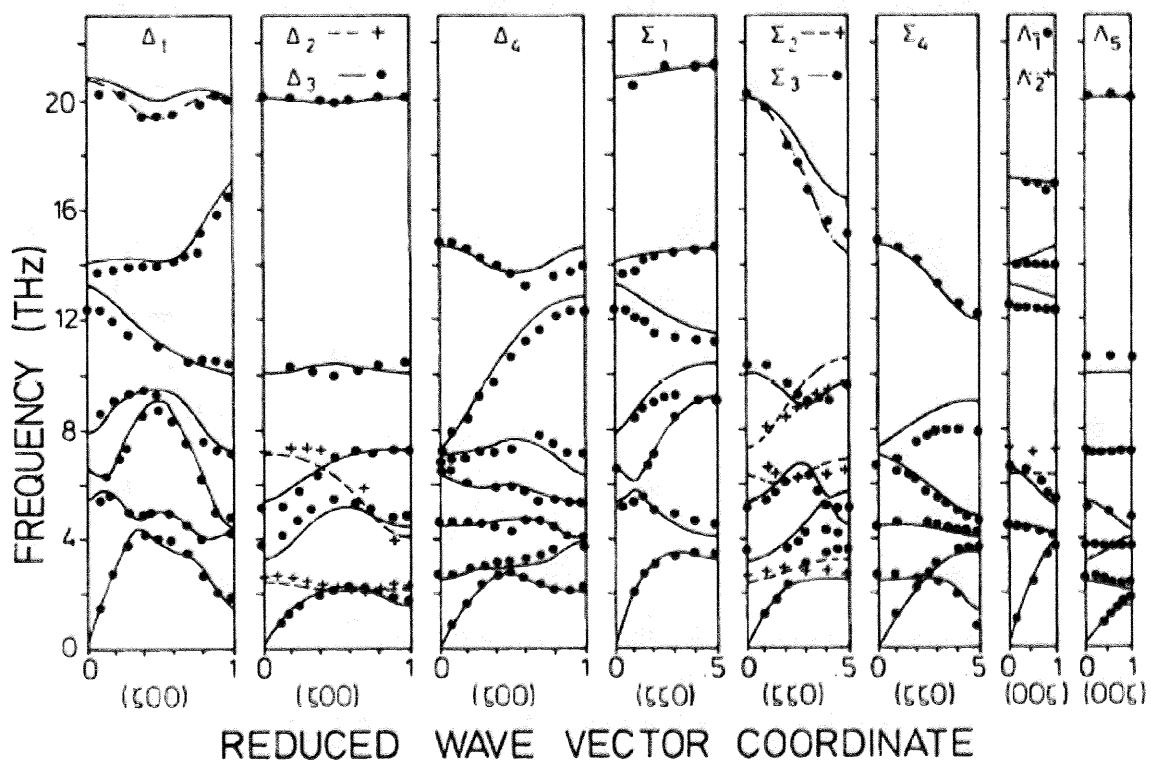


図 32  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  での中性子散乱による測定値（点）と理論計算値（実線）[5]

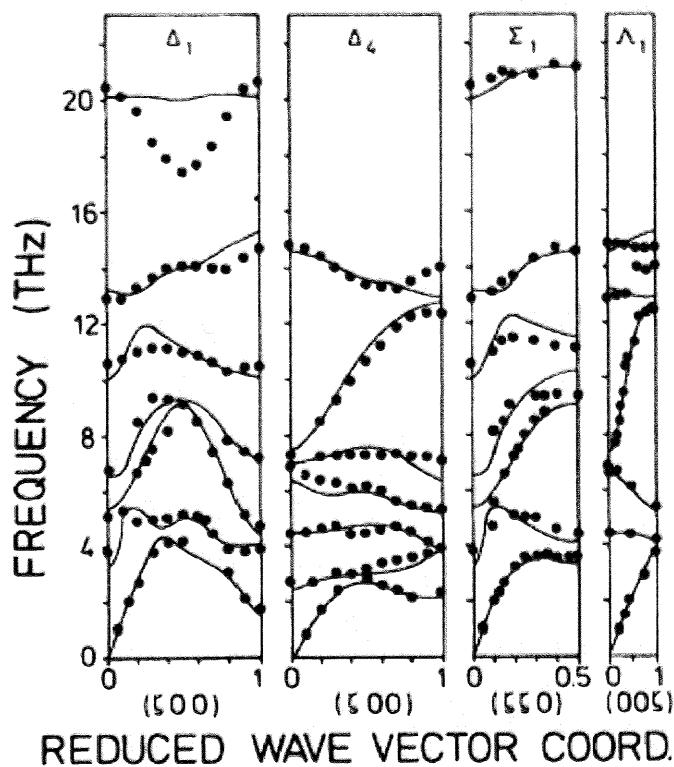


図 33  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  の中性子散乱による測定値（点）と理論計算値（実線）[5]

図 33 に  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  の実験値および計算値を示す。これを見ると明らかに、 $(\bar{\epsilon}00)$  方向の高エネルギーの分枝のみが計算よりもエネルギーが低いことがわかる。この現象はフォノンのソフトニングと呼ばれている。この分枝は酸素の縦光学フォノンに対応するもので、いわゆる half-breathing モードとよばれるフォノンモードであり、図 34 の模式図のようなモードである。

このソフトニングの現象は現在でもその起源が議論されている。近年、フォノンと電子の相互作用が注目を浴びており、高温超伝導の機構との関連からもソフトニングの機構を解明することが望まれている。

フォノンのソフトニングの機構に関しては超伝導の存在、電荷秩序の存在、金属的伝導による遮蔽など、さまざまな説が提案されているが未だ解決には至っていない。

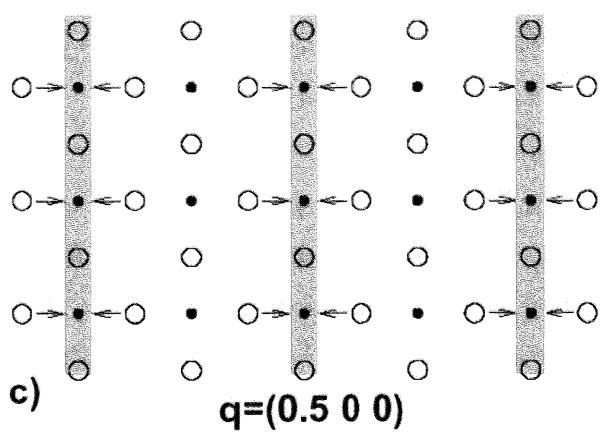


図 34 half-breathing モードの模式図 (○ : 酸素、● : 銅)

## 第6章 フォノン分散の測定および結果

### 6.1 実験目的

ストライプ秩序とフォノンのソフトニングの抑制の関係を検証するため、LSCO と同じ結晶構造をもち、ストライプ秩序が存在しない Li-LCO を比較対象として、ソフトニングが起こるかどうかを調べることを目的とした。フォノン分散の測定には非弾性X線散乱を用いた。

Li-LCO は LSCO と同様に、母物質の  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  にホールドープしたものであるが、 $\text{Cu}$  サイトを  $\text{Li}$  置換することによりホールドープをしているため、 $\text{Cu}$  サイトにスピノンの消失とホールの局在化をランダムに生じさせるため、ストライプ秩序は存在していない。そのため LSCO と Li-LCO を比較することからストライプ秩序の有無がフォノン分散にどのように関わっているかを知ることができる。

## 6.2 非弾性X線散乱法の原理および特徴

フォノンの分散の測定には非弾性X線散乱法を用いた。フォノン分散は非弾性中性子散乱でも測定することが出来るが、2つの方法にはいくつか違う点がある。まず、非弾性X線散乱では $100\mu\text{m}$ 程度の小さな単結晶でも測定できるのに対し、非弾性中性子散乱では $1\text{cm}^3$ 程度の非常に大きな単結晶が必要とされる点である。

また両者はエネルギー分解能の違いがある。X線の場合、分解能はせいぜい $1\text{meV}$ 程度であり、スペクトルはLorentzianになるのに対し、中性子の場合は、比較的容易にサブ $\text{meV}$ が、Gaussianで得られる。

またいくつかの元素(Euなど)は中性子を吸収するため、中性子散乱では測定できないことがあるが、X線散乱ではそのような制約はない。

また非弾性X線散乱ではエネルギーにより分解能関数が変わらないため解析が容易である。

次に非弾性X線散乱の原理について説明する。

測定にはSPring-8のビームラインBL35XUを用いたので、その光学系をもとに原理を説明する。

まずアンジュレータから放出されたX線を、Siの背面反射モノクロで单色化している。これは特定のBragg反射で反射させることにより特定の波長のみを選び出すことでなされる。モノクロでの反射後、2枚のSiで反射させ、X線の高さをかえた後、サンプルに入射する。

サンプルに入射する角度 $\theta$ および検出器への散乱角 $2\theta$ は、プラグ反射によるバックグラウンドによってフォノンが見えなくなないように、プラグ反射が消滅則になる位置に設定する。

サンプルでの非弾性散乱によるX線をエネルギーアナライザーに入射させ、特定のエネルギーのX線のみを検出器で検出する。エネルギーアナライザーは湾曲させた面上に貼り付けたSi単結晶であり、特定のエネルギーのみを反射するようになっている。つまり背面反射モノクロで反射されるX線のエネルギーを $E$ とし、エネルギーアナライザーで選択されるX線のエネルギーを $E'$ とすると、X線が検出器に入るということは、エネルギー $E-E'$ のフォノンを励起したことになる。また、そのときのフォノンの波数は散乱角から求まる。入射X線のエネルギー $E$ をスキャンすることで、フォノンのエネルギーが求まることになる(図35)。これをいくつかの波数で測定することで分散をもとめる。

入射X線のエネルギーを変えるのは、Siモノクロの温度を変化させることによって格子定数が変化することを利用している。

フォノンによる散乱の割合は非常に少ないため、この測定はきわめて時間のかかるものである。そのためエネルギーアナライザーを4つ同時に用いて、4つの波数を同時に測定

することができ、効率よく測定ができるようになっている。

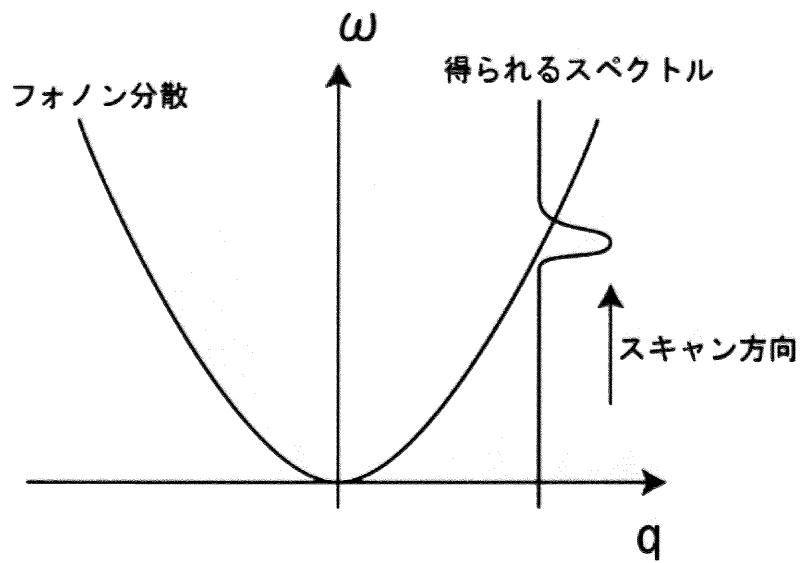
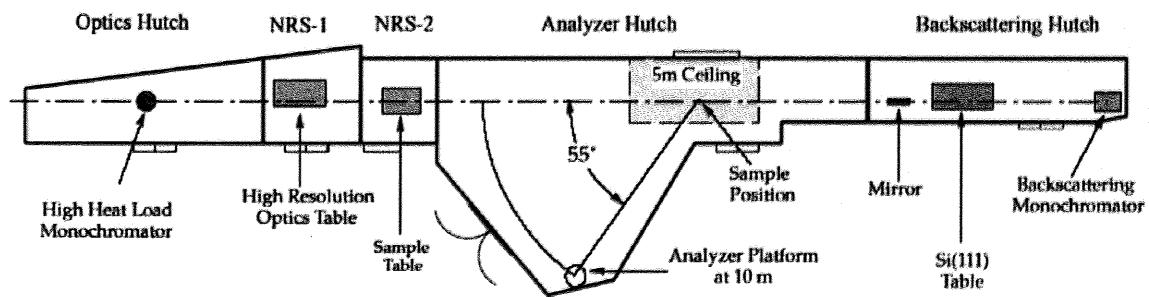


図 35 非弾性X線散乱の原理

(a) Hutch Layout for BL35XU



(b) Beam Path for IXS

(Vertical Scattering Plane)

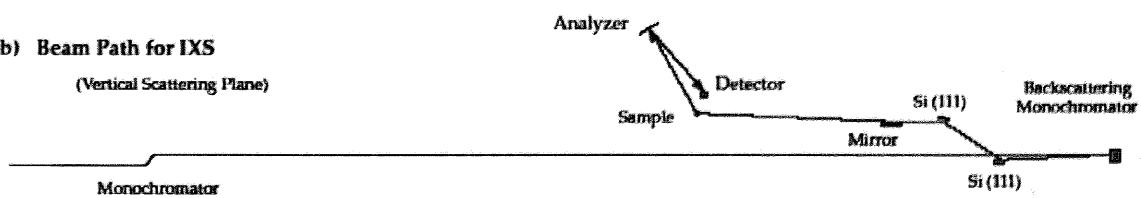


図 36 SPring-8 での光学系[4]

### 6.3 実験方法

測定は SPring-8 のビームライン BL35XU で行った。

X 線の単色化には Si 背面反射モノクロの(8 8 8)反射を用いた。このときの X 線のエネルギー  $E$  は 15.816keV、エネルギー幅  $\Delta E$  は 4.1meV である。

サンプルは TSFZ 法により育成した Li-LCO (10% ドープ) の単結晶である。

結晶の軸を決めるのに X 線 Laue 写真を用いた。

(100) 方向のフォノンを測定する際のサンプルのアライメントは、ac 面の出ている単結晶を c 軸が上になるように設置し、(2 0 0) ブラッグ反射と(4 0 0) ブラッグ反射の位置を測定することで行った。

測定は(3.06 0 0)から(3.44 0 0)までの波数で行った。

(110) 方向のフォノンを測定する際のサンプルのアライメントは、[110]面の出ている単結晶を c 軸が上になるように設置し、(2 2 0) ブラッグ反射と(2 2 -2) ブラッグ反射の位置を測定することで行った。

測定は(2.56 2.56 0)から(2.93 2.93 0)までの波数で行った。

測定は励起するフォノンエネルギーが 20meV ~ 100meV までを測定した。特に酸素の縦光学フォノンが存在する 80meV 近傍では時間をかけて積算を行った。

測定はすべて室温 ( $T=298K$ ) でおこなった。

## 6.4 実験結果

Li-LCO の Laue 写真を図 37 に示す。シミュレーション（図 38）との比較から、上方が  $c$  軸、横方向が  $a$  軸と同定した。

Li-LCO(10%)での $(3+\xi 0 0)$ 方向の非弾性X線散乱の実験結果を図 39 に示す。横軸は励起したフォノンのエネルギー、縦軸はカウントの対数である。それぞれのグラフは、右に書かれた波数でのスペクトルである。

$\xi=0.06$  のスペクトルを例にとると、-10, 0, 10, 20, 30, 80meV 付近にそれぞれピークがみられる。フォノンのピーク位置は 0meV を中心に対称に現れるため、0meV 以上のエネルギーのフォノンのみについて考える。

エネルギー 0meV の部分は、本来は消滅則で見えないはずの弾性散乱が、結晶性の悪さに起因する理由のために見えているためフォノンとは関係ない。

フォノンのそれぞれのピークは高波数側にいくに従い分散を示している。

本来、この方向のフォノンは 7 つの分枝が見えるはずであるが 3 つの分枝しか見えていないのは、おそらく強度の強いフォノンピークの裾に隠れて観測されなかつたためと思われる。

80meV 付近に見られる縦光学フォノンの分散を図 40 に示す。点線は cosine によるフィッティングである。 $(3 0 0)$  から  $(3.5 0 0)$  で約 5meV のソフトニングを示している。

次に Li-LCO(10%)での $(1 1 0)$ 方向の非弾性X線散乱の実験結果を図 41 に示す。この方向の 80meV 付近のフォノンは  $(100)$  方向と異なりソフトニングは起こっていない。これは LSCO でも同じである。

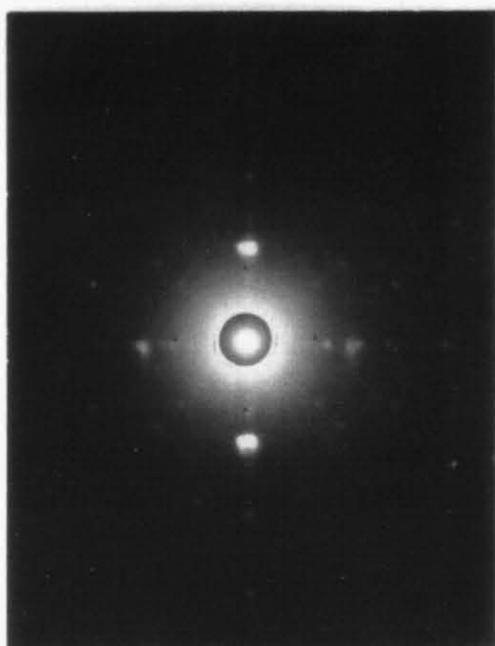


図 37 Li-LCO の Laue 写真 ( $\uparrow c$  軸、 $\rightarrow a$  軸)

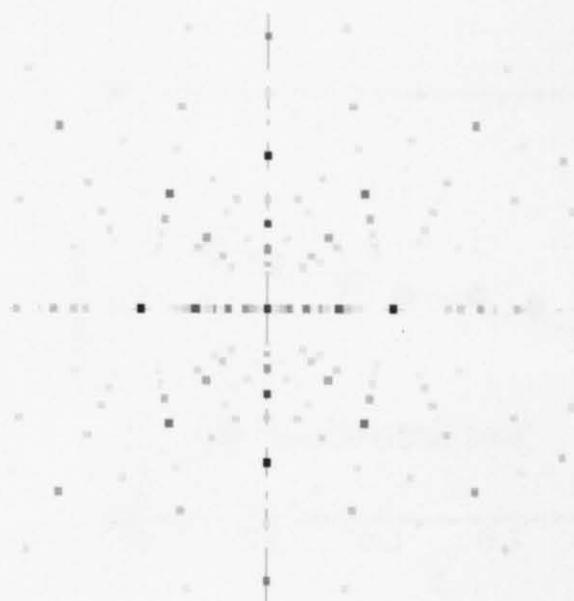


図 38 Laue シミュレーション ( $\uparrow$  c 軸、 $\rightarrow$  a 軸)

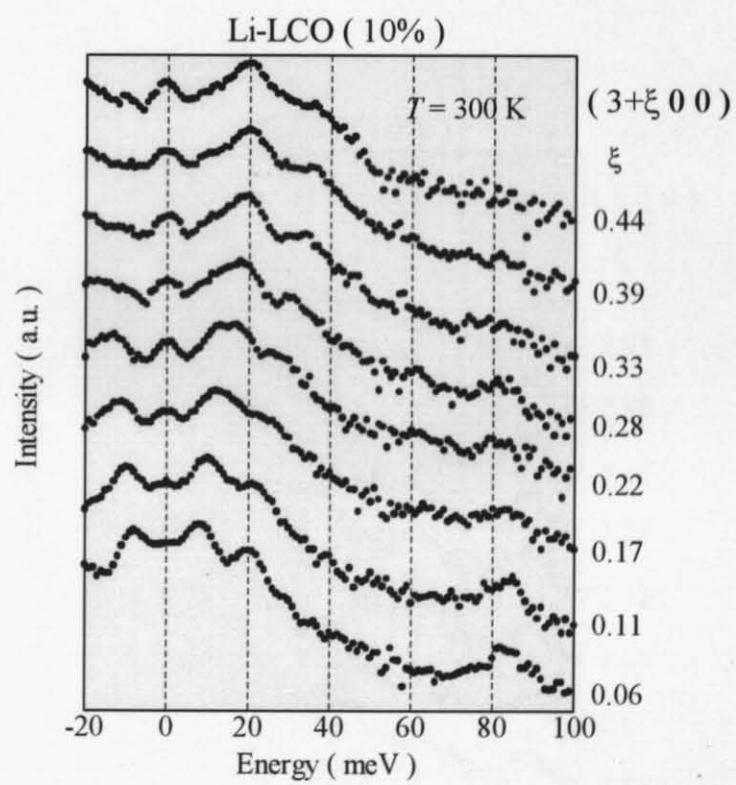


図 39 Li-LCO(10%)での(1 0 0)方向フォノン分散

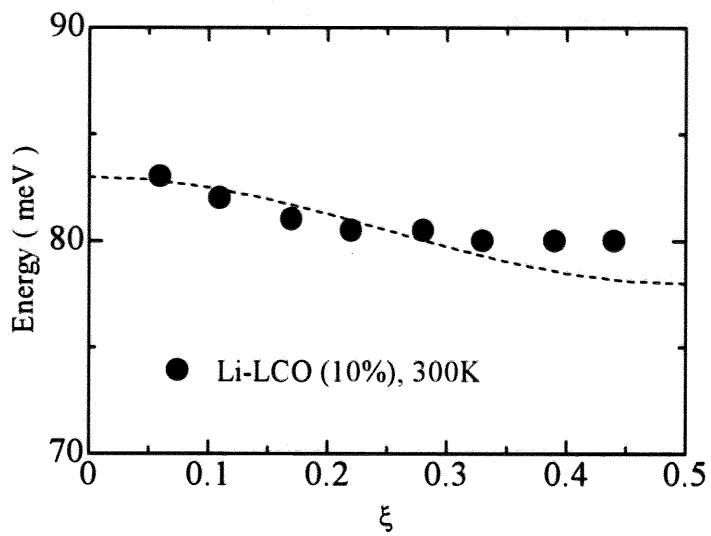


図 40 Li-LCO における  $(3+\xi 0 0)$  方向の縦光学フォノンの分散。点線は cosine フィッティング

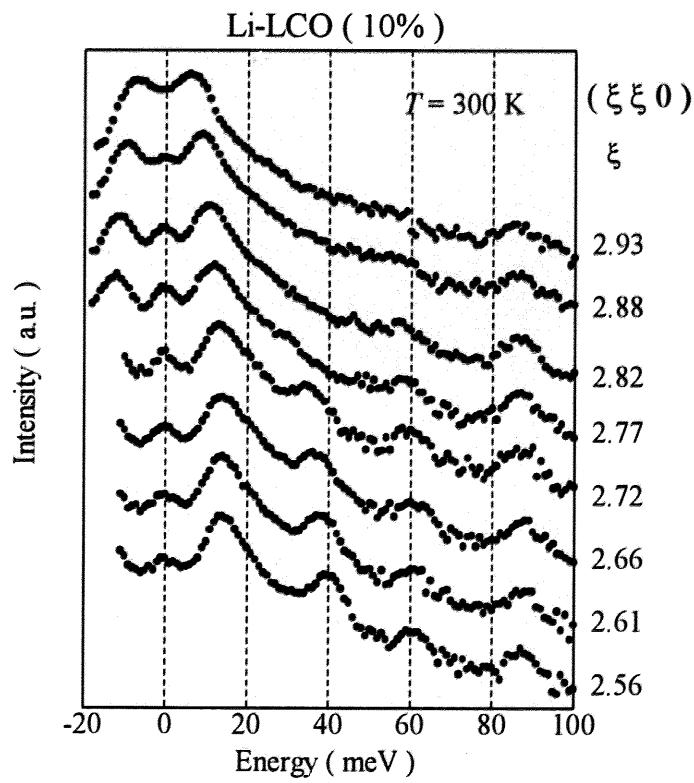


図 41 Li-LCO(10%)における(110)方向のフォノン分散

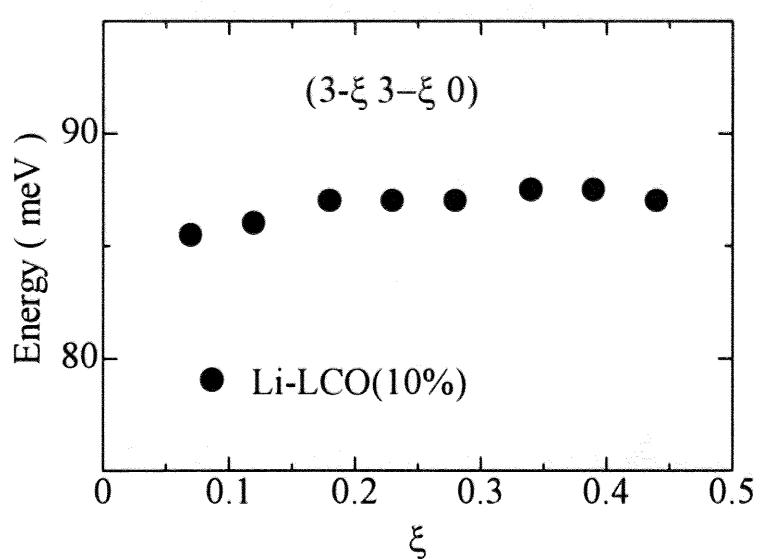


図 42 Li-LCO(10%)における(1 1 0)方向の縦光学フォノンの分散

## 6.5 フォノンのソフトニングに関する考察

図 43、図 44 に(100)方向と(110)方向のそれぞれについて、LSCO と Li-LCO の縦光学フォオンの分散を比較して示す。LSCO と Li-LCO のホールのドープ量はともに 10% である。(100)方向に関しては、LSCO は大きくソフトニングを起こしているのに対して、Li-LCO ではあまりソフトニングしていないことがわかった。

LSCO と Li-LCO は同じ結晶構造であるのに、なぜこのような違いが生じるのかを考察してみる。両者で異なる性質として、電荷秩序の有無、および電気伝導性の違いがあげられる。

電気伝導による遮蔽のためにフォノンのソフトニングが起こるという説があるが、LSCO と Li-LCO の電気伝導性の違いは室温ではほぼ同じオーダーであり、Li-LCO でソフトニングが起こらない理由として電気伝導の性質によるものではないと考えられる。また遮蔽によるソフトニングは高温超伝導体のようにキャリア量の少ない系では低波数でのみ起こると考えられており[19]、現実の系で起こっているブリルアンゾーン境界でのソフトニングを説明できない。

よって Li-LCO でのソフトニングが弱い理由は電荷秩序が無いためと考えるのが妥当である。

ただし Li-LCO においても、LSCO より弱いながらソフトニングが起こっているということから、電荷秩序だけがソフトニングの要因ではないと思われる。

電荷秩序とソフトニングの関係について、報告されている他の系についても考えてみる。まず高温超伝導関連物質について考える。

LSCO は動的なストライプが存在する系であるが、この系では広いドープ領域でソフトニングが見られている。また超伝導転移温度以下でも以上でもソフトニングは見られており、超伝導との関連はないと考えられる。

$\text{La}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  は静的なストライプが存在する系であるが、この系ではやはり(100)方向の縦光学フォノンにソフトニングが存在する[17]。

電子ドープ型の高温超伝導体である  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  でもソフトニングが観測されている[19]が、この系では電荷秩序が観測されたという報告はない。このことは電荷秩序だけがソフトニングの要因ではないと考えることもできる。ただし電子ドープ型の高温超伝導体はアニールが難しいため単結晶の研究はあまり進んでいないため、今後、電荷秩序が観測される可能性は残っている。

高温超伝導体以外の系でのフォノンと電荷秩序についても考察してみる。 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ [20]、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [21]、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ [9]においてソフトニングが観測されている。いずれの系においても電荷秩序が観測されている。また  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  ではソフトニングは観測されていない[22]が、この系では今まで電荷秩序は観測されていない。以上の

ように、高温超伝導体以外の系でもフォノンと電荷秩序に関連がある可能性がある。電荷秩序とフォノンの関係について次節で考察する。

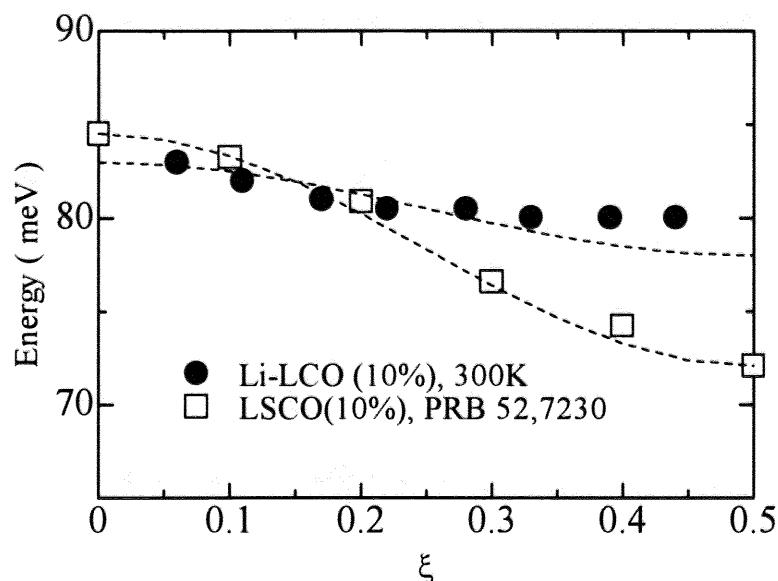


図 43 Li-LCO と LSCO の(100)方向の縦光学フォノンの分散

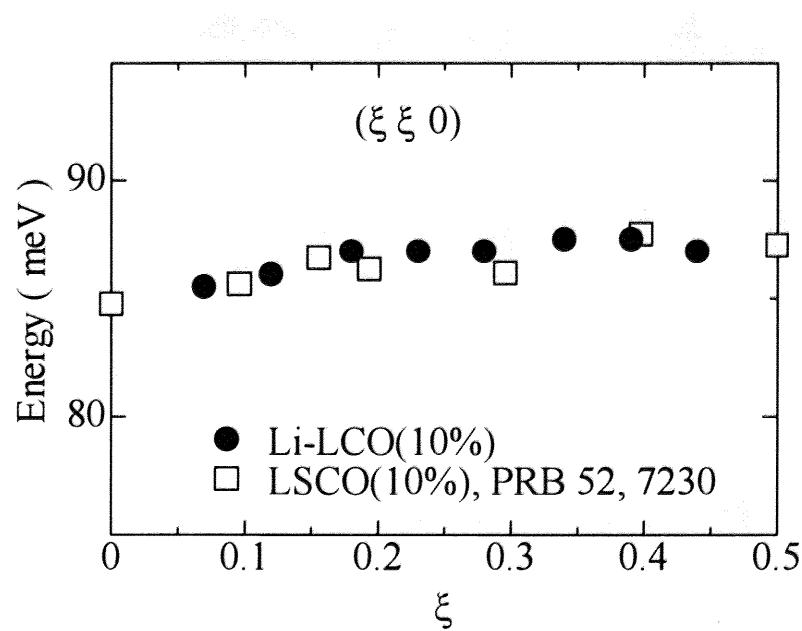


図 44 Li-LCO と LSCO の(110)方向の縦光学フォノンの分散

## 6.6 電荷秩序とフォノンのソフトニング

フォノンのソフトニングが電荷秩序とどのように結びつくのか考えていく。

そもそもフォノンのソフトニングという現象は、誘電体における変位型の構造相転移の研究の過程で発見された。構造相転移の前後では結晶の対称性に変化が生じ、一般に、高温相の方が低温相よりも結晶の対称性が高い。ある温度を境にして平衡状態での原子位置の微小なずれが生じ、その結果対称性が変化するのが構造相転移だと考えることができる。

これを動的な側面から見ると、原子の微小な変位は、格子振動における基準座標で記述できるので、構造相転移というものは、ある特定の基準座標を持つ格子振動の変位パターンがある温度で凍結したと捉えることもできる。このようなフォノンモードは、温度を減少させて構造相転移温度に近づくときにエネルギーが下がる、つまりソフトニングを起こすということが知られている。

これを電荷秩序と関連づけて考えていく。電荷秩序が存在する系ではクーロン力により原子が変位しているか、あるいは変位に近い不安定状態に存在すると考えられる。高温超伝導体でソフトニングを起こしている縦光学フォノンは、電荷秩序により引き起こされた原子の変位に対応するため、本来とはエネルギーが異なっていると考えることができる。

高温超伝導体のソフトニングと他のペロブスカイトでのソフトニングで最も異なる点は、高温超伝導体では(100)方向でのソフトニングが起こっているという点である。これはストライプという1次元的な電荷秩序に対応しているように思える。これに対して、ニッケル系、マンガン系、ビスマス系ではチェックカーボード的な電荷秩序が存在するが、これらの物質では最も大きな異常は(110)方向や(111)方向でのフォノンに観測されている。このこともソフトニングと電荷秩序を関連づける証拠の1つと言える。

強相関電子系における電子格子相互作用は近年注目されてきた難しい分野であるが、本研究は電子格子相互作用の直接的な証拠を観測したという点で、電子格子相互作用の謎を解く重要なステップになったと考えている。

## 第7章 総括

電子構造とフォノンに対するストライプの影響を調べるため、LSCOとの比較対象として、Li-LCOを用いた測定を行った。

光電子分光法による化学ポテンシャルシフトの測定から、ホール量を変化させていったときの電子構造の変化はストライプの有無により異なることを示唆する証拠を得た。

高温超伝導体における電子構造の変化が物質によりなぜ異なるのかは今まで明らかでなかったが、本研究の結果はそれがストライプであることを明らかにした。

また非弾性X線散乱による測定から、フォノンのソフトニングの原因としてストライプ秩序が有力であるという証拠を得た。強相関電子系における電子格子相互作用は未解決の問題であるが、本研究は電子格子相互作用の直接的な証拠を発見し、解決への重要なステップの1つとなったものと考えている。近年、高温超伝導体においてフォノンがクーパー対の形成を促進するという説も提案されており、本研究が高温超伝導におけるフォノンの役割の1つを解決したこと、高温超伝導の機構を解明するのに役立つことと考えている。

以上のようにストライプ型電荷秩序は電子構造や格子振動に大きな影響を与えていていることを明らかにした。

## 第8章 参考文献

[1] J. M. Tranquada, J. D. Axe, N. Ichikawa, Y. Nakamura, S. Uchida and B. Nachumi, Phys. Rev. B **54**, 7489–7499 (1996).

“Neutron-scattering study of stripe-phase order of holes and spins in  $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ ”

[2] M. Fujita and K. Yamada, H. Hiraka, P. M. Gehring, S. H. Lee, S. Wakimoto and G. Shirane, Phys. Rev. B **65**, 064505 (2002)

“Static magnetic correlations near the insulating-superconducting phase boundary in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ”

[3] W. Bao, R. J. McQueeney, R. Heffner, J. L. Sarrao, P. Dai, and J. L. Zarestky, Phys. Rev. Lett. **84**, 3978–3981 (2000)

“Commensurate Dynamic Magnetic Correlations in  $\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_4$ ”

[4] A.Q.R. Baron, Journal of Physics and Chemistry of Solids **61** (2000) 461–465

“An X-ray scattering beamline for studying dynamics”

[5] S. L. Chaplot, W. Reichardt, L. Pintschovius, and N. Pyka, Physical Review B **52**, 7230(1995)

“Common interatomic potential model for the lattice dynamics of several cuprates”

[6] T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi and J. C. Davis, Nature **430**, 1001 (2004)

“A checkerboard electronic crystal state in lightly hole-doped  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ”

[7] T. Tohyama, S. Maekawa, Physical Review B **67**, 092509 (2004)

“Doping dependence of chemical potential and entropy in hole- and electron-doped high- $T_c$  cuprates”

[8] G.-H. Gweon, T. Sasagawa, S.Y. Zhou, J. Graf, H. Takagi, D.-H. Lee and A. Lanzara, Nature **430**, 187 (2004)

“An unusual isotope effect in a high-transition-temperature superconductor”

[9] J. M. Tranquada, K. Nakajima, M. Braden, L. Pintschovius, R. J. McQueeney, Phys. Rev. Lett. **88**, 075505-1 (2002)

“Bond-Stretching-Phonon Anomalies in Stripe-Ordered  $\text{La}_{1.69}\text{Sr}_{0.31}\text{NiO}_4$ ”

[10] J. L. Sarrao, D. P. Young, Z. Fisk, E. G. Moshopoulou and J. D. Thompson, B. C. Chakoumakos and S. E. Nagler, Phys. Rev. B **54**, 12014–12017 (1996)

“Structural, magnetic, and transport properties of  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ”

[11] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, Nature **375**, 561 – 563 (1995)

“Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors”

- [12] A. Ino, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Tamasaku, H. Eisaki, S. Uchida, T. Kimura, T. Sasagawa, and K. Kishio, Phys. Rev. Lett. **79**, 2101–2104 (1997)  
 "Chemical Potential Shift in Overdoped and Underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ "
- [13] S. Hufner, Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag, Berlin, 1995, Chap. 2, p.35
- [14] A. S. Mishchenko and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **93**, 036402 (2004)  
 "Electron-Phonon Coupling and a Polaron in the  $t-J$  Model: From the Weak to the Strong Coupling Regime"
- [15] A. Fujimori, A. Ino, J. Matsuno, T. Yoshida, K. Tanaka, T. Mizokawa., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **124**, 127 (2002)  
 "Core-level photoemission measurements of the chemical potential shift as a probe of correlated electron systems"
- [16] 立木昌、藤田敏三 編、高温超伝導の科学、裳華房
- [17] T. Sasagawa, private communication
- [18] L. Pintschovius, M. Braden, Phys. Rev. B **60**, R15039 (1999)  
 "Anomalous dispersion of LO phonons in  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ "
- [19] M. Braden, L. Pintschovius, T. Uefuji, and K. Yamada, cond-mat/0507192v1 (2005)  
 "Dispersion of the high-energy phonon modes in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ "
- [20] M. Braden, W Reichardt, AS Ivanov, AY Rumiantsev, Europhysics Letters **34**, 531 (1996)  
 "Anomalous dispersion of LO phonon branches in  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$ "
- [21] W. Reichardt and M. Braden, Physica B **263**, 416 (1999)  
 "Anomalous features in the bond stretching vibrations of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ "
- [22] M. Braden, unpublished
- [23] 中村輝太郎 編著、強誘電体と構造相転移、裳華房
- [24] 高重正明、物性科学入門シリーズ 物質構造と誘電体入門、裳華房
- [25] T. Fukuda, J. Mizuki, K. Ikeuchi, K. Yamada, A.Q.R.Baron, S. Tsutsui, Physical Review B **71**, 060501 (2005)  
 "Doping dependence of softening in the bond-stretching phonon mode of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ "
- [26] A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen, Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003)  
 "Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors"

## 第9章 論文・学会発表

### 本研究に関して

#### (1) 論文

H. Yagi, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Kohsaka, M. Misawa, T. Sasagawa, H. Takagi, M. Azuma, and M. Takano

"Chemical potential shift in lightly-doped to optimally-doped  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ "

Physical Review B 投稿中

#### (2) 国内学会での発表

○三澤真人、笹川崇男、八木創、吉田鉄平、藤森淳、高木英典

「 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ における化学ポテンシャルシフト」

日本物理学会 秋季大会（同志社大）、2005年9月19日 口頭発表

### 本研究以外に関して

#### (1) 論文

H. Hori, T. Sasagawa, M. Misawa and H. Takagi

"Effects of uniaxial pressure in cuprate ladder compound"

Physica B 359-361, pp.1252-1254, 2005

#### (2) 國際会議における発表

○Misawa Masato, Sasagawa Takao, Hori Hiroki, Takagi Hidenori

“Uniaxial Pressure Effect on the Spin Ladder Cuprate  $\text{Sr}_3\text{Ca}_{11}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ”

The 4th International Workshop on Novel Quantum Phenomena in Transition Metal Oxides

仙台市 2004年11月24日 ポスター発表

#### (3) 国内学会・シンポジウム等における発表

○三澤真人、笹川崇男、堀弘樹、高木英典

「梯子型銅酸化物における一軸圧効果」

第45回高圧討論会、立命館大学（草津市）、2004年10月9日 口頭発表

## 第10章 謝辞

本研究を進めるにあたり、高木研に配属が決まってからの3年間、本当に多く方々にお世話になりました。

指導教官である高木教授には、研究への助言、発表練習のときの助言など、時には厳しく時には優しく指導をいただきました。大変感謝しております。

野原助教授にも学会発表の練習のときなど助言をいただきました。ありがとうございました。

笹川助手には高温超伝導という魅力的なテーマを与えていただいたことを感謝しております。また実験を行うにあたり多くの指導をいただき、僕が実験で困ったときにはいつも助言を教えてくださいました。また高温超伝導について質問をしたときも丁寧に教えていただきました。しばしば生活周期の位相が $180^\circ$ ずれてしまい、なかなか会えないことがありご迷惑をおかけしました。

中村助手には実験のこといろいろとお世話になりました。

野沢さんにはミーティング中に助言をいただきました。ありがとうございました。

藤森研究室の方には光電子分光測定の際に大変お世話になりました。

八木さんには光電子分光の測定を1から丁寧に教えていただきました。光電子分光の実験ができたのは八木さんのおかげです。ありがとうございました。

滝沢さんには物理学会前に徹夜で実験を手伝っていただきました。また実験へのアドバイスもいただきました。ありがとうございました。

吉田助手には光電子分光実験を取りはからっていただき、とても感謝しております。

また藤森教授には、実験結果に関してコメントをいただきました。ありがとうございました。

SPring-8のBaronさん、筒井さんには非弾性X線散乱の実験方法を教えていただきました。Baronさんは滞在中に食事をごちそうになり、いろいろな話しを聞かせていただきました。ありがとうございました。筒井さんにもわからないことを詳しく教えていただきました。ありがとうございました。

堀さんには4年生のときに、装置の使い方や論文の探し方など、何もわからない状態からさまざまなことを教えていただきました。大変お世話になりました。ありがとうございました。加賀さんには笹川グループの先輩としていろいろとお世話になりました。

同期のM2の皆さんには大変感謝しています。この3年間とても楽しく過ごせたのもみんなのおかげです。これからもよき仲間として頑張っていきましょう。

同じ居室の皆さんは、いつも話し相手になっていただきとても楽しい研究生活を過ごせました。片山さんには実験のことを聞いていただきました。また食事によく連れて行っていただきました。宇野沢君とはギターと一緒に弾いて楽しかったです。また食事にもよく連れて行ってくれました。岡野君とマリオをしたことは忘れません。机の周りを整理しな

いでよく迷惑をかけてしました。八木が谷君は学年が違うのに、親しく話せて楽しかったです。

最後に、大学生活を送るにあたって応援してくれた家族に感謝します。大学に何泊もしてご心配をおかけしました。

本当にありがとうございました。