

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成18年度
修士論文

$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ における
超伝導と電荷秩序の競合

*Competition between superconductivity and charge ordering
in $La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$*

2007年1月30日 提出

指導教員：高木 英典 教授



56138：卞 舜生

目次

第1章	序論	1
1.1	緒言	1
1.2	銅酸化物超伝導体について	2
1.3	CuO ₂ 面内の電荷ストライプ秩序	5
1.4	超伝導電子対密度	9
1.5	本研究の目的と方針	11
1.5.1	研究の目的	11
1.5.2	La _{2-x-y} Eu _y Sr _x CuO ₄ の電荷ストライプ	11
1.5.3	超伝導電子対密度の評価	12
1.5.4	実験の方針	12
第2章	La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO₄ 単結晶の合成、及び物性評価	13
2.1	序	13
2.2	La _{2-x-y} Eu _y Sr _x CuO ₄ 単結晶の合成	13
2.2.1	TSFZ法による単結晶合成の原理	13
2.2.2	単結晶合成の手順	15
2.2.3	単結晶の成形	16
2.3	XRD測定	17
2.4	磁化測定	18
2.5	電気抵抗率測定	19
2.5.1	測定手法	19
2.5.2	ρ_a 測定の結果	20
2.5.3	ρ_c 測定の結果	21
2.6	ホール係数測定	23
2.6.1	ホール効果	23
2.6.2	測定手法	24
2.6.3	ホール係数測定の結果	25

2.7	物性測定に基づいた $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の物性相図	27
2.8	本章のまとめ	28
第3章	電荷ストライプが超伝導電子対密度に及ぼす影響の評価	29
3.1	序	29
3.2	混合状態の可逆磁化測定による磁場侵入長の評価	29
3.2.1	磁場侵入長 λ_{ab} 評価の原理	29
3.2.2	測定手法	32
3.2.3	T-M測定	32
3.2.4	H-M測定	35
3.2.5	磁場侵入長の解析	38
3.3	超伝導電子対密度の変化	39
3.4	本章のまとめ	41
第4章	総括	42
	参考文献	45

目次

1.1	超伝導体の臨界温度 T_c の記録 [1]	1
1.2	立方晶ペロブスカイト構造 ABO_3 [2]	2
1.3	様々な積層ペロブスカイト構造 [2]	2
1.4	Cu-O 2次元面のパターン [2]	3
1.5	単層 CuO_2 面をもつ Ln_2CuO_4 構造 [2]	3
1.6	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ および $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ ($\delta = 0.02-0.04$) の電子相図 [3]	4
1.7	$La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M = Ba, Sr$) における $x \sim 1/8$ での T_c の低下 [2]	5
1.8	$La_{2-x}Ba_{x-y}Sr_yCuO_4$ の斜方晶-正方晶転移 [6]	5
1.9	$La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ と $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ の構造相図 [5, 7]	6
1.10	$La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ ($x = 0.12$) の中性子回折実験で観測された磁気 (スピン) および電荷超格子ピーク [8]	6
1.11	Cu サイトで表示した La_2NiO_4 、 La_2CuO_4 における電荷ストライプモデル [8]	7
1.12	$La_{1.4-x}Nd_{0.6}Sr_xCuO_4$ のホール係数の温度依存性 [11]	7
1.13	$Bi_2Sr_{1.6}Ln_{0.4}CuO_4$ と $La_{1.85-x}Nd_ySr_{0.15}CuO_4$ のホール係数の温度依存性 [12]	8
1.14	μSR によって示された T_c と σ の関係 [16]	9
1.15	酸素同位体効果による T_c と n_s の減少 [17]	10
1.16	$La_{2-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ の物性相図 (左図 [18], 右図 [19])	11
1.17	$La_{2-x-y}RE_ySr_xCuO_4$ ($RE=Eu, Nd$) における帯磁率の温度依存性 [20]	12
2.1	TSFZ 法の原理 [24] および $La_2O_3-CuO_2$ 系状態図 [25]	13
2.2	単結晶合成に使用する赤外線集光溶融炉の構成図 [25]	14
2.3	TSFZ 法による結晶育成法の概念図 [25]	14
2.4	TSFZ 法によって合成した $La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ 単結晶	15
2.5	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ 単結晶の Laue 写真	16
2.6	Laue シミュレーション (図 2.5 に対応)	16
2.7	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ の X 線回折ピーク	17
2.8	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ のシールドイング曲線とマイスナー曲線	18
2.9	電気抵抗率測定の配置図	19
2.10	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ における a 軸方向の電気抵抗率の温度依存性	20
2.11	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ における c 軸方向の電気抵抗率の温度依存性	21
2.12	各組成における ρ_c の温度依存性。(図 2.11 の拡大図)	22
2.13	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ の c 軸方向の電気抵抗率の温度微分の温度依存性	22
2.14	ホール効果の原理	24
2.15	電荷ストライプの安定化に伴うホール係数減少の概念図	24
2.16	ホール係数測定の配置図	25
2.17	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ におけるホール電圧の磁場依存性	25
2.18	$La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO_4$ におけるホール係数の温度依存性	26
2.19	作成試料と $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 、 $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ の T_c の比較 ([19] より抜粋)	27

2.20	$\text{La}_{1.84-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ の物性相図	28
3.1	CuO_2 面に発生するパンケーキ磁束の概念図	30
3.2	Bi2212 における、様々な磁場での磁化の温度依存性 [31]	31
3.3	Bi2212 における、様々な温度での磁化の磁場依存性と λ_{ab} の温度依存性 [30]	31
3.4	$\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性	32
3.5	$\text{La}_{1.74}\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性	33
3.6	$\text{La}_{1.64}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性	33
3.7	$\text{La}_{1.59}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.21}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性	34
3.8	$\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の磁場依存性	35
3.9	$\text{La}_{1.74}\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{1.64}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の磁場依存性	36
3.10	$\text{La}_{1.59}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.21}\text{CuO}_4$ における磁化の磁場依存性	37
3.11	解析によって得られた $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における磁場侵入長 λ_{ab} の温度依存性	38
3.12	$\text{La}_{1.84-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における T_c と n_s の Eu ドープ量依存性	39
3.13	Uemura プロットとの比較	40
4.1	実空間上での CuO_2 面における超伝導相と電荷ストライプ相の相分離の概念図	43
4.2	波数空間上での電荷ストライプ形成に伴う電子状態の不均一化の概念図	43

第1章 序論

1.1 緒言

低温で電気抵抗率がゼロになる超伝導現象は、1911年のKamerlingh Onnesによる水銀での発見以来、その物性の面白さ、応用への期待などから、多くの関心を集め続けている。そして、その物性解明へ向けた理論研究、新しい超伝導体の探索などに多くの努力がはらわれてきた。例えば、1950年にV. L. Ginzburg、L. D. Landauによって提唱された理論 (GL 理論) は、超伝導における二次相転移や磁氣的性質をうまく説明した。そして、1957年のJohn Bardeen、Leon Cooper、John Schriefferによって発表された理論 (BCS 理論) は、電子格子相互作用によって二個の電子が運動量空間で対 (クーパー対) を形成することを主張し、ゼロ抵抗や完全反磁性を示すマイスナー効果などの超伝導の諸性質を自然に説明できることを示した。

しかし、全ての超伝導現象がこれらの理論で説明できるわけではない。特に、1986年にAlex MullerとGeorg Bednorzによって初めて発見された銅酸化物超伝導体 (いわゆる高温超伝導体) は、それまで知られていた超伝導体にはみられない多くの異常な物性が観測され、従来の理論では説明しきれないことが発見の初期から主張されてきた。その後、銅酸化物超伝導体は電子間のクーロン斥力が無視できない強相関電子系物質であることが分かった。新たな研究領域として注目され様々な研究がなされているが、その発見から20年がたつ現在でも、その全ての物性を説明できる理論は確立されていない。また、銅酸化物超伝導体は従来型の超伝導体と比べて高い超伝導転移温度 T_c をもつ。1986年以降、図 1.1 が示すように多くの銅酸化物超伝導体が発見され、超伝導転移温度 T_c の記録をぬりかえていった。 T_c の低さは超伝導材料応用の大きな足かせの一つであるため、銅酸化物超伝導体は応用面でも重要な意味を持つ。さらなる T_c の向上のためには新たな物質の探索、そしてその指針を得るためにも、銅酸化物超伝導体において高い T_c を実現するメカニズムの解明は不可欠といえる。

以上の観点から、銅酸化物における超伝導現象のメカニズムの解明は、理論と応用の両面において重要であるといえる。本研究ではそれを最終目標としてとらえており、銅酸化物超伝導体の電子状態を研究対象としている。

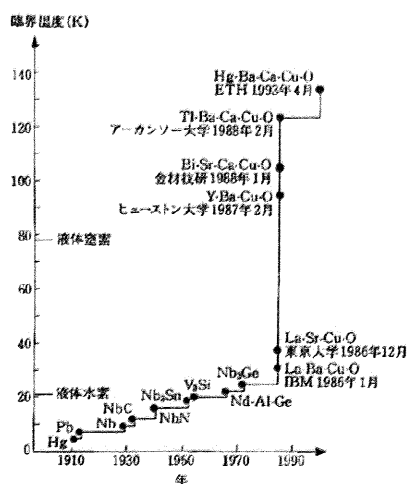


図 1.1: 超伝導体の臨界温度 T_c の記録 [1]

1.2 銅酸化物超伝導体について

銅酸化物超伝導体の基本構造

銅酸化物超伝導体がどのような結晶構造をもつか簡単に紹介する [2]。図 1.2 に一連の構造の母体であるペロブスカイト構造を示した。ペロブスカイト構造では酸素と大きな陽イオン (A サイト) とが面心立方構造を作り、小さな陽イオン (Cu サイトにあたる) の占める B サイトは 6 個の酸素原子に取り囲まれている。このペロブスカイトユニットを水平方向に切ると、(AO) 面と (BO₂) 面の繰り返し構造になっていることが分かる。

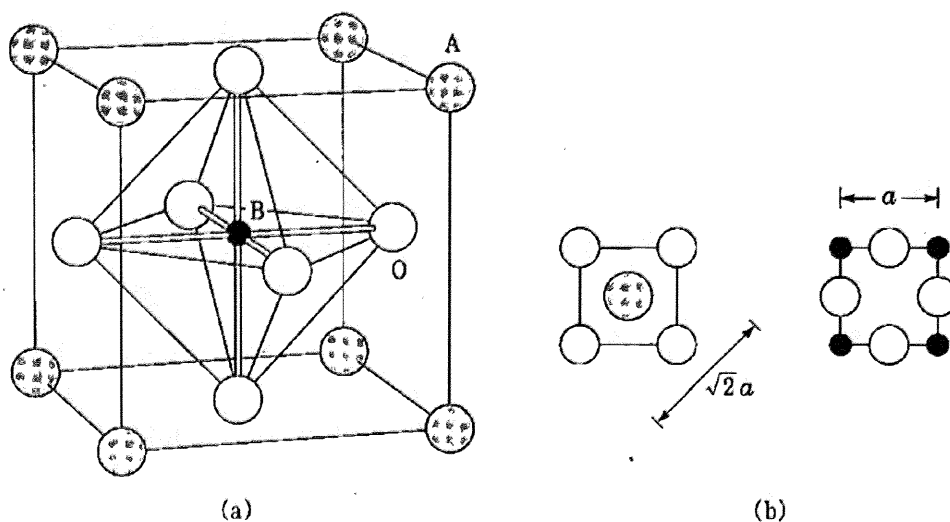


図 1.2: 立方晶ペロブスカイト構造 ABO₃ [2]

このような [(AO) (BO₂)] の繰り返しは何枚かごとに、さらに (AO) 面を 1 枚挟み込むことによって構成されたのが、図 1.3 に示した積層ペロブスカイト構造である。この (AO)[(AO) (BO₂)]_n の繰り返しを組成で表すと、A_{n+1}B_nO_{3n+1} となる。また、挟み込まれた (AO) 層は隣接する (AO) 層と、岩塩 (NaCl) 型構造の配置を示すため、挟まれた (AO) 層を通過するごとに (BO₂) 面は、面内方向に (a + b)/2 ずつずれていく。

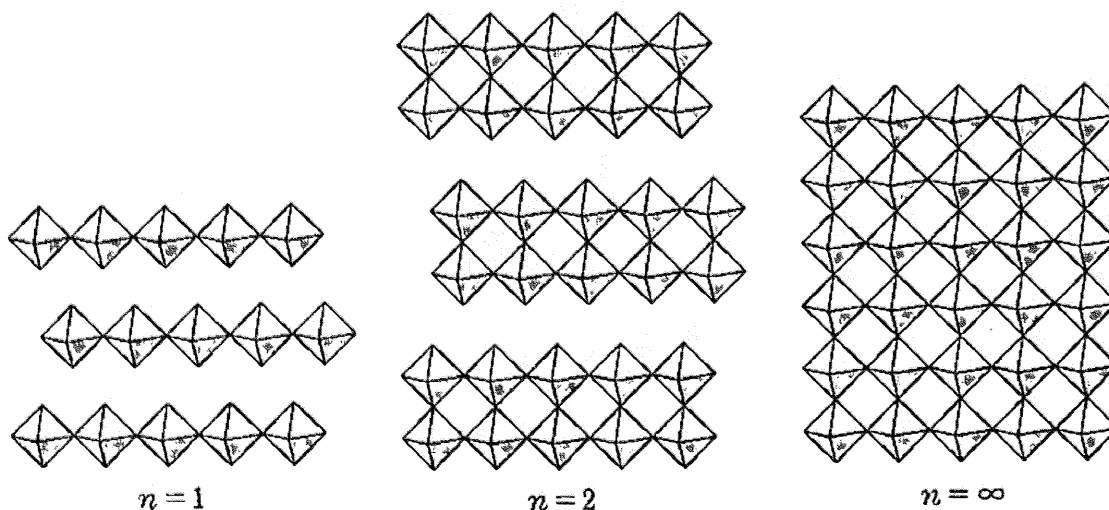


図 1.3: 様々な積層ペロブスカイト構造 [2]

多くの銅酸化物超伝導体は大部分がこのような立方 ($n = \infty$) または積層 ($n = 1, 2, 3, 4$) ペロブスカイト構造が基本となっている。しかし、その多くの場合に酸素の組成が $(3n + 1)$ からずれて、規則的、または無秩序に欠損する。特に、特定の (AO) 面での酸素が全て面状に欠損することによって、 BO_2 面= CuO_2 面が孤立化して典型的な二次元構造を示す場合が多い。この積層ペロブスカイト構造の例のように、他の多くの銅酸化物超伝導体ではこれら Cu-O ユニットがさらに別の積層構造ユニットでサンドイッチされて実現されている。

このように形成された「孤立化」した CuO_2 面が銅酸化物超伝導体の超伝導の舞台となる。この二次元性から、電気抵抗率などさまざまな物理的パラメーターに大きな異方性が生じる。また、電子状態や磁気的性質などに、三次元的物質にみられない様々な異常性が見出される。

銅酸化物超伝導体における CuO_2 面は、図 1.4 に示したような八面体、正方錘、正方平面のパターンをとる。この 3 種類の CuO_2 面は全て適当な条件下で超伝導を示すことが知られている。

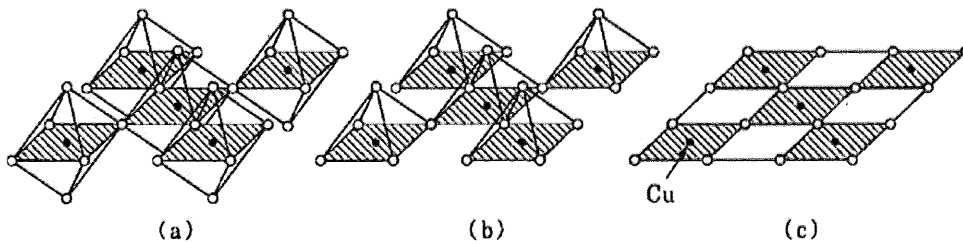


図 1.4: Cu-O 2次元面のパターン. (a) 八面体, (b) 正方錘, (c) 正方平面 [2]

La214 系銅酸化物超伝導体

図 1.5 に $\text{Ln}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ (La214 系, Ln は 3 価の希土類イオン, A は 2 価のアルカリ土類イオン, または $\text{Ce}^{+4}, \text{Th}^{+4}$) の 3 種類の構造を示した。これらはそれぞれ T 相, T' 相, T* 相と呼ばれる。このうち、T 構造をとる $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ などはホールが、T' 構造をとる $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ などは電子がドーピングされて超伝導を示すことが知られている。

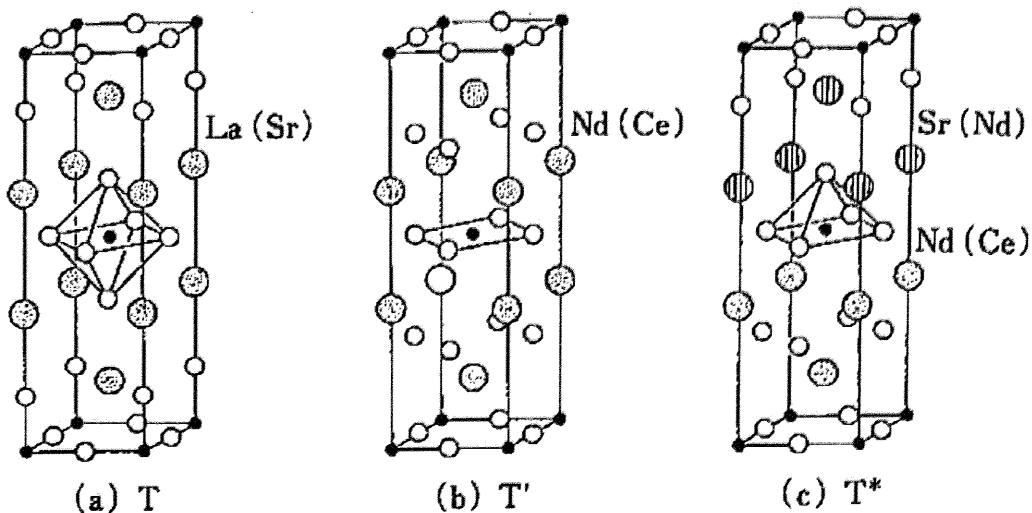


図 1.5: 単層 CuO_2 面をもつ Ln_2CuO_4 構造 [2]. (a) T 相 (La_2CuO_4), (b) T* 相 ($(\text{La,Sr})(\text{Ln,Ce})\text{CuO}_4$), (c) T' 相 (Nd_2CuO_4)

キャリアと構造の違いによって超伝導の様子も大きく異なる。図 1.6 は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ のキャリアドーピングに伴う T_c の変化を示したものである [3]。キャリアの正負によって電子相図が非対称になることが特徴である。

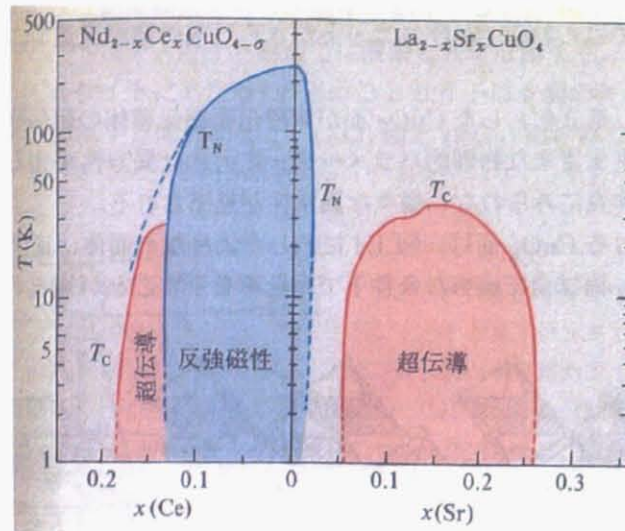


図 1.6: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($\delta = 0.02-0.04$) の電子相図 [3]

CuO_2 面内の電子状態

前述した La214 系のように銅酸化物超伝導体は、価数が異なるイオンのドーピング、または酸素欠損による価数の変化などによってキャリアがドーピングされて超伝導が発現することが特徴である。キャリアは CuO_2 面を挟むブロック層の原子を価数の違う原子で置換するなどしてドーピングされる。

La_2CuO_4 などのキャリアがドーピングされていない母物質を考えてみる。 CuO_2 面内の Cu の価数が +2 の場合、最外殻の 3d 軌道に電子が 9 個ある $3d^9$ の電子状態をとる。このとき、5 個の 3d 軌道のうち、最もエネルギーの高い $(x^2 - y^2)$ 軌道には電子が一個しか配分されないため、通常のパンド構造で考えるならこの軌道で構成されるパンドが半分しか満たされず、この系は金属的になるはずが、実際は絶縁体的である。これはこの軌道の電子内のクーロン反発エネルギー U が大きいことから説明され、このような絶縁体を Mott 絶縁体とよぶ。

銅酸化物超伝導体はこのような Mott 絶縁体にキャリアをドーピングすることで、反強磁性的な超伝導状態が発現する。この非常に電子相関が強い系では、従来の超伝導体の電子状態を説明する BCS 理論が成立しない。

CuO_2 面内においてキャリアをひきつけあう引力を形成する機構として t - J 理論などがある。これらの理論は反強磁性相互作用 J がキャリア間の引力を形成することを主張している。高温での超伝導の一つの可能性を示唆しているが、メカニズム解明の最終的な結論を与えるかどうかについては、さらなる研究が必要であると考えられる。

1.3 CuO₂ 面内の電荷ストライプ秩序

1/8 問題と LTT 構造

ここ数年、銅酸化物超伝導体の研究において注目を浴びているのが、いくつかの銅酸化物超伝導体の CuO₂ 面に存在する電荷ストライプである。この問題の出発点は、前述の T 構造をとる La_{2-x}Ba_xCuO₄ における、いわゆる「1/8 問題」である。この系ではキャリアドーブ量 $x \sim 1/8$ 近傍で特異的に超伝導が抑圧される。Ba の代わりに Sr を置換した La_{2-x}Sr_xCuO₄ でも、 $x \sim 1/8$ 近傍で T_c の減少がみられる (図 1.7)。このキャリアドーブ領域では、他のドーブ領域と比べて著しい酸素同位体効果がみられるという報告もある [4]。また、La サイトの一部にイオン半径の異なる Nd をドーブした La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO₄ の系では、 x の広い範囲で T_c の低下が起こることが知られている [7]。

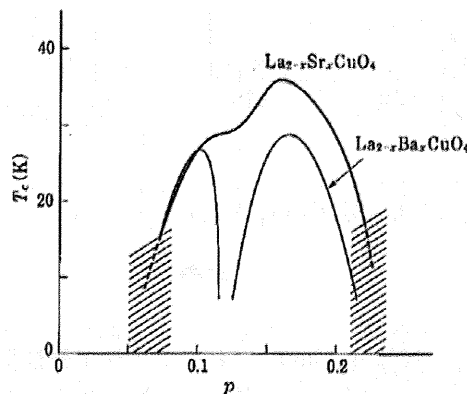


図 1.7: La_{2-x}M_xCuO₄ (M = Ba, Sr) における $x \sim 1/8$ での T_c の低下 [2]

この T_c の低下が起きるとき、構造にも変化が見られる。La_{2-x}Ba_xCuO₄ は常温から温度を下げていくと、正方晶から斜方晶に、そしてさらに正方晶に構造相転移することが X 線回折実験より求められている [5]。図 1.8 に La_{2-x}Ba_xCuO₄ (または La_{2-x}Ba_{x-y}Sr_yCuO₄) がとる三つの構造を示した [6]。温度の低下とともに、左から順に高温正方晶 (HTT)、低温斜方晶 (LTO)、低温正方晶 (LTT) と構造相転移する。このうち、LTT 構造は $x \sim 1/8$ 近傍で現れる。LTT 構造の安定化は、比較的大きい Ba²⁺ イオンのドーブによるブロック層の乱れが関与していると考えられる。また、La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO₄ では広いドーブ領域で LTT 構造が安定化することが見出された [7]。両者のキャリア量と構造の関係を図 1.9 に示した。

キャリア量に伴う構造と T_c の変化の様子などを考慮すると、LTT 構造が安定化すると T_c が抑制されていると考えられる。

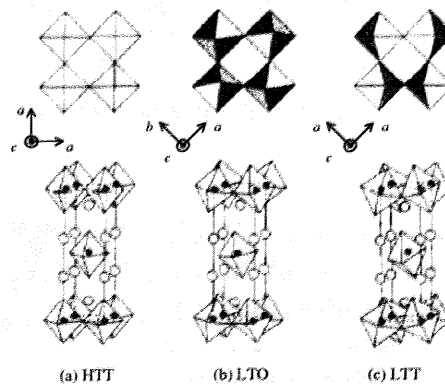


図 1.8: La_{2-x}Ba_{x-y}Sr_yCuO₄ の斜方晶-正方晶転移 [6]

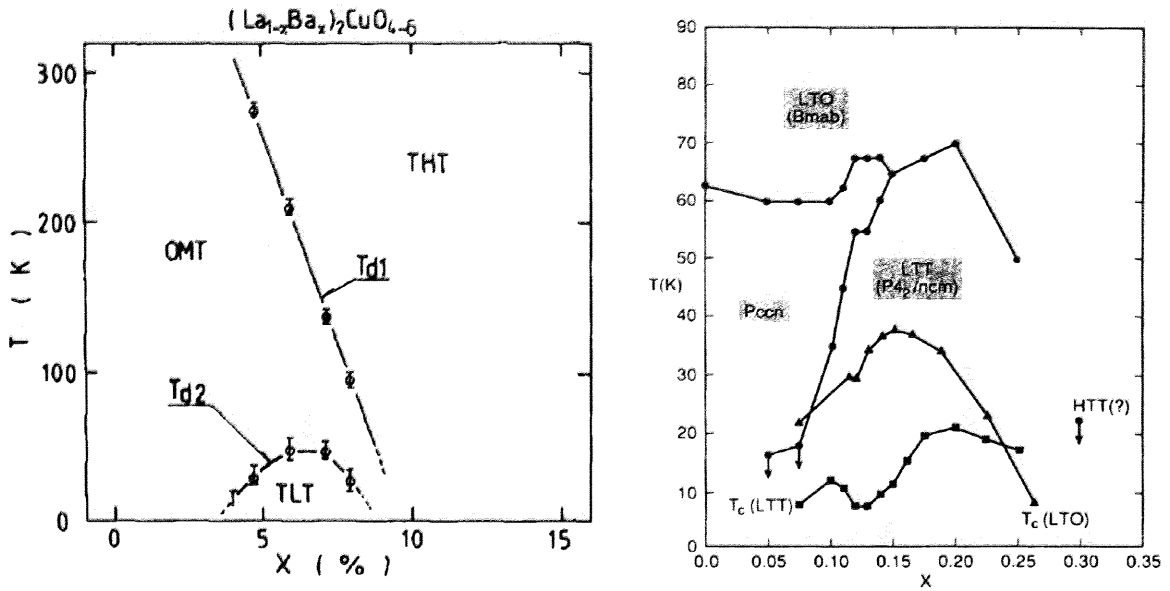


図 1.9: $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の構造相図 [5, 7]

電荷ストライプ

1995年に Tranquada は $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ において中性子弾性散乱実験を行い、 CuO_2 面内に静的な電荷秩序が形成されることを示した。図 1.10 に彼らの実験で得られた実験結果を示した。中性子弾性散乱実験では、入射中性子と等しいエネルギーを持つ中性子のみを逆格子上でスキャンすることで、結晶の静的な秩序を知ることができる。この結果から図 1.11 のような、電荷とスピンの秩序状態があることが主張された。これがいわゆる電荷ストライプ秩序である。

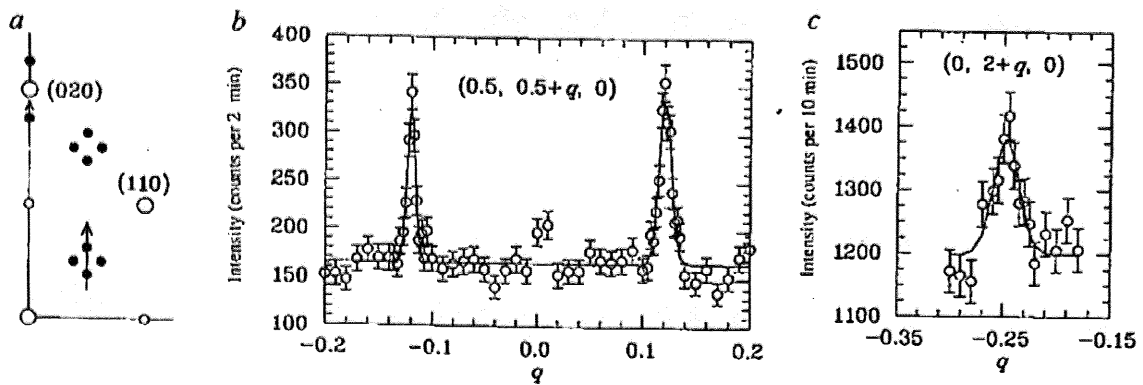


図 1.10: $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.12$) の中性子回折実験で観測された磁気 (スピン) および電荷超格子ピーク [8]

この電荷ストライプは図 1.11 に示すように、一次元的にホールが整列し、その間に反強磁性スピン構造がとられていると考えられる。そして、その周期は Cu の列に対して 4 列おきに並ぶ。また、隣り合う CuO_2 面同士では、この電荷ストライプの向きは 90° ずれる。

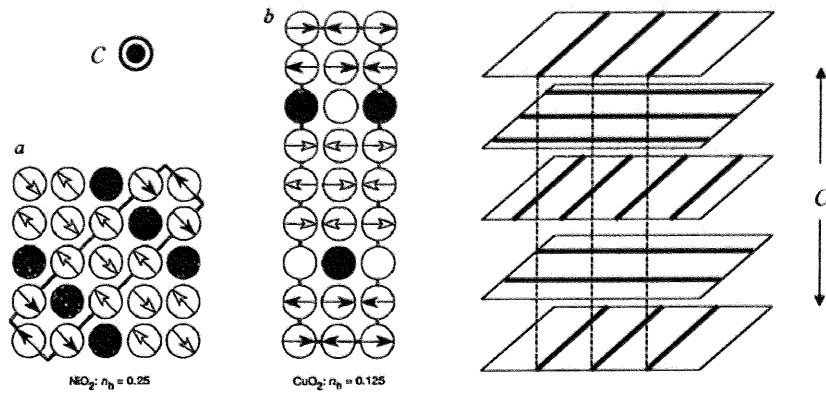


図 1.11: Cu サイトで表示した La_2NiO_4 、 La_2CuO_4 における電荷ストライプモデル [8]. (注) La_2CuO_4 に関して、Cu サイトの色を色分けしてあるが正孔の充填率 (1 正孔/2Cu 原子) を模式的に示しているだけである。両者に区別があるかは分かっていない。また、図中で O 原子は省略してあるが、正孔が Cu サイトにドーピングしていることを意味するものではない。正孔は主として O 原子の 2p 軌道に存在することが明らかになっていて、Cu 原子の 3d 軌道に正孔が存在するかは不明である [9]。

ホール係数測定による一次元電荷ストライプの検証

電荷ストライプの一次元性を直接的に検証する方法として、直感的には CuO_2 面における異方的電気伝導を調べるなどが考えられる。しかし、ストライプの方向が隣り合う面で直交しているためこれは実際上は不可能である。

そこで一次元的電荷ストライプの検証方法としてホール係数測定が考えられた [10,11]。電荷ストライプが形成されストライプ間の方向にキャリアが動けなくなると、磁場を印加した際に垂直方向に生じるローレンツ力によって発生するホール電圧は、キャリアの動きが阻害されて減少することが予測される。Uchida らによって行われた $\text{La}_{1.4-x}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のホール係数測定の結果を、図 1.12 に示した [11]。80K 付近より低温側でホール係数の減少がみられる。この温度が電荷ストライプのオンセット温度と考えられる。この結果は低温側で一次元的な電荷秩序が形成された証拠と考えられる。彼らのグループは最近、図 1.13 に示したような Nd ドープ量を変えた組成や、ランタノイドをドーピングした Bi 系超伝導体に対しても同様な測定を行い格子の乱れが電子状態に与える影響について論じている [12]。

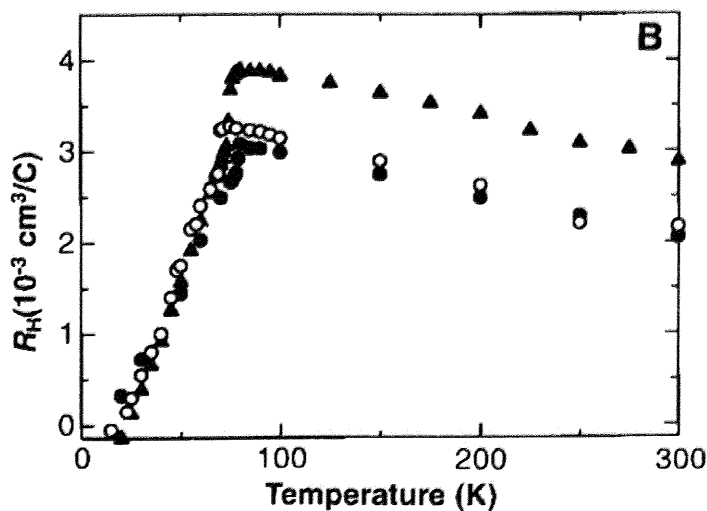


図 1.12: $\text{La}_{1.4-x}\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のホール係数の温度依存性 [11]

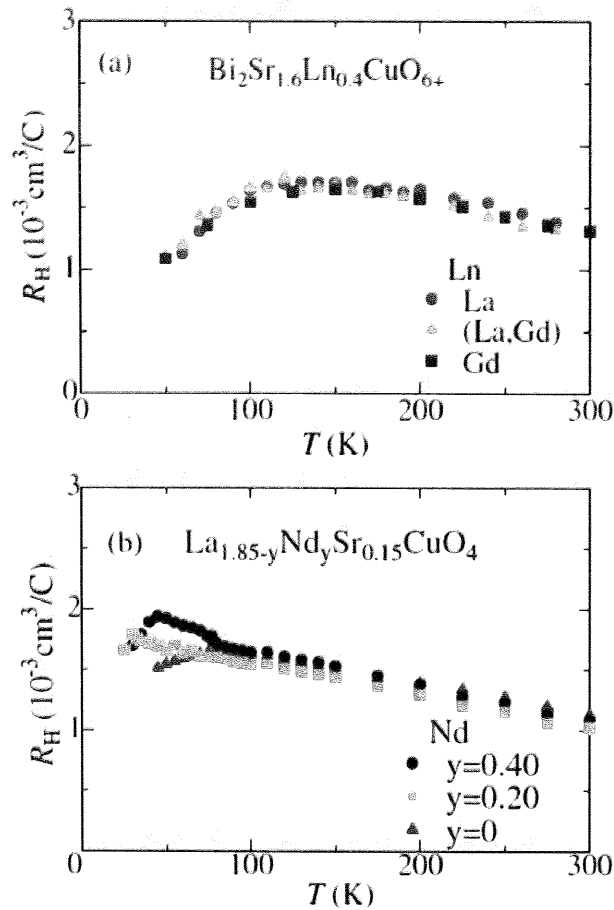


図 1.13: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{Ln}_{0.4}\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{1.85-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のホール係数の温度依存性 [12]

電荷ストライプと超伝導

電荷ストライプは、LTT 構造などにおける形成とともに T_c を抑制するようにも見えていることから、電荷ストライプは超伝導状態を阻害していると考えられる。しかし、ストライプの存在が超伝導の対形成を助長するという考えも提唱されており [13]、電荷ストライプが本当にクーバー対形成に悪影響を与えているのみであるかは分かっていない。

CuO_2 面でのクーバー対を形成する引力の起源として、多くの理論モデルが Cu^{2+} スピン間に働く反強磁性相互作用 J を想定している。キャリアがドーブされると金属的になり J が減少すると推測されるが、多くの実験が高温超伝導相においても J の大きさがほとんど変化せず局所的に反強磁性が生き残っていることを示している。保持された J が高い T_c の要因であると多くの理論が主張しており、ドーブされたキャリアを一次的に偏析させる引力を生じさせている電荷ストライプは、そのような状況を可能にする仕組みになっていると考えられる [14]。

以上の観点から、電荷ストライプは銅酸化物における超伝導状態のメカニズムに密接に関わっていると考えられる。

1.4 超伝導電子対密度

超伝導電子対密度 n_s はクーバー対の密度を表し、超伝導体の重要なパラメーターの一つである。従来の超伝導体ではみられない n_s のふるまいが銅酸化物超伝導体においてみられることが明らかになっている。

1988年以降、Uemuraのグループによる様々な銅酸化物超伝導体の μ SR の測定から、 T_c と n_s に相関関係があることが示された [15, 16]。図 1.14 はいくつかの銅酸化物超伝導体の、ミュオンスピン緩和率 σ を横軸、 T_c を縦軸にとったものである。この図は、キャリアのアンダードープ領域から最適ドープ領域において、 T_c と σ が比例していることを示している。また、 σ は磁場侵入長 λ の二乗に反比例するという特徴がある。さらに、その値は London 方程式より超伝導電子対密度 n_s に比例することが示される。これらの関係をまとめると、

$$T_c \propto \sigma \propto \frac{1}{\lambda^2(T \rightarrow 0)} \propto n_s \quad (1.1)$$

となる。これは n_s と T_c が比例関係にあることを意味する。

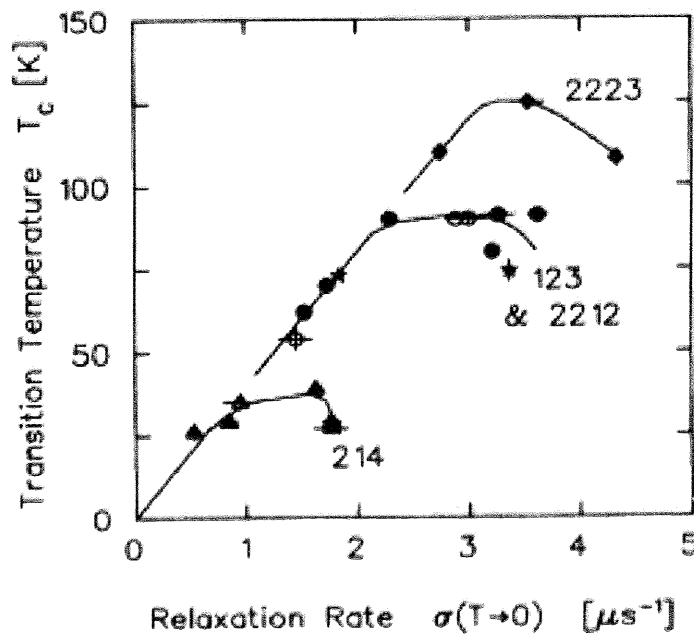


図 1.14: μ SR によって示された T_c と σ の関係 [16]

次に示す $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における酸素同位体効果の実験は Uemura の関係の例の一つである。これは、アンダードープ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁気トルクを測定したもので、酸素同位体置換の前後での T_c と磁場侵入長の変化を比較している [17]。図 1.15 左は磁化に比例する磁気トルクの温度依存性を示しており、酸素同位体置換前後で T_c が減少していることが分かる。また、図 1.15 右は、磁気トルクの磁場依存性から磁場侵入長 λ の変化を求めたものである。この縦軸は、求められた各温度での磁場侵入長の逆二乗 $\lambda^{-2}(T)$ を酸素同位体で置換した後の 0K での磁場侵入長の逆二乗 $\lambda^{-2}(0)$ (^{18}O) で規格化したものである。式 (1.1) に示した n_s と λ の関係から、酸素同位体置換後に n_s が減少したことを示す。これらをあわせると、 T_c の減少に伴う n_s の減少という Uemura の関係があることが分かる。

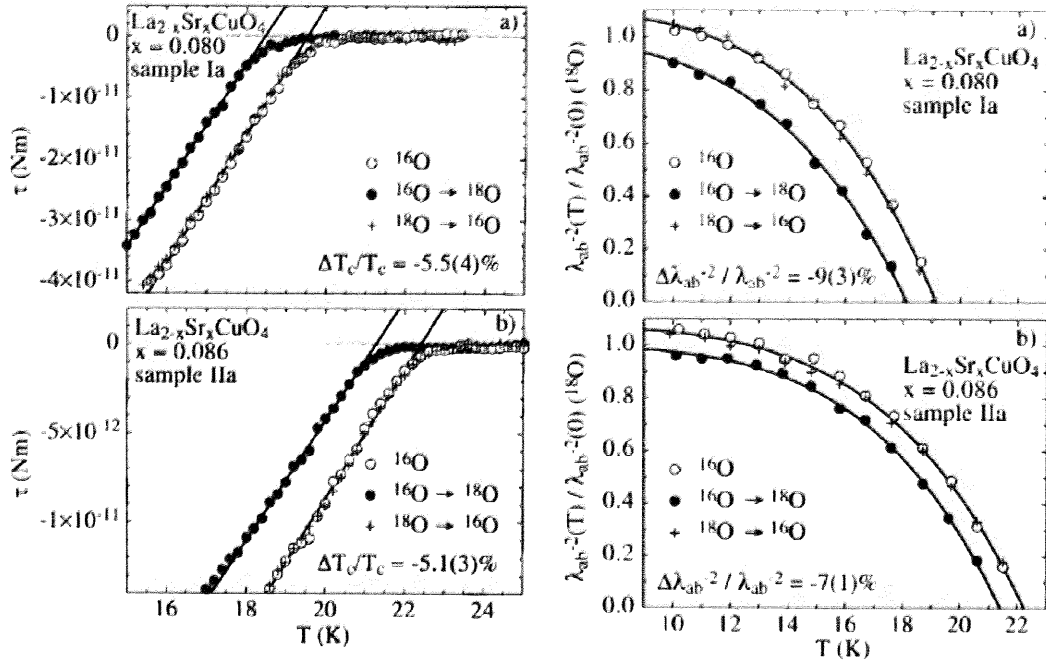


図 1.15: 酸素同位体効果による T_c と n_s の減少 [17]

このような T_c と n_s の比例関係は従来の理論では説明できない。BCS 理論によると、 T_c は次式のように表せる。

$$T_c = 1.14\theta_D \exp\left(-\frac{1}{VD(c_F)}\right) \quad (1.2)$$

ここで、 θ_D はデバイ温度、 V は引力相互作用、 $D(c_F)$ はフェルミ面における電子状態密度である。しかし、 θ_D と V は超伝導電子対密度と直接関連せず、また、二次元的な相互作用しない電子ガス状態においては、 $D(c_F)$ の依存性も無いと考えられている [15]。

この銅酸化物超伝導体に特有な性質の起源は明らかになっておらず、銅酸化物超伝導体のクーバー対形成機構に関わる重要な関係ととらえられている。

1.5 本研究の目的と方針

1.5.1 研究の目的

本研究では、電荷ストライプと超伝導電子対密度 n_s という銅酸化物超伝導体における超伝導メカニズムに密接に関わると考えられる、この二つの関係に着目した。

電荷ストライプの形成される系で T_c が減少しているという実験事実と、銅酸化物超伝導体において普遍的に成立すると考えられている、 T_c と n_s が比例するという Uemura の関係を考慮すると、前述した酸素同位体効果の報告と同様に、電荷ストライプの形成によって n_s が抑制されることが推測される。しかし、電荷ストライプと n_s がどのような関連性があるか、はっきりとは分かっていない。

そこで本研究では、銅酸化物超伝導体において電荷ストライプの安定化が n_s に対してどのような影響を及ぼすか評価し、 CuO_2 面の電子状態に関する知見を得ることを目的とした。以下に本実験で使用する試料、 n_s の評価方法など、実験の方針について述べる。

1.5.2 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電荷ストライプ

本研究で着目した物質は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の La サイトに Eu をドーブした $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ である。

上述のとおり、La214 系では LTT 構造をとるときに電荷ストライプ秩序が安定化することが知られている。 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ は 1/8 ドープ付近で LTT 構造が安定化していたが、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は図 1.16 に示すように、幅広いキャリアドーブ領域において、低温で LTT 構造が安定になる。また 1/8 ドープ付近では超伝導相は消滅しており、さらにキャリアの高濃度側へも電荷ストライプが超伝導を抑制しているように見える。そのため、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は電荷ストライプ秩序の影響が非常に強い系であるといえる。その物性相図の様子は電荷ストライプ秩序が形成される代表的な系である $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ とも多少異なる。また、 $x \sim 0.15$ の最適ドーブ領域においても T_c を抑制していることが分かる。比較的高い T_c をもつキャリアドーブ領域で電荷ストライプが安定化する点で興味深い。

さらに、図 1.17 が示すように、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は外部磁場に比例し温度に依存しないヴァン・ブレック常磁性を示し、帯磁率は低温で温度に対しほぼ一定となる [20, 21]。このことは、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ が低温でキュリー常磁性が支配的であることと対比される。この帯磁率の揺らぎは、例えば μSR による測定においてミュオンスピン緩和に対する Cu の正味の寄与を決定するのを困難するなど、測定に悪影響を与える。その観点から、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は磁化測定において有利であるといえる。

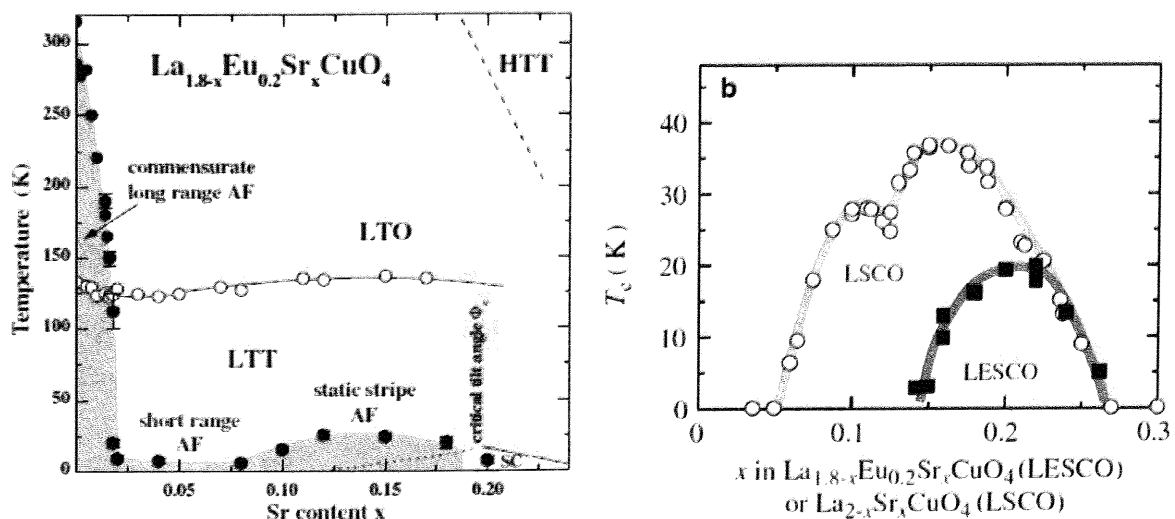


図 1.16: $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の物性相図 (左図 [18]. 右図 [19])

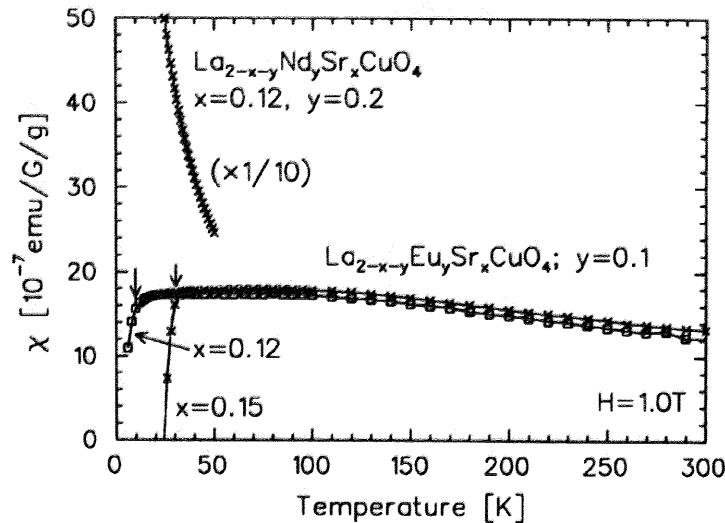


図 1.17: $\text{La}_{2-x-y}\text{RE}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Nd}$) における帯磁率の温度依存性 [20]

1.5.3 超伝導電子対密度の評価

超伝導電子対密度は前述の通り、磁場侵入長 λ と相関があり、London 方程式により次式 (1.3) の関係で結びつけられる。

$$\lambda^{-2} = \frac{4\pi e^2 n_s}{c^2 m^*} \quad (1.3)$$

ここで、 e 、 c 、 m^* はそれぞれ素電荷、光速度、電子の有効質量である。

この式から、磁場侵入長の測定によって n_s が求まることが分かる。磁場侵入長の評価方法は μSR によるものや、混合状態の可逆磁化測定などがある。本研究室には非常に高精度の磁化測定装置 (SQUID) があること、また $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ が磁化の測定に有利と考えられることから、可逆磁化測定を試みることにした。

1.5.4 実験の方針

先の考察から、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は Eu ドープによってキャリア濃度 (Sr ドープ量) を変えずに電荷ストライプの安定性を制御できると考えられる。さらに、 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ と比べて広いキャリアドープ領域で電荷ストライプが安定化しているので、キャリア量を広い範囲で変えることができる。また、静的ストライプをもつ典型的な物質である Nd ドープ $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ と比べて磁化の分析が簡便であるという利点もある。

本実験では、Eu および Sr のドープ量を系統的に変えることによって電荷ストライプの安定性を制御したいいくつかの $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の単結晶を合成しその n_s を見積もることで、電荷ストライプの安定化の n_s に対する影響を評価することにした。そこでまず単結晶を合成し、実際に電荷ストライプの安定性を制御できているかどうか、様々な測定によって物性評価した。その後、 n_s と相関のある CuO_2 面内の磁場侵入長 (λ_{ab}) を求め、 n_s の変化を評価した。

次章より測定の詳細と得られた結果について述べる。

第2章 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の合成、及び物性評価

2.1 序

本研究では4種類の組成の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($(x,y) = \text{[I]} (0.16,0.0), \text{[II]} (0.16,0.1), \text{[III]} (0.16,0.2), \text{[IV]} (0.21,0.2)$) を用いる。 $\text{La}_{2-x-y}\text{RE}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (RE: Rare Earth) にドーピングできる RE 量の限界について、Eu の場合 y は 0.25 程度までであるという報告がある [23]。本実験では Eu ドーピング量 y を 0.2 までとした。[I] ~ [III] の試料は、Sr 量を最適ドーピング近傍 ($x = 0.16$) に固定して Eu 量を系統的に変化させているので、比較的高い T_c をもち、キャリア量一定の条件で電荷ストライプの安定化に伴う超伝導電子対密度 n_s の変化を比較することができる。また、[III]、[IV] の試料は Eu 量を固定し Sr 量を変えているので、この二つの比較によって $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるキャリア量の変化に伴う電荷ストライプの影響を知ることができる。

これらの組成の試料は、TSFZ 法によって単結晶を合成することによって得られた。一般的に、異方性の強い銅酸化物超伝導体の研究において結晶軸が決定された良質な単結晶を用いることは重要である。また本研究では、次章で後述するように、 n_s の評価のために CuO_2 面内の磁場侵入長 λ_{ab} を求める必要があり、結晶軸が決定された単結晶が必要不可欠である。

単結晶を合成した後、目的の物質が良質な単結晶として得られたこと、それらの電荷ストライプの安定性が制御できていることなどを確認するため、物性測定によって得られた単結晶を評価した。

本章では、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の合成及び物性評価の詳細を述べる。

2.2 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の合成

2.2.1 TSFZ 法による単結晶合成の原理

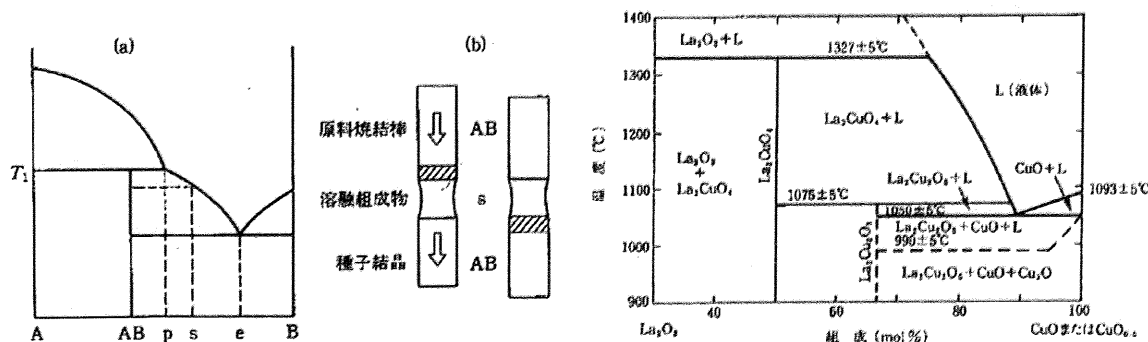


図 2.1: TSFZ 法の原理 [24] および La_2O_3 - CuO_2 系状態図 [25]

単結晶の合成方法として、TSFZ (Traveling Solvent Floating Zone) 法を用いた。これは La_{214} 系や Bi 系超伝導体の単結晶合成において一般に用いられる方法で、比較的大型の単結晶を合成可能であり、また坩堝などの容器からの不純物の混入を防ぐことができるなどの利点がある。

図 2.1 の左に TSFZ 法の原理を示した [24]。左図 (a) の状態図から、化合物 AB が温度 T_1 以上で固相 A と液相 p に分離してしまうため、同じ組成の結晶を溶融するだけでは単結晶を合成できないことが分かる。また、温度 T_1 以下で固体 AB が s の組成の液相と平衡状態にあることを示している。TSFZ 法はこの点を利用した合成法である。化合物 AB の単結晶を育成する場合、左図 (b) のように組成 s の物質をおき、まず溶融させて固体 AB の原料焼結棒と種結晶に融合させる。その後、全体をゆっくり下げることで、溶融部分の組成は保たれたまま原料の AB は常に供給され、種結晶上に組成 AB の単結晶が析出することになる。

図 2.1 右に、La214 系の単結晶合成を目的に作成された、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CuO}_2$ 系状態図を示す [25]。 La_2CuO_4 の合成のためには、溶融部分に La_2O_3 と CuO_2 の組成比がおよそ 2:8 程度になるよう調整したもの (ソルベント) を用いればよいことが分かる。図 2.2 および図 2.3 に、TSFZ 法で用いる一般的な赤外線集光溶融炉の構成図と TSFZ 法による結晶育成法の概念図を示した [25]。本研究での装置や手順とほぼ同等である。

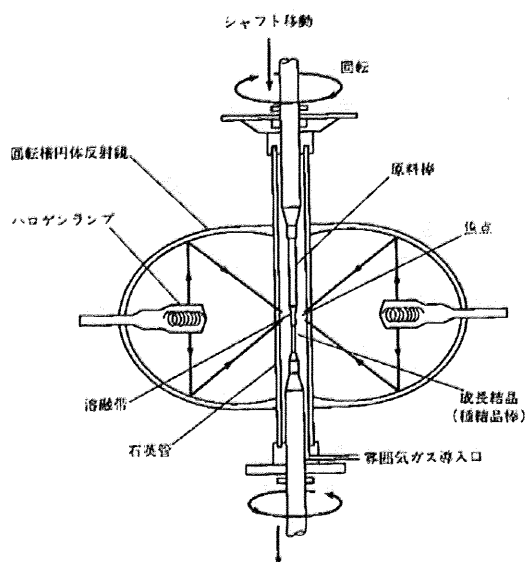


図 2.2: 単結晶合成に使用する赤外線集光溶融炉の構成図 [25]

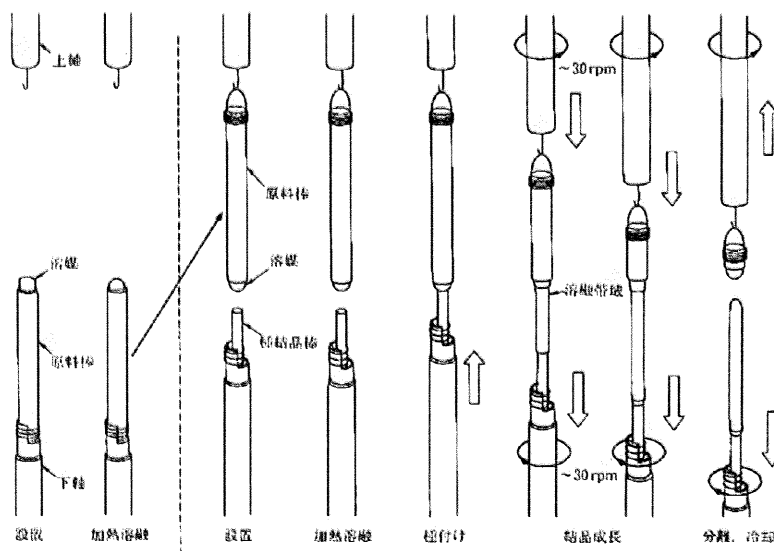


図 2.3: TSFZ 法による結晶育成法の概念図 [25]

2.2.2 単結晶合成の手順

まずはじめに多結晶の原料棒を電気炉を用いた固相反応法で合成した。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の組成の多結晶を合成するため、 La_2O_3 、 Eu_2O_3 、 SrCO_3 、 CuO を秤量し、乳鉢を用いてエタノールを混ぜてから一時間以上混合した。 La_2O_3 は水分を吸収しやすいため、秤量直前に 500°C で3時間以上加熱し乾燥した。また、長期間のTSFZ法による溶融中に、溶融部分の CuO が空気中に徐々にとんでいくので、あらかじめ CuO を1mol%ほど余分に加えた。これをアルミナ坩堝の中で 900°C で20時間焼成した後で粉碎、混合し、さらに 950°C で20時間焼成した。

TSFZ法に用いる多結晶は棒状に成形する必要がある。またTSFZ法による合成の際に溶融部分を原料棒が吸いすぎないようにするために、多結晶原料棒は融点直下で焼成することが望ましい。市販の細長いゴム風船に多結晶粉末を詰めた後で隙間が出来ないように真空ポンプで排気し、60MPa程度の静水圧をかけて固めた。これをアルミナボート上で 950°C で10時間かけて焼き固めた後、容器による不純物の混入を防ぐため、白金線を用いて吊るしてから $1200^\circ\text{C}\sim 1270^\circ\text{C}$ で10~20時間かけて焼成し原料棒を得た。(組成によっては、高温での焼成によって融点を越えて吊るした状態から落ちてしまったため、低温で長時間の焼成にきりかえた。)

種結晶は、初めは原料棒と同じ方法で合成して使用し、後に合成した単結晶を用いた。溶融部分に用いる溶剤は、原料と組成を変える必要がある。母物質である La_2CuO_4 は、 La_2O_3 と CuO の比がおおよそ1:4の液相を徐冷して得られる。今回溶剤として、合成する組成の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と CuO の比を1:3としたものを用いた。

単結晶の育成は株式会社クリスタルシステム製の四楕円鏡型赤外線加熱溶融炉を用いて行った。溶融部分がおおよそ $1200^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ 程度になるようハロゲンランプの出力を調整し、 $0.5\sim 0.7\text{mm/h}$ の速度で、一週間から十日ほどの期間で結晶成長させた。

また、TSFZ法による合成では加熱部分とその上下部分とで大きな温度勾配があるため、結晶中の熱歪みが存在すると考えられる。それを除去するため、合成した単結晶は 950°C で24時間かけて熱処理した。

このようにして得られた単結晶の一つを図2.4に示した。成長前期における結晶は、結晶軸がわずかに異なる領域が存在するマルチドメインの結晶であり、その界面は結晶の表面にすじになって観測された。そのすじの消え具合を目安に、なるべく長く成長させることによって成長後期の結晶部分から数cmほどのシングルドメインの単結晶を切り出すことができた。

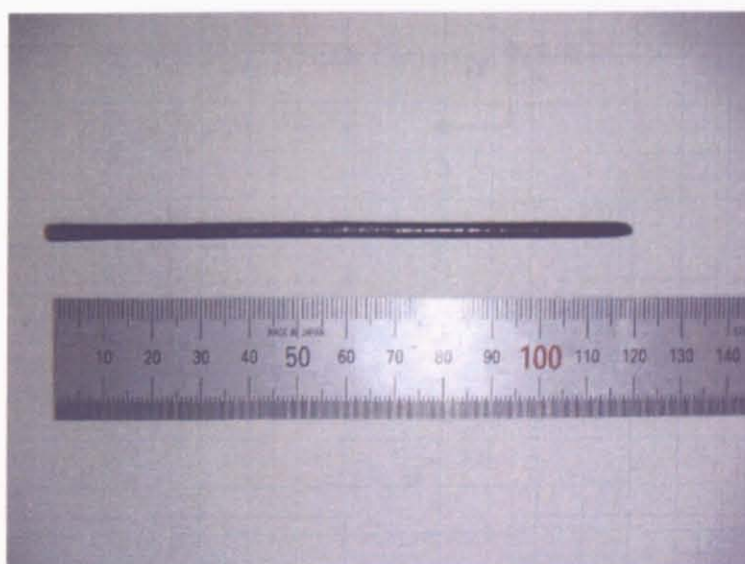


図 2.4: TSFZ 法によって合成した $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶

2.2.3 単結晶の成形

上述のようにして得られた単結晶を、マックスサイエンス社の Laue カメラを用いて、背面 Laue 法によって結晶軸を決定した後成形する。

この系の物質は ab 面内方向に結晶成長しやすいため、単結晶の成長方向にほぼ垂直方向に c 軸がある。そして、 ab 面にほぼ平行に結晶表面に光沢のあるファセット面が現れるので、これを目安にして単結晶を三つの回転軸をもつゴニオメーターの上に固定し、あらかじめ研磨した面に X 線を入射して撮影した。

ゴニオメーターを調整しながら最終的に得られた写真の一部を図 2.5 に示した。図 2.6 で示したシミュレーションの結果の比較から、目的の物質と同じ構造をもつことが分かった。また、スポットにブレが無いことからシングルドメインの単結晶であるといえる。

その後単結晶の向きを保持したまま、K.D.Unipress 社のワイヤーソーにゴニオメーターを直接とりつけ切断して成形した。



図 2.5: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の Laue 写真

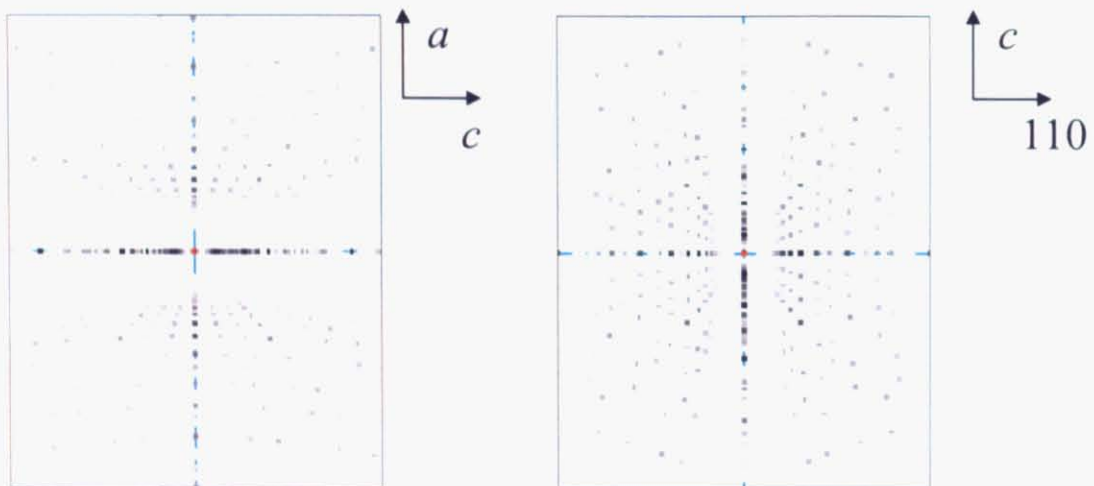


図 2.6: Laue シミュレーション (図 2.5 に対応)

2.3 XRD 測定

前節の Laue 写真は、合成された単結晶が目的の物質と同じ構造を持つことを示唆していた。これをより明確にするために X 線回折 (XRD) による構造解析を行った。合成した単結晶の一部を乳鉢ですりつぶして粉末にし、Rigaku 社の X 線回折装置を用いて測定した。X 線は CuK α 線 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) を用いている。

図 2.7 に測定結果を示した。比較のために文献値による $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のピークも載せてある。そのピークと測定結果との比較から、合成した単結晶が目的の物質と同じ構造をもつことが確かめられた。図 2.7 では $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のピークを元に指数付けしてある。

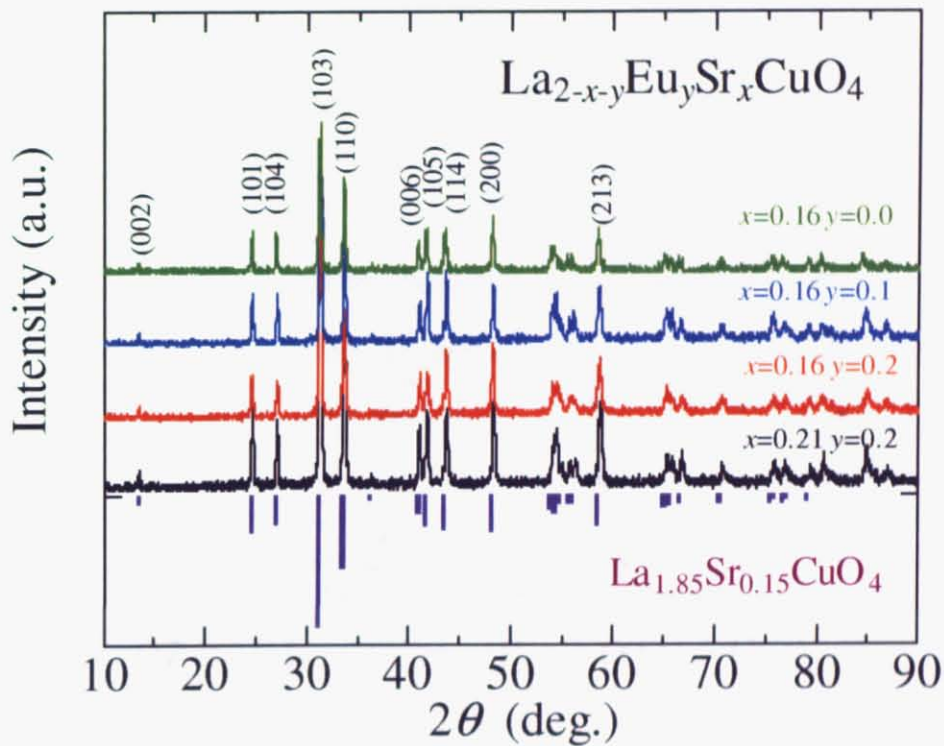


図 2.7: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の X 線回折ピーク

2.4 磁化測定

超伝導を証明する最も一般的な方法は、磁化測定によるマイスナー効果の観測である。また、 T_c も磁化曲線から決定することができる。

現在、超伝導量子干渉素子 (SQUID) を用いた磁化測定が最も感度の高い手法とされている。本実験では SQUID を内蔵した Quantum Design 社の磁気特性測定システム (MPMS) を使って測定した。まず、ゼロ磁場下でいったん低温まで下げてから弱い磁場 (1~10 Oe) を印加し、温度を 0.5 K/min で上げながら磁化測定を行った (ZFC: Zero Field Cooling)。その後、磁場を維持しつつ同じ速度で温度を下げながら磁化測定を行った (FC: Field Cooling)。それぞれの組成の単結晶を用いて行った磁化測定の結果を図 2.8 に示した。

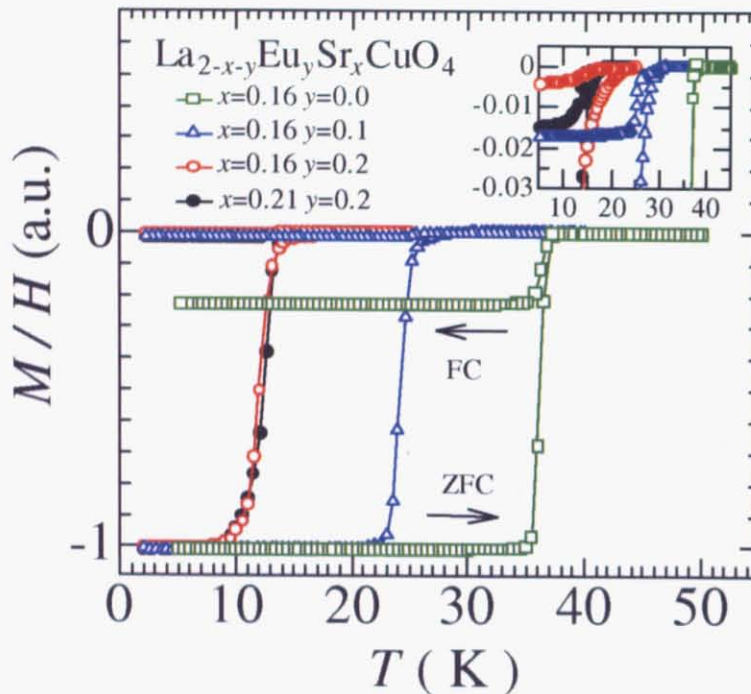


図 2.8: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のシールドング曲線とマイスナー曲線

図 2.8 は横軸に温度、縦軸に磁化率をとっている。右矢印で示したのが温度上昇時に得られたシールドング曲線、左矢印で示したのが温度下降時に得られたマイスナー曲線である。磁化率は低温でのシールドング曲線で規格化した。シールドング曲線を見るとどの組成の試料も比較的急峻な転移を示していることが分かる。そして右上の拡大図を見ると、温度下降時に反磁性を示すことからマイスナー効果を確認でき、全ての組成の試料が低温で超伝導転移していることが分かる。

各組成の磁化曲線を比べると、Eu のドーブ量が多いほど T_c が低下していることが分かる。これは Eu の添加に伴い電荷ストライプの安定化が進み、超伝導を抑制していることを示唆している。

また、拡大図を見ると Eu 量が少ないほど転移点付近の磁化変化が急峻であるように見える。これは、主成分より比較的 T_c が高い組成が不均一な領域が残っているため、この領域が一定の温度範囲で超伝導状態から常伝導状態へ徐々に転移しているためと考えられる。しかし、この磁化の値がゼロへ漸近する温度領域と 0 K 付近での反磁性磁化の大小関係から、組成が不均一な領域は主成分に対してわずかであると考えられる。そのため各組成の T_c はこの主成分の転移から見積もるのが妥当であろう。図 2.8 と以上の考察から、 $(x, y) = \text{[I]} (0.16, 0.0)$, $\text{[II]} (0.16, 0.1)$, $\text{[III]} (0.16, 0.2)$, $\text{[IV]} (0.21, 0.2)$ の各組成の T_c をそれぞれ、37K, 26K, 14K, 14K と見積もった。Eu をドーブしない $(x, y) = (0.21, 0.0)$ の T_c は 20K 程度であることから [19, 22]、オーバードープ領域においても Eu ドープによって T_c が抑制されていることが分かった。

2.5 電気抵抗率測定

次に、各組成の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の電気抵抗率の測定を行った。電気抵抗率は超伝導体の最も重要な物理パラメータの一つである。そして、抵抗測定は磁化測定と並んで T_c を決定する最も有力な手段の一つである。また、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のように、温度変化に伴う構造相転移によって電気抵抗率が変化し、電気抵抗率の測定から構造相転移温度を求められると考えられる [10,11]。La サイトにイオン半径の小さい Eu を置換することによって格子に歪みが生じて LTT 構造が安定するので、Eu のドーピングに伴い LTO-LTT 構造相転移温度が上昇することが推測される。電荷ストライプは LTT 構造において安定化するので、構造相転移温度は電荷ストライプの安定性の指標の一つである。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ においても $\text{La}_{2-x-y}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と同様に、温度に依存する電気抵抗率曲線にとびや折れ曲がりが見測されたと考えられた。銅酸化物超伝導体は擬二次元的な層状構造をとり大きな異方性を持つ。La214 系では c 軸方向の CuO_2 面間の電気抵抗率 (ρ_c) は、 c 軸に垂直方向の CuO_2 面内の電気抵抗率 (ρ_a) より三桁程度大きいことが知られている [26]。それぞれの方向の電気抵抗率測定のために、各々の方向に長い直方体試料を成形し用意することにした。

2.5.1 測定手法

電気抵抗率の測定は、Quantum Design 社の物理特性測定システム (PPMS) を使って四端子法によって行った。まず、前述のように結晶軸方向に沿って直方体に成形した単結晶試料を用意した。大きさを $1\text{mm} \times 0.5\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 程度に成形し、電流方向に最も長くなるようにとった。また、 ρ_a 測定用の試料に関しては、後述するホール係数測定のために、 c 軸方向の厚みが $0.1\sim 0.2\text{mm}$ 程度になるまで研磨した。単結晶の表面は非常に大きい接触抵抗を有していたため、金ペーストを表面に塗布した後熱処理 (800°C 、 5h 程度) して金電極を作った。その後、常温で硬化する銀ペーストを用いて直径 $50\mu\text{m}$ の金線を金電極に取り付けた。サンプルの配置や状態を図 2.9 に示す。金電極間の距離を L 、電流が流れる方向の断面積を S とし、測定によって得られた抵抗値 R から式 (2.1) によって電気抵抗率を求めた。

$$\rho = R \frac{S}{L} \quad (2.1)$$

電流値を 5mA 以下の範囲に設定し、いったん 400K まで温度を上昇させた後、温度が安定した後で 1K/min の冷却速度で 5K まで冷やしながらか測定を行った。

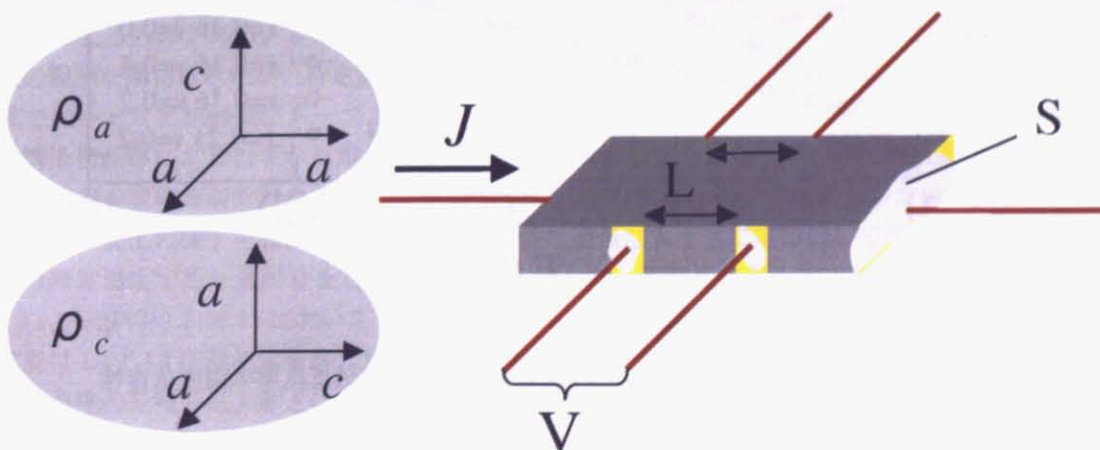


図 2.9: 電気抵抗率測定の配置図

2.5.2 ρ_a 測定の結果

まず、 a 軸方向の電気抵抗率 ρ_a の測定を行った。測定によって得られた ρ_a の温度依存性を図 2.10 に示した。各組成での電気抵抗率は低温でゼロになり超伝導転移が確認できた。まず、 $(x,y) = [I] (0.16,0.0)$, [II] $(0.16,0.1)$, [III] $(0.16,0.2)$ の三つの組成の結果を比較すると、Eu のドーピングに伴い低温で抵抗が上昇する半導体的挙動を示し、さらに T_c が低下していくことが分かる。高温側での電気抵抗率の大きさは、ほとんど同じであるが [I], [III], [II] の順で大きくなっているように見える。Eu ドーピング量を考慮すると [II] と [III] の順序が逆であることが予測されていた。しかし、これは本質ではなく前述の S , L のとり方や試料依存性など、誤差による影響であると考えている。また、[III] $(0.16,0.2)$, [IV] $(0.21,0.2)$ の二つの組成の結果を比較すると、Sr のドーピングによってキャリアが増えて抵抗が減少し、低温でも金属的挙動を示していることが分かる。

低温付近の拡大図を見ると、 T_c 付近での電気抵抗率は $(x,y) = [I] (0.16,0.0)$ の場合、比較的急峻な転移を示しているが、Eu をドーピングした他のサンプルは、ゼロ抵抗に達する数 K 以上の温度で電気抵抗率が徐々に下がり始め抵抗ゼロへと漸近している。前節の磁化測定の結果から組成が不均一な領域がわずかに残っていることが推測されるので、その部分的な抵抗が減少した領域に電流のパスができたためと考えられる。図 2.10 で決定した T_c と図 2.8 で抵抗率がゼロになる温度はおおよそ一致している。

しかし、期待されていた構造相転移を示す電気抵抗率のとびや折れ曲がり、どの組成においても観測されなかった。

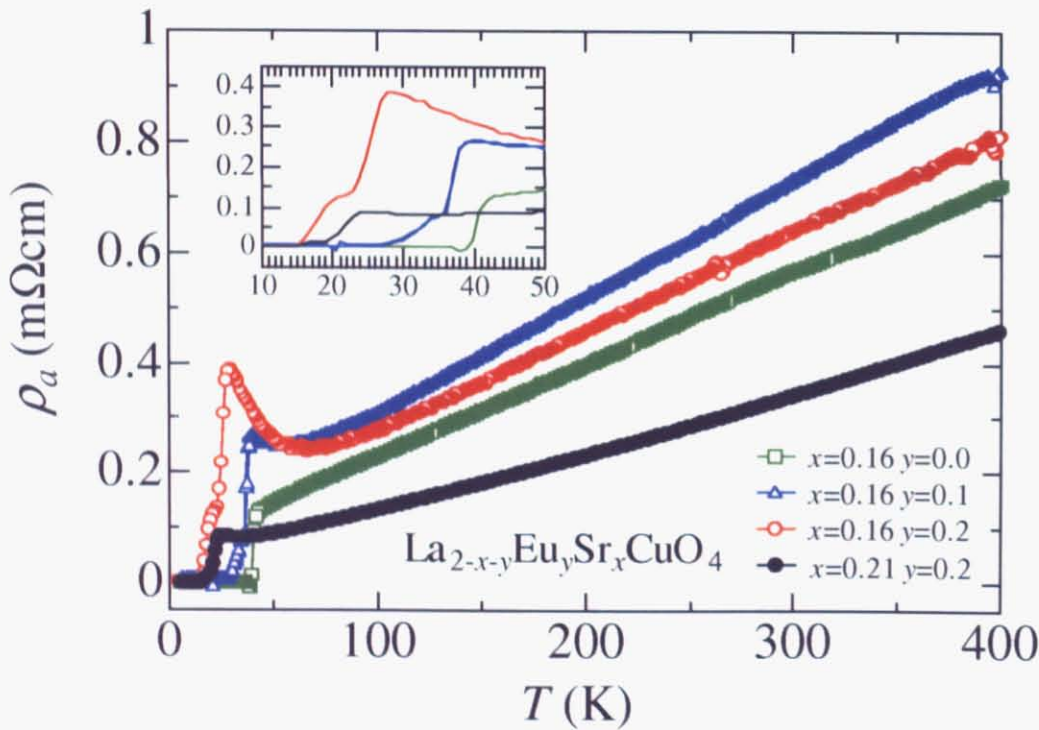


図 2.10: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における a 軸方向の電気抵抗率の温度依存性

2.5.3 ρ_c 測定の結果

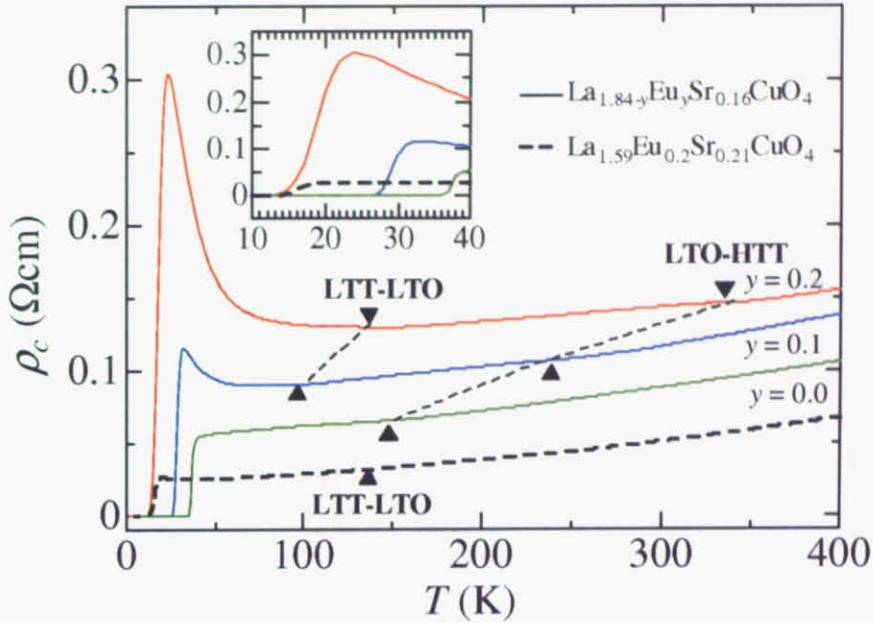


図 2.11: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における c 軸方向の電気抵抗率の温度依存性

次に、 c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c の測定を行った。測定によって得られた ρ_c の温度依存性を図 2.11 に示した。図 2.10 と比べると、 ρ_c の値は ρ_a と比べて三桁ほど大きく、大きな異方性を示していることが確認できた。また、 ρ_c の温度依存性は ρ_a と似た挙動を示すことが分かる。さらに、各々の組成で特定の温度領域において抵抗率曲線に折れ曲がりや温度依存性の変化が観測された。図 2.12 にその拡大図を示した。 $(x,y)=[\text{II}](0.16,0.1)$ 、および $[\text{III}](0.16,0.2)$ はそれぞれ 100K、135K 付近において大きな抵抗率のつびが観測された。また、それぞれ 240K、340K 付近で抵抗率曲線に折れ曲がりが見られた。前者は LTT-LTO 構造相転移、後者は LTO-HTT 構造相転移を示している。 $(\text{La},\text{Eu})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は 130K 程度で LTT-LTO 構造相転移するので [18]、この結果は妥当であるといえる。 $(x,y)=[\text{I}](0.16,0.0)$ は抵抗率のつびは確認できなかったが、150K 付近で抵抗率曲線の折れ曲がりが見測された。これは上述の組成と同様に、LTO-HTT 構造相転移によるものである。しかし、 $(x,y)=[\text{IV}](0.21,0.2)$ では、130K 付近で LTT-LTO 構造相転移を示す変化の観測が期待されたが、特定温度における電気抵抗率の明確な変化は確認できなかった。これは、この組成ではキャリアが過剰にドーブされているので抵抗率の温度変化は金属的であり、電子が散乱されにくく、構造相転移によるわずかな電気抵抗率の変化が観測しづらくなっているためと考えられる。

電気抵抗率の変化をより分かりやすくするために、 ρ_c の測定結果を温度微分した値を図 2.13 に示した。電気抵抗率の変化の様子を強調するために、微分値は適当な大きさに定数倍してある。図 2.13 における微分曲線は特定温度で折れ曲がりを持ち、図 2.12 と比べて、電気抵抗率の変化はより明確に表されている。また、 $(x,y)=[\text{IV}](0.21,0.2)$ においても 140K、200K 付近でそれぞれ微分値曲線に折れ曲がりが見られる。前者は LTT-LTO 構造相転移、後者は LTO-HTT 構造相転移によるものと考えられる。この構造相転移温度の見積りは文献との比較 [18] から妥当であるといえる。過剰ドーブ領域でも最適ドーブ領域と同様に LTT 構造が安定化することが確かめられた。

このように電気抵抗率測定によって、Eu ドープに伴う T_c の低下とともに、キャリア量に依存しない LTT 構造相転移温度の上昇が確認できた。Nd ドープ $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ における LTT 構造における電荷ストライプの安定化からの類推より [10,11]、この結果は Eu ドープによる電荷ストライプの安定化を間接的に示していると解釈できる。

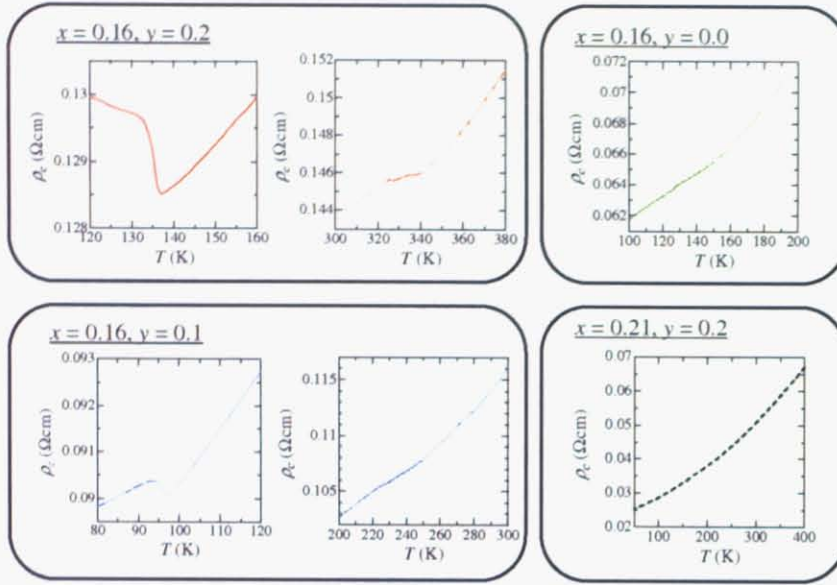


図 2.12: 各組成における ρ_c の温度依存性。(図 2.11 の拡大図)

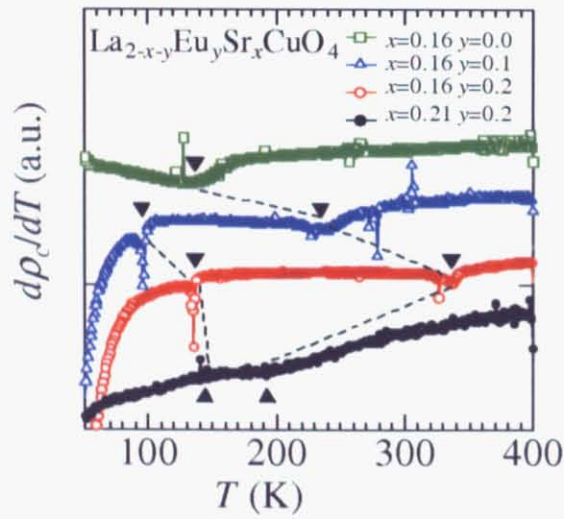


図 2.13: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の c 軸方向の電気抵抗率の温度微分の温度依存性

2.6 ホール係数測定

次に ρ_a の測定に用いた試料を使ってホール係数の測定を行った。まず、ホール係数測定の原理と実験方法を説明した後、測定結果について述べる。

2.6.1 ホール効果

図 2.14 のように、電流の流れる導体に磁場をかけた場合を考える。電子の質量を m 、電荷を q 、速度に比例する抵抗の比例係数を γ とし、ドルーデの式からキャリアの運動方程式は次式で表される。

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -m\gamma\mathbf{v} + q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.2)$$

ここで外部電場は x 方向、磁場は z 方向とし、 $v_z=0$ とする。ここで、 $\frac{d\mathbf{v}}{dt} \rightarrow 0$ の定常状態での平均速度 \bar{v}_x 、 \bar{v}_y は

$$m\gamma\bar{v}_x = q(E_x + \bar{v}_y B_z) \quad (2.3)$$

$$m\gamma\bar{v}_y = -q\bar{v}_x B_z \quad (2.4)$$

これを平均速度について解くと

$$\bar{v}_x = -\frac{qE_x}{m\gamma[1 + (qB_z/m\gamma)^2]} \quad (2.5)$$

$$\bar{v}_y = -\frac{q\bar{v}_x B_z}{m\gamma} \quad (2.6)$$

式 (2.5)、(2.6) は、 z 方向の磁場の存在下でキャリアが y 方向にも速度を持つことを示している。 y 方向の大きさが有限だとすると、この運動によって電荷分布に偏りが生じて内部に電場が発生する。この電場が磁場による y 方向の電場と互いに打ち消しあった状態で落ち着くと考えられる。この y 方向の電場を E_y とし運動方程式を再度たてると

$$\bar{v}_x = q(E_x + \bar{v}_y B_z) \quad (2.7)$$

$$\bar{v}_y = q(E_y - \bar{v}_x B_z) \quad (2.8)$$

であり、 $\bar{v}_y=0$ の定常状態では

$$E_y = \bar{v}_x B_z \quad (2.9)$$

$$\bar{v}_x = \frac{qE_x}{m\gamma} \quad (2.10)$$

ここでキャリア密度を n とし、電流密度の定義

$$\mathbf{i} = qn\mathbf{v} \quad (2.11)$$

を考えると、式 (2.9)、(2.11) より

$$R_H \equiv \frac{E_y}{i_x B_z} = \frac{1}{qn} \quad (2.12)$$

ここで定義した R_H がホール係数である。式 (2.12) から、 E_y 、 i_x 、 B_z のそれぞれの値から導体のキャリア密度 n が分かる。また、その符号の正負からキャリアの種類も知ることができる。

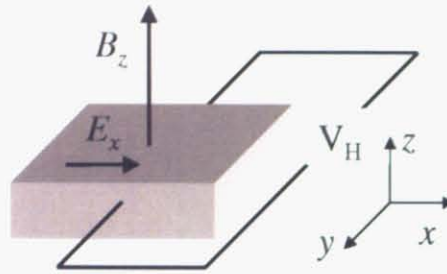


図 2.14: ホール効果の原理

2.6.2 測定手法

図 2.15 に電荷ストライプの安定化に伴うホール係数減少の概念図を示した。La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO₄ における実験での結果 [10,11] を考慮すると、本来、磁場によって生じるローレンツ力によって電子が磁場と電流に垂直な方向へ移動するはずが、CuO₂ 面内に一次元的な電荷秩序が形成された場合、電子の運動が阻害されると考えられる。

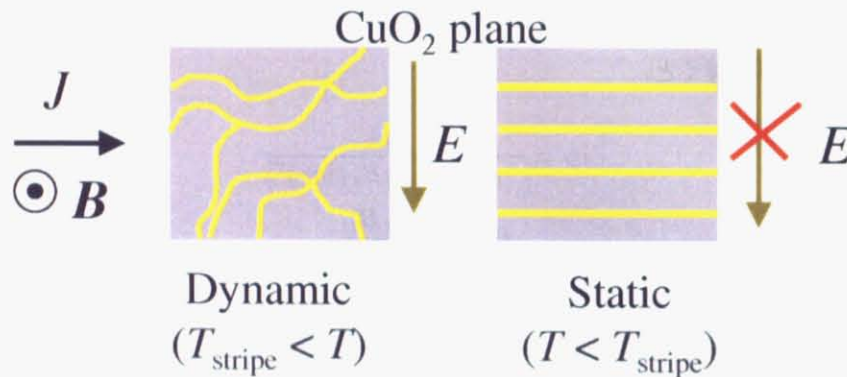


図 2.15: 電荷ストライプの安定化に伴うホール係数減少の概念図

ホール電圧の測定は、電気抵抗率の測定と同様に Quantum Design 社の物理特性測定システム (PPMS) を使って行った。試料は ρ_a を測定したのと同じ、直方体に成形し金電極を焼き付けた単結晶である。

サンプルの配置や状態を図 2.16 に示す。式 (2.12) より、電流値を I 、印加する磁場を B 、磁場方向の厚みを d として、測定で求めるホール電圧 V_H はホール係数 R_H を用いて

$$R_H = \frac{V_H d}{I B} \implies V_H = \frac{R_H I}{d} B \quad (2.13)$$

となる。よってホール電圧の磁場依存性は一次的になり、その傾きからホール係数が求められる。式 (2.13) より、磁場方向の厚み d が小さいほうが観測される傾きが大きくなるので S/N 比が良くなる。前述の通り c 軸方向の厚みが 0.1~0.2mm 程度になるまで研磨した。

実際の測定では、測定値 V は a 軸方向の電圧値 V_a を含むので、これを差し引く必要がある。ここで、電流方向をそのままにして磁場方向を逆にすると V_H は正負逆転するが V_a は変化しないことを利用する。磁場 $+B$ 、 $-B$ での測定電圧値をそれぞれ $V(+B)$ 、 $V(-B)$ として、以下の式 (2.14) から V_H を求めることができる。

$$V(+B) - V(-B) = [V_H + V_a] - [-V_H + V_a] = 2V_H \implies V_H = \frac{V(+B) - V(-B)}{2} \quad (2.14)$$

電流値を 5mA 以下の範囲に設定し、300K 以下の各温度で、磁場を -8T~8T または -9T~9T の範囲で磁場を変化させてホール電圧の測定を行った。

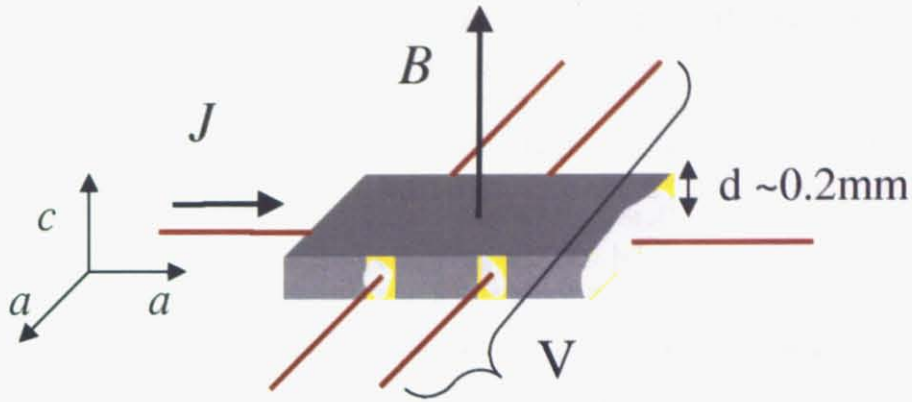


図 2.16: ホール係数測定の設定図

2.6.3 ホール係数測定の結果

図 2.17 に、各組成の試料について、印加した同じ大きさの正負の磁場で測定した電圧値を引いたものをプロットした。

共通点として、 $(x,y) = [I]$ (0.16,0.0) のデータに多少のノイズがのっているものの、どの電圧値もだいたい線形な磁場依存性を示している。また、10K 付近の低温では低磁場側で電圧の抑制がみられるが、臨界磁場以下で超伝導相が形成されたためと考えられる。 T_c 以下では、どの組成も温度が上昇するにつれて傾きが大きくなる傾向がみとれた。しかし、 $(x,y) = [III]$ (0.16,0.2) の組成に関しては、 T_c (~15K) から 40K の範囲で、温度下降に伴う傾きの減少が見られた。

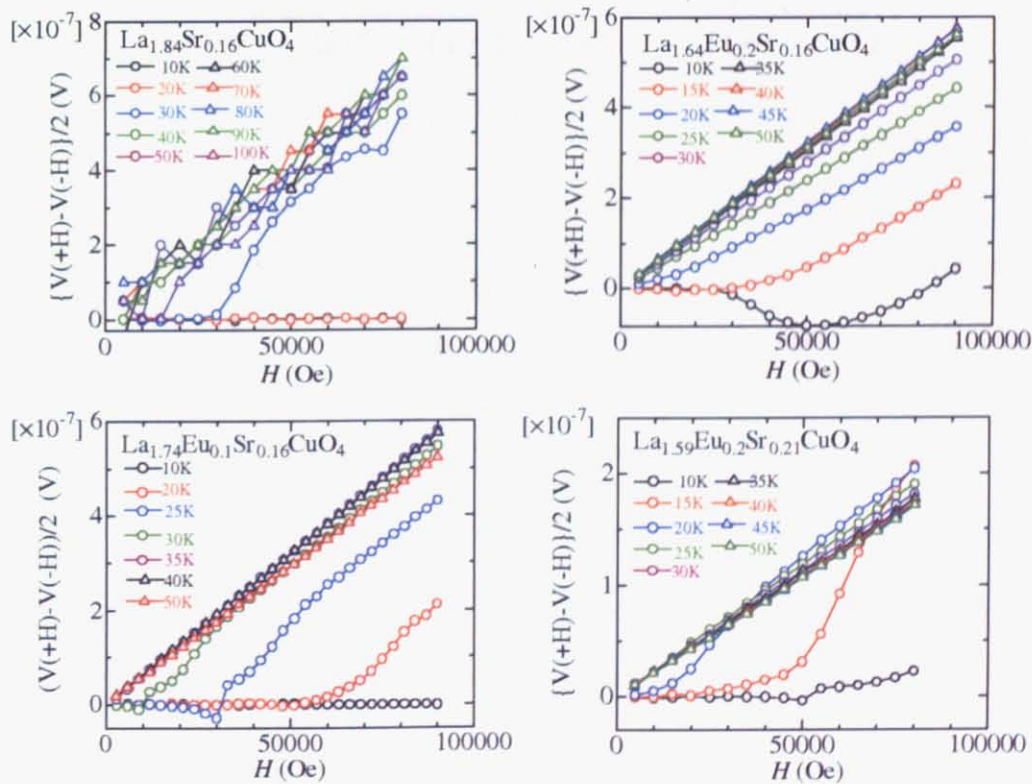


図 2.17: $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるホール電圧の磁場依存性

図 2.18 に各組成の試料のホール係数の温度依存性を示した。La_{2-x}Sr_xCuO₄ にみられる温度下降に伴うホール係数の上昇が全ての組成で確認できる [22]。また、(x,y) = [III] (0.16,0.2) のホール係数は、T_c(~15K) から 40K の温度範囲で、温度下降に伴いホール係数が徐々に低下していくことが分かる。この結果は、(x,y) = [III](0.16,0.2) の組成では 40K 以下で電荷ストライプが安定することを示している。他の組成では、ホール係数の減少は確認できなかった。これは電荷ストライプのオンセット温度が T_c 以下であるためと考えられる。

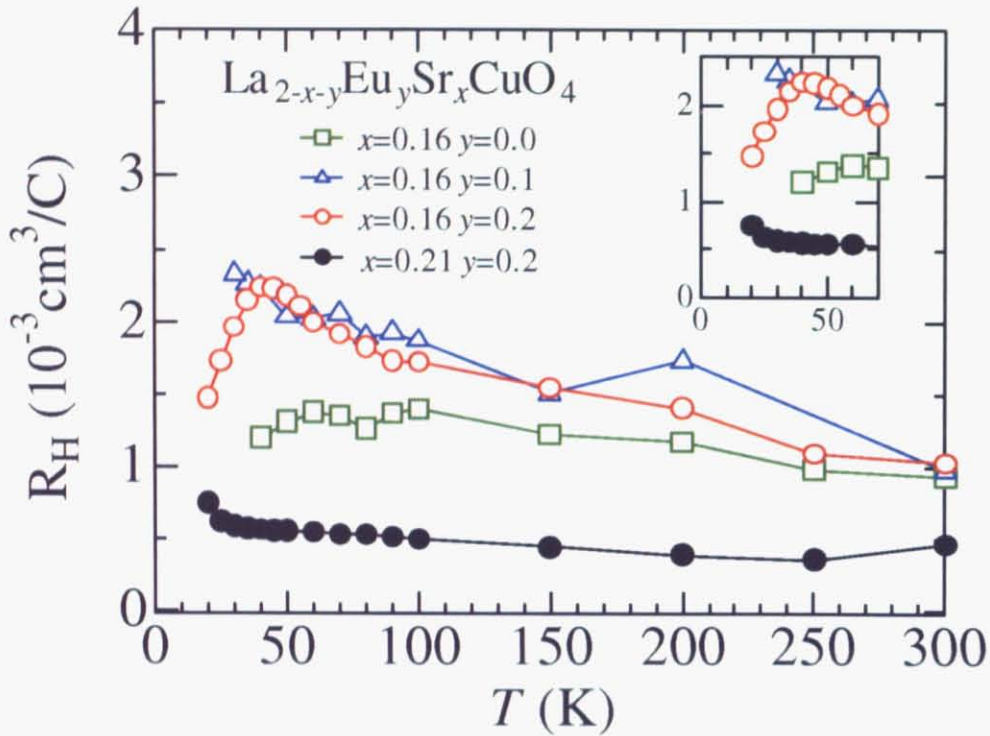


図 2.18: La_{2-x-y}Eu_ySr_xCuO₄ におけるホール係数の温度依存性

2.7 物性測定に基づいた $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の物性相図

磁化測定と輸送特性の測定によって、各組成の T_c と LTT-LTO 構造相転移温度が見積もられた。また、ホール係数の測定によって $(x,y) = [\text{III}] (0.16,0.2)$ の電荷ストライプのオンセット温度が 40K と見積もられた。

以上の結果を図 2.19 と図 2.20 に示した。図 2.19 は $(\text{La,Sr})_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図 [19] に今回得られた $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c をプロットしたものである。

$(x,y) = [\text{III}] (0.16,0.2)$, $[\text{IV}] (0.21,0.2)$ のプロット点に着目すると、Eu ドープによる T_c の低下はかなりの過剰ドープ領域でもみられることが確認できる。その値は引用した値より小さくなっている。La214 系では T_c のキャリア量依存性は図のようなベル型をとるので、アンダードープ領域ではオーバードープ領域では最適ドープに比べて、わずかな組成の違いで T_c に大きな差が出る。そのため、今回のサンプルか引用したデータのサンプルが、キャリアドープ量 x が 0.21 から少し外れている可能性があると考えられる。今回のサンプルの場合、電気抵抗率やホール係数がキャリアドープ量が多いほど小さくなる傾向が確認できたので、少なくともキャリアが過剰にドープされていることは確かといえる。

また $x=0.16$ の三つの組成のプロット点に着目すると、 T_c が系統的に変化していることが分かる。図 2.20 に示した電子相図はこの変化をより明確化している。これは横軸を Eu ドープ量、縦軸を温度にとり、各組成の T_c 、LTT-LTO 構造相転移温度、電荷ストライプのオンセット温度をプロットした相図である。Eu のドープに伴い、 T_c の低下のみならず LTT 構造が安定化して静的電荷ストライプが形成されたことが分かる。したがって図 2.20 は、Eu の濃度を系統的に変化させることによって電荷ストライプを安定させていくと T_c が低下していくことを示しているといえる。

以上の考察から、電荷ストライプの安定性が制御された単結晶試料を合成することに成功したといえる。

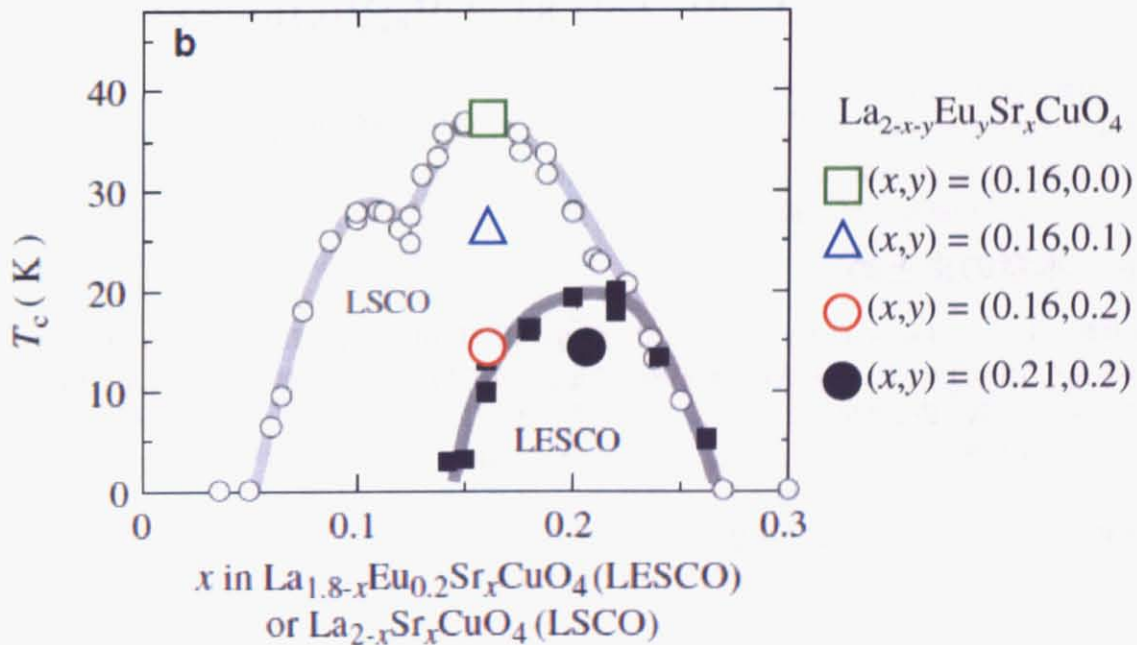


図 2.19: 作成試料と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c の比較 ([19]より抜粋)

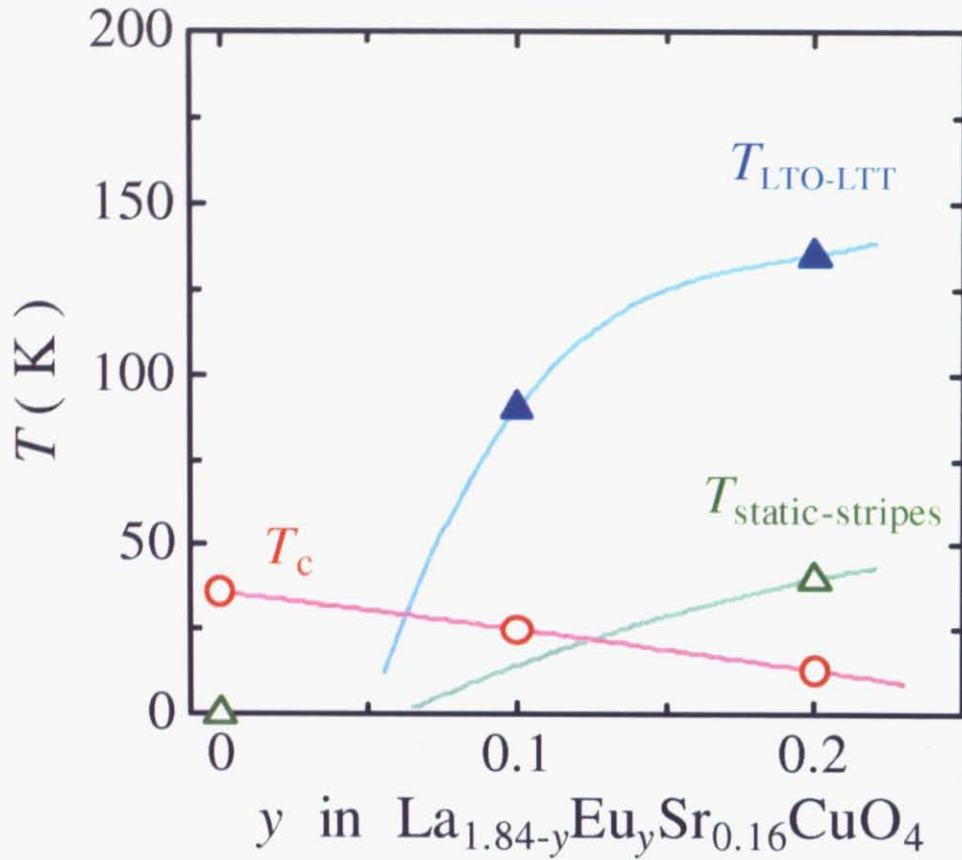


図 2.20: $\text{La}_{1.84-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ の物性相図

2.8 本章のまとめ

4 種類の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($(x,y) = \text{[I]} (0.16,0.0), \text{[II]} (0.16,0.1), \text{[III]} (0.16,0.2), \text{[IV]} (0.21,0.2)$) の単結晶を TSFZ 法によって合成し、結晶軸を決定してから切り出して成形した。そして XRD によって構造を確認した後、磁化測定によって T_c を決定した。さらに、 ρ_c の測定結果から構造相転移温度が決定され、ホール係数測定によって $\text{La}_{1.64}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ の電荷ストライプのオンセット温度も求まった。

その結果、Eu と Sr のドーブ量によって電荷ストライプの安定性が制御された、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の単結晶を得られたことが確認できた。

第3章 電荷ストライプが超伝導電子対密度に及ぼす影響の評価

3.1 序

前章で、電荷ストライプの安定性が異なるいくつかの単結晶を合成できたことを述べた。本章では、それらの単結晶を用いて行った、超伝導電子対密度 n_s の評価実験について述べる。

n_s は、序論で述べたように CuO_2 面内の磁場侵入長 λ_{ab} と相関があり、 $\lambda_{ab}^{-2}(T \rightarrow 0)$ に比例する。そこで、本研究では λ_{ab} の解析を行い、電荷ストライプが安定な結晶において λ_{ab} がどのように変化するか調べることにした。 λ_{ab} は混合状態における可逆磁化の測定から求めた。以下、測定の原理から紹介し、実際の測定とその結果について述べる。

3.2 混合状態の可逆磁化測定による磁場侵入長の評価

3.2.1 磁場侵入長 λ_{ab} 評価の原理

London モデルによる可逆磁化の解析

銅酸化物超伝導体は、コヒーレンス長が磁場侵入長に対して極端に短い典型的な第二種超伝導体である。第二種超伝導体は、磁場が物質内部に侵入しはじめる下部臨界磁場 H_{C1} と超伝導が完全に壊れる上部臨界磁場 H_{C2} をもつ。この二つの間の大きさの磁場内 ($H_{C1} \ll H \ll H_{C2}$) では、渦糸 (vortex) が発生して超伝導と常伝導が共存する混合状態が形成される。この混合状態における磁化 M は磁場侵入長 λ と次の関係にあることが London 方程式によって導かれる [27, 28]。

$$-4\pi M = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \ln \frac{H_{C2}\beta}{H} \quad (3.1)$$

ここで β は実験的に求まるパラメータであり、 ϕ_0 は磁束量子である。式 (3.1) の両辺を $\ln H$ で微分して整理すると、

$$\frac{dM}{d \ln H} = \frac{\phi_0}{32\pi^2\lambda^2} \quad (3.2)$$

となる。式 (3.2) は磁化の対数磁場依存性が λ だけを変数にとる関数として表されることを示している。式 (3.2) から、磁化を磁場をふりながら測定し、対数磁場に対してプロットすると、その傾きから λ が求まることが分かる。

拡張 London モデルによる可逆磁化の解析

さらに、銅酸化物超伝導体の場合、式 (3.2) に補正の必要が生じうる [29–31]。

CuO_2 面内でパンケーキ磁束といわれる二次元ディスク状の最小単位の磁束が発生する。このパンケーキ磁束はその温度や磁場条件により、熱揺らぎによって磁束線方向からずれる。それによるエントロピー的な寄与を考慮したものが拡張 London モデルで、その磁化の対数磁場依存性は以下の式 (3.3) で表される [30]。

$$\frac{dM}{d \ln H} = \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} - \frac{k_B T}{\phi_0 s} \quad (3.3)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 s はパンケーキ磁束の c 軸方向の相関長である。式 (3.3) は式 (3.2) と比べると、 $-\frac{k_B T}{\phi_0 s}$ という第二項が加わっている。これはパンケーキ磁束が磁束線方向からずれることによるエントロピー的な寄与を考慮した補正項である。

この第二項に現れる s は次の式から求められる [30]。

$$-M^*(T^*) = \frac{k_B T^*}{\phi_0 s} \quad (3.4)$$

式 (3.4) の磁化 M^* と温度 T^* は、様々な磁場での温度に依存する磁化曲線が交差する点での磁化と温度である。図 3.2 にその測定例を示した。この交差点から M^* と T^* が求まる。図 3.3 左に様々な温度での磁場に依存する磁化曲線の測定例を示した。この図からも M^* と T^* を見積もれる。図 3.2 に示されるような T^* での磁化が磁場に対して一定である傾向は、図 3.3 左に示されるような T^* での磁化の磁場に対する非依存性に対応する。

式 (3.3) と式 (3.4) をまとめると次の式が得られる。

$$\frac{dM}{d \ln H} = \frac{\phi_0}{32\pi^2 \lambda_{ab}^2(T)} + \frac{M^*}{T^*} T \quad (3.5)$$

従って、 $\lambda_{ab}(T)$ は次の式 (3.6) から求まる。

$$\lambda_{ab}(T) = \sqrt{\frac{1}{\frac{dM}{d \ln H} - \frac{M^*}{T^*} T} \frac{\phi_0}{32\pi^2}} \quad (3.6)$$

実際の $\lambda_{ab}(T)$ の解析例を図 3.3 に示した。補正前の値は高温側でずれていることが分かる。

このように、温度、磁場をふりながらの混合状態の可逆磁化を測定することによって、 $\lambda_{ab}(T)$ を求めることができる。ただし、測定する試料は磁場に対して平行方向に c 軸が向いていなければならない。

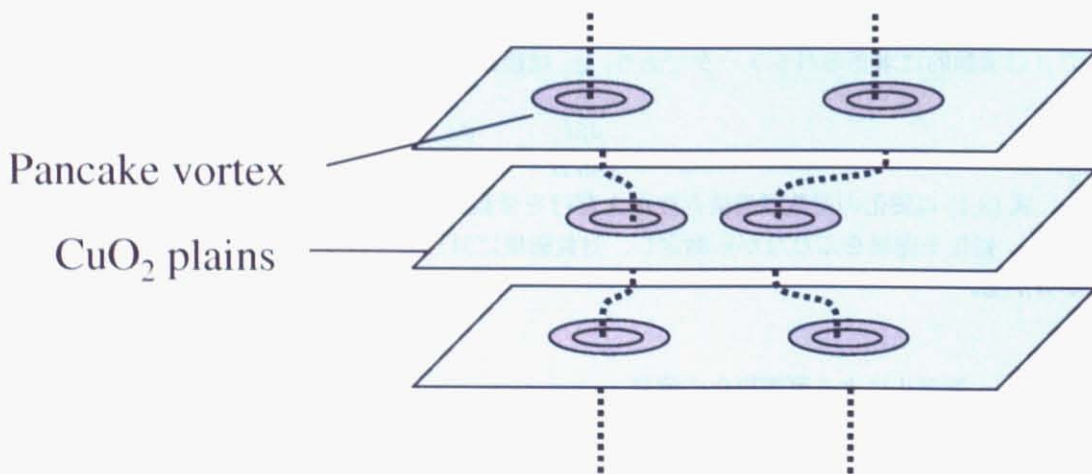


図 3.1: CuO₂ 面に発生するパンケーキ磁束の概念図

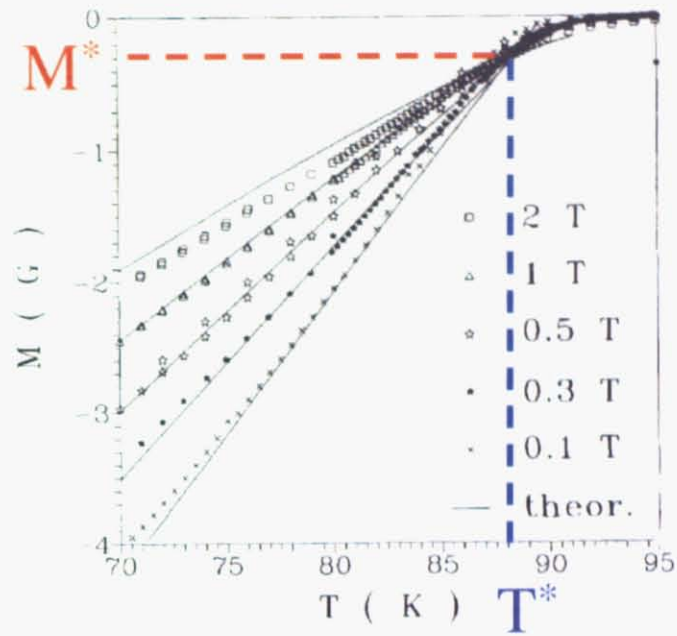


図 3.2: Bi2212 における、様々な磁場での磁化の温度依存性 [31]

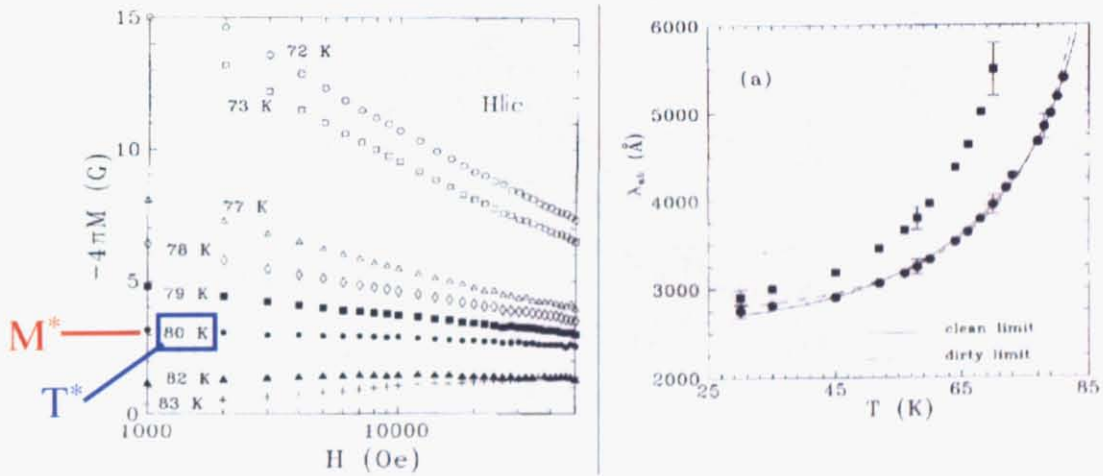


図 3.3: Bi2212 における、様々な温度での磁化の磁場依存性と λ_{ab} の温度依存性 [30]. 右図の黒丸が補正後、黒四角が補正前.

3.2.2 測定手法

上記の考えに基づいて、 CuO_2 面内の磁場侵入長 λ_{ab} の評価のために実際に行った磁化測定について述べる。前章で論じた、物性評価によって電荷ストライプの安定性の制御が確認できた4種類の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶を用意し、磁場が c 軸方向に平行になるように固定して磁化測定を行った。測定には Quantum Design 社の磁気特性測定システム (MPMS) を用いた。

まず、磁束揺らぎによる影響を考慮した補正值 T^* と M^* を見積もる必要があるので、磁場を一定にした状態での磁化の温度依存性を求めた。測定は、5000, 10000, 20000, 40000, 60000 エルステッドそれぞれの一定磁場下で、0.5K/min の速度で温度変化させて測定した。

その後、 λ_{ab} の解析に必要な、磁化の磁場依存性を求めた。 T_c 近傍から低温側への各温度で、温度一定のもと、磁場を 0~70000 エルステッドの範囲でふって測定した。

3.2.3 T-M 測定

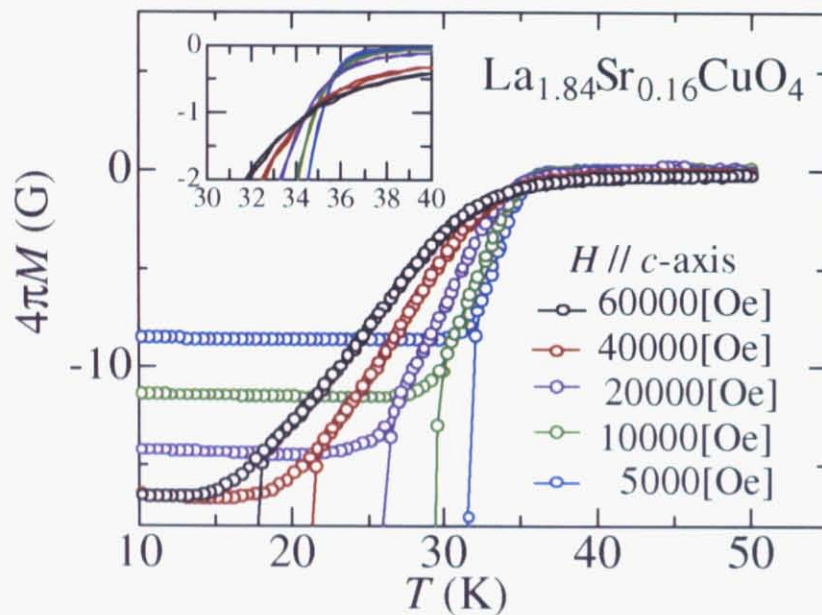


図 3.4: $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性

まず $(x,y) = [1] (0.16,0.0)$ の組成の単結晶における測定結果を述べる。図 3.4 に示すように温度上昇時と下降時における磁化曲線が高温側で重なっている。この温度範囲が可逆磁化領域であることが確認できる。そして各温度での可逆磁化曲線の交差が観測されたことも示された。しかし、拡大図からをみると 5000~20000 エルステッドとそれ以上の高磁場側で交差点がわずかに異なっていた。求める値はこの範囲内にあると考えられる。この結果から、 T^* と M^* はそれぞれ 34.5~35.5K、-0.5~-1.0Gauss と見積もった。

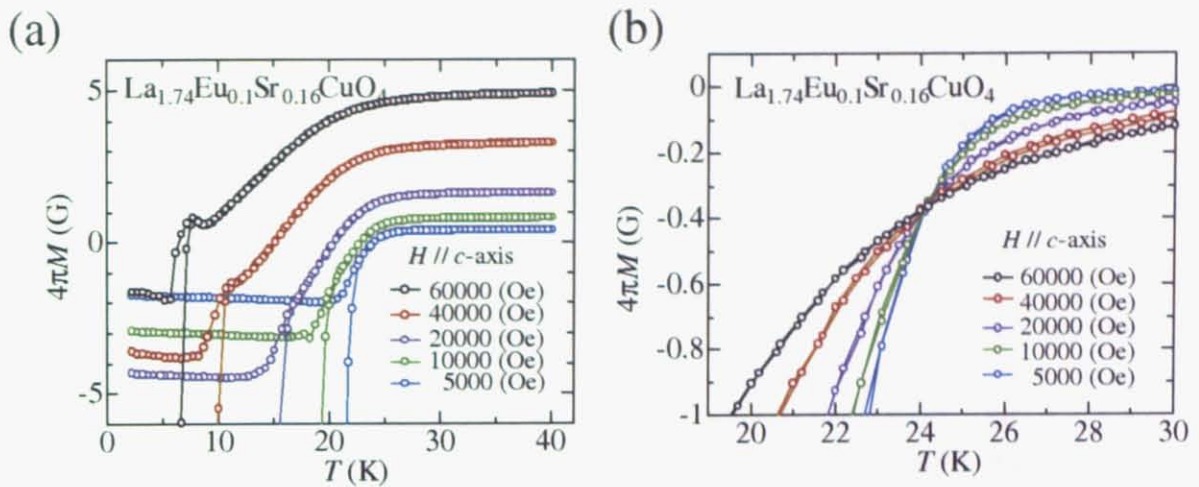


図 3.5: $\text{La}_{1.74}\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性 ((a) 測定値 (b)Eu の磁化を差し引いた値)

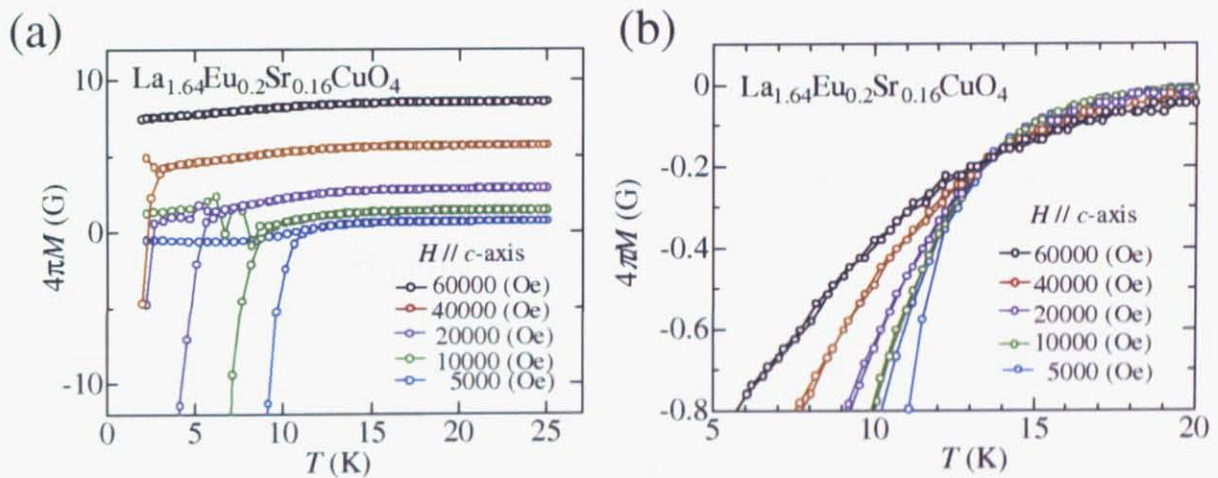


図 3.6: $\text{La}_{1.64}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性 ((a) 測定値 (b)Eu の磁化を差し引いた値)

次に $(x,y) = [\text{II}] (0.16,0.1)$ と $[\text{III}] (0.16,0.2)$ の組成の単結晶における測定結果を述べる。図 3.5、3.6 にそれぞれの結果を示した。左に示した (a) の図はそれぞれの実測値である。

$[\text{I}] (0.16,0.0)$ の組成での結果と異なり、各温度での磁化曲線は交差せず、むしろ高磁場での磁化曲線は正の磁性を示している。これはドーパされた Eu によるヴァン・ブレンク常磁性が現れたものだと考えられる [20]。これは低温側で磁場に比例し温度に依存しない磁性である。実際に得られた曲線も、大体 T_c 以上の温度領域で一定の磁化を示している。そして、その磁化の大きさは実際に高磁場側ほど磁場に比例して大きくなる傾向があった。そこで測定した温度範囲の最高温度 (図よりそれぞれ 40K、25K) の磁化をゼロにとるように、全体の温度領域の磁化の値を低くした。すると、図 3.5、3.6、それぞれの右図 (b) のように、各温度での磁化曲線の交差が確認でき、それぞれの T^* と M^* を見積もることができた。また、それぞれのプロット点を比べると、 $[\text{III}] (0.16,0.2)$ の組成のほうが多少データがばらついていようにみえるが、Eu ドープによる不純物の効果と考えられる。

最後に $(x,y) = [\text{IV}] (0.21,0.2)$ の組成での結果について述べる。図 3.7 左上の (a) に磁化の測定値を示した。[II] $(0.16,0.1)$ と [III] $(0.16,0.2)$ の組成における結果と同様、Eu の磁性によるものとみられる正の磁性がみられた。しかし、(a) を拡大すると温度の上昇と共に磁化が小さくなっていくことが確認された。前の組成での方法と同様に、25K での磁化の測定値がゼロになるように全体の磁化の値を低くしたのが図 3.7 の (b) である。(b) をみると、他の組成で見られなかった高温側での磁化の温度依存性があり、それは磁場に比例して大きくなっていくようにも見える。

これは Cu の常磁性が観測されているものと推測される。超伝導揺らぎの大きなアンダードープ領域などでは、かなり大きい揺らぎの反磁性の寄与によって Cu の常磁性が打ち消されてしまうが、ドープが進んで超伝導揺らぎが小さくなったことによって、覆い隠されていた常磁性がみえてきたのだと考えられる。他の組成と比べてデータにばらつきが大きくなっているのも、磁化への超伝導状態からの寄与が小さくなっていることを示唆しているものと考えられる。

そこで、高温側で温度変化に対して磁化が一定になるような適当な値を差し引くことにした。磁場に比例し温度に反比例するキュリー常磁性を仮定し、 $M = a \frac{H}{T}$ という関数を定義した。高温で磁化が一定になるようなパラメーター a を色々な値にふった。

最終的に得られたのが図 3.7 の (c) である。磁化曲線に明確な交差はみとれない。磁化を差し引く補正を二度行わなければならないことや誤差などの影響が考えられる。

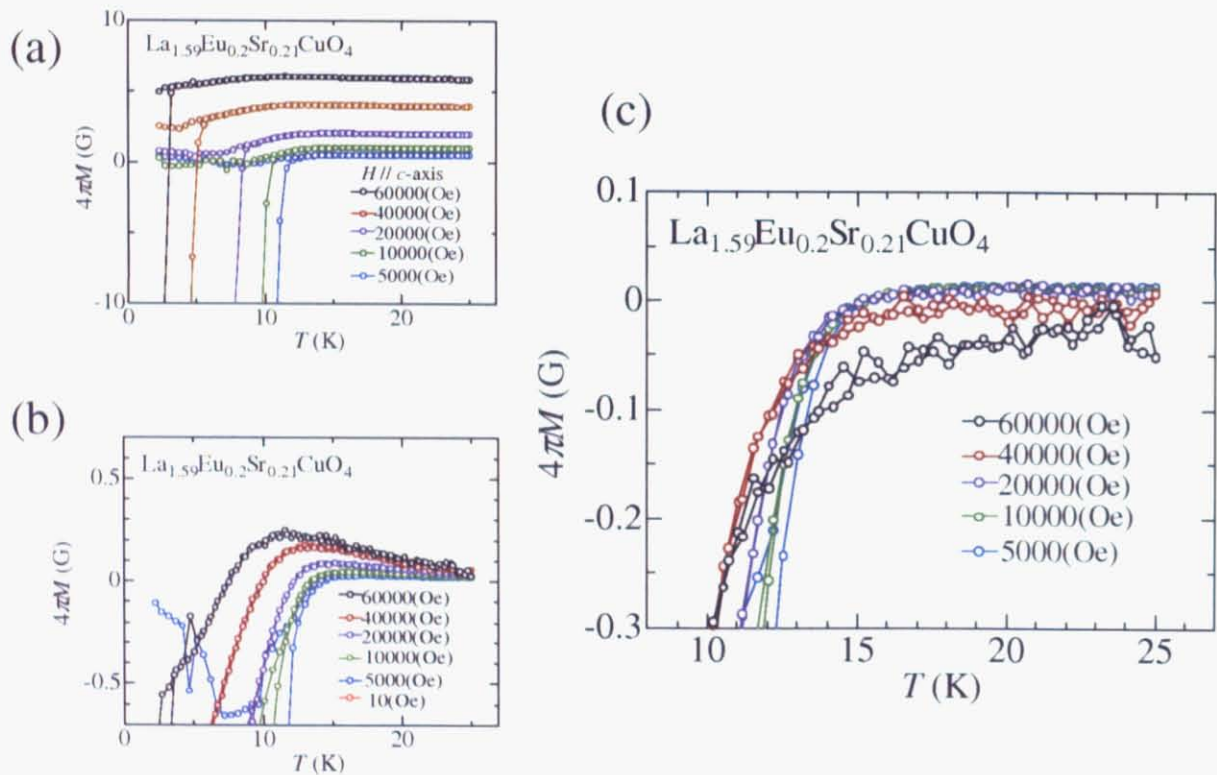


図 3.7: $\text{La}_{1.59}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.21}\text{CuO}_4$ における磁化の温度依存性 ((a) 測定値 (b) Eu の磁化を差し引いた値 (c) 他の常磁性磁化を差し引いた値)

3.2.4 H-M 測定

$(x,y) = [1] (0.16,0.0)$ の組成での測定結果を図 3.8 に示した。磁場上昇時と下降時に磁化曲線が重なる可逆磁化領域のみの抜き出したのが上図である。横軸の磁場は対数表示してある。低温側の磁化曲線は高磁場側までは傾きは一定になっている。しかし、 T_c 付近の高温、高磁場側では折れ曲がっており、単純な $\ln H$ のふるまいから外れている。上部臨界磁場 H_{c2} を超えてしまい常磁性成分が現れてしまった可能性が考えられる。

今回の測定の目的は、 n_s を求めるために 0K での $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ を求めることであるが、低温、高磁場側のデータの方が信頼性が高いため、結果の外挿にはあまり影響は無いと考えられる。解析では下図のように低磁場側の傾きをフィッティングによって求めた。

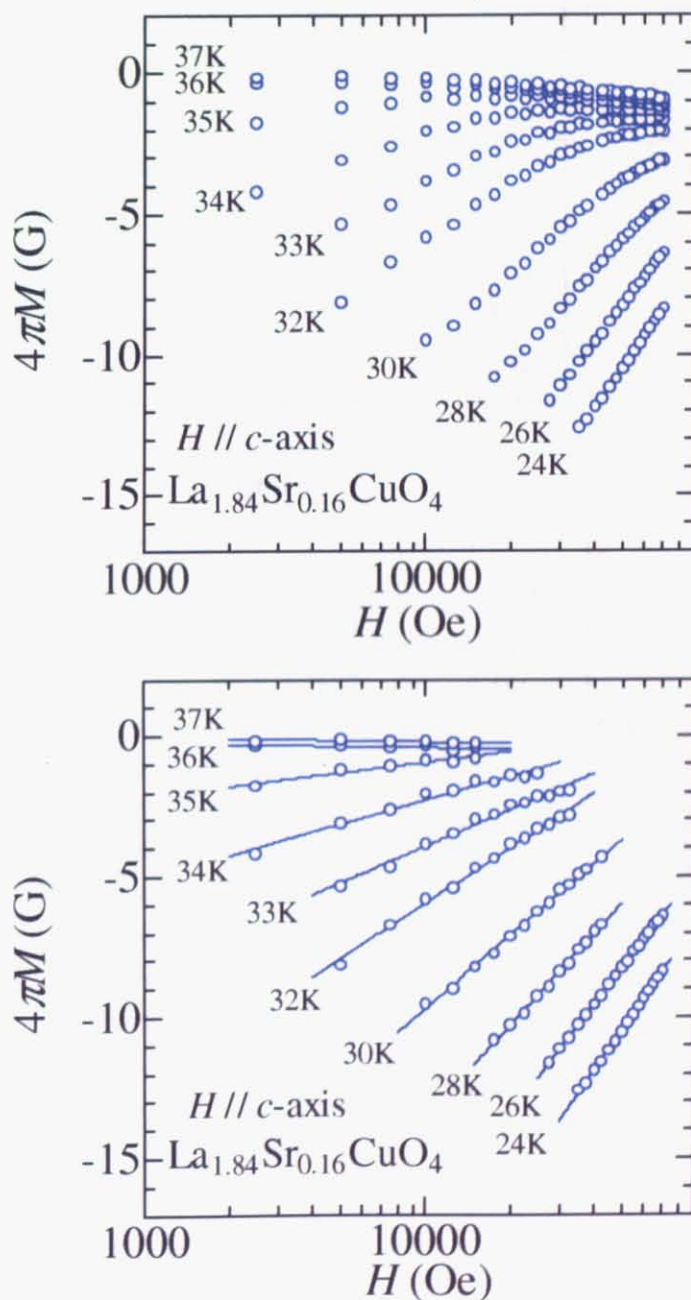


図 3.8: $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の磁場依存性

次に $(x,y) = [\text{II}] (0.16,0.1)$ と $[\text{III}] (0.16,0.2)$ の組成の測定結果を図 3.9 に示す。プロットした値は、T-M 測定によって見積もった磁場に比例する Eu の磁化を測定値から差し引いた値である。両者とも高磁場側まで、磁化は $\ln H$ に対し一次の変化を示している。 $y = 0.2$ は多少ばらついてはいるものの傾きのフィッティングに大きな影響は無かった。

両者の、縦軸の磁化のスケールを比べると、 $y=0.1$ の組成での磁化曲線の傾きのほうが著しく大きいことが分かる。この傾きは λ_{ab}^{-2} に比例するので、Eu のドーピングに伴って λ_{ab} が長くなっていることを示唆する。

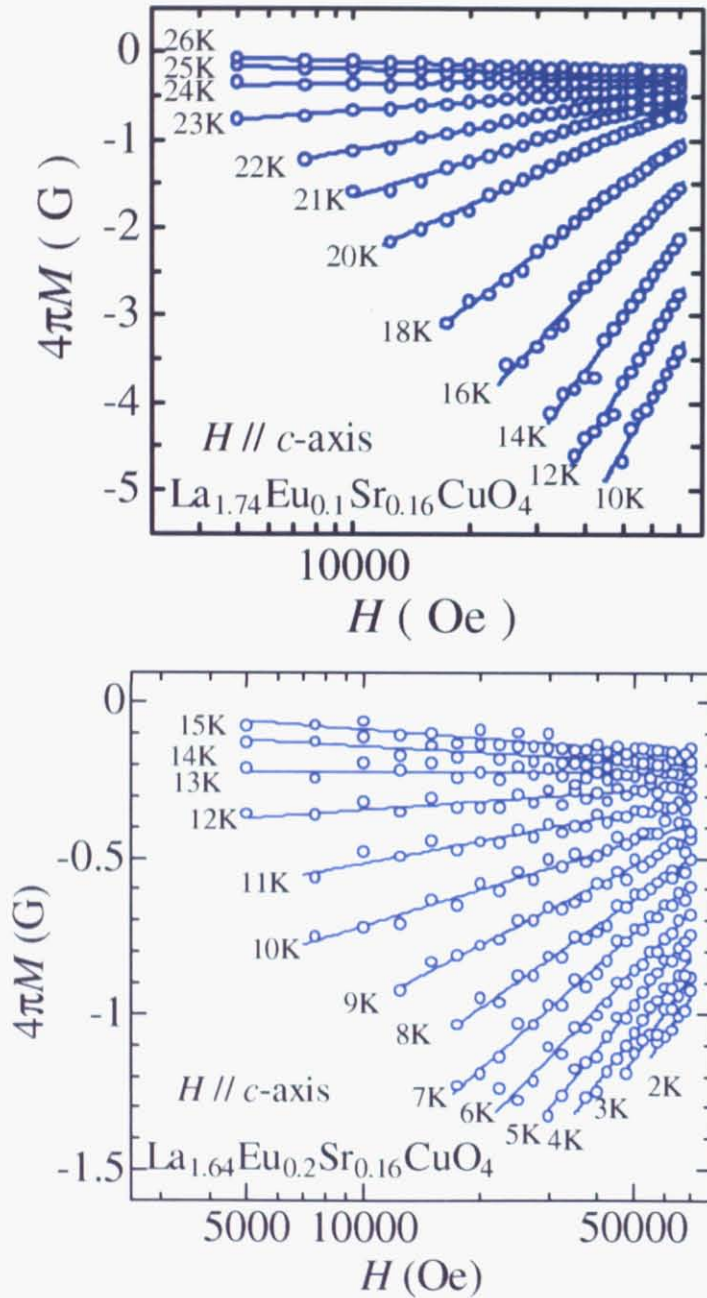


図 3.9: $\text{La}_{1.74}\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{1.64}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における磁化の磁場依存性

$(x,y) = [IV] (0.21,0.2)$ の組成での結果を図 3.10 に示した。プロットした値は、T-M 測定において見積もった、Eu の磁化および常磁性成分を差し引いた値である。T-M 測定の結果説明の部分で述べた常磁性成分の影響を示すパラメータ a を色々変えてみたが、データのばらつきなどに劇的な改善は見られなかった。しかし、それによる低温側での傾きの変化もあまり見られなかったので、 $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ の評価に大きく影響しないと考えられる。

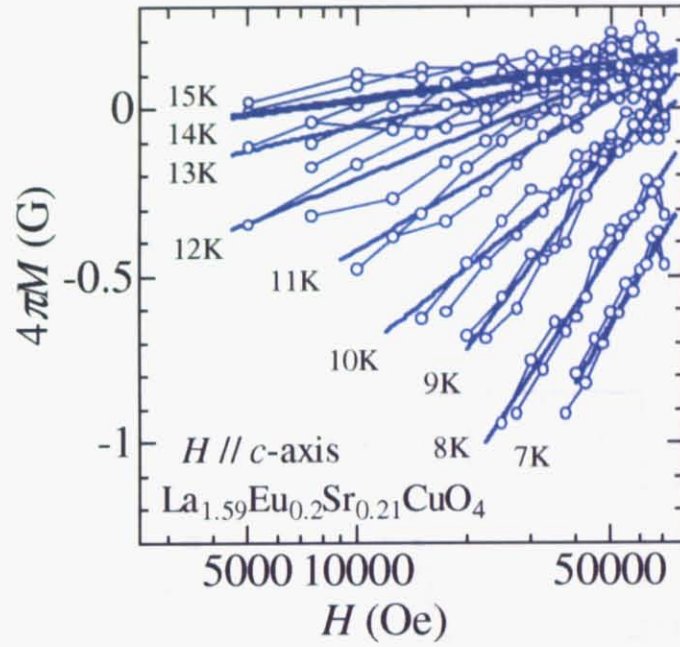


図 3.10: $\text{La}_{1.59}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.21}\text{CuO}_4$ における磁化の磁場依存性

3.2.5 磁場侵入長の解析

解析の結果得られた、それぞれの組成における磁場侵入長 λ_{ab} の温度依存性を図 3.11 にプロットした。プロットした値は T^* と M^* による補正を既に行っている。

まず、Eu ドープ量が多い組成ほど λ_{ab} が長くなっていくことが分かる。また、オーバードープの組成では、同じ Eu ドープ量の組成のものとは比べて磁場侵入長は多少長い。磁場侵入長と n_s との関係の類推から、キャリアの量が多いことによるものであると考えられるが、Eu ドープ量が少ない他の二つの組成と比べると磁場侵入長は長くなっている。

磁場侵入長の温度依存性は下の式 (3.7) に示したような、理論、または経験則によるいくつかの関数を取りうるとされている [32]。

$$\lambda(T)/\lambda(0) = [1 - (T/T_c)^n]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

得られたプロット点に沿うような適当な関数を選びフィッティングをかけ、図 3.11 に示したように、フィッティング曲線を $T=0$ に外挿し、[I]~[IV] 各組成それぞれの $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ を、[I] 250(nm), [II] 360(nm), [III] 980(nm), [IV] 765(nm) と見積もった。

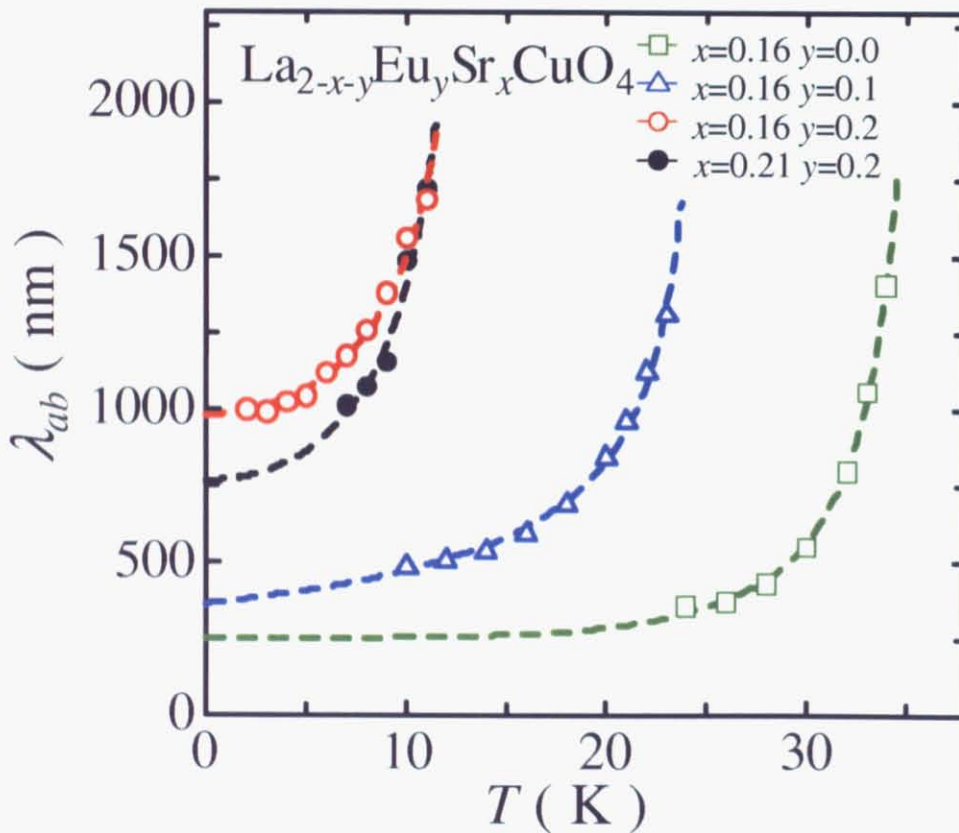


図 3.11: 解析によって得られた $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における磁場侵入長 λ_{ab} の温度依存性

3.3 超伝導電子対密度の変化

Eu のドーピングに伴う T_c と n_s の変化

得られた磁場侵入長から超伝導電子対密度 n_s のふるまいについて議論する。

図 3.12 に、キャリア量 $x=0.16$ の三つの組成について、Eu のドーピングに伴う n_s のふるまいを示した。この図は横軸に Eu ドーピング量 y 、縦軸には外挿して得られた各組成の $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ を、Eu ドーピング量がゼロの時の $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ の値で規格化したものにとってある。 $\lambda_{ab}^{-2}(T \rightarrow 0) \propto n_s$ の関係から、これは n_s の変化を示した値といえる。比較のため、測定によって得られた T_c を Eu ドーピング量がゼロの時の T_c の値で規格化した値も示した。この図から Eu のドーピングに伴って T_c の減少と共に n_s の減少がみてとれる。このことから、電荷ストライプの形成によって T_c とともに n_s も抑制することが分かる。

しかし、 n_s の抑制は T_c の抑制に対してより顕著なものになっていることから、電荷ストライプの影響で変化する T_c と n_s の関係は Uemura の経験則に従っていないようにもみえる。

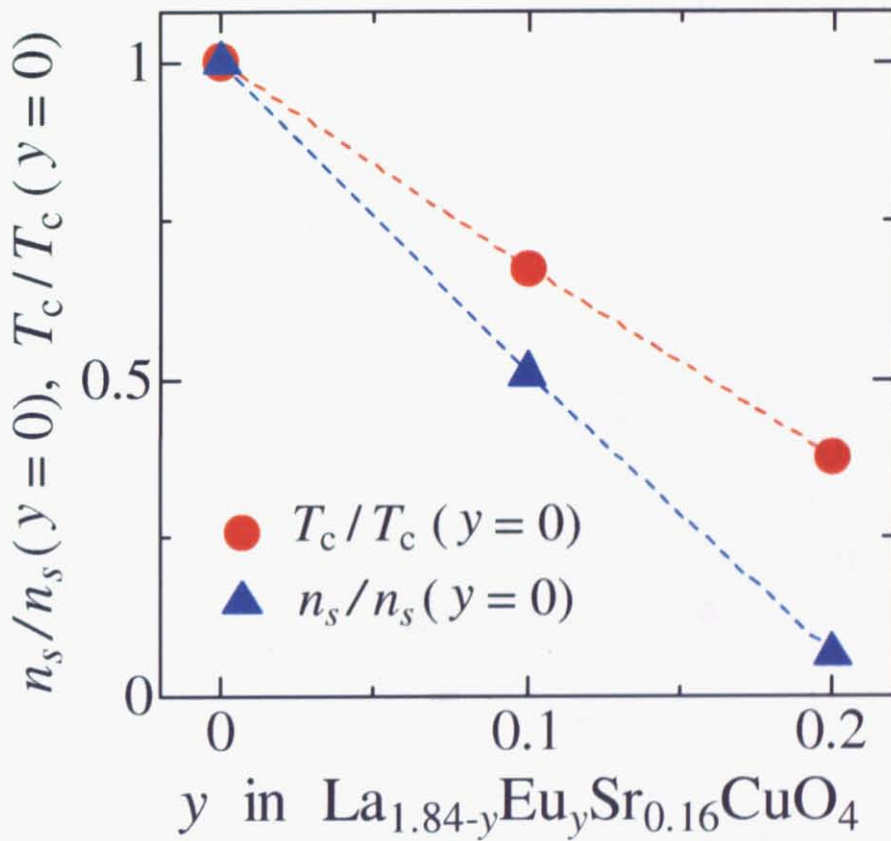


図 3.12: $\text{La}_{1.84-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ における T_c と n_s の Eu ドーピング量依存性

Uemura の関係との比較

上述の結果を受けて、得られた結果が Uemura の関係に従っているか確認することにした。

まず解析によって得られた $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ をミューオンスピン緩和率 σ に換算する。緩和率 σ は物質中の内部磁場分布 $\sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle}$ と次の比例関係がある [15]。

$$\sigma = \gamma_{\mu} \sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} \quad (3.8)$$

ここで γ_{μ} はミューオンの磁気回転比で、 $2\pi \times 13.55342$ (kHz/G) という値になる。さらにこの内部磁場分布は、下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} の間の混合状態において以下の関係を示す [33]。

$$\sqrt{\langle \Delta H^2 \rangle} \simeq \frac{\phi_0}{\sqrt{16\pi^3}} \frac{1}{\lambda^2} \quad (3.9)$$

ここで、 ϕ_0 は磁束量子であり、 2.068×10^{-7} (Gcm²) である。また、式 (3.9) の右辺には、磁束格子が三角格子を組む場合 0.93 をかける必要がある [15]。

これらを整理した以下の式を用いて $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ を σ に換算した。

$$\sigma (\mu s^{-1}) = \frac{7.35 \times 10^4}{\lambda_{ab}^2(T \rightarrow 0) (nm)} \quad (3.10)$$

解析によって導かれた各組成の $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ を式 (3.10) に代入して得られた結果を Uemura プロット上にプロットしたのが図 3.13 である。比較のため $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の測定値を挿入してある [16]。

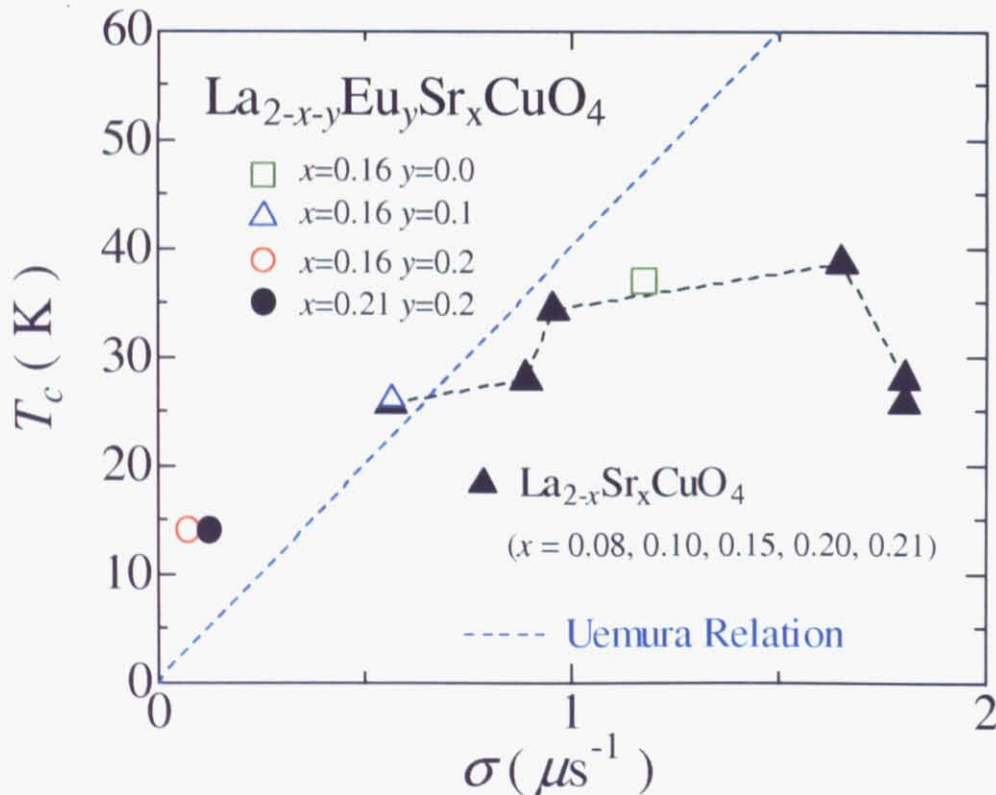


図 3.13: Uemura プロットとの比較. ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c の値は文献 [16] を引用)

一見して T_c と n_s に相関があることが分かる。しかし、 $T_c \rightarrow 0$ の近傍では両者に比例関係は無いようにみえる。これは図 3.12 に挙げたように、 T_c の減少分に対して n_s の減少分が大きいことを示している。特に $n_s \rightarrow 0$ の近傍では T_c が非常に高いようにみえる。また $\text{Eu}=0.2$ の二つの組成における n_s は、キャリア数に関わらず大幅な n_s の減少がみられる。

以上の考察から、Eu のドーピングによって電荷ストライプの安定化が進むと、キャリア数に関わらず、 T_c のみならず n_s も抑制されること、さらに n_s の減少の程度が非常に大きいことから、 T_c との比例関係からはずれていくことが分かった。

3.4 本章のまとめ

前章で述べた 4 種類の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶について、SQUID による混合状態の可逆磁化測定を行い、磁化の温度依存性と外部磁場依存性を求めた。測定結果の解析によって得られた磁場侵入長の温度依存曲線を絶対零度に外挿することによって $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ が求められた。その結果、Eu のドーピングに伴い磁場侵入長が長くなっていくことが分かった。

この結果は、電荷ストライプの安定化に伴い、 T_c が低下するだけでなく、超伝導電子対密度 n_s も大幅に抑制されることを示している。

第4章 総括

実験結果に対する考察

本研究によって、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の系において電荷ストライプの安定化に伴い T_c が抑制されるとともに超伝導電子対密度 n_s も大幅に抑制されることが分かった。得られた結果から推測される事柄を以下に述べる。

まず、Uemura の相図からも分かるように、多くの銅酸化物超伝導体は十数 K 以上の T_c を持つので、 $T_c \sim 0$ 、つまり $n_s \sim 0$ 近傍での T_c と n_s の関係はよく分かっていない。したがって、今回の結果を考慮すると、銅酸化物超伝導体において T_c と n_s が比例関係にあるという Uemura の関係式が $n_s \sim 0$ 近傍の領域では普遍的に成り立っていない可能性がある。

また、Sr ドープ量が等しい ($x=0.16$) 三つの試料の実験結果を比較すると、総キャリア数が等しいにも関わらず Eu のドープに伴って n_s が T_c と共に減少していることから、電荷ストライプの安定化に伴う CuO_2 面の電子状態の不均一化が示唆される。Eu ドープ量が等しい ($y=0.2$) 二つの試料の実験結果を比較しても、キャリアを過剰にドープしても、 n_s の大幅な抑制が確かめられたことから、電子状態の一様性が保たれていないことが推測される。

電子状態の不均一性を説明する最も直感的な考えは、図 4.1 に示した実空間上での超伝導相とストライプ相の相分離である。Eu のドープによって電荷ストライプが安定化すると、クーパ対の形成に使われていたキャリアが電荷ストライプの形成に使われたため n_s が減少し、それによって T_c が下がっているという可能性が考えられる。しかし、仮にこの相分離が起こっていたとしても、それが数 nm スケールの微視的領域で起こっているものなのかそれより大きい巨視的領域で起こっているものなのかは分かっていない。今回見積もった n_s が全体の平均値なのか、局所的な値であるかによって解釈を異なる。今回の実験結果のみでは実空間上の相分離の説は推測の域を越えない。

また実空間ではなく、波数空間上での電子状態の不均一化の可能性なども考えられる。図 4.2 に電荷ストライプの形成によって電子状態に偏りが生じる様子を概念的に示した。

以上の観点から、今後の課題として $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の系の STM などによる実空間上の電子状態の観測、軟 X 線回折による電荷秩序の観測、または ARPES による波数空間上での電子状態の観測が考えられる。

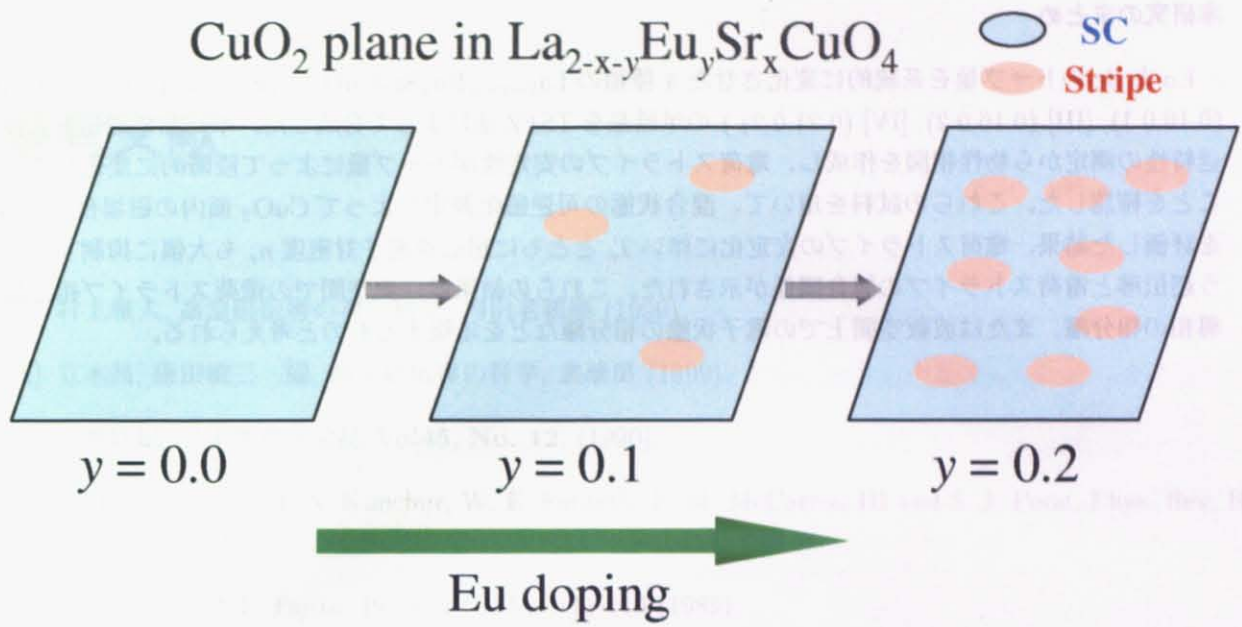


図 4.1: 実空間上での CuO₂ 面における超伝導相と電荷ストライプ相の相分離の概念図

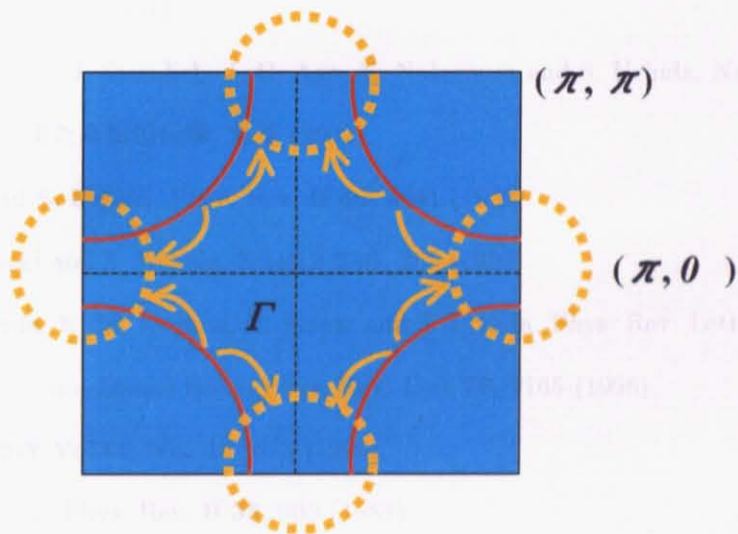


図 4.2: 波数空間上での電荷ストライプ形成に伴う電子状態の不均一化の概念図

本研究のまとめ

Eu と Sr のドーブ量を系統的に変化させた 4 種類の $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($(x,y) =$ [I] (0.16,0.0), [II] (0.16,0.1), [III] (0.16,0.2), [IV] (0.21,0.2)) の単結晶を TSFZ 法によって合成した。単結晶の磁化および輸送特性の測定から物性相図を作成し、電荷ストライプの安定性がドーブ量によって段階的に変化していることを確認した。これらの試料を用いて、混合状態の可逆磁化測定によって CuO_2 面内の磁場侵入長 λ_{ab} を評価した結果、電荷ストライプの安定化に伴い T_c とともに超伝導電子対密度 n_s も大幅に抑制するという超伝導と電荷ストライプの競合関係が示された。これらの結果は、実空間での電荷ストライプ相と超伝導相の相分離、または波数空間上での電子状態の相分離などを示唆するものと考えられる。

参考文献

- [1] 村上雅人, 高温超伝導の材料科学, 内田老鶴圃 (1999).
- [2] 立木昌, 藤田敏三 編, 高温超伝導の科学, 裳華房 (1999).
- [3] 十倉好紀, 日本物理学会誌 **Vol45, No. 12**, (1990).
- [4] M. K. Crawford, M. N. Kunchur, W. E. Farneth, E. M. McCarron III and S. J. Poon, *Phys. Rev. B* **41**, 282 (1990).
- [5] T. Suzuki and T. Fujita, *Physica C* **159**, 111-116 (1989).
- [6] Y. Maeno, A. Odagawa, N. Kakehi, T. Suzuki and T. Fujita, *Physica C* **173**, 322-330 (1991).
- [7] H. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, W. E. Farneth, J. D. Axe, H. Chou and Q. Huang, *Phys. Rev. B* **44**, 7749 (1991).
- [8] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, *Nature* **375**, 561 (1995).
- [9] 勝本信吾 編, いままた高温超伝導, 丸善 (2002).
- [10] Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46**, 5841 (1992).
- [11] T. Noda, H. Eisaki and S. Uchida, *Science* **286**, 265 (1999).
- [12] K. Fujita, T. Noda, K. M. Kojima, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097006 (2005).
- [13] A. H. Castro Neto and Daniel Hone, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2165 (1996).
- [14] 内田慎一, 固体物理 **Vol34, No. 11**, 873 (1999).
- [15] Y. J. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. B* **38**, 909 (1988).
- [16] Y. J. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317 (1989).
- [17] J. Hofer, K. Conder, T. Sasagawa, Guo-meng Zhao, M. Willemin, H. Keller and K. Kishio, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4192 (2000).
- [18] H. -H. Klauss, W. Wagener, M. Hillberg, W. Kopmann, H. Walf, F. J. Litterst M. Hücker, and B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4590 (2000).
- [19] Suryadijaya, T. Sasagawa and H. Takagi, *Physica C* **426-431**, 402-406 (2005).
- [20] K. M. Kojima, H. Eisaki, S. Uchida, Y. Fudamoto, I. M. Gat, A. Kinkhabwala, M. I. Larkin, G. M. Luke and Y. J. Uemura, *Physica B* **289-290**, 343-346 (2000).
- [21] B. Simović, M. Hücker, P. C. Hammel, B. üchner, U. Ammerahl and A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **67**, 224508 (2003).

- [22] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40**, 2254 (1989).
- [23] M. Breuer, B. Büchner, R. Müller, M. Cramm, O. Maldonado, A. Freimuth, B. Roden, R. Borowski, B. Heymer and D. Wohlleben, *Physica C* **208**, 217-225 (1993).
- [24] 児島弘直, 固体物理 **Vol24, No. 9**, (1989).
- [25] 田沼静一, 家泰弘 編, 高温超伝導体とエキゾチック超伝導体, 共立出版 (1999).
- [26] Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **47**, 8369 (1993).
- [27] P. de Gennes, *Superconductivity in Metals and Alloys* (Benjamin, New York, 1966), p.69.
- [28] V. G. Kogan, M. M. Fang and Sreeparna Mitra, *Phys. Rev. B* **38**, 11958 (1988).
- [29] T. Sasagawa, Doctor thesis (2000).
- [30] V. G. Kogan, M. Ledvij, A. Yu. Simonov, J. H. Cho and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1870 (1993).
- [31] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij and V. G. Kogan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3773 (1992).
- [32] Qiang Li, M. Suenaga, T. Kimura and K. Kishio, *Phys. Rev. B* **47**, 2854 (1993).
- [33] P. Pincus, A. C. Gossard, V. Jaccarino and J. H. Wernick, *Phys. Lett.* **13**, 21 (1964).

謝辞

本研究において、多くの方々から御指導、御支援を頂きました。

指導教員である高木英典教授には、高温超伝導の物性研究という非常に興味深いテーマを与えていただきました。研究に関する鋭いご指摘を頂いたり、時には叱咤激励して頂いたこともありました。色々と視野を広げることができ感謝しております。今後もさらに精進して参りたいと思います。来年度は博士課程に進学しますが、今後とも、よろしくご指導のほどをお願い申し上げます。

野原実助教授には、幾度か研究に関する助言やご指摘を頂き理解の助けになりました。今年度は磁性に関する輪講をして頂き、磁性体に関する理解を深めることができました。原稿の校正をして頂いたりなど、何かとお世話になり感謝しております。

2006年6月まで本研究室の助手であった笹川崇男博士には、実験を一から直接指導して頂きました。実験手法や発表の仕方、書類作成に至るまで様々なことを学ばせて頂きました。さらに研究や発表などにおいて困った時に何度も助けて頂き、危機的状況を凌ぐことができました。転任された後も、ご多忙の中で発表原稿や要旨などの校正をして頂いたり質問に答えて頂きました。つまらない質問にも丁寧に答えて頂くなど、多くの面で感謝しております。本研究室を去られたことは非常に残念ですが、今後ますます御健康でご活躍のほど、陰ながらお祈りいたします。

中村吉伸助手には、装置の使用法を教わったり手伝って頂いたことが多くありました。そして、本研究には直接関わりませんでしたが、たびたび物性に関する様々なことを教えて頂き感謝しております。

高山知弘助手には、抵抗測定など技術面で多くのことを教えて頂きました。また、お忙しい中実験に関する議論や手伝いをして頂き、非常に感謝しております。

高温超伝導グループの先輩であるスルヤディジャヤ氏、宇野沢圭一氏、三澤真人氏には、とてもお世話になりました。単結晶の合成のような研究室に泊まり込むような実験などを直接教えて頂いたり、夜中には代わりにやってくこともありました。また、宇野沢圭一氏、三澤真人氏のお二方には、昨年度の修士論文研究のお忙しい中でも実験に関わる様々な質問に答えて頂きました。色々ご迷惑をかけましたが非常に助かり感謝しております。ありがとうございました。

同グループの平井大悟郎氏、佐藤啓史氏、西尾敦氏とは、高温超伝導に関する意義深い議論を交わすことがたびたびありました。実験を手伝って頂いたこともあり感謝しております。

その他、本研究室の研究員、先輩、同期、そして後輩の方々には、この二年間、研究や生活面において大変お世話になりました。普段の研究生活や週に一度の会食において、研究における実験手法やデータの解析手法、発表の方法などを学ばせていただき感謝しております。

特に同期の栗山博道氏、芝山武志氏、富田仁氏、松本亮氏、八木ヶ谷謙一氏、矢島健氏には、研究室仲間として楽しく過ごさせていただき、時には励まされることもあり感謝しております。

本研究室の秘書の方々には、煩雑な事務手続きなど、研究生活における多くの面で御助力頂き感謝しております。

以上の研究室の皆様にも、もう一度感謝の意を表したいと思います。些細な疑問などが生じたときに相談にのって頂いたり、時には実りある議論を交えさせて頂いたこともしばしばありました。二年前に本研究室の一員になってから今まで、研究室内が互いに気軽に話しやすい雰囲気であったことは僥倖でした。研究に関係のない部分でも非常に楽しい生活を送ることができたのは皆さんのおかげです。ありがとうございました。

また、理化学研究所の高木磁性研究室の方々には、測定装置などを使わせて頂いてとても助かりました。さらに、何度か手伝って頂いたこともあり感謝しております。

その他の多くの方々にも研究に直接、間接的に関わる議論をして頂き感謝しております。また、生活面で支えて頂いた家族や他の皆様にも感謝しております。

以上の皆様にもこの場を借りて厚く御礼申し上げます。