

学位論文題名

Study on Magnetic Susceptibility and Resistivity of
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuM}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}$)(La_{2-x}Sr_xCuO₄ および La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}M_yO₄ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}$)
の磁化率と電気抵抗に関する研究)

学位論文内容の要旨

§ 1. 序論 典型的な銅酸化物高温超伝導物質である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La-Sr 系) の母結晶 (La_2CuO_4) では、Cu-O 面内の Cu サイトに $S=1/2$ のスピンの局在し、 $T_N \sim 300$ K で反強磁性秩序を示す。La を Sr で置換し、Cu-O 面内にホールを導入すると、 $x \sim 0.02$ で反強磁性秩序は消失し、 $x \sim 0.06$ 付近で超伝導が現れるが、超伝導相においても反強磁性的なスピンゆらぎが残存している。このことは、La-Sr 系に限らず銅酸化物高温超伝導物質の大きな特徴である。従って、銅酸化物高温超伝導体の発見当初から、磁気的な相互作用と高温超伝導との関係が注目されてきた。このため、反強磁性秩序の消失後、超伝導相に向けて Cu-O 面内の磁性がどのように変化していくかに大きな興味を持たれている。本研究では、まず La-Sr 系の非超伝導相 ($0 \leq x \leq 0.05$) において、Cu-O 面内の反強磁性相関の発達を反映する反対称交換相互作用による磁化率の増加を調べた。また、La-Sr 系の超伝導相におけるスピンゆらぎの性質を磁化率の測定から詳しく調べ、スピンゆらぎがキャリアーの運動に与える影響などを議論した。更に、本研究では La-Sr 系の Cu の一部を Ni、Zn、Ga で置換し、La-Sr 系の磁性と超伝導との関連性をスピン磁化率、電気抵抗、及び、電子比熱の測定から調べた。

§ 2. 実験方法 磁化率は Quantum-Design 社製の MPMS 磁化測定装置を使用した。電気抵抗は直流 4 端子法、比熱は断熱ヒートパルス法により測定した。

§ 3. 実験結果と考察

a) 非超伝導相 ($0 \leq x \leq 0.05$) の磁性 La-Sr 系の母結晶 (La_2CuO_4) は約 530 K で正方晶から斜方晶へ構造相転移し、この転移に伴って Cu-O 面内の Cu スピン間に反対称交換相互作用が働く。 La_2CuO_4 はネール温度以上で大きなスピンゆらぎ (コメンシュレートな反強磁性スピンゆらぎ) が存在する。このため斜方晶相では、反強磁性的に相関しているスピンの反対称交換相互作用によって Cu-O 面に垂直方向にキャントするため、Cu-O 面の垂直方向に磁場を印可すると磁化率 χ は反強磁性相関の発達と共にネール温度まで増加し続ける。この磁化率の増加は、反強磁性秩序が消える $x \sim 0.02$ 以上でも見られるが、 x の増加と共に小さくなり、 $x=0.05$ ではその存在が分からなくなる。このことから、 $x \sim 0.05$ 付近でコメンシュレートな反強磁性スピンゆらぎ (ネール状態のゆらぎ) が消失すると超伝導が出現することが明らかとなった。一方、超伝導相 ($x \geq 0.06$) では、中性子非弾性散乱実験からインコメンシュレートな反強磁性スピンゆらぎが存在すると報告されている。

b) 超伝導相 ($0.06 < x \leq 0.26$) の磁性 La-Sr 系の $0.08 < x \leq 0.2$ における磁化率 χ は、ある温度 $T_{\max}$ でブロードなピークを示す。このピークは x の増加と共に低温側にシフトする。ピークを示す χ の温度変化部分 $\chi^s(T)$ は、温度に依存しない部分 χ^p をパラメータに選び、 $\chi^s(T)$ を $T_{\max}$ での値 $\chi^s_{\max} (= \chi^s(T_{\max}))$ で、温度 T を $T_{\max}$ で規格化すると、ユニバーサル曲線 F にスケールされる。Johnston は、この曲線 F が、高温から絶対零度まで、 $S=1/2$ の正方格子反強磁性体に対する理論値とよく一致することを示し、 $T_{\max}$ 以下の磁化率の減少は Cu サイトのスピンの間に反強磁性相関が発達するためと主張した。しかし、本研究で得られたユニバーサル曲線 F は、低温での減少が非常に大きく、絶対零度への外挿値は $S=1/2$ の正方格子反強磁性体における理論値 ($\chi^s_{\max}$ の 4 割程度) の半分以下となる。このような磁化率の大きな減少は Cu スピンの反強磁性相関の発達として説明することは困難であり、低温で何らかの一重項状態が発達していることを意味すると思われる。一方、 $x > 0.2$ の磁化率 χ の温度変化は温度の低下と共に単調に増加するが、キュリー項とユニバーサル曲線 F に従う成分 (ユニバーサル成分) の和により再現される。従って、バルクの超伝導を示す試料の磁化率は全てユニバーサル成分を含むことが明らかとなった。

$x < 0.2$ では x を増加すると、ホールが主に Cu-O 面内の酸素の $2p$ 軌道に導入され、 $T_{\max}$ を大きく低下させる。一方、 $x \geq 0.2$ では $T_{\max}$ の x 依存性が非常に弱くなり、更に、キュリー項が出現することから、 $x \sim 0.2$ を越えて系に導入されたホールは、 $x < 0.2$ とは違う軌道、あるいは、違うサイトに入るものと思われる。

一方、磁化率の温度に依存しない成分 χ^p は、 x と共に増加し、常伝導状態の電子比熱係数 γ と非常に良く一致する。このことから、磁化率の温度に依存しない成分がこの系のフェルミレベルでの状態密度と関係していることが明らかになった。

c) 常伝導状態の電気抵抗 La-Sr 系の $x \leq 0.15$ における電気抵抗 ρ は、高温側では温度の低下と共に直線的に減少するが、ある温度 T^* 以下で高温から外挿された直線より下に大きくずれる。一方、 $x > 0.15$ での電気抵抗は、下に凸の曲線的な温度変化に変わり、 T^* 以下でのずれも小さくなる。また、 ρ - T 曲線に現れる特性温度 T^* は磁化率がピークを示す温度 $T_{\max}$ と良く一致することが明らかになった。この両者の一致から、キャリアの散乱源が主にスピンゆらぎであり、 $T_{\max}$ 以下での磁化率のユニバーサル成分の減少がキャリアの散乱を減少させていると考えられる。ところで、磁化率のユニバーサル成分は、 $x \sim 0.15$ を越えると急速に減少するが、このことは、 T^* 以下の電気抵抗のずれがやはり $x > 0.15$ で小さくなることと符合している。 $x > 0.15$ におけるユニバーサル成分の大きな減少は、Cu の d 電子の遍歴性に伴う (インコメンシュレートな) 反強磁性スピンゆらぎの減少を反映していると思われる。

d) Cu サイト置換効果 Cu サイトを Zn、Ga で置換した系では、Zn、Ga の周りの Cu サイトに局在モーメントが出現し、ブロードなピークを示す成分が減少する。これに伴って、 T^* 以下での電気抵抗の減少も抑制される。一方、Ni を置換した系では、ある濃度 y_0 までは、Zn、Ga を添加した系より、磁化率と電気抵抗に与える影響が小さいことが明らかになった。また、Zn、Ga に比べ、Ni を置換した系の T_c の低下は小さく、 $T \ll T_c$ での電子比熱係数 γ の回復も小さいことから、Ni のペアブレイキング効果は Zn、Ga に比べ、弱いことが分かった。Ni と Zn、あるいは、Ga との置換効果の違いは、Ni が濃度 y_0 以下では $+3$ 価であり、そのスピン構造が Cu と同じであるために Cu-O 面内の磁性に与える影響が小さいためと思われる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 土 政 幸
副 査 教 授 熊 谷 健 一
副 査 教 授 大 川 房 義
副 査 助 教 授 小 田 研

学 位 論 文 題 名

Study on Magnetic Susceptibility and Resistivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuM}_y\text{O}_4$ ($M=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}$)

($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($M=\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}$)
の磁化率と電気抵抗に関する研究)

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La-Sr 系) は代表的な銅酸化物高温超伝導体の 1 つで、近年、超伝導の発現機構に関する研究が活発に行われている。母結晶 La_2CuO_4 のネール温度 $T_N \sim 300$ K 以上で見られる反強磁性スピン揺らぎは、超伝導を示す試料においても残存する。反強磁性スピン揺らぎは、La-Sr 系に限らず全ての銅酸化物超伝導体の常伝導相で存在することから、高温超伝導との関連性に大きな興味を持たれている。しかし、そのスピン揺らぎの性質についてはまだ不明な点が多い。一方、銅酸化物高温超伝導体では、従来型超伝導体と違って磁性不純物である Ni よりも Zn、Ga といった非磁性不純物のほうが強い対破壊効果をもたらす。このため、不純物効果に関する研究も数多く行われている。

以上の研究状況を踏まえ、著者は、 La_2CuO_4 で見られる反対称交換相互作用による磁化率の増加が Cu-O 面内の (コメンシュレートな) 反強磁性相関の発達度を反映することに着目し、反強磁性スピン揺らぎが超伝導相へ向けてどう変化するかを系統的に調べた。また La-Sr 系の常伝導相におけるスピン揺らぎを磁化率 χ^s から詳細に調べ、低温でのスピン状態やスピン揺らぎがキャリアーの運動に与える影響を議論した。さらに、Cu の一部を Ni、Zn、Ga で置換し、不純物が系の磁性や超伝導に与える影響をスピン磁化率 χ^s 、電気抵抗 ρ 、電子比熱の測定等から調べた。その結果、著者は以下に挙げる一連の結論を得た。

- 1) 低ホール濃度領域のコメンシュレートな反強磁性スピン揺らぎは、ホール濃度の増加と共に抑えられ、超伝導が出現するホール濃度 $p=0.05$ 付近で消失する。この結果は、コメンシュレートな反強磁性スピン揺らぎは超伝導と競合することを示した点で高く評価できる。
- 2) 超伝導を示す La-Sr 系の χ^s - T 曲線 ($T>T_c$) は全てスケール則に従う。また、そのユニバーサル曲線 F は、高温で (インコメンシュレイトな) 反強磁性的揺らぎ状態にあるスピン系が、低温で一重項状態へ移行するとして理解できる。現在、このスピン一重項状態と超伝導における一重項状態との関連性に多くの研究者の関心が寄せられている。
- 3) $T>T_c$ での ρ - T 曲線と χ^s - T 曲線との比較から、La-Sr 系ではキャリアーの散乱源が主にスピン揺らぎであることを明らかにした。

4) Ni が Zn、Ga と違う不純物効果をもたらす原因は、Ni では $3d_{x^2-y^2}$ 軌道のスピン構造が Cu^{2+} イオンと同一となるためである。この結果は、銅酸化物高温超伝導体における不純物効果の謎を解く重要な一歩と位置づけられる。

以上の著者の研究は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系におけるスピン揺らぎや不純物効果について幾つかの新知見を与えるものであり、銅酸化物高温超伝導体における今後の研究の進展に資するところ大となるものがある。

よって、著者は北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認める。