

学 位 論 文 題 名

Electronic Specific Heat in the Superconducting State of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導状態における電子比熱)

学位論文内容の要旨

1. 序論

従来型の超伝導は、2 個の電子がフォノンを媒介とする引力によって対（クーバー対）を形成し、ボーズ凝縮することによって生じる。銅酸化物高温超伝導も、従来型の超伝導体と同様、クーバー対のボーズ凝縮によって起こることが多くの実験によって確認されている。しかし、クーバー対を持たらす引力機構については、まだ明らかになっていない。クーバー対を作る引力機構は超伝導ギャップの対称性と密接に関係しているため、銅酸化物高温超伝導の発見当初から、そのギャップの対称性を調べる研究が数多くなされてきた。

銅酸化物高温超伝導体では、超伝導相が反強磁性絶縁体相に隣接して存在し、しかも、超伝導相においても大きな反強磁性のスピンの揺らぎが残っている。大きな反強磁性スピンの揺らぎが存在し、電子間のクーロン斥力が強い場合、逆向きスピンの電子が少し離れて対を形成する d 波超伝導が実現しやすいと考えられる。しかし、長い間、高温超伝導のギャップの対称性が、従来型と同様な ' s ' 波か、あるいは、強い電子相関係で期待される ' d ' 波かを巡って大きな論争が続いてきた。これは、主に試料作成の難しさに起因すると思われる、如何に良質な試料を作成するかが論争を解決するための鍵と考えられる。

本研究では、代表的な銅酸化物高温超伝導体の 1 つである $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) の極めて良質な試料の作成を行い、この系の超伝導ギャップの対称性を低温電子比熱、及び、超伝導に対する不純物効果から調べた。

2. 実験

比熱は 1.5~10K の温度範囲において断熱ヒートパルス法によって測定した。磁化率の測定は Quantum Design 社製の MPMS 磁化測定装置を用いて行った。

3. 実験結果と考察

(i) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の低温 ($T \ll T_c$) における電子比熱

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0.16 \leq x \leq 0.22$) では、比熱の C/T vs. T^2 プロットが 8K 以下で上に凸の曲線となる。このような比熱の温度依存性は T^2 項と T^3 項の和で良く再現できる。 T^3 項は Zn を添加して超伝導を完全に抑制した試料の格子比熱の T^3 項に一致することから、 T^2 項は超伝導状態の電子比熱 C_e と考えられる。電子比熱の T^2 依存性は、超伝導の準粒子状態密度 $N_s(E)$ がエネルギーの 1 次比例 ($N_s(E) \propto E$) することを意味し、この系の超伝導が d 波超伝導のようなラインノード超伝導体であることを強く示唆している。

ところで、ラインノード超伝導体に少量の不純物を添加し、超伝導がギャップレス状態に移行すると、フェルミ準位の状態密度 $N_s(E_F)$ が回復し、 $N_s(E)$ のエネルギー依存性も 2 次的となる。このため、電子比熱 C_e には、 T^2 項に代わって、 T -linear 項と T^3 項が現われるものと思われる。実際、0.5% の Zn を添加した試料において、比熱の C/T vs. T^2 プロットは直線と

なり、電子比熱の T^2 項が消失し、代わって T -linear 項と T^3 項が現れることを確認した。このような電子比熱の振る舞いから、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ で見られる比熱の T^2 項がラインノード超伝導体に固有な電子比熱であることが確認された。

ラインノードを持つ 2 次元 d 波超伝導体では、電子比熱 C_{el} の T^2 項の係数 α は弱結合極限において $\eta(3.288\gamma_N/\Delta_0)$ で与えられる。ここで、 Δ_0 と γ_N はそれぞれ d 波超伝導体の超伝導ギャップの大きさと常伝導状態の電子比熱係数で、 η はフェルミ準位の状態密度の k_x - k_y 面内の異方性に関係するパラメータである。 $\eta=1$ を仮定して、 α と γ_N から求めた $2\Delta_0$ は、 $x=0.16$ では $2\Delta_0=281\text{K}$ となり、Chen らによるラマン散乱の結果 ($x=0.17$, $2\Delta_0=284\text{K}$) や Yamada らによる中性子散乱の結果 ($x=0.15$, $2\Delta_0=230\text{--}260\text{K}$) とほぼ一致する。本研究で得られた超伝導ギャップ $2\Delta_0$ を用い、 $2\Delta_0/k_B T_c$ を見積もると、 T_c の最も高い $x=0.16$ の試料では 7.5、 T_c が急速に低下する $x>0.2$ の試料では 4 となる。後者の値は、弱結合極限の d 波超伝導体における値 (4.26) に近く、 $x>0.2$ の超伝導は弱結合領域にあるものと考えられる。また、超伝導ギャップに関して大変興味深いことは、比熱から求めた $2\Delta_0$ の大きさが、スピン系に特徴的なエネルギーと相関していることである。LSCO では、常伝導状態のスピン磁化率はある温度 $T_{\max}$ でブロードなピークを示した後、低温側で大きく減少する。 $T_{\max}$ 以下でのスピン磁化率の大きな減少は、Cu スピン間の反強磁性相互作用により何等かのスピン一重項状態が発達するため、 $k_B T_{\max}$ は反強磁性相互作用の大きさに相当するものと思われる。そして、この $k_B T_{\max}$ が、様々なホール濃度における $2\Delta_0$ に比例するのである。このことは、超伝導の発現に Cu スピン間の反強磁性相関が深く関与していることを示唆するものである。

(ii) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導に対する不純物効果

上記の T^2 に比例する電子比熱は、 d 波超伝導以外にも、フェルミ面の線上でギャップが消失する‘異方的な s 波’超伝導でも観測され得る。超伝導ギャップが‘ d 波’か‘異方的 s 波’かを区別する方法の 1 つとして、超伝導に対する非磁性不純物効果が知られている。これは、‘ d 波’超伝導体では微量の非磁性不純物でギャップレス状態が実現し、 $N_s(E_F)$ が大きく回復するのに対し、‘異方的 s 波’超伝導体ではノード付近のギャップが逆に増大され、 $N_s(E_F)$ は零のまま変化しないからである。

ところで、LSCO の Cu サイトの一部を異元素で置換すると、周りの Cu サイトに局在磁気モーメントが誘起される。しかし、Ni は例外的に、その濃度がある臨界値 y_0 以下の場合、局在磁気モーメントを誘起せず、単なる非磁性不純物として振る舞うことが報告されている。そこで、本研究では、非磁性不純物として y_0 以下の微量な Ni を添加した場合、超伝導状態におけるフェルミ準位での状態密度 $N_s(E_F)$ がどう変化するかを電子比熱の T -linear 項から調べた。その結果、Ni の添加によって $N_s(E_F)$ が零から回復してくること、即ち、 d 波超伝導体に特徴的な微量な非磁性不純物によるギャップレス状態への移行が確認できた。

一方、周りの Cu サイトに局在磁気モーメントを誘起する Zn を添加すると、系の超伝導は非常に大きく抑制され、これに伴って電子比熱 C_{el} に大きな T -linear 項が現われてくる。その係数 γ と T_c をそれぞれ常伝導状態の電子比熱係数 γ_N と Zn を添加しない試料の T_c 、即ち、 T_0 で規格化し、様々な Zn 濃度についてプロットすると、ラインノードを持つ d 波超伝導体でユニタリー極限の不純物散乱によって対破壊が起こる場合の理論曲線と一致する。従って、Zn による強い対破壊効果も、この系が d 波超伝導体であるとして良く説明できることが分かった。

以上、本研究では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) の $T \ll T_c$ における電子比熱の T^2 依存性および超伝導に対する不純物効果から、この系の超伝導が‘ d 波’であることが結論できた。

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 教 授 榑 原 俊 郎
副 査 助 教 授 小 田 研

学 位 論 文 題 名

Electronic Specific Heat in the Superconducting State of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導状態における電子比熱)

銅酸化物高温超伝導の発見から 10 年経つが、その発見機構はまだ明らかになっていない。銅酸化物高温超伝導体では超伝導相が反強磁性絶縁相に隣接し、超伝導相でも大きな反強磁性スピン揺らぎが残るため、高温超伝導の発現に反強磁性相互作用が深く関与していると予想されている。一般に、反強磁性相互作用が超伝導をもたらす場合、超伝導ギャップの対称性は、 d 波タイプになると考えられる。このため、高温超伝導体の発見当初から、超伝導ギャップの対称性を明らかにする努力が続けられてきた。しかし、試料作成の難さや測定技術上の問題により、高温超伝導のギャップの対称性は最近まで確定されていなかった。

以上の研究状況を踏まえ、申請者は、代表的な高温超伝導体の 1 つである $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の良質な試料を作成し、この系の超伝導ギャップの対称性を電子比熱の温度依存性、および超伝導に対する Cu サイト不純物効果から調べた。さらに、超伝導状態の電子比熱の温度依存性から、超伝導ギャップの大きさを見積もり、そのホール濃度依存性を系統的に調べた。

得られた研究成果を以下に列挙する。

- (1) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0.16 \leq x \leq 0.22$) の電子比熱が、超伝導転移温度 T_c より十分低温 ($T \ll T_c$) で温度の 2 乗 (T^2) に比例することを初めて明らかにした。さらに、微量の不純物によって、電子比熱の T^2 項が T と T^3 項の和へと変化することを示し、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導が 2 次元 d 波超伝導のようなラインノード型であることを明確にした。
- (2) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ での Ni 不純物は、Ni 濃度がある臨界値に達するまでは、非磁性不純物として振る舞うが、この場合、系の超伝導はギャップレス状態へ移行することを明らかにした。微量の非磁性不純物によるギャップレス状態への移行は、超伝導ギャップの符号がノード毎に変わることを意味することから、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ が d 波超伝導体であると結論づけた。
- (3) 一方、Zn、Ga 等の不純物は、周りの Cu サイト上に局在磁気モーメントを誘起し、 T_c を著しく抑制する。この時、 $T \ll T_c$ での電子比熱係数 γ が大きく回復するが、申請者はこの γ 値の回復と T_c 低下との関係が、2 次元 d 波超伝導体におけるユニタリー極限の不純物散乱の結果として良く説明出来ることを明らかにした。
- (4) さらに、申請者は、電子比熱の T^2 項から超伝導ギャップの大きさ $2\Delta_0$ を見積もり、 $2\Delta_0$ のホール濃度依存性を調べた。その結果、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $2\Delta_0$ は Cu スピン間の反強磁性相互作用の大きさと相関していることを初めて見出した。この結果は、超伝導の発現に Cu スピ

ン間の反強磁性相関が深く関わっていることを強く示唆するものであり、高温超伝導の発現機構に関する新たな知見の1つとして大きな注目を集めている。

以上の申請者の研究は、比熱という熱力学量の精密測定から $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ が d 波超伝導体であることを明確に示しただけでなく、高温超伝導の発現機構に関する新たな実験的知見をもたらしたもので、高い評価を受けている。また、本研究に関連する申請者の 10 編の論文は、いずれも権威ある国際学術誌に発表されている。よって審査員一同は、著者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有すると認めた。