

## 学位論文題名

Impurity effects on superconducting  
and pseudogap states in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> における超伝導と擬ギャップ状態に対する不純物効果)

## 学位論文内容の要旨

## 1. 序論

銅酸化物高温超伝導体が発見されて約 15 年が経過した。銅酸化物における高温超伝導は、従来型の超伝導体と同様に 2 個の電子がクーパ対を形成し、それらがボーズ凝縮することによって生じる。このため、銅酸化物高温超伝導体の発見当初からその高い臨界温度  $T_c$  をもたらしクーパ対の引力機構に興味が集まってきた。銅酸化物高温超伝導体では引力機構と密接に関連する超伝導オーダーパラメタの対称性が d 波であることから、反強磁性スピン相関がクーパ対の形成に深く関与していると考えられている。ところで、銅酸化物高温超伝導体では、非磁性の不純物が磁性不純物よりも強い対破壊をもたらすという特異な不純物効果が知られている。超伝導における不純物効果はクーパ対の引力機構と密接に関係することから、銅酸化物高温超伝導体における特異な不純物効果は、高温超伝導をもたらす引力機構を特徴づけるものとして活発な研究が行われている。

また、最近、銅酸化物高温超伝導体に対する NMR の緩和率  $(T_1T)^{-1}$  や角度分解光電子分光 (ARPES) の実験から、d 波超伝導体に対する平均場の臨界温度  $T_c^{\text{MF}} (>T_c)$  付近で電子励起スペクトルに擬ギャップが現れることが見つかった。この擬ギャップは  $T_c$  で超伝導ギャップに連続的に移行することから、高温超伝導の発現機構を考える上で大きな注目を集めている。しかし、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) 系では、 $T_c^{\text{MF}}$  付近に小さな比熱異常が現れるが NMR や ARPES 等のミクロな実験からは擬ギャップの存在が報告されていない。このため、 $T_c^{\text{MF}}$  付近で現れる擬ギャップが銅酸化物高温超伝導体に共通する現象かどうかを明らかにする上で、LSCO 系の  $T_c^{\text{MF}}$  付近に現れる比熱異常の起源が大きな問題となっている。

本研究では、電子系の性質を支配するホール濃度を系統的に変えることができる LSCO 系について、i) 超伝導状態に対する特異な不純物効果を電子比熱および磁化率から調べた。また、ii) LSCO 系の  $T_c^{\text{MF}} (\sim T^*)$  付近で現れる小さな比熱異常に対する不純物効果から、異常の起源が超伝導と密接に関連する擬ギャップによるものかどうかを調べた。

## 2. 実験

比熱は 2~120K の温度範囲で断熱ヒートパルス法によって測定した。電子比熱を求める際に格子比熱の求め方が問題となるが、本研究では、少量の Ni を添加して超伝導を抑制した試料

を用いて格子比熱を決めた。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) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の超伝導に対する不純物効果

銅酸化物高温超伝導体のような d 波超伝導体では、従来型の s 波超伝導体と違って非磁性不純物を添加してもノード付近で対破壊が進み、超伝導が抑制される。実際、高ホール濃度の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.22$ ) の試料では、非磁性不純物の Zn 添加による  $T_c$  の低下やフェルミ準位  $E_F$  の状態密度  $N_{\text{res}}$  の回復 (残留電子比熱係数  $\gamma_0$ ) が、少量の不純物を添加したラインノードの d 波超伝導体に対するユニタリティー極限で計算された理論結果と定量的に良く一致することが分かった。また、非磁性不純物である Zn のほうが磁性不純物である Ni よりも強い超伝導抑制効果を示すことを再確認した。一方、ホール濃度  $p$  ( $=x$ ) が 0.2 より低い試料では、Zn 添加による超伝導抑制効果はユニタリティー極限の理論結果よりも強いことが分かった。そこで、ユニタリティー極限の理論を少し拡張し、Zn の回りの有限な領域で超伝導がほぼ完全に抑制されると仮定することで、残留電子比熱係数  $\gamma_0$  の Zn 濃度依存性が定量的に説明できることを示した。さらに、Zn の回りの超伝導がほぼ完全に抑制される領域の大きさは、予想に反して超伝導の相関長  $\xi_0$  でなく、スピン系の反強磁性相関長  $\xi_{\text{AF}}$  であることを指摘した。この結果は、d スピンを持たない Zn の添加によって周りの Cu サイト間との磁気チャンネルが断ち切られるために、周りの d スピン間の反強磁性スピン相関が乱され、その領域では超伝導が著しく抑制されるか、あるいは超伝導が起こらなくなることを意味する。一方、d スピンを持つ Ni は、周りの Cu サイト間の反強磁性スピン相関に組み込まれるために磁性不純物としての働きを失い、超伝導抑制効果が弱くなることを指摘した。このような不純物効果は、銅酸化物高温超伝導体の引力機構に磁氣的相互作用が深く関与していることを意味するものと考えられる。

#### ii) $T_c^{\text{MF}}$ ( $T > T_c$ ) の電子比熱異常に対する不純物効果

LSCO 系の電子比熱係数  $\gamma$  は、d 波超伝導体に対する平均場の臨界温度  $T_c^{\text{MF}}$  ( $> T_c$ ) 付近でブロードなピーク状の異常を示す。ピークの低温側では  $\gamma$  が低下することから、LSCO でも BSCCO や YBCO 系等と同様に  $T_c^{\text{MF}}$  で擬ギャップが形成されると主張されている。その場合、 $T_c^{\text{MF}}$  で現れる比熱異常は不純物の添加により、超伝導と同様に容易に抑制されると考えられる。そこで本研究では、LSCO 系の  $T_c^{\text{MF}}$  付近の小さな比熱異常が Zn 添加によってどのように変化するかを、超伝導との関連性に注意しながら系統的に調べた。その結果、 $T_c^{\text{MF}}$  での比熱異常は、少量の Zn 添加により超伝導と強い相関を持ちながら抑制されることが明らかとなり、LSCO 系でも  $T_c^{\text{MF}}$  付近から擬ギャップが形成されるという主張を支持する結論が得られた。

以上、本研究では i)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  の超伝導に対する特異な不純物効果は、周りの反強磁性スピン相関に与える影響を通して現れること、ii) LSCO 系でも  $T_c^{\text{MF}}$  ( $> T_c$ ) で擬ギャップが形成されることを結論した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 伊 土 政 幸  
副 査 教 授 大 川 房 義  
副 査 教 授 小 野 寺 彰  
副 査 助 教 授 小 田 研

学 位 論 文 題 名

## Impurity effects on superconducting and pseudogap states in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  における超伝導と擬ギャップ状態に対する不純物効果)

銅酸化物高温超伝導体では、非磁性不純物のほうが磁性不純物よりも超伝導を強く抑制するという特異な不純物効果が知られており、引力機構との関連で大変興味をもたれている。また、平均場の臨界温度  $T_c^{\text{MF}}$  付近から現れる“小さな”擬ギャップが、高温超伝導の発現機構を特徴づける現象として世界的レベルで精力的な研究が行われている。しかし、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)系では、これまで“小さな”擬ギャップの存在が報告されていなかった。

以上の研究状況を踏まえ、申請者は電子系の性質を支配するホール濃度を系統的に変えることができる LSCO 系について、超伝導状態に対する特異な不純物効果を主に電子比熱および磁化率から調べた。また、LSCO 系の  $T_c^{\text{MF}}$  付近で現れる小さな比熱異常に対する不純物効果から、異常の起源が擬ギャップによるものかどうかを調べた。その結果、以下の結論を得た。

### i) LSCO 系の超伝導に対する不純物効果

Zn 不純物を添加した際の残留電子比熱係数  $\gamma_0$  の不純物濃度依存性が、ユニタリティー極限の理論を拡張したモデルで説明できることを示した。さらにその解析結果から d スピンを持たない Zn の添加によって周りの Cu サイト間の反強磁性スピン相関が乱され、その領域では超伝導が著しく抑制されることを結論した。また、Zn に対して d スピンを持つ Ni は、Ni のスピンの周りの Cu サイト間の反強磁性スピン相関に組み込まれるために磁性不純物としての働きを失い、超伝導抑制効果が弱くなることを示した。これらの結果は、銅酸化物高温超伝導体の引力機構に反強磁性スピン相関が深く関与していることを示す大変興味深いもので、大きな注目を集めている。

### ii) LSCO 系の $T_c^{\text{MF}}$ 付近で現れる電子比熱異常

LSCO 系の電子比熱係数  $\gamma$  は、d 波超伝導体に対する平均場の臨界温度  $T_c^{\text{MF}}$  付近でブロードなピーク状の異常を示し、ピークの低温側で  $\gamma$  が低下することが知られている。申請者は、まず  $T_c^{\text{MF}}$  付近に現れる  $\gamma$  の小さな異常の再現性を確認した。そして、少量の Zn 添加によって  $\gamma$  の異常が超伝導と強い相関を持ちながら抑制されることを示し、異常の原因が  $T_c^{\text{MF}}$  付近で形成される擬ギャップであるとの結論を得た。

以上の申請者の研究は、高温超伝導の引力機構や発現機構に関する新たな実験的知見をもたらすものとして高く評価できるものである。また、本研究に関連する申請者の5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。