

学位論文題名

Ni-impurity Effect on the Superconducting Gap of
high- T_c Cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における
超伝導ギャップに対する Ni 不純物効果)

学位論文内容の要旨

序論

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) に代表される銅酸化物高温超伝導体では、Cu と O からなる二次元面 (CuO_2 面) が存在しており、超伝導は CuO_2 面で起こる。また、超伝導転移温度 T_c のかなり高温から Cu スピン間の反強磁性相関が発達していることから、反強磁性スピン相関が高温超伝導の発現に深く関わっていると考えられている。このことを反映して、超伝導の発現機構と密接に関係する不純物による超伝導の抑制効果は、以下で記すように、格子振動を媒介として超伝導が発現する従来型の超伝導体とは大きく異なることが報告されている。

従来型の s 波超伝導体では、非磁性不純物を添加しても超伝導はほとんど影響を受けないが、磁性不純物の場合は、少量の不純物添加によって超伝導が強く抑制される。一方、 d 波の銅酸化物高温超伝導体では、超伝導ギャップの小さなノード付近で強い対破壊が起こり得るため、Zn のような非磁性不純物を添加しても、超伝導が大きく抑制される。また、Ni のような磁性不純物を添加しても超伝導は抑制されるが、超伝導の抑制は、磁性不純物 Ni よりも非磁性不純物 Zn の方が顕著である。Zn による強い超伝導抑制効果は、“スピンを持たない Zn の周りで Cu スピン間の反強磁性相関が大きく乱されるために、超伝導が局所的に強く抑制される” というモデルで説明されている。しかし、Zn 不純物から離れた超伝導の生き残る領域の T_c が低下する原因については未だ明らかにされていない。また、磁性不純物 Ni 添加による超伝導の抑制は、磁化率の温度変化の測定や走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた走査トンネル分光 (STS) 実験から、局所的に起こるのではなく、試料全体にわたってほぼ一様に起こっており、Zn 不純物を添加した試料で超伝導が生き残る部分と同様の機構によるものと考えられている。

本研究では、Ni 不純物による超伝導抑制の起源を明らかにするため、LSCO のホール濃度を固定し Ni を添加した試料 (LSCNO) を作成し、ノード付近のギャップ構造を反映する低温電子比熱の磁場依存性と温度依存性を測定し、Ni 不純物がノード付近の超伝導ギャップに与える影響について調べた。また、 T_c よりも高温までの電子比熱の温度変化から超伝導の凝集エネルギー $U(0)$ を見積もり、 $U(0)$ の Ni 濃度依存性を詳しく調べた。

実験

本研究における磁場中比熱測定は、溶媒移動浮遊帯域法 (TSFZ 法) で作成した単結晶試料を用い、一定磁場を CuO_2 面に対して垂直に印加して $0.5 \text{ K} < T < 15 \text{ K}$ まで温度を上げながら行った。また、磁場の印加には最大で 12T まで発生可能な超伝導マグネットを使用した。高温までの比熱測定は、固相反応法で作成した多結晶試料を用い、 $2 \text{ K} < T < 70 \text{ K}$ の温度領域で行った。

実験結果と考察

(i) LSCNO($x=0.15$) の電子比熱の磁場依存性

銅酸化物高温超伝導の場合、磁場を CuO_2 面に垂直に印加すると、試料内に磁束が侵入し、磁束の周辺では準粒子の状態密度が回復する。このため、フェルミ面の準粒子状態密度に比例する絶対零度における電子比熱係数 γ (残留 γ) は増加し、不純物を添加していない純粋な試料 (ラインノードの d 波超伝導体) では、磁場による残留 γ の増加量 ($\Delta\gamma$) は \sqrt{H} に比例することが知られている。また、その比例係数からはノード付近の超伝導ギャップの分散の傾きが得られる。Ni を添加して T_c が $\sim 30\%$ 低下した試料の $\Delta\gamma$ の磁場依存性も純粋な試料と同様に \sqrt{H} で変わらず、超伝導ギャップの分散の傾きを反映する比例係数の変化も $\sim 10\%$ 程でほとんど変化していないことが明らかになった。

(ii) LSCNO($x=0.14, 0.16$) の電子比熱の温度依存性

純粋な LSCO では、低温での電子比熱係数 $\gamma (=C_{el}/T)$ の温度依存性は、ノード付近の超伝導ギャップの分散を反映して T に比例する。Ni を添加すると、 T_c が大きく低下し、不純物による対破壊が起こるため、残留 γ (γ_0) の値が増加するが、興味深いことに、Ni を添加した試料の γ も純粋な試料と同様の温度依存性を示す。このことは、少量の Ni 不純物を添加しても、低温での準粒子の熱励起を決めるノード付近の超伝導ギャップの形状は実質的に変化していないことを意味する。さらに、Ni を添加することによって現れる γ_0 を差し引いた γ の温度変化について、 $\gamma - \gamma_0$ 値を T_c より高温の $\gamma_N - \gamma_0$ 、 T を T_c でそれぞれ規格化すると、Ni を添加した試料と純粋な試料がよくスケールする。この結果から、Ni を添加した試料と純粋な試料の違いは超伝導に寄与する準粒子の状態数と T_c だけで、この違いを除くと超伝導の部分は Ni を添加した試料と純粋な試料で大きな差がないと考えることができる。また、 γ の温度変化から見積もった凝集エネルギー $U(0)$ は、不純物により超伝導が局所的に壊れるというユニタリティリミットを用いた理論の計算結果と比べると不純物添加による減少が小さく、Ni による超伝導の抑制は Ni の周りで局所的に起こっていないということを支持する。

(iii) Ni 不純物による超伝導抑制のモデル

上で記したように、LSCO における Ni 添加による超伝導の抑制は、 d 波の超伝導体で一般に考えられているノード付近での対破壊では説明することは難しく、さらに非磁性不純物の Zn の様に局所的に起こっていないということが分かった。そこで、我々は、LSCO に Ni 不純物を添加すると、超伝導は試料全体にわたって一様に抑制され、このときフェルミ面 (線) 上に開く超伝導ギャップは、アンタイ・ノード付近で強く抑制されると指摘した。この考えの下では、Ni 添加による T_c の低下は、超伝導ギャップが開くフェルミ線 (フェルミ・アーク) の長さがノードに向かって短くなり、その結果フェルミ・アーク端でのギャップ (Δ_{sc}) が小さくなるためと説明される。また、Ni 添加による残留 γ (γ_0) の増加は、フェルミ準位での状態密度がギャップの壊れるアンタイ・ノード領域で回復するためである。従って、全フェルミ線上の状態密度に対応する正常状態での γ (γ_N) から γ_0 を引いた値 ($\gamma_N - \gamma_0$) は、超伝導ギャップが生き残るフェルミ・アークに由来する。ここで、 $\gamma_N - \gamma_0$ の大きさはアークの長さに比例することになり、本研究で用いた試料はギャップの分散曲線がアンタイ・ノード付近まで直線的であるので、 T_c を決めるアーク端でのギャップの大きさ Δ_{sc} はアークの長さにおおよそ比例する。従って、Ni を添加した試料の T_c は $\gamma_N - \gamma_0$ に比例すると予想され、実際に $\gamma_N - \gamma_0$ に比例することが確認できた。

以上で記したように、本研究では、少量の磁性不純物 Ni を LSCO の Cu サイトに添加することによる超伝導の強い抑制 (T_c の大きな低下と残留状態密度の大きな回復) は、非磁性不純物 Zn を添加した場合は異なり、実空間で一様に起こることを明確にした。また、LSCO に少量の Ni を添加した場合には、“ノード付近の超伝導ギャップ構造に対して弱い影響しか与えない” という d 波の超伝導体で一般に期待される振る舞いとは大きく異なることを明らかにした。さらに、本研究では、LSCO における超伝導ギャップに対する Ni 不純物効果が、内在的にインコヒーレントな状態にあるアンタイ・ノード側から起こるというモデルで矛盾無く説明されることを示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 田 研
副 査 教 授 伊 土 政 幸
副 査 教 授 大 川 房 義
副 査 教 授 網 塚 浩

学位論文題名

Ni-impurity Effect on the Superconducting Gap of high- T_c Cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

(銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における
超伝導ギャップに対する Ni 不純物効果)

当該学位論文は、Ni 不純物による銅酸化物高温超伝導の抑制機構を理解するために、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 Cu サイトを少量 (数パーセント) の Ni で置換した試料で、超伝導ギャップ (フェルミ面上のエネルギー・ギャップ) の性質を反映する電子比熱の磁場依存性と温度依存性を詳しく調べたものである。銅酸化物高温超伝導体では、超伝導相が反強磁性相の近く存在することから、超伝導を齎す電子のペアリング機構には Cu スピン間の反強磁性相互作用が深く関わっていると考えられている。その実験的証拠の一つは、超伝導ギャップが、異方的な d 波の対称性であり、反強磁性相互作用によるペアリングの異方性と合致することである。d 波超伝導体に不純物を添加した際の超伝導抑制は局在スピンを持つ磁性不純物の方が非磁性不純物よりも大きいと一般に期待されるが、銅酸化物高温超伝導体の場合には逆であり、Cu サイトに少量の非磁性不純物 Zn を添加した方が磁性不純物 Ni より超伝導の抑制が顕著である。Zn による強い超伝導抑制は、スピンを持たない Zn の周りではペアリングの起源と考えられている Cu スピンの反強磁性相関が局所的に乱され、その局所領域 (直径 30 Å 程度) では超伝導が完全に破壊されるためと考えられている。しかし、Zn 中心の局所領域の外側では一様に T_c が低下しているが、その超伝導抑制機構は明らかになっていない。また、局在スピンを持つ Ni の場合には、Cu スピンの反強磁性相関は大きく乱されることはなく、その超伝導は Zn 中心の局所領域の外側における同じ機構で試料全体に亘って一様に抑制されていると考えられている。当該学位論文では、 T_c より高温までの広い領域で測定した電子比熱の温度変化から超伝導の凝集エネルギーを評価し、その Ni 濃度依存性に関して考察することにより、Ni を添加した LSCO では超伝導が一様に抑制されることが明確に示された。また、d 波超伝導体では不純物を添加すると小さなギャップのノード付近から抑制されると考えられているが、当該学位論文では、電子比熱の磁場依存性の測定から、少量の Ni 添加によってはノード付近のギャップはほとんど抑制されないことを示した。この結果は、Ni 不純物による超伝導の抑制は超伝導ギャップが大きくなるアンタイ・ノード側から起こるという“不純物による超伝導の新奇な抑制機構”を示唆するものであり、この点においても高く評価される。

これを要するに、当該学位論文は、少量の Ni を添加した銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における電子比熱の精密な測定を通して、非磁性不純物による高温超伝導の抑制機構を理解する上での重要な知見を得たものであり、この研究分野の進展に貢献するところ大なるもの

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と認める。