

高温超伝導体におけるストライプ秩序

大学院工学研究科 小池洋二 (koike@teion.apph.tohoku.ac.jp)

1. はじめに

21世紀に入って早々に、秋光純教授（青山学院大理工）のグループによって MgB_2 の超伝導が発見され[1]、超伝導業界が再び騒がしくなってきた。超伝導転移温度 T_c は 39K であり、銅酸化物高温超伝導体の T_c （常圧下で最高 135K）と比べれば高くはないが、線材として広く実用化されている金属系超伝導体の T_c （最高 23K）よりは遥かに高く、しかも、加工性のよくない酸化物高温超伝導体よりは加工性はよいだろうということで、産業界の期待も膨らんでいる。しかし、何よりも驚いたことは、Mg と B から成る単純な 2 元化合物にまだ超伝導物質が隠れていたことであり、より多元の化合物、より複雑な結晶構造もつ物質、より複雑な合成過程を必要とする物質に新超伝導物質を求めていた研究者にとって、足下を拘われた感是否めない。我々の研究室でも、新超伝導物質の探索を行っているが、残念ながら新聞発表できるような発見には到っていない。

ここでは、発見から既に 15 年が経過したが、未だに解明されていない銅酸化物における高温超伝導の発現機構に関わる基礎的な研究を紹介したい。

2. 1/8 異常とストライプ秩序

銅酸化物高温超伝導体の T_c はキャリア濃度に強く依存し、キャリアがホールの場合、通常、図 1 のようなホール濃度依存性を示すことが知られているが、La 系高温超伝導体の $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ や $La_{2-x-y}Nd_ySr_xCuO_4$ においては、図 2 のように Cu あたりのホール濃度 $p=x/8$ で超伝導が異常に抑制される。この異常は「1/8 異常」と呼ばれ、我々のグループでは 10 年余りこれに関する研究を続

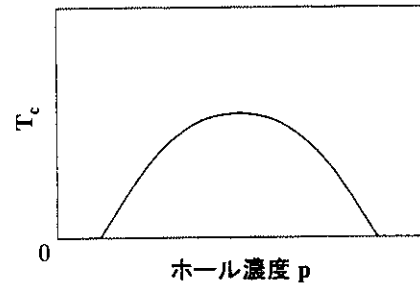


図 1. 高温超伝導体の一般的な T_c のホール濃度 p 依存性。

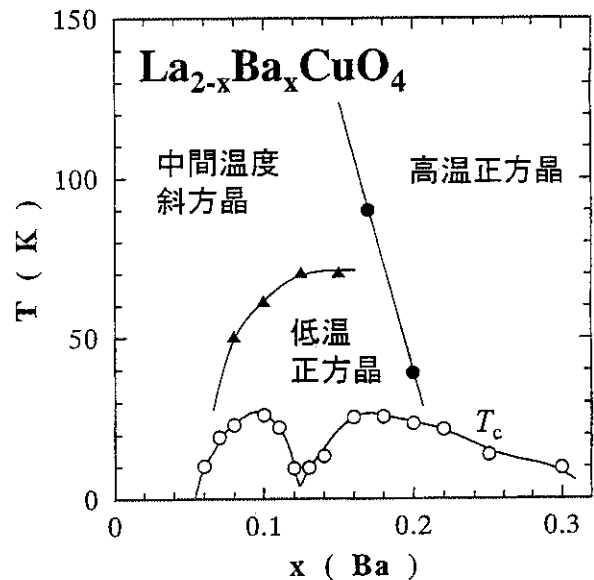


図 2. $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ の T_c と結晶構造。

けてきた。 $p=1/8$ における超伝導の抑制の原因が解明できれば、高温超伝導の発現機構に関して何らかの知見が得られるのではないかと期待したからである。

なかなか解決の糸口が掴めなかったが、6年前に Tranquada (米国 Brookhaven 国立研究所) と内田慎一教授 (東大工) のグループが 1/8 異常を示す $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$ 大型単結晶を使って行った中性子弾性散乱実験による「電荷 (ホール) とスピンの静的ストライプ秩序」の発見は画期的であ

った[2]。この実験結果から、1/8 異常を次のように解釈することができた。すなわち、ホールとスピンのストライプ状に配列した動的な秩序（ストライプ相関をもった電荷とスピンのゆらぎ）が存在し、 $p=1/8$ ではストライプの周期が CuO_2 面の格子の周期と整合し、さらに、La 系特有の低温正方晶構造によって動的なストライプ秩序がピン止めされ、図3に示したような静的なストライプ秩序が形成されたために超伝導が抑制された（1/8 異常が出現した）と解釈することができた。実際、反強磁性的スピン相関の強い系にホールが放り込まれた場合に、ホールは運動エネルギーを損しないように、長距離クーロンエネルギーを損しないように、また、スピンは反強磁性的な磁気エネルギーを損しないようにと考えると、図3に示したような「ホールとスピンの相分離」や「ウィグナー結晶」よりは、ホールとスピンの適度に分離された状態、すなわち、「ホールとスピンのストライプ秩序」のようなものが形成される可能性があることは直感的に理解しやすい。

静的なストライプ秩序が形成されるとホールの運動が制限されるために超伝導が抑制されることは明らかであるが、それでは、このホールとスピンの動的なストライプ秩序（ストライプ相関をもった電荷とスピンのゆらぎ）が高温超伝導の発現に効いているのだろうか。これは高温超伝導の発現機構に関わる重大な問題である。La 系高温超伝導体の中性子非弾性散乱実験によれば、超伝導が出現する広いホール濃度（ $0.05 \leq p \leq 0.25$ ）で動的なストライプ秩序の存在を示唆する結果

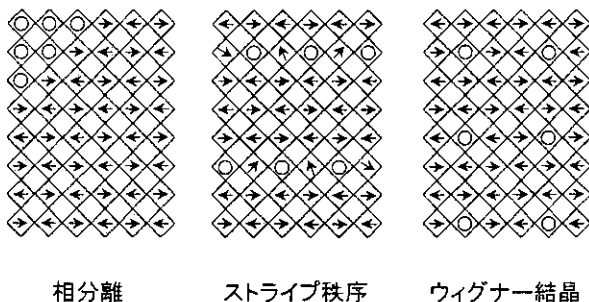


図3. CuO_2 面内のホール(O)とスピン(↑)の相分離、ストライプ秩序、ウィグナー結晶。

が出ており、動的なストライプ秩序が高温超伝導の発現に関係しているようにも思われる[3]。また、動的なストライプ秩序に基づいた高温超伝導の発現機構も、理論家によって提唱されている[4]。

3. Bi 系・Y 系高温超伝導体における 1/8 異常

動的なストライプ秩序が高温超伝導の発現に効いているとすれば、動的なストライプ秩序は La 系以外の銅酸化物高温超伝導体にも存在するはずであるし、それをピン止めすれば、1/8 異常が出現するはずだと我々は考えた。すなわち、1/8 異常を確認すれば、動的なストライプ秩序の存在を傍証できると考えた。そこで、La 系以外的高温超伝導体として Bi 系高温超伝導体を選び、ピン止め中心として少量の Zn と Ni を導入した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$) の焼結体試料を合成し、 T_c を測定した。すると、図4に示すように、Zn を 2.5% 置換した試料において、 $x=0.31$ 付近 ($p=1/8$ 付近) で超伝導が抑制される 1/8 異

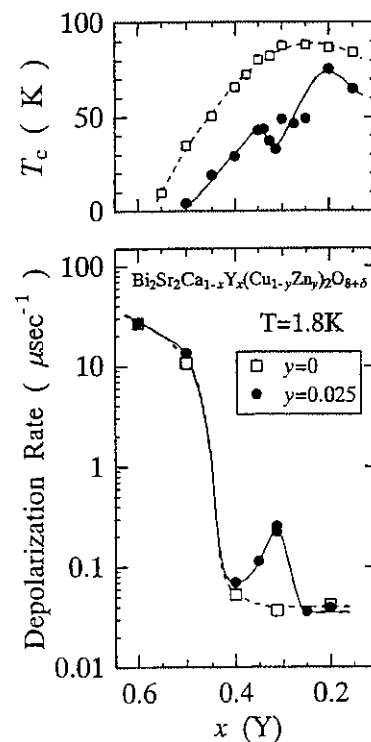


図4. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($y=0, 0.025$) の T_c と 1.8K におけるミュオンスピン緩和率の x 依存性。 $x=0.31$ 付近が $p=1/8$ に相当する。

常か観測された[5]。それでは、この 1/8 異常を示した試料で中性子散乱実験を行って、静的なストライプ秩序の形成を確認すればよいのだが、残念ながら、この組成では中性子散乱実験に必要な大型単結晶を育成することができない。そこで、焼結体試料でスピンの状態を調べられるミュオンスピン緩和 (μ SR) の実験を行った。その結果、1/8 異常を示した試料では、図5に示すように、低温で、ミュオンスピンの速い緩和が観測され、図4のように、ミュオンスピン緩和率が特異的に増大していることが分かった[6, 7]。ミュオンスピンの緩和が速くなることは、 Cu^{2+} スピンのゆらぎがスローイングダウンし、静的なスピン秩序が形成された、あるいは、形成される傾向にあることを意味する。Bi 系でもホール濃度がかなり少なくなると 3 次元的反強磁性秩序の影響があって、低温でミュオンスピンの緩和が速くなることは既に知られていたが、 $p=1/8$ で特異的に速くなる現象は初めての発見であった。 μ SRからは、直接的にはスピンの状態しか分からず、ホールの状態については分からないが、ミュオンスピン緩和率の $p=1/8$ での特異的な増大の原因として、現時点でも、動的なストライプ秩序が Zn によってピン止めされた、あるいは、ピン止めされる傾向にあること以外に考えられない。

Ni で部分置換した Bi 系試料においては、1/8 異常は観測できなかった。これは、動的ストライプ秩序のピン止めには、スピンゼロの Zn の方が

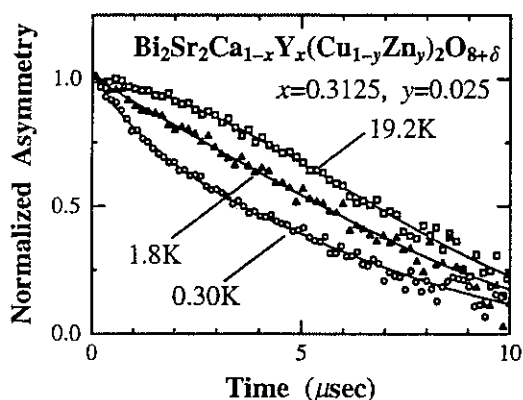


図5. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.3125$, $y=0.025$, $p=1/8$) の μ SR タイムスペクトル。

スピン1の Ni よりも有効であることを示唆している。このように、Zn が動的ストライプ秩序をピン止めする（その結果として、ホールを局在化させる）傾向にあり、動的ストライプ秩序が超伝導の出現する全ホール濃度領域で存在するとすれば、Zn はホールの強い散乱体であり、しかも、Zn 置換は Ni 置換よりも超伝導を著しく抑制するという高温超伝導体に共通の性質をもよく説明することができる。したがって、Zn が動的なストライプをピン止めするというシナリオはそれほど間違ったシナリオではないように思える。

Bi 系の結果に意を強くして、Y 系高温超伝導体についても Zn を導入した $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-2y}\text{Zn}_{2y}\text{O}_{7-\delta}$ の焼結体試料を合成し、 μ SR の実験を行った。その結果、図6に示すように、 $p=1/8$ でミュオンスピン緩和率が特異的に増大するという、Bi 系と同様の結果を得た[8]。(Y 系では Zn を置換しなくても $p=1/8$ の超伝導の抑制が見られているが、 CuO 鎖が動的ストライプのピン止めを少し効いているためと推測される。しかし、 $p=1/8$ でミュオンスピン緩和率の増大が見られないのは、ピン止め

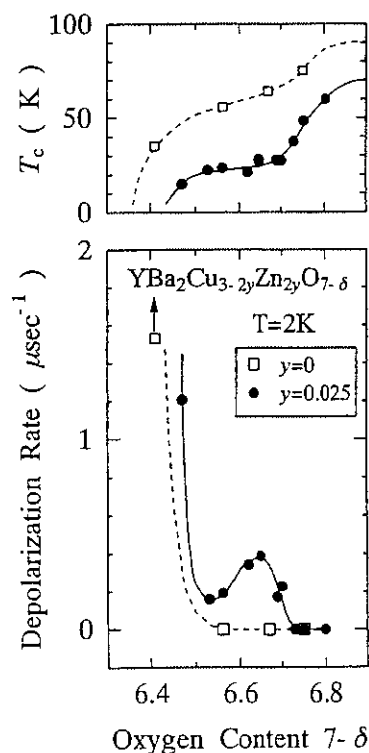


図6. $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-2y}\text{Zn}_{2y}\text{O}_{7-\delta}$ ($y=0, 0.025$) の T_c と 2K におけるミュオンスピン緩和率の酸素濃度依存性。7- $\delta=6.65$ 付近が $p=1/8$ に相当する。

が十分ではないために Cu²⁺スピンのゆらぎが μ SRで観測できるほどスローイングダウンしていないためと推測される。))

これらの実験により、1/8 異常やホールとスピンの動的なストライプ秩序が La 系に特有の現象ではなく、CuO₂面を有する銅酸化物高温超伝導体に共通の性質であること、さらには、この動的なストライプ秩序 (ストライプ相関をもった電荷とスピンのゆらぎ) が高温超伝導の発現に関わっている可能性があることが示されたと思っている。実際、Y 系高温超伝導体においては、中性子非弾性散乱の実験で、動的なストライプ秩序の存在を示唆する結果も報告されている [9, 10]。

4. La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO₄ の x=0.21 の異常

静的なストライプ秩序は La 系高温超伝導体と同様の結晶構造をもつ Ni 酸化物 La_{2-x}Sr_xNiO₄ や La₂NiO_{4,δ} において以前から知られており、しかも、Ni 酸化物では種々のホール濃度 (1/2, 1/3, 1/4) で観測されている。そこで、我々は、p=1/4 あたりで別のストライプ秩序があるかもしれないと考え、La 系高温超伝導体のオーバードープ領域 (0.15 ≤ p ≤ 0.30) を丹念に調べていた。最近、ついに、La 系高温超伝導体 La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO₄ の x=0.21 で、図 7 に示すように、Zn 置換していない試料では超伝導が僅かに抑制され、1% の Zn 置換によって超伝導が著しく抑制されることを発見した [11]。早速 μ SR 実験を行い、図 7 に示すように、x=0.21 でミュオンスピンの緩和率が特異的に増大していることが分かった [12]。また、La 系の試料は大型単結晶の育成が可能なので、それを用いて中性子弾性散乱の実験を行った結果、x=0.21 においても p=1/8 と類似の静的なストライプ秩序が形成されていることが分かった [13]。x=0.21 においては p=1/8 に比べてホール濃度が高いので、p=1/8 の場合とは異なるパターンのストライプ秩序が形成されているはずであり、現在、詳細を明らかにすべく研究中であるが、これまでの実験から、動的なストライプ秩序はオーバードープ領域でも存在すること、さらには、p=1/8 の場合と同様に、少量の Zn は動的ストライプ秩序

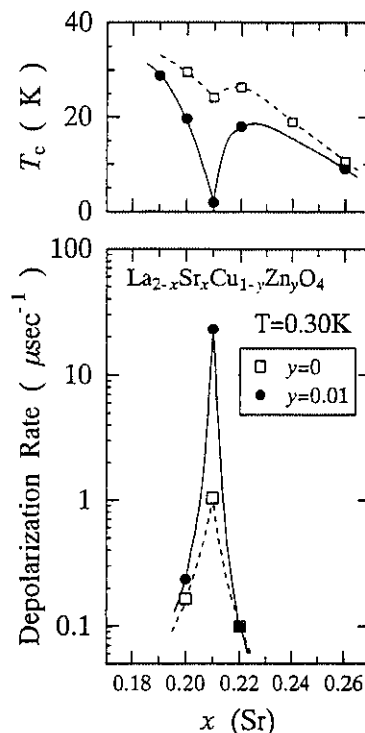


図 7. La_{2-x}Sr_xCu_{1-y}Zn_yO₄ (y=0, 0.01) の T_c と 0.30K におけるミュオンスピン緩和率の x 依存性。

のピン止めに有効であること (多量の Zn はストライプ秩序を乱すことは自明である) が明らかになったと思っている。

5. おわりに

我々の研究により、ホールとスピンの動的なストライプ秩序 (ストライプ相関をもった電荷とスピンのゆらぎ) が銅酸化物高温超伝導体に共通に存在し、それが高温超伝導の発現に関わっている可能性があることが示されたが、この可能性を検証するという大きな課題が残っており、高温超伝導の発現機構の解明には、なお一層の努力が必要であると思われる。発現機構の解明は基礎物理学的に意義があるだけでなく、より高い T_c をもつ超伝導物質を探索する上で有力な指針を与えるものである。したがって、我々としては、新超伝導物質の探索的研究と平行して、基礎的ではあるが発現機構の解明のために地道な努力を続けたいと思っている。

謝辞

ここに紹介しました研究は、研究室の阿子島めぐみ、足立匡、川股隆行、青山雅志、西牧和男、野地尚、佐藤秀孝の各氏が中心になって行ったものです。 μ SR実験では渡邊功雄氏(理研)、大平聖子(理研)、髭本亘(高エネ研)、永嶺謙忠(理研・高エネ研)の各氏に、中性子散乱実験では木村宏之(科研)、廣田和馬(理学研究科)、山田和芳(京大化研)、遠藤康夫(金研)の各氏に大変お世話になりました。心から感謝申し上げます。

また、極低温科学センターの方々には日頃から液体ヘリウムを安定して供給していただいております。この場をお借りしまして、お礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
- [2] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida, *Nature* **375** (1995) 561.
- [3] K. Yamada, C. H. Lee, K. Kurahashi, J. Wada, S. Wakimoto, S. Ueki, H. Kimura, Y. Endoh, S. Hosoya, G. Shirane, R. J. Birgeneau, M. Greven, M. A. Kastner and Y. J. Kim, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 6165.
- [4] S. A. Kivelson, E. Frandkin and V. J. Emery, *Nature* **393** (1998) 550.
- [5] M. Akoshima, T. Noji, Y. Ono and Y. Koike, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7491.
- [6] I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **60** (1999) R9955.
- [7] I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike, S. Ohira and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 14524.
- [8] M. Akoshima, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6761.
- [9] H. A. Mook, P. Dai, S. M. Hayden, G. Aeppli, T. G. Perring and F. Dogan, *Nature* **395** (1998)

580.

- [10] M. Arai, T. Nishijima, Y. Endoh, T. Egami, S. Tajima, K. Tomimoto, Y. Shiohara, M. Takahashi, A. Garrett and S. M. Bennington, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 608.
- [11] T. Kawamata, T. Adachi, T. Noji and Y. Koike, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R11981.
- [12] I. Watanabe, M. Aoyama, M. Akoshima, T. Kawamata, T. Adachi, Y. Koike, S. Ohira, W. Higemoto and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R11985.
- [13] H. Kimura, K. Hirota, M. Aoyama, T. Adachi, T. Kawamata, Y. Koike, K. Yamada and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Jpn. Suppl.* (in press).