

214 系銅酸化物 (T 構造)

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻 小池洋二

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体の中で最初に発見された 214 系[1]の実験研究は多岐にわたっており、実験データの量は極めて多い。特に、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) では、反強磁性モット絶縁体相 ($x=0$) から、アンダードープ領域の超伝導相 ($0.05 < x < 0.15$)、超伝導転移温度 T_c が最も高い最適ドープの超伝導相 ($x=0.15-0.16$)、オーバードープ領域の超伝導相 ($0.16 < x < 0.30$)、さらには超伝導が消滅したノーマル金属相 ($0.30 < x$) まで、

ホール濃度 (Cu あたりのホール濃度 p は x に等しい) の異なる様々な相の試料が得られるため (図 1) [2]、高温超伝導の発現機構の解明を目指した物性研究が盛んに行われてきた。このような広範囲のホール濃度の試料が得られる系は、LSCO の他には Bi2201 系しかない。また、214 系の結晶構造は銅酸化物高温超伝導体の中では比較的単純な方であり、そのことも発現機構の研究には有利な系であると思える。しかし、実際は、この系特有の構造相転移が低温で起こる場合があり、また、La サイトを Sr 等で部分置換することによる結晶の乱れの効果が無視できない場合もあり、物性の解釈には注意を要する。

一方、超伝導特性に関する研究は、214 系の発見当初、超伝導材料としての実用化を期待して行われたが、実用化と言う意味では、その後発見された高い T_c を持つ 123 系や Bi 系にかなわないため、その後の実験データは少ない。

本稿では、 K_2NiF_4 型の構造 (所謂 T 構造) をもつ種々の 214 系銅酸化物について、はじめに、結晶構造と試料合成に関するデータを紹介します。次に、超伝導特性に関するデータを紹介します、最後に、常伝導物性に関するデータを紹介します。

2. 結晶構造と試料合成

2-1. La サイト置換系 $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ (A=Ba, Sr 等)

Bednorz と Müller[1]が発見した銅酸化物高温超伝導体が K_2NiF_4 型の結晶構造 (図 2) を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) であると同定したのは田中ら[3, 4]である。Ba の代わりに Sr を用いた LSCO では、 $x=0.3$ を越える高ホール濃度の焼結体試料の作製も可能であり、格子定数の x 依存性が詳しく調べられている (図 3) [2, 5]。ただし、 $x=0.25$ を越えると空気中の焼結では酸素欠損

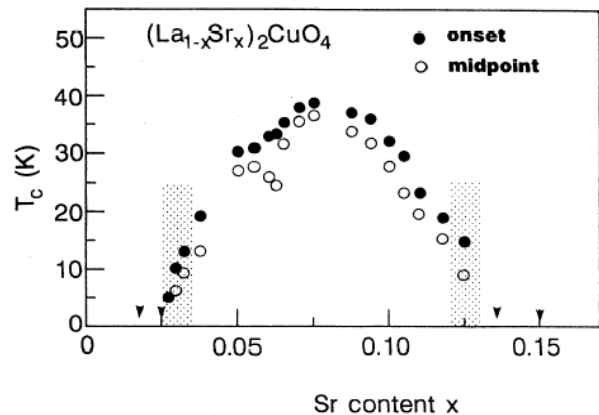


図 1. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の T_c [2]。Sr 濃度は Cu あたり $2x$ 。

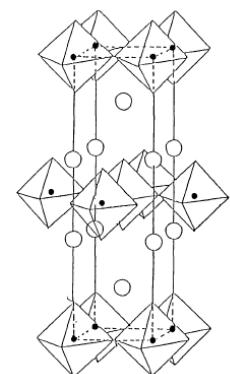


図 2. $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の結晶構造。黒丸は Cu、白丸は La または Ba。八面体の角は酸素。

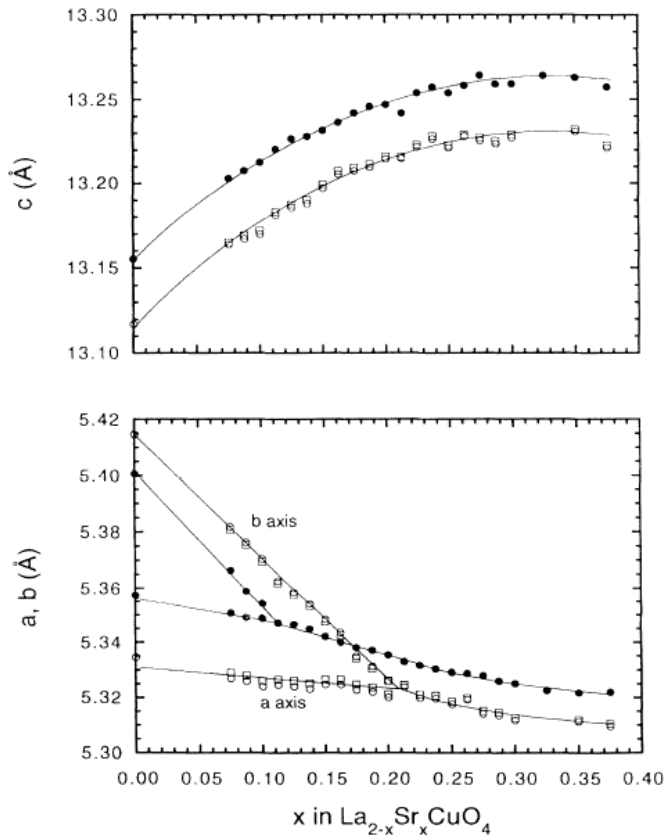


図 3. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の格子定数[5]。

が顕著になるため、焼結後、酸素中でのアニールが必須となる[5]。

LBCO も LSCO も、高温では正方晶（空間群： $I4/mmm$ ）であるが、低温で斜方晶（空間群： $Bmab$ ）に構造相転移する。その相転移温度 T_{d1} は x の増加とともに低下し、 $x=0.2$ あたりを越えると構造相転移は消失する（図 4）[6, 7]。この構造相転移は LaO 面が CuO_2 面より小さいというサイズのミスマッチに起因しており、 La サイトをイオン半径の小さなイオンで部分置換していくと T_{d1} は上昇する。したがって、同じ x の値で比べると、LSCO の T_{d1} は LBCO のそれよりわずかに高い。

LBCO や LSCO の $x=0.2$ あたりを越えたオーバードープ領域の超伝導は高温正方晶の構造で出現しているが、イオン半径の小さな Pr を多量に置換した $\text{La}_{1.15-x}\text{Pr}_{0.85}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、 T_{d1} はさらに上昇し、超伝導の出現する全ホール濃度領域で、構造は低温斜方晶となっている[8]。しかし、高温正方晶と低温斜方晶の違いは、オーバードープ領域における超伝導にそれほど影響しているようには見えない。

LBCO の $x=1/8$ 付近の試料は、上記の構造相転移の他に、低温で正方晶（空間群： $P4_2/nm$ ）に構造相転移する（図 4）[6, 7]。その相転移温度 T_{d2} は、 $x=1/8$ でピークを示し、 $x>1/8$ で低下するように見えたが、後の高分解能 X 線回折実験によれば、 $x>1/8$ でも低下しな

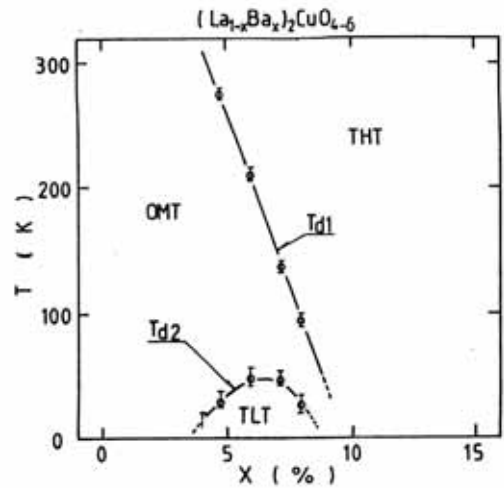


図 4. $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ の相図 [6]。THT は高温正方晶、OMT は低温斜方晶、TLT は低温正方晶。Ba 濃度は Cu あたり 2x。

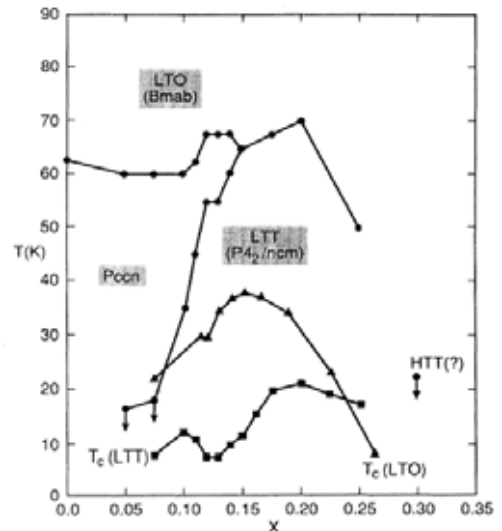


図 5. $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図 [11]。LTO は低温斜方晶、LTT は低温正方晶。

いで、 T_{di} 対 x の直線に到達するようである [9]。この低温正方晶への構造相転移は、LSCO では観測されないが、La サイトをイオン半径の小さなイオンで部分置換すると、LSCO でも観測され [10]、 $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ (図 5) [11] や $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ (図 6) [12] では、LSCO より広い x の範囲で低温正方晶構造が実現している。これらの構造相転移により、高温正方晶ではフラットであった CuO_2 面が低温斜方晶や低温正方晶では波打つようになり (図 7)、低温正方晶構造では超伝導が著しく抑制されている。

$La_{2-x}A_xCuO_4$ ($A=Ba, Sr, Ca$) の多結晶試料は、原料として La_2O_3 、 $ACuO_3$ 、 CuO を用いた通常の固相反応法で合成できるが、Sr では $x=0.30$ 、Ba では $x=0.15$ 、Ca では $x=0.10$ を越えると酸素欠損が顕著になり、良質な試料の合成は難しくなる。

単結晶試料については、 CuO をフラックスとする自己フラックス法で、5mm 程度のもので育成できるが [13]、るつぼからの汚染の問題やフラックスに埋もれた単結晶の取り出しが厄介であるという問題がある。また、214 系は分解熔融型化合物であるので (図 8) [14]、溶剤を用いた溶媒移動型浮遊帯域熔融法 (Traveling-Solvent Floating-Zone 法) で、直径 10mm 程度、長さ 100mm 程度の大型単結晶を育成することができる [15, 16]。しかし、Sr では $x=0.30$ 、Ba では $x=1/8$ [17]、Ca では $x=0.10$ を越えると良質な単結晶の育成は難しい。

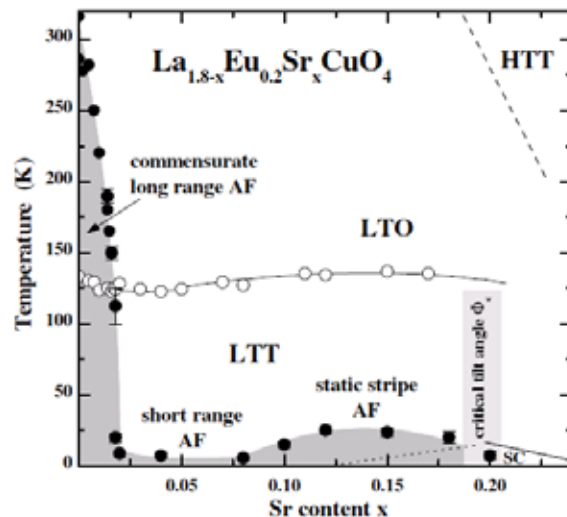


図 6. $La_{1.8-x}Eu_{0.2}Sr_xCuO_4$ の相図 [12]。HTT は高温正方晶、LTO は低温斜方晶、LTT は低温正方晶。

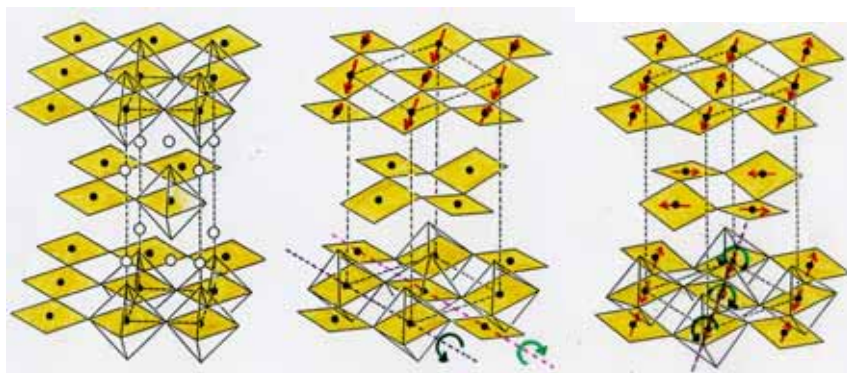


図 7. 高温正方晶 (左)、低温斜方晶 (中)、低温正方晶 (右) における CuO_2 面の波打ちの様子。

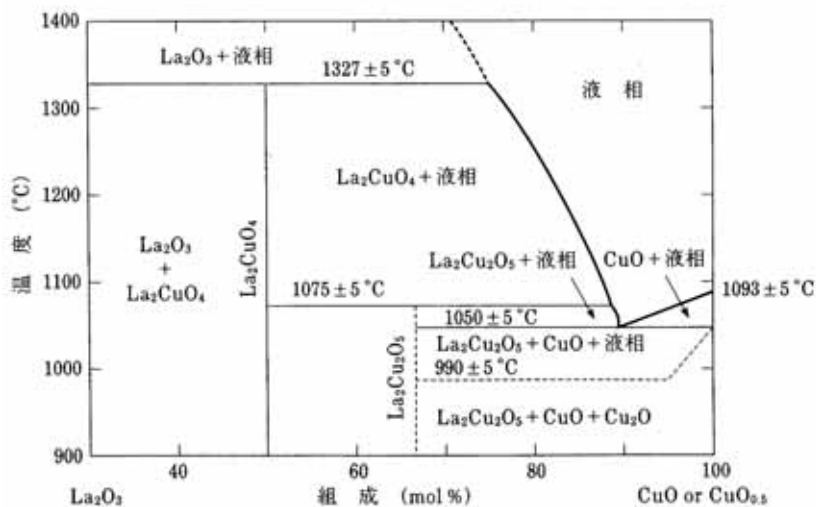


図 8. La_2O_3 - CuO 系の状態図 [14]。

2-2. 過剰酸素系 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

La_2CuO_4 では、LaO面とLaO面の間に過剰酸素が導入されると(図9)、 CuO_2 面にホールがドーピングされ、超伝導が出現する。ただし、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ における過剰酸素量 $\delta=0.01-0.055$ の領域には溶解度ギャップが存在し、 δ 量の異なる2相(δ の小さい相(空間群: $Bmab$)と δ の大きい相(空間群: $Fmmm$))に分離する[18]。図10に、電気化学的酸化によって得られた $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の相図を示す[19]。 δ の大きいところでは、インターカレートされた過剰酸素がステージ構造をとり、各ステージ相の間の δ の領域には溶解度ギャップが存在する。この溶解度ギャップ、すなわち、2相分離はLaサイトをNdやBiで部分置換すると消失し[20-22]、 δ 量によってホール濃度を連続的に変化させた試料を作製することができる。その結果、アンダードーピング領域から最適ドーピング領域にかけては、LSCOと類似の T_c 対 p ($=2\delta$)曲線が得られている[23]。

過剰酸素の導入は、高酸素圧下での熱処理や、電気化学的手法で行うことができる。それゆえ注意しなくてはならないのは、2-1で述べたLSCOやLBCOを酸素中で合成すると、アンダードーピング領域の試料では過剰酸素が導入されてしまうことである。したがって、過剰酸素のないLSCOやLBCOのアンダードーピング試料を作製したい場合には、合成後にアルゴン中でのアニールを施す必要がある[24]。

2-3. 頂点ハロゲン系 $\text{A}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (A=Ca, Sr; X=F, Cl, Br, I)

La_2CuO_4 におけるLaをアルカリ土類金属元素に置き換え、 CuO_2 面の上下の酸素をハロゲン元素に置き換えた $\text{A}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (A=Ca, Sr; X=F, Cl, Br, I)も、 Cu^{2+} の CuO_2 面を持つ K_2NiF_4 型の化合物である(図11)。ただし、X=Fの場合には T' 構造をとり、過剰フッ素が導入されると K_2NiF_4 型になる。したがって、 CuO_2 面にホールがドーピングされた $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ や $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [25]、また、 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ [26]は、LSCOと同程度の T_c を持つ超伝導を示す。一方、リチウムのインターカレーションによって CuO_2 面に電子がドーピングされた $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (X=Br, I)も超伝導を示すが、最高の T_c は8K程度である[27, 28]。同じ結晶構造を持っていても、ホールドーピング型と電子ドーピング型で T_c が大きく異なることは興

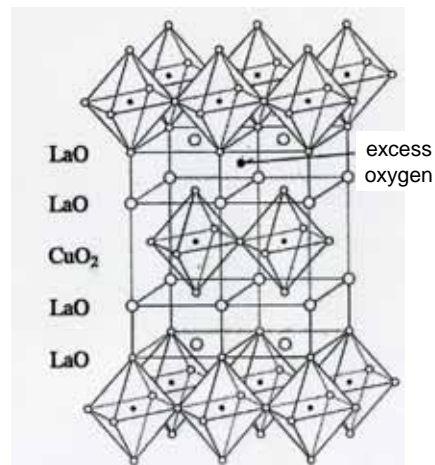


図9. $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の結晶構造。

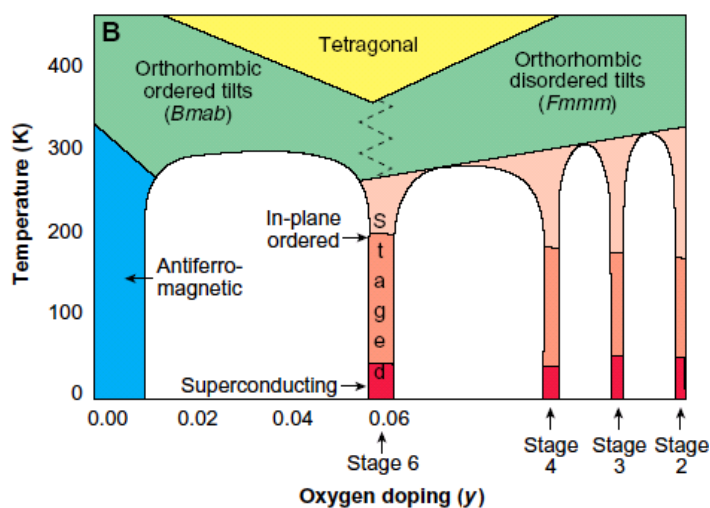


図10. $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ の相図[19]。 $y=\delta$ 。

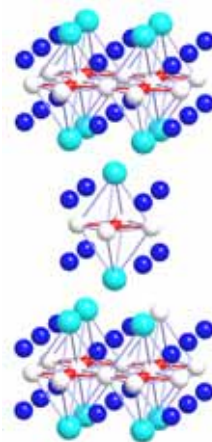


図11. $\text{A}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ (A=Ca, Sr; X=F, Cl, Br, I)の結晶構造。

味深い。

$\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ と $\text{Ca}_{2-x}\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ の試料は超高压合成法で作製され、単結晶も育成できる。この単結晶は劈開性がよいため、走査型トンネル顕微鏡像を得ることができ、電子状態の不均一性や秩序に関する研究が行われている [29, 30]。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{F}_{2+\delta}$ の試料は、固相反応法で作製した Sr_2CuO_3 (Cu-O-Cu の 1 次元鎖を持つ化合物) を低温で $\text{N}_2\text{-F}_2$ ガス気流中でアニールするか、あるいは、大気中で NH_4F と反応させることによって得られる。また、 $\text{Li}_x\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ の試料は、固相反応法で作製した $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{X}_2$ に対して Li インターカレーションを行なうことによって得られるが、空気中に放置すると分解してしまう。

3. 超伝導特性

214 系の超伝導状態も、他の銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態と同様に、その特徴を次のようにまとめることができる。(1) T_c が高いがゆえに、コヒーレンス長が短い。(2) 2 次元の異方性が強いがゆえに、コヒーレンス長も異方的である。(3) 最適ドープの超伝導相における電子対の対称性が d 波的 ($d_{x^2-y^2}$) であるがゆえに、エネルギーギャップが異方的で、節を伴う 4 回対称性を示す。

超伝導状態に磁場を印加すると、従来型の超伝導体では、下部臨界磁場 H_{c1} と上部臨界磁場 H_{c2} において状態が大きく変化するが、銅酸化物高温超伝導体では、超伝導のゆらぎが大きいため H_{c2} が明瞭でなくなり、しかも、 H_{c1} と H_{c2} の間の混合状態において、いくつかの相が複雑に現れてくる (図 12) [31]。

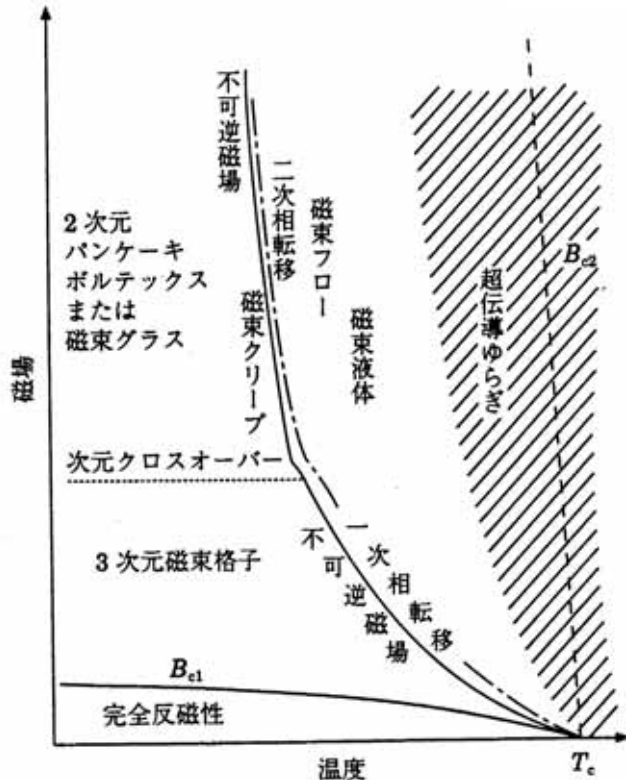


図 12. 高温超伝導体の混合状態の相図 [31]。一次相転移と二次相転移のラインは磁束融解磁場。 B_{c1} と B_{c2} はそれぞれ H_{c1} と H_{c2} 。

3-1. 上部臨界磁場 H_{c2} とコヒーレンス長 ξ

上部臨界磁場 H_{c2} は、一定磁場下における電気抵抗率の温度変化から見積もることができる。図 13 に、LSCO 単結晶薄膜の磁場中における CuO_2 面 (ab 面) 内の電気抵抗率の温度変化を示す [32]。磁場を CuO_2 面に垂直に (c 軸方向に) 印加した場合、アンダードープ領域の $x=0.08, 0.10$ の試料では、超伝導転移曲線が磁場の増加とともにブロードになっていることがわかる。この現象は、試料に印加した磁場の方向と電流方向のなす角度で整理できるものではなく、磁場を CuO_2 面に垂直に印加した場合に顕著である [33]。したがって、磁束線に働くローレンツ力に起因しているものではなく、c 軸方向のコヒーレンス長が極端に短い 2 次元性の強い超伝導に起因した大きな超伝導ゆらぎによるものと理解されている。それゆえ、超伝導の 2 次元性が弱くなるオーバードープ領域の試料では、磁場によるブロードニング現象は弱くなり、従来型の超伝導体と同様

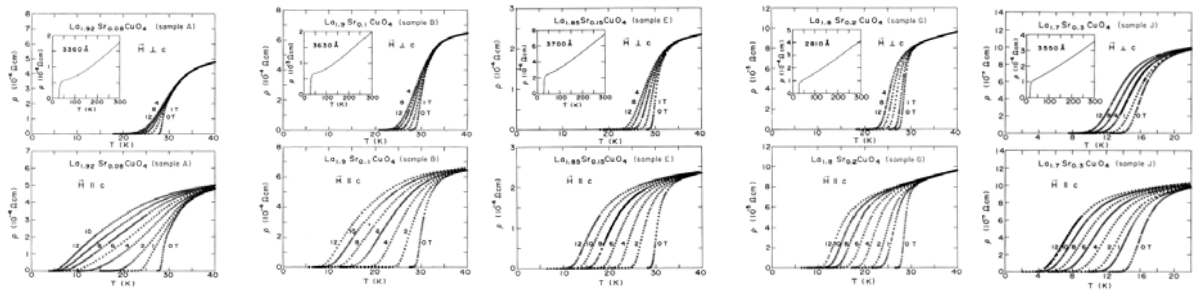


図 13. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶薄膜の磁場 (0-12T) 中における電気抵抗率の温度依存性[32]。左から、 $x=0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30$ 。上段は磁場を CuO_2 面に印加した場合、下段は磁場を CuO_2 面に垂直に印加した場合。

に、超伝導転移曲線は磁場の増加とともに平行に低温側に移動している。

超伝導ゆらぎの効果が大きいブロードな超伝導転移曲線からゆらぎを無視した平均場としての H_{c2} を決めるのは難しいが、電気抵抗率がノーマル状態における電気抵抗率の値の半分まで落ちた温度で H_{c2} を定義するのが一般的である。このようにして求めた H_{c2} の温度依存性を図 14 に示す[34]。磁場が CuO_2 面に平行な場合と垂直な場合で大きな異方性があるが、その2次元的な異方性はアンダードープ領域ほど大きく、オーバードープ領域になるにつれて小さくなっている。 dH_{c2}/dT から求めた絶対零度における Ginzburg-Landau (GL) のコヒーレンス長 $\xi_{ab}(0)$ (ab 面内) と $\xi_c(0)$ (c 軸方向)、および、超伝導ゆらぎの解析から求めたコヒーレンス長を表 1 に示す[34]。いずれも、 $\xi_{ab}(0)$ の値はホール濃度あまり依らないが、 $\xi_c(0)$ の値はホール濃度の増加とともに大きくなり、2次元的な異方性 $\xi_{ab}(0)/\xi_c(0)$ の値はホール濃度の増加とともに小さくなっている。最適ドープあたりの試料では、 $\xi_{ab}(0)/\xi_c(0)$ の値は 14 くらいであり、Bi 系に比べれば小さく、123 系に比べれば大きい。

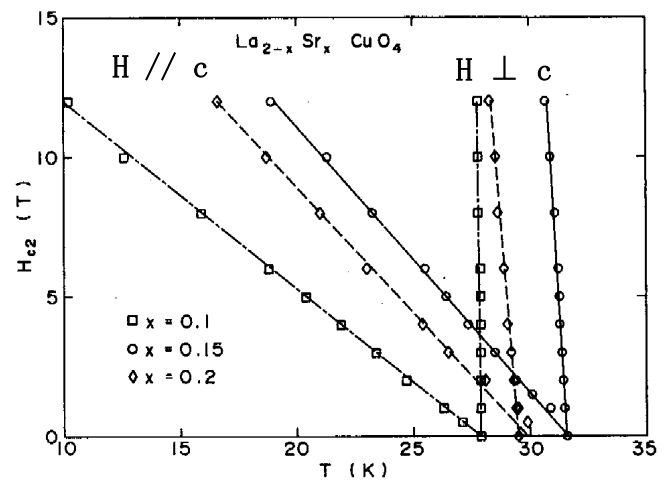


図 14. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶薄膜 ($x=0.1, 0.15, 0.2$) の H_{c2} の温度依存性[34]。

表 1. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶薄膜 ($x=0.1, 0.15, 0.2$) の T_c と dH_{c2}/dT と、この値から求めた絶対零度における GL コヒーレンス長 $\xi_{ab}(0)$ と $\xi_c(0)$ [34]。括弧内の値は、超伝導ゆらぎの解析から求めたもの。

x	T_c^{MF} [K]	$-dH_{c2}^c/dT _{T=T_c}$ [T/K]	$-dH_{c2}^c/dT _{T=T_c}$ [T/K]	$\xi_{ab}(0)$ [Å]	$\xi_c(0)$ [Å]	$\xi_{ab}(0)/\xi_c(0)$
0.1	27.9 [29.1]	100	0.67	42.0[31.5]	0.28[0.9]	149[35]
0.15	31.6 [31.6]	13.9	0.98	32.6[32]	2.31[2.2]	14.1[14.5]
0.2	29.5[30.4]	10.53	0.90	35.2[33]	3.01[2.4]	11.7[13.8]

H_{c2} の磁場角度依存性に関しては、 CuO_2 面から c 軸方向への角度依存性は有効質量モデルでよく記述でき、 CuO_2 面内の角度依存性は4回対称性を示している (図 15) [35]。後者は d 波超伝導ルギーギャップの4回対称性を反映しているものと解釈されている。

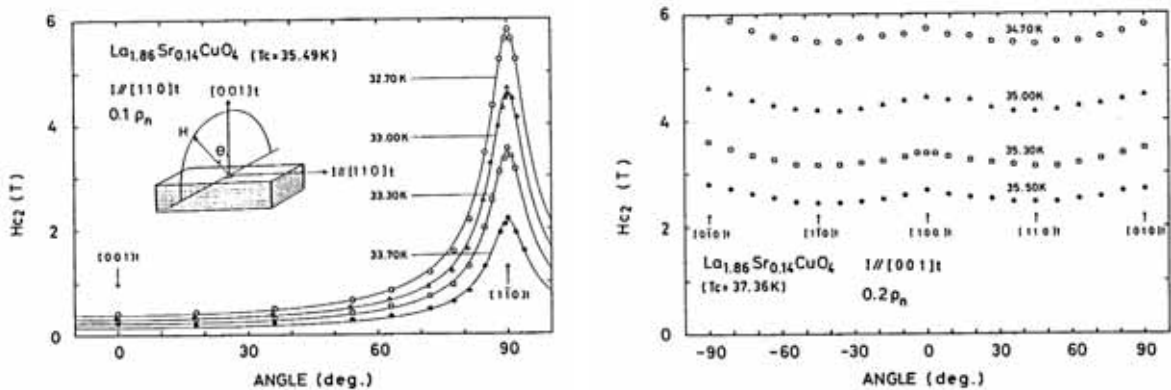


図 15. $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ 大型単結晶の T_c 近傍の種々の温度における H_{c2} の磁場角度依存性 [35]。(左) c 軸方向から CuO_2 面方向への角度依存性。(右) CuO_2 面内の角度依存性。

3-2. 下部臨界磁場 H_{c1} と磁場侵入長 λ

下部臨界磁場 H_{c1} の信頼できる測定データは極めて少ないが、内藤ら [36] は、LSCO の $x=0.14$ の大型単結晶を用いて磁化曲線を測定し、Bean の臨界状態モデルに基づいて解析し、信頼性の高い H_{c1} の値を得ている (図 16)。

H_{c1} から磁場侵入長 λ を見積もることができ、また、ミュオンスピン緩和 (μSR) の実験からも λ を見積もることができるが [37, 38]、Li ら [39] は、大型単結晶の磁化の測定から、 ab 面内の磁場侵入長 $\lambda_{ab}(0)$ の信頼性の高い値を得ている (表 2)。

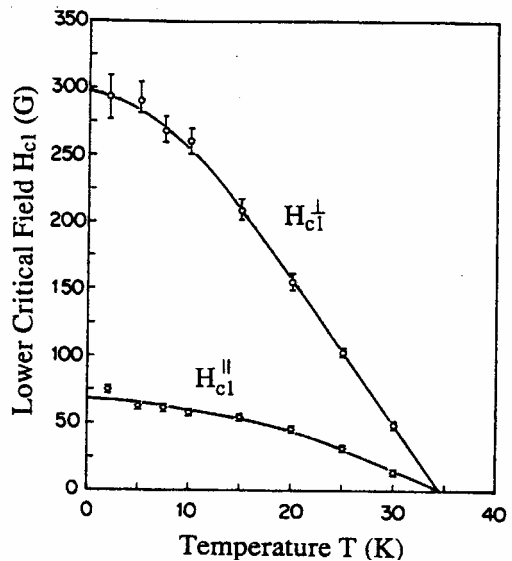


図 16. $\text{La}_{1.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_4$ 大型単結晶の H_{c1} の温度依存性 [36]。 \parallel は磁場を CuO_2 面に平行に、 \perp は磁場を CuO_2 面に垂直に印加した場合。

表 2. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ 大型単結晶の T_c 、絶対零度における ab 面内の磁場侵入長 $\lambda_{ab}(0)$ 、熱力学的臨界磁場 $H_c(0)$ 、GL パラメータ κ [39]。Sr 濃度は Cu あたり $2x$ 。

Sample	Sr content x		T_c (K)		$\lambda_{ab}(0)$ (\AA)		$H_c(0)$ (Oe)	κ
	Nominal	ICP	Onset	Mean field ^a	Hao <i>et al.</i> ^b	London ^c		
A	0.05	0.046	26.2	28.20 ± 0.55	4400 ± 20	4920 ± 30	1430	119
B	0.0625	0.059	32.4	32.10 ± 0.20	3730 ± 30	4450 ± 70	1430	85
C	0.085	0.077	35.1	34.40 ± 0.15	2545 ± 40	3010 ± 15	2510	70
D	0.10	0.090	29.8	29.80 ± 0.10	2830 ± 20	3135 ± 75	2170	75

3-3. 不可逆磁場 H_{irr} と磁束融解磁場 H_m

磁化が磁場や温度の変化に対して不可逆的に振舞い始める磁場のことを不可逆磁場 H_{irr} と呼び、 H_{irr} より低い磁場では磁束線が試料中の欠陥等にピン止めされている。したがって、 H_{irr} は試料の純度等に依存する量ではあるが、銅酸化物高温超伝導体では熱によるゆらぎが大きいために、 H_{irr} は H_{c2} よりかなり低い (図 12)。214 系では超伝導の発見直後に早くも H_{irr} の存在が認識され [40]、 H_{irr} の温度依存性が測定されている [40, 41]。

その後、 H_{irr} より少し高い磁場や温度で、磁束線が格子を組んだ磁束固体の状態からそれが融解した磁束液体の状態への 1 次相転移が、良質な単結晶試料で観測されるようになった。この磁束融解磁場 H_m は電気抵抗や磁化のとびとして観測される。実際、LSCO の単結晶でも H_{irr} と H_m が明瞭に観測されており (図 17)、 H_{irr} と H_m の温度依存性は、いずれも下に凸の形をしている (図 18) [42]。 H_m は物質固有の量であり、2 次元的異方性が小さい系ほど高温高磁場で観測されている。一方、 H_{irr} は上で述べたように物質固有の量ではなく、その上限値は H_m であると理解されている (図 12)。

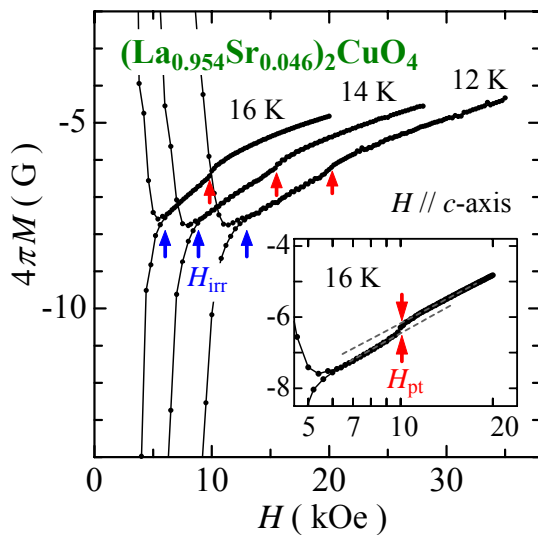


図 17. $La_{1.908}Sr_{0.092}CuO_4$ 単結晶の磁化で見た H_{irr} と H_m (H_{pt} と記載) [42]。

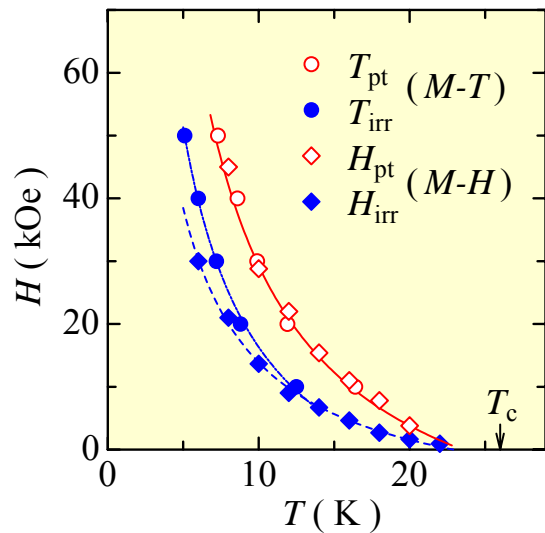


図 18. $La_{1.908}Sr_{0.092}CuO_4$ 単結晶の H_{irr} と H_m (H_{pt} と記載) の温度依存性 [42]。

3-4. 臨界電流密度 J_c

214 系における臨界電流密度 J_c の測定データは極めて少ない。214 系の発見直後に、LSCO の $x=0.15$ の組成のものを金属チューブに入れて線引きして得られた直径 1.3mm の超伝導線において、4.2K で $50A/cm^2$ (criterion: $100nV/mm$) との報告がある [43]。また、アーク溶解で作製した高密度の LSCO ($x=0.2$) 試料では、4.2K において、ゼロ磁場で $21.1A/cm^2$ 、8.75T の磁場下で $16.8A/cm^2$ と記録されている [44]。

磁化のヒステリシスから J_c を見積も

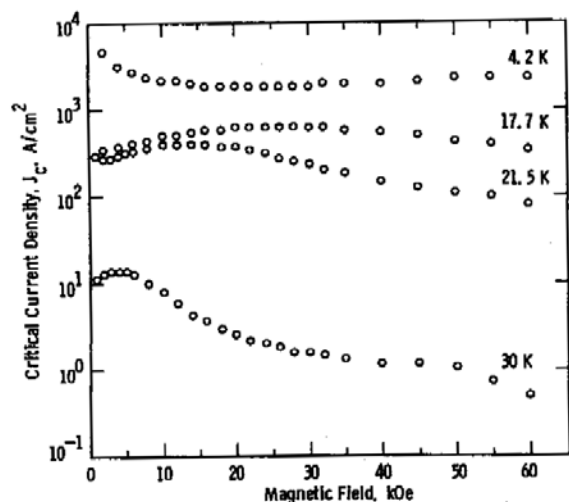


図 19. $La_{1.8}Sr_{0.2}CuO_4$ 高密度バルク試料の磁化から見積もった J_c の磁場依存性 [45]。

ることもでき、LSCO ($x=0.2$) の高密度 (85%) バルク試料を用いて、 J_c の磁場依存性が得られている (図 19) [45]。また、3-2 で紹介した内藤ら [36] は、LSCO の $x=0.14$ の大型単結晶を用いて磁化曲線を測定し、Bean モデルに基づいて解析し、 ab 面内と c 軸方向について、 H_{c1} 付近における J_c を見積もっている (図 20)。

3-5. T_c に対する元素置換効果

銅酸化物高温超伝導体では、超伝導を担っている CuO_2 面の Cu を他の元素で置換すると、 T_c が著しく低下する。図 21 に、LSCO における結果を示す [46]。磁気モーメントをもつ Ni よりも非磁性の Zn の方が T_c を著しく低下させていることが分かる。これは、従来型の金属超伝導体における振る舞いと異なり、銅酸化物における超伝導発現機構を研究する上でも重要な結果である。

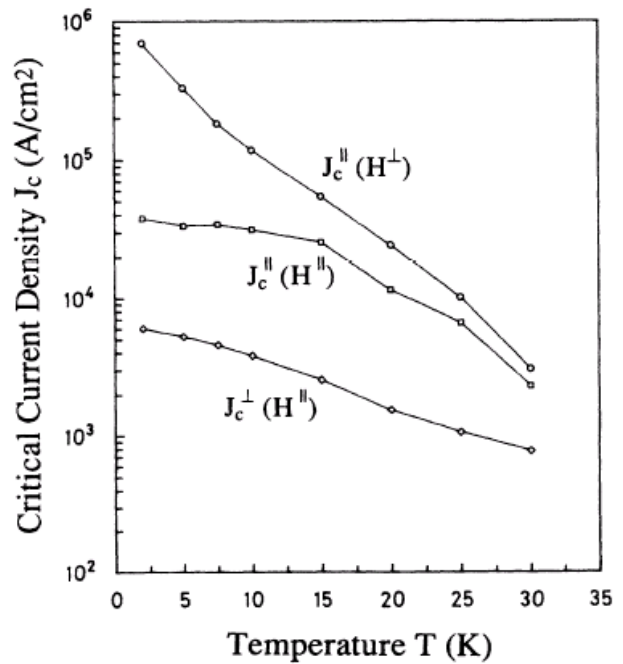


図 20. $La_{1.86}Sr_{0.14}CuO_4$ 大型単結晶の磁化から見積もった H_{c1} 付近における J_c の磁場依存性 [36]。

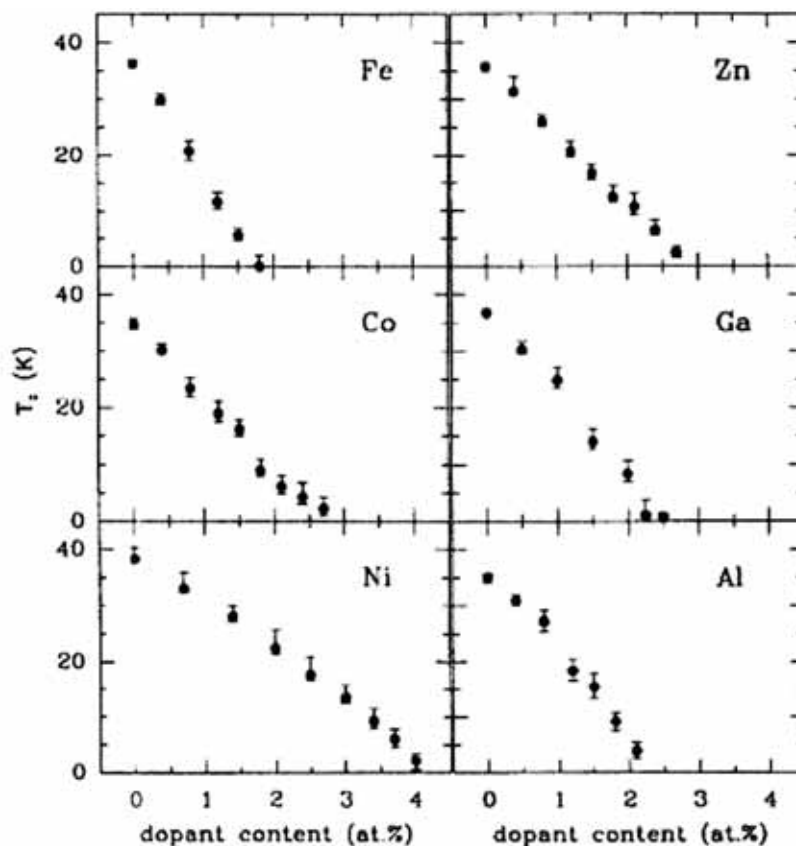


図 21. $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-x}M_xO_4$ ($M=Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Al$) の T_c の M 濃度依存性 [46]。

4. 常伝導物性

214系の常伝導状態も、他の銅酸化物高温超伝導体の常伝導状態と同様に、その特徴を次のようにまとめることができる。図22のように、高温から異常金属相と呼ばれる相が発達し、そこでは、(1)電気抵抗率の温度 T 依存性が、最適ドープ領域では T^1 であり、オーバードープ領域では T^2 である。(2)ホール係数がホール濃度に依存し、さらに、強い温度依存性を示す。(3)スピン格子緩和時間 T_1 がKorringa則に従わず、 $1/(T_1T)$ が低温で増大する。(4)アンダードープ領域では、 T_c よりも高温で、擬ギャップ相と呼ばれる、フェルミ面の状態密度が減少していると思われる相が発達する。

これらの振る舞いを理解するためのモデルが、大別すると、ふたつ提唱されている。ひとつは、 $x=0$ の反強磁性モット絶縁体相を出発点として、電子相関の効果を重視し、 CuO_2 面の電子の低エネルギー励起をホロン(電荷 $=+e$; スピン $=0$)とスピノン(電荷 $=0$; スピン $=1/2$)と呼ばれる準粒子で記述した t - J モデルである。もうひとつは、高ホール濃度のノーマル金属相を出発点として、フェルミ液体論に基づいて反強磁性的スピンゆらぎを考慮したモデルである。いずれのモデルも、超伝導の発現と常伝導状態における異常な物性がある程度説明することに成功しているが、ここではこれ以上言及しない[47]。

4-1. 電気抵抗率

図23に、高木ら[2]によるLSCO多結晶試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。 $x=0$ の試料はモット絶縁体であり、温度の低下とともに電気抵抗率が増大している。200K

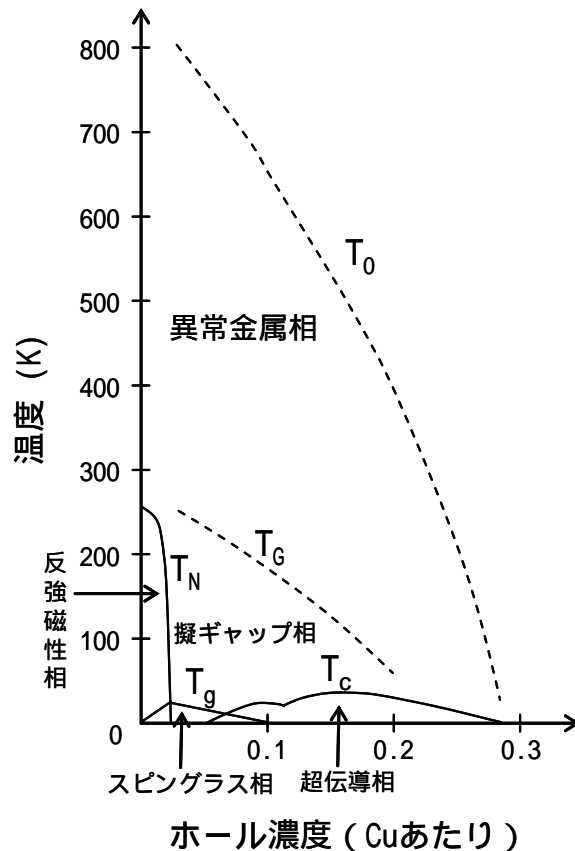


図22. ホールドープ型銅酸化物高温超伝導体の一般的な相図。

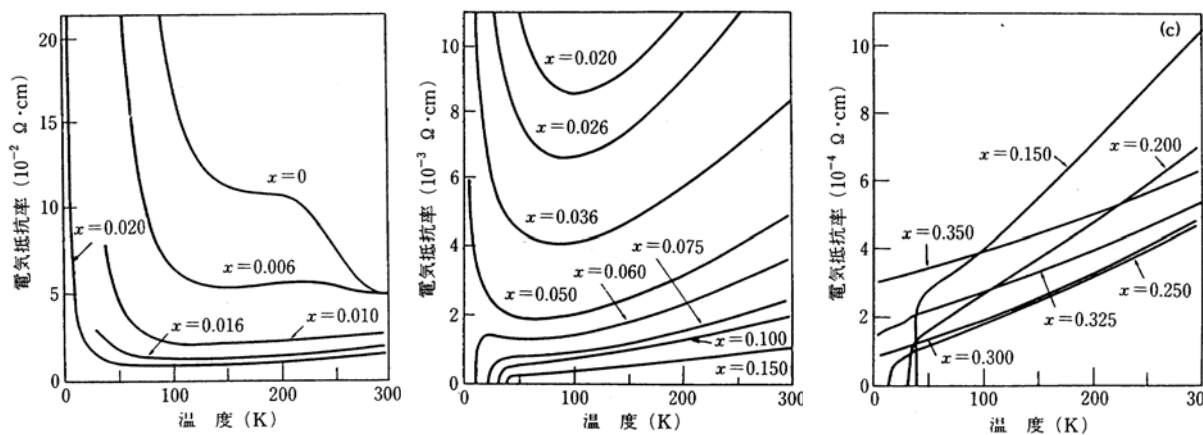


図23. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 多結晶試料の電気抵抗率の温度依存性[2]。

あたりに見られるキックは、反強磁性転移に因るものである。少しでも過剰酸素が入っていると、2-2で指摘したように、ホール濃度がゼロでなくなり、反強磁性転移温度も低下するので、 $x=0$ 付近の試料の作製には注意を要する。 x の増加とともに動けるホールの数が増加するので、電気抵抗率が低下し、金属的な振る舞いに変わっている。電気抵抗率は異方的であり、 ab 面内の電気抵抗率 ρ_{ab} は c 軸方向の電気抵抗率 ρ_c に比べて1桁以上小さいが、多結晶試料の電気抵抗率はほぼ ρ_{ab} を見ているものと考えられる。実際、良質な単結晶試料を用いて測定した ρ_{ab} (図24) [48, 49]は、多結晶試料の電気抵抗率とよく対応している。

LSCO の電気抵抗率を 1000K 近くの高温度まで測定すると、実は、アンダードープ領域の試料でも高温では T^1 で変化しており、ある温度から低温で電気抵抗率が著しく減少し、 T^1 の振る舞いからずれる (図25) [50]。この現象は単結晶薄膜試料における ρ_{ab} でもクリアに観測されており [51]、 T^1 からずれる温度は図22に示した異常金属相が始まる温度 T_0 と解釈されている。また、図22における擬ギ

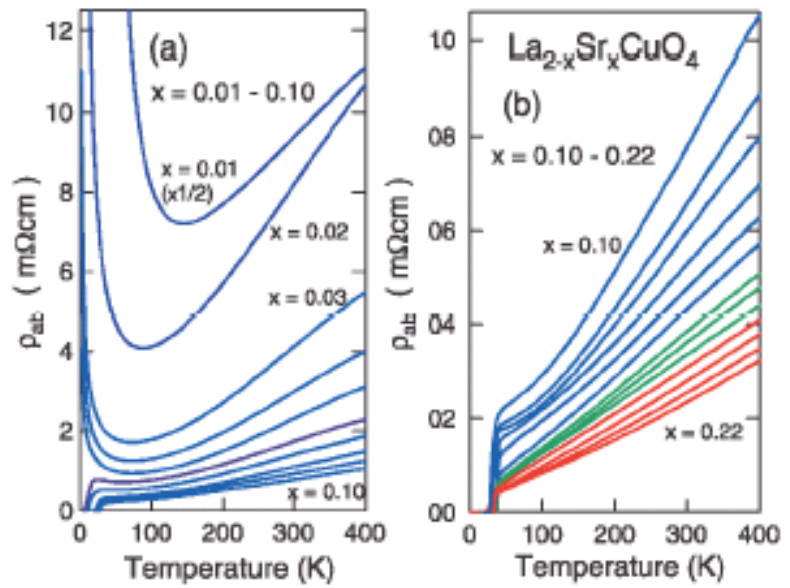


図24. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶における ab 面内の電気抵抗率の温度依存性 [49]。

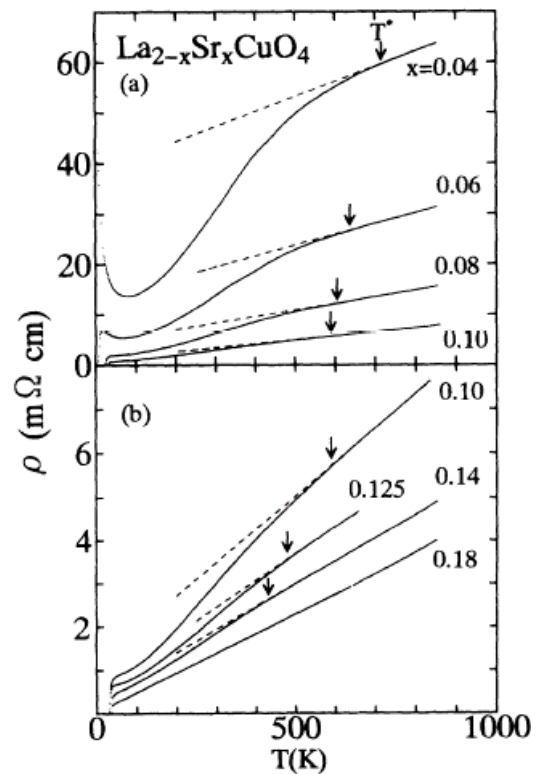
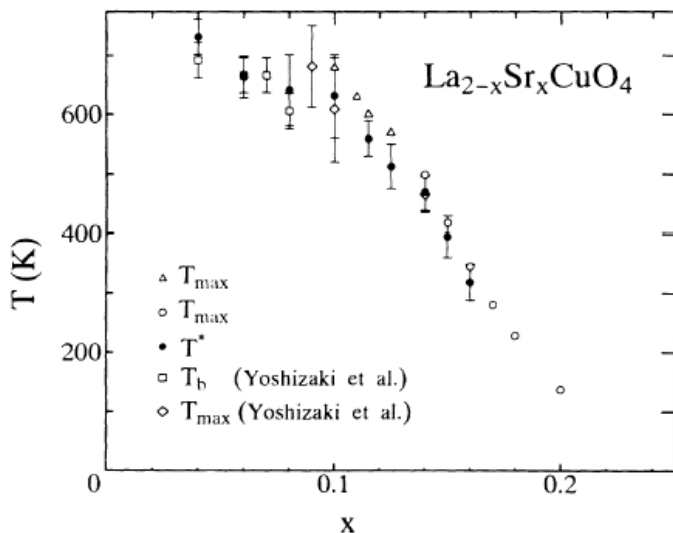


図25. (上) 高温まで測定した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 多結晶試料の電気抵抗率の温度依存性と、(左) 電気抵抗率が T^1 からずれる温度の x 依存性 [50]。磁化率が最大を示す温度もプロットしている。



ヤップ相が始まる温度 T_G は、さらに低温における ρ_{ab} の温度依存性の変曲点に対応しているようである[49]。

低温で超伝導にならなかった場合の常伝導状態における電気抵抗率の振る舞いも、磁場や Zn 置換によって超伝導を壊して調べられている。LSCO のオーバードープ領域では、低温で従来型の金属超伝導体と同様に金属的な残留抵抗を示すが、アンダードープ領域では、低温で半導体的に上昇し、キャリアの局在効果が現れている[52, 53]。

4-2. ホール係数

図 26 に、LSCO 多結晶試料のホール係数を示す[2]。その符号は正であり、値は x の増加とともに減少するが、 $x=0.3$ あたりで符号が負に変わる。したがって、 x の増加とともに、ホール濃度が増大し、オーバードープ領域で主たるキャリアが電子に変わること示唆している。ここで注目すべきことは、アンダードープ領域のホール係数がバンド理論から期待される電子キャリア濃度 $(1-x)/Cu$ でなく、モット絶縁体にドーパされたホール濃度 x/Cu で整理できることである。また、通常の金属とは異なり、ホール係数の温度変化が大きいことである[2]。より詳細なデータは単結晶を用いて得られている(図 27)[54]。ホール係数を 1000K の高温まで測定すると、ホール係数の絶対値は通常の金属並みの小さな値に落ち着いている(図 28)[55]。種々の x におけるホール係数の温度依存性にはスケーリング則がよく成り立っており、 T_0 から低温で、ホール係数が異常に大きくなっていると見てよさそうである(図 29)[56]。このような、ホール係数の異常な温度変化については、フェルミ液体論に基づいた理解もなされている[57]。

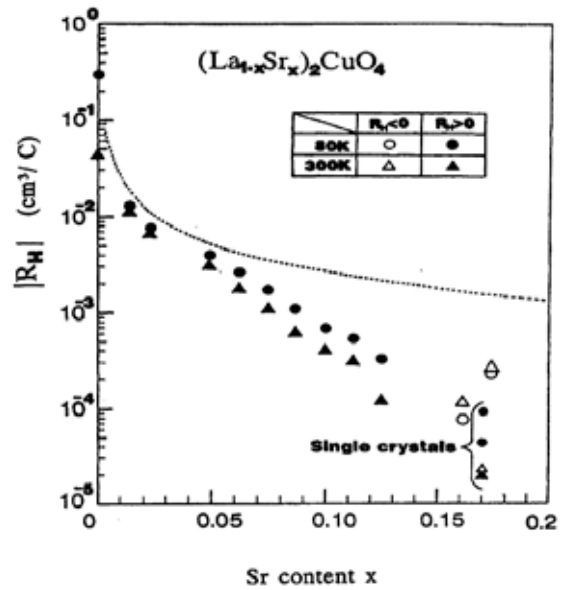


図 26. $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ 多結晶試料の 300K と 80K のホール係数の x 依存性[2]。Sr 濃度は Cu あたり $2x$ 。

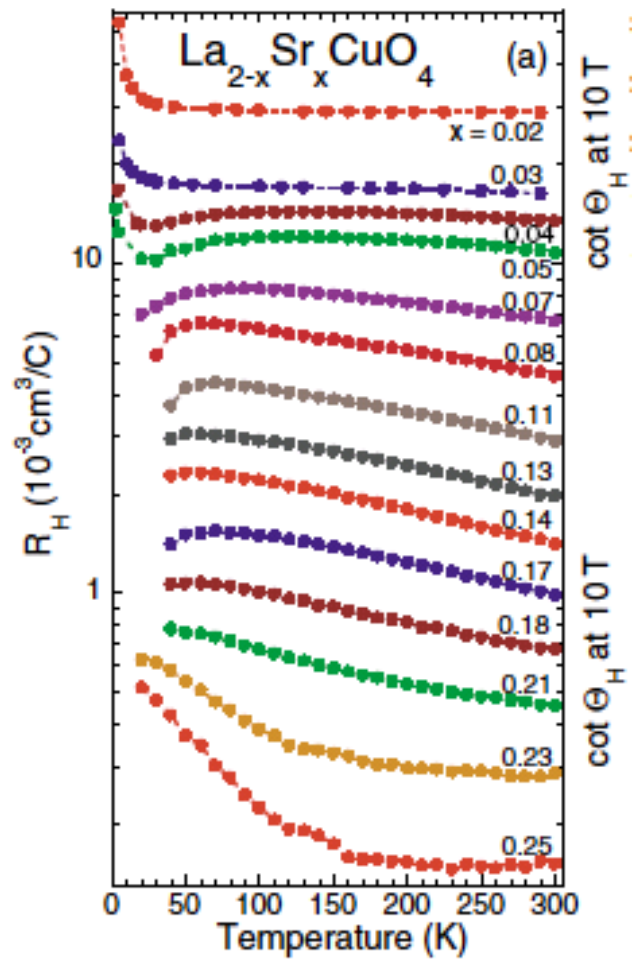


図 27. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 単結晶のホール係数の温度依存性[54]。

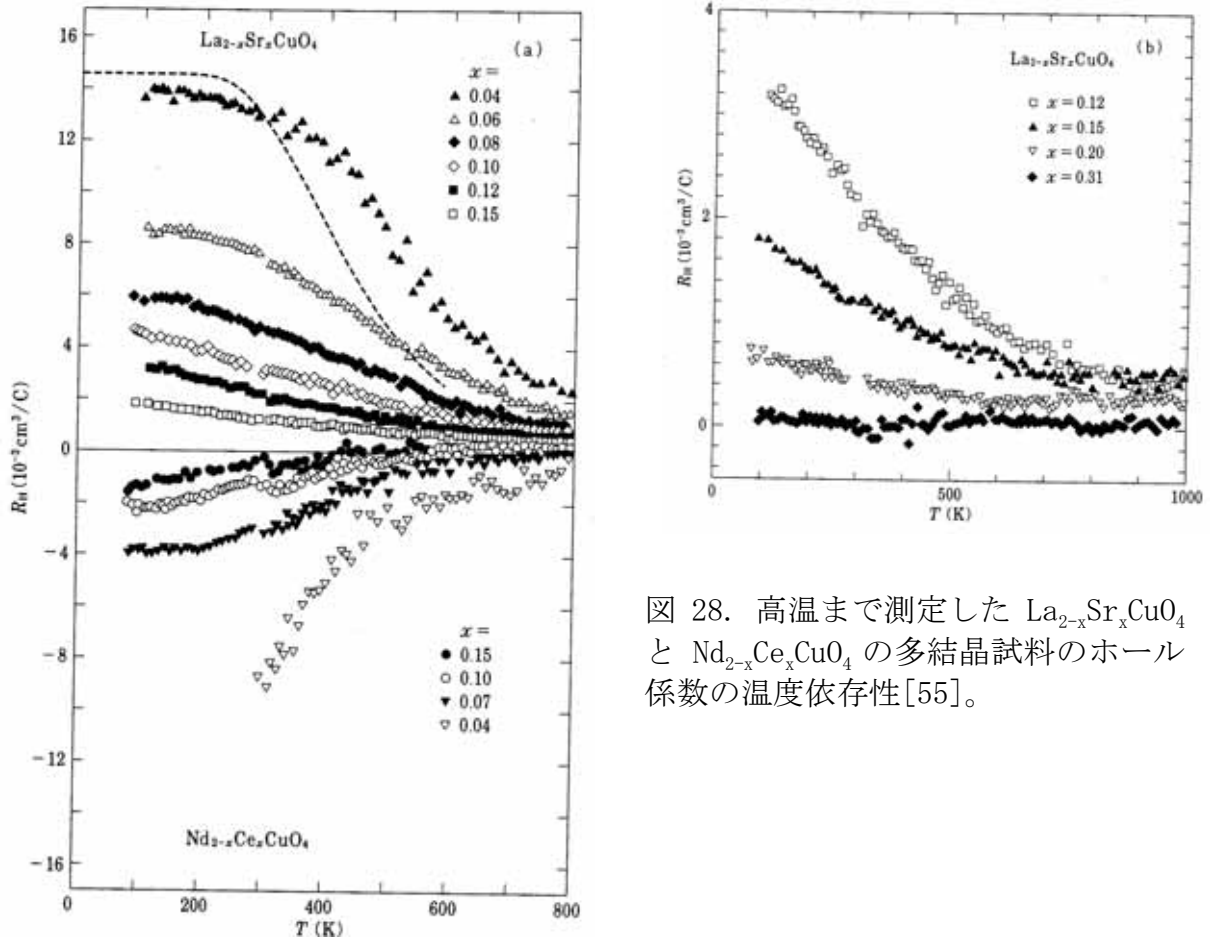


図 28. 高温まで測定した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の多結晶試料のホール係数の温度依存性[55].

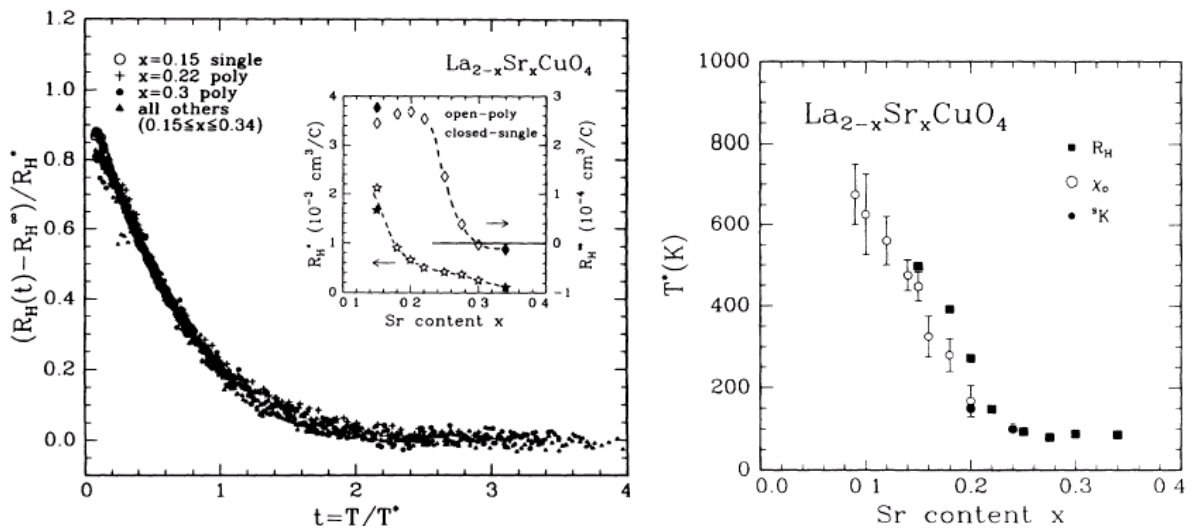


図 29. (左) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のホール係数の温度依存性のスケーリングと、(右) ホール係数、磁化率、ナイトシフトから見た特性温度[56].

4-3. ゼーベック係数

図 30 に、佐藤ら[55]による LSCO 多結晶試料の広い温度範囲におけるゼーベック係数の測定結果を示す。ゼーベック係数は、ホール係数と類似のキャリアに関する情報を与えるが、実際、ホール係数の振る舞い(図 28)とよく似ており、フェルミ液体論に基づいた理解もなされている[57]。また、銅酸化物高温超伝導体における 290K のゼーベック係数の値とホール濃度の間にはほぼユニバーサルな関係(図 31)が成り立っていることが経験的に知られており、ゼーベック係数の測定からおおよそそのホール濃度を見積もることができる[58]。

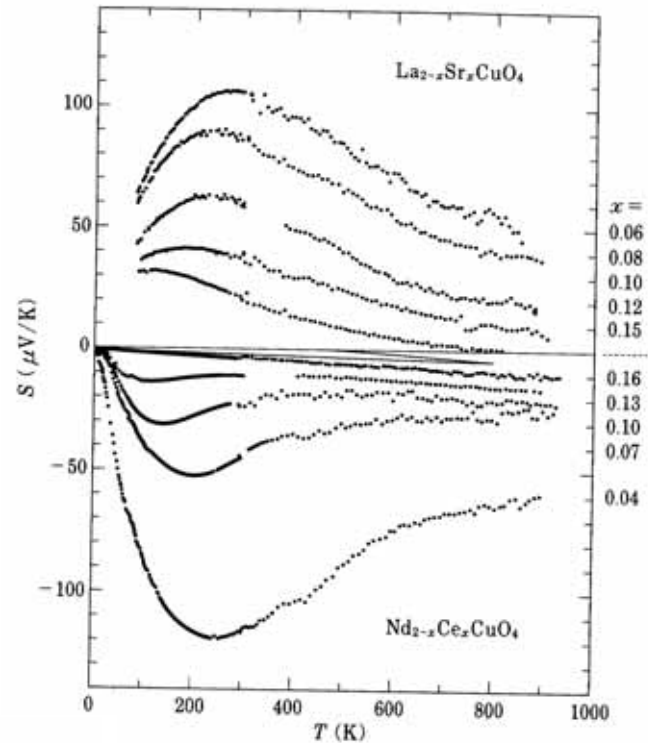


図 30. 高温まで測定した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の多結晶試料のゼーベック係数の温度依存性[55]。

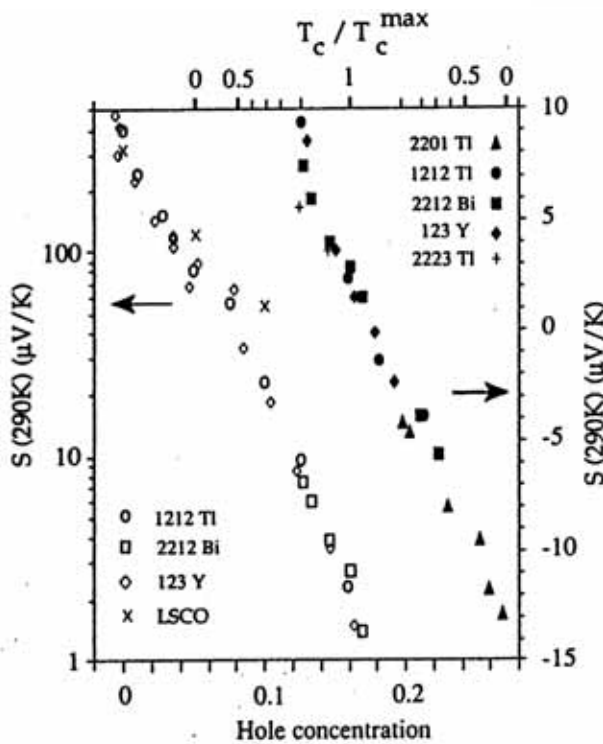


図 31. 各種銅酸化物高温超伝導体における 290K のゼーベック係数とホール濃度の関係[58]。

4-4. ネルンスト係数

ネルンスト係数とは、試料の x 方向に温度差 $\nabla_x T$ をつけ、 z 方向に磁場 H_z を印加したときに y 方向に発生する電場 E_y の大きさを示す係数(正式には、ネルンスト-エッティングハウゼン係数)であり、 $E_y / (H_z \nabla_x T)$ で与えられる。一般に、常伝導状態ではそれほど大きくはないが、第二種超伝導体の混合状態では大きな値を示すことが知られている。混合状態の試料内に温度差ができると、磁束線の大きさ(渦電流の直径)は λ に比例するので、高温側の磁束線は低温側の磁束線より大きくなる。そして、磁束線間には斥力

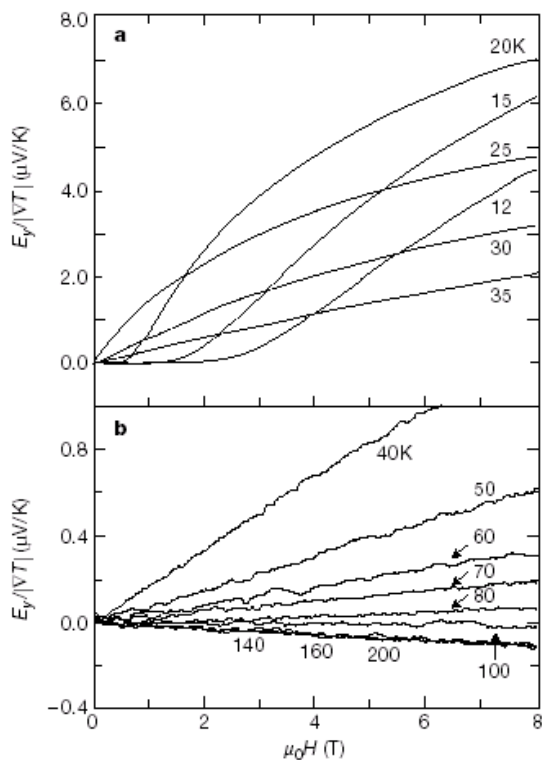


図 32. $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CuO}_4$ のネルンスト係数の磁場依存性[59]。

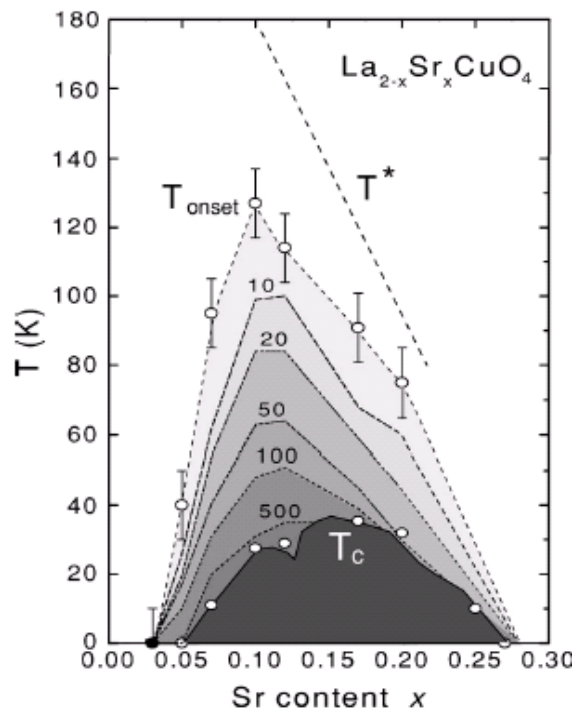


図 33. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるネルンスト係数の等高線[60]。

が働くので、磁束線は高温側から低温側に移動する。磁場中で磁束線が移動するとローレンツ力により磁場方向と移動方向の両方に垂直な方向に電場が発生する。これがネルンスト効果であり、原理はホール効果と似ている。

LSCO をはじめとする銅酸化物高温超伝導体では、 T_c より遙かに高い温度からネルンスト効果が顕著に観測されており、磁束線が高温でも存在していることを示唆している (図 32) [59]。しかも、ネルンスト効果が顕著になり始める温度が T_c にほぼ対応していることから、擬ギャップ相は、電子対が一部形成されて、超伝導がゆらいでいる状態であるとする解釈も可能である (図 33) [60]。

4-5. 熱伝導率

LSCO の熱伝導率については、広いホール濃度域の単結晶試料について、安藤らによって報告されている (図 34) [61] (図 35) [62]。

熱伝導は超伝導状態においても準粒子の情報を提供できる輸送現象であり、極低温の超伝導状態

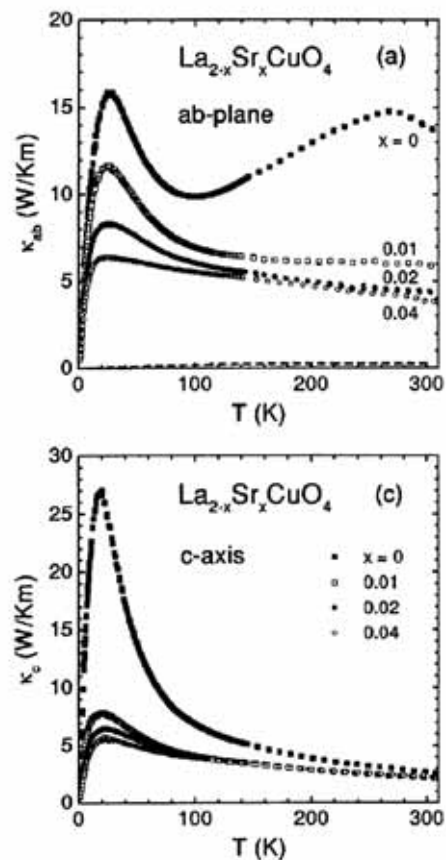


図 34. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の(上)ab 面内と(下)c 軸方向の熱伝導率の温度依存性[61]。

における熱伝導率も LSCO の単結晶試料について報告されている (図 36) [63]。T³に比例するフォノンによる熱伝導の他に、T¹に比例する電子的な熱伝導成分が、超伝導を示す x>0.05 の試料で存在し、x の増加とともに増大している。しかし、この電子的な熱伝導成分の大きさのホール濃度依存性については、単純な d 波超伝導の理論では説明できていない。

また、d 波超伝導体に磁場を印加すると、準粒子が磁束の渦電流から受けるドップラー効果 (Volovik 効果) によりフェルミ面における準粒子の状態密度が成長するので、準粒子が運ぶ熱伝導の増加が期待される。実際、LSCO のオーバードープ領域では、極低温での熱伝導率が磁場によって増大している。しかし、LSCO のアンダードープ領域では、極低温での熱伝導率が磁場によって減少しており、磁場による準粒子の局在効果によるものであると解釈されている [62]。

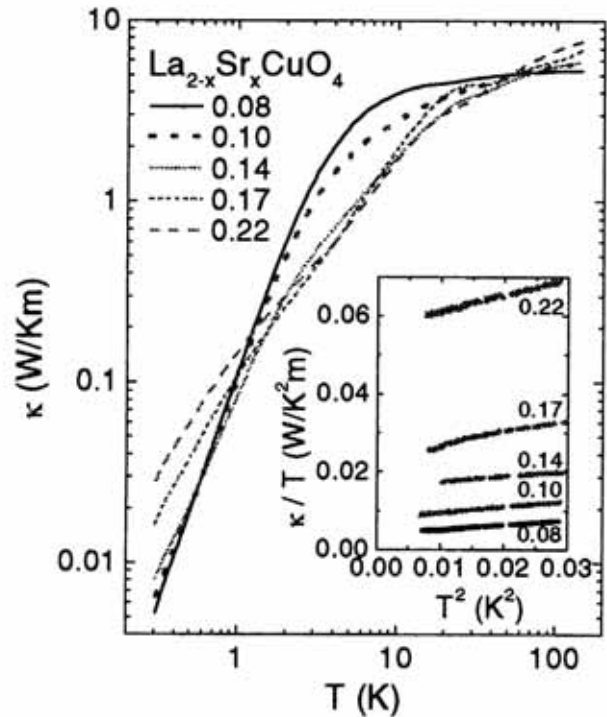


図 35. La_{2-x}Sr_xCuO₄ における ab 面内の熱伝導率の温度依存性 [62]。

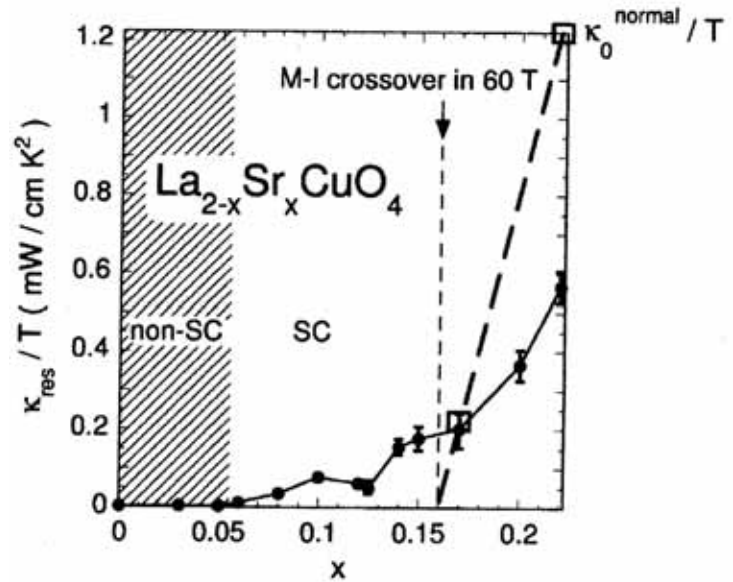
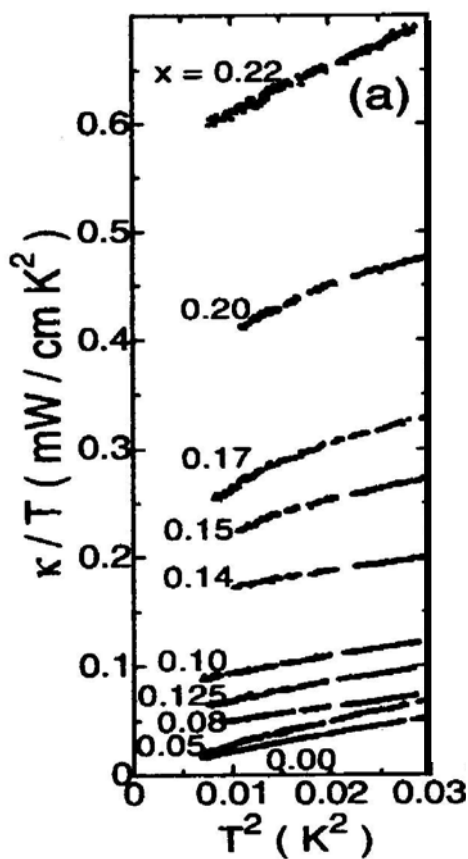


図 36. (左) La_{2-x}Sr_xCuO₄ の ab 面内の熱伝導率 κ_{ab}/T の極低温における T² 依存性と、(右) κ_{ab}/T の絶対零度への外挿値の x 依存性 [63]。

4-6. 輸送特性の異方性

図 37 に、安藤ら[64]による LSCO の ρ_{ab} と ρ_c 、および、異方性 ρ_c/ρ_{ab} の温度依存性を示す。 $x \leq 0.10$ のアンダードープ領域のデータであるが、過剰酸素の除去に注意を払った信頼性の高いデータである。内田ら[65]による $x \geq 0.10$ の高温まで測定した結果を図 38 に示す。有効質量モデルによれば、電気抵抗率の異方性 ρ_c/ρ_{ab} は、キャリアの有効質量の異方性 m_c^*/m_{ab}^* 、 H_{c2} の異方性の 2 乗 $(H_{c2}^{\perp c}/H_{c2}^{\parallel c})^2$ 、 ξ の異方性の 2 乗 $(\xi_{ab}(0)/\xi_c(0))^2$ に対応しており、アンダードープ領域の低温を除けば、3-1 で指摘したように、ホール濃度の増加とともに小さくなっている。また、Bi 系に比べれば小さく、123 系に比べ

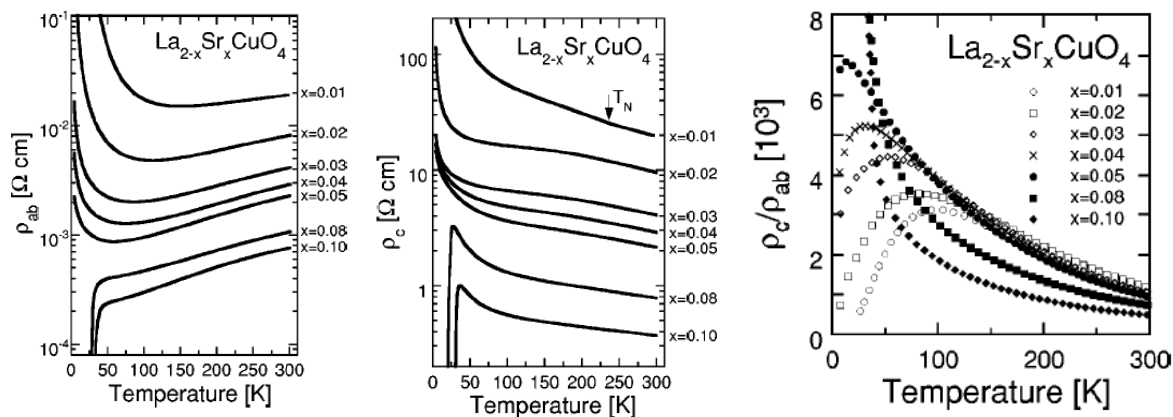


図 37. 左から、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 単結晶 ($x \leq 0.1$) の ab 面内の電気抵抗率、c 軸方向の電気抵抗率、および、異方性の温度依存性[64]。

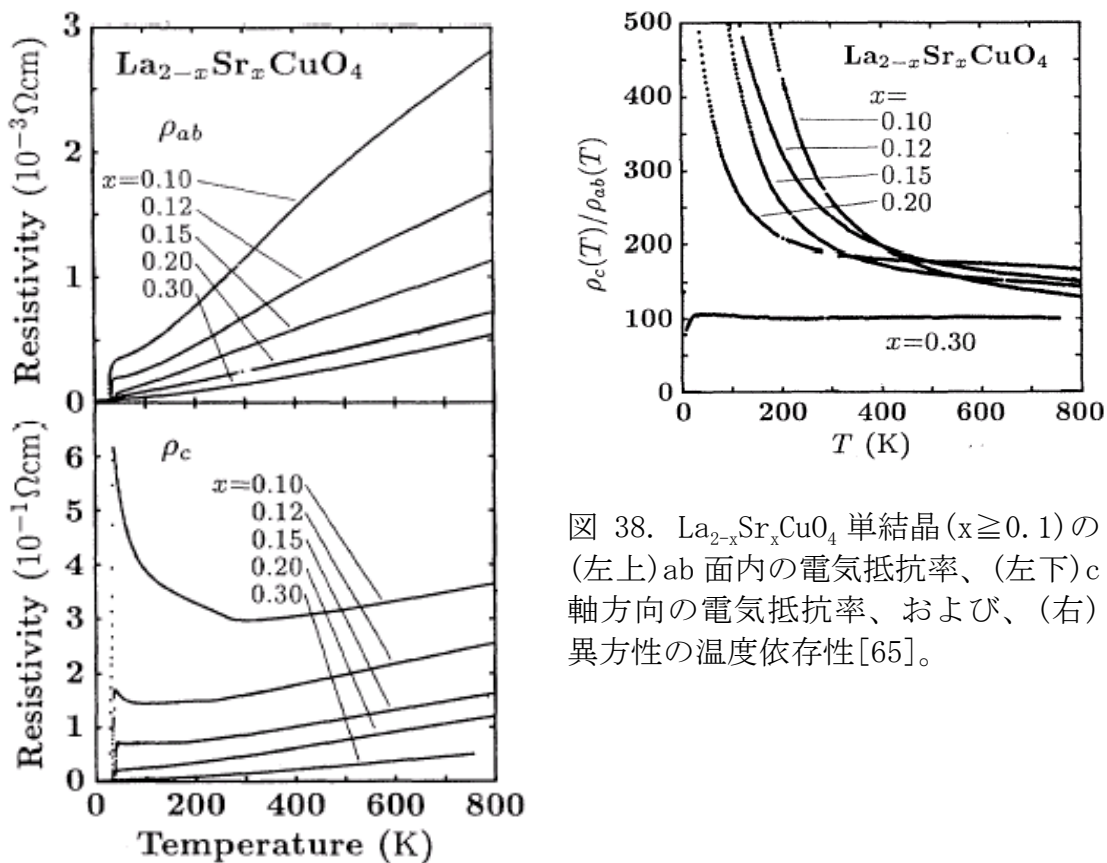


図 38. $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 単結晶 ($x \geq 0.1$) の (左上) ab 面内の電気抵抗率、(左下) c 軸方向の電気抵抗率、および、(右) 異方性の温度依存性[65]。

れば大きい[66]。

LSCO の2次元異方性については、電気抵抗率の他にゼーベック係数でも調べられている(図39)[65]。

ab面内の異方性については、LSCOの希薄ドープ領域($x=0.02-0.04$)において、低温斜方晶構造に起因する双晶境界を除去した単結晶を用いて電気抵抗率の異方性が測定されており、4-8で述べるスピンのストライプ秩序との関連で議論されている[67]。

4-7. 比熱

LSCOの広いホール濃度域における比熱の測定が、Loramら[68,69]や伊土ら[70]によって、多結晶試料を用いて行われている。Zn置換によって超伝導を壊して求めた常伝導状態の比熱の電子比熱係数 γ の値(Zn置換の効果を除去するために、 γ のZn置換量依存性を求め、Zn置換量をゼロに外挿した値)は、 x とともにほぼ直線的に増大し(4-11で述べる $1/8$ 異常のために、 $x=1/8$ あたりで少し低下しているが)、 $x=0.2$ あたりで最大となり、オーバードープ領域で減少している(図40)[70]。 T_c より高温の常伝導状態における電子比熱からも同様の γ の値が得られており(図41)[71]、ARPES[72]やNMRのナイトシフト[73]から得られるフェルミ面での状態密度とよく符合している。

一方、超伝導状態では、 γ はゼロになるべきであるが、 $x < 0.14$ と $x > 0.22$ では、有限の値を持っている(図40)[70]。d波超伝導体においては、散乱の効果によって γ が

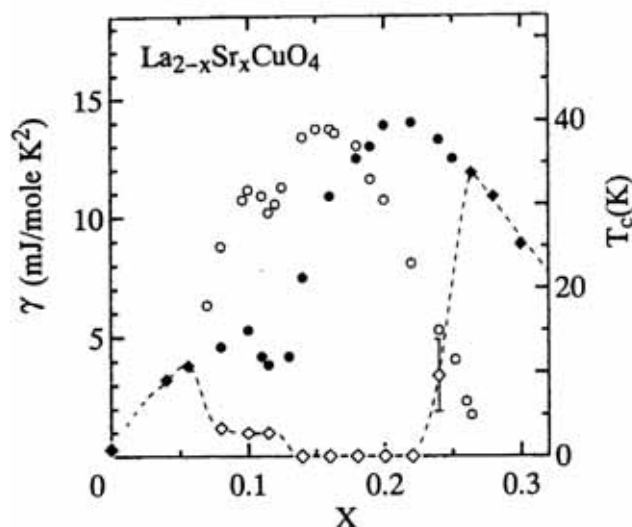


図40. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子比熱係数 γ と T_c の x 依存性[70]。黒は常伝導状態の γ 、白ダイヤモンドは超伝導状態の γ 。

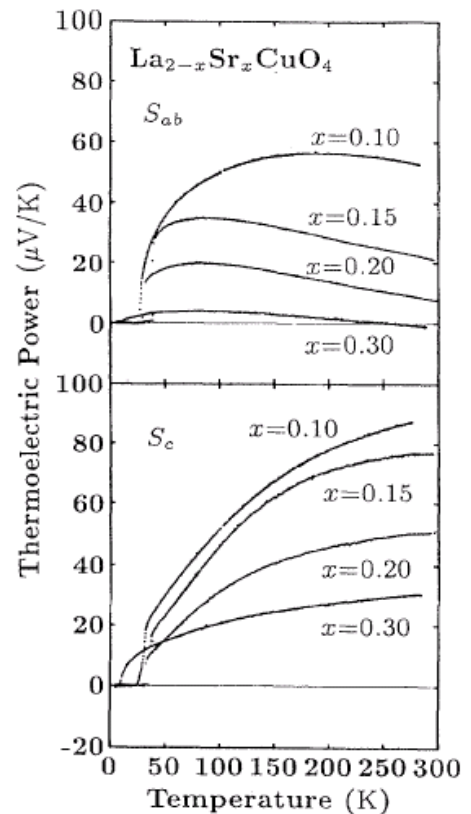


図39. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の(上)ab面内と(下)c軸方向のゼーベック係数の温度依存性[65]。

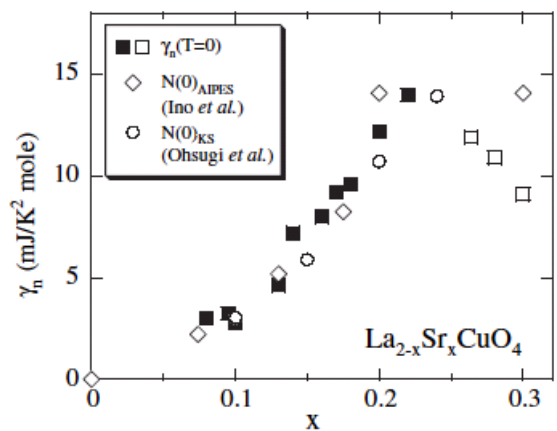


図41. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における高温の常伝導状態から求めた γ の x 依存性[71]。

有限の値を持つことも考えられるが、これらの領域では、高品質の単結晶試料を用いた測定においても有限の値が得られており [74, 75]、超伝導状態と常伝導状態に相分離している可能性がある。また、d 波超伝導体に特徴的な T^2 に比例した電子比熱は、 $0.16 \leq x \leq 0.22$ で観測されている [76]。さらに、比熱から超伝導の凝縮エネルギーも求められている (図 42) [71]。擬ギャップ相が現れるアンダードープ領域では、凝縮エネルギーが著しく抑制されているが、ARPES で観測されたフェルミ・アーク (逆格子空間の $(\pm\pi, 0)$ および $(0, \pm\pi)$ (単位: 格子定数 a の逆数) 付近のフェルミ面が消失して、残ったアーク状のフェルミ面のことで、4-10 で述べる) 上の d 波超伝導ギャップのみが凝縮エネルギーに寄与しているためと解釈されている。

4-8. 磁性

図 43 に、LSCO 多結晶試料の磁化率の温度依存性を示す [2]。 $0 \leq x \leq 0.16$ の希薄ドープ領域では、反強磁性転移による磁化率のピークが見える。 CuO_2 面がフラットな他の銅酸化物高温超伝導体ではこのようなピークは見えないが、低温斜方晶構造をとる LSCO では、 CuO_2 面のバックリングによって弱強磁性が現れるからである。希薄ドープ領域で

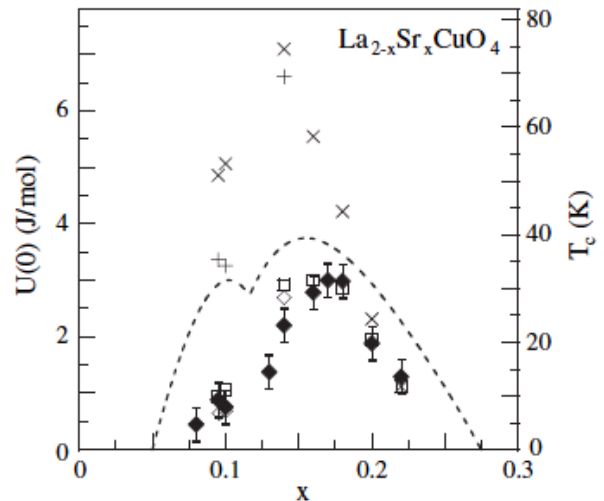


図 42. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の比熱から求めた超伝導凝縮エネルギーの x 依存性 (黒ダイヤモンド) [71]。

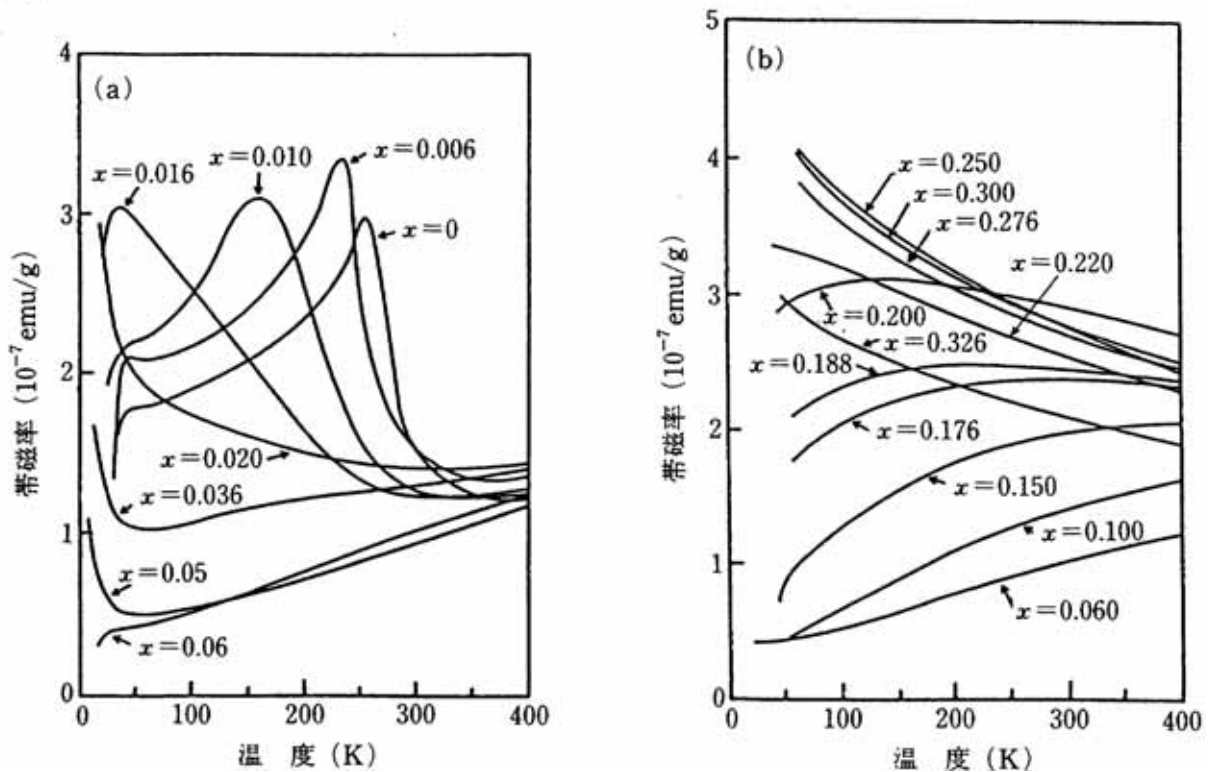


図 43. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 多結晶試料の磁化率の温度依存性 [2]。

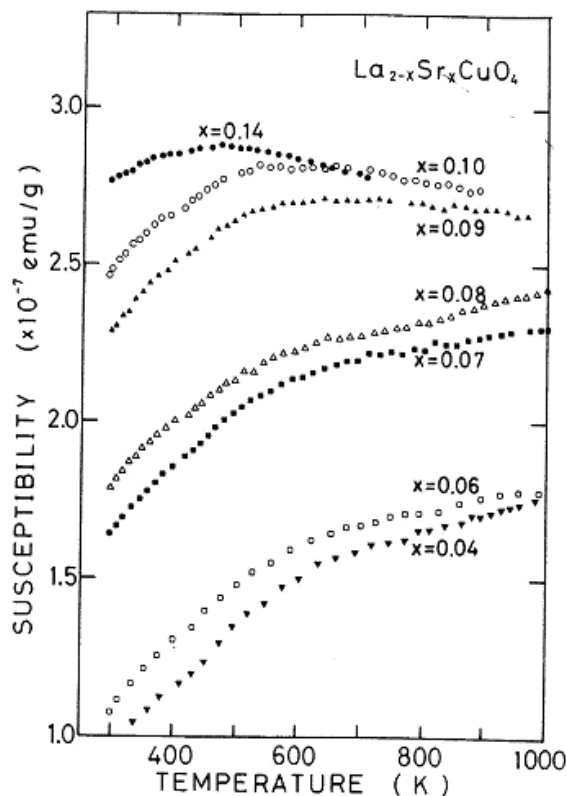
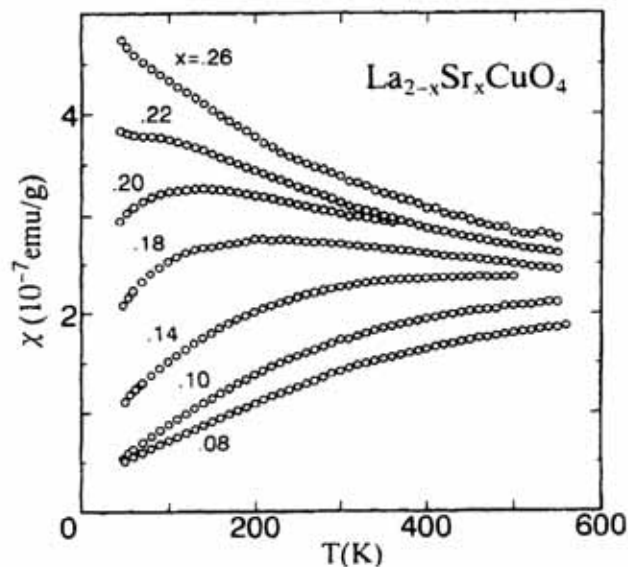


図 44. 高温まで測定した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 多結晶試料の磁化率の温度依存性 [50, 78]。

は、双晶境界を除去した単結晶試料を用いて、磁化率の異方性も詳しく調べられている [77]。

図 44 に、1000K 近くの高温まで測定した磁化率の温度依存性を示す [50, 78]。超伝導領域における磁化率の温度依存性は、温度に依存しない成分とオーバードープ領域で顕著になる低温のキュリー成分を差し引くと、図 45 のようにスケーリング則がよく成り立っており、2次元正方格子ハイゼンベルグ反強磁性体モデルでフィットできる [50, 79]。すなわち、スピン相関の発達により、磁化率がブロードなピークをとって低温で減少していると理解できる。この磁化率がピークを示す温度は、4-1 で述べた電気抵抗率が T^1 からずれる温度とよく一致しており (図 25) [50]、図 22 に示した異常金属相が始まる温度 T_0 と解釈できる。また、実は、低温では2次元正方格子ハイゼンベルグ反強磁性体モデルで予想される以上に磁化率が低下しており (図 45 の挿入図)、擬ギャップ相に入ってスピン

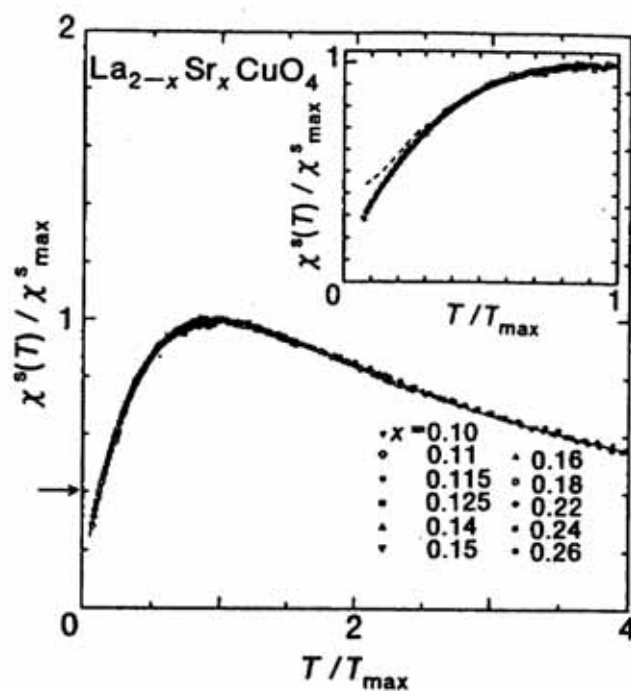


図 45. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の磁化率の温度依存性のスケーリング [50]。

相に入るとスピン

一重項状態が形成されたものと理解されている。

LBCO の希薄ドーピング領域においては、反強磁性転移温度 T_N と低温におけるスピングラス転移温度 T_g が La-NQR の実験から決定されている [80, 81]。スピングラス相が超伝導の出現するアンダードーピング領域まで張り出していることは、LSCO における μ SR の実験でクリアになった (図 46) [82]。このスピングラス相の磁気構造は中性子散乱実験で調べられ、低温斜方晶構造における CuO_2 面の回転軸 (図 7) に平行なストライプ状の変調構造 (所謂斜めストライプ秩序) を持っていることが分かった [83]。したがって、ホールは、スピンのドメインとドメインの間の領域に斜めストライプ状に閉じ込められていると推測される (図 47(a))。また、LSCO の $x < 0.02$ における反強磁性相とスピングラス相の共存に関しては、ホールの少ない領域とホールの多い領域に相分離し、前者が反強磁性相となり、後者が斜めストライプ秩序を持つスピングラス相となっていることが中性子散乱実験で示された [84]。一方、超伝導の出現するアンダードーピング領域におけるスピングラス相では、スピンの斜めストライプ秩序を 45° 回転した、所謂平行ストライプ秩序 (図 47(b)) が観測されている [85]。このスピングラス相と超伝導相の共存の形態については明らかでないが、平行ストライプが超伝導と何らかの関係を持っているものと推察される。

常伝導状態における Cu スピンのダイナミクスは NMR で盛んに研究された。図 48 に、LSCO における ^{63}Cu -NQR から求めたスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性を示す [86, 87]。アンダードーピング領域では、通常の金属で見られる Korringa 則 ($T_1 T = \text{一定}$) には従わず、むしろ、 $1/(T_1 T)$ がキュリー-ワイス則に従って、低温で増大している。この場合、 $1/(T_1 T)$ には逆格子空間の (π, π) 付近の磁化率の寄与が大きいので、この振る舞いは強い 2 次元

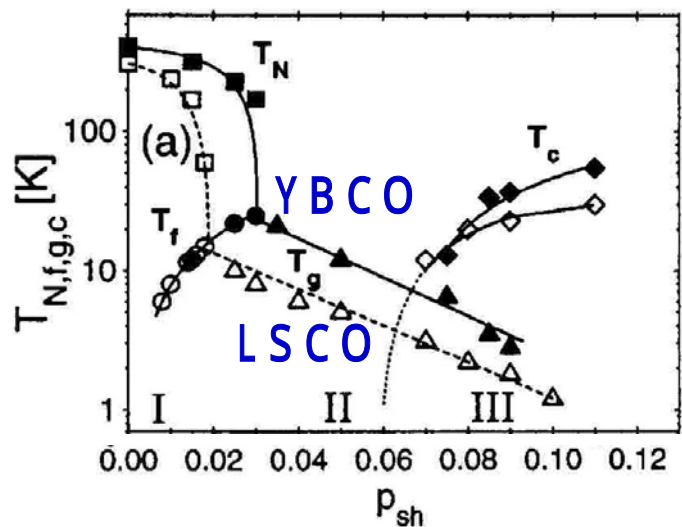


図 46. μ SR で決めた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (白抜き) と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (黒) のスピングラス相、反強磁性相、超伝導相 [82]。

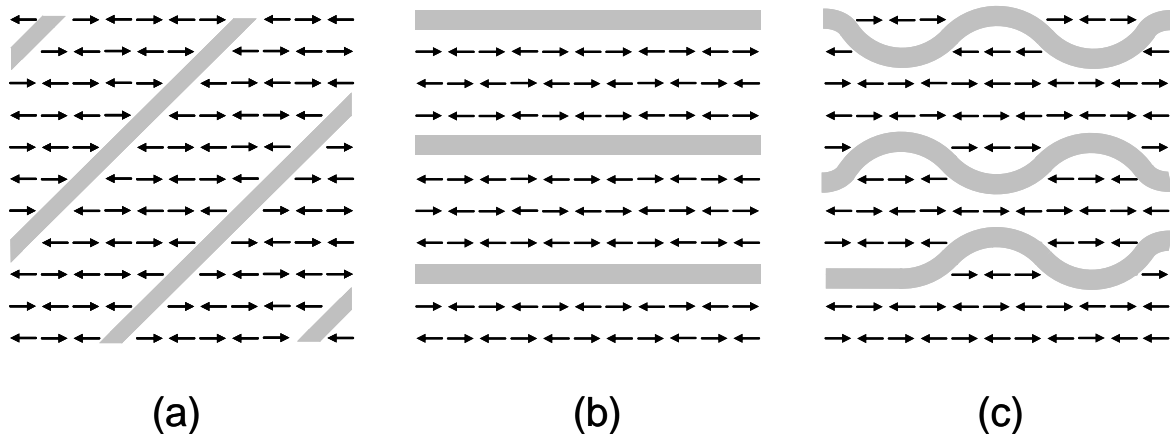


図 47. CuO_2 面内の反強磁性的相関をもつスピンドメイン (矢印) とホールドメイン (太線)。(a) 斜めストライプ秩序。(b) 平行ストライプ秩序。(c) 動的なストライプ相関。

反強磁性ゆらぎによるものと理解されており、フェルミ液体論に基づいて超伝導の発現を説明する理論の根拠のひとつになっている。この2次元反強磁性ゆらぎの相関長は中性子散乱実験における磁気ブラッグ線の幅から見積もられ、ホールの平均距離程度であることが分かる (図 49) [88]。すなわち、反強磁性的なスピン相関がホールによって分断されていると見る事ができる。また、擬ギャップ相へのクロスオーバーは、123系では T_c より高温における $1/(T_1 T)$ の減少として観測されているが、LSCO ではクリアでなく、キュリー-ワイス則からずれる温度がクロスオーバー温度の目安になるかもしれない。

常伝導状態における Cu スピンのダイナミクスは、最近では μ SR でも研究されている。 μ SR で見た Cu スピンのゆらぎがスローイングダウンし始める温度と電気抵抗で見たホールが局在し始める温度がほぼ一致しており (図 50)、スピンとホールがカップルした動的なストライプ相関 (図 47(c)) や擬ギャップ相との関連が注目されている [89]。

磁性の研究は、中性子散乱実験でも盛んに行われてきたが、詳しくは、白根先生の追悼論文 [90] を参照されたい。

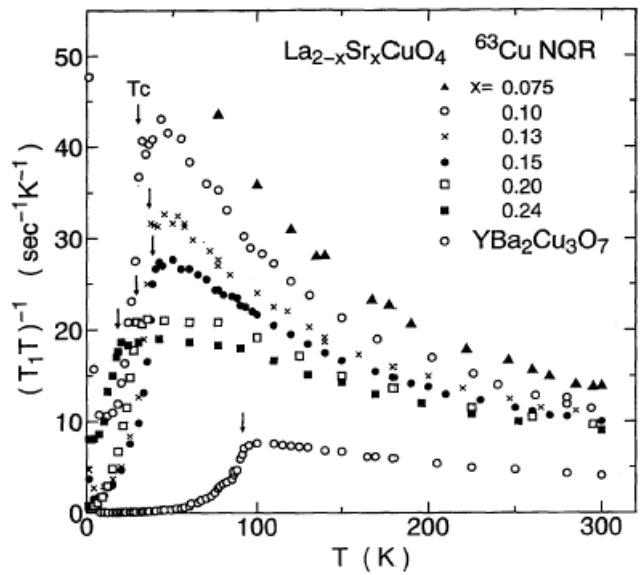


図 48. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の ^{63}Cu -NQR によるスピン-格子緩和時間 T_1 の温度依存性 [87]。

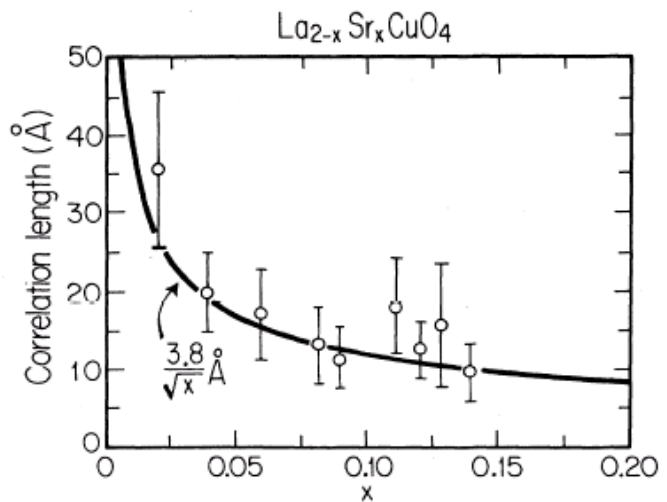


図 49. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における中性子散乱から求めた 2次元スピン相関長の x 依存性 [88]。

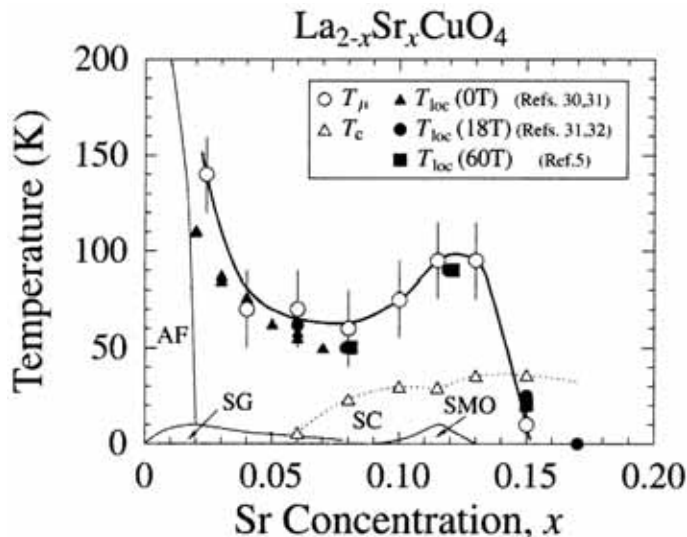


図 50. μ SR で見た $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における Cu スピンのゆらぎのスローイングダウン開始温度 (白丸) と電気抵抗で見たホールの局在開始温度 (黒) の x 依存性 [89]。AF は反強磁性相、SG はスピングラス相、SC は超伝導相、SMO は静的磁気秩序相。

4-9. 光学特性・光電子分光

図 51 に、鈴木[91]による SrTiO₃ 基板の上にエピタキシャル成長させた LSCO 単結晶薄膜の光反射スペクトルと光透過スペクトルを示す。前者では、 $x=0$ の半導体的な振る舞いから、 $x>0.1$ の金属的な振る舞いへの変化がよく分かる。後者では、 x の増加とともに $0.85\mu\text{m}$ あたりに異常な吸収の増大が見られ、フェルミ面の近くに新しい状態が成長していることが分かる。この論文は、良質なバルクの単結晶試料が得難かった頃に、 $0 \leq x \leq 0.36$ の広いホール濃度域で単結晶薄膜を作製し、光学特性だけでなく、電気抵抗率やホール係数を明らかにしたものであり、後のバルク単結晶試料を用いたより精密な測定的基础となった。

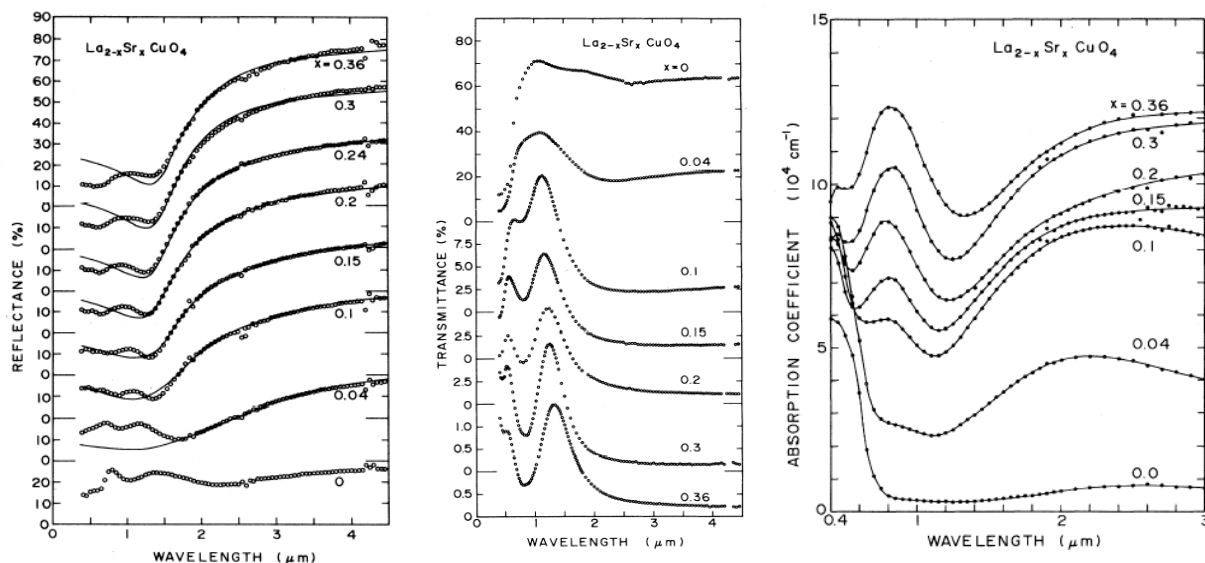


図 51. 左から、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶薄膜の光反射スペクトル、光透過スペクトル、および、光吸収係数[91]。

図 52 に、LSCO のバルク単結晶試料を用いて測定した光反射スペクトルを Kramers-Kronig 変換して得られた光学伝導度を示す[92, 93]。これにより、ホール濃度による電子構造の変化がよく分かる。すなわち、 $x=0$ のモット絶縁体の試料では、 2eV 程度の電荷移動型ギャップが開いているが、ホールのドーピングとともに、 2eV あたりの上部ハバードバンドへの励起強度が減少し、代わりに $\omega=0$ のドルーデ成分が増加し、金属的に変化している。さらに、 0.5eV あたりの強度が増している。このような振る舞いは一電子的なバンド描像では説明できず、Cu の $3d$ 電子と O の $2p$ 電子によって新たな状態が生まれていると理解されている。

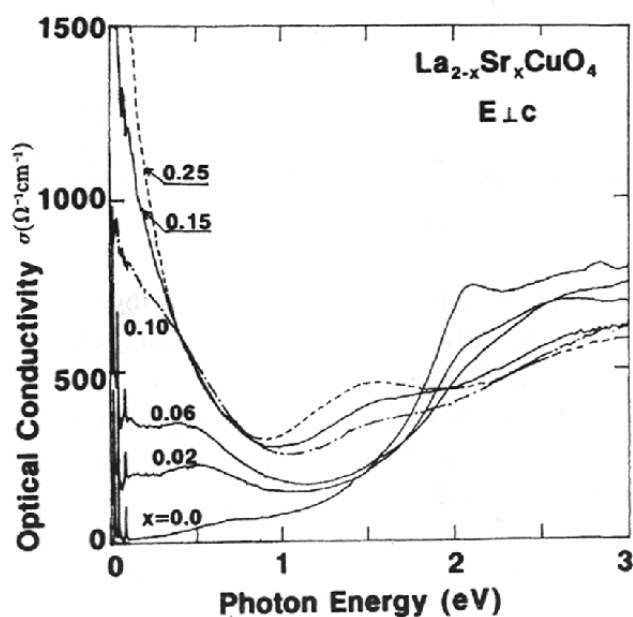


図 52. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ バルク単結晶の光反射スペクトルから求めた光学伝導度[93]。

その後、ARPES の分解能の向上により、フェルミ面の詳細が明らかになってきた。図 53 に、LSCO の広いホール濃度域におけるフェルミ面を示す[94]。x=0.22 あたりを境として、ホール的なフェルミ面から電子的なフェルミ面に変化しており、4-2 で示したホール係数の符号の正から負への変化によく対応している。

4-10. 擬ギャップ

以下の3つの節では、214系で観測された特異な物理現象を簡単に説明したい。まず、擬ギャップを取り上げる。擬ギャップ相は他の銅酸化物高温超伝導体でも観測されているが、擬ギャップの出現温度 T_g (相転移の臨界温度ではなくクロスオーバー温度) あたりでは、4-1 で述べたように ρ_{ab} の温度依存性が変曲する[49]。また、磁化率や電子比熱が減少し[50, 69, 71]、フェルミ面の状態密度が減少していることが示唆される。実際、ARPES の実験から、 T_g 以下の低温では、逆格子空間の $(\pm\pi, 0)$ および $(0, \pm\pi)$ 付近にギャップが現れ、その付近のフェルミ面が消失し、 $(\pi/2, \pi/2)$ 付近を中心としたアーク状のフェルミ面 (所謂フェルミ・アーク) が残ることが示されている (図 54) [95, 96]。ギャップで失われるフェルミ面の領域はホール濃度の減少とともに大きくなり、したがって、フェルミ・アークの長さはホール濃度の減少とともに短くなっており、4-2 で述べたホール係数の x 依存性や 4-7 で述べた常伝導状態の電子比熱係数 γ の x 依存性を説明することができる。 T_g 以下になると、フェルミ・アークのところに d 波超伝導ギャップが開く。また、アンダードープ領域の T_c はフェルミ・アークの成長とともに上昇しているので、 T_c にはフェルミ・アーク上の超伝導ギャップのみが寄与していると考えられている[97]。

ここで、擬ギャップの起源が問題になる。擬ギャップも d 波的な対称性を持っているため、d 波超伝導と関連付けた解釈が可能である。すなわち、 T_g は T_0 に比例していることから、高温から擬ギャップ相に入ると、反強磁性的なスピンゆらぎのよって $(\pm\pi, 0)$ および $(0, \pm\pi)$ 付近の電子が電子対を形成し始め、ギャップが開いていくが、電子対の位相がコヒーレントでないために超伝導に至らないと考えることができる。このように擬ギャップを d 波超伝導の前駆現象と見る考え方は、4-4 で述べた、ネルンスト効果が T_g 以下で顕著に現れることによって支持されている。一方、擬ギャップの起源は、スピン密度波、電荷密度波、電子対のウィグナー結晶、ストライプ秩序、スタガード磁束秩序、あるいは、未知のエキゾティク

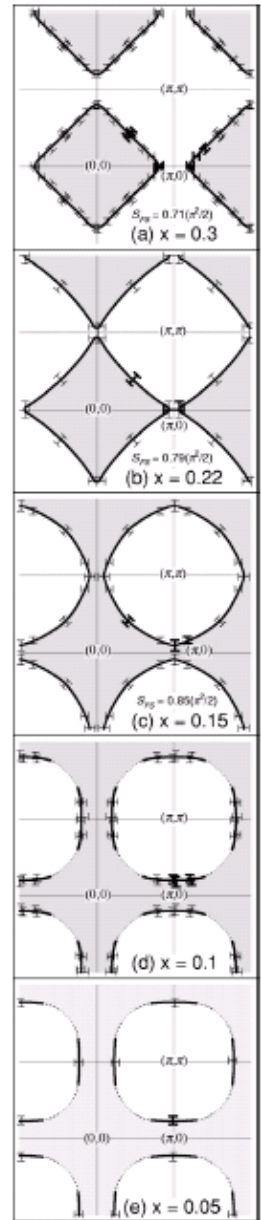


図 53. ARPES で決定した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のフェルミ面[94]。

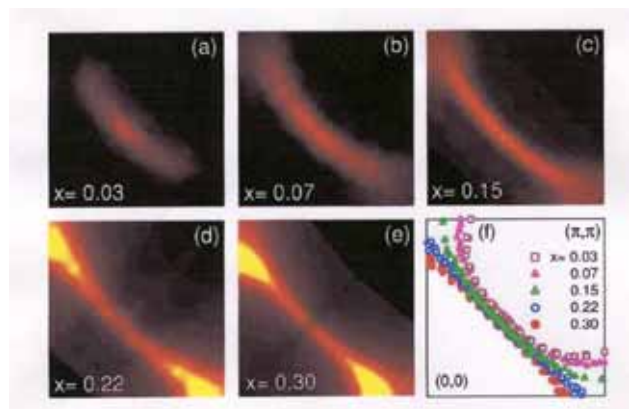


図 54. ARPES で決定した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のフェルミ面[95]。

クな秩序であり、d波超伝導とは競合する秩序であるとする考え方もある。いずれが正しいか、まだ決着はついておらず、現在、擬ギャップとd波超伝導ギャップについて、それぞれの波数依存性、および、そのホール濃度依存性が詳細に研究されている。

4-11. 1/8 異常

1/8 異常とは、 $p=1/8$ 付近において超伝導が著しく抑制される現象のことであり、214系、特に、LBCOで顕著に観測されている(図55) [98, 99]。LSCOでは、 $x=0.115$ で T_c がわずかに低下しているだけであるが、2-1で述べたように、Laサイトをイオン半径の小さなイオンで部分置換した $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では、低温でLBCOと同じ低温正方晶構造が現れ、1/8異常が顕著に観測されている(図5) [11]。また、Cuサイトを少量のZnで置換しても、1/8異常は顕著になる(図56) [100]。したがって、低温正方晶構造やZnのような不純物が、1/8異常が顕著に観測される必要条件と考えられている。実際、 LaSrAlO_4 基板上に成膜したLSCOとLBCO(高温正方晶構造のフラットな CuO_2 面を持っていると推測される)においては、1/8異常は観測されていない(図57) [101, 102]。

この1/8異常の起源が問題であり、それを明らかにすることは高温超伝導の発現機構の解明に繋がると考えられ、盛んに研究された。1/8異常の出現にはホール濃度「 $p=1/8$ 」が重要であることがわかった[103, 104]。また、1/8異常が観測される試料では、50K付近で電気抵抗、ホール効果、ゼーベック効果等が劇的に変化することがLBCOの多結晶試料で発見され[105]、後に、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の単結晶試料で確認された(図58) [106]。その後、

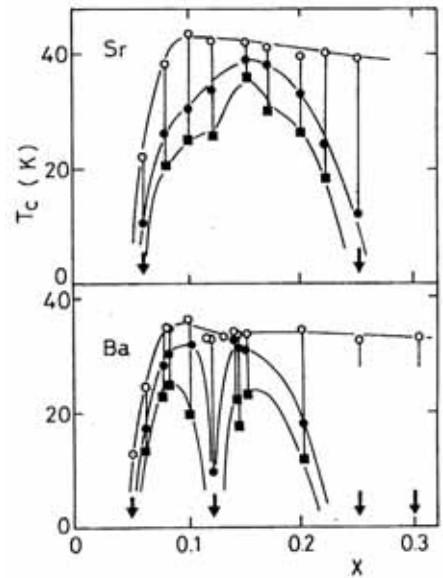


図 55. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (上) と $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (下) の 1/8 異常 [98]。バーは超伝導転移幅。

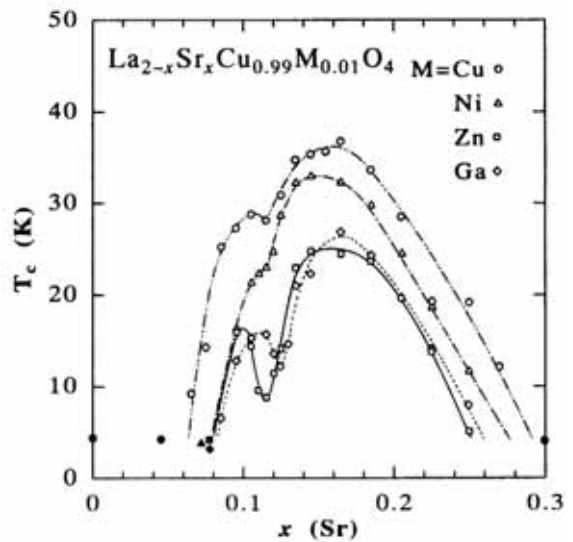


図 56. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{0.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_4$ ($M=\text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ga}$) の T_c の x 依存性 [100]。

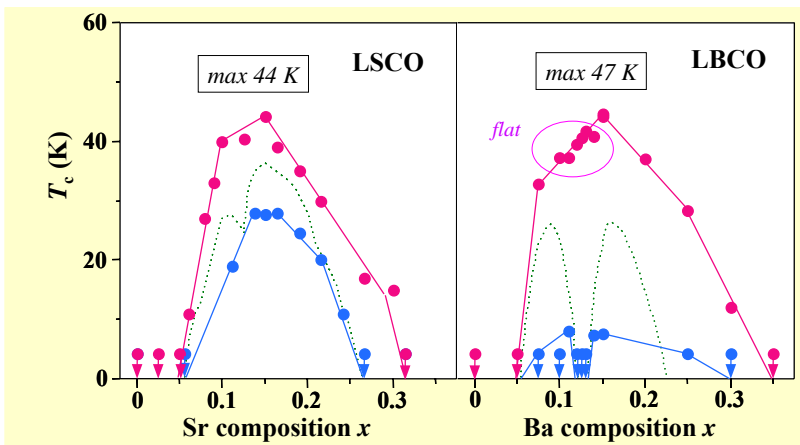


図 57. LaSrAlO_4 基板上に成膜した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 薄膜の T_c [101, 102]。

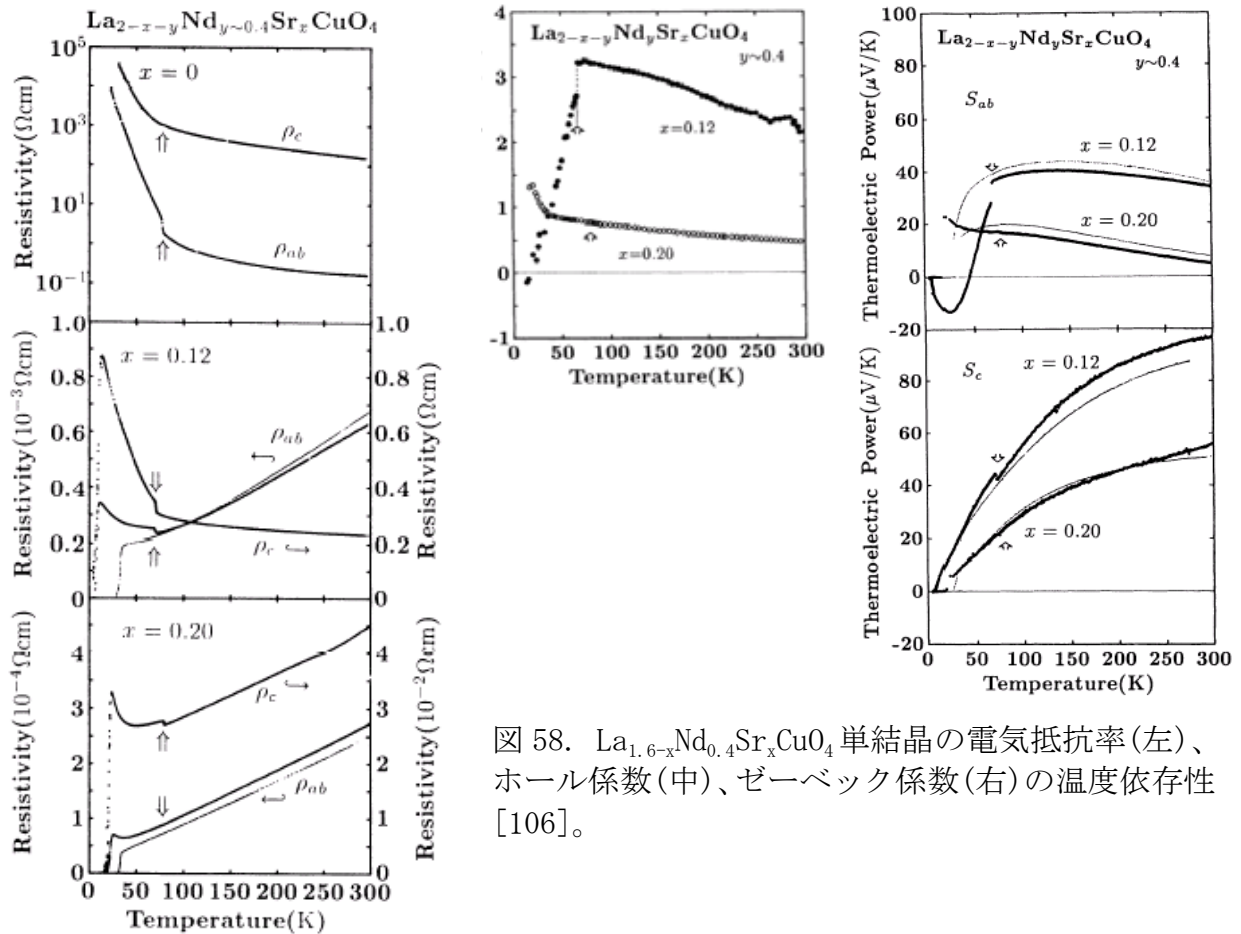


図 58. $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の電気抵抗率(左)、ホール係数(中)、ゼーベック係数(右)の温度依存性 [106]。

1/8 異常を示す LSCO[107]や LBCO[108]では、磁気的な長距離秩序が形成されていることが μSR の実験で示され、後に、Tranquadaら[109]が $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.12$) の大型単結晶試料を用いて行った中性子弾性散乱実験により (図 59)、図 47 (b) のようなスピンとホールの平行ストライプ秩序が形成されていることが明らかになった。ホールのストライプ秩序の形成については、格子の変調構造から推測されたものであったが、その後、共鳴軟 X 線散乱実験により、直接確認された [110]。この平行ストライプ秩序は $p=1/8$ で格子とよく整合しており、しかも、ストライプと低温正方晶構造における CuO_2 面の波打ちの軸 (図 7) が平行であることから、図 47 (c) のようにスピンとホールが自己組織化してゆらいでいる動的なストライプ相関が、 $p=1/8$ では低温正方晶構造によって強くピン止めされ、静的な平行ストライプ秩序が形成され、超伝導が抑制されたと理解することができる。また、このストライプ秩序がスピ

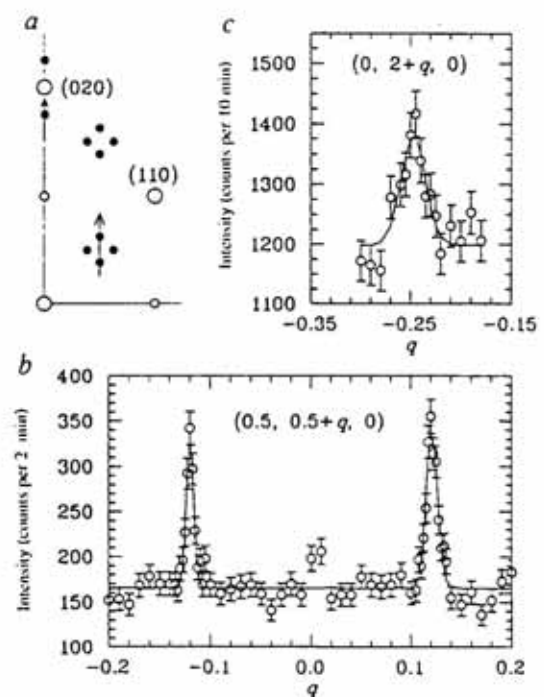


図 59. $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の中性子弾性散乱ピーク [109]。(b) スピンの変調構造によるピーク。(c) 格子の変調構造によるピーク。

ン密度波と電荷密度波の重ね合わせ状態であることを考えると CuO_2 面内に不均一をもたらす Zn のような不純物 [111, 112] や磁場（一様な磁場ではなく磁束コア） [113-115] は、ピン止め中心として働き、ストライプ秩序を安定化させているものと思われる。

ところで、この動的なストライプ相関が超伝導の発現に効いているとする理論もある [116, 117]。そうであれば、動的ストライプ相関が超伝導の出現する全ホール濃度で観測され、しかも、LSCO や LSCO だけでなく、他の系でも観測されなくてはならない。実際、中性子非弾性散乱実験では、LSCO の広いホール濃度領域で動的ストライプ相関の存在を示唆する結果が得られており（図 60） [118]、また、過剰酸素系 $\text{La}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$ [119]、頂点ハロゲン系 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [120]、さらには、Bi 系 [121] や 123 系 [122] でも、Zn を部分置換した試料において $1/8$ 異常が観測されている。それゆえ、動的ストライプ相関による超伝導の発現は否定できない。

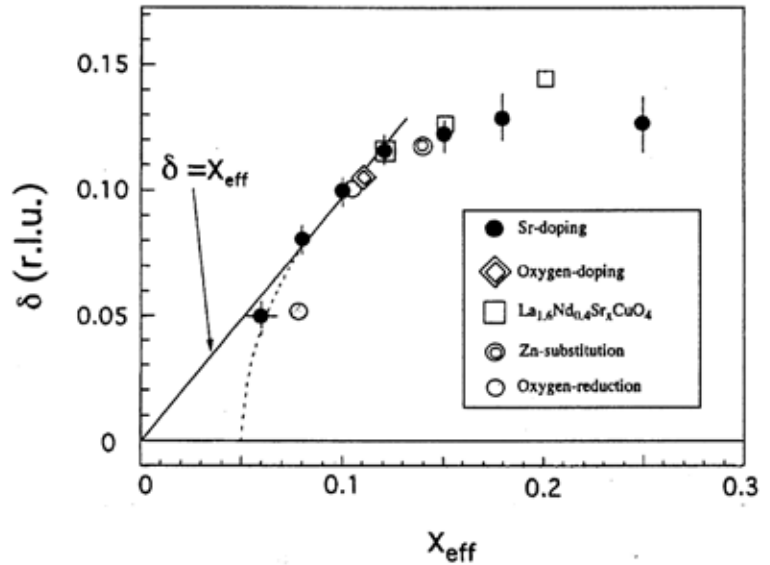


図 60. 214 系単結晶における中性子散乱によるスピンの変調周期の非整合度のホール濃度依存性 [118]。

4-12. 相分離

214 系のオーバードープ領域の試料において、超伝導状態と常伝導状態への相分離が起こっていることを示唆する実験事実がいくつかある。4-7 でも示したように、LSCO の超伝導状態における電子比熱係数 γ がホール濃度の増加とともに増大し（図 61） [68, 70, 74, 75]、NMR の低温における残留ナイトシフトも増大している（図 62） [123]。

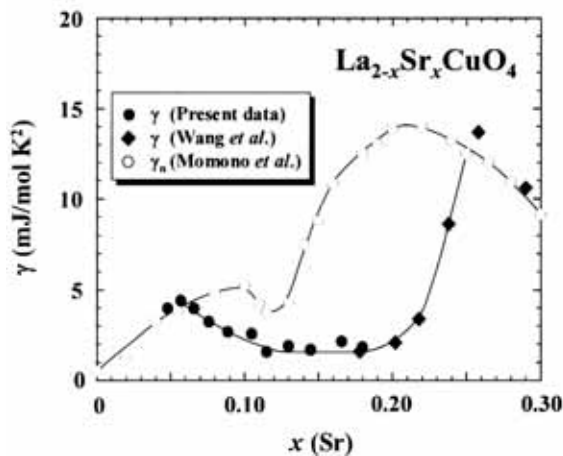


図 61. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶のゼロ磁場における残留電子比熱係数 γ (黒) [75] と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 多結晶試料の常伝導状態における γ (白丸) [70]。

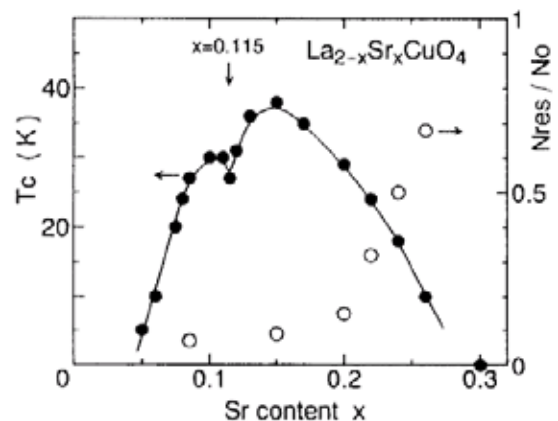


図 62. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の T_c (黒丸) と NMR による残留ナイトシフト (白丸) [123]。

また、高品質の LSCO 単結晶試料を用いた磁場中冷却下の磁化率の測定結果から、ホール濃度の増加とともに超伝導の体積分率が減少していることが示唆されている (図 63) [124, 125]。さらに、中性子非弾性散乱実験 [126] や μ SR 実験 [127] から相分離で解釈できる結果が報告されており、オーバードープ領域において、ホール濃度の増加とともに常伝導状態の体積分率が增大し、相分離が進んでいることは間違いないように思える。さらに、ゼロ磁場冷却後に強磁場を印加して測定した磁化率の温度依存性や磁化曲線には、磁束の強いピン止め現象が観測されており、超伝導状態と常伝導状態が $\xi_{ab}(0)$ 程度のナノスケールで相分離していると推察されている [128]。

オーバードープ領域における相分離の起源としては2つ考えられる [124]。第1は、ホール濃度の増加につれて反強磁性的スピンゆらぎが小さくなることによる超伝導凝縮エネルギーの低下と、電子相関が弱くなることによる常伝導状態の凝縮エネルギーの増大のバランスによるものである。すなわち、最適ドープあたりの超伝導相とホール濃度が高いノーマル金属相に2元合金的に相分離している考えるものである。第2は、オーバードープ領域では、ホールが酸素の 2p 軌道だけでなく Cu の 3d 軌道にも入り、それによって超伝導が局所的に破壊されているというものである。実際、4-8 で述べたように、LSCO のオーバードープ領域では、磁化率のキュリー成分が増加している (図 43, 44) [2, 50]、ホールが Cu の 3d 軌道に入っている可能性は高く、この考え方もあり得る。しかしながら、1 で述べたように、LSCO には La サイトを Sr で部分置換したことによる結晶の乱れが少なからず存在するため、乱れによって相分離が引き起こされているのではないかという疑念が残る。しかし、比較的乱れの少ないオーバードープ領域の試料が得られる T1 系においても、超伝導凝集電子密度の減少 [129] や、磁場中冷却下の磁化率の減少 [130] など、相分離を示唆する実験結果が報告されており、相分離は銅酸化物のオーバードープ領域において普遍的な現象であると推察される。

5. おわりに

ここで紹介した 214 系銅酸化物に関するデータは、2006 年 12 月に行われた応用物理学会超伝導分科会主催の研究会において筆者が紹介するために多くの方々の協力を得て集めたものが基になっている。その中から、これから研究を進めるにあたって参考になると思われるデータを選んで載せた。したがって、高精度で信頼性の高いデータを重視しており、そのために、オリジナリティの高いデータを載せていない場合があることをお許し願いたい。また、最近実験技術が著しく進歩した走査型トンネル顕微鏡や ARPES、中性子散乱については、最近の成果を十分には紹介できなかったことをお許し願いたい。代わりに、筆者の思い入れの強い「1/8 異常」と「相分離」の問題について、少し余分に紹介させていただいた。

本稿が、これから研究を進める方々のお役に少しでも立てることができれば幸いです。

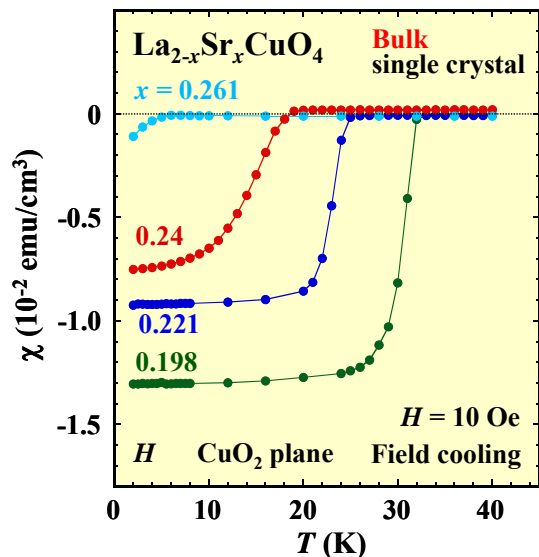


図 63. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶の磁場中冷却下の磁化率の温度依存性 [124, 125]。

る。

最後に、データの収集にあたってご協力いただきました足立匡、安藤陽一、石田憲二、岩崎秀夫、内田慎一、小田研、加藤雅恒、熊谷健一、後藤貴行、小林典男、笹川崇男、佐藤秀孝、下山淳一、鈴木実、高橋隆、田島節子、塚田一郎、野地尚、野島勉、藤田敏三、藤田全基、藤森淳、松田雅昌、渡辺孝夫の各氏に厚く御礼申し上げます。

文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **64** (1986) 189.
- [2] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uota, S. Uchida and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 2254.
- [3] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1.
- [4] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123.
- [5] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 4163.
- [6] T. Suzuki and T. Fujita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 1883.
- [7] J. D. Axe, A. H. Moudden, D. Hohlwein, D. E. Cox, K. M. Mohanty, A. R. Moodenbaugh and Youwen Xu, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 2751.
- [8] W. Schäfer, M. Breuer, G. Bauer, A. Freimuth, N. Knauf, B. Roden, W. Schlabit and B. Büchner, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 9248.
- [9] S. J. L. Billinge, G. H. Kwei, A. C. Lawson, J. D. Thompson and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 1903.
- [10] T. Suzuki, M. Sera, T. Hanaguri and T. Fukase, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 12392.
- [11] M. K. Crawford, R. L. Harlow, E. M. McCarron, W. E. Farneth, J. D. Axe, H. Chou and Q. Huang, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7749.
- [12] H.-H. Klauss, W. Wagener, M. Hillberg, W. Kopmann, H. Walf, F. J. Litterst, M. Hücker and B. Büchner, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 4590.
- [13] Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda, T. Murakami, *J. Crystal Growth* **85** (1987) 581.
- [14] 立木昌, 藤田敏三編, *高温超伝導の科学*, 裳華房 (1999) pp. 401-407.
- [15] I. Tanaka and H. Kojima, *Nature* **337** (1989) 21.
- [16] I. Tanaka, K. Yamane and H. Kojima, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 711.
- [17] T. Adachi, T. Noji and Y. Koike, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 144524.
- [18] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, R. Kleb, B. A. Hunter, F. C. Chou and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6239.
- [19] B. O. Wells, Y. S. Lee, M. A. Kastner, R. J. Christianson, R. J. Birgeneau, K. Yamada, Y. Endoh and G. Shirane, *Science* **277** (1997) 1067.
- [20] Y. Takeda, K. Yoshikawa, O. Yamamoto and M. Takano, *J. Solid State Chem.* **92** (1991) 241.
- [21] Y. Takeda, A. Sato, K. Yoshikawa, N. Imanishi, M. Takano, Z. Hiroi and Y. Bando, *Physica C* **185-189** (1991) 603.

- [22] Z. Hiroi, M. Takano and Y. Bando, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14857.
- [23] M. Kato, H. Chizawa, Y. Ono and Y. Koike, *Physica C* **256** (1996) 253.
- [24] Y. Ueda, Y. Fujiwara, A. Hayashi, K. Shibutani and R. Ogawa, *Physica C* **198** (1992) 237.
- [25] I. Yamada, A. A. Belik, M. Azuma, S. Harjo, T. Kamiyama, Y. Shimakawa and M. Takano, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 224503.
- [26] M. Al-Mamouri, P. P. Edwards, C. Greaves and M. Slaski, *Nature* **369** (1994) 382.
- [27] T. Kajita, M. Kato, T. Suzuki, T. Itoh, T. Noji and Y. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) L1480.
- [28] M. Kato, Y. Imai, T. Kajita, Y. Takarabe, T. Minakawa, K. Nemoto, H. Tezuka, T. Noji and Y. Koike, *Mater. Sci. Eng. B* **148** (2008) 53.
- [29] Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, T. Hanaguri, M. Azuma, M. Takano and H. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 097004.
- [30] T. Hanaguri, C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi and J. C. Davis, *Nature* **430** (2004) 1001.
- [31] 小林典男, 西寄照和, まてりあ **34** (1995) 1358.
- [32] M. Suzuki and M. Hikita, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 249.
- [33] K. Kitazawa, S. Kambe, M. Naito, I. Tanaka and H. Kojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L555.
- [34] M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14230.
- [35] T. Hanaguri, T. Fukase, Y. Koike, I. Tanaka and H. Kojima, *Physica B* **165&166** (1990) 1449.
- [36] M. Naito, A. Matsuda, K. Kitazawa, S. Kambe, I. Tanaka and H. Kojima, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4823.
- [37] G. Aeppli, R. J. Cava, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, S. R. Kreitzman, G. M. Luke, D. R. Noakes and R. F. Kiefl, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 7129.
- [38] C. Panagopoulos, B. D. Rainford, J. R. Cooper, W. Lo, J. L. Tallon, J. W. Loram, J. Betouras, Y. S. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 14617.
- [39] Q. Li, M. Suenaga, T. Kimura and K. Kishio, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2854.
- [40] K. A. Müller, M. Takashige and J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1143.
- [41] K. Kishio, J. Shimoyama, T. Kimura, Y. Kotaka, K. Kitazawa, K. Yamafuji, Q. Li and M. Suenaga, *Physica C* **235-240** (1994) 2775.
- [42] T. Sasagawa, Y. Togawa, J. Shimoyama, A. Kapitulnik, K. Kitazawa and K. Kishio, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 1610.
- [43] O. Kohno, Y. Ikeno, N. Sadaka, M. Sugimoto and M. Nakagawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L759.
- [44] K. Matsuzaki, A. Inoue, H. M. Kimura, K. Moroishi and T. Masumoto, *J. Mater. Sci. Lett.* **6** (1987) 990.
- [45] A. J. Panson, G. R. Wagner, A. I. Braginski, J. R. Gavaler, M. A. Janocko, H. C. Pohl and J. Talvacchio, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1104.
- [46] G. Xiao, M. Z. Cieplak, J. Q. Xiao and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 8752.

- [47] 小池洋二, まてりあ **45** (2006) 527; 592.
- [48] Y. Ando, A. N. Lavrov, S. Komiya, K. Segawa and X. F. Sun, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 017001.
- [49] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono and Y. Kurita, Phys. Rev Lett. **93** (2004) 267001.
- [50] T. Nakano, M. Oda, C. Manabe, Y. Miura and M. Ido, Phys. Rev. B **49** (1994) 16000.
- [51] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck, Jr., Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 2975.
- [52] G. S. Boebinger, Y. Ando, A. Passner, T. Kimura, M. Okuya, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 5417.
- [53] Y. Fukuzumu, K. Mizuhashi, K. Takenaka and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 684.
- [54] Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiya, S. Ono and K. Segawa, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 197001.
- [55] T. Nishikawa, J. Takeda and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 1441.
- [56] H. Y. Hwang, B. Batlogg, H. Takagi, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck, Jr., Phys. Rev. Lett. **72** (1994) 2636.
- [57] 紺谷浩, 日本物理学会誌 **58** (2003) 524.
- [58] S. D. Obertelli, J. R. Cooper and J. L. Tallon, Phys. Rev. B **46** (1992) 14928.
- [59] Z. A. Xu, N. P. Ong, Y. Wang, T. Kakeshita and S. Uchida, Nature **406** (2000) 486.
- [60] Y. Wang, L. Li, and N. P. Ong, Phys. Rev. B **73** (2006) 024510.
- [61] X. F. Sun, J. Takeya, S. Komiya and Y. Ando, Phys. Rev. B **67** (2003) 104503.
- [62] X. F. Sun, S. Komiya, J. Takeya and Y. Ando, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 117004.
- [63] J. Takeya, Y. Ando, S. Komiya and X. F. Sun, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 077001.
- [64] S. Komiya, Y. Ando, X. F. Sun and A. N. Lavrov, Phys. Rev. B **65** (2002) 214535.
- [65] Y. Nakamura and S. Uchida, Phys. Rev. B **47** (1993) 8369.
- [66] 岸尾光二, まてりあ **34** (1995) 1368.
- [67] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiya and A. N. Lavrov, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 137005.
- [68] J. W. Loram, K. A. Mirza, W. Y. Liang and J. Osborne, Physica C **162-164** (1989) 498.
- [69] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, N. A. Thanassopoulou and W. Y. Liang, Proc. 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials and Applications (World Scientific, Singapore, 1996) p. 341.
- [70] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima and K. Yamaya, Physica C **233** (1994) 395.
- [71] T. Matsuzaki, N. Momono, M. Oda and M. Ido, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 2232.
- [72] A. Ino, C. Kim, T. Mizokawa, Z.-X. Shen, A. Fujimori, M. Takaba, K. Tamasaku, H. Eisaki and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 2124.

- [73] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G.-q. Zheng and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 700.
- [74] Y. Wang, J. Yan, L. Shan, H.-H. Wen, Y. Tanabe, T. Adachi and Y. Koike, *Phys. Rev. B* **76** (2007) 064512.
- [75] Y. Koike, T. Adachi, Y. Tanabe, K. Omori, T. Noji and H. Sato, *J. Phys. : Conf. Series* **108** (2008) 012003.
- [76] N. Momono and M. Ido, *Physica C* **264** (1996) 311.
- [77] A. N. Lavrov, Y. Ando, S. Komiya and I. Tsukada, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 017007.
- [78] R. Yoshizaki, N. Ishikawa, H. Sawada, E. Kita and A. Tasaki, *Physica C* **166** (1990) 417.
- [79] D. C. Johnston, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 957.
- [80] K. Kumagai, I. Watanabe, H. Aoki, Y. Nakamura, T. Kimura, Y. Nakamichi and H. Nakajima, *Physica B+C* **148** (1987) 480.
- [81] Y. Kitaoka, K. Ishida, H. Hiramatsu and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 734.
- [82] Ch. Niedermayer, C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh and J. I. Budnick, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3843.
- [83] S. Wakimoto, G. Shirane, Y. Endoh, K. Hirota, S. Ueki, K. Yamada, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. S. Lee, P. M. Gehring and S. H. Lee, *Phys. Rev. B* **60** (1999) R769.
- [84] M. Matsuda, M. Fujita, K. Yamada, R. J. Birgeneau, Y. Endoh and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 134515.
- [85] M. Fujita, K. Yamada, H. Hiraka, P. M. Gehring, S. H. Lee, S. Wakimoto and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064505.
- [86] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida and K. Asayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 2351.
- [87] S. Ohsugi, Y. Kitaoka, K. Ishida, G.-q. Zheng, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 700.
- [88] T. R. Thurston, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, N. W. Preyer, G. Shirane, Y. Fujii, K. Yamada, Y. Endoh, K. Kakurai, M. Matsuda, Y. Hidaka and T. Murakami, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 4585.
- [89] I. Watanabe, T. Adachi, S. Yairi, Y. Koike and K. Nagamine, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 124716.
- [90] R. J. Birgeneau, C. Stock, J. M. Tranquada and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 111003.
- [91] M. Suzuki, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 2312.
- [92] S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura and S. Tajima, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 7942.
- [93] S. Tajima, *Advances in Superconductivity III* (edited by K. Kajimura and H. Hayakawa, Springer-Verlag, 1991) p. 185.
- [94] A. Ino, C. Kim, M. Nakamura, T. Yoshida, T. Mizokawa, A. Fujimori, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 094504.
- [95] T. Yoshida, X. J. Zhou, K. Tanaka, W. L. Yang, Z. Hussain, Z.-X. Shen, A.

- Fujimori, S. Sahrakorpi, M. Lindroos, R. S. Markiewicz, A. Bansil, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki, T. Kakeshita and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 224510.
- [96] 藤森淳, 吉田鉄平, *日本物理学会誌* **62** (2007) 815.
- [97] M. Oda, R. M. Dipasupil, N. Momono and M. Ido, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** (2000) 983.
- [98] K. Kumagai, Y. Nakamura, I. Watanabe, Y. Nakamichi and H. Nakajima, *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77** (1988) 601.
- [99] A. R. Moodenbaugh, Youwen Xu, M. Suenaga, T. J. Folkerts and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 4596.
- [100] Y. Koike, A. Kobayashi, T. Kawaguchi, M. Kato, T. Noji, Y. Ono, T. Hikita and Y. Saito, *Solid State Commun.* **82** (1992) 889.
- [101] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 12447.
- [102] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **62** (2000) R799.
- [103] Y. Koike, T. Kawaguchi, N. Watanabe, T. Noji and Y. Saito, *Solid State Commun.* **79** (1991) 155.
- [104] Y. Maeno, N. Kakehi, M. Kato and T. Fujita, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7753.
- [105] M. Sera, Y. Ando, S. Kondoh, K. Fukuda, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima and K. Kumagai, *Solid State Commun.* **69** (1989) 851.
- [106] Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 5841.
- [107] E. Torikai, I. Tanaka, H. Kojima, K. Kitazawa and K. Nagamine, *Hyperfine Interactions* **63** (1990) 271.
- [108] I. Watanabe, K. Kawano, K. Kumagai, K. Nishiyama and K. Nagamine, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 3058.
- [109] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, *Nature* **375** (1995) 561.
- [110] P. Abbamonte, A. Rusydi, S. Smadici, G. D. Gu, G. A. Sawatzky and D. L. Feng, *Nature Physics* **1** (2005) 155.
- [111] H. Kimura, K. Hirota, H. Matsushita, K. Yamada, Y. Endoh, S.-H. Lee, C. F. Majkrzak, R. Erwin, G. Shirane, M. Greven, Y. S. Lee, M. A. Kastner and R. J. Birgeneau, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 6517.
- [112] T. Adachi, S. Yairi, K. Takahashi, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 184507.
- [113] B. Lake, H. M. Ronnow, N. B. Christensen, G. Aeppli, K. Lefmann, D. F. McMorrow, P. Vorderwisch, P. Smeibidl, N. Mangkorntong, T. Sasagawa, M. Nohara, H. Takagi and T. E. Mason, *Nature* **415** (2002) 299.
- [114] K. Kudo, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Adachi, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 014503.
- [115] T. Adachi, N. Kitajima, T. Manabe, Y. Koike, K. Kudo, T. Sasaki and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 104516.
- [116] S. A. Kivelson, E. Fradkin and V. J. Emery, *Nature* **393** (1998) 550.
- [117] S. A. Kiverson, I. P. Bindloss, E. Fradkin, V. Oganessian, J. M. Tranquada, A. Kapitulnik and C. Howald, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 1201.
- [118] 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.
- [119] H. Mikuni, T. Adachi, S. Yairi, M. Kato, I. Watanabe and K. Nagamine, Phys. Rev. B **68** (2003) 024524.
- [120] K. H. Satoh, M. Hiraishi, M. Miyazaki, S. Takeshita, A. Koda, R. Kadono, I. Yamada, K. Oka, M. Azuma, Y. Shimakawa and M. Takano, cond-mat/0809.0735.
- [121] I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike, S. Ohira and K. Nagamine, Phys. Rev. B **62** (2000) 14524.
- [122] M. Akoshima, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, Phys. Rev. B **62** (2000) 6761.
- [123] S. Ohsugi, Y. Kitaoka and K. Asayama, Physica C **282-287** (1997) 1373.
- [124] Y. Tanabe, T. Adachi, T. Noji and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2893.
- [125] T. Adachi, Y. Tanabe, T. Noji, H. Sato and Y. Koike, Physica C **445-448** (2006) 14.
- [126] S. Wakimoto, H. Zhang, K. Yamada, I. Swainson, H. Kim and R. J. Birgeneau, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 217004.
- [127] Risdiana, T. Adachi, N. Oki, S. Yairi, Y. Tanabe, K. Omori, Y. Koike, T. Suzuki, I. Watanabe, A. Koda and W. Higemoto, Phys. Rev. B **77** (2008) 054516.
- [128] Y. Tanabe, T. Adachi, K. Omori, H. Sato, T. Noji and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 113706.
- [129] Y. J. Uemura, A. Keren, L. P. Le, G. M. Luke, W. D. Wu, Y. Kubo, T. Manako, Y. Shimakawa, M. Subramanian, J. L. Cobb and J. T. Markert, Nature **364** (1993) 605.
- [130] Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manako and H. Igarashi, Phys. Rev. B **43** (1991) 7875.