

不純物置換効果でみた銅系・鉄系高温超伝導体の超伝導と磁性

我々のグループでは、しばしば超伝導体に不純物を置換した試料を作製して、研究を進めているが、その目的はふたつある。ひとつは、不純物置換による超伝導の抑制の程度と電子状態の変化を調べ、クーパペアの対称性と超伝導ギャップの対称性を決めることである。もうひとつは、超伝導状態においてゆらいでいる“何か”を不純物によってピン止めし、安定化させることによってゆらぎの本質を見極め、そのゆらぎと超伝導との関わりを明らかにすることである。本稿では、銅酸化物高温超伝導体と鉄系超伝導体において、最近、我々が μ SRを使って行った研究を紹介したい。

我々は、かつて、銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) において、Cu サイトを Zn で部分置換すると、1/8 異常 (Cu あたりのホール濃度 $p=1/8$ 付近で超伝導が著しく抑制される現象) が顕著になることを見出し、 μ SR の実験から、Zn によるピン止め効果によって「電荷 (ホール) とスピンのストライプ秩序」(図1) が安定化したことに起因していると結論した。ところが、最近、東北大金研の藤田全基-山田和芳らが、LSCO の Cu サイトを Fe で部分

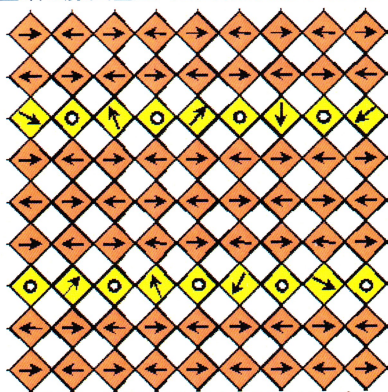


図1 CuO_2 面におけるホール(○)とスピン(→)のストライプ秩序

置換すると、 $p=1/8$ 付近では Zn 置換以上にストライプ秩序が安定化し、さらに、 p の大きいオーバードープ領域では、ストライプ秩序とは異なるスピン密度波 (SDW) が形成されることを中性子散乱の実験から報告した。そこで、我々 (鈴木

謙介(D2)、足立匡ら) は、Fe を部分置換した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($0.06 \leq x \leq 0.30$; $0 \leq y \leq 0.10$) の焼結体試料を作製し、 μ SR の実験を行った[1]。

その結果、図2のように、Fe を 1%置換したすべての試料で磁気秩序が観測された。特徴的なことは、 $p=x-y \leq 0.15$ のアンダードープ領域ではスペクトルに回転が見え、一方、 $p \geq 0.15$ のオーバードープ領域では回転は見えなかったことである。また、磁気転移温度は、アンダードープ領域では Fe の量にあまり依存しないが、オーバードープ領域では Fe の量の増加につれて上昇していることが分かった。これ

らの結果から、アンダードープ領域では、ストライプ秩序が大きな磁気モーメントをもつ Fe^{3+} によって非磁性の Zn^{2+} の時よりも強くピン止めされて安定化し、オーバードープ領域では、 Fe^{3+} スピン間の RKKY 相互作用によってスピン

ガラス状態に転移したものと結論した。このことは、銅酸化物高温超伝導体におけるアンダードープ領域が強相関電子系であり、一方、オーバードープ状態が弱相関のフェルミ液体系であることを裏付けるものである。また、中性子散乱で見たオーバードープ領域における SDW は、遍歴電子が作るフェルミ面のネスティングの良さを示すものであり、 Fe^{3+} スピンのスピングラス状態と矛盾するものではない。

さらに、 μ SR の実験から結論したスピングラス状態の存在を裏付けるために、 $p=0.20$ の試料の磁化率を測定したところ、予想通り、スピングラスの特徴であるヒステリシスが観測されたが (図3)、新たに、スピングラス温度 T_{g1} 以下の低温 T_{g2} で、磁化率の温度依存性に肩が現れることが発見された。実際、図4に示した μ SR のスペクトル $A(t)$ を、 $A(t) = A_0 e^{-\lambda_0 t} G_z(\Delta, t) + A_1 e^{-\lambda_1 t} + A_2 e^{-\lambda_2 t} \cos(\omega t + \phi)$ (ここで、 $G_z(\Delta, t)$ は久保-鳥谷関数) の3成分関数で解析すると、 λ_0 は、図5のように、 T_{g1} と T_{g2} でピークを示し、磁気転移がふたつあることが分かった。ここで、 T_{g2} の起源が問題であるが、Fe を 5%置換した試料の T_{g1} と T_{g2} のホール濃度依存性は図6のようになり、 T_{g2} がアンダードープ領域の磁気転移に繋がっていることが分かった。したがって、オーバードープ領域の高温磁性相 (磁性 I) は、遍歴電子が媒介する Fe^{3+} スピンのスピングラス相であり、低温磁性相 (磁性 II) は、 Cu^{2+} スピンが局在性を強めて形成されたストライプ秩序相 (オーバードープ領域ではかなり乱れたストライプ秩序相) で

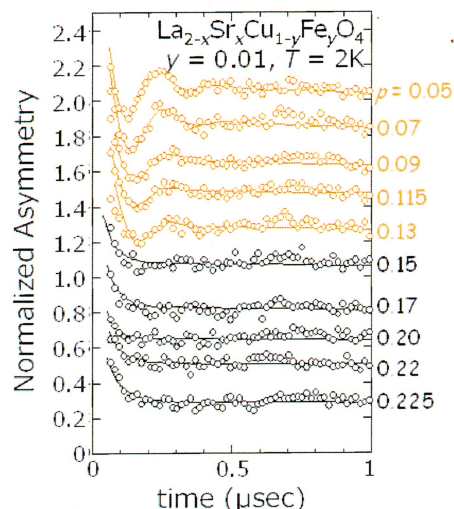


図2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($y=0.01$)の2Kにおける μ SRスペクトル。パルスミュオンビームを用いているため、0.05 μ secより短い初期の速い変化には追従していない

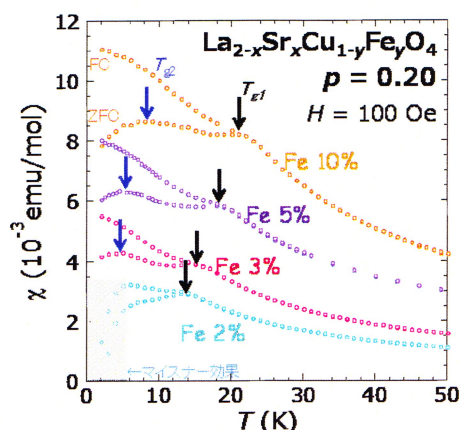


図3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($p=x-y=0.20$)の磁化率の温度依存性

あると推測している。今後、 T_{g2} 以下の低温磁性相を中性子散乱の実験で確かめたい。ともかく、 Cu^{2+} の局在スピンのストライプ秩序相が、LSCOの超伝導が発現する全ホール濃度領域 $0.05 \leq p=x \leq 0.30$ において Fe 置換によって安定化したことは、「電荷とスピンのストライプゆらぎ」が銅酸化物高温超伝導体における超伝導の発現に関わっていることを強く示唆している。

次に、鉄系超伝導体 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ の研究について紹介する。 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ において最も超伝導性の良い $x=0.7$ の良質な単結晶試料を作製し、不純物置換効果の実験を行った[2]。その結果、非磁性の Zn の置換によって、電気抵抗の増加にもかかわらず超伝導の抑制が大きくないことを見出し、クーパーペアの対称性は、超伝導ギャップの符号がフェルミ面によって異なる $S_{\pm}$ 波ではなく、通常の S_{++} 波であると結論した。さらに、我々(稲辺拓也(M2)、足立匡)は μSR の実験を行い、Zn 置換によってスピンのゆらぎが著しくスローイングダウンすることを見出した。このことは、単純には、スピンのゆらぎが超伝導に関わっていないことを意味しており、軌道のゆらぎ、あるいは、軌道のゆらぎとフォノンの両方がクーパーペアの形成に関与した S_{++} 波を支持している。しかし、この結論は $S_{\pm}$ 波を主張している走査型トンネル顕微鏡 (STM/STS) の実験結果とは相反するものであり、この問題に決着をつけるためには、今後の研究を俟たざるを得ない。

最後に、本稿で紹介した μSR の実験は、バルクの試料に通常のミュオンビームを照射して行ったものであることをお断りしておく。鉄系超伝導体の研究では、STM/STS の結果と相反する結果が得られたが、STM/STS が試料の表面に敏感なプローブであることを考えると、試料の表面から内部への深さ依存性を調べることができる超低速ミュオンビームが我々の研究にも威力を発揮することは間違いないだろう。超低速ミュオンビームの一刻も早い完成を期待している。

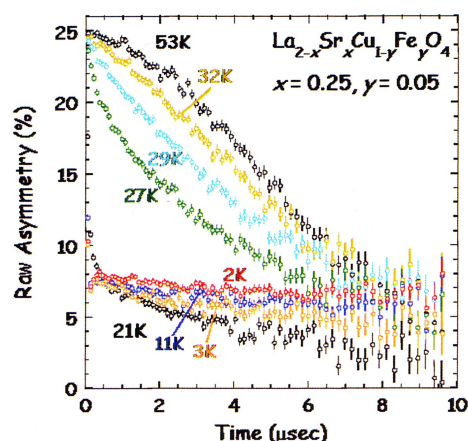


図4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($p=x-y=0.20$; $y=0.05$)の各温度における μSR スペクトル

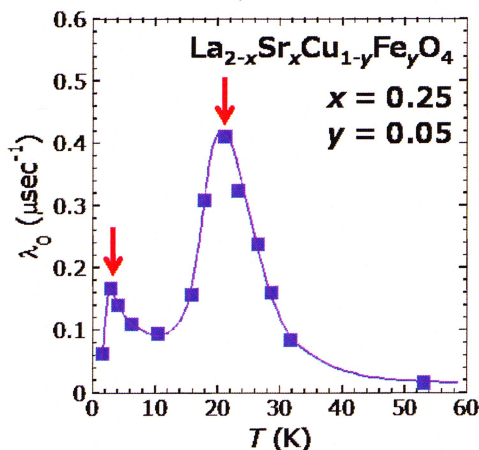


図5 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($p=x-y=0.20$; $y=0.05$)の λ_0 の温度依存性。矢印は磁気転移温度

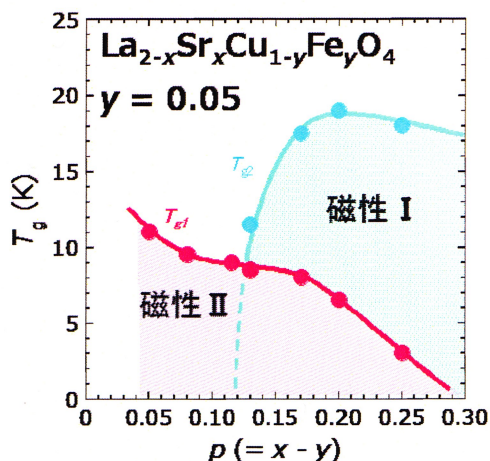


図6 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_4$ ($y=0.05$)の磁気相図

- [1] K. M. Suzuki, T. Adachi, Y. Tanabe, H. Sato, Y. Koike, Risdiana, Y. Ishii, T. Suzuki and I. Watanabe, Phys. Rev. B 86, 014522 (2012).
- [2] T. Inabe, T. Kawamata, T. Noji, T. Adachi and Y. Koike, J. Phys. Soc. Jpn. (2013) (in press).

(小池 洋二、東北大学)