

酸化物高温超伝導体の μ SR

小池洋二 (東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻)

銅酸化物高温超伝導体が発見されてから20年が経過しましたが、この間、高温超伝導の理解に大きく貢献したミュオンスピン緩和 (μ SR) 実験をいくつか紹介します。さらに、J-PARCにおける大強度ミュオンビームに対する期待を述べます。

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (La214系) が発見されてから20年が経過しました[1]。図1に示すように、超伝導転移温度 T_c は最初の数年で急激に上昇し、現在、最高の T_c は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg1223系) における134K [2] (高圧下で164K [3]) です。この20年間で、銅酸化物における高温超伝導の理解はかなり進みました[4]。図2に示すように、反強磁性長距離秩序を示すモット絶縁体にキャリア (ホールまたは電子) をドーピングすることによって超伝導が発現しますが、キャリアが多くなりすぎると超伝導は壊れて通常の金属になってしまいます。また、銅酸化物の超伝導も従来の金属超伝導と同様に電子対のボーズ-アインシュタイン凝縮によって実現していますが、電子の対形成に関わる引力の主たる起源は、電子-格子相互作用ではなく、酸素を介した Cu^{2+} スピン間の超交換相互作用に基づく反強磁性のスピンのゆらぎであり、したがって、電子対の対称性も s 波ではなく d 波であることが分かりました。さらに、図2に示すような T_c の特徴的なキャリア濃度依存性もある程度理解されてきました。

ところで、 μ SR は、今や、物性研究、特に、スピン系や強相関電子系における磁性や超伝導の研究には不可欠な実験手段となっており、NMR や中性子散乱と相補的な役割を担っています。高温超伝導を示す銅酸化物も強相関電子系であり、高温超伝導の発見当初から、 μ SR は大いに活躍してきました。本稿では、高温超伝導の理解に大きく貢献した μ SR 実験をいくつか紹介し、最後に、完成間近い J-PARC における大強度ミュオンビームへの期待を述べたいと思います。

2. 高温超伝導の理解に貢献した μ SR 実験

2-1. 銅酸化物の物性相図

上で述べたように、銅酸化物高温超伝導体の母物質は反強磁性長距離秩序を示すモット絶縁体であり、キャリアのドーピングとともにネール温度 T_N が低下し、やがて超伝導が出現します。図2に示すような物性相図の作成、すなわち、キャリア濃度に依存する T_N を決定することは大変重要なことですが、銅酸化物では Cu^{2+} スピン間の2次元相関がかなり高温から発達しているため、磁化率の温度依存性から T_N を決定することができませんでした。そこで、 μ SR が活躍した訳です[5-7]。たとえば、西田ら[5]による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123系) の零磁場下での μ SR 実験では、図3

に示すように、315K では観測されなかったミュオンスピンの速い緩和と回転が250K で観測され、15K では回転がクリアになっています。外部磁場がない状態で観測されるミュオンスピンの回転は長距離磁気秩序の形成を意味しますので、250K 付近に T_N が存在すると判断されます。大型単結晶の育成が困難であった高温超伝導の発見当初、焼結体試料を用いても T_N を決定できるという μ SR の利点が活かされました。最近でも、新しい銅酸化物超伝導体が発見されるたびに、 μ SR 実験は物性相図の作成に役立っています。

2-2. 超伝導凝集電子密度と T_c の相関

これまで、様々な銅酸化物高温超伝導体が発見されてきましたが、その結晶構造の共通点は、図4に示すような CuO_2 面と呼ばれる2次元面を構造の中にもっていることです。この CuO_2 面をサンドイッチしている所謂ブロック層が銅酸化物の種類によって異なり、各銅酸化物における T_c の最高値 (図2における最適ホール濃度での T_c の値) が異なっています。たとえば、La214系では30-40K、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl2201系) では80K、Y123系では90K、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212系) では95K、Hg1223系では134Kです。しかし、このような結晶構造の違いによって T_c の最高値が大きく変わる原因についてはまだ十分には理解されていません。

一方、 T_c を決定しているパラメータについては、これまで様々な提案があり、現在でも提案され続けています。その中で有名なのが、比較的初期の頃に植村ら[8]によって提案された超伝導凝集電子密度 n_s です。彼らは、種々の銅酸化物高温超伝導体において、超伝導状態で横磁場を印加して μ SR 実験を行いました。高温超伝導体は第二種超伝導体ですので、下部臨界磁場 H_{c1} を超える磁場を印加すると試料内部に磁束量子が侵入し、試料内に磁場の不均一が生じます。そのため、一様な横磁場が印加されている常伝導状態 ($T > T_c$) ではきれいに見えていたミュオンスピンの回転が超伝導状態 ($T < T_c$) では減衰します。この減衰の程度 (ミュオンスピン緩和率 σ) は磁場侵入長 λ の-2乗に比例し、 n_s も λ^{-2} に比例しますので、 σ から n_s を見積もることができます。その結果、図5に示すように、ホール濃度が最適ホール濃度より低いアンダードーピング領域では、 T_c が n_s に比例することを見つけました。この T_c と n_s の比例関係は、従来型のBCS的弱結合超伝導では理解できず、銅酸化物の超伝導転移が液体ヘリウムで実現しているボーズ-アインシュタイン凝縮に基づく超流動転移的なものであることを強く示唆していました。実際、その後の理論的研究によって、アンダードーピング領域の超伝導は、BCS的弱結合超伝導ではなく、高温で対を形成した電子対 (ボーズ粒子) が低温でボーズ-アインシュタイン凝縮を起こして超伝導を示す強結合超伝導であることが指摘されましたので[9]、植村らの結果はそれを示唆する先駆的な研究であったと言えます。しかし、 T_c が n_s で決まっていると言っても、最適ホール濃度での n_s が結晶構造によって異なる原因を明らかにしなければ真に理解したとは言えず、それを明らかにすることが現在の重要な課題となっています。

2-3. オーバードーピング領域における相分離

Niedermayerら[10]と植村ら[11]は、独立に、Tl2201系と $\text{TlBa}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_5$ (Tl1201系) の試料を用いて、最適ホール濃度よりもホール濃度が高いオーバードーピング領域においても、2-2と同様

の横磁場下での μ SR実験を行いました。その結果、図6に示すように、オーバードープ領域ではホール濃度の増加にも関わらず n_H が減少していることが分かりました。一見矛盾しているように思われる結果ですが、この結果は、オーバードープ領域において超伝導相と常伝導相の相分離が起こっていれば説明できます。当時はあまり関心を持たれませんでした。最近、走査型トンネル顕微鏡・分光 (STM・STS) 実験によって銅酸化物高温超伝導体の電子状態の空間的不均一性が盛んに議論されるようになったため、昔の μ SR実験の結果がクローズアップされています。実際、最近我々が測定した磁場中冷却下での磁化率[12]や昔の比熱[13]、ナイトシフト[14]の実験結果を見ても、オーバードープ領域で相分離が起こっているのは間違いなさそうです。したがって、オーバードープ領域における横磁場下での μ SR実験も、後でその価値が認識された先駆的な研究であったと言えます。

2-4. 「1/8異常」および「超伝導と磁性の競合・共存」

La214系で高温超伝導が発見された直後、ホール濃度がCuあたり1/8のところまで超伝導が著しく抑制される所謂「1/8異常」が発見されました[15, 16]。この異常の原因を解明することが高温超伝導の発現機構の解明に繋がると考えられ、大いに注目されましたが、この異常が長距離磁気秩序の形成によるものであることをいち早く指摘したのは、渡邊ら[17]による $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=1/8$)の零磁場下での μ SR実験でした。焼結体試料を用いて、図7に示すような、クリアなミュオンスピン回転を観測しました。その後、大型単結晶を用いた中性子散乱実験により、 CuO_2 面に図8に示すような「ホールとスピンのストライプ秩序」が形成されていることが分かりましたが[18]、ストライプ秩序の発見に繋がった μ SR実験の功績は大きかったと言えます。

実は、渡邊らの μ SR実験の少し前に、鳥養ら[19]は、 $T_c \sim 30\text{K}$ の超伝導を示す $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $x=0.11$ の単結晶試料で μ SR実験を行い、低温の超伝導状態で図7と同様のミュオンスピン回転を観測していました。渡邊らが用いた $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=1/8$)の試料では、バルクの超伝導が完全に破壊されて長距離磁気秩序が出現しているので問題はないのですが、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の $x=0.11$ では、超伝導と長距離磁気秩序が共存していることになるので、「一種類のCuスピンの超伝導と磁気秩序の両方を担うことはあり得ない。」と言って実験結果を疑う人もいました。また、それほどポピュラーではない雑誌に掲載されたこともあって、鳥養らの結果は当時はあまり注目されませんでした。ところが、後に、この実験結果の正しさと裏付ける実験結果がいくつか現れ、現在では、アンダードープ領域における「超伝導と磁性の競合・共存」という重要な問題として議論されています[20]。

2-5. 1/8異常の物質普遍性

上で述べたLa214系の「ホールとスピンのストライプ秩序」については、反強磁性的スピン相関の強い CuO_2 面にホールが放り込まれた場合に、反強磁性的な磁気エネルギーを損失ないように、ホールの運動エネルギーを損失ないように、また、ホール間の長距離クーロンエネルギーを損失ないように、ホールとスピンのストライプ状に自己組織化したものと理解できます。このストライプが静的な長距離秩序を形成すると超伝導は抑制されますが、ホールとスピンの動的なストライプ

(時間的空間的に変化する短距離ストライプ相関)が高温超伝導の発現に効いているとする理論があります[21]。それが真実であれば、La214系に限らず他の系においても動的ストライプは存在し、適当なピン止め中心を導入すれば動的ストライプがピン止めされて1/8異常が現れるはずですが、実際、我々は、ピン止め中心として CuO_2 面にZnを導入することにより、図9に示すように、Bi2212系でも1/8異常を観測しました[22]。さらに、零磁場下で μ SR実験を行い、図10と図9に示すように、1/8異常を示す試料付近において特異的にミュオンスピンの緩和が低温で速くなることを見付けました[23, 24]。静的なストライプ秩序までは形成されていませんが、動的ストライプがZnによってピン止めされかかると、 Cu^{2+} スピンのゆらぎがスローイングダウンしたものと解釈できます。同様の現象はZnを導入したY123系の μ SR実験でも観測されました[25]。これらの μ SR実験は、1/8異常が物質系によらず普遍的であること、ひいては、ホールとスピンの動的ストライプ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効いている可能性があることを示した重要な実験であると思っています。また、中性子散乱実験が可能な大型単結晶の育成が難しいBi2212系やY123系に関する実験でしたので、焼結体試料で実験できる μ SRの利点が活かされた好例と言えます。最近では、大型単結晶を使ったLa214系、Y123系、Bi2212系の中性子非弾性散乱の実験が盛んに行われるようになり、動的ストライプの存在を支持する結果が出ています[26-28]。

2-6. 不純物効果

銅酸化物高温超伝導体のCuサイトを非磁性不純物であるZnで置換すると、磁性不純物であるNiで置換する場合に比べて超伝導が著しく抑制されることは、高温超伝導の発見当初からよく知られていました。この不純物効果を詳しく調べるために、我々は、La214系の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ ($0.10 \leq x \leq 0.30$)において、Zn置換量 y を0.0025から0.10まで細かく変化させた試料を作製し、零磁場下で μ SR実験を行いました[29-32]。図11はその結果の一部ですが、超伝導が出現するすべてのホール濃度において、少量のZn置換によって、低温でミュオンスピンの速い緩和が観測されました[33]。磁化率から見積もられた試料内の超伝導の体積分率を考慮した結果、Znの周りで、 Cu^{2+} スピンのゆらぎがスローイングダウンし、超伝導が破壊されていることが分かりました。一方、10%もの大量のZnが置換された試料では、ミュオンスピンの速い緩和は観測されませんでした。スピンをもたないZnが大量に置換されたために、スピンの希釈され、スピン相関が破壊されてしまったものと思われます。これらの結果は、まさに、少量のZnが動的ストライプのピン止めに役立っていることを示唆しているとともに、動的ストライプが超伝導の出現する全ホール濃度で存在することを示唆しています。また、Znの代わりにNiで置換した試料を作製し、同様の実験を行いました[34, 35]。その結果、図11に示すように、NiはZnほど動的ストライプのピン止め力が強くないことが分かり[36]、そのことが上で述べたZnとNiの超伝導抑制効果の違いを生み出しているのではないかと推察しています。

3. まとめとJ-PARCに対する期待

以上、高温超伝導の発見当初からの μ SRの活躍を振り返ってみました。発表が時機尚早であつ

たために、当時はその意味があまり理解されなかった実験結果もありました。また、2-5と2-6で紹介した研究は少し手前味噌でしたが、ともかく、高温超伝導の理解に役立つ μ SRの偉大さがある程度理解していただいたのではないかと思います。磁性の実験的研究において、中性子散乱実験では詳細な磁気構造を決定できますが、大型単結晶が必要です。NMR実験ではマイクロな局所情報が得られますが、信号を検出できない場合があります。一方、 μ SR実験では、多結晶試料(焼結体試料)を用いて、長距離秩序であれ短距離秩序であれ、磁気異常があれば敏感に検出することができます。したがって、新物質が発見された時にまず活躍できるのが μ SRであり、2-1、2-4、2-5で紹介した研究は μ SRの本領が遺憾なく発揮された研究であると言えます。

私個人のことを申せば、この10年間、KEKと理研RALの μ SR実験施設を利用させていただき、銅酸化物高温超伝導体の研究を行ってきました。そして、「磁気異常の有無を確かめたいときはまず μ SR」と強く感じています。また、KEKに比べてミュオンビーム強度の強い理研RALでは、1個の μ SR時間スペクトルが20分程度で取れますので、試料を取っ替え引っ替え実験することができ、2-6で述べたような詳細な研究を行うことができました。それゆえ、強度の強いミュオンビームを利用させていただきましたことを大変ありがたく思っています。まもなく完成するJ-PARCでは、理研RAL以上に大強度のミュオンビームが利用できるということですので、 μ SR時間スペクトルのS/Nを上げてスペクトルの微妙な変化を調べることで、また、1回の測定時間を短縮してスペクトルの試料依存性、温度依存性、磁場依存性等をさらに詳細に調べることが容易になると思われます。したがって、磁気異常の有無を調べる単発的な研究だけでなく、精緻な研究が可能になるのではないかと大いに期待しています。実際、銅酸化物における高温超伝導の研究は、そのような精緻な研究が必要な段階に来ています。また、J-PARCが完成すれば、ちょっとした冒険的な実験を本来の実験のマシンの隙間を利用して試すことも可能になると思われるので、画期的な発見に出会うチャンスも増えるのではないかと密かに期待しています。

最後に、2で紹介した μ SR実験の他にも高温超伝導の理解に貢献した μ SR実験はたくさんありますが、紹介しきれなかったことをお詫び申し上げます。また、 μ SR実験で日頃お世話になっている渡邊功雄、鈴木栄男(以上理研)、幸田章宏、門野良典、西山樟生、永嶺謙忠(以上KEK)、髭本亘(原子力機構)の各氏にこの場を借りて感謝申し上げます。

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64** (1986) 189.
- [2] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo and H. R. Ott, Nature (London) **363** (1993) 56.
- [3] L. Gao et al., Phys. Rev. B **50** (1994) 4260.
- [4] たとえば、小池洋二, まてりあ **45** (2006) 527; 592.
- [5] N. Nishida et al., Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1856.
- [6] N. Nishida et al., Physica C **153-155** (1988) 761.
- [7] N. Nishida et al., Physica C **168** (1990) 23.
- [8] Y. J. Uemura et al., Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 2317.
- [9] たとえば、山田耕作, 固体物理 **32** (1997) 569. この理論とは別に、電子の低エネルギー励起をスピノン(フェルミ粒子)とホロン(ボーズ粒子)で記述して、 T_c をホロンのボーズ

-アインシュタイン凝縮温度と見なす理論[たとえば、日本物理学会編, 電子と物性 量子力学的粒子のふるまい, 丸善(1998) pp. 67-80]もありますが、この理論においても、アンダードープ領域の超伝導転移がボーズ-アインシュタイン凝縮的であることには変わりありません。

- [10] Ch. Niedermayer et al., Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 1764.
- [11] Y. J. Uemura et al., Nature **364** (1993) 605.
- [12] Y. Tanabe et al., J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 2893.
- [13] J. W. Loram et al., Physica C **162-164** (1989) 498.
- [14] S. Ohsugi et al., Physica C **282-287** (1997) 1373.
- [15] K. Kumagai et al., J. Magn. Magn. Mater. **76&77** (1988) 601.
- [16] A. R. Moodenbaugh et al., Phys. Rev. B **38** (1988) 4596.
- [17] I. Watanabe et al., J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3058.
- [18] J. M. Tranquada et al., Nature **375** (1995) 561.
- [19] E. Torikai et al., Hyperfine Interactions **63** (1990) 271.
- [20] Ch. Niedermayer et al., Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3843.
- [21] S. A. Kivelson et al., Nature **393** (1998) 550.
- [22] M. Akoshima et al., Phys. Rev. B **57** (1998) 7491.
- [23] I. Watanabe et al., Phys. Rev. B **60** (1999) R9955.
- [24] I. Watanabe et al., Phys. Rev. B **62** (2000) 14524.
- [25] M. Akoshima et al., Phys. Rev. B **62** (2000) 6761.
- [26] S. M. Hayden et al., Nature **429** (2004) 531.
- [27] J. M. Tranquada et al., Nature **429** (2004) 534.
- [28] D. Reznik et al., Nature **440** (2006) 1170.
- [29] I. Watanabe et al., Phys. Rev. B **65** (2002) 180516(R).
- [30] T. Adachi et al., Phys. Rev. B **69** (2004) 184507.
- [31] Y. Koike et al., Physica C **426-431** (2005) 189.
- [32] Risdiana et al., Physica C (in press).
- [33] $x=0.115$ と $x=0.10$ では、ストライプの静的安定化の傾向が強いので、Zn置換していない $y=0$ の試料でも、ミュオンスピンの速い緩和が観測されています。
- [34] T. Adachi et al., Phys. Rev. B **70** (2004) 060504(R).
- [35] T. Adachi et al., Physica C (in press).
- [36] 10%Niで置換した試料では、ミュオンスピンの回転が観測されています。これは、NiがスピンをもっているのでZn置換の場合のようなスピン相関の破壊が起こらなかったためと思われる。

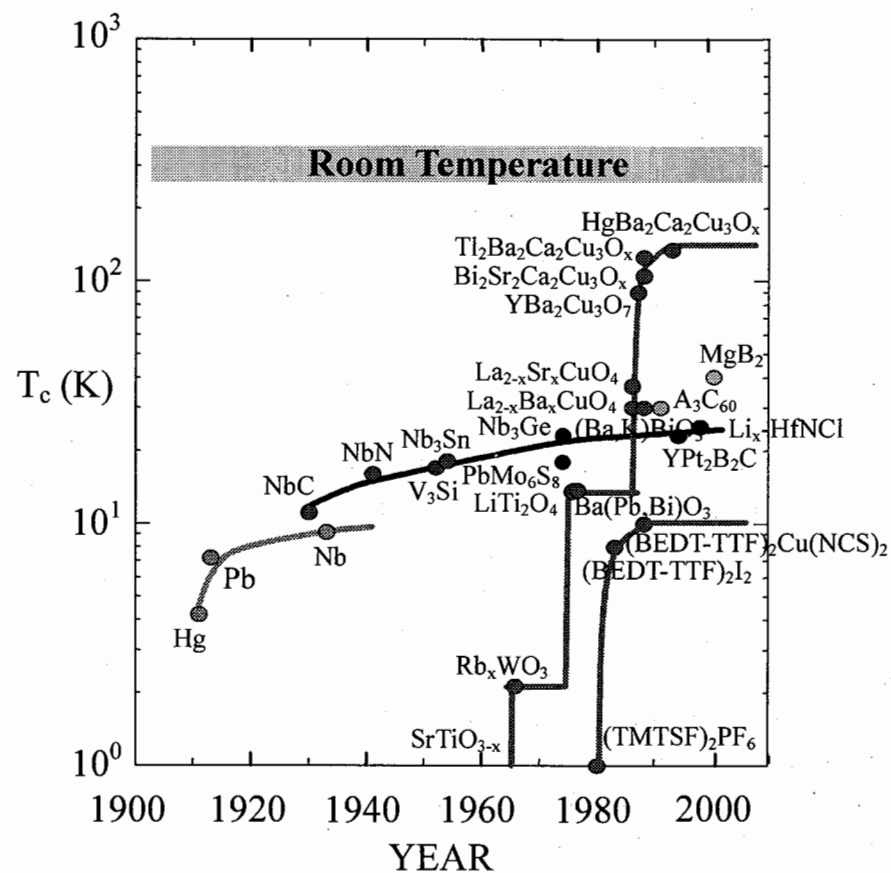


図1. 元素単体、合金・金属化合物、酸化物、有機化合物、フラーレン、ボロン化物の超伝導転移温度 T_c の変遷。

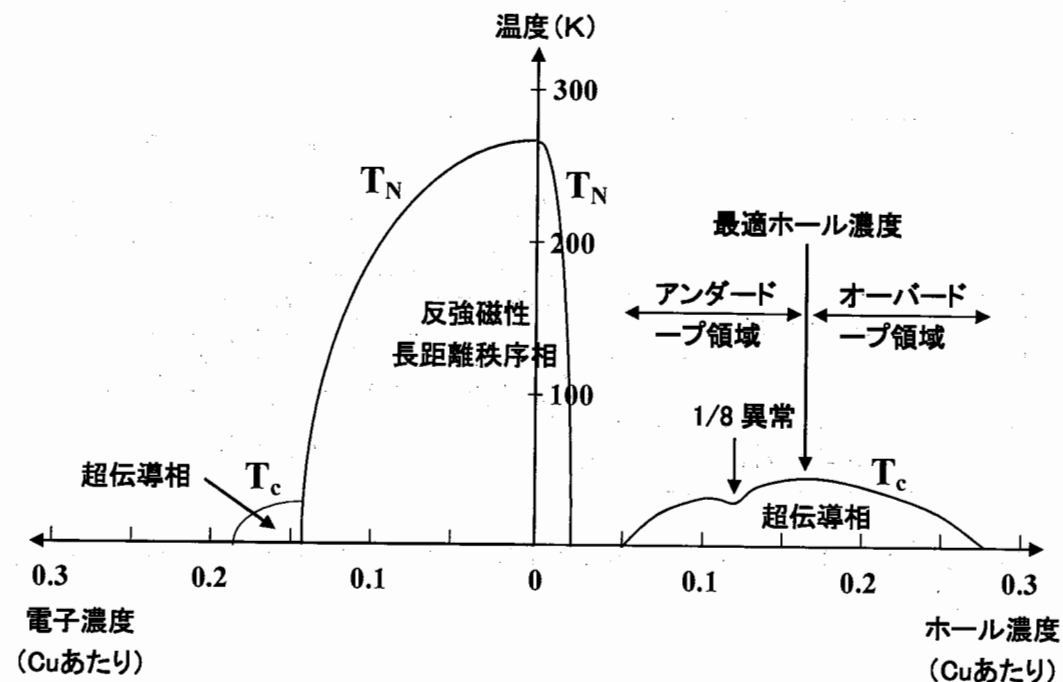


図2. 銅酸化物高温超伝導体の一般的な物性相図。 T_c : 超伝導転移温度、 T_N : 反強磁性転移温度。
 $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ では $1/8$ 異常が顕著で、 T_c が零まで落ちます。

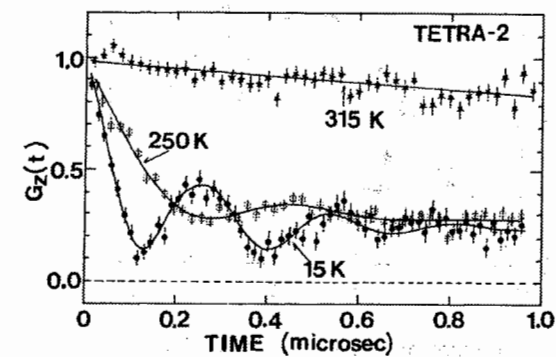


図3. $YBa_2Cu_3O_{6.2}$ の零磁場下での μ SR 時間スペクトル[5]。

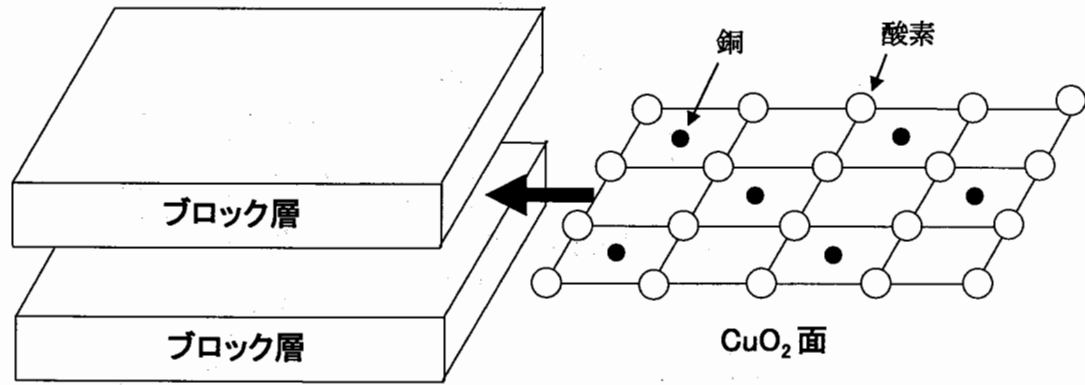


図4. 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造の模式図。CuO₂面がブロック層にサンドイッチされています。

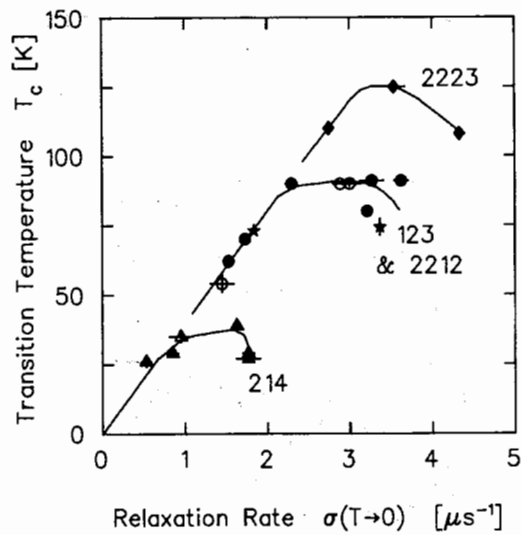


図5. La214系、Y123系、Bi2212系、Tl1212系、Bi2223系、Tl2223系、Tl1223系におけるT_cと横磁場下でのミュオンスピン緩和率σ（超伝導凝集電子密度n_sに比例）の関係[8]。

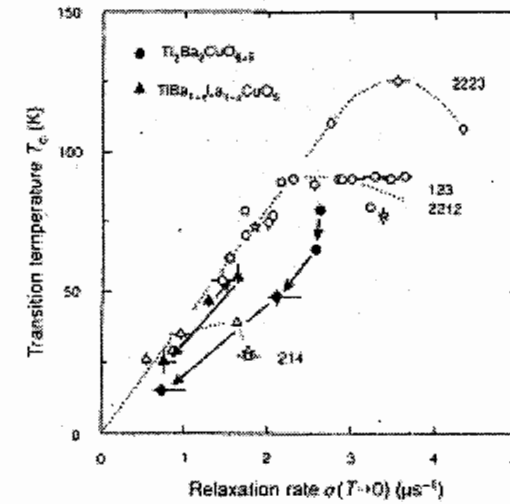


図6. Tl₂Ba₂CuO_{6+δ}とTlBa_{1-x}La_{1-x}CuO₅におけるT_cと横磁場下でのミュオンスピン緩和率σ（超伝導凝集電子密度n_sに比例）の関係[11]。

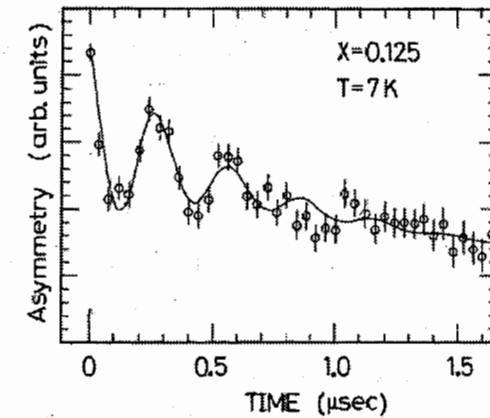


図7. La_{2-x}Ba_xCuO₄ (x=1/8)の7Kにおける零磁場下でのμSR時間スペクトル[17]。

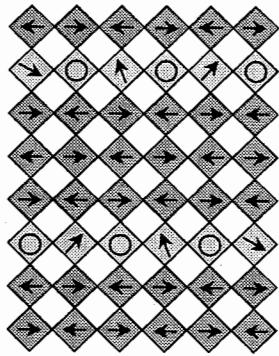


図8. CuO_2 面内のホール(O)とスピン(\uparrow)のストライプ秩序。

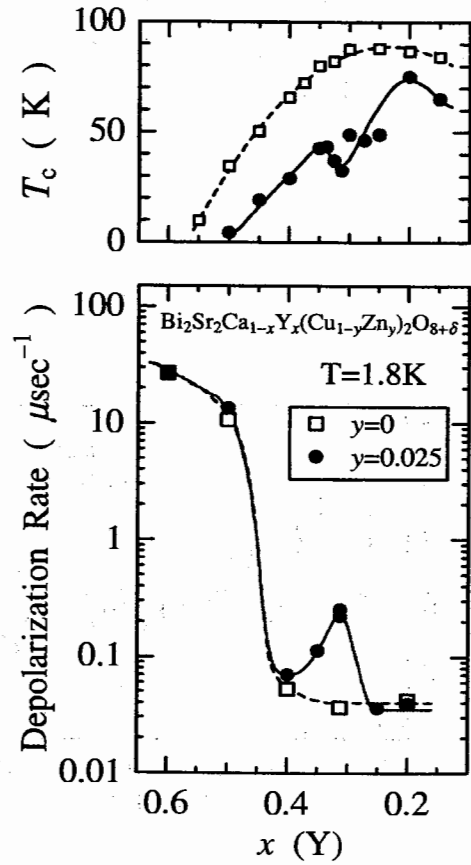


図9. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($y=0, 0.025$)の T_c と1.8Kにおけるミュオンスピン緩和率の x 依存性[22, 24]。 $x=0.31$ 付近がCuあたりのホール濃度1/8に相当します。

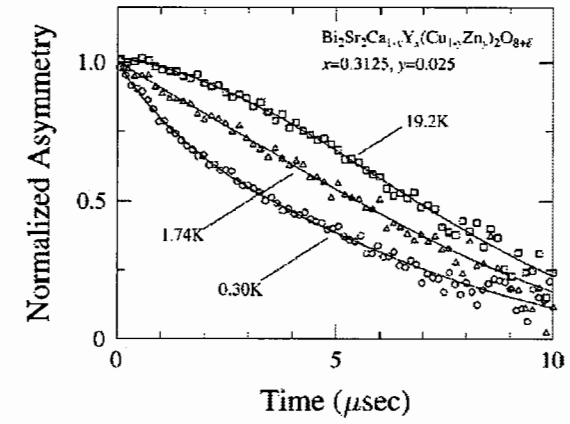


図10. $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.3125, y=0.025$; Cuあたりのホール濃度 $\sim 1/8$)の零磁場下での μSR 時間スペクトル[23]。

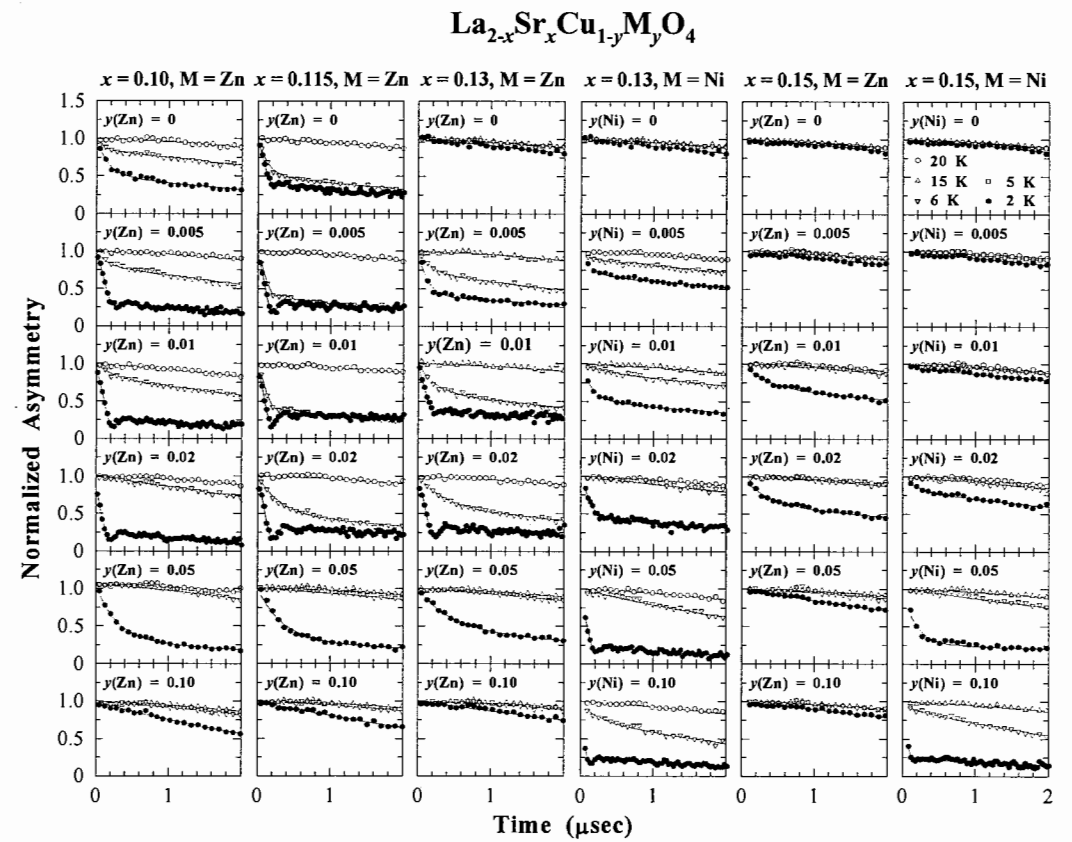


図11. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ($x=0.10, 0.115, 0.13, 0.15; 0 \leq y \leq 0.10$)の零磁場下での μSR 時間スペクトル[31]。