

μ SR から見た高温超伝導とストライプ

東北大学大学院工学研究科
小池 洋二

高温超伝導体における電荷とスピンのストライプ秩序の研究に、 μ SR は少なからず貢献してきた。この 20 年間、 μ SR を実験手段として行われたストライプの研究(我々のグループの研究が中心であるが) を振り返り、今後の研究を展望する。

1. ストライプ前史

「ストライプ」がポピュラーになったのは、高温超伝導の発見からほぼ 10 年後の 1995 年、Tranquada ら [1] が、 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.12$) の単結晶を用いた中性子弾性散乱実験で、図 1 のような電荷 (ホール) とスピンのストライプ秩序を発見してからである。それ以前のキーワードは「1/8 異常」であった。1/8 異常とは、図 2 のように、La 系銅酸化物、特に $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) の $x=1/8$ 付近で超伝導が著しく抑制される現象である。高温超伝導の発見直後に見出され [2,3]、その原因を究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て、盛んに研究されていた。我々も種々の元素置換効果を調べて、Cu あたりのホール濃度 $p=1/8$ が重要であることや [4]、 $x=1/8$ 付近の試料において 70 K あたりで起こる構造相転移によって出現する低温正方晶構造が 1/8 異常の必要条件であることなどを明らかにした。しかし、超伝導抑制の直接の原因についてはよく分かっていなかった。その頃、渡邊ら [5] が LBCO の $x=1/8$ の焼結

体試料で μ SR 実験を行い、図 3 に示すミュオンスピンの回転を観測したことによって、長距離磁気秩序の形成が超伝導の抑制に関わっていることが分かった。この磁気秩序が上記のストライプ秩序であることは単結晶を用いた中性子散乱実験によって明らかに

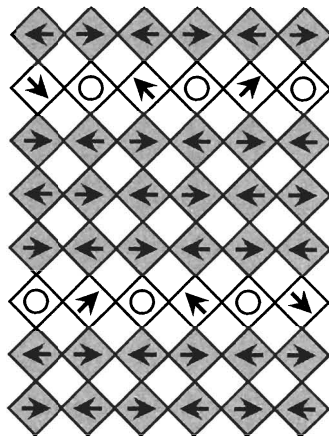


図 1 CuO_2 面内のホール (○) とスピン (↑) のストライプ秩序。

なったのであるが、かなり早い段階で、長距離磁気秩序の形成を見出した μ SR の功績は大きいと言える。

実は、渡邊らの μ SR 実験の少し前に、鳥養ら [6] は、 $T_c \sim 30$ K の超伝導を示す $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) の $x=0.11$ の単結晶で μ SR 実験を行い、低温の超伝導状態で LBCO と同様のミュオンスピン回転を観測していた。しかしながら、「一種類の銅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。」と言って否定する理論家がいったり、それほどポピュラーではない雑誌に掲載されたためか、当時はあまり注目されなかった。ところが、この問題は、高温超伝導体のアンダードープ領域における超伝導と他の秩序との共存・競合の問題として、現在でも決着が付き残っている。

こうしてストライプ前史を振り返ってみても、 μ SR は、問題解決の突破口を開いたり、あるいは、新たな問題を提起したり、結構活躍していたことが分かる。

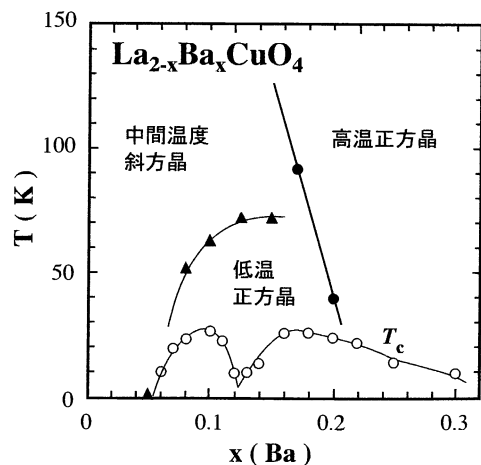


図 2 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ の T_c と結晶構造。

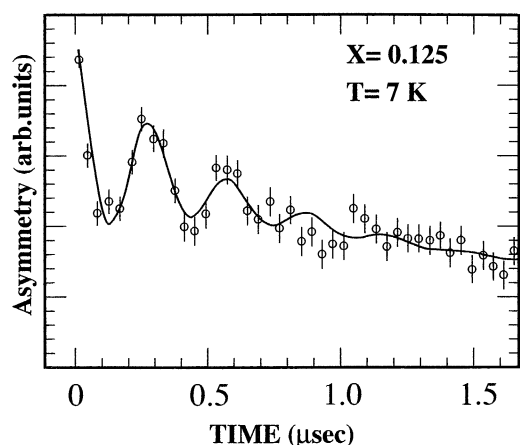


図3 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=1/8$) の μ SR 時間スペクトル [5]。

2. ストライプの物理的意味

Tranquada らによるストライプの発見は画期的であった。彼らが中性子弾性散乱実験で観測した所謂インコメンシュレートな磁気 Bragg ピークは、それまで LSCO の超伝導状態における中性子非弾性散乱実験で観測されていたインコメンシュレートなピークに酷似していた。それゆえ、ホールとスピンのストライプ状に配列した動的な秩序（ストライプ相関を持ったホールとスピンのゆらぎ）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が動的なストライプ秩序のピン止めに役立ち、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、 $1/8$ 異常が現れたと解釈することができた。また、ストライプについても、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ないように、長距離クーロンエネルギーを損ないように、また、スピンは反強磁性的な磁気エネルギーを損ないように考えると、ホールとスピンの適度に分かれたストライプが自己組織化されやすいことは直感的に理解できた。

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は抑制されるが、動的なストライプ秩序は高温超伝導の発現に効いているだろうか。LSCO の中性子非弾性散乱実験では、超伝導が出現する広いホール濃度範囲 ($0.05 \leq x=p \leq 0.25$) で動的なストライプ秩序の存在を示唆するインコメンシュレートなピークが観測されており [7]、

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可能性はあると思われた。実際、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 Kivelson ら [8] の理論家によって提唱された。

3. ストライプの普遍性

3.1. $1/8$ 異常の物質普遍性

そこで、我々は、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ならば、La 系以外の銅酸化物高温超伝導体においても動的なストライプ秩序が存在し、適当なピン止めを導入してやれば $1/8$ 異常が現れるはずであると考えた。また、低温正方晶構造を取らない LSCO においては Cu を一部 Zn で置換すると $1/8$ 異常が顕著になることを知っていたので [9]、Zn は動的ストライプのピン止めに有効であると確信していた。そして、Bi 系 2212 相に少量の Zn を置換した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ の焼結体試料を合成し、 T_c を測定した。すると、Zn を 2.5% 置換した試料において、図 4 に示すように、 $x=0.31$ 付近 ($p=1/8$ 付近) で超伝導が抑制される $1/8$ 異常が観測された [10]。さらに、この $1/8$ 異常を示した

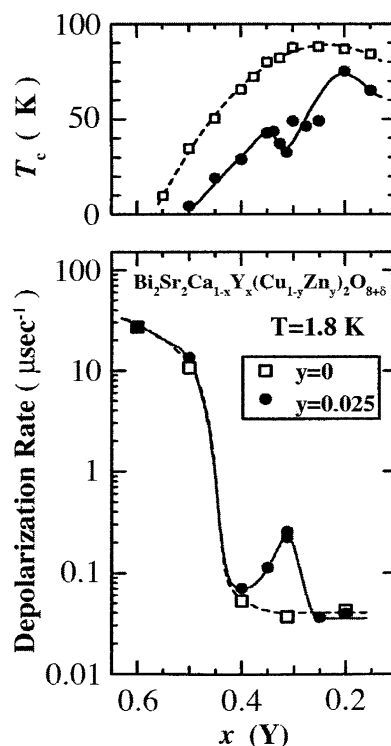


図4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($y=0, 0.025$) の T_c と 1.8K におけるミュオンスピン緩和率の x 依存性 [10,12]。 $x=0.31$ 付近が $p=1/8$ に相当する。

焼結体試料でストライプ秩序を観測すべく μSR 実験を行った。その結果、LBCO の $x=1/8$ で観測されたようなミュオンスピンの回転は観測されなかったが、図 5 のように、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 $p=1/8$ 付近で特異的に増大していることが分かった [11, 12]。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 系においても、ホール濃度が少なくなると 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。まさに、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を示す結果であった。

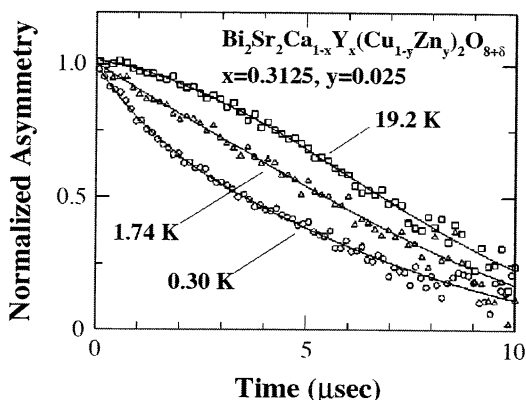


図 5 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ($x=0.3125, y=0.025, p \sim 1/8$) の μSR 時間スペクトル [11]。

次いで、Y 系銅酸化物についても少量の Zn を置換した $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-2y}\text{Zn}_{2y}\text{O}_{7-\delta}$ の焼結体試料を合成し、μSR 実験を行った。その結果、図 6 に示すように、 $7-\delta=6.65$ 付近 ($p=1/8$ 付近) 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 [13]。

最近では、Nd の部分置換によって過剰酸素の相分離を押さえた過剰酸素ドーピング系 $\text{La}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$ においても、 $1/8$ 異常を観測するとともに、 $\delta=0.0625$ ($p=1/8$) でミュオンスピンの回転の観測に成功している [14,15]。

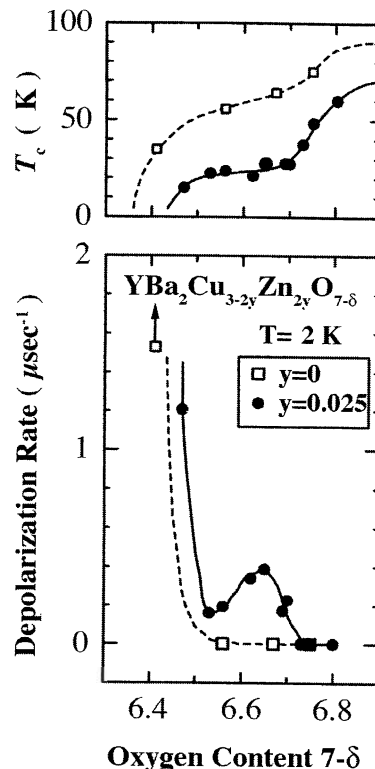


図 6 $\text{Ba}_2\text{Cu}_{3-2y}\text{Zn}_{2y}\text{O}_{7-\delta}$ ($y=0, 0.025$) の T_c と 2 K におけるミュオンスピン緩和率の酸素濃度依存性 [13]。
 $7-\delta=6.65$ 付近が $p=1/8$ に相当する。

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、 CuO_2 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 [16]。

また、Bi 系や Y 系では、中性子散乱実験に耐えられるような大型単結晶の育成が難しいので、ここでも焼結体試料で実験できる μSR の利点が大いに活かされた。

3.2. Zn と Ni によるストライプのピン止め効果

前節で Zn は動的なストライプ秩序のピン止めにも有効であると述べたが、我々はその後、それを実証する μSR 実験を $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ の焼結体試料を用いて行った [17-20]。図 7 に示した μSR 時間スペクトルの最低温度 2 K のデータに注目すると、LSCO において $1/8$ 異常が最も顕著である $x=0.115$ では、Zn がなくてもミュオンスピンの回転が微かに見え、1%Zn が置換されると回転がクリアに見える。 $x=0.115$ から少し離れた $x=0.13$ で

は、Zn がなければミュオンスピンの速い緩和は現れず、Zn を 1-2% 置換すると回転が見える。しかし、Zn を 10% も置換するとミュオンスピンの緩和は再び遅くなっている。この結果は、まさに、少量の Zn は動的なストライプのピン止めに役立っていることを示すものである。また、Zn は非磁性であるので、多量の Zn 置換はストライプ相関を破壊すると解釈できる。さらに、我々は、 μ SR 時間スペクトルを、多成分関数を使って解析し、 Cu^{2+} スピンのゆらぎがスローイングダウンしている領域の体積分率を見積もった。その結果、磁場中冷却時の磁化率から求めた非超伝導の領域の体積分率とよく一致することを見出し、Zn の周りの動的ストライプがピン止めされている領域で超伝導が破壊されていると結論した。Zn の周りで局所的に超伝導が破壊されているとするスイスチーズモデルは、既に、Nachumi ら [21] によって提唱されていたが、Zn の周りの超

伝導の破壊は動的ストライプのピン止めによるものであるという新たな知見が得られた。

一方、図 7 の Ni 置換の場合を見ると、少量の Ni は Zn に比べてストライプのピン止め力が弱い、多量に Ni を置換してもストライプ相関は破壊されないことが分かる。このような Zn 置換と Ni 置換の違いは、Zn が非磁性である一方、Ni はスピンを持っていることに起因していると思われる。これらの結果は、実は、高温超伝導の発見当初から問題になっていた T_c の置換効果の問題、すなわち、非磁性の Zn 置換の方が Ni 置換よりも T_c を下げる問題の解決の糸口を与えているのかもしれない。というのは、超伝導が出現する広いホール濃度範囲で動的なストライプが存在し、Zn が Ni よりもより強くストライプをピン止めするために、超伝導がより抑制されていると解釈できるからである。

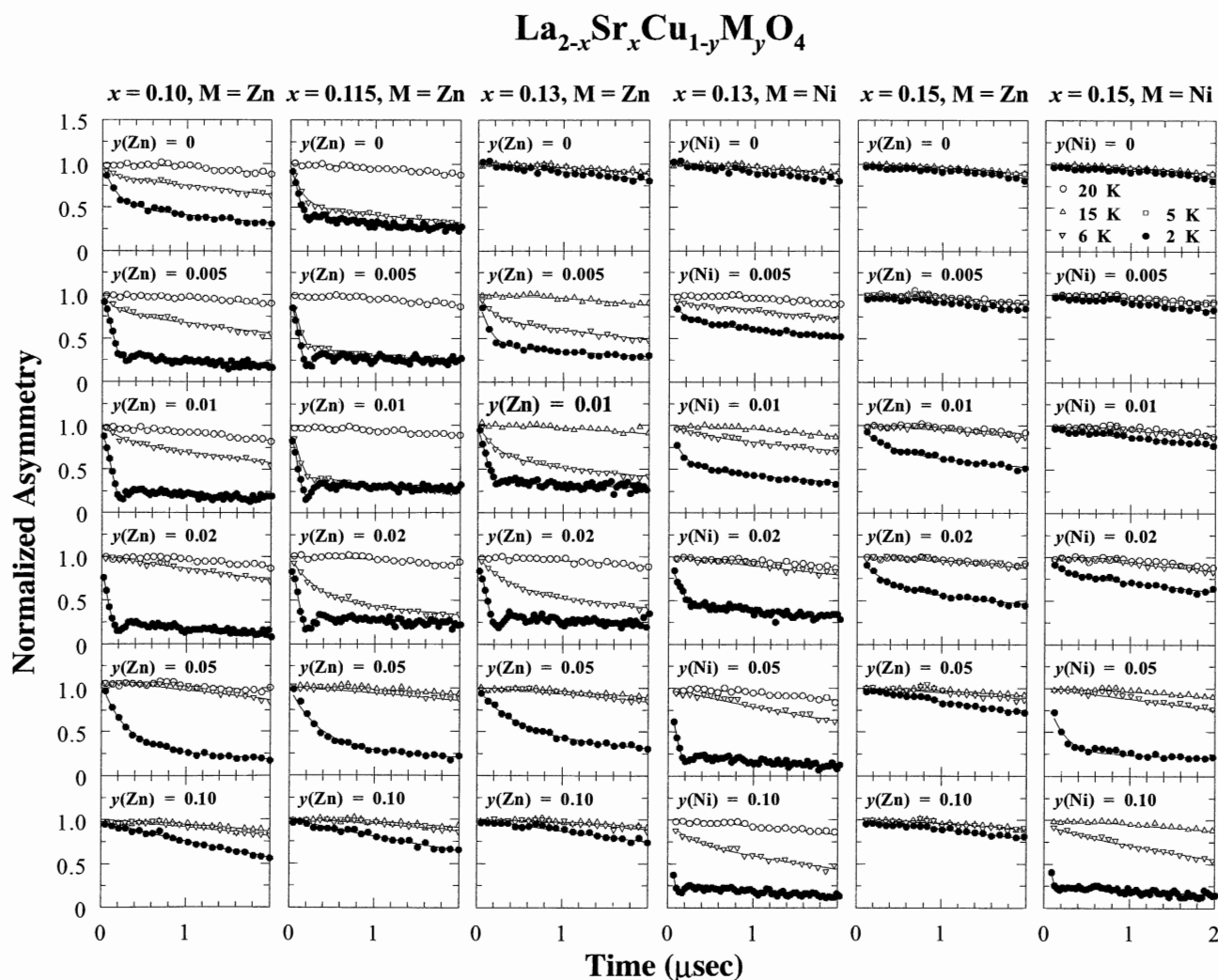


図 7 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ と $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ($x=0.10, 0.115, 0.13, 0.15; 0 \leq y \leq 0.10$) の μ SR 時間スペクトル [20]。

3.3. ホール濃度普遍性

動的なストライプ秩序が超伝導の出現する広いホール濃度範囲で存在するならば、Zn によるストライプのピン止め現象は、 $p=1/8$ 付近だけでなく、広いホール濃度範囲で観測されるはずである。そこで、我々は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ の焼結体試料を広いホール濃度範囲 ($0.10 \leq x=p \leq 0.30$) で作製し、 μ SR 実験を行った。ピン止めのためには、Zn 濃度が高すぎても低すぎてもよくないので、とりあえず、広い Zn 濃度範囲 ($0 \leq y \leq 0.10$) で試料を作製した。また、図 7 に示した $x=0.15$ におけるミュオンスピンの緩和が $x=0.13$ に比べて緩やかになっているのを見れば分かるように、ホール濃度が高くなるにつれてピン止め効果が現れる温度が低くなるので、0.3K の低温で実験した。その結果、3%Zn 置換した試料において、超伝導が出現する $x=0.27$ より低ホール濃度ではミュオンスピンの速い緩和を観測し、非超伝導の $x=0.30$ では速い緩和は観測されなかった [22]。これも、まさに、超伝導が出現する全ホール濃度で動的なストライプ秩序が存在することを示唆する結果である。

実は最近、Panagopoulos ら [23] によって、5%Zn を置換した試料を用いた同様の μ SR 実験の結果が報告された。彼らは、 $x \geq 0.19$ ではミュオンスピンの速い緩和が観測されなかったことを根拠に、 $x=0.19$ に量子臨界点があると主張しているが、それを主張するには Zn の置換量が少し多すぎたようである。量子臨界点を敢えて決めるのであれば、超伝導が消失する $x=0.30$ にあると言った方がよさそうである。

4. まとめと今後の研究の展望

以上、我々が行った μ SR 実験を振り返って推察すると、ホールとスピンの動的なストライプ秩序は、La 系に限らず、Bi 系や Y 系等、ホールドープ系銅酸化物に共通に存在し、しかも、 $p=1/8$ 付近だけでなく超伝導が出現する広いホール濃度範囲に存在し、それゆえ、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可能性は否定できないと思う。最近、LBCO の $x=1/8$ と Y 系の $p=1/8$ 付近の試料において、中性子非弾性散乱実験で得られた高エネルギー領域のスピンの励起の分散関係が、2 本足スピンの梯子格子系のものと酷似していることが報告された

[24,25]。図 1 に示したホールのストライプの幅が 2 倍に広がれば、スピンのストライプは 2 本足スピンの梯子格子系と見なすことが出来るので、我々の推察はそれほど見当はずれではないと思える。

最後に、今後進むべき研究の方向について考えてみよう。一番大きな課題は、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ことを実証することであるが、残念ながら、ここで明確に答えられるような方法は持ち合わせていない。しかし、傍証的な課題であればいくつか考えられる。たとえば、高温で μ SR 実験を行い、ストライプ相関の発達をガウスの時間スペクトルからの変化として検出することも興味深い。我々は、既に、LSCO において実験を行い、 μ SR から見た Cu^{2+} スピンのゆらぎがスローイングダウンし始める温度が、電気抵抗が極小を示す温度（ホールの局在が始まる温度）とほぼ一致していることを見出している [26]。これは、スピンの自由度と電荷の自由度に相関があることを意味しており、ホールとスピンのストライプ相関の発達を示唆するものである。今後、La 系以外の系でも同様の実験を行い、その普遍性を確かめる予定である。

電子ドープ系銅酸化物における超伝導の発現機構がホールドープ系と同じであるか否かということも、重要な問題である。我々は、電子ドープ系においても動的なストライプ秩序が超伝導の発現に効いているとすれば、Zn によるピン止めが期待できると考えて、所謂 T' 構造の $\text{Pr}_{0.86}\text{LaCe}_{0.14}\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ を合成し、 μ SR 実験を行った [27]。しかしながら、 Pr^{3+} のモーメントが小さいながらもミュオンスピンの緩和に影響してしまい、 Cu^{2+} スピンに関するクリアな情報を得ることはできなかった。電子ドープ系では良質な試料の作製が難しく、常に苦勞するところであるが、Cu 以外に磁気モーメントをもつ元素を含まない所謂無限層構造の $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ や T' 構造の $(\text{La}, \text{Y})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ の良質な試料を作製して、 μ SR 実験を行うべきかもしれない。

他にも興味深い μ SR 実験の課題が考えられるが、後は読者の想像力に任せたい。いずれにしろ、今後は、スペクトルの微妙な変化の検出や、図 7 のように組成を細かく変えた試料を大量に作製して実験する課題が多くなると予想される。そのような場合には、大強度のミュオンビームを用いて、スペクトルの S/N を上げたり、測定時間を短縮したりすることが望まれるが、現在、東海村に建設中の大強度陽

子加速器施設 (J-PARC) はまさに時宜にかなったものである。 μ SR 実験施設のユーザーとして、その完成を大いに期待している。

謝辞

本稿で紹介した我々の μ SR 実験は、研究室の足立匡、Risidiana、阿子島めぐみ (現産総研)、三国浩史、矢入聡、沖直樹の各氏、および、理研の渡邊功雄氏が中心になって行ったものです。 μ SR 実験施設の鈴木栄男、大平聖子 (以上理研)、Pratt 氏 (RAL)、髭本亘 (原研)、幸田章宏、門野良典、西山樟生、永嶺謙忠 (以上高エネ研) の各氏には μ SR 実験に際して大変お世話になりました。この場をお借りして、心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] J.M. Tranquada, B.J. Sternlieb, J.D. Axe, Y. Nakamura and S. Uchida, *Nature* **375** (1995) 561.
- [2] A.R. Moodenbaugh, Youwen Xu, M. Suenaga, T.J. Folkerts and R.N. Shelton, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 4596.
- [3] K. Kumagai, Y. Nakamura, I. Watanabe, Y. Nakamichi and H. Nakajima, *J. Magn. Magn. Mater.* **76&77** (1988) 601.
- [4] Y. Koike, T. Kawaguchi, N. Watanabe, T. Noji and Y. Saito, *Solid State Commun.* **79** (1991) 155.
- [5] I. Watanabe, K. Kawano, K. Kumagai, K. Nishiyama and K. Nagamine, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 3058.
- [6] E. Torikai, I. Tanaka, H. Kojima, K. Kitazawa and K. Nagamine, *Hyperfine Interactions* **63** (1990) 271.
- [7] 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.
- [8] S.A. Kivelson, E. Frandkin and V.J. Emery, *Nature* **393** (1998) 550.
- [9] Y. Koike, A. Kobayashi, T. Kawaguchi, M. Kato, T. Noji, Y. Ono, T. Hikita and Y. Saito, *Solid State Commun.* **82** (1992) 889.
- [10] M. Akoshima, T. Noji, Y. Ono and Y. Koike, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 7491.
- [11] I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **60** (1999) R9955.
- [12] I. Watanabe, M. Akoshima, Y. Koike, S. Ohira and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 14524.
- [13] M. Akoshima, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 6761.
- [14] H. Mikuni, T. Adachi, S. Yairi, M. Kato, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 024524.
- [15] I. Watanabe, N. Oki, T. Adachi, H. Mikuni, Y. Koike, F. L. Pratt and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* (in press).
- [16] 阿子島めぐみ、小池洋二、渡邊功雄、*固体物理* **37** (2002) 169.
- [17] I. Watanabe, T. Adachi, K. Takahashi, S. Yairi, Y. Koike and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 180516(R).
- [18] T. Adachi, S. Yairi, K. Takahashi, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 184507.
- [19] T. Adachi, S. Yairi, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 060504(R).
- [20] Y. Koike, T. Adachi, N. Oki, Risidiana, M. Yamazaki, T. Kawamata, T. Noji, K. Kubo, N. Kobayashi, I. Watanabe and K. Nagamine, *Physica C* **426-431** (2005) 189.
- [21] B. Nachumi, A. Keren, K. Kojima, M. Larkin, G.M. Luke, J. Merrin, O. Tchernyshov, Y.J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 5421.
- [22] Risidiana, T. Adachi, Y. Tanabe, K. Omori, T. Suzuki, I. Watanabe, A. Koda, W. Higemoto, Y. Koike, to be published.
- [23] C. Panagopoulos, A.P. Petrovic, A. D. Hillier, J.L. Tallon, C.A. Scott, B.D. Rainford, *Phys. Rev. B* **69** (2004) 144510.
- [24] J.M. Tranquada, H. Woo, T.G. Perring, H. Goka, G.D. Gu, G. Xu, M. Fujita and K. Yamada, *Nature* **429** (2004) 534.
- [25] S.M. Hayden, H.A. Mook, Pengcheng Dai, T.G. Perring and F. Dogan, *Nature* **429** (2004) 531.
- [26] I. Watanabe, T. Adachi, S. Yairi, Y. Koike and K. Nagamine, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276** (2004) e1061.
- [27] Risidiana, T. Adachi, Y. Koike, I. Watanabe and K. Nagamine, *Physics C* **426-431** (2005) 355.