

---

# 高温超伝導体の磁束挙動と クーパー対の対称性

---

( 課題番号 : 09450003 )

平成9年度～11年度科学研究費補助金〈基盤研究(B)(2)〉  
研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 野地 尚  
(東北大学大学院工学研究科助手)

## はしがき

本報告書は、平成9年度～11年度科学研究補助金（基盤研究（B）（2））の援助を受けて行われた研究「高温超伝導体の磁束挙動とクーパー対の対称性」の成果をまとめたものである。

高温超伝導体の代表的な物質である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  と類似の結晶構造を持ち、且つ正方晶である  $(\text{Ca},\text{La},\text{Ba})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$  と  $(\text{Nd},\text{Ba},\text{Sr})_3\text{Cu}_3\text{O}_7$  の無双晶の単結晶を育成して物性測定を行い、高温超伝導の発現機構解明を目指すことを目的として研究を行った。また、この研究と平行して、スピン梯子格子系  $\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_4$  の単結晶を用いたスピンの基底状態の研究や、現在、高温超伝導で注目されている高温超伝導体の 1/8 問題の研究を通して、目的達成のために努めてきた。

これらの研究は、研究分担者や多くの研究協力者のおかげで進められたものであり、本報告書をまとめるにあたり、心より感謝するとともに厚く御礼申し上げます。

平成12年3月

研究代表者 野地 尚

東北大学図書



00010140011

附属図書館

## 研究組織

研究代表者： 野地 尚 (東北大学大学院工学研究科助手)

研究分担者： 小池 洋二 (東北大学大学院工学研究科教授)

研究協力者： この研究の遂行にあたっては、以下の方々に協力していただきました。

加藤雅恒、佐藤秀孝、小野泰弘、足立匡、阿子島めぐみ、工藤一貴、  
赤川紘子、及川智啓、垣本勝己、石川暁 (東北大学工学研究科)

小林典男、深瀬哲朗、西寄照和、 (東北大学金属材料研究所)

垣花真人、井上京由、長田実、長井一郎 (東京工業大学応用  
セラミック研究所)

熊谷健一、牧克彦、辻成悟 (北海道大学理学研究科)

渡邊功雄、永嶺謙忠 (理化学研究所)

## 研究経費

平成 9 年度	8,800 千円
平成 10 年度	1,300 千円
平成 11 年度	2,000 千円
計	12,100 千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

- 1) Superconductivity in the Halogen-Intercalated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Gd}_{0.82}\text{Ce}_{0.18})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$  of the Bi-2222 Phase.  
[Physica C282-287 (1997) 1265-1266]  
Yoji Koike, Toshikatsu Hisaki, Megumi Akoshima, Masatsune Kato and Takashi Noji
- 2) Electrical and magnetic anomalies in the spin-ladder cuprate  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  (A=Ca, Y, La)  
: Possibility of hole pairing in the ladder.  
[Solid State Commun. 105 (1998) 639-642]  
T. Adachi, K. Shiota, M. Katō, T. Noji and Y. Koike
- 3) Growth by the Flux Method and Transport Properties of  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  Single Crystals.  
[Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 100-101]  
Takashi Noji, Katsumi Kakimoto and Yoji Koike
- 4) ホール効果でみた Bi 系酸化物超伝導体の 1/8 問題  
[東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成 9 年度年次報告  
1998・4] 小池洋二、野地尚、阿子島めぐみ、西寄照和、小林典男
- 5) Various anomalies in the electronic state and synthesis of the spin-ladder cuprate  
 $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  and the high-Tc cuprates.  
[科研費重点領域研究「モット転移近傍の異常金属相」平成 7 - 9 年度成果報告 1998 ]  
Yoji Koike, Masatsune Kato and Takashi Noji
- 6) Anomalous suppression of superconductivity in Zn-substituted Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>  
(Cu<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>)<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub>.  
[Phys. Rev. B57 (1998) 7491-7494]  
Megumi Akoshima, Takashi Noji, Yasuhiro Ono and Yoji Koike
- 7) MEM Analysis on Electron Density Distribution of Superconductors,  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.90}\text{Cu}_3\text{O}_8$ ,  
 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$  (x=0.25 and 0.41) and  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ho}_{0.64}\text{Ca}_{0.36}\text{Cu}_3\text{O}_8$ .  
[Mate. Transactions JIM 39 (1998) 562-569]  
Yasuhiro Ono, Akihiro Bungo, Takashi Noji, Yoji Koike and Tsuyoshi Kajitani
- 8) Raman-active phonons and their doping dependence in Pb-based cuprate superconductors.  
[ Phys. Rev. B60 (1999) 6316-6319 ]  
Masato Kakihana, Minoru Osada and Atsuyoshi Inoue

- 9)  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  のラマン散乱  
 [粉体および粉体冶金 46 (1999) 1004-1008 ]  
 長井 一郎、長田 実、垣花 真人、野地 尚、足立 匡、小池 洋二
- 10) 鉛系酸化物高温超伝導体のラマン散乱  
 [粉体および粉体冶金 46 (1999) 999-1003 ]  
 垣花 真人、長田 実、長井 一郎、野地 尚、加藤 雅恒、小池 洋二
- 11) Crystal Growth by the TSFZ Method and Superconducting Properties of the Tetragonal 1-2-3 Type Cuprates.  
 [ J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 705-709 ]  
 T. Noji, H. Akagawa, T. Oikawa, Y. Ono and Y. Koike
- 12) Transport anomalies in the Zn-substituted  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  with  $x \sim 0.115$ ;  
 Possibility of the pinning of CDW and SDW by Zn.  
 [ J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1151-1155 ]  
 Tadashi Adachi, Takashi Noji, Hidetaka Sato, Yoji Koike, Terukazu Nishizaki and Norio Kobayashi
- 13) Transport and  $\mu$ SR studies at  $p \sim 1/8$  in the Bi-2212 and Y-123 phases.  
 [ J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1163-1167 ]  
 M. Akoshima, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi, I. Watanabe and K. Nagamine
- 14) Transport and  $T_c$  Anomalies around  $x = 0.22$  in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $M = \text{Zn, Ga, Ni}$ ):  
 Possibility of Charge and/or Spin Ordering.  
 [ J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1157-1161 ]  
 Y. Koike, N. Kakinuma, M. Aoyama, T. Adachi, H. Sato and T. Noji
- 15) Spin gap and hole pairing of  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  ( $A = \text{Ca and La}$ ) single crystals studied by the electrical resistivity and thermal conductivity.  
 [ J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1689-1693 ]  
 K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai
- 16)  $1/8$  problems in the La-, Bi- and Y-based cuprates and new anomalies in the overdoped region of the La-based cuprate.  
 [Int. J. Mod. Phys. B13 (1999) 3546-3551]  
 Y. Koike, M. Akoshima, T. Adachi, N. Kakinuma, T. Noji, T. Nishizaki, N. Kobayashi, I. Watanabe, K. Nagamine,

- 17) Spin gap and hole pairing in the spin-ladder cuprate  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  (A=Ca and La) studied by the thermal conductivity.  
[ submitted to Phys. Rev. B ]  
K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi and Y. Koike

## (2) 口頭発表

### 〈国内会議〉

- 1) 井上京由、長田実、垣花真人、野地尚、小池洋二、栃原信二郎、間崎啓匡、安岡宏  
 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ におけるフォノンラマン散乱  
粉体粉末冶金協会平成9年度春季大会(第79回講演大会) 1997年5月27-29日
- 2) 小池洋二、野地尚、加藤雅恒、榊原健二、藤原明比古  
高温超伝導体とインターカレーションおよび電子レンジによる高温超伝導体の合成  
低温工学協会東北・北海道支部平成9年度研究会「High-Tc材料・デバイス」  
1997年8月4-5日
- 3) 小池洋二、足立匡、阿子島めぐみ、野地尚、加藤雅恒、佐藤秀孝、小野泰弘、西寄照和、  
小林典男  
La系、Bi系、Y系における1/8問題、及び、電気抵抗と磁化率でみた  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$   
のスピングャップ 科学研究費重点領域研究会「強相関係の低エネルギー磁気励起」  
1997年9月3-4日
- 4) 足立匡、野地尚、佐藤秀孝、小池洋二、西寄照和、小林典男  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  の  $x \sim 0.115$  における熱電能およびホール係数の異常と超伝導抑制  
日本物理学会 1997年秋の分科会 1997年10月5-8日
- 5) 阿子島めぐみ、野地尚、小野泰弘、小池洋二  
Znで部分置換したBi-2212相の  $p \sim 1/8$  における超伝導抑制  
日本物理学会 1997年秋の分科会 1997年10月5-8日
- 6) 野地尚、垣本勝己、佐藤秀孝、小池洋二  
フラックス法による  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  単結晶の育成と電気的特性  
日本物理学会 1997年秋の分科会 1997年10月5-8日
- 7) 石川暁、野地尚、佐藤秀孝、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
La214および  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  における熱伝導  
日本物理学会 1997年秋の分科会 1997年10月5-8日

- 8) 足立匡、石川暁、野地尚、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  におけるホールペアの可能性と熱伝導  
 科学研究費重点領域研究「モット転移近傍の異常金属相」研究会 1997年11月4-7日
- 9) 阿子島めぐみ、野地尚、小野泰弘、小池洋二  
 Bi系、Y系における1/8問題  
 科学研究費重点領域研究「モット転移近傍の異常金属相」研究会 1997年11月4-7日
- 10) 小池洋二、阿子島めぐみ、柿沼伸明、野地尚、小野泰弘  
 Bi系、Y系における1/8問題とLa系のオーバードープ領域における新しい異常  
 応用物理学学会東北支部第52回学術講演会 1997年12月11-12日
- 11) 野地尚、垣本勝己、佐藤秀孝、小池洋二  
 NaClをフラックスとした $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ 単結晶の育成と電気的特性  
 応用物理学学会東北支部第52回学術講演会 1997年12月11-12日
- 12) 石川暁、野地尚、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 スピン梯子格子 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ の熱伝導  
 応用物理学学会東北支部第52回学術講演会 1997年12月11-12日
- 13) 阿子島めぐみ、野地尚、小野泰弘、小池洋二  
 Anomalous suppression of superconductivity around 1/8 of the hole concentration per Cu in the  
 Zn-substituted Bi-2212 and Y-123 phases.  
 分子科学研究所研究会「有機～無機化合物にわたる強相関電子相と次元クロスオーバー」  
 1997年12月11-13日
- 14) 足立匡、野地尚、佐藤秀孝、小池洋二、西寄照和、小林典男  
 Anomalies of Tc and transport properties in the Zn-substituted  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  with  
 $x \sim 0.115$ .  
 分子科学研究所研究会「有機～無機化合物にわたる強相関電子相と次元クロスオーバー」  
 1997年12月11-13日
- 15) 小池洋二、阿子島めぐみ、足立匡、柿沼伸明、野地尚、佐藤秀孝、加藤雅恒、小野泰弘、  
 西寄照和、小林典男  
 Bi系、Y系における1/8問題とLa系のオーバードープ領域における新しい異常  
 科学研究費重点領域研究「モット転移近傍の異常金属相」公開講座  
 1998年1月12-14日
- 16) 阿子島めぐみ、野地尚、小野泰弘、小池洋二  
 Bi-2212相の $p \sim 1/8$ における異常な電子物性  
 日本物理学会第53回年会 1998年3月30日-4月2日

- 17) 柿沼伸明、及川智啓、小野泰弘、野地尚、小池洋二  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ni}$ ) のオーバードープ領域における超伝導物性及び電子物性の異常 日本物理学会第 53 回年会 1998 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
- 18) 石川暁、野地尚、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一、深瀬哲朗  
 スピンラダー系  $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{La}$ ) 単結晶の熱輸送特性  
 日本物理学会第 53 回年会 1998 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日
- 19) 柿沼伸明、野地尚、小池洋二  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ni}$ ) のオーバードープ領域における超伝導物性及び電子物性の異常 II 日本物理学会 1998 年秋の分科会 1998 年 9 月 25 - 28 日
- 20) 阿子島めぐみ、野地尚、小野泰弘、小池洋二、西寄照和、小林典男、渡邊功雄、永嶺謙忠  
 Bi-2212 相の  $p \sim 1/8$  における異常な電子物性 II 日本物理学会 1998 年秋の分科会 1998 年 9 月 25 - 28 日
- 21) 工藤一貴、野地尚、石川暁、足立匡、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  単結晶の非線形伝導と熱伝導の異方性 日本物理学会 1998 年秋の分科会 1998 年 9 月 25 - 28 日
- 22) 工藤一貴、野地尚、石川暁、足立匡、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  単結晶の非線形伝導 応用物理学会東北支部第 53 回学術講演会 1998 年 12 月 10 - 11 日
- 23) 柿沼伸明、野地尚、小野泰弘、小池洋二  
 La 系酸化物超伝導体のオーバードープ領域における電子物性の異常 応用物理学会東北支部第 53 回学術講演会 1998 年 12 月 10 - 11 日
- 23) 阿子島めぐみ、西牧和男、野地尚、小池洋二、西寄照和、小林典男、渡邊功雄、永嶺謙忠  
 Bi-2212 相の  $p \sim 1/8$  における異常な電子物性 III 日本物理学会第 54 回年会 1999 年 3 月 28 - 31 日
- 24) 野地尚、赤川紘子、及川智啓、小野泰弘、小池洋二  
 TSFZ 法による正方晶 123 系超伝導単結晶の合成と特性 日本物理学会第 54 回年会 1999 年 3 月 28 - 31 日
- 25) 工藤一貴、野地尚、足立匡、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  単結晶の輸送特性 日本物理学会第 54 回年会 1999 年 3 月 28 - 31 日



- 26) 長井一郎、長田実、垣花真人、野地尚、足立匡、小池洋二  
 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (A=Ca,Y)の低温ラマン散乱  
 日本物理学会第54回年会 1999年3月28-31日
- 27) 野地尚、赤川紘子、及川智啓、小野泰弘、小池洋二  
 TSFZ法による正方晶1-2-3系超伝導単結晶の育成と特性  
 第46回応用物理学関係連合講演会 1999年3月28-31日
- 28) 長井一郎、長田実、垣花真人、野地尚、足立匡、小池洋二  
 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (A=Ca,Y)の低温ラマン散乱  
 粉体粉末冶金協会平成11年度春季大会 1999年6月1-3日
- 29) 垣花真人、長田実、長井一郎、野地尚、加藤雅恒、小池洋二  
 鉛系酸化物高温超伝導体のラマン散乱  
 粉体粉末冶金協会平成11年度春季大会 1999年6月1-3日
- 30) 工藤一貴、野地尚、足立匡、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (A=Ca,La)単結晶の熱伝導  
 日本物理学会1999年秋の分科会 1999年9月24-27日
- 31) 赤川紘子、野地尚、佐藤将志、小野泰弘、佐藤秀孝、小池洋二  
 TSFZ法による無双晶123系高温超伝導体単結晶の育成  
 日本物理学会1999年秋の分科会 1999年9月24-27日
- 32) 阿子島めぐみ、西牧和男、野地尚、小池洋二、渡邊功雄、大平聖子、髭本亘、永嶺謙忠  
 輸送現象と $\mu\text{SR}$ でみたBi系とY系の1/8問題  
 日本物理学会1999年秋の分科会 1999年9月24-27日
- 33) 小池洋二、工藤一貴、野地尚、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 Spin gap and hole pairing  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (A=Ca,La) studied by the thermal conductivity.  
 特定領域研究(A)「遷移金属酸化物における新しい量子現象」第一回研究会  
 1999年11月15-17日
- 34) 小池洋二、阿子島めぐみ、足立匡、野地尚、渡邊功雄、永嶺謙忠  
 Transport and  $\mu\text{SR}$  studies on the 1/8 problem in the La-, Bi-, and Y-based cuprates.  
 特定領域研究(A)「遷移金属酸化物における新しい量子現象」第一回研究会  
 1999年11月15-17日
- 35) 工藤一貴、野地尚、足立匡、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 スピン梯子格子系  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  (A=Ca,La)単結晶の熱伝導  
 応用物理学会東北支部第54回学術講演会 1999年12月9-10日

- 36) 川股隆行、足立匡、工藤一貴、野地尚、小池洋二  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  単結晶の育成と輸送特性  
 応用物理学会東北支部第 54 回学術講演会 1999 年 12 月 9 - 10 日
- 37) 赤川紘子、野地尚、小野泰弘、佐藤秀孝、小池洋二  
 TSFZ 法による無双晶 123 系高温超伝導体単結晶の育成  
 応用物理学会東北支部第 54 回学術講演会 1999 年 12 月 9 - 10 日
- 38) 工藤一貴、野地尚、小池洋二、牧克彦、辻成悟、熊谷健一  
 スピン梯子格子系  $\text{Sr}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_4$  におけるスピン熱伝導の Zn および Ni 置換効果  
 日本物理学会 2000 年春の分科会発表予定 2000 年 3 月 22 - 25 日
- 39) 川股隆行、足立匡、工藤一貴、青山雅志、野地尚、小池洋二  
 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  単結晶のオーバードープ領域における輸送特性の異常  
 日本物理学会 2000 年春の分科会発表予定 2000 年 3 月 22 - 25 日
- 40) 足立匡、野地尚、小池洋二  
 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x \sim 1/8$ ) 単結晶における高電場領域の電気伝導  
 日本物理学会 2000 年春の分科会発表予定 2000 年 3 月 22 - 25 日

## 〈国際会議〉

- 1) Masato Kakihana, Minoru Osada, Takashi Noji, Masatsune Kato and Yoji Koike  
 Raman-active phonons ( $\text{Pb}_2\text{Cu}$ ) $\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : Phonon assignment and charge-redistribution effects.  
 International Workshop on Chemical Designing and Processing of High-Tc Superconductors IV  
 (Tsudamuma, Nov. 13, 1998)
- 2) Y. Koike, M. Akoshima, T. Adachi, N. Kakinuma, T. Noji, T. Nishizaki, N. Kobayashi, I. Watanabe, K. Nagamine,  
 1/8 problems in the La-, Bi- and Y-based cuprates and new anomalies in the overdoped region of the La-based cuprate.  
 Second International on New Theories, Discoveries, and Applications of Superconductors and Related Materials (Las Vegas, May 31 - June 4, 1999)
- 3) T. Noji, H. Akagawa, T. Oikawa, Y. Ono and Y. Koike  
 Crystal growth by the TSFZ method and superconducting properties of the tetragonal 1-2-3 type cuprates.  
 International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors  
 (Stockholm, July 28 - Aug. 2, 1999)

- 4) Tadashi Adachi, Takashi Noji, Hidetaka Sato, Yoji Koike, Terukazu Nishizaki and Norio Kobayashi  
Transport anomalies in the Zn-substituted  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$  with  $x \sim 0.115$ ; Possibility of the pinning of CDW and SDW by Zn.  
International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Stockholm, July 28 - Aug. 2, 1999)
- 5) M. Akoshima, T. Noji, Y. Koike, T. Nishizaki, N. Kobayashi, I. Watanabe and K. Nagamine  
Transport and  $\mu$  SR studies at  $p \sim 1/8$  in the Bi-2212 and Y-123 phases.  
International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Stockholm, July 28 - Aug. 2, 1999)
- 6) Y. Koike, N. Kakinuma, M. Aoyama, T. Adachi, H. Sato and T. Noji  
Transport and  $T_c$  anomalies around  $x = 0.22$  in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $M = \text{Zn}, \text{Ga}, \text{Ni}$ ) possibility of charge and/or spin ordering.  
International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Stockholm, July 28 - Aug. 2, 1999)
- 7) K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai  
Spin gap and hole pairing of  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $A = \text{Ca}$  and  $\text{La}$ ) single crystals studied by the electrical resistivity and thermal conductivity.  
International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide Superconductors (Stockholm, July 28 - Aug. 2, 1999)
- 8) K. Kudo, S. Ishikawa, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, K. Maki, S. Tsuji and K. Kumagai  
Electrical resistivity of  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $A = \text{Ca}$  and  $\text{La}$ ) single crystals: Localization of hole pairs in the ladder.  
22nd International Conference on Low Temperature Physics (Helsinki, Aug. 4 - 11, 1999)
- 9) M. Osada, M. Kakihana, I. Nagai, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, J. Backstrom, M. Kall and L. Borjesson  
Raman study of carrier doping effects in spin-ladder  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  ( $A = \text{Ca}$  and  $\text{La}$ ).  
International Discussion Meeting on Chemistry Approaches on High- $T_c$  Superconductive Materials / 5th & International Workshop on Chemistry Designing and Processing of High- $T_c$  Superconductors (Tsudanuma, Oct. 15 - 16, 1999)
- 10) M. Osada, M. Kakihana, I. Nagai, T. Noji, T. Adachi, Y. Koike, J. Backstrom, M. Kall and L. Borjesson  
Charge and spin dynamics  $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ : A low-temperature Raman study.  
12th International Symposium on Superconductivity (Morioka, Oct. 17 - 19, 1999)

# 研究成果

## 1. 無双晶 1-2-3 系超伝導体単結晶育成に関する研究

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> に代表される 1-2-3 系超伝導体は、高温超伝導体の代表的な物質であり、不可逆磁場も他の高温超伝導体に比較して高いことから応用が期待される物質系である。しかし、大型の単結晶育成が困難なばかりでなく、斜方晶に起因した双晶の存在が、磁束系や輸送現象における固有の物性測定において障害となっている。また、CuO<sub>2</sub> 面内の異方性を測定し、4 回対称性を確認することによってクーパー対の対称性を議論する場合においても、双晶は障害となる。それらのことから、本研究は無双晶の 1-2-3 系超伝導体の単結晶を育成し物性測定を行うこととした。

我々は、1-2-3 系と類似の結晶構造を持つ (Ca,La,Ba)<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (CLBCO) と (Nd,Ba,Sr)<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (NBSCO) に着目した。これら両物質の結晶構造は、多結晶試料の研究によると正方晶であり、単結晶育成に成功したなら無双晶となることが期待されるため、これらの物質の単結晶育成を TSFZ 法で試みた。

TSFZ 法で単結晶育成に用いた原料棒組成は、CLBCO では CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の組成よりも Ca<sub>0.5</sub>La<sub>1.25</sub>Ba<sub>1.25</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> の方が单相を得られやすいという報告があり、それをふまえて原料棒組成を Ca:La:Ba:Cu = 1:1:1:3 と 0.5:1.25:1.25:3 の二種類で行い、NBSCO は NdBaSrCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> で行った。溶融体(ソルベント)組成は、状態図を仮定しながら実験を繰り返した結果、CLBCO においては、ソルベント組成を LaBa<sub>3.77</sub>Ca<sub>3.77</sub>Cu<sub>21.5</sub>O<sub>y</sub> が一番安定して育成でき、NBSCO はソルベント組成を NdBa<sub>4.9</sub>Sr<sub>4.9</sub>Cu<sub>29.2</sub>O<sub>y</sub> とした時が安定した。育成雰囲気は、Nd-123 系と同様に両物質とも育成雰囲気は 0.1%酸素 99.9%アルゴン中が一番安定し、育成速度は 0.3 ~ 0.5mm/h で育成に成功した。育成装置の赤外線集中加熱炉は、四楕円鏡型のものと二楕円鏡型のものを用いたが、前者の方が安定して育成出来た。

育成の結果、両物質とも、長さ約 10cm、直径 5 ~ 7mm の結晶棒が得られた。結晶棒全体を単結晶にすることは出来なかったが、育成棒を機械的に割ることにより、1 × 1 × 0.2mm<sup>3</sup> 程度のへき開面を持つ単結晶を分離して得ることができた。ICP (Inductively coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) による組成分析の結果、CLBCO については原料棒組成を Ca:La:Ba:Cu = 0.5:1.25:1.25:3 とした方が、出来た単結晶の組成が原料棒組成

に近くなっているため、より安定に育成できる組成であることが分かった。NBSCO は、単結晶中の Ba が原料棒の組成に比べ少し過剰になっていることが分かった。

酸素アニール後の単結晶について、粉末 X 線回折の結果をリートベルト解析することで、結晶構造パラメータを精密に決定した。その結果、CLBCO は空間群 P4/mmm の正方晶、NBSCO は空間群 Pmmm の斜方晶であり、NBSCO の斜方晶性は Y123 系と比較すると一桁小さな値となった。また、両物質の等方的熱振動パラメータ（温度因子）B の値が大きいことから、結晶内の各サイトが複数の元素で構成されていることによる disorder が大きいことが分かった。

偏光顕微鏡による表面観察で、正方晶の CLBCO が無双晶であることを確認した。一方、NBSCO においては一部の試料で弱い双晶構造が見られたが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の双晶のように明確に観察されるものとは異なり、大部分は双晶構造を見ることはできなかった。

得られた単結晶の超伝導転移温度  $T_c$  は、CLBCO では  $T_c \sim 62\text{K}$ 、NBSCO では  $T_c \sim 51\text{K}$  であった。電気抵抗率の異方性は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  と同程度となった。現在、面内の異方性等を測定している。

## 2. スピン梯子格子系 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ に関する研究

スピン梯子格子系  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  は、2 本足梯子面 ( $\text{Cu}_2\text{O}_3$  面) と一次元鎖 ( $\text{CuO}_2$  鎖) を有する層状物質である。これら偶数本の足を持つ梯子系は、スピングャップと超伝導が出現する可能性があることが理論家によって指摘されていた物質であり、近年、ホールをドーブした  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  ( $x=13.6$ ) において高圧下で超伝導が発見されて注目を集めている物質系である。

### (1) $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ (A=Ca, La) 単結晶の輸送特性

我々は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  について、元素置換によってホール濃度を变化させた単結晶を用い、輸送特性からスピンの基底状態の研究を行い、超伝導発現機構について指針を得ることを目的として研究を行った。

この物質は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  の Sr サイトに Ca を置換すると、伝導面である梯子面にホールが供給され、La を置換するとホールを減らすことが出来る。我々は、 $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$  (A=Ca,

La :  $0 \leq x(\text{Ca}) \leq 9$ ,  $0 \leq x(\text{La}) \leq 5$  のホール濃度を変化した単結晶試料を用いて、直流帯磁率、電気抵抗率、熱伝導率の測定を行った。

直流帯磁率の温度依存性は、20 K以下で増加するキュリー項と、80 K付近のブロードなピークを与える  $\text{CuO}_2$  鎖のスピンの磁化率に分けて解析できることが分かった。また、逆帯磁率の温度依存性において、 $T_x$  ( $\sim 200\text{K}$ ) 以上では直線からずれることを見いだし、 $T_x$  以上では梯子面のホールのスピン一重項ペアが壊れ始め、フリースピンの影響でキュリー則からずれると解釈できた。電気抵抗率は、すべての試料において半導体的な温度依存を示し、アレニウスプロットをすると、 $T_p$  を境界とする低温と高温で二種類の活性化エネルギーを見積もることが出来た。低温の活性化エネルギーが、NMR で求めた梯子面のスピンギャップと同程度であることから、伝導を担うのは ペアを解離したシングルホールであると結論できた。両実験から求めた  $T_x$  と  $T_p$  は、ほぼ等しい値となり、これらの温度以下においては、スピン一重項を壊さないように同じ梯子の上でペアを組んでいると考えられる。

熱伝導率の温度依存を測定した結果、梯子面において低温の 30 K 付近と高温の 100 - 150 K にブロードなピークが観測された。熱伝導は、フォノンとスピンそしてホールの寄与があるものとして、フォノンによる熱伝導の寄与をさしひいたものをスピンとホールによる熱伝導として解析を行い、それぞれのスピンギャップを見積もった。スピンによる熱伝導から見積もったスピンギャップ  $\Delta_k$  は、キャリア濃度依存性が無く、中性子散乱およびラマン散乱から見積もった値と等しくなった。ホールによる熱伝導からのギャップ  $\Delta'_k$  は、キャリア濃度が増加するに伴って減少し、NMR から見積もられるスピンギャップと等しくなった。これらのことから、 $\Delta_k$  はスピン一重項から三重項の励起エネルギー、 $\Delta'_k$  は一重項ペアの解離エネルギーと推測され、従って、梯子系の熱伝導には、励起によって生じたマグノンあるいはシングルホールの熱輸送が現れていると結論できた。さらに定量的な解析を行い、マグノンの速度を見積もった結果、フォノンの音度に比べマグノンの速度が 1 桁程度大きいことが分かった。

## (2) フラックス法による $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ 単結晶の育成

$\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$  系の単結晶育成は FZ 法で大型のものが既に報告されているが、本研究では、より簡便なフラックス法で単結晶育成を試みた。仕込み組成を、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2(\text{NaCl})_{17}\text{O}_{41}$  ( $x =$

0, 9, 12, 14)として、高温から徐冷速度 $-2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で育成を行った結果、仕込みが $x = 0$ と9で単結晶を育成することに成功した。これらの単結晶の組成分析を行った結果、仕込みCa濃度 $x = 9$ で育成された単結晶は $x = 6.9$ となり、単結晶中にはCaが固溶しにくいことが分かった。育成された単結晶の形状は、 $x = 0$ は $1.5 \times 1.5 \times 0.05$ 、 $x = 6.9$ は $1 \times 3 \times 0.05$ 程度であり、異方性の強い結晶構造を反映したものとなった。これら異なったホール濃度をもつ単結晶で電気抵抗率の振る舞いを調べた結果、FZ法で得られた単結晶の振る舞いとおおよそ一致することがわかった。

### 3. 1/8 問題に関する研究

#### (Bi-2212 相と Y-123 相における 1/8 問題)

高温超伝導体 La-214 相で、Cu あたりのホール濃度  $p \sim 1/8$  付近で特異的に超伝導が抑制される現象が発見され、高温超伝導体の 1/8 問題として大きな興味を持たれている。この 1/8 異常は、中性子散乱の実験によると、 $\text{CuO}_2$  面では電荷とスピンのストライプ状に相関しており、そのストライプが  $p \sim 1/8$  付近で動的なものから静的な秩序になることによって引き起こされているという説が有力である。

我々は、この現象が La-214 相に限ったものではなく、同じように  $\text{CuO}_2$  面を持った高温超伝導体に共通の現象として存在すると考え、Bi-2212 相と Y-123 相で 1/8 異常が起きているか実験的に調べ、電荷そしてスピン状態と高温超伝導との関係を明らかにすることを目的として研究を行った。

#### (1) Bi-2212 相 $\text{BiSr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}$ )

Cu サイトを Zn で部分置換し Y を置換してホール濃度を変化させた試料において、Y 置換量  $x = 0.30-0.35$  で超伝導転移温度  $T_c$  が著しく低下し、まわりのホール濃度の試料に比べて、電気抵抗が増大し非金属的な温度依存性となり、熱電能も増大することを発見した。この Y 置換量  $x = 0.30-0.35$  のホール濃度  $p$  は、およそ  $1/8$  であり、これは Bi 系においても La 系と同様の 1/8 異常があることを示唆している。また、ホール効果の測定より、ホール角の著しい増大も確認した。これは、電荷がローレンツ力で曲げられにくい状況であり、電荷の一次元的な閉じ込めを引き起こすストライプモデルと矛盾しない。 $\mu\text{SR}$  の実

験では、 $p \sim 1/8$  の試料において低温でミュオンスピンの緩和が早くなっており、これは Cu の電子スピンの作る内部磁場の揺らぎが遅くなっていることであり、スピン相関が強くなっていることを示している。また、縦磁場下における  $\mu$ SR の実験では、緩和の外部磁場依存性の結果より、一次元的なスピン励起の運動を示す結果が得られた。これら  $\mu$ SR の実験の結果もストライプモデルを支持している。一方、Ni で Cu サイトを部分置換した試料では、 $p \sim 1/8$  の  $T_c$  低下は見られず、輸送特性にも異常は見られなかった。以上の結果から、非磁性原子である Zn は、磁性原子の Ni に比べ、ストライプ相関を持った電荷とスピンの揺らぎをスローイングダウンさせ、ピン止めしていることが推測され、そのために Zn 置換によって  $1/8$  異常が現れると理解できる。

## (2) Y-123 相 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_{3-2y}Zn_{2y}O_{7-\delta}$

Y-123 相においても  $1/8$  異常が有るのかを検証するために、Ca 置換量  $x = 0, 0.2$  の 2 種類のホール濃度の試料において、結晶構造と  $T_c$  の酸素量依存性およびホール濃度依存性を調べた。その結果、結晶構造は酸素量で、 $T_c$  はホール濃度で整理できることが分かった。この系においても、 $p \sim 1/8$  付近で  $T_c$  が低下しており、従来は CuO 鎖の酸素原子の秩序配列で起こるとされていた  $T_c$  の 60 K プラトーは、 $1/8$  異常と解釈できることが分かった。また、Zn で部分置換した試料では、 $p \sim 1/8$  において超伝導が最も抑制されており、 $\mu$ SR の実験でもミュオンスピンの緩和も特に  $1/8$  において早くなっていることが分かった。これらの結果から、Y 系においても、ストライプ相関を持った電荷とスピンの揺らぎが静的安定化までは至らないが、スローイングダウンしたために超伝導が抑制されたものと解釈できる。

以上 (1), (2) の研究を通して、Bi-2212 相と Y-123 相においても La-214 相と同様の  $1/8$  異常が起こっていることを明らかにした。この異常は、電荷とスピンにおけるストライプモデルで理解することが可能であり、最近、Bi 系と Y 系の中性子非弾性散乱の実験においても、ストライプ相関を持った電荷とスピンの揺らぎの存在が指摘されている。これらのことから、 $1/8$  異常は  $CuO_2$  面を持った高温超伝導体に共通の現象であり、電荷とスピンのストライプ相関を持って揺らいでいる状態が高温超伝導の発現に効いている可能性がある結論できる。



目次 (發表論文)

of ... ..

.....

.....

.....

.....

發表論文

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

## 目次 (発表論文名)

- 1) Superconductivity in the Halogen-Intercalated  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Gd}_{0.82}\text{Ce}_{0.18})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$  of the Bi-2222 Phase.  
[Physica C282-287 (1997) 1265-1266 ..... 1 9
- 2) Electrical and magnetic anomalies in the spin-ladder cuprate  $\text{Sr}_{14-x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  (A=Ca, Y, La): Possibility of hole pairing in the ladder.  
[Solid State Commun. 105 (1998) 639-642 ..... 2 1
- 3) Growth by the Flux Method and Transport Properties of  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  Single Crystals.  
[Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) 100-101 ..... 2 5
- 4) ホール効果でみた Bi 系酸化物超伝導体の 1/8 問題  
[東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター  
平成 9 年度年次報告 1998・4 ..... 2 7
- 5) Various anomalies in the electronic state and synthesis of the spin-ladder cuprate  $\text{Sr}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$  and the high-Tc cuprates.  
[科研費重点領域研究「モット転移近傍の異常金属相」  
平成 7 - 9 年度成果報告 1998 ] ..... 3 1
- 6) Anomalous suppression of superconductivity in Zn-substituted  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)_2\text{O}_{8+\delta}$ .  
[Phys. Rev. B57 (1998) 7491-7494] ..... 3 7
- 7) MEM Analysis on Electron Density Distribution of Superconductors  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{0.90}\text{Cu}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_8$  (x=0.25 and 0.41) and  $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{Ho}_{0.64}\text{Ca}_{0.36}\text{Cu}_3\text{O}_8$ .  
[Mate. Transactions JIM 39 (1998) 562-569 ..... 4 1
- 8) Raman-active phonons and their doping dependence in Pb-based cuprate superconductors.  
[ Phys. Rev. B60 (1999) 6316-6319 ] ..... 4 9

9) $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ のラマン散乱 〔粉体および粉体冶金 46 (1999) 1004-1008〕 .....	5 3
10) 鉛系酸化物高温超伝導体のラマン散乱 〔粉体および粉体冶金 46 (1999) 999-1003〕 .....	5 8
11) Crystal Growth by the TSFZ Method and Superconducting Properties of the Tetragonal 1-2-3 Type Cuprates. 〔 J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 705-709 〕 .....	6 3
12) Transport anomalies in the Zn-substituted $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y\text{O}_4$ with $x \sim 0.115$ ; Possibility of the pinning of CDW and SDW by Zn. 〔 J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1151-1155 〕 .....	6 8
13) Transport and $\mu\text{SR}$ studies at $p \sim 1/8$ in the Bi-2212 and Y-123 phases. 〔 J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1163-1167 〕 .....	7 3
14) Transport and $T_c$ Anomalies around $x = 0.22$ in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ( $M = \text{Zn, Ga, Ni}$ ): Possibility of Charge and/or Spin Ordering. 〔 J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1157-1161 〕 .....	7 8
15) Spin gap and hole pairing of $\text{Sr}_{1+x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ ( $A=\text{Ca}$ and $\text{La}$ ) single crystals studied by the electrical resistivity and thermal conductivity. 〔 J. Low. Temp. Phys. 117 (1999) 1689-1693 〕 .....	8 3
16) $1/8$ problems in the La-, Bi- and Y-based cuprates and new anomalies in the overdoped region of the La-based cuprate. 〔Int. J. Mod. Phys. B13 (1999) 3546-3551 .....	8 8
17) Spin gap and hole pairing in the spin-ladder cuprate $\text{Sr}_{1+x}\text{A}_x\text{Cu}_2\text{O}_4$ ( $A=\text{Ca}$ and $\text{La}$ ) studied by the thermal conductivity. 〔 submitted to Phys. Rev. B 〕 .....	9 4

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。