

氏名・(本籍)	えの き かつ のり 榎 木 勝 徳
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第 2 6 4 3 号
学位授与年月日	平成 23 年 6 月 29 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科, 専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻
学位論文題目	単層 CuO ₂ 面を持つ銅酸化物超伝導体のアンダードーピング領域における磁気励起研究
論文審査委員	(主査) 教授 小林 典 男 教授 高 橋 隆 教授 谷 垣 勝 己 准教授 藤 田 全 基 教授 山 田 和 芳

論 文 目 次

第 1 章 序論

1.1 銅酸化物高温超伝導体の結晶構造と電子相図	8
1.2 磁気相関	11
1.3 各組成系の特徴	23
1.4 本研究の目的	27

第 2 章 結晶育成

2.1 LSCCO	31
2.2 Bi2201 系の試料育成の特徴/問題点.....	32
2.3 FZ 法の原理.....	34
2.4 結晶育成手順	35
2.5 LSCCO の育成試料.....	37
2.6 アンダードーピング Bi2201 大型単結晶の育成	39
2.7 育成試料のまとめ	42

第 3 章 試料評価

3.1 LSCO	43
3.2 Bi2201	52
3.3 まとめ	60

第 4 章 中性子散乱実験の原理

4.1 中性子の特徴	61
4.2 散乱断面積	61

4.3 中性子三軸分光器	63
4.4 TOF 法 (チョッパー型分光器)	66
第 5 章 中性子散乱実験結果 (LSCCO)	
5.1 実験条件	68
5.2 実験結果	69
5.3 フィッティング解析	74
5.4 結果のまとめ	78
第 6 章 中性子散乱実験結果 (Bi2201)	
6.1 中性子三軸分光器による実験	79
6.2 磁気励起スペクトルの探索	81
6.3 アンダードーピング組成 Bi-Bi2201 の磁気励起	81
6.4 最適ドーピング組成の磁気励起	101
6.5 TOF 法による実験	103
6.6 測定結果	105
6.7 結果のまとめ	110
第 7 章 議論	
7.1 LSCCO	113
7.2 Bi2201	118
7.3 磁気励起の全体像	126
第 8 章 総括	

論文内容要旨

背景と目的

銅酸化物高温超伝導体の典型物質である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$ (YBCO) では、超伝導と磁気励起の密接な関係を示す数々の結果が中性子散乱実験で得られている。例えば、超伝導組成全域で CuO ボンド方向に空間変調した磁気相間が存在することや、最適組成近傍の超伝導状態で、磁気励起スペクトルに有限のエネルギーギャップ(スピンギャップ)が生じることなどが典型例である。そのため、磁気励起の起源について様々な立場から研究が進められている。しかし、磁気励起の起源や役割を説明する理論モデルの選別は未だできておらず統一的理解には至っていない。また最近では、磁気励起がエネルギー領域により特徴の異なる複数成分で構成されているとの議論もなされ、その理解は難解になっている。したがって、磁気励起の起源の解明には、エネルギー・ドーピングに対する変化を俯瞰し、大所から特徴を整理することが必要不可欠となっている。そこで本研究では、以下の二つの目的に基づき、これまで磁気励起が調べられていない新たな二つの系について結晶育成・評価に取り組み、系統的な中性子散乱実験による研究を行った。

・多成分励起の特徴と起源を理解するため、超伝導や磁気秩序の秩序変数に影響する CuO_2 面の歪みや、面外のディスオーダーの度合いを変化させた $\text{La}_{1.94x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.06}\text{CuO}_4$ (LSCCO) の低エネルギー磁気励起を調べ、磁気励起のエネルギー依存性を LSCO と比較する。過去のアンダードーピング領域における LSCO と

YBCO の中性子散乱実験結果を比較すると、YBCO では広いドーブ領域でスピングャップ構造が観測されるのに対し、LSCO ではスピングャップが観測されていない。その原因としてギャップ内に新たな励起状態が発達する 2 成分の存在が提唱されている。この 2 成分の特徴と起源を LSCCO での中性子散乱実験からより詳しく調べた。

・局在スピンモデル、遍歴電子モデルの妥当性を検証するため、LSCO と同じ単層構造を持ち、フェルミ面形状のホール濃度依存性が異なる $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) の磁気励起を明らかにし、両系の格子非整合度や散乱強度の組成依存性を比較する。LSCO 以外の単層系銅酸化物高温超伝導体では、これまで中性子非弾性散乱による磁気励起研究がまったく行われておらず、Bi2201 で系統的な磁気励起研究に取り組んだ。LSCO で確立している単層系の磁気励起のホール濃度依存性は複数の既存のモデルから説明する事が可能であるが、Bi2201 の結果を合わせる事で、理論モデルの選別を行う事が出来る。

試料育成

上述の 2 系ともキャリアの補償効果を利用してホール濃度を制御した系で、ホール濃度の異なる多数の大型単結晶を浮遊帯域溶融法で作成することに初めて成功した。特に、単結晶育成が困難な Bi2201 では育成法の改良を重ね、これまでに類を見ない質の高い大型単結晶を得ることができた。その結果、両系に対する初の中性子散乱研究を可能にした。LSCCO では CuO_2 面の歪みや超伝導転移温度に対する Ce 置換効果を調べ、同ホール濃度において LSCO よりも CuO_2 面の歪みが小さいという本研究に適した特徴を持つことを、中性子回折や磁化測定などで明らかにした。Bi2201 ではホール係数測定によってホール濃度を見積もり、 $p = 0.01-0.12$ に及ぶ広いホール濃度域の試料が得られたことを確認した。これにより単層系で LSCO と比肩する磁気励起の系統的研究が可能となった。

研究結果と考察

“LSCCO”

LSCCO, $x = 0.14$ ($p \sim 0.10$) では Q 空間上で積分した磁気励起ピーク強度 $\chi''(\omega)$ のエネルギー依存性において、6 meV 以下から開くギャップ状の励起と 2 meV 以下から低エネルギーに向けて強度を増すギャップ内構造が観測され、磁気揺らぎの二成分の存在が明らかとなった。一方、同じホール濃度を持つ LSCO, $x = 0.10$ では $\omega < 12$ meV の領域で、ほぼ一定の強度であることが報告されている。この違いは、LSCCO では CuO_2 面の歪みの緩和と面外のディスオーダーの増加によって、低エネルギー磁気揺らぎ成分が弱くなり、二成分が分離して観測されたと解釈できる。したがって、LSCO, $x = 0.10$ ではスピングャップが潜在し、超伝導相の広い範囲でギャップ構造をもつ磁気励起が発達していると考えられる。また、ギャップ内励起は CuO_2 面の歪みのような周期的なポテンシャルに大きな影響を受けやすいことから、静的ストライプ秩序のような周期的な電子状態を背景に発達していることも示唆される。

“Bi2201”

大型の単結晶での中性子散乱実験を初めて行い、Bi2201 系の磁気励起スペクトルの初観測に成功した。これを皮切りに、Bi2201 での系統的な研究を開始することができた。ホール濃度の異なる複数の組成系で実験した結果、低エネルギー (~ 4 meV) の磁気励起スペクトルの格子非整合度は $\delta = p$ の関係を満たし、低エネルギー磁気励起強度がホール量の増加に伴い大きく減少するという側面も明らかになった。前者の特徴は LSCO と同じである一方で、後者については、やや過剰ドーブ域まではほぼ同程度の低エネルギー磁気励起強度が観測される LSCO との違いが見られた。低ドーブ領域で両系が $\delta = p$ を満たすことはストライプモデルなどの局在スピンの立場から説明できるものの、高ドーブ領域で散乱強度の組成依存性に違

いがあることは単純には説明できない。一方、遍歴電子の立場では、フェルミ面形状の相違から Bi2201 の磁気シグナルが LSCO のものより Q 空間上に広がると予想され、Bi2201 の磁気励起の観測強度が弱いという高ドーピング側の特徴を説明することができる。これら実験結果は、磁気励起の特徴が低ドーピング領域の局在スピン系から高ドーピング領域の遍歴電子系へとホールドーピングに伴い変化すると考える事で理解することができる。

総括と今後の課題

CuO₂ 面の歪みや面外のディスオーダーの度合いを変化させた LSCCO と、ホール濃度を系統的に変えた Bi2201 の 2 つの系の大型結晶育成に成功した。両系の中性子散乱実験を通じて、磁気励起の多成分性やドーピング依存性から磁気励起の起源を探った。LSCCO では 10 meV 以下の磁気励起が局在スピンを起源とする準弾性磁気散乱と、超伝導と関連しスピンギャップ構造を持つ 2 つの成分に分けられるとことが分った。一方、Bi2201 では低ドーピング領域で明瞭な低エネルギー磁気励起の観測に成功した。これまでに報告されている LSCO の結果の類似点・相違点から、低エネルギー磁気励起の起源が局在スピンから遍歴電子に移り変わることが示唆された。銅酸化物高温超伝導体の磁気励起の理解には、エネルギー多成分性とホールドーピングに伴う起源の変化という見方が重要である。本研究から明らかとなった最適ドーピング Bi2201 の低エネルギー領域の磁気励起スペクトル強度が弱い特徴は、Hg1201 や Bi2212 のように T_c が高い系で同様の特徴でもある。今後、この領域の磁気励起を偏極中性子等を用いてバックグラウンドから分離し磁気シグナルのみを抽出することで、超伝導への磁気励起の役割を詰める必要性が見えてきた。

論文審査の結果の要旨

銅酸化物高温超伝導体の中性子散乱実験による磁気励起スペクトルと超伝導の関連についてこれまで多くの研究が行われてきた。これらの研究から、空間変調した磁気相関の存在や磁気励起スペクトルに現れるエネルギーギャップの存在が超伝導発現と重要な関連を持つことが指摘されている。しかし、これらの実験には大型の単結晶が必要とされるために、これまで比較的大きな単結晶の作製が可能であった $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) について研究が行われているだけで、磁気励起と超伝導の関連について統一的な理解を得るに至っていない。本論文は、銅酸化物高温超伝導体の新たな2つの系について大型単結晶の作製を行い、磁気励起スペクトルのキャリア濃度依存性および結晶の格子歪との相関を系統的に探ったものである。

著者は、キャリア濃度と格子歪の度合いを段階的に変化させることのできる $\text{La}_{1.94-x}\text{Sr}_x\text{Ce}_{0.06}\text{CuO}_4$ (LSCCO) および LSCO と同じ単層構造を持つが電子状態のキャリア濃度依存性が異なる $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) の2種類の酸化物高温超伝導体の大型単結晶作製に成功し、中性子散乱による磁気励起スペクトルの観測を行った。その結果、LSCCO では擬ギャップに関連した 5-10meV にピークを持つ磁気励起スペクトルと、格子歪に関係し 2meV 以下の低エネルギーに現れる磁気励起の2つの成分を考えることで、これまでの実験結果が統一的に説明できることを明らかにした。また、Bi2201 に関しては磁気励起スペクトルの観察に始めて成功し、同じ単層系である LSCO と同様に低ドーピング領域の磁気励起スペクトルの非整合度がホール濃度に比例すること、高ドーピング領域では磁気励起スペクトルの強度の減少が見られ、それがフェルミ面の形状効果に起因することを明らかにした。

本論文の成果は高温超伝導体の磁気励起スペクトルの理解に対して系統的な研究を行うことによって新たな視点を与えるものであり高く評価できる。これらの研究成果は、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、榎木勝徳提出の博士論文は博士(理学)の学位論文として合格と認める。