

論文の内容の要旨

論文題目 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の圧力誘起超伝導状態に関する実験的研究

氏名 中西剛司

1986年のBednorzとMüllerによる銅酸化物高温超伝導体の発見以来、その発現機構の解明のためにおびただしい数の実験的、理論的研究がなされてきたが、未だに結論に至っておらず、超伝導転移温度に対する表式も得られていない。その理論的研究の困難は高温超伝導の舞台が CuO_2 面という本質的に2次元のスピン系であることに由来する。この高温超伝導体の母体物質は、2次元反強磁性絶縁体である。そのような系にキャリアーをドーブしていくと、反強磁性秩序は壊れていき、スピングャップ的振る舞いが超伝導転移温度よりもかなり高温から現れた後、高温超伝導が出現する。これらの実験事実から、高温超伝導出現には、2次元反強磁性秩序とそのキャリアードープ後に現れるスピングャップ的振る舞いが本質的な役割をしていることが明らかとなってきた。

1992年、Dagottoらは、スピン1/2の反強磁性Heisenberg 1次元鎖において、梯子状に結合した系の基底状態が梯子の本数によって異なるという計算結果を発表した。その研究によると、梯子の数が奇数本の場合は、本質的に1次元鎖と同じ基底状態で、スピン励起にはギャップがなく、偶数本の場合は、短距離スピン相関が強く梯子の桁でスピンシングレットを組むため、磁気秩序が現れずスピン液体状態が基底状態となり、スピン励起にはギャップ(スピングャップ)が存在することを予言していた。1994年、京都大学の東らによって、2本足梯子系である SrCu_2O_3 という現実の物質においてはスピングャップが存在し、3本足梯子系である $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ではスピングャップは存在しない、ということが確かめられた。

1994年、Riceらは、この2本足梯子系においては、キャリアーをドーブしてもスピングャップが生き残り、ドーブされたキャリアーがペアをつくり、そのペアがBose凝縮を起こし、

スピギャップのオーダーで超伝導が出現すると予言した。その後、2本足梯子物質でキャリアドープが可能な系として、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が注目を集め、この物質に対して精力的な研究がなされた。1996年、青山学院大学の上原らは、東京大学の毛利らと協力して、 $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の多結晶試料が圧力下約 3 GPa で転移温度約 12 K の超伝導を示すことを見いだした。

このように、現実の梯子物質において、理論の予想通りに超伝導が発見されたことは次の2つの重要な意味を持つ。ひとつは、従来のBCS超伝導のようにフォノンを媒介としたペアリングではなく、スピン相関のみの完全な電子系だけのペアリングによる超伝導メカニズムの存在を意味していることである。また、この梯子格子物質において梯子を無限の本数つなげたものが2次元の CuO_2 面になるので、この系の超伝導状態の究明は2次元系の高温超伝導体における超伝導メカニズムに重要な示唆を与えることも明らかである。もう一つは、この梯子系の超伝導は理論的にはスピギャップのオーダー (~ 500 K) 程度の転移温度を持つことが予想されており、この系は室温超伝導の可能性を秘めていることである。

現在までのところ、スピギャップの存在が確認された梯子格子物質にキャリアをドープした系で超伝導が見いだされている現実の物質は、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ が唯一の系である。これまでに、この系については、スピギャップのCa濃度依存性、反強磁性秩序の存在、輸送現象のCa濃度と圧力依存性などが調べられてきた。特に、超伝導は、Ca濃度が $x=10$ 以上で、圧力下約 3 GPa 以上という限られた組成と圧力範囲でしか発現しない。この 3 GPa 以上という圧力は通常よく用いられるピストンシリンダー型圧力発生装置の上限を超えているために超伝導状態についての実験はほとんど行われていない。その最大のネックは、高温超伝導体に代表される導電性酸化物や有機導体のような、ある程度の試料の大きさが必要となる物質を対象とした静水圧 3 GPa 以上の圧力と磁場を組み合わせることのできる実験装置が存在していなかったためである。そのため、超伝導状態についての基本的な知見である上部臨界磁場やその異方性についての実験は全くなされていない。このように、梯子格子物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ において超伝導が発見されて3年以上経過しているにも関わらず、その超伝導状態についての知見は全く得られていない。

このような中で、われわれはまず、静水圧 3 GPa 以上の圧力を発生することができ、超伝導マグネットと組み合わせることができるよう小型の低温用圧力発生装置を開発することから始めた。これにより、酸化物単結晶試料を壊さずに約 6 GPa の程度までの圧力をかけた状態でかつ常圧とほぼ同じ精度での物性測定を、磁場 20 T、温度約 140 mK という多重極限下で行うことに成功した。この研究で開発した圧力発生装置によって、梯子格子物質の圧力誘起超伝導状態に対する実験が初めて可能となった。

この梯子格子物質の超伝導の重要な特徴は、約 3 GPa 以上の圧力でのみ現れるということだけでなく、超伝導転移温度 T_c が圧力 P に対してベル型曲線的に変化することである。すなわち、このことは、その温度-圧力相図において3つの領域、 $dT_c/dP > 0$ 、 $dT_c/dP \sim 0$ 、 $dT_c/dP < 0$ があることを意味する。この振る舞いは、高温超伝導体における転移温度のキャリア濃度に対する変化と類似している。したがって、このことは、高温超伝導体の場合のアンダードープ領域から、最適領域、オーバードープ領域への状態の変化を圧力だけでクリーンに制御できることに対応していると考えられることができる。また、この系は T_c が 9 K 程度と低いために通常の超伝導マグネットと希釈冷凍機を組み合わせた測定で温度-磁場相

図のほぼ全範囲を調べることができる可能性をもった系である。これら2点の特徴に着目して、本研究では、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ のうち超伝導になる組成の $x=12$ の単結晶試料を用いることにより、 Cu_2O_3 という梯子格子面が示す超伝導状態の特徴を明らかにするために次の2点を調べることを目的とした：

1. 低温・高圧・強磁場下での電気抵抗
2. 上部臨界磁場の異方性とその温度・圧力依存性

実験は、一つの単結晶試料を用いて、同時に結晶軸の3軸方向それぞれに平行に磁場をかけた状態で梯子方向の電気抵抗の測定を行った。このことにより、3つの別個の試料それぞれに対して圧力下の実験を行った場合に比べて、試料依存性の問題と、圧力実験のサンプリング依存性の問題を排除した実験を行うことができた。測定は、圧力下5.7 GPa、磁場は、 a 軸には20 T、 b 軸と c 軸には7 Tまでかけ、温度は約140 mKまでの範囲で行った。ここで、 a 軸は梯子格子面内で梯子格子に垂直な方向、 b 軸は梯子格子面に垂直な方向、 c 軸は梯子方向である。

まず、各圧力下での電気抵抗の温度依存性の結果について述べる。3.0 GPaの圧力下では、約200 mKの低温まで絶縁体的振る舞いを示した。この後、3.5 GPaの圧力下では、約5 Kで超伝導を示した。すなわち、圧力誘起による絶縁体－超伝導転移を示すことがわかった。

次に各圧力における磁場中での電気抵抗の温度依存性を梯子格子面に垂直に磁場をかけた時の結果について述べる。3.5 GPaの圧力下の時、磁場を加えていくと、転移温度は低温にシフトしていくと同時に、常伝導状態の振る舞いは絶縁体的な挙動が顕著になっていった。すなわち、この圧力下では磁場誘起による超伝導－絶縁体転移的振る舞いを示すことがわかった。これは、超伝導状態でないときの基底状態が絶縁体であることを示している。このとき、電気抵抗の磁場依存性から求めた上部臨界磁場 H_{c2} は、通常のBCS超伝導体とは異なり、低温まで飽和することなく発散的に上昇することがわかった。また、圧力で T_c を変化させた状態で、同じように H_{c2} の温度依存性を求めてみると、 T_c が最大値を取る $dT_c/dP \sim 0$ の領域の圧力下4.0 GPaでも、 $dT_c/dP < 0$ の領域である圧力下4.5 GPaでも同じく、 H_{c2} は低温まで飽和することなく発散的に上昇することがわかった。この振る舞いと高温超伝導体において CuO_2 面に垂直に磁場をかけた時の H_{c2} の振る舞いとを詳細に比較した結果、両者の H_{c2} の温度依存性が同じ曲線にスケールされるという事実を見いだした。これは、その異常な振る舞いの起源が全く同じであることを示している。

最後に、 H_{c2} の異方性の結果について述べる。測定したすべての圧力下で、各軸に対する H_{c2} の温度依存性は明らかに異なり、異方性のあることがわかった。 T_c 近傍については、通常の異方的な3次元のGinzburg-Landau理論で説明できることがわかった。しかし、低温においてはその異常が顕著になった。特に、 a 軸に対する H_{c2} は、Pauli限界の2倍以上を超える大きな値を持つことがわかった。

以上、本研究により $\text{Sr}_2\text{Ca}_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の圧力誘起超伝導状態に関して、実験的に明らかになったことをまとめると以下のようなになる：

1. 圧力誘起絶縁体－超伝導転移を起こす。

2. 磁場を梯子格子面に垂直な方向 (b 軸) に印加した時、磁場誘起超伝導—絶縁体的振る舞いを示す。
3. H_{c2} は、大きな異方性を持ち、 T_c 近傍に限れば、通常の異方性的な 3 次元の Ginzburg-Landau 理論で記述できる。
4. 磁場を梯子格子面内で梯子格子に垂直な方向 (a 軸) に印加した時の上部臨界磁場 H_{c2}^a は Pauli 限界の 2 倍以上を超える大きな値を持つ。梯子格子に平行な方向 (c 軸) の上部臨界磁場 H_{c2}^c は測定範囲内で H_{c2}^a より大きいので、低温において異方性の逆転が起こらない限り、 H_{c2}^c も Pauli 限界を超えると思われる。
5. H_{c2}^b の温度依存性は、下に凸の曲線を描き、 $T/T_c \sim 0.03$ の低温まで飽和しない。この振る舞いは、最近高温超伝導体において CuO_2 面に垂直に磁場を印加した時に見いだされている H_{c2} の異常な温度依存性とほとんど同じであった。このことは Cu_2O_3 梯子格子面と CuO_2 2次元面に垂直に磁場を印加した時の H_{c2} の異常な振る舞いの起源が同じであることを示している。
6. bc 面内の電気抵抗の角度依存性の結果から、 c 軸から ± 35 度方向に磁場をかけたときに、超伝導相関が強くなるという現象を見いだした。しかし、これについては、この系の本質的な現象なのかは現時点では明らかではない。

以上の結果は、本研究により、静水圧約 6GPa の圧力をピストンシリンダー型と同じ程度の大きさの圧力容器で実現することに初めて成功したことによる。これにより、多重極限下、静水圧約 6 GPa、磁場中 20 T、温度約 140 mK での精密物性測定を実現することができた。さらに、同一の単結晶試料に対して 3 つの結晶軸方向に同時に磁場をかけた測定を行った。このような多重極限環境下での実験を酸化物単結晶試料に対して行ったことは、前例のない先駆的なことである。本研究で開発した圧力発生装置も重要な成果の一つである。