

2. 目的

本研究では電荷秩序形成が超伝導と CuO_2 面の電子状態に与える影響に着目し、銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x-y}\text{Eu}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (以下 LESCO) に形成される一次元的な電荷ストライプ秩序を研究対象とした。LESCO は La サイトへの Eu 置換による格子歪みによって広いドーピング領域で 110K~150K 以下から低温正方晶(LTT)構造が形成される。そのため、100K 以下で形成される電荷ストライプ秩序の安定性を結晶構造による影響とは独立にキャリア量制御によって調整できる。LESCO のキャリアドーピングに伴う電荷ストライプの安定性と電子状態の変化を系統的な輸送特性測定によって明らかにし、電荷ストライプ秩序形成によるフェルミ面の再構成を検証することを第一の目的とした。

次に、超伝導と電荷秩序の競合・共存関係を調べる手法として超伝導と電荷秩序に対する酸素同位体効果に着目した。電荷ストライプ秩序が形成されるキャリア 1/8 組成の La 系銅酸化物において、超伝導に対する巨大酸素同位体効果($^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ 置換による超伝導転移温度 T_c の抑制)が現れる[5]。電荷ストライプ秩序に対する酸素同位体効果の有無は調べられておらず、仮に電荷ストライプ秩序と超伝導が競合関係にあるとすると、酸素同位体置換によって超伝導相の不安定化による T_c の抑制と共に、それと競合する電荷ストライプ秩序の安定化による電荷ストライプ秩序形成温度 T_{CO} の上昇が観測されると推測した。このような競合相間に現れる正と負の同位体効果の例に、強磁性相と電荷秩序相が競合する Mn 酸化物における同位体効果の報告例がある[6]。本研究では、LESCO の超伝導と電荷ストライプ秩序に対する酸素同位体効果を評価することによって上記のシナリオを検証することを第二の目的とした。

3. LESCO 単結晶の輸送特性

TSFZ 法によってキャリアドーピング量が異なる数種類の LESCO 単結晶を合成して様々な物理特性測定を行った。磁化率から T_c 、電気抵抗率の温度依存性に現れる kink から LTT 構造相転移温度 T_{LTT} をそれぞれ求めた。ホール係数が減少しはじめる温度から T_{CO} を見積もり、そこで実際に電荷秩序による長周期構造が形成されることを X 線回折による超格子ピークの観測から確認した。さらに $x \sim 1/8$ 試料のホール係数は低温で正から負に符号変化した。ホール係数と同様に、ゼロ磁場中で測定したゼーベック係数も T_{CO} 以下からの減少と符号変化が観測された。また、ネルンスト係数が降温に伴って増大し (この温度を T_v と定義)、 $x \sim 1/8$ 試料では異なる二つのピークが観測された。

$y = 0.2$ の LESCO の測定結果を図 1 の相図にまとめた。電荷ストライプ秩序の安定化に伴って超伝導が抑制される $x \sim 1/8$ 近傍では、キャリア濃度と移動度に敏感なホール係数とゼーベック係数が正から負に符号変化する。また、 T_v も過剰ドーピング領域からこのドーピング領域にかけて大きくなる。ネルンスト係数は超伝導揺らぎによって増大し、準粒子の生成によって増大または減少する[7]。 T_v での増大の起源を準粒子によるとすると、これは金属的な過剰ドーピング領域からキャリアが徐々に減少するにつれて準粒子の寄与が大きくなること、すなわち電子状態が電荷ストライプ秩序の安定化と共に徐々に変化していることを示唆する。 T_{LTT} はキャリア濃度依存性が小さく T_{CO} より高いことから、電子構造変化の起源は構造相転移ではないことが分かる。これらの結果から、電荷ストライプ秩序がキャリア $x \sim 1/8$ に近づくにつれて安定し、長周期構造を形成した結果としてフェルミ面の再構成が起きていると考えられる。

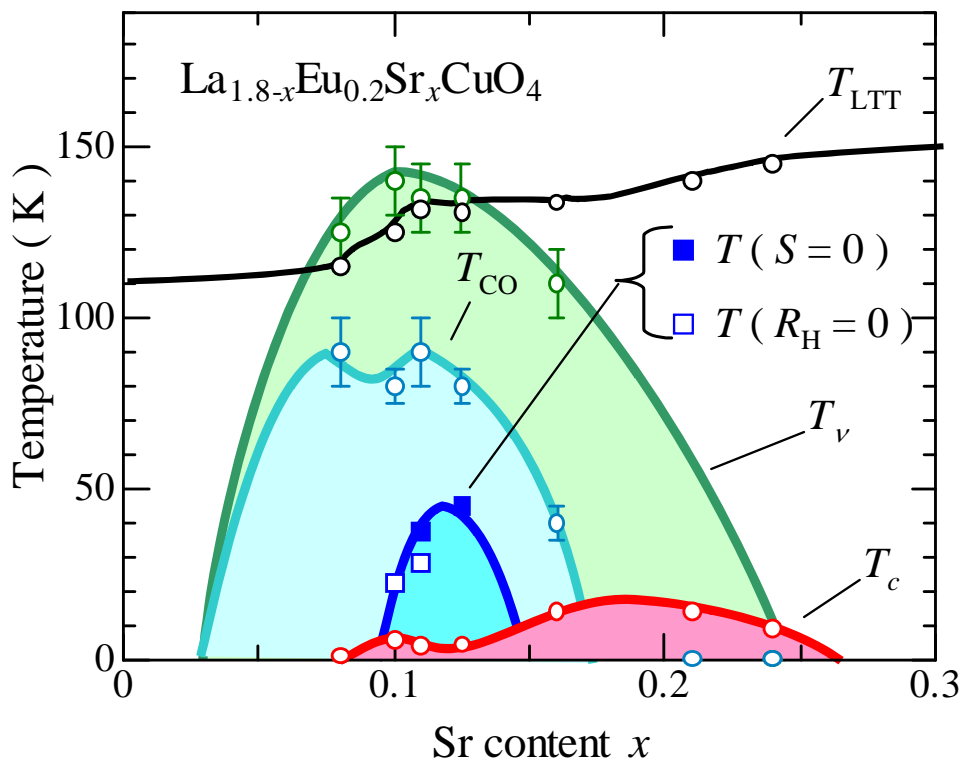


図 1. $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の構造・電子相図

4. LESCO における超伝導と電荷秩序に対する酸素同位体効果

固相反応法によって LESCO 多結晶 ($x = 0.125, 0.16$) を合成し、金電極を焼き付け測定試料とした。まず不定比性がある LESCO の酸素量を飽和させるため、全ての試料を $^{16}\text{O}_2$ 雰囲気中で十分に熱処理した。その後、試料を二つに分けて一方を $^{16}\text{O}_2$ 、他方を $^{18}\text{O}_2$ 雰囲気中で熱処理し、それぞれ ^{16}O 試料、 ^{18}O 試料とした。それぞれの試料の重量測定及びラマン分光測定によって ^{18}O が 60% ~ 70% の割合で置換されていることを確認した。熱処理前後に磁化測定、ホール係数測定を行い、酸素同位体置換による T_c と T_{CO} の変化を評価した。

図 2 に $x = 0.125$ の ^{16}O 試料および ^{18}O 試料の磁化率とホール係数の温度依存性を示す。 T_c から見積もった同位体効果係数 α ($\alpha = -\Delta \log T_c / \Delta \log M_O$, M_O : 酸素質量) は 2 ± 0.5 であり BCS 超伝導体が見積もった値 $\alpha \sim 0.5$ と比較して非常に大きい。しかし、ホール係数の温度依存性は両者に有意な差がみられなかった。これは同位体置換されても T_{CO} がほとんど変化しないことを意味する。この結果は $x = 0.16$ 試料も同様で、 α は 1.5 ± 0.3 と大きな値をとったが T_{CO} はほとんど差がなかった。

T_c に対する巨大同位体効果とは対照的に T_{CO} に対して同位体効果はほとんど現れないことから、超伝導が酸素同位体置換によって不安定化しても電荷ストライプ秩序は安定化せずほとんど影響が無いことが分かった。この結果は、超伝導と電荷ストライプ秩序が互いに競合しているとしても一方が安定化すれば片方が不安定化するという単純な競合関係にはないことを意味すると考えられ、安定な電荷ストライプ秩序の存在下で、超伝導は不安定ではあるが共存していることを示唆する。

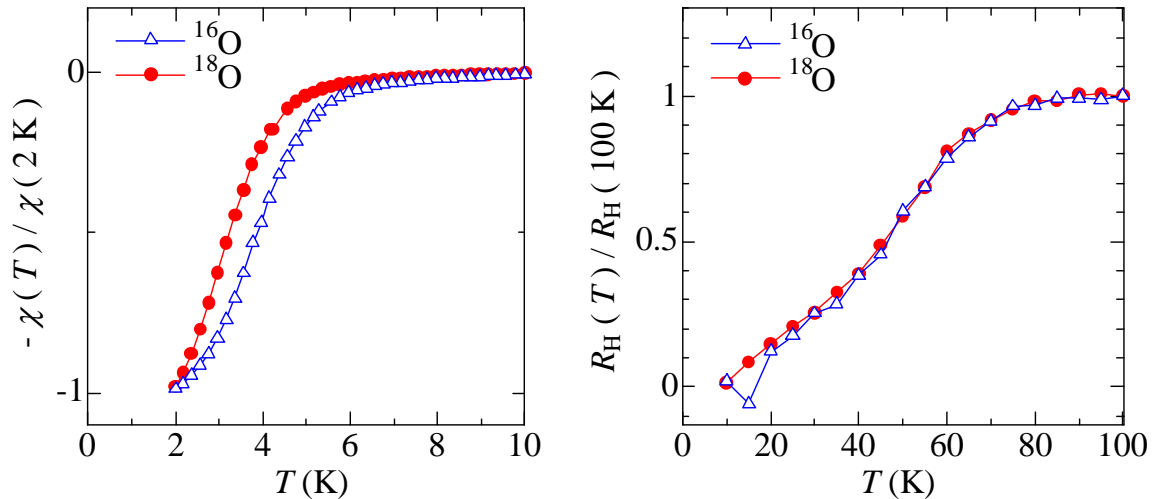


図 2. $\text{La}_{1.675}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.125}\text{CuO}_4$ の磁化率とホール係数に対する酸素同位体効果

5. 総括

高温超伝導体 LESCO を対象に、(I)単結晶試料合成と磁化および様々な輸送特性の測定、(II)多結晶試料の合成および酸素同位体置換、磁化・ホール係数測定を行った。(I)の結果、LESCO において構造相転移とは独立な現象として、キャリア $x \sim 1/8$ 近傍での長周期電荷ストライプ秩序形成によって電子ポケットの生成などの電子構造変化が起きていることが示された。今回の結果から、このような電荷秩序形成によるフェルミ面の再構成が他の高温超伝導体においても普遍的にみられる現象であることが示唆される。(II)の結果から、電荷ストライプ秩序の安定化に伴って超伝導が抑制されるが、酸素同位体置換によって超伝導が不安定化しても電荷ストライプ秩序には影響が無く両者が単純な競合関係には無いことが示された。これらの結果から、電荷秩序は単に超伝導に付随する競合相であるわけではなく、超伝導状態と共存してその発現メカニズムに重要な役割をはたす秩序状態であるといえる。

[参考文献]

- [1] N. Doiron-Leyraud *et al.*, Nature **447**, 565 (2007).
- [2] B. Vignolle *et al.*, Nature **455**, 952 (2008).
- [3] Davie LeBoeuf *et al.*, Nature **450**, 533 (2007).
- [4] O. Cyr-Choiniere *et al.*, Nature **458**, 743 (2009).
- [5] M. K. Crawford *et al.*, **250**, 1390 (1990).
- [6] I. Isaac *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 5602 (1998).
- [7] Kamran Behnia, J.Phys. Condens. Matter **21**, 113101 (2009).