

博士学位論文

銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の
磁場中電気抵抗率測定による
擬ギャップ状態と超伝導揺らぎの研究

(The pseudogap and superconductive fluctuation in
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, Studied from both in-plane and
out-of-plane magnetoresistance measurements)

臼井 友洋

2015年 3月 修了

博士学位論文

銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の
磁場中電気抵抗率測定による
擬ギャップ状態と超伝導揺らぎの研究

弘前大学大学院 理工学研究科 博士後期課程

機能創成科学専攻 材料プロセス工学

渡辺 研究室

白井 友洋

2015年 3月 修了

目次

1 序論	1-2
2 研究背景	3-13
2-1 銅酸化物超伝導体の物性と一般的な電子相図	3
2-2 擬ギャップ現象	4-7
2-3 超伝導と擬ギャップの関係	8-9
2-4 Bi-2212 の抵抗率測定による超伝導揺らぎと擬ギャップの関係	10-13
2-5 本研究の目的	13
3 実験方法	14-27
3-1 単結晶の育成 TSFZ 法	14-16
3-2 結晶中酸素量、及び結晶組成によるドーピングの制御	16
3-2-1 結晶中の酸素量を調整するドーピングの制御	17
3-2-2 結晶組成を調整するドーピングの制御	18-20
3-3 経験式(Tallon の式)によるホール濃度 p の算出	21
3-4 面内・面間抵抗率測定	22
3-5 超伝導マグネットによる定常磁場中測定	23
3-6 非破壊パルスマグネットによるパルス磁場中測定	24-26
3-7 面間抵抗率から見積もる擬ギャップ温度 T^* の見積もり	27
4 Bi-2212 磁場中面内・面間抵抗率測定で生じる 磁気抵抗のホール濃度依存性	28-42
4-1 研究背景	28-30
4-2 実験結果、及び考察	
4-2-1 定常磁場下における面内抵抗率測定	30-32
4-2-2 定常磁場下における面内抵抗率測定	32-33
4-2-3 磁場中面内・面間抵抗率の磁気抵抗のホール濃度依存性	34-35

4-2-4 各種オンセット温度のホール濃度依存性	36-38
4-2-5 過剰オーバードープ Bi-2212 の磁場中面間・面内抵抗率	38-41
4-3 本章のまとめ	42
5 不純物 Fe の置換を行ったオーバードープ Bi-2212 のパルス磁場中測定	43-56
5-1 研究背景	43-44
5-2 実験結果、及び考察	
5-2-1 定常磁場下における面間・面内抵抗率測定	45-46
5-2-2 パルス磁場下における面間抵抗率測定	47-48
5-2-3 パルス磁場下における T_c 以上の磁気伝導度 $\Delta\sigma_c$	49-51
5-2-4 パルス磁場下における T_c 以下の磁気伝導度 $\Delta\sigma_c$	51-53
5-2-5 H_m , H_{peak} , $H_{\sigma_c}^{DOS}$ の温度依存性	53-55
5-3 本章のまとめ	56
6. 議論	57-60
6-1 パルス磁場中 ρ_c 測定の先行研究との比較	57-58
6-2 過剰オーバードープ側における電子相図	59-60
7. 結論	61-62
8. Reference	63-66
9. 謝辞	67-69

論文要旨

銅酸化物超伝導体では超伝導転移温度 T_c が他の物質に比べて非常に高く、液体窒素温度(77K)以上になる物質もある。更に高い T_c の超伝導体の発見を目指し、物性研究が盛んに行われているが超伝導機構の統一した見解はない。銅酸化物超伝導体の特徴的な物性の一つに、 T_c よりも高い温度 T^* からエネルギーギャップが開き始める事が報告されている。このエネルギーギャップは擬ギャップと呼ばれ、これまで集中的に研究されてきたが起源は未だ分かっていない。擬ギャップと超伝導の関係を理解することは、銅酸化物超伝導体の超伝導機構の理解に繋がる重要な課題である。両現象の解釈は二通りある。一つは擬ギャップ現象は超伝導の前駆現象(兆し)と理解する立場、もう一方は擬ギャップ現象は超伝導とは別の秩序と理解する立場がある。前者では T^* は T_c 以上から生じる超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf} と同じ意味を持つ。一方、後者では両現象のオンセット温度は異なり、 T^* は T_c に依存しない。その場合、 T^* があるホール濃度で $T^*=0K$ になる量子臨界点の存在が示唆される。擬ギャップの起源が分かると超伝導機構を絞りこむ事が可能になる。これまで膨大な研究結果があるにも関わらず擬ギャップ問題が解決しない原因に、 T^* が物質や測定方法の違いで異なるという問題点があった。そのため、同一の物質・測定方法で擬ギャップと超伝導の関係を系統的に調べる必要がある。

本研究ではキャリア濃度を広範囲に制御した Bi-2212 単結晶を作製し、最大 17.5T の定常磁場下、及び最大 60T のパルス磁場下で磁場中面内・面間抵抗率測定を行い、同一の物質・測定方法で系統的に両現象の関係を調べ、電子相図を明らかにした。

(第二章について) 最大 17.5 T の定常磁場下でホール濃度を広範囲に制御した Bi-2212 の面内・面間抵抗率測定を行い、 T_c 以上で生じる磁気抵抗から超伝導揺らぎのオンセット温度 T_{scf} を調べた。面内磁気抵抗では、 T_c 直上から超伝導揺らぎに伴う伝導度の増加(Aslamazov-Larkin 揺らぎ)の抑制による正の磁気抵抗が見られた。正の磁気抵抗のオンセット温度は超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf} であると考えられる。面間磁気抵抗では T_c 近傍で大きな負の磁気抵抗が見られた。大きな負の磁気抵抗のオンセット温度は面内磁気抵抗の正の磁気抵抗の開始温度 T_{scf} に一致し、超伝導転移

温度 T_c のホール濃度依存性とおおよそ一致する変化を示した。この負の磁気抵抗は、印加磁場の増大に伴い超伝導ギャップが閉じフェルミ準位近傍の状態密度が増大することにより準粒子の面間トンネリングが増大する効果(Density-of-states (DOS)揺らぎ)と考えられ、 ρ_c においても T_c 近傍では超伝導揺らぎの効果が重要であることを示した。一方で、擬ギャップ開始温度 T^* は面間抵抗率の **upturn** の開始温度から見積もられ、 T^* はドーピングが減少するほど上昇していた。つまり、磁場中面内・面間抵抗率測定から見積もる T_{scf} と T^* は異なるホール濃度依存性を示すことが明らかになった。

本研究では、さらに T^* と T_{scf} が近接するオーバードープの物性を明らかにするため、過剰オーバードープ **Bi-2212** ($T_c=50K$)の試料を作成し、同様の測定を行うことに成功した。結果は、 T_{scf} は約 **73K** と見積もられ、 T^* は確認することが出来ない事が分かった。また、過剰オーバードープにおける ρ_c の T_c 以下で生じる擬ギャップ的な **upturn** は超伝導 DOS 揺らぎの効果で生じると考察した。

(第三章について) オーバードープ **Bi-2212** の T_c 以下で見られる **peak** 構造(ρ_c - H)と巨大 **upturn**(ρ_c - T)を調べるために **Fe** を一部置換したオーバードープ **Bi-2212** の面間抵抗率を最大 **60T** のパルス磁場下で測定を行った。 T_c 以上の磁気抵抗の磁場依存性から、磁場依存性には二成分含まれることが分かった。一つは T_{scf} 近傍から生じる成分、もう一方は十分高温から始まる成分がある。前者は超伝導由来、後者は擬ギャップ由来により生じていると考察した。次に、 T_c 以下の面間抵抗の磁場依存性の解析から、 T_c 以下で生じる **peak** 構造は主に超伝導 DOS 揺らぎ由来で生じる事が分かった。この解析から見積もられる H_{oc}^{DOS} は **0K** で超伝導上部臨界磁場 H_{c2} と一致することが分かった。このことから、過剰オーバードープ **Bi-2212** の ρ_c の T_c 以下で見られる巨大な **upturn** は、主に超伝導 DOS 揺らぎ由来で生じると考えられる。

(本研究のまとめ) **Bi-2212** の磁場中面内・面間抵抗測定から、**1)**広いドーピング領域で T^* と T_{scf} の両オンセット温度は異なる **2)**過剰オーバードープ ($p\sim 0.23$)では T^* は確認することが出来ず、 T_c 以下から生じる擬ギャップ的な **upturn** の主成分は超伝導揺らぎ効果で説明される、事が分かった。

論文要旨

本研究結果は、過剰オーバードープでは擬ギャップが超伝導に替わっている事を示唆している。擬ギャップ現象は超伝導の兆しである、可能性があることが分かった。

1 序論

超伝導現象は 1911 年、オランダの H. Kamerlingh Onnes 博士により発見された^[1]。当時、実験環境を極低温にする冷却技術が無く、特に極低温における金属の物性、「電気抵抗がどのような振る舞いをするか?」という事が議論されていた。極低温における金属の電気抵抗については大きく二つの予想がされていた。一つは、電気抵抗は絶対零度でゼロになるだろうという予想。もう一つは、無限大になるというのが予想があった。Onnes 博士等の研究による冷却技術の発達の結果、測定された Hg の極低温での電気抵抗の振る舞いは予想に反し、ある温度で急激に電気抵抗率がゼロになる結果であった。この現象は、**超伝導(superconductivity)**と名付けられた^[2]。

超伝導の発見後、様々な金属で超伝導現象が確認された。多くの実験が行われ超伝導転移温度 T_c の最高値は上昇したが、金属超伝導体では T_c はおよそ 30K で頭打ちになり、それ以上は限界だと考えられていた。しかしながら、1986 年にドイツの Bednorz と Muller により銅酸化物による超伝導体が発見され^[3]、超伝導の研究分野にブレークスルーが起こった。その後、超伝導転移温度 T_c の最大値は飛躍的に上昇し、現在では Hg 系が 135K を記録している^[4]。銅酸化物超伝導体の他にも、有機物超伝導体、鉄系超伝導体^[5]、 MgB_2 の発見による金属超伝導体の最大 T_c の上昇^[6]、最近では Bi_2S 系超伝導体^[7]など、物質合成による様々な元素の組み合わせで多様な超伝導物質がある事が明らかになってきた(図 1)。

特に高い転移温度 T_c を示す銅酸化物超伝導は発見され約 30 年が経過し、膨大な数の実験が世界中で行われた。超伝導転移温度が比較的安価な液体窒素温度 77K 以上で超伝導状態になることから、応用の観点からも非常に大きな期待が持たれている。銅酸化物超伝導体はペロブスカイト構造であり、結晶組成の元素置換が比較的容易である事から La 系(La-Sr-Cu-O)、Y 系(Y-Ba-Cu-O)、Bi 系(Bi-Sr-Ca-Cu-O)、Hg 系(Hg-Ba-Ca-Cu-O)等の様々な物質群がある。一方、銅酸化物超伝導体の超伝導発現のメカニズムには統一した見解がない。その原因の一つに、良質な単結晶の作製が困難である問題があった。しかし、最近の研究では良質な単結晶の作製が可能にな

っている。良質な単結晶が得られる事から光電子分光の様な電子構造を直接調べることが出来る測定が可能になる等、物性研究に広く用いられている。本研究では、Bi 系銅酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (以下、Bi-2212) の単結晶の作製を行い、主に試料の作製が困難で物性研究が進んでいない結晶中のキャリア濃度が過剰に多い、過剰オーバードープ領域の試料の作製し、磁場中電気抵抗率測定から系統的に物性を調べることに成功した。

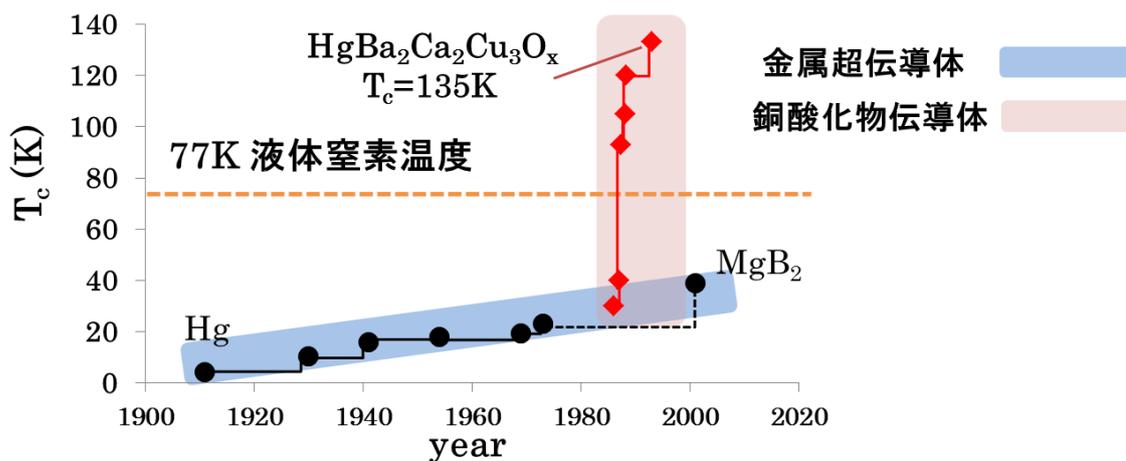


図 1. 超伝導体の T_c の変遷

2. 研究背景

2-1 銅酸化物超伝導体の物性と一般的な電子相図

銅酸化物超伝導体の母物質は電子相関が非常に強いことに起因した、反強磁性の絶縁体状態(Mott 絶縁体)になっている。そのような母物質に対して、銅酸化物超伝導体の構造中に共通に含まれる銅と酸素の平面上(以下、**CuO₂面**と呼ぶ)の銅の価数を増加させ、ホールキャリアのドーピング量を増加させていくと超伝導が発現する。

図2には横軸ホールキャリアのドーピング量、縦軸温度の銅酸化物高温超伝導体の一般的な電子相図を示す^[8]。銅酸化物超伝導体は、ドーピングの増加に従い物性は大きく変化することが知られている。初め反強磁性の絶縁体状態を示し、次に超伝導状態を示し、さらにドーピングを進めると超伝導状態が見られなくなる。特に、超伝導が現れるドーピング域に注目すると、あるドーピングで超伝導転移温度 T_c が最大値になるドーピングがあり、それよりもドーピングが変化すると T_c は減少する。このような超伝導相の特徴的なドーピング依存性から、最大 T_c を示すホール濃度は**最適ドーブ (Optimally dope)**、最適ドーブよりもドーピングが少ない領域は**アンダードーブ領域 (Underdoped region)**、ドーピングが多い時は**オーバードーブ領域 (Overdoped region)**と呼ばれる。

電子相図には一般的に T_c 以上で、ドーピングの増加に従い単調に小さくなっていくエネルギーギャップが開き始めることが知られており、銅酸化物超伝導体の発見初期から報告されている^[9]。このエネルギーギャップは**擬ギャップ(pseudogap)**と呼ばれ、超伝導転移温度 T_c よりもかなり高い温度 T^* から開き始め、室温以上から観測される場合もある。

2-2 擬ギャップ現象

擬ギャップによる影響はほとんどの測定で確認され、特にアンダードーブ領域で顕著である。以下では、これまで報告されてきた核磁気共鳴NMR(Nuclear Magnetic Resonance)・比熱測定・角度分解光電子分光

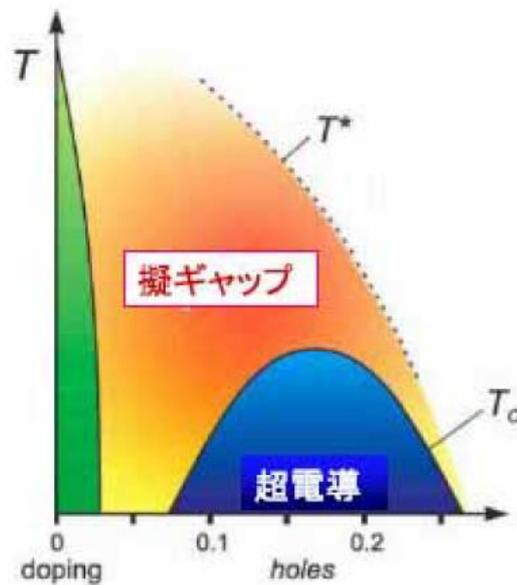


図2 銅酸化物高温超伝導体の一般的な電子相図^[8]. (緑色の領域) 反強磁性相 (オレンジ色の領域) 擬ギャップ相 (青色の領域) 超伝導相

(Angle resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES)から見られる擬ギャップ現象をまとめる^[10,11,12,13,14]。

NMR

図3には、K. Ishida等により報告されたBi-2212を使用したNMRの結果を示す^[11]。NMRでは、特に二つの物理量ナイトシフト K_c と縦緩和率 $1/T_1T$ があり、前者のナイトシフト K_c はフェルミ面全体の状態密度の変化を反映し、後者の縦緩和率 $1/T_1T$ は反強磁性揺らぎが強いことによる、温度の減少に伴い増加傾向を示す。図3にはナイトシフト K_c の温度依存性を示すが、特にアンダードープ($T_c=79K$)のデータを見ると T_c よりもかなり高温側から減少している。このことはフェルミ面上の状態密度の減少を示している。一方で、スピン緩和率 $1/T_1T$ も T_c 以上から減少を見せるがナイトシフト K_c の減少のオンセット温度よりも低い温度になっており両測定で異なる温度から変化が見られる。この原因は、フェルミ面全体の変化を測定しているナイトシフトに対して、磁気緩和率はフェルミ面の

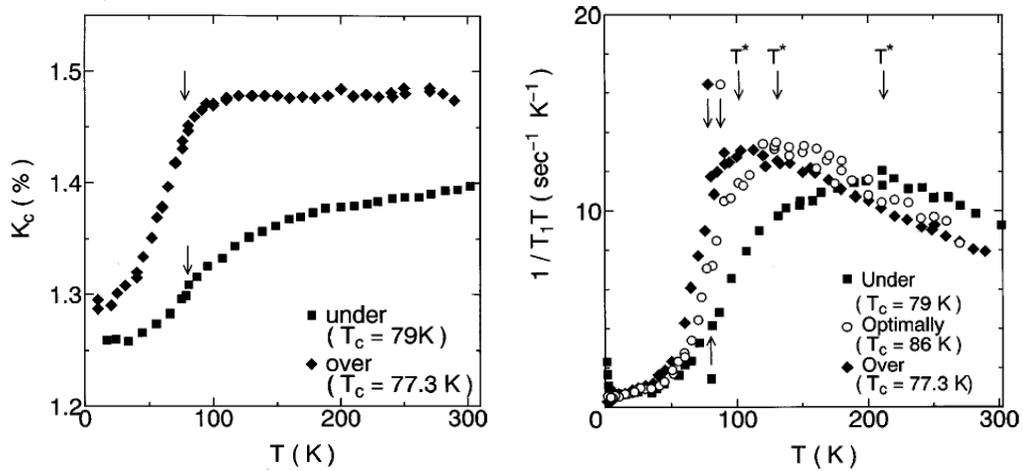


図3 K. Ishida 等による NMR の実験結果。左図はナイトシフト K_c の温度依存性、右図は縦緩和率 $1/T_1T$ の温度依存性。図中の矢印はそれぞれ超伝導転移温度 T_c と擬ギャップの開始温度 T^* を示す[11]

部の変化についてプローブしており、超伝導転移温度 T_c よりも以上に高温側からフェルミ面上で部分的に状態密度が減少し始めることが示唆された。

電子比熱係数 γ

電子比熱測定についても、特にアンダードープ領域で初期から異常な振る舞いが報告されている[12]。図4は、J. W. Loram 等により報告された Y 系銅酸化超伝導体 YBCO を使用した電子比熱係数測定の結果を示す[13]。データに示す数字は酸素量を示しており、酸素量の減少に従いアンダードープのデータを示している。従来型の超伝導体についても、超伝導転移温度 T_c で常伝導状態から超伝導状態への転移に伴う不連続な変化を電子比熱係数は示し、常伝導状態と超伝導状態の比熱の差は ΔC と表し比熱の飛びと呼ばれている。

比熱の飛び ΔC はフェルミ準位における状態密度 $N(0)$ と超伝導ギャップ Δ との間に以下の関係にある[2]

$$\Delta C = N(0) \left(\frac{-d\Delta^2}{dT} \right) \Bigg|_{T_c}$$

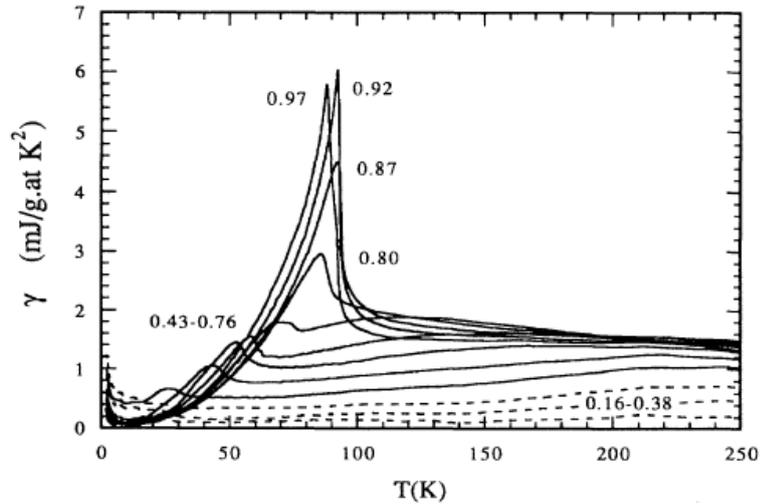


図4 J. W. Loram 等による YBCO の電子比熱係数測定結果^[8]

Loram らの報告では、銅酸化物超伝導体のアンダードーピング側になるほど電子比熱係数が温度と共に急激に減少することが報告されており、擬ギャップがアンダードーピング側ほど高温側から開き、常伝導状態の状態密度が減少している結果が報告された。アンダードーピング領域では擬ギャップが開くことによる DOS の減少が示唆された。

光電子分光

直接的に電子構造を知ることが出来る光電子分光の実験は物性研究において強力であり、集中的に測定が行われている。上記で述べた、輸送特性の実験で見られる擬ギャップは、角度分解光電子分光法(ARPES)等の実験で、超伝導体のドーピングによっては T_c よりもはるかに高い温度から開くエネルギーギャップが確認されている^[14]。

図5には、K. Tanaka 等により報告された Bi-2212 を使用した結果である^[15]。ARPES ではフェルミ面上の異なる方向において、擬ギャップと超伝導ギャップがそれぞれ確認されている。左図は主に超伝導ギャップ、中央図は擬ギャップを測定しており、ギャップサイズの異なるエネルギーギャップが確認された。また、右図にはそれぞれのエネルギーギャップのホ

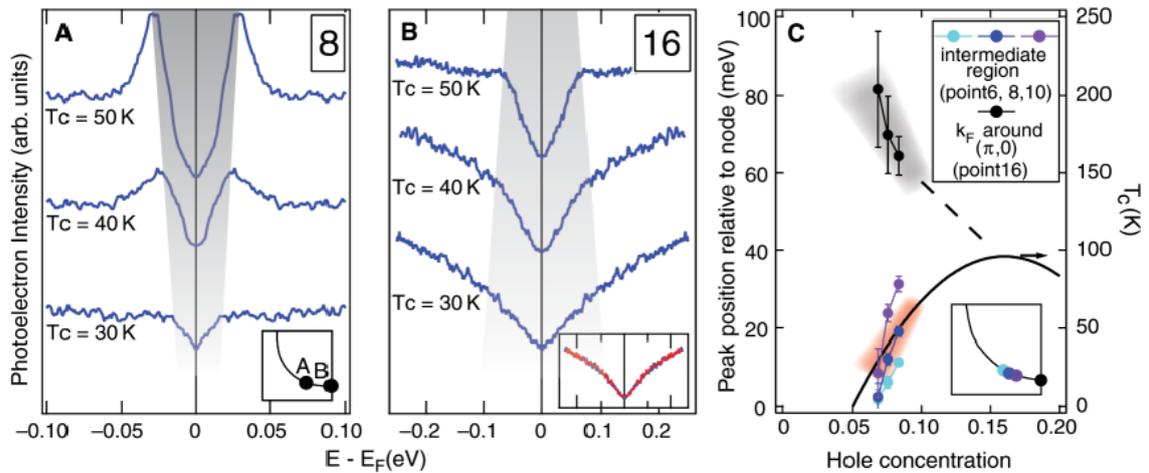


図5 K. Tanaka 等による ARPES 測定結果(左図)^[15]。特に、アンダードープ Bi-2212 単結晶を使用した実験。

ール濃度依存性を示しているが、ホール濃度の減少に伴い擬ギャップは大きくなり、超伝導ギャップは小さくなり異なる依存性を示す結果がある。

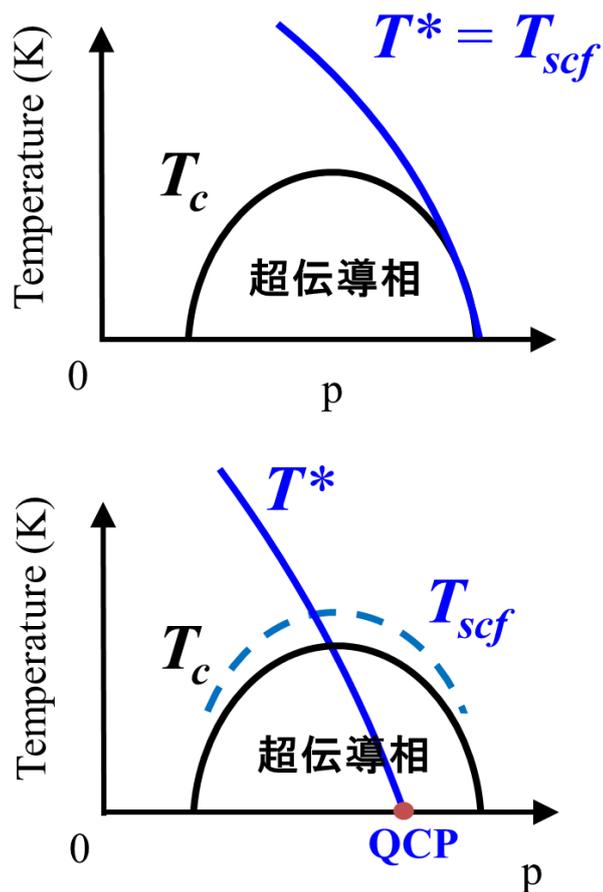
このように、様々な測定で高温から擬ギャップが開き始める事による Fermi 準位近傍の状態密度(DOS)の減少に伴う変化が確認されている。銅酸化物超伝導体が発見され、30 年程経過しても擬ギャップ現象の理解は収束していない。その背景には、膨大な研究で報告されてきた擬ギャップ開始温度 T^* が測定方法(実験方法)によって異なっている事が考えられる。例えば、NMR 測定ではナイトシフト K_c と磁気緩和率 $1/T_1T$ の二つの量から見積もる擬ギャップ温度 T^* は異なっている様に。擬ギャップについて理解するために、現在も多くの研究が行われている。

2-3 超伝導と擬ギャップの関係

擬ギャップ現象と超伝導の間には、どのような関係があるのか?という問題に対して、未だに統一した見解が得られていない。擬ギャップ温度 T^* と超伝導転移温度 T_c のホール濃度依存性を理解することは、銅酸化物超伝導体の超伝導メカニズムの理解に繋がる重要な課題と考えられる。以下では、中心的に研究が行われている、銅酸化物超伝導体の電子相図から両現象の関係を解釈する考え方を説明する。

図6で示しているのは一般的に議論されている、超伝導と擬ギャップの両現象の関係に対する二つの解釈である。一つは、擬ギャップは超伝導の前駆現象(precursor)であると考えられる立場^[16,17,18,19,20]があり、もう一方は、擬ギャップ現象は超伝導とは別の秩序であると考えられる立場^[15,21,22]がある。前者では擬ギャップが超伝導と関係がある状態であると考えられ、擬ギャップが開き始める温度 T^* は超伝導転移温度 T_c 以上から生じる超伝導転移の前駆現象である超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf} と考える事が出来る。その場合、アンダードープ領域ほど強いモット絶縁体状態に起因する、反強磁性的な相互作用を媒介とするスピン揺らぎによる相互作用が超伝導発現と関係していると考えられる立場を支持する(図6-上図)。一方、後者の考え方では両現象のオンセット温度は異なる意味を持ち、 T^* は T_c に依存しない。そのような場合、オーバードープ領域で T^* が T_c 以下になる可能性がある。 T^* があるホール濃度で $T^*=0K$ になり量子臨界点(Quantum Critical Point: QCP)の存在が示唆され、量子臨界点近傍の不安定性により超伝導が発現している可能性がある^[23](図6-下図)。つまり、擬ギャップ現象が始まる温度 T^* と超伝導現象の温度(超伝導転移温度 T_c と超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf})のドーピング依存性を研究することは、超伝導のメカニズムの解釈を絞り込むことにつながる。

以上のように両現象の解釈は、擬ギャップは超伝導の兆し?または、そうではない?という考え方で、一般的に大きく二分される。しかしながら両現象の関係は単純ではない。擬ギャップと超伝導の研究は上記のドーピングを制御した実験の他に様々な実験手法・理論等の様々な角度から研究が続けられている。



T^* : 擬ギャップ開始温度 T_{scf} : 超伝導揺らぎ開始温度

図6 銅酸化物高温超伝導の電子相図の一般的な二つの解釈 (a) 擬ギャップは超伝導の兆し (precursor) (b) 擬ギャップは超伝導とは異なる秩序。

2-4 Bi-2212 の抵抗率測定による超伝導揺らぎと擬ギャップの効果

本研究では Bi 系銅酸化物超伝導体 Bi-2212 を使用している。図 7 の左図には Bi-2212 の結晶構造を示す。銅酸化物超伝導体は非常に多くの種類があるが、結晶構造に共通して銅 Cu と酸素 O から成る CuO_2 面が存在する。Bi-2212 の結晶構造には CuO_2 面が二枚ある。図 7 の右図は、Bi-2212 の

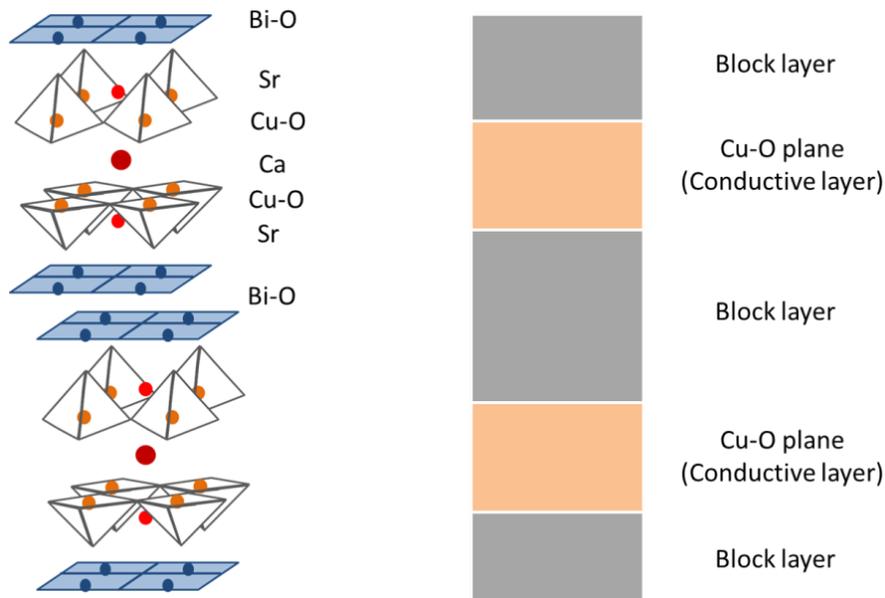


図 7 銅酸化物高温超伝導 Bi-2212 の(左図)結晶構造と、(右図)伝導層と絶縁層の概念図

結晶構造の各部分の電気伝導性を簡略化した図である。銅酸化物超伝導体の結晶構造は電気伝導性がある CuO_2 面と、電気伝導性が乏しいそれ以外の元素で形成される層(ここでは Block 層と呼ぶ)が結晶 c 軸方向に積み重ねられた構造になっている。Bi-2212 の特徴は、結晶 c 軸方向の伝導性が ab 面内方向の伝導性に比べて非常に小さく、異方性が非常に大きい。

図 8 は G. Heine 等による Bi-2212 の若干オーバードープにした試料の面内抵抗率(ab 面内方向)と面間抵抗率(c 軸方向)の比較である^[24]。面間抵抗率の大きさは面内方向に比べ約 10^4 倍も大きく、温度依存性が全く異なる。この特徴は、面内方向伝導と面間方向伝導の仕組みが大きく異なるためである。以下では、特に Bi 系超伝導体における面内抵抗率測定と面間抵抗率測定の報告についてまとめる。

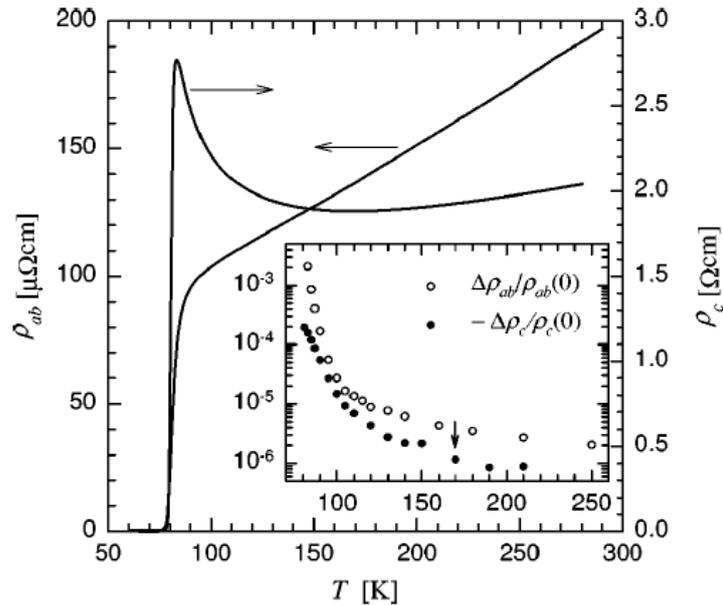


図8 G. Heine 等による Slightly over Bi-2212 の ρ_{ab} と ρ_c の比較^[24]

面内抵抗率 ρ_{ab} について

面内抵抗率(CuO_2 面内方向の伝導度: ρ_{ab})の振る舞いは金属的であり、金属の性質を定性的に説明する古典的な Drude の式($\rho \sim m/ne^2\tau$)で説明される。図9には、Y. Ando 等により報告された Bi 系銅酸化物超伝導体 Bi-2201 の Sr サイトを La で置換していき doping を変化させた ρ_{ab} の変化を示している^[25]。 T_c 以上の常伝導状態の温度依存性はドーピングの変化に強く依存し、アンダードーピング領域(青色のデータ)では S 字状になり、最適ドーピング付近(緑色のデータ)では直線的、オーバードーピング領域(赤色のデータ)では下に凸の反り上がる特徴を示す。図9の右図には左図の ρ_{ab} の温度の二階微分(つまり、 $d^2\rho_{ab}/dT^2$)、のドーピング依存性を示している。特に T_c 近くに注目すると、どのドーピングの試料でも抵抗率が急激に減少する。これは、超伝導転移の前駆現象である超伝導揺らぎ現象 (Aslamazov-Larkin 揺らぎ: AL 揺らぎ)^[26]により T_c よりも若干高い温度から抵抗率が明瞭に減少しているためであると考えられる。つまり、面内抵抗率測定は超伝導の前駆現象の変化に敏感な測定である。

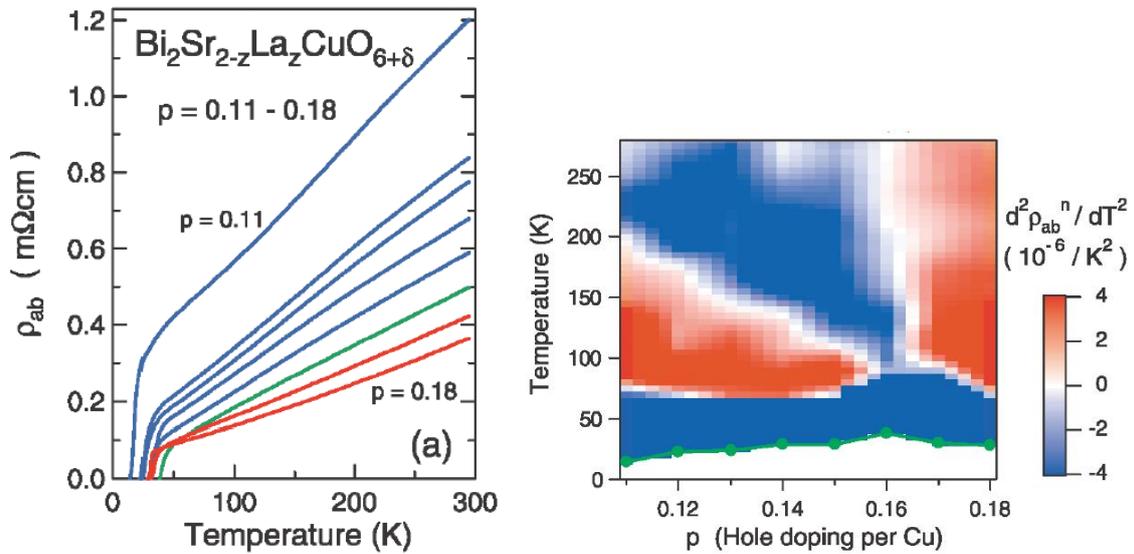


図9 Y. Ando 等による銅酸化物高温超伝導体 Bi-2201 のホール濃度を変化させた面内抵抗率測定結果(左図) 右図は、電気抵抗の傾きの二階微分($d^2\rho_{ab}^n/dT^2$)の温度変化のホール濃度依存性。緑色のプロットは超伝導転移温度 T_c を示している [25]

面間抵抗率(ρ_c)について

一方、図 10 はドーピングを変化させた Bi-2212 の面間抵抗率測定(CuO_2 面間方向の伝導度: ρ_c)を示している。特に伝導度の異方性が大きい Bi-2212 の面間方向の電気伝導機構は、電子が CuO_2 面間にある Block 層(絶縁層)を超えて隣の CuO_2 面に伝導するトンネリング伝導で生じる。このようなトンネリングにより伝導が生じる特徴から、面間抵抗率測定は主にフェルミ準位近傍の状態密度の変化に敏感であり、ギャップ状態の変化を測定することが出来る。そのため擬ギャップの研究に適していると考えられる。本研究で使用した Bi-2212 の面間抵抗率測定の研究は T. Watanabe 等により、結晶中のキャリア濃度を制御した面間抵抗率の変化が調べられている [27]。非常に異方性の大きな Bi-2212 では、ある温度から開く擬ギャップによりフェルミ準位近傍の状態密度が減少し、電子の伝導層間のトンネリングが抑制され抵抗率が上昇し、半導体的な upturn が明瞭に生じる [27,28]。図 10 に示すように、面間抵抗の upturn のオンセット温度はキャリア濃度の減少に伴い高温側にシフトしていくことが報告されており、図 2 での擬ギャップ温度のキャリア濃度依存性の振る舞いと一致している。

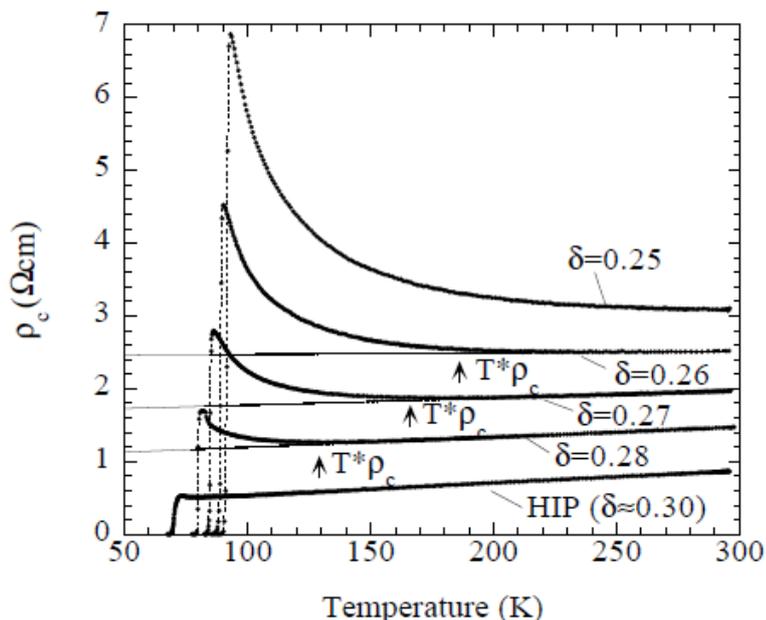


図 10 T. Watanabe 等による Bi-2212 単結晶の面間抵抗率のホール濃度依存性^[27]。図中の δ の値は結晶中に含まれる酸素量であり、 δ が大きいほどオーバードープを意味する。

2-5 本研究の目的

銅酸化物超伝導体の擬ギャップ温度 T^* は測定方法や試料の種類によって異なっているという問題がある。そのため、 T^* のホール濃度依存性が明確に分からず、擬ギャップと超伝導の関係の解釈についての議論が収束しない。

そこで、本研究では系統的な研究が行われていなかった磁場中面内抵抗率と面間抵抗測定の研究を行い、超伝導揺らぎ現象と擬ギャップの関係を同一の試料・同一の測定方法からの研究を試みた。さらに、本研究では過剰オーバードープ領域の試料作製が困難であるという問題に対しても、Bi-2212 の組成を工夫することで試み、過剰オーバードープ領域を含めた電子相図を明らかにする事が研究目的である。

3 実験

本章では、実験方法について説明する。3-1,2 では単結晶の育成方法、測定試料の作製方法について説明する。3-3,4,5,6 では本研究で行った面内抵抗率測定、面間抵抗率測定方法について説明し、磁気抵抗測定で使用した超伝導マグネット・パルス磁場マグネットについて説明する。最後に、面間抵抗から見積もる擬ギャップ温度 T^* の見積もり方について説明する。

3-1 単結晶の育成 TSFZ 法

単結晶の育成は TSFZ 法 (Traveling-Solvent Floating-Zone 法; 溶媒移動型浮遊帯域溶融法)で行っている。TSFZ 法単結晶育成に用いる装置 (図 11) はハロゲンランプを加熱光源に用いた楕円型赤外線集中加熱炉を使用した。図 12 の写真には育成中の様子を示す。図 11 で示す配置で、焼結原料棒と種結晶との間にハロゲンランプにより溶融帯を形成した後、原料棒と種結晶を同方向に移動させる。溶融帯の原料棒側では原料が溶融帯に溶解し、それと同時に溶融帯の種結晶側の固液界面付近では溶融帯から単結晶が晶出するという方法である。

この TSFZ 法の特徴には

1. 結晶育成にるつぼを使用しないので、るつぼ材の混入がない。
2. 常に同じ液相から、常に同じ結晶が得られる

という点があり、他のフラックス法等の単結晶の育成方法に比べて不純物をほとんど含まない高純度の単結晶が得られる。

単結晶育成の前準備には、始め固相反応法により棒状焼結体の作製を行なう。作製の行程は、秤量、混合、仮焼成(650°C~700°C、12 時間×2 回)、粉碎、混合、プレス成形、本焼成(800°C~850°C、24 時間)である。棒状焼結体の作製後、pre-melting(ゾーンパス)という行程で棒状焼結体を一度溶かし密にする。その後、密になった棒状の焼結体を図 11 の上部に吊るし、約 0.50mm/h の速度で単結晶の育成を行なった。図 13 には単結晶 Bi-2212 の写真を示す。また、今回の結晶育成の条件は 2-1 に示す。

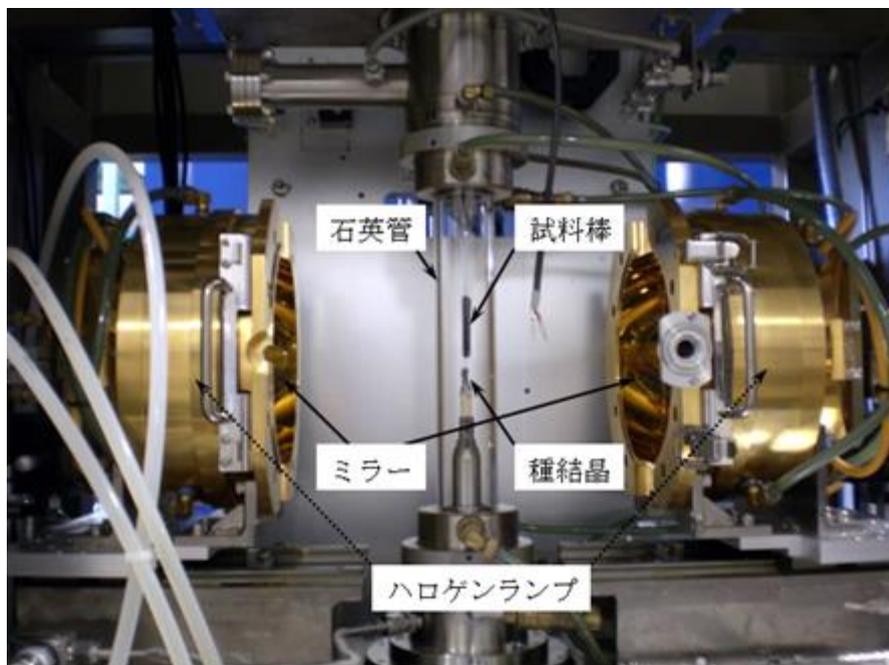


図 11 TSFZ 法で育成している様子。写真の試料棒は pre-melting 前の原料棒。

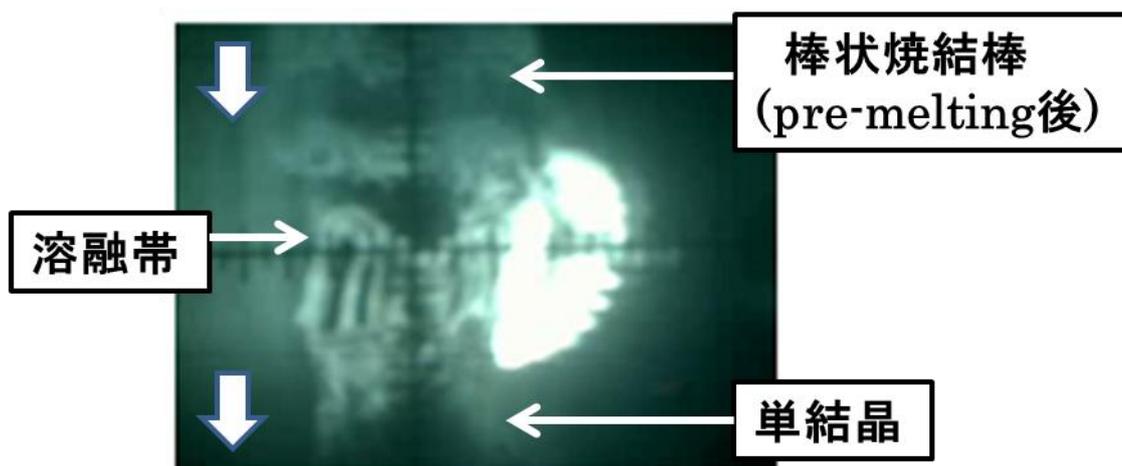


図 12 TSFZ 法による Bi-2212 の育成中の様子。育成方向は、写真の上から下の方向。

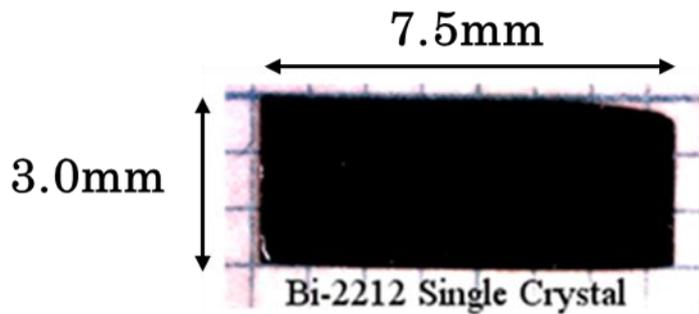


図 13 Bi-2212 の良質な単結晶 (拡大図)

料組成	育成中速度	育成中雰囲気
$\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.5mm/h	空气中
$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.5mm/h	空气中
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.5mm/h	空气中
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	0.5mm/h	空气中
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{8+\delta}$	0.5mm/h	空气中

表 2-1 Bi-2212 単結晶育成条件

3-2 結晶中酸素量、及び結晶組成によるドーピングの制御

Bi 系高温超伝導体には、結晶中の酸素量を制御することでドーピングを制御出来る特徴がある。そのため、同一の結晶を使用しドーピングを広く変化させた系統的な物性研究を行うことが可能である。しかしながら、酸素量の調整のみで全てのホール濃度域の試料を作製することは不可能である。そこで、結晶組成を工夫し、酸素量の制御のみでは調べることが出来ないドーピング域まで広げる手法をとった。以下では、初めに(3-2-1)結晶中の酸素量を調整するドーピングの制御について、次に(3-2-2)結晶組成を調整することによるドーピングの制御について説明する。

3-2-1 結晶中の酸素量を調整するドーピングの制御

Bi 系銅酸化物超伝導体は結晶構造(図 7)中の Bi-O 層間が非常に弱い結合(ファンデルワールス力)であり、Bi-O 層間に酸素イオンが入り込みやすい。熱処理を行う際、酸素雰囲気調整することで Bi-O 層間に入り込む -2 価の酸素(O)量を調整する事ができる。その結果、結晶中の遷移金属である銅の価数が変化し、キャリア濃度を調整することが可能になる。

図 14 に示すのは、T. Watanabe 等により報告された Bi-2212 の熱処理条件(温度、酸素分圧)と結晶中の酸素量 δ の相関である [29]。例えば、同じ酸素分圧(P_{O_2})で熱処理条件を固定すると、温度が高いほど(グラフの左側ほど)結晶中に含まれる酸素量 δ は小さくなる傾向がある。

本研究では、酸素 δ の試料を作製するため、温度と酸素分圧を微調整し熱処理を行った。

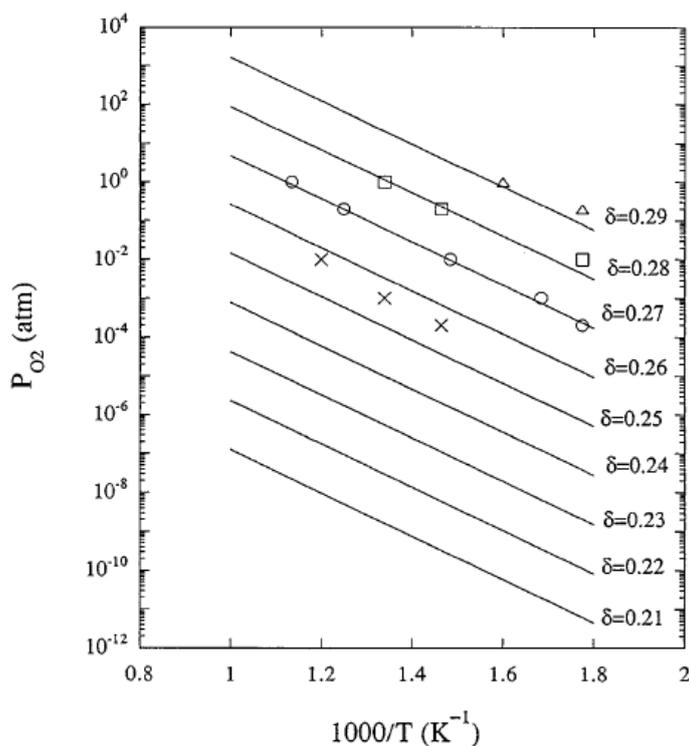


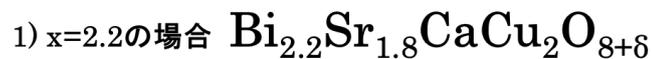
図 14 T. Watanabe 等による Bi-2212 の熱処理条件の酸素分圧 P_{O_2} と温度の相関図 [29]

3-2-2 結晶組成を調整するドーピングの制御

結晶を構成する陽イオン(Bi, Sr, Ca 等)の量を変化させても銅の価数が変わり、ホールキャリアのドーピング量が変化する。代表的な銅酸化物超伝導体である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)系では、結晶組成中の+3 価の La サイトに+2 価の Sr の置換量を変化させることで CuO_2 面上の銅の価数が変化し、ホール濃度を調整することができる。Bi 系超伝導体の場合、組成は一般的に $\text{Bi}_{2.0+x}\text{Sr}_{2.0-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ と表記され、Bi サイトと Sr サイトの量に $x=0.0\sim 0.2$ 程度の範囲の不定比性がある。本研究では、この Bi 系超伝導体の結晶組成の不定比性の性質に注目し、価数が異なる Bi(+3 価)と Sr(+2 価)の量を調整することでアンダードーピング領域からオーバードーピング領域までの広いドーピング域の試料作製に成功した。

以下に、元素置換によるドーピング変化(銅の価数変化)について簡単に説明する。(説明を簡単にするため、結晶中に含まれる過剰酸素量 δ は 0 とする。) $x=0.0$ の時と $x=0.2$ の時の銅の価数を比較する。以下に示す価数の計算を行うと、Bi 量が少ない時ほど Cu 価数は増加していくことが分かる。(結晶全体は電荷が中性(電荷ゼロ)になるため、陰イオンの酸素(O)とそれ以外の陽イオン(Bi, Sr, Ca, Cu)の電荷を足しあわせてゼロになる。)

本研究では、特にアンダードーピング領域側では $x=0.2$ 、オーバードーピング領域側では $x=0.0$ の結晶を作製した。



$$(+3) \times 2.2 + (+2) \times 1.8 + (+2) \times 1.0 + (x) \times 2 + (-2) \times 8 = 0$$

$$x = +1.9$$



$$(+3) \times 2 + (+2) \times 2 + (+2) \times 1.0 + (x) \times 2 + (-2) \times 8 = 0$$

$$x = +2.0$$

特に、作製が困難である過剰オーバードープ Bi-2212 を作製するには、熱処理中の酸素雰囲気・結晶組成の最適条件を考慮すると 1)酸素を過剰に含むほど良い 2)Bi-Sr の量が $x=0.0$ に近い ほど銅の価数は上昇する傾向にあり、オーバードープ試料の作製に良いことが考えられる。実際、本研究で作製に成功した過剰オーバードープ Bi-2212 の試料の組成は $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_{2.0}\text{O}_{8+\delta}$ で、かつ熱処理も $400^\circ\text{C}400\text{atm}30\text{h}$ という最適の高圧酸素熱処理を行うことで成功した。

表 2-2 の条件には、今回使用した試料の熱処理条件を示す。図 15 は酸素アニールを行った卓上型ランプ加熱炉(ULVAC-RIKO MILA-5000)の写真である。オーバードープ領域の試料作製時には装置外部にあるマスフローで酸素の流量を調整し、1 気圧の酸素雰囲気下で行なっている。最適ドープ・アンダードープ領域の試料作製時には卓上型ランプ加熱炉に接続したロータリーポンプでアニール炉内を真空状態にしなが微量の酸素を流し、低酸素雰囲気下で熱処理を行なっている。アニール炉内の真空度(または、酸素分圧 P_{O_2})は真空計(GRANVILLE- PHILLIPS 375 CONVECTRON)で測定し、調整した。

1. 定常磁場中測定時使用サンプル (4 章で使用した試料)

組成	T_c	キャリア濃度 p	熱処理条件
$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	63K	$p=0.11$	500°C 1時間 O_2 -flow + pumping
$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	89K	$p=0.16$	500°C 5時間 O_2 -flow + pumping
$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	78K	$p=0.19$	500°C 150時間 O_2 -1atm
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	65K	$p=0.22$	400°C 50時間 O_2 -1atm
$\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	53K	$p=0.23$	400°C 30時間 O_2 -400atm

2. パルス磁場中測定時使用サンプル (5 章で使用した試料)

組成	T_c	キャリア濃度 p	熱処理条件
$\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{CaCu}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{8+\delta}$	50K	$p=0.22$	400°C 50時間 O_2 -1atm

表 2-2 Bi-2212 単結晶育成条件

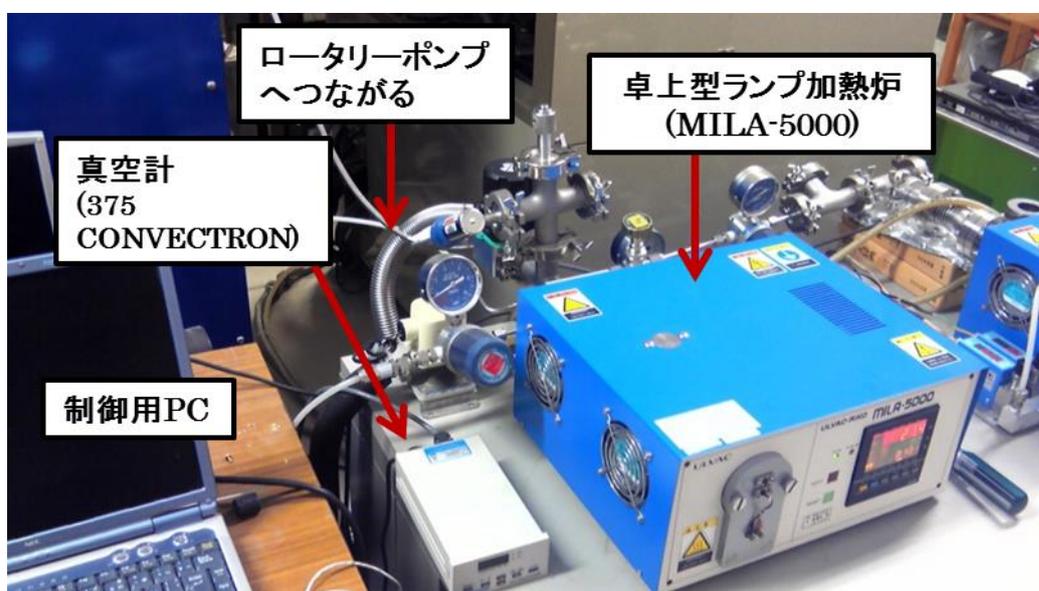


図 15 酸素アニールで使用した卓上型ランプ加熱炉
(ULVAC-RIKO MILA-5000)、及び周辺の装置

3-3 経験式(Tallon の式)によるホール濃度 p の算出

本研究では、試料のホール濃度 p を J. L. Tallon 等により提案された超伝導転移温度 T_c からホール濃度 p が見積もる経験式を使用した^[30]。以下が、Tallon により提案された経験式である。

$$\frac{T_c}{T_{c,\max}} = 1 - 82.6(p - 0.16)^2$$

(T_c は試料の超伝導転移温度、 $T_{c,\max}$ は最適ドープにおける超伝導転移温度、 p は試料のキャリア濃度)

本研究では様々な結晶組成の試料を使用しており、組成によって最適ドープの転移温度 $T_{c,\max}$ は異なる^[31]。表 2-2 に示している各試料の $T_{c,\max}$ はそれぞれ、 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}$ ($T_{c,\max}=83\text{K}$), $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}$ ($T_{c,\max}=89\text{K}$), $\text{Bi}_{2.0}\text{Sr}_{2.0}$ ($T_{c,\max}=91\text{K}$), $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}$ ($T_{c,\max}=93\text{K}$)を使用した。

図 16 は横軸ホール濃度 p 、縦軸温度の使用した試料についての電子相図である。本論文の第4章では使用した試料に対して、**Underdope** ($T_c=63\text{K}$, $p=0.11$), **Optimally** ($T_c=89\text{K}$, $p=0.16$), **Slightly over** ($T_c=78\text{K}$, $p=0.20$), **over** ($T_c=65\text{K}$, $p=0.22$), **Heavily over** ($T_c=53\text{K}$, $p=0.23$)と呼び、議論していく。

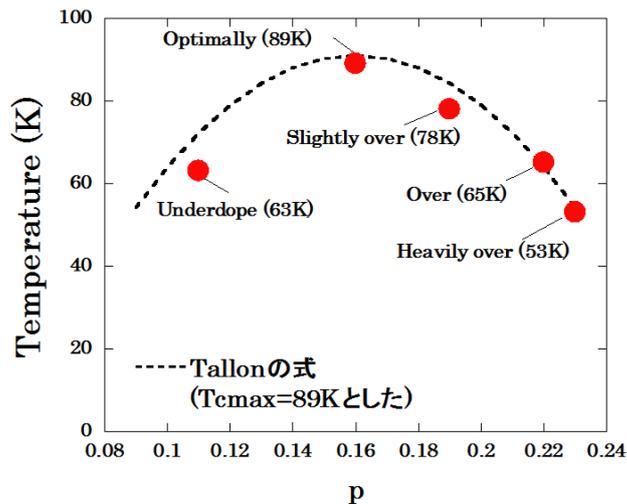


図 16 本研究で使用した試料のホール濃度と T_c の関係。破線は、 $T_{c,\max}=89\text{K}$ とした時の Tallon の関係式の結果を示している。

3-4 面内・面間抵抗率測定方法

電気抵抗率測定は直流四端子法(Standard four terminal method)で行っている。面内電気抵抗率(ρ_{ab})測定は図 17(左図)に示す。電流端子は結晶の両端に電流端子を塗り、必ず覆いかぶさるように銀ペーストで電極を形成させる必要がある。電圧端子は電流端子間の方に点状に塗っている。次に、面間抵抗率(ρ_c)測定では図 17(右図)の様に電流端子を結晶のなるべく全体に塗るように円を描き、電圧は円の中心に点状に塗る。面間抵抗測定のための電極がこの様な配置になる理由は、本研究で使用した Bi-2212 の単結晶が面間方向に厚みを確保できないためである。全ての電極は藤倉化学株式会社製の導電性銀ペースト(ドータイト)で形成しており、電気炉で 500°C1 時間の条件で焼き付けている。

本研究で議論する磁気抵抗のシグナルは非常に小さく、正確に測定するためには接触抵抗の値に注意する必要がある。結晶と金線間の接触抵抗は 2.0 Ω 以下程にしている。

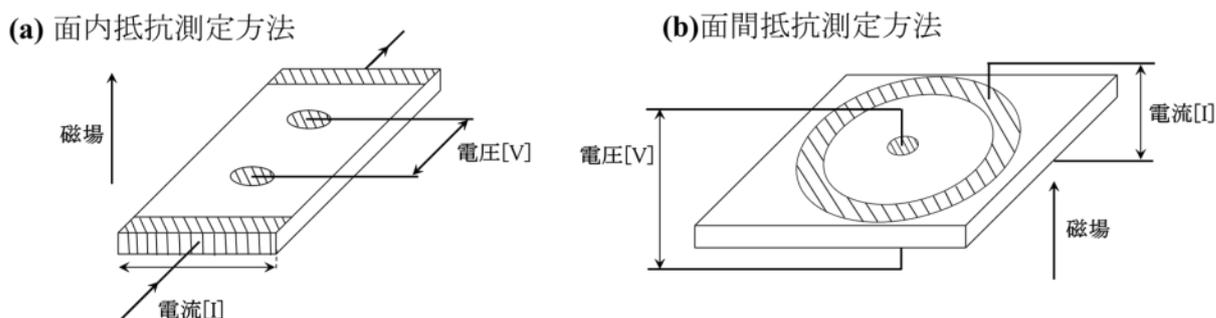


図 17 面内・面間抵抗測定方法。斜線部分は銀ペーストを示す。

3-5 超伝導マグネットによる定常磁場中測定

磁気抵抗率測定については、東北大学金属材料研究所 超伝導材料センターにて最大 17.5 T の Oxford 社製の超伝導マグネットを使用した。使用した装置の写真を図 18 に示す。測定用のプローブは、最大 6 個まで電気抵抗率測定が可能であるプローブを使用した。写真は超伝導マグネットを示す(図 18)。マグネットは液体ヘリウムで冷やされ、外部電源から電流を印加し、マグネットに磁場が発生させられる。磁場の方向はマグネットの下から上方向に発生しており、結晶 c 軸($c \parallel \mathbf{B}$)に平行に印加している。

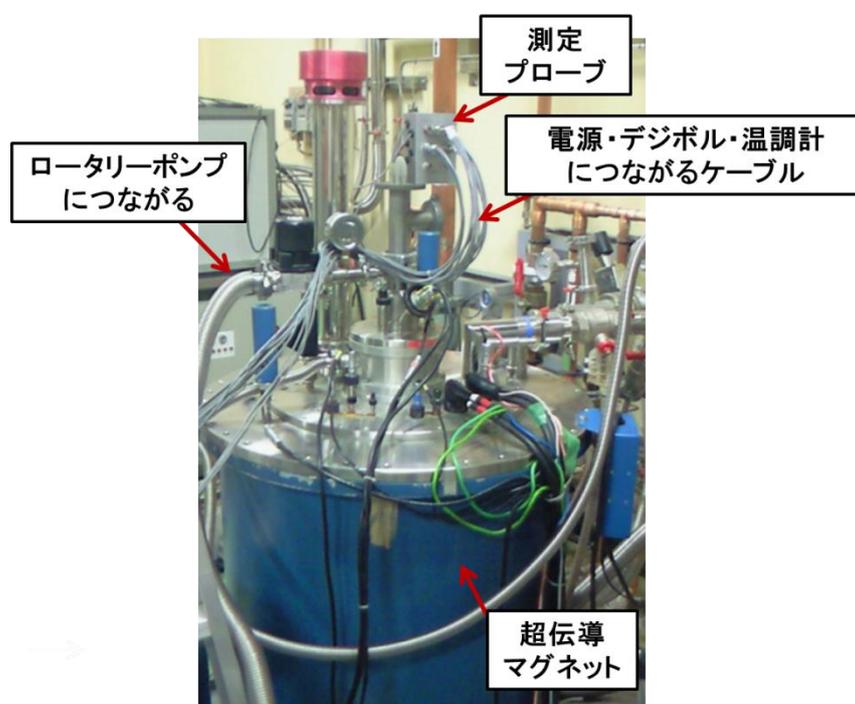


図 18 Oxford 社製 超伝導マグネット
(東北大学金属材料研究所 超伝導材料センター)

3-6 非破壊パルスマグネットによるパルス磁場中測定

東京大学 物性研究所の金道研究室における非破壊型パルスマグネットとを使用した。本研究で使用したパルス磁場は外部に大型のコンデンサー電源に大量の電荷を貯め、瞬時に大量の電流をコイルに流すことで数十 T という巨大な磁場を発生させる事が出来る [32]。図 19 には実際に測定を行った時のパルス磁場の概要を示す。パルスマグネットは大容量の液体窒素容器に入り、瞬時に熱をもつマグネットを冷やす。本測定で使用したマグネットのパルスの幅は 36ms で、最大磁場の大きさは 56T のマグネットを使用した。磁場の方向は結晶の c 軸方向に平行に印加している。

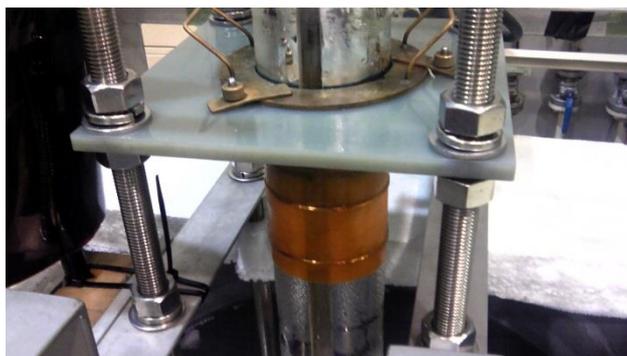


図 19 非破壊マグネット (東京大学 物性研究所 金道研究室)

Sample 1

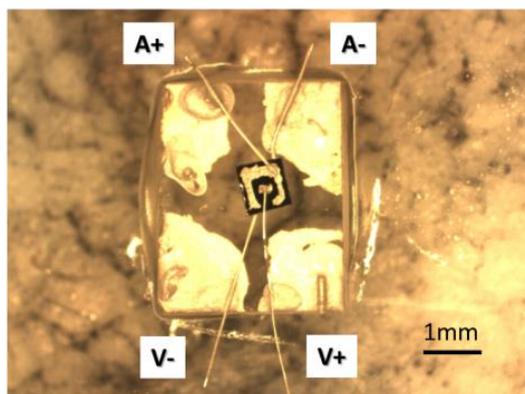


図 20 本測定サンプルと電極の配置

図 20 には実際に測定を行った試料の写真を示す。磁場の方向は紙面に対して垂直方向で、面間抵抗率測定を行うために結晶は基板に平行に配置した。パルス磁場中の測定は非常にノイジーである。精密に測定を行うために以下の点に注意した

1)パルス磁場は磁場の時間変化(dB/dt)が非常に大きく、試料周りに導線のループがある場合に誘導起電力が生じてしまう。そのため、図 20 の電流端子間の面積および電圧端子間の面(図 21 中の青い部分)の面積を狭くして、出来るだけ誘導起電力を抑えた。

2)試料のサイズもなるべく小さくすることで、試料の電圧が出るように工夫をした。

また、結晶はアピエゾングリスに埋める(図 21)事で測定中に発生するローレンツ力に起因する結晶周りの配線の振動によるノイズを抑えた。これらの工夫でパルス磁場中の測定に成功した。

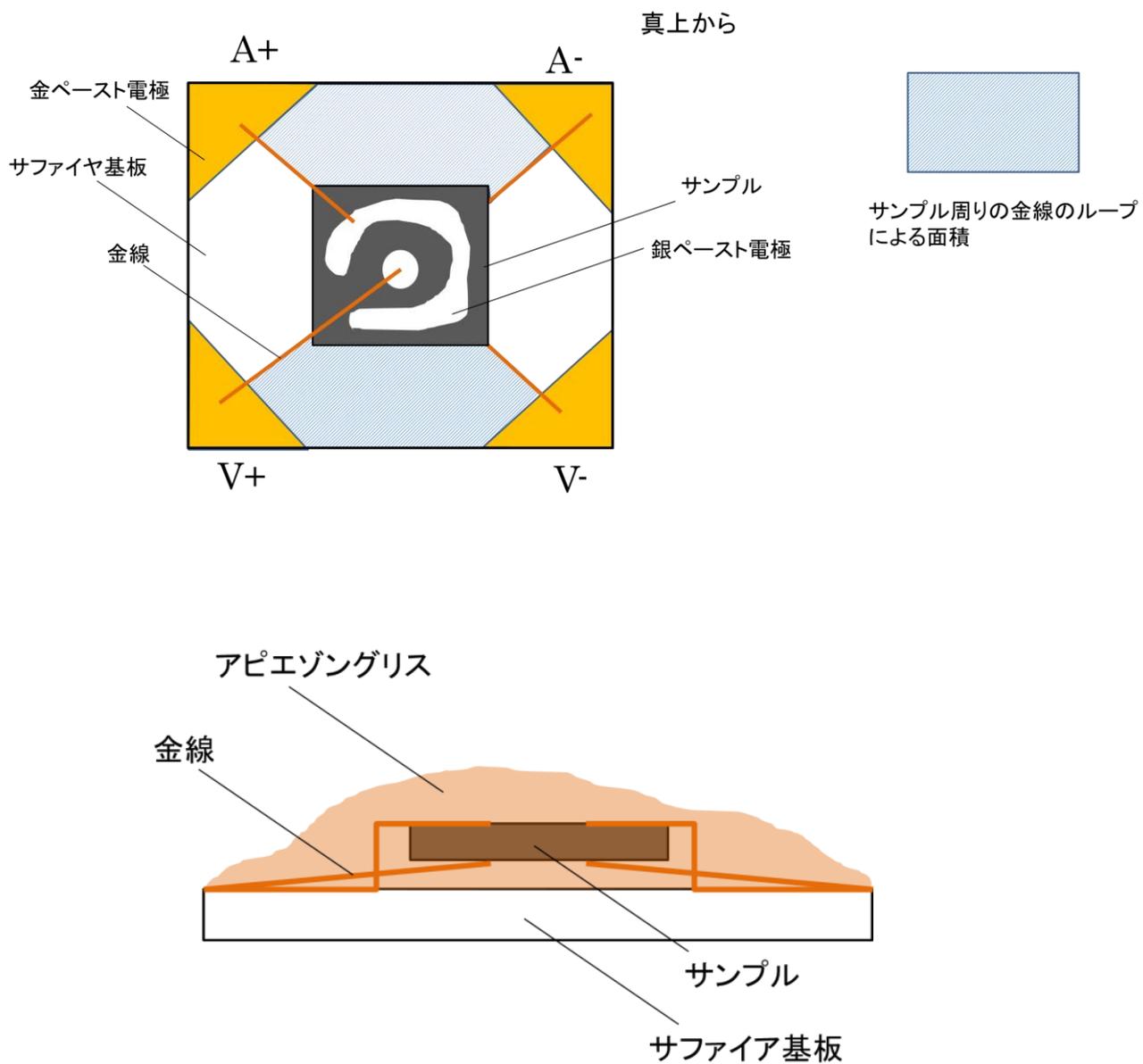


図 21 パルス磁場測定のための端子の配置 (左図) 上から (右図) 横から 概念図

3-7 面間抵抗率からの擬ギャップ温度 T^* の見積もり

本研究では、面間抵抗率測定から擬ギャップが開き始める温度 T^* を見積もった。図 22 に示すのは、第 5 章で議論する Cu サイトに一部 Fe を置換したオーバードープ Bi-2212 に対する T^* を算出した結果を示している。

T^* の定義は、 ρ_c の高温側の常伝導状態の直線部分から 1% 逸脱した温度を T^* としている。

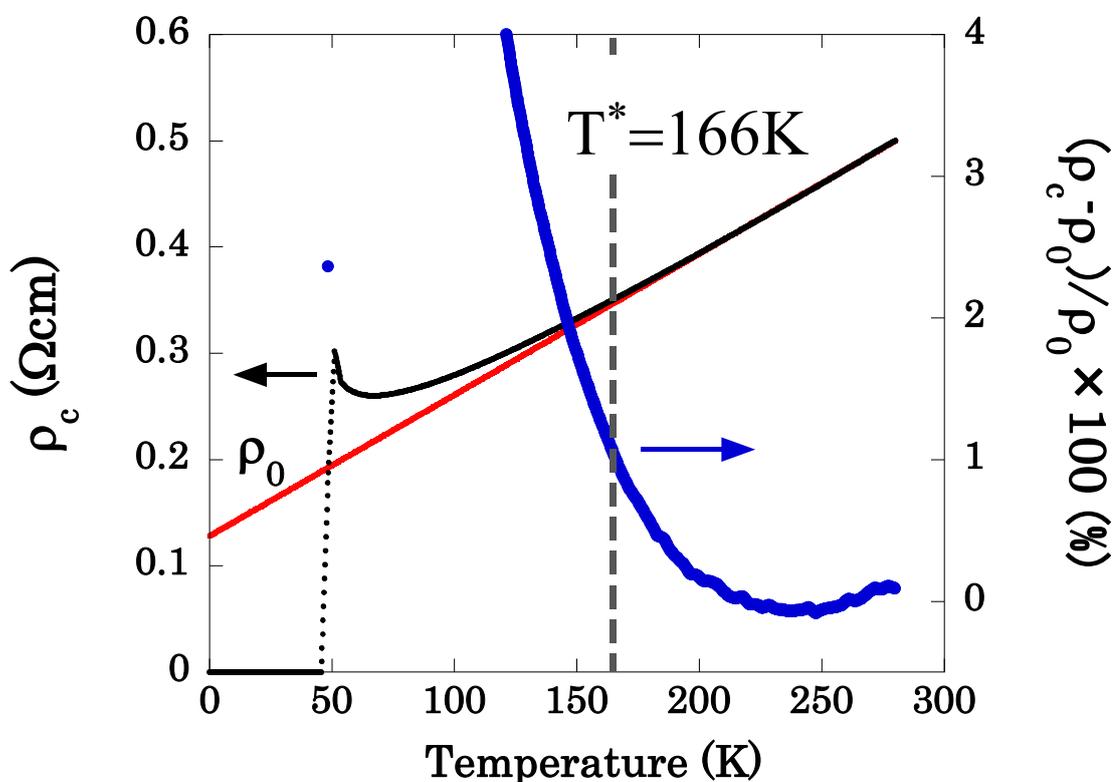


図 22 ρ_c からの T^* 算出について。 T^* を見積もる手順は、まず ρ_c の常伝導状態における直線部分 (250K~300K) で直線の式 ρ_0 を算出する。次に、 ρ_0 と実験値 ρ_c が逸脱する割合を見積もり 1% の温度を T^* とした。詳しくは、実験結果内で議論する。

4. Bi-2212 磁場中面内・面間抵抗率測定

で生じる磁気抵抗のホール濃度依存性

4-1. 研究背景と本測定の目的

二次元性が非常に大きい Bi 系銅酸化物超伝導体の面間抵抗率の温度依存性には、 T_c よりもかなり高温側から擬ギャップ形成に伴う抵抗率の上昇 (upturn) が生じる。特徴的な upturn の振る舞いは面間伝導が電子の面間トンネリングで生じる事に起因しており、擬ギャップ形成に伴う Fermi 準位近傍の状態密度の減少により面間トンネリング確率が減少し、抵抗率が増加する。また、upturn が始まる温度(オンセット温度)から擬ギャップが開き始める温度 T^* は見積もられ、他の実験結果と良く合うことが分かっている。さらに、強磁場下で面間抵抗率測定を行うと負の磁気抵抗が T^* 付近から生じる事が報告されている。面間抵抗率における負の磁気抵抗は、主に強磁場下で擬ギャップ状態が壊され、フェルミ準位近傍の状態密度が回復することで生じると考えられている。つまり、面間抵抗率の upturn と負の磁気抵抗は擬ギャップ現象と密接に関係している。これらの事から、銅酸化物超伝導体の擬ギャップ現象を調べる方法の中で面間抵抗率測定は擬ギャップの研究に適していると考えられる。

磁場下における面間抵抗率測定の研究はこれまで多く行われ、擬ギャップの形成で生じると考えられる T_c 以上の upturn と負の磁気抵抗が調べられた。特に、Bi 系銅酸化物超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201) では広いドーピング域の磁気抵抗が A. N. Lavrov 等^[33] や K. Kudo 等^[34] により研究された。図 23 には K. Kudo 等による Bi-2201 ($\text{Bi}_{1.79}\text{Pb}_{0.37}\text{Sr}_{1.86}\text{CuO}_{6+\delta}$) の磁場中面間抵抗率における磁気抵抗のホール濃度依存性を示す。図 23-(a) は、様々なホール濃度に制御した面間抵抗率 ρ_c の温度依存性である。キャリア濃度が減少するに従い(上のデータほどアンダードーピング)明瞭に upturn が生じ、upturn のオンセット温度 T_1^* は増加する傾向がある。図 23-(b) には、図 23-(a) に対応する試料の磁場中面間抵抗率の磁気抵抗の結果を示す。超伝導が見られる試料では負の磁気抵抗が生じ、負の磁気抵抗

のオンセット温度 T_2^* は T_c のホール濃度依存性におおよそ一致している。図 23-(c) は、図 23-(a) から upturn のオンセット温度 T_1^* 、図 23-(b) から急増する負の磁気抵抗のオンセット温度 T_2^* のホール濃度依存性をまとめている。この

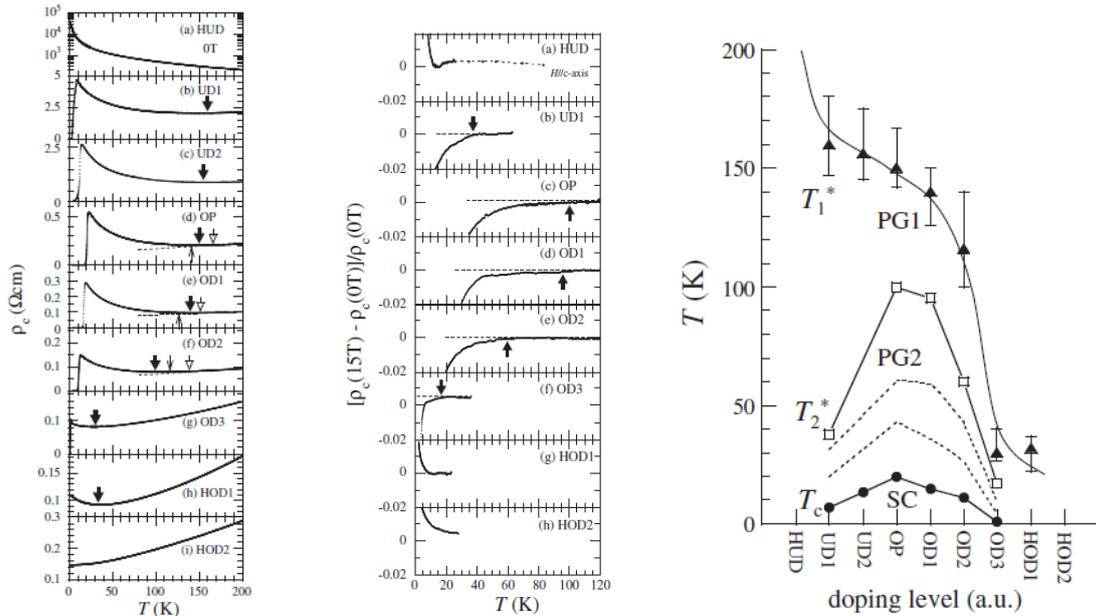


図 23 工藤等により報告された、Bi-2201 磁場中面間抵抗率測定のホール濃度依存性 (a) 面間抵抗率の温度依存性 (b) 面間磁気抵抗の温度依存性 (c) 磁気抵抗のホール濃度依存性^[34]

報告では ρ_c には異なるホール濃度依存性を示す二種類の擬ギャップ成分が存在し、1) upturn と関係があるオンセット温度 T_1^* の PG1 成分と、2) 負の磁気抵抗と関係があるオンセット温度 T_2^* の PG2 成分がある事が報告された。

一方で、面間抵抗率に含まれる超伝導揺らぎの影響についても研究が行われた。 T_c 近傍の急増する負の磁気抵抗は A. A. Varlamov 等により理論研究が行われ、Bi-2212 の様な二次性の強い層状超伝導体の場合 DOS 揺らぎ (Density-of-states 揺らぎ) と呼ばれる超伝導ギャップ形成に伴い抵抗率が上昇する寄与が大きくなり、 T_c 近傍で負の磁気抵抗が生じる事が理論的に提案されている^[35]。しかしながら、このような考え方は一般に認められていない。

本章では広いドーピング域にホール濃度を制御した Bi-2212 を作製し、最大 17.5T の強磁場下で面内・面間抵抗率を測定した。磁気抵抗の温度依存性から超伝導揺らぎと擬ギャップの関係について議論する。特に、面間抵抗率の upturn から見積もられる擬ギャップ開始温度 $T^*_{\rho_c}$ 、面内・面間抵抗の磁気抵抗から見積もられる超伝導揺らぎ開始温度 $T_{scf\rho_{ab}}$ と $T_{scf\rho_c}$ を見積もり、両オンセット温度のホール濃度を系統的に調べた。また、本研究は過剰オーバードープ領域の特性を調べる事も試みている。なぜなら、過剰オーバードープでは擬ギャップ温度 T^* が T_c に近接する事が考えられ、 T^* が T_{scf} 以下 ($T_{scf} > T^*$) になっているなら、量子臨界点の存在を示唆する直接的な結果であると考えられるためである(例えば、図 6(b))。広いドーピングに制御した Bi-2212 の測定を行い、電子相図を明らかにした。

4-2 実験結果、及び考察

4-2-1 定常磁場下における面間抵抗率測定

図 24 は、様々なキャリア濃度を制御した Bi-2212 の 0T と 17.5T の磁場中面間抵抗率測定結果である。始めに、0T における upturn の振る舞いについて調べる。 $p=0.11$ のアンダードープ領域の試料では、室温以上のかなり高温側から半導体的な upturn が見られた。この upturn は擬ギャップが室温以上から形成し始めていることを示唆している(つまり、 $p=0.11$ では擬ギャップの開き始める温度は $T^* > 300\text{K}$)。図 24(b)-(d)には $p=0.16, 0.19, 0.22$ の試料の T^* を見積もる。ここで、 T^* の定義は upturn が ρ_c の高温側で見られる直線部分から外挿する直線 ρ_{c0} から 1% 逸脱する温度とした^[28]。この定義から面間抵抗率の擬ギャップ開始温度 $T^*_{\rho_c}$ はそれぞれ、222 K ($p = 0.16$), 163 K ($p = 0.19$), 136 K ($p = 0.22$) であった。

それぞれの挿入図には T_c 近傍で生じる磁場中面間抵抗率の磁気抵抗を示す。 ρ_c の磁気抵抗はアンダードープからオーバードープの広いドーピング範囲で、 T_c 以上で負の磁気抵抗が生じていた。負の磁気抵抗は T_c 近傍で急激に増大しており、この急増する負の磁気抵抗のオンセット温度はオー

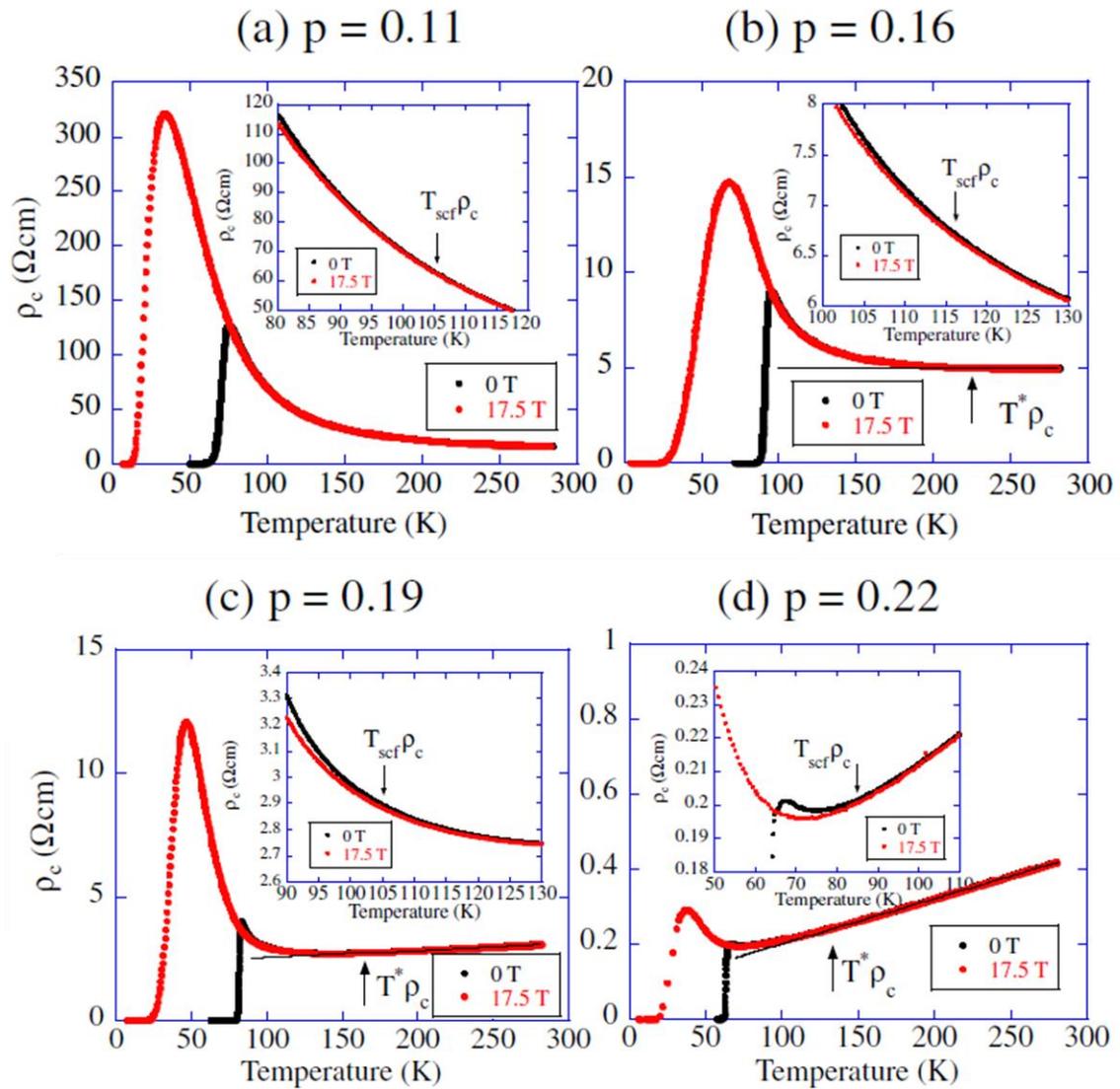


図 24 キャリア濃度を制御した Bi-2212 の磁場中面間抵抗率測定結果。挿入図は、 T_c 近傍で生じる磁気抵抗を示す。図中の直線は、高温側の直線部分の外挿。

バードープ領域・アンダードープ領域共に、 T_c が減少するに従い減少する傾向を示した。詳しい負の磁気抵抗の議論は4-3-3で行う。

4-2-2 定常磁場下における面内抵抗率測定

続いて、面内抵抗率測定結果を示す。図25は、様々にキャリア濃度を制御したBi-2212の0Tと17.5Tの磁場中における面内抵抗率測定結果である。始めに、0Tにおける振る舞いについて議論する。 ρ_{ab} はアンダードープの試料では T_c よりも高温側から抵抗率が減少していた。この減少は、擬ギャップが開くことによるフェルミ準位の状態密度が減少することで、キャリアの散乱確率が減少した結果だと考えられる。面内抵抗で見られる擬ギャップの影響のオンセット温度も ρ_c の解析と同様、高温側の温度依存性が直線になる領域の外挿する直線から1%逸脱する温度とした^[29,36]。面内抵抗の擬ギャップ開始温度 $T^*_{\rho_{ab}}$ はそれぞれ、 $T^*_{\rho_{ab}} = 209\text{ K}$ ($p = 0.11$), 153 K ($p = 0.16$) と見積もった。

次に、磁場中面内抵抗率で生じる磁気抵抗について述べる。 ρ_{ab} の磁気抵抗はアンダードープからオーバードープの広いドーピング範囲で、 T_c 以上で正の磁気抵抗が生じていた。図25の挿入図には、 T_c 近傍で生じる正の磁気抵抗の拡大図を示している。 ρ_{ab} で見られる正の磁気抵抗は、 T_c 以上から生じる超伝導揺らぎによる伝導度の増加(Aslamazov-Larkin(AL)揺らぎ)が磁場中で抑えられる事で生じていると考えられる。つまり、磁場中面内抵抗の正の磁気抵抗のオンセット温度は超伝導揺らぎ開始温度 T_{scf} と関係がある。大きな正の磁気抵抗が生じ始める温度は、 T_c のホール濃度依存性におおよそ一致する事が分かった。詳しい正の磁気抵抗に関する議論は4-3-3で述べる。

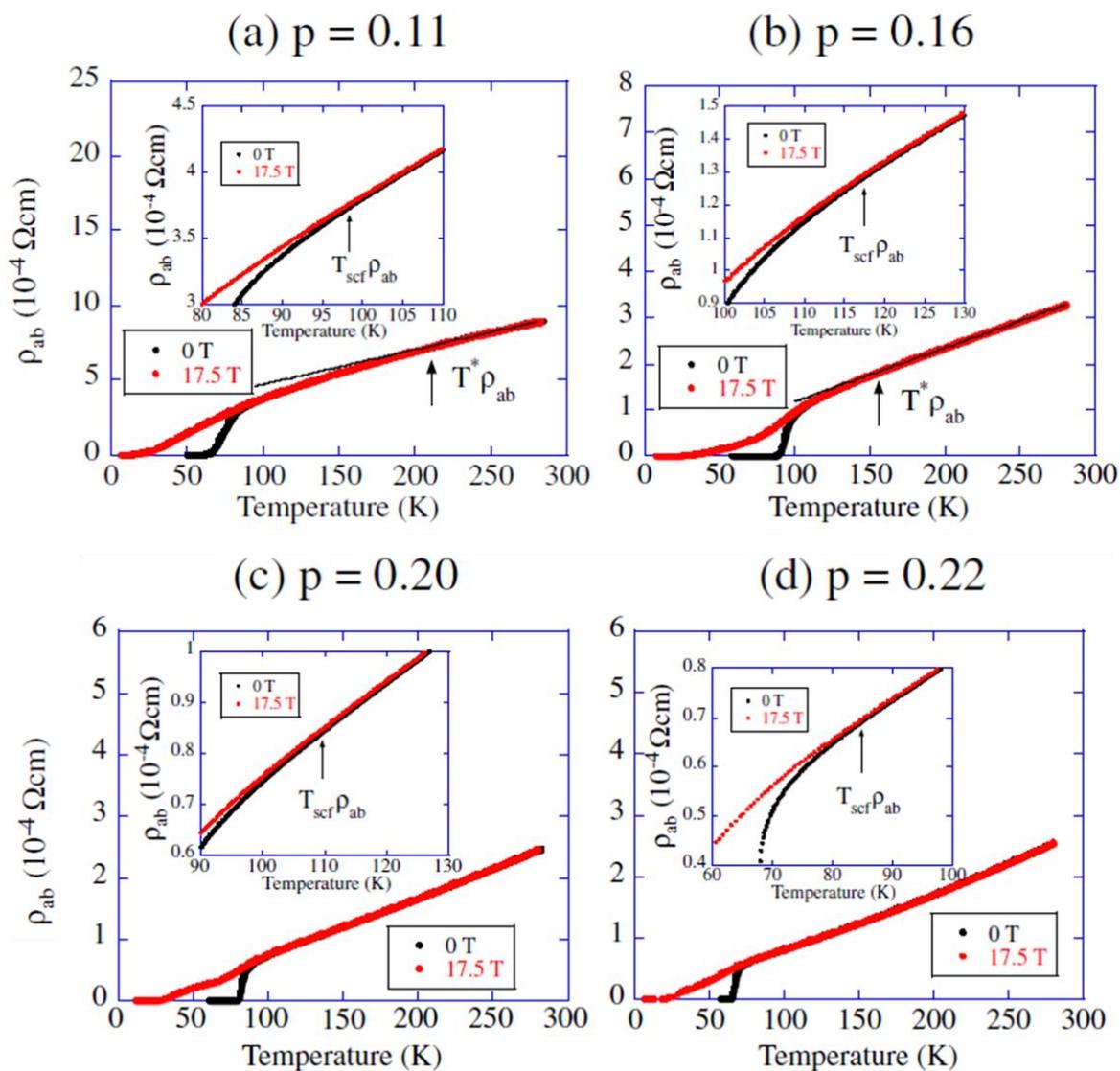


図 25 キャリア濃度を制御した Bi-2212 の磁場中面内抵抗率測定結果。挿入図は、 T_c 近傍で生じる磁気抵抗を示す。図中の直線は、高温側の直線部分の外挿。

4-2-3 磁場中面内・面間抵抗率の磁気抵抗のキャリア濃度依存性

面内・面間抵抗率測定で生じる磁気抵抗のドーピング依存性を比較する。始めに、図 26-(a)には各キャリア濃度における面内磁気抵抗 $(\rho_{ab}(17.5T) - \rho_{ab}(0T)) / \rho_{ab}(0T)$ の温度依存性を示す。 T_c 近くでは大きな正の磁気抵抗が生じており、 T_c よりも十分高温側でも小さな正の磁気抵抗が生じていた。 T_c 付近の正の磁気抵抗は超伝導揺らぎ(AL 揺らぎ)が抑えられる事で生じ、 T_c よりも高温側では常伝導状態における磁気抵抗が生じていると考えられる。面内磁気抵抗から超伝導揺らぎのオンセット温度 $T_{scf\rho_{ab}}$ を見積もるために、 T_c 近傍の正の磁気抵抗が増大し始める温度を、 $(\rho_{ab}(17.5T) - \rho_{ab}(0T)) / \rho_{ab}(0T) \sim 0.0075$ と定義した。この定義から、 $T_{scf\rho_{ab}}$ はそれぞれ、98 K ($p=0.11$)、117 K ($p=0.16$)、109 K ($p=0.20$)、84 K ($p=0.22$)と見積もられた。

次に、図 26-(b)は 17.5T 下の面間磁気抵抗 $(\rho_c(17.5T) - \rho_c(0T)) / \rho_c(0T)$ の温度依存性を示す。面間抵抗率で生じる負の磁気抵抗も T_c に比べて十分高温側から生じていることが分かり、 T_c 近傍では急激に負の磁気抵抗が増大している。ここで、 T_c 近傍で負の磁気抵抗が増大し始める温度は $(\rho_c(17.5T) - \rho_c(0T)) / \rho_c(0T) \sim -0.005$ と定義し、それぞれ、105K ($p=0.11$)、116 K ($p=0.16$)、105 K ($p=0.20$)、84 K ($p=0.22$)を見積もられた。

磁気抵抗の大きさのドーピング依存性を調べるため、図 27-(a)(b)にはそれぞれ面内・面間抵抗における磁気抵抗の大きさを等高線で示している。面内抵抗の正の磁気抵抗のドーピング依存性は、 T_c の依存性と一致することが分かる。一方、負の磁気抵抗のドーピング濃度依存性を見てみると、負の磁気抵抗のオンセット温度はドーピングの減少に伴い増加し、 T_c 近傍で見られる大きな負の磁気抵抗のオンセット温度は最適ドープにおいて最大値をとり、オーバードープ及びアンダードープにするに従い減少傾向を示した。前者は、擬ギャップ温度 T^* のドーピング依存性と一致しており、後者の大きな負の磁気抵抗は T_c のドーピング依存性と一致することが分かった。この結果は、K. Kudo 等による Bi-2201 を使用した報告と比べると(図 23)、前者は upturn に関連した PG1 成分、後者は負の磁気抵抗に関連する PG2 成分の振る舞いと類似している。本測定は、面内抵抗の正の磁気抵抗を同時に測定することで、面間抵抗率の T_c 近傍で生じる大きな負の磁気抵抗は超伝導揺らぎ由来で生じていることを示している。

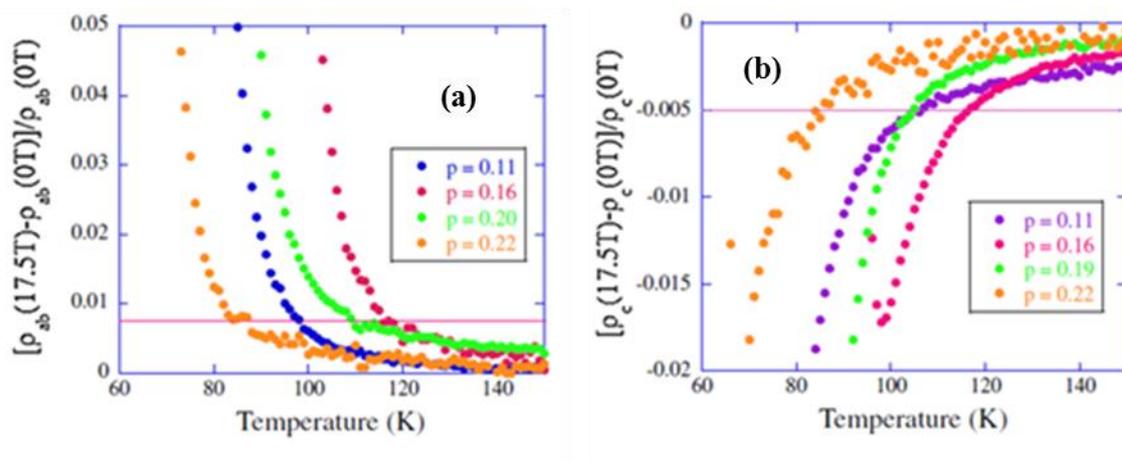


図 26 (a) 磁場中面内抵抗率、(b)磁場中面間抵抗率における磁気抵抗の温度依存性。

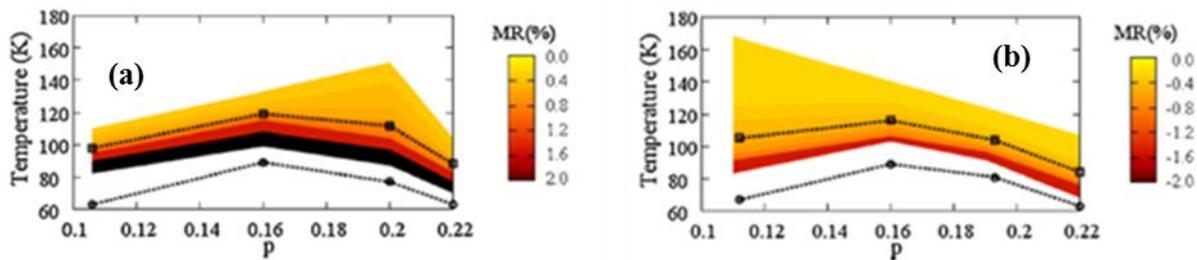


図 27 (a) 面内磁気抵抗、(b)面間磁気抵抗における磁気抵抗のホール濃度依存性。等高線は磁気抵抗の大きさを示す。

4-2-4 各種オンセット温度のキャリア濃度依存性

次に、本実験から見積もられる擬ギャップのオンセット温度 T^* と超伝導揺らぎのオンセット温度 T_{scf} を比較する。図 28 には今回の測定で見積もられた、以下の 6 種類の温度のドーピング依存性をまとめた。

$T_{scf\rho_{ab}}$ (磁場中 ρ_{ab} で見積もられる超伝導揺らぎの開始温度)

$T_{scf\rho_c}$ (磁場中 ρ_c で見積もられる超伝導揺らぎの開始温度)

$T^*\rho_{ab}$ (0T での ρ_{ab} で見積もられる擬ギャップの開始温度)

$T^*\rho_c$ (0T での ρ_c で見積もられる擬ギャップの開始温度)

$T_c\rho_{ab}$ (ρ_{ab} で見積もられる超伝導転移温度)

$T_c\rho_c$ (ρ_c で見積もられる超伝導転移温度)

面内・面間抵抗から見積もられる超伝導揺らぎの開始温度 $T_{scf\rho_{ab}}$ と $T_{scf\rho_c}$ の大きさは、ホール濃度依存性に対しておおよそ同じ温度になることが分かった。この結果は、 T_c 近傍で生じる急激な磁気抵抗の増大がそれぞれ超伝導揺らぎの効果で生じていることを示唆しており、面内抵抗では AL 揺らぎの抑制による正の磁気抵抗、面間抵抗では DOS 揺らぎの抑制による負の磁気抵抗が原因と考えられる。ホール濃度依存性は T_c の変化とほとんど同じ変化を示すが、アンダードーピング領域では T_{scf} と T_c の差が広がる傾向があった。一方で、面内・面間抵抗から見積もられる擬ギャップの開始温度 $T^*\rho_{ab}$ と $T^*\rho_c$ はホール濃度の変化に対して、アンダードーピング領域で超伝導開始温度よりも非常に大きくなるのが分かる。特に、過剰オーバードーピングでは T^* は T_{scf} に近づいているが、擬ギャップ形成に敏感な面間抵抗率から見積もる T^* は $p=0.22$ までの試料では $T^* > T_{scf}$ であることが分かった。

ここで、擬ギャップ温度 T^* は面内と面間で温度に違いがある。この理由は両方向の電気伝導の仕組みが異なることが原因であると考えられる。面間抵抗ではギャップが開き始めることに敏感である一方で、面内抵抗では散乱確率の減少はギャップが開くと同時に生じる変化は非常に小さく、ある程度エネルギーギャップが開くことで変化が明瞭に見られる事から、 T^* の違いが見られると考えられる。どちらも擬ギャップが開く事で生じる

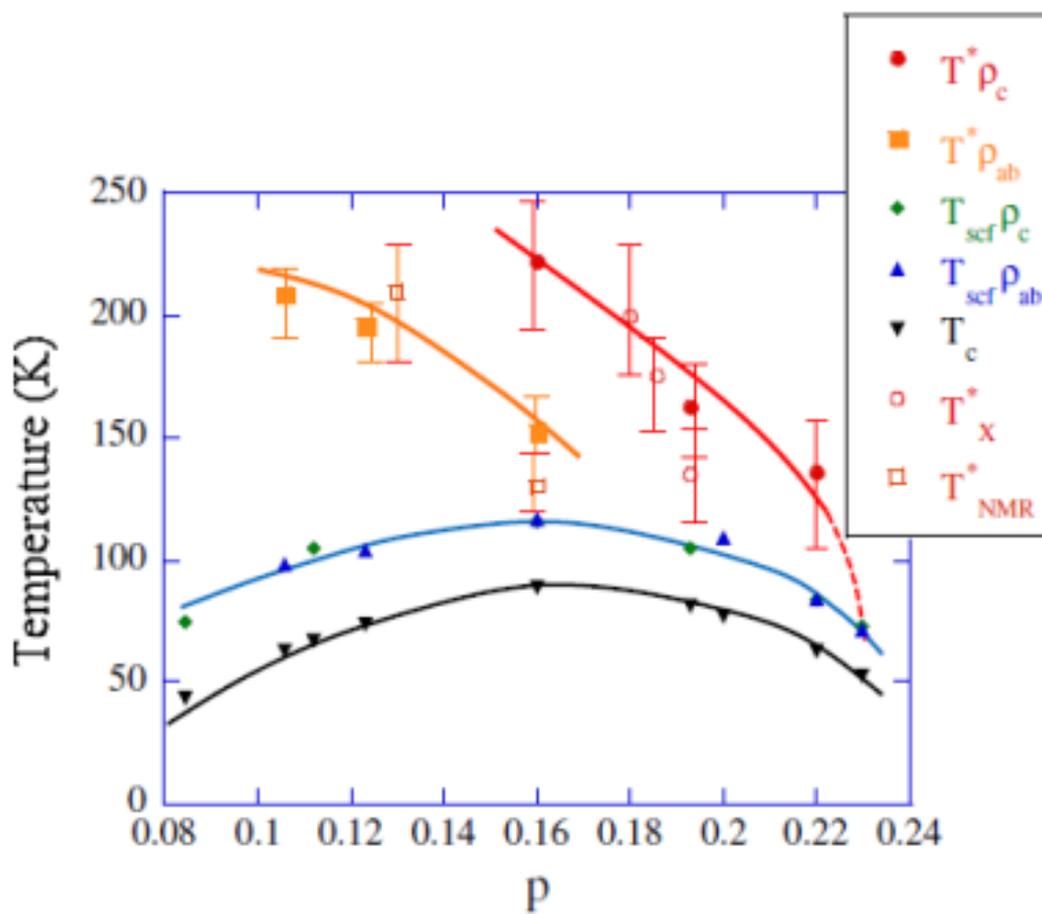


図 28 本実験から見積もられて、各種オンセット温度のホール濃度依存性。

変化であるが、本研究では、より敏感に測定できている面間抵抗による $T^*\rho_c$ が擬ギャップの開始温度として相応しいと考えている。

4-2-5 過剰オーバードープ Bi-2212 の磁場中面間・面内抵抗率測定

超伝導と擬ギャップの関係を調べるためには、 T_{scf} と T^* が接近する過剰オーバードープの試料を作製することは重要である。本研究では過剰オーバードープ Bi-2212 の試料作製を試み、磁場中面内・面間抵抗率測定に成功した。図 29-(a)には過剰オーバードープ Bi-2212 ($T_c=53K$, $p=0.23$) の面間抵抗率測定結果を示す。0T 測定の面間抵抗率は金属的であり、磁場の増加に従い T_c 以下に **upturn** が現れた。図 29-(b)には、 T_c 近傍における 0T から 6T の面間抵抗率を示す。磁場増加に従い初めは正の磁気抵抗が生じ、3T 以上では **upturn** が見られた。図 29-(c)では正の磁気抵抗のオンセット温度を調べるため、1T,3T,6T の dp_c/dT の温度依存性を比較した。正の磁気抵抗は 73K から生じている事が分かる。次に、図 29-(d)では T_c 近傍の 6T~17T の面間抵抗率について示す。さらに強い磁場下では 6T を境に **upturn** が増大し、負の磁気抵抗が生じ始めることが分かった。負の磁気抵抗が明瞭に現れるオンセット温度を見積もると約 73K であり、図 29-(b)(c)で見られる正の磁気抵抗のオンセット温度と一致していることが分かった。

ここで、面間抵抗率の高磁場側から生じるオンセット温度が約 73K の **upturn** の振る舞いには二通りの解釈が考えられる。一つは、「**upturn** は擬ギャップが開くことにより生じる」と解釈すると、擬ギャップの形成に伴うフェルミ準位近傍の状態密度の減少による準粒子の面間トンネリング確率の減少で生じている可能性がある。もう一つは、「**upturn** は T_c 近傍で超伝導ギャップが開いていくことにより生じる」と解釈すると、超伝導ギャップ形成に伴うフェルミ準位近傍の状態密度の減少による、面間トンネリング確率の減少した(超伝導 DOS 揺らぎ効果)結果の可能性も考えられる。面間抵抗率の実験結果だけでは、主にどちらの効果で **upturn** が生じているのか区別できない。

そこで、面間抵抗率の **upturn** と超伝導揺らぎのオンセット温度を比較するため、図 30-(a)は同じ試料を用いた磁場中面内抵抗率測定(0T~17T)の結

果を示す。 T_c 以下の転移の振る舞いは、6Tまでは抵抗率転移の幅が広く(ブロードな転移)、6T以上では低温側で急に転移する様子(パラレルシフト)に変わることが分かった。また、超伝導揺らぎのオンセット温度 $T_{scf\rho_{ab}}$ を見積もるために図 30-(a)の挿入図には 1T と 17T の比較を示すが、明瞭な正の磁気抵抗はおおよそ 70K から生じており面間抵抗率で磁気抵抗が生じる温度と一致する。図 30-(b)には過剰オーバードープ Bi-2212 の実験データと比較するため、最適ドープ Bi-2212($p = 0.16$)の磁場中面内抵抗率の振る舞いを示す。電子状態の二次元性が非常に強い Bi-2212 は T_c 以下でブロードな転移(温度幅が広い転移)を示す事が特徴である^[37,38]。それに比べて、過剰オーバードープ Bi-2212 は 0T~6T の範囲では磁場の増加に従い徐々にブロードな転移になり、6T以上ではさらにブロードな転移になる。この振る舞いから、過剰オーバードープでは 6T以下で弱い二次元的な電子状態であり、6T以上の高磁場側では二次元性が大きく増している事が考えられる。この結果と併せて、面内抵抗率の結果から過剰オーバードープの面間抵抗率測定の upturn の振る舞いを考察すると、6T以上では電子状態の二次元性が増し、超伝導 DOS 揺らぎ効果が増大した結果、面内抵抗率の超伝導揺らぎ開始温度 $T_{scf\rho_{ab}} \sim 73K$ と一致する温度から負の磁気抵抗、及び大きな upturn が生じていると考察できる。

Bi-2212 の磁場中面内抵抗測定で見られる 6T以上のパラレルシフトの報告は本研究が初めてである。このような振る舞いは T. Adachi 等により報告された^[39]アンダードープ($p=0.125$)La 系銅酸化物超伝導体($La_{2-x}Ba_xCuO_4$)の磁場中面内抵抗測定で、ストライプ秩序(電荷の秩序)の形成^[40]によるパラレルシフト化する結果と良く似ている。この事から、本研究の 6T以上で磁場中面内抵抗率転移の振る舞いに変化する原因に、高磁場側で磁場印加に伴うストライプ秩序が形成、安定化し、電子状態の二次元性がさらに強まり、パラレルシフトになっている可能性が考えられる。

最後に、本章から考えられる超伝導揺らぎのオンセット温度 T_{scf} と擬ギャップ現象のオンセット温度 T^* のホール濃度依存性についてまとめる。始めに、 $p=0.22$ のオーバードープまでの試料では T_{scf} と T^* は異なる温度で、

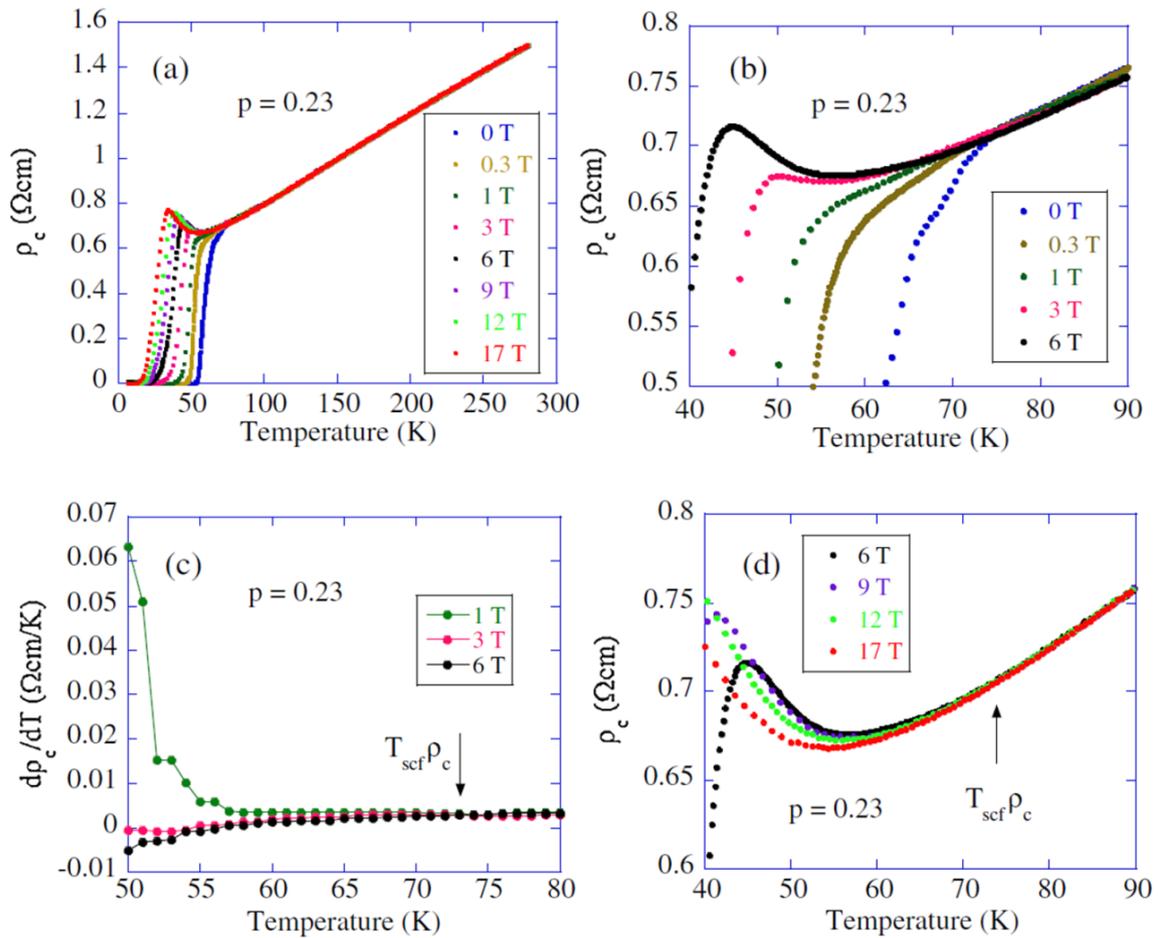


図29 過剰オーバードープ Bi-2212($T_c=53\text{K}$)の面間抵抗率測定結果 (a) 磁場中面間抵抗の温度依存性(b) 0T~6T における面間抵抗の T_c 近傍の拡大図。(c) 1T,3T,6T における面間抵抗率の傾きの温度依存性。(d) 6T~17T における面間抵抗の T_c 近傍の拡大図

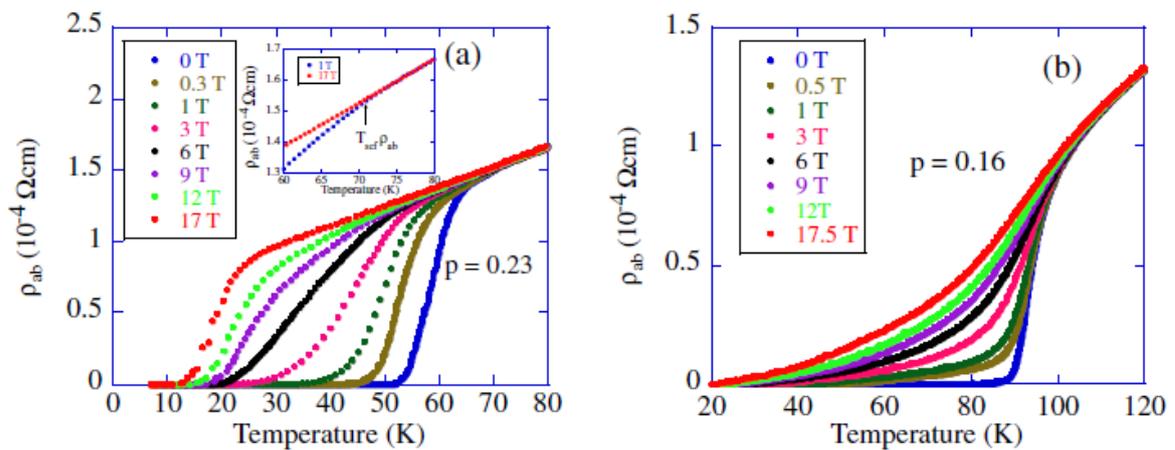


図30 (a)過剰オーバードープ Bi-2212($T_c=53\text{K}$)、(b)最適ドーピング Bi-2212 の磁場中面内抵抗率

異なるホール濃度依存性であることが分かった。このことは、擬ギャップと超伝導は基本的には異なる状態であることを示している。一方で、さらにドーピングが進んだ過剰オーバードープ $p=0.23$ では、 T^* は確認することが出来ず、一般的に擬ギャップ的な $upturn$ は過剰オーバードープでは超伝導 DOS 揺らぎで生じており、 $upturn$ のオンセット温度は T_{scf} と考えた方が良いこと分かった。このことは、擬ギャップが過剰オーバードープ領域で超伝導状態にすり替わっている可能性があることを示唆している。

今後の課題は、 $p=0.23$ の試料では、 T_{scf} 以下に T^* が無いのか?ということを確認することである。1)さらにオーバードープの試料を作成する、または2)より強磁場下で面間抵抗率測定を行うことで、確かめていく必要がある。

4-3 本章のまとめ

様々なホール濃度に制御した Bi-2212 の面内・面間抵抗率測定を最大 17.5 T の強磁場中で行った。磁場中面間抵抗の磁気抵抗には、負の磁気抵抗が見られ、 T_c 近傍で急増していることが分かった。今回、同時に面内抵抗率での超伝導揺らぎが抑えられる事で生じる正の磁気抵抗のドーピング依存性も調べた。 T_c 近傍の面内抵抗と面間抵抗の磁気抵抗を比較すると、面内抵抗で見られる超伝導揺らぎのオンセット温度と、面間抵抗率で見られる急増する負の磁気抵抗のオンセット温度が一致する事が分かった。このことは、大きな負の磁気抵抗は超伝導揺らぎ効果(超伝導 DOS 揺らぎ)により生じていることを示唆している。さらに今回、過剰オーバードープの試料を作製し、面内・面間抵抗率測定に成功した。過剰オーバードープでも、面内抵抗の明瞭な正の磁気抵抗のオンセット温度と、面間抵抗率での負の磁気抵抗のオンセット温度が一致していた。また、擬ギャップで生じる様な **upturn** が超伝導揺らぎの開始温度から始まっていることが分かった。このことは、過剰オーバードープでは擬ギャップ的な **upturn** は超伝導 DOS 揺らぎで生じていることを示唆している。

本章の最大 17.5T の磁気抵抗測定では、過剰オーバードープの面間抵抗率の T_c 以下で見られる **upturn** 及び負の磁気抵抗にどの程度、超伝導揺らぎの影響が含まれているのか?という事が分からない。そのため、次章では T_c 以下において最大 56T の超高磁場下で面間抵抗率測定を行い **upturn** に含まれる超伝導 DOS 揺らぎ成分の影響について調べた。

5. 不純物 Fe の置換を行った

オーバードープ Bi-2212 のパルス磁場中測定

5-1 研究背景と本測定の目的

銅酸化物超伝導体の研究はこれまで数々の結果が報告されているが、未解決の問題がいくつかある。その中でも、Bi-2212 の面間抵抗率測定の T_c 以下で見られる peak 構造の原因は分かっていない^[41,42,43,44,45,46]。図 31-(a) には T. Shibauchi 等により報告^[43]された、オーバードープ Bi-2212 のパルス磁場中面間抵抗率測定の温度依存性を示す。過剰オーバードープの試料において、 T_c 以下では巨大な upturn が生じることが分かっている。図 31-(b) には、これに対応する面間抵抗の磁場依存性を示す。 T_c 以下では、特徴的な peak 構造が生じることが報告された。このような peak 構造は Bi-2212 の他に、銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)^[44], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ (Bi-2201)^[45] でも 60T 級の超強磁場下の面間抵抗率測定で報告されている。

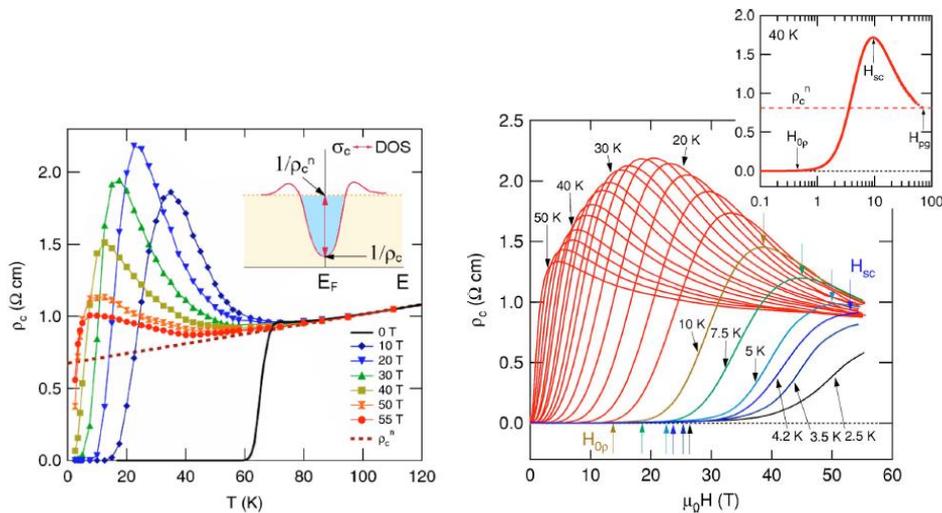


図 31 芝内等により報告された、過剰オーバードープ Bi-2212 におけるパルス磁場下面間抵抗率測定。面間抵抗率の(a)温度依存性と (b)磁場依存性^[43]

特に、Bi-2212 の peak 構造に関する研究は Morozov^[46]や T. Shibauchi^[42,43]等の先駆的な研究がある。図 31-(b)の peak 構造は、異なる二つの伝導度成分の足し合わせで生じると考えられている。一つは Cooper 対の面

間トンネリング成分で、磁場増加に従い超伝導が抑制されることで弱くなり、抵抗率が急激に増加する。もう一方は、常伝導状態の準粒子が面間トンネリングする成分で、磁場増加により伝導層のフェルミ準位の状態密度が、擬ギャップが閉じていく事で増加し抵抗率が減少する。後者に注目すると、パルス磁場中面間抵抗率測定では、準粒子の面間トンネリング成分の変化からギャップの磁場変化が分かると考えられる。この特徴から、パルス磁場下面間抵抗率の振る舞いから、擬ギャップの臨界磁場 H_{pg} を見積もる解析方法は T. Shibauchi 等により提案された^[42]。図 32 には、Bi-2212 の面間抵抗率の磁場依存性の結果を示す。peak 構造が擬ギャップの影響だと考え、高磁場側の負の傾き(ギャップが閉じる事で変化する準粒子トンネリングの変化)が無くなる磁場を高磁場側に外挿し H_{pg} は見積もられた。

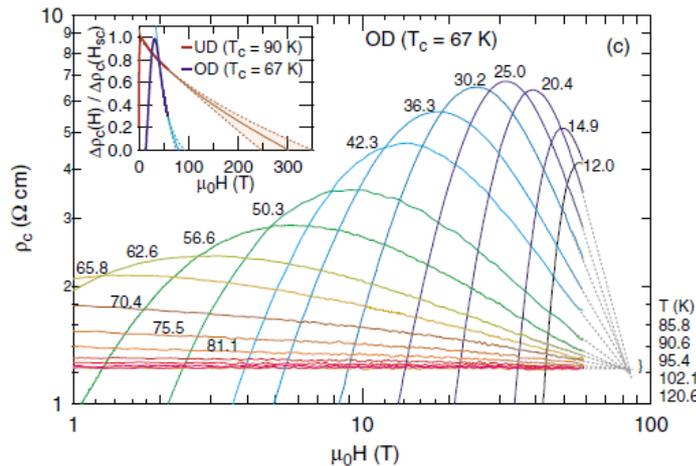


図 32 オーバードープ Bi-2212 におけるパルス磁場下面間抵抗率測定の磁場依存性。 T_c 以下で、高磁場側の外挿から擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg} が見積もられる^[42]。

それに対して、本論文の 4 章の結果は T_c 近傍の負の磁気抵抗には超伝導 DOS 揺らぎに伴う成分が含まれることを示した。この結果は、peak 構造を理解する上で、擬ギャップ成分のみで考えるべきではないことを示唆する。そこで、本章では peak 構造の負の傾きに含まれる擬ギャップ成分と超伝導 DOS 揺らぎ成分の影響を調べた。試料は Fe を一部置換したオーバードープ Bi-2212 で、面間抵抗率を最大 56T のパルス磁場下で測定を行った結果を説明する。同様の試料で、定常磁場下とパルス磁場下の測定を行い、 T_c 近傍から急増する負の磁気抵抗と peak 構造の関係を調べた。

5-2 実験結果、及び考察

5-2-1 定常磁場下における面間・面内抵抗率測定

まず始めに、本試料の面内抵抗率 ρ_{ab} と面間抵抗率 ρ_c の T_c 以上の磁気抵抗の温度依存性を調べた。図 33-(a)は、0T と 17.5T における磁場中 ρ_c の比較を示す。 ρ_c の 0T では、 T_c 直上の 70K 付近から明瞭な **upturn** が見られた。**upturn** の開始温度から擬ギャップが開き始める温度 T^* を見積もるため、**upturn** が ρ_c の高温側で見られる直線部分から外挿する直線 ρ_{c0} から 1% 逸脱する温度を T^* と定義すると、**upturn** は約 166K から始まることから $T^*=166K$ と見積もることが出来た。また、挿入図には、17.5T の磁場下で生じる負の磁気抵抗の温度依存性を示す。本試料では、磁気抵抗は T_c よりも十分高温から生じていることが分かる。

次に、磁場下で生じる磁気抵抗の温度依存性を図 33-(b)に示す。磁場の増加に従い負の磁気抵抗のオンセット温度は上昇し、12T 以上の磁場ではオンセット温度が約 170K で変化しない事が分かった。このことは、ギャップが開き始めるオンセット温度が約 170K であることを示唆している。つまり、本試料における擬ギャップ温度 T^* は 170K と考えられる。

図 33-(c)は、0T と 17.5T における磁場中 ρ_{ab} の比較を示す。 ρ_{ab} では、 T_c 以上から超伝導揺らぎによる抵抗率の減少(AL 揺らぎ)が見られた。17.5T 下の測定から磁気抵抗の変化を見積もると、超伝導 AL 揺らぎが抑制されることによる正の磁気抵抗が生じていた。このオンセット温度は超伝導揺らぎ開始温度 T_{scf} に対応していると考えられ、挿入図に示す 0T と 17.5T の $d\rho_{ab}/dT$ の温度依存性の比較から、本試料では $T_{scf}\rho_{ab}=70K$ と見積もられる。つまり、本試料では $T^*=170K$, $T_{scf}=70K$ と見積もられる。

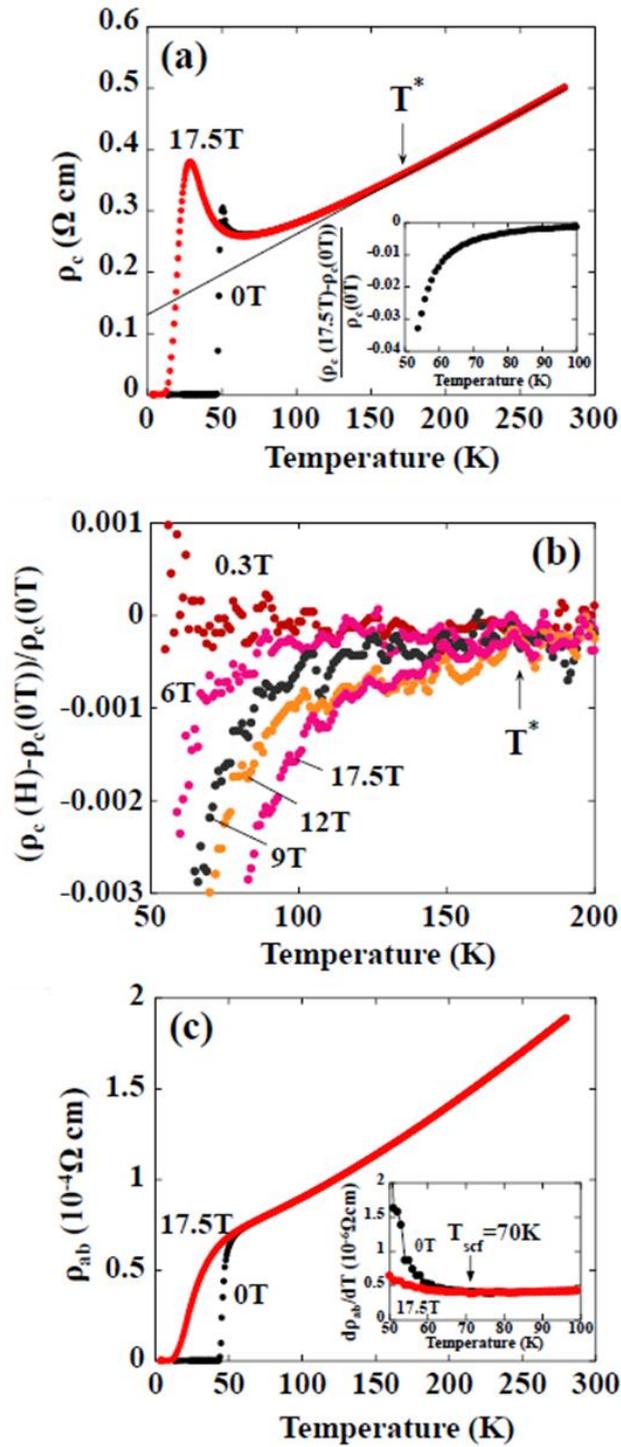


図 33 (a) $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{8+\delta}$ の 17.5T における磁場中面間抵抗率測定。挿入図は 17.5T で生じる磁気抵抗の温度依存性。(b)各磁場で生じる磁気抵抗 $(\rho_c(H)-\rho_c(0T))/\rho_c(0T)$ の温度依存性。(c) 17.5T における磁場中面内抵抗率測定。挿入図は 0T と 17.5T の $d\rho_{ab}/dT$ の温度依存性。

5-2-2 パルス磁場下における面間抵抗率測定

次に、同様の試料を使いパルス磁場下面間抵抗率の磁場依存性を図 34 に示す。T_c以上では磁場依存性は小さいが、磁場増加に従い若干抵抗率が減少していた。それに対し、T_c以下では T. Shibauchi 等により報告されている様な peak 構造が見られ、磁場増加に従い磁場 H_m から抵抗率が有限になり抵抗率が増加し、磁場 H_{peak} で最大値を示す。ここで特徴的な磁場 H_m は磁束の melting のオンセット磁場、H_{peak} は peak 構造の最大値を示す磁場である。温度減少に伴い H_m と H_{peak} の変化は、高磁場側にシフトしていく。ここで、ρ_c の磁場依存性が peak 構造を示すことを考察する。低磁場側では磁場増加に従い、抵抗率が増加がこのことは、超伝導に伴う Cooper 対トンネリング(σ_c^{Cooper}(H))の寄与により制御されている事が考えられる。それに対して、高磁場側では抵抗率が磁場の増加に従い減少する傾向を示すが、高磁場側ではギャップが閉じていくことによる準粒子の面間トンネリング(σ_c^{quasiparticle}(H))の寄与が制御されることで生じると考えられる。つまり、面間抵抗率 ρ_c(H)は伝導度成分で表すと

$$\rho_c(H) = 1 / (\sigma_c^0 + \sigma_c^{\text{Cooper}}(H) + \sigma_c^{\text{quasiparticle}}(H))$$

と書くことが出来る。ここで、σ_c⁰は常伝導状態の伝導度である。以下では特に、磁場下でギャップが制御され変化する σ_c^{quasiparticle}(H)を調べる。

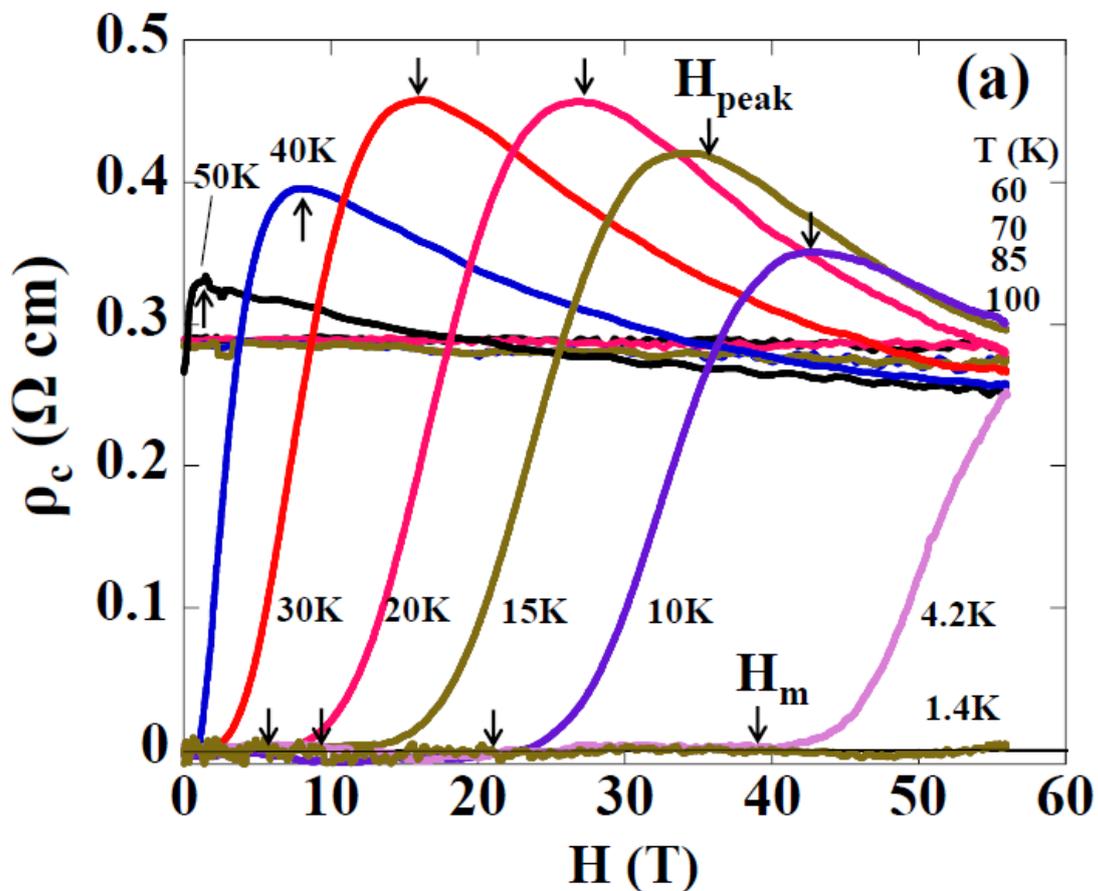


図 34 (a) $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_{8+\delta}$ のパルス磁場中面間抵抗率測定。図中の矢印はそれぞれ、 H_m は磁束の melting 開始磁場、 H_{peak} は peak 構造の最大値。

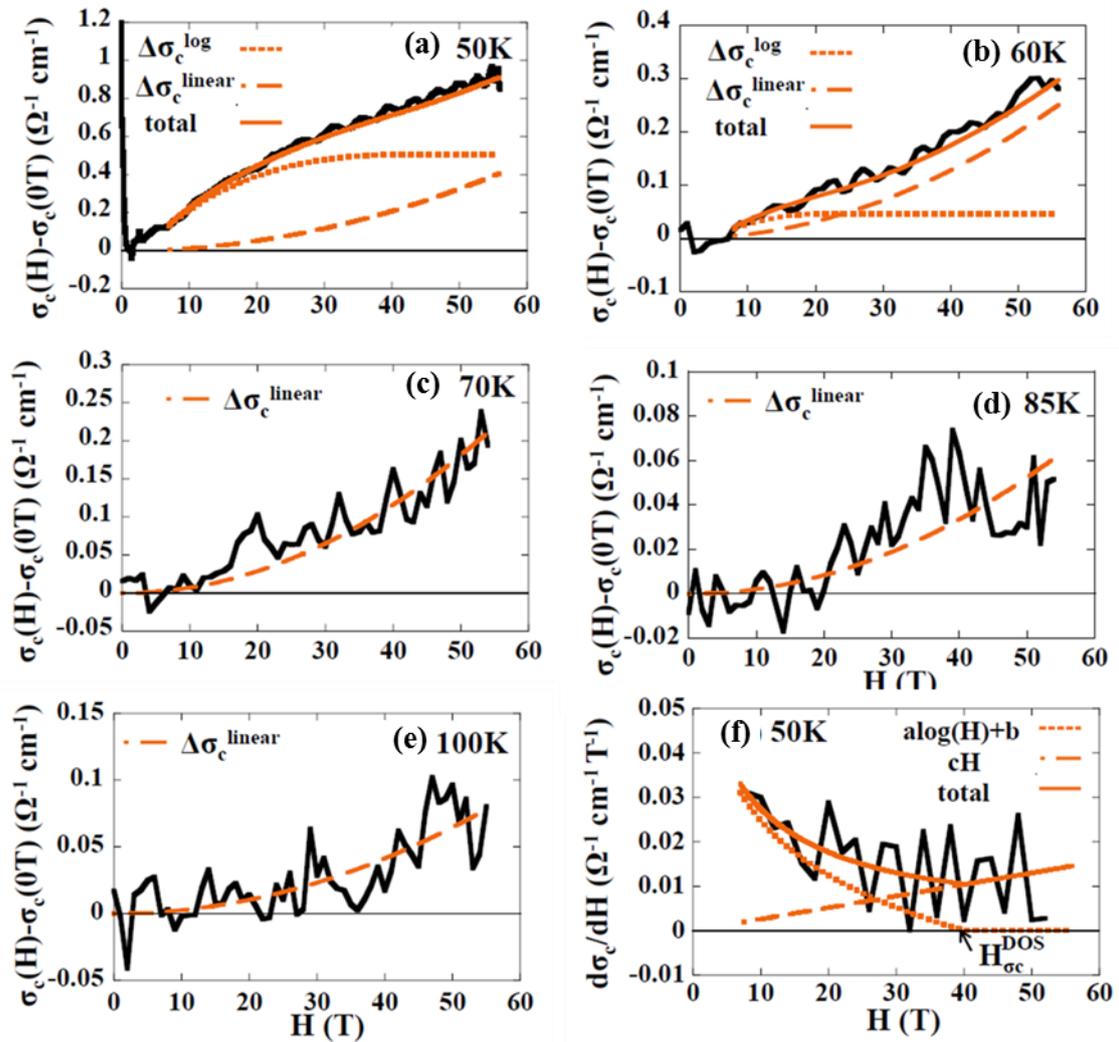


図 35 T_c 以上における磁気伝導度 $\Delta\sigma_c(H)$ の磁場依存性。それぞれ、(a) 50K ($=T_c$) (b) 60K (c) 70K (d) 85K (e) 100K について。 $d\sigma_c/dH$ を示す図 g では、 $\text{alog}H+b$ (log 項) と cH (linear 項) の二成分を仮定し、実験値にフィッティングを行った。図 a-f では、各温度で見積もられる log 項と linear 項を積分した値 $\Delta\sigma_c^{\text{log}} = \int_n^m (\text{alog}(H) + b) dH$ 、及び $\Delta\sigma_c^{\text{linear}} = \int_n^m (cH) dH$ (m と n は定数) を計算し、実験値にフィッティングしている。フィッティングパラメータはそれぞれ、(a)(f) $a = -4.103 \times 10^{-2}$, $b = 5.857 \times 10^{-2}$, and $c = 1.3 \times 10^{-4}$ at 50 K, (b) $a = -1.2 \times 10^{-2}$, $b = 1.6 \times 10^{-2}$, and $c = 8.0 \times 10^{-5}$ at 60 K, (c) $c = 7.239 \times 10^{-5}$ at 70 K, (d) $c = 2.093 \times 10^{-5}$ at 85 K, and (e) $c = 2.584 \times 10^{-5}$ at 100 K.

5-2-3 パルス磁場下における T_c 以上の磁気伝導度 $\Delta\sigma_c$

始めに、 T_c 以上における磁気伝導度 ($\Delta\sigma_c(H) = 1/\rho_c(H) - 1/\rho_c(0T) = \sigma_c(H) - \sigma_c(0T)$) の解析を行なった。 T_c 以上の伝導度は、準粒子の面間トンネリングにより生じるため $\Delta\sigma_c^{qp}$ ('qp' は quasiparticle の略) と呼ぶ。図 35(a)-(e) は 50、60、70、85、100K における磁気伝導度 $\Delta\sigma_c(H)$ の磁場依存性を示す。70K 以上では、磁場の増加に従い磁場の二乗 (H^2) で増加する依存性を示す事が分かった。一方、60K 以下では磁場依存性は H^2 成分だけでは説明することが出来ないことも分かる。

磁場依存性の変化を調べるため、図 35-(f) には 50K における伝導度の傾き ($d\sigma_c/dH$) の磁場依存性を調べた。 $d\sigma_c/dH$ の磁場依存性は磁場増加に従い急激に減少し、40T 以上では有限の伝導度が残ることが分かった。この結果は、低磁場側と高磁場側で異なる二成分の磁場依存性が存在している事を示唆している。そこで、 $d\sigma_c/dH$ の磁場依存性に対して数値解析を行った。以下では、二つの単純な形の式を考えている。一つは、低磁場側で急激に減少する成分に対して $a \log(H) + b$ の形(以下、log 項と呼ぶ)で考えた。もう一つは、高磁場側で見られる成分を cH の形(以下、linear 項と呼ぶ)で考えた。ここで、 a, b, c は定数である。これら二成分を考慮した、フィティング結果を図 35-(f) に示す。50K の $d\sigma_c/dH$ の磁場依存性は、単純な二成分の和で表せることが分かった。さらに、50K において低磁場側で見られる log 項は 40T 近傍で殆どゼロになる事も分かる。(log 項が正になることは物理的に意味が無いため、40T 以上では cut off している。) 同様の数値解析は 60K でも行っており、log 項はおおよそ 22T で無くなることを見積もられる。log 項が無くなる磁場を H_{cc}^{DOS} と名前を付けることにする。つまり、50K と 60K における H_{cc}^{DOS} はそれぞれ 40T と 22T であった。さらに、 $d\sigma_c/dH$ の解析から見積もる log 項と linear 項の積分した大きさを見積もり、 ρ_c -H の実験値とフィティングを行った。フィティングは図 35 (a)-(e) に示している。

$$\Delta\sigma_c^{qp} = \Delta\sigma_c^{\log} + \Delta\sigma_c^{\text{linear}}$$

(積分された log 項) $\Delta\sigma_c^{\log} = \int_n^m (a \log H + b) dH$

(積分された linear 項) $\Delta\sigma_c^{\text{linear}} = \int_n^m (cH) dH$

単純な数値フィットであるが、実験値をよく再現する事がわかった。(a,b,c は定数である。磁場の積分範囲である n,m は実験データの示す範囲で初期値と最終値を決定している。それぞれ定数である。)

このフィッティング結果から、

- 1) T_c 以上の磁気抵抗成分は二成分ある
 - 2) log 項のオンセット温度である 70K は面内磁気抵抗のオンセット温度と一致し、超伝導揺らぎ由来の成分であると考えられる
- 以上の事が分かった。

5-2-4 パルス磁場下における T_c 以下の磁気伝導度 $\Delta\sigma_c$

次に、図 36 には T_c 以下の結果を示す。まず T_c 以下での linear 項の大きさを見積もりたいが、 T_c 以下では log 項の大きさが大部分を占めるため、実験値から直接 linear 項の大きさを見積もる事が困難であった。そこで、 T_c 以上のフィッティング結果から見積もった定数 c の温度依存性を直線外挿し、定数 c の大きさを見積もった。その結果を、図 36-(a) に示す。以下の解析で、ここで見積もられた定数 c を用いた計算を行った。

図 36-(b)(c) には、 T_c 以下における $d\sigma_c/dH$ の磁場依存性を示しており、図 36-(a) では、実験値と実験値から linear 項(cH)を差し引いた $d\sigma_c/dH$ の比較を行っている。実験値は、磁場の増加に従い伝導度が減少していることが分かり、 $d\sigma_c/dH$ がゼロになる磁場は T_c 以上の時の場合に比べて大きい事が分かった。上記の、 T_c 以上の磁気抵抗の結果から磁気抵抗には linear 項と log 項の二成分が含まれている事が示唆される事から、linear 項を差し引いた実験値に対し、log 項のフィッティングを行い H_{cc}^{DOS} の大きさを見積もると 53T であった。同様に、30K で行うと 61T であることが分かった。つまり、超伝導揺らぎ由来の log 項の臨界磁場 H_{cc}^{DOS} は T_c 以下で増加傾向にある事が分かった。

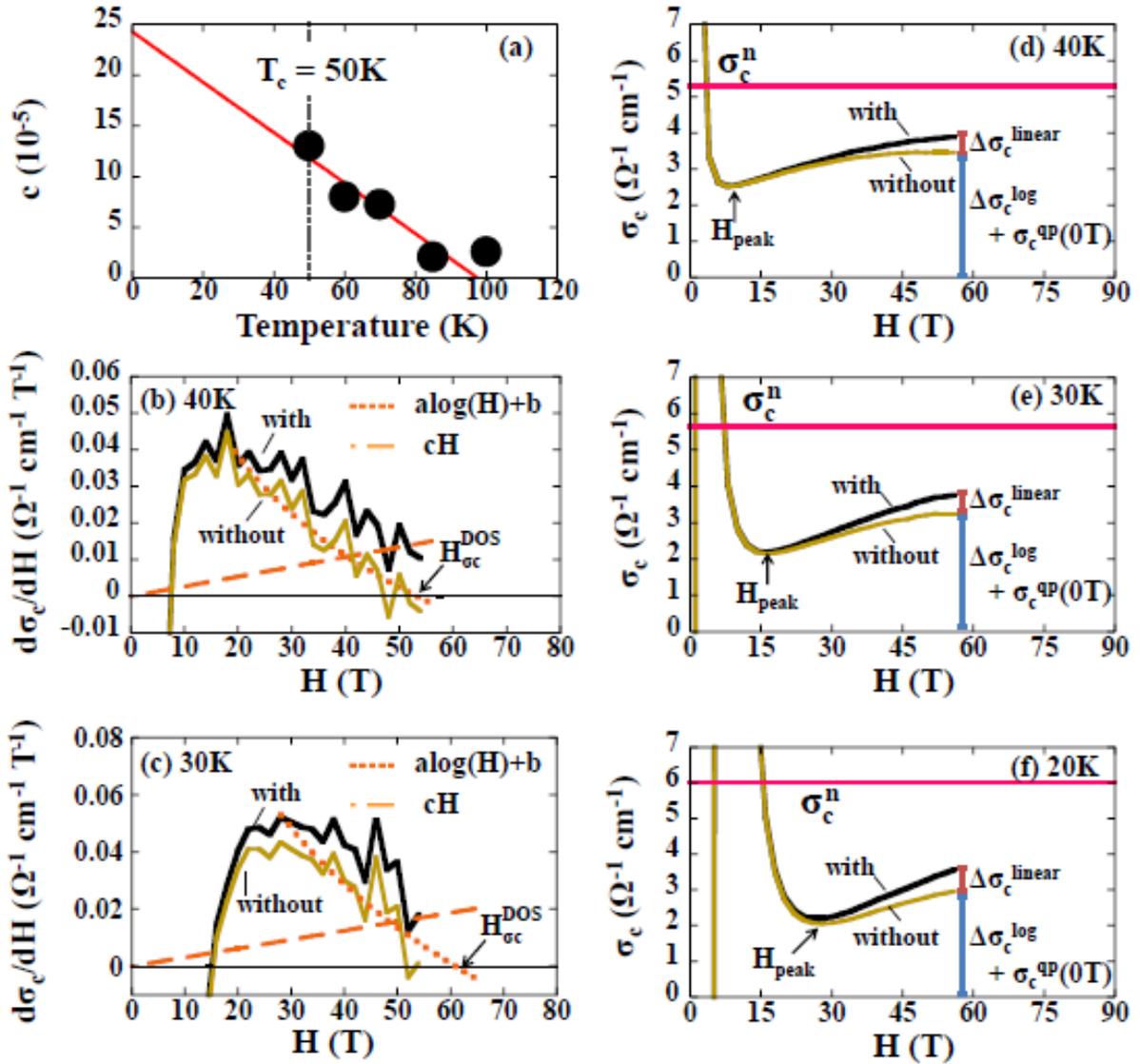


図 36 T_c 以下における磁気伝導度 $\Delta\sigma_c(H)$ について。(a) T_c 以下における、linear 項の定数 c の見積もりについて。(b)(c) 40K, 30K における $d\sigma_c(H)/dH$ の磁場依存性。(d)-(f) 40K, 30K, 20K における $\sigma_c(H)$ の磁場依存性。図(b)-(f)では、実験値と実験値から linear 項成分を差し引いた伝導度の比較を行っている。それぞれのフィッティングパラメータは、 $a = -9.1058 \times 10^{-2}$, $b = 1.5667 \times 10^{-1}$ and $c = 1.347 \times 10^{-4}$ for 40 K, $a = -1.736 \times 10^{-1}$, $b = 2.809 \times 10^{-1}$ and $c = 1.5559 \times 10^{-4}$ for 30 K.

図 36 (d)-(f)には、 σ_c -H から linear 項成分 $\Delta\sigma_c^{\text{linear}}$ を差し引く前後の伝導度の大きさを比較している。 T_c 以下の伝導度が低磁場側で発散しているのは、Cooper 対の面間トンネリングによる伝導度成分があるためであり、この成分の大きさは高磁場側で非常に小さくなる。このことから、特に高磁場側の伝導度に注目し ρ_c -H に含まれる log 項成分について議論する。磁気伝導 $\Delta\sigma_c$ の関係式を直すと、実験値から linear 項 $\Delta\sigma_c^{\text{linear}}$ を差し引いた伝導度 ($\sigma_c^{\text{qp}}(\text{H}) - \Delta\sigma_c^{\text{linear}}$) の大きさは、以下の式変形から見積もった。

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_c^{\text{qp}} &= \Delta\sigma_c^{\text{log}} + \Delta\sigma_c^{\text{linear}} \\ \sigma_c^{\text{qp}}(\text{H}) - \sigma_c^{\text{qp}}(\text{0T}) &= \Delta\sigma_c^{\text{log}} + \Delta\sigma_c^{\text{linear}} \\ \sigma_c^{\text{qp}}(\text{H}) - \Delta\sigma_c^{\text{linear}} &= \Delta\sigma_c^{\text{log}} + \sigma_c^{\text{qp}}(\text{0T})\end{aligned}$$

ここで、 $\sigma_c^{\text{qp}}(\text{0T})$ は 0T における準粒子面間トンネリングによる伝導度の大きさである。 T_c 以上における 0T の伝導度に対応する。実験値から $\sigma_c^{\text{qp}}(\text{0T})$ の値は殆どゼロに近いことが考えられる。

このことは、 ρ_c における upturn は擬ギャップに関する linear 項の大きさは小さく、peak 構造は超伝導 DOS 揺らぎに関する log 項の影響により生じている変化が大部分であることを示唆している。

5-2-5 $H_m, H_{\text{peak}}, H_{\text{oc}}^{\text{DOS}}$ の温度依存性

本測定ではさらに T_c 以下で生じる 1)磁束の melting のオンセット磁場 H_m 、2)peak 構造の最大値の磁場 H_{peak} 、3)図 35、36 で解析した $d\sigma_c/dH$ の磁場依存性から見積もられた $H_{\text{oc}}^{\text{DOS}}$ の 3 種類の磁場の比較を行なった。

図 37 では、 $H_m \cdot H_{\text{peak}} \cdot H_{\text{oc}}^{\text{DOS}}$ の温度依存性をプロットした。まず、 H_m について解析を行った。特に、低温側における H_m の温度依存性は Blatter 等^[47]により提案された 2D vortex solid state の式

$$T_m^{\text{th}}/T_c \sim (c_L/Gi^{2D})(1-H/H_{c2})^2$$

にフィットし、2D vortex solid の振る舞いで説明できる事が分かった。こ

の理論式にはパラメータに上部臨界磁場 H_{c2} が含まれており、おおよそ 70T と見積もられた。他のフィッティングパラメータは、Ginzburg 数 $Gi^{2D}=0.05$ 、Lindemann 係数 $c_L=0.14$ そして $T_c=50K$ を使用した [43]。次に、 H_{peak} の温度依存性は、先行研究の報告から $\ln H$ に依存することが分かっており、 $\ln H$ の外挿を行うと 0K で約 70T であった。最後に、本研究の解析から見積もられる H_{cc}^{DOS} の温度依存性を見てみると、超伝導揺らぎの開始温度から生じ初め(図 33-(c))、プロットの温度依存性の傾向から 0K ではおおよそ 70T になることが見積もられる。三種類の磁場の 0T における大きさを比較すると約 70T であり、一致することが分かった。

今回の研究から H_{peak} よりも高磁場で、超伝導ギャップの変化として見られる H_{cc}^{DOS} はより H_{c2} の情報に近い超伝導状態由来の変化であることが示唆される。この三種類の磁場は、 H_m と H_{peak} は vortex 状態に振る舞いであり、 H_{cc}^{DOS} は揺らぎによる負の磁気抵抗の振る舞いで、すべて超伝導状態由来であると考えられる。つまり、 H_{cc}^{DOS} は磁場中面間抵抗率から見積もられる有限温度の上部臨界磁場 H_{c2} を意味しており、このことから H_{cc}^{DOS} を見積もる log 項は超伝導揺らぎ由来の成分であると考察される。

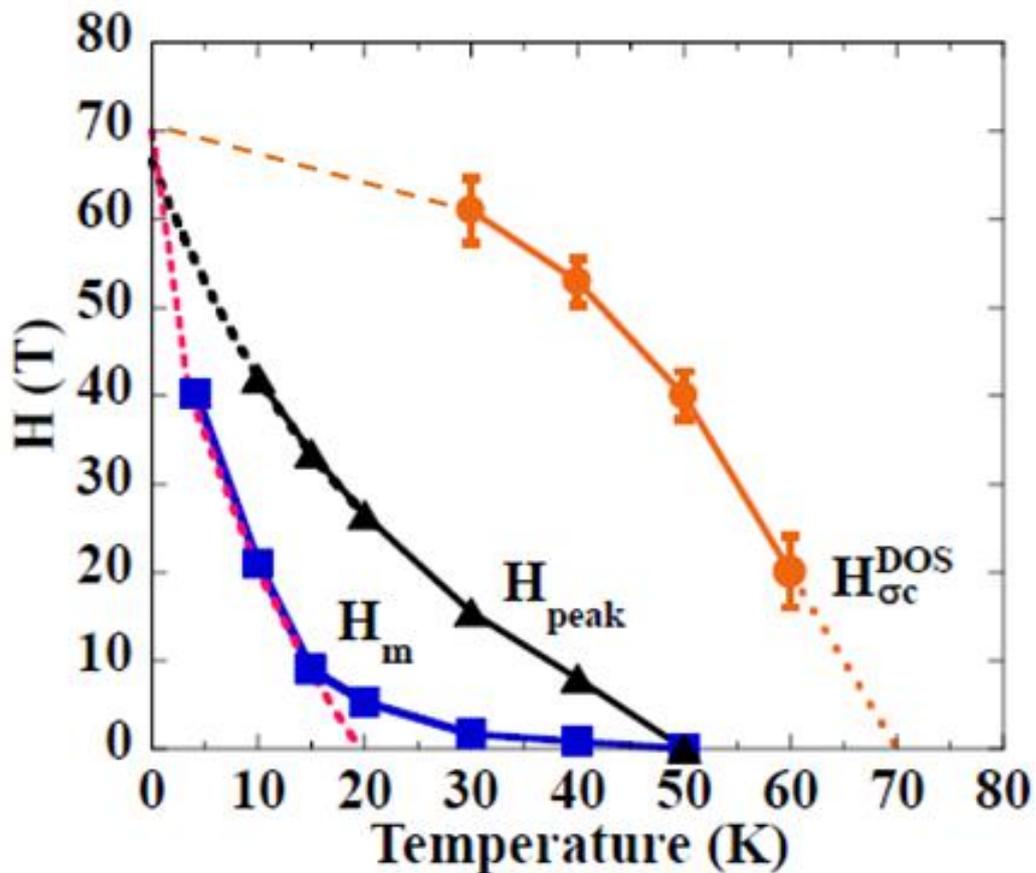


図 37 パルス磁場中で見られる特徴的な磁場である磁束の melting 開始温度 H_m ・peak 構造の最大値を示す磁場 H_{peak} 、大きな負の磁気抵抗が無くなる磁場 H_{sc}^{DOS} の温度依存性。

5-3 本章のまとめ

オーバードープ Bi-2212 の T_c 以下で見られる巨大 upturn や peak 構造の起源を調べるため、Fe を一部置換したオーバードープ Bi-2212 を作製し、面間抵抗率を最大 56T のパルス磁場下で測定を行った。始めに、 T_c 以上の磁気抵抗の測定結果の解析から、 T_c 以上の磁気抵抗の磁場依存性には二成分含まれることが分かった。一つは超伝導 DOS 揺らぎ由来の成分、もう一方は擬ギャップ由来の成分であると考えられる。前者の成分は、オンセット温度が磁場中面内抵抗率測定から見積もられる超伝導揺らぎ開始温度 $T_{scf}=70\text{K}$ と一致していた。次に、 T_c 以下の面間抵抗の磁場依存性の解析から、 T_c 以下で生じる peak 構造は主に超伝導 DOS 揺らぎ由来で生じる事が分かった。さらに、今回の解析から見積もられる超伝導に由来する成分の臨界磁場 H_{cc}^{DOS} は、磁束の振る舞いから見積もられる 0K での上部臨界磁場 H_{c2} に一致することが分かった。つまり、 H_{cc}^{DOS} は有限温度における上部臨界磁場 H_{c2} を意味していると考えられる。

この結果から、第4章の過剰オーバードープ Bi-2212 の高磁場側で生じる upturn の起源についても T_c 以下で急増する超伝導 DOS 揺らぎ成分により生じていると考えられる。

6. 議論

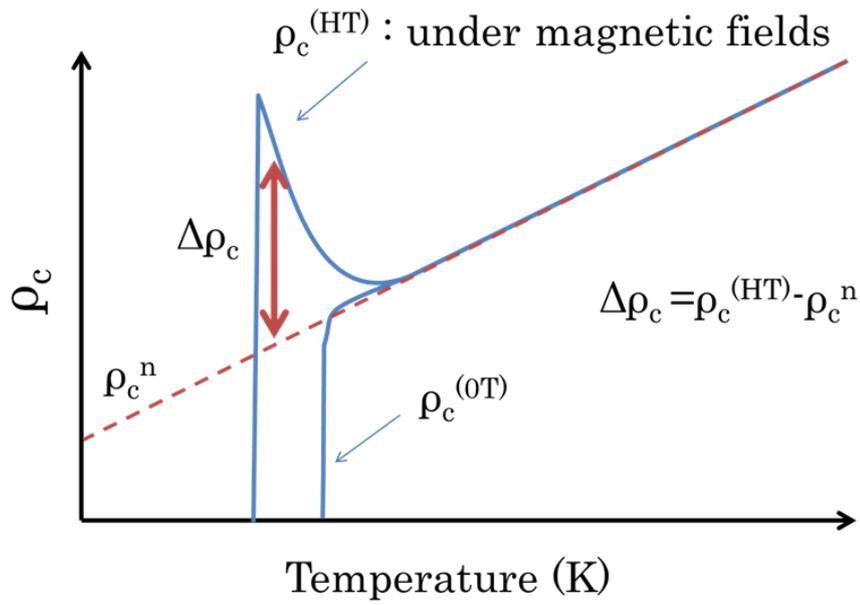
6-1 パルス磁場中 ρ_c 測定 of 先行研究との比較

今回の測定のような Bi-2212 パルス磁場中の ρ_c 測定は前述の T. Shibauchi 等^[42,43]による Bi-2212 の測定や、S. Ono 等による Bi-2201 の測定が報告されている。結晶組成やドーピングレベルの違いは若干あるが、本論文との大きな違いは T_c 以下における **upturn** の解釈(解析方法)が異なる。

図 38 では、先行研究で行われている T_c 以下で生じる巨大な upturn の評価について簡単に説明する。4 章の序論にも述べた、T. Shibauchi 等によるオーバードープ Bi-2212 の upturn の磁場依存性から擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg} を見積もる方法は提案されている(図 32)^[42]。upturn により生じる抵抗率の増加分 $\Delta\rho_c (= \rho_c^{exp} - \rho_c^0)$ (図 38 の上図)がゼロになる時の磁場を擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg} として、パルス磁場下 T_c 以下で見られる peak 構造の高磁場側の外挿から H_{pg} を見積もられている(図 38 の下図)。一般的に面間抵抗率測定で見られる upturn は擬ギャップによる効果だと考えられている。 T_c 以上の ρ_c の振る舞いに注目すると(例えば、図 10)、Bi-2212 のオーバードープ領域を除いて広いドーピング域で T_c よりも高い温度から upturn が見られるため擬ギャップによる効果だと考えることが出来る。このことから、完全に upturn が無くなる $\Delta\rho_c = 0$ の時の磁場は擬ギャップが閉じる磁場 H_{pg} と考えることが出来る。この報告では、特に $T_c = 67K$ のオーバードープ Bi-2212 について解析が行われ議論されている。

しかしながら、オーバードープ領域の T_c 以上で見られる負の磁気抵抗や、 T_c 以下の磁場中で見られる巨大な upturn は超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf} 以下から超伝導 DOS 揺らぎ成分は無視することが出来ない。つまり、本研究結果は T_c 以下の upturn の増分 $\Delta\rho_c$ の解析には擬ギャップ成分だけではなく、超伝導 DOS 揺らぎ成分を考慮する重要性を示唆している。

温度依存性



磁場依存性

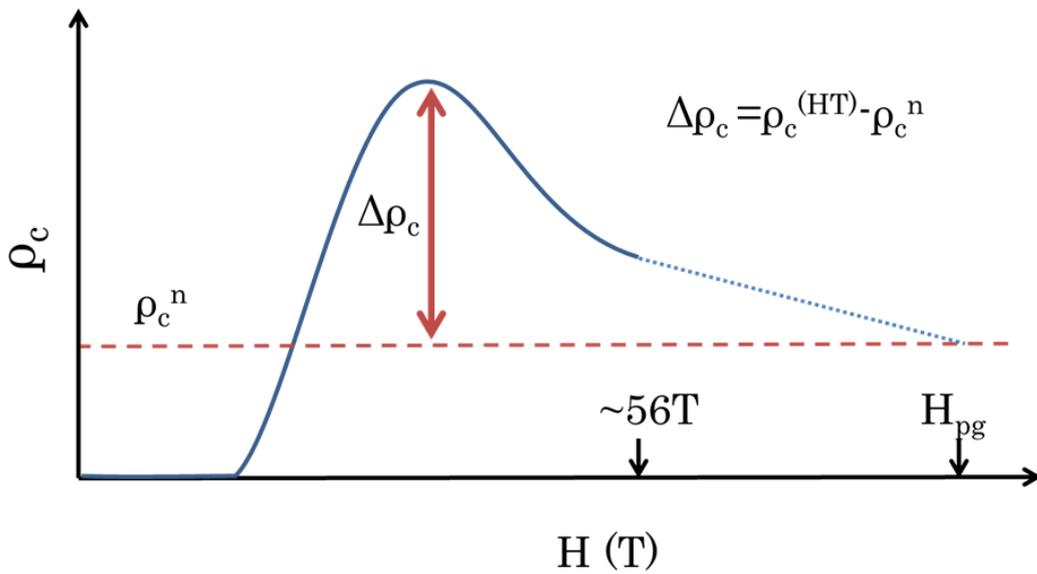


図 38 T_c 以下で生じる巨大な upturn の評価

6-2 過剰オーバードープ側における電子相図

最後に、本研究から考えられる電子相図について議論する。本研究の電子相図の解釈へのアプローチである、特に過剰オーバードープの擬ギャップ温度 T^* と超伝導転移温度 T_c の関係を議論することは超伝導と擬ギャップの関係を解釈する上で重要である。本研究では、超伝導 DOS 揺らぎによる ρ_c の upturn の重要性が明らかになったため、過剰オーバードープの ρ_c の upturn の原因が擬ギャップの効果か、それとも超伝導 DOS 揺らぎの効果か正しく解釈する事は T^* 、又は T_{scf} を決定する上で重要である。

図 39 は、特にオーバードープ領域での電子相図を簡単に描いたものである。今回の 4 章の結果は、 $p=0.23$ の過剰オーバードープ領域では超伝導揺らぎのオンセット温度は ρ_{ab} と ρ_c の測定から見積もられる事が出来たが、擬ギャップ温度 T^* は確認出来なかった。4 章の時点では、 $p=0.23$ の擬ギャップ温度 T^* の解釈は 2 つある。一つは T^* は T_{scf} 以下 ($T^* < T_{scf}$)、もしくは T^* と T_{scf} はほぼ同じ温度 ($T^* \sim T_{scf}$) であり、超伝導揺らぎの変化が激しいことから本測定では T^* を見積もることが出来なかった(図 39 case1)。もう一つの可能性は、過剰オーバードープ側では T^* が T_{scf} と merge してきて、 T^* が無い(図 39 case2)。もし、case1 の様に擬ギャップ温度 T^* が T_c 、もしくは T_c 以下にあるとすると強磁場下で擬ギャップの upturn が生じると考えられる。そこで、5 章ではオーバードープの試料 ($p=0.22$, $T_c=50$ K, $T^*=166$ K) でパルス磁場中 ρ_c 測定を行った。 T_c 以下では巨大な upturn が生じる、超伝導が破壊される磁場 H_{c2} で同時に upturn が十分に抑えられ、 T_c 以下に磁場に強い擬ギャップ由来の upturn は見られなかった。つまり、過剰オーバードープでは擬ギャップの upturn はかなり小さく、case 2 の可能性がある事が分かった。今後は、さらに $p=0.23$ の試料でパルス磁場測定を行う必要がある。

また、この様な議論は特にオーバードープ領域に量子臨界点があるのかどうか?、という事を調べるために重要な事である。同研究室の K. Murata による過剰オーバードープ Bi-2212^[48](図 40)や L. Taillefer グループによる Nd 置換した LSCO のオーバードープの報告^[49,50]は、過剰オーバード

ープ側では T^* が T_c 以下に量子臨界点の存在を示唆する報告がされている。しかしながら、 ρ_c の upturn に含まれる超伝導 DOS 揺らぎの効果を含めた議論をする必要があると考えられる。

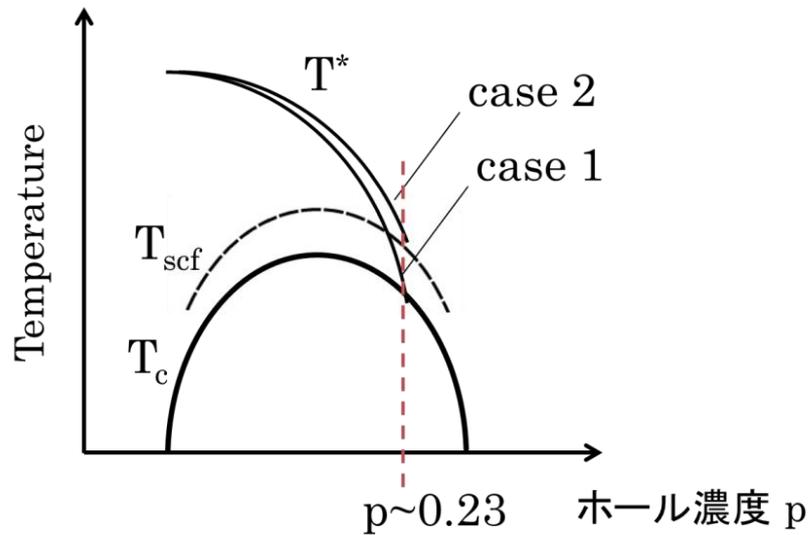


図 39 電子相図の考察

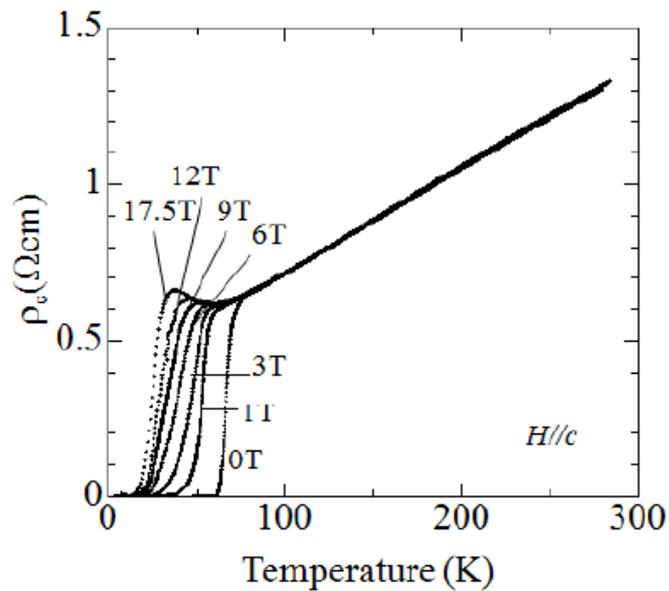


図 40 K. Murata 等により報告された過剰オーバードープ Bi-2212 の磁場中面間抵抗率測定結果 [48]

7. 結論

本研究では、超伝導と擬ギャップ現象の関係を調べるため、広いドーピング範囲の Bi-2212 単結晶の試料を作製し、最大 17.5T の定常時場下、及び最大 60T のパルス磁場下で磁場中面内・面間抵抗率測定を行い議論した。

(第二章について) 始めに、最大 17.5 T の定常磁場下で様々なホール濃度に制御した Bi-2212 の面内・面間抵抗率測定を行い、 T_c 以上で生じる超伝導揺らぎのオンセット温度 T_{scf} と擬ギャップのオンセット温度 T^* を調べた。面内磁気抵抗では、 T_c 直上から超伝導揺らぎに伴う伝導度の増加

(Aslamazov-Larkin 揺らぎ)の抑制による正の磁気抵抗が見られた。正の磁気抵抗のオンセット温度は超伝導揺らぎの開始温度 T_{scf} であると考えられる。一方、面間磁気抵抗では T_c 近傍で大きな負の磁気抵抗が見られた。大きな負の磁気抵抗のオンセット温度は面内磁気抵抗の正の磁気抵抗の開始温度 T_{scf} に一致し、超伝導転移温度 T_c のホール濃度依存性とおおよそ一致する変化を示した。負の磁気抵抗は、超伝導ギャップが開きフェルミ準位近傍の状態密度が減少することによる準粒子面間トンネリングの抑制効果(DOS 揺らぎ)と考えられ、面間抵抗率測定においても T_c 近傍では超伝導揺らぎの効果が重要であることを示した。一方で、擬ギャップ開始温度 T^* は面間抵抗の upturn の開始温度から見積もられ、 T^* はドーピングが減るほど上昇していた。つまり、磁場中面内・面間抵抗率測定から見積もる T_{scf} と T^* は異なるホール濃度依存性を示すことが明らかになった。本研究では、さらに T^* と T_{scf} が近接するオーバードープの物性を明らかにするため、過剰オーバードープ Bi-2212 ($T_c=50K$)の試料を作製し、磁場中面内・面間抵抗測定を行うことに成功した。磁場中面間抵抗率測定では擬ギャップ的な upturn が見られたが、超伝導 DOS 揺らぎの効果で生じている事が分かった。また、 $p=0.23$ では T_{scf} は約 73K と見積もられるが、 T^* は確認することが出来なかった。

(第三章について)オーバードープ Bi-2212 の T_c 以下で見られる巨大 upturn と peak 構造を調べるために Fe を一部置換したオーバードープ Bi-2212 の面間抵抗率を最大 60T のパルス磁場下で測定を行った。 T_c 以上の磁気抵抗の磁場依存性から、磁場依存性には二成分含まれることが分かった。一つは T_{scf} 近傍から生じる成分、もう一方は十分高温から始まる成分がある。

前者は超伝導由来、後者は擬ギャップ由来により生じていると考察した。次に、 T_c 以下の面間抵抗の磁場依存性の解析から、 T_c 以下で生じる peak 構造は主に超伝導 DOS 揺らぎ由来で生じる事が分かった。この解析から見積もられる H_{cc}^{DOS} は 0K で超伝導上部臨界磁場 H_{c2} と一致することが分かった。オーバードープで見られる peak 構造、および巨大な upturn は主に超伝導 DOS 揺らぎ由来で生じる事が分かった。

以上の結果、Bi-2212 の磁場中面内・面間抵抗測定から、広いドーピング領域で T^* と T_{scf} の両オンセット温度は異なるが、過剰オーバードープ ($p \sim 0.23$) では擬ギャップ的な upturn は主に超伝導揺らぎ効果で説明されると考えられる。この結果は、過剰オーバードープでは擬ギャップが超伝導に替わっている事を示唆している。このことは、 T^* と T_{scf} が異なる温度であることから擬ギャップ現象は超伝導の単純な兆しではないが、超伝導に関係する現象と考えられる。

8. Reference

- [1]H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* 120b, 122b, 124c (1991)
- [2]M. Tinkham, “Introduction to Superconductivity, second ed.,” Dover (2004, original: 1996).
- [3]G. Bednorz and K. A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).
- [5]Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [6] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, *Nature (London)* **410**, 63 (2001).
- [7] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, and O. Miura, *Phys. Rev. B*, **86**, 220510(R) (2012).
- [8] 内田慎一, 超電導 Web21, 2007年5月1日発行「擬ギャップの謎」
- [9] T. Timusk, and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
- [10] 家 泰弘, ‘超伝導’ 朝倉物性物理シリーズ 5
- [11] K. Ishida, K. Yoshida, T. Mito, Y. Tokunaga, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Nakayama, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Phys. Rev. B* **58**, 5960(R) (1998).
- [12] 寺崎一郎, 応用物理学会超伝導分科会スクールテキスト
p137-p148, 2009年3月発行
- [13] J.W. Loram, J. Luo, J. R. Cooper, W. Y. Liang, and J. L. Tallon: *J. Phys. Chem. Solids* **62** (2001) 59.
- [14] 近藤 猛, 竹内 恒博, 日本物理学会誌 vol.66, p923-p927 (2011)
- [15] K. Tanaka, W. S. Lee, D. H. Lu, A. Fujimori, T. Fujii, Risdiana, I.

- Terasaki, D. J. Scalapino, T. P. Devereaux, Z. Hussain, and Z.-X. Shen, *Science* **314**, 1910 (2006).
- [16] V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Nature* **374**, 434 (1995).
- [17] Y. Suzumura, Y. Hasegawa, and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2768 (1988).
- [18] P. A. Lee, N. Nagaosa, and X. G. Wen, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17 (2006).
- [19] S. Hufner, M. A. Hossain, A. Damascelli, and G. A. Sawatzky, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 062501 (2008).
- [20] U. Chatterjee, D. Ai, J. Zhao, S. Rosenkranz, A. Kaminski, H. Raffy, Z. Li, K. Kadowaki, M. Randeria, M. R. Norman, and J. C. Campuzano, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 9346 (2011).
- [21] C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3538 (1999).
- [22] M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee, A. R. Schmidt, Y. Kohsaka, C. K. Kim, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, J. P. Sethna, and E.-A. Kim, *Nature* **466**, 347 (2010).
- [23] J. L. Tallon and J. W. Loram, *Physica C* 349, **53** (2001).
- [24] G. Heine, W. Lang, X. L. Wang and S. X. Dou, *Phys. Rev. B* 59, 11179 (1999).
- [25] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* 93, 267001 (2004).
- [26] L. G. Aslamazov and A. I. Larkin, *Phys. Lett. A* 26, 238 (1968).
- [27] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5848 (2000).
- [28] K. Takenaka, K. Mizuhashi, H. Takagi, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **50**, 6534 (1994).
- [29] T. Watanabe, T. Fujii, and A. Matsuda, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2113 (1997).
- [30] S. D. Obertelli, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, *Phys. Rev. B* **46**, 14928 (1992)
- [31] T. Usui, D. Fujiwara, S. Adachi, H. Kudo, K. Murata, H. Kushibiki, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, K. Yamada, T.

- Naito, T. Noji, and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 064713 (2014).
- [32] 金道浩一, 固体物理 Vol.44, p905-p911, (2009,12)
- [33] A. N. Lavrov, Y. Ando, and S. Ono, *Europhys. Lett.* **57**, 267 (2002).
- [34] K. Kudo, N. Okumura, Y. Miyoshi, T. Nishizaki, T. Sasaki, and N. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 124710 (2006).
- [35] A. A. Varlamov, G. Balestrino, E. Milani, and D. V. Livanov, *Adv. Phys.* **48**, 655 (1999).
- [36] T. Fujii, I. Terasaki, T. Watanabe, and A. Matsuda, *Phys. Rev. B* **6**, 024507 (2002).
- [37] R. Ikeda, T. Ohmi, and T. Tsuneto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1051 (1991).
- [38] S. Adachi, T. Usui, Y. Ito, H. Kudo, H. Kushibiki, K. Murata, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, S. Kimura, M. Fujita, K. Yamada, T. Noji, Y. Koike, and T. Fujii, *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 024706 (2015).
- [39] T. Adachi, N. Kitajima, T. Manabe, Y. Koike, K. Kudo, T. Sasaki, and N. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **71**, 104516 (2005).
- [40] Q. Li, M. Hucker, G. D. Gu, A. M. Tsvelik, and J. M. Tranquada, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067001 (2007).
- [41] G. Briceño, M. F. Crommie, and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **66**, **2164** (1991).
- [42] T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, M. Li, M. P. Maley, and P. H. Kes, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5763 (2001).
- [43] T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, G. Blatter, and C. H. Mielke, *Phys. Rev. B* **67**, 064514 (2003).
- [44] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, T. Kimura, and K. Kishio, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4662 (1995).
- [45] Y. Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, N. L. Wang, C. Geibel, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2065 (1996).
- [46] N. Morozov, L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, L. N. Bulaevskii, M. P. Maley, Yu. I. Latyshev, and T. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1784 (2000).
- [47] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V.

- M. Vinokur, Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 (1994).
- [48] K. Murata, H. Kushibiki, T. Watanabe, K. Kudo, T. Nishizaki, N. Kobayashi, K. Yamada, T. Noji, and Y. Koike, Physica C 470, S153 (2010)
- [49] Olivier Cyr-Choiniere, R. Daou, J. Chang, F. Laliberte, N. Doiron-Leyraud, D. LeBouf, Y. J. Jo, J.-Q. Yan, J. -G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, and L. Taillefer, Physica C 470 (2010) S12-S13
- [50] L. Taillefer, Annu. Rev. Condens. Mater. Phys. 1, 51 (2010).

9. 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導並びに激励を賜りました渡辺孝夫教授に心より感謝し、深くお礼申し上げます。私に貴重な研究テーマを与えて下さり、多くの学会に参加させて下さいました。貴重な経験をこれから活かしていける様に、頑張りたいと思います。誠にありがとうございました。

本論文の審査にあたり、審査員として多くの有益な御助言並びに御指導をいただきました宮永崇史教授、小豆畑敬准教授、御領潤准教授、任皓駿助教授に深く御礼申し上げます。また、特に物理科学科の先生方には9年間の間、多くの御指導、激励をしていただきました。誠にありがとうございました。

研究の遂行に対して、以下の大学内外の多くの方々に、御指導、援助をしていただきました。私の実験結果のほとんどや論文を作成できたことは、ここに示す皆様のおかげで得ることが出来ました。心より感謝申し上げます。

京都大学 掛谷 一弘准教授には、東大物性研でのパルス磁場を使用した実験において準備の方法から、データの解析についての議論をしていただきました。常に鋭く御指摘をして下さり、誠にありがとうございました。

東京大学物性研究所 金道 浩一教授、近藤 晃弘助教授、金道研究室の皆様には、貴重なパルス磁場マグネットを使わせていただきましてありがとうございました。世界でも数少ない装置で貴重な経験をさせて頂き、素晴らしいデータを得ることが出来ました。近藤助教授には、Igorを使った解析方法を一から教えて頂き、一日中実験を共にして下さいました。誠にありがとうございました。

東北大学の小池 洋二教授、野地 尚助教授、上智大学の足立 匡准教授には、Bi-2212 の高圧酸素アニールを何度もして頂きました。高圧酸素アニ

ール処理無しには過剰オーバードープ試料の作製は不可能でした。誠にありがとうございました。

東北大学 金属材料研究所の小林 典夫教授、超伝導強磁場センターの渡辺 和夫教授、淡路 智准教授、木村 尚次郎准教授、九州産業大学の西寄 照和准教授、岡山大学の工藤 一貴准教授には、金属材料研究所における 20T 超伝導マグネットの使用に際し、使い方を教えて頂き、測定の際にデータの解析や実験器具を使わせていただきました。心からお礼申し上げます。

岩手大学の内藤 智之助教授には、回転型のプローブの使い方を教えていただきました。心からお礼申し上げます。

岩手大学の吉澤 正人教授、中西 良樹准教授、研究室の皆様には、PPMS を使わせていただきました。多くのご迷惑をお掛けしてしまいましたが、磁場中での測定をさせて頂き、ホール測定の貴重なデータを測定することが出来ました。中西准教授におかれましては、私が最も悩んでいた時期に多くの激励をして下さり、助けていただきました。心からお礼申し上げます。

物質構造科学研究所 山田 和芳 所長には、単結晶育成装置をお借りしておりました。4年間程の間、単結晶 Bi-2212 の育成に使用しておりました。誠にありがとうございました。

理工学研究科 安藤 賢様には日頃から XRD や EPMA の測定方法から装置の使い方等で相談させて頂きました。トラブルのたびにお世話になりました。誠にありがとうございました。

学生生活を通して、勉学から事務手続きまで様々な方面でお世話になり、貴重な体験をさせて頂きました弘前大学の理工学研究科の教職員並びに、大学院生、学生の皆様に、深くお礼申し上げます。

渡辺研究室の皆様にも、深く感謝申し上げます。皆様の実験では、私の研究結果はありませんでした。先輩方の様に頼もしい存在になれず、後輩

の皆様には力不足だったと思います。特に、Bi-2212 グループの皆様には、私の力不足でまとめ上げることが出来なかった結果をこれからまとめていき、さらに発展してもらえればと思っております。

特に足立 伸太郎さんには、公私に渡り互いに支え合い、時には衝突し合い、切磋琢磨する事ができました。足立さんが高純度の Bi-2223 を作製する為の大変な苦勞をいつも隣で見えていましたが、私には到底出来ないと感じています。6年間、ありがとうございました。

大学院生活では全力で研究漬けになることが出来ました。その間学び、そして悩んだ多くの事をこれからの人生に活かしていきたいと考えています。

最後に、大学院生活を見守ってくれた家族に感謝申し上げます。