



Title	銅酸化物Bi ₂ Sr ₂ CuO _y における常伝導 : 超伝導相転移と比熱異常
Author(s)	眞山, 博幸
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第4772号
Issue Date	1999-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3151454
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32678
Type	doctoral thesis
File Information	4772.pdf



学位論文

銅酸化物 $Bi_2Sr_2CuO_y$ における
常伝導－超伝導相転移と比熱異常

眞山 博幸

目次

1 序論	4
2 高温超伝導	7
2.1 高温超伝導体の特徴	7
2.2 CuO_2 面の電子状態と電子相図	10
2.3 異常金属相の物性	13
2.3.1 角度分解光電子分光	13
2.3.2 電気抵抗	16
2.3.3 ホール抵抗	17
2.3.4 中性子散乱	18
2.3.5 核磁気共鳴	19
2.3.6 超伝導ギャップ	20
2.3.7 まとめ	22
2.4 比熱異常と電子対波の対称性	23
2.5 臨界領域における比熱異常	31
2.6 本研究の目的	33
3 実験	34
3.1 試料の作製	34
3.1.1 原料根作製	34
3.1.2 仮焼及び本焼	35
3.1.3 ホールドーピング量制御 (Ar アニール)	37
3.2 反磁性磁化率測定	40
3.3 電気抵抗率	41
3.4 低温比熱測定	43
3.4.1 熱緩和法の原理	43

3.4.2	ボロメータ (SOS ボロメータ)	46
3.4.3	SOS ボロメータの温度校正	51
3.4.4	測定体系	51
3.4.5	比熱を求めるために必要なパラメータ	51
3.4.6	比熱測定準備	55
4	結果および考察	58
4.1	試料作製	58
4.2	ホールドープ量制御 (Ar アニール)	61
4.3	試料の超伝導特性およびホールドープ量	62
4.4	低温比熱	73
4.4.1	非超伝導試料と超伝導試料	73
4.4.2	正常金属相側試料と異常金属相側試料	83
4.4.3	まとめ	95
4.5	T_c 近傍における比熱異常	96
4.5.1	ガウス揺らぎによる解析	97
4.5.2	$ t ^{-\alpha}$ 型	107
4.5.3	対数発散型	110
4.5.4	カusp型特異性	113
4.5.5	臨界領域外における UN 試料の C_{FL} の解析	117
4.5.6	解析結果の考察	119
5	結論	122
	付録	124
A	d 波超伝導体の電子比熱の温度依存性 ($T \ll T_c$)	124
B	平均場における 2 次相転移	124
C	正常金属相側試料の T_c 近傍における比熱異常	129
D	試料の結晶構造	135
	謝辞	136
	参考文献	137

Chapter 1

序論

これまでの超伝導の微視的性質の研究から、超伝導体はその特色を反映して以下のよう
に分類されることが明らかになってきた。所謂、BCS型超伝導体、重い電子系の超伝
導体、有機超伝導体、高温超伝導体と呼ばれている超伝導体である。以下では、それら
の特色の概要を述べ、高温超伝導体の特色を浮き彫りにする。

BCS型超伝導は、*Al*、*Sn*、*Hg*等の通常金属で起こる超伝導である。BCS型超伝導は
BCS理論で説明されており [1]、その大きな特徴は、1. 電子間の引力相互作用の起源は
電子-フォノン相互作用であること、2. このとき形成される電子対波および超伝導エネ
ルギーギャップは s 波対称性であることである。BCS理論により、弱結合 ($N(0)V \ll 1$ 、
 $N(0)$ はフェルミ面の状態密度、 V は電子間の引力相互作用の強さ) のとき、超伝導遷移
温度 T_c および $T \ll T_c$ における超伝導エネルギーギャップの大きさ Δ_0 を決定する主要な因
子は、 $N(0)$ および V であることが示された。

$$T_c \propto \Theta_D \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right) \quad (1.1)$$

$$2\Delta_0 = 3.54 k_B T_c \quad (1.2)$$

ここで、 Θ_D はデバイ温度である。さらに、McMillan は、BCS型超伝導体の T_c および Δ_0
が弱結合の予測からずれるとき (強結合、 $N(0)V < 1$)、 T_c は次式のように表わされるこ
とを示した [2]。

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (1.3)$$

ここで、 μ^* は有効クーロン相互作用の強さ、 λ は $N(0)V$ に相当する電子-フォノン相互作

用の強さを表わす量で、次式で与えられる。

$$\lambda = \int_0^\infty [\alpha^2 \frac{F(\omega)}{\omega}] d\omega \quad (1.4)$$

ここで、 α^2 は電子-フォノン相互作用の平均値、 $F(\omega)$ はフォノン状態密度である。McMillanの式(式(1.3))は、BCS型超伝導体における電子-格子相互作用による T_c には上限($\sim 30K$)があることを初めて示した。同式の提出により、超伝導においてどこまで高い T_c が得られるか関心が持たれる発端となり、その後、より高い T_c をもつ超伝導体の探索が行われてきた。現在、BCS型超伝導体における最高の T_c は、 Nb_3Ge の $23K$ である[3]。

重い電子系の超伝導は、 Ce や U のある種の化合物に見られる超伝導である[4]。代表的な物質に $CeCu_6$ 、 UPt_3 、 UBe_{13} 等がある。これらは、磁性超伝導体の一種であり、高温ではキュリー-ワイス則に従う磁化率の温度依存性を示し、約 $100K$ 以下で磁化を失い、 $0.5 \sim 3.5K$ という低い T_c で超伝導相転移する。この系の驚くべき特徴は、有効質量 m^* が自由電子質量 m の数百～千倍という重い電子であるf電子系が超伝導に関与していることで、重い電子系超伝導体とよばれている。重い電子系超伝導体では、BCS型超伝導体とは異なる微視的性質を持ち、1. 電子対波および超伝導エネルギーギャップは異方的であり、p波またはd波の対称性であること、2. この系の自発磁化は非常に小さいが、反強磁性的スピン相関が低温で現われ、 T_c 以下で反強磁性相が超伝導相と共存することである。この2点の特徴から、電子対波の対称性には反強磁性的なスピンの揺らぎが反映されており、それが起源となって電子間の引力相互作用が媒介されている可能性があると考えられているが、現在のところ実証されていない。

有機超伝導は有機分子の集合体としての有機導体において発現する超伝導である[5]。超伝導を発現する有機導体を有機超伝導体と呼ぶ。代表的な物質に $(TMTSF)_2PF_6$ 、 $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ 、 $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ 等がある。有機超伝導体では、有機分子が集合し、波動関数が十分空間的に重なり合うことで伝導帯が形成され、ある条件下で電子間に引力相互作用が働き、遂には超伝導が発現する。有機超伝導体は、BCS型超伝導体と性質が異なり、その特徴は、1. 低次元性(1次元および2次元)、2. キャリア数が少ないこと($n \sim 10^{21}cm^{-3}$)、3. 電荷移動型導体であること、4. 強い電子間クーロン相互作用、5. 強い電子-格子相互作用である。有機超伝導体の電子対波および超伝導エネルギーギャップの対称性は、これまでの様々な実験結果からd波対称性が支持されており、その対称性には強い電子間クーロン相互作用が反映されている

と考えられている。しかしながら、現在のところ、理論的にも実験的にも有機超伝導体の電子間引力相互作用の解明には至っていない。しかし、この系は高温超伝導体と共通の特徴（上記の2、3、4）を有していることから、その電子間の引力相互作用には高温超伝導体と共通の面があると考えられている。有機超伝導体で得られている最高の T_c は現在のところ、 $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ の12.8K (圧力0.3kPa 下において)である。

高温超伝導はアルカリ土類、希土類、*Bi*、*Tl*等からなる銅酸化物において発現する超伝導で、高い T_c で起きる($\sim 100K$) [6]。先述した重い電子系の超伝導体、有機超伝導体は、BCS型超伝導体と異なる微視的性質を有していても、McMillanの式が予想した T_c の上限を越えない。このことから、高温超伝導の発現機構には、電子-フォノン相互作用以外の相互作用が期待され、大変関心が持たれている。これまでの研究から、高温超伝導体の電子対波および超伝導エネルギーギャップはd波対称性であることが確立されたが、未だに高温超伝導の発現機構、即ち、その電子間の引力相互作用は解明されていない。一方、常伝導状態には、正常金属相と異常金属相と呼ばれている2つの相があることが明らかにされている。特に異常金属相では超伝導状態に類似した現象が起きていることが発見され、異常金属相の理解は超伝導機構の解明につながると期待されている。

本論文の構成を以下に示す。第2章では、高温超伝導体に関する基本的事項と研究の目的について述べる。高温超伝導体の特徴を示す電子相図、異常金属相に関する実験事実、電子対波の対称性と比熱異常との関連性、臨界領域における比熱異常の温度依存性等について述べ、高温超伝導体研究において問題となっている点を示し、本研究の目的を明らかにする。第3章では実験方法について述べる。特に低温比熱測定について詳細に述べる。第4章では実験結果および比熱異常の解析、さらに考察を行なう。第5章で本研究を総括する。

Chapter 2

高温超伝導

これまでの研究から、高温超伝導体は従来のBCS型超伝導体と異なる特徴を有していることが明らかになってきた [6]。ここでは、先ず高温超伝導体の基本的特徴について述べ、次に T_c より高温領域に常伝導状態の一つである異常金属相について詳細に述べ、問題点を示す。

2.1 高温超伝導体の特徴

高温超伝導体は多数発見されているが、以下のような共通点を有する [7]。

1. 結晶構造はペロブスカイト型構造 (図 2.1) で、その基本構造中には銅原子と酸素原子からなる 8 面体やピラミッドまたは正方形を形成し、2 次元の CuO_2 面がある。この面上で高温超伝導が発現する。また、基本結晶構造中の CuO_2 面の数が増えるにしたがって T_c は上昇するが、この傾向は面が 4 枚以上増えるとその限りではない。
2. 高温超伝導体の物性はキャリア量によって著しく変化する。大部分の高温超伝導体のキャリアはホールである。ホールをドーピングしていない母物質は、電荷移動型のモットーハバード (Mott-Hubbard) 型絶縁体で、なおかつ反強磁性体である。これにホールを微量ドーピングすると、ネール温度 T_N は減少しつつ反強磁性絶縁相は維持されるが、遂には消失し、反強磁性相と隣り合うようにして超伝導相が出現する。反強磁性相と超伝導相が隣り合わせであることから、高温超伝導体は強相関電子系であることが示されている。超伝導相の T_c はホールドーピング量に対してドーム型の依存性を示す。つまり、低キャリアのときは、ホールドーピング量の増加と共に T_c も増加し、

最大 T_c (T_c^{max}) を示す (最適ドーピング)。さらに増やすと T_c は減少し、遂には超伝導が発現しなくなる。また、 T_c^{max} を境にするように 2 つの常伝導状態、所謂、異常金属相および正常金属相が現われる。模式的にホール量と相転移温度の関係を図 2.2 に示す。この図を電子相図とよぶ。高温超伝導体の物性については詳しく後述する。

3. CuO_2 面内のクーパー対 (電子対波) の対称性は d 波対称性であり、そのコヒーレンス長は $10\text{\AA}$ のオーダーである [8]。s 波対称性である従来型超伝導体と比較すると、コヒーレンス長は 2 桁程小さい。さらに CuO_2 面に垂直方向のそれは小さく、数 $\text{\AA}$ である。このようにコヒーレンス長は異方性が強い。
4. 酸素原子による同位体置換効果は小さい。従来の BCS 理論の説明するところの電子-格子相互作用だけでは高温超伝導の発現機構は説明できない [9]。

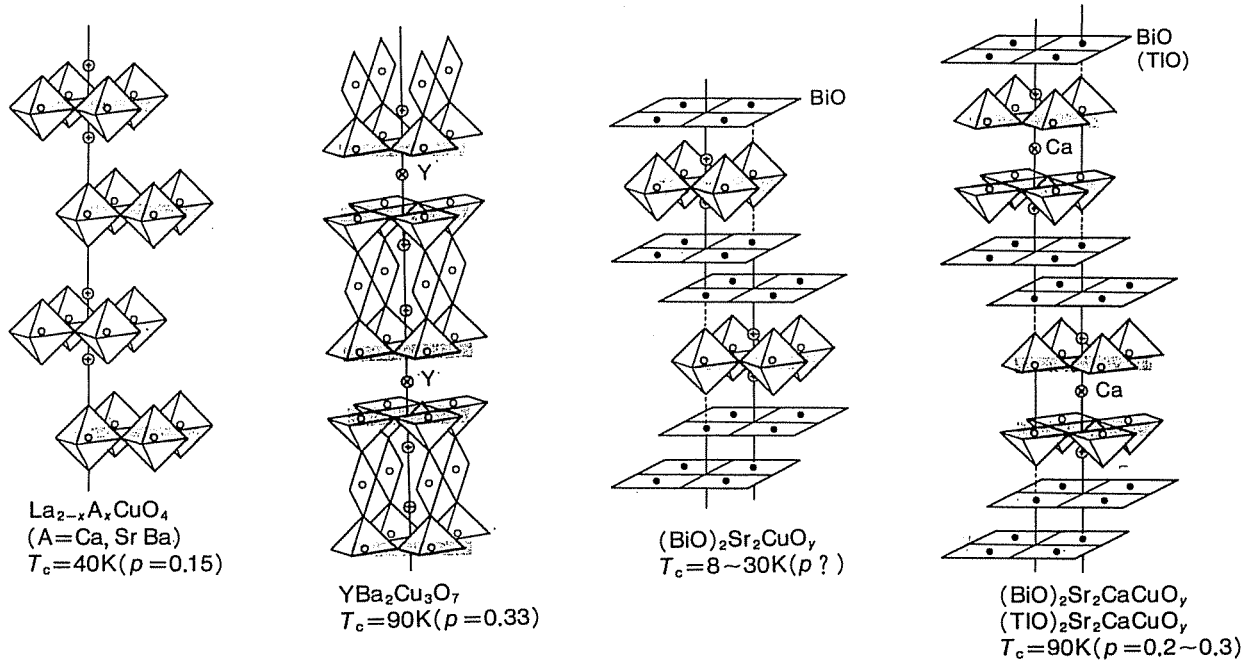


Figure 2.1: 高温超伝導体の結晶構造.

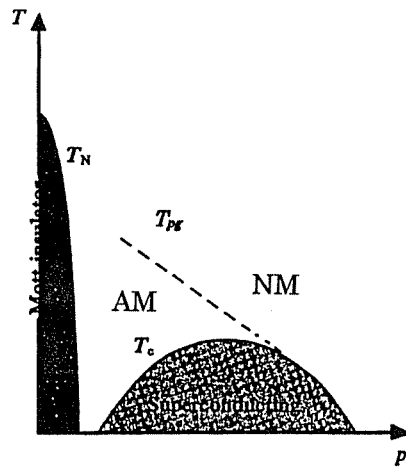


Figure 2.2: 高温超伝導体の電子相図. 縦軸は特徴的な温度、横軸はホールドーピング量. AF、Superconducting、AM、NMはそれぞれ反強磁性絶縁体相、超伝導相、異常金属相、正常金属相. T_N 、 T_c 、 T_{pg} はネール温度、超伝導遷移温度、異常金属相と正常金属相を分ける温度.

2.2 CuO_2 面の電子状態と電子相図

前述したホールドーピング量により著しく変化する高温超伝導体の物性は、 CuO_2 面の電子状態を考慮しなければならない。最初に、ホールドーピングしていない母物質の CuO_2 面の電子状態を考える。このとき、 Cu^{2+} の電子配置は、 $3d^9$ であり、電子が1個分空いているため、バンド描像から CuO_2 面は金属状態であると予想されるが、現実には系は絶縁体である [7]。この事実は、 CuO_2 面のCu上にある電子間にクーロン相互作用が強く働いているため、電子は動くことが出来ない、Mott-Hubbard型絶縁体であることを示す。このとき、 CuO_2 面上の銅原子上には電子が1個局在しており、そのスピンは $T < T_N$ で反強磁性の秩序をとる (図 2.3)。

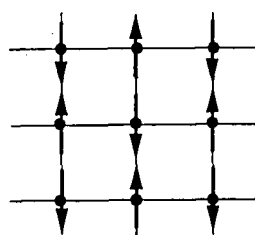


Figure 2.3: CuO_2 面のスピン秩序.

このスピン間の交換相互作用 J は $\sim 1000\text{K}$ であり、他の反強磁性物質よりも大きい。このような母物質の CuO_2 面にホールをドーピングすると (電子を取り去る)、電子間に働いているクーロン相互作用が弱まり、電子が運動することができるようになる。その結果、反強磁性秩序は弱まって急激に T_N が低下し、反強磁性相は抑制されて遂には消失する。その直後に電子間に引力相互作用が働き、超伝導相が出現する (現在のところ、引力相互作用の起源は不明である)。その T_c は、ドーム型のホールドーピング量依存性を示す。即ち、ホールドーピング量には最大の T_c (T_c^{max}) を示すような最適ドーピング量があり、それを境として、低ドーピング側はアンダードーピング、高ドーピング量はオーバードーピングと呼ばれる。

ここで高温超伝導体のホールドーピング量を制御する方法について簡単に述べる。ホールドーピング量を制御する方法は2通りある。試料の正イオンの組成を変化させる方法と、負イオンである酸素量を変化させる方法である。実際の高温超伝導体としては、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

が前者で、 $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ 、 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ が後者に当たる。ここで x および δ を変化させてホールドープ量を制御する。 $x, \delta = 0$ のときが母物質である電荷移動型の Mott-Hubbard 絶縁体である。前者では、3 価の La を 2 価の Sr で置換し、 Cu にホールドープする。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の Cu の価数は電荷中性条件から、

$$3 \times (2 - x) + 2 \times x + (2 + p) = 2 \times 4 \quad (2.1)$$

となり、 Cu にホール量 p がドープされる。

後者では、酸素量 δ を変化させ、 Cu にホールドープする。 $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$ では、

$$3 \times 2 + 2 \times 2 + (2 + p) = 2 \times (6 + \delta) \quad (2.2)$$

である。

反強磁性相の消失の直後に超伝導相が出現することから、高温超伝導体は強相関電子系であることが示唆される。事実、中性子散乱実験から、反強磁性相が消失した直後においても、反強磁性の揺らぎは強く残っていることが確認されている [10, 11]。図 2.4 により詳細な電子相図を示した。

オーバードープ側とは異なり、ややオーバードープからアンダードープ側の常伝導状態では、スピングャップ（後述）、擬ギャップ（後述）があり、複雑な様相を呈している。高温超伝導体のこれまでの研究で、2 つの常伝導状態、所謂、異常金属相と正常金属相があることが明らかになってきた。異常金属相の定義は様々であるが、本論文では擬ギャップの出現する領域を異常金属相と定義する。異常金属相および正常金属相は、図中の T_{pg} を境として区別する。

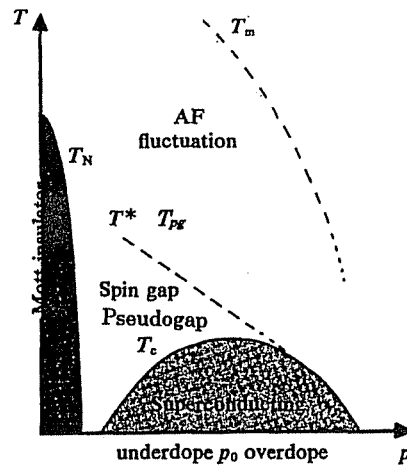


Figure 2.4: 高温超伝導体の電子相図. AF、Superconducting、Spin gap、Pseudogap、AF fluctuation はそれぞれ反強磁性絶縁体相、超伝導相、スピングャップ（後述）、擬ギャップ（後述）、反強磁性揺らぎを示す. T_m 、 T^* 、 T_{pg} はスピン揺らぎ、スピングャップおよび擬ギャップの出現温度を示す. ここで、 T^* と T_{pg} は完全に一致するか否かはまだはっきりしていない.

2.3 異常金属相の物性

現在の高温超伝導体研究において、異常金属相は最も関心が持たれているテーマの一つで、特に以下に述べる擬ギャップ、スピンギャップの起源に大変関心が持たれている。その起源は高温超伝導発現機構を解明する上で重要な要因であると考えられている。これまでの様々な測定により明らかになってきた通常の金属とは異なる異常金属相の性質、ここでは特に代表的な物性を示す。

2.3.1 角度分解光電子分光

角度分解光電子分光法 (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy、以下、ARPES) はフェルミ面近傍の電子構造を直接観測する測定法の一つである。このARPES測定によって、ややオーバードープからアンダードープにおける試料において既に T_c 以上の温度領域で擬ギャップと呼ばれるギャップ様構造が形成されていることが観測された [12]。この擬ギャップが異常金属相の大きな特徴の一つである。Ding 等は、オーバードープ領域からアンダードープ領域にかけての様々なホールドープ量の $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 単結晶試料を用いて測定を行ない、擬ギャップを観測した [12]。図 2.5 にその結果を示す。縦軸に規格化した光電子放出強度、横軸にフェルミレベルを基準としたエネルギースケールをとった。光電子放出強度は、状態密度とフェルミ分布関数の積に相当する量に相当する量である ($\propto D(E) f_{FD}$)。Ding 等は、オーバードープ試料 (87K、79K)、アンダードープ試料 (83K、10K) の4つについて電子構造を調べた。(a) は、4つの試料について、いずれも常伝導状態の温度領域における分光スペクトルである。オーバードープ試料 (87K、79K) のスペクトルでは E_F における状態密度が大きく、常伝導状態の電子のエネルギー分布は一致している。しかしながら、アンダードープ試料 (83K、10K) のスペクトルは、オーバードープ試料とは一致していない。即ち、 E_F での状態密度および E_F 近傍 (Binding energy = $-0.05 \sim -0.1(eV)$) の光電子放出強度は抑制されており、オーバードープ試料のスペクトルと比較したとき、まるでギャップが開いているように見える (擬ギャップ)。(b) では、87K、79K、83K の試料は超伝導状態であり、これらのスペクトルは良く一致している。また、これらの E_F の状態密度は小さく、また、ギャップ端 (Binding energy $\sim 0.04(eV)$) では発散している。つまり、超伝導エネルギーギャップが開いていることが示されている。一方、10K 試料においては、 $T > T_c$ であるにも関わらず、やはりそのス

ペクトルは(a)のときと同様に、擬ギャップが開いている。

また、Ding等は、1. 擬ギャップが超伝導エネルギーギャップと同じ $d_{x^2-y^2}$ 対称性であること、2. 擬ギャップの大きさが T_c で超伝導エネルギーギャップにつながることを示した。その結果を図 2.6に示す [12]。(a)では、擬ギャップの角度依存性が示されている。フェルミ面に対する角度の定義は挿入図に示され、超伝導エネルギーギャップおよび擬ギャップがいずれも角度 45° で消失しており、 $d_{x^2-y^2}$ 対称性であることが示されている。(b)では、 T_c 以上のある特徴的な温度 T_{pg} で擬ギャップが形成され (図 2.4)、 T_c で超伝導エネルギーギャップにつながっていると示されている。擬ギャップの対称性およびその大きさの温度依存性から、擬ギャップは超伝導エネルギーギャップに非常に類似していることが示された。つまり、異常金属相では超伝導に似た現象が現われている。その解釈として、現在のところインコヒーレントなクーパー対が形成されていると考えられている [13, 14]。しかし、現在のところ、その存在は実験的には未だ検証されておらず、その存在の存否について大変関心が持たれている。一方、正常金属相では擬ギャップの観測はこれまでのところ報告されていない。

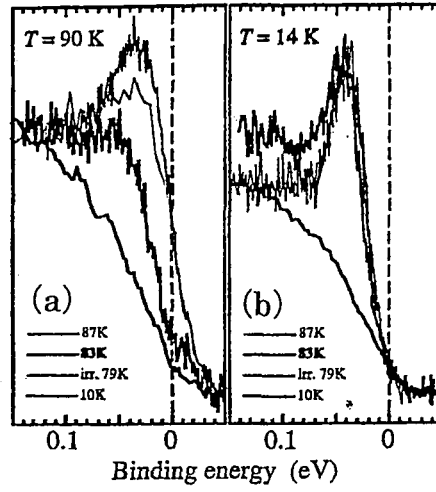


Figure 2.5: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶試料の $(\pi, 0) - (\pi, \pi)$ 方向の角度分解光電子分光スペクトル [12]. 横軸の Binding energy = 0 がフェルミレベル E_F に対応している. 試料は、オーバードープ領域の試料 ($T_c = 87\text{K}$) およびそれに乱れを導入した試料 ($T_c = 79\text{K}$)、アンダードープ試料 ($T_c = 83\text{K}, 10\text{K}$). (a) $T = 90\text{K}$ 、4つの試料は常伝導状態. (b) $T = 14\text{K}$ 、10K 試料のみ常伝導状態.

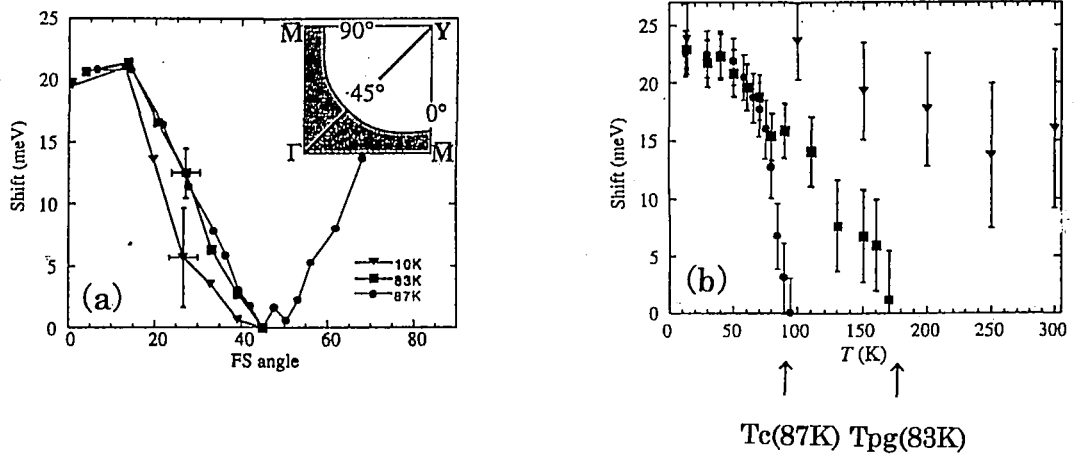


Figure 2.6: 超伝導ギャップおよび擬ギャップの振舞い [12]. (a) 角度依存性. 挿入図はフェルミ面に対する角度を示す. (b) 擬ギャップおよび超伝導ギャップの温度依存性. 試料は、10K ($\blacktriangledown$)、83K ($\blacksquare$)、87K ($\bullet$). オーバードープ試料の超伝導ギャップは、87K で発現している. アンダードープ試料 (83K、10K) の擬ギャップ発現温度 T_{pg} は、それぞれ $\sim 170\text{K}$ 、 300K 以上である.

2.3.2 電気抵抗

電気抵抗の温度依存性においても通常金属との大きな相違が観測される。オーバードープから最適ドープ量にわたる典型的な電気抵抗率の温度依存性を図 2.7に示す [15]。縦軸は電気抵抗率 ρ 、横軸は温度 T である。オーバードープの試料（以下、オーバードープ試料。B ~ D試料）は、温度降下に伴い ρ が減少するが、低温側で通常金属と同様に T^2 依存性（電子-電子散乱の寄与）を示している。しかしながら、最適ドープ量のA試料は低温部に至っても T 依存性を示す。通常金属における低温での電気抵抗率の温度依存性は T^2 依存性を示すことを考慮すると、明らかに異なる温度依存性を示している。

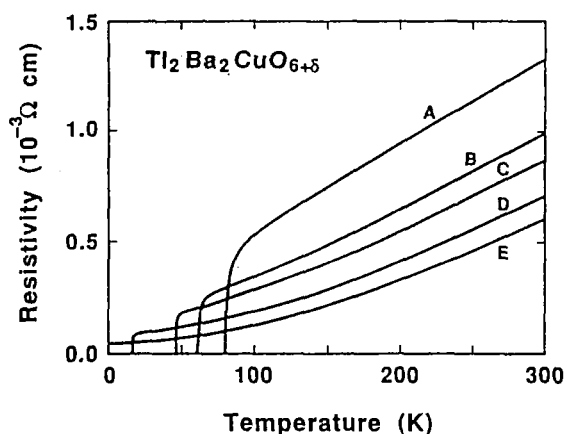


Figure 2.7: $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ の電気抵抗率の温度依存性 [15]. A ~ E 試料の各酸素量 δ は、0.01、0.03、0.05、0.08、0.10. E 試料は、ホールドープ量過剰のため非超伝導試料である。

2.3.3 ホール抵抗

ホール抵抗においても、通常金属との大きな相違が観測される。高温超伝導体におけるホール抵抗は顕著な温度依存性を示し、それはホールドーピング量に依存する。代表的な例として、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系のホール抵抗の温度依存性を図 2.8に示す [16]。縦軸はホール抵抗 R_H 、横軸は温度 T をとった。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ では、最適ドーピング量 $x = 0.08$ を境にして、アンダードーピング ($x = 0.04, 0.06$) とオーバードーピング ($x = 0.10, 0.12, 0.15$) に区別される [17]。オーバードーピング試料のホール抵抗は高温側 ($T > 500K$) では一定値をとり、低温側 ($T < 500K$) では弱い温度依存性を示している。しかしながら、アンダードーピング試料ほど、高温側から強い温度依存性を示し、温度降下と共に著しく増大している。通常金属ではホール抵抗は、次式に示されるように温度依存性は示さない。

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (2.3)$$

ここで、 n は単位体積あたりの電子密度、 e は電子素量である。特にアンダードーピング領域の試料（以下、アンダードーピング試料）のホール抵抗の温度依存性は通常金属とは著しく異なっていることがわかる。

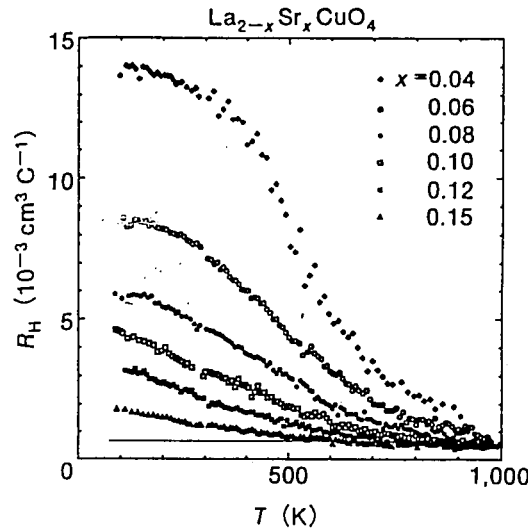


Figure 2.8: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 系のホール抵抗の温度依存性 [16]. $x = 0.08$ が最適ドーピング量.

2.3.4 中性子散乱

異常金属相の大きな特徴は、 E_F 近傍における擬ギャップの存在であることを述べたが、中性子散乱測定から観測されるスピン系においてもギャップ様構造が観測されている [18]。スピングャップもまた異常金属相の大きな特徴の一つである。 $YBa_2Cu_3O_{6.69}$ ($T_c = 59K$) におけるデータを図 2.9 に示す。この試料は異常金属相側の試料である。縦軸が中性子散乱強度、横軸が励起エネルギーである。中性散乱強度は励起されるスピンの数に比例する。図 2.9 によると、 $T = 250K$ 、 $150K$ における常伝導状態では、励起エネルギーに比例してスピンが励起されている。一方、 $T = 5K$ の超伝導状態では、低エネルギー領域のスピン散乱強度が減少しており、あたかもギャップが生じている様に観測されている。このギャップ構造は、超伝導状態ではコヒーレントなスピン一重項が形成されており、これに有限なエネルギーを与えなければスピンが励起されないことを示している。しかしながら、 $75K$ での常伝導状態のスペクトルにおいても、低エネルギー領域のスピン励起数が減少し、 $T = 5K$ の場合と非常によく似たギャップ様構造が形成されている。このギャップ様構造をスピングャップと呼ぶ。スピングャップは、 $75K$ において、スピン系は超伝導状態と似た状態にあること、即ち、スピン一重項状態がインコヒーレントではあるが、既に形成されていることを示唆している。スピングャップはある特徴的な温度 T^* 以下で出現することが明らかになっている (図 2.4)。一方、正常金属相ではスピングャップは観測されていない。尚、スピングャップと先述した擬ギャップが同じ温度で出現するか否かはまだはっきりしていない。

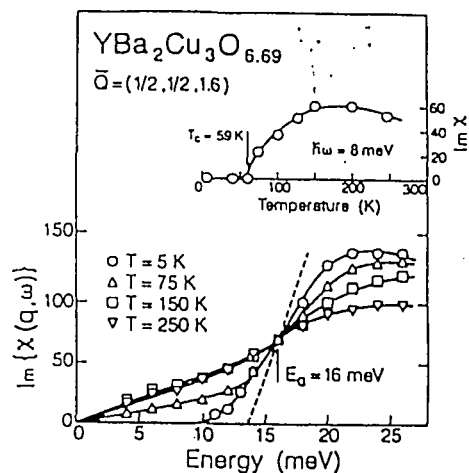


Figure 2.9: $YBa_2Cu_3O_{6.69}$ ($T_c = 59K$) の中性子散乱 [18].

2.3.5 核磁気共鳴

核磁気共鳴の測定においても、中性子散乱と同様にスピンの情報を得ることが出来る。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の核磁気共鳴(^{63}Cu)の実験結果を図 2.10に示す [19]。縦軸に核磁気緩和率 $(TT_1)^{-1}$ 、横軸に温度 T をとった。すべてのドーブ領域で温度降下と共に $(TT_1)^{-1}$ は増大し、 $T \sim T_c$ で極大をもつ。アンダードーブほど温度依存性は顕著である。一方、通常金属の $(TT_1)^{-1}$ は温度依性を示さず一定値をとることが知られている。ここでNMRの緩和率 $(TT_1)^{-1}$ は、スピンの動的磁化率 $\chi(q, \omega)$ との間に以下の比例関係がある。

$$(TT_1)^{-1} = \sum_q F(q) \text{Im}\chi(q, \omega) / \omega |_{\omega \rightarrow 0} \quad (2.4)$$

ここで、 $F(q)$ は注目する原子核が結晶格子の単位胞の中のどこにいるかで決まる因子である。 Cu 核については $q \sim (\pi, \pi) \equiv Q$ からの寄与が大きい。つまり、式 (2.4) からわかるように、 $(TT_1)^{-1}$ が低エネルギー領域($\omega \rightarrow 0$)でのスピン揺らぎのスペクトルによって決まることから、極大を示す温度 T_{max} から低温ではスピンの励起にギャップが出現しているように見える。そのため、この現象もスピンギャップと呼ばれる。

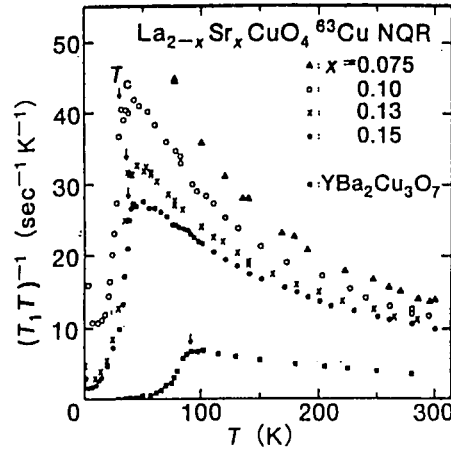


Figure 2.10: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の ^{63}Cu における縦緩和率 $(TT_1)^{-1}$ の温度依存性 [19].

2.3.6 超伝導ギャップ

超伝導ギャップは、クーパー対の結合の強さを知る上で重要な物理量である。様々な測定法（光電子分光、ラマン分光、トンネル分光、NMR等）から、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 、 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ 等の超伝導ギャップの大きさが正常金属相側から異常金属相側にかけて求められ、両相の特徴が確認されている。それらをまとめたのが図 2.11 である [20]。(a)では縦軸を T_c^{max} で規格化した温度 T/T_c^{max} 、横軸は最適ドーブ量で規格化したホールドーブ量 p/p_0 をとった。 T_c および T_{pg} は、図 2.4 と同様に、それぞれドーム型、ホールドーブ量減少と共に増大する依存性を示している。また、(b)では縦軸を超伝導ギャップの大きさと $k_B T_c$ 、 $k_B T_{pg}$ の比 $2\Delta_0/k_B T_c$ 、 $2\Delta_0/k_B T_{pg}$ を示した。ここで、 Δ_0 は $T \ll T_c$ における超伝導エネルギーギャップの大きさである。ここでは、特に $2\Delta_0/k_B T_c$ について述べる。オーバードープからアンダードープに移るにしたがって、 $2\Delta_0$ の値は $5k_B T_c$ から $15k_B T_c$ へと増大している。他方、弱結合極限の d 波超伝導体の平均場近似における $2\Delta_0$ の値が理論的に求められていて [21, 22]、その値は

$$2\Delta_0 = 4.3k_B T_c \quad (2.5)$$

である。最適ドーブ量から十分離れたオーバードープにおける $2\Delta_0$ は平均場近似の値と良い一致を示している。一方、ややオーバードープからアンダードープにかけてのそれは、平均場近似の値から次第にずれてゆき、遂には $15k_B T_c$ もの強結合になっている。ここで、クーパー対のコヒーレンス長 ξ と Δ_0 の間には次のような関係がある [1]。

$$\xi \propto E_F/\Delta_0 \quad (2.6)$$

この関係から、正常金属相側では弱結合的であるため、クーパー対のコヒーレンス長は長く、BCS型超伝導体のようにクーパー対は空間的に重なり合うことが期待される（図 2.12）。一方、異常金属相側の強結合のときにはコヒーレンス長は短く、あたかもクーパー対は分子（ボソン）のように振る舞うことが予想される（図 2.12）。したがって、超伝導相転移において、前者ではBCS型超伝導体において観測されるような、クーパー対が形成された瞬間にボーズ凝縮する対凝縮、後者では 4He の超流動のようなボーズ凝縮が起きると考えられる [23]。この推測は、先述した様々な測定結果から得られた描像、即ち、正常金属相においてはフェルミ液体的であること、異常金属相においてインコヒーレントなクーパー対の形成が示唆されていることと矛盾しない。しかし、現在のところ、

対凝縮およびボーズ凝縮の描像が妥当か否かは実験的には確立されていない。

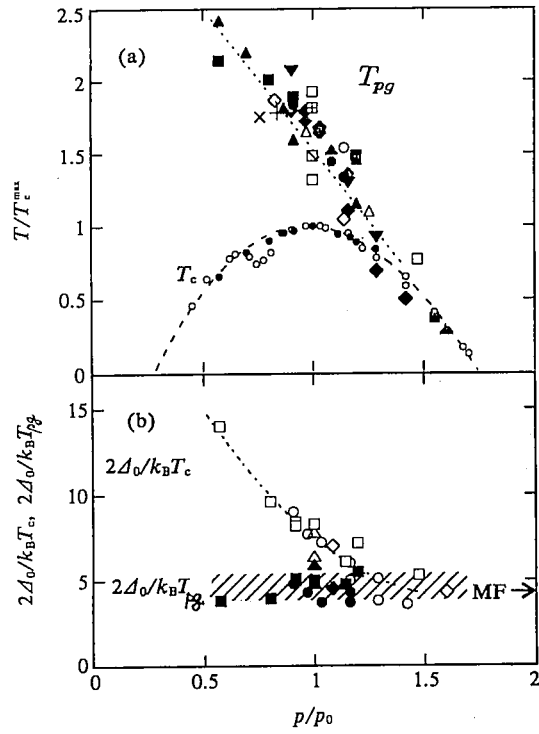


Figure 2.11: (a) T_c , T_{pg} のホールドーピング量依存性. (b) 超伝導ギャップのホールドーピング量依存性 [20].

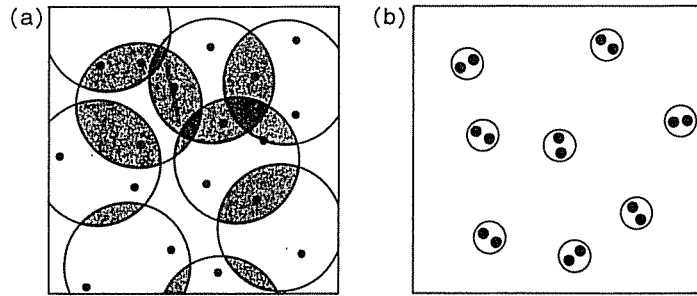


Figure 2.12: クーパー対の広がり. (a) 弱結合. (b) 強結合.

2.3.7 まとめ

以上のように異常金属相の代表的な実験結果を示した。異常金属相では擬ギャップ、スピニングギャップの存在が大きな特徴である。擬ギャップと超伝導ギャップとの類似性から、インコヒーレントなクーペー対が形成されていることが示唆されている。また、スピニングギャップにおいても、超伝導状態でのスペクトルとの類似性から、インコヒーレントなスピニング一重項の形成が示唆されている。さらに、電気抵抗、ホール抵抗の温度依存性においても、通常金属とは異なり、非フェルミ液体的な描像が示された。それに対して、正常金属相ではフェルミ液体的な描像が示された。

他方、超伝導エネルギーギャップの測定結果から、正常金属相側において $2\Delta_0$ はd波超伝導体の平均場近似の値に良く一致すること、また、異常金属相において、それは強結合的であり、クーペー対はボソンのことが予想されることから、凝縮の型は、前者は対凝縮的、後者はボーズ凝縮的であると推測される。この凝縮の描像は、異常金属相において擬ギャップおよびスピニングギャップから示唆されているインコヒーレントなクーペー対の形成の描像と矛盾しない。

実際に常伝導状態の両相から超伝導相へと相転移した場合、特に異常金属相からの超伝導相転移において、インコヒーレントなクーペー対の存在が反映された凝縮が起きるか否か、実験的に明確にすることは極めて重要である。

2.4 比熱異常と電子対波の対称性

相転移における比熱異常は、以下の点において極めて重要な意味を持つ。第一に観測する相転移が1次であるか、2次であるか決定できる。超伝導相転移は電子系で起きる2次相転移であることが知られている。2次相転移を反映した比熱異常の振る舞いを実験的に調べるのが重要となる。第二に相転移の臨界点近傍の比熱異常の温度依存性から、その相転移の揺らぎの情報と臨界指数が得られ、相転移の型が決定できる。したがって、正常金属相および異常金属相からの超伝導相転移において凝縮の型を調べるためには、比熱異常の測定は大変直接的な方法である。他方、平均場近似が成立するときの超伝導相転移において、比熱異常の大きさには、電子対波および超伝導エネルギーギャップの対称性が反映されることが知られている [24, 25, 26, 27]。この節では、平均場近似が成立するときの比熱異常について述べ、比熱異常と相転移の関連は次節で述べる。

まず、電子対波の対称性について述べる。超伝導相転移において、形成された電子の対は電子対またはクーパー対と呼ばれ、その電子対の波動関数が電子対波である。この電子対波は、軌道波動関数とスピン関数の積で表わされ、パウリの原理から、2個の電子の入れ替えについて反対称でなければならない [28]。したがって、その要請から、スピン関数が反対称な一重項スピン関数（電子対が一重項）の場合、軌道波動関数はそれぞれ偶関数（s波対称性（方位量子数 $l=0$ ）またはd波対称性（ $l=2$ ））であり、スピン関数が対称な三重項スピン関数（三重項）である場合は奇関数（p波対称性（ $l=1$ ）、f波対称性（ $l=3$ ））となる。電子間には中心力（引力相互作用）が働いているため、軌道波動関数は球面波動関数で表現される。一般に電子対波の対称性は軌道波動関数の対称性と一致する。

このとき、電子間に作用する引力相互作用 V の行列要素 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ は、以下のように表わされる [28]。

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} | V | \mathbf{k}', -\mathbf{k}' \rangle \quad (2.7)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} V_l(|\mathbf{k}|, |\mathbf{k}'|) Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}}) Y_l^{-m}(\Omega_{\mathbf{k}'}) \quad (2.8)$$

ここで、 V_l は引力相互作用の強さ、 $Y_l^m(\Omega_{\mathbf{k}})$ は球面調和関数である。 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ の対称性は、球面調和関数である軌道波動関数の対称性で表わされる。

電子対波の形成により、 k -空間において異常は超伝導エネルギーギャップが形成され

る。次に、電子対波と超伝導エネルギーギャップ $\Delta_{\mathbf{k}}$ の関係について述べる。 $\Delta_{\mathbf{k}}$ は次式で表わされる [28]。

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \quad (2.9)$$

ここで、 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ は式 (2.8) であり、 $E_{\mathbf{k}'}$ は

$$E_{\mathbf{k}'} = ((\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)^2 - \Delta_{\mathbf{k}'}^2)^{1/2} \quad (2.10)$$

である。ここで、 μ はフェルミエネルギーである。式 (2.9) で示されているように、超伝導エネルギーギャップは、 $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ と同一の対称性を有する。

以上において、電子対波および超伝導エネルギーギャップの対称性は、球面波動関数の対称性に依存することを示した。以下において、平均場近似が成立する場合において、比熱異常ではこれらの対称性がどのように反映されるか議論する。

まず、BCS型超伝導体における比熱異常を議論する。超伝導相転移における比熱異常は、電子比熱において評価される。比熱異常が T_c における超伝導ギャップが開いたときの電子系のエネルギー減少量の温度の1次微分量に相当する量である。この電子系のエネルギー減少量には、以下に述べるように電子の状態密度を通じ、超伝導エネルギーギャップの対称性が反映される。

BCS型超伝導体は、電子対波がs波対称性であるのでs波超伝導体と呼ばれる (図 2.13(a))。一方、 k -空間では、フェルミ面を挟んで 2Δ の有限な大きさの超伝導エネルギーギャップが開き、その大きさは等方的である (図 2.13(b))。超伝導エネルギーギャップは、 T_c で著しく急激に開く (図 2.13(c))。そのとき、状態密度のエネルギー依存性において、s波対称性を反映し、図 2.13(d) の様にフェルミレベルを挟んで 2Δ の有限な超伝導ギャップが開き、そこに存在した全ての状態はギャップに押しのけられ、ギャップ端 ($E_F \pm \Delta$) で発散する。したがって、超伝導ギャップが開いたとき、押しのけられた状態密度の分だけ電子系のエネルギーが下がる。このようにして観測される比熱異常は、 T_c における比熱のとびの大きさ ΔC と T_c における常伝導状態の電子比熱 γT_c の比 $\Delta C/\gamma T_c$ で表現される。ここで、 ΔC は

$$\Delta C = N(0) \left(-\frac{d\Delta^2}{dT} \right) \Big|_{T=T_c} \quad (2.11)$$

で表わされる [1]。ここで、 $N(0)$ は1スピン当たりのフェルミ面の状態密度、 Δ は超伝導エネルギーギャップである。著しく急激な Δ の温度依存性のために、 T_c で比熱異常は垂直に立ち上がる。

また、 γ は電子比熱係数であり、次式で表わされる。

$$\gamma = \frac{2}{3}\pi^2 k_B^2 N(0) \quad (2.12)$$

BCS型超伝導体の場合、 $\Delta C/\gamma T_c$ の値は

$$\Delta C/\gamma T_c = 1.43 \quad (2.13)$$

である (図 2.15(a)) [1]。また、 $T \ll T_c$ における電子比熱の温度依存性は、s 波対称性の超伝導エネルギーギャップを反映して、以下に示すように指数関数的である。

$$C_{el} \propto \exp\left(-\frac{\Delta_0}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

BCS型超伝導体において、 $\Delta C/\gamma T_c$ と $T \ll T_c$ における電子比熱の温度依存性は実験で確認されている。

次に d 波超伝導体について考える。d 波超伝導体では、電子対波は d 波対称性で (図 2.14(a))、これに対応して、d 波対称性の超伝導エネルギーギャップを示す [29]。それにはフェルミ球に一周して線状に接して消失する部分がある (図 2.14(b))。図 2.14(b)には、5つある d 波対称性のうち、典型的な例として $d_{x^2-y^2}$ 対称性を示した。ここでは、ギャップは赤道部分で線状に消失している。このように超伝導エネルギーギャップが線状に消失することをラインノード (line node) と呼ぶ (ラインノード近傍は低エネルギー励起に対して大変敏感で、容易に準粒子が生じる)。超伝導エネルギーギャップが開いたとき、状態密度で描写すると、ラインノードを反映して、ギャップ内に状態密度が残る (図 2.14(c))。したがって、d 波超伝導体では、ギャップ内状態密度が存在するため、定性的に考えたとき、s 波超伝導体と比較すると電子系のエネルギー減少量は小さい。この結果、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ を BCS 型超伝導体と比較したときに相違が現われると考えられる。また、 $T \ll T_c$ における電子比熱の温度依存性においても d 波対称性を反映し (ラインノード)、 T^2 依存性を示す (詳細は付録 A 参照)。BCS 型超伝導体のそれ (式 (2.14)) とは異なる温度依存性を示す。この温度依存性は $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ の電子比熱の温度依存性において報告されている [30]。

Sun と Maki は、d 波超伝導体の比熱異常の大きさを平均場近似で計算した [27]。彼らは、さらに比熱異常における不純物効果についても計算した。それによると、クリーン極限においても $\Delta C/\gamma T_c = 0.95$ で、s 波超伝導体のそれ (1.43) よりも小さいことを示した (図 2.15(b))。また、少量の非磁性不純物を含むときは、s 波超伝導体では $\Delta C/\gamma T_c$ の

値は変化しないことが知られているが、d波超伝導体ではラインノードを反映して、その値は減少することが計算結果から示された。不純物濃度の大きさをパラメータとして電子比熱の振る舞いが調べられた (図 2.16(a))。ここで不純物は、磁性および非磁性不純物の両者を指す。縦軸は電子比熱、横軸は T_{c0} で規格化した温度 T/T_{c0} である (T_{c0} はクリーン極限のときの T_c)。ここで Γ/Δ_{00} は不純物パラメータと呼ばれる。 Γ は

$$\Gamma = \frac{n_i}{\pi N(0)} \quad (2.15)$$

で定義される。ここで、 Δ_{00} はクリーンな極限での超伝導エネルギーギャップの大きさ、 n_i は不純物濃度である。不純物パラメータ Γ/Δ_{00} の具体的な物理的描像について説明する。 Γ/Δ_{00} は、式 (2.15) の定義により、

$$\frac{\Gamma}{\Delta_{00}} = \frac{n_i}{\pi} \cdot \frac{1}{N(0)\Delta_{00}} \quad (2.16)$$

である。分母の $N(0)\Delta_{00}$ は、図 2.17(a) に示したようにギャップ内に存在する状態数である。ここで d 波超伝導体に不純物を加えた場合を考える。超伝導エネルギーギャップのラインノード近傍は不純物による低エネルギー励起に対して容易に準粒子が生じ、状態密度の図 2.17(b) の様にギャップ内に状態が復活する。斜線で示した面積は不純物量 n_i に比例した状態数を表わす。これを N' と表わすと、式 (2.17) は

$$\frac{\Gamma}{\Delta_{00}} \propto \frac{N'}{N(0)\Delta_{00}} \quad (2.17)$$

となり、復活した状態数とギャップ内状態数の比となる。これが不純物パラメータの物理的描像である。したがって、不純物が存在する場合、最初から準粒子の状態が生じているため、ギャップが開いたとき、減少する状態は少なく、その結果 ΔC は小さくなる。

不純物パラメータの増加に伴い、 T_c と ΔC の大きさは減少している。図 2.16(b) は (a) を描き直したもので、横軸は各不純物パラメータのときの T_c で規格化した温度 T/T_c である。不純物量の増加と共に ΔC および $\Delta C/\gamma T_c$ は急激に減少する。不純物量 $\Gamma/\Delta_{00} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ のとき、 $\Delta C/\gamma T_c = 0.95, 0.74, 0.54, 0.35$ である。

実際に高温超伝導体の比熱異常の大きさを観測することで、 $\Delta C/\gamma T_c$ の値を求め、それが d 波対称性を反映しているか否か、実験的に確立することに関心が持たれたが、高い T_c に起因して、実験的に決定することが出来なかった。これは格子比熱の寄与が大きく、正確に電子比熱を評価することが極めて困難で、 $\Delta C/\gamma T_c$ における γ の値を正確に求められなかったことによる。一方、BCS 型超伝導体では、 $\Delta C/\gamma T_c$ を容易に求めることができ

る。その理由は以下の通りである。BCS型超伝導体（例えば、Al）では、 $\Delta C/\gamma T_c$ を求めるために $T_c(1.1K)$ を挟んだ温度領域で比熱測定を行なう。この温度領域では、デバイ温度 $\Theta_D(428K)$ よりも十分に小さい条件 ($T_c \ll \Theta_D$) が満たされていることから、格子比熱はデバイの T^3 法則に従う。したがって、BCS型超伝導体の $T > T_c$ における低温比熱 C は

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (2.18)$$

で表わされる。第1項目は電子比熱、第2項目は格子比熱である。BCS型超伝導体の電子比熱は次のようにして求められる。低温比熱を C/T vs. T^2 でプロットしたとき、傾き β および切片の γ から、測定温度領域における格子比熱と $T > T_c$ における電子比熱を分離する。次に C から βT^3 を差し引くことで測定温度領域における電子比熱を求めることができる。このようにBCS型超伝導体では容易に電子比熱が評価することができる。しかしながら、式 (2.18) から、測定温度領域が高くなる程、 C に対して格子比熱 ($\propto T^3$) の寄与が支配的になり、正確な電子比熱を求めることが困難になる。したがって、電子比熱を正確に評価するためには、出来るだけ低温領域で比熱測定を行なうことが要求される。

一方、高温超伝導体（例えば、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ 、 $T_c \sim 90K$ 、 $\Theta_D \sim 280K$ ）では、 $T_c \ll \Theta_D$ の条件は満たされず、 T_c 近傍の領域の格子比熱の温度依存性は極めて複雑である。実際、比熱 C は式 (2.18) で表わされず、且つ、そのような高温では C に対して格子比熱の寄与がほとんどであり ($\sim 99\%$)、電子比熱の寄与は極めて小さい ($\sim 1\%$)。これまで高温超伝導体の電子比熱を求めることは極めて困難であったため、 γ 、 $\Delta C/\gamma T_c$ を求め、に d 波超伝導体が反映されるか否か実験的に求めることが出来なかった。本論文の第4章で示す様に、本研究において初めてその値を求めることができた。

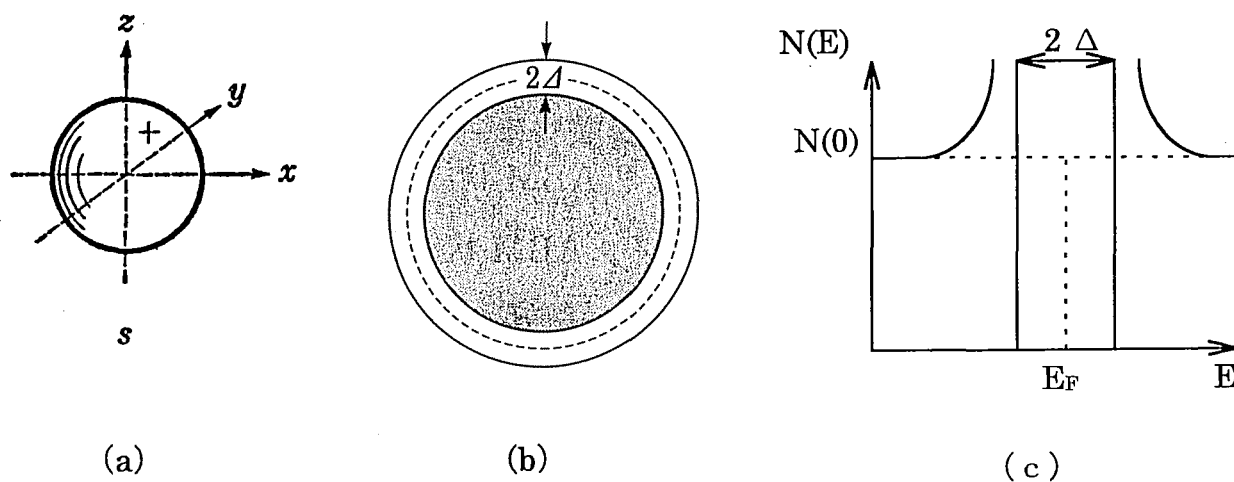


Figure 2.13: s波超伝導体. (a) 実空間の相対座標での電子対波（クーパー対）、(b) k -空間での超伝導エネルギーギャップ、(c) 超伝導エネルギーギャップの温度依存性、(d) 状態密度. 超伝導エネルギーギャップは等方的である.

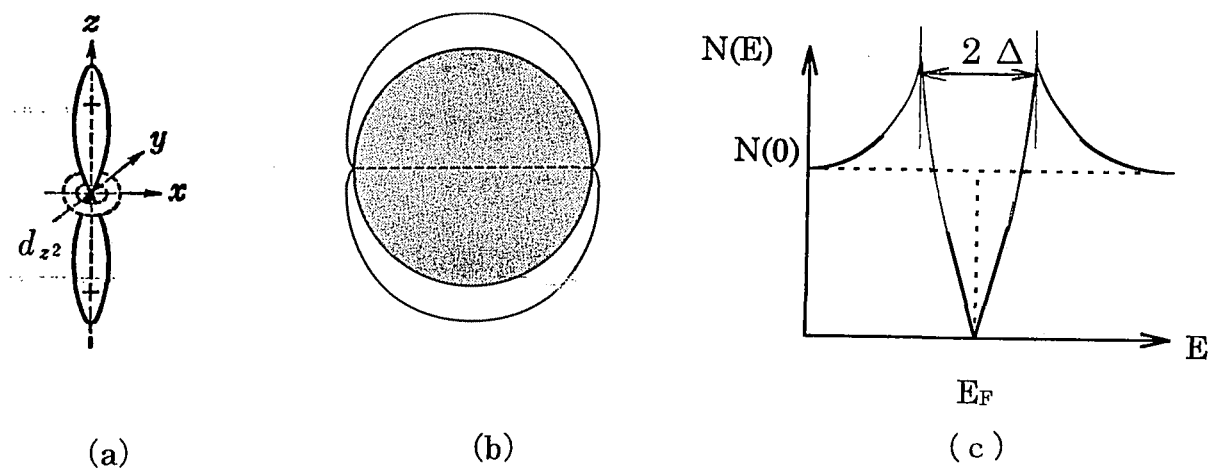


Figure 2.14: d波超伝導体. (a) 電子対波（ d_{z^2} 対称性）、(b) 超伝導エネルギーギャップ、(c) 状態密度. 超伝導エネルギーギャップはフェルミ球の赤道部分で消失している（ラインノード）.

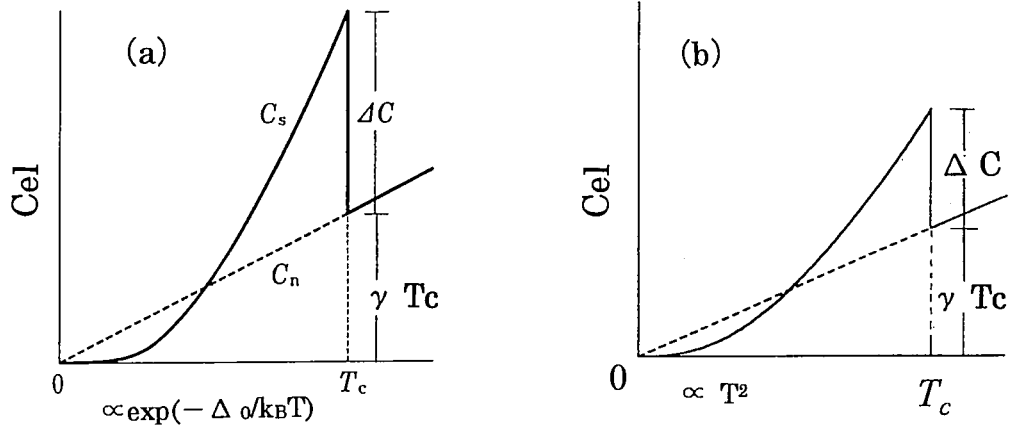


Figure 2.15: 超伝導相転移における比熱異常. 縦軸は電子比熱 C_{el} 、横軸は温度 T . C_s は超伝導状態のときの温度依存性. C_n は磁場をかけて超伝導を壊して常伝導状態にしたときの温度依存性. (a) s 波超伝導体 [1]. T_c において $\Delta C/\gamma T_c = 1.43$ 、 $T \ll T_c$ において $C_{el} \propto \exp(-\Delta_0/k_B T)$. (b) クリーン極限における d 波超伝導体 [27]. $\Delta C/\gamma T_c = 0.95$ 、 $T \ll T_c$ において $C_{el} \propto T^2$.

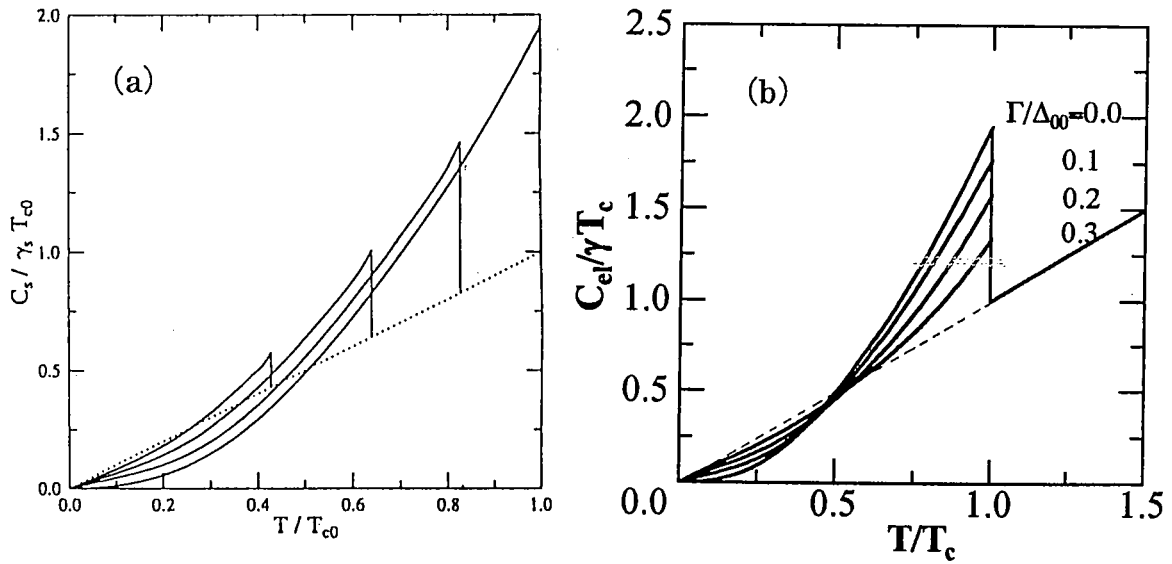


Figure 2.16: 様々な不純物濃度のときの d 波超伝導体の電子比熱の温度依存性 [27]. 縦軸は γT_c または γT_{c0} で規格化された電子比熱、横軸は T_{c0} または T_c で規格化された温度. 点線は常伝導状態のときの温度依存性. (a) では不純物量と共に T_c も降下し、 ΔC も減少していることがわかる. (b) 各濃度の T_c で規格化した C_{el} の温度依存性. $\Gamma/\Delta_{00} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ のとき、 $\Delta C/\gamma T_c = 0.95, 0.76, 0.57, 0.34$.

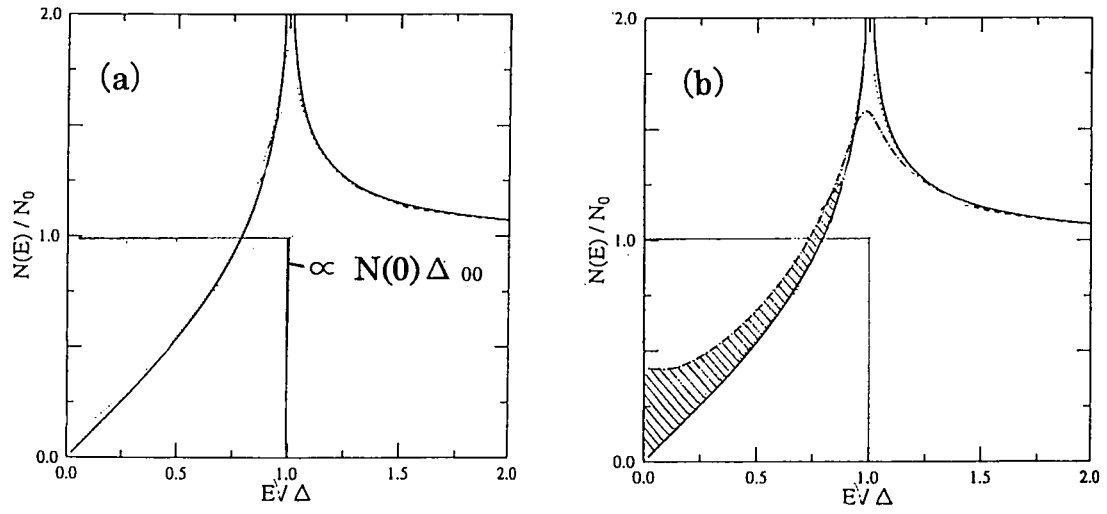


Figure 2.17: 不純物パラメータの物理的描像. (a) クリーン極限 ($\Gamma/\Delta_{00} = 0.0$). $N(0)\Delta_{00}$ はギャップ内にある状態数である. (b) 不純物が存在する場合 ($\Gamma/\Delta_{00} = 0.1$). 低エネルギー励起により準粒子が生成され、状態が復活している.

2.5 臨界領域における比熱異常

前節で述べたように、超伝導相転移に伴う比熱異常の温度依存性から、相転移（凝縮）の型を決定できる。

相転移の型は次のような温度依存性で区別されることが知られている [31, 32, 33, 34, 35]。

(i) 平均場が成立する場合：

T_c で相転移が起き、Ginzburg-Landau 方程式（GL 方程式）、またはさらに小さなガウス揺らぎを含んだ描像で記述される（詳細は付録B参照）。バルクのBCS型超伝導体の相転移（対凝縮）がこれに該当する。温度依存性は

$$C_{FL} = \begin{cases} C^+|t|^{-\alpha} & (T > T_c) \\ C^-|t|^{-\alpha} + a\gamma T_c(1 + bt) & (T \leq T_c) \end{cases} \quad (2.19)$$

(ii) 平均場が成り立たない場合：

本研究では、次の3つの種類に大別した。

1. $|t|^{-\alpha}$ 型：一般的な相転移の型。 T_c 近傍の温度依存性は

$$C_{FL} \propto |t|^{-\alpha} \quad (2.20)$$

ここで、 C_{FL} は比熱異常、 α は比熱の臨界指数、 t は次式の様に T_c でスケールした温度である。

$$t \equiv \frac{(T - T_c)}{T_c} \quad (2.21)$$

2. 対数発散型： α の値が極めて小さいときの一つの極限。温度依存性は

$$C_{FL} \propto -\ln|T - T_c| \quad (2.22)$$

2次元イジングモデルの比熱異常がこれに当たる。

3. カスプ型特異性： $|t|^{-\alpha}$ の α の値が極めて小さいときのもう一つの極限。温度依存性は

$$C_{FL} = C_0 - C^\pm|t|^{-\alpha} \quad (2.23)$$

3次元XYモデル、3次元ハイゼンベルクモデルの比熱異常がこれに当たる。また、 $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ の比熱異常でカスプ型特異性の解析が行なわれ、求められた α および C^+/C^- が 4He の超流動（ボーズ凝縮）の値に近いことが報告されている [36]。

正常金属相および異常金属相からの超伝導相転移において相転移の型を決定するためには比熱異常の温度依存性の種類および α を求め、その解析の妥当性を議論した上で、相転移の型の議論しなければならない。

2.6 本研究の目的

以上で述べたように、高温超伝導体では、異常金属相における超伝導相転移において、インコヒーレントなクーパー対の存否を反映した凝縮が起きているか否か大変関心が持たれている。

そのような背景のもとで、研究目的は以下のように要約される。

1. 超伝導相転移の比熱異常において、d波超伝導体の特徴を明らかにすること。および、
2. 正常金属－超伝導相転移と異常金属－超伝導相転移における比熱異常から、相転移の型を明らかにすることを通じ、インコヒーレントなクーパー対の存在を調べることである。

そこで、本研究の目的を達成するためには、数多く存在している高温超伝導体からどの物質を選択するかは極めて重要な問題である。本研究で用いる試料は以下の条件、

1. 異常金属相から正常金属相にわたる広範囲なホール量で試料が作製できること、
2. ホール量を変化させても、構造相転移が起きないこと、
3. 電子比熱を正確に評価するために T_c が低くなければならないこと、

を満たしている必要がある。

本研究では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ を選択した。

Chapter 3

実験

3.1 試料の作製

良質な単相の Bi2201 の比熱測定用多結晶試料の作製を目的として試料作製を行った。超伝導試料は、1. 原料根作製、2. 仮焼及び本焼、3. Ar アニールの過程を経て作製された。

3.1.1 原料根作製

試料の組成は $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_y$ である。多結晶試料を作製するために、原料根を作製した。原料根とは、試料を作製する上で複数の出発物質を混合したものである。Bi:Pb:Sr:Cu のモル比が 1.8:0.3:1.9:1 で、1 回分の原料根が 10 g となるように以下の試薬を混合した。

Bi_2O_3 (99.99% 添川理化学株式会社)	4.9269g
PbO_2 (99.999% 添川理化学株式会社)	0.8431g
SrCO_3 (99.99% 添川理化学株式会社)	3.2954g
CuO (99.99% 添川理化学株式会社)	0.9345g

秤量においては、電子天秤 (sartorius 社製 Sartorius handy.H51) を用いた。これらの試薬は量の少ないものから秤量し、メノウ乳鉢に入れる。混合に於いては試薬が飛び散らないように特級メタノールを適量加えてから約 2 時間混合を行った。乳鉢を 1 晩放置してメタノールを蒸発させ、更にメタノールを完全に蒸発させる為、混合物をアルミナボート (ニッカトー社製アルミナボート 5B) に入れて電気炉 (眞山製作) で空気中で 500 度で 10 時間加熱して乾燥させた。電気炉運転の設定を図 3.1 に示す。

3.1.2 仮焼及び本焼

本研究では多結晶試料を固相反応法により作製した。試料は原料根から仮焼、本焼と呼ばれる2段階の固相反応を経て作製された。作製された試料の質はこの2段階の固相反応における反応条件に依存する。

まず、ボートに詰めて乾燥させた原料根をもう一度良く混合してからボートに詰め直し、空气中で仮焼を行った。仮焼を終えた時点で原料根は焼結体になる。次にこれをメノウ乳鉢でよく粉砕し、細かい粉末にした。そして、この粉末を手動プレス機（理研機器社製, ポンプ;P-16B、シリンダー;S04-70）で圧力をかけ、 $13\phi \times$ 厚さ約1mmのペレットに作製した。最後に空气中でペレットの本焼を行った。仮焼と本焼のそれぞれのあとには試料を評価するためにX線回折を行った（マックサイエンス社製MPX³X線回折装置）。

X線測定条件

測定方法：デバイ・シェラー法

線源：CuK α 1($\lambda = 1.5405\text{\AA}$)

管電圧：50.0 KV

管電流：30.0 mA

モノクロメータ：使用

サンプリング幅：0.010deg

走査速度：2.000deg/min

本研究においては良質な単相の多結晶試料を作製するため、様々な反応条件において多結晶試料を作製し、最適な反応条件を求めた。

本研究で求めた試料作製の最適反応条件は以下である。

仮焼：815°C、8時間

ペレット整形：圧力1000(kgf/cm²)を5分間加える。

本焼：840°C、30時間

このときの電気炉運転の設定を図 3.2に示す。

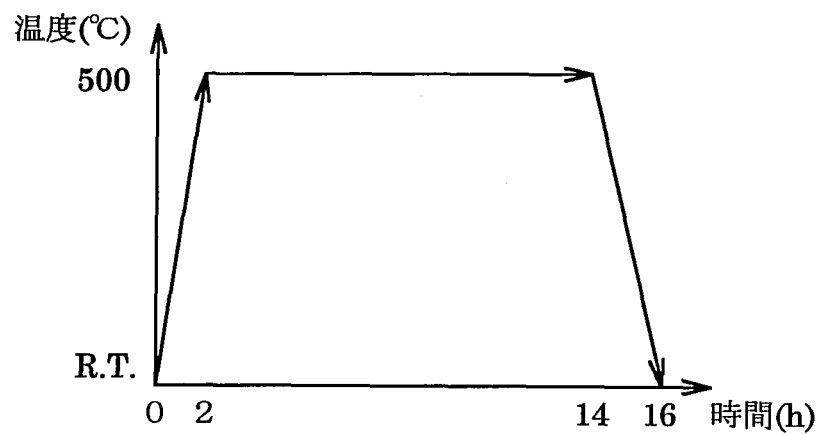


Figure 3.1: メタノール強制蒸発時の電気炉運転条件.

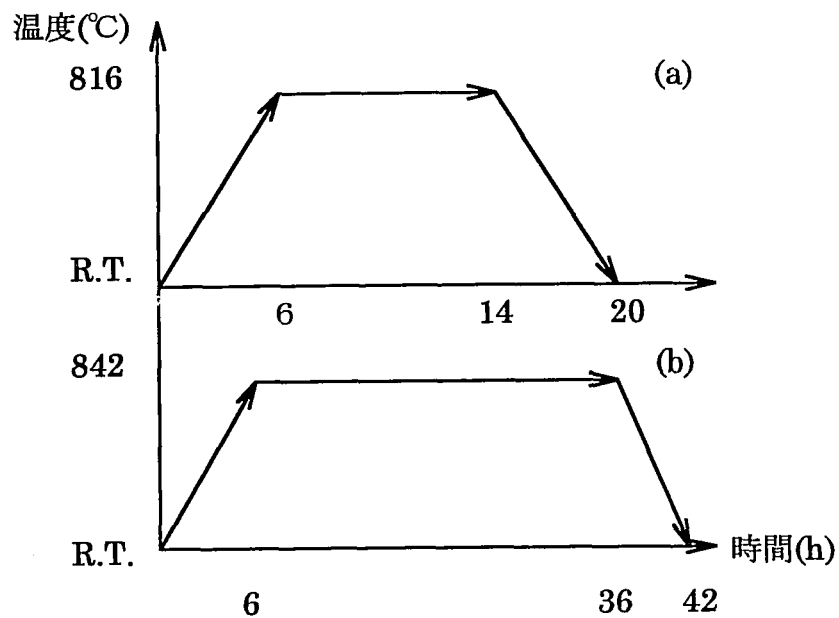


Figure 3.2: 固相反応時の電気炉運転条件. (a) 仮焼、(b) 本焼.

3.1.3 ホールドーピング量制御 (Ar アニール)

正常金属相側、異常金属相側の超伝導試料の作製を目的として、多結晶試料のホールドーピング量制御を行った。試料のホールドーピング量制御は高純度 Ar ガスでアニール (Ar アニール) することで行なうことが出来る [37]。 $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}CuO_y$ における Ar アニールでは、電気炉中に高純度 Ar ガスを流しながら試料を加熱し結晶中の酸素を抜いて、ホールドーピング量を制御する。アニール温度とアニール時間が制御パラメータとなる。

Ar アニールを行なう際は、予めアニールに用いる専用電気炉を空焼きした。炉心管内壁に吸着している不純物ガスを出来る限り除去するためである。その後、Ar アニールを行なった。本研究では、アニールを $450^{\circ}C$ 、 $470^{\circ}C$ 、 $600^{\circ}C$ の 3 つの温度、5 ～ 700 時間で行い、試料を作製した。電気炉空焼き、Ar アニールを行った設定を図 3.3、3.4、3.5 に示す。

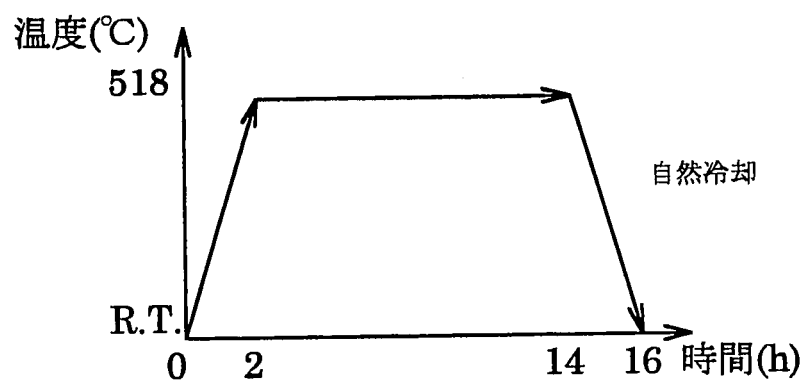


Figure 3.3: アニール専用電気炉の空焼き条件.

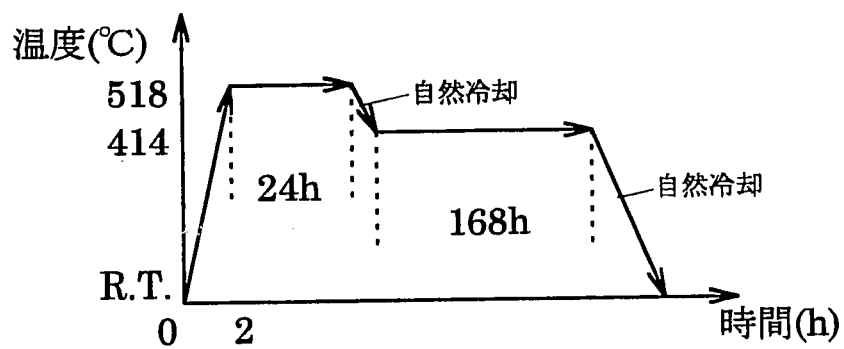


Figure 3.4: Ar ガスアニールの電気炉運転条件 (450°C) .

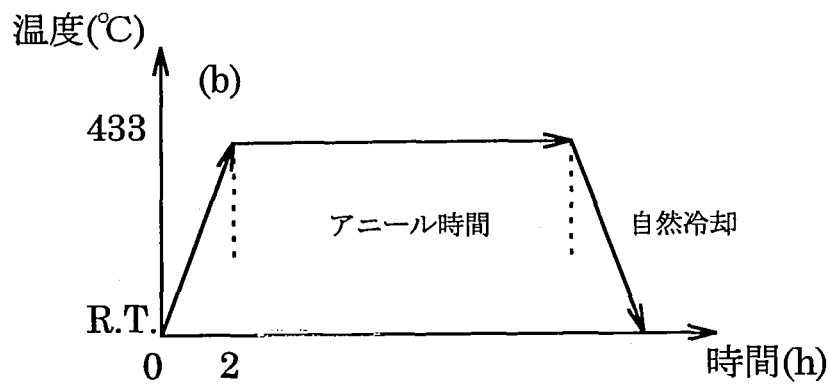
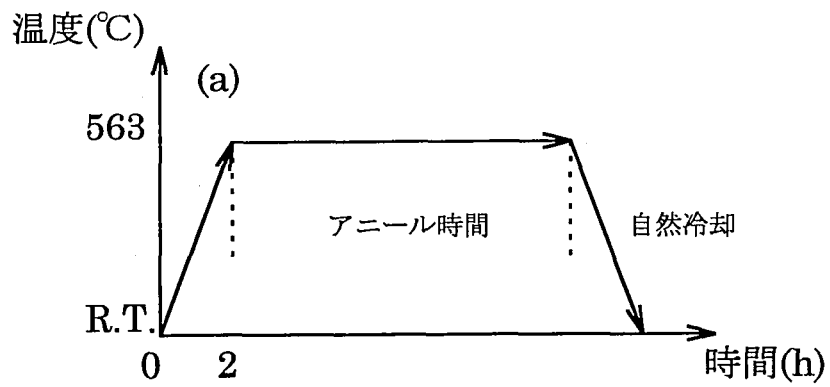


Figure 3.5: Ar ガスアニールの電気炉運転条件. (a) 600°C、(b) 470°C.

3.2 反磁性磁化率測定

完全反磁性は超伝導の本質的な現象である。反磁性磁化率を測定することで、試料の超伝導特性を調べることが出来る。本研究では、作製した試料の超伝導の発現温度 T_c^{onset} 、超伝導遷移状態に伴うシャープさの観測を目的として行った。磁化率測定には、分子化学科・機能設計化学講座の田畑助教授の Quantun – Design 社 SQUIDmagnetrometerMPMS – 5S を用いた (SQUID は超伝導量子干渉計 (Superconducting Quantum Interference Device) の略称である)。その測定精度を以下に示す。

磁気モーメントの測定精度	$10^{-8}(emu)$
磁場印加範囲	$-5 \sim +5(tesla)$
磁場印加精度	$0.1(gauss)$
測定温度範囲	$1.7 \sim 400(K)$
自動温度調節精度	$0.1(K)$

試料の磁化率測定のための準備手順を以下に示す。

1. 試料の SQUID サンプルホルダーへの取り付けは磁化率測定専用のポリエチレンストローを用いる。(このストローの内部に木綿糸を用いて試料を固定する)
2. 試料を約 $4mm \times 2mm \times 1mm$ 程のサイズに整形する。
3. ストローの端に予め針で木綿糸固定用の穴を開ける。
4. 試料をストローに入れ、ストローの端から木綿糸を出す。木綿糸をストローに巻きつけ、瞬間接着剤で固定する。

SQUID による磁化率の測定は、先ず残留磁場を測定し、有効ゼロ磁場を求めた。測定は、有効磁場 $0.5Oe$ をかけた後、液体ヘリウム温度まで冷却 (Field cooling 略して FC) の後、 $1.8 \sim 15K$ の温度範囲において昇温過程で行った。

尚、バックグラウンドの磁化率はサンプルの値よりも 2 桁以上小さく、その温度依存性も無視できることが予備測定からわかっている。

3.3 電気抵抗率

比熱測定用試料の電氣的性質を調べる為に電気抵抗率測定を行った。電気抵抗率測定は4端子法で行った。試料の準備の手順を以下に示す。

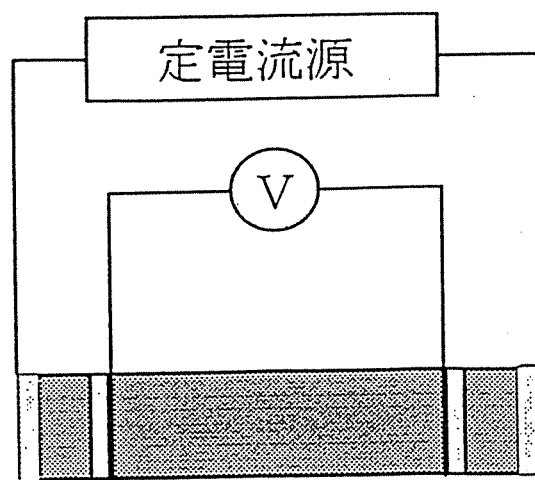
1. 予め多結晶試料をミニター（試料成形用電動小型やすり）とサンドペーパー（1000番）を用いて適当なサイズの直方体（ $\sim 1\text{mm} \times 1\text{mm} \times 10\text{mm}$ ）に成形する。
2. 2cmの長さの両端のエナメル被覆をとった0.05mmのホルマル線を4本と銀ペーストで電極付けし、半日放置し乾燥させる。
3. テスターをホルマル線にあて、電極が完全に付いていることを確認する。
4. サンプルの断面積 S 、電圧電極間距離 l を測定する。

抵抗率は測定系の熱起電力の影響をキャンセルするために、電流を反転させて、

$$R = (V_+ + V_-)/2I, \rho = R \frac{S}{l} \quad (3.1)$$

で求めた。

抵抗率測定は本研究室の電気抵抗率測定装置を用いた。測定装置系を図 3.6に示す。温度計はPt温度計（Lake Shore 社）に定電流（1mA）を流し測定した。試料に流す定電流は10mAである。試料電圧、温度計電圧を測定するデジタル・ボルトメーター（KEITHLEY 社 196 SYSTEM DMM）、試料測定部の温度調節を行うヒーターの電流源（KEITHLEY 社 228A VOLTAGE/CURRENT SOURCE）はGP-IBで制御用コンピューターに接続され、測定は5Kから室温の範囲で1Kおきに自動制御できるように設定した。自動測定は2段階で行う。1. 室温から液体窒素温度さらに液体ヘリウム温度に至る降温過程、2. 液体ヘリウム温度から室温に至る昇温過程である。測定データとしては昇温過程のものを利用した。



試料（端子間距離 l 、断面積 s ）

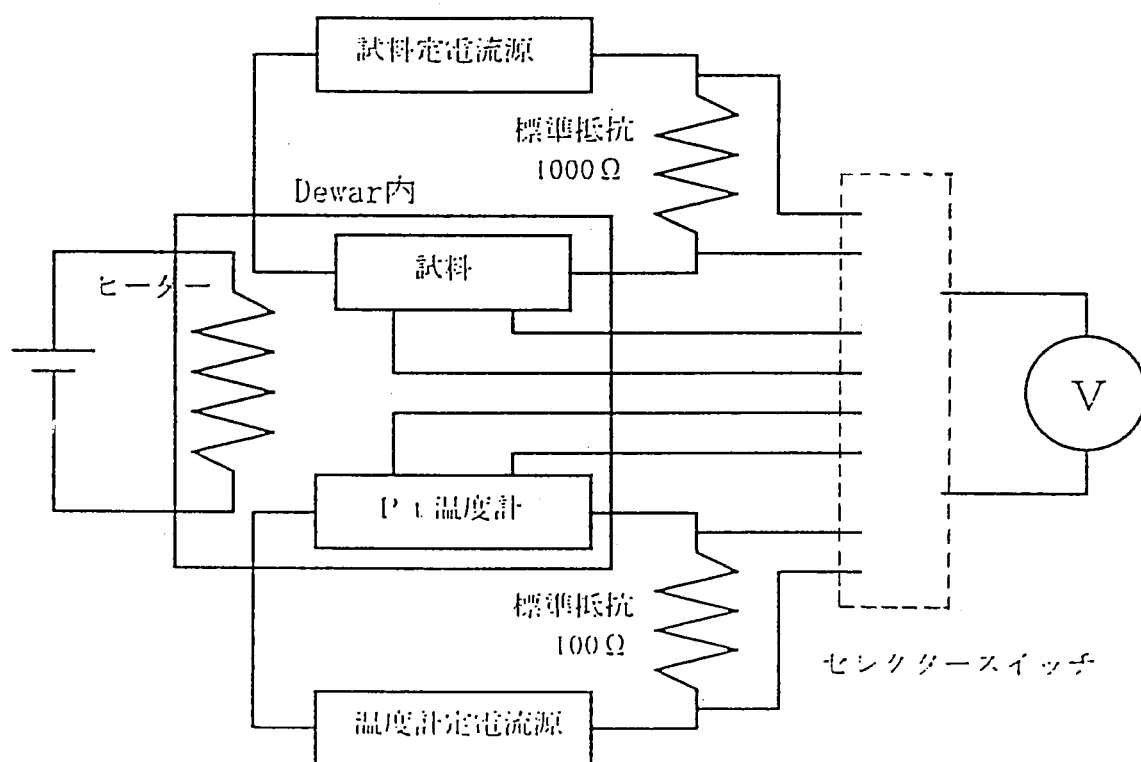


Figure 3.6: 電気抵抗率測定系の概略.

3.4 低温比熱測定

3.4.1 熱緩和法の原理

比熱の測定法には熱緩和法を採用した。この方法には試料が数十mg程度の微小な量でよいという利点がある。一般的に比熱を求める方法には、試料にある熱量を与えたとき、その温度上昇を測定して比熱を求める方法（断熱法）が挙げられる。この測定では試料を熱的に孤立させる必要がある。実際の測定では温度計やヒーター線から熱が流出する。したがって、この熱の流出を無視できるほど試料の熱容量を大きくしなければならず、このことは測定に用いる試料量の増大につながる。この点は良質な試料が困難なときには不利である。熱緩和法では試料からの熱流出を利用して比熱を求めるため、試料も微小量でよいという利点がある。熱緩和法では、試料を熱伝導度 κ の熱リーク線を介して熱浴とつなぎ、試料にパワーを与える。試料温度が一定になった時点でパワーを切ると、試料温度と熱浴の間の温度差がある時定数 τ で指数関数的に緩和することを利用して、試料の熱容量 C を求める。このとき、 $C=\kappa\tau$ が成り立つ。

以下に理論的解析を示す。

図 3.7にモデルを示した。試料（温度 T_s 、熱容量 C_s ）はボロメータと呼ばれる測定素子（温度 T_b 、熱容量 C_b ）にグリースで付けられ、ボロメータと非常によく熱接触して無限の熱伝導度をもっているとする（ $T_s = T_b$ ）。ボロメータには、試料にパワーを与えるヒーター部と試料の温度を測定する温度計部が備えられている。ボロメータと熱浴（温度 T_0 ）は熱リーク線（熱伝導度 κ ）を介して熱的につながっている。熱リーク線の熱容量は無視する。ヒーター部によって、試料にパワー P が与えられるとき、熱リーク線を通して試料から熱浴に熱が流出する。熱収支について、次の式が成立する。

$$P(t) = (C_s + C_b) \frac{d(T_s - T_0)}{dt} + \kappa(T_s - T_0) \quad (3.2)$$

ここで t は時間である。一定のパワーが与えられて、温度差が定常的になったとき（ $T_s - T_0 = \Delta T(0)$ ）、

$$P = \kappa \Delta T(0) \quad (3.3)$$

$$\kappa = \frac{P}{\Delta T(0)} \quad (3.4)$$

となる。いま、パワーを切ると温度差は緩和される。

$$(C_s + C_b) \frac{d\Delta T(t)}{dt} = -\kappa \Delta T(0) \quad (3.5)$$

これを解くと、

$$\Delta T(t) = T_0 + \Delta T(0) \exp(-t/\tau) \quad (3.6)$$

$$\tau = \frac{(C_s + C_b)}{\kappa} \quad (3.7)$$

である。試料と熱浴の間の温度差は指数関数的に緩和する。

以上より、次のパラメータを得ると、試料の比熱を求めることができる。

1. 試料に与えられるパワー P
2. そのときの試料と熱浴の間の温度差 $\Delta T(0)$
3. 緩和時間 τ
4. ボロメータに試料を取り付けないとき (アデンダ) の熱容量 C_b

熱リーク線の熱容量を考慮すると、測定される熱容量には熱リーク線の熱容量が $1/3$ が含まれることが解析的に求められている。しかし、この場合においても、ボロメータに試料を取り付けないときの熱容量が与えられていれば、試料の比熱は求められる。

尚、ボロメータと試料の間の熱抵抗は熱リーク線の 10^{-7} 程度の大きさで無視できることがわかっている。

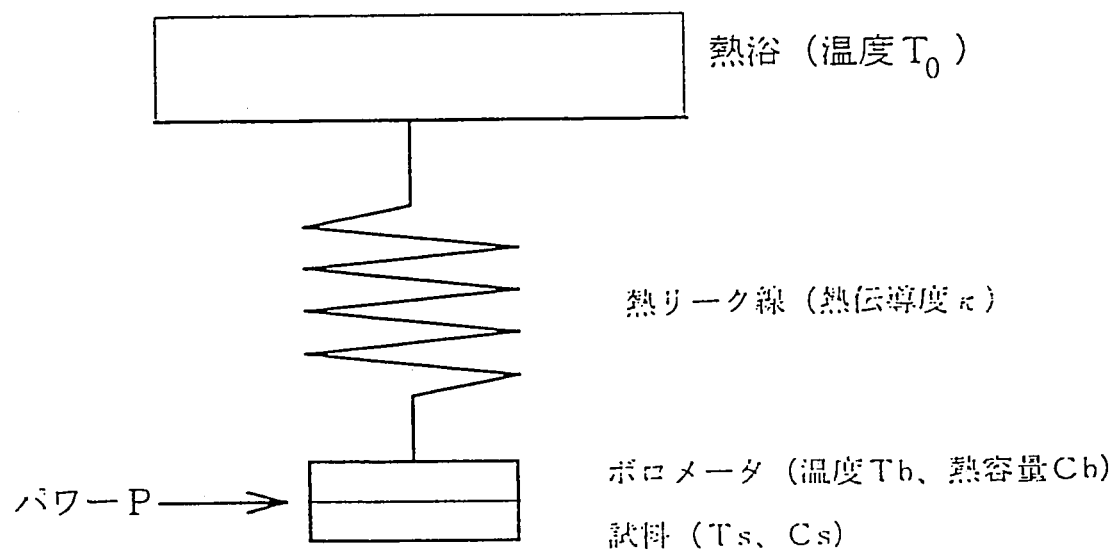


Figure 3.7: 熱緩和法のモデル.

3.4.2 ボロメータ (SOS ボロメータ)

ボロメータは、測定試料と熱浴の熱的仲介をする極めて重要な素子である。さらに、試料にパワーを与え、かつ試料の温度を測定するという機能を兼ね備えている。以下、試料以外の熱容量が観測される部分をまとめてアデンダと呼ぶ。アデンダとは、主に、1. 基板、2. 温度計、3. ヒーター、4. 熱リーク線、5. グリース、を指す。1～3. はボロメータ自体に設けられている。アデンダの中で4. と5. の熱容量は測定上決まってしまうため、1～3. の熱容量を小さくする必要がある。そこで、SOS (Silicon on Sapphire) ボロメータを用いた。以下にSOS ボロメータの利点を示す。

1. サファイアの熱容量 ($\Theta_D=1035\text{K}$) は従来用いられていたシリコンチップメータの熱容量 ($\Theta_D=645\text{K}$) に比べ小さい。
2. サファイアは熱サイクル ($1.2 \sim 300\text{K}$) に強い。
3. サファイアは低温での熱伝導が良く、熱平衡状態にすばやく達する。
4. サファイア基板上にシリコン層がエピタキシャル成長させられているため、シリコン層とサファイアの間の熱接触が非常に良い。
5. イオン・プランテーション技術により、シリコン層にリンをドーピングすることができ、希望する抵抗値を持つ抵抗温度計を得ることができる。

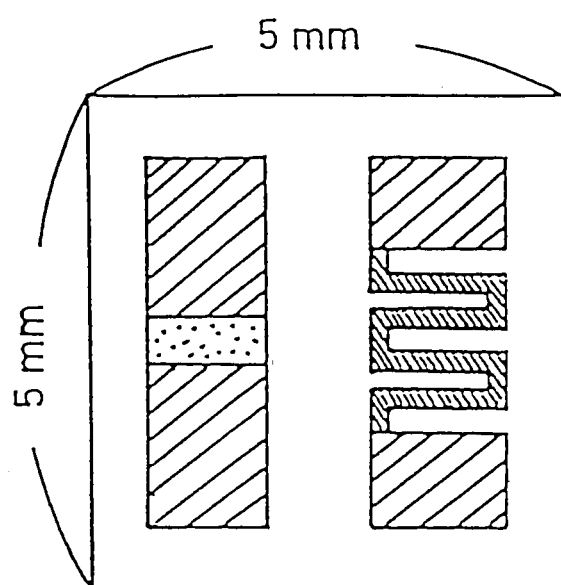
SOS ボロメータを図 3.8に示す。電極にはアルミが蒸着されている。温度計部と温度計部の抵抗値は、 $1.5 \sim 10\text{K}$ の温度領域において、それぞれ約 $50000 \sim 2000(\Omega)$ 、約 $431 \sim 429(\Omega)$ の値をとる。測定試料はヒーター部、温度計部が設けられている面の裏面にグリースで取り付けられる。SOS ボロメータは熱リーク線を利用して、図 3.9のようにサファイアブロックに釣り下げられている。本研究ではグリースと熱リーク線に以下のものを用いた。

グリース : Wake Field 社、Thermal Compound No.120-2

熱リーク線 : HUDSON WIRE COMPANY、リン青銅線 NM-50 $\phi 0.001$ インチ

サファイアブロックは図 3.10のクライオスタットの銅ブロック (熱浴) に取り付けられる。熱接触を良くするために、サファイアブロックの下面と銅ブロック面との接触面

にグリースを塗る。熱浴の温度調節は熱浴中に備え付けた Ge 温度計（Lake Shore 社、Ge-200B-100）で行う。



 SAPPHERE SURFACE  THERMOMETER
 ELECTRODE  HEATER

Figure 3.8: SOS ボロメータの概観.

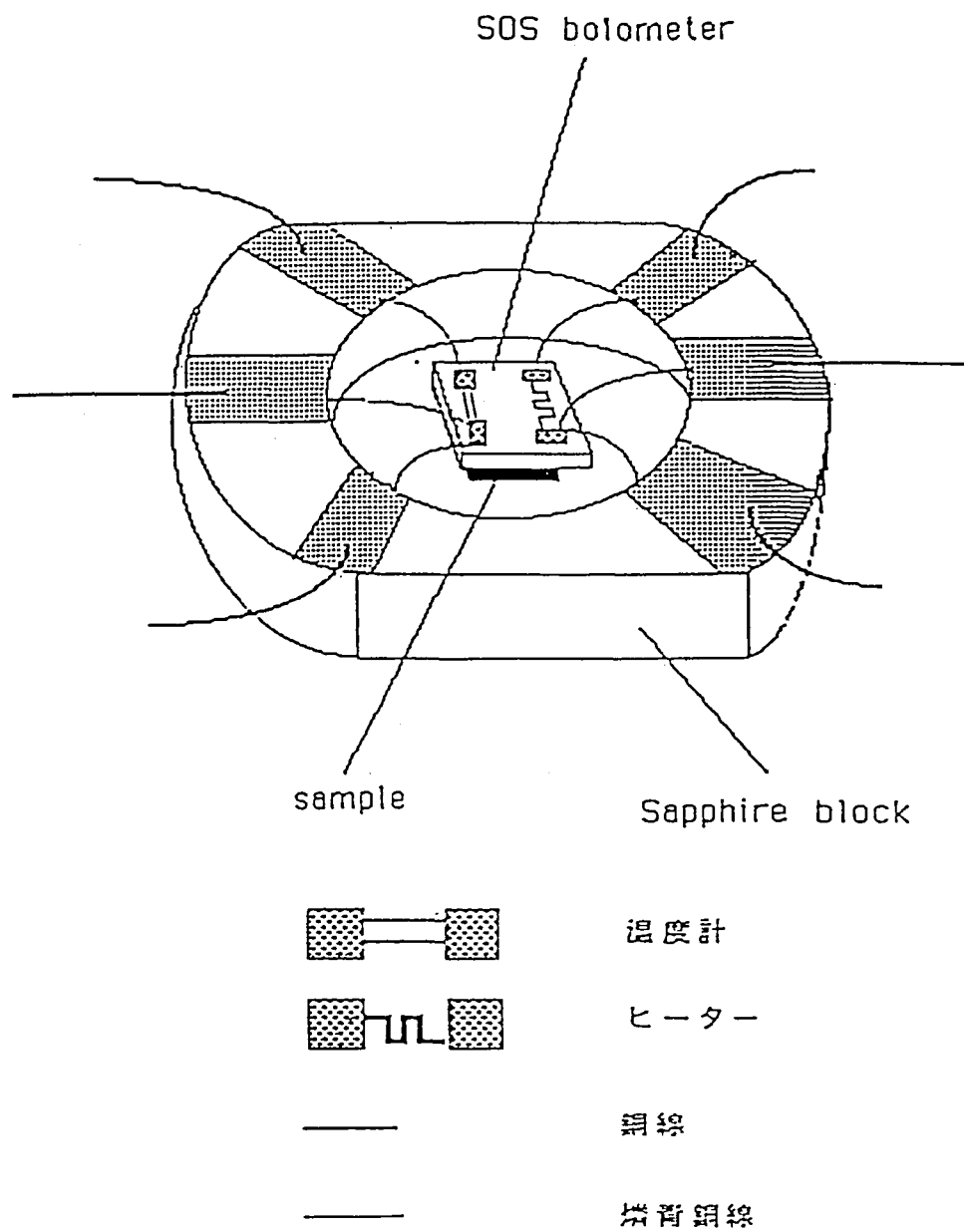


Figure 3.9: SOS ボロメータをサファイアブロックに取り付けたところ.

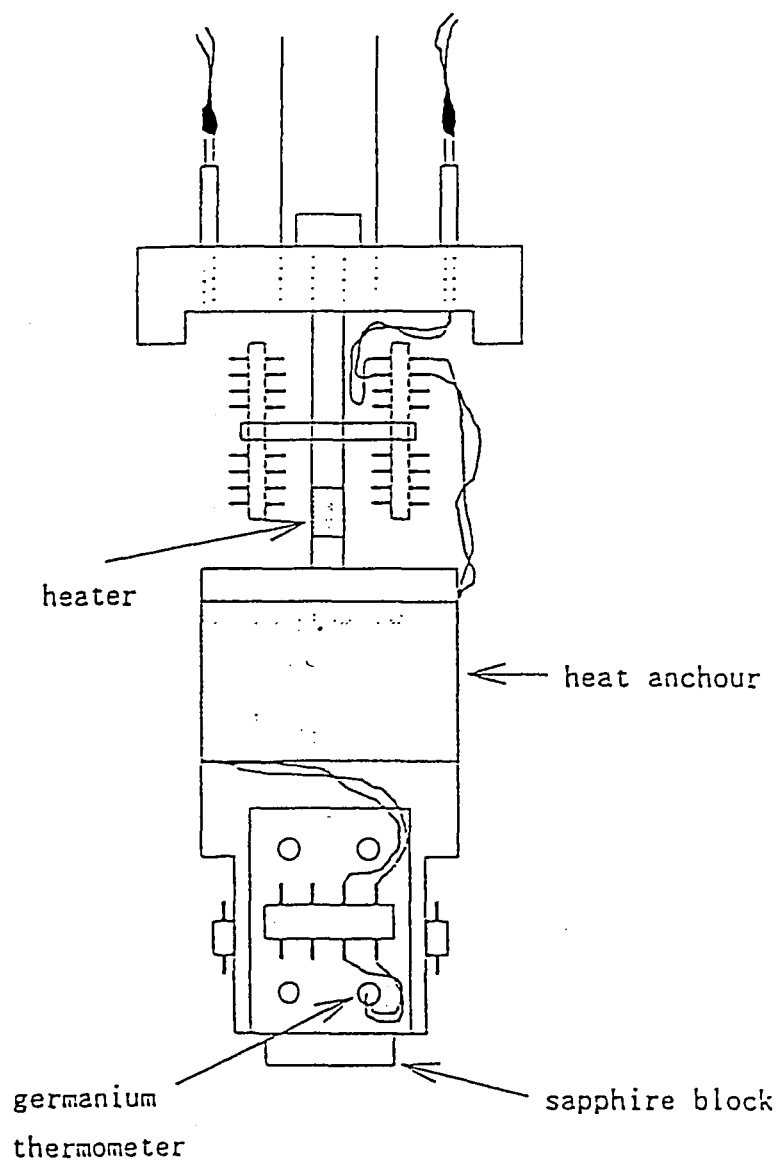


Figure 3.10: SOS ボロメータをクライオスタットの銅ブロックに取り付けたところ.

3.4.3 SOS ボロメータの温度校正

試料に熱を与えて、温度が定常状態になったときの熱浴温度からの温度差 $\Delta T(0)$ を求めるために、SOS ボロメータ温度計を熱浴の Ge 温度計を基準に用いて校正する必要がある。Ge 温度計の抵抗は直流 4 端子法で測定されているが、SOS ボロメータ温度計の抵抗測定 R_{SOS} はジュール熱の発生を抑えるために交流ブリッジで行った。熱浴の Ge 温度計は既に次式のような近似関数で校正される。

$$\log T_{ex} - \log T_{cal} = \sum_{i=0}^n a_i (\log R_{SOS})^i + \sum_{i=1}^n C_i \cos\left(\frac{2\pi n}{L} \log R_{SOS}\right) + \sum_{i=1}^n C_i \sin\left(\frac{2\pi n}{L} \log R_{SOS}\right) \quad (3.8)$$

温度計の校正は、比熱測定後に行われる。 L と n は R_{SOS} と T_{ex} 、 T_{cal} の測定データから解析的に求められる。 R_{SOS} と T_{ex} 、 T_{cal} の測定は、 $0.1K$ おきに行われる比熱測定の際に行われる。

3.4.4 測定体系

比熱測定の装置体系を図 3.11 に示す。使用した装置は以下の通りである。

1. ロックインアンプ：NF 回路設計ブロック K. K. Model LI-574A
2. 可変抵抗：YEW Type 2786 DECADE Resistance Box
3. ACブリッジ：岡島吉俊助手製作
4. ブリッジ電圧計：タケダ理研 TR6855
5. 発振器：YOKOGAWA FC120
6. ログアンプ：岡島吉俊助手製作
7. デジタルボルトメータ：KEITHLEY 196 DMM
8. 熱浴温度コントロール用電流源：Lake Shore DRC-91C

3.4.5 比熱を求めるために必要なパラメータ

先に述べた比熱を求めるために必要なパラメータを求める方法について述べる。

1. 試料に与えられるパワー P : P は SOS ヒーターに加える電流 i とヒーターの抵抗 R_h により、

$$P = R_h i^2 \quad (3.9)$$

で与えられる。

ヒーターの抵抗は、 $1.5 \sim 10K$ の温度範囲で約 $1(\Omega)$ の変化を示す。ヒーター抵抗は、比熱測定の前に $1.5 \sim 10K$ にわたって、 $1K$ おきに測定する。比熱測定後、ヒーター抵抗を近似式で表わし、各測定点における P を求める。

2. 試料と熱浴の温度差 $\Delta T(0)$: パワー P の印加前後の試料の温度差 $\Delta T(0)$ は SOS ボロメータ温度計の抵抗差 ΔR_s によって求められる。SOS ボロメータの抵抗は、交流ブリッジ回路を用いて測定される。このとき、 ΔR_s はブリッジに印加する交流電圧 e_{in} 、ボロメータの抵抗 R_s 、ブリッジの起電力 Δe_0 から、次のように求められる。

$$\Delta R_s = \frac{-\Delta e_0(R_s^2 + 2 \times 10^3 R_s + 10^6)}{(e_{in} + \Delta e_0) \times 10^3 + \Delta e_0 R_s} \quad (3.10)$$

今回の比熱測定では、 e_{in} は $1 \sim 2(mV)$ 、 $\Delta T(0)$ は $60 \sim 120(mK)$ の範囲で P を与え、測定を行った。

3. 熱伝導度 κ : κ は (3.4) 式から求められる。試料と熱浴の温度差 $\Delta T(0)$ は、校正した SOS ボロメータ温度計と熱浴温度計から求められる。パワー P は $R_h i^2$ で求められる。
4. 緩和時間 τ の導出 : 緩和時間 τ は、ブリッジの起電力の時間変化 $\Delta e(t)$ は、(3.6) 式のように、

$$\Delta e(t) = \Delta e_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (3.11)$$

と指数関数的に変化するときの緩和時間として求められる。緩和をログ・アンプを通して観測すれば、線形な応答が得られる。今回使用したログ・アンプの電圧変化に対する時間変化 $\frac{dt}{dV}$ と緩和時間との関係は次式である。

$$\tau = 4.3429 \frac{dt}{dV} \quad (3.12)$$

5. アデンダの熱容量 : 別の測定でアデンダの熱容量を測定しておく。本研究では、SOS ボロメータにグリース $1.000mg$ を付けたときのアデンダの熱容量 C_{ad} は次式である。

$$C_{ad} = -349.40T + 473.24T^2 - 197.51T^3 + 48.032T^4 - 4.4890T^5 + 0.14991T^6 \quad (3.13)$$

以上のパラメータが得られると (3.7) 式から、試料の比熱 c_s が求められる。

$$c_s = C_s/m \quad (3.14)$$

ここで、 m は試料の質量である。

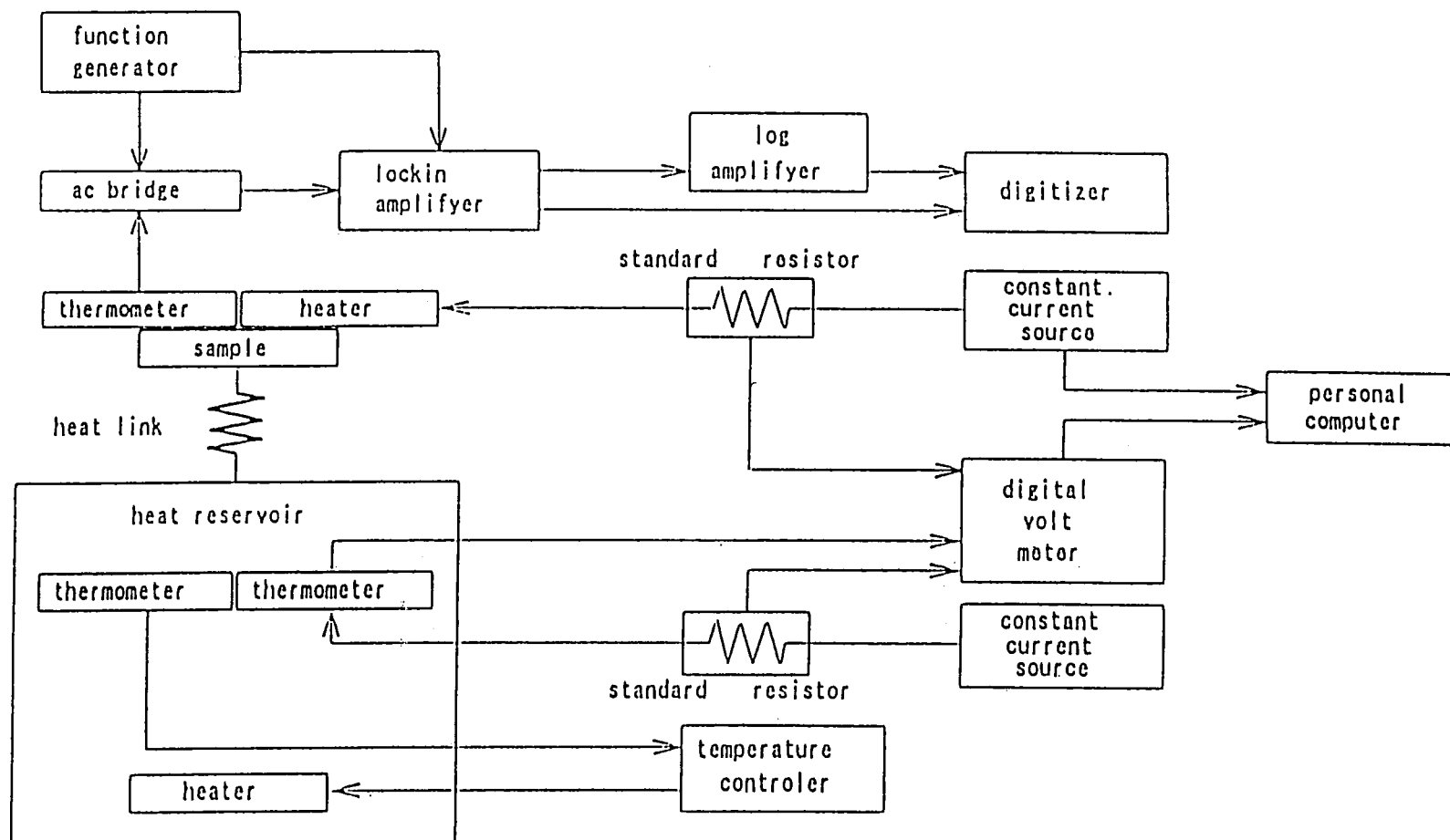


Figure 3.11: 低温比熱測定系概略.

3.4.6 比熱測定準備

(1) 試料成形

測定試料は試料内部の温度分布をできるだけ均一にするために、薄くする必要がある。試料はミニターでおおまかに成形した後、1200番の紙やすりで研磨し、サイズを約 $2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ にした。このサイズでは比熱用試料の質量は $10 \sim 15\text{mg}$ である。Bi2201ではこの程度の範囲の量が比熱測定では最適であった。試料の質量は測定する物質に依る。

(2) 秤量

比熱測定において、試料およびアデンダの質量を正確に測定することは非常に重要である。これらの秤量においては、分子化学・精密合成化学講座の徳田教授の研究室が所有している精密天秤（メトラー社、M-3マイクロ天秤、最小目盛り 0.001mg ）を用いた。秤量する手順は以下である。

1. アルミ箔を用いて測定用バケットをつくり、質量を測定する。
2. バケットに試料を入れ、試料の質量を測定する。
3. バケットから試料を取り出し、SOS ボロメータを入れて質量を測定する。
4. SOS ボロメータの試料付着面に、グリースを正確に $1.000 \pm 0.003\text{mg}$ はかりとる。
5. 試料を SOS ボロメータに付ける。このとき、熱接触を良くするよう十分注意する。

(3) SOS ボロメータとサファイアブロックの setting

予め、サファイアブロックの電極にリン青銅線と、その電極を介して SOS ボロメータを外部測定系へつなげるホルマル線を、Ag ペーストで電極付けしておく。このリン青銅線で SOS ボロメータとサファイアブロックの電極をつなげて、SOS ボロメータを支持する。SOS ボロメータでのリン青銅線の電極付けにおいても、Ag ペーストを用いる。半日以上乾燥させる。このとき、次の点に注意する。

- (i) 常に同じ断面積になるように被覆をはがしたリン青銅線を用いる。
- (ii) 常に一定の粘性で、一定量の Ag ペーストを用いて、SOS ボロメータの電極付けすることが要求される。

(4) クライオスタットへの取り付け

(3) でセットしたサファイアブロックを熱浴の銅ブロックへ取り付ける。このとき、接触面にはグリースを塗る。サファイアブロックのホルマル線は、熱浴に備えられている外部測定系につながっている電極にはんだ付けする。その後、In シールで断熱セルをパッキングし、断熱セル内を $\sim 1.8 \times 10^{-6}(\text{torr})$ まで真空引きする。

(5) 予冷真空引きを終えたら、クライオスタットを He デュワーに収める。このとき、予め He デュワーの真空層に空気を入れ、真空引き ($\sim 10^{-3}(\text{torr})$) しておく。He デュワー内を He 置換し、*liq.N₂* デュワーに液体窒素を入れ、一晚予冷する (図 3.12)。

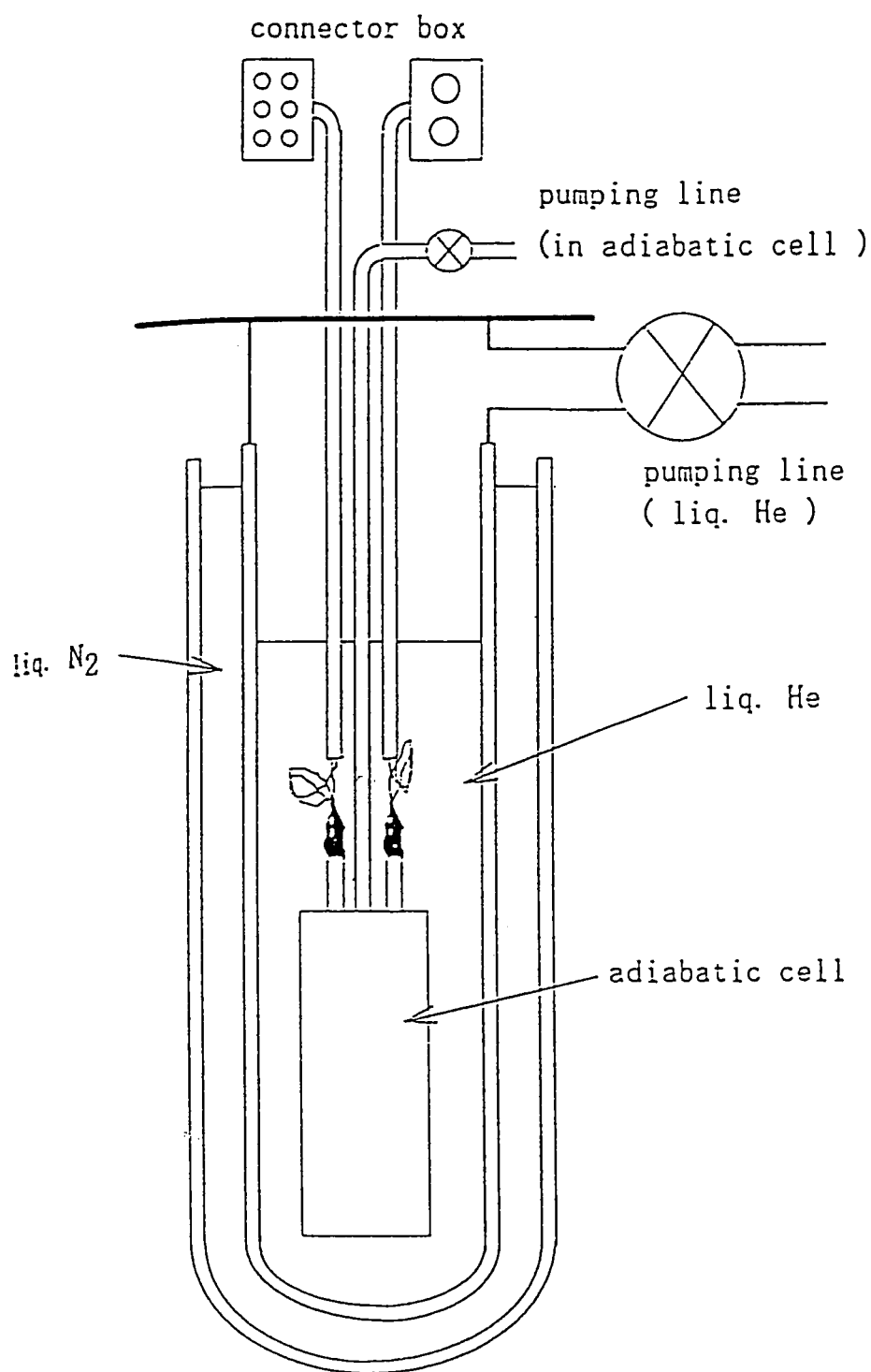


Figure 3.12: クライオスタットの設定時の概観.

Chapter 4

結果および考察

4.1 試料作製

本研究では $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}CuO_y$ の組成の試料を作製した。組成を $Bi_{2.1-x}Pb_xSr_{1.9}CuO_y$ で表わし、 Bi サイトを Pb で置換してゆくと、(i) $x = 0.3$ のときが最も熱的に安定であり長周期構造が消失する、(ii) また、このとき T_c 以上の温度領域で金属的電気伝導性を示すことがこれまでの報告でわかっている [38, 39]。この報告に基づいてこの組成に決定した。高温超伝導体の測定においては可能な限り単相 (single phase) の試料が要求される。これは不純物相が存在した場合、低温領域において不純物相の振る舞いが高温超伝導体の物性の測定の障害になる可能性が十分大きいためである。

そこで本研究ではまず単相の良質な試料を作製するため、最適反応条件を求めた。様々な反応条件において試料作製を行った結果、以下に示す最適反応条件が求められた。

仮焼：815℃ 8時間

ペレット作製：1000 kgf/cm² で5分間加圧

本焼：840℃ 30時間

この最適反応条件で作製した試料は、非超伝導試料である（後述）。仮焼後と本焼後のそれぞれの試料のX線のパターンを図 4.1に示す。本焼後のパターンはこれまで報告されている $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$ のそれと良い一致を示している [39]。順調に仮焼が終了したパターン（図 4.1(a)）には25.1°ピークが存在することが示されている。本焼後のパターン（図 4.1(b)）ではこのピークが消失し、30°を過ぎになだらかな箇所の不純物相によると考えられる小さいピークが幾つか現れている。X線回折角からこの不純物相を形成して

いる物質の同定を試みたが、不明であった。図 4.1(b) の回折パターンから指数付けを行ない、次の値を得た。

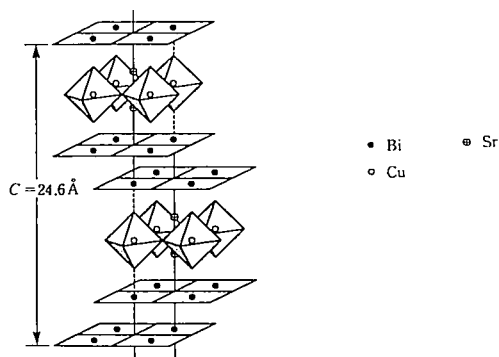
結晶系：斜方晶

格子定数

a 軸 5.38158 Å

b 軸 5.32632 Å

c 軸 24.62725 Å



これらの値はこれまでの報告と良く一致する [39]。併せて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ の結晶構造を右図に示した。

試料作製の固相反応過程において次の点が重要であることが、経験的にわかった。

1. 仮焼において、必ず 25.1° ピークが現れなければならない。このピークは指数付けできないが、未反応物によるものと考えられる。このピークが現れない焼結体で本焼を行っても良質な試料は得られない。
2. 本焼において、必ず 25.1° ピークは消失しなければならない。
3. 本焼が失敗した場合、必ず 30.6° 近傍に指数付けできないピークが大きく現れる。このピークは不純物相によるものと考えられる。

後述する非超伝導試料（以下、N 試料）と超伝導試料（以下、S 試料）は、同一のバッチから作製した。さらに超伝導試料（OV 試料、UN 試料、UN2 試料）は、N および S 試料とは別の同一バッチから作製した。

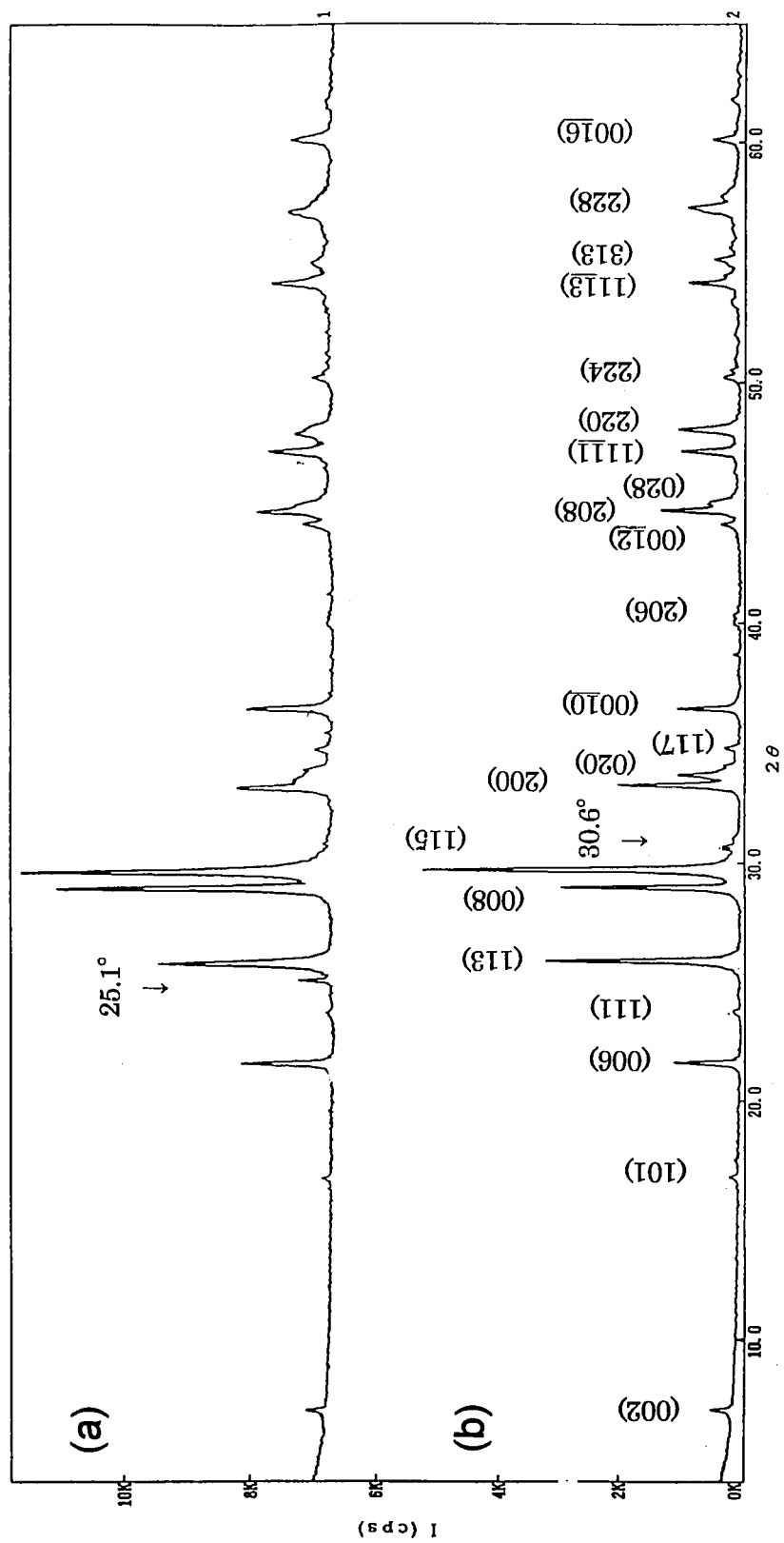


Figure 4.1: 回折パターン. (a) 仮焼後、(b) 本焼後.

4.2 ホールドープ量制御 (Ar アニール)

本焼を終えた時点では、試料は超伝導を発現せず、高純度 Ar ガスでアニールを行うと超伝導が発現することがわかっている [37]。これは本焼後の試料は、図 2.2においては超伝導相よりもさらにホールドープ量が過剰な領域にあり、非超伝導試料 (N 試料) であることを示している。実際に本焼後の試料は、N 試料であることを確認した (後述)。Ar ガスでアニールを行なうことにより、試料のホールドープ量を減少させることができる [37]。

超伝導試料は2段階に分けて作製された。まず最初に超伝導試料を得るために、N 試料をアニールし (図 3.4)、超伝導試料 (S 試料) を作製した [37]。アニールを行なう際、アニール用電気炉に流す高純度 Ar ガスの流量は $80 \sim 90(\text{cc}/\text{min})$ とした。実際に S 試料は、超伝導試料であることを確認した (後述)。

次に、正常金属相および異常金属相側の試料を作製するためにアニール条件 (アニールの温度および時間) を変えて様々なホールドープ量の超伝導試料を作製した。そのときのアニール温度は、 600°C 、 470°C をした。また、アニール時間は、アニール温度 600°C のとき、5, 10, 30, 72, 168, 350, 400, 500, 700 時間 (600°C シリーズ)、 470°C のとき、5, 10, 30, 50, 72, 168 時間 (470°C シリーズ) とした。

4.3 試料の超伝導特性およびホールドーピング量

本研究目的を遂行するためには、まず作製した全ての試料（N 試料、S 試料、600°C シリーズ、470°C シリーズ）について、1. 超伝導特性（反磁性磁化率、電気抵抗率）を調べること、2. ホールドーピング量、即ち、正常金属相側か異常金属相側のどちらにあるか確認すること、3. X線回折によりアニールに伴う格子定数と結晶構造を確認すること、4. 低温比熱測定においてどの試料を選択するか決定することが重要である。

最初に各試料について反磁性磁化率の測定を行ない、各試料の反磁性磁化が出現する温度（超伝導相転移が起きる温度） T_c^{onset} の評価を行なった。特に、600°C および 470°C シリーズについて、 T_c^{onset} とアニール条件の関係を求め、ホールドーピング量、即ち、正常金属相側あるいは異常金属相側かを確認した。

S 試料、N 試料については、磁場 0.5G をかけて、温度領域 1.8 ~ 15K でフィールドクール (Field Cool) で測定した。600°C および 470°C シリーズについては、磁場 5G をかけて 1.8 ~ 10K でフィールドクールで測定した。S と N 試料、600°C シリーズ、470°C シリーズのそれぞれの試料測定結果を図 4.2、4.3、4.4 に示す。縦軸は反磁性磁化率 M/H 、横軸は温度 T である。

600°C および 470°C シリーズの T_c^{onset} を求めた。その結果を表 4.1 に示す。また、各シリーズの T_c^{onset} とアニール時間の関係を図 4.5 に示した。縦軸は T_c^{onset} 、横軸はアニール時間である。アニール時間が長いほどホールドーピング量は少ない。600°C シリーズの場合 (図 4.5(a))、最初の 10h において急激に T_c が増大し、10 ~ 72h の間に T_c^{max} があり、その後は T_c^{onset} はなだらかに減少している。470°C シリーズにおいても、同様に 10 ~ 30h で T_c^{max} があり、その後は T_c^{onset} はなだらかに減少している。以上から得られた T_c^{onset} とアニール時間の関係から、600°C シリーズでは、5、10 時間アニール試料が正常金属相側にあり、その他の試料は異常金属相側であると考えられる。470°C シリーズでは、5、10 時間アニール試料が正常金属相側にあり、その他の試料は異常金属相側にあると考えられる。図 4.6 に T_c^{onset} とホールドーピング量の定性的な関係を示す。

また、 T_c^{onset} と併せて、超伝導相転移が急激に起きる温度を反磁性磁化の温度変化の傾きが大きい温度領域を外挿して $M = 0$ の直線との接点に対応する温度 T_c^{ext} と定義し、各試料について求めた。 T_c^{onset} と併せて表 4.1 に示した。

本研究で行なう低温比熱測定装置の測定温度領域は、1.8 ~ 8K である。この温度領域

の中で T_c を挟んで超伝導状態、常伝導状態および比熱異常を測定しなければならない。したがって、どの超伝導試料を選択するかは大変重要な問題である。低温比熱測定に用いる試料は、この測定温度領域の midpoint の5K程度の T_c をもつ試料とした。さらに $T_c \sim 5K$ の試料は、予想される $T_c^{max}(\sim 10K)$ の半分程度であり、正常金属相および異常金属相の性質を強く反映する。600°Cシリーズから、アニール時間が5時間（正常金属相側）、168時間（異常金属相側）の試料を選択した。470°Cシリーズからは、アニール時間が72時間の試料（異常金属相側）を選択した。

さらに、これらの試料が正常金属相側もしくは異常金属相側にあるのかを更に確立するために、電気抵抗率を測定した。ホールドープ量から判断して、第2章の異常金属相の性質で示したように、1. 異常金属相側試料の抵抗率は正常金属相側試料のそれより大きい、2. 異常金属相側の温度依存性は低温に至っても T 依存性を示す。N試料、S試料、600°Cシリーズ5時間、72時間、470°Cシリーズ72時間の各試料の電気抵抗率の温度依存性を図4.7に示した。縦軸に電気抵抗率 ρ 、横軸に温度 T をとった。まず、各試料の電気抵抗率の大きさからホールドープ量を比較する。電気抵抗率の大きさは、大きい試料から次の順である。470°C72時間、600°C72時間、600°C5時間およびS試料、N試料である。同程度の T_c の試料であっても、ホールドープ量の違いが明確に現われている。N試料はホールドープ量が過剰で超伝導が発現しない試料であるため、その大きさは一番小さい。

次に電気抵抗率の温度依存性から比較する。各試料の電気抵抗率の温度依存性を次式でフィッティングした。

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 T^2 \quad (4.1)$$

第1項目は残留抵抗、第2項目は電子-格子散乱による寄与、第3項目は電子-電子散乱による寄与である。フィッティングの結果を表4.2に示す。電子-電子散乱の寄与の大きさを表わす係数 ρ_2 に注目する。その大きさは、N試料のとき一番大きく、600°C5時間、600°C72時間、470°C72時間になるにしたがって、減少の傾向にある。他方、電子-格子散乱の寄与を表わす係数 ρ_1 は、増加の傾向にある。これらの傾向は、電気抵抗率の大きさから得られたホールドープ量の傾向と良く一致する。したがって、電気抵抗率の測定結果は、反磁性磁化率で示された超伝導試料の正常金属相および異常金属相の区別を支持する。

また、選択した試料についてX線回折を行ない、ホールドープ量制御に伴う構造相転移が起きていないことを確認した（付録D参照）。

選択した 600°C シリーズ 5 時間、72 時間、 470°C シリーズ 72 時間の各試料は、以後、OV 試料、UN 試料、UN2 試料と呼ぶ。

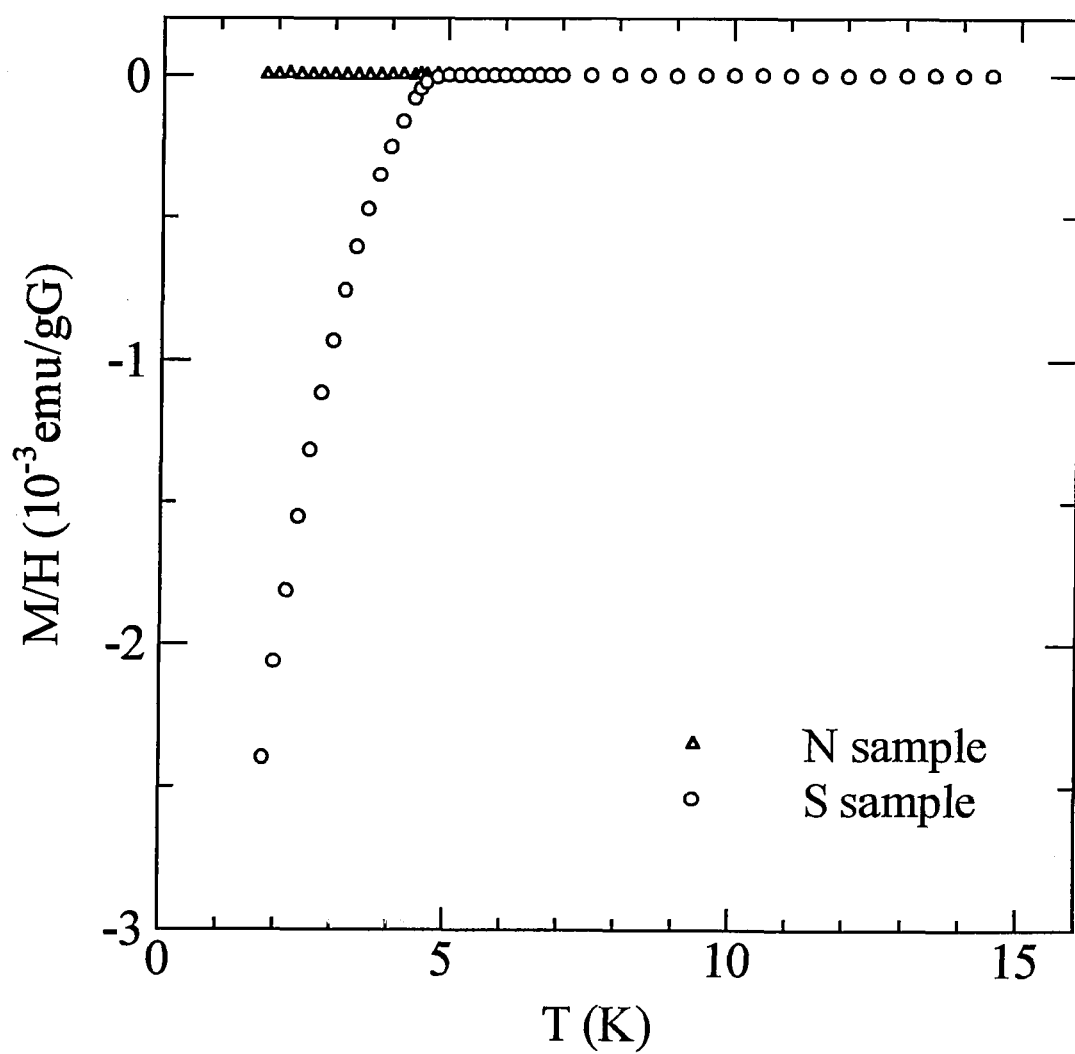


Figure 4.2: N 試料およびS 試料の反磁性磁化率の温度依存性.

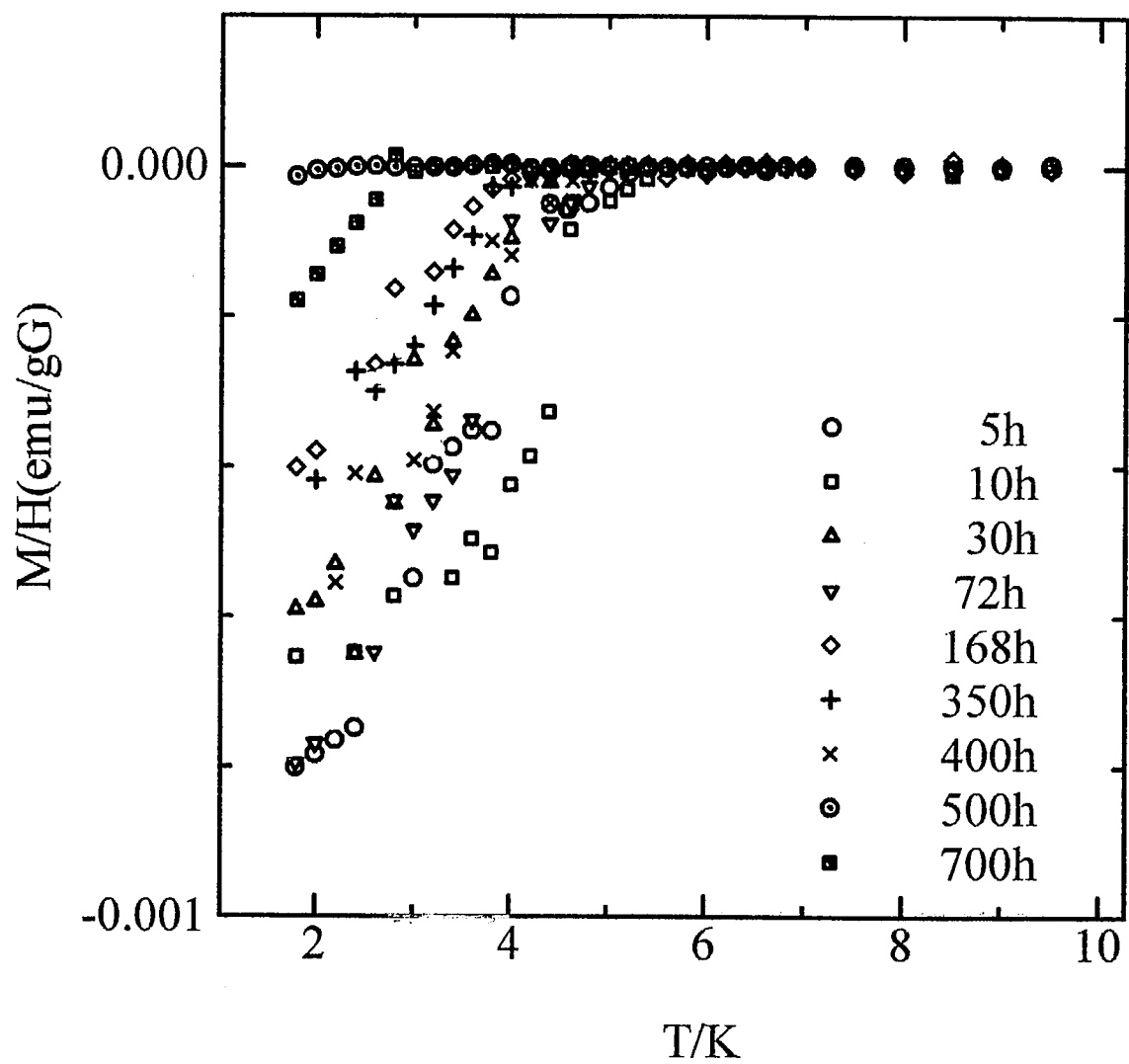


Figure 4.3: 600°Cシリーズの反磁性磁化率の温度依存性.

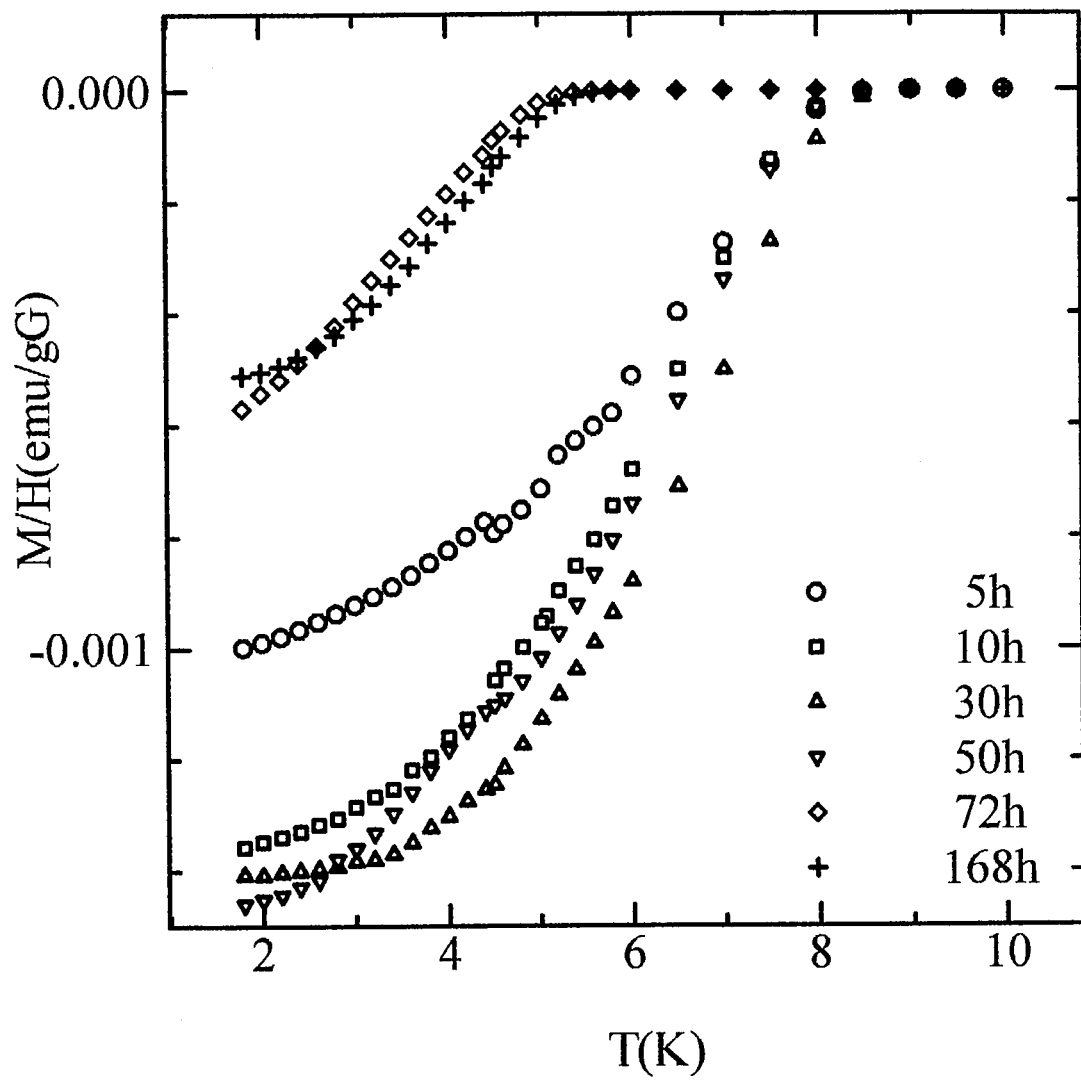


Figure 4.4: 470°Cシリーズの反磁性磁化率の温度依存性.

Table 4.1: 各試料の T_c^{onset} および T_c^{ext} .

試料	$T_c^{onset}(K)$	$T_c^{ext}(K)$
N	—	—
S	5.0	3.2
600°C		
5h	5.6	5.1
10h	6.0	4.7
72h	5.2	4.5
168h	5.1	4.9
350h	4.2	4.0
400h	4.3	4.0
500h	2.4	2.2
700h	3.2	2.8
470°C		
5h	8.5	8.0
10h	9.0	7.8
30h	9.0	8.2
50h	8.5	7.7
72h	5.6	4.9
168h	5.4	5.2

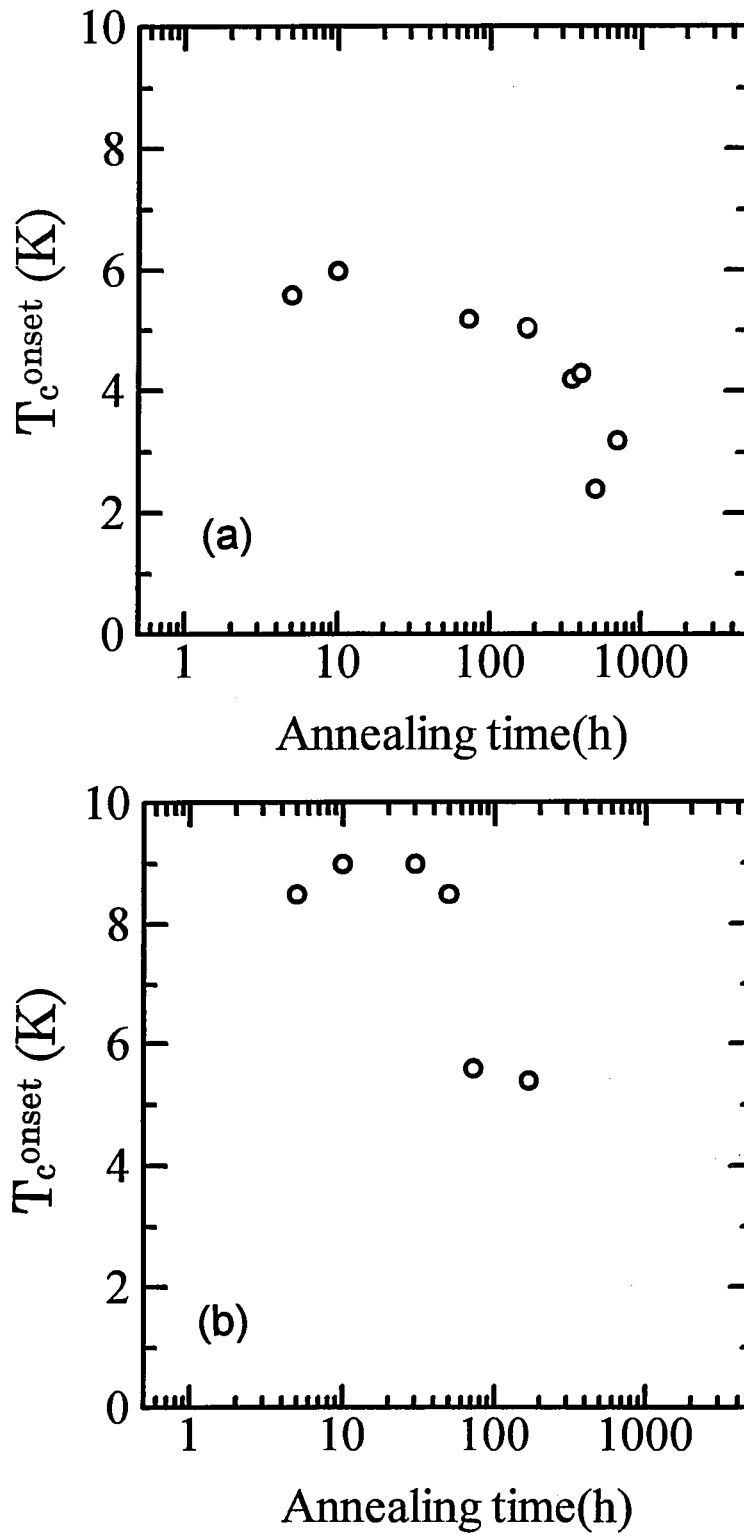


Figure 4.5: T_c^{onset} とアニール時間. (a) 600°C シリーズ、(b) 470°C シリーズ.

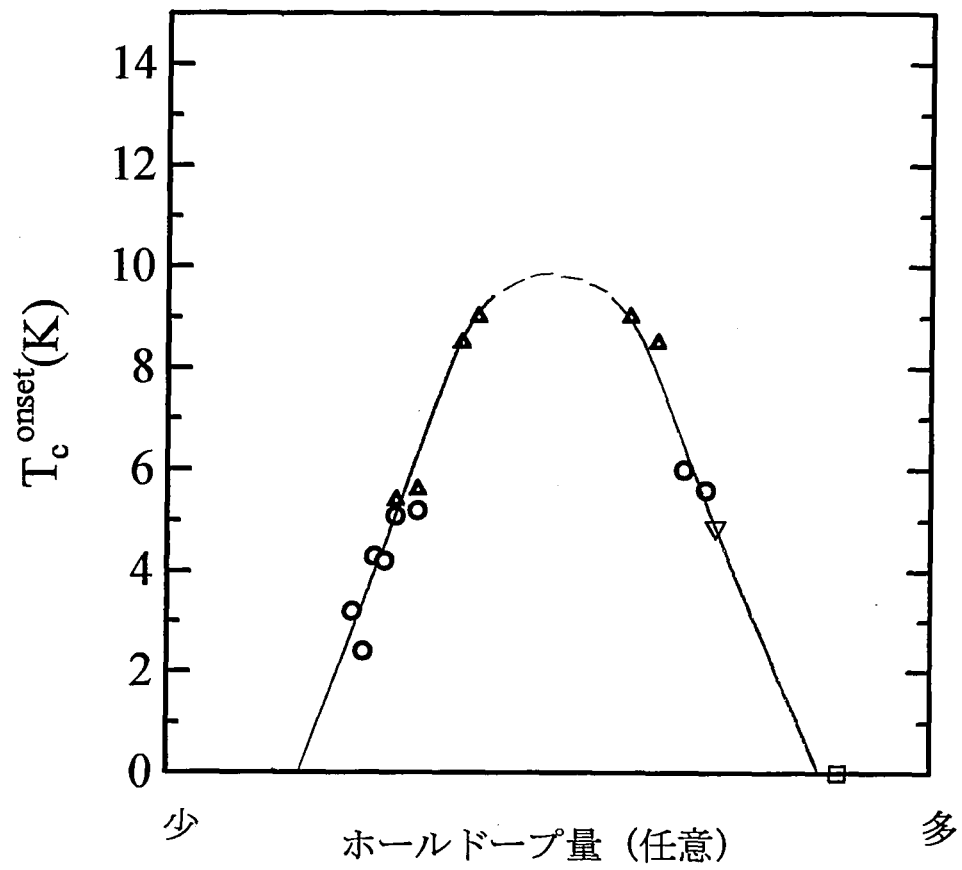


Figure 4.6: T_c^{onset} とホールドーピング量の定性的な関係. T_c^{onset} のドームは模式的に描いた. 600°C シリーズ (○)、470°C シリーズ (△)、N 試料 (□)、S 試料 (▽)

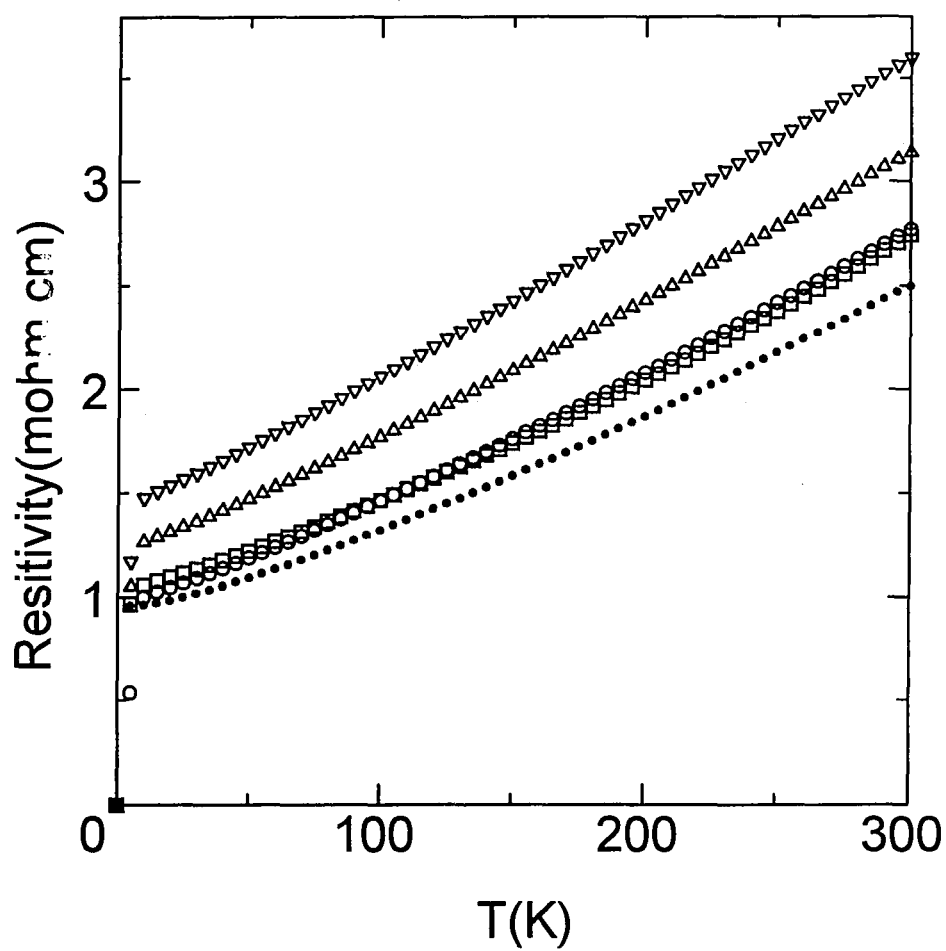


Figure 4.7: 各試料の電気抵抗率の温度依存性. N 試料 (●)、S 試料 (□)、OV 試料 (○)、UN 試料 (△)、UN2 試料 (▽).

Table 4.2: 各試料のフィッティング結果.

試料	ρ_0	ρ_1	ρ_2
N	0.781	5.248E-3	1.216E-6
S	1.012	3.922E-3	6.164E-6
600°C5時間	0.938	4.843E-3	4.282E-6
600°C72時間	1.189	5.514E-3	3.413E-6
470°C72時間	1.391	6.453E-3	3.203E-6

4.4 低温比熱

本研究では、2段階に分けて $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}CuO_y$ の低温比熱の測定を行なった。最初に、非超伝導試料（N 試料）と超伝導試料（S 試料）の低温比熱を測定し、両者の温度依存性を比較することで $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}CuO_y$ の比熱異常の測定を確立した。次に、正常金属相側（OV 試料）および異常金属相側の試料（UN、UN2 試料）の超伝導相転移に伴う比熱異常の温度依存性をより詳細に測定し、その温度依存性を解析することで相転移の型を調べた。

4.4.1 非超伝導試料と超伝導試料

1. 非超伝導試料（N 試料）の低温比熱

非超伝導試料（N 試料）の低温比熱を図 4.8 に示す。縦軸は C/T 、横軸は T^2 である。通常金属の低温比熱の温度依存性は

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.2)$$

で、 C/T vs. T^2 プロットでは直線で表わされることが知られている。しかしながら、N 試料の低温比熱の温度依存性は直線では近似できない。低温側の比熱は直線から上方にずれており、高温側も同様に上方にずれている。低温側の直線からのずれは、これまでの Bi2201 系の低温比熱の報告 [40, 41] から磁性不純物による寄与、高温側のずれは格子の非調和振動の寄与と考えられる。したがって、次式でフィッティングを行なうと、N 試料の低温比熱の温度依存性がよく再現された。

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + A/T^2 \quad (4.3)$$

ここで、第 1 項目は電子比熱、第 2 項目は調和振動による格子比熱、第 3 項目は非調和振動からの格子比熱、第 4 項目は磁性不純物からの寄与である。フィッティングの結果と各項の寄与を図 4.9 に示す。 $\gamma = 8.7(mJ/molK^2)$ 、 $\beta = 1.8(mJ/molK^4)$ 、 $\delta = 1.54 \times 10^{-2}(mJ/molK^6)$ 、 $A = 31.1(mJK/mol)$ であった。Bi2201 において、N 試料と同様な試料、即ち、ホールドープ量過剰で超伝導が発現しない試料の低温比熱は報告されていない。しかし、Yamada 等は、アンダードープからオーバードープにわたって γ 、 β 、 δ のホールドープ量依存性を調べている [40]。本研究で得られた γ 、 β 、 δ は、Yamada 等のそれらのホールドープ量依存性と滑らかにつながり、これらの値は妥当であると考えられる。

解析により得られた各項の寄与の温度依存性から、格子比熱の寄与は、5K以上の温度領域において全体比熱の80%以上を占めており、電子比熱の寄与は低下していることが示されている。電子比熱は、全体の比熱から格子比熱($\beta T^3 + \delta T^5$)と磁性不純物(A/T^2)の寄与を差し引くことで評価できた。N試料の電子比熱を図 4.10に示す。縦軸は電子比熱 C_{el} 、横軸は T である。 C_{el} の温度依存性は、 $\propto T$ である。 C_{el} においてデータの誤差が観測されているが、これは全体の比熱の測定の誤差が電子比熱に集約されているためである。

なお、高温側の直線からのずれに関しては、格子の非調和振動の代わりに Einstein 項の寄与を考慮してフィッティングを行なったが、物理的に意味のある γ 、 β 、 δ の値は得ることが出来なかった。

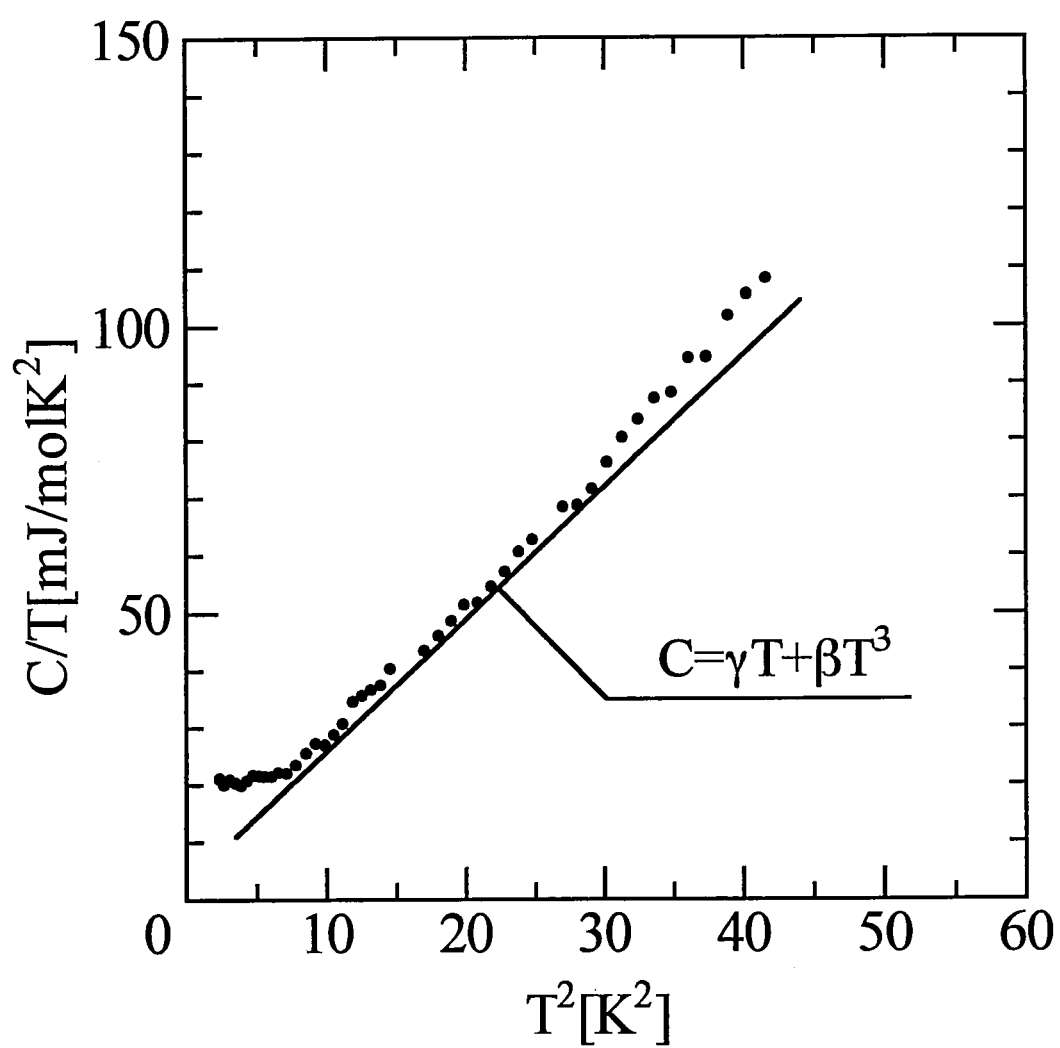


Figure 4.8: N 試料の低温比熱の温度依存性. 直線は通常金属の低温比熱の温度依存性 $C = \gamma T + \beta T^3$ を表わす.

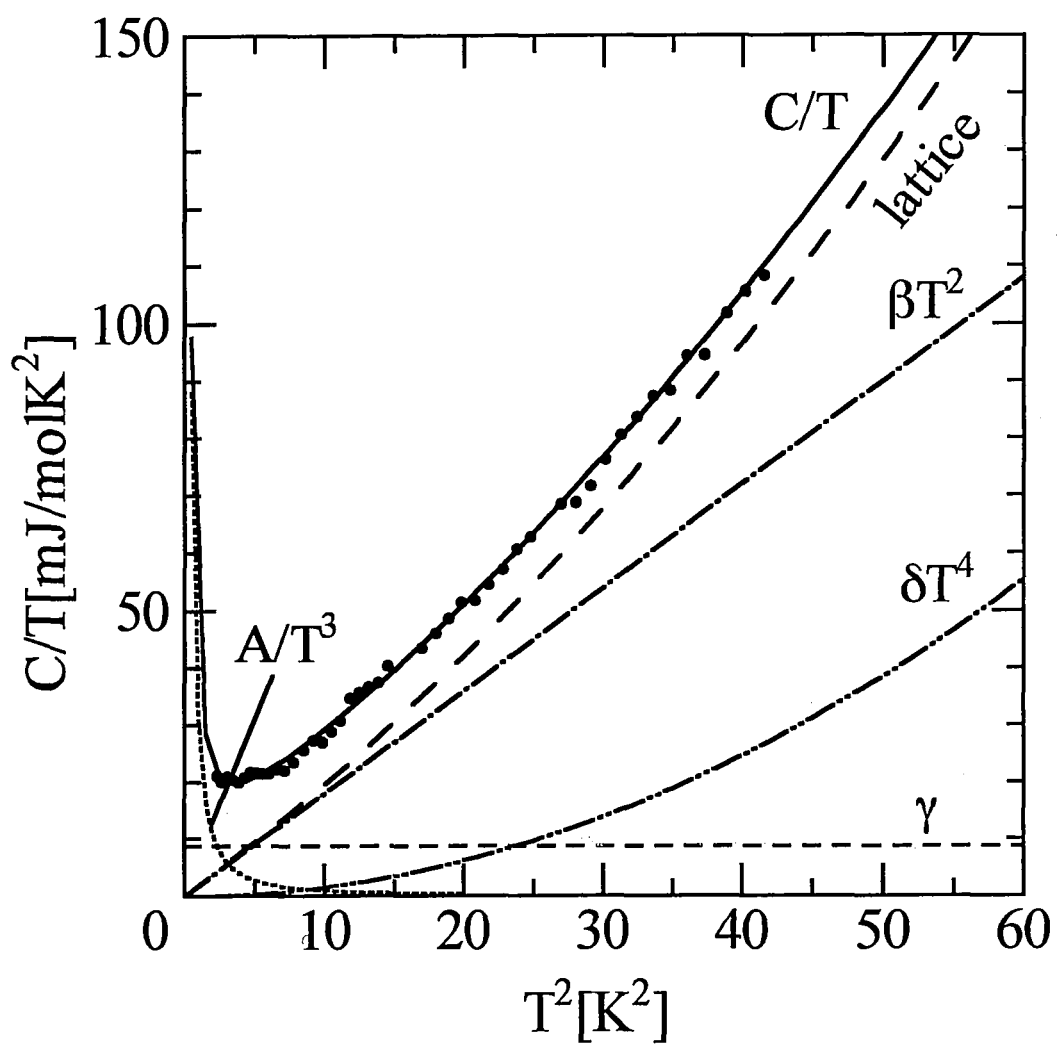


Figure 4.9: 低温比熱の各成分の温度依存性.

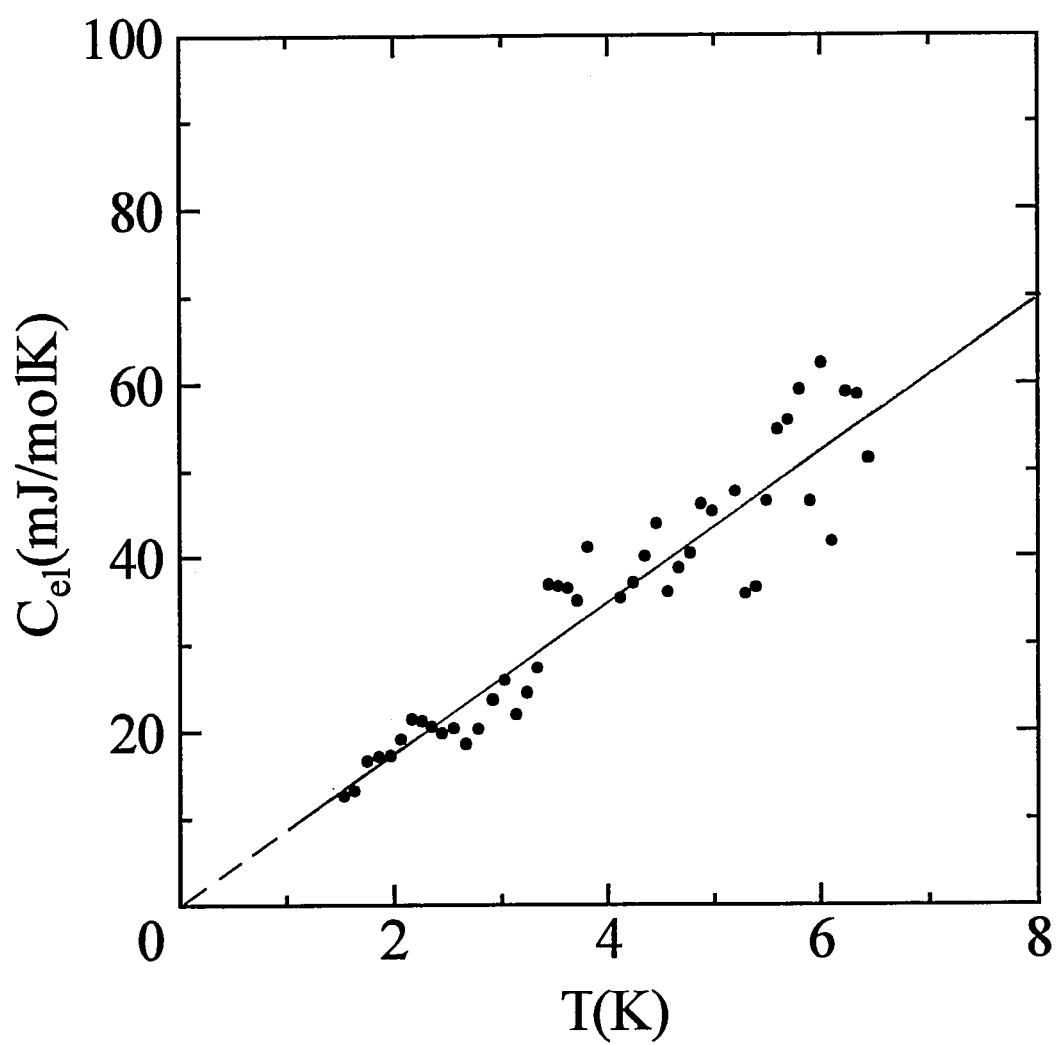


Figure 4.10: N 試料の電子比熱の温度依存性. 実線は電子比熱 C_{el} の温度依存性である.

2. 超伝導試料 (S 試料) の低温比熱

超伝導相転移による比熱異常を観測するために S 試料の低温比熱を測定した。S 試料の低温比熱を図 4.11 に示す。縦軸は C/T 、横軸は T^2 である。N 試料の低温比熱と比較することで、超伝導相転移による比熱異常の観測が容易になる。S 試料の低温比熱の温度依存性は、N 試料の低温比熱と同様に直線では近似できず、また、低温側と高温側が N 試料の場合と同様に通常金属の低温比熱 (式 (4.2)) より上方にずれている。しかしながら、N 試料では見られなかった盛り上がり 25K^2 近傍で見られる。この振る舞いを明確にするために、比熱の微分をとった。この結果を挿入図に示した。この挿図には、比熱の傾きが 22K^2 近傍で変化していることが明確に示されている。その盛り上がりが出現する温度は、マイスナーシグナルの立ち上がりの温度 T_c^{onset} と一致している。この事実は、比熱のり上がりは超伝導遷移に伴う比熱異常であることを示している。 $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_{1.9}\text{CuO}_y$ における比熱異常は、このような比熱の盛り上がりとして観測されること、また、比熱異常の現われる温度は反磁性磁化率の T_c^{onset} と良く一致することが実験的に確立された。

超伝導状態の電子比熱を評価するために、低温比熱のフィッティングを行なった。比熱異常近傍を除いた温度領域において、式 (4.3) を用い、格子振動、電子比熱、磁性不純物相による各寄与を評価した。その解析結果を図 4.12 に示す。 $\gamma = 6.0(\text{mJ}/\text{molK}^2)$ 、 $\beta = 2.1(\text{mJ}/\text{molK}^4)$ 、 $\delta = 1.1 \times 10^{-2}(\text{mJ}/\text{molK}^6)$ 、 $A = 40.0(\text{mJ}/\text{molK}^{-1})$ であった。これらの値のうち、 γ 、 β 、 δ はこれまで報告されてきた Bi2201 の比熱測定の結果値 [40, 41] と良い一致を示しているが、磁性不純物相の寄与を表わす A の値はそれらの値に比べ、30% ~ 50% の大きさである。これは、本研究で作製した S 試料は、磁性不純物相が少ない良質な試料であることを示している。

電子比熱 C_{el} は、N 試料と同様な方法で求めた。その結果を図 4.13 に示す。縦軸は C_{el} 、横軸は T である。 C_{el} は T_c^{onset} で立ち上がり、不連続なとびを示し、温度低下に伴って下に凸の温度依存性を示している。データの誤差は、N 試料のときと同様に全体比熱の誤差が電子比熱に集約されているため高温側では大きい。比熱の不連続なとびの大きさは、測定誤差よりも大きく、その観測は保証される。本研究において初めて $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ の比熱異常が観測された。

S 試料は正常金属相側にあるので、超伝導相転移においては BCS 型超伝導体のような平均場近似が成立する対凝縮的な描像が成立すると考えられる。したがって、高温超伝導体において、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ を評価し、その値は電子対波および超伝導エネ

ルギーギャップを反映しているか否か調べることができる。そこで、比熱異常を実線のように平均場的な階段型に近似したとき、 T_c 、 ΔC 、 $\Delta C/\gamma T_c$ は、 4.7K 、 $17.2(\text{mJ/molK})$ 、 0.60 であった。求められた $\Delta C/\gamma T_c$ は、s波超伝導体の同比の 1.43 に比べ、半分以下の大きさである。高温超伝導体の比熱測定において、 $\Delta C/\gamma T_c$ の値は本研究で初めて求められた。

Sun と Maki の d 波超伝導体の理論 [27] において、超伝導相転移に伴う比熱異常が調べられている (先述)。計算によると、不純物パラメータ $\Gamma/\Delta_{00} = 0.1, 0.2$ のとき、 $\Delta C/\gamma T_c = 0.76, 0.57$ である。測定で求められた値は不純物パラメータ Γ/Δ_{00} が 0.2 の場合と一致する。

ここで、これまで報告されている $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ 系の比熱測定 [40, 41] において、何故比熱異常が観測されてこなかったのかについて述べる。先に S 試料の低温比熱のフィッティングの結果において、磁性不純物の寄与の係数 A がこれまでの報告 [40, 41] に比べ、 $30\% \sim 50\%$ の大きさであると述べた。これは試料中の磁性不純物量がこれまで報告されてきた値の半分以下であることを示している。d 波超伝導体は超伝導エネルギーギャップがギャップレスであるため、不純物による低エネルギー励起に対して大変敏感であることは先述した。本研究で観測した比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ は不純物パラメータ $\Gamma/\Delta_{00} = 0.2$ のものに近い。試料中の磁性不純物量と Γ/Δ_{00} は比例するので、これまで報告されている試料の Γ/Δ_{00} は $0.4 \sim 0.6$ になり、観測される $\Delta C/\gamma T_c$ は非常に小さく、測定誤差内に収まってしまい、観測は不可能となる。比熱異常の観測のためには、不純物量が少ない試料でなければならない。

以上のようにして、S 試料と N 試料の低温比熱の温度依存性を比較することによって比熱異常の観測が確立され、更に比熱異常の大きさの評価を高温超伝導体において初めて行なうことができた。

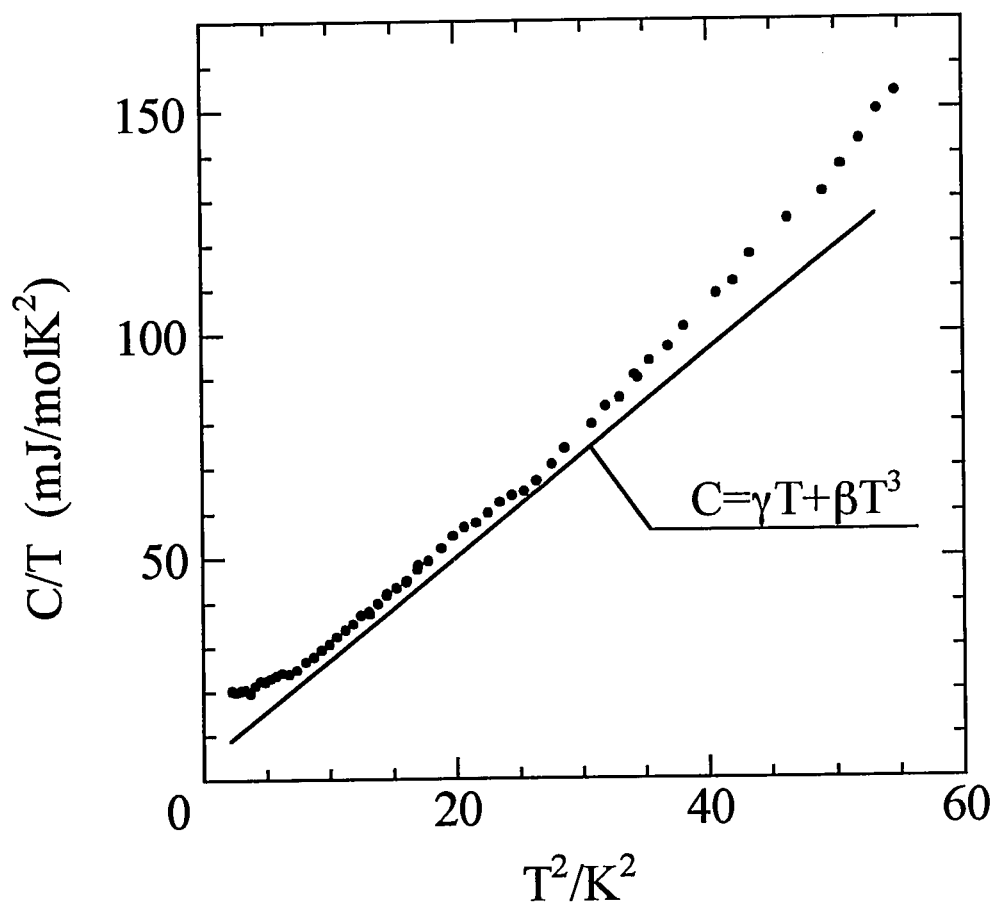


Figure 4.11: S試料の低温比熱の温度依存性. 直線は通常金属の低温比熱の温度依存性 $C = \gamma T + \beta T^3$ を表わす.

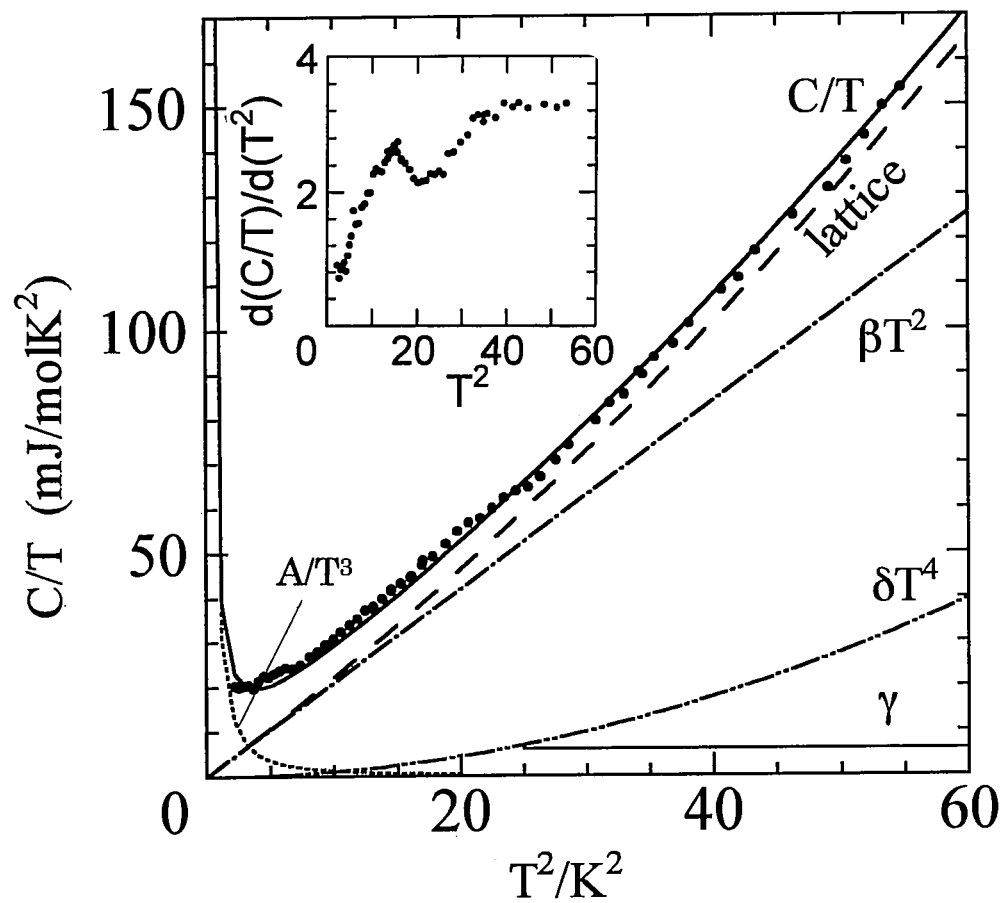


Figure 4.12: 各項の温度依存性.

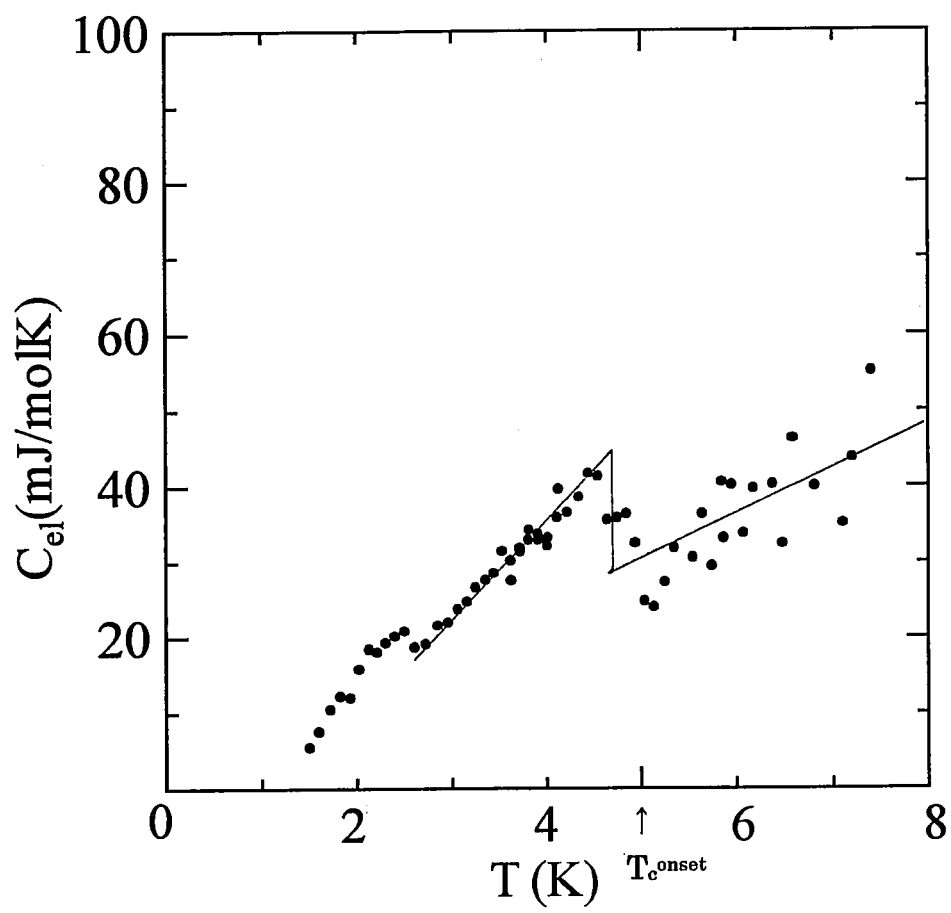


Figure 4.13: S試料の電子比熱の温度依存性. 反磁性磁化率の T_c^{onset} を併記した.

4.4.2 正常金属相側試料と異常金属相側試料

S 試料と N 試料の低温比熱の比較から、本研究で作製した超伝導試料において比熱異常が明確に観測された。次に正常金属相側および異常金属相側からの超伝導相転移における相転移の型を決定するために、OV、UN、UN2 の各試料について比熱異常の観測を詳細に行なう。

1. 正常金属相側試料

正常金属相側の OV 試料について低温比熱測定を行なった。OV 試料の低温比熱を図 4.14 に示した。縦軸は C/T 、横軸は T^2 である。低温比熱の温度依存性は、先に示した非超伝導試料 (N 試料)、超伝導試料 (S 試料) と同様に高温部が上方にずれており、通常金属の低温比熱の温度依存性 (式 (4.2)) では表わすことが出来ない。しかしながら、低温部では S 試料や N 試料の様な磁性不純物による比熱が観測されていない。即ち、OV 試料中には磁性不純物相は、存在しないことが示された。また、比熱の盛り上がりが $30K^2$ 近傍で観測されている。温度依存性の変化を明確にするために縦軸の微分をとった (挿入図)。 $30K^2$ 近傍で低温比熱の温度依存性が変化していることが示されている。盛り上がりが始まる温度は、マイスナー反磁性が出現する温度 ($T_c^{onset} = 5.6K$) と一致するため、この比熱の盛り上がりは超伝導遷移に伴う比熱異常であることが確認された。 T_c^{onset} と良く一致する温度依存性の変化は、S 試料の場合でも同様に観測されており、比熱異常観測の再現性が確認された。

測定温度領域における C_{el} の温度依存性を評価するために、S 試料と同様に比熱異常を除いた温度領域において、全体比熱 C を以下の式でフィッティングした。

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 \quad (4.4)$$

解析結果とこれら各項の寄与を図 4.15 に示す。解析の結果、 $\gamma = 10.2(mJ/molK^2)$ 、 $\beta = 1.17(mJ/molK^4)$ 、 $\delta = 1.64 \times 10^{-2}(mJK/mol)$ の値を得た。これらの値は、S 試料および N 試料での値、これまで報告されている値 [40, 41] と一致する。

次に電子比熱を求めるために全体比熱から格子比熱の寄与を差し引いた。その結果を図 4.16 に示す。縦軸は C_{el} 、横軸は T である。電子比熱は $\sim 5.6K$ 付近で立ち上がり、ピークに達して比熱異常を示している。常伝導状態では、 C_{el} の誤差が大きいですが、比熱のとりわけの大きさはそれを上回っており、比熱異常の観測が保証される。その後は温度低下と共に下に凸な温度依存性を示している。比熱異常から求められる T_c をピークの温度と

したところ、 4.85K であった。比熱異常の立ち上がり温度と T_c は、反磁性磁化率の結果($T_c^{\text{onset}} = 5.6\text{K}$ 、 $T_c^{\text{ext}} = 5.1\text{K}$)と良い一致を示している。図 4.16から、S 試料の場合と同様に比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ が求められる。その結果、 $\gamma T_c \sim 50(\text{mJ/molK})$ 、 $\Delta C \sim 30(\text{mJ/molK})$ 、 $\Delta C/\gamma T_c = 0.6$ が求められた。 $\Delta C/\gamma T_c$ の値はBCS型超伝導体の1.43の値よりも小さく、半分以下の大きさである。 $\Delta C/\gamma T_c$ はS 試料のそれと良い一致を示し、再現性があることが確認された。また、その値とクリーンな極限のd波超伝導体試料の $\Delta C/\gamma T_c = 0.95$ と比較するとOV 試料中にも不純物（非磁性不純物）が存在していることが示された。

以上のように、OV 試料において超伝導相転移による比熱異常が観測され、先のS 試料の場合と比較したとき、 $\Delta C/\gamma T_c$ の再現性があることが確認された。

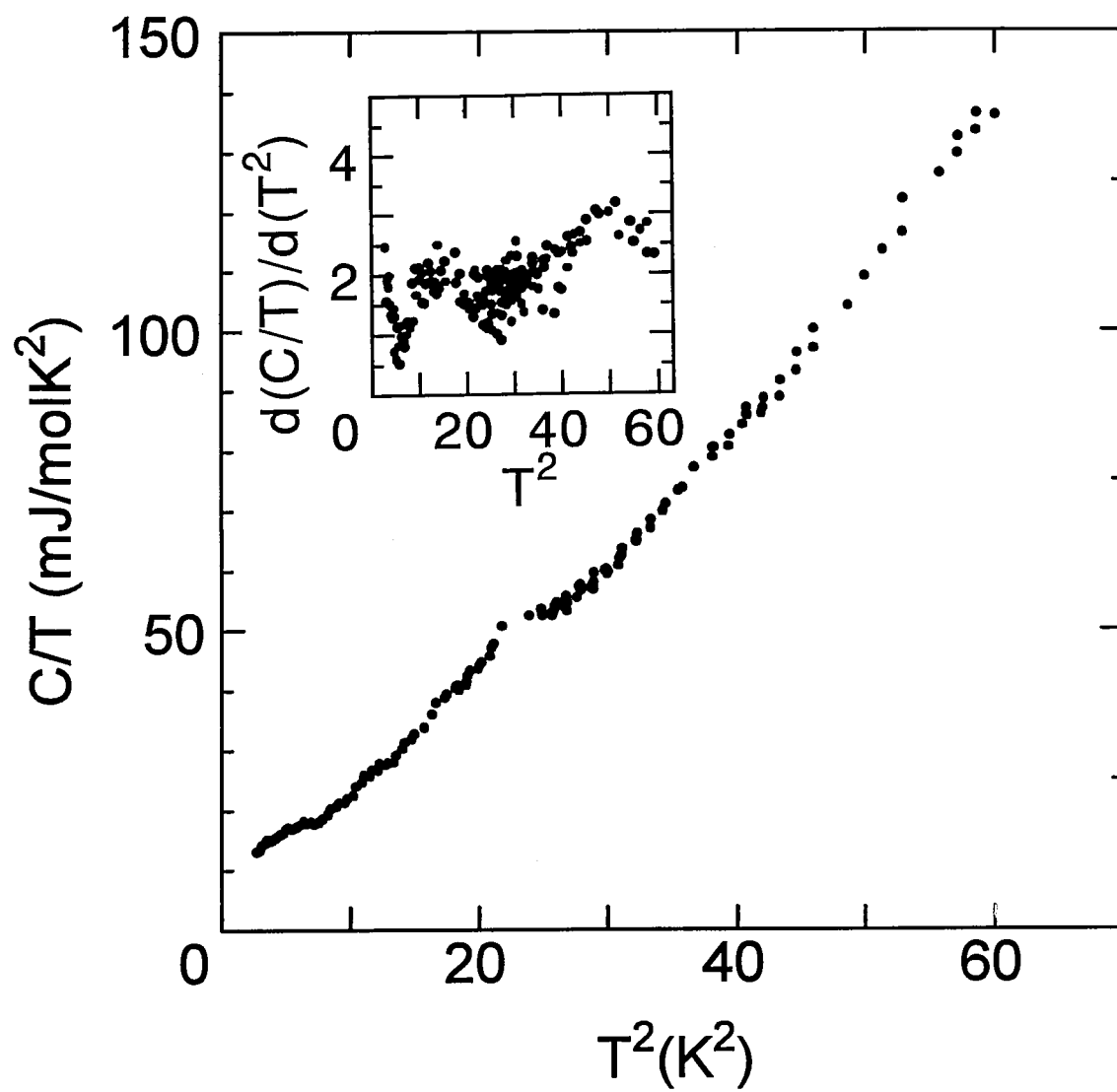


Figure 4.14: OV 試料の低温比熱の温度依存性.

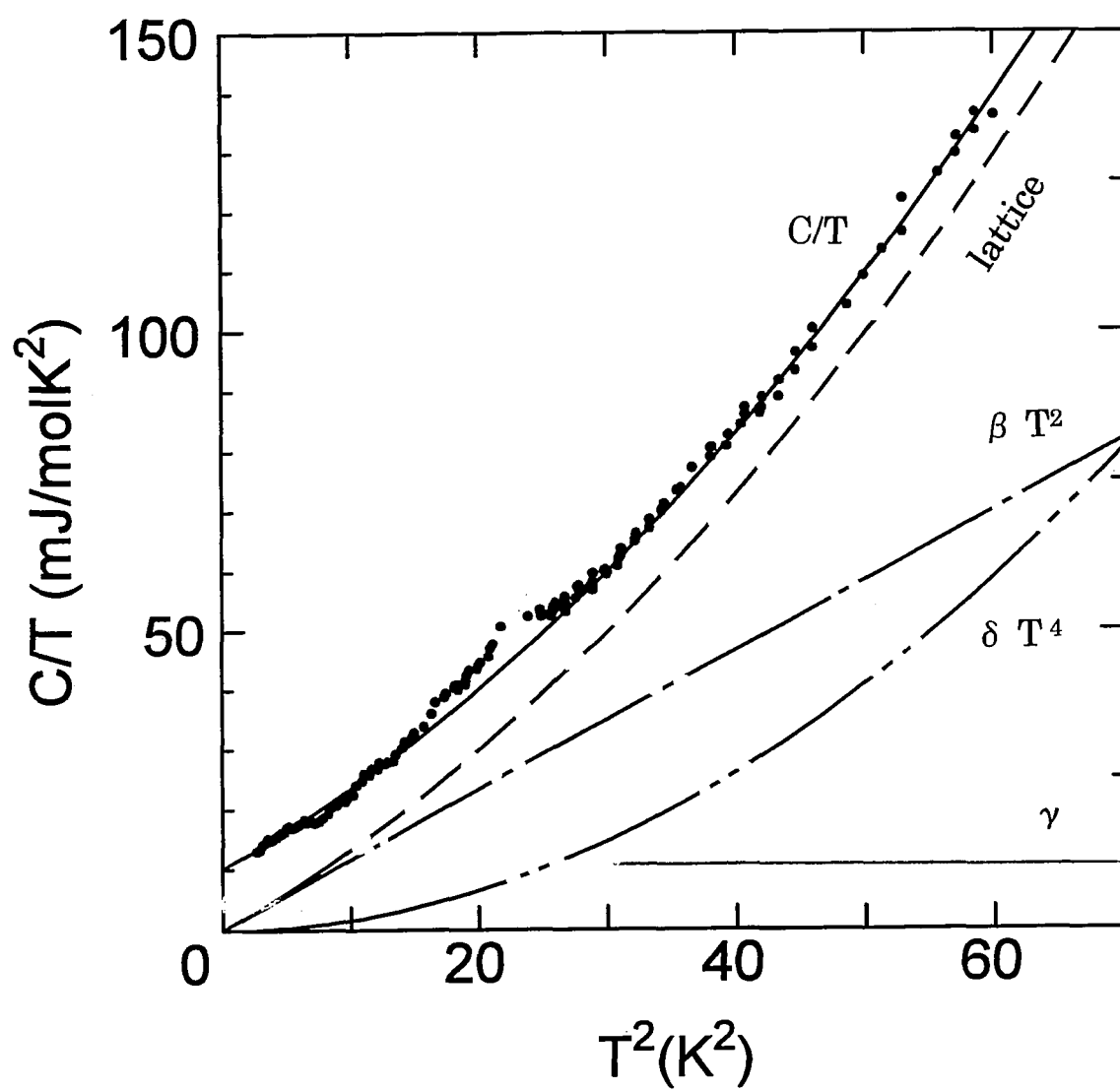


Figure 4.15: OV 試料の各項の温度依存性.

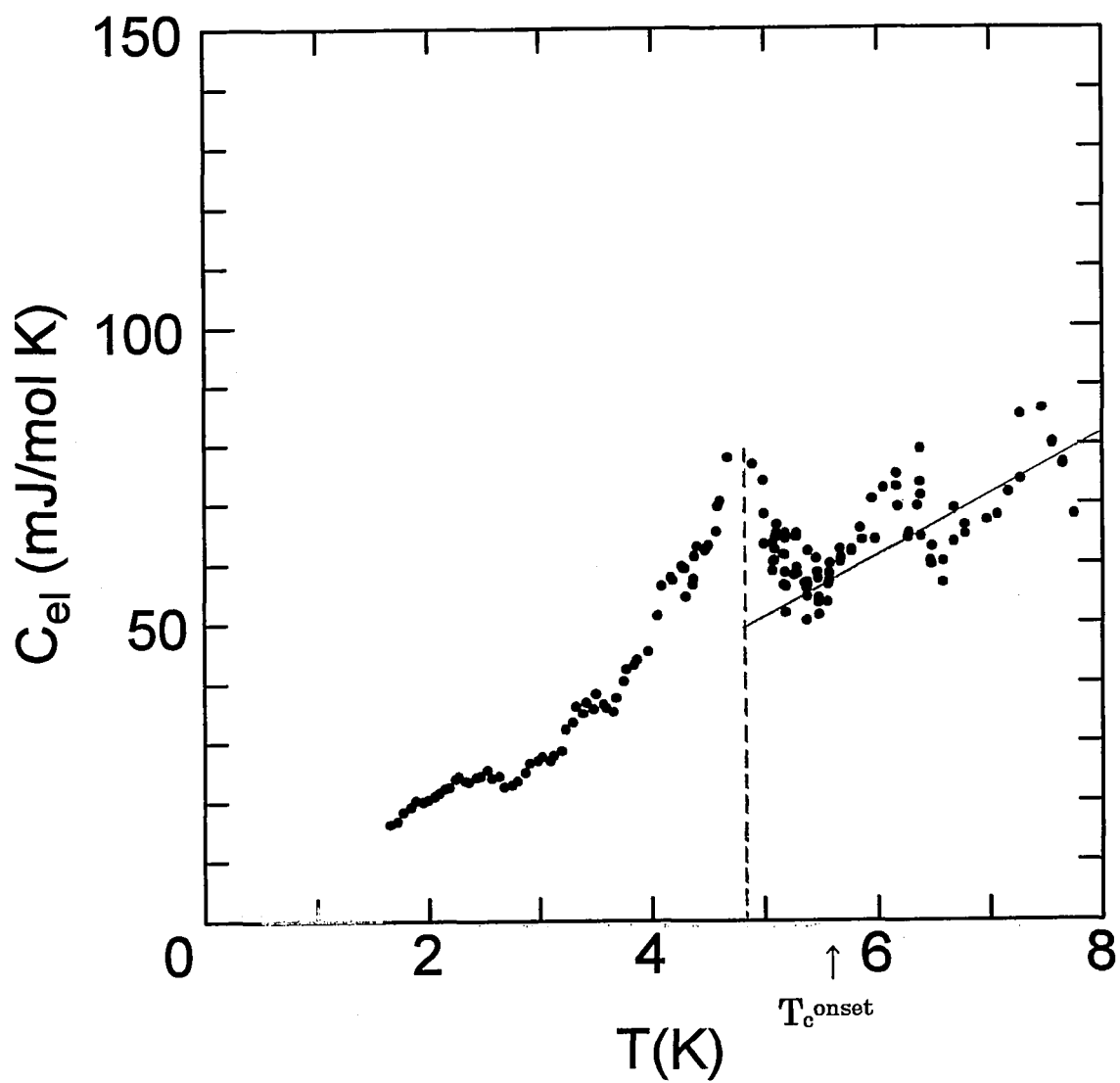


Figure 4.16: OV 試料の電子比熱 C_{el} の温度依存性. 反磁性磁化率の T_c^{onset} を併記した.

2. 異常金属相側試料

正常金属相側試料 (S、OV 試料) において比熱異常が観測された。次に異常金属相側試料 (UN、UN2 試料) の低温比熱を測定し、比熱異常を観測する。

最初に UN 試料の低温比熱を測定した。その結果を図 4.17 に示す。縦軸は C/T 、横軸は T^2 である。OV 試料と同様の温度依存性を示している。25 K² 近傍で比熱の盛り上がりが見られるが、これは微分係数の変化として示された (挿入図)。比熱の盛り上がり始めの温度は反磁性磁化率の立ち上がりの温度 ($T_c^{onset} = 5.5\text{ K}$) と一致することから、この盛り上がりは超伝導遷移に伴う比熱異常であることが示された。

電子比熱の温度依存性を求めるために、比熱異常近傍を除いた温度領域の比熱を式 (4.4) でフィッティングした。図 4.17 にその結果を示す。式 (4.4) は低温比熱をよく再現している。解析の結果、 $\gamma = 11.3(\text{mJ/molK}^2)$ 、 $\beta = 1.13(\text{mJ/molK}^4)$ 、 $\delta = 2.73 \times 10^{-2}(\text{mJ/molK}^6)$ が得られた。同図に各項の寄与の温度依存性を示す。

電子比熱を求めるために、全体比熱から格子比熱を差し引いて評価した。その結果を図 4.18 に示す。縦軸は C_{el} 、横軸は T である。電子比熱は $\sim 5.3\text{ K}$ 付近から急激に立ち上がり、比熱のとびを示している。比熱異常から求められる T_c はピークの温度 4.85 K とした。比熱の盛り上がり始めの温度と T_c は、反磁性磁化率測定から求められた結果 ($T_c^{onset} = 5.5\text{ K}$ 、 $T_c^{ext} = 4.7\text{ K}$) と良い一致を示した。また、 $T \leq T_c$ において C_{el} は $\propto T$ 的な温度依存性を示している。この温度依存性は OV 試料の下に凸である温度依存性とは明らかに異なっている。

また、もう一つの異常金属相側試料である UN2 試料についても、UN 試料と同様な低温比熱測定および解析を行なった (図 4.19)。その結果、 $\gamma = 8.3(\text{mJ/molK}^2)$ 、 $\beta = 1.71(\text{mJ/molK}^4)$ 、 $\delta = 1.53 \times 10^{-2}(\text{mJ/molK}^6)$ の値が得られた。次に電子比熱 C_{el} を求めた結果 (図 4.20)、比熱異常は 5.7 K 近傍で立ち上がり、約 4.75 K でピークをとっている (比熱から求められた $T_c = 4.75\text{ K}$ とする)。この結果は、反磁性磁化率の結果 ($T_c^{onset} = 5.6\text{ K}$ 、 $T_c^{ext} = 4.9\text{ K}$) と一致した。さらに UN 試料と同様に、 $T \leq T_c$ において $C_{el} \propto T$ の温度依存性が得られた。異常金属相側の試料において、 $T \leq T_c$ の C_{el} の温度依存性の再現性が確認された。

$T \leq T_c$ において温度依存性の違いが観測されたことから、OV、UN、UN2 試料の T_c 近傍の温度依存性に注目した。各試料の T_c 近傍の C_{el} の温度依存性を図 4.21 に示す。やはり OV 試料では下に凸な温度依存性が示されている。UN および UN2 試料では共に $\propto T$ 的な

温度依存性が示されている。このように両相では T_c 近傍の温度依存性が異なっていることが示された。つまり、このことは正常金属相および異常金属相からの超伝導相転移において、異なる相転移の型が観測される可能性を示している。さらに詳しい温度依存性の解析が必要である。

T_c 近傍の C_{el} の温度依存性が正常金属相側と異常金属相側で異なることが示されたが、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ の値において違いが見られるか否か検証する。UN試料において、 $\gamma T_c \sim 55(mJ/molK)$ 、 $\Delta C \sim 33(mJ/molK)$ から、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c \sim 0.6$ が得られた。UN2試料において、 $\gamma T_c \sim 39(mJ/molK)$ 、 $\Delta C \sim 26(mJ/molK)$ から、 $\Delta C/\gamma T_c \sim 0.67$ が得られた。この値は、S試料およびOV試料のそれらと良い一致を示している。比熱異常の大きさの値からは、正常金属相側と異常金属相側の違いは見られないことが示された。

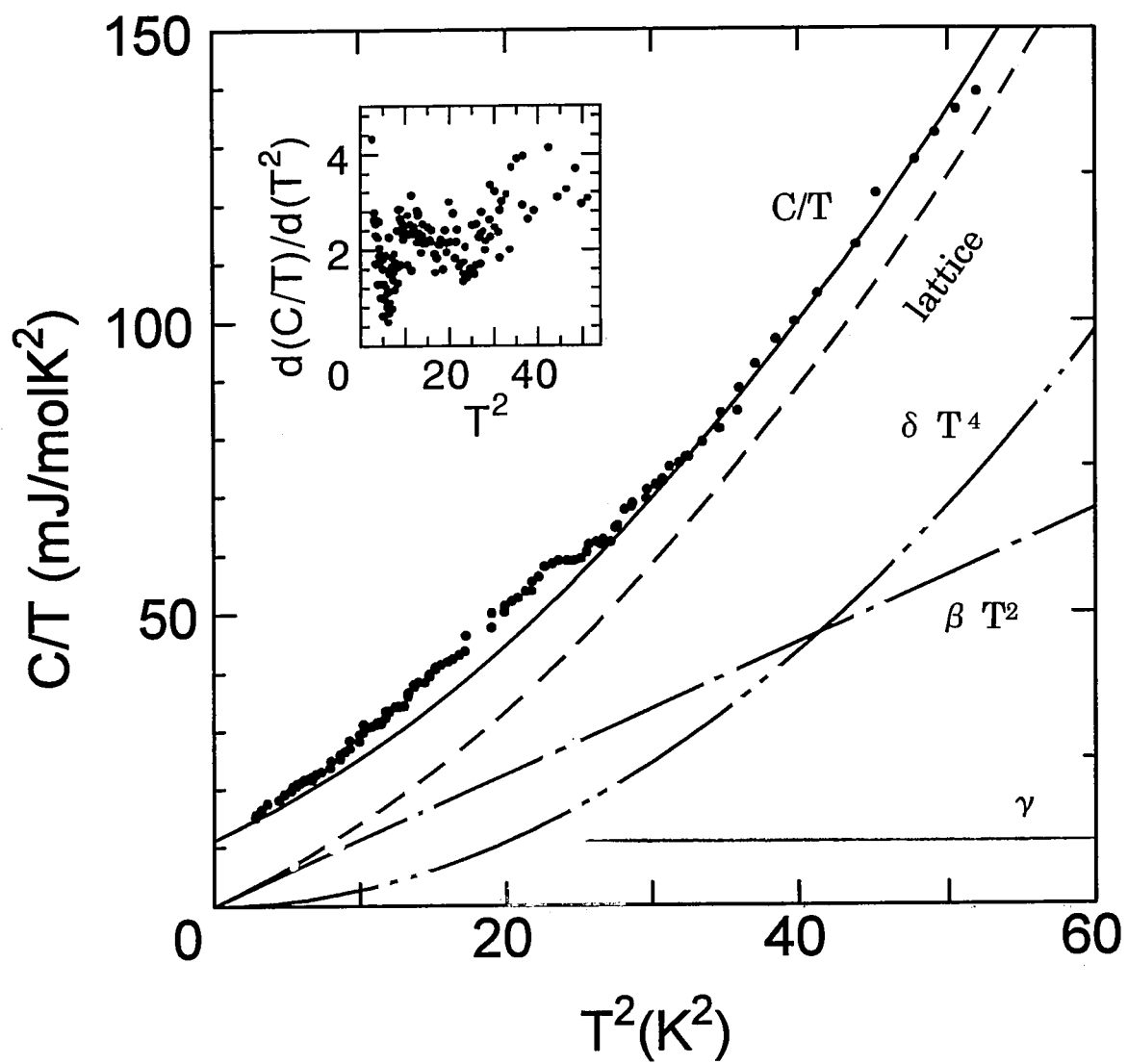


Figure 4.17: UN 試料の低温比熱の温度依存性.

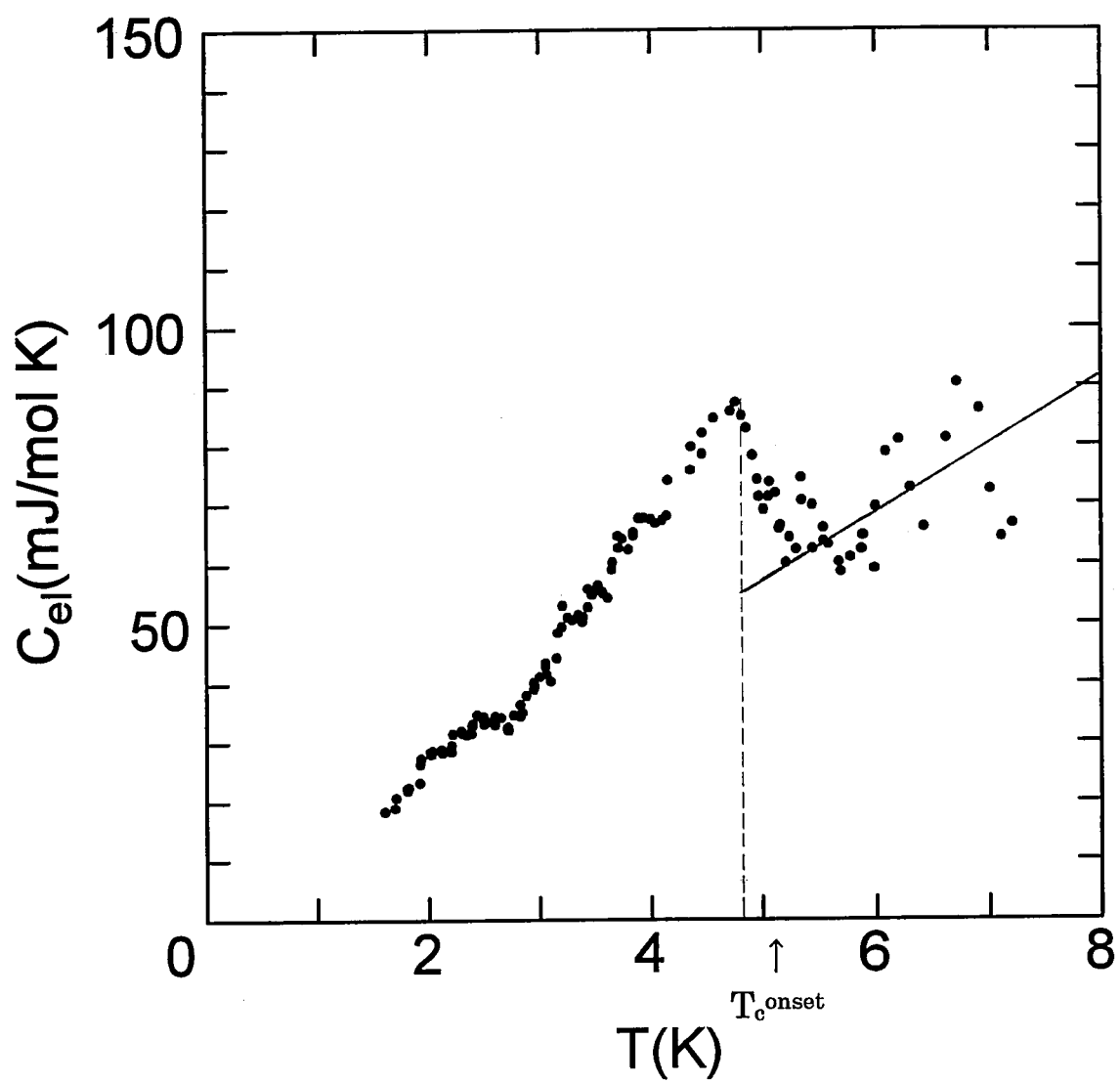


Figure 4.18: UN 試料の電子比熱 C_{el} の温度依存性. 反磁性磁化率の T_c^{onset} を併記した.

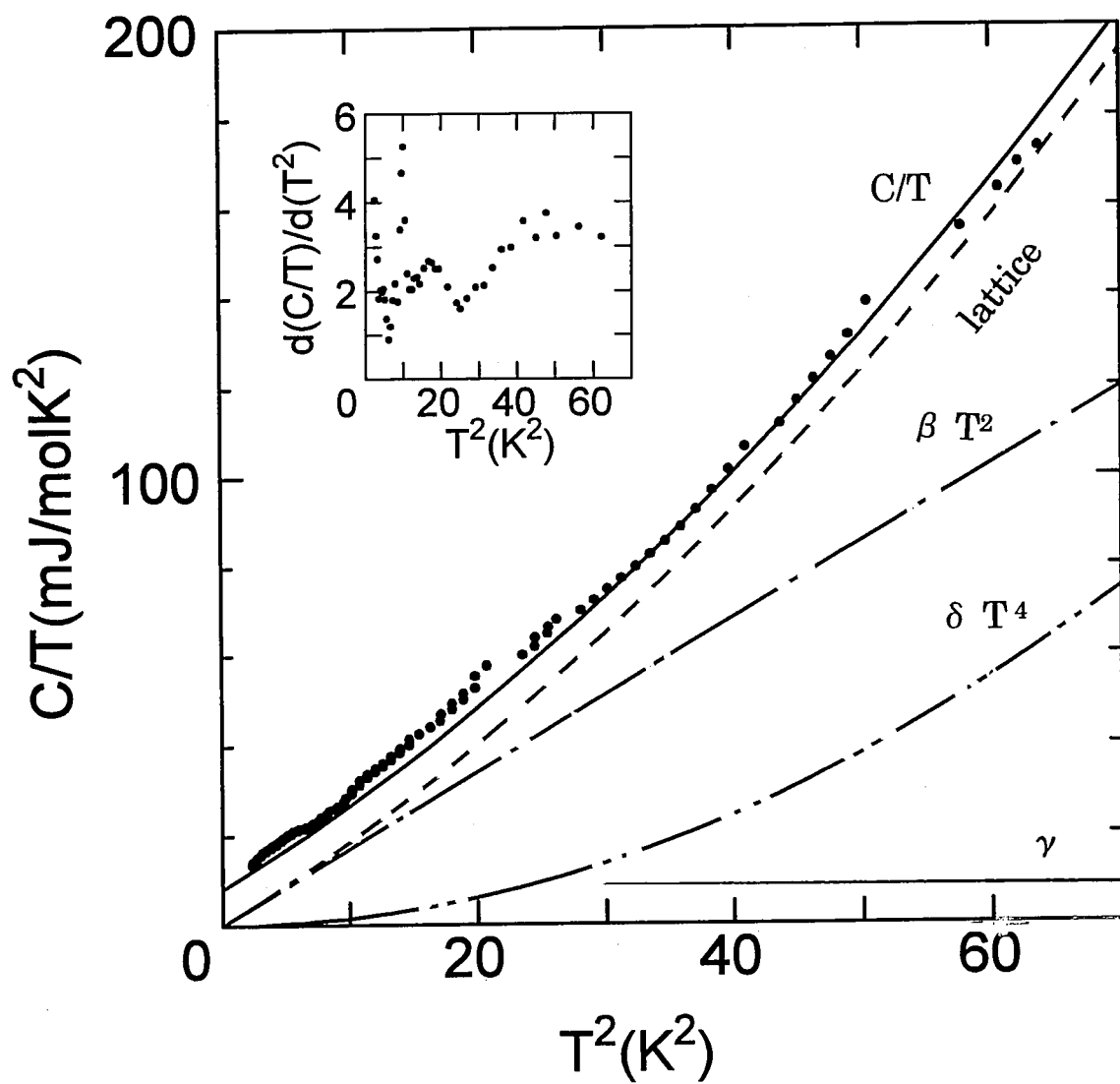


Figure 4.19: UN₂ 試料の低温比熱の温度依存性.

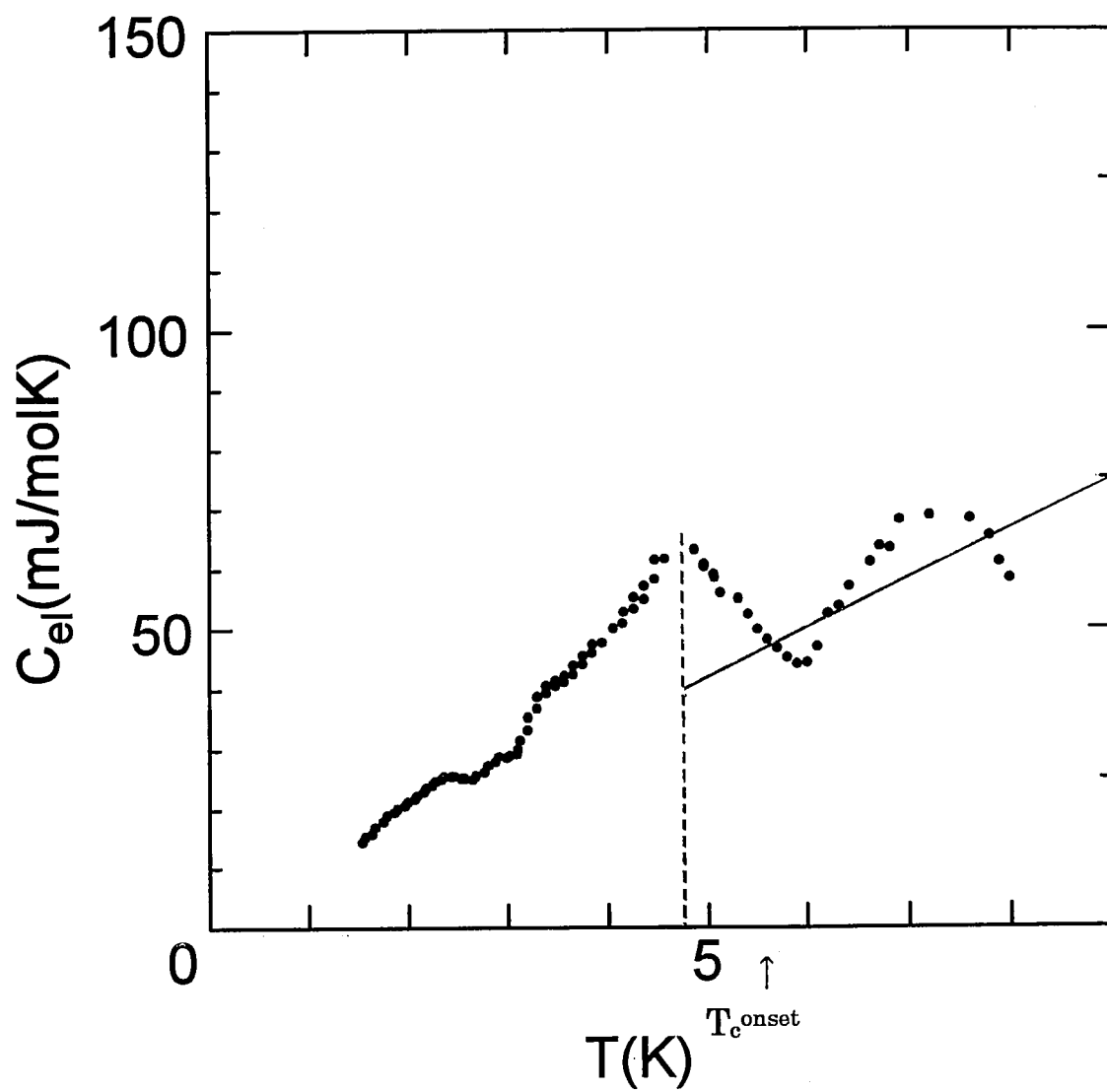


Figure 4.20: UN2試料の電子比熱 C_{el} の温度依存性. 反磁性磁化率の T_c^{onset} を併記した.

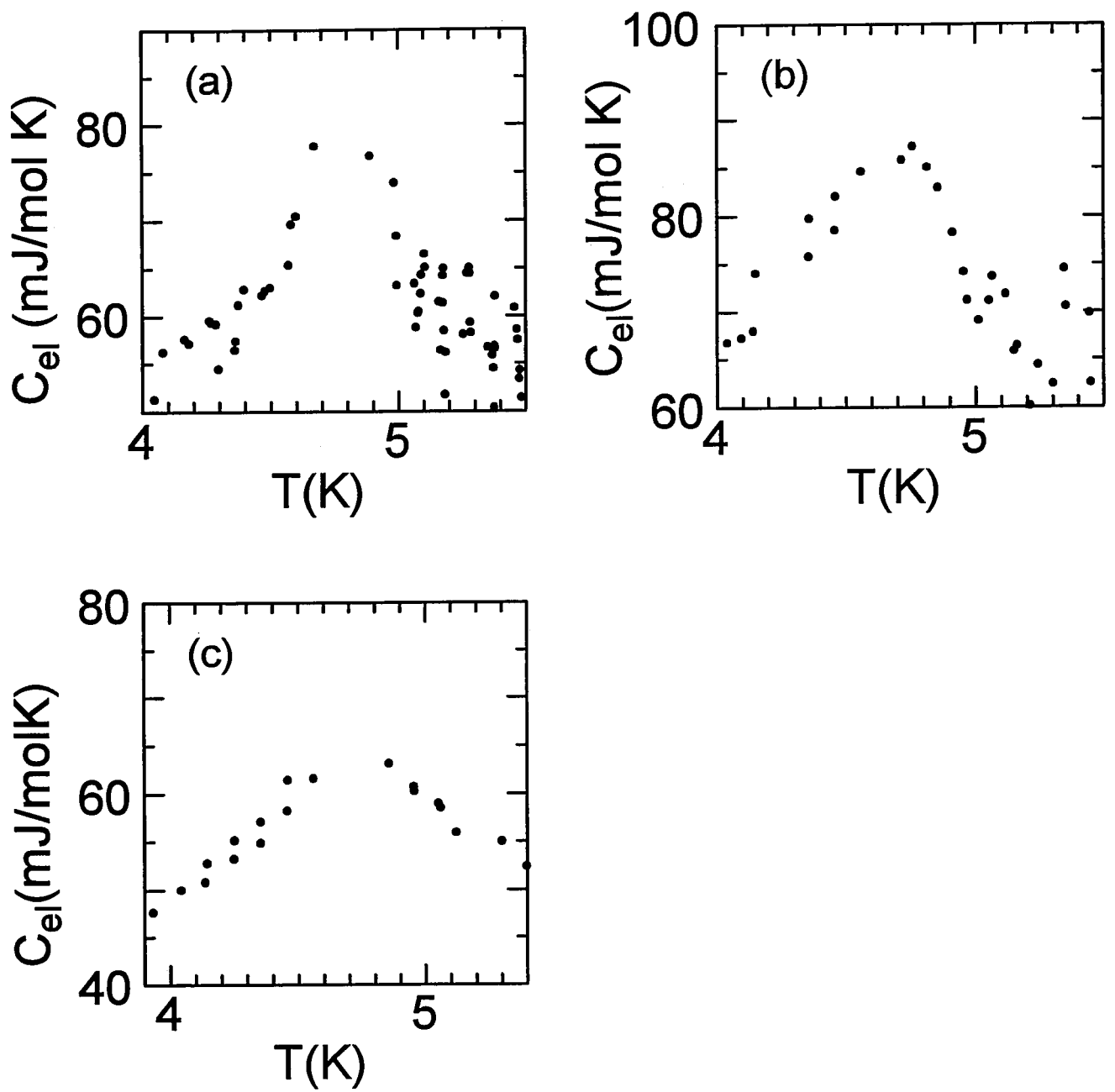


Figure 4.21: T_c 近傍の C_{el} の温度依存性. (a)OV 試料 ($T_c = 4.85 K$)、(b)UN 試料 ($T_c = 4.85 K$)、(c)UN2 試料 ($T_c = 4.75 K$).

4.4.3 まとめ

これまでの低温比熱測定の結果をまとめる。低温比熱測定は、2段階に分けて行なった。まず、最初に超伝導相転移に伴う比熱異常の観測を行なうために、超伝導試料（S 試料、正常金属相側）と非超伝導試料（N 試料）の低温比熱測定を行なった。N 試料の低温比熱の温度依存性は、低温部で磁性不純物の寄与、高温部で非調和の格子振動の寄与を考慮した次式

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 + A/T^2 \quad (4.5)$$

で表わされることがわかった。S 試料においても N 試料と同様な温度依存性を示したが、比熱の盛り上がりが見られた。この比熱の盛り上がりは反磁性磁化の出現温度 T_c^{onset} と一致し、超伝導による比熱異常であることが示された。S 試料の比熱異常近傍を除いた低温比熱を式 (4.5) を用いて評価した。電子比熱は全体比熱から磁性不純物 (A/T^2) と格子比熱の寄与 ($\beta T^3 + \delta T^5$) を差し引いて求めた。この結果、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ は 0.6 であり、BCS 型超伝導体のそれ (1.43) に比べ半分以下の大きさであった。本研究において、初めて $Bi_2Sr_2CuO_y$ における比熱異常の観測、ならびに高温超伝導体の $\Delta C/\gamma T_c$ を求めた。

次に正常金属相側と異常金属相側での相転移の型を調べるために正常金属相側（OV 試料）および異常金属相側試料（UN、UN2 試料）の低温比熱測定を行なった。各試料の低温比熱において、N および S 試料で観測された磁性不純物の寄与はなく、常伝導状態の低温比熱の温度依存性を

$$C = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5 \quad (4.6)$$

として、解析を行なった。電子比熱を求めたところ、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ に関してはいずれも 0.6 程度であり、両相による違いは見られなかった。しかしながら、 T_c 近傍の比熱異常の温度依存性に注目したところ、OV 試料では下に凸な温度依存性、UN および UN2 試料では $\propto T$ 的な温度依存性が観測され、両相では T_c 近傍の温度依存性が異なっていること、さらに詳しい温度依存性の解析が必要であることが示された。即ち、正常金属相および異常金属相からの超伝導相転移において、異なる相転移の型が観測される可能性が示された。

4.5 T_c 近傍における比熱異常

T_c 近傍の比熱異常の温度依存性が、正常金属相側と異常金属相側で異なることが示唆された。次に T_c 近傍の温度依存性を解析し、比熱の臨界指数 α を求めることで相転移の型を決定する。さて、相転移点近傍の比熱異常の温度依存性の解析において、これまで求めてきた電子比熱 C_{el} の温度依存性をそのまま用いることが出来ないことが知られている [35]。新しく相転移に伴う比熱異常を定義する必要がある。そこで、相転移に伴う比熱異常 C_{FL} を以下の様に定義した。

低温測定により求められた比熱 C は、

$$C = C_{BAK} + C_{FL} \quad (4.7)$$

で表わされると考える。本研究においては、各成分は具体的に

1. C_{BAK} : 格子比熱 ($\beta T^3 + \delta T^5$) と常伝導状態の電子比熱 (γT) の和
2. C_{FL} : 相転移による比熱揺らぎ (比熱異常)

である。全体の比熱 C から、 C_{BAK} を差し引くことで、相転移による比熱異常 C_{FL} を求める。式 (4.7) から

$$C_{FL} = C - \beta T^3 - \delta T^5 - \gamma T \quad (4.8)$$

であるが、右辺の第3項目までは、既に求めてきた C_{el} に相当するので、次式により C_{FL} を求める。

$$C_{FL} = C_{el} - \gamma T \quad (4.9)$$

これより以下では、 C_{FL} を専ら比熱異常と呼び、OV 試料、UN 試料、UN2 試料についてそれぞれ求めた C_{FL} の T_c 近傍の温度依存性を解析して、相転移の型を決定する。温度依存性は、2.5 臨界領域における比熱異常で述べた4種類の相転移の型で解析を行なう。温度依存性の解析は、次節より順に平均場が成立する場合 (以下、ガウス揺らぎ)、 $|t|^{-\alpha}$ 型、対数発散型、カスプ型特異性で行なう。

4.5.1 ガウス揺らぎによる解析

1. OV 試料の比熱異常

まず、OV 試料について解析を行なう。ガウス揺らぎの温度依存性は次式で表わされる (詳細は付録 B 参照) [31]。

$$C_{FL} = \begin{cases} C^+|t|^{-\alpha} & (T > T_c) \\ C^-|t|^{-\alpha} + a\gamma T_c(1+bt) & (T \leq T_c) \end{cases} \quad (4.10)$$

ここで、振幅比 $C^+/C^- = 2N^{-d/2}$ (N は秩序パラメータの自由度)、 γ は電子比熱係数である。 $|t|^{-\alpha}$ は、比熱の揺らぎである。これは GL 方程式から求められるガウス揺らぎ (秩序パラメータの揺らぎ) の寄与である。また、 α は比熱の臨界指数で、ガウス揺らぎの次元を反映し、ハイパースケーリング則 ($\alpha = 2 - d/2$) で求められる。2次元、3次元の揺らぎのとき、それぞれの α の値は1、0.5である。ここでガウス揺らぎの物理的描像を示す。図 5.3で示されているような相関長 ξ の領域 ($T \geq T_c$ のときは超伝導状態、 $T \leq T_c$ のときは常伝導状態) が秩序パラメータの揺らぎのために T_c 近傍で存在し、 ξ はガウス分布している。この領域の存在が T_c 近傍の比熱の揺らぎ $|t|^{-\alpha}$ に反映される。また、相関長 ξ の領域の次元性 d が α に反映される。式 (4.10) の第2項目 ($a\gamma T_c(1+bt)$) は、純粹に GL 方程式が成り立つ場合 (秩序パラメータの揺らぎがないとき) の超伝導体の比熱異常の寄与である (図 5.4参照)。 a は T_c における比熱のとびの大きさ、 b は $t < 0$ における比熱異常の傾きである。 a 、 b は、従来の BCS 超伝導体では、以下の値をとる [37]。

$$a = 1.43, \quad b = 2.62 \text{ 弱結合の極限}$$

$$a = 2.6, \quad b = 4.8 \text{ 強結合の極限}$$

d 波超伝導体についての a 、 b は知られていないが、解析結果の妥当性を議論する上でこれらの値は一つの基準になると思われる。本研究では、 a 、 b を Sun、Maki の d 波超伝導体の平均場近似 [27] から求めた。以下の手順で、d 波超伝導理論の電子比熱から a を b の値を得た。

1. 図 4.24(a) で示した d 波超伝導体の電子比熱 C_d から、 γT を差し引いて C_{FL} を求めた。その結果を図 4.24(b) に示した。
2. 次に、いま OV 試料の比熱異常で注目している T_c 近傍 ($-0.1 \leq t < 0$) に注目し、比熱異常の温度依存性を直線で近似した (図 4.24(b))。

3. 近似直線から a と b を求めた。

この近似の結果、不純物量の増加と共に T_c における比熱のとびの大きさが減少し、比熱異常の温度依存性が弱くなることが示された。得られた a と b を表 4.3 にまとめた。

まず最初に OV 試料の C_{FL} についてガウス揺らぎの解析を行なう。OV 試料の C_{FL} は、図 4.16 に示した C_{el} の温度依存性から γT を差し引いて得た。図 4.22 に OV 試料の C_{FL} を示す。縦軸は C_{FL} 、横軸は縮尺した温度 t である。比熱異常をガウス揺らぎで解析するには、まず、平均場の比熱異常の寄与がない $t > 0$ において $C_{FL} \propto |t|^{-\alpha}$ で解析し、そのとき、 α が 2 次元的、3 次元的であるかを確認することが重要である。図 4.23(a) は、 α を求めるために $t > 0$ について C_{FL} と t の両対数プロットした結果である。縦軸は C_{FL} の対数、横軸は t の対数である。 $C_{FL} \propto t^{-\alpha}$ でフィッティングを行なうが、そのフィッティング領域について述べる。高温超伝導体の場合、相転移近傍の臨界領域は T_c のおよそ 10% 程度であることが知られている [43, 44]。つまり、臨界領域は $-0.1 \leq t \leq 0.1$ 程度である。さらに他の報告同様 [44]、 T_c の近傍の $t < 0.04$ では揺らぎは、臨界揺らぎ (Critical Fluctuation) に変わると仮定した。相転移点に近づくとき相関長 ξ をもつ領域 (秩序パラメータの揺らぎ $\delta\psi$ をもつ) が広がるため、最初は空間的变化が大きい、さらに相転移点に近づくとき空間的变化は小さくなり、今度はその領域がもつ $\delta\psi$ の平均値それ自体の値がゼロをよぎりながら振動する。この $\delta\psi$ の振動が臨界揺らぎである。よって、フィッティング領域は、 $0.04 < |t| \leq 0.1$ 程度とした。図 4.23(a) から、以下の α と C^+ を得た。

$$\alpha \sim 0.60 \pm 0.11, C^+ = 1.86 \quad (4.11)$$

α は誤差の範囲内で、3 次元ガウス揺らぎの場合と一致した。よって、OV 試料の 3 次元ガウス揺らぎによる C_{FL} の解析を行なう。 C^+ の値が決まったので、振幅比 $C^+/C^- = N2^{-d/2}$ から、d 波超伝導体では $N = 2$ であるので [45]、

$$C^- = 2.63 \quad (4.12)$$

の値を得た。 $T < 0$ の C_{FL} の解析では、 α と C^- が与えられているので、 a と b の値を変化させて、フィッティングを行なわなければならない。次式でフィッティングを行なった。

$$C_{FL} = 2.63|t|^{-0.60} + a\gamma T_c(1 + bt) \quad (4.13)$$

ここで、 $\gamma = 10.2(\text{mJ/molK}^2)$ 、 $T_c = 4.85\text{K}$ である。式 (4.13) 中の a を変化させ、フィッ

ティングを行ったところ、 $a = 0.3$ のとき、最も良くデータを再現した。そのとき $b = 6.67$ であった。解析結果を図 4.23(b) に示した。

さて、この解析結果が妥当であるか否か議論する。図 4.23(b) に、Sun と Maki の理論の $\Gamma/\Delta_{00} = 0.3 (a = 0.34, b = 4.2)$ のときの比熱異常を併せて示した。解析で得られた平均場近似による比熱異常 (図 4.22(b) 中の実線による三角) は、Sun と Maki の理論の傾向、即ち、不純物量が増えると共に比熱異常の大きさが小さくなり、比熱異常の温度依存性が弱くなるという振る舞いと一致している。ここで、OV 試料の C_{FL} をガウス揺ぎの解析結果から得られた平均場の比熱異常が $\Gamma/\Delta_{00} = 0.3$ のときと一致した意味を考える。Sun と Maki は d 波超伝導体の電子比熱の温度依存性を平均場近似を用いて計算した [27]。即ち、超伝導相転移 (凝縮) の型は、BCS 超伝導体において観測されるような対凝縮を仮定している。一方、OV 試料がある正常金属相側では常伝導状態の電子の描像は通常金属に近い (フェルミ液体的) ことがこれまでの研究から確立されており、超伝導相転移では通常金属で観測される型 (対凝縮) であると推測される (つまり平均場近似が成り立つことが推測される)。したがって、この解析結果が Sun と Maki の理論の一致していることは、平均場である点で矛盾しておらず、正常金属-超伝導相転移の相転移の型が対凝縮の描像であること、さらにそのとき d 波対称性が反映されていることを支持している。

Table 4.3: Sun、Maki の理論からの式 (4.13) の a と b .

Γ/Δ_{00}	a	b
0.0	0.95	~ 2.6 (clean limit)
0.1	0.76	~ 2.7
0.2	0.57	~ 3.3
0.3	0.34	~ 4.2

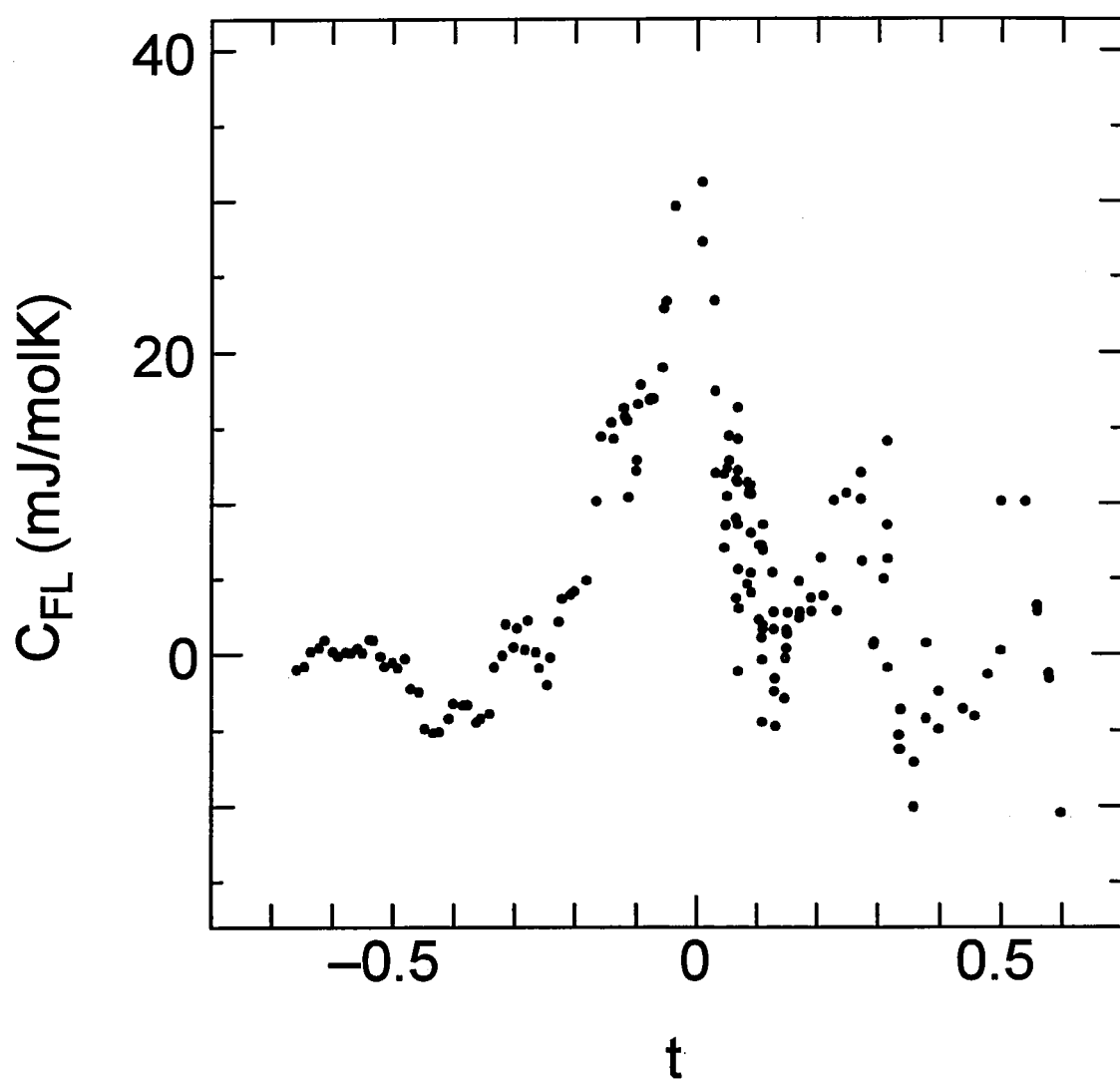


Figure 4.22: OV 試料の C_{FL} . 横軸は $t = (T - T_c)/T_c$. $T_c = 4.85K$.

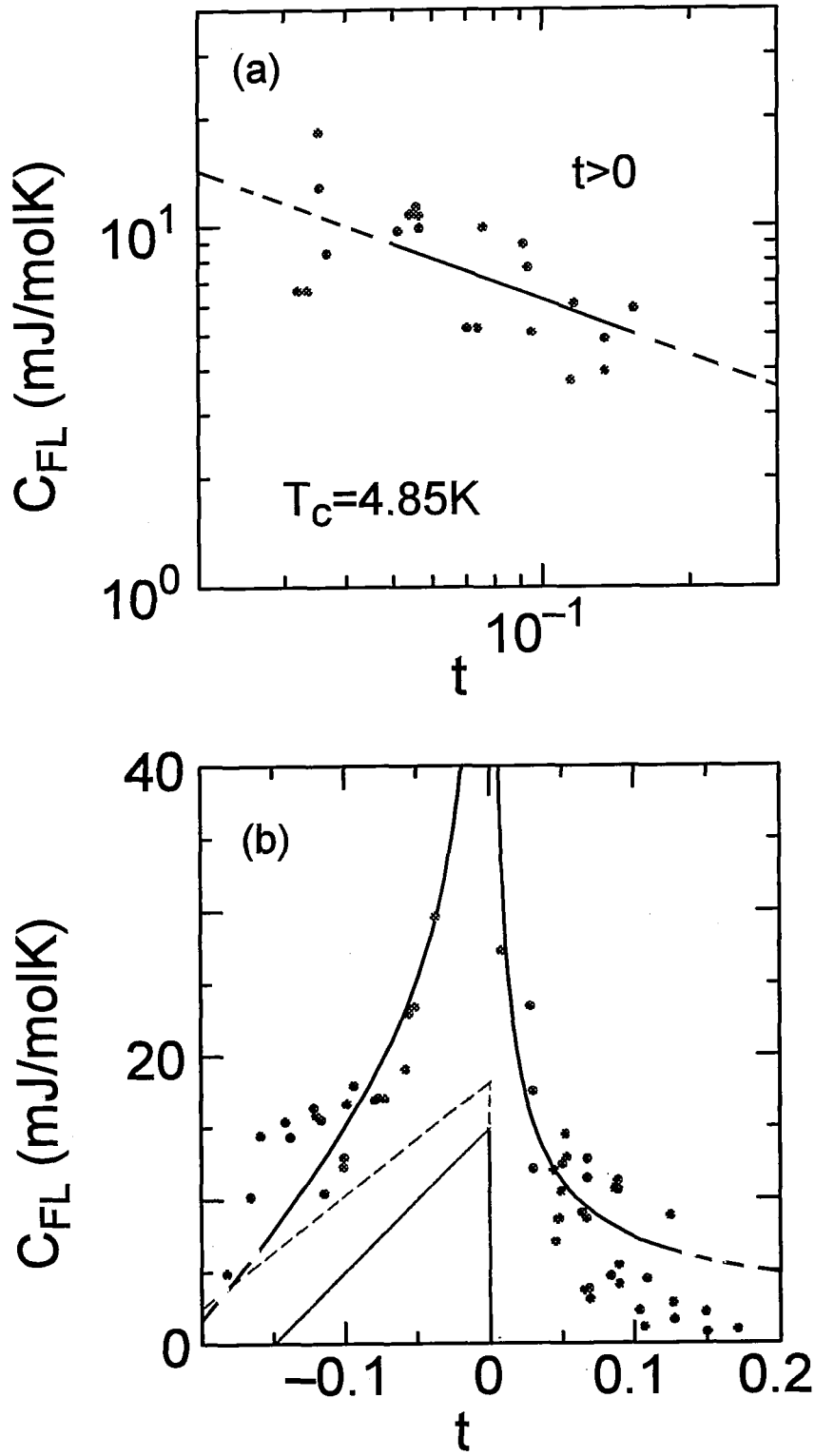


Figure 4.23: OV 試料のガウス揺らぎによる解析. (a) ($t > 0$) における両対数プロットにより、 α を求めた. $\alpha = 0.6$. (b) ガウス揺らぎによる解析. $t \leq 0$ の実線と点線の三角は、解析から求められた平均場の比熱異常 ($a = 0.3, b = 6.67$)、Sun と Maki の理論 $\Gamma/\Delta_{00} = 0.3$ ($a = 0.34, b = 4.2$) のときの比熱異常.

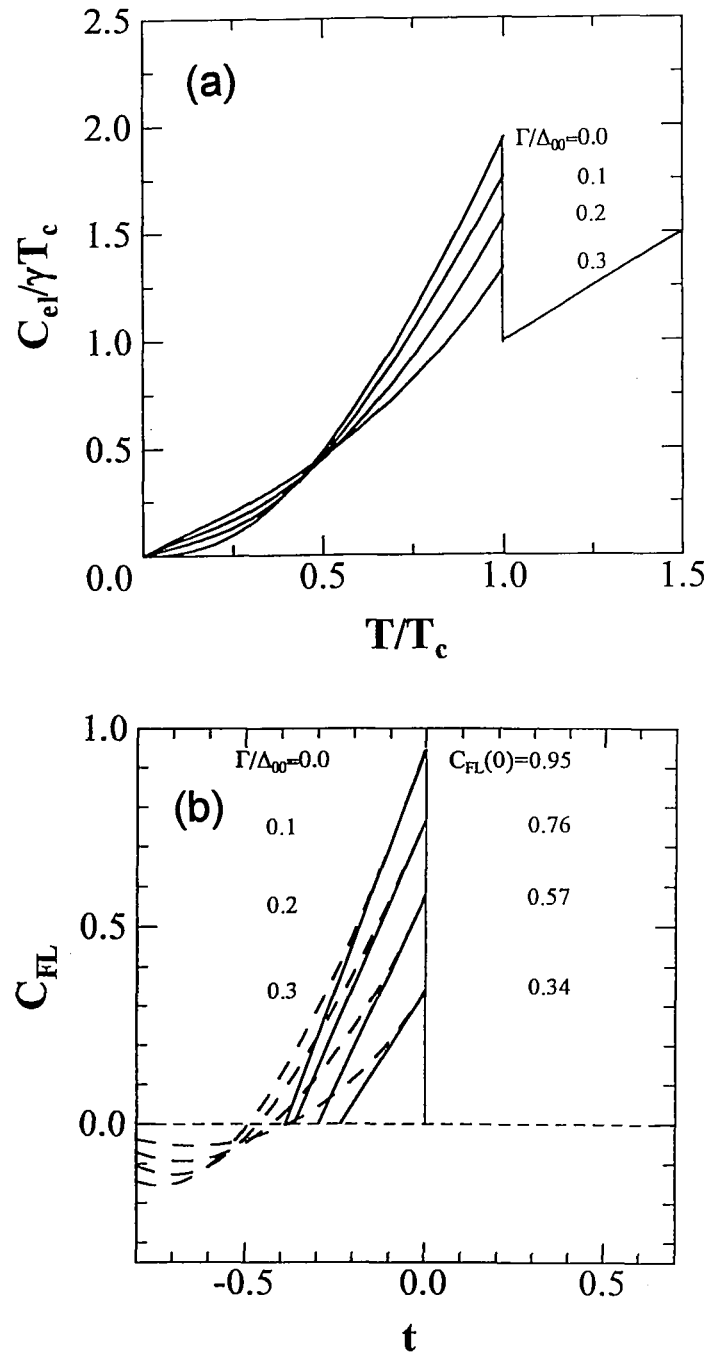


Figure 4.24: Sun と Maki の d 波超伝導体の C_{FL} .

2. UN 試料の比熱異常のガウス揺らぎによる解析

OV 試料と同様に、UN 試料についてのガウス揺らぎによる解析を行なう。まず、 C_{FL} は OV 試料と同様に C_d から γT を差し引いて求めた。OV 試料の解析と同様に、3次元ガウス揺らぎか2次元ガウス揺らぎかを評価するために、 $t > 0$ の C_{FL} を $C_{FL} \propto t^{-\alpha}$ とし、両対数プロットして α の値を求めた。その結果を図 4.25(a) に示した。フィッティングの結果、 $\alpha = 0.50 \pm 0.10$ 、 $C^+ = 2.611$ であり、3次元ガウス揺らぎの指数と一致した。UN 試料の C_{FL} を3次元ガウス揺らぎで解析する。

$t < 0$ の解析を行なう。まず、 C_G の値は振幅比 $C^+/C^- = N2^{-d/2}$ から、

$$C^- = 3.693 \quad (4.14)$$

であることから、 $t < 0$ の C_{FL} は

$$C_{FL} = 3.693t^{-0.50} + a\gamma T_c(1 + bt) \quad (4.15)$$

で表わされる。同式を用いて解析を行なった。ここで、 $\gamma = 11.3(mJ/molK^2)$ 、 $T_c = 4.85K$ である。 $a = 0.35$ のとき、データは最も良くフィッティングされた（このとき、 $b = 1.5$ ）。図 4.25(b) に解析結果を示す。Sun と Maki の理論からの結果 (Γ/Δ_{00}) を併せて示した。Sun と Maki の結果と比較すると、解析結果から得られた UN 試料の平均場近似の比熱異常の大きさは理論と一致しているが、その温度依存性は著しく弱いことが示された。即ち、平均場から予想される振る舞いとは一致しない。OV 試料で得られた解析結果とは対照的である。異常金属相側では、常伝導状態における電子状態は非フェルミ液体的であること、超伝導エネルギーギャップの大きさが強結合的であるため、平均場近似の結果と一致しないことが期待されることを考えると、この結果は矛盾しない。即ち、UN 試料の超伝導相転移の型は対凝縮ではないことが示唆された。

UN2 試料についても同様な解析を行なった。 $t > 0$ の $C_{FL} \propto t^{-\alpha}$ が $\alpha = 1.30 \pm 0.16$ であることを確認した（図 4.26(a)）。2次元ガウス揺らぎで解析では、 $t > 0$ において

$$C_{FL} = 0.578t^{-1.3} \quad (4.16)$$

であると仮定した。 $t < 0$ において

$$C_{FL} = 0.578t^{-1.3} + a\gamma T_c(1 + bt) \quad (4.17)$$

で解析した。 $\gamma = 8.3(mJ/molK^2)$ 、 $T_c = 4.75K$ である。ここで、 $a = 0.1$ のときデータをよく再現した（ $b = 1.50$ 、図 4.26(b)）。このとき、平均場の比熱異常の b の値が著しく小

さく、 $C_{FL} = 0$ となる t は小さい。Sun、Makiの理論では $a = 0.1$ のときの計算は行なわれていないが、比熱異常の大きさが小さくなると共に $C_{FL} = 0$ となる t は次第に $t = 0$ に近づく傾向がある。したがって、フィッティングで得られた平均場の比熱異常は、理論と一致しない。以上から、UN1試料と同様に、UN2試料においてもガウス揺らぎの解析は妥当ではないことが示された。

以上のことから、2つの異常金属相側の試料の C_{FL} は、平均場の解析では解析できないことが示された。このことは、UNおよびUN2試料のある異常金属相ではこれまでの研究から非フェルミ液体的な電子の描像が得られていることと矛盾しない。

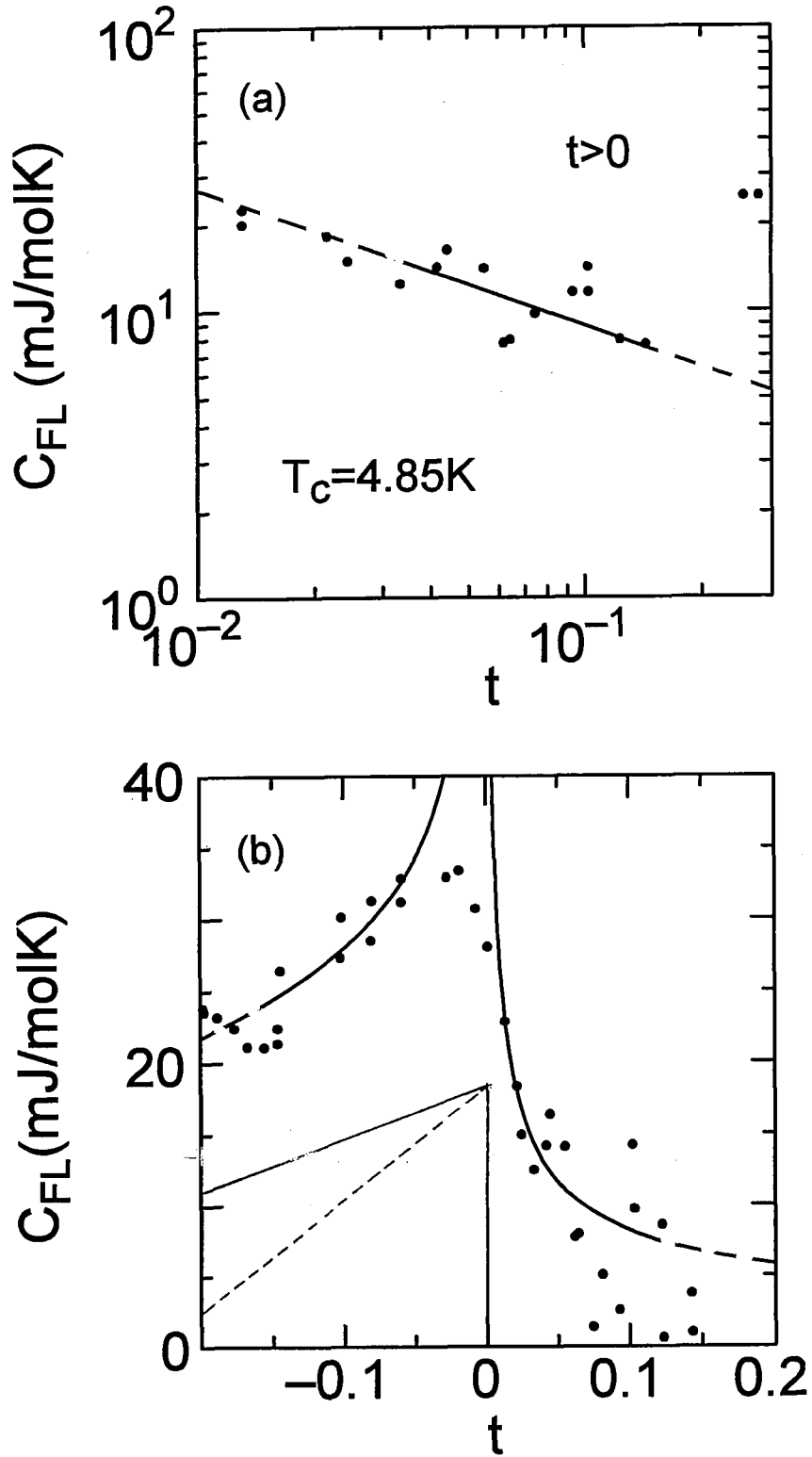


Figure 4.25: UN 試料の C_{FL} のガウス揺らぎの解析結果. (a) α を求めるための両対数プロット ($t > 0$). (b) ガウス揺らぎによる解析結果. $t \leq 0$ の実線と点線の三角は、解析から求められた平均場の比熱異常 ($a = 0.35, b = 1.5$)、Sun と Maki の理論 $\Gamma/\Delta_{00} = 0.3$ ($a = 0.34, b = 4.2$) のときの比熱異常.

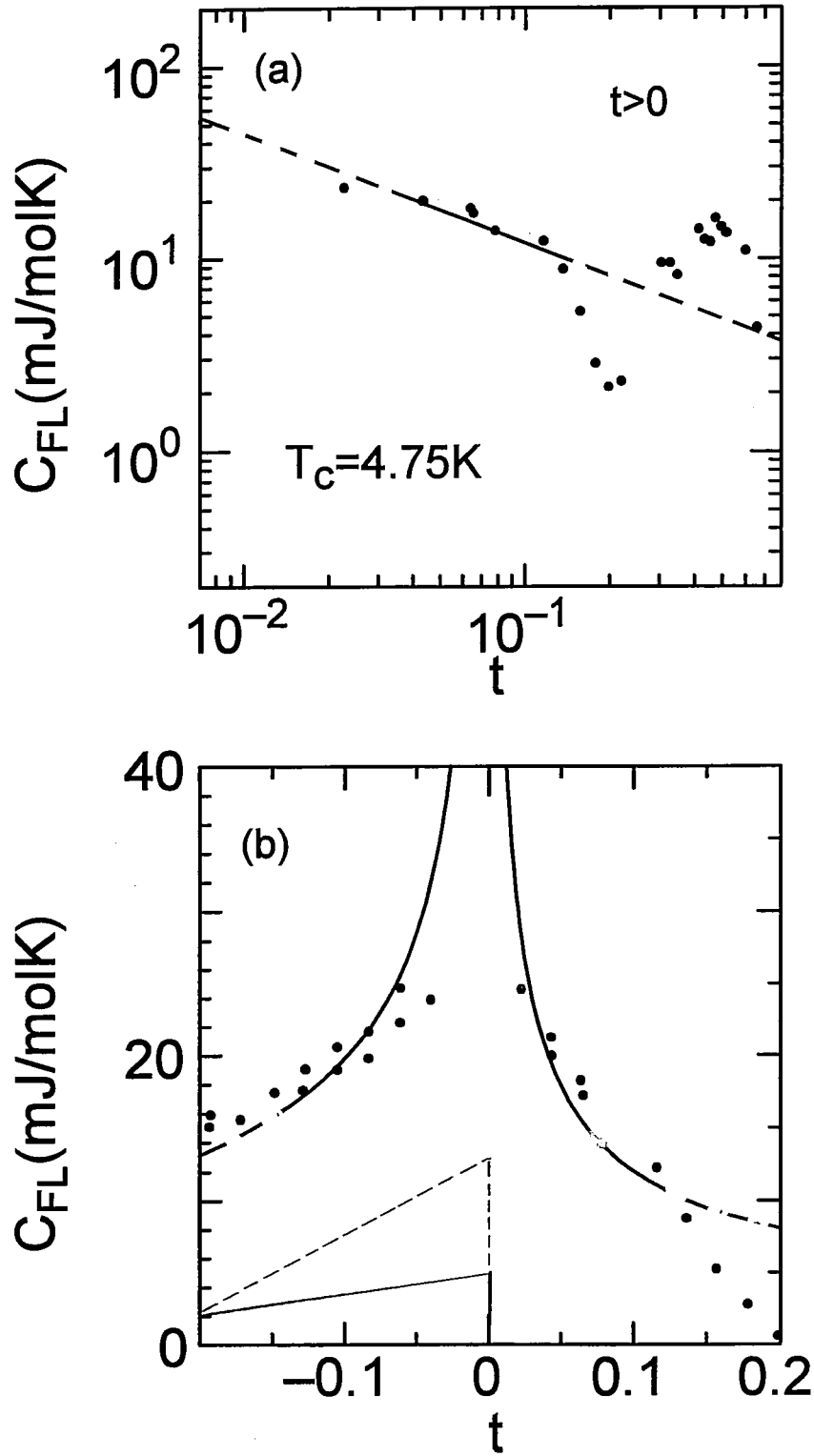


Figure 4.26: UN2 試料の C_{FL} のガウス揺らぎの解析結果. (a) α を求めるための両対数プロット ($t > 0$). (b) ガウス揺らぎによる解析結果. $t \leq 0$ の実線と点線の三角は、解析から求められた平均場の比熱異常 ($a = 0.1, b = 2.76$)、Sun と Maki の理論 $\Gamma/\Delta_{00} = 0.3$ ($a = 0.34, b = 4.2$) のときの比熱異常.

4.5.2 $|t|^{-\alpha}$ 型

ガウス揺らぎで解析できなかったUN、UN2試料について、 $|t|^{-\alpha}$ 型で解析を行なう。

C_{FL} は

$$C_{FL} \propto \begin{cases} |t|^{-\alpha} & (t > 0) \\ |t|^{-\alpha'} & (t < 0) \end{cases} \quad (4.18)$$

である。ここで比熱の臨界指数を $t > 0$ と $t < 0$ で区別し、それぞれを α 、 α' とする。臨界領域における比熱異常の解析において、 $|t|^{-\alpha}$ 型の解析が妥当であるのは α と α' の値が近い値であるときに限られる ($\alpha \pm \delta\alpha$ に直したとき、経験的に $\delta\alpha/\alpha \sim 0.1$ 程度)。UN、UN2試料の解析結果を図 4.27、4.28に示した。得られたそれぞれの α 、 α' は

$$UN \text{ 試料 } \alpha = 0.401, \quad \alpha' = 0.151, \quad \text{即ち、} \alpha = 0.276 \pm 0.125 \quad (4.19)$$

$$UN2 \text{ 試料 } \alpha = 1.731, \quad \alpha' = 0.521 \quad \text{即ち、} \alpha = 1.126 \pm 0.605 \quad (4.20)$$

であった。いずれにおいても α と α' には3倍の大きさの違いがあることがわかった。この様に両者に大きな違いがある場合、このずれはどのように解釈されるべきかまだよくわかっていない [33]。このような背景から、UN試料の C_{FL} は $|t|^{-\alpha}$ 型では解釈できないことが示された。

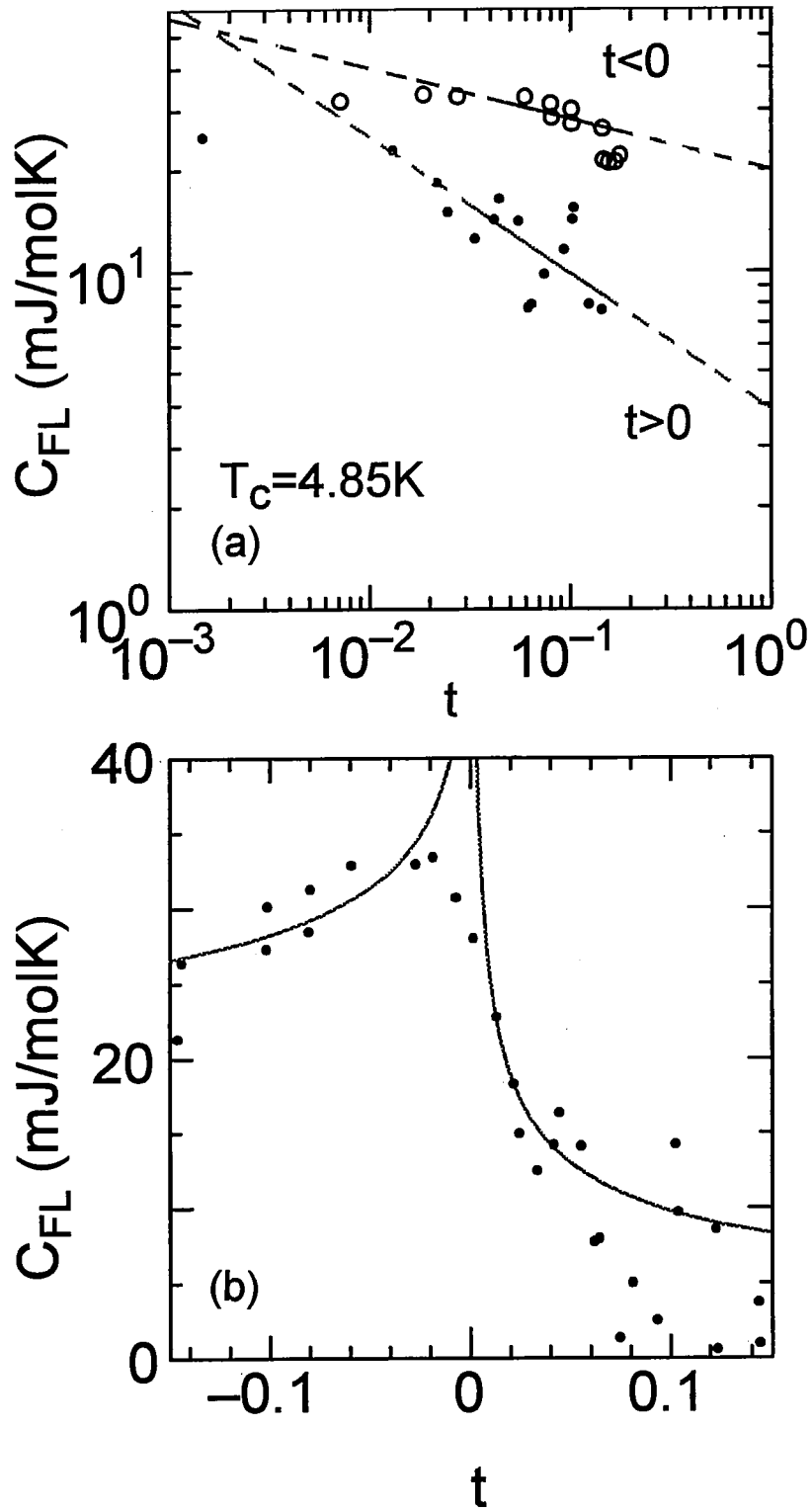


Figure 4.27: UN 試料の比熱異常 C_{FL} の $|t|^{-\alpha}$ 型 ($C_{FL} \propto |t|^{-\alpha}$) による解析結果. (a) 臨界指数を求めるための両対数プロット. ただし、 $t > 0$ (●)、 $t < 0$ (○). 得られた臨界指数は $\alpha = 0.401$ ($t > 0$)、 $\alpha' = 0.151$ ($t < 0$). (b) 解析結果.

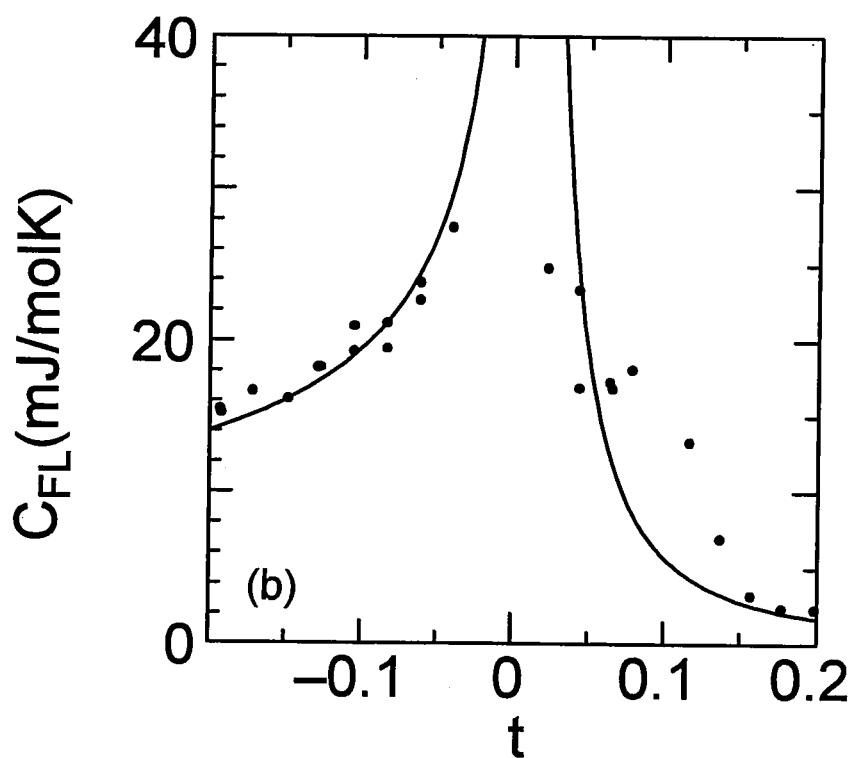
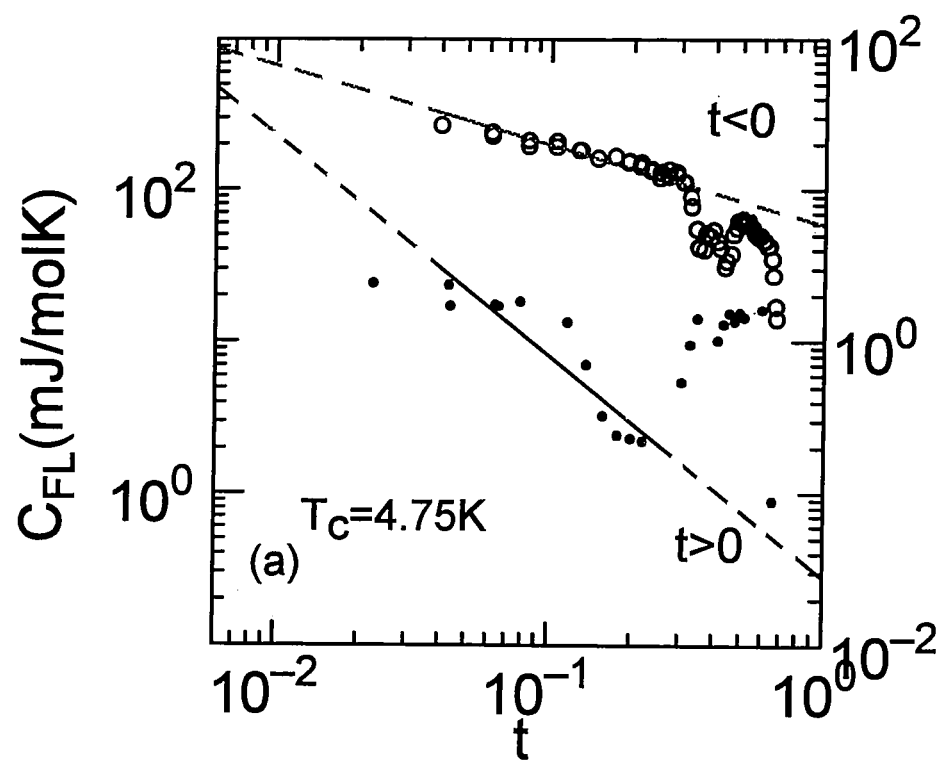


Figure 4.28: UN2 試料の比熱異常 C_{FL} の $|t|^{-\alpha}$ 型 ($C_{FL} \propto |t|^{-\alpha}$) による解析結果. (a) 臨界指数を求めるための両対数プロット. ただし、 $t > 0$ (●)、 $t < 0$ (○). 得られた臨界指数は $\alpha = 1.731$ ($t > 0$)、 $\alpha' = 0.521$ ($t < 0$). (b) 解析結果.

4.5.3 対数発散型

次に、UN、UN2 試料について対数発散で解析を行なった。 C_{FL} は

$$C_{FL} \propto \ln|T - T_c| \quad (4.21)$$

である。それぞれの解析結果を図 4.29、4.30に示す。臨界領域は、 $|T - T_c| \leq 0.5$ に相当する。このフィッティングでは両試料の $T - T_c < 0$ のデータが再現されない示された。したがって、関数形が合っておらず、対数発散による解析は適当でない。

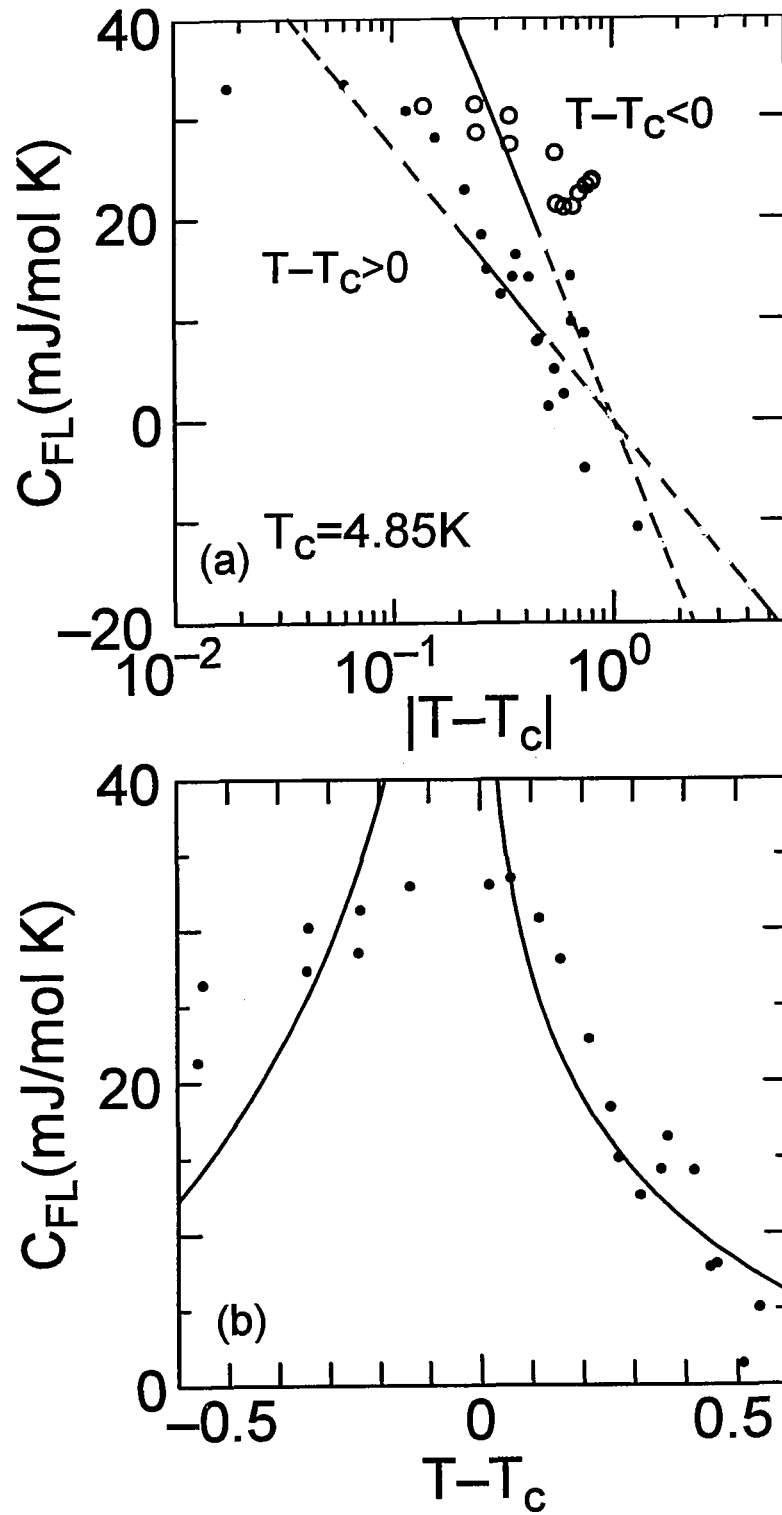


Figure 4.29: UN試料の比熱異常 C_{FL} の対数発散 ($C_{FL} \propto \ln|T - T_c|$) による解析結果. (a) $C_{FL} \propto \ln|T - T_c|$ によるフィッティング. フィッティング領域は $t \simeq 0.2 \sim 0.5$. (b) 解析結果. 特に $T - T_c < 0$ が合っていない.

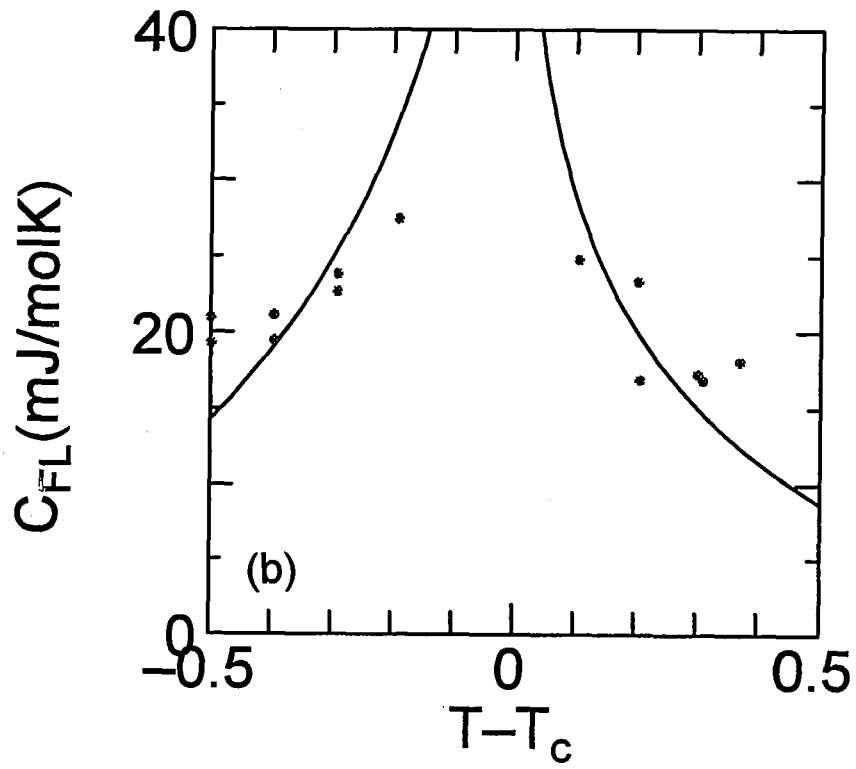
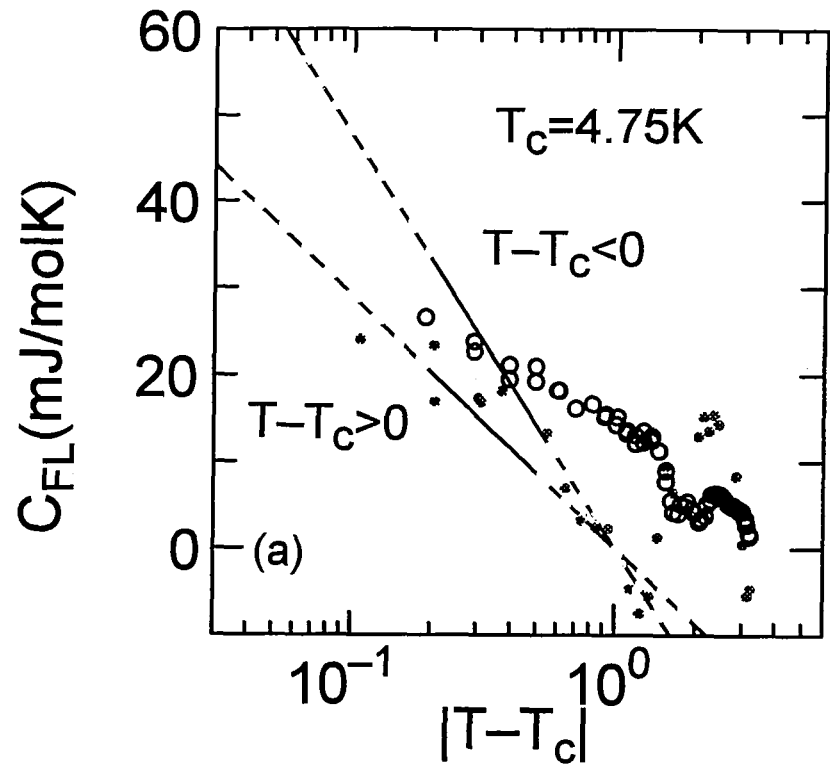


Figure 4.30: UN2 試料の比熱異常 C_{FL} の対数発散 ($C_{FL} \propto \ln|T - T_c|$) による解析結果. (a) $C_{FL} \propto \ln|T - T_c|$ によるフィッティング. フィッティング領域は $t \simeq 0.2 \sim 0.5$. (b) 解析結果. 特に $T - T_c < 0$ が合っていない.

4.5.4 カスプ型特異性

UN、UN2 試料についてカスプ型特異性で解析を行なった。このとき、 C_{FL} の温度依存性は、以下のように表わされる [32, 34]。

$$C_{FL} = C_0 - A^+|t|^{-\alpha} \quad (t > 0) \quad (4.22)$$

$$= C_0 - A^-|t|^{-\alpha'} \quad (t < 0) \quad (4.23)$$

ここで、指数 $\alpha(\simeq \alpha')$ と振幅比 A^+/A^- から、相転移の型がわかる。この解析が妥当であるのは $\alpha \simeq \alpha'$ で、 $\alpha, \alpha' \ll 1$ のときである [32]。

我々は次のような方法で解析を行なった。まず、関数形を

$$C_0 - C_{FL} = A^+|t|^{-\alpha} \quad (t > 0) \quad (4.24)$$

$$= A^-|t|^{-\alpha'} \quad (t < 0) \quad (4.25)$$

とした。次に $\alpha \simeq \alpha'$ となるように C_0 を選び、 $\alpha, \alpha', A^+, A^-$ を求めた。

UN 試料 ($T_c = 4.85K$) について次の解析値を得た。

$$\alpha = -0.0088 \pm 0.0010, \quad A^+/A^- \sim 1.039, \quad C_0 \sim 604(mJ/molK) \quad (4.26)$$

UN2 試料 ($T_c = 4.75K$) については、

$$\alpha = -0.00805 \pm 0.00106, \quad A^+/A^- \sim 1.013, \quad C_0 \sim 916(mJ/molK) \quad (4.27)$$

図 4.32、4.33に解析結果を示す。

求められた α, α' は近い値であり($\alpha \simeq \alpha'$)、またその値は非常に小さく($|\alpha|, |\alpha'| \ll 1$)、カスプ型特異性の解析が妥当である条件を満たしていることがわかった。これまでに 4He の超流動(ボーズ凝縮)における相転移の型を反映する指数 $\alpha(\simeq \alpha')$ と振幅比 A^+/A^- が求められている [46]。

$$\alpha(=\alpha') = -0.0127 \pm 0.0026, \quad A^+/A^- = 1.058 \pm 0.004 \quad (4.28)$$

UN、UN2 試料の解析で得られた $\alpha, C^+/C^-$ は 4He の超流動に近い値であることがわかる。したがって、両試料ではボーズ凝縮が起きている可能性を示唆された。また、高温超伝導体の比熱異常のカスプ型特異性による解析は、本研究だけではなく、これまでに Overend 等によって $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ 試料(異常金属相側)の比熱異常で報告されている(図 4.31)

[36]。それによると、Overend *et al.* も、 ^4He の α と A^+/A^- に非常に近い値 ($\alpha = -0.013$ 、 $A^+/A^- = 1.0695 \pm 0.01$) を得ており、本研究における UN、UN2 試料の C_{FL} の解析結果と共に異常金属—超伝導相転移においてボーズ凝縮の描像を支持する。

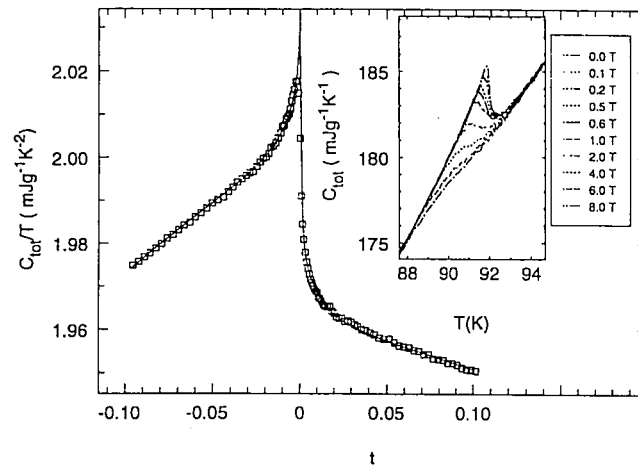


Figure 4.31: Overend らによる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の比熱異常の解析.

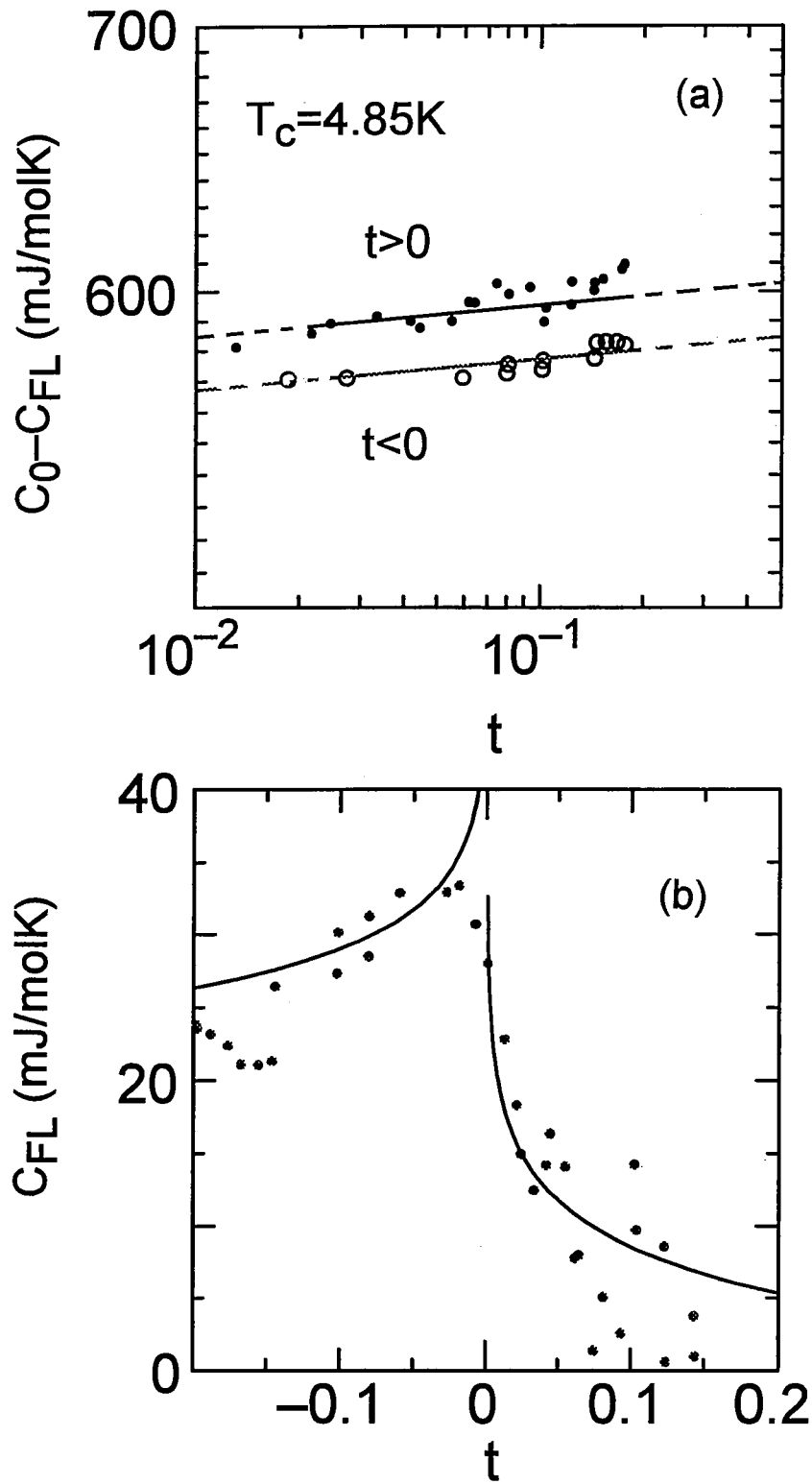


Figure 4.32: UN 試料の C_{FL} のカusp型特異性による解析結果. (a) 臨界指数を求めるための解析. ただし、 $t > 0$ (●)、 $t < 0$ (○). 臨界指数 $\alpha = -0.0078$ ($t > 0$)、 $\alpha' = -0.0098$ ($t < 0$). 即ち、 $\alpha = -0.0088 \pm 0.0010$. (b) 解析結果.

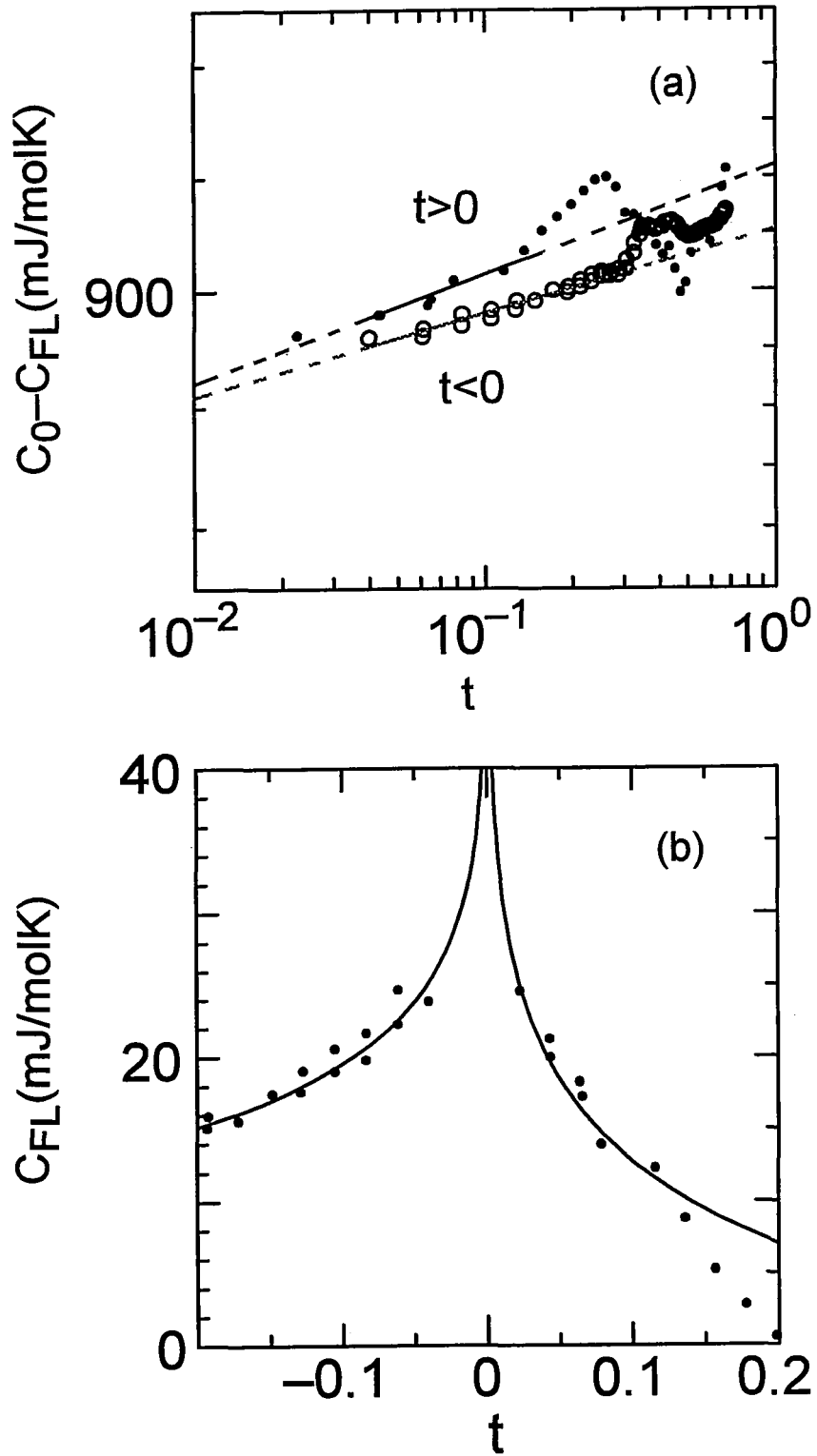


Figure 4.33: UN2試料の C_{FL} のカusp型特異性による解析結果. (a)臨界指数を求めるための解析. ただし、 $t > 0$ (●)、 $t < 0$ (○). 臨界指数 $\alpha = -0.00911(t > 0)$ 、 $\alpha' = -0.00699(t < 0)$. 即ち、 $\alpha = -0.00805 \pm 0.00106$. (b)解析結果.

4.5.5 臨界領域外における UN 試料の C_{FL} の解析

T_c 近傍の比熱異常の温度依存性（カスプ型特異性）からボーズ凝縮が示唆された。次に T_c 近傍から外れた領域の温度依存性に注目した。 ^4He の超流動では、臨界領域から外れた温度領域の低温側 ($T_c = 2.18\text{K}$ に対し、 $T = 0.6 \sim 2.0\text{K}$) において、 $C_{FL} \propto T^6$ であることが確認されている（高温側の温度依存性は不明）[47, 48, 49, 50]。それと比較することで、 ^4He と同様のボーズ凝縮か否か議論できる。UN、UN2 試料の C_{FL} がそれに相当する温度領域において T^6 に近い温度依存性を示すか否か、温度依存性を求めた。解析結果を図 4.34 に示した。ここで、 ^4He 超流動のフィッティング領域に相当するのは $T/T_c = 0.3 \sim 0.9$ である。この領域で温度依存性を求めたところ、UN 試料では $C_{FL} \propto T^{3.5}$ 、UN2 試料では $\propto T^{2.6}$ が得られ、 $\propto T^6$ ではないことが明確に示された。この結果は、 ^4He 超流動とは異なるボーズ凝縮を示唆している。いま、異常金属相においてボソンと考えているのは、インコヒーレントなクーパー対であった。つまり、電荷 $-2e$ を持っている点が ^4He と大きく異なる。チャージボソンとして扱う必要が示された。

チャージボソンの相転移における比熱異常の温度依存性は、Micnas *et al.* の理論によって求められている [51]。それによると、比熱異常の温度依存性は T_c 近傍では ^4He 超流動と同様の λ 転移の温度依存性を示すが、臨界領域から外れた温度領域の低温側では $\sim T^3$ 、高温側では $\sim T^{-2}$ であることを示している。

本研究で求められた UN、UN2 試料の C_{FL} の低温側の温度依存性は、Micnas *et al.* のそれと近い値であることから、チャージボソンの凝縮の可能性が示唆された。チャージボソンの凝縮の可能性が示唆されたことは、インコヒーレントなクーパー対の描像を支持する。チャージボソンの凝縮は、高温超伝導体研究に限らず相転移の立場においても、本研究で初めて実験的に示唆された。

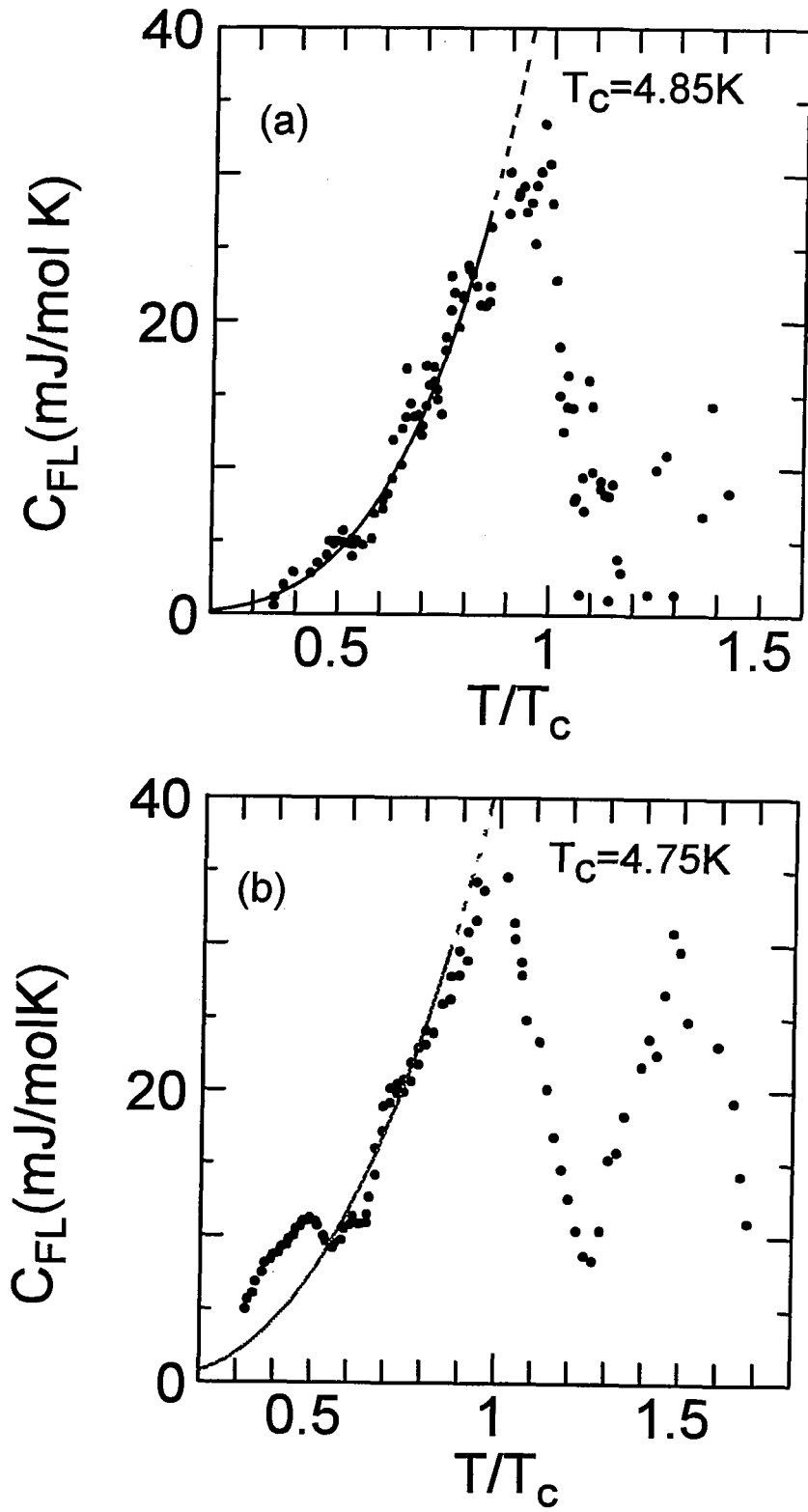


Figure 4.34: C_{FL} の臨界領域より低温側の温度依存性. (a)UN試料. $C_{FL} \propto T^{3.5}$. (b)UN2試料. $C_{FL} \propto T^{2.6}$.

4.5.6 解析結果の考察

正常金属相側および異常金属相側試料の比熱異常の温度依存性の解析結果をまとめ、考察を行なう。

前節 (4.4) で正常金属相側および異常金属相側両者では T_c 近傍の比熱異常の温度依存性が異なることが示された。そこで、両相の T_c 近傍の比熱の温度依存性について、相転移の観点から、ガウス揺らぎ、 $|t|^{-\alpha}$ 型、対数発散型、カスプ型特異性という異なる4種類の解析を詳細に行なった。その結果を表 6.2 にまとめた。4種類の解析結果から、正常金属相側ではガウス揺らぎ、異常金属相側ではカスプ型特異性の解析が妥当であり、両相では T_c 近傍の比熱異常の温度依存性が異なることが示された。

Table 4.4: 各試料の解析結果.

	OV	UN	UN2
ガウス揺らぎ	○	×	×
$ t ^{-\alpha}$ 型	$\times^{\dagger}(\alpha \neq \alpha')$	$\times(\alpha \neq \alpha')$	$\times(\alpha \neq \alpha')$
対数発散型	$\times^{\ddagger}$	$\times^{\ddagger}$	$\times^{\ddagger}$
カスプ特異性	$\times^{\dagger}$	$\bigcirc(\alpha \simeq \alpha')$	$\bigcirc(\alpha \simeq \alpha')$

$\dagger$: 付録C 参照.

$\ddagger$: 関数形があわず、解析できない.

まず、正常金属相側でガウス揺らぎの解析が妥当であった。ガウス揺らぎの解析結果から、平均場近似による比熱異常の大きさとその $t < 0$ における温度依存性が得られた (図 4.22(b) 中に示されている実線による三角)。求められた平均場近似による比熱異常は、Sun と Maki の理論で求められた平均場近似における d 波超伝導体の比熱異常の振る舞い (対凝縮) と一致を示した。正常金属相ではフェルミ液体的な (平均場近似的な) 電子描像が確立されていた。解析結果が Sun と Maki の理論の一致していることは、平均場という点で矛盾しておらず、正常金属-超伝導相転移の相転移の型が対凝縮の描像であること、さらにそのときの比熱異常には d 波対称性が反映されていることを支持している。

一方、異常金属相側ではガウス揺らぎでは解析できず、カスプ型特異性による解析が妥当であった。異常金属相では非フェルミ液体 (平均場が不成立) であることが確立されており、この結果とは矛盾しない。また、カスプ型特異性から得られた比熱の臨界指数

α と振幅比 A^+/A^- は、 ^4He の超流動の λ 転移におけるそれらの値に近いことが示された。これらの事実から、異常金属相における相転移の型は、対凝縮ではなく、ボーズ凝縮であることが示唆された。さらに T_c 近傍から外れた低温領域での比熱異常 C_{FL} の温度依存性に注目したとき、2つの試料についてそれぞれ $\propto T^{3.5}$ 、 $\propto T^{2.6}$ であり、 ^4He 超流動で観測される T^6 依存性ではないことが明らかにされた。したがって、相転移の型は ^4He 超流動とは異なる型のボーズ凝縮であることが示唆された。異常金属相側で考えているボソンはインコヒーレントなクーパー対であり、電荷を帯びている点が ^4He 超流動とは異なる。Micnas et al. の理論によって、チャージボソンの超流動のときの比熱異常の温度依存性が求められている。それによると、 T_c 近傍では λ 転移を示し、いま注目している温度領域では C_{FL} は T^3 依存性を示す。これは本研究で得られた温度依存性に大変近いことから、異常金属-超伝導相転移はチャージボソンの凝縮であることが唆された。チャージボソンの凝縮は、高温超伝導体研究に限らず相転移の立場からも、本研究において実験から初めて示唆された。

ここで、異常金属相および正常金属相の背景を振り返る。異常金属相では、フェルミ面に形成されたギャップ様構造、いわゆる擬ギャップが観測された。擬ギャップは、その対称性とその大きさの温度依存性が超伝導ギャップと類似しており、異常金属相では超伝導に類似した現象が起きていることを示唆している。現在のところ、異常金属相では T_{pg} 以下の温度で既にインコヒーレントなクーパー対（ボソン）が形成されており、 T_c においてコヒーレントになって超伝導になると考えられている。一方、正常金属相ではいまのところ擬ギャップは観測されていない。また、電気抵抗率およびホール抵抗においても、異常金属相側では通常金属と著しく異なる温度依存性、正常金属相側では通常金属に近い温度依存性が観測されている。つまり、異常金属相では非フェルミ液体的、正常金属相ではフェルミ液体的な電子状態の描像が得られている。さらに、超伝導ギャップの大きさ Δ_0 のキャリア量依存性が異常金属側から正常金属側にわたって、光電子分光、トンネル分光等の実験から求められた。それによると、高温超伝導物質に依らず、異常金属側では $2\Delta_0$ は強結合 ($\sim 15k_B T_c$)、正常金属側にキャリア量に移るに従ってその値は減少し、正常金属側では弱結合 ($\sim 5k_B T_c$) であることがわかってきた (図 2.11)。弱結合での値は d 波超伝導体の平均場の値 ($2\Delta_0 \sim 4.3k_B T_c$) に近い値である。超伝導ギャップの大きさから、クーパー対の広がり強結合では小さく（その描像はボソンの）、弱結合では大きい（BCS 的（平均場的））ことが予想された。このことは、超伝導相転移において異常金属

相側ではボソン凝縮的、正常金属相側では対凝縮的な凝縮が観測される可能性を示唆しているが、実験的に確立されていない。

本研究で示唆された正常金属相および異常金属相側での相転移の描像と、これまでの両相の背景を比較する。正常金属相側における d 波超伝導体の対凝縮の描像は、これまで得られている実験事実、即ち、1. 擬ギャップは観測されないこと、2. フェルミ液体的であること、3. 超伝導エネルギーギャップの対称性は d 波対称性であること、4. また、その大きさが平均場近似の値に近いことと矛盾しない。一方、異常金属相側におけるチャージボソンの凝縮の描像は、1. 擬ギャップが観測されること、2. 常伝導状態においてインコヒーレントなクーパー対が形成されている描像が考えられていること、3. 非フェルミ液体的であること、4. 超伝導エネルギーギャップの大きさが強結合であることと矛盾しない。特に、本研究で示唆されたチャージボソンの凝縮はインコヒーレントなクーパー対の形成されている描像を支持する。

Chapter 5

結論

本研究は、2つの常伝導状態からの超伝導相転移、特に異常金属－超伝導相転移において、インコヒーレントなクーパー対の存否を反映した超伝導相転移が観測されるか否かを調べることを目的として行われた。本章で本研究を総括する。

これまでの高温超伝導体研究から、異常金属相においてはすでに $T > T_c$ で擬ギャップが形成され、さらにその対称性および擬ギャップの大きさの温度依存性から、超伝導ギャップと大変類似した特徴が明らかになっている。現在のところ、そこでは超伝導状態に類似した状態、即ち、インコヒーレントなクーパー対が形成されている描像が考えられているが、その描像は実験的には確立されていない。本研究では、高温超伝導体の2つの常伝導状態からの超伝導相転移を研究する舞台として、 $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}CuO_y$ の相転移における比熱異常に着目した。まず、銅酸化物 $Bi_{1.8}Pb_{0.3}Sr_{1.9}CuO_y$ の単相で良質な多結晶試料を作製した。非超伝導試料（ホール量過剰）を作製した上で、Ar アニールでホールドープ量を制御した。これにより正常金属相側および異常金属相側における超伝導試料が作製できた。また、これらはホール量の変化による構造相転移はなく、 T_c が低い単相試料で相転移における比熱異常の観測に最適であることがわかった。

次に、超伝導相転移による比熱異常の観測を行なうために、超伝導試料と非超伝導試料の低温比熱を測定した。両者の温度依存性を比較することで、超伝導相転移による比熱異常が容易に確認された。本研究において、初めての $Bi_2Sr_2CuO_y$ の比熱異常の観測、且つ、初めての高温超伝導体における比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ が評価された。 $\Delta C/\gamma T_c$ の値は0.60で、BCS型超伝導体のそれ(1.43)の半分以下であった。さらに、正常金属相側および異常金属相側の試料の低温比熱を測定した。特に T_c 近傍の比熱異常の温度依存

側および異常金属相側の試料の低温比熱を測定した。特に T_c 近傍の比熱異常の温度依存性を詳細に測定した。両相の比熱異常には T_c 近傍の温度依存性に明らかな違いが認められた。しかしながら、比熱異常の大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ は、正常金属相側、異常金属相側に区別なく 0.60 程度の値をとり、BCS 型超伝導体のそれ (1.43) と比較したとき半分以上の大きさであった。

さらに両相の T_c 近傍における比熱異常 C_{FL} の温度依存性を詳細に解析した。その結果、正常金属相側ではガウス揺らぎの解析が最適であり、平均場における比熱異常の大きさおよび温度依存性が理論から求められた d 波超伝導体の特徴と矛盾しないことがわかった。つまり、対凝縮の描像と d 波対称性であることを支持する。一方、異常金属相側ではカスプ型特異性の解析が最適であり、そのとき解析から得られた指数が ^4He 超流動のものに近く、ボーズ凝縮が示唆された。さらに T_c 近傍から外れた低温領域において C_{FL} の温度依存性を解析したところ、 ^4He 超流動において観測される T^6 依存性ではなく、チャージボソンの超流動で予想される T^3 依存性に近い温度依存性が求められた。このことにより、チャージボソンの凝縮が示唆された。以上をまとめると、正常金属相側では d 波超伝導体の対凝縮、異常金属相側ではチャージボソンのボーズ凝縮が示唆された。特に異常金属相側において、チャージボソンのボーズ凝縮が示唆されたことは、 T_c 以上の温度領域においてインコヒーレントなクーパー対が形成されている描像を支持する。チャージボソンの凝縮は、高温超伝導体研究に限らず相転移の立場においても、本研究で初めて実験的に示唆された。

最後に本研究について、今一度振り返る。本研究では、低温比熱測定における測定温度領域との兼ね合いから、 T_c が 5K 程度の正常金属相と異常金属相の試料を用いて相転移の型について論じた。これらの試料のホールドーブ量を考えたとき、 $T_c^{max} \geq 10\text{K}$ に対応する最適ドーブ量から外れており、両相の性質を良く反映するドーブ量領域と考えられる。その結果、正常金属相側では対凝縮、異常金属相側ではチャージボソンの凝縮が示唆されたと理解されるが、 T_c^{max} 近傍のホールドーブ量において、相転移の型はどのように変化するか、つまり、不連続的に変化するか、対凝縮でもなくチャージボソンの凝縮でもない第 3 の新しい凝縮の型が観測されるのか大変関心が持たれる。他方、高温超伝導体研究において相転移に注目した測定、特に比熱測定においては非常に少ない。本研究が一般化されることを期待すると共に、高温超伝導体における相転移が検証され、より発展することを望む。

付録

A d波超伝導体の電子比熱の温度依存性 ($T \ll T_c$)

$T \ll T_c$ におけるd波超伝導体の E_F 近傍の状態密度 $N(E)$ は

$$N(E) \propto \frac{N(0)}{\Delta_0} \times k_B T \quad (5.1)$$

であるので、熱励起 $k_B T$ に比例して準粒子が生じる。その準粒子数 N は

$$N \propto N(E) \times k_B T \propto T^2 \quad (5.2)$$

生じた準粒子がになうエネルギー E は

$$E \propto N \times k_B T \propto T^3 \quad (5.3)$$

したがって、電子比熱 C_{el} は

$$C_{el} = \frac{\partial E}{\partial T} \propto T^2 \quad (5.4)$$

したがって、 $T \ll T_c$ におけるd波超伝導体の電子比熱は、BCS型超伝導体とは異なり、 T^2 に比例することになる。

B 平均場における2次相転移

B.1 秩序パラメータの揺らぎが存在しない場合

平均場における2次相転移は、GL方程式で記述される (式(5.5))。

$$f_s(\psi) = f_n(\psi) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 \quad (5.5)$$

f_s 、 f_n は超伝導および常伝導状態における自由エネルギー密度 (単位体積当たりの自由エネルギー)、 ψ は秩序パラメータ、 m^* は有効質量、 e^* は有効電荷、 $\mathbf{A}$ はベクトルポテンシャルである。

外場なし、秩序パラメータの空間変化なしの場合、GL方程式は次のようになる。

$$f_s(\psi) = f_n(\psi) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \quad (5.6)$$

ここで、 α は $T > T_c$ で正、 $T = T_c$ でゼロ、 $T < T_c$ で負であることを仮定し [33]、

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c) \quad (5.7)$$

秩序パラメータ ψ を求めるための条件 $df_s/d|\psi| = 0$ より、 ψ は

$$\psi = \begin{cases} 0 & (T > T_c) \\ [\alpha_0(T_c - T)/\beta]^{1/2} & (T < T_c) \end{cases} \quad (5.8)$$

である。相転移の近傍での自由エネルギー密度の変化を図 5.1に示した。

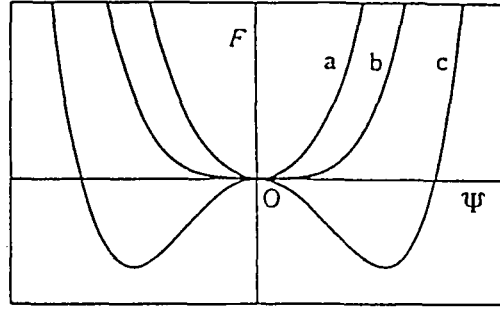


Figure 5.1: 相転移の近傍での自由エネルギー密度の変化. (a) $T > T_c$, (b) $T = T_c$, (c) $T < T_c$. $T < T_c$ において、安定点 $\psi = [\alpha_0(T_c - T)/\beta]^{1/2}$ 、即ち有限の秩序パラメータ ψ をもつ。

f_s は有限な ψ をもつので、

$$f_s(\psi) = f_n - \frac{\alpha_0^2(T_c - T)^2}{2\beta} \quad (5.9)$$

一方、比熱 C の定義は、

$$C = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \quad (5.10)$$

本論中の C_{FL} はここでは C に相当する。これに式(5.8)を代入したものは T_c での比熱のとび ΔC を与える。

$$\Delta C = -T \frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \Big|_{T=T_c} \quad (5.11)$$

$$= \frac{\alpha_0^2 T_c}{\beta} \quad (5.12)$$

また、 $T < T_c$ における C の温度依存性は

$$C = \frac{\alpha_0^2 T}{\beta} \quad (5.13)$$

である。以上の議論では秩序パラメータの揺らぎは一切考えていない。このときの比熱異常の温度依存性を図 5.2に示した。

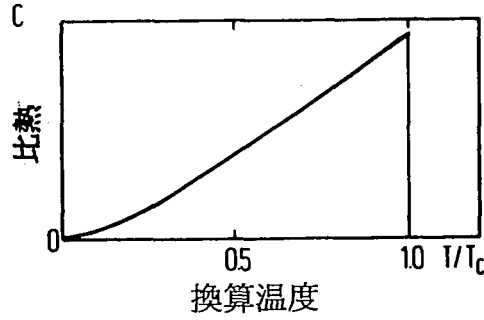


Figure 5.2: GL方程式による比熱異常の温度依存性.

B.2 秩序パラメータの揺らぎ（ガウス揺らぎ）が存在する場合

次に秩序パラメータの揺らぎが存在する場合を考える。このとき、秩序パラメータには空間変化がある。先程と同様に外場が存在しない場合を考えると

$$f_s(\psi) = f_n(\psi) + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 - \frac{\hbar^2}{4m}|\nabla\psi(r)|^2 \quad (5.14)$$

ここで、 $m^* = 2m$ とした。

秩序パラメータを求めるための条件 $\partial f/\partial\psi = 0$ において、秩序パラメータの揺らぎ $\delta\psi$ を仮定し、 $\psi \rightarrow \psi + \delta\psi$ としたとき、揺らぎの寄与は次式の様になる。

$$\frac{\hbar^2}{4m} \frac{\partial^2(\delta\psi)}{\partial x^2} = 2\alpha_0(T - T_c)\delta\psi \quad (5.15)$$

これを解くと、 $\delta\psi$ の温度依存性が得られ、

$$\delta\psi \propto \exp[-\sqrt{2}|x|/\xi] \quad (5.16)$$

したがって、 T_c 近傍の秩序パラメータの揺らぎ $\delta\psi$ は、ガウス分布関数で表わされ、一般にガウス揺らぎと呼ばれる。ここで ξ は揺らぎが存在する領域の相関長である。 ξ は

$$\xi = \left[\frac{\hbar^2}{4m\alpha_0(T - T_c)} \right]^{1/2} \quad (5.17)$$

であり、

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}, \quad \nu = 1/2 \quad (5.18)$$

という関係が成立していることがわかる。ここで、 ν は相関長の臨界指数である。 ξ は、 $|T - T_c|$ のべき乗の温度依存性を示し、相転移点 T_c で無限大に発散する。ここで ξ の物理的意味を考える。 ξ の温度依存性が $|T - T_c|^{-1/2}$ であることは、 T_c 近傍において有限の $\delta\psi$ が存在することを示している。また、式(5.16)は、 $\delta\psi$ が存在する領域のサイズである ξ がガウス分布していることを表わしている。 $T > T_c$ において、 $\delta\psi$ をもつ領域は、局所的に超伝導状態である。したがって、図5.3のような描像が成立する。 $T < T_c$ においては局所的に超伝導が発現せず、常伝導状態である領域に対応する。

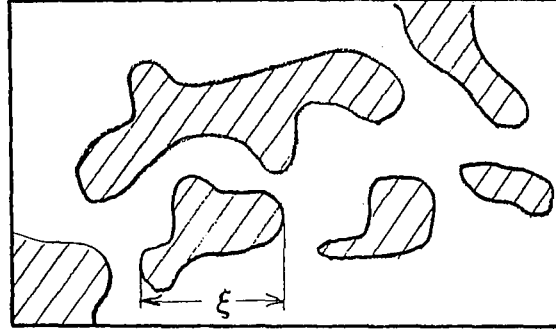


Figure 5.3: ξ の物理的描像。斜線の部分が揺らぎの領域で大きさが ξ 。 $T > T_c$ において、その領域は超伝導状態にあり、 $T < T_c$ では、常伝導状態にある。 ξ はガウス分布している。

相転移近傍では ξ の温度依存性が物性を決めているので、比熱においても $|T - T_c|$ のべき乗の温度依存性を示していると考えられる。そこで、

$$C/T \propto |T - T_c|^{-\alpha} \quad (5.19)$$

とおくと、自由エネルギー密度 f の2階微分が C/T であるので、

$$f \propto |T - T_c|^{-\alpha+2} \quad (5.20)$$

とおける。ここで、 ξ で囲まれた d 次元の空間の自由エネルギー F を考えると、その空間では F は一定であるとみなせるので、

$$F = f\xi^d = \text{const.} \quad (5.21)$$

とおける。式(5.21)に、式(5.18)と(5.20)を代入すると、

$$F \propto |T - T_c|^{-\alpha+2}|T - T_c|^{-\nu d} \quad (5.22)$$

$$\propto |T - T_c|^{-(\alpha-2+\nu d)} = \text{const.} \quad (5.23)$$

したがって、次の関係式が求められる。

$$\alpha - 2 + \nu d = 0 \quad (5.24)$$

この様に系の空間次元 d を含む指数の関係式をハイパースケーリング則という。したがって、比熱の臨界指数 α は、

$$\alpha = 2 - \nu d = 2 - d/2 \quad (5.25)$$

で与えられる。したがって、 T_c 近傍の秩序パラメータの揺らぎ（ガウス揺らぎ）による比熱異常は

$$C \propto |T - T_c|^{-(2-d/2)} \quad (5.26)$$

である。2次元揺らぎでは $\alpha = -1$ 、3次元揺らぎでは $\alpha = -0.5$ である。実際の比熱異常では、 $\delta\psi$ によるガウス揺らぎの効果（式 5.26）は単独では観測されず、 ψ による式（5.12）、（5.13）と併せて観測される。

$$C = \begin{cases} C^+ |T - T_c|^{-\alpha} & (T > T_c) \\ C^- |T - T_c|^{-\alpha} + \alpha_0^2 T / \beta & (T \leq T_c) \end{cases} \quad (5.27)$$

ここで、振幅比 C^+/C^- は

$$C^+/C^- = N \cdot 2^{-d/2} \quad (5.28)$$

である [31]。 N は秩序パラメータの自由度であり、通常、s波およびd波超伝導体では $N = 2$ と仮定する [44]。また、 $|T - T_c| \rightarrow t \equiv |T - T_c|/T_c$ としても、この関係は保たれる。第2式の2項目の $\frac{\alpha_0^2 T}{\beta}$ は、BCS型超伝導体の比熱異常の温度依存性 ($a\gamma T_c(1+bt)$) に置き換えられる。ここで、 a は T_c における比熱のとびの大きさ $\Delta C/\gamma T_c$ に、 b は $T < T_c$ における比熱異常の傾きに相当する。ガウス揺らぎで解析するとき、次の式がよく用いられる。

$$C = \begin{cases} C^+ |t|^{-\alpha} & (T > T_c) \\ C^- |t|^{-\alpha} + a\gamma T_c(1+bt) & (T \leq T_c) \end{cases} \quad (5.29)$$

そのときの比熱異常を図 5.4 模式的に示した。ガウス揺らぎを含めた GL 方程式が成立する条件は、秩序パラメータの揺らぎが熱的な平均値に比べて小さいときのみ妥当である。つまり、

$$\langle (\psi' - \langle \psi \rangle)^2 \rangle \ll \langle \psi \rangle^2 \quad (5.30)$$

ここで、 $\psi' = \psi + \delta\psi$ である。

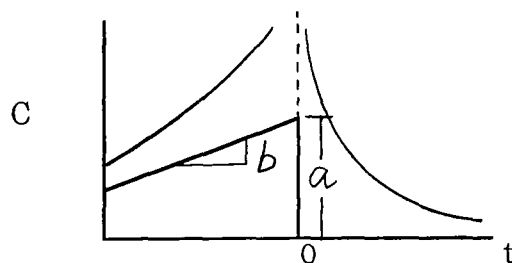


Figure 5.4: ガウス揺らぎのときの比熱異常。温度領域は T_c 近傍。

C 正常金属相側試料の T_c 近傍における比熱異常

本論では、正常金属相側試料（OV 試料）の T_c 近傍の比熱異常の温度依存性の解析はガウス揺らぎのみを示した。ここでは、平均場が成立しない場合の解析、即ち、 $|t|^{-\alpha}$ 型、対数発散型、カスプ型特異性の解析結果を示す。

C.1 $|t|^{-\alpha}$ 型

$|t|^{-\alpha}$ 型による解析結果を図 5.5 に示した。得られた臨界指数を以下に示す。

$$\alpha = 0.942(t > 0), \alpha' = 0.503(t < 0) \quad (5.31)$$

$$\text{即ち、} \alpha = 0.723 \pm 0.220 \quad (5.32)$$

$\alpha \simeq \alpha'$ の場合に限り、 $|t|^{-\alpha}$ 型の解析が妥当とされる。この場合、 α と α' には 2 倍の大きさの違いがあり、 $|t|^{-\alpha}$ 型では解釈できないことが示された [33]。

C.2 対数発散型

対数発散型による解析結果を図 5.6 に示した。UN および UN2 試料においては、 $T - T_c < 0$ の領域の C_{FL} が再現されず、関数形が適当でないことが明らかであったが、OV 試料においてもその領域の C_{FL} は良く再現されていない。

C.3 カスプ型特異性

カスプ型特異性による解析結果を図 5.7に示した。解析で得られたパラメータを以下に示す。

$$C_0 = 1059 \quad (5.33)$$

$$\alpha = -0.01057(t > 0) \quad (5.34)$$

$$\alpha' = -0.00860(t < 0) \quad (5.35)$$

$$A^+/A^- = 1.016 \quad (5.36)$$

カスプ型特異性の解析が妥当とされるのは、 $\alpha \simeq \alpha'$ 、且つ、 $|\alpha|, |\alpha'| \ll 1$ のときであった。即ち、カスプ型特異性の解析が妥当である条件が満たされている。カスプ型特異性の解析が妥当であるか否か、次に他の解析と比較して議論する。

C.4 解析結果の考察

本論で述べたガウス揺らぎを含め、 $|t|^{-\alpha}$ 型、対数発散型、カスプ型特異性の種類の解析結果を比較して、どの解析結果が妥当であるか議論する。まず、 $|t|^{-\alpha}$ 型では、求められた臨界指数 α と α' では大きさが2倍異なり、解析方法が妥当でないことが示された。他の3種類については、解析が妥当であるように思われる。そこで、各解析において臨界指数を求めた際の標準偏差に注目して、解析の妥当性について議論を行なった。

Table 5.1: 各試料の解析結果.

	$t < 0$	$t > 0$
ガウス揺らぎ	—	0.29
カスプ特異性	2.85	3.60×10^{-3}

この場合の標準偏差の定義は

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \right]^{1/2} \quad (5.37)$$

である。ここで、 s は標準偏差、 n はデータ数、 x_i は C_{FL} もしくは $C_0 - C_{FL}$ のデータに対応し、 $\bar{x}$ はそれぞれの t から求められた理論値である。カスプ型特異性においては、 $t > 0$ のデータ数は $t < 0$ のそれに比べて粗く見積もってせいぜい3倍程度であるにも関わらず、標準偏差が3桁異なっている。これはカスプ型特異性の解析が妥当ではないことを示している。ガウス揺らぎにおいては、 $t > 0$ においてのみ α が求められ、 $t < 0$ における値と

比較することが出来ないが、正常金属相側では、通常金属に近い電子描像、即ち、平均場が成立する描像が得られていることから、ガウス揺らぎの解析が妥当であるとしても物理的には矛盾しない。以上から、OV試料の T_c 近傍の C_{FL} の温度依存性の解析はガウス揺らぎが適当であるという結論に達した。

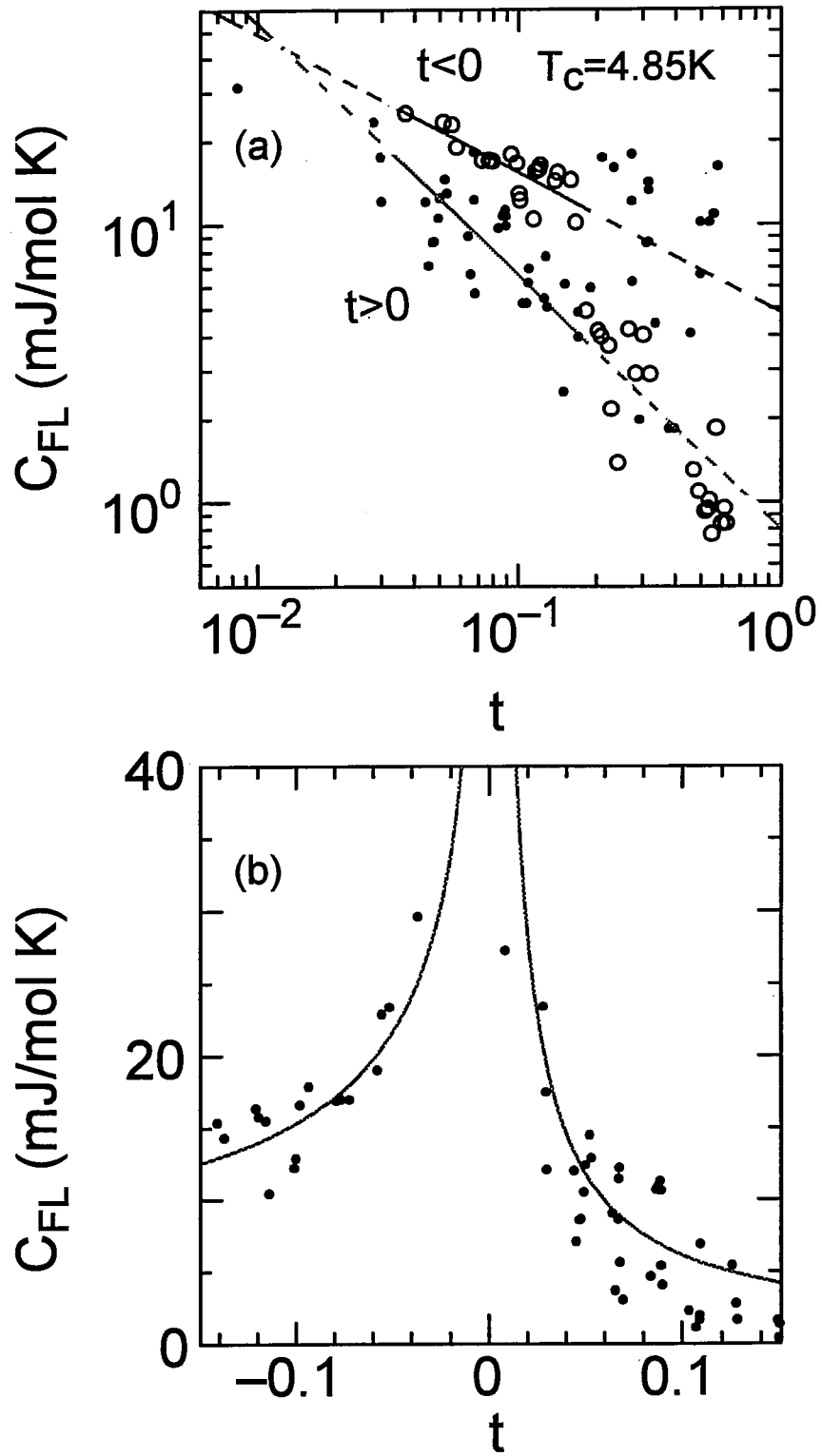


Figure 5.5: OV 試料の比熱異常 C_{FL} の $|t|^{-\alpha}$ 型 ($C_{FL} \propto |t|^{-\alpha}$) による解析結果. (a) 臨界指数を求めるための両対数プロット. ただし、 $t > 0$ (●)、 $t < 0$ (○). 得られた臨界指数は $\alpha = 1.731$ ($t > 0$)、 $\alpha' = 0.521$ ($t < 0$). (b) 解析結果.

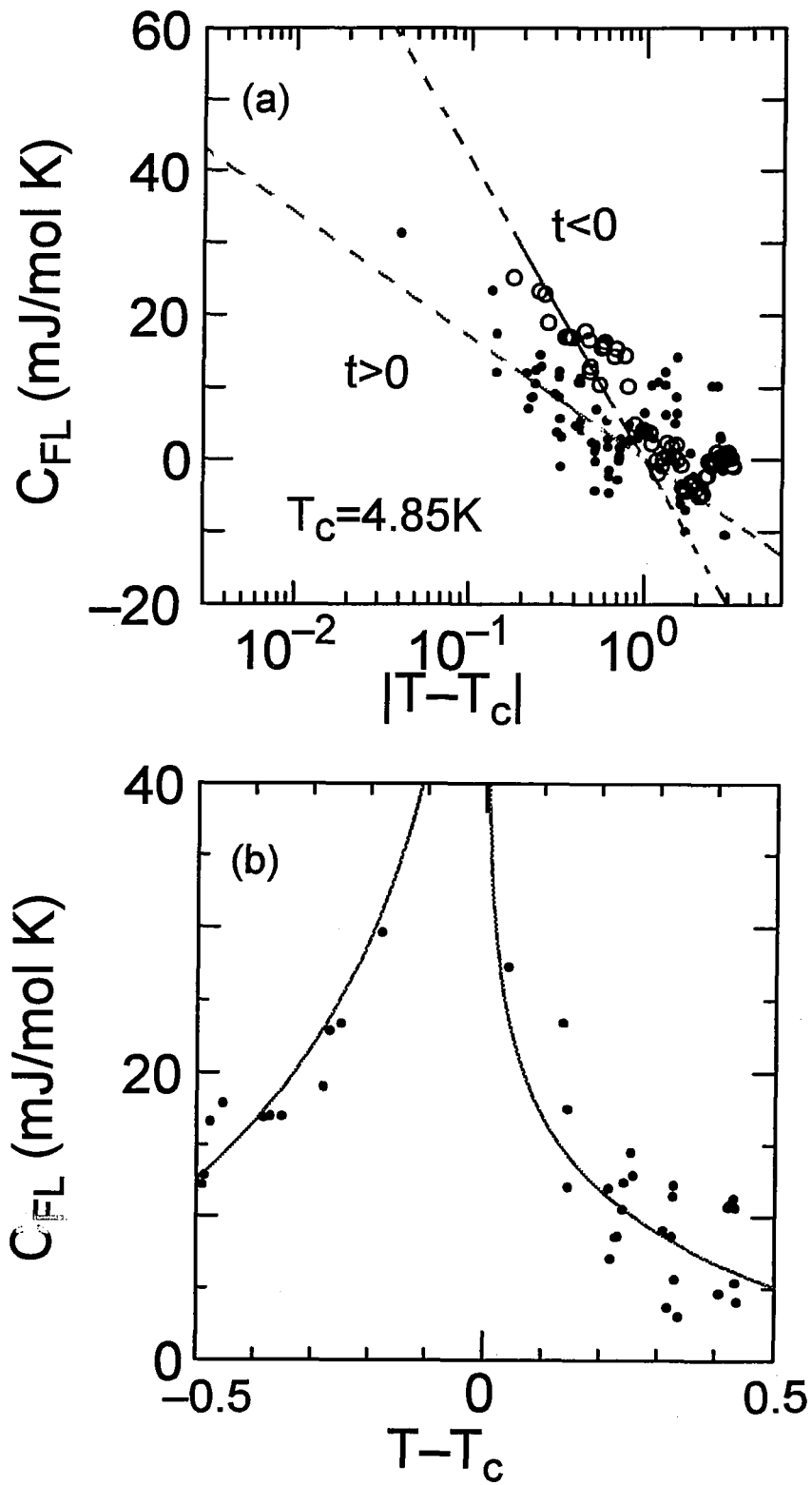


Figure 5.6: OV試料の比熱異常 C_{FL} の対数発散 ($C_{FL} \propto \ln|T - T_c|$) による解析結果. (a) $C_{FL} \propto \ln|T - T_c|$ によるフィッティング. フィッティング領域は $t \simeq 0.2 \sim 0.5$. (b) 解析結果.

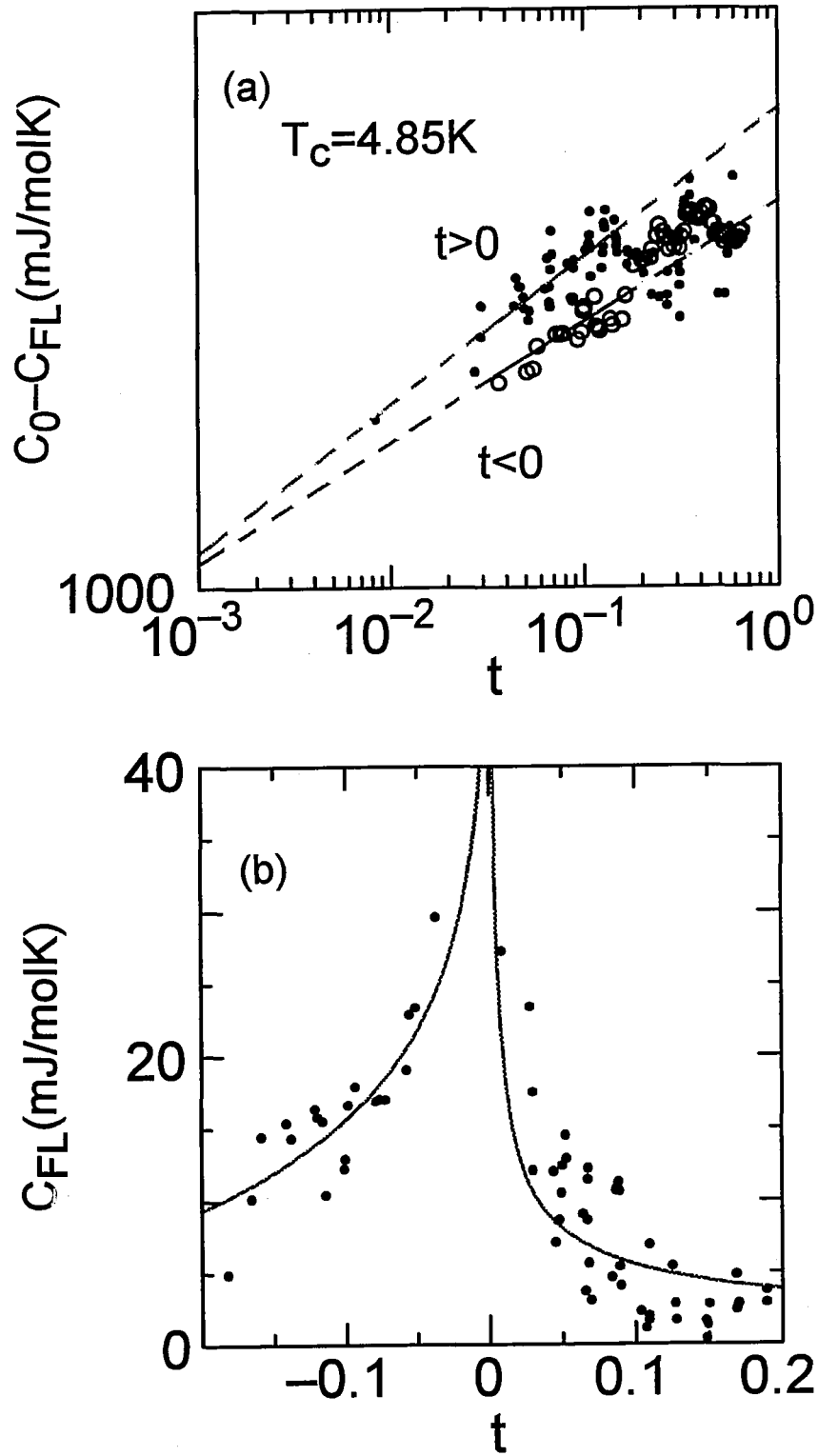


Figure 5.7: OV試料の C_{FL} のカスプ型特異性による解析結果. (a) 臨界指数を求めるための解析. ただし、 $t > 0$ (●)、 $t < 0$ (○). 臨界指数 $\alpha = -0.01057(t > 0)$ 、 $\alpha' = -0.00806(t < 0)$. 即ち、 $\alpha = -0.00932 \pm 0.00126$. (b) 解析結果.

D 試料の結晶構造

作製した試料について、X線回折を行ない、その格子定数と結晶構造について知見を得た。以下の通りである。

Table 5.2: 各試料の格子定数と結晶構造.

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	結晶構造
N 試料	5.382	5.326	24.627	斜方晶
OV 試料	5.393	5.307	24.625	斜方晶
UN 試料	5.388	5.305	24.593	斜方晶
UN2 試料	5.386	5.314	24.598	斜方晶

つまり、ホールドープ量の制御を行なっても、結晶構造が変化しないことが確認された。尚、S 試料については試料量が少なく、X線回折を行なうことが出来なかった。また、アニールと格子定数の減少の相関はc軸に強く現われている。これはホールドープ量の制御に関係している酸素が $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ の BiO 層間に存在していることを示唆している。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、修士課程、博士課程を通じて未熟な私を叱咤激励してくださったと共に適切なご指導を頂いた北海道大学工学研究科 山谷和彦教授に心から感謝の意を表します。また、これから研究者として歩んで行く上での研究の枠組み、研究者としての自覚を教えて頂きました。心よりお礼申し上げます。北海道大学工学研究科 丹田聡助教授には、物理学に限らず、広範囲な分野にわたり様々な有益な御助言およびご指導を頂きました。心から感謝の意を表します。北海道大学工学研究科 岡島吉俊助手には、実験においてご指導と有益な御助言を頂くと共に常に誠実な研究者の姿勢を教えて頂きました。心から感謝の意を表します。磁化率測定装置の使用にあたっては、北海道大学工学研究科 田畑助教授にお世話になりました。心よりお礼申し上げます。冷媒供給について、北海道大学理学部液化センターの櫻勝己技官、工藤忠行技官にお世話になりました。心よりお礼申し上げます。また、日頃の議論や実験についての助言など、北海道大学工学研究科の香川和宏君、松田健一君を始めとする大学院生、4年生の助力を頂きました。この研究室に5年間学んできたことは、これから研究者として歩んで行く上で貴重な経験となりました。山谷教授を始め、研究室の皆様我心からお礼申し上げます。最後に今日まで研究活動を陰から支えて下さった父母および妹弟、婚約者に感謝の意を表すると共にこの拙い論文を上梓できたことを心からお礼申し上げます。

参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175(1957).
- [2] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331(1968).
- [3] J. P. Carbotte, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 1027(1990).
- [4] 重い電子系研究をまとめた例として, 山田耕作: “ 重い電子 ” [福山秀敏 編: 「物性物理の新概念」, 培風館(1988)] .
- [5] 有機超伝導体を含めた有機導体研究をまとめた例として, 鹿児島誠一: “ 有機導体の低次元電子 ” [伊達宗行 監修: 「大学院物性物理 1」, 講談社サイエンティフィク(1996)] .
- [6] 高温超伝導体研究をまとめた例として, 福山秀敏: “ 超伝導 ” [伊達宗行 監修: 「大学院物理 2」, 講談社サイエンティフィク(1997)] .
- [7] 例えば、高温超伝導体 (パリテニ別冊シリーズ) No. 4(1988), No. 6(1989).
- [8] Y. Hidaka, M. Oda et al., *Physica* **148B**, 329(1987).
- [9] B. Batlogg, R. J. Cava et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2333(1987).
- [10] B. J. Birgeneau and G. Shirane: *Physical Properties of High Temperature Superconductors I*, ed D.M.Ginzberg (World Scientific, 1989).
- [11] G. Shirane, Y. Endoh, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki, and T. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1613(1987).
- [12] H. Ding, T. Yokota, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis, *Nature* **382**, 51 (1996).

- [13] 山田耕作, 固体物理 **32**, 569(1997).
- [14] V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Nature* **374**, 434(1995).
- [15] Y. Kubo, Y. Shimakawa, T. Manaka, and H. Igarashi, *Phys. Rev. B* **43**, 7875(1991).
- [16] T. Nishikawa et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1441(1994).
- [17] H. Takagi, T. Ido, S. Ishibashi, M. Uoda, S. Uchida, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **40**, 2254(1989).
- [18] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Bourges, P. Burlet, J. Bossy, J. Y. Henry, and G. Lapertot, *Physica C* **185-189**, 86(1991).
- [19] S. Ohsugi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2351(1991).
- [20] 小田研, 桃野直樹, 中野亨, 伊土政幸, 日本物理学会誌 **53**, No. 3, 192(1998).
- [21] H. Won and K. Maki, *J. Phys. Rev. B* **49**, 1397(1994).
- [22] F. J. Ohkawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 2267(1987).
- [23] 長岡洋介, 固体物理 **24**, No. 7, 503(1989).
- [24] H. Monien, K. Scharnberg, L. Tewordt, and D. Walker, *Solid State Commun.* **61**, 581(1987).
- [25] M. Prohammer, A. Perez-Gonzalez, and J. P. Carbotte, *Phys. Rev. B* **47**, 15152(1993).
- [26] P. J. Hirschfeld, P. Wölfe, J. A. Sauls, D. Einzel, and W. O. Putikka, *Phys. Rev. B* **40**, 6695(1989).
- [27] Ye Sun and K. Maki, *Phys. Rev. B* **51**, 6059(1995).
- [28] J. R. Schrieffer: "THEORY OF SUPERCONDUCTIVITY ", The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.(1983).
- [29] 上田和夫, 大貫惇睦著, "重い電子系の物理", 裳華房(1998).
- [30] N. Momono, M. Ido, T. Nakano, M. Oda, Y. Okajima, and K. Yamaya, *Physica C* **233**, 395(1994).

- [31] Shang-keng Ma, "Modern Theory of Critical Phenomena", ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY(1982).
- [32] H. E. Stanley 著, 松野孝一郎訳, "相転移と臨界現象", 東京図書(1987).
- [33] W. Gebhardt, U. Krey 著, 好村滋洋訳, "相転移と臨界現象", 吉岡書店(1994).
- [34] 小林秋男等共訳, "ランダウ、リフシッツ 統計物理学 (第3版) 下", 岩波書店(1995).
- [35] 川村光著, "パリティ物理学コース 統計物理", 丸善(1997).
- [36] N. Overend, M.A.Howson, and I.Lawrie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3238(1994).
- [37] 増田健, 平成5年度卒業論文.
- [38] Y. Takemura, M. Hongo, and S. Yamazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L916(1989).
- [39] A. Maeda, Y.Kato,and T.Shibauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1549(1989).
- [40] Y. Yamada, T. Okamoto, U. Mizutani, I. Hirabayashi, *Physica C* **232**, 269(1994).
- [41] M. K. Yu and J. P. Franck, *Physica C* **223**, 57(1994).
- [42] S. E. Inderhees et al., *Phys. Rev. B* **47**, 1053(1993).
- [43] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse *Phys. Rev. B* **43**, 130(1991).
- [44] E. Braun et al., *Z. Phys. B* **84**, 333(1991).
- [45] 例えば、N. Overend, M. A. Howson, I. D. Lawrie, S. Abell, P. J. Hirst, C. Changkang, S. Chowdhury, J. W. Hodby, S. E. Inderhees, and M. B. Salamon, *Phys. Rev. B* **54**, 9499(1996).
- [46] J. A. Lipa and T. C. P. Chui, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2291(1983).
- [47] R. A. Hull, K. R. Wilkinson, and J. Wilks, *Proc. Phys. Soc. A* **64**, 379(1951).
- [48] W. Fairbank, M. J. Buckingham, and C. F. Kollers *5th Int. Conf.*, Wisconsin(1957).
- [49] W.H.Keesom and K. Clausius, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **35**, 307(1932). ; W. H. Keesom and A. P. Keesom, *ibid*, 736.

- [50] P. Ehrenfest, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **36**, 153(1933). ; Leiden Comm. Suppl. 75b(1933).
- [51] R.Micnas, J.Ranninger, and S. Robaszkiewicz, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 113(1990).