



Title	銅酸化物高温超電導体の過剰ドープ領域の電子状態
Author(s)	田島, 節子
Citation	大阪大学低温センターだより. 2008, 143, p. 17-21
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8280
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

銅酸化物高温超伝導体の過剰ドープ領域の電子状態

理学研究科 田島 節子 (内線5575)

はじめに

よく知られているように、銅酸化物の高温超伝導は、強相関の絶縁体にキャリアとなる正孔（あるいは電子）を注入することによって、実現する。キャリア濃度の増加と共に超伝導転移温度 T_c は上昇するが、ある濃度以上になると、低下しはじめる。このキャリアドープ領域を「過剰ドープ領域」と呼ぶ。なぜ、 T_c は低下するのか。どういうふうに超伝導は壊れていくのか。低ドープ領域での常伝導状態は「異常金属相」と呼ばれているが、どのキャリア濃度で「異常ではない」金属に変化するのか。いろいろな疑問が沸いてくるが、過剰ドープ領域を実現できる物質系が少ないことから、電子状態のあまり詳細なキャリア濃度依存性の研究はない。

本研究では、典型的な高温超伝導体である $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_y$ の単結晶を作製し、その電子ラマン散乱スペクトルや電気抵抗率、磁化率の測定から、過剰ドープ領域での電子状態の変化について議論する。一つの物質で複数の物理量を測定することによって、系統的な物理量の比較が可能となる。

電子ラマン散乱の異常

T_c 以下で出現する超伝導対破壊ピークは、 d 波超伝導体の場合、強い偏光依存性を示す。 k 空間の $(0, \pm, 0)$ 方向のフェルミ面の状態に敏感な B_{1g} 偏光スペクトルでは、 2ω のエネルギーに、 $(\pm, 0, 0)$ 方向のフェルミ面に敏感な B_{2g} 偏光ではそれより低エネルギーに、 A_{1g} 偏光では、この二つの偏光の中間のエネルギーに観測される^[1]。 ω は d 波超伝導ギャップの最大振幅）図 1 の最適ドープ領域のスペクトルを見ると、そのような偏光依存性がはっきり見られる。 B_{1g} スペクトルのピークエネルギーを 2ω と考えると、 $2 \omega / k_B T_c \sim 8.5$ という大きな値が見積もられる。ところが、Ca12%置換した $T_c = 65$ K の過剰ドープ試料のスペクトルでは、ピークエネルギーが非常に低エネルギーにシフトしていて、 T_c の低下よりずっと激しい。このピークエネルギーから単純に見積もると、 $2 \omega / k_B T_c \sim 4.4$ となってしまう。更に奇妙なことは、 B_{1g} と A_{1g} の偏光依存性が全くなくなっていることである。我々は、これらの異常なラマン応答を、超伝導ギャップが純粋な d 波から $d + s$ 波

に変化したためと解釈した^[2]。この変化は、あまりに劇的である。一体どの組成でこのような変化が起きているのか、これに対応した他の物理量の変化はないか。それを調べるために、Ca濃度と酸素濃度を種々に変化させてキャリアドープ量を変えた一連の試料を用意し、測定を行った。キャリアドープ量は、銅の価数の2倍からのずれで表し、Tallonらが提唱した経験則に基づいた式を用いて、 T_c の値から見積もった^[3]。ここでは $p = 0.16$ が最適ドープである。

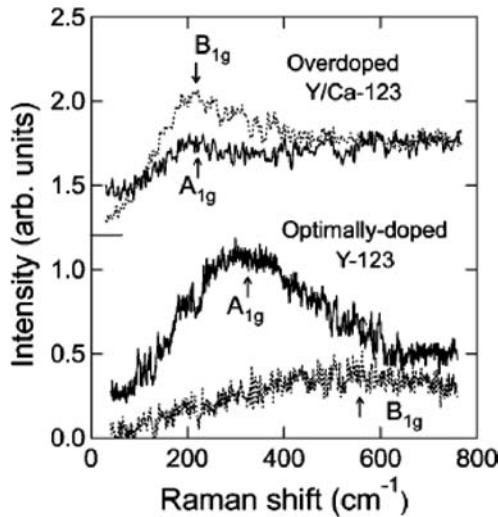


図1 最適ドープ及び過剰ドープ試料の A_{1g} , B_{1g} 偏光電子ラマン散乱スペクトル(10K)。

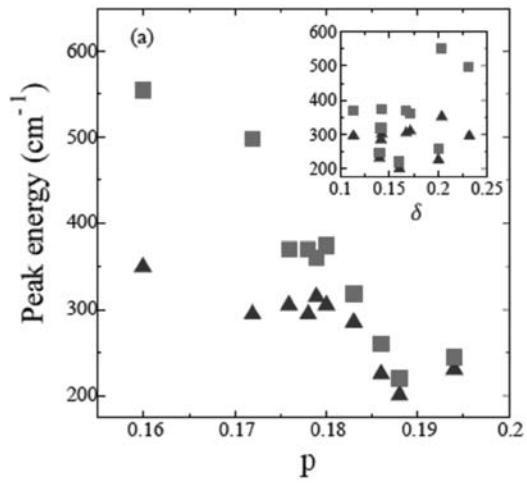


図2 B_{1g} (\square)と A_{1g} (\triangle)偏光の対破壊ピークエネルギーのキャリアドープ依存性。挿入図は酸素欠損量依存性。

Ca濃度と酸素濃度がバラバラな試料の B_{1g} 偏光と A_{1g} 偏光のスペクトルをすべて測定し、キャリアドープ順に並べると、系統的に変化していることがわかった。それらの対破壊ピークのエネルギーをプロットしたのが、図2である^[4]。キャリアドープと共に、 A_{1g} , B_{1g} 両方の対破壊ピークエネルギーは減少するが、 B_{1g} ピークの方がより激しく低下する。その結果、 $p \sim 0.18$ 付近で両者の値はほぼ等しくなる。同時に、このキャリア濃度でピークエネルギーのキャリアドープ依存性が急になり、 $p \sim 0.19$ 以上では緩やかになる。図1のようなスペクトル変化がs波混入によるものであるならば、 $p \sim 0.18$ 付近でs波混入が激しくなり、その後は変化が少ないとということになる。

このs波混入に関して重要なことは、結晶の対称性が主な原因ではないということである。この物質は斜方晶なので、厳密に言えば必ずs波成分が混ざる。しかし、酸素濃度を変化させ斜方晶性を変えても、それとこのラマンスペクトルの変化は全く相関しない。(図2の挿入図参照。) ラマンスペクトルの異常は純粋にキャリアドープ量だけの関数になっているのである。

過剰ドープ領域におけるもう一つの異常は、YY偏光で見る対破壊ピークの強度が著しく抑制されるということである^[5]。これは、CuO鎖とCuO₂面の結合が強まることにより、電子ラマン散乱同士の量子干渉効果が起きたためと考えられている。この異常な現象のキャリアドープ依存性を測定した結果が図3である。キャリアドープと共に対破壊ピークは、低エネルギーにシフトするが、 $p \sim 0.19$ 以上で、YY偏光のピーク強度が急速に失われていくことがわかる。この境界となるキャリアドープ量($p = 0.19$)は、図2の急激なスペクトル変化が見られた p 値に近く、このドープ量付近

で電子状態の質的な変化が起きていることを強く示唆している。

輸送特性と異方性比

Tallonらは、擬ギャップ温度が $p = 0.19$ でゼロとなり、そこが量子臨界点となっていると主張している。我々の試料で擬ギャップ温度はどうなっているのか、電気抵抗率の温度依存性を測定して調べた。図 4 は、種々の Ca 濃度・酸素濃度の試料の a 軸及び c 軸抵抗率のデータを、キャリアドープ順に並べたものである^[6]。どちらの抵抗率もキャリアドープと共に減少している。c 軸抵抗率は、同じドープ量であれば、酸素欠損量の多い試料の方が大きいが、全体を見ると、殆どキャリアドープ量に支配されていることがわかる。つまり、CuO 鎮の酸素欠損量は、予想外に c 軸抵抗率に効いていない。

ここで T^* で示した矢印の温度は、抵抗率の温度依存性が T-linear からずれ始めるところであり、擬ギャップが開き始める温度と解釈されている。 T^* 以下では、a 軸抵抗率は T-linear より下に、c 軸抵抗率は上にずれる。この図を見る限り、 T^* が T_c 以上に存在しているのは、 $p = 0.18$ 以下である。従って、 $T^*(p)$ を T_c 以下にも延長すると、ちょうど $p = 0.19$ 付近で $T^* = 0$ K となり、Tallon らの結果と一致する。

もう一つ興味深い結果は、異方性の変化である。磁場下での電気抵抗率や磁化測定から上部臨界

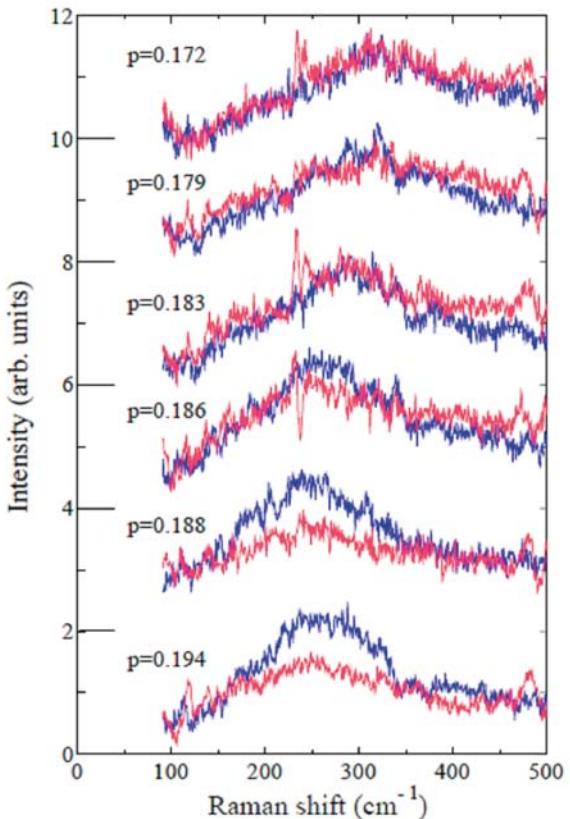


図 3 10 K における XX 偏光 (青線) 及び YY 偏光 (赤線) の電子ラマン散乱スペクトルのキャリアドープ依存性. フィッティングによりフォノン散乱ピークは除去してある.

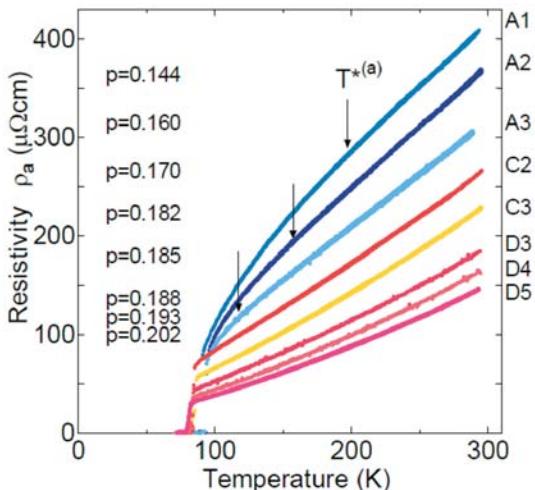
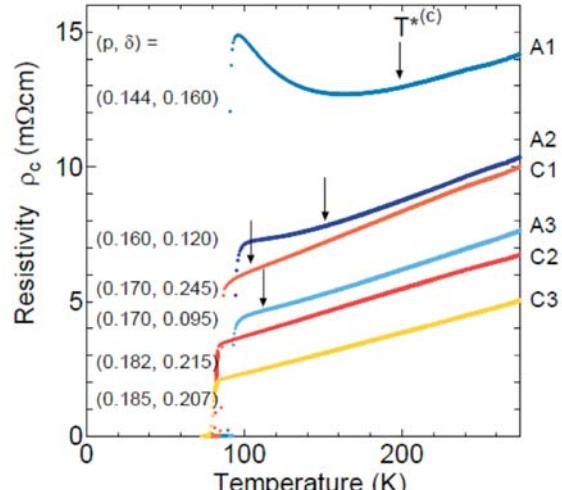


図 4 最適から過剰ドープにかけての a 軸及び c 軸抵抗率の温度依存性. p は Tallon の式から見積もったキャリアドープ量、 δ は酸素欠損量.



磁場 H_{c2} を見積もり、図5に、その異方性比 γ を p に対してプロットした^[6]。キャリアドープと共に異方性は低下し、 $p = 0.20$ ではバンド計算値(~3)に達している。高温超伝導体の2次元性の象徴と見られている磁場下での超伝導転移のプロードニングは、 $p = 0.19$ を超えると見られなくなる。 ~3という結果と合わせ、 $p > 0.19$ で系の2次元性が急速に弱まっていることがわかる。

では、 $p = 0.19$ で擬ギャップが消滅したら、それ以上のドープ量では、系は異方的3次元となり、バンド描像或いはフェルミ液体金属状態が復活するのか。答えは、“No”である。この領域でもc軸伝導機構が、面内伝導機構とはまだ異なるものであることは、抵抗率比が温度依存性を示すことなどからわかる^[6]。従って、擬ギャップが開いているか否かという問題と、インコヒーレントな面間伝導の問題は別であると考えられる。また、図4で

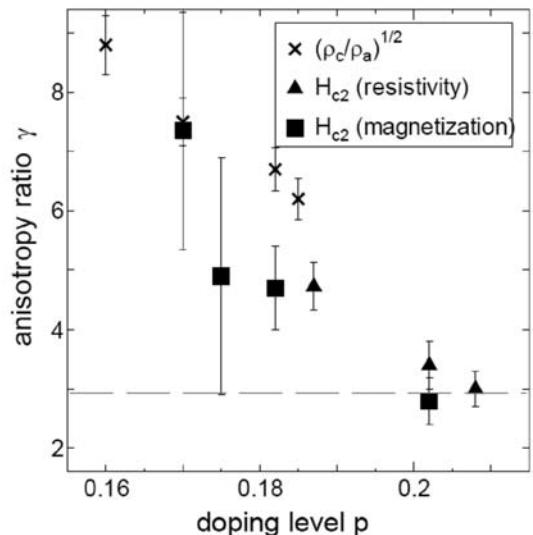


図5 磁場下でのa軸電気抵抗率()や磁化率()から求めた上部臨界磁場の異方性比($H//a, H//c$ の上部臨界磁場の比)と T_c 直上の抵抗率比から求めた異方性比。

~3となる試料は、まだ70 K以上の高い T_c を示す。このことから、“高温超伝導と2次元性は無関係”という結論が導かれるが、特異な面間伝導をもたらしている原因(強い電子相関)について、高温超伝導との関係を否定するものではない。

まとめ

Ca置換と酸素量の制御によって、高キャリア濃度領域の $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_y$ を作製し、ラマン散乱、電気抵抗、磁化率の詳細なドープ量依存性の測定を行った。その結果、 $p = 0.19$ を境に電子状態が質的に変化することがわかった。系の2次元性は急激に弱まり、 H_{c2} の異方性はバンド計算値にまで低下する。電子ラマン散乱に見られる2つの異常な振る舞いのうち、XY異方性については、擬ギャップ消滅に伴う面間結合の増大(系の3次元化)として理解できるが、 B_{1g}/A_{1g} スペクトルの異常については、それだけでは説明できない。擬ギャップ消滅と同時に、超伝導対形成機構に何らかの変化が生じている可能性もある。

残念ながら、YBCO系では、これ以上の過剰ドープ状態を実現することができず、超伝導性が消失する前後での電子状態の変化について調べることができない。 B_{1g}/A_{1g} ラマン散乱の異常については、 $Tl_2Ba_2CuO_z$ 系においても同様の変化が見られることが確認されている^[7]。但し、対破壊ピークエネルギーの偏光依存性が消失するのは、 $p \sim 0.22$ 付近であり、YBCO系とは異なる。 $p \sim 0.22$ がTl系における擬ギャップ消失の組成かどうかは、抵抗率など他の物理量の詳細な測定が必要である。

最後に、本原稿は、田島研究室の増井孝彦助教を中心に、大学院生平町隆之君、永棹航太君、西川和孝君が行った研究をまとめたものであることを付記する。

参考文献

- [1] 山中明生、田島節子、固体物理vol.38, No.6, p.9 (2003)
- [2] T. Masui, M.F. Limonov, H. Uchiyama, S. Lee, S. Tajima and A. Yamanaka, Phys. Rev. B68, 060506 (R) (2003)
- [3] J. L. Tallon and J. W. Loram, Physica C 349, 53 (2001)
- [4] 平町隆之、修士論文 (大阪大学2007年); T. Masui, T. Hiramachi and S. Tajima, unpublished.
- [5] T. Masui, M. F. Limonov, H. Uchiyama, S. Tajima, and A. Yamanaka, Phys. Rev. Lett. 95, 207001 (2005)
- [6] 永棹航太、修士論文 (大阪大学2008年); K. Nagasao. T. Masui and S. Tajima, Physica C (in press)
- [7] 西川和孝、修士論文 (大阪大学2008年); K. Nishikawa et al., J. Phys. Chem. Solids (in press)