



Title	高温超伝導におけるフォノンの役割
Author(s)	水貝, 俊治
Citation	大阪大学低温センターだより. 1991, 73, p. 5-8
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8570
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

高温超伝導におけるフォノンの役割

理学部 水貝俊治（豊中4163）

銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、新しい超伝導体の探索、応用とともに超伝導発現機構を解明するために猛烈な研究競争が始まり今だに衰えるところを知らない。——ということは今だにすべての人を納得させるような理論が存在しないということである。比較的初期に超伝導が反強磁性と隣り合せで起こっていることが見つかり、多くの研究者はスピン相互作用を含む強い電子相関の中に超伝導機構を見つけようとした。その中にはフェルミ統計でもボーズ統計でもない分数量子統計という新しい概念まで持ち出されたが充分に高温超伝導を説明できていない。

高温超伝導体は CuO_2 の2次元層を持つ変形ペロブスカイト構造に伝導キャリアーをドープして作られる。このとき伝導キャリアーの種類によって正孔系 [$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (超伝導転移温度 $T_c=38\text{ K}$)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (92 K)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (80 K)、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (125 K)等] と電子系 [$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (25 K)] があるが、キャリアーをドープしない絶縁体相ではともに反強磁性を示す。キャリアーをドープすると適当な濃度で超伝導になるが、過剰になると超伝導にならないわゆる「正常金属」になってしまう。

私のところでは主としてラマン散乱により高温超伝導体のスピン、フォノン、電子状態を研究してきた。これまでに蓄積された多くの実験結果の中から超伝導の直接の原因がスピンではなく、やはりフォノンではないかと考えられる現象が浮かび上ってきた。

スピンではないだろうと考えられる第1の実験事実は、キャリアーをトープしたとき正孔系はスピン相関が小さくなるのに対し、電子系はスピン相関が小さくならず、スピン交換相互作用がかえって大きくなるように思える。はたしてこのようにスピン状態が非常に異なる系を統一的にスピンによる超伝導機構で説明できるであろうかという疑問が生じる。第2の実験事実は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ では酸素濃度を6から7に増加させることにより反強磁性絶縁体 $\rightarrow 60\text{ K}$ 超伝導 $\rightarrow 90\text{ K}$ 超伝導と変化するが、酸素欠損が存在する60 K相では酸素がランダムに並んでいるときに比べ、規則的に並んでいるときはスピン間の相関距離が減少する。——にもかかわらず T_c はあまり変化しない。スピン間相関距離が超伝導にあまり影響しないということはスピンが超伝導に直接かかわっていないことを示しているのではないかと考えられる。

一方フォノンの方には超伝導と直接関係すると思われる現象が見出された。 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は反強磁性絶縁体の La_2CuO_4 からSr濃度を増加していくと、超伝導を通り「正常金属」に転移する。この間組成と温度によって結晶構造は変化するが、X線やニュートロンの構造解析からはすべて中心対称を持つ結晶構造である。中心対称を持つ結晶構造の場合フォノンは偶対称モードと奇対称モードに分離する。偶対称モードの一部がラマン活性になり、奇対称モードの一部が赤外活性になるのでラマソスペクトルの中に赤外モードが現われることはない。ところが超伝導組成では赤外モードがラマソスペクトルの中に出現することを見出した。

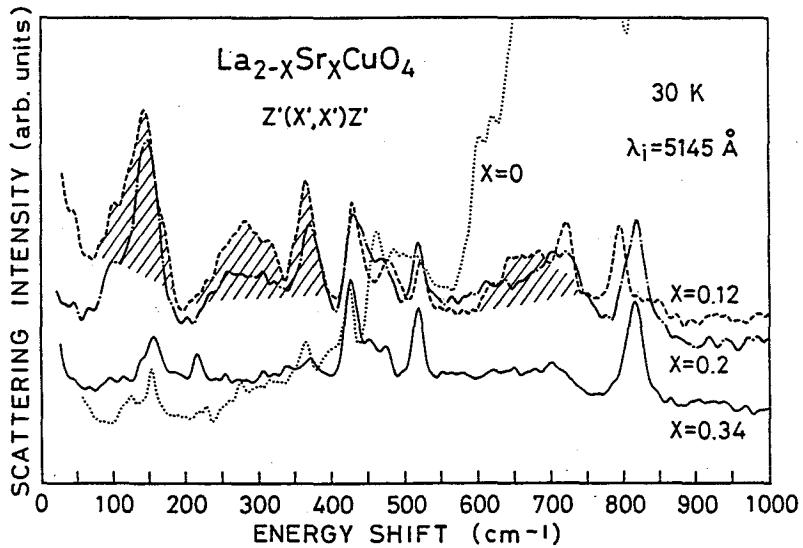


図1. 全対称振動モードを観測する条件で測定したラマン・スペクトルのSr濃度依存性。超伝導組成($x=0.12, 0.2$)のときのみ斜線で示した幅の広いピークが現れる。これは未だラマン不活性な赤外モードが局所変形による結晶構造の対称性の低下により出現したものと同定された。

図1は全対称振動モードを測定するような条件で測定したラマンスペクトルのSr濃度依存性を示す。Sr濃度 $x=0$ は反強磁性絶縁体、 $x=0.12$ と 0.2 は $T_c=10\text{ K}$ の超伝導体、 $x=0.34$ は「正常金属」である。測定は 30 K で行っているのですべて T_c 以上の正常相である。これらのスペクトルを見ると $x=0.12$ と 0.2 の超伝導組成のときのみ図に斜線で示した4つの幅の広いピークが出現する。これらのピークは赤外分光の実験データとの比較によって、 CuO_2 面内に分極を持つ赤外活性横光学モードであることがわかった。どのような赤外モードがラマンスペクトルに出現するかを調べるためにいろいろな条件で実験を行ったが、ラマンスペクトルに出現するのは結局上記のモードだけであった。

超伝導組成で赤外モードがラマンスペクトルに現われるということは T_c 以上すでに中心対称性が失われていることを意味する。中心対称性が存在するという構造解析の結果と矛盾なく説明するには、失われた中心対称性が局所的なものであれば良い。というのは構造解析では $\sim 1,000\text{ \AA}$ 以上の巨視的なコヒーレンスを持った構造しか決定できないのに対し、格子振動ではたった1個の格子欠陥であっても振動数がずれさえすれば観測できるからである。

中心対称性をなくす方法はいくらでもあるが、最も直接的な方法は中心対称の位置にあるCu原子を動かしてやる方法である。図2にO原子の動きも加えた局所変形の例を示す。左上は1つのO原子に1つの正孔が入った時、右下は隣の2つのO原子に2つの正孔が入った時を考慮したモデルである。ただしラマン散乱の実験からはCu原子が CuO_2 面内で動いているだろうということが言えるだけである。もしすべてのCu原子がいっせいに一方向に動いたらそれはまさしく強誘電体構造であり、強誘電体相転移点近くでは非常に大きな誘電率が期待される。実際にこの酸化物は静誘電率が50にも達する。元来ペロブスカイト構造は強誘電体や反強誘電体の宝庫であり、酸素八面体やその中心にある原子は構造不安

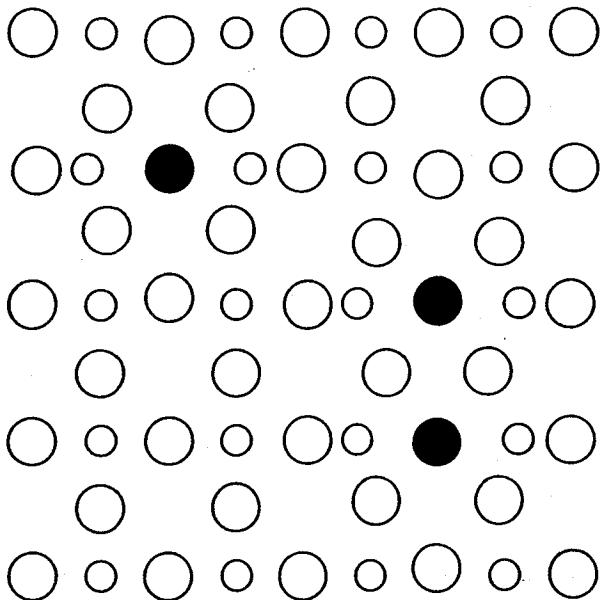


図2. CuO_2 面上の局所変形のモデル。大きな丸はO、小さな丸はCu原子を表わす。左上の変形は1つのO原子（黒丸）上に正孔が存在するときの変形（シングル・ポーラロン）、右下は隣の2つのO原子（黒丸）に2つの正孔が存在するときの変形（バイ・ポーラロン）のモデル。実際には正孔は1つのO原子上に局在することなく、ある範囲に広がっていると考えられる。

定性を起こしやすいことが知られている。高温超伝導体はその性質をそのまま引き継いでいるわけである。

それではキャリアーをドープしたとき格子歪が結晶全体に広がらず、なぜ局所的なものに限られるのだろうか。金属や半導体中の伝導キャリアーは波動関数が結晶全体に広がっているが、イオン結合性が増加するにつれて波動関数の広がりが小さくなり局在しやすくなる。このとき媒体の中のキャリアーは自分の周囲の格子を歪ませてポーラロンと呼んでいるフォノンの衣を着た状態になる。このポーラロンの格子歪が中心対称性を破っている変形であると考えられる。

それではポーラロンは超伝導とどんな関係があるのだろうか。通常の超伝導は波動関数が結晶全体に広がった電子が、フォノンを媒体とした引力により運動量空間で電子対を作り、ボーズ凝縮することによって起こる。波動関数の広がりが小さくなったときには実空間での電子対のボーズ凝縮がこれに対応する。2つのポーラロンが引き付け合って対を作りバイポーラロンになった状態である。（図2右下）ただしこのとき電子-フォノン相互作用が変形ポテソシャルのような短距離力だと自分で歪ませた格子のポテソシャルに捕捉されて動けなくなってしまいやすい。こうなっては超伝導どころか電流を運べない絶縁体になってしまう。ある程度の大きさを持った動けるようなバイポーラロンを作るにはクーロン力のような長距離力が有利で、静誘電率が大きいこともその安定化に寄与する。中心対称性を破り双極子モーメントを生じるような格子変位がそれに対応していると考えられる。

これまで局所的な歪というようなものは具体的な格子変位のイメージを捕え難く、あまり注目されなかった。しかし最近局所的な耕造に敏感なさまざまな測定手段（イオンチャンネリング、EXAFS、

$\gamma-\gamma$ 角相関、ニュートロン対分布、ニュートロン共鳴吸収、焦電効果、圧電効果) で高温超伝導と局所歪が密接に関係していることが明らかになってきた。

銅酸化物超伝導体が発見される直前はそれまでの通常の金属超伝導体の探索が行き詰まり状態になつていて既知の物質に工夫をこらして0.1度ずつ T_c を上げてきた。そのような状態で電子-フォノン相互作用によるBCS超伝導機構では30 Kあたりが T_c の上限だろうと考えられてきた。そこに90 Kにも達する超伝導体が出現したものだから強い電子対を作るためにフォノンよりもっとエネルギーの高い素励起を探した。その中で1500 Kにも達するスピントン交換相互作用は魅力的に見えた。しかしこの相互作用だけではなかなか高温超伝導を説明できない。超伝導を形成している電子系はスピントン交換相互作用を含む強い電子相関を持つ系ではあるが、電子-フォノン相互作用によるポーラロンを形成して初めて、高温超伝導が実現しているのではないかと推測している。そのポーラロンが結晶中を動き回れるほど大きく、しかもバイポーラロンを形成していることをはっきり示せると超伝導機構の本質がはっきりしてくると思う。