

低次元異常金属の開発

ラマン散乱による高温超伝導体の電子状態—磁気励起、格子振動との相互作用

研究代表者 佐藤 正俊 名大大学院理学研究科 教授

研究実行者 水貝 俊治 名大大学院理学研究科 教授

高温超伝導は反強磁性銅酸化物に正孔又は電子のキャリアーをドーピングすることにより実現される。本年度で高温超伝導が発見されてから 15 年になるが、その間に多くの実験事実と理論的研究が蓄積されてきた。その中でラマン散乱による研究では、高エネルギーの磁気励起散乱から高温超伝導銅酸化物の反強磁性交換相互作用が 1000 cm^{-1} にも達する大きさであること、異方的超伝導ギャップを持つことなど重要な発見がなされてきた。しかしながらキャリアー濃度を連続的に変化させたときの有効交換相互作用、超伝導ギャップ、擬ギャップの変化や、対称性の変化などはほとんど研究されてこなかった。本研究では坩堝からの不純物混入のない赤外線加熱浮遊帯熔融法により作製した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) 大型単結晶及び Y_2O_3 坩堝を使った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) 単結晶を使い、1 eV 近くの高エネルギーまでの精密ラマン分光を行うことにより電子励起、磁気励起、格子振動の総合的理解を得ることが出来た。それらの結果を要約すると、

(1) ラマン活性モードは A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} 対称に分類される。最近接相互作用だけを考えると 2-マグノン散乱は B_{1g} だけで活性であるが、実際には A_{1g} , B_{2g} でも観測される。キャリアー濃度を増加していくと B_{1g} 2-マグノンピークは連続的に $\omega \rightarrow 0$ に移動していく。 B_{2g} ではキャリアー濃度 0.1/Cu 程度まではキャリアー濃度の増加と共にエネルギーが下がるが、それ以上でほとんど変化しなくなる。 A_{1g} ではキャリアー濃度を増加すると 2-マグノン散乱強度が低下し、代わりに 300 cm^{-1} 付近にピークが成長する。このキャリアーとの相互作用により出来た緩和磁気励起モードはニュートロン散乱で観測される (π, π) 付近の共鳴磁気励起モードに対応する。

(2) B_{1g} 2-マグノンピークはキャリアーを含まない絶縁体のときはどの化合物でも約 3000 cm^{-1} であるが、キャリアーをドーピングしていったときのエネルギーの低下はそれぞれ異なる。Bi2201 が最も速くエネルギーが低下し、YBCO が最も遅い。しかも YBCO は 60 K 相でエネルギーの変化がほとんどなくなることから、60 K 相では CuO_2 面内のキャリアー濃度が一定に保たれていると考えられる。

(3) 反強磁性絶縁体にキャリアーをドーピングすると酸素原子の p バンドの上部に狭い電子バンドが形成され、フェルミエネルギー (E_F) はその中に存在する。この E_F 付近の電子状態密度は絶縁体-金属転移付近で室温から温度を下げていくと 100 K までは増大するが、それ以下で減少して超伝導ギャップにつながる。100 K までの強度の増大は、多くの強相関電子系化合物の絶縁体-金属転移における電子比熱の増大の原因となる E_F における電子状態密度の増加に対応するが、100 K 以下の減少は超伝導相関による電子対形成によるものであ

る。驚くべきことに非常にキャリアー濃度が小さい絶縁体組成でも対形成による擬ギャップの形成が見られることである。

(4) 反強磁性絶縁体母体にキャリアーをドーピングしていくと最初 B_{2g} 電子散乱強度が急速に増大し、絶縁体-金属転移点付近で最大に達した後ゆっくり低下していく。これに対し B_{1g} 電子散乱強度はキャリアー濃度と共に増加していき、 $x=0.15$ 付近で B_{2g} 散乱強度より大きくなる。これは最初キャリアーが $(\pi/2, \pi/2)$ 付近に入り、キャリアー濃度の増加と共に $(\pi, 0)$ に移動していくことに対応している。状態密度の大きさが入れ替わるキャリアー濃度で LSCO, Bi2201, Bi2212 では最高の超伝導転移温度になる。

(5) 超伝導ギャップのコヒーレントピークの対称性が $x < 0.15$ では B_{2g} であるが、 $x > 0.15$ では B_{1g} へ変化する。この対称性の変化が起こるキャリアー濃度は LSCO, Bi2201, Bi2212 では最高の超伝導転移温度に対応し、YBCO では 60 K 相に対応する。コヒーレントピークの対称性からも YBCO の 60 K 相は他の高温超伝導体における最高の超伝導転移温度のキャリアー濃度に対応し、60 K 相よりキャリアー濃度の大きい領域はオーバードープ域に対応することが分かる。オーバードープ域になっても超伝導転移温度が上昇し続けるのは 1 次元鎖との相互作用によることが考えられる。

(6) Bi2201, Bi2212 において B_{2g} 擬ギャップ形成は絶縁体-金属転移点付近では 100 K 付近で始まり、キャリアー濃度の増加と共に高温側に移動するが、 B_{1g} 擬ギャップ形成温度はキャリアーの増加と共に低下し、オーバードープ域で 100 K になる。NMR 等の実験では擬ギャップ形成温度は絶縁体-金属転移点付近では 100-200 K で、キャリアー濃度の増加と共に低下し、最高の超伝導転移温度付近で超伝導ギャップに一致するとされているが、これは B_{2g} , B_{1g} ギャップの平均を見ていると考えられる。

(7) LSCO では全キャリアー濃度域で電荷が一次元鎖上に配列し、その電荷鎖が等間隔で並びその間は反強磁性スピン配列で埋めらるストライプ構造をとることが知られている。この一次元電荷鎖の電荷密度が $1/4$ フィリング (銅原子当たり $1/2$ 個の正孔) の領域 ($x \leq 1/8$) では低温で B_{1g} スペクトルに低エネルギー励起モードが出現することが分かった。そのエネルギーは $x < 1/8$ では有限であるが、 $x \sim 1/8$ で 0 になり、そのとき超伝導転移温度の低下が起こる。

(8) 電子スペクトルに格子振動との相互作用による影響が見られる。キャリアーのドーピングにより形成される電子バンドの幅が $(0.5, 0, 0)$ の縦光学フォノンのエネルギーで制限される。このフォノンが高キャリアー濃度領域で電子との相互作用が最も強いフォノンであることが 2-フォノンラマン散乱から明らかになった。CuO₂ 面内で Cu 原子が振動するエネルギー以下で B_{2g} 電子散乱強度が室温ですでに低下しており、温度を下げると超伝導ギャップに関係しているように見える。超伝導に直接関係する E_F 付近の電子状態の主要部分はキャリアーのドーピングにより形成される電子バンドで、それが格子振動と直接相互作用していることを示している。