

## 論文の内容の要旨

論文題目        **Resonant and time-resolved Raman study of high  $T_c$  superconductors**

(高温超伝導体の共鳴および時間分解ラマン散乱による研究)

氏名            **Lina Hafez Machtoub**  
(リナ ハフェス マシュトウブ)

酸化銅系高温超伝導体はここ10数年固体物理の重要な課題として、実験、理論の両面から精力的に研究されてきたが、研究が進展するにつれて、その物質群は組成やドーピングに依存したきわめて多様な相や短距離秩序を持つことが明らかになり、新たに多くの未解決な問題が発生している。ラマン散乱は、振動励起のみならず、電子的あるいは磁氣的励起を研究するためのプローブとして高温超伝導体の研究においてもきわめて強力な手法である。酸化銅系高温超伝導体の中でも特にアンダードープ領域は、非常に重要であるにもかかわらず理解が遅れているが、ラマン散乱の手法は、この領域でも反強磁性短距離秩序に由来するマグノン励起や擬ギャップの検出で威力を発揮している。本論文では共鳴ラマン散乱と時間分解ラマン散乱を用いて、超伝導ギャップ付近の電子励起、フォノン励起、2マグノン励起およびその緩和過程を調べ、新しく重要な知見を得た。

本論文の前半では、アンダードープ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  (Bi2212) において超伝導ギャップ付近の75 meV ( $600 \text{ cm}^{-1}$ )に現れる特異構造の研究を行った。光電子やラマンスペクトルに現れるこの特異ピークは、奇妙な振舞いを見せることから、その起源とともに、それが超伝導現象、擬ギャップと関連があるかどうかという点が、議論の焦点になってきた。このピークの起源と特性に関する理論と実験の両面からの膨大な研究にもかかわらず、その特性は依然として謎に包まれており、更

なる研究が望まれている。この成分は $T_c$ より遥かに上の温度でも存在し続け、 $T_c$ の下では $2\Delta$ ギャップ的な構造へと連続的に変化して行くことが示されている。多くの解釈が提案されているが、この起源が電子的なものであるか振動的なものであるかさえ、はっきりとした証拠は出ていない。前者（電子的起源）の解釈では、 $T_c$ の上で存在するCooperペアの前駆体のコヒーレントな束縛状態に帰属される。そして、アンダードープの試料では擬ギャップと局所的な反強磁性秩序に関連していると推測されている。一方、後者の解釈（振動的起源）は、ドーピングイオン依存性やアイソトープ依存性などを根拠に議論されている。

本研究では特異ピークと電子的連続帯の詳細な共鳴ラマンの実験を、わずかにアンダードープのBi2212について行なった。Fig. 1に示すように、 $B_{1g}$ 対称性のラマンスペクトルは、そのスペクトルの形状が励起波長によって大きく変化していることがわかる。 $A_{1g}$ および $B_{1g}$ の対称性について観測された振動および電子的連続帯のラマン強度を、励起波長の関数としてプロットした共鳴曲線（Fig. 2）を比較することによって、 $600\text{ cm}^{-1}$ の構造が、 $630\text{ cm}^{-1}$ に現れる $A_{1g}$ 対称性の乱れに誘発されたモードと同様の共鳴曲線を示すことを見出し、特異構造の起源を欠陥に起因するものと特定した。一方ラマン散乱の温度依存性において、この構造の強度が超伝導状態で増大することを見出した。このことは、この構造が電子的な起源を持ち、 $2\Delta$ ギャップ的な構造へと変化してい

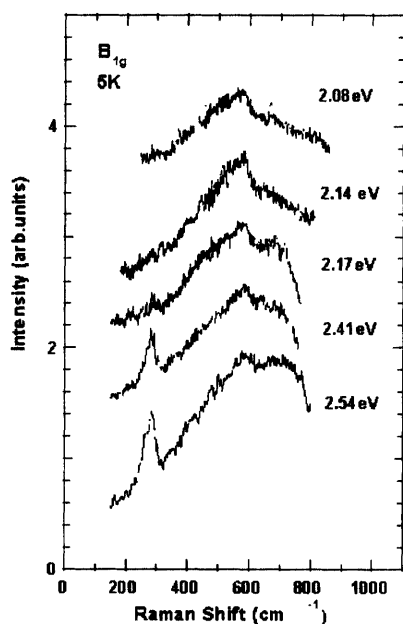


Fig.1. Raman spectra in  $B_{1g}$  symmetry with different excitation energies

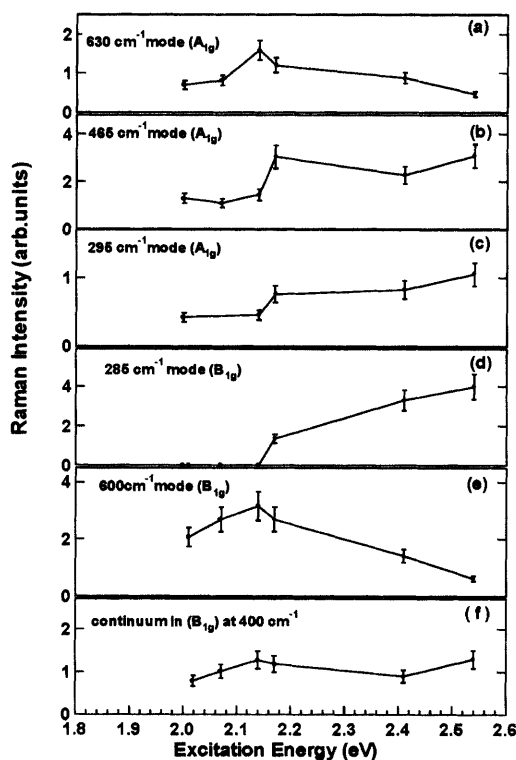


Fig.2. Resonance Raman profiles

くことを示している。この構造は超伝導状態、常伝導状態ともに $B_{1g}$  対称性において観測された。これらの事実より、 $600\text{cm}^{-1}$ の特異構造が振動的なモードとペア崩壊ピークが偶然に重畳したものであると結論した。

本論文の後半では、非常にアンダードープな ( $T_c = 62\text{-}67\text{ K}$ ) ものから少しオーバードープ ( $T_c = 86\text{ K}$ ) な試料までを対象として、ダイナミクスの研究を行なった。高温超伝導体における準粒子のダイナミクスは超伝導現象の理解のためのみならず、応用の観点からも強い関心を持たれている。超高速ラマン分光によって、キャリアの基本的な特性について直接的な情報を得ることができる。マグノンと電荷移動 (CT) 励起は強い結合を持つので、CT励起に始まる動的な緩和現象を追跡することにより、フォノンなどの素励起とともにスピン励起のダイナミクスを研究することができる。連続励起によってストークス側と反ストークス側のラマンスペクトルを低温 ( $5\text{ K}$ ) で測定した。温度が非常に低いので、この条件で反ストークス側にラマン信号は全く観測されなかった。これに対し、パルス励起を用いると、反ストークス側に非平衡フォノンによる非常に明瞭なフォノン構造が現れた。ストークス側については、非常にアンダードープな試料においてラマンシフトの大きな領域について調べた。その結果、 $z(x'y')z$  偏光 ( $B_{1g}$  対称性) で  $2000\text{ cm}^{-1}$  から  $3000\text{ cm}^{-1}$  にかけて幅の広い構造を観測した。これは反強磁性短距離秩序から生じる2マグノン散乱であると同定された。

キャリアと素励起の相互作用について新たな知見を得るために、我々は繰り返しパルス励起下でのラマンスペクトルのパワー依存性と超高速ラマン分光の測定を行った。時間分解ラマンスペクトルを $1.5\text{ ps}$ と $100\text{ fs}$ のパルスを用いて測定した。ピコ秒パルス励起において、フォノンピークはFig. 3に示すようにストークス側では線型な変化 (曲線 (b)) を見せるのに対して、反ストークス側では線型より急な依存性 (曲線 (a)) を示すことを観測した。  $2000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  の磁気的な励起についてもパワー依存性を調べた結果、  $z(x'y')z$  配置では (d)

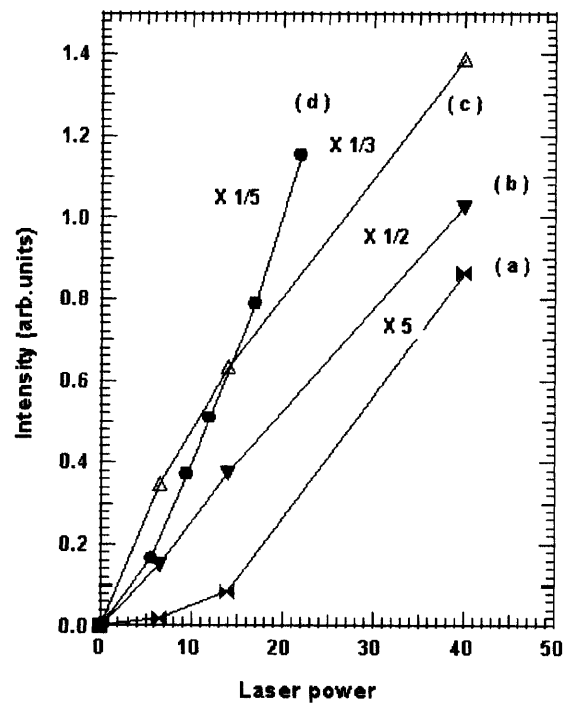


Fig.3 Power dependence for modes on the anti-Stokes side (a), on the Stokes side (b), a broad feature in the  $x'x'$  configuration (c) and the two-magnon peak in the  $x'y'$  configuration (d).

に示すような線型より急な変化を見出した。ところが $A_{1g}$ の見える $z(x'x')z$ 配置では、(c)に示すように $z(x'y')z$ 配置の結果と対照的に、線型より緩慢なパワー依存性をもつことを見出した。 $x'x'$ 偏光でのスペクトル構造は $x'y'$ と同様の位置にあるものの、その強度は $B_{1g}$ の2マグノンピークに比べてかなり小さくなっている。 $z(x'x')z$ 配置でも多少の磁気励起の寄与があるという推測がなされて来たが、 $z(x'x')z$ スペクトルが $B_{1g}$ の2マグノンとはっきり違うパワー依存性を示すことは、その起源が別であることを示唆している。 $z(x'x')z$ 配置において磁気的な寄与よりも強いインコヒーレントな電子的散乱の寄与が期待されるので、 $A_{1g}$ 対称性に現れる成分は電子的散乱と帰属する方がより合理的と考えられる。この非線型なパワー依存性の原因を探るためにポンプ&プローブの時間分解ラマン散乱の測定を行なった。パルス励起で得られたラマンスペクトルは $x'y'$ 偏光で0 psから70 psの間で時間と共に減少するという明かな遅延時間依存性を持っていた。これに対して $x'x'$ 偏光では応答はまったく異なり、ラマン強度は負の応答を示し、遅延時間の増加と共に回復した。このことから $x'x'$ での幅広い構造の起源は $x'y'$ 偏光で観測される2マグノンピークと起源が異なることが明かに示された。

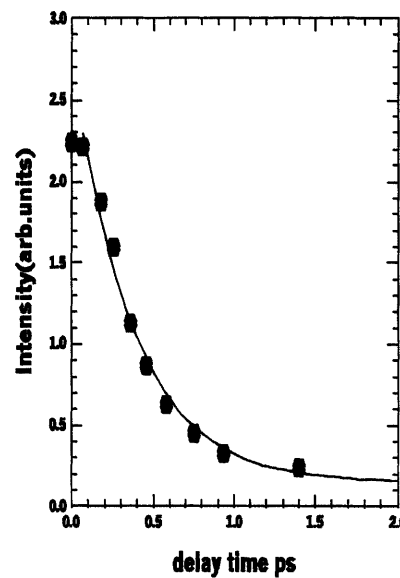


Fig.4 Time response for the two magnon peak in the  $B_{1g}$  symmetry Raman spectra.

マグノンピークの時間的応答を説明するために、いくつかのメカニズムを考えた。Bi2212における典型的なフォノンの振動数に比較してマグノンは数倍の振動数を持っているので、マグノン放出を伴う遷移はCT励起が無輻射的に基底状態に戻る最も重要なチャンネルであると考えられる。伝導帯、価電子帯それぞれの中でフォノンを放出しながら冷却したキャリアは更にマグノンを伴ったバンド間遷移によって基底状態に戻る。このとき余分に生成されたマグノンの分布によりラマン強度が増強される。Fig. 4に示した応答は、この無輻射過程において生成された非平衡マグノンの分布を反映したものと理解され、非平衡マグノンの分布の減衰時間が0.41 psであることを示している。レート方程式を用いた解析により、マグノンの寿命とCT励起の寿命はいずれも0.41 psを越えないという結論を導いた。共鳴ラマン散乱と時間分解の実験は、超伝導の基本的な性質と超伝導体における素励起のダイナミクスの理解に新たな知見を付け加えると期待される。