

論文の内容の要旨

論文題目 混合状態における高温超伝導体の電子状態に対する不純物置換効果の研究

氏名 木下健太郎

平成 15 年 12 月 16 日

1 目的

本研究の目的は高温超伝導体のコア内の電子状態を、不純物置換という手法を用いて明らかにすることである。高温超伝導体のコア内の電子状態は非常に多様な様相を呈し、内部が反強磁性の絶縁体なのか否か、状態密度は大きいのか否かということさえ明らかになっていない。このような複雑なコアの電子状態に対して、不純物ドーピングによる摂動を加え、生じた変化からコアの電子状態に関する情報を引き出す。

STM で観測されるコア内の E_F 近傍の局所状態密度はマイスナー状態のそれと殆ど変化しない [1,2]。しかし、マイクロ波で観測されるコア内の状態密度はマイスナー状態よりも遥かに大きく、STM と整合しない [3]。一方、STM で観測されている 0 磁場での不純物近傍の局所状態密度は、非磁性不純物の Zn では E_F 近傍に、磁性不純物の Ni では超伝導ギャップ近傍に、鋭いピークが観測され、Zn と Ni で非常に対照的な結果となっている [4,5]。そこで、Zn ドーピングと Ni ドーピングの試料におけるコア内の状態密度を測定することが重要になる。STM で観測されるように、コア内の局所状態密度が 0 磁場と殆ど差がないのであれば、Zn 或いは Ni の影響を強く受け、コア内の状態密度は Zn ドーピングと Ni ドーピングとで対照的なものになるだろう。一方、マイクロ波で観測されるような大きな状態密度を持つコアは、不純物ドーピングによって生じる変化が、もともとの状態密度に比べて小さいため、Zn と Ni で顕著な差を示さないだろう。本研究では Zn ドーピングと Ni ドーピングによって生じる $YBa_2Cu_3O_y$ のコアの散逸の変化を明らかにし、高温超伝導体のコア内の状態密度に関する議論の収束を目指した。

更に、本研究では次の様な考えに基づき、磁束量子コアと不純物とを等価に扱うことを試みた。超伝導状態は超伝導領域と超伝導が弱い、或いは壊れている領域から構成されている。これらの領域界面ではペアポテンシャルの強度が変化するため、必ずアンドレーエフ反射が生じる。磁束量子コアや不純物、超伝導体表面等はこの様な界面を作り出し、アンドレーエフ束縛状態を形成するという意味で等価である。何れも電子状態はアンドレーエフ束縛状態によって決まっている。混合状態の電子状態に対する不純物置換の効果を探ることは、これらの束縛状態がどのような相互作用を及ぼし合うか明らかにすることである。両者の束縛状態の違いは不純物では静止しているが、コア内の束縛状態は

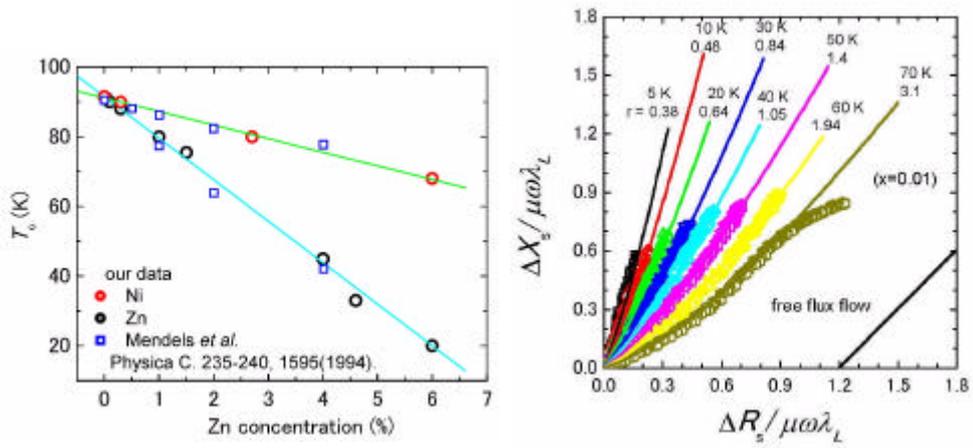


図 1: 超伝導臨界温度 T_c の不純物濃度依存性 図 2: $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ ($x=0.01$) の Coey-Clem モデルによる fitting の結果

コアと共に運動することである。コアと不純物近傍の電子状態の根底にある共通の現象、アンドレーエフ反射によって、コアと不純物との相互作用を統一的に理解することもまた本研究の目的である。

2 実験

測定試料には非双晶 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ 及び $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_y$ 単結晶を用いた。図 1 にドーブ量 x と超伝導臨界温度 T_c との関係を示した。空洞共振器摂動法を用いて測定した、これらの試料の表面インピーダンスの磁場依存性 $Z_s(H)$ に対して、磁束量子間の相互作用を平均場近似によって取り込んだ、Coey-Clem モデル [5] を適用することにより、磁束量子の粘性係数 η とピンング定数 $\cdot p$ を求めた。Coey-Clem モデルにおいて、低温の近似を行うと、複素磁場侵入長 $\lambda_s = Z_s = \eta!$ は

$$\frac{\lambda_s^2}{\lambda_L^2} = 1 + \frac{r}{1+r^2} \frac{\eta}{b} + i \frac{r^2}{1+r^2} \frac{\eta}{b} \quad (1)$$

の関係式で表せる。ここで、 $\omega_p (= \cdot p = \eta)$ はピンング周波数、 λ_L はロンドン磁場侵入長であり、 r は η 、 b は η を含むパラメータで、 $r = \eta / \omega_p$ 、 $b = \hbar^2 B = \eta! / \lambda_L^2 \eta$ である。

3 結果及び考察

図 2 に Zn 濃度 1% の試料における $Z_s(H)$ の 8T までの測定結果を示す。点で示したのが実験結果、実線は、式 (1) で r を固定し、 b を媒介変数としてプロットすることで得られる理論曲線である。実験結果と理論曲線はよく一致し、測定した磁場領域で、この試料の磁束ダイナミクスが Coey-Clem モデルでよく記述できることが分かる。他の全ての試料についても同様に Coey-Clem モデルとの一致を確認し、 η と $\cdot p$ を導出した。

$T = T_c \gg 0.45 T_c$ での η と $\cdot p$ の Zn 濃度依存性及び Ni 濃度依存性の測定結果は図 3 のようになった。Zn ドープでは、 $\cdot p$ は始め pure の 2 倍程度に増加するが、すぐに減少し、 $0.3 \gg 1\%$ 程度のドーブで再

び pure と同程度になった後、単調減少する。Ni ドープでは ρ_p はドープ量と共に単調減少を示す。これらの結果は、ポイント欠陥である Zn、Ni 不純物が十分低濃度でのみ有効に磁束量子をピン止めすることを示している。

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ の ρ は、0.1%程度まではエラーバーの範囲内で Zn ドープの影響が見られず、0.3%でも pure の 1/2 程度の値のままである。 ρ はコア内の準粒子緩和時間に比例しているので、0.3%程度までの低濃度のドープではコア内の緩和時間が殆ど変化しないことを意味する。これは、マイスナー状態の準粒子緩和時間が微量の Zn ドープでも激減するのと対照的である。0.3%よりも更にドープして行くとドープ量の増加と共に ρ は減少し、4.6%では pure の 2 桁程度小さくなる。Zn 濃度 0.3%以上の、 ρ が Zn 置換と共に減衰していく振舞いは

$$\rho(n_{\text{plane}}) = \rho(0) \exp\left[-\frac{\mu R^2}{a^2} n_{\text{plane}}\right] = \rho(0) \exp\left[-\frac{\mu R^2}{L^2} n_{\text{plane}}\right] \quad (2)$$

でよく記述できることが分かった。ここで、 $\rho(0)$ および R はフィッティングパラメータ、 a は格子定数、 $L = a \sqrt{n_{\text{plane}}}$ は CuO_2 面内における Zn 間の距離、 n_{plane} は CuO_2 面内での不純物濃度である。フィッティングの結果 (図 3 の青実線) 得られた $\rho(0)$ 及び、 ρ が減衰する特徴的な長さ R はそれぞれ、 $7.6 \times 10^7 \text{ Ns/m}^2$ 、 33 \AA となった。これは CuO_2 面内の Zn 濃度を増加させる、即ち、 CuO_2 面内の Zn 間距離を縮めて行くと、 ρ が 33 \AA というコヒーレンス長程度の特徴的な長をもって exponential で減衰することを意味する。Zn が全て CuO_2 面内の Cu と置換すると 33 \AA は Zn 濃度 0.9%に相当し、この濃度を境に系の電子状態に大きな変化が生じると考えられる。この様な ρ の急激な減少は Zn の周りに程度程度の空間的広がりを持つ束縛状態が作られていると考えることで理解できる。不純物近傍では程度程度の範囲で局所的に超伝導が壊され、超伝導-常伝導界面が生成される。d 波超伝導体ではそこでアンドレーエフ反射を受けた準粒子が感じるペアポテンシャルの符号が異なることにより、準粒子束縛状態の形成が予想される。Zn 近傍にこの束縛状態が出来ていると考えると、低 Zn 濃度の試料では Zn の間隔が十分離れているため、空間的に完全に孤立した束縛状態が点在しており、この様な状況では Zn 濃度を増加させても準粒子の緩和時間に大きな変化は生じず、 ρ も大きな変化を示さない。しかし、ドープ量を増やして Zn の間隔が接近してくると、孤立していた束縛状態はバンドを形成し始め、準粒子緩和時間は急激に短くなり、それを反映して ρ も急激に減衰する。本研究で不純物の作る束縛状態から、不純物バンド形成までの一連の過程を観測した。更に、 $1/\rho$ は磁束量子の単位長さあたりの散逸に比例するため、 ρ からコア内の状態密度に関する情報が得られる。本研究で求めているのはマイクロ波領域の ρ であるから、 E_F 近傍の状態密度を反映する。 ρ の Zn 濃度依存性から、コア内の状態密度の Zn 濃度による変化が分かる。ここで、Zn の作る束縛状態に注目し、コア内の状態密度について、2 つの濃度領域に分けて考える。(1) 個々の Zn の束縛状態が完全に孤立した低 Zn 濃度領域 (ρ : 0.9%)、と (2) Zn が不純物バンドを形成している高 Zn 濃度領域 (ρ : 0.9%) である。

領域 (1) では、 ρ は Zn ドープで殆ど変化を示さない。これは Zn をドープしていない pure な試料でも既にコア内に大きな状態密度が存在し、Zn によってこの状態密度に引き起こされる変化が、もとの状態密度に比べて十分小さいことを意味する。

領域 (2) の場合には、 ρ は pure の値から大きく減少し、コア内の電子状態は Zn の影響を非常に強く受けている。この濃度領域では磁場をかける前から Zn の不純物バンドが形成されており、磁束量子のスケールと比べて一様な電子状態が既に試料全体にわたって存在している。このことは、この濃度領域で ρ_p が pure な試料よりも 2 桁も小さな値になっていることから分かる。 ρ_p が小さいことは試料内の準粒子密度の分布がスケールと比べて一様であると解釈できるからだ。磁場をかけ

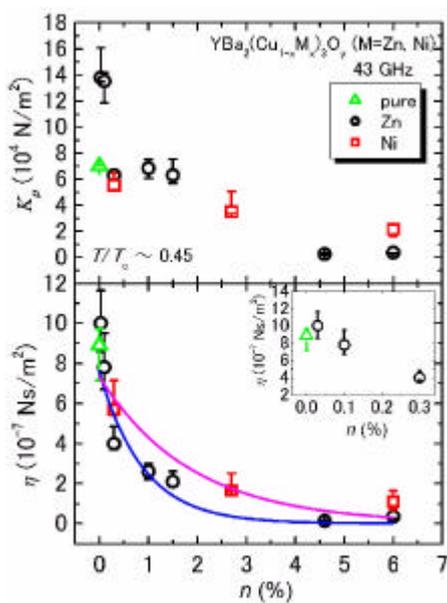


図 3: 粘性係数、ピンング定数の不純物濃度依存性

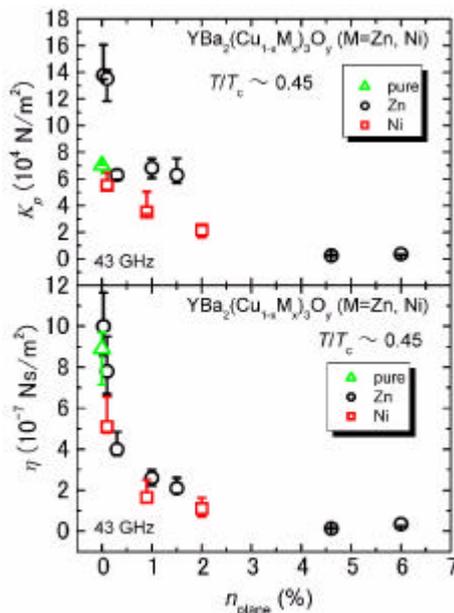


図 4: 粘性係数、ピンング定数の CuO₂ 面内の不純物濃度依存性

ると、このようなバックグラウンドに磁束量子が導入される。十分孤立している時の Zn の束縛状態は E_F 近傍にできるため、不純物バンドを作ると E_F 近傍に大きな状態密度が生じると予想される。つまり、バックグラウンド、即ちマイスナー状態の E_F 近傍に、もともと大きな状態密度が存在していると考えられる。この場合には領域 (1) の場合とは逆に、マイスナー状態の状態密度が磁束量子の導入によって変化すると考えるのがよいだろう。磁束量子の導入による E_F 近傍の状態密度の変化はその前から存在した E_F 近傍の大きな状態密度に比べて十分小さいため、コア内の状態密度は殆どマイスナー状態の状態密度から変化しない。マイスナー状態、コア内、共に状態密度は Zn の不純物バンドが決めている。

この様に、コア内には常に大きな状態密度が存在するが、低 Zn 濃度での状態密度は主にコアが本来持っているものであるのに対し、高 Zn 濃度では Zn によって生じた状態密度であり、コアの外にも大きな状態密度が存在する。Zn の束縛状態を考えて、初めて λ の急激な減衰について理解が可能である。Ni ドープでは、 λ の減少が Zn ドープに比べて緩やかである。式 (2) でフィッティングを行って求めた減衰長 R は 20 \AA となった。これに対応する濃度は 2.4% で、Zn の 0.9% の約 3 倍となった。詳細は本論文に譲るが、この因子 3 は、ドープした Ni の 1/3 のみが CuO_2 面内の Cu と置換しているために生じる。つまり、 CuO_2 面内の不純物濃度 n_{plane} は、 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_y$ では $n_{\text{plane}} = n$ 、 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)_3\text{O}_y$ では $n_{\text{plane}} = n/3$ と考えられる。図 3 に λ と λ_p の n_{plane} 依存性を示した。 λ と λ_p が、Zn ドープと Ni ドープでよく一致する。これは、前述の Zn に関する考察が Ni にもそのまま当てはまることを意味する。Zn と Ni での λ の一致は、 λ が減衰する特徴的な濃度 0.9% の前後の濃度領域、領域 (1) と領域 (2) において次のようなことを意味する。

領域 (1) での λ の一致は Zn ドープ、Ni ドープ共に、既に pure な試料のコア内に存在している状

態密度に埋もれ、生じた状態密度の違いが観測されないためと理解できる。これは、 ρ の Zn 濃度依存性の結果とも矛盾しない

一方、高濃度の領域 (2) での一致は、Zn、Ni 共にマイスナー状態に同程度の大きな状態密度を生じさせることを示唆している。NMR では、Zn は低濃度でも残留状態密度を生じさせるが、Ni は 5% の大量ドーピングでも残留状態密度を生じさせないことが報告されており [7]、領域 (2) の結果と矛盾する。また、領域 (1) の結果はコア内に大きな状態密度が存在することを示しており、pure な試料でも大きな散逸を観測し、高温超伝導体は moderately clean であることを示すマイクロ波の結果と整合するが、pure な試料のコア内に殆ど状態が観測されない STM の測定結果とは不整合である。それ故、pure な試料のコア内の状態密度に関して既に矛盾していた STM とマイクロ波は、再び矛盾を生じた。この原因として、

- () STM が c 軸方向のトンネル行列の影響を受け、コア内の局所状態密度ではないものを見ている。
 - () ゼロバイアスの局所状態密度がコアの極めて中心部に局在しているため、STM で観測されない。
 - () 磁束量子コアが反強磁性絶縁体であり、コアの内部ではなく、淵に状態が生じている。
 - () 量子極限 ($k_F \gg \pi$) のコアが実現しており、新しい散逸の機構が存在する。
- の四つが考えられる。

4 結論

空洞共振器摂動法を用いて、非双晶 $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_y$ 及び $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_y$ のマイクロ波表面インピーダンスの磁場依存性 $Z_s(H)$ を測定した。その結果、Zn、Ni 不純物をドーピングした $YBa_2Cu_3O_y$ でも磁束ダイナミクスの平均場理論とよく一致することが明らかになり、 ρ と ρ_p を導出することが出来た。 ρ_p は極微量 Zn ドーピングで pure な試料の倍程度に増加したことを除いて Zn、Ni ドーピング共に向上は見られなかった。また、Zn ドーピングの試料では ρ の値は 0.3% 以下のドーピング量では、pure の値から殆ど変化が見られず、コア内に大きな状態密度が存在することが示された。0.3% 以上の濃度領域では ρ は Zn 間の距離に対して exponential で減衰し、その減衰長は \approx 程度であった。このような ρ の振舞いは、Zn が \approx 程度の空間スケールで束縛状態を作っており、Zn 間距離が近くなる高濃度で不純物バンドを組むと考えることで理解できる。CuO₂ 面内の不純物濃度を正しく合わせると、 ρ の Zn 濃度依存性と Ni 濃度依存性は一致し、Ni に関しても Zn と全く同様の解釈が可能である。Zn ドーピングと Ni ドーピングでの ρ の一致は、低濃度領域はコア内に大きな状態密度が存在することを、高濃度領域は Zn と Ni がマイスナー状態に同程度の大きな状態密度を生じさせることを示唆する。本研究の結果は STM で観測される極めて小さなコア内の状態密度と矛盾する。この原因について四つの可能性を提案した。

5 参考文献

[1]Ch. Renner et al., Phys. Rev. Lett. 80, 3606 (1998)., [2]I. Maggio-Aprile et al., Phys. Rev. Lett. 75, 2754 (1995)., [3]Y. Tsuchiya et al., Phys. Rev. B 63, 184517 (2001). [4]S. H. Pan, et al., Nature 403, 746 (2000)., [5]E. W. Hudson et al., Nature 411, 920 (2001)., [6]M. W. Coey and J. R. Clem, Phys. Rev. Lett. 67, 386 (1991)., [7]K. Ishida et al., J. Phy. Soc. Jpa. 62, 2803 (1993).