

論文内容の要旨

論文題目

Interplay between Disorder and Nanoscale Electronic

Heterogeneity in Copper Oxide Superconductors

(銅酸化物超伝導体における乱れとナノスケール電子不均一性
の相互作用)

氏名 藤田 和博

CuO₂ 面外の乱れと高温超伝導

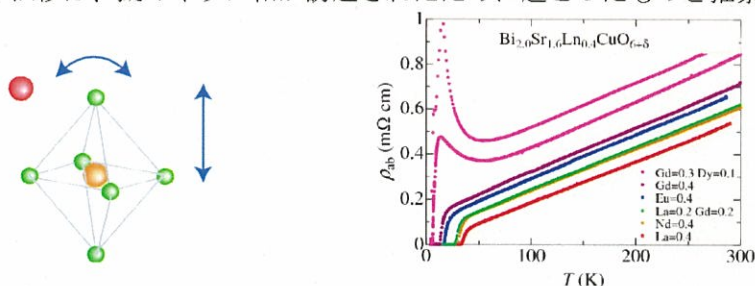
高温超伝導体において超伝導は、母体である電荷移動絶縁体にキャリアをドーピングすることで発現する。キャリアドーピングは通常、La³⁺/Sr²⁺の様な異なる価数のイオンを置換する方法、や過剰酸素を導入・取り出すことによる方法などで行われる。これら一連の操作は超伝導を担う 2 次元 CuO₂ 面の外側に存在するブロック層で実行され、イオン半径の違いによる局所的な格子の変形や、価数の違いによる電荷の不均一性を必ず伴う。CuO₂ 面外の乱れの影響は、P. W. Anderson が提唱したような 2 次元 CuO₂ 面に閉じ込められたキャリアが本質であると捉える RVB 理論の影響などにより、これまで軽視されてきた。しかし、実際、面外の乱れの効果が明らかに現れていることを示している実験結果は多々存在しており、その効果が超伝導に与える影響を定量かつ系統的に理解することが、未だ機構の解明に至っていない高温超伝導を理解するために要請される。

本研究では、単位胞に CuO₂ を一枚保有する Bi 系高温超伝導体 Bi₂Sr₂CuO_{6+δ} において、CuO₂ 面外の乱れ(SrO 層の乱れ)を元素置換によって制御し、その効果が超伝導に与える影響を系統的に調べ、面外の乱れのキャラクター化を行った。

SrO 層の乱れは、カチオン比を一定に保ちながら Sr サイトに 3 価の希土類(Ln)を選択的に置換し、イオン半径の違いによって系統的に制御されている(Bi₂Sr_{1.6}Ln_{0.4}CuO_{6+δ}; Ln-Bi2201)。図

1b に示したように、SrO 層の乱れが大きくなると T_c は大きく抑制され、残留抵抗を出すことが明らかになった。しかし、Zn のような面内不純物に比べるとその残留抵抗の値は非常に小さいので、SrO 層の乱れは前方弾性散乱体として働くと考えられる。面内の抵抗はフェルミ面のノード準粒子が担っており、Zn などと比べて残留抵抗があまり出ていないことから、SrO 層の乱れはノード近傍にはあまり影響を与えていないと考えられる。そうすると、 T_c の抑制を説明するためにはフェルミ面のアンチノードが大きく影響を受けていると考える。

乱れがもっとも大きな試料においては、バルクの T_c は完全に抑制され、抵抗には低温で超伝導-絶縁体転移が観測された。この転移は、2次元のグラニューラー超伝導において超伝導-絶縁体転移を引き起こすといわれている普遍面抵抗の値 ($\sim 0.8 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) よりはるかに小さい値で起こっており、その起源は興味深い。このような転移は、少数キャリア濃度領域の組成で磁場によって超伝導を完全に抑制した時の電気抵抗や、超伝導と競合するストライプが存在する La 系などでも見られ、いずれも超伝導が抑制されたときに現れたと考えられる相に特徴的な振る舞いを見ていると考えられ、擬ギャップ状態の輸送現象として議論されてきた。つまり、SrO 層の乱れによって引き起こされた超伝導-絶縁体転移は、擬ギャップ相が誘起されたために起こったものと推察される。



超伝導のコヒーレンス長がナノメートルスケールであるために、乱れの効果のマイクロな起源を探るために STM/S 測定を La-Bi2201 に対して行った。図 2a に示したのはギャップの空間分布で平均値 26 meV は Bi2212 のそれより遥かに小さい。さらにギャップエネルギー分布幅も Bi2212 より大きく、不均一性が大きく現れていると考えられる。また、同じキャリア濃度の Bi2212 に比べて、微分コンダクタンス dI/dV にピークを持たない領域が多く存在して折り、擬ギャップが発達していることを示している。 dI/dV にエネルギーに関して奇のパリティとして寄与をする準粒子散乱による干渉パターンを示したのが図 2b である。ギャップ以下のエネルギーに見られる干渉パターンの FFT 像は、図 2b 挿入図に示すようにこの Bi2212 のそれと定性的に同じであり、分散を示す。その一方、偶のパリティとして dI/dV に寄与している成分は分散が非常に小さく、FFT 像は少量キャリア濃度領域の Na-CCOC や Bi2212 に見られるチェッカーボードと非常に良く似ていることから、その存在することを示唆する。実験条件によるトンネル電流の行列要素の効果という懸念はあるものの、その効果をできるだけ軽減した場合でもやはりチェッカーボード状のパターンが存在することから、測定のエラーであるとは考えにくい。図 2b に示したようにギャップ以下の低エネルギーで超伝導とチェッカーボードは空間をす

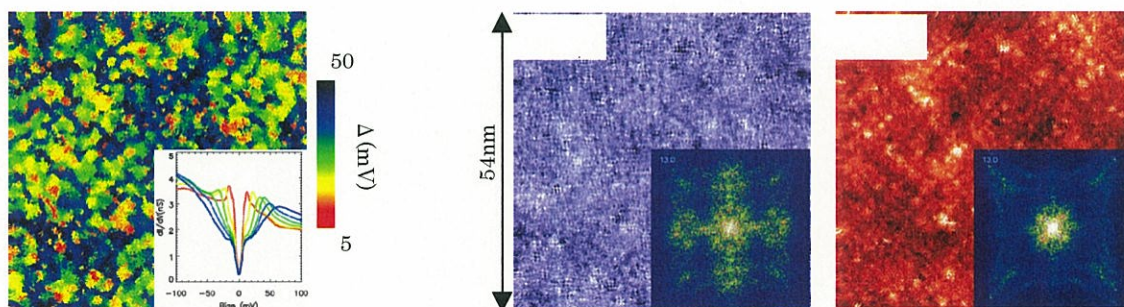


図 2a, ギャップマップ, b 準粒子干渉パターン, c チェッカーボードパターン

み分けている様には見えず、むしろ両者は共存している様に見える。低エネルギーにおける dI/dV が空間的に均一であることを考えると、両者は共存していると考えてもおかしくない。また、ギャップが最大になるような領域では、ギャップの空間的不均一性からも分かるように、お互いが競合していることを示している。ギャップの不均一性や超伝導と共存するチェッカーボード状態は、 Sr^{2+}/La^{3+} 置換による電荷の乱れによって引き起こされたものであると考えられ、そして、Bi2201 系の T_c が他の系に比べて相対的に低い理由は、乱れによってチェッカーボードが誘起されたためであると考えられる。

ユビキタスチェッカーボード電子状態

最近の STM/S 研究から、非超伝導組成の銅酸化物 $Na_{2-x}Ca_xCuO_2Cl_2$ (Na-CCOC)において、状態密度に格子の ~ 4 倍周期の変調構造が存在することが明らかになった。これは、変調構造の特徴からチェッカーボード電子状態と呼ばれている。チェッカーボード電子状態は、ARPES ではアンチノード領域のフェルミ面のネスティングとして議論され、電荷秩序の存在を示唆している。ただ、これまでのところ電荷秩序の存在を裏付ける証拠は見つかっていない。その一方でチェッカーボード電子状態そのものを Na-CCOC の表面に特有な相転移であるという議論もあり、その他の系において Na-CCOC で見られる非常に優勢なチェッカーボード電子状態が存在するのか非常に興味深い。

本研究の目的は単位胞に CuO_2 面を 2 枚保有する Bi 系高温超伝導体において、少数キャリア濃度領域の試料を作成し、STM/S をプローブとしてチェッカーボード電子状態の探索を行い、Na-CCOC との Missing link を見出すことにあり、そして、超伝導との関係を明らかにすることである。

T_c が 45K の少量キャリア濃度領域の Bi2212 の単結晶育成に成功し、この試料に対して STM/S を行ったところ、 dI/dV スペクトルにおける超伝導のコヒーレンスピークはあらゆる領域で抑制され、スペクトルのピークエネルギーをマップすると、図 3a のようにほとんどが全面が擬ギャップで覆われていることが分かった。そして、Na-CCOC で見られたような格子の 4 倍周期の dI/dV の変調構造が第一に観測された(図 3b)。準粒子の干渉パターンは、 dI/dV が奇のパリティを持つことを利用することにより、20mV といった低エネルギー領域には確かに存在することを確認した。

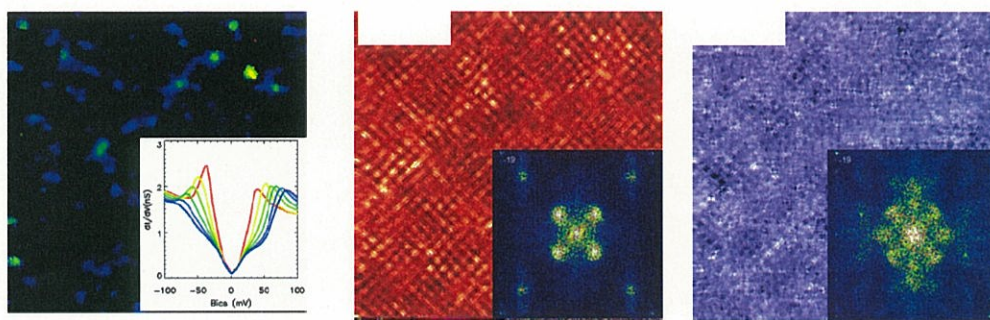


図 3a, ギャップマップ, b チェッカーボード電子状態, c 準粒子干渉パターン

Bi 系の少量キャリア濃度領域には、Na-CCOC と同様のチェッカーボード電子状態が存在することが分かり、少量キャリア濃度領域に普遍的に見られる現象であるところを示唆しており、チェッカーボード電子状態こそ擬ギャップを特徴づける状態であると言える。コヒーレンスピークが観測される領域は非常に少なく、アンチノードは主に擬ギャップに支配されており、超伝導は低エネルギーの領域にだけ存在し、されにチェッカーボード電子状態と共存しているものと考えられる。

酸素同位体効果と電子-格子相互作用

高温超伝導体において、電子対を媒介するボソンを同定することは長年の懸案である。引力を媒介するボソンを明らかにすることは高温超伝導の機構解明とも密接に関係しており、重要な研究課題である。しかし、これまで精力的に研究が続けられてきたが、その正体は未だに分かっていない。それは、候補と考えられるエネルギーに様々なモードが縮退しているという事実があるからである。近年の中性子散乱の実験に代表されるように、超伝導と結合しているボソンは磁気的なものであるという見方が支配的だったが、近年の ARPES や STM/S で、電子系に結合しているボソンがフォノンであることを強く示唆する結果が得られており、電子-格子相互作用がもう一度見直す必要にあると言える、本研究では、近年の STM/S で観測された、電子系が結合しているボソンがフォノンであるという仮定を立証すべく、酸素同位体効果を STM/S をプローブとして検証を行った。

図 3a,b はそれぞれ、 ^{16}O -Bi2212 におけるギャップ Δ の空間分布とボソンモード Ω の空間分布である。ギャップ Δ が空間的に不均一であると同様にボソンモード Ω も空間的に不均一であることが分かる。さらに、図 3c に示したように、ギャップ Δ とボソンモード Ω の間には反比例の関係があることが分かる。酸素同位体置換 $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ によってギャップ Δ の平均値に誤差の範囲で変化は見られなかったが ($T_c: 89\text{K} \rightarrow 88\text{K}$)、その一方で図 3c に示したように、ボソンモード Ω の平均値は低エネルギーにシフトした。同位体置換による Ω のシフトは酸素同位体の質量の変化 $\sim 6\%$ と一致しており、中性子で見られる磁気共鳴モードがドーピングに強く依存するのに対し、STM/S で観測したボソンモード Ω がドーピングに依存しないことと、同位体効果を示したことを合わせて考えると、このボソンがフォノンであること結論できる。

しかし、実際どのフォノンが関与しているのかはそれほど自明でない。サイトを選択的に置換した同位体効果では面内のフォノンが関与していることが示されており、更に、c 軸の光学応答からは面内酸素の bending モードエネルギーがギャップ Δ と反比例の関係にあることから、STM/S で観測されたフォノンの候補として面内酸素の bending モードが第一に考えられる。このモードエネルギーは頂点酸素と面内 Cu の距離とも密接に関係していることから、 Ω の不均一性は局所的な頂点酸素と面内 Cu の距離の不均一に起因していることも示唆される。同位体置換によってギャップ Δ の平均値が変わらなかったことや、 T_c がほとんど変化しないことは、電子-電子有効相互作用が同位体置換で変化しても良いと考えたと説明することができ、不均一なボソンモードを仮定した局所的な強結合 d 波 BCS モデルが妥当である可能性を示唆する。

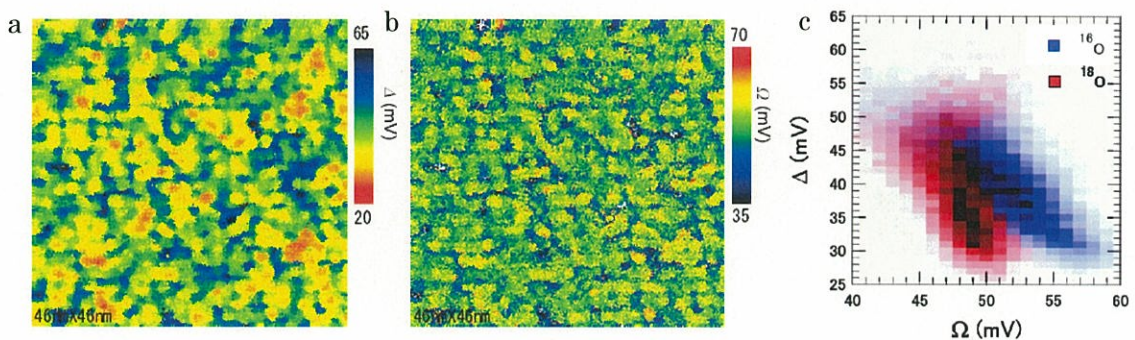


図 4 a ^{16}O -Bi2212 のギャップマップ, b ボソンモードエネルギーマップ, c ^{16}O と ^{18}O -Bi2212 の Δ - Ω 2次元ヒストグラム。