

## 論文内容の要旨

### 論文題目 銅酸化物高温超伝導体の不均一性と光学応答 (Inhomogeneity and optical response of copper oxide high- $T_c$ superconductor)

氏名 石角 元志

#### 1. 背景

1986年、BednorzとMüllerによって $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_y$ 銅酸化物超伝導体( $T_c \sim 35\text{K}$ )が発見されたことにより、高温超伝導研究が始まった。以後20年もの月日が流れその間、さらなる $T_c$ 向上・高温超伝導発現機構解明を目指した膨大な研究(物質開発・物性測定)が為された。超伝導転移温度に関しては、LBCO超伝導体が発見されて一年後、初めて液体窒素温度を超える $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導体が発見されたことで超伝導フィーバーが起こった。その後超伝導転移温度は次々と塗り替えられ $T_c$ は100Kを超えた。高 $T_c$ 物質開発はしばらくして頭打ちし現在の最高超伝導転移温度は $\text{Hg-1223}$ の $T_c \sim 135\text{K}$ (超高压では $\sim 160\text{K}$ )である(1993年)。又、数多くの物性測定研究からこれまでに、ジョセフソン・プラズマ(1992年)、擬ギャップ(1989年)、電荷/スピンのストライプ秩序/磁気共鳴モード(1995年)、ナノメートルスケールの電子状態の不均一性(2000年)などが発見されている。これほどの研究をもつてしても未だに高温超伝導の謎は未解決のままである。

近年、高温超伝導体の特異な物性として注目されているのがナノメートルスケールの電子状態の不均一性である。2000年頃から、卓越したSTM/STS技術を持つ米コーネル大J. C. Seamus Davisグループは内田研究室との共同研究で高温超伝導状態 $\text{Bi2212}$ のナノメートルスケール不均一電子状態を明らかにしていった[1]。 $\text{CuO}_2$ 面の高温超伝導状態はコヒーレンス長程度の長さで超伝導領域と擬ギャップ領域に相分離しているように見える。

#### 2. 目的

ところが、この実験結果には問題点が存在する。STM/STS測定は表面敏感なプローブであり、観測されたナノメートルスケールの不均一電子状態は表面状態のみを反映しており、バルクの性質ではない、という疑問が常に存在する。光学測定はバルクなプローブであり、不均一電子状態がバルクの性質なのか検証することが出来る。そこで本研究ではナノメートルスケールの不均一電子状態がSTM/STS測定で観測されている $\text{Bi2212}$ をバルクなプローブ(赤外分光)で観測し、不均一電子状態がバルクな状態であるかを検証することを目的とした。 $\text{Bi2212}$ は非常にへき開性の良い物質であり、表面敏感なSTM/STSやARPESなどのプローブに向いており、これまでの研究データの蓄積がある。一方、ドーピング量が狭い範囲までしか振れない、カチオン組成の不安定性があり結晶の乱れを含んでいる、とい

う問題がある。本研究では、この問題を克服した。ドーピングを幅広く振った(特に強いアンダードーピングは STM/STS や ARPES のデータが僅かである)試料を作製する、結晶の乱れを新たな物性パラメータ(面外乱れ)として面外乱れを制御した試料を作製する。つまり、ドーピング量と面外乱れの二つのパラメータを振り試料作製を行った。研究方針としては、(1)単結晶試料作成とドーピング制御、(2)STM/STS の測定、(3)作成した試料の光学測定、を基本軸と据えた。高温超伝導体の中でも STM/STS 測定に向く Bi2212 に注目し、この物質のドーピング量を大きく振った試料を自ら作成し、Davis グループとの共同研究を行った。そして、STM/STS 測定が為されたその試料で赤外分光という手段で光学測定(反射率)を行った。ナノメートルスケールに比べて遥かに長さスケールが大きいプローブで不均一電子状態の影響がどの様に現れるかを追求した。超伝導状態のナノメートルスケールの不均一性はドーピング量、面外の乱れによって変化を受けるので、この二つのパラメータを振りそれらの光学伝導度に及ぼす影響を調べた。光学測定に関しては、具体的に

- i) Bi2212 の光学スペクトルのドーピング依存性を測定する。
  - ii) 最適組成の Bi2212 と Ln-Bi2201 で面外乱れが光学スペクトルに及ぼす影響を調べる。
  - iii) アンダードーピング域で Bi2212 の面外乱れが光学スペクトルに及ぼす影響を調べる。
- の3つに分けて実験を行った。

### 3. 実験結果・考察

#### (1) 試料作製に関して

Bi2212 でアンダードーピング域～オーバードーピング域まで広くドーピング量を振った単結晶試料( $0.10 < n_h < 0.24$ )が作成出来ることを実証した。

#### (2) STM/STS 観測

これらの試料に対して STM/STS を用いたミクロな電子状態の観測が米国コーネル大学 Davis グループ及び産総研 AIST の柏谷・杉本 グループで行われ(Bi2201 に関する研究)不均一電子状態のドーピング依存性が明らかとなった[2-4]。

- i) ギャップ分布はドーピングの増加とともにその幅が狭くなる。超伝導領域の割合が増大し、非超伝導擬ギャップ領域が減少していく。
- ii)  $\Delta$  の不均一性は面外の乱れ、過剰酸素及び、Sr サイトに置換された Bi が作り出していると考えられる。
- iii) SrO 層の乱れは、より大きな影響を CuO<sub>2</sub> 面に与える。

#### (3) 光学スペクトルと STM/STS の比較

##### i) ドーピング依存性に関して

Bi2212 のアンダードーピング域～オーバードーピング域の試料を用意し光学測定を行った(図 1)。すべてのドーピング量で超伝導状態においても残留光学伝導度が見られた。常伝導状態では、基本的にはノード準粒子の作る Drude 項の成分の重さがドーピングとともに急激に増大する。それは電気抵抗率等の輸送現象のドーピング依存性に対応している。一方、超伝導状態での残留伝導度は同じ試料に対して STM/STS で観測されたナノスケール不均一性と相関している(不均一になるほど残留伝導度成分は大きくなる)。光学スペクトルはナノスケール不均一電子状態に反応したものと考えられる。その理由は、不均一性の長さス

ケールが超伝導コヒーレンス長(10-30 Å)とほぼ同じであり、不均一超伝導状態はランダムなジョセフソン接合ネットワークとみなせるのではないかという考察を行った。さらに超伝導状態の光学スペクトルから超伝導凝集量を見積もり  $\mu$ SR と比較した。光学応答と  $\mu$ SR で見積もった超伝導凝集量は有意な違いを示した。 $\mu$ SR は磁場侵入長を測定するプローブであり、 $\lambda$  (1000-4000 Å) 程度の長さスケールに敏感なプローブである。凝集量の不一致は、高温超伝導状態のナノメートルスケールの不均一性に起因したものであると考えられる。

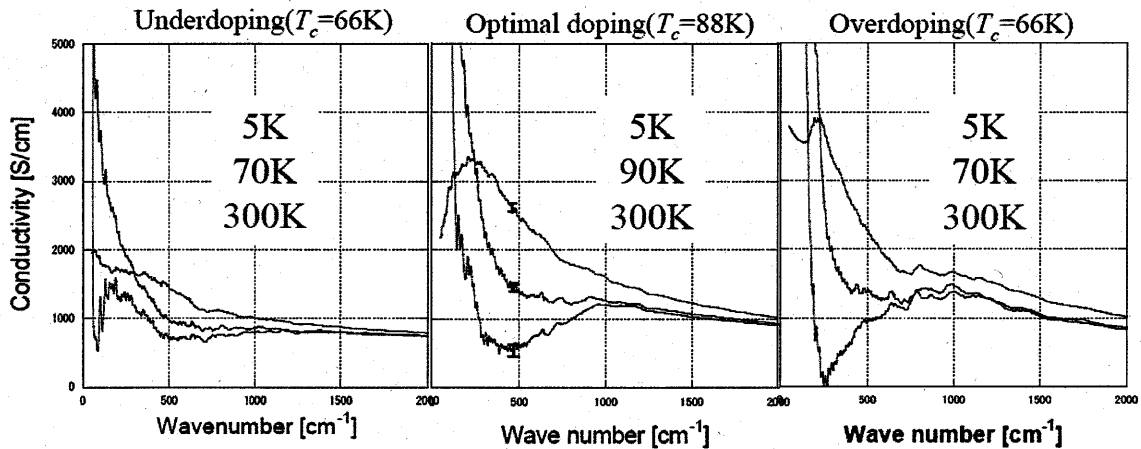


図 1. Bi2212 の光学伝導度(ドーピング依存性)

ii) 面外乱れの光学伝導度に及ぼす影響(最適ドーピング)

Bi2212、Ln-Bi2201 両物質系の最適組成において面外乱れの光学伝導度に及ぼす影響を調べた(図 2)。面外乱れの光学伝導度に及ぼす影響は Bi2212 の場合、超伝導状態では遠赤外領域において見られ、Ln-Bi2201 の場合は常伝導状態においても違いが観測され、超伝導状態のスペクトルは残留伝導度に支配されている。この違いは導入された乱れの程度は同じでも CuO<sub>2</sub> 面二枚の場合は一枚に比べ乱れが与える影響が半減しているためだと考えられる。Bi2201 の伝導度スペクトルは Nd-LSCO 系と同様の振る舞いを見せた(殆ど超伝導応答が見られない)。又、ここで調べた全ての試料のキャリア濃度は電気抵抗と光学応答によって同じ(最適ドーピング)だと確かめた。このことは、純粋に面外乱れの効果を研究したことを保証する。

iii) 乱れの光学伝導度に及ぼす影響(アンダードーピング)

Bi2212 のアンダードーピングされた試料を用いて、CuO<sub>2</sub> 面へのドーピングを減らしたときに面外乱れの影響がどう変わるかを調べた(図 3)。面外乱れが軽減されている試料の方が乱れが入っている試料に比べ残留光学伝導度成分が小さくなっている。又、光学伝導度がゼロに近づいている様子が見られ、超伝導応答が見られた。これは、最適ドーピングに比べアンダードーピングの方が、光学伝導度はより面外乱れの影響を受けることを意味する。その原因としては、キャリア数が少ないせいで screening が弱まった為、という可能性が考えられる。

3. 結論

Bi2212 で広くドーピング量を振った試料を作成することに成功し、STM/STS 測定(Davis

グループとの共同研究)及び、バルクプローブである光学測定を行った。STM/STS 観測からはミクロな情報を得ることが出来た。又、光学測定より  $T_c$ 以下の最低温において残留光学伝導度を観測した。この二つの結果を比較し、不均一ジョセフソン接合モデルから残留光学伝導度はSTM/STS 観測を反映していると解釈し、不均一電子状態はバルクの性質であることを検証した。

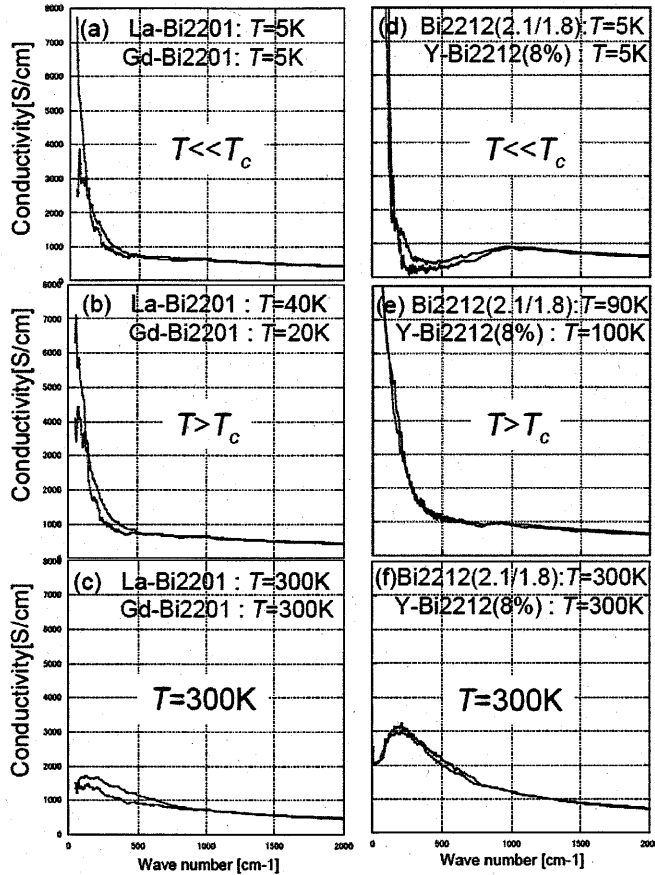


図2. Bi2212とLn-Bi2201の面外乱れ(最適ドーピング)  
赤線: 乱れが入った試料、青線: 乱れ軽減された試料

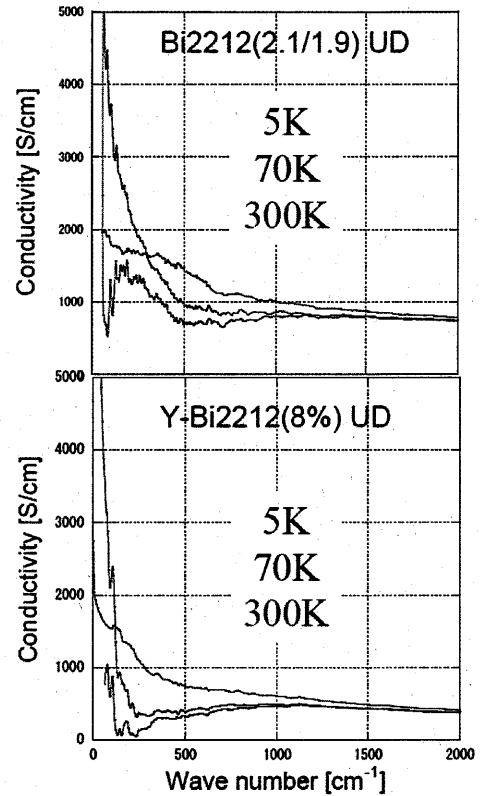


図3. アンダードーブ(面外乱れ)

#### 引用文献

- [1] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis, *Nature* **415**, 412 (2002).
- [2] K. McElroy, Jinho Lee, J. A. Slezak, D.-H. Lee, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, *Science* **309**, 1048 (2005).
- [3] Jinho Lee, K. Fujita, K. McElroy, J. A. Slezak, M. Wang, Y. Aiura, H. Bando, M. Ishikado, T. Masui, J.-X. Zhu, A. V. Balatsky, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis, *Nature* **442**, 546 (2006).
- [4] A. Sugimoto, S. Kashiwaya, H. Eisaki, H. Kashiwaya, H. Tsuchiura, Y. Tanaka, K. Fujita, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **74**, 094503 (2006).