

論文内容の要旨

論文題目 梯子型銅酸化物における電荷秩序の光学スペクトルによる研究

✧ Charge Ordering in the Hole-Doped Spin-Ladder Cuprate
Studied by Optical Spectra ✧

氏名 藤巻洋介

はじめに

近年、低次元モット-ハバード絶縁体にホールがドーピングされたときの競合秩序についての研究が活発に行われている。二本脚梯子 Cu_2O_3 と一次元鎖 CuO_2 が積層した構造をしている物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は、銅酸化物としては二次元 CuO_2 面を持っていない唯一の超伝導体である [1]。このことから、超伝導や、それと競合していると考えられている電荷秩序について多くの研究がなされている [2]。理論的には、二本脚梯子にドーピングされたホールはペアを形成しており、このため、スピンの励起にはギャップが開いていると考えられている [3]。スピンギャップの存在は、NMR [4] や中性子散乱 [5] などにより確認されている。また、電荷秩序が形成されていることを示唆している実験結果も数多く存在している [6-9]。

しかし、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の性質に関するこれまでの実験結果は、いくつかの点で意見が一致していない。まず一つ目として、梯子にドーピングされたホールがペアとなっているか否かについて意見が一致していない。二つ目は、梯子にドーピングされたホールの量の見積もりに関する議論である。 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ は梯子と鎖の二つの構造を持っており、それぞれにホールがドーピングされると考えられている。Ca 置換量 x を増大させるにつれて、鎖にドーピングされていたホールが梯子へと移動することにより梯子のドーピング量が増大するという点に関しては定性的には意見が一致している。しかし、定量的にはそれぞれの実験結果によるホールドーピング量の見積もりは全く一致していない。三つ目は、どのような電荷秩序が形成されているか、また、電荷秩序が形成されている x の領域について意見の相違が存在している。

本研究では、Ca 置換量 x を系統的に変化させたときの光学伝導度スペクトルの結果から、以上に述べた疑問点について明らかにすることを目的としている。

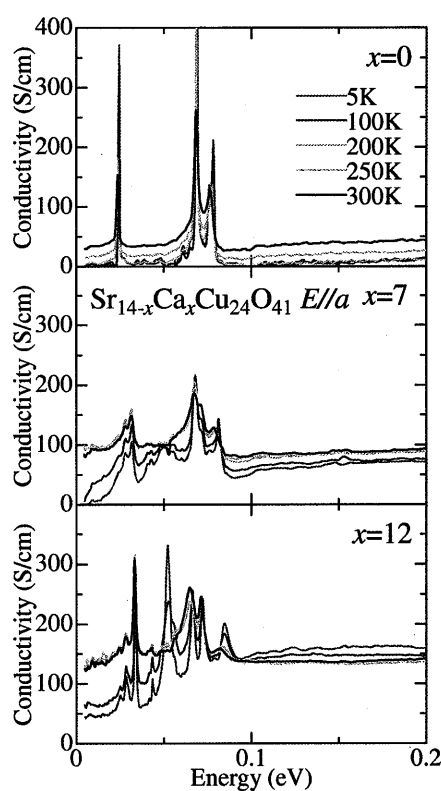
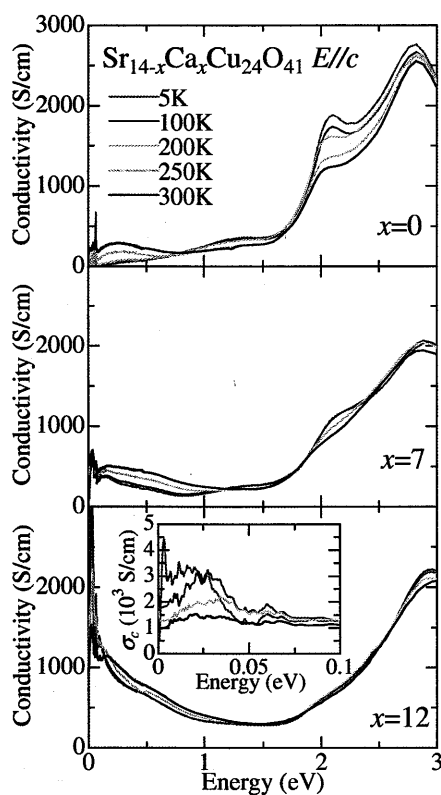


図 1: $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の c 軸光学伝導度スペクトル
 図 2: $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の a 軸光学伝導度スペクトル

実験

Traveling Solvent Floating Zone (TSFZ) 法を用いて酸素高压化 (3 - 15 気圧) で育成した $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の単結晶試料を測定に使用した。反射率の測定は、低エネルギー領域 (~ 0.4 eV 以下) は Fourier Transform InfraRed spectrometer (FT-IR) を用いて行い、高エネルギー側 (~ 0.4 eV 以上) は回折格子型分光器を用いて行った。

結果・考察

$\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x = 0, 7, 12$) の光学伝導度スペクトルを図 1、図 2 に示す。Ca 置換量を変化させたときに光学伝導度スペクトルが大きく変化していることがわかる。室温における梯子方向のスペクトル ($E//c$) を見ると、Ca 置換量 x を大きくするとともに、梯子にドーパされたホールによる低エネルギー領域の吸収の振動子強度が増大しており、梯子のドーパ量が大きくなっていることがわかる。

まず、 c 軸光学伝導度スペクトルの Ca 置換による変化について考える。 $x = 0$ の光学伝導度スペクトルは、温度の低下とともに低エネルギーの振動子強度が減少し高エネルギー側へ移動している。また、2 eV 付近の吸収ピークが低温で発達している。2 eV のピークは梯子の脚上の酸素 O_{leg} 2p 軌道から Cu 3d 軌道への電荷移動励起によるものであり、これが低温で発達していることは O_{leg} 2p 軌道にドーパされているホールの数が減少していることを意味している。一方、低エネルギーから高エネルギーへの振動子強度の移動は 2 eV の吸収ピークの手前で閉じているように見える。振動子強度の総和側を考えると、2

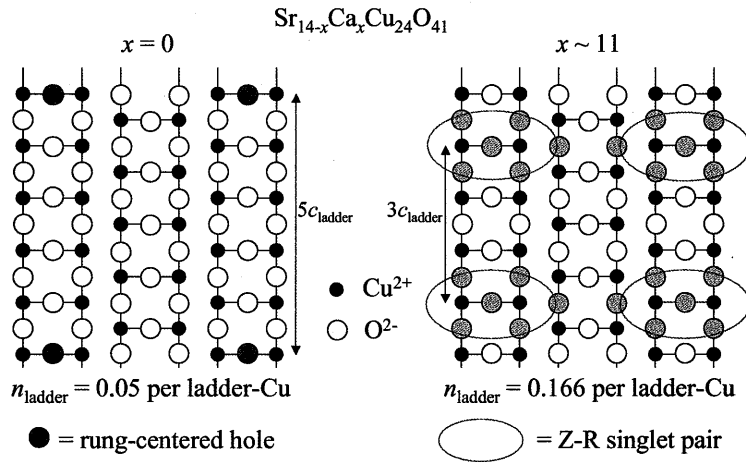


図 3: $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の $x = 0$ (左) および $x \sim 11$ (右) において予想される電荷秩序

eV の吸収ピークの増大は梯子のドーピング量の減少によるものではないことが示唆される。以上のことを考え合わせると、 $x = 0$ においては梯子にドーピングされたホールは低温で横木上の酸素 O_{rung} 2p 軌道に局在していることが示唆される。 O_{rung} は二つの Cu^{2+} に囲まれているので、三つの Cu^{2+} に囲まれている O_{leg} よりもホールが入りやすくなっているためであると考えられる。

x を大きくしていくと、低温でも低エネルギー領域の振動子強度が有限の値を持っており、また、2 eV の吸収ピークがそれほど発達していないことから、ホールの O_{rung} への局在が解けている (または解けつつある) ことがわかる。 x の最も大きい組成 $x = 12$ においては、低温で低エネルギーの振動子強度が増大するような Drude 的な成分が存在している。

$x = 0$ の梯子に垂直な ($E//a$) 光学伝導度は、低温で低エネルギー領域にほとんど振動子強度を持っていない。 $x = 7, 12$ と Ca 置換量を増やしていくと、低温でも低エネルギーに吸収が残っている。 $x = 12$ のスペクトルには、0.1 eV 程度のギャップが開いていることがわかる。また、 $x = 7$ のスペクトルにも 0.1 eV 程度のギャップが開きつつあるように見える。しかし、 $x = 7$ のスペクトルは $x = 12$ のものと比べて、ギャップの内側の光学伝導度が上に凸になっており、ギャップの内側に状態が残っているように見える。 $x = 7$ のスペクトルの方が $x = 12$ よりもフォノンの吸収ピークがなだらかであることから、ギャップ内に状態が存在していることがわかる。 a 軸光学伝導度スペクトルに観測される 0.1 eV 程度のギャップは、梯子にドーピングされたホールがペアとなっていることを示していると考えられている [10]。ホールペアのままでは隣の梯子に飛び移ることが出来ないために、エネルギーを与えてペアを壊さないと a 軸方向の伝導に寄与できないからである。

以上をまとめると、梯子にドーピングされたホールの状態は、Ca 置換量が小さいときは O_{rung} に局在していることが予想される。Ca 置換するにつれて局在が解けていき、Ca 置換量が大きいところ (ホールドーピング量が十分に大きいところ) ではホールペアを形成している、というようにホールの状態が連続的に変化していると考えられる。

c 軸光学伝導度の低エネルギー領域の吸収は梯子にドーピングされたホールによるものと考え

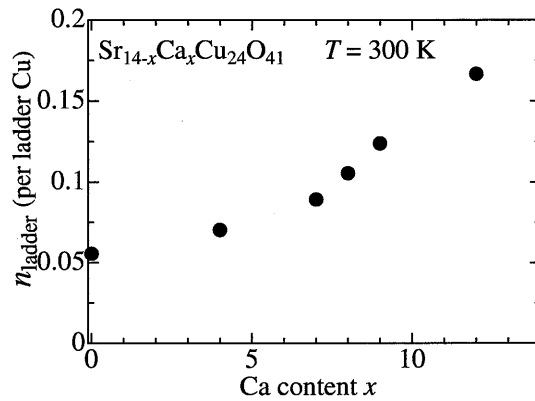


図 4: 光学伝導度スペクトルから見積もった $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の梯子のドーピング量

えられる。低エネルギーの振動子強度が梯子にドーピングされたホールの量に比例していると仮定し、梯子のドーピング量を様々な Ca 置換量 x について見積もった。ここで、ドーピング量の基準として $x = 12$ におけるドーピング量が $n_{\text{ladder}} = 0.166$ と仮定した。この仮定は、共鳴 X 線散乱により報告されている電荷秩序の周期 $\lambda = 3c_{\text{ladder}}$ [9] に基づいている。このときの、電荷秩序のパターンを図示したのが図 3 である。以上二つの仮定を用いて見積もった $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の梯子のドーピング量を示したのが図 4 である。

$x = 0$ における梯子のドーピング量は $n_{\text{ladder}} \approx 0.05$ と見積もられる。 $x = 0$ において、梯子にドーピングされたホールが O_{rung} に局在していることを合わせて考えると、 $x = 0$ における電荷秩序は図 3 に示したような秩序であると予想される。これは、 $x = 0$ において共鳴 X 線散乱実験で観測されている電荷秩序の周期 $\lambda = 5c_{\text{ladder}}$ と一致している。

まとめ

本研究では、 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ の光学伝導度スペクトルの系統的な測定により、梯子にドーピングされたホールがどのような状態になっているかを明らかにした。また、梯子のドーピング量の Ca 置換量 x による変化を見積もり、予想される電荷秩序のパターンを明らかにした。

参考文献

- [1] M. Uehara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 2764 (1996).
- [2] T. Vuletić *et al.*, Phys. Rep. **428**, 169 (2006).
- [3] E. Dagotto, Rep. Prog. Phys. **62**, 1525 (1999).
- [4] K. Kumagai *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 1992 (1997).
- [5] R. S. Eccleston *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1702 (1998).
- [6] G. Blumberg *et al.*, Science **297**, 584 (2002).
- [7] H. Kitano *et al.*, Europhys. Lett. **56**, 434 (2001).
- [8] P. Abbamonte *et al.*, Nature **431**, 1078 (2004).
- [9] A. Rusydi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 016403 (2006).
- [10] T. Osafune *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1313 (1999).