

論文内容の要旨

論文題目 多層系高温超伝導体の面間ジョセフソン結合
(Interlayer Josephson couplings of multilayered high- T_c superconductors)

氏名 平田靖透

銅酸化物高温超伝導体は c 軸方向に CuO_2 面が積み重なった層状構造を持ち、面間にジョセフソン結合が形成されることで c 軸方向に超伝導電流が流れることが可能になる。超伝導状態においては c 軸方向へのジョセフソン結合の連なりと見なすことができ、 c 軸光学測定でジョセフソンプラズマ振動を観測することができる。多層系の銅酸化物では、ブロック層を挟む多層間のジョセフソン結合に加え、単位胞内の近接した CuO_2 面間に形成される多層内のジョセフソン結合が存在し、 c 軸光学測定ではそれぞれ音響ジョセフソンプラズマ振動、光学ジョセフソンプラズマ振動として観測される。このうちブロック層を挟む多層間のジョセフソン結合の振る舞いは様々な物質に対して詳しく調べられているが、多層内のジョセフソン結合のドーピング変化や温度変化に対する振る舞いは YBCO を除いて確かめられていなかった。また、アンダードーピングの YBCO の c 軸光学スペクトルでは T_c よりも数十 K も上の温度から光学ジョセフソンプラズマモードが観測され、「超伝導揺らぎ」によるものと説明されているが、多層系一般に同様の温度依存性が現れるのか、その起源となる「超伝導揺らぎ」の正体は何なのかは明らかではなかった。さらに、多層内のジョセフソン結合は強力であるためにその結合エネルギーが超伝導の発現に寄与する可能性があるが、実際の結合エネルギーの大きさや、多層系銅酸化物高温超伝導体において T_c が層数 $n=3$ において最も高くなる「多層効果」との関連はこれまで詳しく調べられていなかった。本研究では水銀系および頂点フッ素系の多層系銅酸化物高温超伝導体の多結晶試料の光学測定を行い、ジョセフソンプラズマ振動を観測して面間に形成されたジョセフソン結合の

振る舞いを明らかにし、これらの課題の解明を試みた。

実験としてはまず水銀系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=2,3,4,5$) の最適ドーピングの多結晶試料を合成し、反射率測定および Sphere Resonance 法を用いた透過率測定を行った。 $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ の反射率スペクトルには 900cm^{-1} という高い振動数に光学ジョセフソンプラズマモードが現れ、多層内に強力なジョセフソン結合が生じていることが明らかになった。 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ や $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ の反射率スペクトルは光学ジョセフソンプラズマモードとフォノンのモードが重なって複雑な構造を示したが、モデルに基づいた解析により、結晶構造から期待されるとおり光学ジョセフソンプラズマモードが $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ には 1 つ、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ には 2 つ存在することが確かめられた。 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$ の反射率スペクトルでは多層内の内側の CuO_2 面のドーピングが小さくなっていることを反映して漠然とした光学ジョセフソンプラズマモードが現れた。また、4 種の試料いずれも Sphere Resonance 法の透過率スペクトルに音響ジョセフソンプラズマモードが出現した。

続いて水銀系銅酸化物 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ のアンダードーピング試料 ($T_c=100\text{K}, 90\text{K}$) および頂点フッ素系銅酸化物 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8+\delta}\text{F}_{2-\delta}$ ($\delta=0, 0.4$) の多結晶試料を合成して反射率測定を行った。 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ のアンダードーピング試料 ($T_c=100\text{K}, 90\text{K}$) の反射率スペクトルには最適ドーピングと同様に光学ジョセフソンプラズマモードが 2 つ現れ、各々ドーピングの減少に従い振動数も低下した。また $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8.4}\text{F}_{1.6}$ は $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ ($T_c=90\text{K}$) と類似した反射率スペクトルを示した。 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_8\text{F}_2$ はドーピングが小さいために光学ジョセフソンプラズマモードが潰れているかのような反射率スペクトルを示し、「セルフドーピング仮説」には否定的な結果となった。

以上の測定で得られた結果に基づき、多層系銅酸化物に関する未解決の問題に対して考察した。まず、ジョセフソン結合のドーピング依存性について整理した。水銀系の最適ドーピング試料の光学ジョセフソンプラズマモードと NMR によるホール量見積もりを照らし合わせることで、ジョセフソン結合を形成する CuO_2 面のドーピングレベルが高いほどジョセフソン結合が強くなる傾向にあることを明らかにした。また、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ のアンダードーピング試料や頂点フッ素系の測定ではドーピングを小さくするほどジョセフソン結合が弱くなることから、水銀系や頂点フッ素系においても YBCO と同様に、多層間の結合だけでなく多層内のジョセフソン結合もドーピングが大きくなるほど結合が強くなるといえる。その理由は、La 系でストライプ秩序が面間のコヒーレンスを壊すように、アンダードーピング領域でストライプ秩序のような競合秩序が優勢になることと関係していると考えられる。

続いて光学ジョセフソンプラズマモードの温度依存性について考察した。水銀系や頂点フッ素系においても YBCO と同様に、音響ジョセフソンプラズマモードは T_c 以下で現れるのに対し、特に CuO_2 面がアンダードーピングである場合 T_c より上の温度から光学ジョセフソンプラズマモードが出現することを明らかにした。 T_c 以上の温度での光学ジョセフソン

プラズマモードのドーピング依存性がネルンスト効果におけるネルンスト係数の振る舞いと類似していることから、光学ジョセフソンプラズマモードの出現が面内の局所的な超伝導秩序の出現と連動しており、 T_c 以上の温度での光学ジョセフソンプラズマモードは、面内において局所的または面全体にわたって電子対の位相が揃っている状態で、多層内の隣接した CuO_2 面間で位相が揃い、超伝導揺らぎとしてのジョセフソン結合が形成されることで出現すると考えられる。音響ジョセフソンプラズマモードは T_c 以下でしか観測されないことは、 T_c 以上の温度で既に面内、多層内の位相が揃っており、 T_c において多層間の位相も揃うことで全体が超伝導になるというシナリオを示唆している。

また、水銀系の最適ドーピング試料の光学スペクトルから得られるジョセフソンプラズマ振動数を用いて面間のジョセフソン結合エネルギーを計算することで、単位胞内のジョセフソン結合エネルギーの総和と T_c の1層系からの上昇分 ΔT_c との間に相関があり、また、ジョセフソン結合エネルギーが1層系の超伝導凝集エネルギーと同じオーダーであることを明らかにした。従って、水銀系の多層効果は、ジョセフソン結合エネルギーが超伝導凝集エネルギーの一部を担うことで T_c を引き上げるという「面間トンネル機構」の描像で説明することができる。すなわち、多層内のジョセフソン結合が2層系では1つ、3層系では2つ存在する分超伝導凝集エネルギーも大きくなり、1層系より2層系、2層系より3層系の方が T_c は高くなる。しかし4層系以降では多層内の内側の CuO_2 面がよりアンダードーピングになるためにジョセフソン結合が弱くなり、 T_c も低下していく。層数を増やしていくとやがてジョセフソン結合の超伝導凝集エネルギーへの寄与自体が無視できるようになり、 T_c も一定値に収束する。水銀系の7層以上の T_c が100K付近に収束しているのはこれが理由であろう。

さらに、水銀系が他の銅酸化物と比べて高い T_c を持つ理由について考察した。水銀系銅酸化物は1層系でも98Kという高い T_c を持っているが、それに加えて多層の水銀系は他の多層系銅酸化物と比較して高い光学ジョセフソンプラズマ振動数、すなわち強い多層内のジョセフソン結合を持ち、面間トンネル機構によってさらに T_c が引き上げられ、多層の水銀系の高い T_c が実現する。水銀系において多層内の CuO_2 面間の距離が特に短いわけではないにもかかわらず水銀系の多層内のジョセフソン結合が強い理由としては、多層系銅酸化物において面内の銅イオンと頂点酸素の間の距離が光学ジョセフソンプラズマ振動数と相関していることから、 CuO_2 面と頂点酸素の間の距離が関係している可能性がある。

以上の結果を踏まえ、既知の超伝導体よりもさらに高い T_c を実現するのに必要な条件について検討した。面間トンネル機構の帰結として、多層内でより強いジョセフソン結合を形成することができれば、多層系の T_c は上昇する。例えば、光学ジョセフソンプラズマ振動数と頂点酸素-面内 Cu 間の距離との相関が示唆するように頂点酸素が CuO_2 面から離れることによって多層内のジョセフソン結合が強くなるのであれば、頂点酸素を CuO_2 面から引き離すことで T_c が上昇するはずである。また、層間のドーピングの不均一の解消によっても、より強いジョセフソン結合を実現できると考えられる。水銀の4層以上の系で

は、CuO₂面間のドーピングの不均在が生じて IP がアンダードーピングになり、そのために多層内のジョセフソン結合が弱くなって T_c が下がってしまうのであったが、もしドーピングが OP と IP の間で均等になされ、ともに最適ドーピングとなる状態を実現できれば、多層内のどのジョセフソン結合も 2 層系と同じ強さになり、 T_c が上昇することが期待できる。実際にこれらの効果で T_c が上昇していると考えられる系として、高圧下で T_c が 164K まで上昇する Hg-1223 が挙げられる。