

銅酸化物の異常金属相と擬ギャップ

名古屋大学大学院理学研究科物理

佐藤 正俊

銅酸化物の異常な物性相(いわゆる異常金属相)を端的に示すために著者らは図1のような温度 T と正孔濃度 δ をパラメータにした相図を提案してきた。¹⁻³⁾ そこには超伝導転移温度 T_c 以外に2つの特徴的溫度 T_0 と T_{SG} が示されている。このうち T_{SG} は Cu NMR の $1/T_1T$ が最大となる温度で、Yasuoka らによる発見^{4,5)} 当初から、スピン励起におけるギャップ様構造の発展に関連したものとして注目され、また singlet RVB 状態との緊密な関係も指摘されていた⁶⁾ ものである。一方 T_0 は降温とともに Hall 係数 R_H が急激に増大する(図2) ときの目安となる温度で⁷⁻⁹⁾ 他に電気抵抗 ρ や一様スピン磁化率 χ_s (もしくは NMR ナイトシフト K) 等にも特徴的変化の現れる温度である。この T_0 - δ 曲線で囲まれた異常金属相の成因および超伝導の起源の微視的レベルでの理解のためには T_0 や T_{SG} そのものの理解が重要なことは言うまでもない。もちろん T_{SG} は上述のとおり singlet 対形成に伴ったギャップ様構造の発展によるものとしても、もう一方の T_0 をどのように考えたら良いであろうか? 帯磁率 χ_s が T_0 付近でピークをとること、さらには反強磁性的ゆらぎの効果を考慮した最近の理論¹⁰⁾ が R_H の上記の振舞を自然に説明できるように見えることなどを考えれば、 T_0 から反強磁性的相関が成長し、 T_{SG} から singlet 対形成が生じると結論づけても一見よさそうにも見える。しかし本当にそのような単純な描像が成立するのであろうか。すでに何回も強調してき

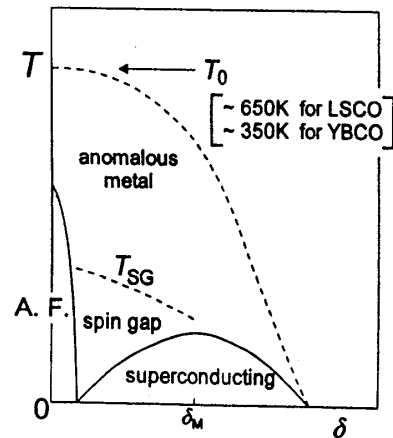


図1. 銅酸化物の模式的相図。 T , δ はそれぞれ温度およびモット絶縁相に注入された正孔濃度を表す。

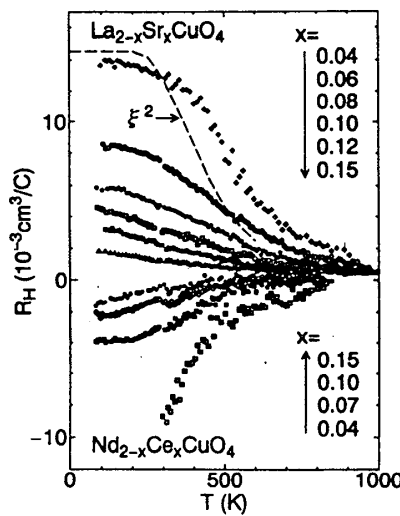


図2. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ のある x 領域の試料についての Hall 係数のデータを高温域まで示した。破線は $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.04$) について知られている磁気相関長の2乗の温度変化を示す。

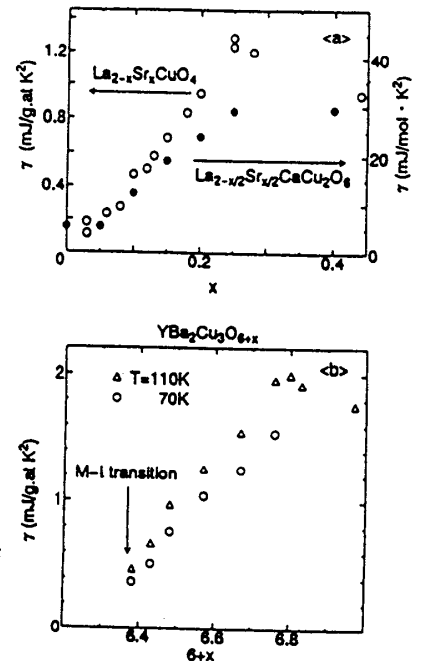


図3. いくつかの銅酸化物系の常伝導状態における電子比熱係数を δ の関数として示した。

たことであるが、常伝導状態の電子比熱係数は δ がモット絶縁相との相境界に近づいたときに増大せず減少する(図3)ことが、有効質量 m^* の増大ではなく、スピングャップ形成を起源とした、キャリア数の減少(これは R_H の増大にあたる)としてImada¹¹⁾によって議論されている。我々は温度を下降させたときにどのようなプロセスが実際に生じているのかを調べる目的で多くの実験を行ってきた。具体的には次のようなものである。

(i) $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ の B-対称フォノンモードの中性子散乱研究。¹²⁻¹⁴⁾ この対称性をもつモードが $d(x^2-y^2)$ 対称をもつ singlet 対形成と共通して強く結合することを実験的に示し、さらにこの結果生じる巾やエネルギーの T -依存性に現れる異常が underdope 側の試料では T_c よりはるか上から見られる(図4)ことを示した。詳しい理論¹⁵⁾ との比較によれば singlet 形成はむしろ T_0 付近から生じているらしい。

(ii) underdope $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ の広い温度域における磁気励起スペクトル $\chi''(q, \omega)$ の測定。^{16,17)} singlet 対形成の効果は $\chi''(q, \omega)$ に現れるはずなので、その振舞をていねいに眺めれば対形成の過程を知ることができる。その結果 $6+y \cong 6.4$ と 6.45 の試料において室温ですでに対形成の効果によるギャップ様構造が見られることを示すことができた。似たデータはグルノーブルグループのデータ¹⁸⁾ からも見いだすことができる。このような結果は singlet 対形成が T_{SG} よりもむしろ T_0 付近から形成されることを示しているようである。また図5はそのギャップ様構造が低温でなくなることも示しているが、これは電子の局在化が singlet 形成に与える深刻な影響を示すデータにもなっている。

(iii) スピングャップをもつ量子スピン系 CaV_4O_9 ^{19,20)} および $CuNb_2O_6$ ²¹⁻²³⁾ の $\chi''(q, \omega)$ や NMR $1/T_1T$ や K の測定。

(iv) 高温超伝導をはなれてスピングャップをもつ量子スピン系に対して同様の測定を行ってみ

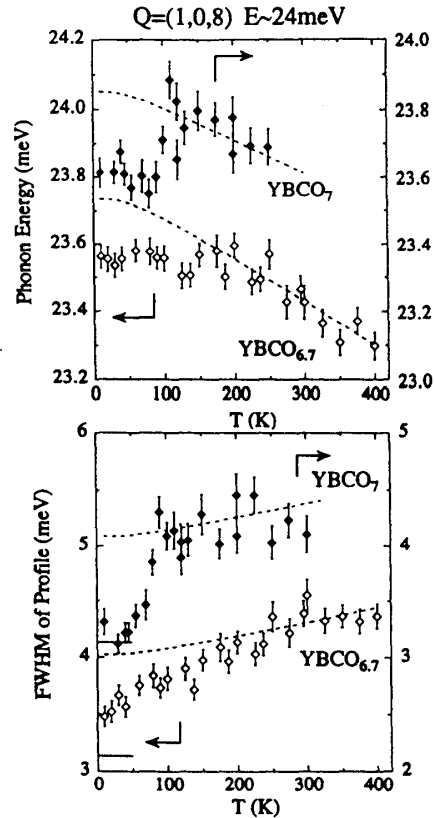


図4. $YBa_2Cu_3O_{6+y}$ の $y=1.0$ および 0.7 の試料に対して得られた B_{2u} -対称フォノンのエネルギーと巾の温度依存性(詳しくは文献14を見よ)。

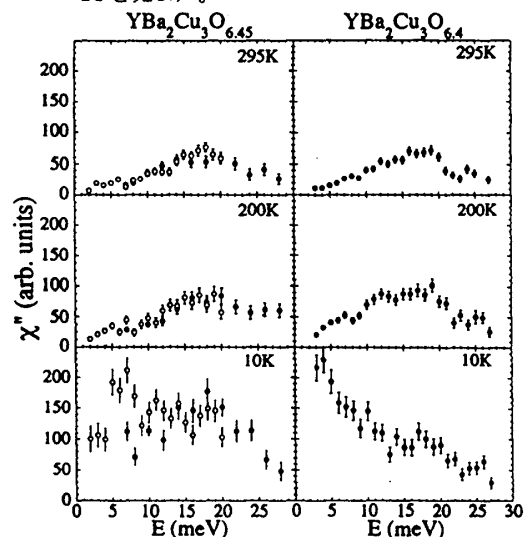


図5. $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ および $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ に対して $Q=(1/2, 3/2, -1.7)$ で得られた磁気励起スペクトル $\chi''(\omega)$ 。

た。特に注目したのは $1/T_1T$ のピーク温度(これも銅酸化物の場合を同様 T_{SG} と呼ぶ)や χ_s もしくは K のピーク温度(同様に T_0 と呼ぶ)の相対関係は銅酸化物の場合と比較してどうなっているか、さらには χ'' に singlet 対形成の効果がギャップ様構造の出現として見えてくるのはどのような温度からかという 2 点である。図 6 に CuNb_2O_6 のデータを示すが、その $1/T_1T-T$ 曲線と $K-T$ 曲線の相対関係は銅酸化物の場合とよく似たもの ($T_{SG} < T_0$) となっている。このとき図 7 に示したように T_0 付近からすでに singlet 対形成によるギャップ様構造が χ'' に出現している。 CaV_4O_9 でも同様である。すなわちどの系においても singlet 対形成は反強磁性相関の発達を示す特徴的溫度 T_0 付近から降温とともに出現することがわかる。

以上のように T_0 付近からの反強磁性相関の発達、さらにはそれに伴った singlet 対の形成は酸化物超伝導体を含め、singlet 基底状態をもつ多くの系に共通した現象に見える。我々はこのことを踏まえ次のような考え方をとっている。

- (i) 降温とともに T_0 付近から反強磁性相関が発達するがそれに伴って singlet 形成も 徐々に は じ ま る。
- (ii) T_{SG} 付近まで温度が下降すると singlet 状態が反強磁性相関を dominate する。
- (iii) さらに温度を下げると singlet 対状態がコヒーレントになり超伝導が出現する。

このような考え方は一部 Loram らのグループの主張²⁴⁾と共通な面がある。Loram らも gap-like な構造はかなり高温側から見られるものとし、 T_{SG} 付近に onset にあたるものは特に見当たらないことを注意深いきれいなデータをもとに示している。ただし我々の場合には擬ギャップが多体効果によって T_0 あたりから徐々に成長するものと、種々のデータに基づいて考えているが、彼らはもっと温度に依存しない(例えばバンドの形状によるような)ギャップ様構造を念頭においている様に見える。

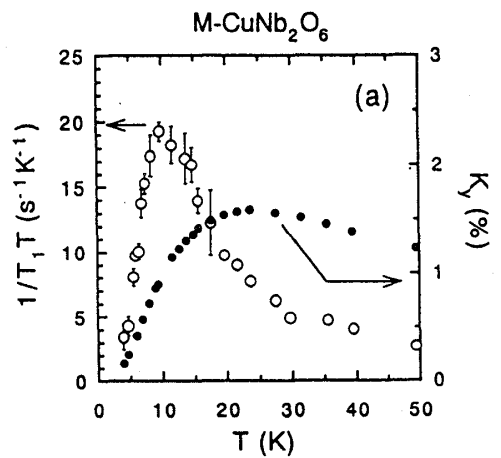


図6. スピンギャップをもつ量子スピン系 CuNb_2O_6 の NMR $1/T_1T$ とナイトシフト K の温度変化。

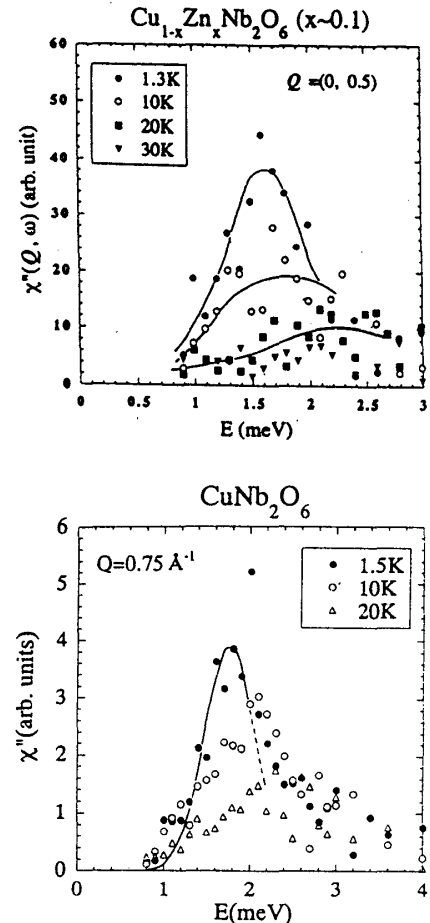


図7. CuNb_2O_6 粉末に対していくつかの温度点で得られた磁気励起スペクトル $\chi''(\omega)$ 。単結晶に対しても同様の結果が得られている。

underdope 側に注目すると、 T_0 付近からの反強磁性相関の発達に伴ってそれと共存する形で出現する singlet 対形成が T_{SG} 付近まで徐々にその振巾を強め、ついには反強磁性相関にも打ち勝ってくるようである。しかし少なくとも明確な onset が T_0 より下の温度に新たに出てくるわけではないので、 $1/T_1T$ が最大となる T_{SG} にしても、電気抵抗 ρ や帯磁率 χ_s 等他の物理量の異常が必ずしもそこに見えてはこない。その意味で $T^*(=T_{SG})$ という温度が多くの物理量から共通に決定できるとする解析結果が発表されている²⁵⁾ のは理解しがたい。またこのとき $T^*(=T_{SG})$ を平均場近似の $T_c(=T_c^{MF})$ に見たて $2\Delta_0 \cong 4.3k_B T^*(=4.3k_B T_{SG})$ で表わされる超伝導ギャップが低温で観測されているとする説(図 8 に (T^*, I_{d0}) として示した)もあるが我々の知る限り観測された $2\Delta_0$ には大きなバラつきがあること、さらには $2\Delta_0/4.3k_B$ が T_{SG} より大きく出ていることが多いことからその説の根拠が乏しく見える(図 8 に $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+y}$ 系と $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ 系に対する T_{SG} と、 $T^* = 2\Delta_0/4.3k_B$ として我々が求めた T^* の値の例を白丸で示す。²⁶⁻²⁹⁾ またこの温度まではギャップ様構造が観測されているとされる温度も白四角でいくつか示す。これらは $T_{SG}=T^*$ として共通に定義された温度点ではなくむしろ T_0 付近の温度域まで分布しているように見える)。このように擬ギャップ形成と異常金属相の出現は T_0 あたりからの温度域で徐々に成長しながら T_{SG} よりかなり高い温度から形成され T_{SG} を経て超伝導相へとうつり変わっていくと見るのが適切と考える。

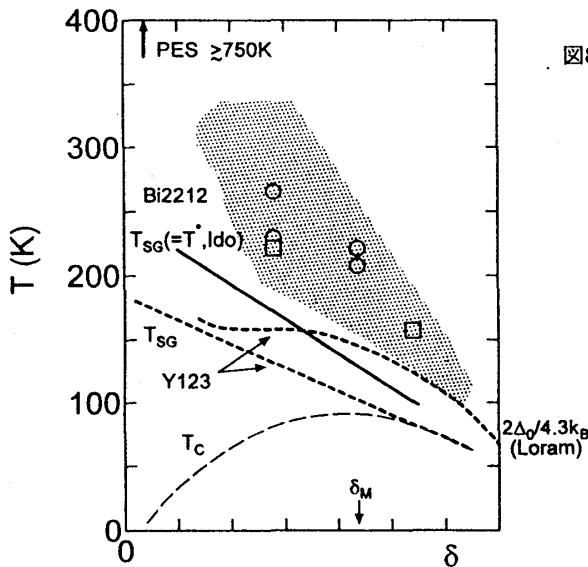


図8. $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{6+y}$ の T_{SG} と $2\Delta_0/4.3k_B$ の式から見積もられた温度²⁹⁾ をともに破線で示した。Bi2212 については T_{SG} の他に I_{d0} からの $2\Delta_0/4.3k_B$ の値、さらには電気抵抗等の他の物理量に異常があるとされる温度等(T^* と総称)を実線で示した。白丸はその T^* に合致しない $2\Delta_0/4.3k_B$ の実験例。²⁶⁻²⁸⁾ 白四角はここまでは擬ギャップ構造がみられているデータが存在する温度。

文献

1. 佐藤 正俊 他、高温超伝導の科学 文部省科学研究費 重点領域研究 立木 昌 編 p133 1994年3月
2. M. Sato, Physica C263 (1996) 271.
3. M. Sato, Studies of High Temperature Superconductors vol. 19 ed. A. Narlikar, Nova Science Publishers INC, April 1996, p213.
4. H. Yasuoka, T. Imai and T. Shimizu, Strong Correlation and Superconductivity, ed. H. Fukuyama, S. Maekawa and A. P. Malozemoff, Springer Series 1989, p254.
5. M. Takigawa, A.P. Hammel, J.D. Thompson, R. H. Heffner, A. Fisk and K. C. Ott,

- Phys. Rev. B43 (1991) 247.
6. Y. Suzumura, Y. Hasegawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 2768.
 7. T. Nishikawa, J. Takeda and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2568.
 8. T. Nishikawa, J. Takeda and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1441.
 9. J. Takeda, T. Nishikawa and M. Sato, Physica C231 (1994) 3995.
 10. H. Kontani, K. Kanki and K. Ueda, preprint.
 11. M. Imada, J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 1105.
 12. H. Harashina, K. Kodama, S. Shamoto, M. Sato, K. Kakurai and M. Nishi, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1462.
 13. H. Harashina, K. Kodama, S. Shamoto, M. Sato, K. Kakurai and M. Nishi, Physica C 263 (1996) 257.
 14. H. Harashina, H. Sasaki, K. Kodama, M. Sato, S. Shamoto, K. Kakurai and M. Nishi, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 3216.
 15. B. Normand, H. Kohno and H. Fukuyama, Phys. Rev. B53 (1996) 856.
 16. M. Sato, H. Harashina, Y. Kobayashi, K. Kodama, J. Takeda, E. Ueda, S. Shamoto, K. Kakurai and M. Nishi, J. Phys. Chem. Solid, to be published.
 17. H. Harashina, M. Kanada, H. Sasaki, K. Kodama, M. Sato, S. Shamoto, K. Kakurai and M. Nishi, J. Phys. Chem. Solid, to be published.
 18. L. P. Regnault, P. Bourges, P. Burlet, J. Y. Henry, R. J. Rossat-Mignod, Y. Sides and C. Vettier, Physica B 213&214 (1995) 48.
 19. S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, T. Nishioka, M. Kontani and K. Sano, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 2758.
 20. K. Kodama, H. Harashina, H. Sasaki, Y. Kobayashi, M. Kasai, S. Taniguchi, Y. Yasui, M. Sato, K. Kakurai, T. Mori, and M. Nishi, J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 793
 21. K. Kodama, T. Fukamachi, H. Harashina, M. Kanada, Y. Kobayashi, M. Kasai, H. Sasaki, M. Sato and K. Kakurai, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 57.
 22. T. Fukamachi, Y. Kobayashi, M. Kanada, M. Kasai, Y. Yasui and M. Sato, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 2107
 23. K. Kodama, H. Harashina, H. Sasaki, M. Kato, M. Sato, K. Kakurai and M. Nishi, J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 237.
 24. G. V. M. Williams, J. L. Tallon and J. W. Loram, Phys. Rev. B58 (1998) 15053.
 25. M. Ido, 本研究会
 26. Ch. Renner, B. Revaz, J.-Y. Genoud, K. Kadowaki and O. Fisher,
 27. Phys. Rev. Lett. 80 (1997) 149.
 28. N. Miyakawa, P. Guptasarma, J. F. Zasadzinski, D. G. Hinks and K. E. Grey, Phys. Rev. Lett. 80 (1997) 157.
 29. M. R. Norman, M. Randeria, H. Ding and D. J. Campuzano, Phys. Rev. B57 (1998) R11093
 30. J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper and J. L. Tallon, Physica C282-287 (1997) 1405.