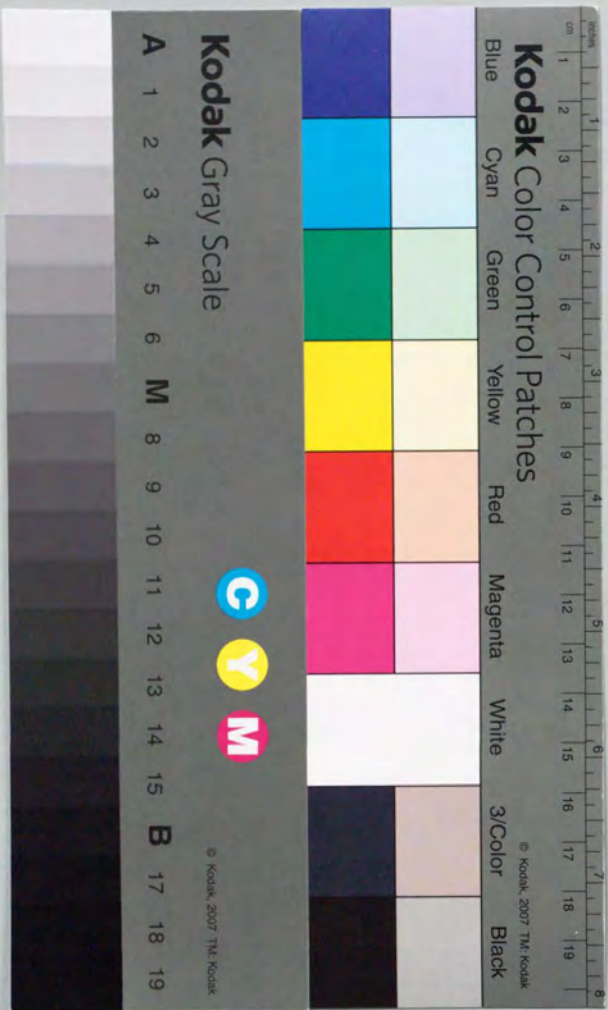


高温超伝導体のC軸光学応答

玉作賢治





①

学位論文

高温超伝導体の  
c 軸光学応答

東京大学大学院工学系研究科

物理工学専攻

37127 玉作 賢治

指導教官 内田 慎一 教授

## まえがき

本研究を進める上で博士過程在籍中の3年間多くの方々にお世話になった。ここに本論文を書くにあたって最初に謝辞を述べたいと思う。

まず第一に、私の博士課程での指導教官であり、実験及び解析を始めとして様々な面で助言をしていただいた内田慎一教授に感謝します。永崎洋助手には日頃から有益な議論をしていただきました。超伝導工学研究所の田島節子博士には、赤外分光でお世話になりました。十倉研究室の有馬孝尚助手(現筑波大学助教授)には光学測定で非常に有益な助言をいただきました。装置の面では、藤沢正美氏(物性研究所軌道放射光施設技官)にはSOR領域の測定で、岸尾光二助教授(工学部工業化学科)にはFZ装置の利用でお世話になりました。本研究室の卒業生である日夏貴史君には試料の面でお世話になりました。安藤陽一先生(AT&Tベル研究所)には、強磁場下での電気抵抗率の測定をしていただきました。本研究室の竹中康司君には5年間様々な面でお世話になりました。また、日頃とりとめのない議論を交わした方々全員に感謝致します。

1996年3月



## 目次

1	序	1
1.1	背景	1
1.1.1	銅酸化物超伝導体の常伝導状態	1
1.1.2	銅酸化物超伝導体の超伝導状態	2
1.1.3	Cooper 対の対称性等	3
1.2	目的	5
1.2.1	常伝導状態	6
1.2.2	超伝導状態	6
1.3	論文の構成	6
2	実験方法	7
2.1	試料作成	7
2.2	光学測定	8
2.3	その他	10
2.3.1	反射率スペクトルの温度変化の測定	10
2.3.2	電気抵抗率測定	11
3	常伝導状態におけるc軸光学応答	13
3.1	序	13
3.2	実験結果	13
3.2.1	c軸光学応答と面内光学応答	14
3.2.2	高エネルギー領域	14
3.2.3	低エネルギー領域	14
3.2.4	電気抵抗率	17
3.3	考察	17
3.3.1	c軸方向でのsum rule	17
3.3.2	フォノン	24
3.3.3	c軸キャリアダイナミクス	27
3.3.4	c軸キャリアダイナミクスとCuO <sub>2</sub> 面の電子状態	46



4 超伝導状態における $c$ 軸光学応答	47
4.1 序	47
4.2 実験結果	48
4.2.1 組成変化	48
4.2.2 不純物置換効果	48
4.3 考察	51
4.3.1 光学伝導度	51
4.3.2 Josephson プラズマ	53
4.3.3 低濃度側	57
4.3.4 高濃度側	61
4.3.5 不純物置換効果	65
4.3.6 Cooper 対の対称性	68
5 薄い結晶における $c$ 軸光学応答	71
5.1 序	71
5.2 実験結果	72
5.2.1 実験方法補足	72
5.2.2 温度変化	72
5.2.3 試料の厚みによる変化	74
5.3 考察	76
5.3.1 プラズマ中の電磁波の分散関係	76
5.3.2 $c$ 軸光学伝導度	82
6 考察及び結論	87

## —第1章—

### 序

この章では、本研究の目的、背景および構成について述べられている。

#### 1.1 背景

##### 1.1.1 銅酸化物超伝導体の常伝導状態

常伝導状態においては、様々な物性が従来の金属とは異なった振る舞いを示す。面内方向の電気抵抗率  $\rho_{ab}$  は 1000 K から  $T_c$  直上までほぼ温度に比例する。光学応答から求めた準粒子励起の緩和時間の逆数  $\gamma$  は励起エネルギーに比例する<sup>1</sup>。光電子分光測定はバンド理論の予測する大きな Fermi 面を観測する<sup>2</sup>一方で、Hall 係数や光学応答など<sup>3</sup>は小さな Fermi 面を支持する測定結果を与える。磁気的性質に目を移すと帯磁率は低温で温度と共に減少し<sup>4</sup>、Cu サイトのスピン-格子緩和時間  $T_1$  は Korringa 則を満たさない上に低温で spin gap 的な振る舞いが見られる<sup>5</sup>。中性子の非弾性散乱からは金属状態でも反強磁性的な相関が見られる<sup>6</sup>。

これらの解釈は次のようである。広い範囲で温度に比例する面内電気抵抗率は、それが電子-boson 散乱に拠っているとすれば弱結合を示唆する。同じ boson 励起が BCS 型超伝導の引力相互作用を担っているならばその励起の特徴的なエネルギーは、高温超伝導のために大きいであろう。反強磁性 Fermi 液体はこのような立場に立つ。反強磁性的な揺らぎは、低温での帯磁率の抑制を引き起こす。同じ Fermi 液体派でも van Hove 特異点のシナリオでは、エネルギーと共に大きく変化する Fermi 面近傍の状態密度のために電子-電子散乱でも温度に比例する電気抵抗率を得る。また大きな状態密度は従来型の超伝導機構でも高い転

<sup>1</sup>例えば Z.Schlesinger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65**, 801 (1990).

<sup>2</sup>例えば J.C.Campuzano, Phys. Rev. Lett. **64**, 2308 (1990).

<sup>3</sup>S.Uchida *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 7942 (1991).

<sup>4</sup>例えば H.Takagi *et al.*, Phys. Rev. **B40**, 2254 (1989).

<sup>5</sup>例えば H.Yasuoka, T.Imai, and T.Shimizu, in Springer Series in Solid State Science, 89, *Strong Correlation and Superconductivity*, edited by H.Fukuyama, S.Maekawa, and A.P.Malozemoff, (Springer-Verlag, 1989), p.254.

<sup>6</sup>R.J.Birgeneau *et al.*, Phys. Rev. **B38**, 6614 (1988).



移温度を得る。nested Fermi 液体でも同じ様な温度に比例する  $\rho_{ab}$  を得る。また、Fermi 面の nesting により小さな Fermi 面を得る。uniform RVB 状態では spinon-holon 散乱により温度に比例する電気抵抗率を予想する。光電子分光で見る Fermi 面は大きいのに対し電荷応答で見ると小さな Fermi 面が見えてしまう。帯磁率の変化は spin gap 相での spinon の凝縮に対応する。

この様な物理量がすでに測定され、後は統一的解釈を待つばかりと言える。しかし、まだ研究の進んでいない分野も残されている。それは本研究で調べられた  $c$  軸方向の物性や正常金属相での物性である。本研究が始まった時点では  $c$  軸方向では Ito 等の先駆的な研究<sup>7</sup>の他、面内方向ほどは実験的理解も理論的研究もなされていなかった。ただ、銅酸化物超伝導体の多くが面内方向と違い半導体的あるいは絶縁体的電気抵抗率の温度依存性を示すことが知られていたのみである。このため常伝導状態での2次元性は良く知られていたが、その2次元性がどの程度のものであるか、有効質量の異方性で記述できるのかどうかといった点については実験的に明らかにはされていなかった。

### 1.1.2 銅酸化物超伝導体の超伝導状態

超伝導状態を特徴付ける物理量としては、磁場侵入長  $\lambda$ 、コヒーレンス長  $\xi$ 、超伝導ギャップギャップの大きさ  $\Delta$  などがある。銅酸化物超伝導体の場合  $H_{c2}$  から見積もった  $\text{CuO}_2$  面内方向のコヒーレンス長  $\xi_{ab}$  は十数 Å 程度、 $c$  軸方向は数 Å 程度と非常に短い<sup>8</sup>。特に  $c$  軸方向は結晶の  $c$  軸長より短く、 $c$  軸方向に Josephson 結合している可能性がある。

$\text{CuO}_2$  面内方向の磁場侵入長  $\lambda_{ab}$  は、 $\mu\text{SR}$  によって良く調べられている<sup>9</sup>。磁場侵入長は面内方向では数千 Å 程度である。コヒーレンス長との比較から極めて第2種的である。その温度依存性は大雑把に言ってBCS的である。 $\mu\text{SR}$  の測定から  $T_c$  と  $\lambda_{ab}^{-2}$  の関係をプロットすると、低濃度側で物質によらない普遍的な直線に乗り  $T_c$  を  $\lambda_{ab}^{-2} \sim n_s/m^*$  ( $n_s$  は超伝導キャリア密度、 $m^*$  は有効質量) が決定しているようにみえる。しかし、それぞれの系の最適組成付近で  $\lambda_{ab}^{-2}$  に比べて  $T_c$  の伸びに飽和が見られる。Niedermayer 等による Tl 系での  $\mu\text{SR}$  測定は高濃度側での振る舞いを明らかにしたが、キャリアードピングが進むにつれて低濃度側の直線からずれてゆく<sup>10</sup>。彼らはこの振る舞いを高濃度側での対破壊と結び付けているが、反論もある<sup>11</sup>。 $c$  軸方向の磁場侵入長  $\lambda_c$  については、面内方向ほど調べられていない。Shibauchi 等のマイクロ波による測定では、両方向ともBCS的な振る舞いが見られている<sup>12</sup>。

超伝導ギャップ  $\Delta$  の大きさは様々な測定手段により調べられている。Y 系では tunnel 分

<sup>7</sup>T. Ito *et al.*, Nature **350**, 596 (1991).

<sup>8</sup>例えば、K.G. Vandervoort *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 13 042 (1991)。まとめたものとして、S.L. Cooper and K.E. Gray, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, edited by D.M. Ginsberg, (World Scientific, Singapore, 1994), p. 122.

<sup>9</sup>Y.J. Uemura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2665 (1991).

<sup>10</sup>C. Niedermayer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1764 (1993).

<sup>11</sup>D.R. Harshman and A.T. Fiory, Phys. Rev. Lett. **72**, 2501 (1994).

<sup>12</sup>T. Shibauchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2263 (1994).

光<sup>13</sup>では  $\Delta = 25 \sim 30$  meV、赤外分光<sup>14</sup>によれば  $2\Delta = 500$  cm<sup>-1</sup>、 $B_{1g}$  フォノンの Raman 散乱の線幅からは  $2\Delta = 316$  cm<sup>-1</sup>、電子 Raman 分光<sup>15</sup>によれば  $340$  cm<sup>-1</sup> ( $A_{1g}$  配置 ( $y'y'$ )),  $530$  cm<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$  配置 ( $y'y'$ )) と見積もられている。また Bi 系では、 $2\Delta = 48$  meV という値が ARPES<sup>16</sup>により求められている。これらの値はどれも  $2\Delta_0/k_B T_c$  が  $5 \sim 9$  となり、銅酸化物超伝導体が比較的大きなギャップを持っていることを示している。

超伝導状態になると面内方向の準粒子の緩和時間が急速に長くなるという報告がある。例えばマイクロ波による表面インピーダンスの測定結果は、超伝導転移直下から熱的に励起された準粒子の散乱が急激に減少してゆくためと解釈されている<sup>17</sup>。このことは常伝導状態での面内電気抵抗率を決定している散乱過程が Fermi 準位での状態密度に関係していることを示しており、次節でみる超伝導の理論と密接な関係がある。 $c$  軸方向の準粒子の散乱時間に対しても反射率スペクトル<sup>18</sup>やプラズマ共鳴<sup>19</sup>の測定から超伝導転移以下で長くなるという報告がある。これに対しては反論もある<sup>20</sup>。

### 1.1.3 Cooper 対の対称性等

#### 理論的側面

銅酸化物超伝導体の超伝導状態を記述する理論には様々なモデルが存在する。銅酸化物が電子相関の強い系であることに注目し、スピンの揺らぎが Cooper 対の形成に関与しているとする立場がある。これは超伝導相が反強磁性絶縁体相と電子相図上で隣接していることや、超伝導組成でも反強磁性的なスピン相関が残っていることと関係が深い。銅酸化物では Cu スピン間の相互作用の強さは  $J \sim 1000$  K 程度であり、これを利用することにより高い  $T_c$  が得られる。Brickers 等は、2次元の Hubbard 模型での強結合の計算から、 $d_{x^2-y^2}$  の対称性を予測している<sup>21</sup>。同様の結果は Monthoux の強結合の計算<sup>22</sup>や Moriya 等の弱結合の計算<sup>23</sup>でも得られている。この場合超伝導状態になるとスピン揺らぎを担う電子が超伝導

<sup>13</sup>例えば T. Ekino and J. Akimitsu, Phys. Rev. **B42**, 8049 (1990).

<sup>14</sup>D.B. Romero *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1590 (1992); Z. Shlesinger *et al.*, Phys. Rev. **B41**, 11 237 (1990); Z. Shlesinger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **65**, 801 (1990); R.T. Collins *et al.*, Phys. Rev. Lett. **63**, 422 (1989); L.D. Rotter *et al.*, Phys. Rev. Lett. **67**, 2741 (1991); D. van der Marel *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 8606 (1991).

<sup>15</sup>M. Boekholt *et al.*, Physica (Amsterdam) **175C**, 127 (1991); K.F. McCarty *et al.*, Phys. Rev. **B42**, 9973 (1990); K.F. McCarty *et al.*, Phys. Rev. **B43**, 11 375 (1991); S.L. Cooper *et al.*, Phys. Rev. **B37**, 5920 (1988); M.V. Klein, S.L. Cooper, F. Salkey, J.P. Rice, E.D. Bukowski, and D.M. Ginsberg, in *Strong Correlations and Superconductivity*, edited by H. Fukuyama, S. Maekawa, and A.P. Malozemoff (Springer, Berlin, 1989), p. 226.

<sup>16</sup>G.B. Arnold *et al.*, Phys. Rev. Lett. **67**, 2569 (1991); J.-M. Imer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 336 (1989); Y. Hwu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **67**, 2573 (1991).

<sup>17</sup>M.C. Nuss *et al.*, Phys. Rev. Lett. **66**, 3305 (1991); D.A. Bonn *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2390 (1992).

<sup>18</sup>K. Tamasaku, Y. Nakamura, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **69**, 1455 (1992); J. Münzel *et al.*, Physica (Amsterdam) **235-240C**, 1087 (1994).

<sup>19</sup>F.J. Dunmore *et al.*, Phys. Rev. **B52**, R731 (1995).

<sup>20</sup>J.H. Kim *et al.*, preprint; R. Henn *et al.*, preprint.

<sup>21</sup>N.E. Brickers, D.J. Scalapino, and S.R. White, Phys. Rev. Lett. **62**, 961 (1989).

<sup>22</sup>P. Monthoux and D. Pines, Phys. Rev. **B49**, 4261 (1994).

<sup>23</sup>T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda, Physica (Amsterdam) **185C**, 114 (1991).



状態に凝縮してゆくため、対形成の相互作用が凝縮と共に変化してゆく。そのため超伝導転移と共に超伝導ギャップは急速に成長し、 $T_c$ 以下ですぐに飽和する<sup>24</sup>。また超伝導ギャップはBCSの予測に比べてかなり大きく  $2\Delta_0/k_B T_c \sim 10-12$  となっている。

一方、Liechtenstein等によればスピンの揺らぎが必ずしも  $d$ -wave の対形成を引き起こさない<sup>25</sup>。Y系などのbilayerでは2枚のCuO<sub>2</sub>面間での反強磁性的な相関の結果、それぞれの面内では  $s$ -wave の対称性をとり2つ面間でギャップの符号が逆であるような状態になる。CuO<sub>2</sub>面が1枚なら  $d$ -wave の対形成が行われる。

bilayerの隣り合うCuO<sub>2</sub>面間のpairingを重視して、Ubbens-Leeは面間の相互作用を取り入れて  $t-J$  模型を解いた<sup>26</sup>。彼らによるとCuO<sub>2</sub>面内で  $d$ -wave の対形成が行われ、bilayerの隣り合う面間で  $s$ -wave の対形成が行われる。spin gap相の現れる低濃度側では面間の対形成が支配的になり節がなくなる。

従来のBCS理論からのアプローチもある。Chakravarty等はBCS型の対形成が面内で起こり、 $c$ 軸方向にCooper対のJosephson tunnelingを起こすようなモデルで高い $T_c$ が得られるとしている<sup>27</sup>。常伝導状態でCuO<sub>2</sub>面内へのキャリアの閉じ込めが起こっており、超伝導状態になると失われていた  $c$ 軸方向の運動エネルギーを得るために高い $T_c$ を得る。このモデルでは結晶構造の影響を受けて隣り合うCuO<sub>2</sub>面間の飛び移り積分  $t_c(k)$  が波数依存性を持つ。その結果、異方的な  $s$ -wave (anisotropic  $s$ -wave) の対形成が行われる。異方性の大きさは  $t_c(k)$  の2乗で決まるために、 $t_c(k)$  が小さくなると等方的な  $s$ -wave に近づいてゆく。また、Littlewood-Varma は marginal Fermi 液体を  $s$ -wave の超伝導状態に拡張して、やはり異方的な  $s$ -wave の対形成を予測している<sup>28</sup>。

特異な状態としては、Li等による  $s$ -wave と  $d$ -wave の混合状態がある<sup>29</sup>。彼らのMonte Carlo計算によると、 $s + id$  のような状態が出現するという。

### 実験的側面

このようにCooper対の対称性を解明する事は、どのような機構が銅酸化物での超伝導を発現しているかを明らかにする一つの鍵になっている。様々な測定手段がCooper対の対称性を間接的あるいは直接的に測定している。1993年の時点では、NMRやマイクロ波による磁場侵入長の測定やARPESの多くは  $d$ -wave を支持していた<sup>30</sup>。しかし、その後 anisotropic  $s$ -wave や  $s + id$  のような混合状態の可能性が指摘されると、実験結果の解釈は容易ではなくなってきた。

Shen等はBi系における高分解能のARPESから  $d$ -wave の状態を支持しているが、 $s + id$ の可能性も否定していない<sup>31</sup>。しかし、ARPESやtunnel分光では表面1層の状態を見るた

<sup>24</sup>C.H.Pao and N.F.Brickers, Phys. Rev. Lett. **72**, 1870 (1994); P.Monhoux and D.J.Scalapino, Phys. Rev. Lett. **72**, 1874 (1994).

<sup>25</sup>A.I.Liechtenstein, I.I.Mazin, and O.K.Anderson, Phys. Rev. Lett. **74**, 2303 (1995).

<sup>26</sup>M.U.Ubbens and P.A.Lee, preprint.

<sup>27</sup>S.Chakravarty et al., Science **261**, 337 (1993); P.W.Anderson, Science **268**, 1154 (1995).

<sup>28</sup>P.B.Littlewood and C.M.Varma, Phys. Rev. B **46**, 405 (1992).

<sup>29</sup>Q.P.Li, B.E.C.Koltenbah, and R.Joynt, Phys. Rev. B **48**, 437 (1993).

<sup>30</sup>この時点の簡単なレビューとして、B.G.Levi, Phys. Today **46** (May), 17 (1993).

<sup>31</sup>Z.-X.Shen et al., Phys. Rev. Lett. **70**, 1553 (1993); G.D.Mahan, Phys. Rev. Lett. **71**, 4277 (1993);

めに本来  $s$ -wave の超伝導体でも、表面の電子状態のために  $d$ -wave 的に見える可能性があるという<sup>32</sup>。一方で  $c$ 軸方向のtunnel分光<sup>33</sup>やPb/insulator/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>でのJosephson電流の測定<sup>34</sup>からは、 $s$ -waveの成分の存在が支持されている。 $c$ 軸方向の配置に関しては、 $s/d$ のJosephson結合でも高次の項を取り入れればJosephson電流は流れることができるという指摘もある<sup>35</sup>。マイクロ波による磁場侵入長の低温での温度依存性は測定グループごとに異なるが、試料をS-N-Sの超格子と見れば説明がつくという<sup>36</sup>。 $d$ -waveの対称性ではギャップに節がありそこでのギャップの符号が変化する様子を直接捉えるという方針の実験も行われている。SQUIDを用いた実験では結論はグループごとに異なり、 $s$ -waveを支持するもの<sup>37</sup>と  $d$ -waveを支持するもの<sup>38</sup>がある。Y系で  $d$ -waveを支持するこれらの実験に対しては、バンド間での斥力的な相互作用を取り入れれば説明できるという指摘がある<sup>39</sup>。またBuan等は磁化率の角度依存性からは  $s$ -waveを支持している<sup>40</sup>。Mason等の中性子散乱の測定ではLa系で節の無いギャップレスの超伝導状態が見られており、これを不純物の局在スピンによる対破壊効果と解釈している<sup>41</sup>。一方Yamada等のLa系における中性子散乱の最近の研究では  $d$ -waveを支持している<sup>42</sup>。

このように銅酸化物超伝導体のCooper対の対称性については現在でも一致した意見は得られていない。どのような測定に対しても反論が出ており状況は依然として混沌としていると言える。

## 1.2 目的

この節では本研究の目的とした所を述べる。

本研究では銅酸化物超伝導体の超伝導機構の解明の足掛かりになるような知見を光学応答から得ることを目的とする。物質の光学応答は電荷と結び付いたあらゆる励起を見ることがするために、注意深く観察すれば系の電子状態について様々な情報が得られるであろう。また、電荷と直接結び付かない励起も、間接的に光学応答に現れるかもしれない。

これらの情報をもとにして超伝導発現となる舞台がどのように記述され、超伝導そのものがどのような性質を持つのかを明らかにする。以下で具体的に目的を明らかにする。

M.R.Norman, Phys. Rev. Lett. **73**, 3044 (1994).

<sup>32</sup>S.H.Liu and R.A.Klemm, Phys. Rev. Lett. **73**, 1019 (1994).

<sup>33</sup>Y.G.Ponomarev et al., Phys. Rev. B **52**, 1352 (1995).

<sup>34</sup>A.G.Sun et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2267 (1994).

<sup>35</sup>Y.Tanaka, Phys. Rev. Lett. **72**, 3871 (1994).

<sup>36</sup>S.D.Adrian et al., Phys. Rev. B **51**, 6800 (1995).

<sup>37</sup>P.Chaudhari and S.-Y.Lin, Phys. Rev. Lett. **72**, 1084 (1994).

<sup>38</sup>J.R.Kirtley et al., Nature **373**, 225 (1995).

<sup>39</sup>R.Combescot and X.Leyronas, Phys. Rev. Lett. **75**, 3732 (1995).

<sup>40</sup>J.Buan et al., Phys. Rev. Lett. **72**, 2632 (1994).

<sup>41</sup>T.E.Mason et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 919 (1993).

<sup>42</sup>K.Yamada et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 1626 (1995).



### 1.2.1 常伝導状態

銅酸化物超伝導体の常伝導状態は、前節で見たようにこれまで知られていた金属と見掛け上は大きく違う。これが本当に従来の枠組みで捉えられるのか現在でも判明していない。一方超伝導機構の解明のためにはその舞台となる電子状態が理解されることが必須である。

本研究では大型の単結晶が得られるので、 $\text{CuO}_2$  面内方向とそれに垂直な  $c$  軸方向のキャリアダイナミクスを調べることができる。光学応答からはキャリアドーピングによる系の電子状態の変化を面内方向および  $c$  軸方向について広いエネルギー範囲で比較することができる。高エネルギーでの振る舞いから伝導電子の軌道成分についての情報が得られるであろうし、低エネルギーでの変化は基底状態などに関する情報を含んでいるはずである。光学伝導度スペクトルのエネルギー依存性と電気抵抗率の温度依存性から  $c$  軸方向のキャリアダイナミクスについて考察することができる。有効電子数の組成依存性を明らかにすることによって系の基底状態についての情報が得られる。また、これらの組成変化からドーピングによる  $\text{CuO}_2$  面の電子状態の変化についても考察できると期待される。

これらの結果をもとに常伝導状態での物性がどの程度従来の Fermi 液体の描像を受け付けるか、あるいはもっと特異な状態にあるのか議論する。

### 1.2.2 超伝導状態

超伝導状態においては、さらに具体的な目的が存在する。まず第一に超伝導ギャップ  $\Delta$  の大きさであり、Cooper 対の対称性である。最も基本的で重要なこの2つの事柄に対してさえ、先に見たように意見の一致を見ない。光学応答から超伝導状態における準粒子の励起スペクトルに関する情報が得られる。また、Cu サイトを不純物 Zn で置換し超伝導がどのように壊れてゆくかを光学応答から観測する。それらを解析することによって超伝導ギャップの大きさや Cooper 対の対称性についての知見を得る。また、 $c$  軸方向の磁場侵入長の大きさや組成依存性についても実験的に求める。

さらに超伝導状態における  $c$  軸偏光の光学応答の特色を活かして、銅酸化物超伝導体の応用上興味深い性質を調べる。

## 1.3 論文の構成

次章で、本研究での実験方法について概説する。その後、3章にわたってそれぞれ  $c$  軸方向の常伝導状態でのキャリアダイナミクス、 $c$  軸方向の超伝導状態での光学応答、Josephson plasma に関連した幾つかのテーマについてそれぞれ見てゆく。これらの3つの章は独立ではなく互いに結びついているが、なるべく議論の流れに従うように配置してある。しかし、場合によってはそれより後で判明することを事前に使うことがある。

本研究では常に2つの視点から実験結果を整理するように心掛ける。1つは面内方向と  $c$  軸方向の対比、もう1つは低濃度側と高濃度側の対照である。この見方はただ La 系のみに留まらず、銅酸化物超伝導体全てに対して有効なものであると思われる。

## -第2章-

## 実験方法

この章では、本研究において行われた実験の方法の実際について簡単に触れる<sup>1</sup>。

### 2.1 試料作成

試料の作成は高温超伝導体の研究においては重要である。特に本研究のように面内方向と  $c$  軸方向の異方性を議論する場合には  $a, b, c$  の3軸すべての方向に十分な大きさを持った単結晶が必要となる。また、超伝導状態での測定を行う上では試料の質が悪いと、対破壊の効果により  $T_c$  の低下を招いたり intrinsic な状態が隠蔽されてしまったりするであろう。従って、本研究では大型・良質の単結晶が必須となっている。

このような大型・良質の単結晶を得るために本研究では TSFZ (travelling solvent floating zone) 法を用いた。この方法は、基本的には flux 法と同じように液相線を用いる。しかし、成長過程で液相の組成が液相線上を移動する flux 法と違い、液相線上のある一点で定常的に結晶成長を行うため、組成の均一な単結晶を得ることができる。また、高温で溶液の保持のために坩堝などを用いずに済むため坩堝剤の混入の恐れもない。難点としては、本研究で用いた La 系をはじめとする高温超伝導体は分解溶解するために溶媒 (solvent) が必要であることである。La 系のような3元系でも、溶媒の組成を調べるのは容易ではない。また、比較的簡単な構造を取る La 系でさえ結晶成長速度は遅く通常 100 h 程度の間絶えず結晶成長を監視していなくてはならない。

原料は市販の  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$  の粉を用いた。純度はすべて、99.9 % である。TSFZ 法に用いる原料棒は、目的の単結晶と同じ組成比に混ぜた原料粉を数回 950 °C で 12 h 程度仮焼きし砕いた後、棒状にしたものを組成に合わせて 1150 ~ 1250 °C で 12 h 程度本焼きする。solvent は La-Sr-Cu-O から成る self-flux (自己フラックス) を用いる。組成は Sr 濃度に合わせて適当に調節する。solvent も原料棒と同じように用意するが、こちらは融点が高いので 950 °C で棒状に焼き固める。最後に、TSFZ 法によって 1200 °C 程度の温度で 100 h 程度エピタキシャル成長させる。これによって、直径 5 mm、長さ 100 mm 程度の棒状の単結晶が得られる。

<sup>1</sup>詳細については、玉作賢治、修士論文、東京大学、1992 を見よ。



TSFZ法で得られた単結晶の成長方向は必ず $ab$ 面を含んでおり、 $c$ 軸は直径方向に向いている。これを元に背面Laue法を用いて結晶の軸方向を定め、クリスタルカッターで切り出す。

結晶成長の間はCuOの蒸発を抑えつつ安定成長のため液相線を広げる目的で試料室内を酸素3 atmに保つ。しかし、それにもかかわらず高温であるために還元雰囲気になっている。さらに結晶成長後は急冷になるために、特に高濃度組成で、as-grownの試料には酸素欠損が見られる。また、反射率スペクトルに見られる光学フォノンの構造もas-grownの試料では急冷による格子欠陥のためなまっている。酸素欠損を補い格子欠陥を取り除くために、測定前に試料を酸素中でannealする。条件は石英管の管状炉で800 °Cで100 h保持した後、100 h時間程度かけて室温まで徐冷する。

作成された試料が単結晶であることはLaue写真とより確実には偏光顕微鏡によって確認される。また、単結晶の組成と仕込み組成のずれはEPMAにより $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ では $\Delta x < 0.01$ であることが分かっている。また、Sr濃度の均一性も同様に調べられてほぼ均一である。電気抵抗率の測定結果はディメンジョンエラー内で試料内の場所依存性が一致している。試料の超伝導性はSQUIDによるMissner効果の測定から、組成のよく制御された多結晶と同じ $T_c$ を持つことが判明している。シールド信号の測定では、ほぼ100 %の完全反磁性が得られている。

以上述べられた通り、本研究で用いられた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶は、本研究の目的に対して十分な大きさとSr濃度の均一さと組成の確かさを備えていることが分かる。

## 2.2 光学測定

本研究の主な測定手段である反射率測定は、遠赤外領域から真空紫外領域にわたって行われている。これは、実験的に得られた反射率スペクトルから信頼性の高い誘電関数を導き出すためである。

以下のように光のエネルギーに応じて、3種類の測定器を用いる。

- FTIR (DA3.02, BOMEM社) 20 ~ 6500  $\text{cm}^{-1}$
- grating (CT-25C, 日本分光社) 20000 ~ 2000  $\text{\AA}$
- Seya-Namioka 型分光器 (東京大学物性研究所) 3600 ~ 300  $\text{\AA}$

それぞれの装置で、各光学素子の特性に応じてさらに細かく領域を分けて、領域ごとに信頼性の高い測定を行う。遠赤外領域から近赤外領域までは反射強度スペクトルの規格化のために金蒸着ミラーや銀蒸着ミラーを用い<sup>2</sup>、それより高エネルギー側では直接光の強度を測ることにより規格化する。

測定に際し、試料の表面を鏡面研磨するがこれが不十分であると真空紫外領域で反射率スペクトルの構造が曖昧になったり、絶対値が不正確になったりする。本研究では試料の

<sup>2</sup>市販のスライドガラス上にCr蒸着した上で金蒸着する。また、銀ミラーは銀を直接蒸着した後 $\text{MgF}_2$ でコーティングする。いずれも透過しないように十分に厚く蒸着する。

研磨は、硬質ガラスあるいは研磨用の布上でアルミナ粉を用いて丁寧に行った。最も細かい粉で0.05  $\mu\text{m}$ である。このようにして用意された試料の真空紫外領域での反射率スペクトルは、flux結晶の成長面を用いた測定結果<sup>3</sup>と絶対値が一致している。従って、試料の表面の平滑さには問題がないといえる。

光学測定は、低エネルギー側は金属では緩和領域の奥まで、絶縁体では最低エネルギーのフォノンの十分低エネルギー側まで、また、高エネルギー側は価電子プラズマの高エネルギー側まで行われている。従って、測定された反射率スペクトルをKramers-Kronig変換して得られる誘電関数の信頼性は高いと考えられる<sup>4</sup>。

以下に、本研究で用いられる定量的解析の方法を述べる。

まず、複素反射率を $r = \sqrt{R}e^{i\theta}$ と定義する。その自然対数をとった $\ln r(\omega)$ は

$$\ln r(\omega) = \ln \sqrt{R(\omega)} + i\theta(\omega) \quad (2.1)$$

であり、Kramers-Kronigの関係を満たす。従って

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\ln R(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (2.2)$$

となり、位相 $\theta(\omega)$ は、測定された $R(\omega)$ だけから求まる。

このKramers-Kronigの関係式を用いるにはすべての領域において $R(\omega)$ が分かっている必要はない。しかし、実際の測定は限られた領域で行われている。そこで、適当な外挿を行ってKramers-Kronig変換を行う。

低エネルギー側は金属の場合、測定は緩和領域まで行われるのでHagen-Rubensの関係式、

$$R(\omega) = 1 - 2 \left( \frac{\omega}{2\pi\sigma(0)} \right)^2 \quad (2.3)$$

で外挿する。その際、電気抵抗率測定から求めた伝導率 $\sigma(0)$ を用いる<sup>5</sup>。絶縁体の場合は、測定された最低エネルギーの値を $\omega = 0$ まで伸ばして、外挿とする。

高エネルギー側は、価電子帯の励起の終わりである価電子プラズマまで測定できているので、外挿はDrude補外( $R(\omega) \sim \omega^{-4}$ )で行う。この外挿は価電子プラズマに対しては良い近似である。

なお、Kramers-Kronigの関係式はそのままでは数値計算に不向きである。そこで実際には2度部分積分した以下の形で数値計算する。

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^\infty [(s+\omega) \ln(s+\omega) - (s-\omega) \ln|s-\omega|] \frac{d^2}{ds^2} \ln R(s) ds \quad (2.4)$$

<sup>3</sup>S.Uchida et al., Phys. Rev. B43, 7942 (1991).

<sup>4</sup>この点は、後の章で確認される。

<sup>5</sup>金属の場合イオンやバンド間遷移の作る誘電関数の実部がこの領域で無視できるので、Hagen-Rubensの外挿は正しい。しかし、高濃度側での $c$ 軸偏光のスペクトルではフォノンの寄与を正しく評価しなくてはならない。



以上の手続きにより  $R(\omega)$  から複素屈折率  $n$  の実部  $\eta(\omega)$  と虚部  $\kappa(\omega)$  が以下の関係式から求まる。

$$\eta(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)} \quad (2.5)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \sin \theta(\omega)}{1 - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \theta(\omega) + R(\omega)} \quad (2.6)$$

さらに、複素屈折率から誘電関数の実部  $\epsilon_1(\omega)$  と虚部  $\epsilon_2(\omega)$  が計算できる。

$$\epsilon_1(\omega) = \eta(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \quad (2.7)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2\eta(\omega)\kappa(\omega) \quad (2.8)$$

電子状態を議論するときには  $\epsilon_2(\omega)$  よりも、以下で与えられる光学伝導度を用いることが多い。

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{4\pi} \omega \epsilon_2(\omega) \quad (2.9)$$

また、光学伝導度の総和則、

$$\int_0^\infty \sigma(\omega) d\omega = \frac{\pi N e^2}{2m} \quad (2.10)$$

より、有効電子数

$$N_{\text{eff}}(\omega) = \frac{2mV_{\text{cell}}}{\pi e^2} \int_0^\omega \sigma(\omega') d\omega' \quad (2.11)$$

が計算できる。

## 2.3 その他

### 2.3.1 反射率スペクトルの温度変化の測定

ここで、前節では述べなかった反射率スペクトルの温度変化の測定について簡単に述べる。本研究では常伝導状態での光学応答の温度依存性や、超伝導状態での光学を応答を調べるために、反射率スペクトルの温度変化を測定する。そのためにヘリウム連続フロー型のクライオスタットを用いる。クライオスタットを用いる場合、窓剤の透過率の温度変化や光源のスペクトル強度の経時変化の影響を最小限にするために、各温度で金ミラーと試料の反射スペクトルを測定する必要がある。このために、試料と金ミラーはマニピレータで入れ替えられるようになっている。この時、試料と金ミラーの面が入れ替えた時に正確に同じように再現しなければ正しいスペクトルは得られない。そこで、試料と金ミラーの入れ替えはマイクロメーターを用いて行い、測定前にレーザーで2つの面の平行を確認しておく。また、測定中は熱収縮による試料位置のずれを各温度点でマイクロメーターにより常に補正する。なお、温度は試料わきにとりつけた較正済みの金鉄-クロメル熱電対から読み取る。熱電対の較正は、50 K 以下は市販の較正済み Ge 抵抗温度計を用い、それ以上は氷点と液体窒素の沸点で較正する。温度範囲は 8 K から室温までである。

### 2.3.2 電気抵抗率測定

反射率スペクトルの解析のために、また輸送現象と光学応答との比較のために電気抵抗率の測定を行う。

電気抵抗率の測定は面内および  $c$  軸方向に電流を流した場合についてそれぞれ行う。測定はいずれの軸方向も直流 4 端子法で行う。試料の抵抗が 10  $\Omega$  程度までは定電流測定を、それ以上は定電圧測定を行う。温度は氷点、液体窒素と液体ヘリウムの沸点で較正された金鉄-クロメル熱電対を用いる。温度範囲は 4.2 K から室温までである。試料につける電極は 800 K の焼き付け金ペーストを用いる。



## —第3章—

### 常伝導状態における $c$ 軸光学応答

この章では、主に高温超伝導体の $c$ 軸方向のキャリアダイナミクスがどのようなものであるのか光学応答から見てゆく。

#### 3.1 序

常伝導状態での $\text{CuO}_2$ 面内と $c$ 軸方向の輸送現象の異方性が、高温超伝導体の電子状態の特長付けているものの1つである。当初、 $c$ 軸方向の物性はそれ程注目を集めなかったように見えた。しかし、大型・良質の単結晶が得られるようになると、 $c$ 軸方向の物性の特異性が明らかになってきた。実験的側面の理解が進むにつれて、理論的研究も数多くなされるようになってきた。後で見るようにほとんどのモデルで、 $c$ 軸方向のキャリアダイナミクスは面内の電子状態の様子を強く反映している。従って、 $c$ 軸方向の物性を調べることは、高温超伝導発現の舞台となる $\text{CuO}_2$ 面の状態を間接的に調べることになる。また、理論の中には高温超伝導現象そのものと $c$ 軸方向のキャリアダイナミクスを関連付けるものもある<sup>1</sup>。こうして、現在では $c$ 軸方向の物性も面内のものと同様に重要な意味を持ってきている。

また常伝導状態の異方性自体興味深いテーマであるが、この異方性は次章で見るように超伝導状態にも影響を与えている。超伝導状態をよりよく理解するためにも、その前提となる常伝導状態を理解しなければならない。

#### 3.2 実験結果

以下に、本研究で行われたLa系における常伝導状態での反射率スペクトルの測定結果を示す。

<sup>1</sup>P.W.Anderson, Science 268, 1154 (1995).



### 3.2.1 c軸光学応答と面内光学応答

まず初めに、La系のc軸偏光の反射率スペクトルの測定結果の全体像を図3.1に示す。同時に比較のために面内偏光の測定結果も示す。

### 3.2.2 高エネルギー領域

高エネルギー領域を見ると、c軸偏光の光学応答の面内偏光との相違がはっきりする。両偏光とも価電子帯からの励起により4 eV付近から高エネルギーに向けて反射率の上昇が見られる。偏光方向によるスペクトルの違いは励起に關する軌道の対称性に起因すると考えられる。

$\text{La}_2\text{CuO}_4$ は価電子帯の酸素の $p_{x,y}$ バンドと伝導帯の銅の $d_{x^2-y^2}$ 軌道からなる上部ハバードバンド( $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$  UHB)の間にギャップの開いたCT絶縁体である。軌道の対称性からCTギャップを越えた励起は面内偏光で双極子活性である。これに対応して面内偏光のスペクトルでは $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ で2 eV付近にCTギャップ励起- $\text{O}2p_{x,y} \rightarrow \text{Cu}3d_{x^2-y^2}$  UHB-による構造が見える。この構造はSr置換によって小さくなり、それに代わって1 eV以下の低エネルギー側にプラズマエッジが出現する。また、CTギャップ励起による構造がなくなると同時に1.2 eVと2.5 eV付近に2つの弱いピークが現れる。Sr置換が進むと2.5 eV付近の構造は消えてゆくが、1.2 eV付近のものは $x = 0.30$ まではっきりと残っている。このピークの起源は不明である。

同じ $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ でもc軸偏光の反射率スペクトルでは価電子帯からの励起が始まるまで特に構造は見られない。これは $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ではCuイオンは $3d^9$ の状態にあり、空いている状態は $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$  UHBであるためである。このためc軸偏光でのバンド間遷移のはじまりは面内偏光に比べてかなり高エネルギーに位置する。c軸偏光ではドーピングによって2.5 eV付近にエッジが現れてくる。これは $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ と $\text{O}2p_z$ に關した遷移と考えられる。

両偏光の違いは、Sr置換によって現れてくる構造のエネルギースケールの違いに見られる。

### 3.2.3 低エネルギー領域

低エネルギー側の拡大図を、図3.2に示す。c軸偏光の反射率スペクトルでは遠赤外領域でどの組成でも光学フォノンの構造が支配的であり、絶縁体的である。この領域では $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 以外の組成で面内偏光の反射率スペクトルが金属的で高い反射率を示すのとは対照的である。このように電気伝導で知られていた異方性が光学応答にも見られている。

c軸偏光の反射率スペクトルのキャリアドーピングによる変化は、面内偏光ほど急激ではない。また、その変化も小さい。xが大きくなるとフォノンの見られる領域で、フォノンの間の隙みが埋まりフォノンの構造が鈍ってくるなど電子系の影響が現れる。 $x \geq 0.18$ になると最低エネルギー側で金属的な反射率の立ち上がりが見られる。

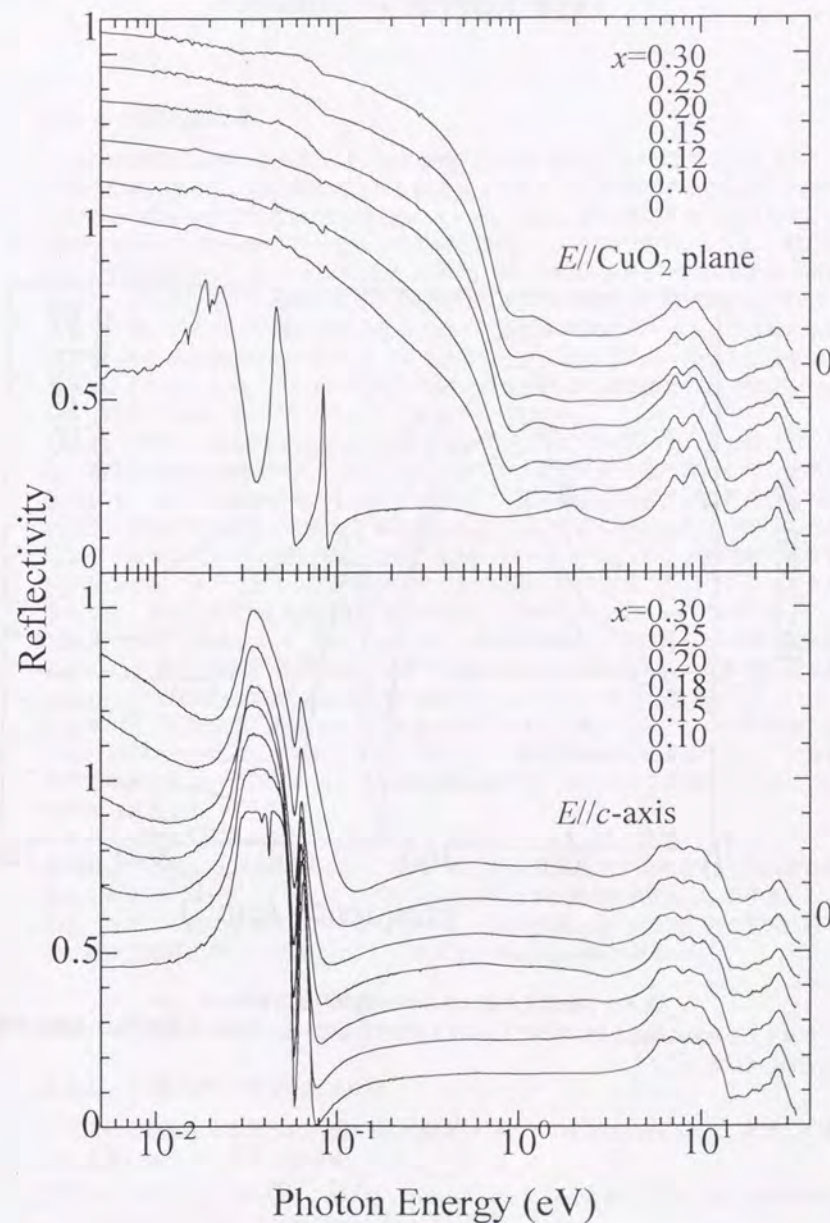


図 3.1: La系の反射率スペクトル

上は面内偏光、下はc軸偏光の反射率スペクトル。見易くするために組成ごとにスペクトルを0.1ずつずらしてある。



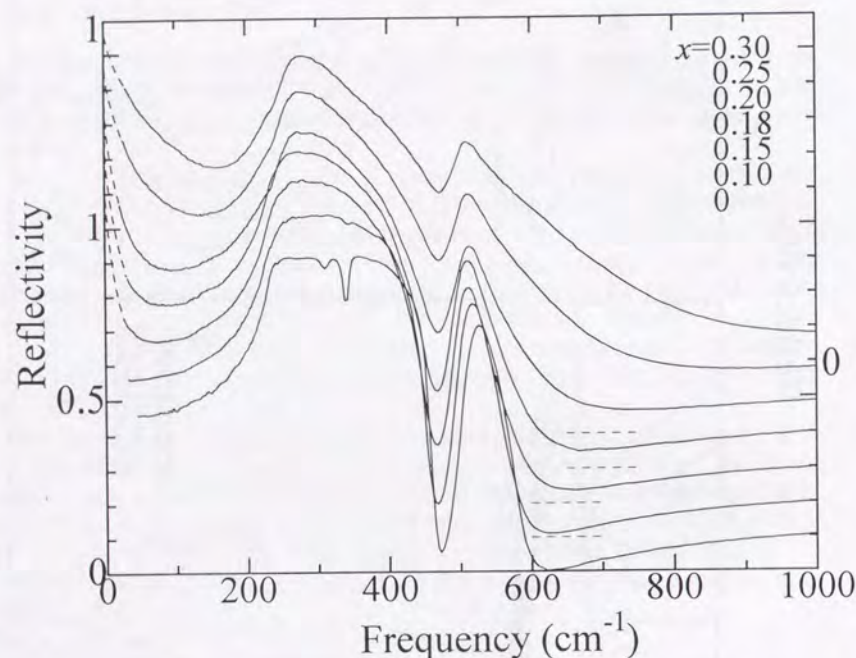


図 3.2: c軸偏光の低エネルギー側での反射率スペクトル  
見易くするために組成ごとにスペクトルを0.1ずつずらしてある。最低エネルギー側の破線は外挿を示している。

### 3.2.4 電気抵抗率

図3.3に電気抵抗率の組成変化をc軸と面内の各伝導方向についてプロットする<sup>2</sup>。

面内伝導を見ると、超伝導組成である  $0.10 \leq x \leq 0.20$  では抵抗率がほぼ温度に比例するいわゆる“T-linear”な温度依存性が見られている。また、超伝導によって隠されているが室温付近からのT-linearの  $T = 0$  Kへの外挿はほぼ  $\rho = 0$   $\Omega\text{cm}$  である。しかし、超伝導組成でも低濃度側の  $x = 0.10, 0.12$  では50 K以下、超伝導転移直上までの温度領域で電気抵抗率のT-linearな低下に過減が見られ残留抵抗的な寄与が現れる。抵抗率の絶対値はキャリアドーピングと共に単調に小さくなってゆく。正常金属組成 ( $x = 0.30$ ) では電気抵抗率はT-linearな温度依存性を示さず、1よりも大きな値に乗っている。低温では残留抵抗的な傾向を示しはじめる。どの組成も面内方向の電気抵抗率の絶対値は室温で数百  $\mu\Omega\text{cm}$  であり、通常の金属と比べるとかなり大きな値を持っている。

一方、c軸方向の伝導を見るとどの組成も面内方向と比べて2桁以上大きな値となっている。温度依存性も低濃度側 ( $x < 0.15$ ) では、面内方向と全く逆の振る舞いを示し低温で温度の低下とともに抵抗率が增大している。ドーピングの進んだ組成では抵抗率は面内方向と同様に温度が下がるとともに低下する傾向を示すが、その  $T = 0$  Kへの外挿は面内方向に比べてはるかに大きな値を持つ。正常金属組成 ( $x = 0.30$ ) に入ると、抵抗率の温度依存性は面内と同じように1より大きな温度のべきに従うようになる。このべきの大きさを見積もると、室温から20 Kまでの広い範囲で面内・c軸両方向とも  $\rho \propto T^{1.4}$  となる。

La系に特有の現象として、高温正方(HTT)相から低温斜方(LTO)相への構造相転移がある<sup>3</sup>。この構造相転移の効果は面内伝導では電気抵抗率の温度依存性が僅かに変わる程度であるが、c軸伝導では抵抗率曲線の折れ曲がりとなってはっきりと観測される。しかし、抵抗率で見て折れ曲がる程度であり、温度を上げ下げした時のヒステリシスも観測されないほど小さい。また、後で見るように光学応答では構造相転移の効果はフォノンの分裂に現れる程度である。これらのことから構造相転移が電子系に与える影響は小さいと考え、以下では無視する。

ここで、電気抵抗率の異方性を考える上で有用なプロット  $\rho_c/\rho_{ab}$  (図3.4) を行っておく。超伝導組成では比  $\rho_c/\rho_{ab}$  は低温に向けて増大する。特に低濃度側では増大の仕方は発散的であると言える。キャリアドーピングが進むと室温付近での異方性の比  $\rho_c/\rho_{ab}$  は小さくなってゆき、低温での比の増加も小さくなってゆく。正常金属組成 ( $x = 0.30$ ) では電気抵抗率の比は温度に依存しない一定値になり、その大きさは  $\rho_c/\rho_{ab} = 80$  である。

## 3.3 考察

### 3.3.1 c軸方向でのsum rule

定量的な議論をするために、図3.5に反射率スペクトルをKramers-Kronig変換して得られた光学伝導度スペクトルを示す。

<sup>2</sup>これらの結果は先の報告とよく一致する[Y. Nakamura and S. Uchida, Phys. Rev. B47, 8369 (1993).]

<sup>3</sup>S. Kanbe et al, Physica (Amsterdam) 160C, 243 (1989).



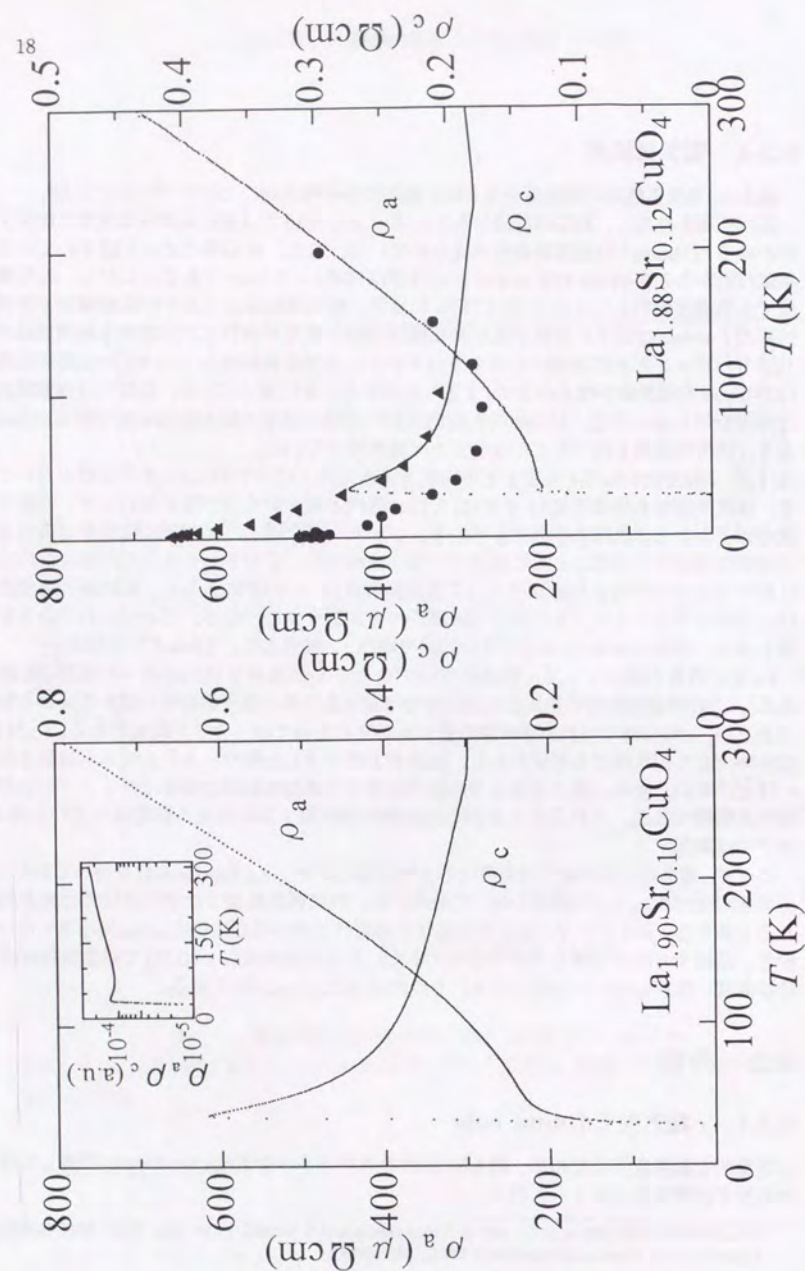


図 3.3: (a) 電気抵抗率の異方性と組成変化  
 $x = 0.10$  と  $x = 0.12$  の電気抵抗率。  $x = 0.10$  の inset は抵抗率の積  $\rho_{ab} \cdot \rho_c$ 。  $x = 0.12$  の丸と三角の点は  $60 \text{ T} (H \parallel c)$  の磁場下で超伝導を破壊した時の抵抗率。

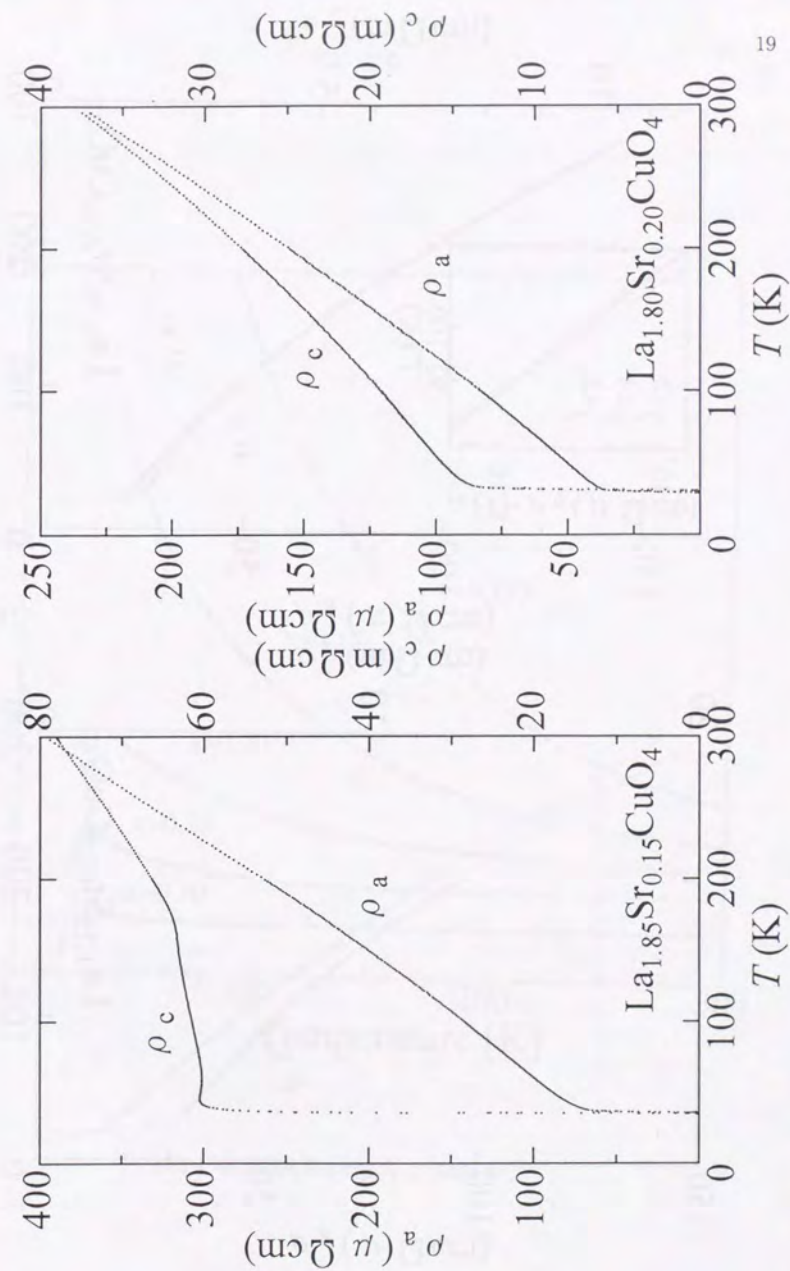


図 3.3: (b) 電気抵抗率の異方性と組成変化  
 $x = 0.15$  と  $x = 0.20$  の電気抵抗率。



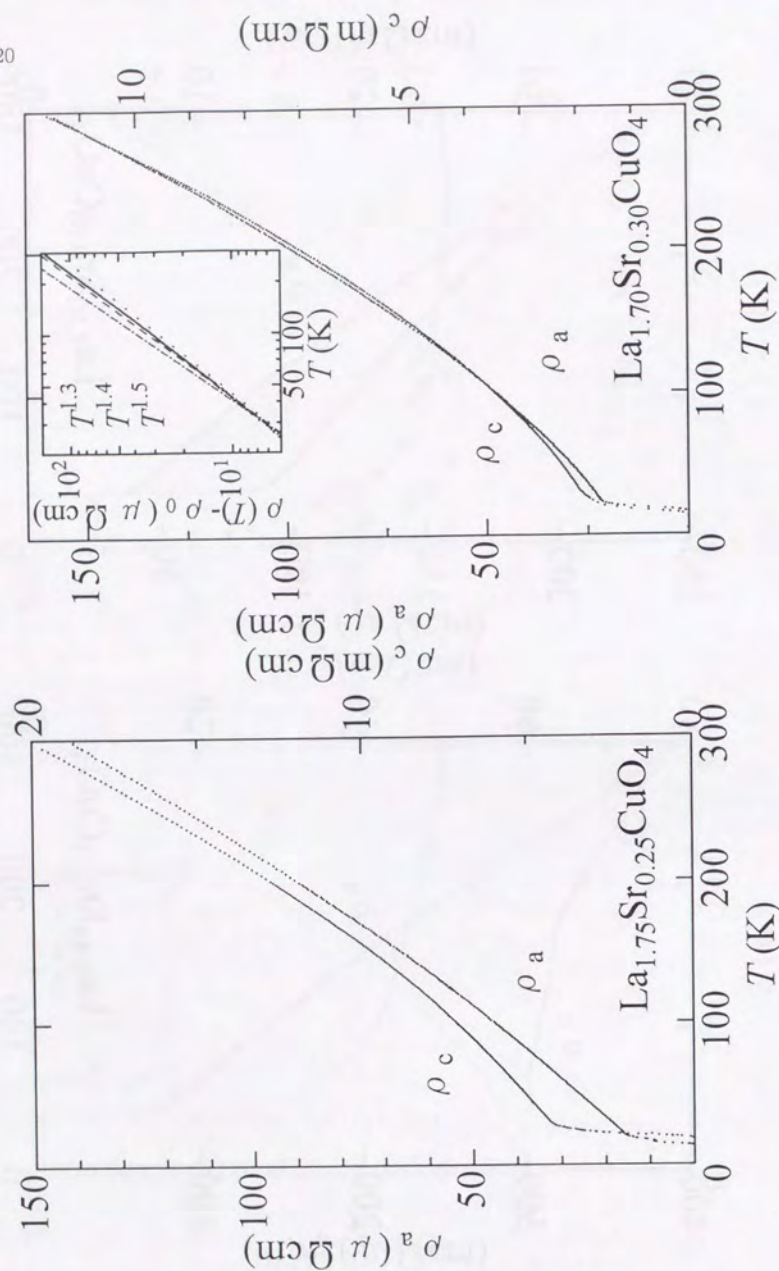


図 3.3: (c) 電気抵抗率の異方性と組成変化

$x = 0.25$  と  $x = 0.30$  の電気抵抗率。  $x = 0.30$  の inset は温度依存性のべきを見るための log-log プロット。

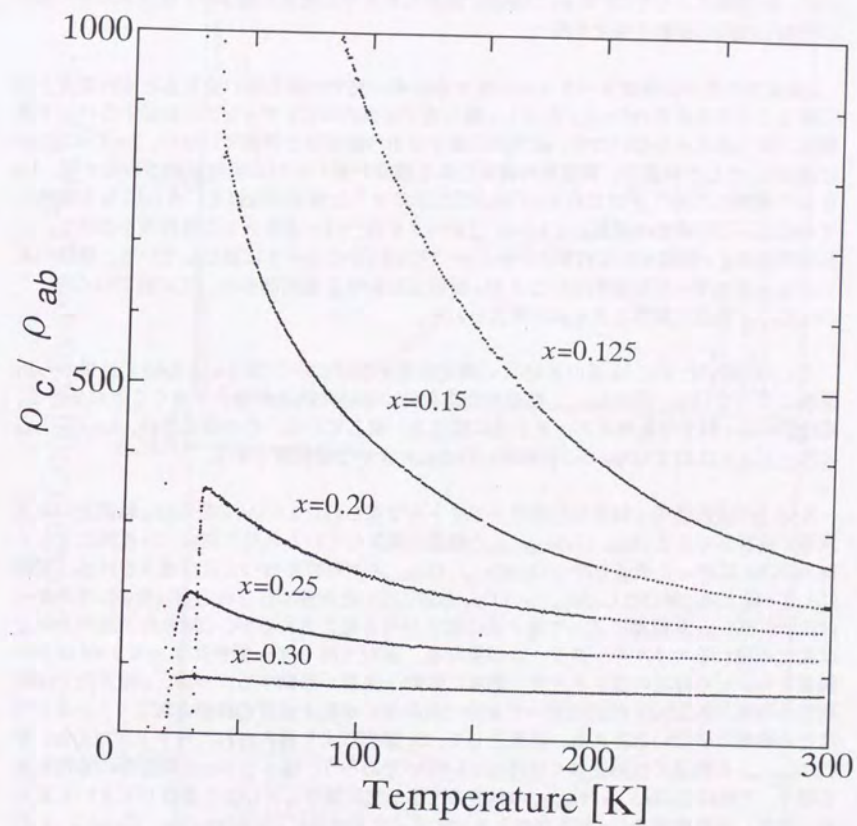


図 3.4: 電気抵抗率の比  $\rho_c/\rho_{ab}$  の組成変化



母物質である  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  の面内偏光の光学伝導度スペクトルの最も重要な構造はCTギャップによる吸収帯である。Sr置換によりCTギャップ以上の振動子強度が低エネルギー側に移動してゆく。このとき光学伝導度の総和則により移動の前後での振動子強度は保存される。Sr置換によってCTギャップ励起に關係した光学伝導度の減少分と低エネルギー側での増加分は同じ振動子強度を持つ。

c軸偏光の光学伝導度スペクトルの高エネルギー側での振る舞いを見ると面内偏光と同じ様なことが言える(図3.5)。ただしc軸方向では面内のCTギャップに対応するバンド間遷移がはっきりとしないので、総和則の様子は面内偏光ほど明確ではない。 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  では図3.5に示した範囲で、真空紫外領域にある遷移の裾の部分の吸収だけが存在する。LaをSrで置換してゆくとはじめ3 eV付近にこぶのような構造が現れる。さらにSrを置換してゆくと、この構造は成長して2.5 eVにピークを持つはっきりとした吸収帯を形成する。これは先に見たc軸偏光の反射率スペクトルでの2.5 eVのエッジに対応している。構造の見えるエネルギーが比較的低いことやc軸偏光における選択則から、この吸収は  $\text{O}2p_z$  と  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  軌道に關係したものと考えられる。

ここで比較のためにLa系のXASでの測定結果を挙げておく(図3.6)。XASの結果からSr置換によって  $\text{O}2p_z$ 、 $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  軌道の性格を持つ空いた軌道が増えてゆくことが分かる。定性的にはc軸光学伝導度スペクトルの変化と一致している。その増え方は、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$  に比べて  $x=0.30$  で  $\text{O}2p_z$  が2倍程度、 $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  が3倍程度である。

XASとの比較からc軸光学伝導度スペクトルで見られた2.5 eVの吸収はc軸偏光の光で双極子遷移ができる  $\text{O}2p_z$ 、 $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  の軌道に關係していると見て良い。Sr置換によって面内方向に広がった軌道を持つ  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 、 $\text{O}2p_{x,y}$  の対称性を持つ正孔が導入される。同様にしてc軸方向に伸びた  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ 、 $\text{O}2p_z$  軌道に空いた状態が作られるが、そのエネルギーは比較的高い。Sr置換によって電子系に変化が引き起こされるが、c軸方向と面内方向とは変化の現れるエネルギースケールが異なる。面内方向ではSr置換によって2 eV以上の領域から  $\omega=0$  付近の低エネルギー領域に振動子強度が移動する。一方、c軸方向では真空紫外領域から2.5 eV付近にピークを持つ吸収帯に振動子強度の移動が起こり、 $\omega=0$  ではその影響は少ないと言える。結果として、Sr置換により導入されたキャリアは  $\text{O}2p_z$  や  $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  の軌道の性格を強くは持っていないであろう。従ってFermi面近傍の励起を見る限り、それは  $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 、 $\text{O}2p_{x,y}$  の軌道の性格が主に関与していると看做してよいと言える。ただし高濃度側でのc軸方向のキャリアダイナミクスにおいては  $\text{O}2p_z$ 、 $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$  の寄与は重要になってくる可能性が全くないとは言えない。

このような電子状態はLa系の電気抵抗率が面内とc軸方向で異なる一つの原因と考えられる。 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 、 $\text{O}2p_{x,y}$  軌道の波動関数が面内方向に広がっていることによる異方性はバンド計算ですでに取り入れられており、それは有効質量の違いとして記述される。しかし実際の系の異方性は単に有効質量の面内とc軸方向の違いで記述できず、強い意味で2次元的であることが後の節で明らかになる。

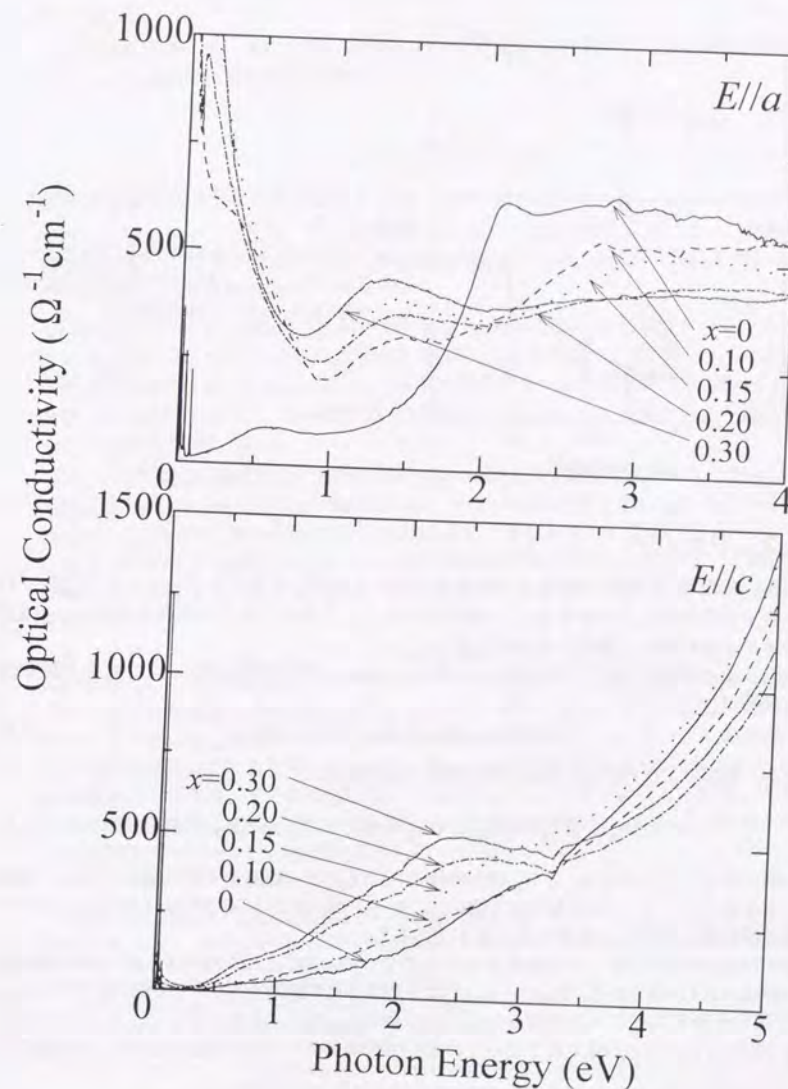


図 3.5: 高エネルギー領域での光学伝導度スペクトルの異方性  
上図は面内偏光、下図はc軸偏光の光学伝導度スペクトル。



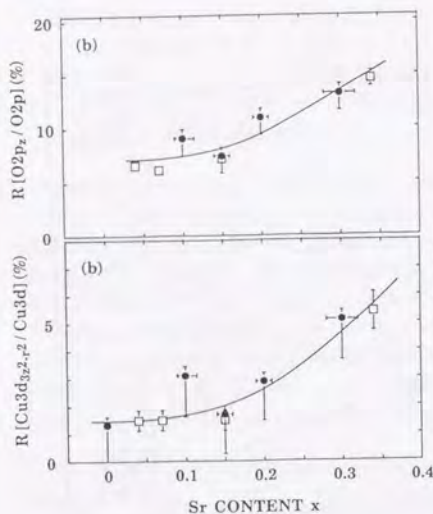


図 3.6: XAS による空いた  $O2p_z$ ,  $Cu3d_{3z^2-r^2}$  軌道の分率  
 $O2p_z$ ,  $Cu3d$  の空いている軌道全体に対する空いている  $O2p_z$ ,  $Cu3d_{3z^2-r^2}$  軌道の割合 [E. Pellegrin *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 3354 (1993).]

### 3.3.2 フォノン

図 3.2 に示したように、c 軸偏光の反射率スペクトルではキャリアドーピングが進んでもはっきりと光学フォノンが見える。c 軸方向のキャリアダイナミクスを考える前に、c 軸方向のフォノンについて簡単にまとめておく。

群論による解析では HTT 相では、La 系は  $I4/mmm$  の対称性を持ち  $\Gamma$  点での格子振動の規約表現は、

$$\Gamma = 2A_{1g} + 4A_{2u} + B_{2u} + 2E_g + 5E_u \quad (3.1)$$

となる。同様に LTO 相では  $Abma$  の対称性で格子振動は、

$$\Gamma = 5A_g + 3B_{1g} + 6B_{2g} + 4B_{3g} + 4A_u + 7B_{1u} + 5B_{2u} + 8B_{3u} \quad (3.2)$$

と分解できる。この中で  $A_{2u}$  と  $B_{1u}$  の対称性を持つものが c 軸偏光で赤外活性となる。音響モードを差し引くと、HTT 相では 3 個の  $A_{2u}$  モードが、また LTO 相では 6 個の  $B_{1u}$  モードが赤外反射率スペクトルに見られるはずである<sup>4</sup>。

図 3.2 の反射率スペクトルは室温のものなので、 $La_2CuO_{4+\delta}$  だけが LTO 相にありそれ以外の組成は HTT 相である。 $La_2CuO_{4+\delta}$  では予想される 6 個の  $B_{1u}$  のうち 4 個が見えている。HTT 相の反射率スペクトルでは  $x = 0.10$  で 3 個の  $A_{2u}$  が全て見られている。 $x > 0.10$  になると 3 個のうち 2 つしか見えなくなっている。反射率スペクトルで見えないモードは振動子

<sup>4</sup>W.H.Weber, C.R.Peters, and E.M.Logothetis, J. Opt. Am. B6, 455 (1989).

強度が弱いことや温度の効果により室温ではスペクトル上は隠されてしまっているものと考えられる。

光学伝導度スペクトルに見る c 軸方向のフォノンは、ほぼ通常の Lorentz 型の形状をしている。より正確には非対称性を取り入れた、

$$\epsilon_{ph} = \frac{\epsilon_{\infty} \omega_{TO} S}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} e^{-i\theta} \quad (3.3)$$

で良く記述できる。ここで、 $\omega_{TO}$  は横波光学フォノンの周波数、 $\gamma$  はフォノンの線幅、 $S$  は振動子強度、 $\epsilon_{\infty}$  は高エネルギーでの誘電関数の実部である。 $\theta$  が非対称性を表わし、 $\theta = 0$  で対称な Lorentzian になる<sup>5</sup>。

c 軸方向のフォノンでは多くの系で非対称な Lorentz 型の光学伝導度スペクトルが見られている。例えば、 $Pb_2Sr_2RCu_3O_8$ <sup>6</sup> では頂点酸素と Cu の伸縮モードで  $\theta \sim 1$  rad という大きな非対称性が得られている。しかし、La 系ではどのモードも非対称性は  $|\theta| < 0.2$  rad でありほとんど対称である。これは非対称性の原因となるフォノンと電子系との相互作用が弱いためであると考えられる。

フォノンの構造の温度変化にも特に異常は認められない (図 3.12, 図 3.13)。 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ <sup>7</sup>,  $YBa_2Cu_4O_8$ <sup>8</sup>,  $Pb_2Sr_2RCu_3O_8$ <sup>9</sup> 等で  $400 \text{ cm}^{-1}$  付近に幅の広くて弱いフォノンが低温で見られるが、La 系ではこれに相当するものは低温まで見られない。この  $400 \text{ cm}^{-1}$  のフォノンは格子力学では赤外活性ではないモードが何等かの理由で見えているという指摘がある<sup>10</sup>。bilayer でしか見えていないことから、 $400 \text{ cm}^{-1}$  のフォノンの存在は結晶構造に依存する可能性がある。

キャリアドーピングによるフォノンの周波数の変化を、図 3.7 に示す。横波光学フォノンの周波数 ( $\omega_{TO}$ ) は光学伝導度スペクトルのピークの位置から、縦波光学フォノン ( $\omega_{LO}$ ) 及びプラズモンの周波数は損失関数 ( $\text{Im}(-1/\epsilon)$ ) のピークの位置からそれぞれ読み取る。キャリアドーピングによる横波光学フォノンの周波数の変化は総じて小さい。その変化は格子定数の変化に対応していると考えられる。一方、一番周波数の高い縦波光学フォノンは Cu-O の伸縮モードであり、その周波数はドーピングによって大きく変化している。それに応じて低周波数側でプラズモンのピークが現れ、高周波数側へ移動してゆく。Cu-O の伸縮モードの変化はプラズモンとの結合によるものである。

<sup>5</sup>普通は Fano 型の式、 $\sigma_1(\omega) = A[(x+q)^2/(1+x^2)]$  を用いる。ここで、 $x = (\omega - \omega_{LO})/\gamma$  である [U.Fano, Phys. Rev. B **124**, 1866 (1961).]。  $q$  が 0 で Lorentzian に近くなる。本文中の式の方が振動子強度との対応が良いので、そちらを用いる。

<sup>6</sup>M.Reedyk *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 15 984 (1994).

<sup>7</sup>C.C.Homes *et al.*, Phys. Rev. Lett. **71**, 1645 (1993).

<sup>8</sup>D.N.Basov *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 3511 (1994).

<sup>9</sup>M.Reedyk *et al.*, Phys. Rev. B **49**, 15 984 (1994).

<sup>10</sup>Homes 等によると zone-boundary の breathing mode が見えているという [C.C.Homes *et al.*, preprint.].



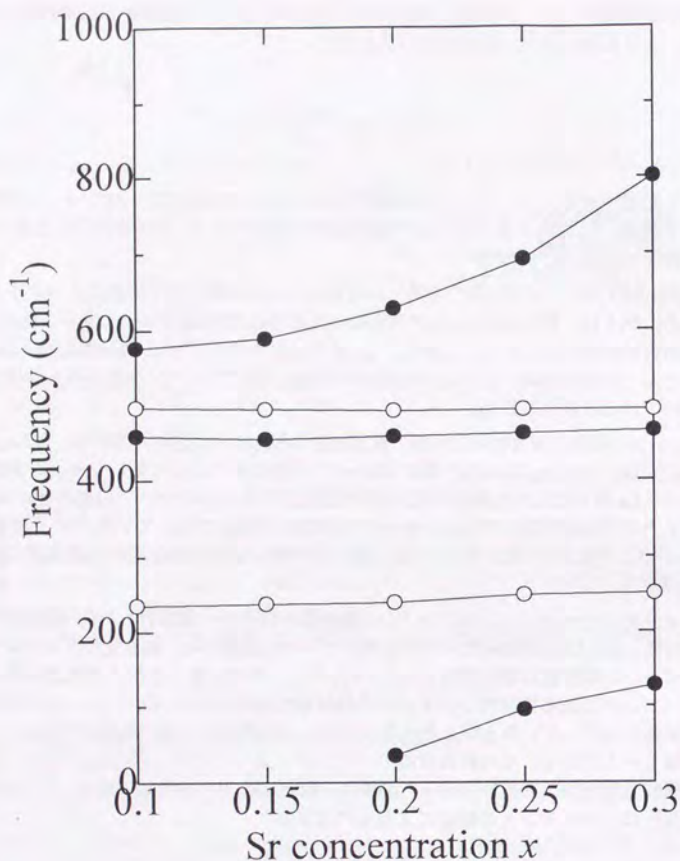


図 3.7: フォノンの周波数のキャリア濃度依存性  
白丸は横波光学フォノン、黒丸は高周波数側の2つが縦波光学フォノン、低周波数のものがプラズモンに対応する。

### 3.3.3 c軸キャリアダイナミクス

この節では、反射率スペクトルに見られる偏光方向による相違が例えば単に遠赤外と近赤外というエネルギースケールの違いであるのか、あるいは根本的に異なるキャリアダイナミクスを意味しているのかを議論する。

まず低エネルギーの極限である輸送現象と合わせて、光学応答に見られる広いエネルギー範囲での面内とc軸方向でのキャリアダイナミクスの異方性を比較する。さらに、超伝導組成 ( $0.10 \leq x \leq 0.20$ ) と正常金属相 ( $x = 0.30$ ) でのキャリアの運動の様子を解析し、最後に総括的な議論を行う。

#### 異方性

電気抵抗率で見られたような面内とc軸方向の伝導における異方性は光学領域とどのような関係があるのかを以下に見てゆく。

先に議論したようにドーピングによる振動子強度の再配分は面内方向と違い非常に高いエネルギー領域で行われている。しかし、低エネルギー側でも変化は見られる。この点を明らかにするために、図3.8に低エネルギー領域での室温のc軸光学伝導度スペクトルのドーピングによる変化を示す。図3.8では電子系の寄与を見るために非常に拡大してある。240  $\text{cm}^{-1}$ と490  $\text{cm}^{-1}$ 付近に横波光学フォノンによる吸収が見えているが、ここで考察する電子系とは関係がないので以下で無視する。

面内方向の光学伝導度は0.3 eV以下のエネルギー領域では大体  $10^3 \sim 10^2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  程度の値を持つのにに対し、図3.8によるとc軸方向では電子系の寄与する光学伝導度が非常に小さい。比較すると、c軸光学伝導度は面内光学伝導度に比べてプロットされた範囲で2桁程度小さいことが分かる。この光学伝導度の異方性の大きさは電気抵抗率の異方性の大きさと同程度である。このことは面内とc軸方向の異方性は  $\omega = 0$  のみに限られたことではなく、広いエネルギー範囲に渡っていることを示している。低濃度側ではc軸光学伝導度スペクトルのエネルギー依存性は全般的に乏しく平坦である。高濃度側にゆくとドーピングと共に  $\omega = 0$  にピークを持つDrude的な様相を呈してき、正常金属相の  $x = 0.30$  でははっきりとしたDrudeピークが定義できるようになる。

特に注意すべき点は、各c軸光学伝導度の測定された最低エネルギーでの値が電気抵抗率から求めた  $\sigma_c(0)$  とほぼ一致することである。これは電気抵抗率に見られる大きな異方性  $\rho_c/\rho_{ab}$  や  $\rho_c$  の半導体な温度依存性がc軸方向での弱局在<sup>11</sup>やフォノンによるself-trapped polaronの形成によるものでないことを示している。ただしこれらの効果については室温という温度が高過ぎるという可能性もあるので、後で低温での測定結果と合わせて再び考察する。

c軸方向の光学伝導度は面内方向と同様にドーピングによって増加してゆく。しかしその増加の組成依存性は面内方向と明らかに違う。ドーピングによる光学伝導度の組成変化を議論する上では、それを適当なエネルギーまで積分した有効電子数  $N_{\text{eff}}$  を用いるのが都合がよい。この時間問題となるのがどのエネルギーまでの振動子強度を数えるかという点であ

<sup>11</sup>G.Kotliar et al., Europhys. Lett.15, 655 (1991).



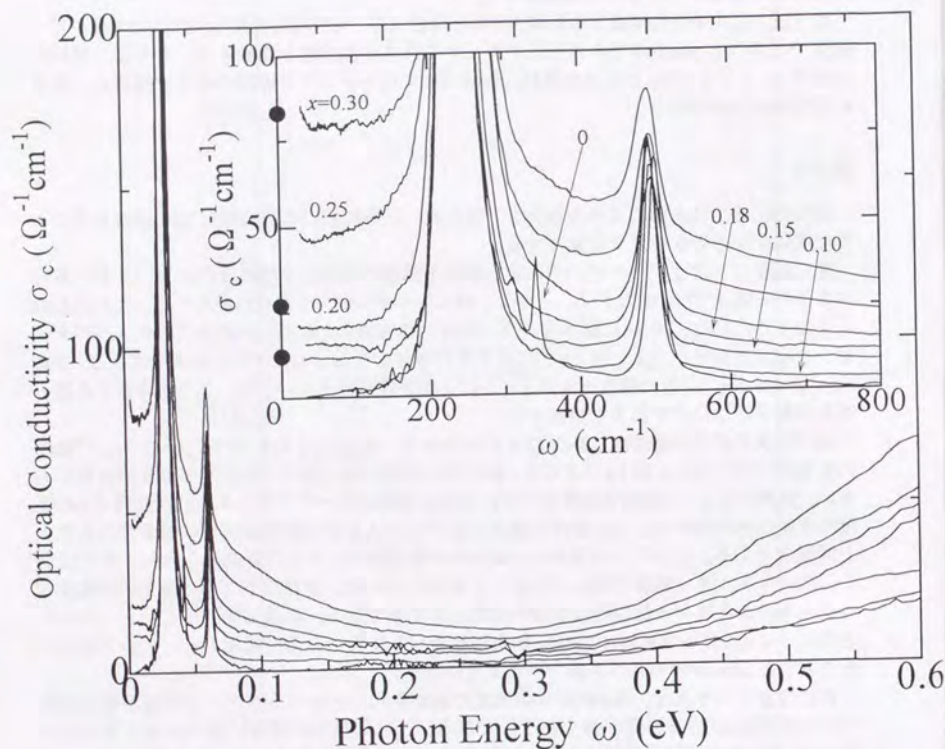


図 3.8: c 軸偏光での低エネルギーでの光学伝導度スペクトル  
組成は光学伝導度の大きい方から順に  $x = 0.30, 0.25, 0.20, 0.18, 0.15, 0.10, 0$  である。inset は最低エネルギー側での拡大図。黒丸は電気抵抗率から見積もった  $\sigma_c(0)$  で、組成は上から順に  $x = 0.30, 0.20, 0.15$  である。

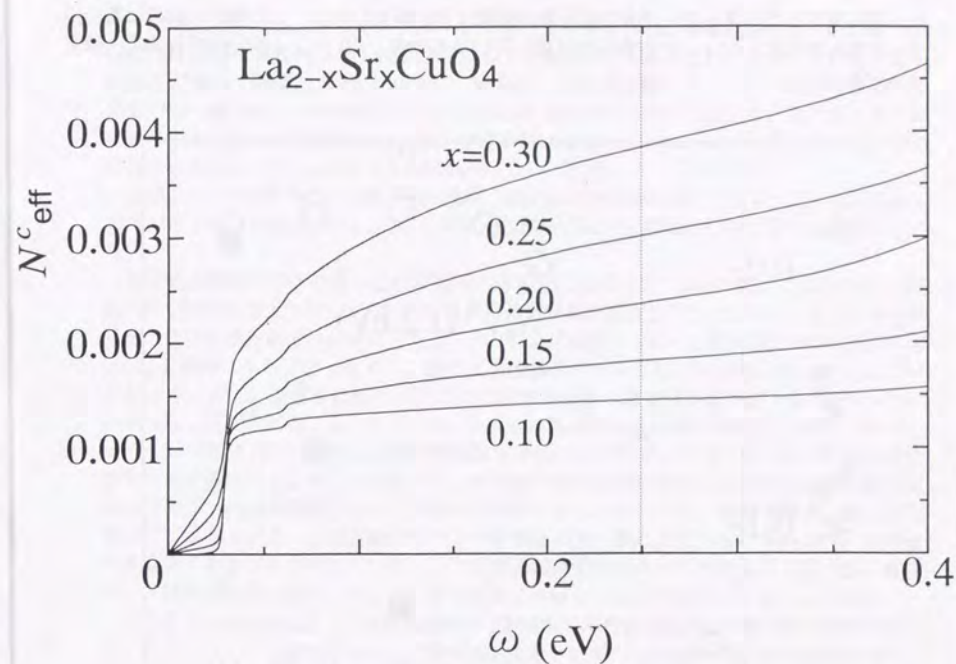


図 3.9: c 軸偏光での低エネルギーにおける有効電子数のエネルギー依存性

る。いま輸送現象などのバンド内励起を議論しているので、有効電子数に数えるものは低エネルギー励起が関与しているものだけにしなければならない。

面内方向はドーピングにより CTギャップがつぶれ、CTギャップ励起に対応していた振動子強度が2 eV以上のエネルギー領域から低エネルギー側に移動してくる。従ってこのエネルギーを積分の上限とすればよい。実際にはより高エネルギーに位置するバンド間遷移の作る吸収の裾の部分と重なっているため、これを除くために1.2 eVを積分の上限とるのが妥当である。一方、c軸方向では光学伝導度スペクトルは0.3 eV付近にくぼみを持ち、それ以上でバンド間遷移によって考えられる吸収の立上りが見られる。従って  $\omega = 0$  から0.25 eV付近までが、低エネルギー励起に関連した光学伝導度に対応していると考えられる。図3.9にc軸方向の有効電子数のエネルギー依存性を示す。光学伝導度スペクトルで見られたくぼみに対応して0.25 eV付近にやや変化の緩やかな部分が見られ、この値を低エネルギー励起に關与する有効電子数にとればよいことが分かる。ただしフォノンによる吸



収に対応したエネルギーで有効電子数の曲線に飛びが見られる。この飛びの部分は電子系の寄与ではなくフォノンの寄与を反映しているので差し引いて、c軸方向の有効電子数とする。

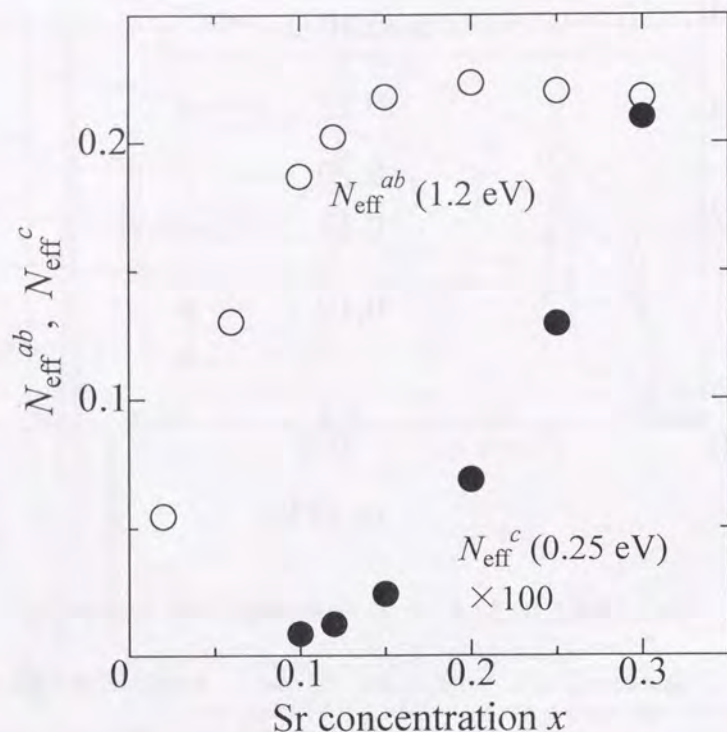


図 3.10: 低エネルギー励起に関与する有効電子数の異方性

このようにして求めた面内とc軸方向の低エネルギーに関与する有効電子数の組成依存性を図3.10に示す。まず、面内有効電子数( $N_{\text{eff}}^{\text{ab}}$ )の組成変化を考える。面内方向では、光学伝導度スペクトルに見られたようにドーピングによって急速にCTギャップがつぶれてゆく。これに対応してCTギャップのエネルギー2 eV以上に存在した振動子強度が低エネルギー側に急速に移ってくる。この変化が面内有効電子数の低濃度側 $x < 0.15$ での急激な立

上に見られている。ドーピングが十分に進むと振動子強度の移動は終わり、有効電子数の変化は飽和する傾向を示す。これに対してc軸有効電子数( $N_{\text{eff}}^{\text{c}}$ )は、まずその値が光学伝導度の場合と同様に2桁以上小さい。さらに、有効電子数のドーピング依存性は面内の場合と全く異なる。c軸有効電子数はドーピング量 $x$ のべき形で立上る。面内有効電子数が飽和するような高濃度側でもc軸有効電子数は増加している。この組成依存性は全体的に見ると $N_{\text{eff}}^{\text{c}} \propto x^\alpha$  ( $\alpha \sim 3$ )のような関数形になっている。

このようなc軸方向の有効電子数の急激な組成依存性は他の系でも見られている。Nyhus等の測定では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ で $x$ と共に指数関数的に $N_{\text{eff}}^{\text{c}}$ が増えてゆく様子を観測している<sup>12</sup>。

有効電子数はその名の通り励起に関与する実効的な電子数であるから、これは面内-c軸異方性を議論する上で役に立つ。図3.11に有効電子数の比 $N_{\text{eff}}^{\text{ab}}/N_{\text{eff}}^{\text{c}}$ をプロットする。有効電子数の比は低濃度側では非常に大きく、ドーピングが進むに従って電気抵抗率の異方性の比 $\rho_{\text{c}}/\rho_{\text{ab}}$ と同様に小さくなってゆく。特に正常金属相の $x = 0.30$ では $N_{\text{eff}}^{\text{ab}}/N_{\text{eff}}^{\text{c}} \sim \rho_{\text{c}}/\rho_{\text{ab}} \sim 10^2$ となっていることは注目に値する。これは電気抵抗率の異方性がある有効電子数 $N_{\text{eff}} \propto n/m^*$ の異方性で説明されること、すなわち、3次元の異方的金属状態の可能性を示唆している。 $x = 0.30$ で異方的3次元金属状態の可能性が示唆されたので、同じく異方的3次元金属状態を予言するバンド計算との比較する。有効電子数は金属の場合にはプラズマ周波数に関係しており、バンド理論によって理論的に計算することができる。その結果を、図3.11に重ねてプロットする。低濃度側ではバンド計算との不一致は甚だしく、単純なバンド描像が不適切であることを示している。ところが高濃度側にゆくにしながら $N_{\text{eff}}^{\text{ab}}/N_{\text{eff}}^{\text{c}}$ の値はバンド計算の結果に近づいてゆく、正常金属相の $x = 0.30$ では同じオーダーとなる。

このように超伝導組成と正常金属組成では電気抵抗率や有効電子数の異方性の様相が異なる。そこで以下では超伝導組成と正常金属組成を分けて、光学応答の温度変化を見てゆく。

#### 超伝導組成

図3.12にc軸偏光での反射率スペクトルの温度変化を代表的な組成について示す。 $x = 0.10, 0.15$ では低温にするとLTO相になるため反射率スペクトルにフォノンが新たに見られるようになる。また温度を下げてゆくにしながらフォノンの構造が鋭くなっている。高濃度側の組成では温度の低下と共にc軸反射率スペクトルは大きく変化している。最低エネルギー側での金属的な反射率の立ち上がりも低温にゆくほどはっきりしてくる。高濃度側でのこのような振る舞いは電子系の変化に起因している。この点は光学伝導度スペクトルでより明確になる。

図3.13に図3.12の組成でのc軸光学伝導度スペクトルの温度変化を示す。各組成とも温度を下げてゆくにしながら、横波光学フォノンのピークは鋭くなってゆく。また、低温でLTO相の存在する組成では $135 \text{ cm}^{-1}$ と $314 \text{ cm}^{-1}$ と $350 \text{ cm}^{-1}$ に新たな光学フォノンが出現する。

電子系の寄与に注目する。c軸方向の温度が下がると共に増加する電気抵抗率の機構に

<sup>12</sup>P.Nyhus et al., Phys. Rev. B50, 13 898 (1994); S.L.Cooper and K.E.Gray, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, edited by D.M.Ginsberg, (World Scientific, Singapore, 1994), p.93.



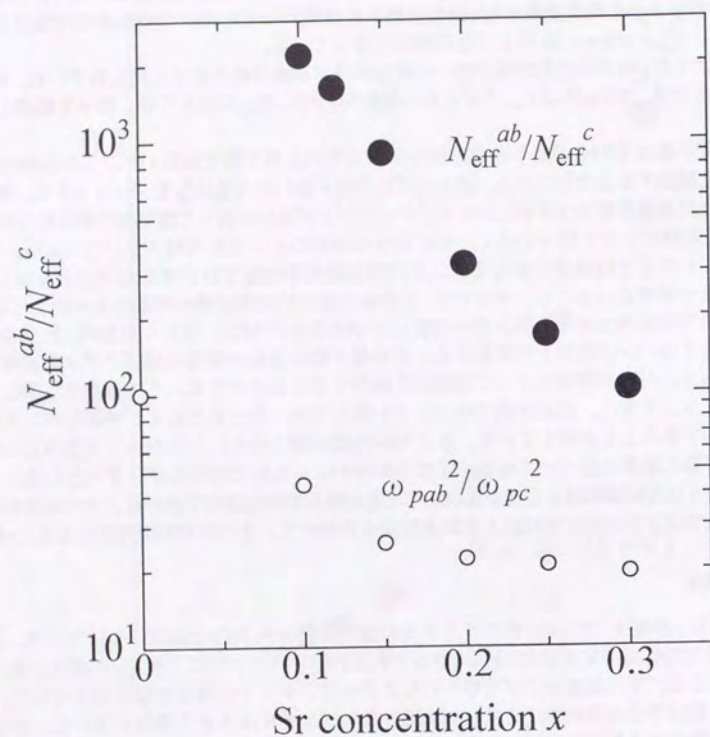


図 3.11: 有効電子数の比  $N_{\text{eff}}^{ab}/N_{\text{eff}}^c$  の組成変化  
 $\omega_{pab}^2/\omega_{pc}^2$  は、バンド計算による [P.B.Allen and W.E.Pickett, Phys. Rev. B37, 7482 (1988).]。

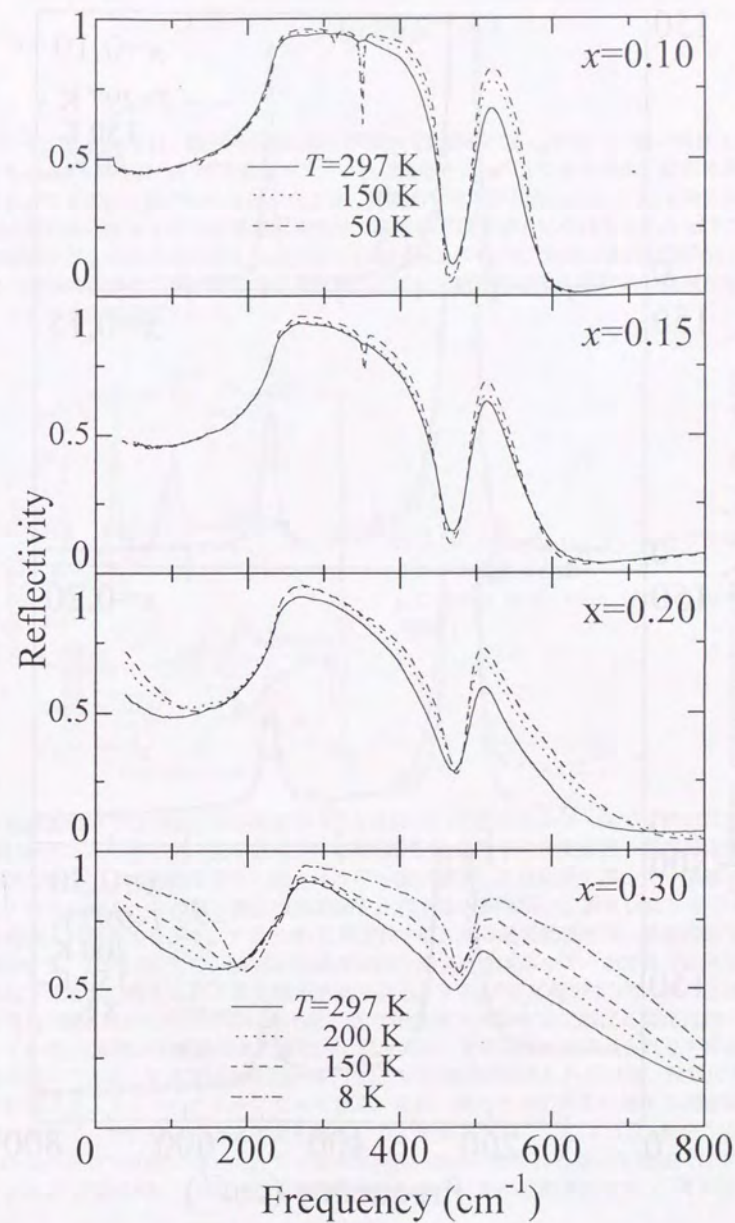


図 3.12: c軸偏光の反射率スペクトルの温度変化



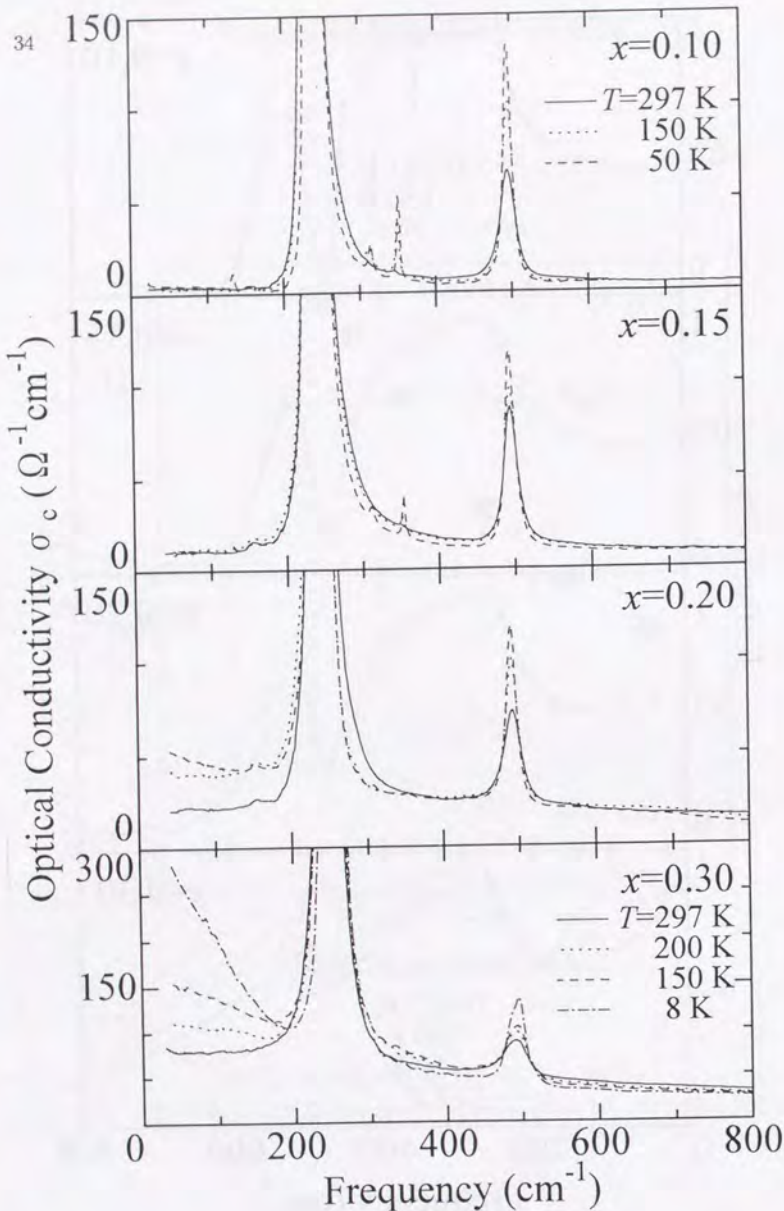


図 3.13:  $c$  軸光学伝導度スペクトルの温度変化

ついて、Kotliar 等は  $c$  軸方向の局在長  $l_c$  が面内方向の局在長  $l_{ab}$  に比べて短い場合  $l_c \ll l_{ab}$  の Anderson 局在について考察した<sup>13</sup>。それによると  $l_c \ll l_{ab}$  であるため、面内の局在が起こるよりも前に  $c$  軸方向の局在が起こり、異方的な局在が見られるという。 $c$  軸方向の電気抵抗率が負の傾きを持つ低濃度組成では、温度を下げてゆくにつれて 0.1 eV 以下で  $c$  軸光学伝導度が全体的に低く抑えられてゆく (図 4.3 の  $x = 0.13$ )。局在であれば変化は  $\omega = 0$  付近に限られるので、異方的な局在を持つために  $c$  軸方向で先に弱局在の効果が現れるというシナリオは否定される。

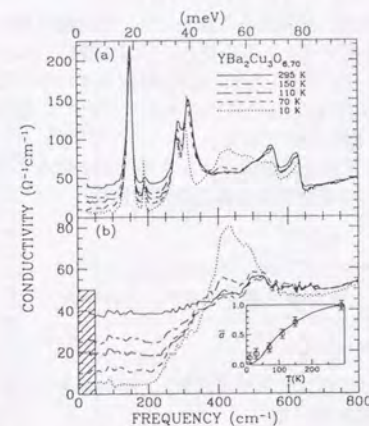


図 3.14:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  の  $c$  軸光学伝導度スペクトルの温度依存性  
[C.C.Homes *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71, 1645 (1993).]

低濃度組成では  $c$  軸光学伝導度スペクトルにおいて低エネルギー側で全体的に光学伝導度が抑えられてゆくが、光学伝導度には総和則があるため自由に振動子強度が消失してよい訳ではない。総和則により、低エネルギー側で減少した分は高エネルギー領域に移動すると考えられる。この振る舞いは他の系と比較すると興味深い。図 3.14 に Y 系の  $c$  軸光学伝導度スペクトルを示す。Y 系の 60 K 相では  $c$  軸方向の電気抵抗率は、温度の低下と共に増加する。これに応じて、La 系の低濃度組成と同様に低エネルギー側で光学伝導度が温度の低下とともに抑えられてゆく様子が見られる。Y 系の 60 K 相の方が La 系の低濃度組成よりも  $c$  軸方向の抵抗率が低いために、光学伝導度スペクトルにおける変化ははっきりとしている。La 系の低濃度組成と決定的に違うのは、光学伝導度が抑えられるエネルギー領域の違いである。Y 系では  $300 \text{ cm}^{-1}$  以下の光学伝導度が抑えられてゆき、励起にギャップが存在するようなスペクトルになってゆく。なお、減った分の光学伝導度は測定範囲外の高エネルギー側に移動すると考えられている。Homes 等は、このような  $c$  軸光学伝導度の  $300 \text{ cm}^{-1}$  以下の抑圧と Cu(2) サイトの Knight shift に見られる減少を関連付けている<sup>14</sup>。Y 系の 60 K 相においては面内の電気抵抗率の折れ曲がり観測されており、それと Knight

<sup>13</sup>G.Kotliar *et al.*, Europhys. Lett. 15, 655 (1991).

<sup>14</sup>C.C.Homes *et al.*, Phys. Rev. Lett. 71, 1645 (1993).



shiftの振る舞いを関連付ける見方もある<sup>15</sup>。これらの見方はスピン系による散乱機構を重視したものである。この点については後で考察する。

超伝導組成でも高濃度側になると、 $x = 0.20$ では低温でDrude的な $\omega = 0$ にピークを持つ光学伝導度スペクトルが得られる。c軸方向の電気抵抗率の温度依存性も金属的な正の傾きを持つ。しかし $T_c$ 直上のc軸光学伝導度スペクトルは単純なDrude模型の予測 $\sigma \propto \omega^{-2}$ よりは緩やかなエネルギー依存性を持ち高エネルギーまで裾を引いている。

#### 正常金属組成

$x = 0.30$ になると電気伝導は面内・c軸方向共に金属的な伝導を示す。電気抵抗率の温度依存性は共に $T^{-1.4}$ である。c軸方向の光学伝導度スペクトルを見ると室温で既にDrude的なピークが見られているが、低温ではさらにはっきりとしたピークを形作っている。しかしc軸光学伝導度スペクトルは特に低温側で単純なDrudeの式から大きくずれて、超伝導組成の高濃度側と同様にDrudeの予測より長く裾を引いている。

ここで、超伝導組成高濃度側の $x = 0.20$ と正常金属組成の $x = 0.30$ でのc軸方向の光学応答をgeneralized Drude模型で解析する。この模型では金属の誘電関数を、

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^*(\omega)^2}{\omega[\omega + i\gamma^*(\omega)]} \quad (3.4)$$

と仮定し、有効質量と緩和時間をエネルギーに依存する量とする<sup>16</sup>。このとき、

$$m^*(\omega)/m_b = \omega_p^2/\omega_p^*(\omega)^2 \quad (3.5)$$

となる( $m^*$ は有効質量、 $m_b$ はバンド質量、 $\omega_p$ は裸のプラズマ周波数)。反射率スペクトルからKramers-Kronig変換して得られた誘電関数を用いて

$$\gamma^*(\omega) = \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_\infty - \epsilon_1(\omega)} \quad (3.6)$$

$$1 + \lambda(\omega) = \frac{m^*(\omega)}{m_b} = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_1(\omega)}{[\epsilon_\infty - \epsilon_1(\omega)]^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (3.7)$$

から緩和時間と有効質量の $\omega$ 依存性が求まる<sup>17</sup>。

物理的にはキャリアの運動が光学不活性な励起—例えば電荷の揺らぎ、スピンの揺らぎ—と結合しているような描像に対応する。低周波数では光学不活性な励起と仮想的に結合するため有効質量は重くなるが、高周波数では励起が追従できなくなり有効質量はバンド質量に近づく。また高エネルギーでは光学不活性な励起のために非弾性散乱を受け、緩和時間は短くなる。このような描像は面内方向の光学伝導度スペクトルを説明するために用いられている。

<sup>15</sup>T. Ito, K. Takenaka, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. 70, 3995 (1993); YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>でも同様の効果が報告されている[B. Bucher *et al.*, Phys. Rev. Lett. 70, 2012 (1993).].

<sup>16</sup>B. C. Webb *et al.*, Phys. Rev. Lett. 57, 1951 (1986).

<sup>17</sup>generalized Drude解析には2つの緩和時間 $\tau^*(\omega)$ と $\tau(\omega)$ が現れる。 $1/\tau^* = \gamma^*$ をrenormalized scattering rateと呼び、 $1/\tau = \gamma^* m^*(\omega)/m_b$ をunrenormalized scattering rateと呼ぶ。電気抵抗率との比較の意味では、renormalized scattering rateの方が適切と思われるのでここでは $1/\tau^*(\omega)$ で議論する。

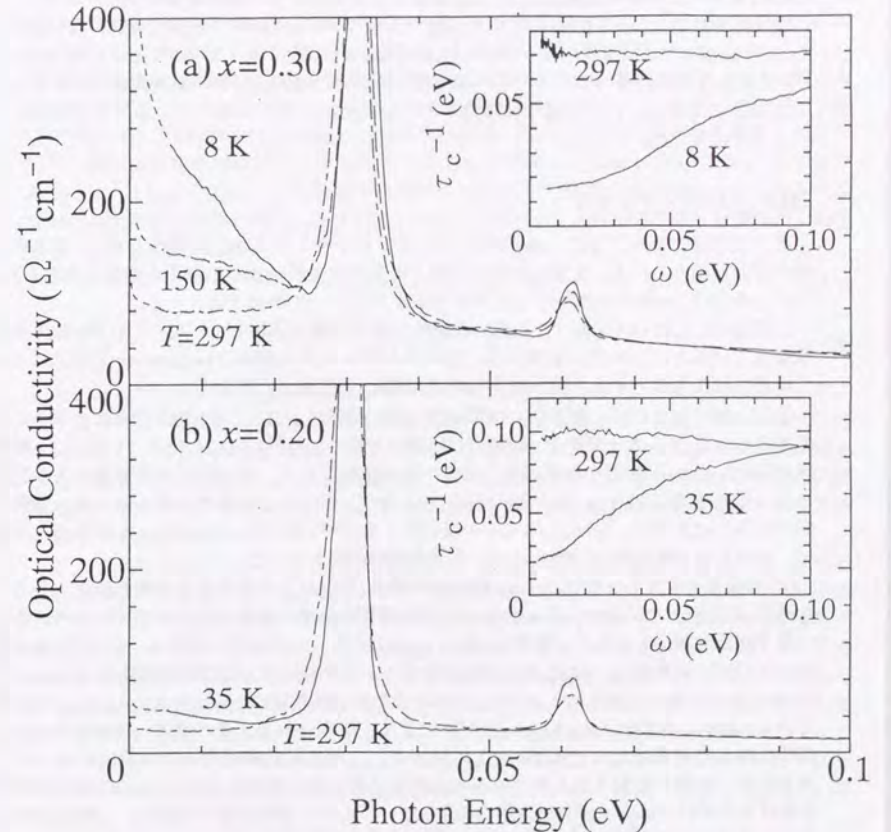


図 3.15: generalized Drude 模型による c 軸光学応答の解析

上図は  $x = 0.30$ 、下図は  $x = 0.20$  の各温度での c 軸光学伝導度スペクトルと緩和時間のエネルギー依存性 (inset)。



generalized Drude 模型による解析を行うには、c軸偏光の誘電関数から光学フォノンの寄与を差し引かなければならない。ここでは誘電関数の実部と虚部からフォノンの寄与を同時に差し引くことをしない。代わりにc軸光学伝導度スペクトルからフォノンの吸収を差し引き、それをKramers-Kronig変換することにより電子系のみ寄与の誘電関数を得ることにする。このとき高エネルギー極限での誘電関数の実部が必要になるが、それはもとの反射率スペクトルをKramers-Kronig変換して求める。この結果を図3.15に示す。

図3.15を見ると、 $x = 0.20$  も  $0.30$  も低温でエネルギー $\omega$ に依存する緩和時間が得られている。その $\omega$ 依存性は低エネルギーで $x = 0.20$  では $\omega$ にほぼ比例しているが、 $x = 0.30$  では $\omega$ の1より大きなべきに乗っている。この相違はc軸方向の電気抵抗率の温度依存性が $x = 0.20$  では温度に比例し、 $x = 0.30$  では温度 $T$ の1より大きなべきに乗っていることと呼応しているように見える。

### c軸キャリアダイナミクス

これまで見てきたように、c軸方向のキャリアダイナミクスは超伝導組成では、明らかに面内方向と違う。一方、正常金属組成では3次元的な金属状態を示唆する結果が得られた。これらを元に、c軸方向のキャリアダイナミクスについて考察する。

出発点として各CuO<sub>2</sub>面で2次元の金属的な電子状態が実現していて、それがc軸方向に積層しているというモデルを考える。各面内のキャリアの運動はBoltzmann方程式によって記述されるものとする。従って平均散乱時間 $\tau_{ab}$ が定義されている。

まず、隣り合うCuO<sub>2</sub>面が弱い面間の飛び移り積分 $t_c$ によって結ばれているとする。この場合 $\tau_{ab}$ と $t_c/\hbar$ の大小関係でc軸方向の伝導は分類される<sup>18</sup>。(i) $\tau_{ab}t_c/\hbar > 1$ の場合、c軸方向にBloch waveが定義され系は異方的な3次元金属になる。異方性は有効質量により記述され、緩和時間は面内、c軸方向共に同じ $\tau$ を持つ。伝導度は面内方向が $ne^2\tau/m_{ab}^*$ 、c軸方向が $ne^2\tau/m_c^*$ となる。(ii) $\tau_{ab}t_c/\hbar < 1$ の場合は、もはやc軸方向にBloch waveは定義されない。このときc軸方向の伝導はいろいろな可能性が考えられる。

(ii)の場合を考える。まず、(ii-a)c軸方向の散乱-散乱により異なる面の間を移動するような過程が存在しない場合。(ii-a-1)面内の緩和時間が非弾性散乱で決められている時。各面の電子状態は縮退しており、状態 $\psi_\alpha(\mathbf{k})$ と $\psi_\beta(\mathbf{k})$ は同じエネルギーを持つ。ここで $\alpha, \beta$ は隣り合うCuO<sub>2</sub>面を表し、 $\mathbf{k}$ は2次元の波数を表す。その時にはc軸方向の運動はcoherentなtunnelingとなる。しかし、 $\tau_{ab}t_c/\hbar < 1$ であるためc軸方向のcoherentなtunnelingは面内でのincoherentな散乱- $\psi_\alpha(\mathbf{k}) \rightarrow \psi_\alpha(\mathbf{k}')$ によって妨害される。その結果、実効的なCuO<sub>2</sub>面間の結合の強さは $t_c' = t_c^2\tau_{ab}/\hbar \ll t_c$ に縮小され、電気抵抗率は大きな異方性を持つことができる。面間を移動するときはcoherentであるが、次に移動するまで多くの非弾性散乱を受けるためにBloch waveの伝播には至らない。しかし電気抵抗率は面内、c軸両方向とも同じ温度依存性を示し $\rho_{ab} \propto \rho_c$ である。また、光学伝導度スペクトルはDrude的なピークを持つことができる。(ii-a-1')このようなモデルでも例えばc軸方向の音響フォノンによって $t_c'$ が動的な変調を受けると考えると、半導体的なc軸方向の伝導を導ける<sup>19</sup>。このとき面

<sup>18</sup>N.F.Mott, *Metal-Insulator Transitions* (2nd Edition) (Taylor & Francis, London, 1990).

<sup>19</sup>N.Kumar and A.M.Jayannavar, *Phys. Rev. B* **45**, 5001 (1992).

間の結合の強さは $t_c' = t_c^2[k_B T / \hbar \omega_D]^\alpha$ となる。ここで、 $\omega_D$ はDebye周波数、 $\alpha$ は電子-格子相互作用の強さに依存する量で1の程度である。(ii-a-2)面内の散乱が不純物などによる弾性散乱で決められていて、Anderson局在が起こっている場合。この時には各CuO<sub>2</sub>面での電子状態が縮退していると期待できなくなる。状態 $\psi_\alpha(\mathbf{k})$ と $\psi_\beta(\mathbf{k})$ の持つエネルギーは面ごと場所ごとに異なる。結果として、coherentなtunnelingが出来なくなる。

(ii-b)c軸方向の散乱により異なるCuO<sub>2</sub>面間を移動できる場合。(ii-b')1つの極限として、 $t_c = 0$ の場合。異なるCuO<sub>2</sub>面間の移動はc軸方向の散乱のみによっている。(ii-b'-1)緩和時間が1つの $\tau$ で記述できる場合<sup>20</sup>。拡散係数を考えると面内方向は $D_{ab} \simeq l_{ab}^2/\tau = v_F^2\tau$ となる。ただし $l_{ab}$ は面内方向の平均自由行程、 $v_F$ は面内のFermi速度である。一方c軸方向は常に散乱によって移動するので平均自由行程はc軸長 $s$ になり、 $D_c \simeq s^2/\tau$ である。c軸方向のキャリアの運動はIoffe-Regelの極限<sup>21</sup>にあるいえるが、面内方向が金属的であるためにc軸電気抵抗率は温度によって変化することができる。Einsteinの関係式 $\sigma = e^2 \frac{dn}{d\mu} D$ から、 $\rho_c \propto 1/\rho_{ab}$ となる。(ii-b'-2)より現実的には面内での散乱の緩和時間 $\tau_{ab}$ とc軸方向の散乱の緩和時間 $\tau_c$ がある時<sup>22</sup>。Graf等はこのような場合に、c軸方向の散乱が弾性的であり $\tau_c \gg \tau_{ab}$ として、

$$\sigma_{ab}(\omega) = \frac{N(\epsilon_F)e^2v_F^2}{(1/\tau_{ab} + 2/\tau_c) - i\omega} \quad (3.8)$$

$$\sigma_c(\omega) = \frac{2N(\epsilon_F)e^2s^2}{\tau_c} \quad (3.9)$$

となるとしている。 $N(\epsilon_F)$ はFermiエネルギーでの状態密度である。c軸方向の散乱が多くなり緩和時間が短くなると面内方向の伝導は抑えられるのに対して、c軸方向の伝導は助長されてゆく。また、伝導度は面内方向ではFermi速度 $v_F$ を通じてすべてのキャリアが関与するのに対し、c軸方向はchemical potentialでの状態密度にのみ依存する。2次元の状態密度がエネルギーによらないとすれば、面内方向と異なりc軸方向の伝導度はキャリア数の影響を受けない。

以上で考えてきたのとはCuO<sub>2</sub>面の電子状態の前提が全く異なるような場合のc軸方向の伝導機構が考えられる。(iii)電荷とスピンの自由度の分離が起こっている場合。前述の全てのモデルではCuO<sub>2</sub>面内の準粒子はスピンと電荷の両方を持ち、暗黙の内に1種類であると仮定している<sup>23</sup>。しかし、これとは全く異なるアプローチが存在する。1次元の強相関金属では電荷の自由度(holon)とスピンの自由度(spinon)が分離していることが知られており、この方面からのCuO<sub>2</sub>面の研究がなされている<sup>24</sup>。電子相関の強いCuO<sub>2</sub>面でも電荷とスピンの分離が起こっているとすると、面内の外場に対する応答はspinonとholonというソリトンによって決められる。spinonもholonも1つのCuO<sub>2</sub>面内で定義されたソリトンであるため、単独で異なるCuO<sub>2</sub>面間を移動できない<sup>25</sup>。その結果、キャリアはCuO<sub>2</sub>面

<sup>20</sup>N.Kumar, P.A.Lee, and B.Shapiro, *Physica* (Amsterdam) **168A**, 447 (1990).

<sup>21</sup>A.F.Ioffe and A.R.Regel, *Prog. Semicond.* **4**, 237 (1960).

<sup>22</sup>M.J.Graf, D.Rainer, and J.A.Sauls, *Phys. Rev. B* **47**, 12 089 (1993).

<sup>23</sup>F.C.Zhang, and T.M.Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).

<sup>24</sup>2次元で電荷とスピンの分離が起こるかどうかは微妙な問題である。

<sup>25</sup>P.W.Anderson, in *Electronic Properties and Mechanisms of High T<sub>c</sub> Superconductors*, edited by T.Oguchi, K.Kadowaki, and T.Sasaki, (North-Holland, Amsterdam, 1992) p.181.



内に閉じ込められる (charge confinement)。 (iii-1) RVB 状態ではc軸方向の伝導はholonとspinonの再結合による電子によって行われ、完全にincoherentである。spinonによるholonの散乱確率は温度 $T$ に比例し、その結果 $\rho_c \propto 1/T$ となるとされている<sup>26</sup>。 (iii-2) gauge場の理論の場合<sup>27</sup>。電子相図は4つの相に別れ、それぞれuniform RVB相、spin gap相、Fermi液体相、超伝導相に分類される。spin gap相 (低濃度側の低温) ではspinonの対形成が起こる。c軸方向の電気抵抗率の温度依存性は凝縮したspinonの励起状態密度に依存しs-waveの対形成の場合 $\rho_c \propto \exp(\Delta/T)$ で、d-waveの場合 $\rho_c \propto 1/T$ となるとされている。uniform RVB相 (高温側) では $\rho_c \propto \sqrt{T}$ と金属的な温度依存性を示すが、キャリアダイナミクスはincoherentである。spinonの性格を反映したFermi液体相では $\rho_c \propto T^2$ となる。

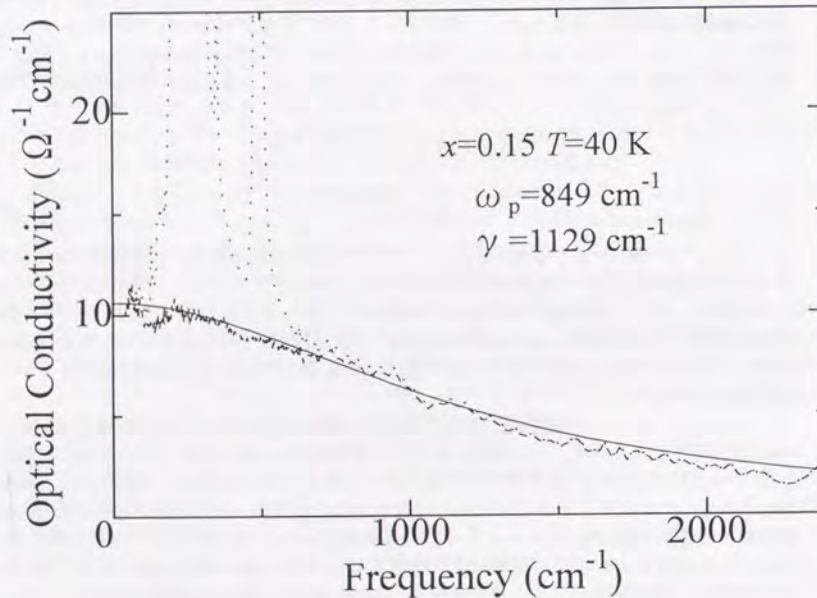


図 3.16:  $x = 0.15$  の 40 K での c 軸光学伝導度スペクトルに対する Drude フィット

先に見たように光学測定から求めた有効電子数の異方性  $N_{\text{eff}}^{\text{ab}}/N_{\text{eff}}^{\text{c}}$  はバンド理論の予測と大きくずれてる。このずれは低濃度側ほど顕著である。しかし、このことからc軸方

<sup>26</sup> P.W. Anderson and Z. Zou, Phys. Rev. Lett. 60, 132 (1988).

<sup>27</sup> N. Nagaoka, J. Phys. Chem. Solids 53, 1493 (1992).

向の Bloch wave が定義されないとは結論できない。まず、c 軸方向に Bloch wave の伝播が存在するかどうか、先の (i) の可能性を検討してみる。 $x = 0.15$  の c 軸光学伝導度スペクトルを Drude の式

$$\sigma_c(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\omega_{\text{pc}}^2 \gamma_c}{\gamma_c^2 + \omega^2} \quad (3.10)$$

で形式的にフィティングし、c 軸方向の scattering rate  $\gamma_c$  を求める (図 3.16)。これから、c 軸方向の平均自由行程  $l_c = v_F^c / \gamma_c$  の大雑把な見積りをする。Fermi 速度の z 軸方向の大きさはバンド計算の値  $(v_F^c)^2 > 1/2 = 4.1 \times 10^6 \text{ cm/s}$  を用いる<sup>28</sup>。有効電子数の異方性から明らかに、この  $v_F^c$  の値は過大評価になっている。見積りの結果、温度によらず  $l_c \sim 12 \text{ Å}$  程度となり  $\text{CuO}_2$  面の間隔にして 2 格子弱にしかない。従って、 $x = 0.15$  では超伝導転移の直上まで、c 軸方向には Bloch wave は定義できないことが分かる。 $x < 0.15$  の低濃度側の組成でも状況は同じである。一方、もう少しドーピングの進んだ  $x = 0.20$  では微妙になってくる。 $x = 0.15$  と同様の見積りを行うと、室温では  $l_c \sim 13 \text{ Å}$  となり、やはり Bloch wave は定義できないと考えられる。しかし、超伝導転移温度の直上の 40 K では  $l_c \sim 46 \text{ Å}$  となり、Bloch wave が c 軸方向にも伝播している可能性が出てくる。この点は、40 K での c 軸光学伝導度スペクトルに Drude 的なピークが見受けられることにも対応している。ただし、 $v_F^c$  の値が明らかに大き過ぎることから注意が必要である。とにかく  $x = 0.20$  の低温を除き、c 軸方向に Bloch wave の伝播はないと考えられる。従って上で形式的に求めた緩和時間には物理的な意味はない。

有効電子数の異方性が実験的に求まっているので、直接 (i) の条件  $\tau_{\text{ab}} t_c / \hbar > 1$  を調べることができる。隣り合う  $\text{CuO}_2$  面間の飛び移り積分  $t_c$  が非常に小さい場合、Fermi 面は Brillouin zone の境界まで達し c 軸方向に開いた Fermi 面を形成する。この場合プラズマ周波数の異方性は単純に飛び移り積分の異方性だけでは決まらない。これらの事情を考慮に入れて Kwak は次式、

$$\left( \frac{\omega_{\text{pc}}}{\omega_{\text{pab}}} \right)^2 = 2 \left( \frac{t_c s}{a E_0^c} \right) \quad (3.11)$$

によって  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  のプラズマ周波数の異方性とバンド計算の結果の食い違いをうまく説明した<sup>29</sup>。ここで、 $a$  は a 軸長、 $a E_0^c = \hbar v_F^c$  である。このような関係が成り立つのは、簡単に言えば面内方向は Fermi 面で囲まれたすべての体積が寄与するのにに対し、c 軸方向は  $\text{CuO}_2$  面間の弱い結合  $t_c$  によって円柱の Fermi 面からゆがめられた部分だけが寄与するためである。この式を用いて、 $t_c$  を見積もる時に再び不明な量  $v_F^c$  が必要となる。c 軸方向に比べて Fermi 速度の面内成分はバンド計算の値が比較的信頼できると考えられる。 $x = 0.15$  で  $(v_F^c)^2 > 1/2 = 2.2 \times 10^7 \text{ cm/s}$  である。今バンド描像をとっているので大きな Fermi 面に応じて Fermi 速度も大きい。 $x = 0.15$  以外の組成では、 $x = 0.15$  の Fermi 速度を  $\sqrt{(1-x)/(1-0.15)}$  倍した値を Fermi 速度として用いる。こうして見積もった面間の結合の強さ  $t_c$  を表 3.1 に示す。

超伝導組成での面内の緩和時間を  $1/\tau_{\text{ab}} = 2\pi\lambda k_B T$  とする<sup>30</sup>。なお、 $\lambda = 0.2 \sim 0.4$  程度で

<sup>28</sup> P.B. Allen and W.E. Pickett, Phys. Rev. B37, 7482 (1988).

<sup>29</sup> J.F. Kwak Phys. Rev. B26, 4789 (1982).

<sup>30</sup> D.B. Tanner and T. Timusk, in Physical Properties of High Temperature Superconductors III, edited by D.M. Ginsberg, (World Scientific, Singapore, 1992), p.363.



$x$	$t_c$ (meV)
0.15	5.5
0.20	7.2
0.30	16

表 3.1: 面間の結合の強さ  $t_c$ 

ある。これから先の異方的3次元金属かどうかを判定する量  $\tau_{ab}t_c/\hbar$  が評価できる。その結果  $x = 0.20$  の  $T_c$  近くの低温を除いて常に、 $\tau_{ab}t_c/\hbar < 1$  となる。従って再び超伝導組成ではc軸方向のBloch waveは定義できないことが示唆された。しかし先の平均自由行程の見積もりと同様に、 $x = 0.20$  の  $T_c$  近くの低温部では3次元的になっている可能性がある。ここで注意しなければならないのは、 $t_c$  の見積もりに用いた表式は基本的にバンド理論の上で成り立っている事である。すなわち今見たようにc軸方向のBloch waveの伝播の可能性が否定された場合、上で求められた  $t_c$  の値は  $x = 0.30$  以外、意味を持たない。

上で見たように異方的3次元金属状態を仮定した場合、c軸方向の光学応答から仮定と矛盾する結論が得られる。バンド計算の値を用いているために解析の信頼性に疑問があるが、上の2つの見積もりは両方とも上限を与えているので結論は正しいと考えられる。以上から超伝導組成の常伝導状態ではc軸方向にはBloch waveは定義されず2次元金属的であると結論できる。この場合、先に議論したようにいくつかのキャリアダイナミクスの機構が考えられる。

まず、電気抵抗率の異方性の比  $\rho_c/\rho_{ab}$  から超伝導組成では  $\rho_c$  と  $\rho_{ab}$  の温度依存性が異なることが分かり、純粋にcoherentなtunnelingのみによるc軸伝導過程(先のii-a)は考えられない。また、c軸光学伝導度スペクトルからは(ii-a-1')で考えたような音響フォノンによる動的な変調の痕跡は平坦なc軸光学伝導度スペクトルには見られない。

#### (ii-b)による解釈

まずc軸の電気抵抗率の温度依存性を、(ii-b)で考えたようなc方向の散乱機構で解釈してみる。

はじめに、最も極端と考えられる領域から出発する。低濃度側でも  $x = 0.10$  では  $\rho_c$  の温度依存性は温度の低下とともに抵抗率がほぼ  $1/T$  で増大する傾向にある(図3.3)。一方、面内の抵抗率は低温部を除きほぼ  $\rho_{ab} \propto T$  になっている。また  $\rho_c/\rho_{ab}$  (図3.4)は温度とともに大きく変化する。さらに  $N_{eff}^{ab}/N_{eff}^c$  (図3.11)は非常に大きく実効的な面間の結合が極めて弱い事を示している。とりあえず  $t_c$  によるcoherent tunnelingの寄与(ii-a)を無視して考える。このとき残されたc軸方向の移動方法は散乱による面間のhoppingである。電気抵抗率の積  $\rho_c \cdot \rho_{ab}$  があまり温度に依存しないことは(ii-b'-2)の式3.8, 3.9から予想される通りである。また、 $\rho_{ab}$  や  $\rho_c$  の温度依存性から  $1/\tau_c, 1/\tau_{ab} \propto T$  であると期待される。周波数依存性を考えると式3.9から、エネルギーに依存しない平坦なc軸光学伝導度スペクトルが得られる<sup>31</sup>。こ

<sup>31</sup> もともと Graf 等は式3.9でc軸方向の散乱を弾性散乱と仮定している。しかし  $\rho_c$  の温度依存性を再現する

れは実験結果を説明している。この解釈は一見非常にうまくゆくように思えるが、室温付近での温度の増加と共に大きくなる  $\rho_c$  の振舞いを説明できない。高温での面内とc軸方向の同じ様な温度依存性を取り入れるためにcoherentなtunnelingの寄与を考慮すると、その効果は高温部よりむしろ低温部で現れてしまう。2つの効果は、伝導度で見たときに和の形で入るので、 $\sigma_c \propto T + 1/T$  のようになる<sup>32</sup>。前者がincoherent hoppingの寄与で、後者がcoherent tunnelingの寄与である。どのような係数を用いても高温部では  $T$  の項が支配的で、低温部では  $1/T$  の項が伝導度を決定する。その結果電気抵抗率の温度依存性は高温部で半導体的で低温部で金属的になり、実験結果を再現できない。さらにCuサイトをZn置換し超伝導を破壊した試料<sup>33</sup>や強磁場で超伝導を壊した時のc軸電気抵抗率(図3.3)には低温まで金属的な温度依存性は見られない。

これに対する反論としては、HTT相からLTO相への構造相転移が考えられる。つまり、高温部と低温部では系の電子状態が異なるためにこのような複雑な  $\rho_c$  の温度依存性が現れるという可能性である。しかし、構造相転移でのヒステリシスが測定できないほど小さいことやc軸光学伝導度スペクトルに転移前後で目立った変化が見られない事などを考えあわせると、構造相転移で説明するには無理があるように思われる。構造相転移のないY系の60 K相でのc軸電気抵抗率も高温で金属的で低温で半導体的であること<sup>34</sup>からも、低濃度側での  $\rho_c$  の振る舞いは銅酸化物超伝導体で普遍的なものと考えられる。

ドーパが進み全温度領域で  $\rho_c$  が金属的な温度依存性を示してくると、解釈はさらに困難になってくる。ここでは  $t_c$  はもはや無視できるほど小さくない。c軸方向の伝導はc軸方向の散乱によるhoppingに加えて、 $t_c$  によるcoherent tunnelingを考えに入れなければいけない。高濃度側でもやはり先に議論した通りc軸電気抵抗率の温度依存性を説明できない。また、c軸方向の電気抵抗率の温度依存性は組成によって半導体的から金属的に変化する。これは式3.9から  $1/\tau_c$  の温度依存性が組成によって変化することを示している。これもこの解釈の困難な点である。

#### (ii-a-2)による解釈

高温側での金属的な伝導を、重視すると以下のような解釈ができる。1次元有機伝導体であるTCNQなどの鎖間の伝導を説明するのに用いられた(fixed range) phonon assisted hoppingを、c軸方向の伝導に適用してみる。この考え方は、先の(ii-a-2)に基づく。高温では面内のincoherentな散乱により面間の結合の強さが  $t_c' = t_c^2 \tau_{ab}/\hbar \ll t_c$  に縮小される。一方、低温では不純物等による弾性散乱によりAnderson局在が起こり各CuO<sub>2</sub>ごとの電子状態が局在しているとする。このときvariable range hoppingの場合と同様にc軸方向の移動はフォノンなどに助けられたhoppingになる。CuO<sub>2</sub>面ごとの電子状態のエネルギー差の平

ために  $1/\tau_c \propto T$  としたので、 $\sigma_c$  は  $\omega$  に依存するはずである。この拡張はRojo等の論文に見られる。

<sup>32</sup> A.G.Rojo and K.Levin, Phys. Rev. B48, 16 861 (1993).

<sup>33</sup> 日夏貴史, 修士論文, 東京大学, 1993.

<sup>34</sup> T.Ito et al., Physica (Amsterdam) 185-189C, 1267 (1991).



均値を $\Delta E$ としてc軸方向の伝導度は、 $\sigma_c \propto t_c' \exp(-\Delta E/k_B T)$ となる<sup>35</sup>。あらわに書くと、

$$\sigma_c \propto \frac{2}{h} \frac{t_c'^2 \tau_{ab}}{h} \quad (3.12)$$

$$\sigma_c \propto \frac{2}{h} \frac{t_c'^2 \tau_0}{h} \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (3.13)$$

となる。ただし $1/\tau = 1/\tau_0 + 1/\tau_{ab}$ とし、 $\tau_0$ は温度に依存しない残留抵抗成分に対応する。上の2式はそれぞれ高温と低温の極限での表式である。 $1/\tau_{ab} \propto T$ であるから高温ではほぼ温度に比例する電気抵抗率を示し、低温では半導体的な温度依存性を示す。このアプローチは前提として半導体的な温度依存性が見られる温度領域では面内でAnderson局在が起こっていないと見えない。しかし電気抵抗率の温度依存性を見ると(図3.3)、 $\rho_c$ が半導体的な温度依存性を示す領域でも $\rho_{ab}$ は残留抵抗的な振る舞いを示すものの局在は起こしていないように見える<sup>36</sup>。局在の前駆現象で弾性散乱による僅かな電子状態のエネルギー変化の効果が、非常に弱い面間の結合により大きな効果を $\rho_c$ に与えるという可能性を考えてみる。 $x = 0.10$ のc軸方向の電気抵抗率を $\rho_c = A \exp(\Delta E/k_B T)$ でフィッティングすると、 $\Delta E = 28$  Kで測定データを再現する。問題はc軸光学伝導度スペクトルにレベルの差 $\Delta E$ に応じた構造が見られないことである。c軸電気抵抗率の増大とともに、低エネルギー側全体で光学伝導度が抑えられてゆくような実験結果はこのモデルに反するように見える。この描像は $x \sim 0.05$ 付近の絶縁体-超伝導体転移付近でのc軸伝導機構に適しているように思われる。 $x = 0.05$ 付近ではAnderson局在が起こっていると考えられるからである<sup>37</sup>。

ドーピングが進んだ高濃度側になってくると、c軸方向の電気抵抗率は $T_c$ 直上まで金属的である。この場合、先に考えた2式より低温までcoherent tunnelingの金属的な伝導が見られると考えられる<sup>38</sup>。依然として見られる大きな異方性は $t_c' = t_c'^2 \tau_{ab}/h \ll t_c$ で面内の非弾性散乱が頻繁であるため実効的なtunnel確率が減少しているためと考えられる。

#### $N_{\text{eff}}^c$ における問題点

以上で考えた2つの解釈での共通の疑問点は、有効電子数の大きな異方性とc軸方向の有効電子数の組成依存性を説明できるかという点である。単純に考えればc軸方向に開いたFermi面の場合、 $N_{\text{eff}} = n/m^* \sim t_c^2 x$ となるはずである。有効電子数には上で考えたような $\tau_{ab}$ によるrenormalizeの効果は効かないと思われ、系の結晶構造によって決定される $t_c$ が組成によって大きく変化するとも思えない。従って $N_{\text{eff}}^c \propto x^\alpha$  ( $\alpha \sim 3$ ) のような組成依存性(図3.11)を説明できない。

一つの可能性としてはドーピングによって $x$ の大きい所でFermi面の状態が急激に $O2p_z$ ,  $Cu3d_{3/2-5/2}$ 軌道の性格を持つようになるという状況が考えられる。しかし、高エネルギー

<sup>35</sup>L. Zuppiroli et al., Phys. Rev. B22, 6035 (1980).

<sup>36</sup>ただし $x = 0.12$ の磁場下での測定結果は、面内方向で局在が起こっているように見える

<sup>37</sup>H. Takagi et al., Phys. Rev. Lett. 69, 2975 (1992).

<sup>38</sup>(ii-a-1)でも述べたとおり個々の面間の移動はcoherentであるが、続いて起こる2度目の面間の移動までの間に何度も面内でのincoherentな散乱を受けるためBloch waveの伝播にはならず、面間の伝導はincoherentである。

領域でのc軸光学応答で見たように、c軸方向に伸びた軌道に関係した遷移は2.5 eVとという高いエネルギー位置に存在している。さらにこれらの軌道の占める割合は、図3.6に見られるように $N_{\text{eff}}^c$ を説明できるほど大きく変化していない。

前述のようにLa系でもY系でも同じ様なc軸有効電子数のドーピング依存性が見られることから、この変化がLa系特有のものというよりドーピングによる $\text{CuO}_2$ 面の普遍的な変化に起因すると考える方が自然に思える。c軸有効電子数を重視すると次の(iii)による解釈が有効である。

#### (iii)による解釈

c軸方向の電気抵抗率の温度依存性は、低濃度での半導体的から高濃度での金属的にドーピングと共に変化してゆく。この変化は全ての組成で $\rho_c \propto 1/T$ を予言する(iii-1)で対応できない。一方(iii-2)のgauge場の理論であればc軸電気抵抗率の組成変化を定性的に説明できる。問題点はuniform RVB相( $x = 0.15$ の常伝導状態や $x = 0.10, 0.20$ の高温側)での $\rho_c \propto \sqrt{T}$ が見られないことである。

低濃度組成での低温のc軸電気抵抗率の増大の仕方は、 $1/T$ でも $\exp(\Delta/T)$ でも実験結果を再現でき、spin gap相でのspinonの対の対称性についてははっきりしない。spin gap相に関する問題点もある。La系においてははっきりとしたspin gapが磁気応答から観測されていない。ただし一様帯磁率の低温での減少をspinonの凝縮と看做せば、La系においてもspin gap相を考えられる。この点に対しては $\text{CuO}_2$ 面が1層の場合にはgauge場の揺らぎのためにspin gap相が存在しないという指摘もあり複雑である<sup>39</sup>。また、spin gapがc軸光学伝導度に与えるエネルギー範囲が系によって異なる。Y系の60 K相では磁気応答にspin gapが開く温度領域でc軸光学伝導度が $300 \text{ cm}^{-1}$ 以下で抑えられてゆく(図3.14)。一方、La系では低濃度側で見られたように測定された0.1 eV以下の広い範囲で光学伝導度が低温に向けて徐々に抑えられてゆく。この相違が何によって決められているのか不明である。

有効電子数に見られた大きな異方性はRVB状態でのキャリアの閉じ込めでうまく説明できる。この場合c軸光学伝導度は広いエネルギー範囲に渡って低い値を持ち、大きな異方性 $N_{\text{eff}}^{ab}/N_{\text{eff}}^c$ を与える。これは実験結果を良く説明している。またc軸有効電子数の特異な組成依存性は、低濃度側でのspin gapの存在で理解される。

スピン-電荷分離が起こっているようなTomonaga-Luttinger液体の場合、光学伝導度のエネルギー依存性は $\sigma_c(\omega) \sim \omega^{-1/4}$ となるという理論的予測がある<sup>40</sup>。一方、本研究で得られたLa系のc軸光学伝導度スペクトルは超伝導組成ではべきの大きさは大体2~1になっており、理論的予測と一致していない。

#### 正常金属相の解釈

$x = 0.30$ でのこれまで得られた結果をまとめる。電気抵抗率の異方性の比 $\rho_c/\rho_{ab}$ は温度によらず一定値 $\sim 80$ で、その異方性は光学伝導度から見積もった有効電子数の比 $N_{\text{eff}}^{ab}/N_{\text{eff}}^c \sim 100$

<sup>39</sup>M.U. Ubbens and P.A. Lee, preprint.

<sup>40</sup>D.G. Clarke, S.P. Strong, and P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 72, 3218 (1994).



とほぼ等しい。抵抗率の温度依存性は方向によらず単一の緩和時間で表わされる。その温度依存性は  $1/\tau \propto T^{1.4}$  である。また、c軸光学応答を generalized Drude 解析した緩和時間の低エネルギー側でのエネルギー依存性は 8 K で  $1/\tau \propto \omega^{1.5}$  である。これらのことは  $x = 0.30$  では低温で緩和時間の逆数が励起エネルギーの 1.4 ~ 1.5 のべきに乗っていることを示している。しかし、generalized Drude 解析からは室温付近では緩和時間は飽和していてエネルギーに依存しないような振る舞いを示している。

これらの結果は、正常金属相でのc軸方向の伝導が室温付近では  $t_c$  による coherent tunneling で表わされ(ii-a-1)、低温ではすべての方向に Bloch wave が定義できる3次元異方的金属状態(i)であると考えられる。また、異方性の大きさもバンド計算の結果と近くバンドの描像が良い近似となっていることを示している。

### 3.3.4 c軸キャリアダイナミクスと $\text{CuO}_2$ 面の電子状態

以上様々なモデルで観測されたc軸電気抵抗率とc軸光学伝導度スペクトルの説明を試みた。ここでその考察をまとめておく。

$\text{CuO}_2$  面の電子状態が Fermi 液体的であるときには、低濃度側での半導体的なc軸電気抵抗率とエネルギーに依存しない平坦なc軸光学伝導度スペクトルを再現するにはc軸方向の移動がc軸方向の散乱(ii-b)で行われる必要がある。しかし、この場合低濃度側の高温や高濃度側での金属的な伝導を説明できない。また、c軸方向の有効電子数に見られる  $N_{\text{eff}} \propto x^\alpha$  ( $\alpha \sim 3$ ) の様な変化も説明できないように思われる。

一方、 $\text{CuO}_2$  面内で電荷-スピンの分離が起こっている場合は、gauge 場の理論によれば低濃度側で半導体的で高濃度側で金属的な温度依存性を示すc軸電気抵抗率を自然に再現できる。ただし、uniform RVB 相で理論的に予測される  $\rho_c \propto \sqrt{T}$  の温度依存性は見られていない。またキャリアの  $\text{CuO}_2$  面への閉じ込め効果により有効電子数の大きな異方性が、spin gap によってc軸有効電子数の特異な組成依存性がそれぞれ説明できる。細かな点では、La系における spin gap の存在の問題や spin gap の影響が現れるエネルギー範囲の妥当性といった問題が残されているように思われる。

## -第4章-

# 超伝導状態におけるc軸光学応答

この章では前章で見たc軸方向のキャリアダイナミクスが超伝導状態の光学応答にどのような影響を与えるか見てゆく。また超伝導状態についてギャップの大きさ、磁場侵入長、Cooper 対の対称性といった事柄について考察する。

## 4.1 序

前章で考察したような2次元金属が重なりあった形をした銅酸化物超伝導体が超伝導状態になったときどのようなことが起こるのか？常伝導状態で見られてような2次元性は超伝導状態にどのような影響を与えるのか？常伝導状態のときと同様に、これらの点を調べるのに光学応答は都合がよい。

また超伝導ギャップの大きさはちょうど遠赤外領域に対応する。歴史的には超伝導体に有限のエネルギーギャップが開いていることを示し、その大きさ  $2\Delta$  を実験的に見積もったのは遠赤外領域における光学応答である<sup>1</sup>。ところが高温超伝導体では面内の光学応答からは超伝導ギャップによる明確な構造は見られていない<sup>2</sup>。この点については様々な議論があるがここでは深くは立ち入らない。ひとつの可能性としては面内の光学応答が clean limit になっているというものである<sup>3</sup>。この場合光学応答から超伝導ギャップを見積もるには非常に精度の高い測定が要求される。また超伝導ギャップを越えた励起が始まる前に、いわゆる“中赤外吸収”の裾が測定にかかってしまうという指摘もある。さらに Cooper 対の対称性が d-wave であれば、やはり測定精度の問題で超伝導ギャップの大きさを見積もるのは困難である。

このような面内光学応答の問題点の多くはc軸偏光の光学応答では改善される。前章で見たようにc軸反射スペクトルは超伝導転移の直上まで半導体的で電子系の寄与は小さく、超伝導ギャップの位置すると期待されるエネルギー領域でも反射率は50%程度と低い。c軸光学伝導度スペクトルは0.3 eV まで構造に乏しい平坦な形をしている。従って面内方向

<sup>1</sup>R.E.Glover and M.Tinkham, Phys. Rev. 104, 844 (1956).

<sup>2</sup>D.B.Tanner and T.Timusk, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, edited by D.M.Ginsberg, (World Scientific, Singapore, 1992), p.363.

<sup>3</sup>K.Kamarás et al., Phys. Rev. Lett. 64, 84 (1990).



と違い、超伝導ギャップによる構造を見ることができると期待される。ところがc軸方向の光学伝導度があまりに小さいために、超伝導状態ではc軸偏光の反射率スペクトルを特徴付けているのは超伝導ギャップを越えた準粒子励起ではなく超伝導キャリアの作るプラズマエッジになってしまう<sup>4</sup>。また、フォノンによる巨大な吸収のためc軸光学伝導度スペクトルに起こる電子系の僅かな変化は隠されてしまう。再び、光学応答から超伝導ギャップを見ることは失敗したように思われる。

本章では超伝導状態のc軸光学応答から超伝導状態における準粒子の励起スペクトルを調べる。それをもとにCooper対の対称性や磁場侵入長の組成依存性について考察する。その際ZnでCuサイトを置換した結晶の光学応答も有用な情報を与える。また $x = 0.15$ での超伝導ギャップの大きさについても議論する。

## 4.2 実験結果

### 4.2.1 組成変化

測定は、Sr濃度が $x = 0.10, 0.12, 0.15, 0.18, 0.20, 0.25$ の6組成で行われた。これらの試料はすべて超伝導転移を示すが、 $x = 0.25$ の試料のみは $T_c \sim 20$  K程度で転移幅が $\Delta T_c \sim 5$  Kと広い。8 Kと $T_c$ 直上でのc軸偏光の光反射率スペクトルを図4.1に示す。

超伝導状態になると最低エネルギー側でプラズマエッジが観測されている。 $x = 0.10$ の常伝導状態では $100 \text{ cm}^{-1}$ 以下の最低エネルギー側で平らでいかにも絶縁体的な反射率スペクトルを示しているが、超伝導状態になると $20 \text{ cm}^{-1}$ に鋭いエッジと深いディップが見られる。プラズマエッジはSr濃度 $x$ が増えるにしたがって急速に高エネルギー側に移動してゆく。 $T_c$ 直上の常伝導状態での反射率スペクトルは、ドーブが進むにつれて次第に最低エネルギー側で左上がりになり金属的な様相を示し出す。同時に $x \leq 0.15$ では非常に鋭かったエッジが次第に鈍ってゆき、エッジの位置の移動の変化量も少なくなる。 $x = 0.20$ になるとエッジはかなり鈍りディップも浅くなっている。これは明らかに何等かの減衰過程が高濃度側で存在することを示している。さらにドーブが進んだ $x = 0.25$ では $T_c$ 直上と8 Kでのスペクトルは測定された最低エネルギー $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ まで測定精度の範囲内で一致している。この事実は $x = 0.25$ の組成での超伝導性に疑問を抱かせる。

なお、どの組成でも超伝導転移に伴う光学フォノンの変化は反射率スペクトルの上からは認められない。

### 4.2.2 不純物置換効果

銅酸化物超伝導体の超伝導状態を探る目的で、Cuサイトを不純物のZn原子で置換し、故意に超伝導をある程度破壊した試料の測定も行った。その結果を図4.2に示す。Zn置換によって試料の超伝導転移温度は下げられることが知られているが、c軸偏光の光反射率スペクトルにおいてもZnの効果が見られている。Zn置換を行うことによって、超伝導状態で

<sup>4</sup>K. Tamasaku, Y. Nakamura, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett. **69**, 1455 (1992).

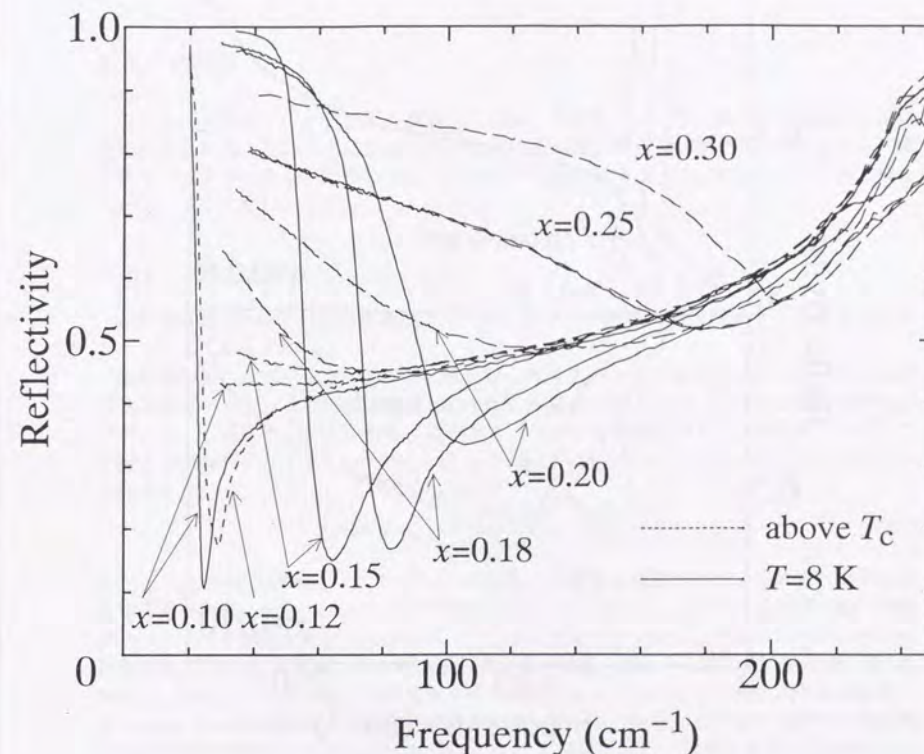


図 4.1: 超伝導転移に伴うc軸偏光の光反射率スペクトルの変化



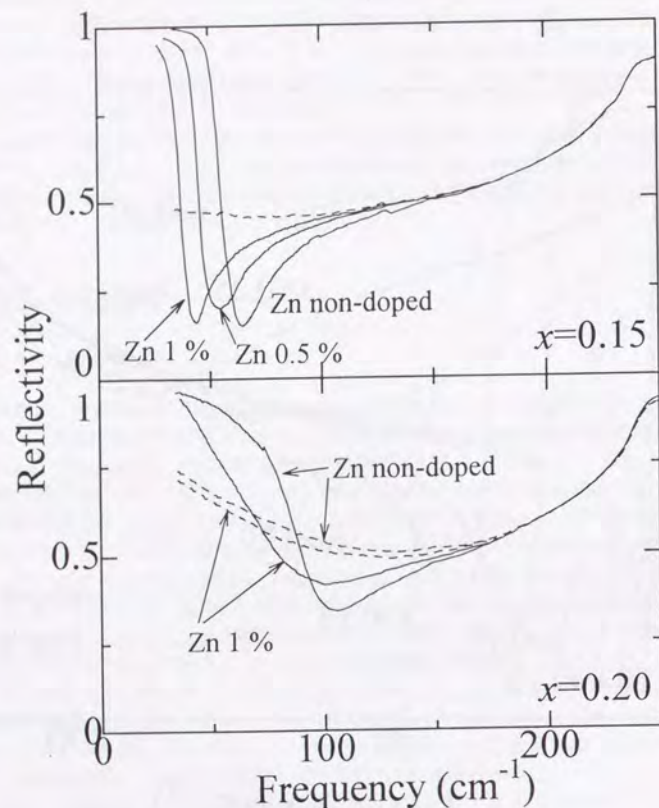


図 4.2: Zn 置換を行った試料のc軸偏光の光反射率スペクトル  
破線は $T_c$ 直上、実線は8 Kのスペクトル。

現れるプラズマエッジは低エネルギー側に移動する。しかし、その移動の仕方は $x = 0.15$ と $0.20$ で異なる。 $x = 0.15$ ではZn置換によってプラズマエッジはその鋭さを保ったまま低エネルギー側に移動する。一方 $x = 0.20$ ではZn置換の効果はエッジを移動させるだけでなく、エッジを鈍らせていることが分かる。

### 4.3 考察

以上見て来たように一口に超伝導状態のc軸光学応答といっても明らかに組成に応じた変化が見られる。このことは前章で見たように常伝導状態でのc軸方向の光学応答と同様であり、以下でもやはり低濃度側( $x \leq 0.15$ )と高濃度側( $x > 0.15$ )を対比させて見てゆくのが良いように思われる。

#### 4.3.1 光学伝導度

超伝導状態のc軸光学応答を議論するために、より物理的な量である光学伝導度スペクトルを示しておく(図4.3)。

超伝導状態の低エネルギー側でのc軸光学伝導度スペクトルを求めるためには、測定領域外の低エネルギーでの外挿が必要になる。この外挿を正しく行うためには超伝導ギャップがどのように開いているか知る必要がある。現在でも超伝導ギャップの開き方に関しては様々な議論があり、正しい外挿というものは知られていない。ここでは以下の式を用いて外挿する。

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_{pc}^2}{\omega(\omega - i0^+)} - \frac{\omega_0^2 - \omega_{pc}^2}{\omega(\omega - i\gamma)} \quad (4.1)$$

ただし、 $\omega_{pc}$ は超伝導キャリアの寄与、 $\gamma$ は準粒子の寿命の逆数であり、それぞれ温度に依存する量である。また、 $\omega_0$ は $T_c$ 以上で最低エネルギーのフォノンの低エネルギー側の反射率スペクトルを再現するように定める。 $\epsilon_{\infty}$ は主に光学フォノンによるスクリーニングの効果を表している。この式の第2項は超伝導状態に凝縮したキャリアによる寄与を、第3項は熱的に励起された準粒子による寄与をそれぞれ表わしている。この表式は2流体模型によるclean limitの超伝導体の光学応答を表わしている。明らかに前章で見た常伝導状態のc軸光学伝導度スペクトルからは、dirty limitが期待される。実際に式4.1で問題なく外挿できるのは、超伝導ギャップを越えた励起が始まる $2\Delta$ より小さな所での光学伝導度がほとんど存在しないためである。また $2\Delta$ 以上の光学伝導度の寄与は、外挿の行われる低エネルギー側では事実上無視できる。

式4.1による外挿は高濃度側では微妙な問題を含んでくる。Cooper対がs-waveの対称性を持てば、高濃度側でさえも上で述べた理由により式4.1は良い近似となりうる。しかし、もしd-waveのような対称性を持つならば低エネルギー側で残る準粒子励起のために式4.1の形からずれる。このずれは常伝導状態での光学伝導度が大きいほど深刻になる。

実際には外挿が問題になることはないことをここで強調しておく。これは超伝導状態におけるc軸偏光の光反射率スペクトルの測定が十分低エネルギーまで行われている上に、観



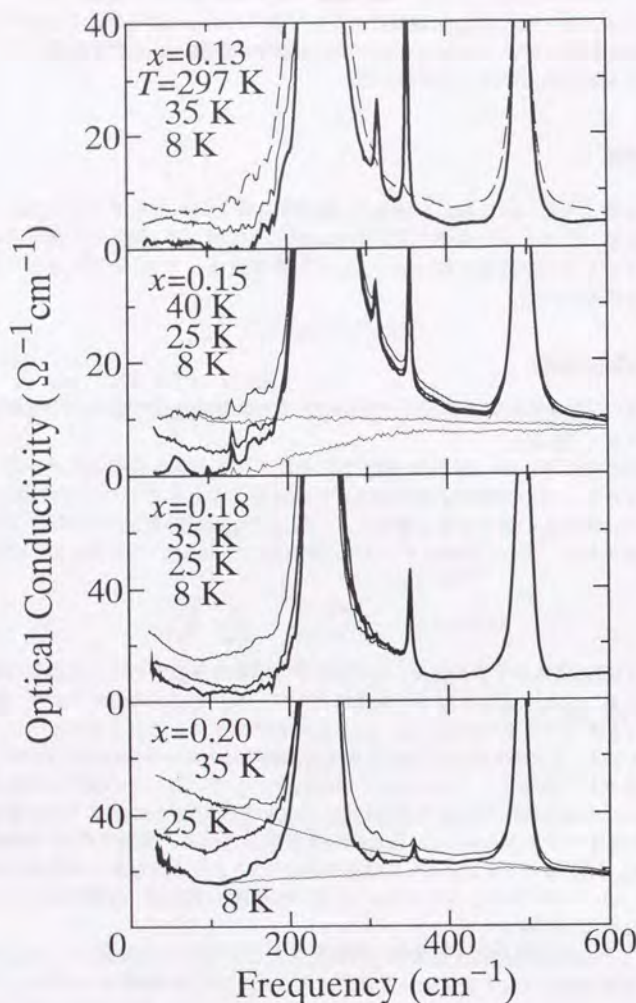


図 4.3: 超伝導状態でのc軸光学伝導度スペクトル  
超伝導状態と常伝導状態での光学伝導度スペクトル。 $x = 0.15$  と  $0.20$  での細線はフォノンの吸収を差し引いた電子系の寄与する光学伝導度スペクトルで、温度は  $T_c$  直上と 8 K。

測される構造が十分に鋭いためである。測定の最低エネルギーはプラズマエッジの低エネルギー側にあり、エッジの構造はほぼ完成されている。このためどのような外挿を行っても光学伝導度スペクトルで見るときに大きな相違を示さない。

まずはじめに低濃度側 ( $x \leq 0.15$ ) の様子を見てゆく。超伝導転移に伴ってc軸光学伝導度スペクトルの低エネルギー側で光学伝導度の消失していることが分かる。この消失した面積に対応する分は、光学伝導度の総和則により  $\omega = 0$  に移動した関数の形で存在している。物理的にはこの関数は超伝導電流を電場で加速することに起因する吸収である。これは絶縁体になりバンドギャップが開くために—例えば面内の光学伝導度スペクトルでのCTギャップなど—高エネルギー側に振動子強度が移動するのとは対照的である。十分低温の超伝導状態では広いエネルギー範囲にわたって  $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$  以下で—光学伝導度が  $T_c$  直上のものと比べて減っていることが分かる。これは超伝導ギャップが大きいことを示していると考えられる。特に約  $200 \text{ cm}^{-1}$  以下の領域では超伝導状態ではほとんど光学伝導度が存在していない。従ってs-wave的な超伝導ギャップが開いているか、あるいは大きなd-wave型のギャップが開いていると推測できる。

一方、高濃度側 ( $x > 0.15$ ) では様相が低濃度側と一変している。 $x = 0.18$  では測定された最低エネルギーまで有限の光学伝導度が超伝導状態でも存在している。この吸収が熱的に励起された準粒子によるものではないことは、測定温度の8 Kが  $T_c = 34 \text{ K}$  に比べて十分低いことから明らかである。 $x = 0.20$  になるとこの傾向はさらにはっきりと見られ、 $\omega = 0$  に向けてDrude的なピークを形作っている。このような構造が先に述べた外挿による誤謬でないことを以下に示す。

図4.4に示したのは、 $x = 0.20$  の8 Kでのc軸反射率スペクトルの測定結果と式4.1で外挿して得られた光学伝導度スペクトルである。また光学伝導度スペクトルをd-wave的な形に手作業で修正し、それをKramers-Kronig変換して反射率スペクトルにしたものを重ねて示す。その際  $\omega = 0$  にある関数の重みが必要になるが、これは光学伝導度の総和則から求め、プラズマ周波数に換算して  $670 \text{ cm}^{-1}$  とした。また、高エネルギー極限での誘電関数の実部が必要になるが、これはもとのc軸反射率スペクトルをKramers-Kronig変換して得られた値を用いる。

図4.4から明らかなように、d-wave的な  $\omega \rightarrow 0$  で滑らかに  $\sigma_c \rightarrow 0$  を仮定した光学伝導度スペクトルは測定された反射率スペクトルを再現しない。低エネルギーでの吸収が減らされた分、反射率スペクトルで見られるエッジは鋭くなった。特に低エネルギー側で反射率が1に近づく様子が大きく異なる。エッジの位置も高エネルギー側に移動している。これらの計算結果から  $\omega = 0$  に向けてピークを持つ高濃度領域での光学伝導度スペクトルは外挿による人工的なものでなく、物理的に意味のあるものであると結論できる。

#### 4.3.2 Josephson プラズマ

超伝導状態での光学伝導度スペクトルが得られたので、総和則から超伝導転移に伴って消失する面積を見積もることができる。この面積は通常、超伝導状態に凝縮するキャリア密度と有効質量で決定されるが、c軸光学応答の場合事情はやや複雑である事が分かる。

全ての方向にBloch waveが定義できる3次元的な金属が超伝導状態になる場合を考える。



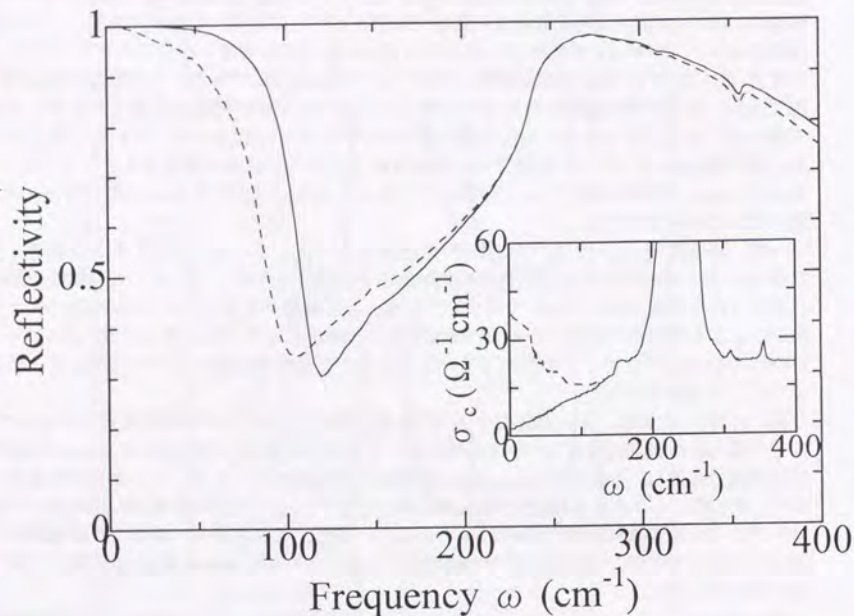


図 4.4:  $x = 0.20$  の  $c$  軸光学伝導度スペクトルと反射率スペクトルの関係  
破線は測定された反射率スペクトル。実線は  $d$ -wave のなギャップを仮定したときの反射率スペクトル。  
inset は光学伝導度スペクトル。破線は反射率スペクトルから求めた光学伝導度スペクトル。実線は破線のスペクトルを  $d$ -wave 的に修正した光学伝導度スペクトル。

キャリアが超伝導状態に凝縮することによる光学伝導度での消失面積は、超伝導状態に凝縮するキャリア密度を  $n_s$  としキャリアの有効質量を  $m^*$  とすれば、 $n_s/m^*$  に比例した量になる。系が異方的であれば、消失面積の異方性はそのまま有効質量の異方性を表わすことになる。

ところが前章で見たように超伝導組成の常伝導状態では  $c$  軸方向には Bloch wave は定義されず、 $c$  軸方向の運動は incoherent な hopping によっている。系を2次元金属が重なりあつたようなものと見る方が適切であることが判明している。このような物質が超伝導状態になったときには十分低温では、各2次元金属同士は Josephson 結合していると期待される。もう少し定量的に考えてみる。超伝導状態における coherence の長さは  $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}$  と書ける。系が Josephson 結合するかどうかの判定は  $c$  軸方向の coherence の長さ  $\xi_{0c}$  と隣り合う面同士の間隔の大小で決まる。 $\xi_{0c}$  が面の間隔より短ければ、Cooper 対は1つの面内に閉じこめられ面間の移動は Cooper 対の Josephson tunneling により行われる。 $\xi_{0c}$  の方が長ければ異なる面上の電子同士も対を作ることが出来て、“3次元的”な超伝導状態になる。

前章で見たように低温では  $c$  軸方向の伝導は hopping によっている。また光学伝導度スペクトルはエネルギーにあまり依存しない形をしている。Shibauchi 等は表面インピーダンス測定により磁場侵入長の異方性を測定し、面内方向では London limit の温度依存性を、 $c$  軸方向では Local limit の温度依存性を観測している<sup>5</sup>。他の系に目を移すと、例えば Bi 系では ac-Josephson 効果によるマイクロ波の放出が観測されている<sup>6</sup>。これらのことから La 系の超伝導状態では  $\text{CuO}_2$  面同士は Josephson 結合し、intrinsic に Josephson array をなしていると考えられる。

ここで超伝導状態を特徴づける量の1つとして磁場侵入長  $\lambda$  を導いておく。磁場侵入長は  $c$  軸方向に遮蔽電流が流れる場合、 $\lambda_c^J = c/(2\pi\omega_{pc}^J)$  と表わせる。ここで  $\omega_{pc}^J$  は先に決められた超伝導キャリアの作る 0 K でのプラズマ周波数  $\omega_{pc}$  である。添字の J は Josephson の侵入長であることを示す<sup>7</sup>。また面内方向の遮蔽電流に対応する磁場侵入長  $\lambda_{ab}$  を  $\mu\text{SR}$  の実験から求める<sup>8</sup>。この両方を図 4.5 に示す。

磁場侵入長の異方性  $\lambda_c^J$  と  $\lambda_{ab}$  の相違の組成変化について考える。 $\lambda_{ab}$  の組成変化は純粹に超伝導状態に凝縮するキャリア密度と有効質量を反映していると考えられる。先に常伝導状態での光学応答から見積もった面内有効電子数  $N_{eff}^{ab}$  と相関している。Sr 置換によって光学伝導度スペクトルの低エネルギー側に Drude 的な寄与が成長するのに対応して、 $\lambda_{ab}$  は短くなる。 $N_{eff}^{ab}$  が飽和する高濃度側では減少量は少なくなる。ただし超伝導状態に凝縮するキャリアは低エネルギー領域に限られるので直接  $N_{eff}^{ab}$  と  $\lambda_{ab}$  を比較するには注意が必要である。 $c$  軸方向が Josephson 結合していないのならば、 $n_s$  は運動方向に依存しないために磁場侵入長の異方性  $\lambda_c^J/\lambda_{ab}$  は有効質量の異方性  $m_c^*/m_{ab}^*$  に等しくなる。いま  $\lambda_c^J$  は Josephson の侵入長であるので有効質量  $m_c^*$  とは直接の関係はなくなる。

<sup>5</sup>T. Shibauchi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2263 (1994).

<sup>6</sup>R. Kleiner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2394 (1992).

<sup>7</sup>Josephson array の場合、Josephson の磁場侵入長  $\lambda_c^J$  と Josephson の長さ  $\lambda_J$  の2つの量がある。Josephson の長さについては次章で述べる。一般に Josephson 接合内の電磁波の分散関係は複雑であるが、次章でこの点について議論する。

<sup>8</sup>Y. J. Uemura *et al.*, Phys. Rev. Lett. **62**, 2317 (1989).



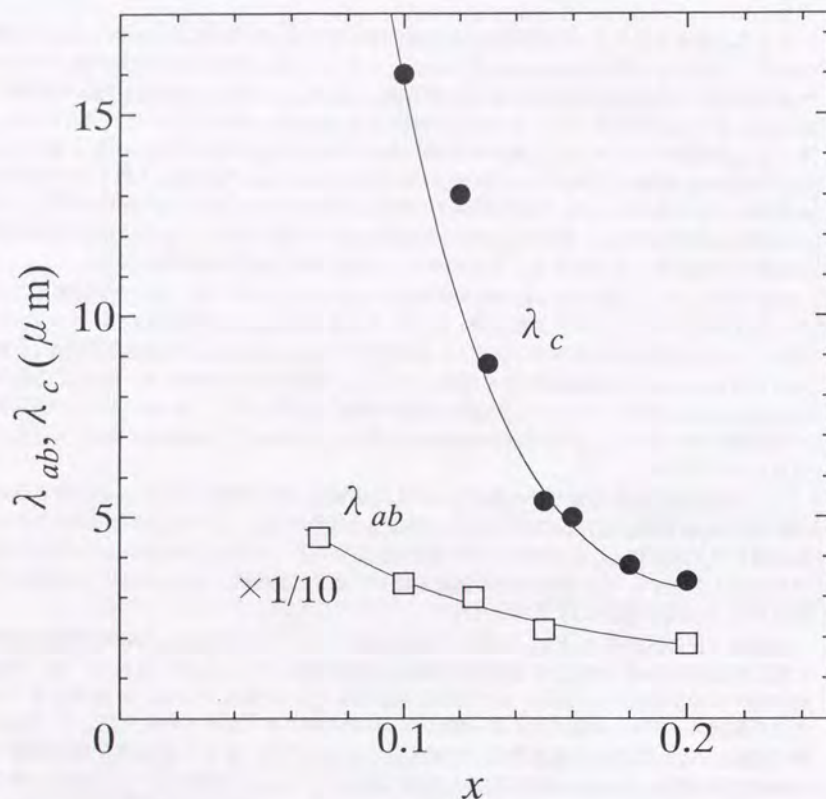


図 4.5: 磁場侵入長の組成依存性  
曲線は見易くするためのガイドである。

図4.5を見ると $\lambda_c^J$ は低濃度側で $x$ が増えるとともに急激に減少してゆく。低濃度側での $\lambda_c^J$ の減少の仕方は、面内方向より激しい。一方、高濃度側にゆくと変化は $\lambda_{ab}$ と同様に変化は比較的小さくなってゆく。

この変化を理解するためにJosephsonの侵入長がどのようにして決められているか理論的な表式を見ておく。銅酸化物の場合、接合の両側が同じ超伝導体であるので、

$$\lambda_c^J = \left( \frac{c\Phi_0}{8\pi^2 s j_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

$$j_c(T) = \frac{\pi \Delta(T)}{2e R_n} \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T} \quad (4.3)$$

となる<sup>9</sup>。ただし、 $\Phi_0$ は磁束量子、 $s$ は $\text{CuO}_2$ 面間の間隔、 $j_c$ はJosephsonの電流密度、 $R_n$ は接合の単位面積当たりのtunnel抵抗である。余計な係数は無視して、0 Kでは $(\lambda_c^J)^2 \sim R_n/(s\Delta) = 1/(\sigma(0)\Delta)$ となる。ただし $R_n = \rho_c s$ とした。

この表式は本研究で得られた結果を良く説明することができる。面内方向がclean limitにあるのに対して、なぜ $c$ 軸方向がdirty limitであるかのように振る舞えるか？それは正に $c$ 軸方向で $\text{CuO}_2$ 面同士がJosephson結合しているためである。上式から明らかなように $c$ 軸方向の磁場侵入長 $\lambda_c^J$ は $\omega = 0$ での伝導度の大きさと超伝導ギャップ $\Delta$ の大きさで決まっている。これは通常のdirty limitの場合と同じである。 $\omega = 0$ の伝導度で決められるのは、接合に垂直な方向( $c$ 軸方向)のキャリアの運動が完全にincoherentであるためである。そのため光学伝導度はエネルギーに依存しない一定値となり $\sigma(0)$ で代表される。しかしこの表式は明らかに高濃度側では適切ではない。なぜなら高濃度側ではDrude的なピークが見られ、光学伝導度はエネルギーに依存するからである。

低濃度側でドーピングと共に $\lambda_c^J$ が急速に短くなってゆくのは次のように理解される。組成によって比 $2\Delta_0/k_B T_c$ が変化しないと仮定すれば、 $T_c$ の増加と共に超伝導ギャップ $\Delta$ が大きくなる。同時にドーピングによって $c$ 軸方向の抵抗率 $\rho_c$ が小さくなってゆく。この結果先の式で分母が大きくなり、 $\lambda_c^J$ は短くなる。総和則で言えば、 $\omega = 0$ に移動できる振動子強度はドーピングと共に急速に増える。一方、高濃度側での振る舞いはやや複雑である。ドーピングにしたがって $\rho_c$ は引き続き低くなってゆくが、 $\Delta$ の方は $T_c$ と共に小さくなってゆく。さらに光学伝導度スペクトルで見たように十分低温でも明らかに光学伝導度が残留していて全てが $\omega = 0$ に凝縮しない。このため $\lambda_c^J$ の変化は鈍くなってゆく。

### 4.3.3 低濃度側

低濃度側では超伝導状態になると先に見たように $200 \text{ cm}^{-1}$ 以下で光学伝導度がほとんど存在しなくなる。このことは $s$ -wave,  $d$ -waveに限らず比較的大きなギャップが開いていることを示している。 $s$ -waveと $d$ -waveの区別が付けにくい理由はももとの光学伝導度が小さい上に超伝導ギャップが大きいためである。このため光学伝導度の $\omega \rightarrow 0$ への振る舞いははっきりしない。さらに最も重要なエネルギー領域- $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ -に巨大な光学フォノ

<sup>9</sup>J.R.Clem, Physica (Amsterdam) 162-164C, 1137 (1989); V.Ambegaokar and A.Baratoff, Phys. Rev. Lett. 10, 486 (1963); 11, 104(E) (1963); 次章を見よ。



ンの吸収が重なっているためである。例えば  $x = 0.15$  であれば  $2\Delta_0/k_B T_c = 5 \sim 7$  と仮定すれば  $2\Delta = 150 \sim 210 \text{ cm}^{-1}$  が期待され、フォノンの吸収がギャップの観測を妨害している。本研究では非常に精緻な測定が行われているので、光学フォノンの吸収を差し引くことができる。フォノンの吸収を差し引くのはかなりの任意性があり、電子系の光学伝導度への寄与はフォノンに比べてはるかに小さい。このため作業には注意が必要である。

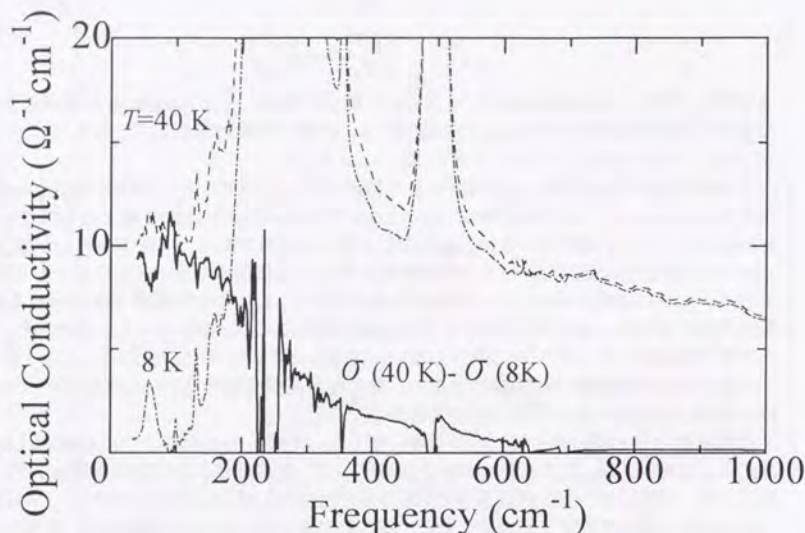


図 4.6:  $x = 0.15$  の  $T_c$  直上の 40 K と超伝導状態の 8 K の光学伝導度スペクトルの差。破線は 40 K、一点鎖線は 8 K の光学伝導度スペクトル。実線は 2 つの差を表す。

まず、生の光学伝導度スペクトルを用いて  $T_c$  直上の 40 K と超伝導状態の 8 K のスペクトルの差  $\sigma_{\text{missing area}}(\omega) = \sigma_c(\omega, 40\text{K}) - \sigma_c(\omega, 8\text{K})$  を求める (図 4.6)。これを見ると、フォノンの吸収が 40 K と 8 K でほとんど変化していないことが分かる。すなわちフォノンの作る吸収を 40 K で見積もれば、それを 8 K のスペクトルから差し引くことによって 8 K での電子系の寄与のみの光学伝導度スペクトルを得ることができる。この方法は 8 K の光学伝導度スペクトルを用いて直接フォノンのスペクトルにフィッティングを行うよりはるかに正確である。なぜならば 8 K では電子系の寄与する光学伝導度は先に見積もった  $2\Delta$  の位置すると期待される  $150 \sim 210 \text{ cm}^{-1}$  の範囲で大きく変化するためである。これに引き換え 40 K では電子系の寄与する光学伝導度はフォノンの領域で変化しないため、正確にフォノンの

寄与を引き去ることができる。

このようにして得られた  $x = 0.15$  の 8 K での電子系のみの寄与する光学伝導度スペクトルを図 4.7 に示す。これを見ると  $150 \text{ cm}^{-1}$  付近より低エネルギー側で光学伝導度がほとんどなくなっていることが分かる。同じ図に当方的な  $s$ -wave の場合の光学伝導度スペクトルを、フィッティングして載せる。また、異方的なギャップの例として  $\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta)$  の光学伝導度スペクトルも重ねて示す。ただし  $\theta$  は逆格子空間上の  $x$ - $y$  平面上で  $x$  軸から測った角度である。これは  $d$ -wave あるいは  $\text{anisotropic } s$ -wave の場合に相当する。なお  $d$ -wave と  $\text{anisotropic } s$ -wave の違いはギャップが符号を変えるかどうかにあるが、後で述べるような特殊な場合を除いて符号の変化の効果は光学伝導度では見られない。それぞれのフィッティングパラメータは表 4.1 に挙げた通りである。なお数値計算を行う上で常伝導状態でのキャリアの寿命が必要になるので、形式的に光学伝導度スペクトルに Drude フィッティングを行ない、 $\gamma = 1100 \text{ cm}^{-1}$  を用いた (図 3.16)。また、数値計算は Zimmermann 等に拠る<sup>10</sup>。フィッティングは  $s$ -wave の場合、 $2\Delta_0/k_B T_c$  は 5.5 と高温超伝導体としては妥当な値をとつ

$\Delta$	$2\Delta_0 (\text{cm}^{-1})$	$2\Delta_0/k_B T_c$
$\Delta_0 (s\text{-wave})$	165	5.5
$\Delta_0 \cos(2\theta) (d\text{-wave})$	220	7.4

表 4.1:  $x = 0.15$  の電子系の光学伝導度スペクトルに対するフィッティングパラメータ

ている。 $d$ -wave の場合にはギャップの節近くの寄与があるため実験データに合わせるために大きな  $\Delta_0$  が必要になり、 $2\Delta_0/k_B T_c$  は 7.4 とやや大きくなっている。しかし  $d$ -wave を予測する理論の期待  $2\Delta_0/k_B T_c \sim 10 \sim 12$  よりかなり小さい<sup>11</sup>。フィッティングで求めた比の値は、tunnel 分光の値に良く合っている。tunnel スペクトルの  $dI/dV$  曲線に対するフィッティングでは  $2\Delta/k_B T_c \sim 5 \sim 6$  を得ており、ピーク間の値をとると  $2\Delta_{\text{peak}}/k_B T_c \sim 8$  となる<sup>12</sup>。

図 4.7 を見ると高エネルギー領域では、 $s$ -wave も  $d$ -wave も光学伝導度スペクトルを良く再現している。しかし、2 つのスペクトルの差は  $200 \text{ cm}^{-1}$  以下で顕著になってくる。 $d$ -wave の場合にはギャップの節付近での準粒子励起により  $\omega = 0$  まで有限の光学伝導度が存在している。 $x = 0.15$  の超伝導状態での電子系の光学伝導度をどちらが良く再現しているかと言えば  $s$ -wave の方であろう。低エネルギー側では明らかに  $\Delta_0 \cos(2\theta)$  から予測される光学伝導度スペクトルは実験結果に比べて大きすぎるように見える。 $s$ -wave に異方性を少し取り入れればより実験結果に近づくと考えられる。

しかし、これのみをもって  $s$ -wave と言えない。なぜならば、上の解析では Fermi 面上の

<sup>10</sup>W. Zimmermann et al., Physica (Amsterdam) 183C, 99 (1991). この計算では球面の Fermi 面のもとでの等方的な  $s$ -wave の光学伝導度を得られる。非等方的なギャップの場合は  $\theta$  方向で積分する。また、この計算式は Local limit の場合にしか使えないが  $c$  軸偏光の場合これは正しい。

<sup>11</sup>C.H. Pao and N.F. Brickers, Phys. Rev. Lett. 72, 1870 (1994); P. Monthoux and D.J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. 72, 1874 (1994).

<sup>12</sup>T. Ekino and J. Akimitsu, preprint.



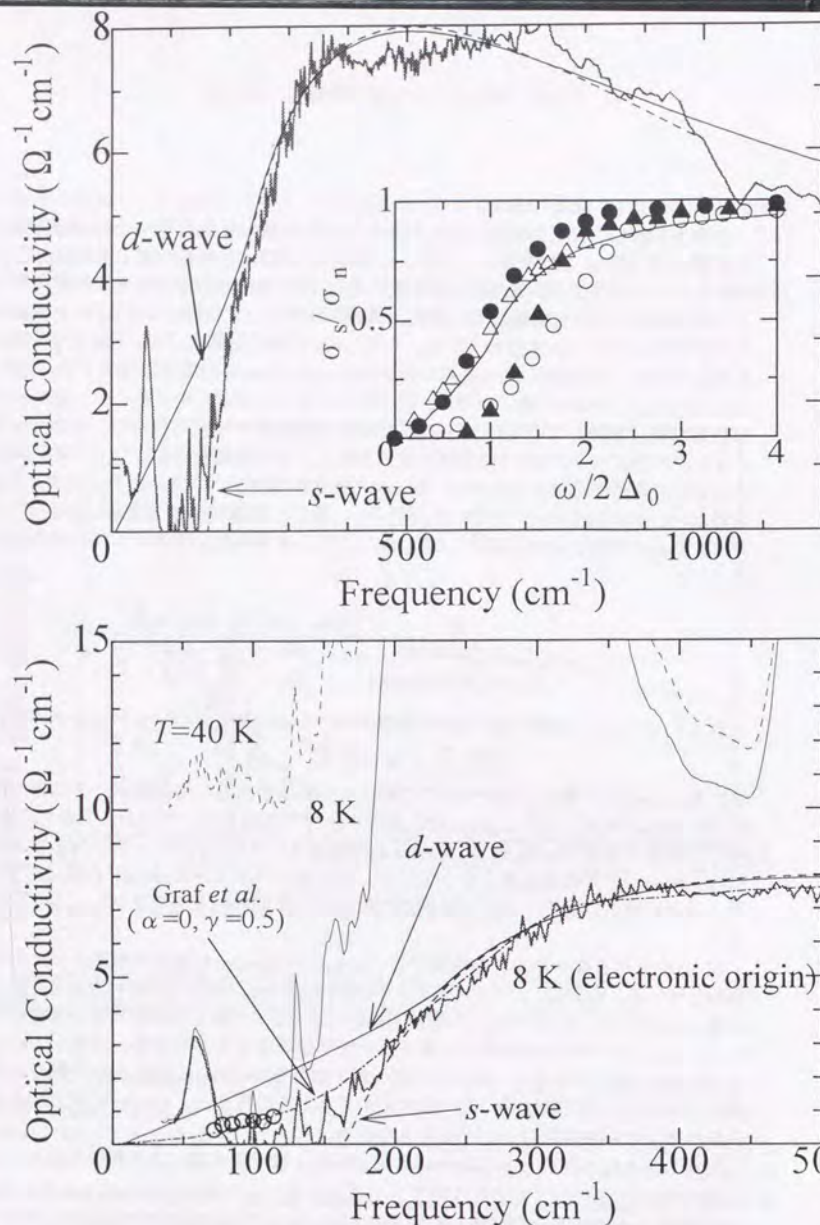


図 4.7:  $x = 0.15$  の電子系の光学伝導度スペクトル

上図は広いエネルギー範囲のプロット。inset は様々なモデルによる  $d$ -wave の光学応答。実丸は polar 状態 ( $\Delta_0 k_z$ ; line node)、実三角は axial 状態 ( $\Delta_0(k_x + ik_y)$ ; point node) [P.J.Hirschfeld *et al.*, Phys. Rev. B40, 6695 (1989)]. 三角は  $\Delta_0 \cos(2\theta)$  [H.Won and K.Maki, Phys. Rev. B49, 1397 (1994)]. 丸は  $c$  軸方向の散乱の場合 (図 4.8,  $\alpha = 0, \gamma = 0.5$ ) [M.J.Graf *et al.*, Physica (Amsterdam) 235-240C, 3271 (1994)]. 実線は本文の  $d$ -wave の計算結果。下図は低エネルギー側での拡大図。中空の丸は次章で干渉効果から求めた光学伝導度。

状態密度を  $\theta$  方向に一定としているからである。例えばギャップの節付近で密度の低くなるような  $\theta$  依存性を持つ状態密度を仮定すれば、図 4.7 の  $d$ -wave のスペクトルを実験曲線に近づけることは容易である。

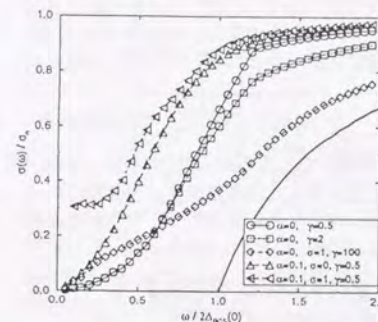


図 4.8:  $c$  軸方向の散乱による  $d$ -wave の光学伝導度スペクトル  
[M.J.Graf *et al.*, Physica (Amsterdam) 235-240C, 3271 (1994).]

また、もう 1 つ光学伝導度スペクトルが  $d$ -wave の予測からずれる場合がある。それは前章で考察した  $c$  軸方向のキャリアダイナミクスが、 $c$  軸方向の散乱によっている場合である (ii-b')。このように  $t_c$  が無視される場合は、最低次の寄与を考えると Josephson 結合の効果はギャップの正の部分と負の部分で打ち消し合ってしまう。0 でない寄与を得るには  $c$  軸方向の散乱で  $\text{CuO}_2$  面間を移動するとき、その散乱が異方的-例えば前方散乱等-でなければならない<sup>13</sup>。Graf 等による幾つかのパラメータによる数値計算の結果を図 4.8 に示す。図中で面内に不純物散乱がなく  $c$  軸方向の散乱が散乱角  $\phi$  に対して  $\exp(0.5 \cos \phi)$  のような重みを持つとき ( $\alpha = 0, \gamma = 0.5$ )、光学伝導度は  $2\Delta_0$  以下で単純な  $d$ -wave の予測より小さな値を持ち、実験結果に近づく (図 4.7)。このとき  $2\Delta_0 = 260 \text{ cm}^{-1}$  で、 $2\Delta_0/k_B T_c = 8.7$  である。しかし、前章で考察したように (ii-b') のような  $c$  軸方向の散乱のみによる  $c$  軸方向のキャリアダイナミクスは  $x = 0.15$  で妥当かどうかという問題がある。このモデルは非常に示唆的であるが、有限の  $t_c$  による  $c$  軸方向の伝導機構を考慮に入れたより現実的な解析が必要である。

#### 4.3.4 高濃度側

高濃度側 ( $x > 0.15$ ) では、低濃度側と違い純粋な  $s$ -wave も  $d$ -wave も説明できない光学伝導度スペクトルを得ている。このような  $\omega = 0$  でも有限に残る光学伝導度スペクトルには、2 つの可能性が考えられる。すなわち近接効果 (proximity effect) と対破壊効果 (pair breaking effect) である。なお、この 2 つの効果は排他的ではない。以下に 2 つの場合について考察する。

#### 近接効果

<sup>13</sup>M.J.Graf, M.Palumbo, and D.Rainer, Phys. Rev. B52, 10 588 (1995).



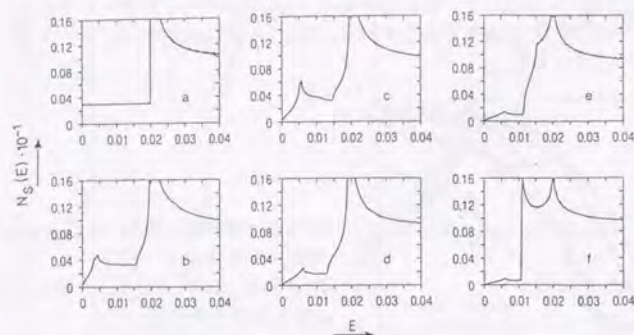


図 4.9: S-N-S 超格子における超伝導状態での状態密度  
[M.Frick and T.Schneider, Z. Phys. B-Condensed Matter 88, 123 (1992).]

まず、 $k$ 空間での近接効果(実空間で均一な近接効果)を議論する。高温超伝導体を金属層と超伝導体層の積み重なったS-N-S型のintrinsicな超格子と考える。この場合、Fermi面はS層とN層のバンドからなる2つの部分で構成される。S-N間で電子のhoppingができるなら、2つのバンドは混成し近接効果が起こる。CuO<sub>2</sub>面の方のバンドでCooper対が作られると、N層への近接効果がS-N間の結合を通して起こる。その結果N層でも弱い超伝導状態が形成される。このような状況は例えばBi系のBiO層やY系のCuO chain層で当てはまると考えられる。S-N-S超格子での近接効果の結果、どのような状態密度が得られるかを図4.9に示す。図4.9を見るとどのようなS-N間の結合の強さでも低エネルギーまで有限の状態密度が残っている。ただしS-N間の結合が有限の場合には近接効果により $\omega = 0$ で状態密度はなくなっている。

この状態密度は高濃度側の光学伝導度スペクトルを定性的にはあるが説明するようには思える。しかし、このようなS-N-S型の近接効果は本研究で用いられたLa系では有りそうにない。なぜならばLa系のLaO層はSrドーパが進んでも依然として大きなギャップを持つ絶縁体であるからである。ただし前章で議論したように、もしFermi面上にCu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-O2p<sub>z</sub>からなる独立のバンドがかかれば近接効果が起こりうる。しかし、図4.3に見られるような高濃度側での大きな残留光学伝導度を、前章で見たような僅かなCu3d<sub>3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup></sub>-O2p<sub>z</sub>成分で説明できるとは思われない。

$k$ 空間で考えたようなhomogeneousな近接効果以外にも、実空間でのinhomogeneousな効果も考えられる。この場合例えば相分離が必要になる。すなわち高濃度側では超伝導になる部分と超伝導を示さない金属部分に微視的なスケールで相分離している。その大きさはcoherence長より長く、超伝導がバルクで見られるように磁場侵入長よりは短いと考えられる。この場合も超伝導部分と金属部分の間での近接効果が起こり、やはり高濃度側での光学伝導度スペクトルを定性的に説明する。この解釈の問題点は、そのような相分離が他

の測定手段で観測されていないということである。

近接効果という可能性は、特に不均一な選けられない固溶系のLa系では無視し得ないと思われる。また、他の系-特にY系では常にCuO chainに対する近接効果の可能性のことを忘れてはいけないであろう。Y系はドーピングが進むと結晶中の酸素欠損がなくなってゆく。このため不均一は減少すると考えられ、La系で考えたような実空間での相分離の可能性は低い。しかし、Y系では金属的なCuO chainが存在するために近接効果が起こりうる。

### 対破壊効果

通常、図4.3に見られるような高濃度側でのギャップレスな光学伝導度スペクトルは何かの対破壊によるものと考えるのが普通である。高濃度側における対破壊効果の可能性は、高濃度側でのドーピングと共に $T_c$ が下がってゆく振る舞いと整合性がよい。s-waveの場合であれば、対破壊効果は磁性不純物によるものである。一方d-waveの場合であれば、磁性・非磁性を問わず不純物による弾性散乱および電子間あるいは電子と他の励起との間の非弾性散乱により対破壊が起こる。対破壊が起こっているときの状態密度および光学伝導度スペクトルを図4.10に示す。

s-waveの場合、図4.10から $x = 0.20$ のような大きな残留光学伝導度を持つスペクトルを得るには $\Gamma/\Delta_0 \sim 0.48$  ( $\Delta_0/\Delta_{00} \sim 0.3$ ,  $\Gamma/\Delta_0 = 1.6$ ) という非常に強い磁性不純物による散乱がなくてはならない<sup>14</sup>。この場合、 $T_c$ はpureな場合に比べて $T_c/T_{c0} \sim 0.1$ となり、もとの転移温度が300 Kとなる。これは明らかに受け入れ難い。また面内方向の電気抵抗率 $\rho_{ab}$ にもこのような強い散乱に呼応するような残留抵抗は見られない。さらに試料中にこれ程の対破壊を起こす磁性不純物が存在しない。Ido等は様帯磁率の温度依存性を組成に依存しないuniversalな帯磁率とCurie項の和という形で解析し、 $x < 0.20$ では見られなかったCurie項が0.20以上で急激に増大するとしている<sup>15</sup>。彼らのいうCurie的な寄与が対破壊に関与すると考えても、Curie項の見られない $x = 0.18$ から見られる残留光学伝導度を説明できない。

d-waveではFermi面上で超伝導ギャップの大きさが0になる場所があるため、対破壊の効果はs-waveに比べて $\omega = 0$ 付近で大きな寄与を与える。また、s-waveと異なりスピンの反転を伴わないような散乱の場合でも対破壊が起こる。図4.10に見られるように、 $x = 0.20$ の光学伝導度スペクトルを説明するのに $\Gamma/\Delta_0 = 0.15$ 程度の僅かなunitarity limitの散乱を仮定すれば良い。散乱が弱い(Born散乱)と実験結果を再現するのに $\Gamma/\Delta_0 = 0.5$ 程度の多くの散乱が必要になる。Borkowski等によるとd-waveの場合、対破壊による $T_c$ の低下は $\Gamma$ の小さい所で $dT_c/d\Gamma = -\pi/4$ となっている<sup>16</sup>。これと $2\Delta_0/k_B T_c = 7$ を仮定すれば、 $\Gamma/\Delta_0 = 0.15$ の場合で $T_c$ はpureな場合の6割程度に低下する。従ってこの場合 $x = 0.20$ の対破壊のない時には $T_c \sim 54$  Kと予測される。もし超伝導の転移温度が $\mu$ SRで見られているように、 $n_s/m^*$ に比例するならばこの値は妥当であるように思われる。Carbotte等はd-waveの対称

<sup>14</sup> 対破壊の強さを表す量として $\Gamma/\Delta_0$ が用いられる。 $\Gamma$ は対破壊を起こす散乱確率。 $\Delta_0$ は $\Gamma$ の対破壊があるときの0 Kでのpair potentialの大きさ。 $\Delta_{00}$ はpureなときの0 Kでのpair potentialの大きさ。超伝導は $2\Gamma/\Delta_{00} = 1$ で完全に破壊される。

<sup>15</sup> T.Nakano et al., Phys. Rev. B49, 16 000 (1994).

<sup>16</sup> L.S.Borkowski and P.J.Hirschfeld, Phys. Rev. B49, 15 404 (1994).



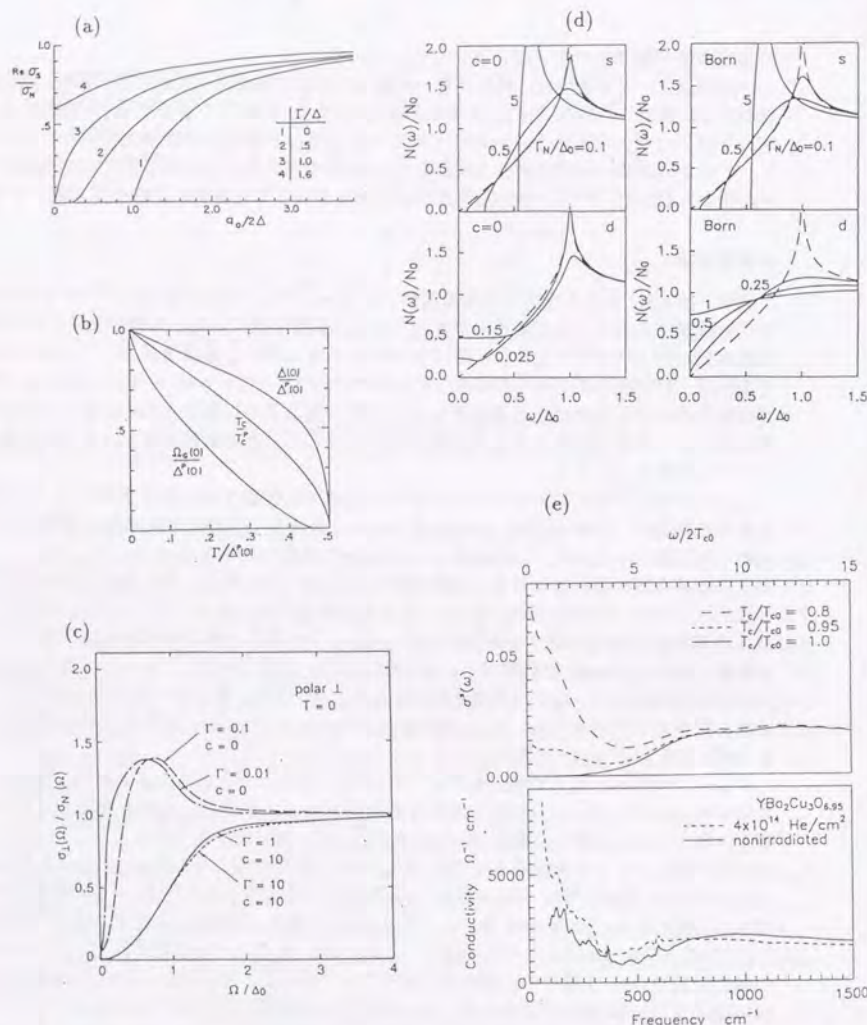


図 4.10: 対破壊効果による状態密度および光学伝導度スペクトル

(a) s-wave の場合の対破壊による  $\sigma(\omega)$ . (b) s-wave の場合の対破壊による  $T_c$  と  $\Delta_0$  の  $\Gamma/\Delta_0$  依存性 [S. Skalski, O. Betbeder-Matib, and P. R. Weiss, Phys. Rev. 136, A1500 (1964)]. (c) polar 状態での対破壊による  $\sigma(\omega)$  [P. J. Hirschfeld et al., Phys. Rev. B40, 6695 (1989)]. (d) anisotropic s-wave と d-wave の場合の対破壊による状態密度 [L. S. Borkowski and P. J. Hirschfeld, Phys. Rev. B49, 15 404 (1994)]. (e) (c), (d) で  $c=0$  は unitarity limit の場合. (e) clean limit の強結合超伝導体に不純物が入った場合の  $\sigma(\omega)$  [J. P. Carbotte et al., Phys. Rev. B51, 11 798 (1995)].

性を仮定し clean limit の強結合超伝導体に不純物が入った場合で Eliashberg 方程式を解いて、Drude 的な吸収を得ている (図 4.10). 彼らの結果は dirty limit の c 軸光学伝導度スペクトルと直接比較できないが示唆的である。

d-wave での対破壊は  $x=0.20$  の c 軸光学伝導度スペクトルを定性的にはあるが良く説明できる。しかし  $x=0.20$  でも  $T_c$  の値が実際には試料の準備の仕方によらないことや  $\rho_{ab}$  がほとんど残留抵抗を持たないこと (図 3.3) を考えると、結晶中の不純物等による弾性散乱が対破壊を引き起こしているとは思われない。一つの可能性としては前章で見たように  $x=0.20$  等の高濃度側の低温では系が 3 次元的になっており、c 軸方向に Bloch wave が定義できる場合が考えられる。この場合、異なる面間でも Cooper 対の形成が行われる。c 軸方向の電気抵抗率に見られる大きな残留抵抗のため対破壊効果が起こる。このときの c 軸方向の残留抵抗成分は Sr 原子に起因すると考えられるので試料の準備の仕方に依存しない。

$x=0.20$  で見られたような超伝導状態における残留光学伝導度は Y 系の高濃度側でも観測されている<sup>17</sup>。La 系と同様に Y 系でもドーピングの十分に進んだ高濃度側では大きな残留抵抗を持つ金属的な c 軸電気抵抗率が観測されている。このことは c 軸方向の金属的伝導と c 軸光学伝導度スペクトルに見られる残留光学伝導度と高濃度側での  $T_c$  の低下が相関していることを示しているように見える。

#### 4.3.5 不純物置換効果

前節で超伝導状態において、高濃度側での何らかの対破壊の可能性が示された。ここで故意に超伝導体に不純物を入れることによって対破壊効果についてももう少し掘り下げる。

不純物として Zn で Cu サイトを置換した  $x=0.15$  と  $0.20$  の超伝導状態での c 軸光学伝導度スペクトルを図 4.11 に示す。図から Zn 置換効果が超伝導体の  $T_c$  を下げるだけでなく、超伝導状態で  $\omega=0$  に凝縮する振動子強度も減らしていることが分かる。それに応じて c 軸方向の磁場侵入長  $\lambda_c$  も長くなる。しかし、この様子は  $x=0.15$  と  $x=0.20$  で若干違う。 $x=0.15$  では常伝導状態の光学伝導度スペクトルは Zn 置換によってさして変わらない。8 K での tunnel 抵抗は分からないが Josephson の侵入長を長くしているのは、超伝導ギャップ  $\Delta$  が小さくなっているために見える。一方高濃度側の  $x=0.20$  では既に光学的なギャップは埋まっており、それがさらに Zn 置換によって埋められた形になっている。また同時に低エネルギー側での常伝導状態の光学伝導度も Zn 置換によって低く抑えられている。この 2 つの効果が  $\omega=0$  に凝縮する振動子強度を減らしている。このように  $x=0.15$  と  $x=0.20$  の Zn 置換が光学伝導度スペクトルに与える効果は対照的である。この 2 組成での Zn 置換効果を同列に論じられるかどうかという点については多少注意が必要と思われる。この点について少し考える。

ここで考えるのは、 $x=0.15$  での Zn 置換による  $T_c$  の低下はどのような効果に拠っているのかということである。普通 s-wave の超伝導体は Anderson の定理により非磁性の不純物では対破壊は起こらない<sup>18</sup>。ところが高温超伝導体のような 2 次元金属では、不純物による

<sup>17</sup>J. Schützmann et al., Phys. Rev. Lett. 73, 174 (1994). over dope のため彼らの試料は  $T_c$  が 89 K に落ちている。

<sup>18</sup>P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959).



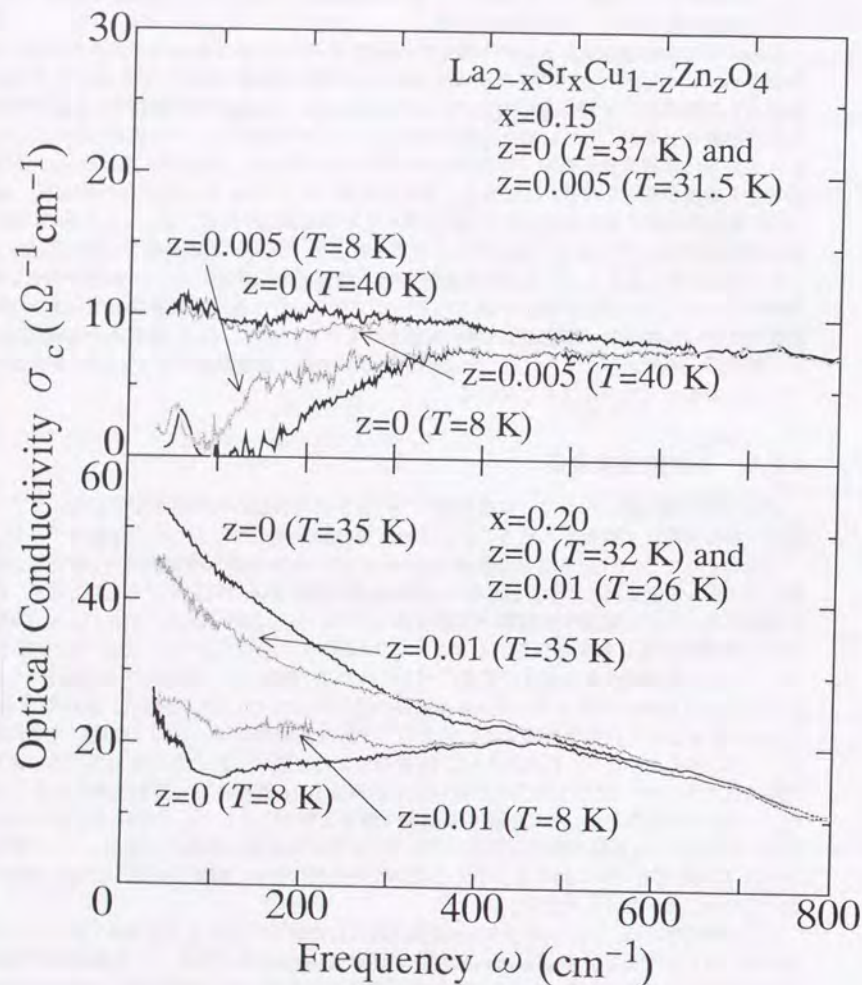


図 4.11: Zn 置換した試料の電子系の寄与する c 軸光学伝導度スペクトル

弾性散乱は系を容易に Anderson 局在に導く。また、高温超伝導体は元来が電子相関の強い系であるから不純物散乱による効果は大きい。不純物散乱によるキャリアの拡散係数の減少は Coulomb 相互作用の遮蔽を弱くする。このため不純物散乱は Fermi 準位での状態密度を不安定にし (Coulomb gap)、同時に  $T_c$  を決める次式中の実効的な Coulomb 反発  $\mu^*$  を大きくする。

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left(\frac{-1}{g N(\epsilon_F) - \mu^*}\right) \quad (4.4)$$

$N(\epsilon_F)$  の減少と  $\mu^*$  の増加は  $T_c$  を下げるのに大きな影響を与える<sup>19</sup>。これは対破壊効果の一種である。実際に、 $x = 0.15$  で Zn 置換を行ってゆくと Zn 原子は unitarity limit の残留抵抗を与え臨界面抵抗  $\hbar/4e^2 = 6.5 \text{ k}\Omega$  付近で超伝導-絶縁体転移を起こす<sup>20</sup>。これはここで起こっていることが超伝導薄膜<sup>21</sup>と同様のことを示している<sup>22</sup>。一方、 $x = 0.20$  では Zn 置換によって超伝導が破壊される面抵抗は臨界面抵抗より小さく、超伝導の破壊された後金属相が出現する。 $x = 0.20$  では Zn 置換の効果が  $x = 0.15$  とは違うものと考えられる。

Zn 置換の効果にはもう1つ考慮すべき問題がある。非磁性不純物であるはずの Zn の置換により一様帯磁率に Curie 的な振る舞いが見られ、Zn 原子が磁性不純物として振る舞う可能性がある。Alloul 等の NMR による測定では Zn 原子のまわりの Cu 原子が磁気モーメントを持つと報告されている<sup>23</sup>。一方 Ishida 等は磁性不純物である Ni を Cu サイトに置換し NMR の測定を行った<sup>24</sup>。これらの2つの結果を比較すると、Cu サイトの  $T_1$  の振る舞いが Zn と Ni で異なる<sup>25</sup>。Borkowski 等は1%の Zn 置換を行った Y 系での実験結果から  $\Gamma$  の大きさを見積もり、不純物散乱全体に対して磁気的な散乱は1桁以上小さいとしている<sup>26</sup>。

以上より Zn 原子は強い散乱体として働き<sup>27</sup>、その効果は  $x = 0.15$  では超伝導と局在との競合による対破壊効果、 $x = 0.20$  では何等かの対破壊効果であるとする。

まず、 $x = 0.15$  を見てみる。もし  $d$ -wave ならば Zn 置換は局在による効果と同時に通常の対破壊の効果も及ぼす。CuO<sub>2</sub> 面に導入された Zn は unitarity limit の散乱体となることが知られているので、先の  $x = 0.20$  での議論と同様の解析を行う。Zn を 0.5% 置換するこ

<sup>19</sup>局在は  $T_c$  に対しては  $(\ln(\xi_0/l))^2$  の項がかかるために、電気伝導度より大きな効果を持つ。したがって電気抵抗率で局在の効果が見えていなくても、 $T_c$  は下がり得る [S. Maekawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1380 (1982)]。しかし、高温超伝導体のような clean limit の場合には疑問である。

<sup>20</sup>日夏貴史, 修士論文, 東京大学, 1993。

<sup>21</sup>例えば, S.J. Lee and J.B. Ketterson, Phys. Rev. Lett. 64, 3078 (1990)。古くは, J.M. Graybeal and M.R. Beasley, Phys. Rev. B 29, 4167 (1984); LT 17 (1984)。

<sup>22</sup>Mott の議論では最少金属伝導度は  $\sigma_{\min} = \frac{e^2}{4\pi} k_F^{d-2}$  ( $d$  は系の次元) となる [N.F. Mott, Rev. Mod. Phys. 50, 203 (1978)]。超伝導-絶縁体転移の場合、局在するのは電子ではなく Cooper 対であるという指摘が近年なされておりここではそれに従う [M.P.A. Fisher, G. Grinstein, and S.M. Girvin, Phys. Rev. Lett. 64, 587 (1990)]。

<sup>23</sup>H. Alloul et al., Phys. Rev. Lett. 67, 3140 (1991)。

<sup>24</sup>K. Ishida et al., Physica (Amsterdam) 185-189C, 1115 (1991)。

<sup>25</sup>K. Ishida et al., J. Phys. Soc. Jpn. 62, 2819 (1993)。

<sup>26</sup>L.S. Borkowski and P.J. Hirschfeld, Phys. Rev. B 49, 15 404 (1994)。

<sup>27</sup>非磁性不純物の Zn が unitarity limit の散乱を引き起こすことは、Kondo 格子の場合と似ている。Kondo 格子では各サイトで  $f$  電子による unitarity limit の散乱を受けるが、周期系のため残留抵抗を示さない。しかし非磁性不純物があると相対的に位相が遅れ、強い散乱体として振る舞う。



とにより  $T_c$  は 37 K から 31.5 K に減少しているの、先の Borkowski 等の理論に基づいて  $\Gamma/\Delta_0 \sim 0.05$  を得る。これを unitarity limit の散乱体を持つ  $d$ -wave の場合にあてはめると、 $\omega = 0$  まで多くの残留光学伝導度が残るものと期待される (図 4.10)。また、 $c$  軸方向の伝導が  $c$  軸方向の散乱によっている場合でも、多くの残留光学伝導度が残ると期待される (図 4.8 で  $\alpha = 0.1, \sigma = 1, \gamma = 0.5$  の場合)。理論的に予想される低エネルギー側での光学伝導度は、測定結果 (図 4.11) に比べて大きいように見える。 $s$ -wave の超伝導と局在との競合であれば、図 4.10 から測定結果を無理なく説明できる。

$x = 0.20$  では Zn 置換は対破壊を引き起こす。Cu サイトが Zn 原子で 1% 置換されると  $T_c$  は 32 K から 26 K まで下がる。先の  $x = 0.20$  の議論と比較すれば、この  $T_c$  の下がりの大きさに比べて明らかに残留光学伝導度の増え方が少ないことが分かる。これは Zn 置換する前の状態で対破壊が起こっていれば説明が付く。Zn 置換されていない試料では少量の unitarity limit の散乱で光学伝導度スペクトルが定性的に説明され、Zn 置換によってさらに対破壊が行われるというシナリオで一連のスペクトルは理解される。

#### 4.3.6 Cooper 対の対称性

ここでこれまでの結果から超伝導状態における Cooper 対の対称性についての考察をまとめておく。

低濃度側では、超伝導状態における  $c$  軸光学伝導度には比較的大きなギャップが開いていることが分かった。これは対称性はともかくきれいな超伝導状態にあることを示している。 $x = 0.15$  の pure な場合の電子系の寄与する光学伝導度スペクトルと理論計算との比較の結果は、 $s$ -wave の方が一致がよい。超伝導と局在の競合を引き起こす Zn 原子で Cu サイトを置換した  $x = 0.15$  の試料での光学伝導度スペクトルでは最低エネルギー側には Zn 置換の影響が見られず、依然としてきれいにギャップが開いていることを示している。Zn 原子が unitarity limit の散乱体であることと合わせると、 $x = 0.15$  の一連のスペクトルは  $s$ -wave の対称性を支持するように見える。しかし  $c$  軸方向の異方的な散乱による面間の伝導機構を考えると、 $d$ -wave でも観測された光学伝導度スペクトルをある程度説明できる。ただし、このような  $c$  軸方向の伝導機構に関する問題点は前章で指摘した通りである。また  $c$  軸方向の散乱がどのように異方的であるかという点に関しても、実験的に知られていないという問題点がある。

一方高濃度側では、 $c$  軸光学伝導度には超伝導状態でも多くの残留光学伝導度が見られる。Zn 置換を行うと残留光学伝導度はさらに増加する。その増え方をもともと存在する残留光学伝導と比較し、Zn 置換による  $T_c$  の落ち方をみると、pure な状態に見られた残留光学伝導度が何等かの対破壊の結果である可能性が高い。この場合対破壊効果は高濃度側で intrinsic に内包されていると考えられる。Zn 置換が高濃度側では局在との競合を引き起こさないと考えられることや Zn 原子が非磁性の unitarity limit の散乱体として振る舞うことを合わせると、 $d$ -wave の対形成の方が都合がよい。一つの可能性として、高濃度側での異なる  $\text{CuO}_2$  面間での Cooper 対の形成と  $d$ -wave での  $c$  軸方向での弾性散乱による対破壊が考えられる。あるいは超伝導相と金属相への相分離と近接効果が起こっている可能性も考えられる。高濃度側での Cooper 対の対称性については、断定的なことは言えないが対破

壊効果を内包していれば  $d$ -wave の可能性が高く、近接効果であればどちらの可能性も有り得る。

現時点では  $d$ -wave における Zn 置換をはじめとする対破壊効果を定量的に解析するには、まだ理論的な理解が進んでいないように思われる。特に対破壊の強さと  $T_c$  の低下量の明確な関係と、そのとき光学伝導度スペクトルがどのようになるかの定量的な解明が望まれる。



## —第5章—

### 薄い結晶における $c$ 軸光学応答

この章では前章で述べられた超伝導状態での高温超伝導体の特異な光学応答を用いて、Josephson プラズマ中の電磁波の分散関係を実験的に確かめる。また、干渉効果から Kramers-Kronig 変換を用いずに光学伝導度を求め、それについて考察する。

#### 5.1 序

前章で明らかになったように高温超伝導体の  $c$  軸偏光の低エネルギー光学応答は、超伝導ギャップではなく Josephson プラズマによって特徴づけられる。La 系においては、超伝導組成の全領域で Josephson プラズマが観測されるが、特に低濃度側 ( $x \leq 0.15$ ) で非常に鋭いプラズマエッジが見られる。このことは、光学伝導度スペクトルで見た時にプラズマエッジのエネルギー領域にほとんど吸収がないことに対応している。

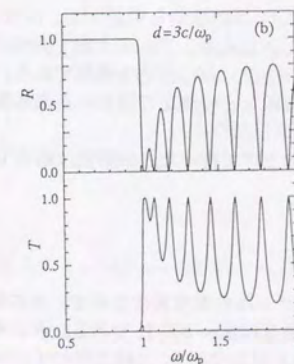


図 5.1: 薄い結晶における干渉効果。

この点に注目し、Tachiki らは Josephson プラズマ中の電磁波には興味深い現象が見られ



るであろうことを予言した<sup>1</sup>。それによるとac面を表面に持ちb軸方向に薄い板状の結晶の超伝導状態では、c軸偏光の電磁波は表面で反射された光と裏面で反射された光が干渉するという。その結果、反射率スペクトルにプラズマエッジの高エネルギー側で振動的な振る舞いが見られるというものである(図5.1)。さらに磁場によりvortexが導入された場合、vortexの運動による散逸の効果も議論されている。またac-Josephson効果によりJosephsonプラズマが励起される場合、プラズモンが電磁波を放射して減衰するという可能性も議論されている。これらは、簡単に言えば前章で見たように $\omega_{pc} < 2\Delta$ が成り立っているためである。

## 5.2 実験結果

### 5.2.1 実験方法補足

Tachikiらによって予言された干渉効果を確かめる上で、最も適切と考えられる物質は本研究で用いられたLa系である。La系は、銅酸化物超伝導体の中では最も単純な構造を持つ物質の1つであり、そのため、電磁波と結合するフォノンの横波光学モードはこれまで見てきたように他の系と比べてそれ程多くない。また、適度な異方性のためプラズマエッジは光学フォノンと見かけ上分離している。フォノンが低エネルギー側まで存在する場合や $\omega_{pc}$ が大きい場合など、プラズマエッジとフォノンのエネルギーが近いとフォノンによる吸収のために干渉効果は覆い隠されてしまうと考えられる。一方 $\omega_{pc}$ が余りに小さい場合は干渉の周期が短くなり過ぎ測定が困難になる可能性がある。干渉の周期を長くするためには試料を厚くすればよいが、僅かでも吸収が残っていればその影響は試料の厚みが厚ければ厚いほど深刻になる。また、この実験のためにはac面に十分な面積を持ちb軸方向に薄い単結晶を用意しなければならないが、TSFZ法によって作られたLa系の単結晶であればこのような試料も準備可能である。

試料はTSFZ法で作成された $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 単結晶から用意する。ac面に直径5 mm、b軸方向に厚み1~2 mmの円盤状に切り出した結晶を、アルミナ粉で機械的に研磨し目的の厚みにしたものを用いる。試料の厚みは160, 120, 100  $\mu\text{m}$ の3種類である。測定中は試料はいわゆる“free-standing”な状態にあり、薄膜などの測定で行われる基板等の誘電率補正は必要ない。

測定は干渉効果を観測するために分解能を上げて行った。分解能は最大で $0.5\text{ cm}^{-1}$ である。そのため多少S/Nが悪くなっている。

### 5.2.2 温度変化

図5.2に厚み160  $\mu\text{m}$ の試料の反射率スペクトルの温度変化を示す。光の偏光はc軸方向であり、測定範囲は30~220  $\text{cm}^{-1}$ 、測定温度は8~300 Kである。常伝導状態( $T=40\text{ K}$ )では、遠赤外スペクトルはバルクな結晶と同じである。c軸方向のインコヒーレントな

<sup>1</sup>M.Tachiki, T.Koyama, and S.Takahashi Phys. Rev. B50, 7065 (1994).

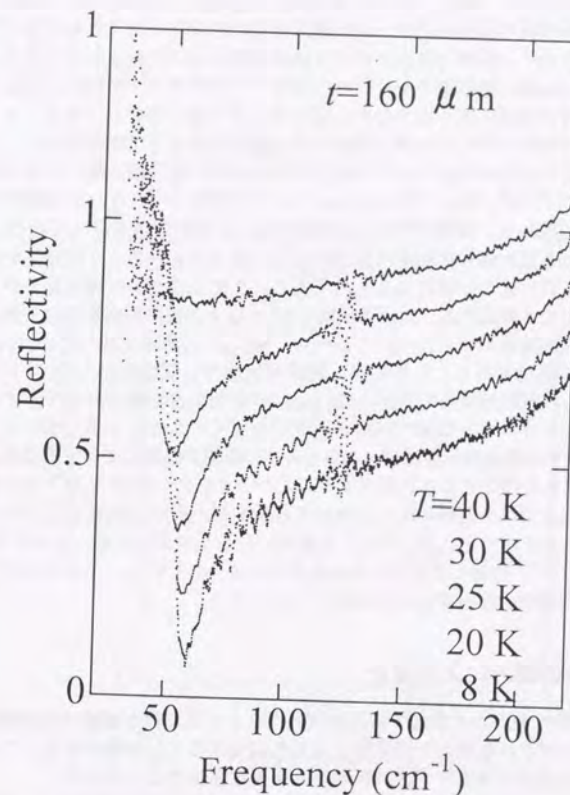


図 5.2:  $t = 160\text{ }\mu\text{m}$ の試料でのc軸反射率スペクトルの温度依存性



キャリアの運動を反映して、遠赤外域でも反射率は低く平坦である。高エネルギー側へ向けての反射率の上昇はその上にあるフォノンによるものである。スペクトルがバルクな結晶と同じであること、特に、フォノンの形にも変化が見られないことは試料を薄く研磨する過程で試料の質の劣化やダメージの導入が行われなかったことを示している。

温度を下げてゆくと前章で見たバルクな結晶の場合と同じ変化が見られる。超伝導転移に伴って遠赤外領域に超伝導キャリアによるプラズマエッジが現れ、温度を下げるにしたがってエッジは急速に鋭くなりながら高エネルギー側に移動してゆく。エッジの位置の温度変化もその位置そのものも薄い結晶とバルクな結晶とではほぼ変化ない。しかし低温側の2点(8, 20 K)では反射率にバルクの場合とは決定的に違う振る舞いが見られる。プラズマエッジの高エネルギー側— $60 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ —で反射率スペクトルに振動的な振る舞いははっきりと見て取れる。振幅は明らかに低温(8 K)の方が大きくなっている。

低温で見られる反射率の振動的な振る舞いは、後で示されるように結晶の表面と裏面でそれぞれ反射された光の干渉によるものである。この点について温度変化がどのような意味を持つか定性的に考察する。常伝導状態と25 K以上の超伝導状態では干渉による反射率スペクトルの振動現象が見られないことから、 $160 \mu\text{m}$ の厚みを持つこの試料はc軸偏光の遠赤外線には不透明である。ところが、超伝導状態でも低温側の20 K以下では電磁波は結晶中を伝搬し、試料の厚みの2倍— $320 \mu\text{m}$ —の巨視的な距離を経て干渉することができる。これはこのエネルギー領域で試料が透明になっていることを示している。従って、この試料はc軸偏光の光に対しては $60 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ の範囲で温度によって透過率を制御できるシャッターの働きを持たせることができる。このシャッターは20 K以下では透明で赤外光を通し、それ以上では不透明となり赤外光を遮断する。また、20 K以下でも外場等により超伝導を弱めることができれば、やはり不透明になると考えられる。さらにTachikiらが指摘しているように<sup>2</sup>、透過した光は大体c軸方向に偏光している。なぜならば、このエネルギー領域で面内偏向の反射率は非常に高いためである。

### 5.2.3 試料の厚みによる変化

$160 \mu\text{m}$ の試料で見られた低温での反射率スペクトルにおける振動的振る舞いが、試料の表面と裏面で反射された光の干渉効果によるものであることを確かめる。このための最も簡単な方法は電磁波が透過すべき試料の厚みを変化させることである。

本研究ではさきに述べたように $160, 120, 100 \mu\text{m}$ の3種類の試料を用意し、その測定を行った。その結果を図5.3に示す。反射率スペクトルはどれも最低温度8 Kのものである。どの試料厚でも同じエネルギー範囲で反射率に振動的な振る舞いが観測されている。試料の厚みを薄くしてゆくに当たって、振動の周期は長くなってゆきその振幅は大きくなってゆく。

ここで、振動の周期に注目する。条件を試料ごとに同じにし、誘電関数のエネルギー変化の影響を受けないようにエッジの高エネルギー側の $100 \text{ cm}^{-1}$ 付近で振動の周期を測る。 $160 \mu\text{m}$ の試料では周期は $4.5 \text{ cm}^{-1}$ であり、 $100 \mu\text{m}$ の試料では周期は $7.0 \text{ cm}^{-1}$ である。測定分解能の範囲内で周期は試料の厚みの逆数に比例しており、試料の表面と裏面でそれぞ

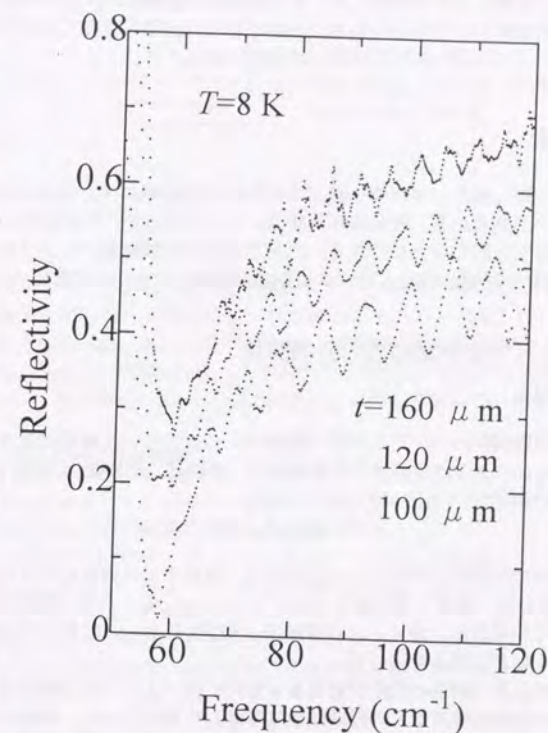


図 5.3: 8 K での c 軸反射率スペクトルの試料厚依存性。

<sup>2</sup>M.Tachiki, T.Koyama, and S.Takahashi Phys. Rev. B50, 7065 (1994).



れ反射された電磁波の干渉によるスペクトル上の振動を観測しているという先の推測が裏付けられた。

振動の振幅が試料厚が薄くなるに従って大きくなってゆくことは定性的には試料の裏面で反射される電磁波が試料中で減衰する効果で説明される。試料が厚ければ厚いほど電磁波は長い距離を伝搬しなければならず、多くの吸収を経験するために弱められる。その結果、振幅は試料が厚いほど小さくなる。いかなる吸収過程も存在しなければ振幅は試料の厚みによらない。この点については後で定量的に議論する。

### 5.3 考察

薄い試料中で限られたエネルギー範囲ではあるが反射率スペクトルに干渉効果による振動的な振る舞いが見られる。それ自体興味深いことであるが、これを利用することにより有意義な情報を引き出すことができる。以下では先の実験結果からプラズマ中での電磁波の分散関係と超伝導状態での $2\Delta$ 以下に残る光学伝導度について考察する。

#### 5.3.1 プラズマ中の電磁波の分散関係

##### 電磁波の分散関係

まず最初に分散関係についてこの節で関係のある点について簡単にまとめる。

よく知られているように電磁波の分散関係は、電磁波の周波数 $\omega$ と波数 $q$ を結び付けるものである。式で書くと、

$$\epsilon(\omega)\omega^2 = c^2 q^2 \quad (5.1)$$

となる。真空中では非常に単純で $\omega = cq$ である。媒質中では通常は媒質の影響により電磁波の群速度が変化し、媒質の誘電率 $\epsilon_0$ として、 $c' = c/\sqrt{\epsilon_0}$ になる。問題は媒質が分散性の場合である。その場合は一般に $\epsilon(\omega)$ は複雑な $\omega$ 依存性を示し、前章までで見てきたように反射スペクトルなどに構造を生じる。

ところで光学応答で物質の電子状態等を定量的に調べようとする場合は、本研究で行われているように光学伝導度などの誘電関数に關係した量を用いる。通常は反射率を測定しそれをKramers-Kronig変換を行い間接的に求める。なぜなら、誘電関数を直接求めるには式5.1より明らかなように周波数 $\omega$ と波数 $q$ を独立に求めればよいが、媒質中の電磁波の波数を直接測定することは不可能であるからである。

分散関係が直接確認された例としては、図5.4が挙げられる。彼らは電磁波あるいはフォトンが横波光学フォノンと結合することにより、ポラリトンを形成することを利用した。GaPの結晶でStokes配置のRaman分光を行うことにより結晶中でのポラリトンの波数を求めた。これは、ポラリトンのフォノンの性質の部分を利用したものといえる。その結果は理論的に予想される、

$$\left[ \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 - \omega^2/\omega_{TO}^2} \right] \omega^2 = c^2 q^2 \quad (5.2)$$

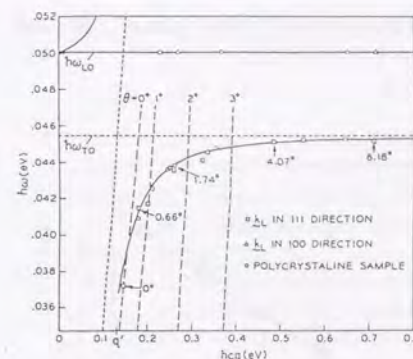


図 5.4: ポラリトンの分散関係  
[C.H.Henry, and J.J.Hopfield, Phys. Rev. Lett.15, 964 (1965)]

によく一致している。しかし、電磁波は横波であるため縦波光学フォノンとは結合せず、結果として実験的に得られた分散関係は分散曲線の下半分のみである(図5.4)。

この他に2次元のplasmonの分散関係について銅酸化物超伝導体のc軸光学応答から調べられている。Dunmore等はgratingを試料表面に作成し、横波の電磁波と縦波のplasmonを結合させて、2次元のplasmonの分散関係 $\omega_p \propto q^{1/2}$ を確認している<sup>3</sup>。

##### Josephson プラズマ中の分散関係

以下ではJosephson プラズマ中での電磁波の分散関係を求めるために、100  $\mu\text{m}$ の厚みの試料の最低温度8 Kでの反射率スペクトルに集中する。

図5.3より干渉はプラズマエッジ $\omega_{pe}^1 \sim 56 \text{ cm}^{-1}$ の直上から始まっていることが分かる。従って干渉による反射率スペクトルの振動の極大値や極小値にインデックス $m(m=1,2,\dots)$ を割りふることができる。これはプラズマエッジの低エネルギー側では電磁波は結晶中を巨視的な距離にわたって伝搬できないためである。ここでは分かりやすいように極大値を選ぶことにする。干渉の結果、光が強め合う条件は単純な式で表され、

$$2d = (m - 1/2)\lambda \quad (5.3)$$

である。ここで、 $d$ は試料の厚みで、この場合100  $\mu\text{m}$ であり、 $\lambda$ は試料中での電磁波の波長である。この式で、右辺の1/2の因子は表面での反射が位相の反転を伴い、一方裏面での反射は位相の変化を伴わないためである。例えば、 $m=1$ の所( $\omega = 57 \text{ cm}^{-1}$ )では試料中での電磁波の波長は試料の厚みの4倍、すなわち $\lambda = 400 \mu\text{m}$ という非常に長い値になっている。このようにして、干渉による極大値の各点で式5.3により電磁波の波長 $\lambda$ 、すなわち、電磁波の試料中での波数 $q = 1/\lambda$ が求められる。

ところで、電磁波の周波数 $\omega$ は真空中でも媒質中でも一定であるから、上で求めた波数 $q$ に対応する周波数は反射率スペクトルでの対応する極大値のエネルギーを読み取ればよい。

<sup>3</sup>F.J.Dunmore et al., Phys. Rev. B52, R731 (1995).



このようにして、プラズマ中の電磁波の分散関係を定める周波数 $\omega$ と波数 $q$ が、薄い結晶を用いた超伝導状態でのc軸偏光の電磁波の干渉効果から求まる。

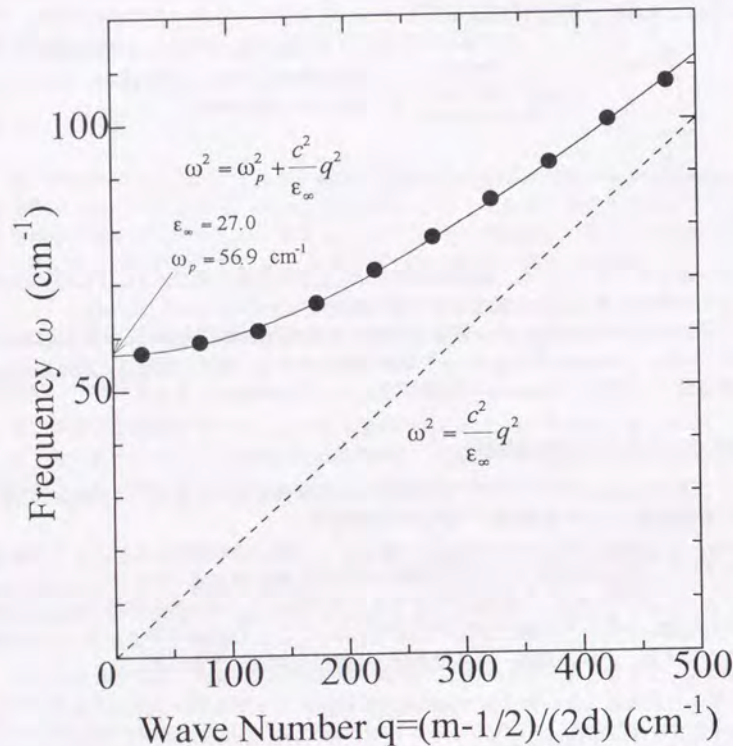


図 5.5: Josephson プラズマ中の電磁波の分散関係

図 5.5 に上で述べた解析の結果を示す。データ点は真空中の電磁波に期待されるような一定速度 $c$ の傾きを持った原点を通る直線には乗っていない。電磁波の分散曲線はプラズマ中では波数が減るにしたがって傾きが徐々に小さくなってゆくように見える。特に特徴的な様相は干渉のインデックス $m$ の小さな点で見られる。ここではプラズマ周波数 $\omega_p$ ぐらいの有限の周波数で、波数 $q$ がゼロになっていくように見える。

これらのデータ点をよく知られているプラズマ中の電磁波の分散関係の理論式、

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{c^2}{\epsilon_\infty} q^2 \quad (5.4)$$

でフィッティングする。ここで、 $\epsilon_\infty$ は高エネルギー側での光学フォノンによる誘電率を表す。フィッティングのパラメータは、 $\omega_p = 56.9 \text{ cm}^{-1}$ で、 $\epsilon_\infty = 27.0$ である。これらの値は前章で求められた結果とよい一致を示している。式 5.4 によるフィッティングはよくデータ点と一致しており、理論曲線を直接実験的に検証している。検証の過程で、ほとんど仮定が必要ない点も重要である。

プラズマ中での電磁波の特徴を明らかにするために、図 5.5 中にプラズマとの相互作用がなくフォノンの影響だけが存在する場合の分散曲線 $\omega^2 = (c^2/\epsilon_\infty)q^2$ を加え、先のプラズマとの相互作用のある場合との比較を行う。高エネルギー側ではプラズマとの相互作用がある場合も、相互作用のない場合と同じように一定の傾きを持った直線で近似できる。しかし、周波数 $\omega$ がプラズマ周波数 $\omega_p$ に近づくにしたがって相互作用がある場合のデータ点は直線から離れて、相互作用のない場合に比べて同じ周波数 $\omega$ でより小さな波数 $q$ を持つようになってゆく。プラズマ周波数 $\omega_p$ の近傍ではプラズマとの相互作用により、電磁波の波数 $q$ は非常に小さく、逆に波長 $\lambda$ は非常に長くなっている。相互作用のある場合の分散曲線の傾きはプラズマ周波数 $\omega_p$ に近づくに従って小さくなり最後には0になってしまう。これは、プラズマ中ではプラズマ周波数の電磁波の位相速度が無限大になることに対応している。電磁波の周波数 $\omega$ がプラズマ周波数 $\omega_p$ より小さくなると電磁波の波数 $q$ は純虚数となりプラズマ中を伝搬できなくなり、すべて反射される。

このように、理想的な理論式 5.4 でデータ点がよくフィッティングできることは、実は電磁波が相互作用すべき Josephson プラズマの寿命が非常に長いためである。つまり、プラズマの減衰過程を考慮する必要がない—誘電関数の虚部を扱わなくてよい—ためである。これは、前章で見たように $x = 0.15$ ではプラズマエッジの付近にはほとんど光学伝導度が残っていないことに対応している。

### Josephson プラズマ

Josephson プラズマ中の電磁波の分散関係が、式 5.4 により通常のプラズマ中での解析と同じパラメータによってフィッティングできたことは、興味深い。この点について少し考えてみる。

まず初めに従来の単一の Josephson 接合における電磁波の分散関係を見てみる<sup>4</sup>。Eckらの計算に従うと分散関係は以下ようになる。

$$\left(\frac{\omega}{\omega_J}\right)^2 = 1 + \lambda_J^2 q^2 \quad (5.5)$$

$$\omega_J = \frac{\tilde{c}}{\lambda_J} \quad (5.6)$$

<sup>4</sup>R.E.Eck, D.J.Scalapino, and B.N.Taylor, Phys. Rev. Lett. 13, 15 (1964); M.Tinkham, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York 1975).



$$\tilde{c}^2 = \frac{c^2}{\epsilon_\infty} \left(1 + \frac{2\lambda}{l}\right)^{-1} \quad (5.7)$$

ここで、 $\lambda$ は超伝導体の磁場侵入長、 $\lambda_J$ はJosephsonの侵入長、 $\omega_J$ はJosephsonのプラズマ周波数、 $l$ は接合の厚みである。ここで注目すべきことは、分散関係に出てくる接合内の電磁波の群速度が先に述べられた $\epsilon_\infty$ 通常の効果以外に接合の厚み $l$ や超伝導体の磁場侵入長 $\lambda$ に依存していることである。一般的なJosephson接合では、Tinkhamも述べているように、 $\epsilon_\infty \sim 4$ 、 $\lambda \sim 500 \text{ \AA}$ 、 $l \sim 10 \text{ \AA}$ であるから接合内の電磁波の群速度は $\tilde{c} \sim c/20$ となりかなり遅くなる。これはJosephsonプラズマの1つの特徴であり、通常のプラズマと異なる点である。この相違は、Josephsonプラズマの電場が接合内に閉じ込められているのに対し、磁場は接合の界面から磁場侵入長 $\lambda$ 程度の距離にわたって超伝導体の内部に侵入できることに由来している。簡単に言うと電場の感じる体積と磁場の感じる体積が異なるためこのようなことが起こる。

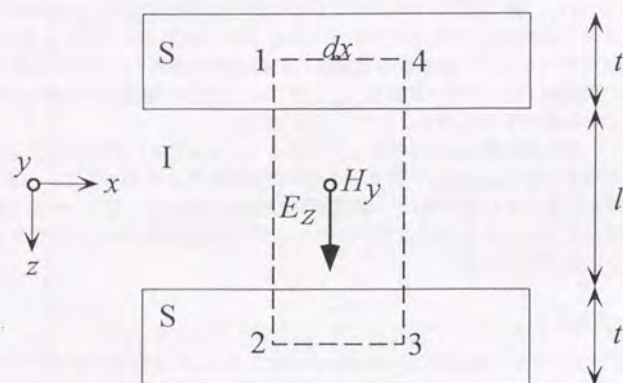


図 5.6: Josephson array における Maxwell の方程式の積分路

以上は従来の単一の Josephson 接合の場合であるが、このままでは高温超伝導体のc軸光学応答には適用できない。高温超伝導体をc軸方向に積み重なったS-I-Sの超格子をなす Josephson array であると考え、Eckらの議論を拡張する。La系の場合、一枚のCuO<sub>2</sub>面が超伝導層にLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が絶縁体層に当たる。これを図5.6に示す。図中で $t$ 、 $l$ はそれぞれ超伝導層と絶縁層の厚みである。La系では $t$ と $l$ の和はc軸長に等しい。

このような配置で Maxwell の方程式、

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad (5.8)$$

$$\text{rot} \mathbf{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (5.9)$$

を解く。偏向方向(電場の向き)はc軸方向でこれをz軸にとり、磁場の向きはy軸とし、電磁波はx軸方向に伝搬するものとする。

Maxwellの方程式のうち式5.8を図5.6に示した範囲で面積分する。左辺はStokesの定理を用いて、

$$-lE_z(x) + lE_z(x+dx) \quad (5.10)$$

と変形できる。ここで電場の垂直成分は金属内では $(\omega/\omega_{\text{pab}})^2$ だけ小さくなるために無視する。磁場は $\lambda_{\text{ab}} \gg t$ の範囲に侵入するため右辺は、

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial H_y}{\partial t} (l+t) dx \quad (5.11)$$

となる。これらをまとめると式5.8は、

$$l \frac{\partial E_z}{\partial x} = -\frac{l+t}{c} \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (5.12)$$

となる。先に見た従来型の単一の Josephson 接合と同様に、電場に係る長さ( $l$ )と磁場に係る長さ( $l+t=s$ )が異なる。これと式5.9を連立し、従来型の単一の Josephson 接合の場合と同様にして線型化する。その結果 Josephson の侵入長 $\lambda_c^J$ および Josephson のプラズマ周波数 $\omega_{\text{pc}}^J$ は、

$$(\lambda_c^J)^2 = \frac{c\Phi_0}{8\pi^2(l+t)j_c} \quad (5.13)$$

$$(\omega_{\text{pc}}^J)^2 = \frac{l j_c}{2\pi\Phi_0\epsilon} \quad (5.14)$$

となる。ただし、 $\Phi_0$ 、 $\epsilon$ 、 $j_c$ はそれぞれ、磁束量子の大きさ、真空の透磁率、絶縁層の誘電率、c軸方向の臨界電流密度である。

以上の考察から、式5.4中の光速 $c$ は Josephson プラズマ中では、古典的な Josephson 接合のように余分の項がかかる。それは Josephson array の場合、 $\sqrt{l/(l+t)}$ である。こうして Josephson プラズマ中では電磁波の群速度が遅くなると期待される。しかし、実際には先に見たように Josephson array であることを考慮に入れない式5.4でフィッティングしたとき、電磁波の群速度はフォノンによる $\epsilon_\infty$ だけで説明が付く。このことは上の解析から超格子として見たときの超伝導層の厚み $t$ がほとんど無いことを示している。

このように超伝導層の厚みがほとんど無いことは、応用上非常に重要である。まず、従来の接合のように電磁波の群速度が自由空間に比べて余りに遅くなる場合、ac-Josephson 効果で電磁波を接合内に発生させても有効に取り出せない。これは自由空間と接合内の屈折率が大きく違うためである。マイクロ波の言葉で言えば、2つの領域のインピーダンスが



不整合であるためである。ところが銅酸化物超伝導体の場合、電磁波の群速度の低下はLa系なら1/5程度で済み、比較的容易に電磁波のエネルギーを取り出せる。さらにJosephsonのプラズマ周波数 $\omega_{pe}^J$ が大きいため高い周波数での発振が可能となる。また、超伝導層の厚み $t$ がほとんど無いためにJosephsonの長さ $\lambda_J$ が非常に短くなる。Josephson arrayの場合、

$$(\lambda_J)^{1/2} = \frac{\lambda_c^J}{\lambda_{ab}} \sqrt{(l+t)t} \quad (5.15)$$

となる<sup>5</sup>。超伝導層の厚みを $t=0$ とすれば $\lambda_J=0$ となり、すべての接合で位相が固定される。この結果全ての接合にかかる電位差は等しくなり、放出される電磁波の線幅は接合の数 $N$ に反比例して狭くなる<sup>6</sup>。これも応用を考える上では重要である。

### 5.3.2 c軸光学伝導度

#### 干渉の物理的背景

薄い結晶を用いたc軸反射率スペクトルで干渉効果による振動的振舞いが見られたことの物理的な背景を見ておく。図5.7に100  $\mu\text{m}$ の試料の8 Kでの反射率スペクトルと、定量的議論のために第4章で求めたバルクな試料の8 Kと40 Kでの光学伝導度スペクトルおよび誘電関数の実部を示す。

常伝導状態の40 Kでは $x=0.15$ でのインコヒーレントなキャリナーダイナミクスを反映して、光学伝導度は周波数に依存しない平坦な形をしている。これに対応して、誘電関数の実部は正で低エネルギーの部分では平坦になっている。誘電関数の実部は正であるため電磁波は試料内部に浸透できるが、光学伝導度が小さいとはいえ $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度あるため電磁波は試料中を進むに従って電子-正孔対を励起し急速に減衰してゆく。このため常伝導状態あるいは超伝導状態でも熱励起された準粒子が十分に存在する比較的高温では、干渉効果は観測されない。

一方、超伝導状態でも十分低温になると熱励起される準粒子はなくなり、同時に超伝導ギャップ $\Delta$ が発達する。このため干渉の見られる領域では電磁波による準粒子励起は行われなくなる。試料内部で電磁波を減衰させる過程はこのエネルギー領域では $2\Delta$ を越えた準粒子励起か横波光学フォノンによる吸収のみとなる。 $2\Delta$ 以下の光学伝導度は $\omega=0$ に $\delta$ 関数となって凝縮するために、誘電関数の実部は $\delta$ 関数の重みに対応したエネルギー $\omega_{pe}^J$ でゼロをよぎりそれ以下では負となる。干渉が見えているのは電磁波が試料内部を進めるように

<sup>5</sup>R.Kleiner and P.Müller, Phys. Rev. B49, 1327 (1994). Kleiner等の計算によれば、Josephson arrayでの隣り合う超伝導層の位相差 $\gamma$ の超伝導層に沿った方向( $x$ 方向)の変化は、

$$\frac{d^2\gamma_n}{dx^2} = \frac{1}{(\lambda_c^J)^2} \sin(\gamma_n) + \frac{1}{\lambda_J^2} [2\sin(\gamma_n) - \sin(\gamma_{n-1}) - \sin(\gamma_{n+1})] \quad (5.16)$$

と書ける。ここで、 $n$ は $n$ 番目の超伝導層であることを示す。上式で第2項は超伝導相に沿った方向に流れる超伝導電流の運動量に関係している。なお、Josephsonの長さを $\lambda_J = (\lambda_c/\lambda_{ab})s$ とする計算もある[L.Bulaevskii and J.R.Clem, Phys. Rev. B44, 10 234 (1991).]。しかしこの論文中の式(5)での超伝導電流密度のとり方に問題があるように思われるので、ここではKleiner等に従う。

<sup>6</sup>A.K.Jain et al., Phys. Rep. 109, 309 (1984).

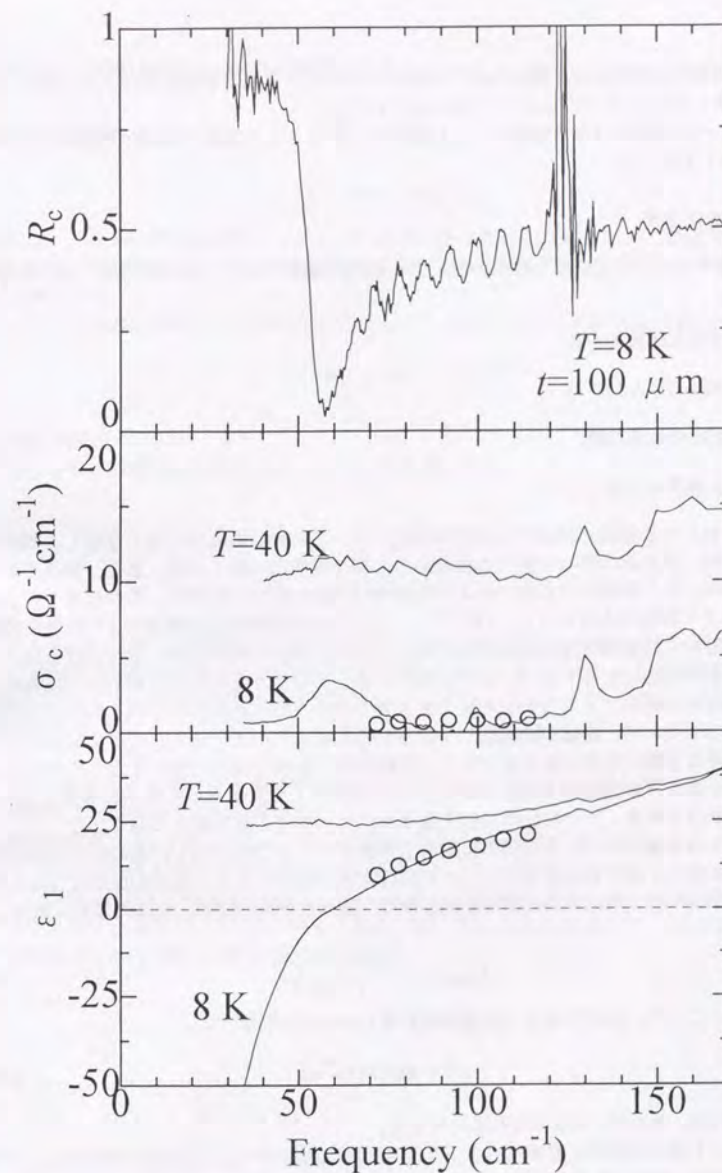


図 5.7: 干渉の背景

100  $\mu\text{m}$ の試料の反射率スペクトル(8 K)と、バルクな試料の光学伝導度スペクトルおよび誘電関数の実部(40 Kと8 K)。中空の丸は干渉の振幅から求めた $\epsilon_1$ と $\sigma_c$ 。



誘電関数の実部が正で、試料内部で減衰されないように光学伝導度がほとんど残っていない領域— $60 \leq \omega \leq 120 \text{ cm}^{-1}$ —に限られている。

ところが実際には干渉効果による反射率スペクトル上の振動の振幅は理論的な予測よりは小さい(図5.1)。

#### c軸光学伝導度

反射率スペクトルで見られた干渉による振動の振幅が小さくなる理由は、幾つか考えられる。

- 光学伝導度の存在。
- 試料の厚みの不均一。
- 試料の表面状態。
- Sr濃度の不均一。

干渉の見られる領域に低温でも光学伝導度が残っていれば振幅は小さくなるし、試料の厚みに不均一があれば厚みの異なる部分からの寄与で構造は鈍くなる。また、試料の表面状態が悪かったり試料中の不均一により超伝導性の悪い部分があれば、その部分での余計な吸収により振幅は小さくなる。以下では、これらの可能性のうち最初の1つ以外を無視する。なぜならば試料の厚みの依存性で見たように、試料の厚みが厚くなればなるほど系統的に振動の振幅は小さくなってゆくからである。このような変化は最初のもの以外の、基本的に試料の厚みによらないと考えられる残りの3つの可能性の寄与がそれ程大きくないことを示している。振幅が理論的に予測されるものより小さい理由をすべて試料内部に残存する吸収過程のためであるとすると、振幅の大きさから吸収の強さすなわち光学伝導度を見積もることが可能である。ただし、このようにして見積もった光学伝導度は残りの3つの可能性を考慮していないために上限を与えていることを注意しておく。

ここでは多重反射による全体の反射率を計算する。 $A$ で表されているのは、位相の項であり電磁波の干渉と減衰を与える。 $r(<0)$ は複素反射率である。最初の反射だけは、空気中から試料への入射のため位相の反転を伴う。簡単な計算の結果、全体の複素反射率 $r_{\text{total}}$ は、

$$r_{\text{total}} = r - \frac{r(1-r^2)A^2}{1-r^2A^2} \quad (5.17)$$

となる。ここで、位相の寄与 $A$ は複素屈折率 $n = \eta + i\kappa$ を用いて、

$$A = \exp(2\pi i n \frac{\omega}{c} d) \quad (5.18)$$

と表される。ただし、 $d$ は試料の厚みである。

いま、干渉の効果が反射率スペクトルで見た時に強め合うような条件で考える。その時は式5.17は、 $R$ と $\Delta R$ を、それぞれ強め合う条件の入射光に対する時のバルクな結晶での

反射率および薄い結晶での振動の振幅とすると

$$\sqrt{\frac{\Delta R}{R}} = \frac{A(1-R)}{1-AR} \quad (5.19)$$

$$A = \exp(-2\pi\kappa \frac{\omega}{c} 2d) \quad (5.20)$$

となる。これらの式と反射率スペクトルから読み取った $R$ と $\Delta R$ を用いて複素屈折率の虚部である $\kappa$ が求められる。なお、減衰がなければ( $A=1$ )振動の振幅は $R$ と同じになり、図5.1を再現する。

一方、今干渉が強め合う条件を考えているから、式5.3を用いて複素屈折率の実部 $\eta$ は、

$$\eta = \frac{q}{\omega/c} = \frac{(m-1/2)/2d}{\omega/c} \quad (5.21)$$

と求められる。

以上より、誘電関数の実部 $\epsilon_1$ およびc軸光学伝導度 $\sigma_c$ は、

$$\epsilon_1 = \eta^2 - \kappa^2 \quad (5.22)$$

$$\sigma_c = \frac{\omega}{4\pi} \cdot 2\eta\kappa \quad (5.23)$$

と求められる。

例えば、 $d = 100 \mu\text{m}$ の試料の8 Kの反射率スペクトルを見ると、 $m=9$ のピークは $\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$ に位置し振動の中心は $R = 42\%$ であり振幅は $\Delta R = 5\%$ である。上の解析に従うと $\kappa = 0.0561$ および $\eta = 4.25$ を得る。 $\kappa$ の非常に小さな値はこのエネルギーで試料が透明であることに対応している。これから、 $\omega = 100 \text{ cm}^{-1}$ でこの物質の $\epsilon_1 \sim 18$ と $\sigma_c \sim 0.80 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ であることが分かる。このように、反射率スペクトルに見られる干渉の振幅を用いることにより、限られたエネルギー範囲ではあるが、非常に小さい値の光学伝導度の正確な見積りを行うことができることが分かる。

同様の見積りを、120, 160  $\mu\text{m}$ の試料に対して行うとほぼ同じ値が得られる。このことは先に無視した残りの3つの可能性の寄与が小さいことを裏付けている。

ここで得られた光学伝導度を通常のKramers-Kronig変換して得られた光学伝導度と重ねてプロットする(図5.7)。2つを比べると良く一致していることが分かり、本研究で行われたKramers-Kronig変換の信頼性が確認される。



## —第6章—

### 考察及び結論

この章では、前章までで得られた実験結果とそれに対する考察をまとめてLa系の電子状態や超伝導状態の描像を述べる。

比較的高いエネルギー領域における光学応答を面内偏光とc軸偏光で比較してみると、La系でSr置換により導入されるキャリアは $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ ,  $\text{O}2p_{x,y}$ の性格を持つことが判明した。c軸方向の光学伝導度スペクトルから確かにドーピングによって $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ や $\text{O}2p_z$ 軌道に空孔が作られていることが分かるが、これに関係した遷移は2.5 eVという高いエネルギーに位置し低エネルギー励起には関与しないと考えられる。このため低エネルギー励起を見る限りは、 $\text{Cu}3d_{3z^2-r^2}$ や $\text{O}2p_z$ 軌道の寄与はないと考えられる。このことが系の2次元性を説明するように思われるが、実際に輸送現象や光学応答で見られる2次元性は $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ ,  $\text{O}2p_{x,y}$ 軌道の広がりから予想されるよりもはるかに2次元的である。また面内・c軸方向の異方性は低濃度側ほど大きい。

銅酸化物超伝導体のc軸伝導の最も注目を集めてきたのは低濃度側での温度の低下と共に大きくなるc軸電気抵抗率である。このような電気抵抗率に見られる振る舞いは、実は光学伝導度スペクトルで見ると $\omega = 0$ での特異点的な振る舞いではないことが分かる。低濃度側でのc軸光学応答の温度依存性からは比較的大きなエネルギー範囲において $\sim 0.1$  eV—様にc軸光学伝導度が低温に向けて抑圧されてゆくことが判明した。このような振る舞いは異方的な局在やpolaronの形成といったシナリオを否定する。

Fermi液体の立場から低温での半導体的な温度依存性を導くには、面間の移動が常に散乱によって行われているような状況—c軸方向の散乱過程—が必要となる。この場合c軸光学伝導度スペクトルはエネルギーに依存しない平坦な形を持ち、実験結果と良く整合する。しかし低濃度組成でも高温では金属的な温度依存性の電気抵抗率が見られている。これを高濃度側と同様のcoherent tunnelingとして取り入れると、 $\sigma_c(T) \propto T + 1/T$ となり低温で金属的で高温で半導体的になる。これは実験結果と逆の振る舞いとなる。

$\text{CuO}_2$ 面の電子状態をFermi液体で記述しようと考えたときの大きな問題点はc軸有効電子数の組成依存性 $N_{\text{eff}}^c \propto x^\alpha$  ( $\alpha \sim 3$ )と有効電子数の大きな異方性 $N_{\text{eff}}^{\text{ab}}/N_{\text{eff}}^c$ を説明できない点にある。c軸有効電子数の組成依存性は単純なキャリアドーピングで予想されるよりも激しい組成依存性を持つ。また有効電子数の異方性は特に低濃度側でバンド計算の予測よりはるかに大きい。Fermi液体的な立場からは $t_c$ のrenormalizeにより電気抵抗率の大きな異方



性は説明できるが、有効電子数の異方性の大きさは説明できない。正常金属組成 ( $x = 0.30$ ) で有効電子数の異方性の大きさがバンド計算の予測と同じ程度になることから、低濃度側で  $c$  軸有効電子数が何等かの理由で抑制されていると見るのが自然であると考えられる。これらの問題点を説明するには非 Fermi 液体の立場の方が現時点では有利である。

gauge 場を用いた銅酸化物超伝導体の電子状態の解析からはスピンと電荷の分離が  $\text{CuO}_2$  面内で起こる。このとき低濃度側の低温では spin gap 相が現れ  $c$  軸方向のキャリアダイナミクスは半導体的になり、uniform RVB 相では incoherent であるが金属的な  $c$  軸電気抵抗率が予測される。Fermi 液体相では金属的な伝導が見られる。これらの予測は大体において実験結果を説明する。また、有効電子数の大きな異方性はキャリアの  $\text{CuO}_2$  面への閉じ込めとして自然に理論に取り込まれている。 $c$  軸有効電子数の  $N_{\text{eff}}^c \propto x^\alpha$  ( $\alpha \sim 3$ ) のような組成依存性も、低濃度側での spin gap の効果で定性的に説明される。問題点としては La 系における spin gap の存在が受け入れられるかという点と Y 系と La 系で見掛け上異なる spin gap の  $c$  軸光学伝導度スペクトルへの現れ方が理論的に妥当であるかという点である。また、 $c$  軸光学伝導度スペクトルの高エネルギー側での  $\omega$  依存性も一部の理論的予測  $\sigma_c(\omega) \sim \omega^{-1/4}$  と異なり、解析が望まれる。

一方、正常金属組成では電気抵抗率の異方性  $\rho_c/\rho_{ab} \sim 80$  は温度に依存せず有効電子数の異方性  $N_{\text{eff}}^c/N_{\text{eff}}^a \sim 100$  にほぼ等しい。このことは 3 次元異方的金属状態を暗示している。generalized Drude 解析などから  $c$  軸伝導は室温付近では個々の  $\text{CuO}_2$  面間の移動は coherent tunneling により、低温では Bloch wave の伝播であると考えられる。緩和時間の逆数  $1/\tau$  は励起エネルギーの大体 1.4 乗に比例するように見える。

超伝導状態では常伝導状態での強い 2 次元性の影響で  $c$  軸方向に Josephson 結合した intrinsic な Josephson array をなす。その結果、超伝導状態の  $c$  軸反射率スペクトルは凝縮した状態からの準粒子励起ではなく Josephson プラズマによって特徴付けられる。系が  $c$  軸方向に Josephson 結合しているために超伝導状態における  $c$  軸光学応答は形式的に dirty limit の描像が当てはまり、面内偏光に比べて比較的容易に超伝導ギャップの開き方を見ることができ。

$x = 0.15$  での光学伝導度スペクトルに対するフィッティングの結果、 $s$ -wave ならば  $2\Delta_0/k_B T_c = 5.5$ 、 $d$ -wave なら 7.4 というこれまで報告されてきたような値をとる。いずれにしてもギャップと  $T_c$  の比から見れば超伝導は強結合領域にある。 $x = 0.15$  での電子系の寄与する  $c$  軸光学伝導度スペクトルは  $s$ -wave の理論的な予測に近い。 $\text{Cu}$  サイトを  $\text{Zn}$  置換し対破壊を起こさせた場合でも最低エネルギー側では光学伝導度がほとんどなくなっている。これは  $s$ -wave の超伝導体に期待されることである。 $c$  軸方向の散乱による面間の伝導過程を考えると  $d$ -wave の可能性も否定しきれないが、 $c$  軸方向の散乱による  $c$  軸伝導では常伝導状態での電気抵抗率の温度依存性と組成変化を説明できないという問題点がある。非磁性不純物である  $\text{Zn}$  が対破壊の効果を持つのは、 $\text{Zn}$  原子が強い散乱体として働き超伝導と局在の競合を引き起こすためと考えられる。従って  $\text{Zn}$  置換を行う前でも既に局在の前駆現象による対破壊が起こっていると思われる。このため低濃度側での超伝導転移温度の決定に局在という因子が一つ増えたことになる。

一方、高濃度側では  $c$  軸光学伝導度スペクトルは超伝導状態でも大きな残留成分が見られる。 $\text{Zn}$  置換効果を含めた半定量的な解析によれば、 $d$ -wave の超伝導体が何か強い対破壊

効果を内在しているような状況が示唆される。このような対破壊効果の可能性として、 $c$  軸方向での金属伝導が考えられる。このとき  $c$  軸電気抵抗率に見られる大きな残留抵抗は対破壊を起こす可能性がある。あるいは高濃度側では相分離が起こっていれば、近接効果によりバルクな超伝導体に見えている場合にも超伝導状態での残留光学伝導度を説明できる。

このように銅酸化物の超伝導は低濃度側では局在との競合、高濃度側では対破壊あるいは相分離の可能性が有り非常に微妙なバランスで起こっているように見える。このような状況なので La 系の電子相図の見方には注意が必要であると思われる。

超伝導状態で  $c$  軸方向に Josephson プラズマが立つことと低濃度側で比較的きれいにギャップが開いていることから、ある限られたエネルギー領域で電磁波は試料中を巨視的な距離にわたって伝播できる可能性が指摘されていた。この可能性は、 $x = 0.15$  の  $b$  軸方向に薄い試料を用いて本研究で確認された。超伝導状態での  $c$  軸偏光の反射率スペクトルは試料の表面と裏面でそれぞれ反射される電磁波の干渉により振動的な振舞いが見られる。これを利用して Josephson プラズマ中における電磁波の分散関係が直接確認された。また、この分散関係から接合内での電磁波の群速度が、従来の Josephson 接合と異なり、遅くならないことが判明した。これから銅酸化物超伝導体を S-I-S の超格子と見たときに超伝導層の厚みが非常に薄いことが分かる。そのため ac-Josephson 効果を起こしたときに全ての接合が同じ条件で働くことが期待される。これらのことは銅酸化物超伝導体を実用化する上で非常に重要であると思われる。



