

光を用いた超伝導の物性研究

田島 節子

Optical Study on Physical Properties of Superconductors

Setsuko TAJIMA

It is demonstrated how to extract the important superconductivity parameters such as superconducting gap energy, gap symmetry and magnetic penetration depth from optical reflectivity- and Raman scattering-spectra. The results of cuprates and other superconductors with high- T_c are shown as examples. The report contains some new phenomena such as the impurity induced pair-breaking which is specific to a d -wave superconductor, and/or Josephson plasma originated from the two dimensional electronic state. From electronic Raman scattering measurement, we can determine k -dependence of an anisotropic gap by choosing appropriate polarization spectra. This is a very powerful tool for the research of d -wave superconductors such as high- T_c cuprates as well as the research of multi-gap system such as MgB_2 . It is introduced that phonon Raman scattering also contains rich information about the electronic state via electron-phonon coupling.

Key words: superconductors, optical reflectivity, Raman scattering

いうまでもないが、超伝導体というのは金属であり、金属はたいてい光を強く反射する。光が物質中に入らないのであれば、研究のプロブとして光があまり有効な手段ではないということになる。

ところが、比較的最近発見された超伝導体は、どれも複数の元素からなる化合物であり、キャリアー濃度が低かったり、極端に伝導が異方的であったりと、「典型的な金属」の範疇からはずれるものが多い。絶縁体から金属に転移した後に超伝導状態になるものもある。したがって、超伝導転移する前の「常伝導状態」の研究にも、光学測定は重要な役割を果たすようになり、むしろエキゾチック超伝導体については、「常伝導状態」を対象に多彩な物性研究の展開がみられている。しかし、ここでは誌面の制限もあるので、あくまで「超伝導状態」の研究に話を絞ることを、まずお断りしておきたい。

1. 赤外分光による超伝導状態の研究

今では、超伝導エネルギーギャップの測定といえば、ト

ンネル分光をまず思い浮かべるが、歴史的にいうと、最初の超伝導ギャップの観測は、1956年 Glover と Tinkham によって Pb 薄膜の遠赤外光吸収という形で行われたのだ¹⁾。Bardeen, Cooper, Schrieffer の 3 人による超伝導理論 (BCS 理論)²⁾ が世に出る 1 年前である。

1.1 超伝導ギャップの観測

古典的な金属の電荷応答は、プラズマ周波数 ω_p とダンピング Γ (= 散乱確率 $1/\tau$) によって特徴づけられ、次式のような複素誘電関数 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ で記述される。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \quad (1)$$

ここで ϵ_∞ は、高エネルギー領域のバンド間励起の寄与を含む光学的誘電率である。超伝導状態では、外部から進入しようとする電磁波は永久電流によって直ちに遮蔽されるので、光も完全反射される。この事情を記述する誘電関数は、上式で $\Gamma \rightarrow 0$ とすることで得られ、

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_{ps}^2}{\omega^2} \quad (2)$$

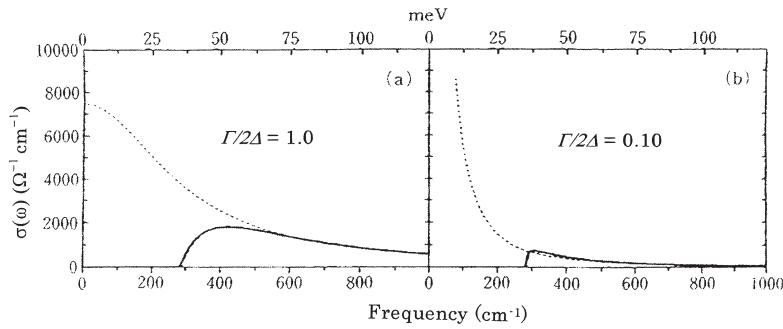


図1 s 波超伝導体の常伝導状態(破線)と超伝導状態(実線)の伝導度スペクトル。ギャップエネルギーは、 $\Delta=140\text{ cm}^{-1}$ に設定されている。(a)は汚れた極限の場合、(b)はきれいな極限の場合。

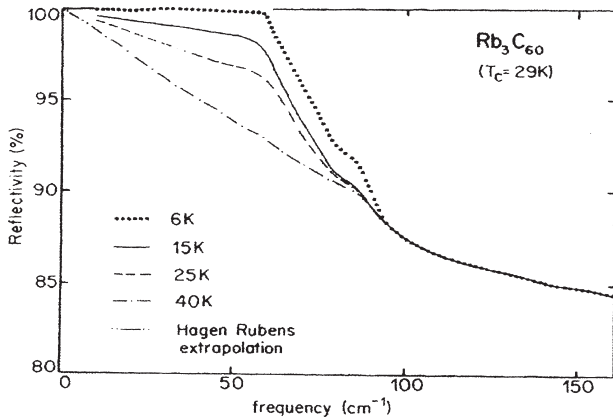


図2 Rb_3C_{60} の光学反射率スペクトルの温度依存性。(文献4より引用)

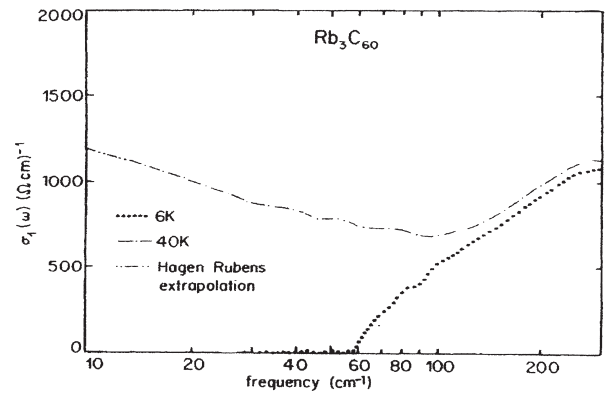


図3 Rb_3C_{60} の光学伝導度スペクトル。(文献4より引用)

となり、実部のみが残る。ここで、 ω_{ps} は超伝導プラズマ周波数であり、常伝導状態でのプラズマ周波数とは異なる。遠赤外領域では、式(2)の誘電率は負の値となり、反射率 R が、

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right| \quad (3)$$

であることから、完全反射 ($R=1$) となることがわかる。

一方、誘電関数と $4\pi\tilde{\sigma}(\omega) = -i\omega[\tilde{\epsilon}(\omega) - \epsilon_\infty]$ なる関係で結ばれている複素伝導度 $\tilde{\sigma}(\omega)$ は、虚部だけが残るのかというそうではない。

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{c^2\omega_{ps}^2}{8}\delta(\omega) + i\frac{\omega_{ps}^2}{4\pi\omega} \quad (4)$$

振動子強度の総和則を満たすためには、実部の周波数無限大までの積分が $c^2\omega_{ps}^2/8$ となる必要があり、それが第1項を決めている。 $\omega=0$ のデルタ関数に強度のすべてが集まっており、その他の(有限の)周波数では伝導度ゼロである。

このような応答は、超伝導ギャップエネルギー Δ の2倍より小さいエネルギーのところ ($\hbar\omega < 2\Delta$)で起こり、

それより高いエネルギーでは、式(1)で表される常伝導状態の応答に戻る。したがって、伝導度の実部がゼロでなくなるエネルギー、あるいは反射率が100%からずれはじめるエネルギーを求めることで、 2Δ を決定できる。図1に、 s 波BCS超伝導体における超伝導転移前後の伝導度スペクトルの変化の例を示す³⁾。汚れた極限 ($\Gamma \geq 2\Delta$)の超伝導体では、明確な伝導度あるいは反射率の変化が観測できるが、きれいな極限 ($\Gamma \ll 2\Delta$)では、ギャップエネルギーの決定は実験上非常に困難になる。反射率は常伝導状態ですでに十分高く、超伝導転移によって $R=1$ となっても変化量が非常に小さいからだ。

超伝導ギャップの決定手段として、これまで光学測定が一般的ではなかった理由は、ギャップエネルギーが、遠赤外領域の測定限界ぎりぎりか、それより小さいことが多いからである。しかし、銅酸化物をはじめ転移温度の高い超伝導体が続々と見つかり、ギャップエネルギーが通常の遠赤外分光で楽に測定できる範囲に入ってきた。図2と図3に、典型的な超伝導応答の例として、転移温度 $T_c=29\text{ K}$ のフラーレン超伝導体 Rb_3C_{60} の反射スペクトルと伝導度スペクトルを示す⁴⁾。この物質は、常伝導状態での反射率

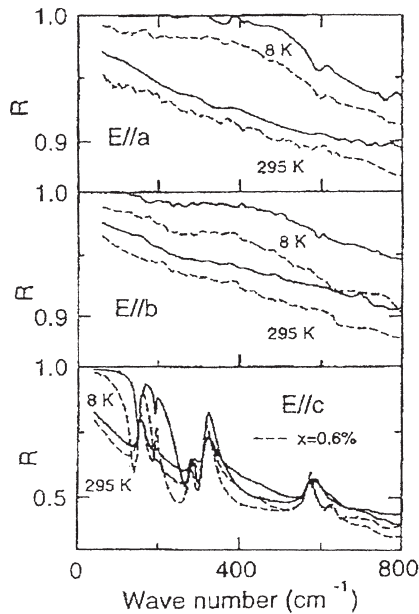


図4 YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O_yの各偏光方向の反射スペクトル。実線は $x=0$ のスペクトル、破線は $x=0.004$ ($E//a$, $E//b$) および $x=0.006$ ($E//c$) のスペクトル。(文献5より引用)

が低い“汚れた”金属であるため、明確な反射率の折れ曲がり (100% 反射からのずれ) と伝導度の立ち上がりが 60 cm^{-1} に観測される。これから、 $2\Delta/k_B T_c \approx 3$ と見積もられ、BCS 理論値にほぼ近い値が得られた。

もっと高い転移温度の銅酸化物高温超伝導体では、どうだろうか。通常の s 波 BCS 超伝導体では、すべてのフェルミ面上でほぼ同じ大きさのギャップが開いている ($\Delta(k) = \Delta_0$ 一定) が、銅酸化物超伝導体はギャップが $\Delta(k) = \Delta_0 (\cos k_x a - \cos k_y a)$ という k の関数で表される d 波超伝導体であることが知られており、 $k_x = \pm k_y$ となるフェルミ面上では、 $\Delta = 0$ となる。このため、有限の周波数 ($\omega \neq 0$) で $\sigma_1 = 0$ は実現しない。すなわち、 $2\Delta_0$ 以下の周波数で伝導度はゼロにはならず、 $\sigma(\omega=0) = 0$ に向かって緩やかに減少する。

図4に、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 単結晶 ($T_c = 93 \text{ K}$) の各偏光方向についての光学反射スペクトルを示す⁵⁾。(破線の Zn 置換した場合のデータについては、後で議論するが、ここでは実線の非置換試料のデータに注目してほしい。) a 軸偏光スペクトルを見ると、室温でも遠赤外領域で90%を超える高い反射率が観測されているが、超伝導状態の反射率はさらに高くなっている。ただし、図2でみられたような明確な折れ曲がりはない。これには、2つの解釈がある。ひとつは、有限の周波数 ($\omega \neq 0$) では吸収がある (すなわち反射率100%にならない) という d 波超伝導体の性質に起因する、というもの。これは、図4 (上図) で観測

された 500 cm^{-1} 付近の構造を d 波超伝導ギャップの構造そのものを反映していると解釈する立場である。もうひとつは、高温超伝導体特有の中赤外領域にある吸収の影響が、遠赤外領域にも及んでいるために 500 cm^{-1} の構造を作っている、という解釈である⁶⁾。超伝導転移温度以下で Γ が急激に減少していることが報告されているので、反射率の増大は、準粒子スペクトルの Γ の減少によって引き起こされており、 $T=0 \text{ K}$ では“きれいな極限”になっていてギャップ構造は観測されない、と考えることができる。この2つの解釈のどちらが正しいかについては、いまだ決着がついていない。

b 軸偏光の反射率 (図4の中図) が若干低いのは、この方向には CuO 鎖構造が存在し、それによる吸収が重畳しているためである。つまり、CuO 鎖は超伝導になっていない、あるいは超伝導になっていてもギャップエネルギーがずっと小さい、ということになる。

c 軸方向 (図4の下図) は、高温超伝導体の大きな異方性を反映して、金属としては異常に反射率が低い。極端にダンプした (あるいは汚れた) プラズマスペクトルとみなしてよい。おかげでフォノン構造の遮蔽も不完全で、いくつかの赤外活性フォノンピークが観測される。常伝導状態での反射率が低い分だけ、超伝導転移したときの変化は劇的である。フォノンと重畳して見にくいだが、ここでみられる反射率の増大こそ、超伝導ギャップの開いた効果と考えることができる。もちろん、上に述べたようにギャップの d 波対称性を反映して、緩やかな増大になっている。

これらの反射スペクトルからクラマース・クローニッチ変換で計算した伝導度実部のスペクトルを図5に示す。すべての偏光方向で、超伝導転移に伴う伝導度の減少が観測されている。ただし、先に述べた通り、伝導度の下がりをはじめが超伝導ギャップの値に対応しているかどうかは、 a 軸 b 軸偏光の場合、解釈の分かれるところである。 c 軸偏光では、 800 cm^{-1} 以下で $\omega=0$ に向かって緩やかに伝導度が減少する典型的な d 波応答がみられている。

1.2 磁場侵入長の見積もり

光学測定から得られる情報は、超伝導ギャップの大きさだけではなく、振動子強度の総和則を考えると、

$$\int_0^\infty \sigma_{1s}(\omega) d\omega = \int_0^\infty \sigma_{1n}(\omega) d\omega \quad (5)$$

が成り立つ (ここで σ_{1s} は超伝導状態の伝導度実部、 σ_{1n} は常伝導状態の伝導度実部)。左辺は、 $\omega=0$ のデルタ関数の積分と、有限の $\omega=+0$ からの積分とに分割すると、常伝導状態と超伝導状態のスペクトル差の積分から超伝導凝縮成分が見積もれることになる。すなわち、

$$\frac{c^2 \omega_{ps}^2}{8} = \int_0^\infty (\sigma_{1n} - \sigma_{1s}) d\omega \quad (6)$$

右辺は、見かけ上減った伝導度の面積を計算することになるので、この物理量は missing area とよばれる。ロンドンの磁場侵入長 λ_L は、

$$\lambda_L^2 = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} = \frac{\omega_{ps}^2}{c^2} \quad (7)$$

与えられるから、式(6)の missing area から算出することができる。この算出方法の利点は、図5のように超伝導状態で残っている伝導度成分の起源がわからなくても、スペクトル強度の減少分だけ計算すれば求められることである。

磁場侵入長のもうひとつの求め方は、伝導度の虚部を使う方法である。式(4)からわかる通り、 σ_2 を $1/\omega$ に対してプロットすると、その傾きから ω_{ps} を求めることができる。この方法では、図4のように低エネルギーに超伝導キャリアの応答とは異なる伝導度成分が存在していると、見積もりに影響が出てくる。伝導度実部から求める方法と虚部から求める方法の両方を見積もって見て、両者が一致すれば、信頼性はいっそう高くなる。図5の場合、残留伝導度が大きいので σ_2 からの見積もりはできないが、missing area から各方向での磁場侵入長が、 $\lambda_a = 1600 \text{ \AA}$ 、 $\lambda_b = 1170 \text{ \AA}$ 、 $\lambda_c = 12000 \text{ \AA}$ と見積もられた⁵⁾。

図5の右列と図4の破線は、Cuの一部をZn置換した試料のスペクトルである。 d 波超伝導の特徴として、非磁性の不純物によっても対破壊現象が起こる。その場合、超伝導ギャップエネルギー以下の低エネルギー領域で、本来ゼロに向かって減少すべき伝導度が有限に残る、あるいは $\omega=0$ に向かって増大する、という現象がみられる。たった0.4%程度のわずかなZn置換で、 T_c が10K程度低下すると同時に、残留伝導度が劇的に増えることがわかった。missing areaも減少し、磁場侵入長はそれぞれの方向で長くなっている。この変化は、 T_c の低下の程度より、ずっと大きく、不純物周辺で局所的な対破壊が起こっている(すなわち、超伝導秩序パラメーターが空間的に不均一になっている)という描像を示唆している。高温超伝導体における局所的対破壊の様子は、走査型トンネル顕微鏡による直接観察によって確認されている⁷⁾。

1.3 ジョセフソンプラズマ

高温超伝導体は、伝導を担う銅と酸素の二次元面(CuO₂面)が、絶縁体的な層に挟まれて積層した構造をしており、 ab 方向の電気抵抗率と c 軸方向の抵抗率の比が異常に大きい。異方性が最も小さいYBa₂Cu₃O_{7- δ} でも、抵抗率比 ρ_c/ρ_a は40程度、Bi₂Sr₂CaCu₂O_zでは10000にもなる⁸⁾。

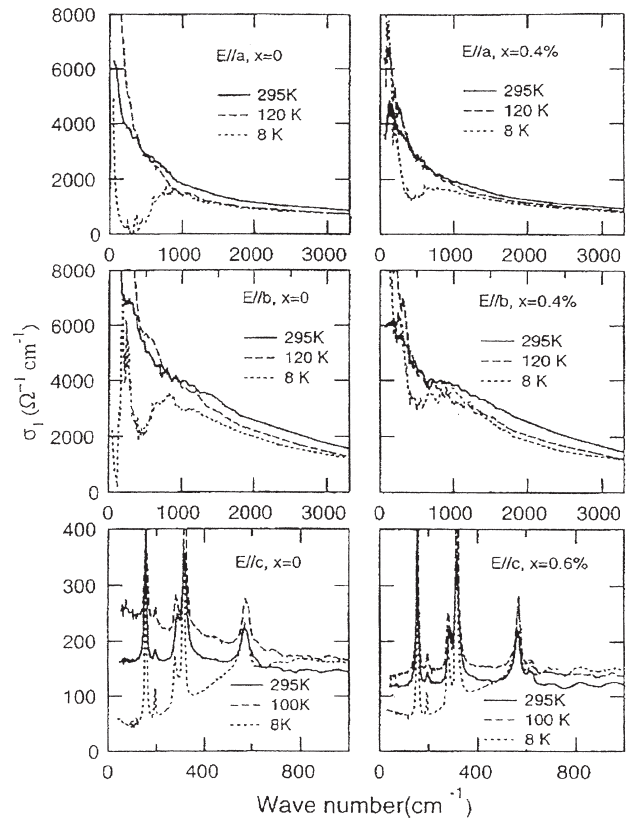


図5 YBa₂(Cu_{1-x}Zn_x)₃O_yの光学伝導度スペクトルの温度依存性。左の列は $x=0$ についての各偏光方向のスペクトル。右の列は Zn 置換試料についてのスペクトル。(文献5より引用)

これは、バンド計算で予想される有効質量の異方性よりはるかに大きい。強い電子相関によって面間方向のキャリアの伝導が強く抑制されていることが原因と考えられており、光学スペクトルもまるで絶縁体のような振る舞いをみせる。図6に一例として、La_{2-x}Sr_xCuO₄の c 軸偏光の遠赤外反射率スペクトルを示す^{9,10)}。常伝導状態での反射率は低く、200 cm⁻¹以上ではフォノンピークが大きな構造を作っている。金属でありながら、 c 軸方向にはインコヒーレントな伝導となっているのである。スペクトルの電子成分としては、極端にオーバーダンプしたプラズマスペクトルと考えてよい。

ところが、超伝導転移した途端に、30 cm⁻¹以下の反射率が鋭い立ち上がりを示す。超伝導ギャップが開いたために起こった変化ではあるが、この反射率エッジが 2Δ に対応するものか、というところではない。図7に示す通り、伝導度スペクトルには、このエネルギー位置に何の変化もみられない¹⁰⁾。反射率エッジの高エネルギー側に鋭い落ち込みが観測されることからわかるように、これはある種のプラズマエッジである。 c 軸方向のプラズマエネルギー $\hbar\omega_{ps}$ (厳密には遮蔽プラズマエネルギー $\hbar\omega_{ps}/\sqrt{\epsilon_\infty}$) が非

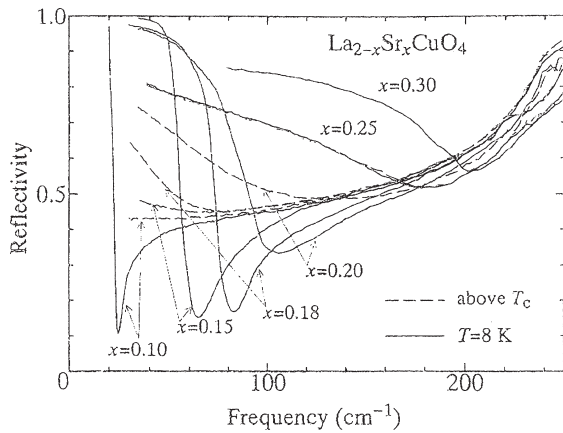


図6 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の c 軸偏光反射スペクトルの組成依存性. 破線と実線は, それぞれ T_c 直上の温度, および 8 K でのスペクトル. (文献 10 より引用)

常に小さく, 超伝導ギャップ 2Δ より小さくなってしまった場合に, オーバーダンプした常伝導状態から $\Gamma=0$ の超伝導状態へ突然変化するために出現するという, 通常の超伝導体では観測できない特異な現象である.

ほとんどの高温超伝導体において, c 軸方向の超伝導相関長は CuO_2 面間距離より短く, 超伝導層 (CuO_2 面) と絶縁層 (ブロッキング層) が交互に積層した構造とみなすことができる. したがって, c 軸方向の超伝導電流は, ジョセフソン接合でつながった超伝導体間を流れている一種のジョセフソン電流であると考えられ, このような状況での超伝導プラズマを “ジョセフソンプラズマ” とよぶ. ジョセフソンプラズマのエネルギーが必ず 2Δ より小さいとは限らないが, ほとんどの場合, 図 6 のような劇的なスペクトル変化を伴う. ϵ_∞ がうまく決められれば, ジョセフソンプラズマエッジの測定から, c 軸方向の磁場侵入長を非常に精度よく決定できる.

2. ラマン散乱分光による超伝導状態の研究

赤外分光と相補的なのが, ラマン散乱分光である. 電子ラマン散乱の強度は, フォノン散乱に比べて小さいため, 測定は容易ではないが, 直接 k 依存性も含めた超伝導ギャップの測定ができる¹¹⁾. また, 電子系との相互作用が強いフォノン散乱には, 電子状態の変化が反映されるので, フォノン散乱スペクトルの解析からも, 超伝導ギャップの情報が得られる¹²⁾.

2.1 電子ラマン散乱

2.1.1 s 波超伝導体の電子ラマン散乱

電子ラマン散乱は, フェルミ面下の占有状態を始状態, 非占有状態を終状態とする散乱過程から生じるため, スペクトルはフェルミ面の形状や状態密度を反映し, フェルミ

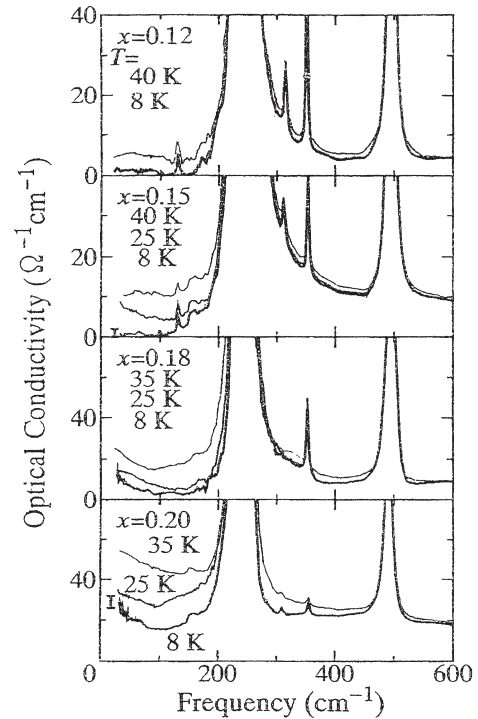


図7 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の伝導度実部の c 軸偏光スペクトル. (文献 10 より引用)

面に超伝導ギャップが開いたときにはその情報も得られる. 電子ラマン過程による $|k\rangle$ から $|k+q\rangle$ への電子遷移を記述する有効ハミルトニアンを

$$H_{\text{eff}} = \sum_{k,\sigma} \gamma_k c_{k+q,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} \quad (8)$$

と書き, 遷移確率を計算すると, スペクトル密度は $T=0$, $q=0$ の場合

$$S(q=0, \omega) = 4N(E_F) \left\langle \frac{|\gamma_k|^2 \Delta_k^2}{\omega \sqrt{\omega^2 - 4\Delta_k^2}} \right\rangle_k \quad (9)$$

になる. ここで $\langle \dots \rangle_k$ はフェルミ面上での平均をとることを意味する. 超伝導ギャップに k 依存性がない場合 (等方的ギャップの場合), ラマン散乱スペクトルは図 8 のようになる. 低エネルギーでのラマン散乱強度が抑制され, $\hbar\omega=2\Delta$ で発散的振る舞いを示すというのが, 超伝導状態のラマン散乱スペクトルの特徴である.

電子ラマン散乱による超伝導ギャップ観測の歴史は, 比較的新しい. 理論的な予測は 1961 年になされたが¹³⁾, 本格的な実験は, 1983 年に報告された A15 型化合物超伝導体の研究から始まった¹⁴⁾. Nb_3Sn や V_3Si の A15 型化合物の電子ラマン散乱スペクトルの解析から, ギャップの大きさは $2\Delta/k_B T_c = 3.3 \sim 4.2$ と BCS 理論の予測に近い値が見積もられたものの, フェルミ面の場所によってギャップの大きさが異なる「異方的超伝導体」であることがわかった.

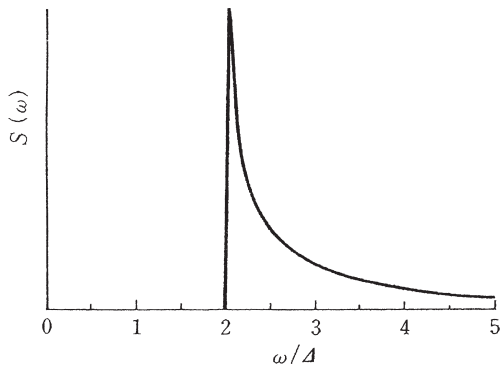


図8 s 波超伝導体の電子ラマン散乱強度 $S(\omega)$.

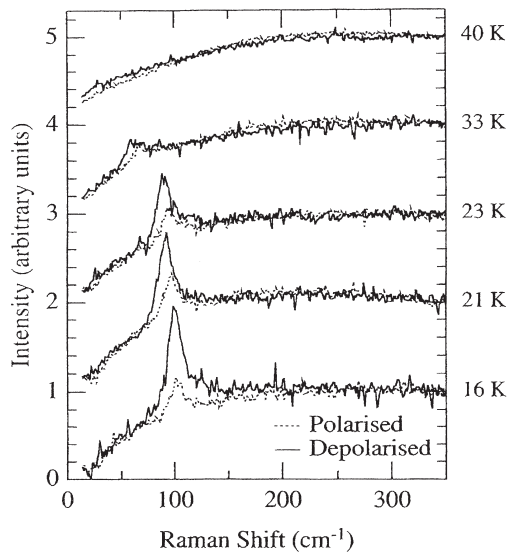


図9 MgB_2 の面内偏光ラマン散乱スペクトルの温度依存性 (polarized は xx 偏光, depolarized は xy 偏光). (文献 15 より引用)

比較的典型的な s 波超伝導体の測定例としては、2001 年に発見された超伝導体 MgB_2 がある。図 9 に ab 面内偏光のラマン散乱スペクトルを示す¹⁵⁾。超伝導転移温度 (39 K) 以下で、温度低下とともに 100 cm^{-1} 付近に鋭い対破壊ピークが成長していく様子がわかる。ピークエネルギーを温度に対してプロットすると (図 10 参照)、BCS 理論で予想されるギャップエネルギーの温度依存性と非常によく一致することもわかった。また、最低温度でのピークエネルギーから、 $2\Delta \approx 4k_B T_c$ となり、この超伝導体が典型的な BCS 超伝導体であることを結論できる。

ただし MgB_2 は、二次元的に広がる B の σ バンドとそれに直交する方向に伸びる B の π バンドが、それぞれ別のフェルミ面を形成する複雑な電子構造をしている。ここでみたのは、39 K という高い超伝導転移温度を担う二次元的 (円柱状の) σ バンドのフェルミ面に開いたギャップ

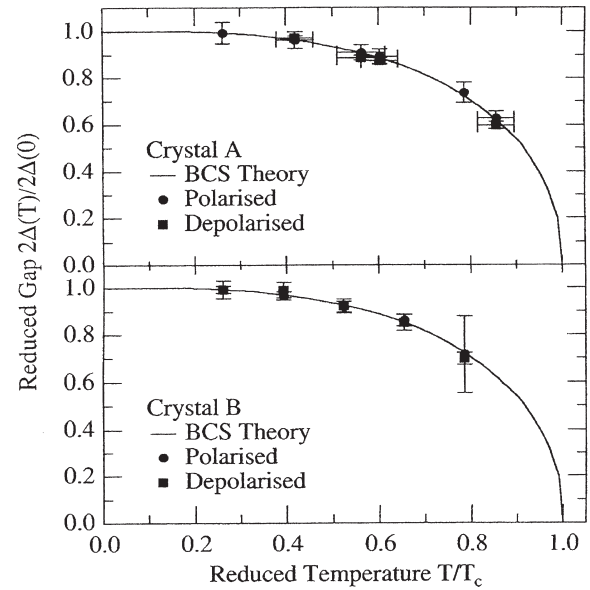


図 10 MgB_2 のラマン散乱スペクトルから求めた対破壊ピークエネルギーの温度依存性。Crystal A, B は異なる結晶でのデータ。(文献 15 より引用)

である。もうひとつの π バンドのフェルミ面には、大きさの異なるギャップが開くことがわかったが、それについては後述する。

2.1.2 d 波超伝導体の電子ラマン散乱

式 (9) の γ_k は、伝導バンドの逆有効質量テンソル \tilde{m}^{-1} と $\gamma_k = m \tilde{e}^s \cdot \tilde{m}^{-1} \cdot \tilde{e}^l$ の関係がある。ここで \tilde{e}^s 、 \tilde{e}^l は散乱光と入射光の偏光ベクトルであり、このベクトルを適当に選ぶことによって、 γ_k にフェルミ面の特定の領域の情報が反映される。したがって、偏光ベクトルの方向を変えてラマン散乱スペクトルを測定することにより、超伝導ギャップの異方性を調べることができる。

ギャップの k 空間での異方性を測定できる実験手段は、ラマン散乱分光と角度分解光電子分光しかないが、その強みが高温超伝導体では存分に発揮された。銅酸化物が d 波超伝導体であるか否かは、長い間論争になっていたが、ギャップの大きさに明確な k 依存性があることを示し、“ d 波説”を決定的にしたのが、ラマン散乱実験であった。

図 11 に、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の超伝導状態でのラマン散乱スペクトルを示す^{16,17)}。電子状態が二次元的であることから、 xy 面内での偏光を考えればよく、二次元正方格子に近いフェルミ面を仮定すると、 $\tilde{e}^l = (1, 0)$ 、 $\tilde{e}^s = (0, 1)$ の偏光配置 (B_{2g} 偏光) では $\gamma^{xy} \propto \sin(2\phi)$ となる (ここで ϕ は k_x 軸とのなす角)。したがって、 k_x 軸と 45 度をなす角度で $|\gamma(\phi)|$ は極値をとり、ラマン散乱測定では、この方向のフェルミ面状態に重みをかけて検出することになる。 d 波の場合、これはギャップがゼロとなる方向なので、図

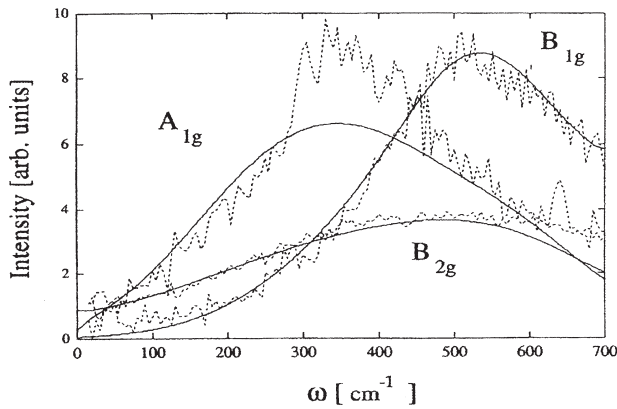


図11 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の超伝導状態における各対称性の電子ラマン散乱スペクトル。(文献16より引用) 実線はDevereauxによる計算結果。(文献17より引用)

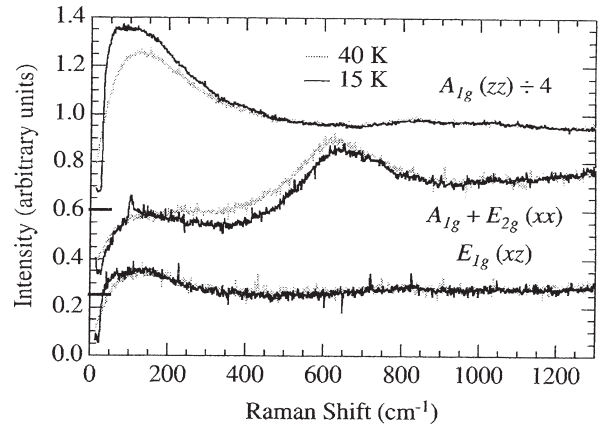


図12 MgB_2 の種々の偏光のラマン散乱スペクトル。40 K は常伝導状態、15 K は超伝導状態である。(文献18より引用)

11の B_{2g} スペクトルにみられるように、 2Δ ピークのエネルギー位置は、少し低エネルギー側に寄っている。一方、 $\hat{e}^t = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ 、 $\hat{e}^s = (-1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ の偏光配置 (B_{1g} 偏光) では、 $\gamma^{x-y, x+y} \propto \cos(2\phi)$ となり、 k_x 、 k_y 軸方向に重みがかかったスペクトルとなる。これは d 波超伝導ギャップが最大値をとる方向なので、 B_{1g} スペクトルの 2Δ ピーク位置からギャップの最大値を見積もることができる。図11の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_z$ の場合は、 $2\Delta_{\max} \approx 530 \text{ cm}^{-1}$ である。

2.1.3 2ギャップ超伝導体

上述した通り、 MgB_2 は複数の電子バンドが伝導を担っており、いずれもホウ素 (B) の電子軌道からなるものであるが、大別すると二次元的な σ バンドと三次元的な π バンドに分けられる。二次元 σ バンドは、ホウ素原子の面内振動モードと強く結合し、これが高い超伝導転移温度をもたらす主要因となっている。このバンドに開いた超伝導ギャップによって、図9にみられる通り、約 100 cm^{-1} に鋭い対破壊ピークが形成される。

スペクトルを注意深く見ると、鋭いピークの低エネルギー側に、有限の強度が残っていることがわかる。図12に、 ac 面を使って測定したその他の偏光方向のスペクトルを合わせて示す¹⁸⁾。 zz 偏光 (A_{1g}) スペクトルや xz 偏光 (E_{1g}) スペクトルには、 100 cm^{-1} の対破壊ピークはみられず、 30 cm^{-1} 付近のラマン散乱強度の鋭い立ち上がりのみが観測される。40 K のスペクトルと比較すると、低エネルギー領域の強度が抑制されているので、明らかに超伝導応答ではある。

実は、このようなスペクトルは、汚れた極限の超伝導体でみられることが理論的に予想されていた¹⁹⁾。図13に、キャリアの散乱確率 Γ がギャップエネルギー 2Δ より

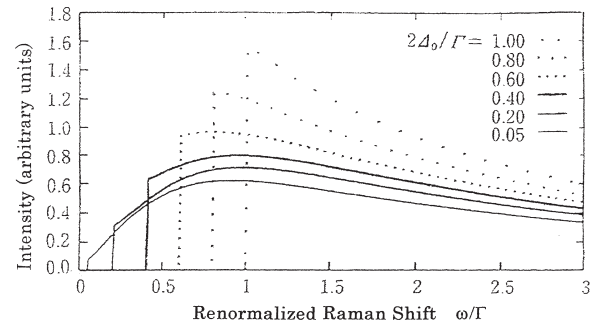


図13 汚れた極限の超伝導体の電子ラマン散乱スペクトルのモデル計算。(文献19より引用)

大きい場合について、モデル計算したスペクトルを示す。スペクトル形状は図7と異なり、 2Δ で鋭い立ち上がりのみが見られる。

このことを考慮すると、図12の A_{1g} スペクトルは $2\Delta \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ の汚れた極限の超伝導ギャップが開いていると考えられる。二次元的な σ バンドのギャップは、この方向では観測されないことを考えると、これは三次元的 π バンドに開いたギャップであるという結論になる。 xx 偏光や xy 偏光のスペクトルで 100 cm^{-1} 以下にラマン強度が残っていたのは、 π バンドのギャップエネルギーが σ バンドの3分の1だったためであることがわかる。

このように MgB_2 は、2つのギャップが異なるフェルミ面に別々に開く「2ギャップ超伝導体」の最も明確な例となった。片方が二次元バンドに開くギャップであったために、ラマン散乱スペクトルの偏光依存性から、2つのギャップを明確に区別して観測することができたのである。

2.2 フォノンラマン散乱

2.2.1 自己エネルギー効果

フォノンが電子系と強く相互作用しているとき、フォノ

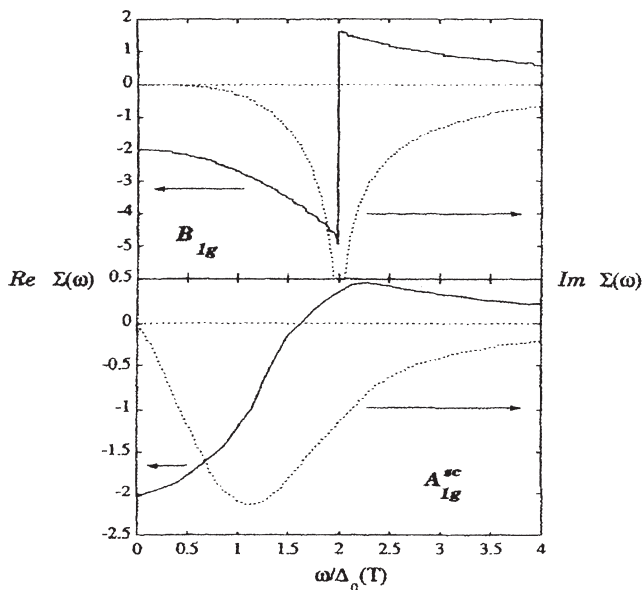


図14 d 波超伝導体の A_{1g} (下図) および B_{1g} (上図) フォノンの自己エネルギー実部 Σ' と虚部 Σ'' . Δ_0 はギャップ最大値. (文献21より引用)

ンのエネルギーの変化分を自己エネルギー Σ とよぶ. この自己エネルギー効果から超伝導ギャップについての情報を得ることもできる. 自己エネルギーの実部, 虚部をそれぞれ Σ' , Σ'' とすると, フォノン周波数 ω_ν , 線幅 Γ_ν は, $\omega_\nu = \omega_0 + \Sigma'$, $\Gamma_\nu = \Gamma_0 - 2\Sigma''$ となり相互作用がないときの値 ω_0 , Γ_0 から変化する. すなわち, フォノンの周波数や線幅の温度変化をみていると, 超伝導転移が観測できるというわけである.

最初 s 波超伝導体の場合のフォノン自己エネルギーの計算が, Zeyher と Zwickyngl によって報告されたが²⁰⁾, 後に Devereaux によって d 波超伝導体の場合についても計算された²¹⁾. 図14にその結果を示す. B_{1g} 対称のフォノンの場合についてみると, $\omega < 2\Delta$ で $\Sigma' < 0$ となり, フォンはソフト化し, $\omega > 2\Delta$ では $\Sigma' > 0$ なので, ハード化することがわかる. 自己エネルギーの虚部は常に負となり, 超伝導転移によってフォノンの線幅が大きくなることが予想される. s 波超伝導体では, 2Δ 以下の周波数のフォノンの線幅は不変だが, d 波の場合は低周波数のフォノンも線幅の増大を示す.

図15に, $YBa_2Cu_3O_y$ の xx 偏光, yy 偏光のラマン散乱スペクトルを示す²²⁾. 340 cm^{-1} にある CuO_2 面内の酸素の振動モードが, 電子系との相互作用の結果, 著しく左右非対称の形をしていることがわかる. 電子ラマン散乱成分, フォノンラマン散乱成分を正しく分離するには, 相互作用の効果を検討した解析が必要であり, 図15の実線および破線は, グリーン関数を用いた解析によるフィッティ

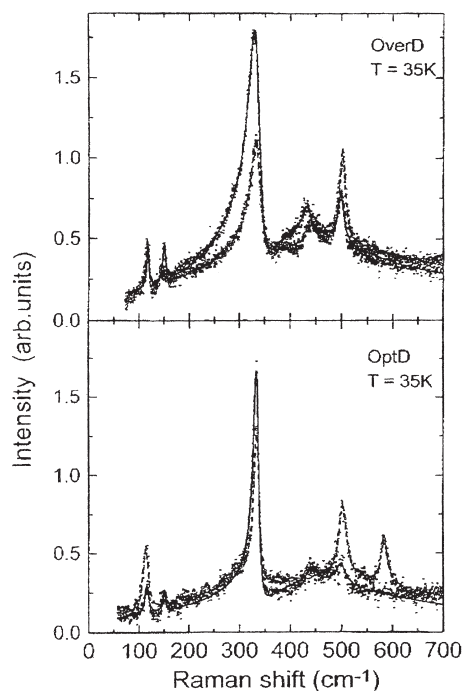


図15 最適ドーブ (OptD, $y=6.88$) および過剰ドーブ (OverD, $y=6.92$) の $YBa_2Cu_3O_y$ についての xx 偏光 (黒丸), yy 偏光 (白丸) のラマン散乱スペクトル. 実線および破線は, グリーン関数を用いたフィッティング曲線. (文献22より引用)

ング結果である.

十分酸素を入れた $YBa_2Cu_3O_y$ のスペクトルに現れている5つのフォノンピークについて, それぞれの周波数の温度依存性をプロットしたのが, 図16である²²⁾. 340 cm^{-1} より低周波数のフォノンは超伝導転移温度以下でソフト化し, それより高周波数のフォノンは逆にハード化している. 最も激しいソフト化を示している 340 cm^{-1} のフォノンは, 正方晶近似では B_{1g} 対称であり, その他の4つのフォノンは A_{1g} 対称になる. 図14の計算結果をみると, B_{1g} フォノンの自己エネルギーの実部の符号が反転するところ, すなわちソフト化とハード化の境界は, $2\Delta_0$ にあるが, A_{1g} フォノンの場合の境界は $1.7\Delta_0$ くらいである. したがって, 340 cm^{-1} の B_{1g} フォノンがソフト化していることから, $2\Delta_0 > 340\text{ cm}^{-1}$, 430 cm^{-1} の A_{1g} フォノンがハード化していることから, $2\Delta_0 < 500\text{ cm}^{-1}$ であることがわかる. これは B_{1g} 電子ラマン散乱スペクトルのピークエネルギーから求めた値 ($2\Delta_0 \approx 400\sim 500\text{ cm}^{-1}$) と符合している.

その他の自己エネルギー効果を, 340 cm^{-1} の B_{1g} フォノンについてみる. 図17に示す通り²³⁾, 超伝導転移温度以下での自己エネルギー虚部の減少によって, 線幅が著しく増大している. q^{-1} はフォノンの非対称性を表すパ

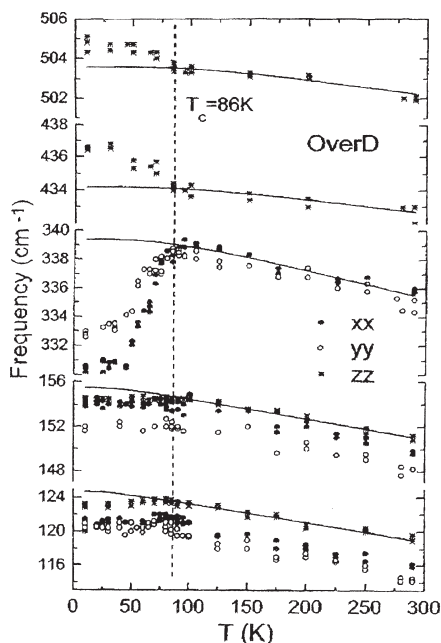


図16 過剰ドーブYBa₂Cu₃O_yで観測される5つのフォノンの周波数の温度依存性。(文献22より引用)

ラメーターであり、自己エネルギーの実部の関数になっているため、定性的に周波数と同じ振る舞いをする。

図17では、*xx* 偏光と *yy* 偏光とで振る舞いにわずかな違いが見られているが、これはこのフォノンが相互作用している電子系に違いがあることの証拠である。一般に電子ラマン散乱強度はフォノン散乱に比べて弱く、詳細な情報を得るのが難しい。しかし、フォノンとの相互作用を通して、フォノンの振る舞いから電子系のわずかな変化を調べることができる。十分に酸化したYBa₂Cu₃O_yの超伝導ギャップに *xy* 異方性があることは、フォノン周波数や線幅の変化に異方性があることがわかって、はじめて見いだすことができた。

2.2.2 フォノン媒介機構の超伝導体におけるフォノン

銅酸化物超伝導体におけるフォノンの自己エネルギー効果は、電子・格子相互作用がそれほど弱くはないことを意味するが、100 Kを超える高い転移温度を説明できるものではない。超伝導対形成機構との直接の関係はない、というのが一般的な見方である。

一方、MgB₂では、ホウ素のE_{2g}モードフォノンがホウ素のσバンドと強く結合し、これが超伝導対形成の主要因であるとされている。強い電子・格子相互作用の結果、常伝導状態でもE_{2g}フォノンの激しいソフト化と線幅の増大が観測されている。図18 (a)には、620 cm⁻¹付近に幅広いフォノンピークがみられるが²⁴⁾、同じ結晶構造のAlB₂では、同じ振動モードの周波数が約1000 cm⁻¹に現

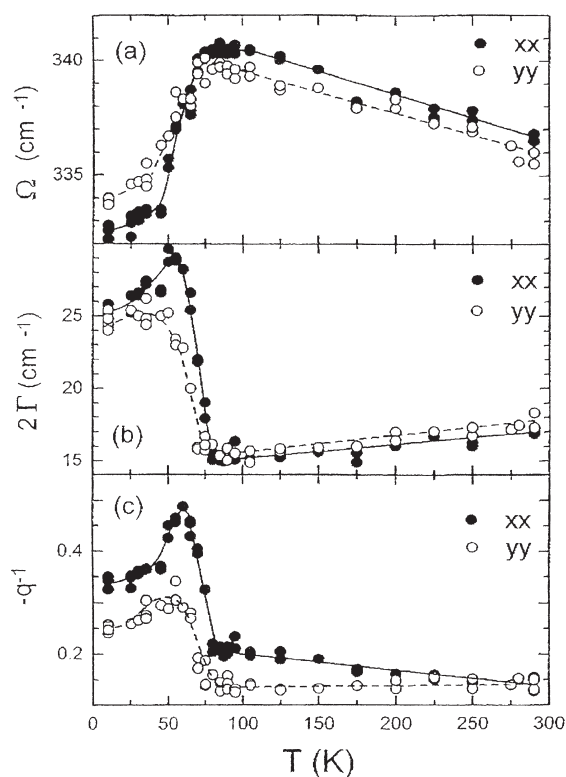


図17 過剰ドーブYBa₂Cu₃O_yのB_{1g}フォノンの周波数Ω, 線幅2Γ, 非対称パラメーターq⁻¹の温度依存性。黒丸は*xx*偏光, 白丸は*yy*偏光のデータ。(文献23より引用)

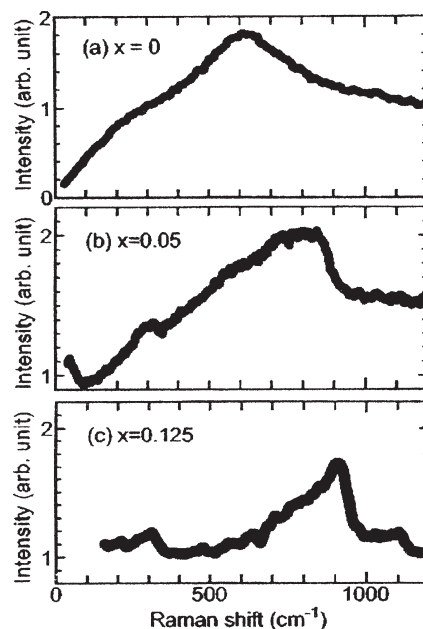


図18 Mg(B_{1-x}C_x)₂の室温ラマン散乱スペクトル。(文献24より引用)

れている²⁵⁾。すなわち、4割もソフト化していることになる。線幅も通常のフォノンに比べて著しく広い。これも強い電子・格子相互作用の結果であろうと考えられている。

そのひとつの証拠が、炭素置換した際のフォノンの変化である。ホウ素の一部を炭素で置換すると、電子が供給され、電子・格子相互作用は弱められる。その結果、超伝導転移温度は著しく低下する。図 18 に示す通り、炭素濃度を増加させると、 E_{2g} フォノンは顕著にハード化し（すなわちソフト化が弱められ）、線幅も狭くなっていく²⁴⁾。超伝導転移温度とフォノンの周波数や線幅が、これほど明確な相関を示した例はほかにない。高周波数のひとつの光学フォノンが超伝導対形成を媒介した典型例といえる。

光学反射スペクトルやラマン散乱スペクトルの測定から、超伝導ギャップエネルギーや磁場侵入長、超伝導秩序パラメータの対称性など、超伝導体にとって重要ないくつかの物理量が見積もれることを示した。銅酸化物超伝導体やフラーレン超伝導体、 MgB_2 など、近年発見された高い転移温度の超伝導体では、光学的手法が物性研究に重要な役割を果たしてきた。複雑なバンド構造をしていたり、ギャップが異方的だったりするような場合のスペクトルの振る舞いについても、理解がより深まった。これらの研究の蓄積によって、今後新たに発見される超伝導体についても、光学的測定手法が大きな威力を発揮することと思う。

文 献

- 1) R. E. Glover and M. Tinkham: "Transmission of superconducting films at millimeter-microwave and far infrared frequencies," *Phys. Rev.*, **104** (1956) 844-845.
- 2) J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: "Theory of superconductivity," *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1175-1204.
- 3) D. B. Tanner and T. Timusk: "Optical properties of high- T_c cuprates," *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, ed. D. M. Ginsberg (World Scientific, 1992) pp. 363-469.
- 4) L. Degiorgi, E. J. Nicol, O. Klein, G. Gruner, P. Wachter, S.-M. Huang, J. Wiley and R. B. Kaner: "Optical properties of the alkali-metal-doped superconducting fullerenes: K_3C_{60} and Rb_3C_{60} ," *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 7012-7025.
- 5) N. L. Wang, S. Tajima, A. I. Rykov and K. Tomimoto: "Zn-substitution effects on optical conductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crystals: Strong pair breaking and reduction of in-plane anisotropy," *Phys. Rev. B*, **57** (1998) R11081-R11084.
- 6) K. Kamarás, S. L. Herr, C. D. Porter, N. Tache, D. B. Tanner, S. Etmad, T. Venkatesan, E. Chase, A. Inam, X. D. Wu, M. S. Hegde and B. Dutta: "In a clean high- T_c superconductor you do not see the gap," *Phys. Rev. Lett.*, **64** (1990) 84-87.
- 7) S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis: "Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$," *Nature*, **403** (2000) 746-750.
- 8) S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak: "Temperature dependence of the resistivity tensor in superconducting $Bi_2Sr_{2.2}Ca_{0.8}Cu_2O_8$ crystals," *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2194-2197.
- 9) K. Tamasaku, Y. Nakamura and S. Uchida: "Charge dynamics across the CuO_2 planes in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. Lett.*, **69** (1992) 1455-1457.
- 10) S. Uchida, K. Tamasaku and S. Tajima: "c-Axis optical spectra and charge dynamics in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$," *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 14558-14574.
- 11) 簡単な解説として、山中明生、田島節子: "初等固体物理講座: 電子ラマン散乱 (その 3): 超伝導ギャップのラマン散乱", *固体物理*, **38** (2003) 385-391.
- 12) 簡単な解説として、山中明生、田島節子: "初等固体物理講座: 電子ラマン散乱 (その 4): フォノンの異常と電子ラマン散乱", *固体物理*, **38** (2003) 463-470.
- 13) A. A. Abrikosov and L. A. Fal'kovskii: *Soviet Phys. JETP*, **38** (1974) 417-419.
- 14) S. B. Dieker, M. V. Klein, G. W. Webb and Z. Fisk: "Electronic Raman scattering by superconducting-gap excitations in Nb_3Sn and V_3Si ," *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983) 853-856.
- 15) J. W. Quilty, S. Lee, A. Yamamoto and S. Tajima: "Superconducting gap in MgB_2 : Electronic Raman scattering measurements of single crystals," *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 087001/1-4.
- 16) T. Staufer, R. Nemetschek, R. Hackl, P. Müller and H. Veith: "Investigation of the superconducting order parameter in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ single crystals," *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 1069-1072.
- 17) T. P. Devereaux and D. Einzel: "Electronic Raman scattering in superconductors as a probe of anisotropic electron pairing," *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 16336-16357.
- 18) J. W. Quilty, S. Lee, S. Tajima and A. Yamanaka: "c-Axis Raman scattering spectra of MgB_2 : Observation of a dirty-limit gap in the π bands," *Phys. Rev. Lett.*, **90** (2003) 207006/1-4.
- 19) T. P. Devereaux: "Theory for the effect of impurities on the Raman spectra of superconductors," *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 12965-12975.
- 20) R. Zeyher and G. Zwicknagl: "Superconductivity-induced phonon self-energy effects in high- T_c superconductors," *Z. Phys. B*, **78** (1990) 175-190.
- 21) T. P. Devereaux: "Symmetry dependence of phonon line shapes in superconductors with anisotropic gaps," *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 10287-10293.
- 22) M. F. Limonov, A. I. Rykov, S. Tajima and A. Yamanaka: "Superconductivity-induced effects on phononic and electronic Raman scattering in twin-free $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ single crystals," *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 12412-12419.
- 23) M. F. Limonov, A. I. Rykov, S. Tajima and A. Yamanaka: "Raman scattering study on fully oxygenated $YBa_2Cu_3O_7$ single crystals: x-y anisotropy in the superconductivity-induced effects," *Phys. Rev. Lett.*, **80** (1998) 825-828.
- 24) T. Masui, S. Lee and S. Tajima: "Carbon-substitution effect on the electronic properties of MgB_2 single crystals," *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 024504/1-4.
- 25) K.-P. Bohnen, R. Heid and B. Renker: "Phonon dispersion and electron-phonon coupling in MgB_2 and AlB_2 ," *Phys. Rev. Lett.*, **86** (2001) 5771-5774.

(2007年2月24日受理)