

報告番号	甲第	3592	号
------	----	------	---

学位論文

中性子散乱による高温超伝導体のフォノン異常の研究
—超伝導対称性とスピンギャップ—

1996年

原科 浩

主 論 文

中性子散乱による高温超伝導体のフォノン異常の研究
—超伝導対称性とスピンギャップ—

名古屋大学大学院理学研究科物理学専攻
物質開発物理研究室

原科 浩

名古屋大学図書	
和	1250554

Contents

1. Introduction

1-1 高温超伝導および異常金属相の舞台 — 2次元強相関電子系 —

1-2 高温超伝導体の「スピングャップ」異常

1-3 超伝導転移や「スピングャップ」異常に伴うフォノン異常

1-4 本研究の目的

2. 中性子散乱実験 フォノン測定の実験結果と試料の準備

3. *c* 軸振動フォノンの実験結果

4. 議論

4-1 高温超伝導オーダーパラメーター対称性

4-1-1 超伝導およびフォノンの対称性とフォノン異常

4-1-2 フォノンの巾の異常と超伝導対称性

5. 議論

6. 謝辞

references

1. Introduction

1-1 高温超伝導および異常金属相の舞台 — 2次元強相関電子系 —

銅酸化物高温超伝導体は超伝導転移温度 T_c が高いというだけでなく、その常伝導相における様々な物性が単純なバンド描像から期待されるものとはかけはなれた極めて異常なふるまいを示す。この特異な電子系を特徴づけている重要なポイントは何であるか。

すべての銅酸化物高温超伝導体は CuO_2 面と呼ばれる2次元ネットワークをもっており、超伝導を含む輸送特性・磁気特性の主役を担っている。この面内Cuの原子価が+2価($3d^9$)のとき、結晶場で分裂した3d軌道のうちで最もエネルギーの高い $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に1サイト当たり1個の電子がいる状態になっている。この状態は単純なバンド理論ではバンドが半分まで詰まった金属になるはずであるが、同一サイトの同一d軌道内の2個の電子間に働くクーロン斥力 U が大きいために、各Cuサイトに電子が1個ずつ局在しMott絶縁体となっている。この絶縁体は $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道と面内 $\text{O}2p$ 軌道間の波動関数のかさなりも(Mott絶縁体が金属相に変わるほどではないが)大きいため、最近接Cuスピン間に約1000Kという大きな超交換相互作用 J が働く反強磁性体である。 CuO_2 面に属さない元素を価数の異なる別の元素で置換するなどの操作を行い、 CuO_2 面に正孔(または電子)を導入すると、反強磁性長距離秩序が消失し金属化するとほぼ同時に超伝導相が出現する。Mott絶縁体に導入した正孔数 p を増加させていくと、はじめは p とともに T_c が増大する(アンダードープ領域)が、さらに p を増加させると T_c は最大値をとったのち減少し(オーバードープ領域)やがて超伝導は消失する。金属相が反強磁性絶縁相に近接して現れることから、この金属相においても磁氣的性質が重要な役割をもっていることが期待される。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO)の系を例にとると、中性子非弾性散乱による一連の研究により、超伝導が出現する金属相においても、反強磁性絶縁相と同程度の大きな反強磁性磁気スペクトルウエイトが約50meV以下の低エネルギー領域に残っていることが知られている(図1)。^{1,2)}これは反強磁性に匹敵するほどの磁氣的相関が成長しながらも、低次元性のために長距離秩序にいたらずに揺らいでいる特異な金属状態が実現していることを意味している。

この異常な金属相が形成されてくる様子が、最近の高温輸送特性の測定からうきほりに

されてきた。^{3,4,5)} $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 試料を用いて約1000KまでのHall係数 R_H をみると(図2)、高温域では温度にも正孔数 p にも余り依存しないバンド描像から期待されるような小さな値をもっていたものが、約650Kという特徴的な温度 T_0 以下で大きく温度変化し、 $1/p$ でスケールされるような大きな値へと移り変わる。YBCOの場合は R_H が大きな温度変化を持ち始める温度から T_0 を見積もると300~400Kとなる。⁵⁾この T_0 という特徴的な温度以下で帯磁率や抵抗率など他の物理量にも異常が観測される。銅酸化物系において異常が現れる特徴的な温度を正孔濃度 p に対して描いた模式的な相図が図3である。この T_0 以下の温度領域が超伝導および様々な物理量に異常なふるまいが現れる舞台となっているようにみえるので、この領域を「異常金属相」と呼ぶことにする。

またこのように強い電子相関をもつ金属相では、そこに出現する超伝導も従来からよく知られているものとは異なるタイプである可能性がある。先に述べたように同一サイトで働く大きなクーロン相互作用 U のために、Cooper対を形成する電子間の相対距離 r が0のときその振幅が最も大きくなるs波超伝導ではなく、 $r=0$ で振幅が0になるd波超伝導が実現するのではないかと考えられている。

このように見えてくると、高温超伝導の物理の最も重要な課題は、2次元強相関電子系を舞台として形成される「異常金属相」を、そこに出現する超伝導も含めて新しい物理的概念を創出しつつ正しく記述していくことである。それではこの「異常金属相」の形成に必要な要素は何であるのか。磁氣的相互作用のような電子的起源のみで起こるのか、それともフォノンのような他の自由度の関与が必要であるのかはtrivialな問題ではない。なぜならばこの違いによって銅酸化物の物理的描像を構成するために最低限必要な要素が何であるかが異なるからである。我々は特定のフォノンが電子系の異常の出現に積極的な役割を担っているかどうかを調べる研究を行ってきた。

この「異常金属相」電子状態をどのように理解するかに関しては様々な理論的アプローチがあるが、その中には銅酸化物に現れる「スピングャップ」異常と関連させた議論もある。1-2節では「スピングャップ」異常について述べた後、「異常金属相」または「スピングャップ」形成に関与するフォノン探索の研究に言及する。1-3節では超伝導転移や「スピングャップ」異常に伴うフォノン異常の研究について概観した後フォノン異常をフ

- ・ ロープとした超伝導対称性研究について述べる。

1-2 高温超伝導体の「スピングャップ」異常

$T_c \sim 60\text{K}$ (60K級) の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) や $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c \sim 80\text{K}$) というアンダードープ領域の試料では、いわゆる「スピングャップ」と呼ばれる磁氣的異常が観測される。NMR 縦緩和時間 T_1 を $1/T_1 T$ の形で温度に対してプロットすると、温度下降とともに T_c よりも高い温度 T_{SG} ($\sim 150\text{K}$) 付近でピークをもったのち減少する (図4)。^{6,7)} NMR の $1/T_1 T$ は

$$1/T_1 T \propto \sum_q |A_q|^2 \chi''(q, \omega_n) / \omega_n \quad (\omega_n: \text{NMR 角周波数}), \quad (1)$$

のように磁氣励起スペクトル関数 $\chi''(q, \omega)$ と関係づけられる。ここで超微細結合定数 A_q は 2次元反強磁性に対応する波数 $Q_{AF} \equiv (\pi/a, \pi/a)$ に大きなウエイトをもっている。この異常なふるまいは T_c よりも高い温度からあたかも磁氣励起にギャップが開き始めるようにみえることから「スピングャップ」異常と呼ばれている。60K級YBCO単結晶を用いた中性子散乱研究では、低エネルギーの反強磁性磁氣励起スペクトルウエイト $\chi''(q \sim Q_{AF}, \omega)$ が T_{SG} 付近から減少することが見い出されている (図5)。^{8,9)} この「スピングャップ」異常がアンダードープ領域の高温超伝導体に共通に存在する現象かどうかはまだ明らかではないが、このふるまいが超伝導のゆらぎのようなCuスピンのsinglet対形成と関連しているならば超伝導出現と深く結びついている問題である。

また高温超伝導体で現れる様々な異常が、スピングャップ形成と関連づけて議論されてきた。その一つに電子比熱係数 γ の異常がある。銅酸化物系では、正孔濃度 p を減少させてMott金属・絶縁体転移近傍に近づけたとき γ が減少していく (図6)。^{10,11)} これは通常Mott転移で期待され、実際にTi酸化物などで観測されている γ が増大するふるまい¹²⁾ とは全く異なる。Imadaはこの銅酸化物系の γ のふるまいがスピングャップをもつ系のMott転移の特徴である可能性を指摘した。¹³⁾ このとき温度を上昇させていくと、スピングャップをもちキャリア数が少なくみえる状態から、スピングャップをもたずキャリア数が多くみえる状態へのクロスオーバーの存在を予言した。このことがHall係数でみられる T_0 付近でのクロスオーバー的ふるまいを説明しているようで注目された。「異常金属相」形成とともにスピングャップ形成が起こっているかどうかは興味深い問題である。

もし「異常金属相」形成がスピニングギャップ形成と関連しているならば、スピニングギャップ形成を助けるようなフォノンが関与している可能性がまず考えられる。^{14,15)} そこでCuスピンのdimerization運動を通じてスピン-パイエルの結合が期待される面内ゾーン境界 ($q = (\pi/a, 0)$) フォノン (図7) の研究を行った。¹⁶⁾ 具体的には「スピニングギャップ」異常が顕著に現れるYBa₂Cu₃O_{6.6} ($T_c \sim 53\text{K}$) とそれが顕著でないYBa₂Cu₃O_{6.9} ($T_c \sim 90\text{K}$) の2つの試料を用いてフォノンエネルギーの温度依存性を比較した。両者ではフォノンエネルギーの温度依存性の大きさが異なっており、その変化の大きさの波数依存性などを詳しく調べた結果は、このふるまいが何らかの電子系の異常とカップルしていることを示している。ただしこのフォノンが電子系の異常の出現をドライブしていることを明らかに示すほどには、フォノンエネルギーの異常は顕著なものではない。

c 軸方向の原子振動をもつ $q \sim 0$ のフォノンにも「スピニングギャップ」異常が出現する温度域において異常が現れることが光学的手段によって観測されている。このことについては超伝導転移に伴うフォノン異常の研究とあわせて次節で言及する。

1-3 超伝導転移や「スピンギャップ」異常に伴うフォノン異常

電子系が超伝導に転移すると、電子格子相互作用を通じてフォノンにも異常が生ずることが知られている。¹⁷⁾ このフォノン異常は、フォノンと相互作用している伝導電子の対形成に伴ってフォノンの自己エネルギーが変化するためであり、超伝導の引力の起源が電子格子相互作用であるか否かによらない一般的な現象である。¹⁸⁾

高温超伝導体におけるこの種のフォノン異常の研究は主に光学的手法を用いて行われてきた。光学測定ではブリルアンゾーン中の $q \sim 0$ のフォノンのみを測定する。

YBa₂Cu₃O_{6+x}においては、B_{1g}対称性（本論文中では振動パターンの違いを定性的に区別するためにtetragonal D_{4h} notationを用いる）をもつエネルギー41meVのRaman活性フォノンが、超伝導転移に伴って顕著な異常を示して注目され多くの研究の対象となってきた。このフォノンは1つのCuO₂面内にある結晶学的に異なる2つの酸素O(2)とO(3)が c 軸方向に互いに逆向きに運動し、かつYをはさんで隣接する2枚のCuO₂面が互いに逆向きに運動する振動パターンをもつ（図8a）。Raman散乱を用いた研究によると、¹⁹⁾ $T_c \sim 90\text{K}$ の試料では超伝導の出現に伴ってフォノンエネルギーが0.5meV減少し線巾（半値全巾）が0.75meV増加する（図9）。このフォノン異常の大きさはわずかな酸素濃度の違いに敏感であり、 $T_c \sim 60\text{K}$ の試料では顕著なフォノン異常は観測されていない。

中性子散乱を用いたフォノン異常の研究は、ブリルアンゾーン中の任意の波数 k とエネルギー $\hbar\omega$ を指定して測定ができるうえ、表面状態に依存しないバルクの情報が取り出せる強力な手法であるが、良質で大型の単結晶を必要とするために最近までこの種の研究はごくわずかであった。^{20,21)} 最近Pykaらが、YBa₂Cu₃O_{6+x} ($x \sim 1$)の試料に対していくつかのフォノンの超伝導出現に伴うエネルギーの変化を中性子散乱を用いて測定した結果を報告している。²²⁾ その結果によるとB_{1g}フォノンは超伝導転移に伴って0.4~0.7meVのエネルギーの減少を示す（図10）。またその波数依存性も調べられた。フォノンの巾の変化はエネルギー分解能による巾が大きいため測定できていない。

Pykaらは赤外活性のA_{2u}対称性をもつ38meVのフォノンも測定した。²²⁾ このフォノンは1つのCuO₂面内でO(2)とO(3)が c 軸方向の同じ向きに運動し、隣接する2枚のCuO₂面も

同方向に運動するモードである（図8b）。彼らの測定では、このモードのエネルギーは超伝導出現によってもほとんど変化しないという結果が得られている。焼結体試料を用いた赤外分光実験では、超伝導転移に伴いこのフォノンのエネルギーは約0.3meV減少している。²³⁾ 赤外分光実験では、伝導電子の寄与による光学伝導度のバックグラウンドが T_c で大きく変化するので、フォノンエネルギーや線巾の変化を正確に見積もることは容易でない。²⁴⁾ ただしPykaらによる中性子散乱の結果も、 T_c 以下の十分低温において38meVフォノンのプロファイル巾が分解能の巾よりも異常に広いという問題があるので、中性子散乱の方が正しいとは即断できない。この大きな巾の原因を明らかにした上で、このフォノンに関する異常の有無を議論する必要がある。

最近、面内酸素の c 軸振動をもつフォノンの関するこの種のフォノン異常の理論的研究がNormandらによって行われた。²⁵⁾ この理論計算の中で彼らは、YBCOの CuO_2 面がbuckling歪（Cu-O-Cuボンドの一直線上からのずれ）を持っていることに注目し、面内酸素の c 軸方向振動がCuスピン間の超交換相互作用 J やトランスファーエネルギー t を1次で変調することによって、電子とフォノンとが強いカップリングをもつことを指摘した。この電子格子相互作用のメカニズムを取り入れたsingle layerの t - J modelにもとづいた計算は、フォノンの振動パターンの対称性と超伝導オーダーパラメーターのそれとの関係によってフォノン異常の大きさが全く異なることを示している。超伝導オーダーパラメーターが $d_{x^2-y^2}$ 対称性をもつと仮定した計算では、 $O(2)$ と $O(3)$ が逆向きに運動する（B）モードは大きな異常をもつが、これらの酸素が同方向に運動する（A）モードはほとんど異常を示さない。これらの計算結果は B_{1g} （41meV）、 A_{2u} （38meV）のフォノン異常の実験をよく説明しているようで注目される。

どのような振動パターンをもつフォノンに異常が顕著に現れるかがさらにいくつかのフォノンについて明らかになれば、超伝導オーダーパラメーターの対称性に関する有力な情報を与える。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の結晶構造がもつ対称性の考察から、一つの CuO_2 面内では B_{1g} と同様な振動パターンをもつが、隣接する2枚の CuO_2 面同士が同じ向きに運動する B_{2u} 対称性をもつフォノンが存在することが知られる（図11）。この B_{2u} フォノンが超伝導出現に伴って B_{1g} フォノンと同様に顕著な異常を示すかどうかを調べることは、高温超伝

導対称性研究の観点から興味深い。この B_{2u} フォノン結晶が正方晶のときには光学的に不活性なモードである。超伝導が出現する試料では斜方晶に歪んでいるが、このときも B_{2u} フォノンを光学的手段で測定することは強度が非常に弱く実際上困難である。²⁶⁾ この「光学不活性」な B_{2u} フォノンの研究には中性子散乱が有効な手段である。本研究において、 B_{2u} フォノンが超伝導転移に伴って顕著な異常を示すことを、中性子非弾性散乱を用いて初めて明らかにした。²⁷⁾

$YBa_2Cu_4O_8$ や $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ において、 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ の B_{1g} フォノンと同じ面内酸素の振動パターンをもつフォノンが、「スピングャップ」異常が現れる温度域 ($T \sim T_{SG}$) で異常をもつことがRaman散乱による研究で見出された。²⁸⁾ このフォノンのエネルギーは室温から温度を下げていくとともに増大していくが、 T_{SG} 付近から非調和効果を考慮したときに期待される通常の温度変化からずれて減少するふるまいを示す (図12)。このように超伝導に敏感なフォノンが「スピングャップ」異常の出現にもやはり敏感なことは、「スピングャップ」の起源を考える上で興味深いことである。本研究においては、 B_{2u} フォノンに T_{SG} 付近で異常が観測されるかどうかを調べ、その異常と T_c でみられるそれとを比べることにより「スピングャップ」を理解する上での新しい情報が得られると考え、60K級のYBCO試料を用いた測定も行った。²⁹⁾

1-4 高温超伝導オーダーパラメーターの対称性研究

ここでは高温超伝導オーダーパラメーター研究について概観する。先に述べたように、高温超伝導体では従来のs波対称性をもった超伝導とは異なった型の超伝導が実現している可能性がある。その超伝導オーダーパラメーターの対称性が知られば、対形成の引力の起源を絞り込む上での一つの有力な情報となるので、これまでに多くの研究がなされてきた。理論側からは、磁氣的相互作用による引力を想定した場合の多くが $d_{x^2-y^2}$ 対称性の超伝導を予言している。^{30,31)} また同じd波超伝導でも、電荷ゆらぎを引力の起源とするものには d_{xy} 対称性を予言するものもある。³²⁾ 超伝導の対称性と引力の起源が一对一に対応するわけではないが、その対称性が明らかになれば、理論を構築する上で大きな制約を与えることはまちがいない。

高温超伝導対称性を実験的に定めるために様々な測定手段を用いた研究が行われてきた。それらの研究はいくつかのタイプに分類できる。第一には、オーダーパラメーターにノード（波数空間で $\Delta(k)=0$ となる位置）が存在するかどうかをみる実験である。NMRの縦緩和時間 T_1 の測定結果³³⁾や最近の磁場侵入長のデータ³⁴⁾はラインノードをもつオーダーパラメーターの存在を支持している。

第二には、オーダーパラメーターの振幅の異方性を観測する手法として、角度分解光電子分光（ARPES）や走査トンネル顕微鏡を用いた分光実験（STM/STS）による面内観測がある。ARPESでは $d_{x^2-y^2}$ -likeな異方性を観測しているのに対し、³⁵⁾ STM/STSによる研究では一見すると d_{xy} -likeな異方性が観測されている。^{36,37)} 第三にはオーダーパラメーターの位相の干渉効果を利用してその異方性を観測しようという実験がある。その代表的なものはいわゆる π ジャンクションと呼ばれる実験で $d_{x^2-y^2}$ 対称性を示唆するデータが報告されている。³⁸⁾

上記の研究手段の中でも、ARPESやトンネル・ジャンクションの実験は表面・界面の状態に敏感であったり測定結果がバルクの電子状態を本当に反映しているのかという懸念がのこる。したがって、これらとは相補的な手段としてバルクの情報が観測できる手段を用いた研究が必要である。そのような手段として中性子散乱が非常に有力である。本研究

では先に述べたように、中性子散乱を用いて超伝導出現に伴うフォノン異常を調べることにより、超伝導対称性に関する情報を引き出す。この結果と他の測定手段によって得られている結果と合わせて考察し高温超伝導オーダーパラメーターの確立をめざした。

1-5 本研究の目的

これまで述べた背景をもとに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ におけるいくつかのフォノンに対して超伝導転移 ($T=T_c$) や「スピンギャップ」異常の出現 ($T\sim T_{SG}$) に伴うフォノン異常の研究を行った結果を報告する。特に本研究によって B_{2u} 対称性をもつ「光学不活性」なフォノンに T_c や T_{SG} で顕著な異常が現れることを中性子散乱を用いることによって初めて見出した。その実験結果をもとに超伝導オーダーパラメーターの対称性について考察を進め、それらが高温超伝導のオーダーパラメーターが $d_{x^2-y^2}$ -likeな対称性をもつことにfavorableであることを示す。また60K級の試料で観測された T_{SG} におけるフォノン異常を T_c における異常と比較しながら「スピンギャップ」の電子状態の特徴について議論する。ここで観測された B_{2u} フォノンの異常は、「スピンギャップ」が超伝導対称性と同じ対称性をもつsinglet形成ゆらぎと関連していることを実験的に支持している。また先に行った面内ゾーン境界フォノンの結果も合わせてこの強相関電子系におけるフォノンの役割の有無について考察する。

2.中性子散乱実験 —フォノン測定の原理と試料の準備—

中性子は物質中の原子核と相互作用をもっているため、結晶格子の運動であるフォノンを中性子の非弾性散乱として測定することができる。波数 k_i で物質中に入射した中性子は、波数 q ・エネルギー $\hbar\omega(q)$ のフォノンを生成または消滅させて、波数 k_f の中性子として散乱される。このとき運動量トランスファー $Q=k_i-k_f$ 、エネルギートランスファー $E=E_i-E_f$ ($E_i=\hbar^2k_i^2/2m_N$ 、 $E_f=\hbar^2k_f^2/2m_N$ 、 m_N :中性子の質量) とすると、 $E>0$ の場合のフォノンによる散乱断面積は、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_i}{k_f} \frac{(2\pi)^3}{V_0} \sum_{G,q,s} |F_s(Q,q)|^2 \frac{1}{2\omega_s(q)} \delta(Q-q-G) \cdot \{n(\omega_s(q))+1\} \delta(\omega-\omega_s(q)), \quad (2)$$

s : フォノンのブランチを表すインデックス

$n(\omega)$: bose因子

と表される。ここで

$$F_s(Q,q) = \sum_{\mu} b_{\mu} e^{-W(Q)} \frac{Q \cdot e_s(\mu,q)}{M_{\mu}^{1/2}} e^{i(Q-q)R_{\mu}}, \quad (3)$$

μ : ユニットセル内にある原子の種類を表すインデックス、

$e_s(\mu,q)$: フォノンの固有ベクトル ($\sum_{\mu} e_s(\mu,q) e_s(\mu,q) = \delta_{ss'}$)、

は動的構造因子である。この中に $Q \cdot e_s(\mu,q)$ の因子があるために、 Q ベクトルに垂直に振動する成分は観測されない。このことを利用して Q ベクトルの方向を適当に選べば $q \parallel e_s$ である縦波モードと $q \perp e_s$ である横波モードを選択的に測定できる。 F_s が大きくなる Q 位置を選んで測定する必要があるが、 $|F_s(Q,q)|^2 \sim Q^2$ であるので一般的には Q が大きい方が強い強度が得られる。実際には原子の相対位置関係によって決まる位相因子と変位ベクトルのパターンによって強度の Q 依存性は複雑なものとなっている。しかしながら、対称性の考察などから限定された原子のみが振動する単純なフォノンに対しては、それから計算されるものと実験を比較することによって、モードの同定を行うことが可能である。

フォノンの測定は、日本原子力研究所のJRR-3Mに取り付けられた3軸スペクトロメーター(5 G)を用いて遂行された。3軸スペクトロメーターでは、原子炉側から第1コリ

メーター・モノクロメーター・第2コリメーターを通して単色化された中性子ビームを試料に入射させ、散乱された中性子を第3コリメーター・アナライザー・第4コリメーターを通してエネルギー分解してカウントする。モノクロメーターとアナライザーには pyrolytic graphite (PG) の002反射を用いた。実験は、散乱後のエネルギー E_f を14.7meVに固定して、入射ビームのエネルギーを変える測定法 (constant E_f scan) によって行った。高次反射の混入を抑えるために、試料の後にPGフィルターを挿入した。水平コリメーションは、原子炉側から40'-40'-80'-80'に設定した。

測定に用いた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 試料は包晶反応を用いて成長させた¹⁾体積約 1cm^3 の大型単結晶である。試料中への不純物の混入を避けるために Y_2O_3 ルツボを用いている。c軸振動フォノンの測定には $x=1.0$ および $x=0.7$ の2つの単結晶を用いた。それぞれの単結晶は次のような条件で熱処理をほどこして得られたものである。下のテーブルにはその結晶の T_c およびユニットセルのc軸長も同時に示した。

x	温度	雰囲気	$T_c(\text{K})$	c(Å)
1.0	500°C	O_2 16atm	90	11.68
0.7	600°C	空気中	62	11.72

なお超伝導転移温度 T_c は中性子散乱に用いた結晶自身の交流帯磁率測定または同時に熱処理を加えた単結晶小片のSQUID測定による超伝導反磁性磁化測定より決定した。酸素数の決定はX線または中性子散乱によって求めたc軸長を既に報告されている文献値³⁹⁾と比較することによって行った。結晶は010軸が散乱平面に垂直になるようにセットし($h, 0, l$)がscanできる条件で測定を行った。これらの結晶は斜方晶であるが、双晶となっているので、正方晶のnotationを用いる。ここでのa軸長は最近接のCu-Cu間距離の平均値である。室温以下の測定はexchange gasにHeを用いてAl缶中に封入し、He循環型冷凍器のコールドヘッドに取り付けて行った。室温以上の測定は電気炉中に結晶をセットし空気中で行った。この場合測定は500K以下で行っており、測定中に酸素が出入りするおそれはない。

3.c 軸振動フォノンの実験結果

YBa₂Cu₃O₇ (YBCO₇) と YBa₂Cu₃O_{6.7} (YBCO_{6.7}) の 2 つの試料に対して、逆格子空間の $Q=(1,0,8)$ においてエネルギートランスファー E が約 10 meV から 35 meV の範囲で測定したデータの例をそれぞれ図 13a および b に示す。この測定条件では c 軸方向に振動しているフォノンを主に測定している。24 meV 付近に観測される強いフォノンを B_{2u} 対称性をもつフォノンと同定した。その理由は図 14 に示すように室温で測定した強度の Q -依存性が、挿入図に示すような酸素のみの振動パターンに対する計算値

$$I \propto \begin{cases} \ell^2 \cos^2(\pi d_0 \ell / c) & (h=1) \\ 0 & (h=0), \end{cases} \quad (4)$$

でよく説明されるからである。ここで d_0 は Y をはさんで隣接する 2 枚の CuO₂ 面における酸素面間の間隔である。18 meV 付近に観測されるフォノンモードについては、YBa₂Cu₃O₇ に対して行われた lattice dynamics の計算結果⁴⁰⁾ との比較から、図 15 に示す Raman 活性の A_{1g} モードまたは赤外活性の A_{2u} モードのどちらかであると考えられる。このフォノンについても 24 meV のフォノンと同様に強度の Q -依存性の測定から特定しようと試みた。(1,0,8) と (0,0,8) の強度があまり変わらないことから、主に面内の Cu(2) が振動する A_{1g} フォノンの可能性が高いが、明確な結論には到らなかった。いずれにしろ、この 2 つのフォノンは CuO₂ 面内の Cu(2) 原子に対して O(2) と O(3) が c 軸方向の同じ向きに相対運動するモードであるので、このフォノンについても温度依存性を測定し、 B_{2u} フォノンと比較した。

図 13a をみてもわかるように 24 meV のフォノンは T_c (~90 K) 以下に温度を下げるとその巾が減少しエネルギーもシフトする。これを詳しくみるために、実験データに 4 つの gaussian peak をフィットさせ、フォノンエネルギーとプロファイル巾を決定した。

図 16 に YBCO₇ および YBCO_{6.7} における B_{2u} フォノンのエネルギーの温度依存性を示す。YBCO₇ においては、温度を下降させるとそのエネルギーが T_c 付近で急激に減少する。その変化は約 0.2 meV である。この超伝導によるフォノンエネルギーシフトの大きさ $\delta(\hbar\omega) \equiv \hbar\omega(T \ll T_c) - \hbar\omega(T > T_c)$ の q_x -依存性を図 17 に示す。 $q_x=0.22$ までは $\delta(\hbar\omega)$ はほとんど q_x によらない。ゾーン境界に向かってフォノンの強度が弱くなり、 $q_x=0.3$ ではエラーバーが

大きくなっているが、シフトの大きさは、 $q_x \leq 0.22$ のときよりも小さくなっているようにみえる。YBCO_{6.7}においては、温度下降に伴って、200K付近の温度から破線で示す非調和効果で期待されるような通常の温度変化^{28,41)}から低エネルギー側にずれてくる。この温度は「スピングャップ」異常が観測される温度 T_{SG} に対応している。このふるまいはYBa₂Cu₄O₈やY₂Ba₄Cu₇O_{15- δ} におけるRaman散乱で観測されたB_{1g}フォノンのふるまいとよく似ている。²⁸⁾ T_c における異常は一見すると小さいが、高温からの外挿値（破線）との差によってsofteningのトータル値を推定すると、その値は約0.2meVとなり、必ずしもYBCO₇に比べて小さな値ではない。

図18はYBCO₇およびYBCO_{6.7}におけるB_{2u}フォノンのプロファイル巾 w の温度依存性を示したものである。YBCO₇においては、その巾も温度下降とともに T_c 付近で大きく減少し T_c よりも十分低温ではほとんど分解能の巾に等しくなる。このプロファイル巾の減少に対応して、フォノンのピーク強度が T_c 以下で増大している（図19a）。このときフォノンの積分強度は、24meVのエネルギーに対応するBose因子 n を用いて $1+n$ で説明できる温度変化をしており（図19b）、この変化が本質的なものであることを示している。プロファイル巾から分解能を補正してフォノンの本質的な巾の変化を見積もるとその大きさは2~2.5meVである。この変化も測定した q の範囲でその大きさは q_x に依存しないようにみえる。YBCO_{6.7}においては、 w - T カーブの傾きが、 T_c と T_{SG} の付近の温度で変化している。このときの巾の減少はYBCO₇に比べて小さく最低温度10Kでも分解能の巾よりも大きな巾がのこっている。このことは低温においてもフォノンに有限の寿命を与えるような24meV以下の低エネルギー励起が存在することを意味し、等方的なギャップが開くs波超伝導では説明できない。

図20と21はそれぞれ18meVのフォノンのエネルギーとプロファイル巾の温度依存性をYBCO₇とYBCO_{6.7}に対して示したものである。このフォノンは両方の試料において、通常非調和効果で期待されるような温度依存性をもっており、 T_c および T_{SG} 付近で実験精度の範囲で何ら異常は観測されない。

以上の実験結果をもとに超伝導オーダーパラメーターの対称性および「スピングャップ」

異常の性質について議論する。

4. 議論

4-1 高温超伝導オーダーパラメーター対称性

4-1-1 超伝導およびフォノンの対称性とフォノン異常

本節では、 c 軸方向に振動するいくつかのフォノンのうち、どれが超伝導転移に伴って顕著な異常を示すのかをみて、最近行われた理論計算との比較から超伝導オーダーパラメーターの対称性について議論する。

本研究において、「光学不活性」な B_{2u} フォノンに対して超伝導出現に伴うフォノンエネルギーの減少と巾の減少を中性子散乱を用いて初めて観測することができた。同様なフォノンエネルギーの顕著な減少は B_{1g} フォノンに対してPykaらによって中性子散乱の測定が報告されている。²²⁾ この2つのフォノンはともに1つの CuO_2 面内で $O(2)$ と $O(3)$ が互いに逆向きに c 軸方向に運動する振動パターンをもっている。一方 $O(2)$ と $O(3)$ が同方向に $\text{Cu}(2)$ に対して相対運動する 18meV のフォノンは何ら異常は観測されなかった。やはり $O(2)$ と $O(3)$ が c 軸方向の同じ向きに運動する 38meV の A_{2u} フォノンも中性子散乱によって調べられており、²²⁾ 超伝導転移に伴うフォノンエネルギーのシフトは非常に小さいという結果が得られている。しかしそのプロファイル巾は $T < T_c$ においても分解能の巾よりもかなり広く、本質的な変化が観測されているかどうかは問題である。我々も彼らが測定に用いたものと同じ Q -pointでこのフォノンの測定を行ってみた。図22に示す観測されたプロファイルは2つの異なるフォノンの寄与から形成されるブロードなものとなっている。この結果は、この Q -pointにおける実験から 38meV の A_{2u} フォノンの異常が小さいと結論することは難しいと考える。これらの実験結果から言えることは $O(2)$ と $O(3)$ が1つの CuO_2 面内で c 軸方向に逆向きに振動するモード(B-mode)がともに超伝導転移に伴って顕著なフォノン異常を示すこと、すなわち超伝導オーダーパラメーターとのカップリングが強いという共通の性質をもっていることである。

最近Normandらは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の CuO_2 面内酸素の c 軸振動フォノンに関して超伝導転移に伴うフォノンエネルギーシフトを t - J modelにもとづいて計算した。²⁵⁾ t - J modelは CuO_2 面の電子系を記述する有効Hamiltonianの1つで

$$H = - \sum_{ij, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (5)$$

($c_{i\sigma}^+, c_{i\sigma}$ は同一サイトの二重占有が排除されている) と表される。この計算中で彼らは、YBCOのCuO₂面がbuckling歪 (Cu層とO層のc軸方向の位置のずれ) をもっていることに注目し、この場合には酸素のc軸方向振動が電子系と強く結合することを指摘した。すなわちbuckling歪の大きさを u_0 とし、その位置からのc軸方向の変位を u_i^α ($\alpha=x$ のときO(2), $\alpha=y$ のときO(3), i はサイトのindex) とすると、 t_{ij} や J_{ij} が

$$t_{i,i+\alpha} \sim t [1 - \lambda_t (u_i^\alpha / a)], \quad (6)$$

$$J_{i,i+\alpha} \sim J [1 - \lambda_J (u_i^\alpha / a)], \quad (7)$$

のように u_i^α の1次で変調されるからである。この理論によるフォノンエネルギーシフトの計算結果を図23aに引用する。この $d_{x^2-y^2}$ 対称性のオーダーパラメーター $\Delta(k) = (\Delta_0/2)(\cos k_x a - \cos k_y a)$ を仮定した計算ではB-modeのみが顕著なエネルギーシフトを示し、A-modeはほとんど変化しない。これは実験結果をよく説明している。図23bはB_{2u}フォノンにほぼ対応するエネルギー位置におけるフォノンエネルギーのシフトの q -依存性の計算結果である。図中の黒丸は $J=120\text{meV}$ を仮定して実験結果をスケールしたものを示している。 $q_x \sim 0$ の値を比べると計算結果は半定量的に実験結果と良い一致を示している。このことはこのメカニズムが現実に行っている可能性が高いことを実験的に意味している。 q_x -依存性をみると計算値は実験値よりもzone boundaryに向かって急速にエネルギーシフトが小さくなっており、実験との一致はまだよくない。他にextended-s対称性 $\Delta(k) = (\Delta_0/2)(\cos k_x a + \cos k_y a)$ を仮定した計算ではA-mode, B-modeともに顕著な異常は示さず実験結果を説明できない。

フォノンの振動パターンの対称性と超伝導オーダーパラメーターの対称性とがフォノンエネルギーのシフトの大きさとのどのように関係しているかは次のような考察から理解できる。c軸方向の酸素振動は式5), 6)のように t_{ij} または J_{ij} を変調することにより

$$H_{ep} = \lambda \sum_{i, \alpha, \sigma} u_i^\alpha (f_{i+\alpha, \sigma}^+ f_{i, \sigma} + \text{c.c.}), \quad (8)$$

($f_{i, \sigma}^+, f_{i, \sigma}$ はフェルミオン演算子) の形に電子格子相互作用を書くことができる。ここで

$$u_i^x = u_i^y \quad (\text{A-mode}), \quad (9)$$

$$u_i^x = -u_i^y \quad (\text{B-mode}) \quad , \quad (10)$$

である。これを波数表示に移ってフォノン演算子 a_q, a_q^+ を用いて書くと

$$H_{ep} = \sum_{k,q} g_{k,q} (a_q + a_{-q}^+) f_{k+q}^+ f_k \quad , \quad (11)$$

$$g_{k,q} = g_0 [\cos(k_x + q_x/2)a \pm \cos(k_y + q_y/2)a] \quad (+\text{はA-mode}, -\text{はB-mode}) \quad , \quad (12)$$

となる。 $q=0$ のフォノンに関しては

$$\begin{aligned} g_k = g_{k,0} &= g_0 (\cos k_x a + \cos k_y a) \quad (\text{A-mode}) \quad , \\ &g_0 (\cos k_x a - \cos k_y a) \quad (\text{B-mode}) \quad , \end{aligned} \quad (13)$$

となる。すなわちB-modeは $k = (\pm \pi/a, 0)$ と $(0, \pm \pi/a)$ 付近の電子と相互作用をもち、A-modeは $k = (0, 0)$ と $(\pm \pi/a, \pm \pi/a)$ 付近の電子と相互作用をもつ。図24にブリルアンゾーン中でB-modeおよびA-modeが電子と強い相互作用をもつ部分を丸印で示す。図中にはARPESで観測された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の「Fermi面」の形も示してある。このとき $d_{x^2-y^2}$ 対称性 $\Delta(k) = (\Delta_0/2)(\cos k_x a - \cos k_y a)$ の超伝導が出現すれば $k = (\pi/a, 0)$ 付近で大きなギャップが開くのでB-modeに大きな異常が現れることになる。またextended-s対称性 $\Delta(k) = (\Delta_0/2)(\cos k_x a + \cos k_y a)$ や d_{xy} 対称性 $\Delta(k) = \Delta_0 \sin k_x a \sin k_y a$ のときは、ギャップが開く位置が $(\pi/a, 0)$ ではなくB-modeの大きな異常を説明することは困難である。一方A-modeは $d_{x^2-y^2}$ 対称性のギャップが開いても異常は大きくないと考えられる。

上記のモデルですべての c 軸振動フォノンのエネルギーシフトがコンシステントに理解できるわけではない。最近のYBCO単結晶を用いた赤外吸収の実験では38meV A_{2u} フォノンに超伝導出現に伴い0.4meV程度のsofteningが観測されている。²⁶⁾ またRaman散乱では55meV A_{1g} フォノンに T_c 以下で0.4meV程度のhardeningが観測されている。このことはNormandraによって指摘されたメカニズム以外の相互作用が存在するということであろう。⁴²⁾

以上のような考察から B_{2u} と B_{1g} フォノンが共通に超伝導オーダーパラメーターと強いカップリングをもつという実験事実は、オーダーパラメーターの対称性が $d_{x^2-y^2}$ -likeであることを支持している。これは $d_{x^2-y^2}$ 的異方性をもつARPESの結果とコンシステントである。^{35,43)} また一見すると d_{xy} 対称性を支持するようにみえたSTM/STSによる微分コンダ

クタンスカーブの面内異方性も、トンネル確率に電子波動関数の波数依存性を考慮することにより $d_{x^2-y^2}$ 対称性として解釈し得ることが最近の研究によって示された。^{44,45)} このように表面sensitiveと考えられる実験手段とバルクな測定手段である中性子散乱による結果が、ともに $d_{x^2-y^2}$ -likeなオーダーパラメーターの対称性を支持していることで、高温超伝導の対称性はほとんど確立したと言える。

4-1-2 フォノンの巾の異常と超伝導対称性

B_{2u} フォノン⁴⁵⁾はYBCO₇, YBCO_{6.7}ともに T_c 以下で巾の減少が観測された。これは電子による散乱で短くなっていたフォノンの寿命が超伝導の出現によって電子励起にギャップが開いたため、散乱に寄与する電子が減少して寿命が長くなったとして理解できる。またこのことは B_{2u} フォノンが常伝導状態において強く電子系と相互作用をもっていることの直接的な証拠である。YBCO₇では T_c よりも十分低温で B_{2u} フォノンのプロファイル巾はほぼ分解能の巾にまで減少しているが、YBCO_{6.7}では T_c 以下の10Kにおいても分解能の巾よりも広い巾が残っている。等方的なギャップが開くs波超伝導体では、フォノンのエネルギーがエネルギーギャップ 2Δ よりも小さければ T_c よりも十分低温では電子散乱によるフォノンの巾は0になり、 2Δ よりも大きければフォノンの巾は常伝導状態よりも増大する。 T_c 以下で巾が減少しなおかつ十分低温でも有限の巾が残るという実験結果は、異方的なギャップをもった超伝導体であることを支持している。この2つの試料における B_{2u} フォノンの巾のふるまいの違いを、高温超伝導体が $d_{x^2-y^2}$ -likeな超伝導ギャップをもつとして理解できることを示す。

Normandらも超伝導転移に伴うフォノンの巾の変化を計算している。しかし彼らの計算では常伝導状態において $q = 0$ のフォノンの巾が0となっているために T_c 以下で必ず巾が増大し、実験で観測された T_c 以下での巾の減少は説明できない。そこで次のような単純なモデルで巾の変化について考察してみる。s波超伝導体の場合には、超伝導状態と常伝導状態とのフォノンの巾の比 Γ_S / Γ_N は、

$$\frac{\Gamma_S}{\Gamma_N} = \frac{-1}{\bar{n}\omega} \int_{\Delta - \bar{n}\omega}^{-\Delta} \frac{E}{\sqrt{E - \Delta^2}} \frac{E + \bar{n}\omega}{\sqrt{(E + \bar{n}\omega)^2 - \Delta^2}} \left(1 - \frac{\Delta^2}{E(E + \bar{n}\omega)} \right) dE, \quad (14)$$

と表される。⁴⁶⁾ これを異方的超伝導体に拡張するためにFermi面上の波数 $k = (k \cos \theta, k \sin \theta)$ におけるオーダーパラメーター、電子格子相互作用の結合定数および電子状態密度をそれぞれ $\Delta(\theta)$, $g(\theta)$, $N(\theta)$ とにおいてFermi面上で平均をとると、

$$\frac{\Gamma_S}{\Gamma_N} = \left[\int_0^{2\pi} d\theta N^2(\theta) g^2(\theta) \right]^{-1} \frac{-1}{\hbar\omega} \int_0^{2\pi} d\theta \int_{\Delta-\hbar\omega}^{-\Delta} dE N^2(\theta) g^2(\theta) \frac{E}{\sqrt{E-\Delta^2(\theta)}} \frac{E+\hbar\omega}{\sqrt{(E+\hbar\omega)^2-\Delta^2(\theta)}} \left(1 - \frac{\Delta^2}{E(E+\hbar\omega)} \right), \quad (15)$$

となるここで $\Delta(\theta)$ として $d_{x^2-y^2}$ -likeな対称性を、 $g(\theta)$ としてB-modeの異方性を

$$\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta), \quad (16)$$

$$g(\theta) = g_0 \cos(2\theta), \quad (17)$$

の形で取り入れる。

図25は $N(\theta) = \text{const.}$ として式(15)~(17)を用いて計算した結果を示す。d波対称性のギャップをもつ場合は $T=0$ においてもエネルギー0から連続的に低エネルギーの電子励起が存在することを反映して、低エネルギーのフォノンにも有限の巾が残る。 B_{2u} フォノン ($\hbar\omega \sim 24\text{meV}$) に対して分解能を補正した超伝導状態におけるフォノンの巾 Γ_S を求めると $T=10\text{K}$ において、 YBCO_7 ($T_c \sim 90\text{K}$) の場合最大で 0.7meV であるのに対し、 $\text{YBCO}_{6.7}$ ($T_c \sim 62\text{K}$) の場合には 1.5meV の巾が残っている。高温側のフォノンの巾の温度変化から外挿した常伝導状態における電子格子相互作用に起因する巾 Γ_N との比をとると、それぞれ

$$\Gamma_S / \Gamma_N < 0.7/2.5 = 0.28 \quad \text{for } \text{YBCO}_7,$$

$$\Gamma_S / \Gamma_N \sim 1.5/2.3 = 0.65 \quad \text{for } \text{YBCO}_{6.7}.$$

となる。 $T_c \sim 90\text{K}$ の試料に対しては 2Δ の最大値は 45meV 程度であると考えられているが、その値を用いれば $\hbar\omega/2\Delta_0 \sim 0.53$ でありこのときの計算値は B_{2u} フォノンの巾がd波の場合でも分解能の巾にまで減少してよいことを示している。一方 $T_c \sim 60\text{K}$ の場合には $2\Delta_0$ が 27meV 程度すなわち $T_c \sim 90\text{K}$ のときの約 $2/3$ になっているとすれば実験値を説明できる。

$41\text{meV } B_{1g}$ フォノンに関しては、Raman散乱によって、 $T_c \sim 90\text{K}$ では 0.7meV のbroadeningが観測されているが、 $T_c \sim 60\text{K}$ では巾の異常は観測されていない。この結果も $T_c \sim 90\text{K}$ のときには $\hbar\omega/2\Delta_0$ が1よりわずかに小さく、 $T_c \sim 60\text{K}$ のときには $\hbar\omega/2\Delta_0 \sim 4/3$

となっているとすれば定性的には現モデルで理解できる。

本研究において B_{2u} フォノンに超伝導転移に伴う巾の顕著な減少が観測されたのは、このフォノンのエネルギーが 24meV と B_{1g} フォノンと比べて小さい値をもっており $T_c \sim 90\text{K}$ および 60K の両方の試料に対して $2\Delta_0$ よりも小さくなる都合の良いモードであったからと考えられる。そして両試料における B_{2u} フォノンの巾のふるまいの違いもオーダーパラメーターの対称性が $d_{x^2-y^2}$ -likeであることから理解できる。

4-2 「スピンギャップ」に関する考察

60K級のYBCO試料の B_{2u} フォノンにおいて温度下降とともにそのエネルギーが200K付近から通常の温度変化からずれて減少し、また巾も同じ温度域から減少するふるまいが観測された。この異常は60K級YBCO試料で顕著にみられる「スピンギャップ」異常の出現 ($T \sim T_{SG}$) に伴うものであると考えられる。同様な T_{SG} におけるフォノンエネルギーの異常はRaman散乱によって $YBa_2Cu_4O_8$ や $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ の B_{1g} フォノンにも観測されている。この T_{SG} における B_{2u} フォノンの異常は90K級試料で T_c においてみられた異常とよく似ている。この事実は「スピンギャップ」異常がCooper pairと同じ対称性をもつsinglet pair形成ゆらぎ又は超伝導ゆらぎと関係していることを実験的に支持するものである。最近のアンダードープ領域のBi系銅酸化物における角度分解光電子分光研究で、1電子励起スペクトルに T_c 以上からギャップが生じ始めることを示す結果が得られており、そのギャップ対称性は $d_{x^2-y^2}$ -likeなものとなっている。⁴⁷⁾ このような実験結果を考え合わせれば、「スピンギャップ」異常が観測される領域でsinglet pair形成ゆらぎが生じていることは確かであろう。このスピンギャップ形成が始まる温度が $T \sim T_{SG}$ であるのか、それとも帯磁率のピークや輸送特性に異常が現れる $T \sim T_0$ からすでにそのゆらぎが始まっているのかは今後明らかにすべき課題である。

これまで面内酸素原子の c 軸方向振動に注目して議論してきたが、面内Cu原子の面内ゾーン境界振動モードも超交換相互作用 J をスピン-パイエルス的に変調することによって電子系と結合をもつ可能性がある。我々はこのフォノンが「スピンギャップ」異常や「異常金属相」形成に役割を担っているかどうかを調べる研究も行ってきた。¹⁶⁾ ここで問題にしているフォノンは、図26に示す観測したdispersionと既に報告されているdispersion曲線⁴⁸⁾やlattice dynamicsの計算結果⁴⁹⁾との比較から $q = (0.5, 0, 0)$ で $\hbar\omega \sim 33\text{meV}$ のエネルギーをもつモードであることが特定され、面内Cu原子の動的なdimerization運動をもっている(図26の挿入図)。 $T_c \sim 90\text{K}$ (90K級)の $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ と $T_c \sim 53\text{K}$ (60K級)の $YBa_2Cu_3O_{6.6}$ の2つの試料に対して測定されたフォノンエネルギーの温度依存性を図27に示す。室温以下の温度では温度下降とともに、60K級試料のフォノンエネルギーは90K級試料のものに比べて顕著な温度依存性をもって増大するが、室温以上ではその温度依存性

は90K級試料のものに似た小さな温度依存性に変わる。このような温度依存性の変化は通常のフォノンで観測される非調和効果（熱膨張効果）によるものでは説明できない異常なものである。また T_c の異なる2つの試料におけるフォノンエネルギーの温度依存性の違いは、Hall係数の温度依存性の違い⁵⁾とよく似ている（図28）。60K級試料で観測されたフォノンエネルギーの大きな温度依存性は、 $q = (0.5, 0, 0)$ のごく近傍でのみ観測される（図29a,b）。これらの結果はこのフォノンが $q \sim (0.5, 0, 0)$ で特徴づけられるような電子系のゆらぎと結合していることを示している。

それではこの面内ゾーン境界フォノンがスピンギャップ形成や「異常金属相」形成に積極的役割を果たしているのであろうか。ここで観測された異常はスピンパイエルズ転移で通常期待されるような顕著なsofteningではない。最近の非銅系化合物の研究によって、2次元的性格をもつ非銅系物質においてもMott転移近傍の金属相で銅酸化物と似た物性異常が現れることが明らかになってきたが、^{50,51)}その中には三角格子構造をもつ物質系もある。それらの物質系におけるフォノンが銅酸化物とは全く異なると考えられるにもかかわらず、「異常金属相」が共通に存在するという事は、その起源が電子的なものであることを意味する。したがって面内ゾーン境界フォノンで観測されたフォノンエネルギーの異常なふるまいは電子系に生じた変化の影響を反映した2次的なものと考えらるべきである。この面内ゾーン境界フォノンの異常もc軸振動フォノンと同様なモデルで理解できるのかどうかについては今後の研究を待たねばならない。

「スピンギャップ」が超伝導のゆらぎ又はsinglet pair形成ゆらぎであるならば、不純物置換によって T_c が抑制された試料では「スピンギャップ」はどのようにふるまうのであろうか。高温超伝導体はCuサイトをわずかな不純物で置換すると著しく T_c が減少することが知られている。この効果は非磁性不純物のZnで最も顕著である。我々はZn置換によって超伝導がほとんど抑制されたアンダードープ域の $YBa_2Cu_{2.9}Zn_{0.1}O_{6.75}$ における中性子磁気非弾性散乱の結果を報告している。⁵²⁾この試料においても反強磁性磁気励起スペクトル関数 $\chi''(\omega)$ に150K付近ではギャップ様構造が観測される。しかし低温では低エネルギーのスペクトルウエイトが増大し、ギャップ様構造は消失する（図30）。またアンダードープ域のYBCO試料を用いて測定された電気抵抗率の温度依存性には、「スピンギャップ」

の影響と考えられる異常が現れる。Znを置換した単結晶試料を用いた測定から、電気抵抗率に異常が現れる温度はZn置換によってほとんど変化しないことが知られている。⁵³⁾ これらの結果は、スピングャップ形成のエネルギースケールはZn置換によってあまり影響を受けないことを意味する。このことは「スピングャップ」が超伝導とは関係のない現象であることを意味するのであろうか。不純物置換による T_c の低下率が正孔濃度の逆数 $1/p$ にスケールすることや、⁵⁴⁾ 少なくともアンダードープ域の試料では不純物置換によってシートレジスタンスがほぼ $h/4e^2$ になると超伝導が消失することは、^{55,56)} T_c 抑制のメカニズムは電子局在の効果であることを示している。低温で低エネルギーの $\chi''(\omega)$ が増大することも、電子が遍歴性を喪失して、スピングラス様に変化したとして理解される。しかし高温域では非弾性散乱によって干渉効果が抑えられて電子局在の効果は小さくなるので、その温度域では超伝導のゆらぎが成長すると考えられる。したがって必ずしも「スピングャップ」は超伝導とは全く関係のない現象ではなく、超伝導ゆらぎ又は超伝導に関係するsinglet pair形成ゆらぎであるという先に示した理解と矛盾しない。

5. 結論

高温超伝導体に現れる「異常金属相」や「スピングャップ」形成にフォノンが何らかの役割を果たしているのではないかと考え、その探索を行ってきた。しかしこの系における電子系の異常の発現にはフォノンは積極的役割を持っていないことが明らかになってきた。ただし本研究を通じていくつかのフォノンは電子格子相互作用を通じて超伝導や電子系の異常の出現に敏感であることがわかった。これらのフォノンは電子状態の特徴を調べるプローブとして有効に用いることができる。

高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ において B_{2u} 対称性をもつ CuO_2 面内酸素 $O(2), O(3)$ のout-of-phase c 軸振動フォノンが、超伝導の出現に伴って顕著な異常を示すことを中性子散乱を用いて初めて見出した。 B_{2u} フォノンと似た CuO_2 面の振動パターンをもつ B_{1g} フォノンも同様な異常を持つことが既に報告されているので、本実験結果によってこれら B -対称性をもつフォノンが高温超伝導オーダーパラメーターとの強いカップリングを共通に持つことが明らかになった。このことは高温超伝導が $d_{x^2-y^2}$ -likeなオーダーパラメーター対称性を持つことを支持する。一見矛盾に満ちているようにみえたSTM/STSによるトンネル分光のデータも最近の研究によって $d_{x^2-y^2}$ -対称性を用いて統一的に理解しうることが示され、ほとんどの実験手段が $d_{x^2-y^2}$ -対称性を支持する方向に収束してきた。バルクな情報を測定することができる中性子散乱を用いた本研究の結果は、それらの結論が表面状態などに依存したものではなく本質的なものであることを意味している。これらのことを考慮すれば高温超伝導対称性は $d_{x^2-y^2}$ -likeであることが確立したと言えるだろう。

また $T_c \sim 60\text{K}$ 級の試料においては「スピングャップ」異常が出現する温度 T_{SG} ($\sim 150\text{K}$)でも、 B_{2u} フォノンに T_c でみられるものと似た異常が観測された。この結果は、「スピングャップ」が超伝導と同じ対称性をもつsinglet pair形成と関連した現象であることを支持する。この「スピングャップ」は、高温超伝導体の電子系の異常さをよく表している特徴的なふるまいである。 $T \sim T_{SG}$ で現れる「スピングャップ」異常はすべての銅酸化物高温超伝導体で観測されているわけではないが、一方 $T \sim T_0$ から形成される「異常金属相」は、すべての高温超伝導体に共通のふるまいである。ここで問題となるのははたして T_{SG} 以下の温度だけで「スピングャップ」をもつのかという疑問である。60K級YBCO試料におけ

る $\chi''(Q_{AF}, \omega)$ の温度依存性のデータ⁹⁾では、150Kよりも高温においてもエネルギー依存性にギャップ様の構造が残っているようにみえることや、2次元スピングャップ系 CaV_4O_9 では帯磁率がピークをもつ温度 T_0 から磁気励起スペクトルにもギャップ様構造が成長してくること⁵⁷⁾等からである。高温超伝導体において「異常金属相」形成に伴って「スピングャップ」の傾向が生じるのであるならば、「スピングャップ」は高温超伝導体の物理を理解する上で本質的に重要な要素であることになるし、 T_0 (LSCOの場合 $\sim 650\text{K}$ 、YBCOの場合 $300\sim 400\text{K}$) でみられる異常そのものが超伝導と密接に関連した重要な意味を持つことになる。今後「スピングャップ」の傾向が生ずるのが T_{SG} 付近からであるのか、「異常金属相」が形成される T_0 付近からであるのかを実験的に明らかにしていく必要がある。

6.謝辞

本研究を進めるにあたり、指導教官として御指導いただいた佐藤正俊教授に心から感謝いたします。佐藤先生には研究の方針のみならず物理の知識・考え方、実験技術、研究に対する姿勢など研究を遂行するために必要なすべての面にわたり指導をいただきました。5年間にわたって大学院生活を続けてこられたのもひとえに佐藤先生のはげましによるものです。

社本真一講師（現東北大工学部助教授）には、中性子散乱や試料作成など共同して実験を行う中で多くのことを教えていただきました。心から感謝いたします。

また樹神克明氏（佐藤研D2）には共同研究者として、中性子散乱や試料作成において常に協力して実験をすすめてくれたことに心から感謝いたします。

東京大学物性研究所の加倉井和久助教授、西正和助手両先生には、中性子散乱実験を行う際に大変お世話になりました。心より感謝いたします。

小林義明助手には、研究を進めるにあたり多くの助言をいただきましたことを心から感謝いたします。

物理金工室と極低温実験室の技官の方々には、実験装置の作成や液体ヘリウムの供給にあたり大変お世話になりました。

研究を進める中で、有益な議論を行い、様々な形で援助をして下さった物質開発物理研究室の学生みなさんに感謝します。

あらゆる面でかげから支えてくれた妻をはじめ家族の一人一人に心から感謝いたします。

references

- 1) M.Sato, S.Shamoto, T.Kiyokura, K.Kakurai, G.Shirane, B.J.Sternlieb and J.M.Tranquada:
J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 263.
- 2) K.Kodama, S.Shamoto, H.Hrashina, M.Sato, M.Nishi and K.Kakurai:
J. Phys. Soc. Jpn. 63(1994) 4521.
- 3) T.Nishikawa, J.Takeda and M.Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2568.
- 4) J.Takeda, T.Nishikawa and M.Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 2571.
- 5) T.Nishikawa, J.Takeda and M.Sato: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1441.
- 6) H.Yasuoka, T.Imai and T.Shimizu: Strong Correlation and Superconductivity, eds.
H.Fukuyama, S.Maekawa and A.P.Malozumoff (Springer Series,1989) p.254.
- 7) M.Takigawa, A.P.Reyes, P.C.Hammel, J.D.Thompson, R.H.Heffner, Z.Fisk and K.C.Ott:
Phys. Rev. B43 (1991) 247.
- 8) B.J.Sternlieb, G.Shirane, J.M.Tranquada, M.Sato and S.Shamoto:
Phys. Rev. B47 (1993) 5320.
- 9) J.Rossat-Mignod, L.P.Regnault, C.Vettier, P.Burlet, J.Y.Henry and G.Lapertot:
Physica B169 (1991) 58.
- 10) T.Nishikawa, S.Shamoto, M.Sera, M.Sato, S.Ohsugi, Y.Kitaoka and K.Asayama:
Physica C209 (1993) 553.
- 11) J.M.Loram, K.A.Mirza, W.Y.Liang and J.Osborne: Physica C162 (1990) 498.
- 12) K.Kumagai, T.Suzuki, Y.Taguchi, Y.Okada, Y.Fujishima and Y.Tokura:
Phys. Rev. B48(1993)7636.
- 13) M.Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 1105.
- 14) M.Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 1877.
- 15) M.Imada: J. Phys. Soc. Jpn. 61 (1992) 423.

- 16) H.Harashina, S.Shamoto, K.Kodama, M.Sato, K.Kakurai, M.Nishi, B.J.Sternlieb and G.Shirane: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 1386.
- 17) S.M.Shapiro, G.Shirane and J.D.Axe: Phys. Rev. B12 (1975) 4899.
- 18) E.J.Nicol and J.P.Carbotte: Phys. Rev. B47 (1993) 8205.
- 19) E.Altendorf, X.K.Chen, J.C.Irwin, R.Liang and W.N.Hardy: Phys. Rev. B47 (1993) 8140.
- 20) H.Chou, K.Yamada, J.D.Axe, S.M.Shapiro, G.Shirane, I.Tanaka, K.Yamane and H.Kojima: Phys. Rev. B42 (1992) 2272.
- 21) H.A.Mook, B.C.Chakoumakos, M.Mostoller, A.T.Boothroyd and D.McK.Paul: Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 2272.
- 22) N.Pyka, W.Reichardt, L.Pintschovius, G.Engel, J.Rossat-Mignod and J.Y.Henry: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1457.
- 23) L.Genzel, A.Wittlin, M.Bauer, M.Cardona, E.Schonherr and A.Simon: Phys. Rev. B40 (1989) 2170.
- 24) S.Tajima, J.Schutzmann, S.Miyamoto, O.V.Misochko and S.Tanaka: Physica C235-240 (1994) 1171.
- 25) B.Normand, H.Kohno and H.Fukuyama: Phys. Rev. B53 (1996) 856.
- 26) J.Schutzmann, S.Tajima, S.Miyamoto, Y.Sato and R.Hauff: Phys. Rev. B52 (1995) 13665.
- 27) H.Harashina, K.Kodama, S.Shamoto, M.Sato, K.Kakurai and M.Nishi: J.Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1462.
- 28) M.Käll, A.P.Litvintchuk, P.Berastegui, L.-G.Johansson and L.Borjesson: Physica C225 (1994) 317.
- 29) H.Harashina, K.Kodama, S.Shamoto, M.Sato, K.Kakurai and M.Nishi: Physica C263 (1996) 257.
- 30) T.Moriya, Y.Takahashi and K.Ueda: J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 2905.

- 31) Y.Suzumura, Y.Hasegawa and H.Fukuyama: J. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 2768.
- 32) T.Tsuji, O.Narikiyo and K.Miyake: Physica C244 (1995) 311.
- 33) K.Asayama, G.-q.Zheng, Y.Kitaoka, K.Ishida and K.Fujiwara: Physica C178 (1991) 281.
- 34) W.N.Hardy, D.A.Bonn, D.C.Morgan, R.Liang and K.Zhang: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3999.
- 35) Z.-X.Shen, D.S.Dessau, B.O.Wells, D.M.King, W.E.Spicer, A.J.Arko, D.Marshall, L.W.Lombardo, A.Kapitulnik, P.Dickinson, S.Doniach, J.DiCarlo, A.G.Loesser and C.H.Park: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1553
- 36) S.Tanaka, E.Ueda and M.Sato: Physica C224 (1994) 126.
- 37) J.Kane, Q.Chen, K.-W.Ng and H.-J.tao: Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 128.
- 38) D.A.Wollman, D.J.Van Harlingen, W.C.Lee, D.M.Gisberg and A.J.Leggett: Phys. Rev. B41 (1993) 2134.
- 39) G.Shirane, J.Als-Nielsen, M.Nielsen, J.M.Tranquada, H.Chou, S.Shamoto and M.Sato: Phys. Rev. B41 (1990) 6547.
- 40) J.Humlicek, A.P.Litvinchuk, W.Kress, B.Lederle, C.Thomsen, M.Cardona, H.-U.Habermeier, I.E.Irofimov and W.Konig: Physica C206 (1993) 345.
- 41) M.Balkanski, R.F.Wallis and E.Haro: Phys. Rev. B28 (1983) 1928.
- 42) G.Hastreiter and J. Keller: Solid State Comm. 85 (1993) 976.
- 43) T.Yokoya, T.Takahashi, T.Mochiku and K.Kadowaki: Phys. Rev. B53 (1996) 14055.
- 44) S.Tanaka, E.Ueda, M.Sato, K.Tamasaku and S.Uchida: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 1476.
- 45) E.Ueda, S.Tanaka, M.Sato, K.Tamasaku and S.Uchida: Physica C249 (1995) 181.
- 46) V.M.Bobetic: Phys. Rev. 136 (1964) A1535.

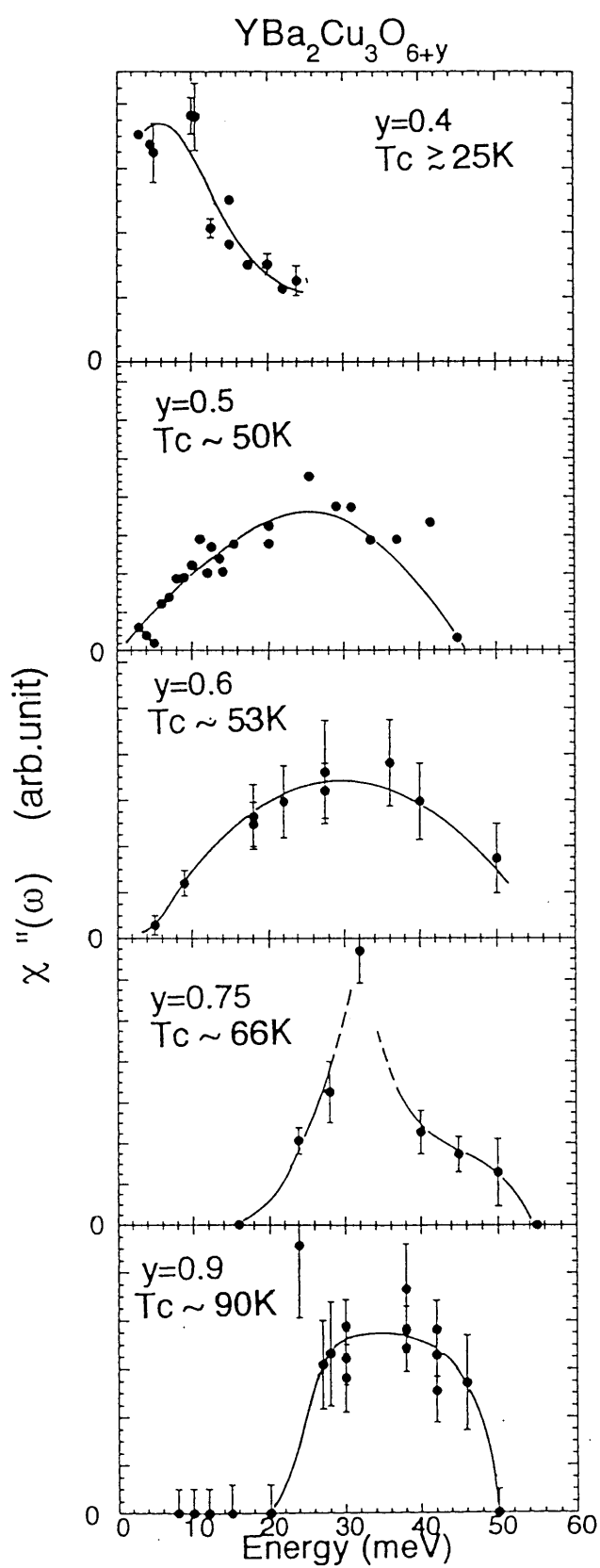
- 47) H.Ding, T.Yokoya, J.C.Campuzano, T.Takahashi, M.Randeria, M.R.Norman, T.Mochiku, K.Kadowaki and J.Giapintzakis: *Nature* 382 (1996) 51.
- 48) L.Pintschovius, N.Pyka, W.Reichardt, A.Yu.Rumiantsev, N.L.Mitrofanov, A.S.Ivanov, G.Collin and P.Bourbes: *Physica C*185-189 (1991) 156.
- 49) T.Yasuda and Mase: *J. Phys. Soc. Jpn.* 58 (1989) 195.
- 50) J.Takeda, K.Kodama, H.Harashina and M.Sato: *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994) 3564.
- 51) Y.Yasui, T.Nishikawa, Y.Kobayashi, M.Sato, T.Nishioka and M.Kontani: *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 3890.
- 52) H.Harashina, S.Shamoto, T.Kiyokura, M.Sato, K.Kakurai and G.Shirane: *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993) 4009.
- 53) S.Uchida, Y.Fukuzumi, K.Takenaka and K.Tamasaku: *Physica C*263 (1996) 264.
- 54) H.Harashina, T.Nishikawa, T.Kiyokura, S.Shamoto, M.Sato and K.Kakurai: *Physica C*212 (1993) 142.
- 55) H.Fujishita and M.Sato: *Solid state Comm.* 72 (1989) 529.
- 56) Y.Fukuzumi, K.Mizuhashi, K.Takenaka and S.Uchida: *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 684.
- 57) K.Kodama, H.Harashina, S.Shamoto, S.Taniguchi, M.Sato, K.Kakurai and M.Nishi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 1941.

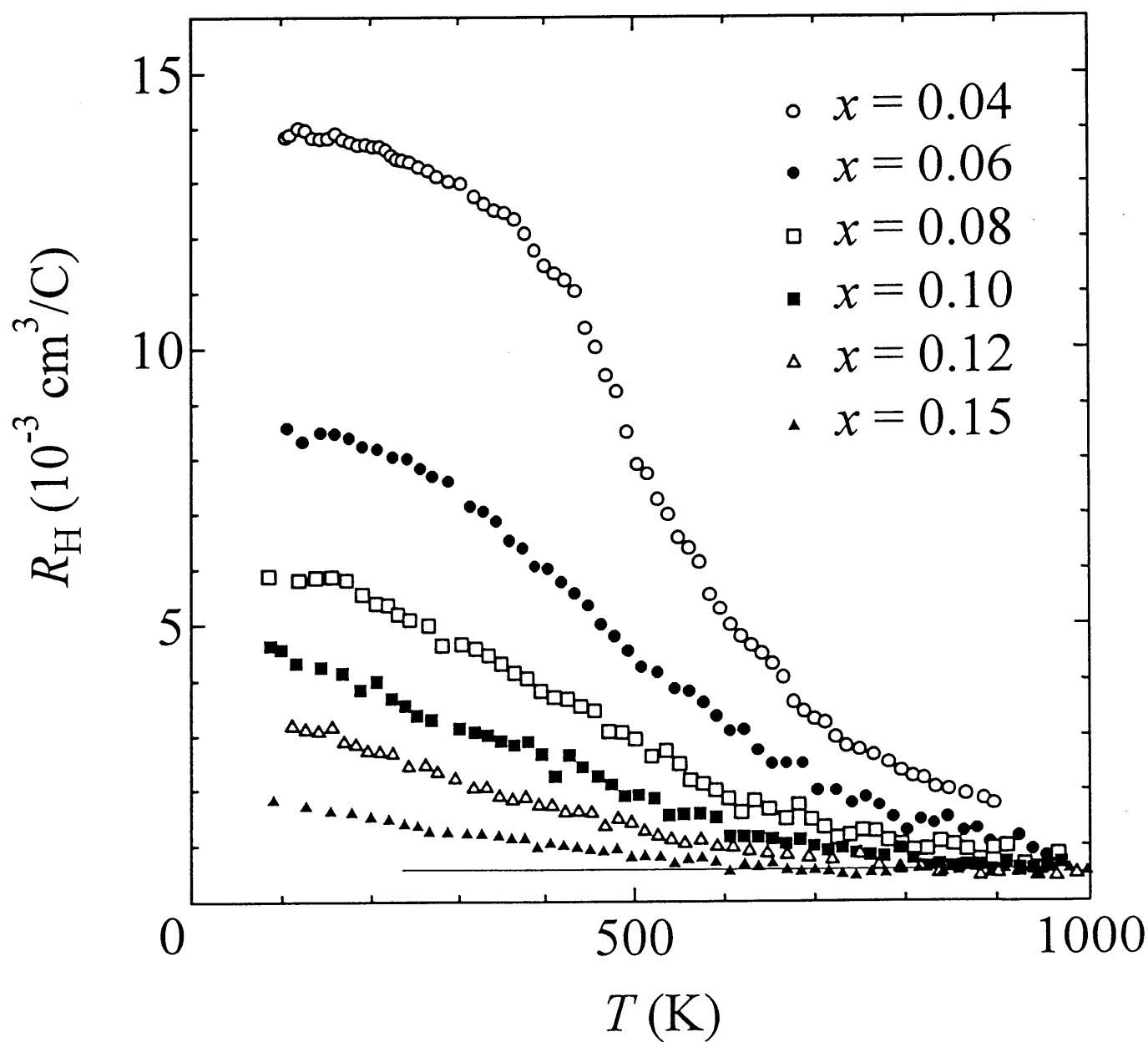
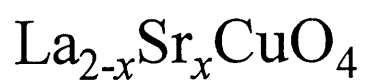
Figure captions

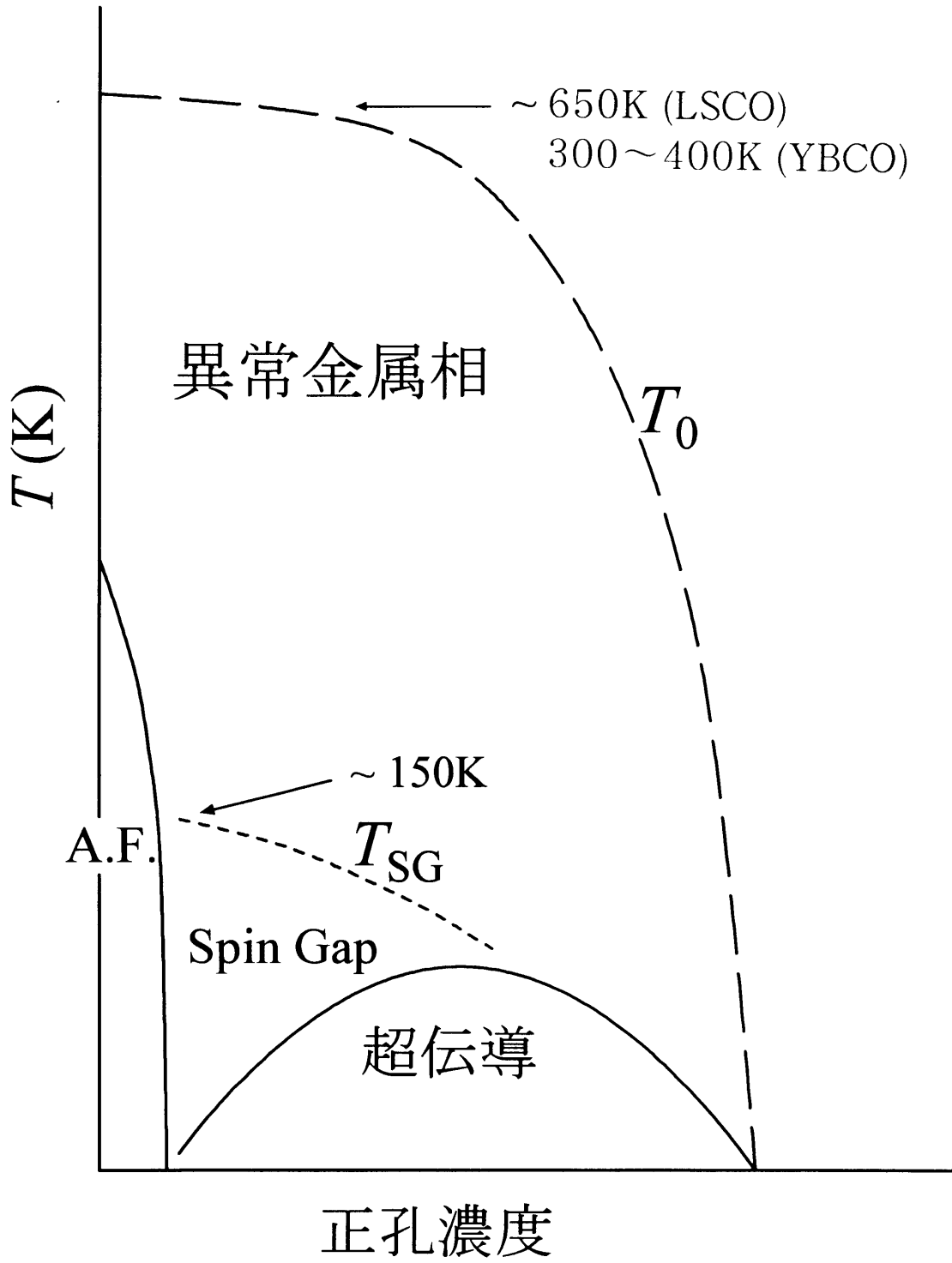
- 図 1 YBa₂Cu₃O_{6+y}において酸素数を変化させたときの磁気励起スペクトル関数 $\chi''(\omega)$ の変化 (K.Kodama *et al.*²⁾より引用)。
- 図 2 La_{2-x}Sr_xCuO₄における1000KまでのHall係数 R_H の温度依存性 (T.Nishikawa *et al.*⁵⁾より引用)。
- 図 3 銅酸化物高温超伝導体における特徴的な温度と正孔濃度 p の関係を模式的に示す相図。
- 図 4 YBa₂Cu₃O_{6.33}およびYBa₂Cu₃O₇におけるNMR縦緩和率 $1/T_1$ を $1/T_1T$ の形で温度に対してプロットしたグラフ。YBa₂Cu₃O_{6.33}では T_c よりも十分高温(~ 150 K)から $1/T_1T$ が温度とともに減少する (M.Takigawa *et al.*⁷⁾より引用)。
- 図 5 中性子散乱で測定された60K級YBa₂Cu₃O_{6+x}における磁気励起スペクトル関数 $\chi''(\omega)$ を T/ω に対してプロットしたグラフ。 T_c よりも高温からギャップ様のふるまいがみられる (B.J.Sternlieb *et al.*⁸⁾より引用。挿入図はJ.Rossat-Mignod *et al.*⁹⁾より引用した同様のデータ)。
- 図 6 La_{2-x}Sr_xCaCu₂O₆における電子比熱係数 γ のSr濃度 x (\sim キャリア濃度 p)依存性 (T.Nishikawa *et al.*¹⁰⁾より引用。挿入図はJ.M.Loram *et al.*¹¹⁾より引用)。
- 図 7 Cuスピンとスピン-パイエルの結合が期待される $q=(\pi, 0)$ の面内ゾーン境界フォノンの模式的な振動パターン。
- 図 8 YBa₂Cu₃O_{6+x}におけるCuO₂面内酸素の c 軸振動フォノンの酸素振動のパターン。(a)および(b)にそれぞれ B_{1g} , A_{2u} の対称性をもつものを示す。
- 図 9 YBa₂Cu₃O_{6+x}においてRaman散乱実験によって測定された B_{1g} フォノンのフォノンエネルギーと x の温度変化。(a)から(g)にむかって酸素数が減少している。(a)は90K級、(g)は60K級の試料である。(E.Altendorf *et al.*¹⁹⁾より引用)。
- 図10 YBa₂Cu₃O_{6.92}において中性子散乱によって測定された B_{1g} フォノンのフォノンエネルギーの温度依存性 (N.Pyka *et al.*²²⁾より引用)。
- 図11 YBa₂Cu₃O_{6+x}の B_{2u} 対称性をもつフォノンの振動パターン。

- 図12 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) および $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Y247) で Raman 散乱によって測定された B_{1g} -like フォノンのフォノンエネルギーと線巾の温度依存性。破線は非調和効果で期待される通常の温度依存性を示す。(M.Käll *et al.*²⁸⁾より引用)
- 図13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (a) および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ (b) の試料を用いて、 $Q = (1,0,8)$ において測定されたプロファイルの温度変化の例。縦線はフォノンエネルギーの変化を見やすくするために参照のため引いた。
- 図14 約24meVのエネルギーをもつフォノンの強度を $Q = (1,0,\ell)$ および $(0.1,0,8)$ に対して示す。図11に示す酸素振動のみが存在すると仮定して $Q = (1,0,\ell)$ に対して計算された散乱強度の変化を破線で示す。同じ振動パターンに対して $Q = (0.1,0,8)$ ではフォノンの強度は弱いと期待される。
- 図15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ に対する lattice dynamics の計算から約18meVのエネルギーをもつフォノンに期待される振動パターン (J.Humlicek *et al.*⁴⁰⁾より引用)。
- 図16 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ における B_{2u} フォノンのエネルギーの温度依存性。破線は非線形効果から期待される通常の温度依存性を示す。実線はガイドラインである。
- 図17 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の試料において、超伝導出現に伴う B_{2u} フォノンのエネルギーシフト $\delta(\hbar\omega)$ の q_x 依存性。
- 図18 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ における B_{2u} フォノンのプロファイル巾 (半値全巾) の温度依存性。測定装置によって決まるエネルギー分解能は3.13meVと見積もられる。実線と破線はガイドラインである。
- 図19 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の試料で測定された B_{2u} フォノンのプロファイルのピーク強度の温度依存性 (a) と積分強度の温度依存性 (b)。b 図中の実線は24meVに対する $1+n$ (n は Bose 因子) の温度変化を示す。
- 図20 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ において18meV付近に観測されるフォノンのエネルギーの温度依存性。破線は非調和効果から期待される通常の温度依存性を示す。
- 図21 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ において18meV付近に観測されるフォノンのプロファイル巾 (半値全巾) の温度依存性。破線はガイドラインである。
- 図22 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の試料において、 $Q = (0,0,12)$ の位置で測定したプロファイル。挿入図は N.Pyka *et al.*²²⁾より引用。

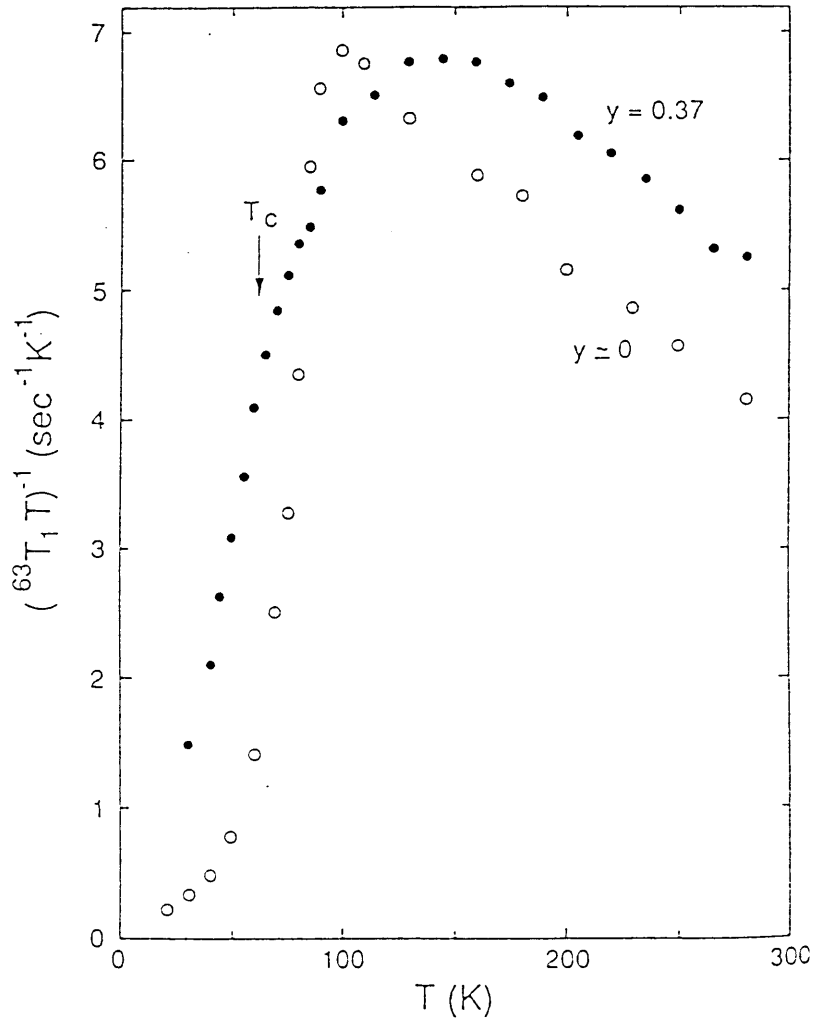
- 図23 A-modeおよびB-modeに対して計算された超伝導出現に伴うフォノンエネルギーのシフトのエネルギー依存性 (a) と B_{2u} フォノンにほぼ対応する位置に固定したときのシフトの q_x 依存性 (b)。b図中の黒丸は図17に示した実験値を $J=120\text{meV}$ を仮定してプロットしたものである (計算はB.Normand *et al.*²⁵⁾より引用)。
- 図24 B-modeおよびA-modeと強くカップルすることが期待される電子の k 空間内の位置を丸印で模式的に示す。ブリルアンゾーン中に角度分解光電子分光で観測された「Fermi面」の形状をあわせてプロットした。
- 図25 $d_{x^2-y^2}$ -likeな対称性をもつ超伝導状態におけるフォノンの Γ_S を常伝導状態の Γ_N で規格化したもののエネルギー依存性。破線はV.M.Bobetic¹⁶⁾によるs波の結果を示す。
- 図26 ゾーン境界でCu原子のdimerization運動を伴うと考えられるフォノンが属するブランチのdispersionを $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ について測定した結果を示す。黒丸のデータはL.Pintschovius *et al.*¹⁷⁾より引用。挿入図に $q = (0.5, 0, 0)$ (ゾーン境界) における模式的な振動パターンを示す。
- 図27 図26に示したブランチのゾーン境界フォノン ($Q = (3.5, 0, 0)$) のエネルギーの温度依存性を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ および $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ について示す。
- 図28 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の試料で測定されたHall係数 R_H の温度依存性。試料は図中に示す温度 T_Q (°C) から急冷したものである。 $T_Q=450^\circ\text{C}$ が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ 、 $T_Q=650^\circ\text{C}$ が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ に相当する。(T.Nishikawa *et al.*⁵⁾より引用)。
- 図29 図27に示したゾーン境界フォノンが属するブランチで $(\pi, 0) \rightarrow (0, 0)$ (a) および $(\pi, 0) \rightarrow (\pi, \pi)$ (b) $\hbar q$ を変えて測定したフォノンエネルギーの温度依存性。
- 図30 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.9}\text{O}_{6.75}$ の試料を用いて $Q = (1/2, 1/2, -1.8)$ の位置で測定された χ'' のエネルギートランスファー E 依存性。⁵²⁾破線は磁気散乱ロッドの巾の変化を補正したものを示す。
- 図31 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-2x}\text{Zn}_{2x}\text{O}_{6+y}$ および $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($M=\text{Zn, Mg, Ni}$) における超伝導転移温度の降下率 $|dT_c/dx|$ の正孔濃度 p 依存性。⁵⁴⁾実線は α/p (α は係数)の曲線を示す。

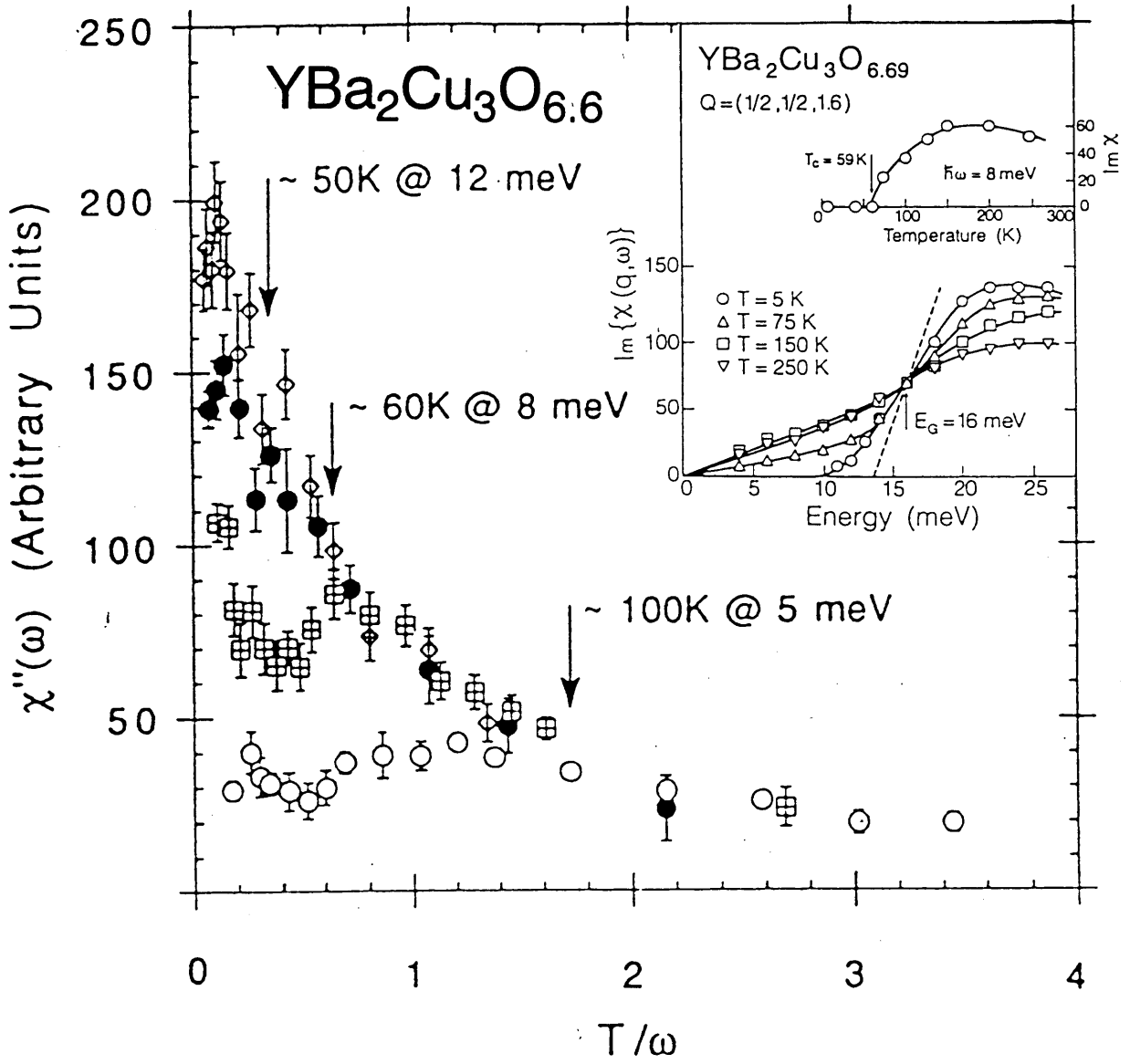


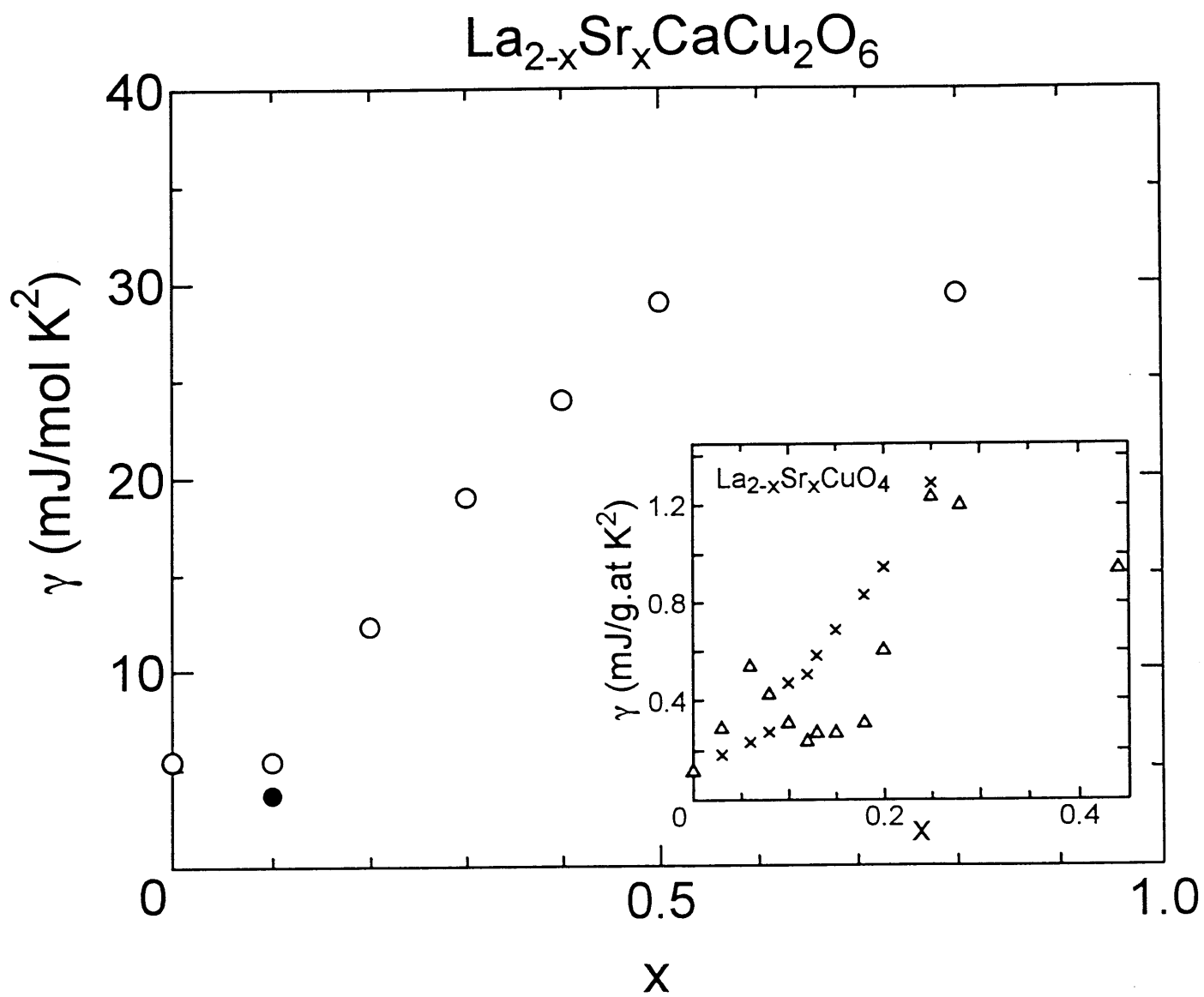


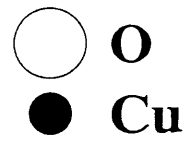
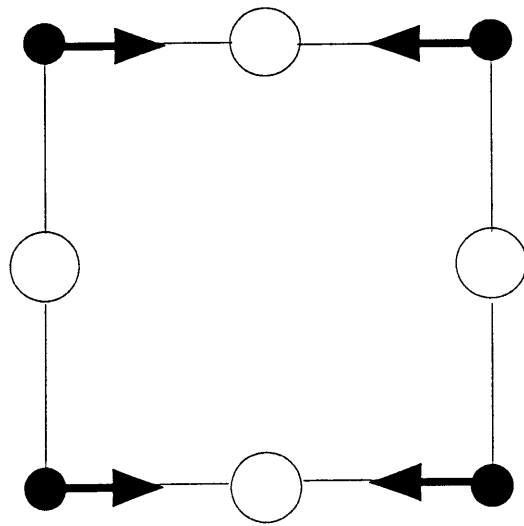


YBa₂Cu₃O_{7-y}

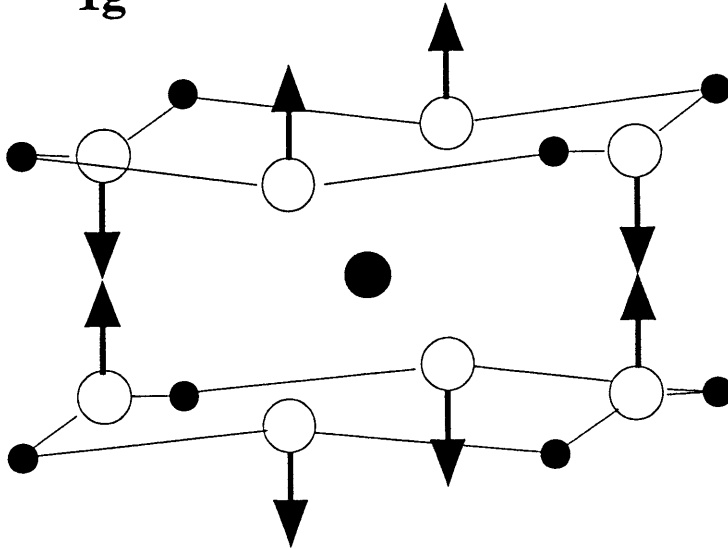




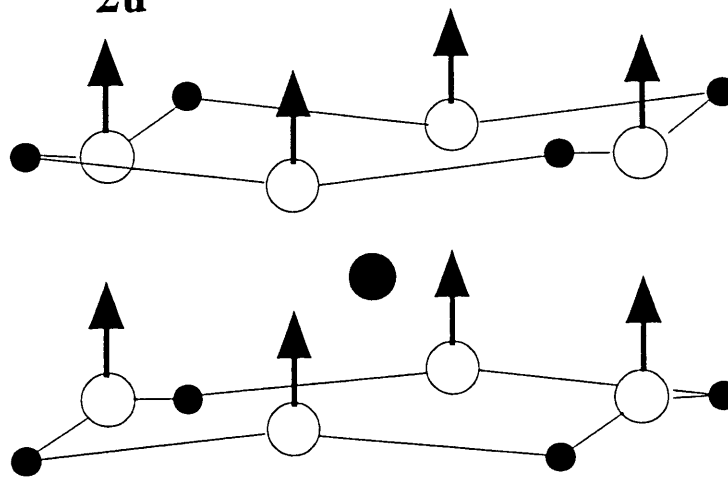




(a) B_{1g} mode

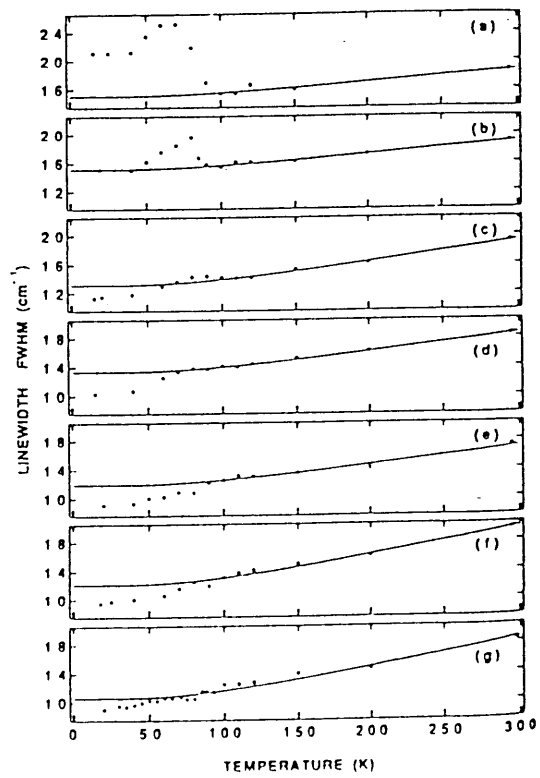
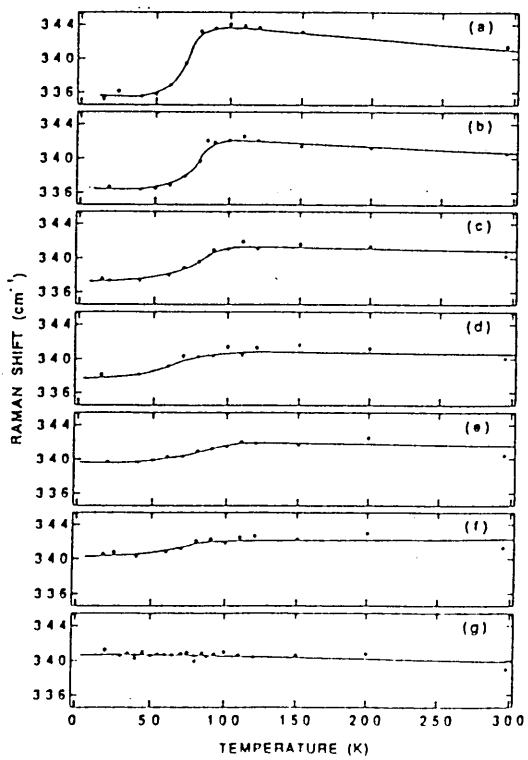


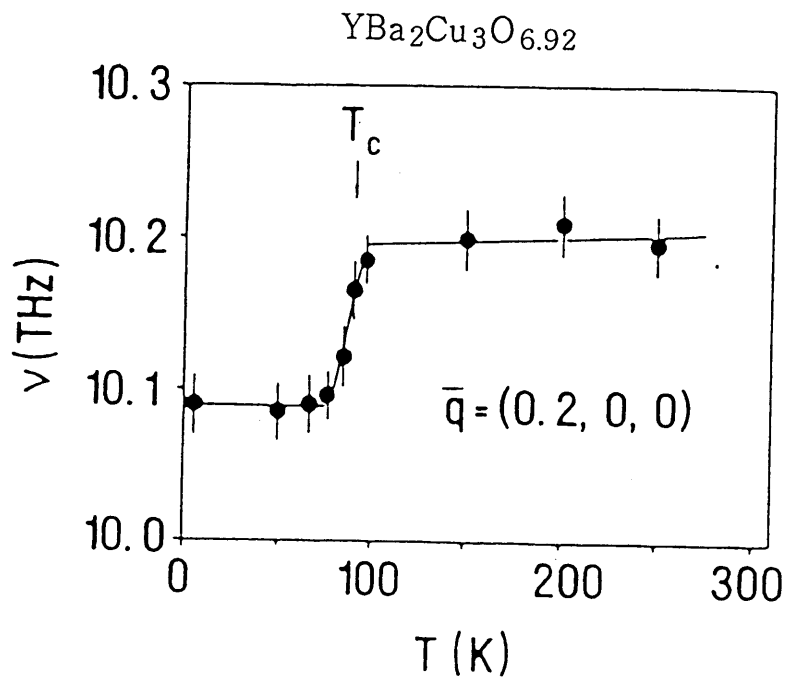
(b) A_{2u} mode



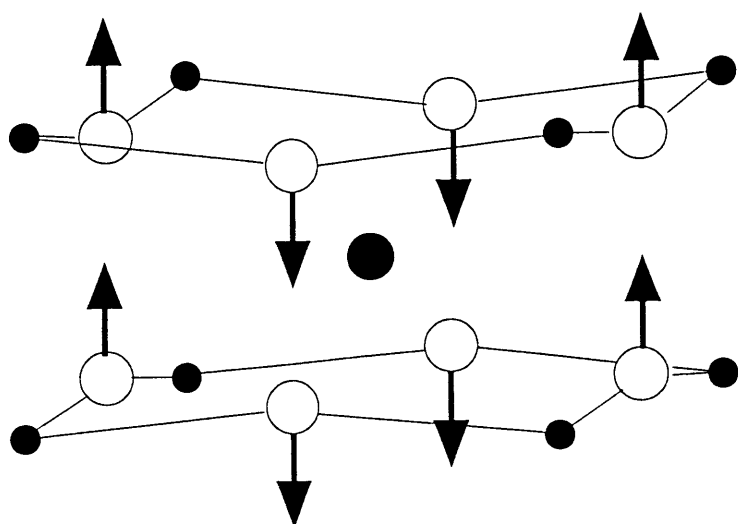
- Cu
- Y
- O

YBa₂Cu₃O_{6+x}

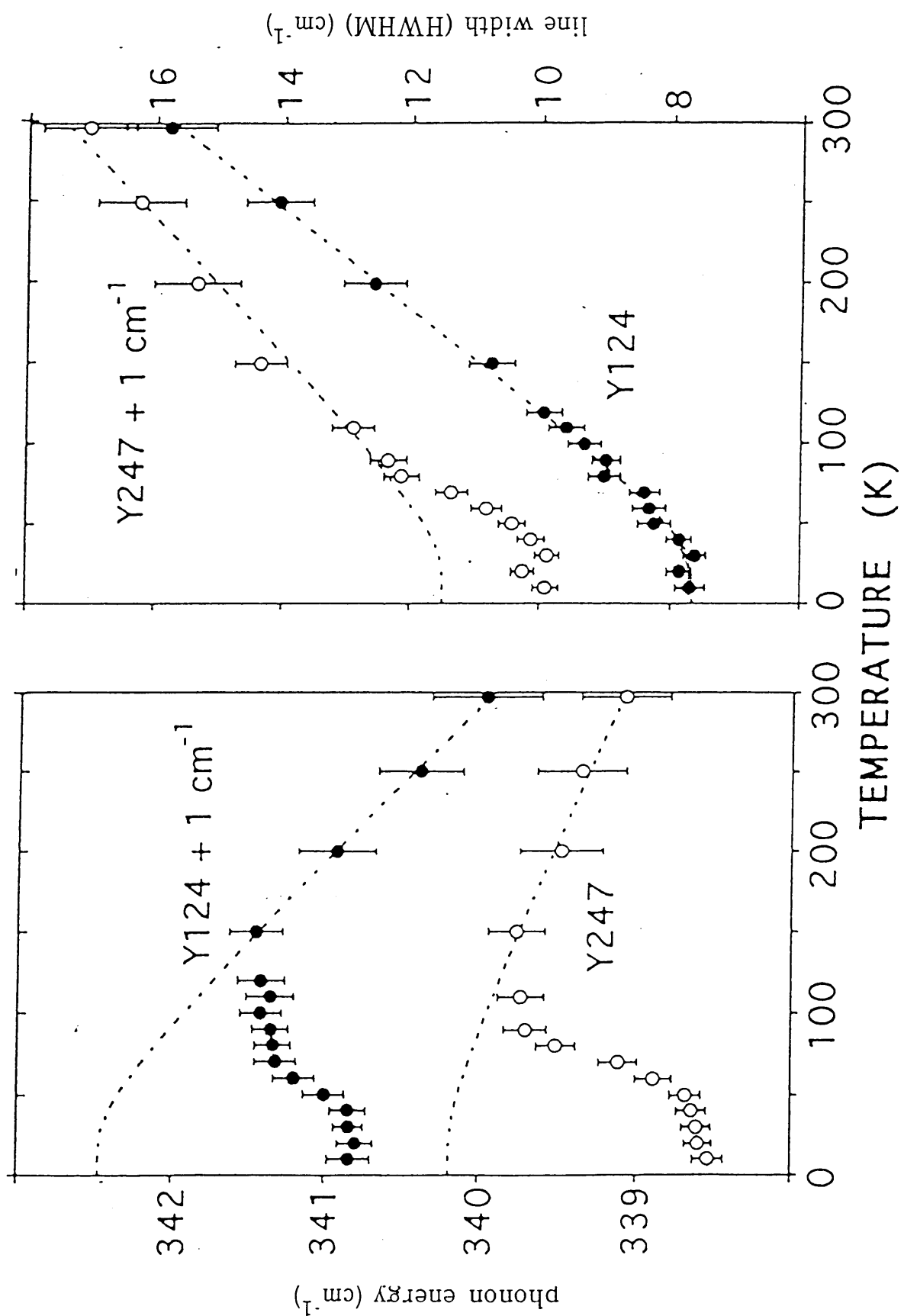


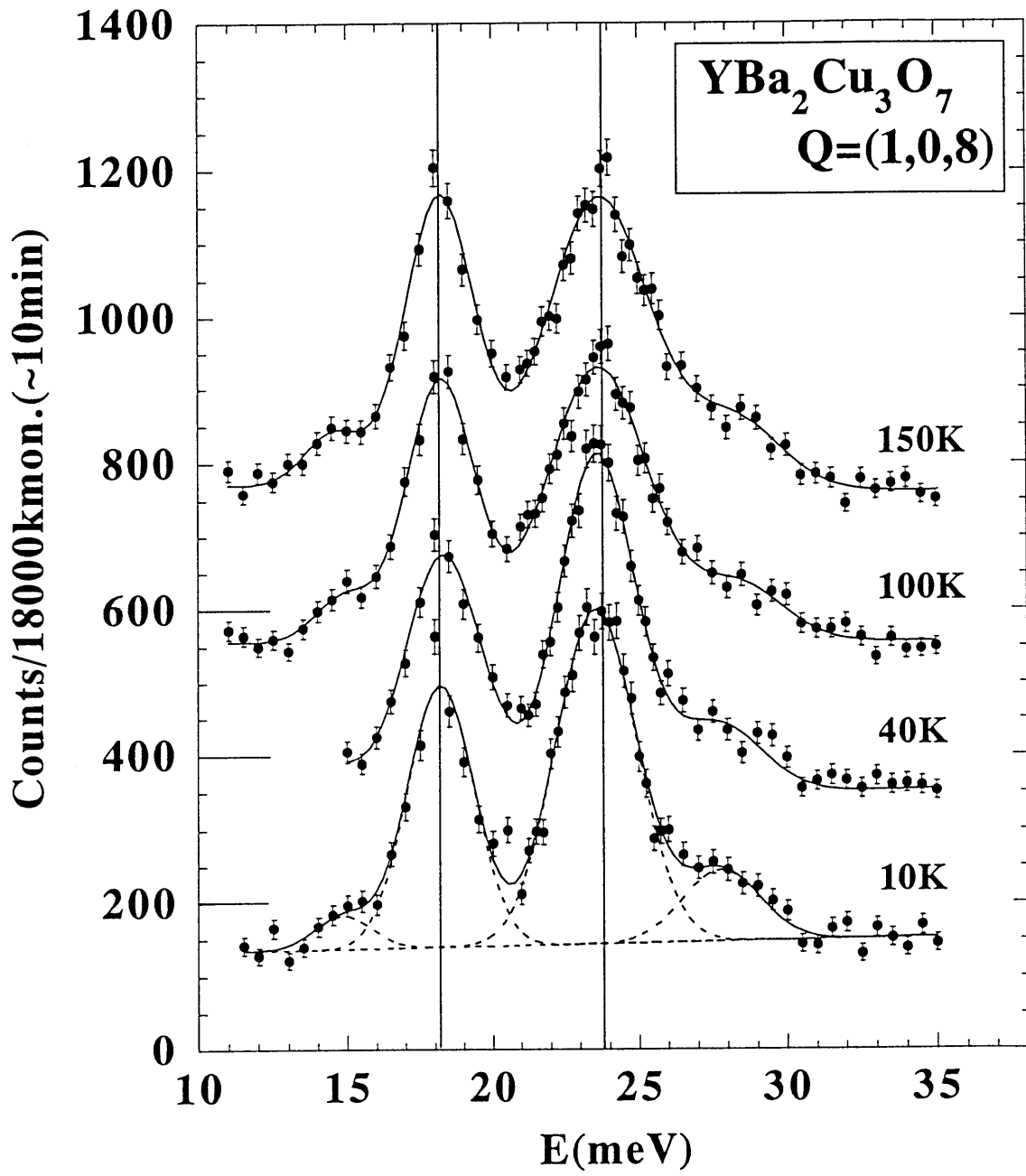


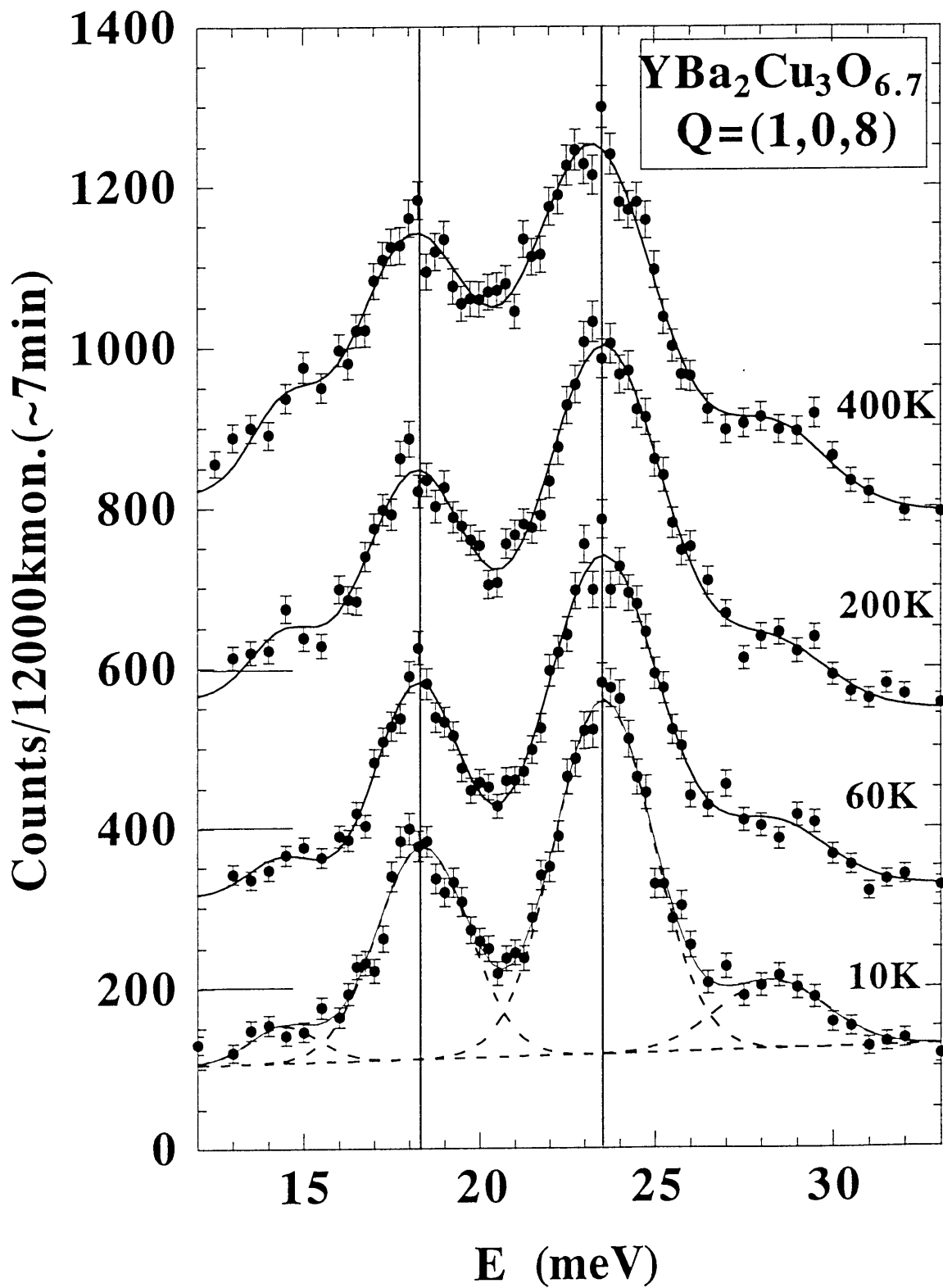
B_{2u} mode



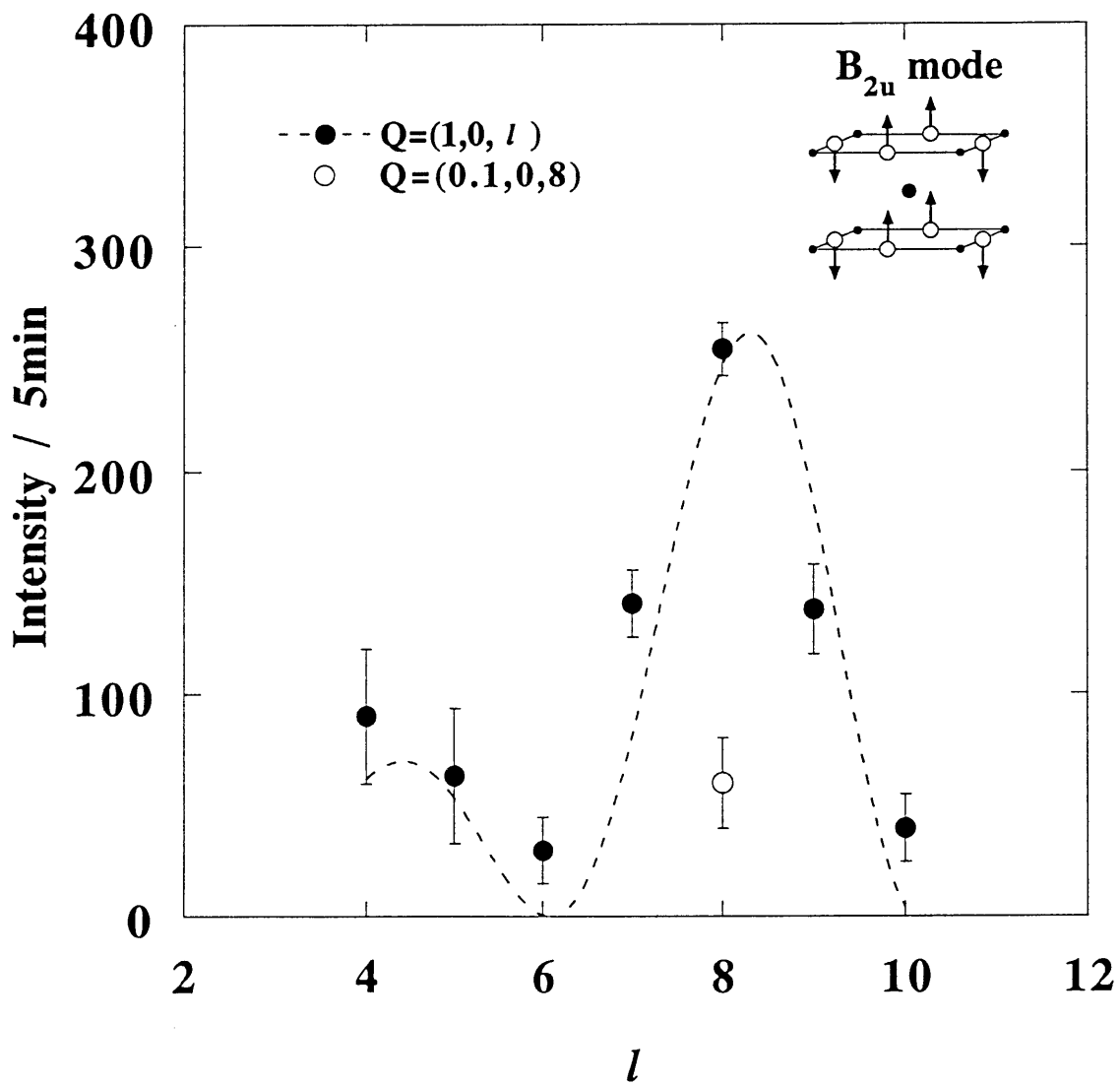
- Cu
- N
- O







YBa₂Cu₃O₇ E~24meV

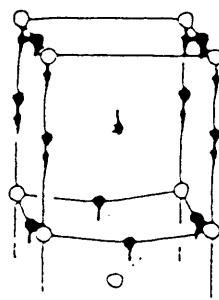
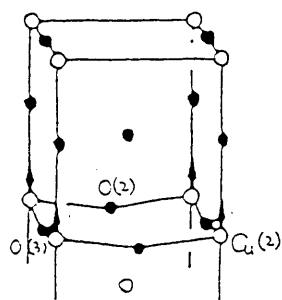


$\hbar\omega \sim 18\text{meV}$

A_{1g}

or

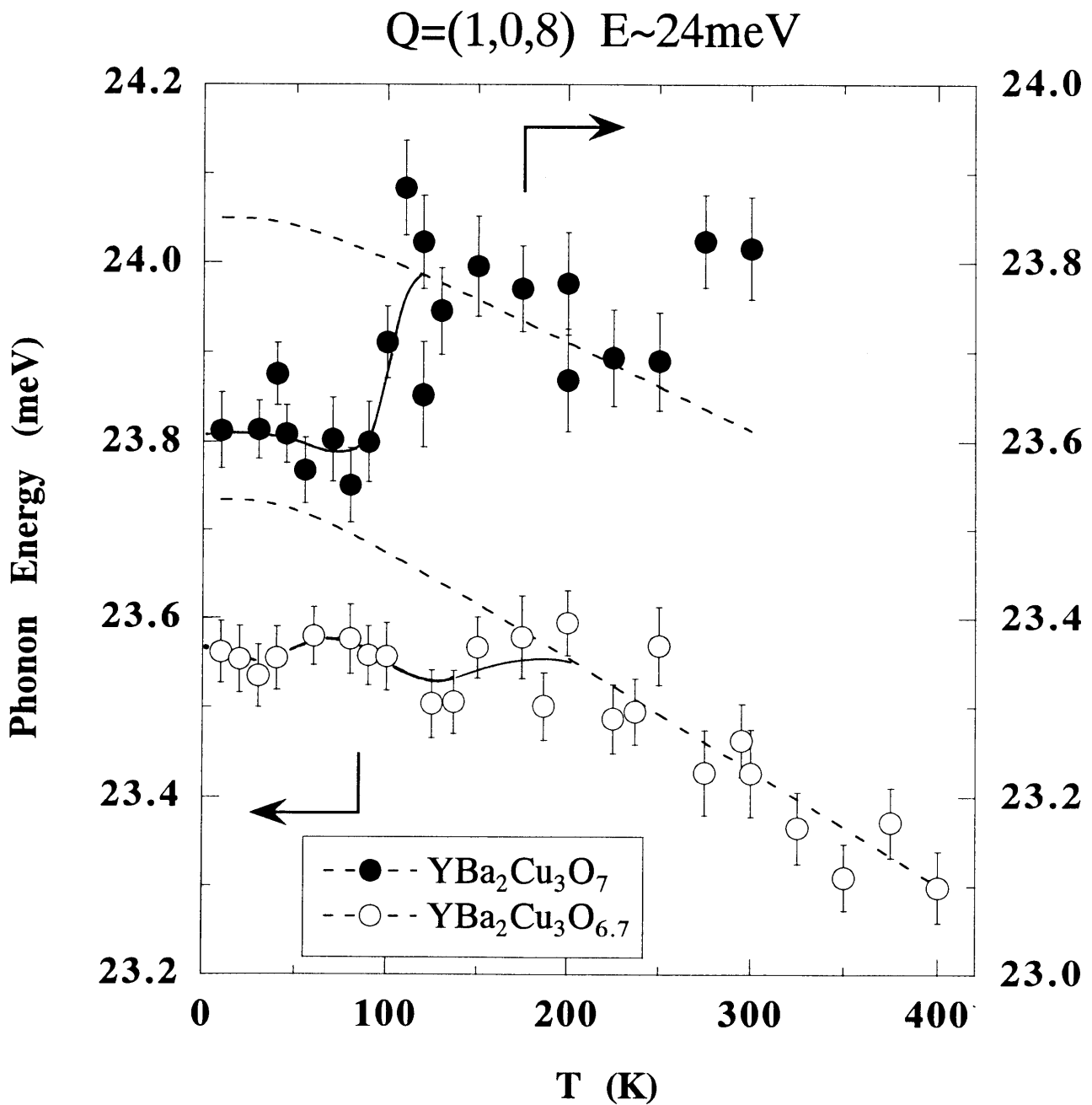
A_{2g}

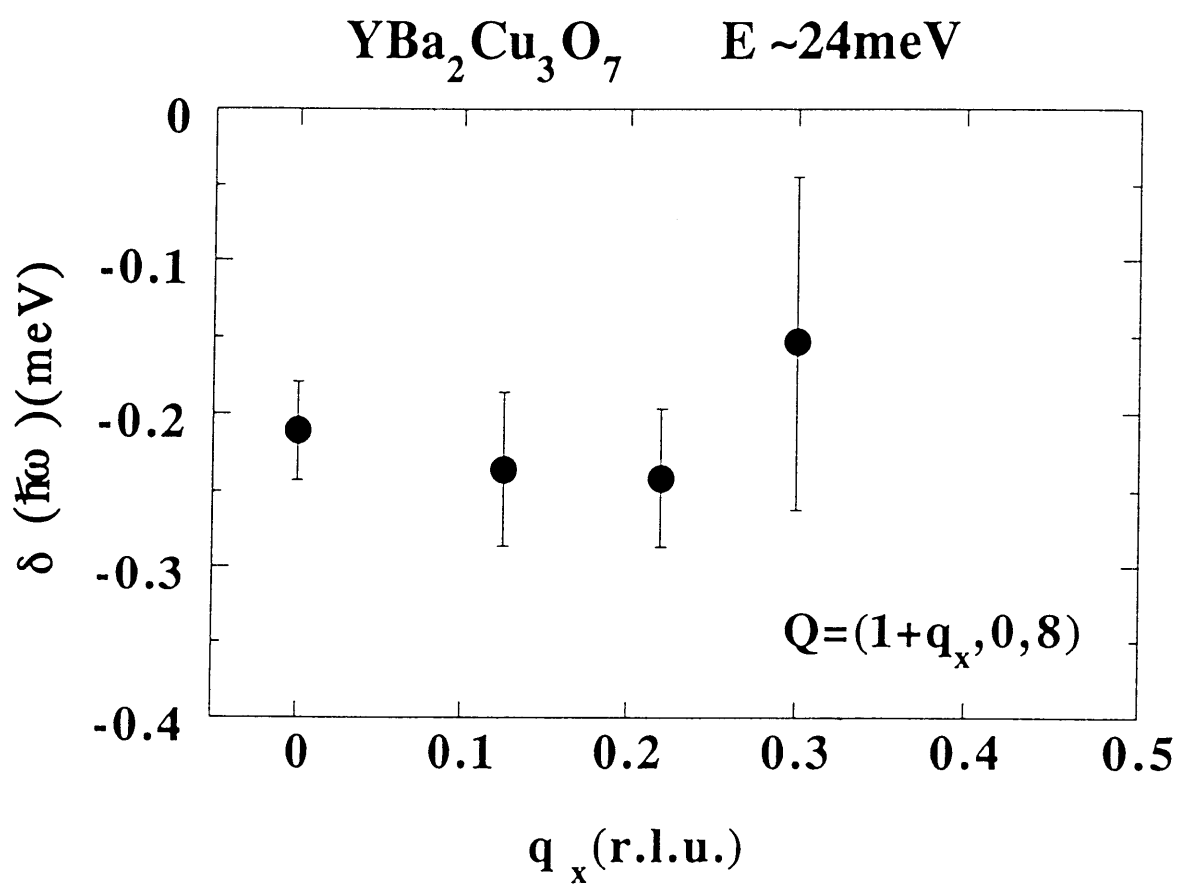


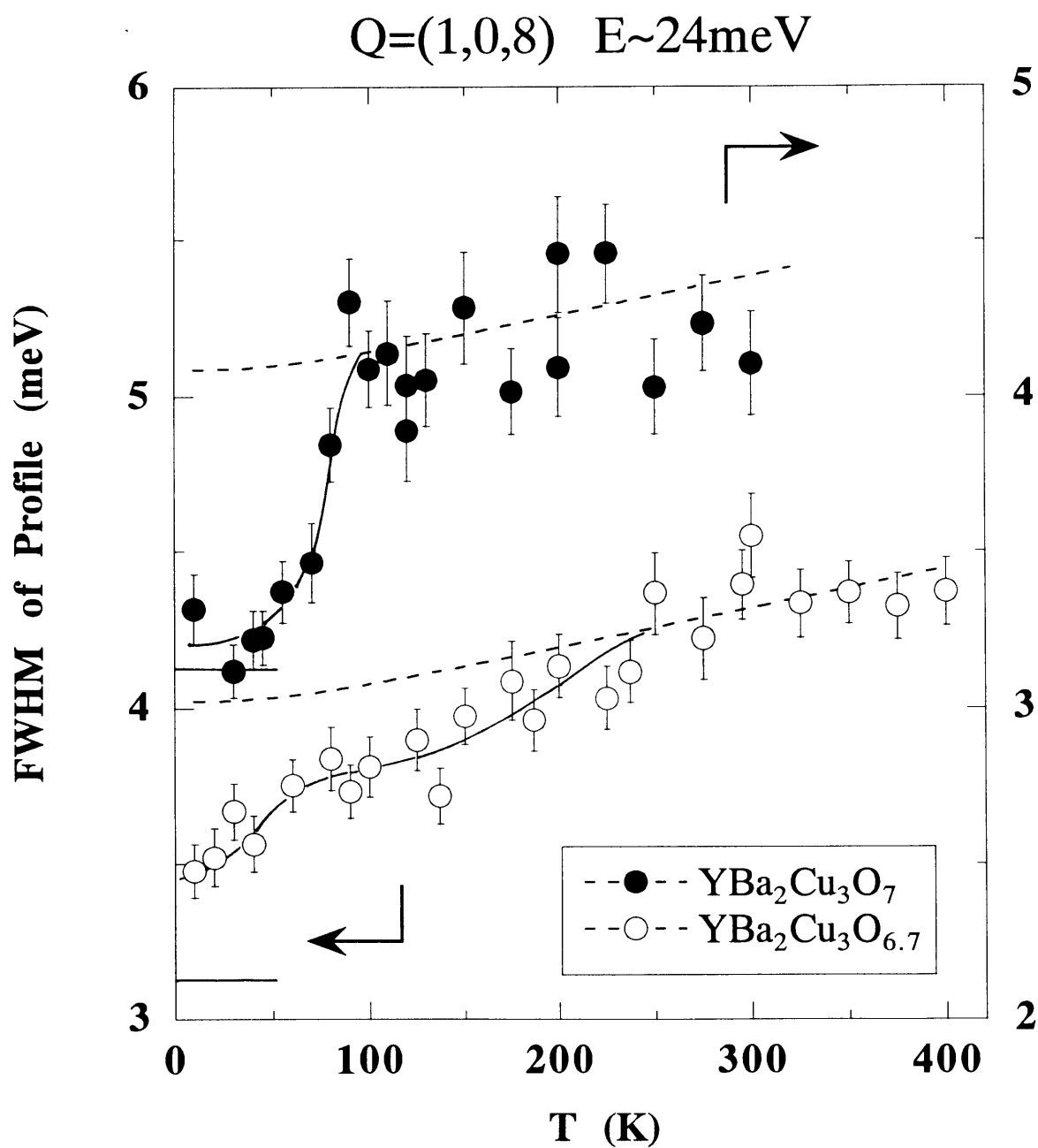
	cm^{-1}
theory	157
exp. Raman	154
exp. neutr.	157

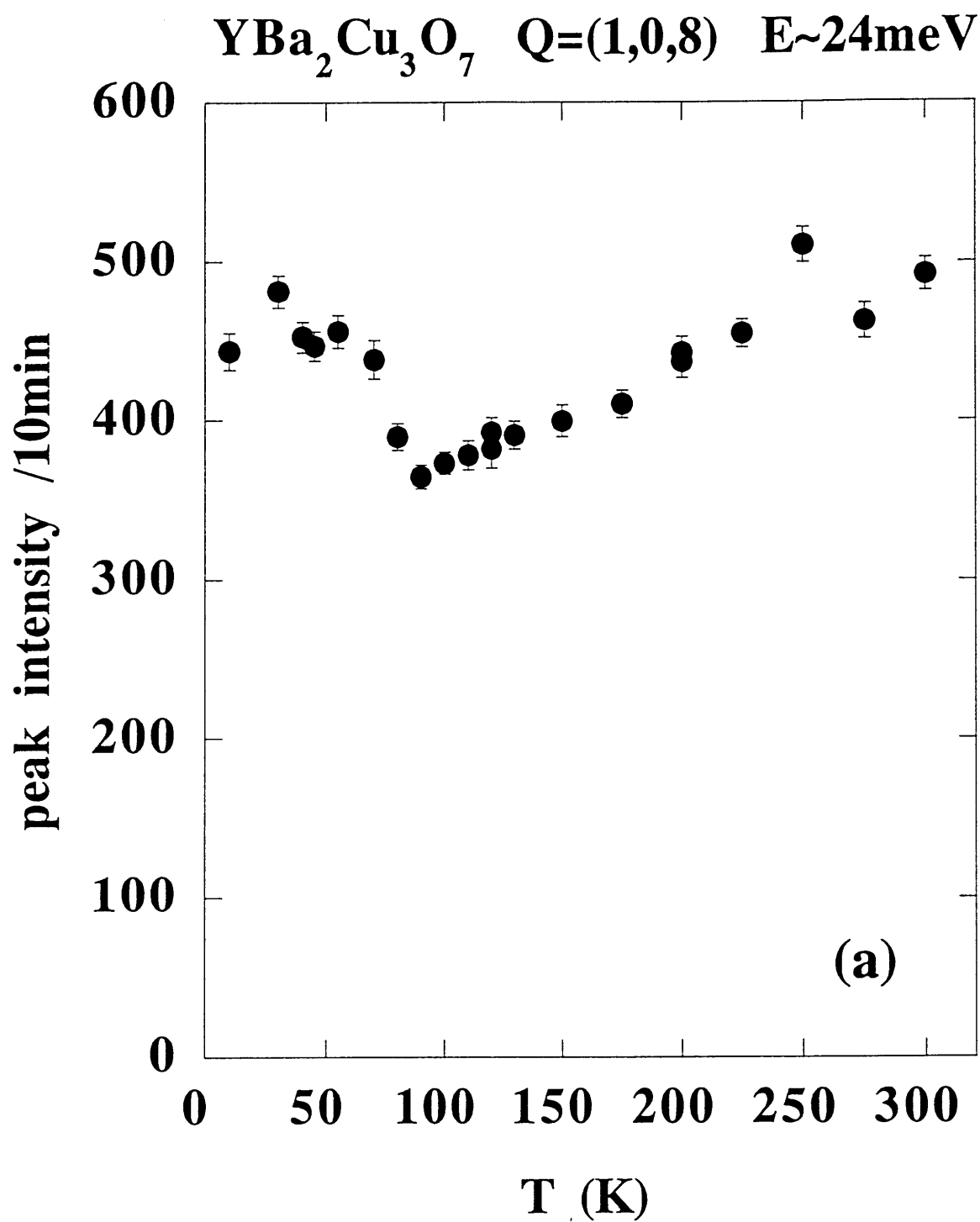
	cm^{-1}
theory	151(133)
exp. IR	151(135)
exp. neutr.	153

J. Humlíček et al.

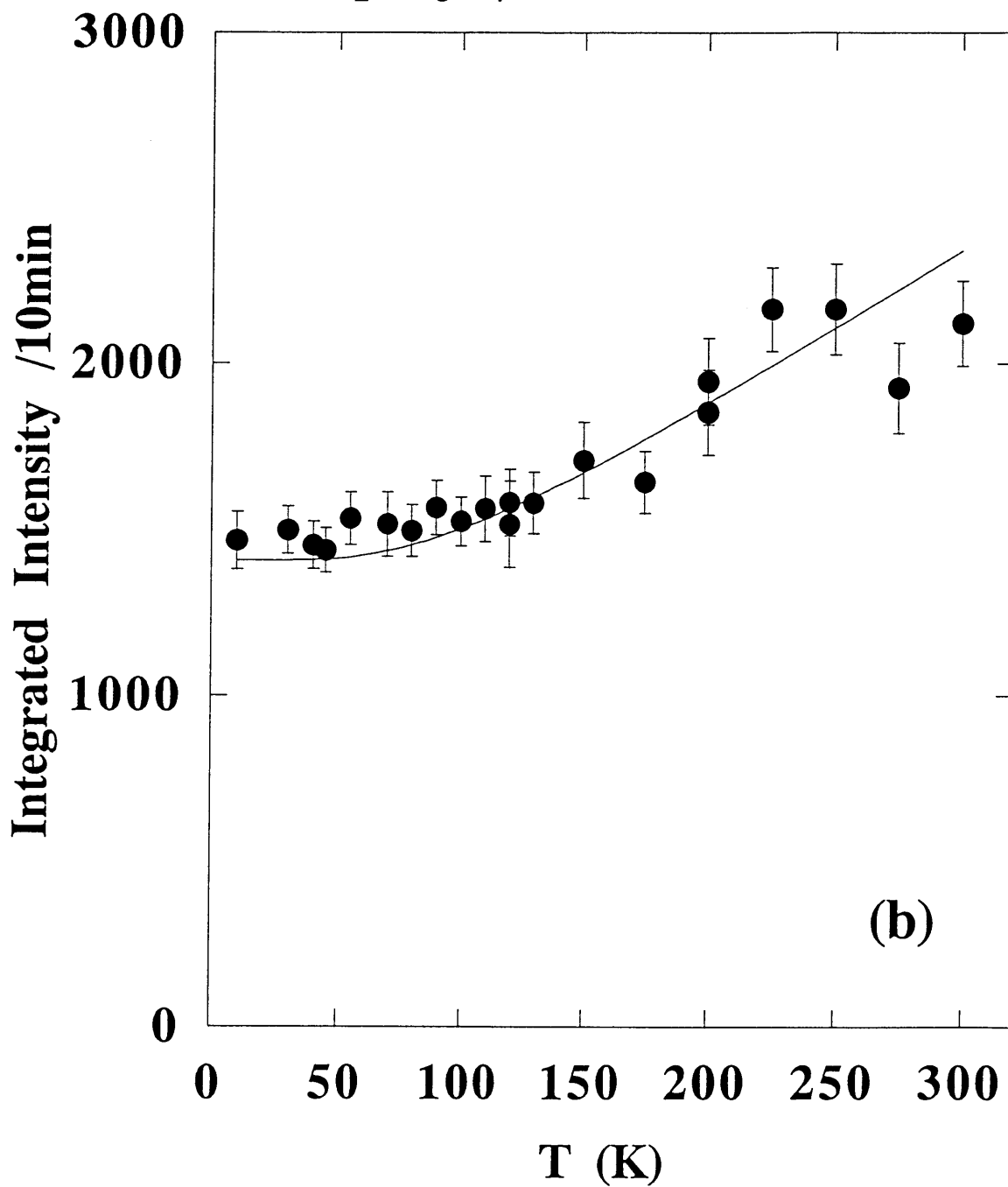


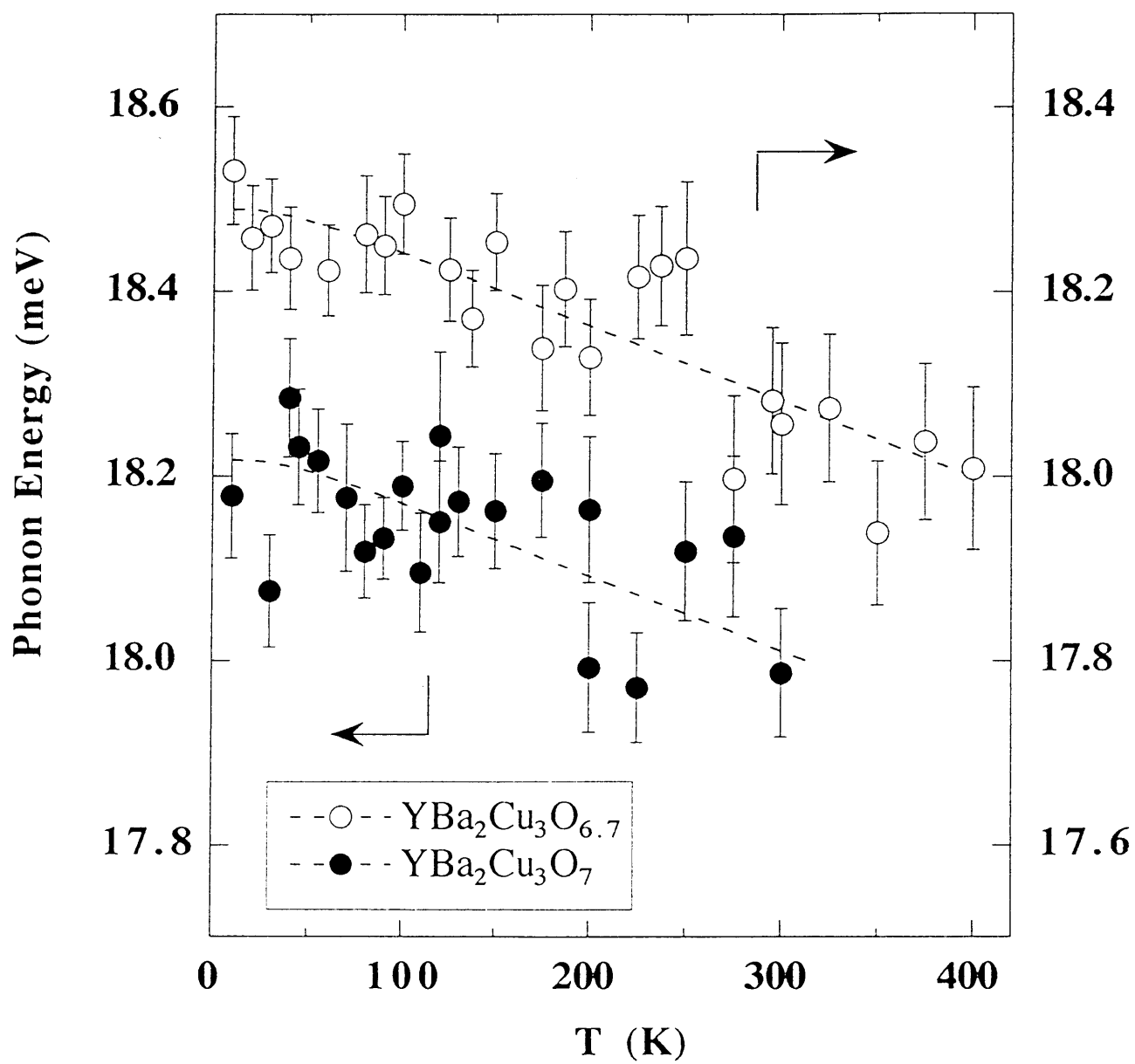


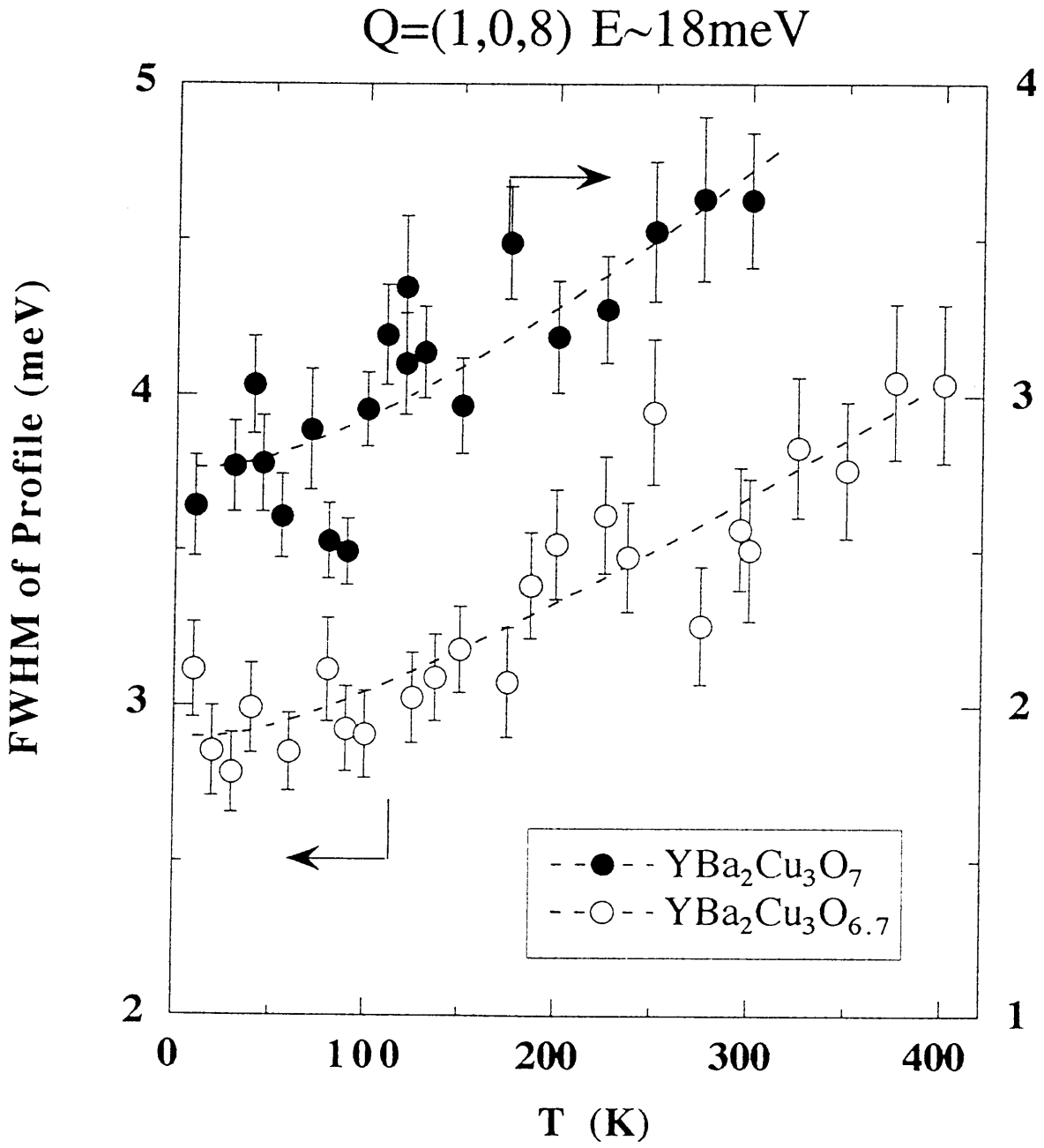




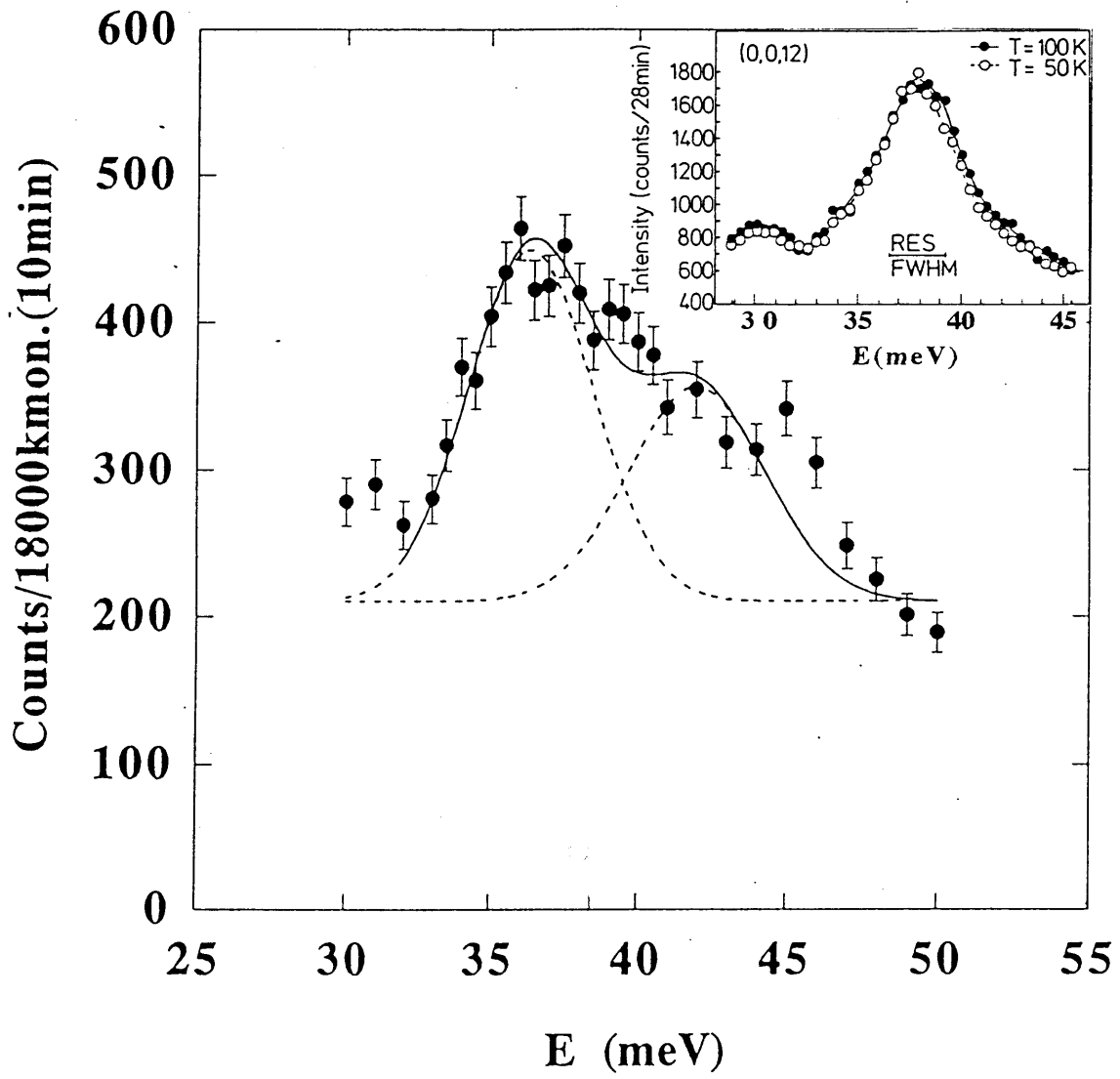
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $Q=(1,0,8)$ $E \sim 24\text{meV}$

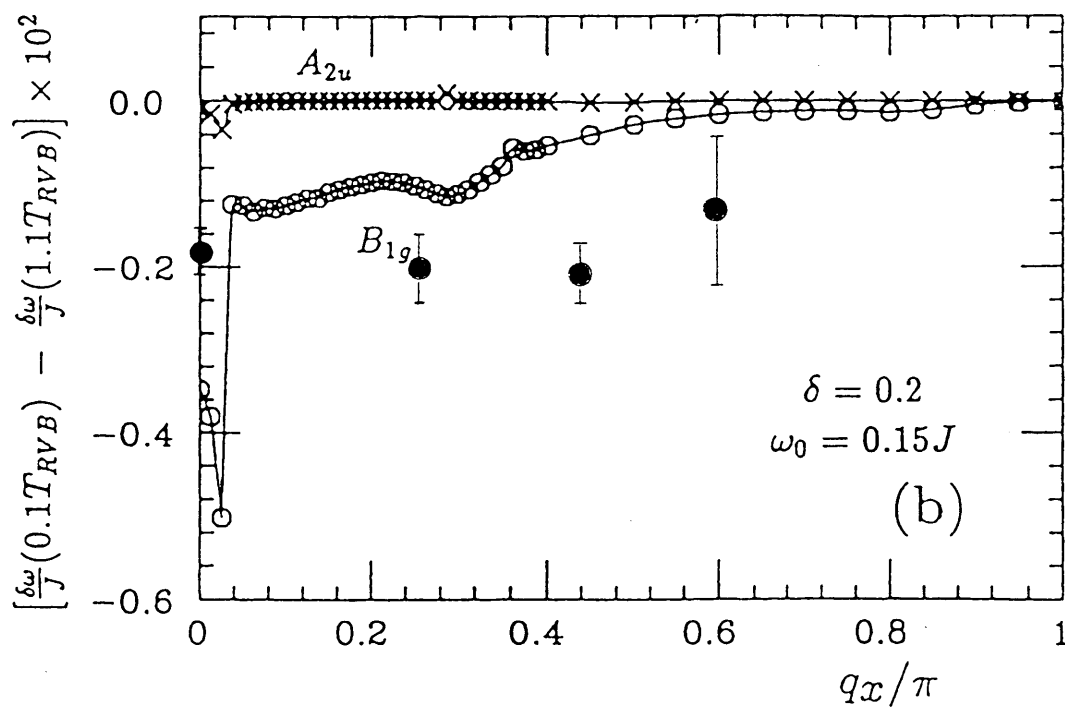
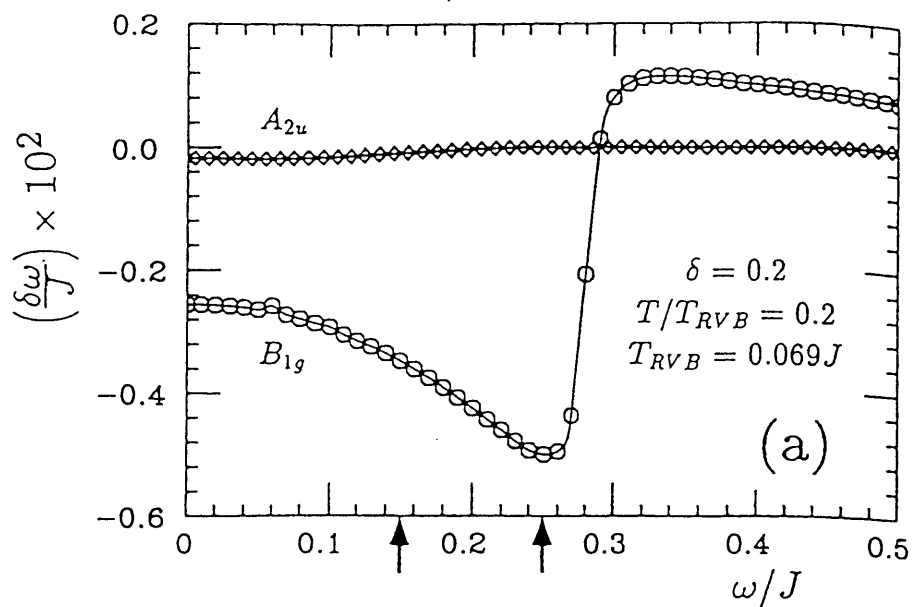


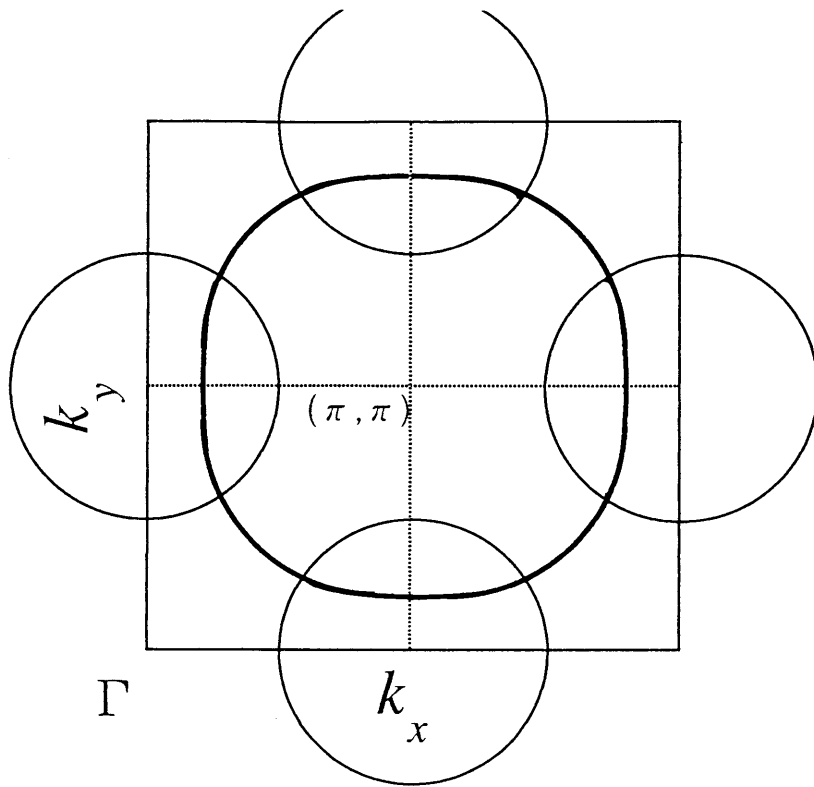
$Q=(1,0,8)$ $E \sim 18\text{meV}$ 



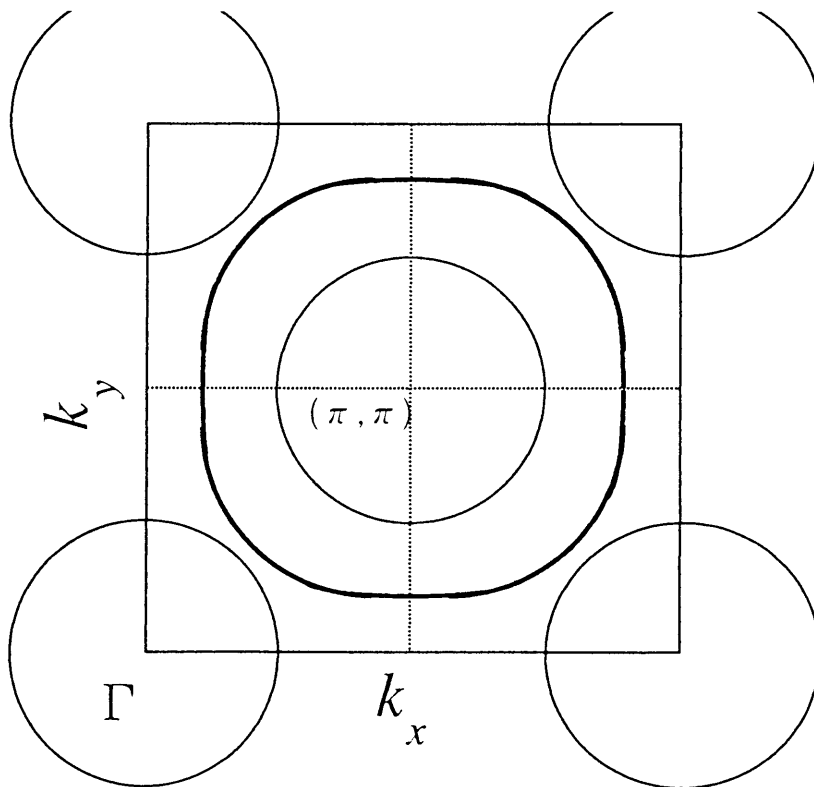
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ $Q=(0,0,12)$







B-mode $g_k \propto \cos k_x a - \cos k_y a$



A-mode $g_k \propto \cos k_x a + \cos k_y a$

