La_{2-x}Sr_xCuO₄ の過剰ドーブ領域における超伝導と動的反強磁性磁気相関の消滅

脇本 秀一

(日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門)

Disappearance of Superconductivity and Dynamic Antiferromagnetic Correlations in Overdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄

Shuichi Wakimoto

(Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency)

ABSTRACT

Neutron scattering experiments have been performed to study spin excitations in the overdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄ ($0.25 \leq x \leq 0.30$) using triple-axis and time-of-flight techniques. Low energy magnetic excitations ($\omega < 10$ meV) show incommensurate peaks for the superconducting samples with a maximum at ~ 6 meV in the energy spectrum. As doping increases, the maximum of the dynamic susceptibility $\chi''(\omega)$ decreases linearly with T_c and, finally, the low energy excitations become unobservable at $x = 0.30$ coincidentally with the disappearance of bulk superconductivity. Magnetic excitation spectra in the intermediate energy range ($20 < \omega < 100$ meV) are found to decrease monotonically with doping. These observations are discussed in terms of a phase separation of the system into a remnant magnetic region, which possibly consists of a stripe structure and supports the superconductivity, and a non-magnetic metallic region.

Keywords: High- T_c superconductivity, overdoped La_{2-x}Sr_xCuO₄, spin excitation

1. はじめに

銅酸化物における高温超伝導への磁性的寄与は、多くの中性子散乱研究から示唆されてきた [1,2]. La_{2-x}Sr_xCuO₄ (LSCO) 系では低エネルギー領域における格子非整合な磁気相関 (静的相関も含めて) が超伝導に深く関係する [3-8]. その一方で, YBa₂Cu₃O_{6+δ} (YBCO) 系では中間エネルギー領域の (π , π) 近傍の磁気共鳴散乱が重要であるとする報告が多くなされた [9-11]. また近年明らかとなった両者に共通の「砂時計型」と呼ばれる新奇な磁気励起 [12-17] は、一見異なって見える両者の性質を結びつけ、超伝導への磁性的寄与を統一的に理解する足がかりとなっている。

これらの中性子散乱研究は主に最適ドーブ領域からアンダードーブ領域にかけて行われ、過剰ドーブ領域の研究はまだ多くなく [6,18,19], YBCO 系については過剰ドーブ単結晶試料の作成が困難なため皆無である。しかしながら、超伝導の消滅に従って変化する磁性を研究すれば、超伝導への寄与について重要な知見が得られるはずである。

本記事では筆者が LSCO 系過剰ドーブ試料に関して行った、広いエネルギー領域に渡る中性子散乱実験をまとめ、過剰ドーブ領域での超伝導の消滅が反強磁性磁気相関の消滅を伴って起こる様子を報告する。

2. 試料と中性子散乱

実験に用いた単結晶試料は TSFZ 法により育成した。酸素欠損をできるだけ少なくするため、3 気圧の酸素中で 900 °C、100 時間の熱処理を施した。得られた結晶のマイスナー磁化の測定結果を Fig. 1(a) に示す。これから各試料の超伝導転移温度 T_c (onset) は 14 K ($x = 0.25$), 7 K ($x = 0.27$), 4.5 K ($x = 0.28$) と見積もられる。Fig. 1(b) に示すようにこれらの値は粉末試料の結果と良くあっており、単結晶の Sr 濃度が仕込み組成とほぼ一致していることが確認できる。 $x = 0.30$ の試料では測定した最低温度の 2 K までバルクな超伝導は現れていない。

$x = 0.25, 0.27, 0.28, 0.30$ の試料の低エネルギー

Fig.1 (a) Superconducting shielding signal measured in 10 Oe after cooling in zero field. (b) Hole concentration dependence of T_c (onset) for powder samples (circles) and single crystals (diamonds).

領域 ($\omega < 10$ meV) の磁気励起は主に Chalk River Laboratory の C5 三軸分光器にて測定した。各組成あたり 2 本、合計約 2 cc の単結晶を使用し、 a^*-b^* 面を散乱面とした。反射中性子のエネルギーを 14.5 meV で固定し、 $33^\circ-48^\circ-51^\circ-120^\circ$ のコリメーションを用いた。 $x = 0.25, 0.30$ の試料については高エネルギー側 ($\omega > 20$ meV) の磁気励起をパルス中性子源 ISIS に設置されている MAPS 飛行時間分光器で測定した。各組成につき 8 本 (合計約 9.5 cc) の結晶を使用し、入射中性子が c 軸に平行になるよう配置した。入射中性子エネルギーを 80 meV にチョッパ周波数を 300 Hz と、同じく 140 meV に 400 Hz の二つの条件で実験を行った。

使用した過剰ドーパ試料はいずれも低温まで正方晶 ($I4/mmm$) で、10 K での格子定数は $a = b = 3.76$ Å である。この場合、 a, b 軸は Cu-O-Cu 方向 (CuO_2 正方格子の辺の方向) となる。本記事では正方晶での表記を統一して用いることにする。

3. 低エネルギー ($\omega < 10$ meV) 磁気励起

三軸分光器による測定から、超伝導を示す全ての試料 ($x = 0.25, 0.27, 0.28$) で、格子非整合な低エネルギー磁気励起が観測された。10 meV 付近までのエネルギー依存性から、全ての試料で 6 meV 付近に積分強度の極大を持つことがわかった。Fig.2(a) にそれらの試料の極大を持つエネルギー付近での磁気励起を示す。右上図中の A 走査線上をスキャンしたものである。フォノン強度から評価した試料体積の比は $x = 0.25$ から順に 1:1.16:0.98:1.02 であり、中性子散乱強度を直接比較して差し支えない。実線は装置分解能を畳込んだ 2 次元ローレンツ関数でのフィット結果である。この図から、過剰ドーパ試料の低エネルギー磁気励起は、格子非整合性 δ を 0.12 付近に一定に保ちながら、ホール濃度の増加に伴い

Fig.2 Incommensurate peak profiles for the overdoped samples. Scan trajectories are shown in the right-top figure. These are measured at 8 K and energy transfer at 6.2 meV (5.2 meV for only $x = 0.27$) where the dynamic susceptibility χ'' shows the maximum.

減衰していくことがわかる。

さらにホール濃度を増加させ、超伝導が消滅した $x = 0.30$ の試料のデータを Fig. 2(c) に示す。格子非整合ピークを通る B 走査線とバックグラウンド部分を通る C 走査線に沿ったスキャンを示している。比較として $x = 0.25$ の試料の B 走査線スキャンを Fig. 2(b) に示す。明らかに、 $x = 0.25$ で見られる磁気散乱が $x = 0.30$ で消失している。 $x = 0.30$ の試料については、A 走査線のスキャンや、他のエネルギーでのスキャンを行ったが、磁気散乱を検出することができず、超伝導の消失した $x = 0.30$ 試料では $\omega < 10$ meV の低エネルギー磁気励起はほぼ消滅していると考えられる。

6 meV 付近の磁気散乱の極大値が超伝導とともに減衰していく様子をより明らかにするため、 T_c 依存性を見てみることにする。Fig.2 で観測された磁気散乱をフォノン強度で規格化し、ブリルアンゾーンで積分することで動的帯磁率の虚数部 $\chi''(\omega)$ を算出し、比較を行った。 $\chi''(\omega)$ の温度依存性は T_c 付近でブロードな極大を持つことから、8 K で、6 meV 付近の $\chi''(\omega)$ 値を用いることで、各組成の極大値を比較できる。得られた $\chi''(\omega)$ の極大値と T_c の関係を Fig.3 に示す。両者の間にはきれいな比例関係が成り立ち、低エネルギー磁気励起と超伝導の直接的相関を示唆している。

Fig.3 Maximum $\chi''(\omega)$ at 8 K as a function of T_c (onset). The solid line is the result of a least square fit to a linear function.

4. 高エネルギー ($10 < \omega < 110$ meV) 磁気励起

過剰ドーパ領域での低エネルギー磁気励起の消滅を観測したが、では消滅した磁気散乱は高エネルギーへシフトしているのか、または全エネルギー領域で磁気散乱が消滅するのかというのは重要な疑問である。これを解明するため、MAPS 飛行時間分光器を用いて $x = 0.25, 0.30$ の試料の高エネルギー磁気励起を調べた。

得られた過剰ドーパ試料のデータにおいて、高エネルギー領域の磁気散乱は非常に弱く、同定することは困難であった。Fig.4(a)-(c)に $x = 0.25, 0.30$ と、

比較のため高エネルギー領域まで磁気散乱がよく観測されている $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ (LBCO $x = 1/8$) のデータ (Xu ら [20] による) を示す. 高エネルギー側の散乱強度まで一つのカラースケールで見やすくするため, バナジウムの散乱強度で規格化した散乱断面積にエネルギー変化量 ω をかけてある. また, q 方向に磁気散乱が広がっている可能性を考慮し, 中段右図の影の領域に相当する広い q 領域の散乱断面積を $[110]$ 方向に積分し, 矢印で示された $(0.5 + \zeta, 0.5 - \zeta)$ 上に射影した図となっている. よくよく見ると, LBCO では $\zeta = 0$ (つまり (π, π)) 近傍にエネルギー方向へのびる磁気散乱強度が, フラットなフォノンの散乱強度に重なる形で見て取れるが, LSCO $x = 0.25, 0.30$ ではフォノン散乱のみが目立っている. ここで, 3 つの試料でフォノンは大きく変化しないが, 磁気散乱は過剰ドーピングへ進むほど減衰していると仮定 (実際この仮定が正しいことは後に示す) し, LSCO $x = 0.25$ と LBCO $x = 1/8$ から LSCO $x = 0.30$ のデータを差し引くことでフォノンの寄与を差し引くことを試みたのが Fig. 4(d), (e) である. LBCO で見られる (π, π) 近傍に集約し

Fig.4 Contour plots of $\omega \times d\sigma/d\Omega d\omega$ for (a) LSCO $x = 0.25$, (b) LBCO $x = 1/8$ (referred from Xu et al.[20]), and (c) LSCO $x = 0.30$ measured with $E_i = 140$ meV at 10 K. The plotted quantities are integrated for the shaded area in the right-middle figure along the $[110]$ direction and projected on the $(0.5 + \zeta, 0.5 - \zeta)$ trajectory shown by the thick arrow. (d) and (e) show contour plots of differential intensities derived by subtracting data of LSCO $x = 0.30$ from those of LSCO $x = 0.25$ and those of LBCO $x = 1/8$, respectively. The white regions arising from $\zeta = \pm 0.3$ r.l.u. correspond to areas without detector coverage.

た磁気散乱は LSCO $x = 0.25$ で大きく減少しており, 過剰ドーピング領域での磁気散乱が非常に見えにくいものであることを示している.

このように, ω - q スライスでの強度マップでは磁気散乱は同定しにくい, 一定のエネルギーにおける Fig.4 中の矢印方向へのカットプロファイルを調べると, 有限の磁気散乱が見られた. それを Fig. 5 に示す. このデータは, Fig.4 と同様に広い範囲での q 積分を行い, かつエネルギー方向にも ± 5 meV の範囲で積分した散乱断面積である. ここでも三つの試料でフォノンは大きく変わらないと考えれば, 変化しているのは磁気散乱であると考えられる. 全体のエネルギーを概観すると, 20 meV 以上のエネルギー領域においても, 低エネルギー領域と同様, 磁気散乱が過剰ドーピングに従って系統的に減少して行く様子が見て取れる.

これらのデータに対し次のような解析を行った. まず, ここでプロットしている走査線上では Q の大きさの変化が少ないことから, フォノンによるバックグラウンドは一つのスキャン上で一定であると仮定した. ただし, 35 meV のデータに限っては, $a + b\zeta^4$ の関数を仮定した. 35 meV と 55 meV では $x = 0.30$ のデータをバックグラウンドと取り, 80 meV と 100 meV では一定値 (図中の点線) をバックグラウンドとした. 以上で定めたバックグラウンド上に現れる強度を磁気散乱とし, ガウシアン関数でフィットして q 積分を行い, 動的構造因子 $S(\omega)$ を算出した. (フォノンエネルギーの上限は 85 meV であり [21], 少なくとも 100 meV のデータにおいて, バックグラウンド上の散乱は磁気的である.)

得られた $S(\omega)$ を Fig.6 に示す. 比較のため,

Fig.5 Intensity profiles cut along the trajectory in Fig.4 for LBCO $x = 1/8$ (circles), LSCO $x = 0.25$ (diamonds), and LSCO $x = 0.30$ (squares). These data are integrated in q in the same manner as the data in Fig.4 and also integrated over an energy range of ± 5 meV. All data are taken with $E_i = 140$ meV. Solid lines are results of fits to a double-Gaussian function. The fits for $x = 0.30$ at $\omega = 35$ and 55 meV are set equal to background; in the bottom panels, background is shown by dashed lines.

Fig.6 Q -integrated dynamic structure factor $S(\omega)$ which is derived from the wide- q integrated profiles for LBCO $x = 1/8$ (squares), LSCO $x = 0.25$ (diamonds; filled for $E_i = 140$ meV, open for $E_i = 80$ meV), and LSCO $x = 0.30$ (filled circles) plotted over $S(\omega)$ for LBCO $x = 1/8$ (open circles) from Ref. [2]. The solid lines following data of LSCO $x = 0.25$ and 0.30 are guides to the eyes.

Tranquada ら [13] による LBCO $x = 1/8$ のデータを (○) で示してある。今回の方法で計算された LBCO のデータは (■) で示してあり、Tranquada らの結果とよく一致している。これは先に仮定したバックグラウンドが適切であることを示している。 $x = 0.25$ については $E_i = 140$ meV (◆) と 80 meV (◇) のデータを、 $x = 0.30$ については $E_i = 140$ meV (●) のデータを示してある。以上の結果から、過剰ドーピング試料では低濃度領域試料と比較して、 $\omega > 20$ meV の磁気励起は減少しており、低エネルギー領域の結果と合わせて 60 meV 以下の広いエネルギー領域の磁気散乱が超伝導と同時に消滅することがわかった。

5. 考察

本研究において、LSCO の過剰ドーピング領域の磁気励起は広いエネルギー領域において、超伝導と共に減衰して行くことが明らかとなった。低エネルギー領域 ($\omega < 10$ meV) では $x \geq 0.25$ で T_c に比例して減少し、さらに $20 \leq \omega \leq 60$ meV の中間エネルギー領域においても、低濃度領域試料や Vignolle ら [17] により報告された最適ドーピング付近と比較しても大きく磁気散乱が減少していた。これと定性的に同様の結果が LSCO $x = 0.22$ において報告されている [19]。この節ではこの現象の物理的解釈を考察する。

5.1. 相分離のモデル

磁気散乱の消滅を説明する一つのモデルは、磁気散乱の起源が残留磁性にあり、その残留磁性を示す領域が減少するという考え方、つまり残留磁性を担う領域と非磁性の領域への相分離である。LSCO において観測されている磁気散乱の格子非整合性 δ は $x = 1/8$ 付近まで x に比例して増加し、それ以上はホール濃度が増加するにも関わらず δ は過剰ドーピング領域まで約 $1/8$ で一定である。ストライプモデル [22-24] で考えれば、 $x = 1/8$ 以上ではストライプ間

距離が変わらないことを示しており、電荷ストライプ内のホール濃度が異常に増加しているか、もしくは $\delta = 1/8$ ストライプ相と電荷均一なフェルミ液体相に相分離していると考えられる。ここで後者の相分離のモデルが中性子散乱の結果に矛盾しないであろう。ストライプ相は反強磁性を担う領域であり、 $x = 1/8$ を境にその体積分率は減少していくことになる。過剰ドーピング領域ではすでに体積分率は大きく減少しているため、磁気散乱の大きな減少を招くと考えられる。

これまで中性子以外の研究において、 $x \geq 0.20$ の過剰ドーピング領域での超伝導体積分率の減少が報告されている [25-27]。ここで、上記ストライプ相の相分離との整合性を考える上で注意しなければいけないことは、反強磁性相関を保つストライプ相は超伝導を誘起すると考えられるが、ストライプ相の体積分率そのものが超伝導体積分率に等しい訳ではないという点である。ストライプ相の体積が著しく減少した過剰ドーピング領域では、ストライプ相が島状に存在すると想像できるが、その島の間の距離が超伝導コヒーレンス長を超えると超伝導体積分率が減少し始めると考えられる。 $x = 0.20$ 付近から超伝導体積分率が減少するのは、このクロスオーバーが起こっているためと考えられる。

5.2. フェルミ面ネスティングモデル

格子非整合な磁気非弾性ピークを説明する重要なモデルの一つに、フェルミ面のネスティングベクトル方向へ電子がフェルミ面を超えて励起されることに起源を置くものがある [28-30]。またこのモデルを用いて、最適ドーピング付近の磁気励起に見られる砂時計型の分散を再現する試みもなされている [31,32]。では過剰ドーピングの結果に適用できるだろうか？

光電子分光で観測されたフェルミ面形状のドーピング依存性を見ると、 (π, π) 方向の平らな部分 (ネスティングする部分) は過剰ドーピングにいくほど大きくなる [33]。また 70 meV 付近までの電子の分散関係はドーピング依存性があまりない [34]。以上のことを考えるとネスティングによる寄与は過剰ドーピング領域に置いて (π, π) 近傍に顕著に現れるはずであるが、中性子の結果では 60 meV 付近までの磁気散乱は $x = 0.30$ で完全に消えてしまっている。

ごく単純な可能性として、帯磁率の計算式に現れる電子の交換相互作用 J が非常に小さくなる場合が考えられる。 J が小さくなると、帯磁率は q にブロードに広がった形となり、 $x = 0.25$ の試料で中間エネルギー領域の磁気散乱が q に広がったように見えるのと定性的に合う。この場合、前節の相分離の場合と異なり、磁気散乱は消滅する訳ではなく、 q 空間に広がっていることになり、 $x = 0.30$ においても有限のバックグラウンドが磁気散乱であるということになる。この可否を決定するのは偏極中性子散乱しかないが、強度的に容易ではない。TOF では広い q 空間を積分したデータが効率よく取れるので、これと偏極実験の組み合わせが J-PARC で実現すると、新たな結果が期待できそうである。

6. おわりに

本記事で紹介した磁気散乱の消滅は LSCO に限った現象ではない可能性が高い。YBCO 系においても、50 meV までの積分散乱強度は酸素濃度の増加と共に減少することが報告されている [35]。つまりドープ量の増加に伴って磁気散乱が減少するのは LSCO 系と YBCO 系で類似の性質である。しかし、より共通の現象を知るためにも、LSCO 系以外の過剰ドープ試料の研究が必要である。

今回の結果で興味深いのは、砂時計型のくぼみの部分 (saddle point と呼ばれ YBCO 系では磁気共鳴ピークが存在する部分) の励起が $x = 0.30$ ではほぼ完全に消えており、80 meV 付近から磁気散乱が復活する点である。この現象が、先に上げた相分離のモデルにせよ、フェルミ面ネスティングモデルにせよ、理論的に再現可能であるかは今後の重要な課題である。

謝辞

本研究は山田和芳教授, I. Swainson 博士, J. M. Tranquada 博士, C. D. Frost 博士, R. J. Birgeneau 教授, H. Zhang 氏, H. K. Kim 氏の協力のもと行った。また G. Xu 博士には LBCO のデータを提供いただいた。故白根 元博士, W. J. L. Buyers 博士, S. A. Kivelson 教授, 佐藤正俊教授, 飯久保智博士には非常に有益な議論をしていただいた。ISIS での実験は日英中性子散乱研究協力事業の支援のもと行った。

参考文献

- [1] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, and Y. Endoh, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 897 (1998).
- [2] R. J. Birgeneau, C. Stock, J. M. Tranquada, and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 111003 (2006).
- [3] T. E. Mason, A. Schroder, G. Aeppli, H. A. Mook, and S. M. Hayden, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1604 (1996).
- [4] K. Yamada *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 3686 (1998).
- [5] J. M. Tranquada *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 174507 (2004).
- [6] S. Wakimoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217004 (2004).
- [7] S. Wakimoto *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 3699 (2000).
- [8] M. Fujita *et al.*, *Phys. Rev. B* **65**, 064505 (2002).
- [9] H. F. Fong *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 14773 (2000).
- [10] P. Dai, H. A. Mook, R. D. Hunt, F. Dogan, *Phys. Rev. B* **63**, 054525 (2001).
- [11] C. Stock *et al.*, *Phys. Rev. B* **69**, 014502 (2004).
- [12] S. M. Hayden, H. A. Mook, P. Dai, T. G. Perring, and F. Dogan, *Nature* **429**, 531 (2004).
- [13] J. M. Tranquada *et al.*, *Nature* **429**, 534 (2004).
- [14] N. B. Christensen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147002 (2004).
- [15] C. Stock *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 024522 (2005).
- [16] D. Reznik *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147002 (2004).
- [17] B. Vignolle *et al.*, *Nature Phys.* **3**, 163 (2007).
- [18] S. Wakimoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247003 (2007).
- [19] O. J. Lipscombe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067002 (2007).
- [20] Guangyong Xu *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 014508 (2007).
- [21] L. Pintschovius, *Phys. Status Solidi B* **242**, 30 (2005).
- [22] S. A. Kivelson *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1201 (2003).
- [23] J. Zaanen *et al.*, *Philos. Mag. B* **81**, 1485 (2001).
- [24] K. Machida, *Physica C* **158**, 192 (1989).
- [25] Y. Tanabe, T. Adachi, T. Noji, and Y. Koike, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 2893 (2005).
- [26] H. H. Wen *et al.*, *Europhys. Lett.* **57**, 260 (2002).
- [27] Y. J. Uemura, *Solid State Commun.* **120**, 347 (2001).
- [28] N. Bulut and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **47**, 3419 (2003).
- [29] T. Dahm and L. Tewordt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 793 (1995).
- [30] Y.-J. Kao, Q. Si, and K. Levin, *Phys. Rev. B* **61**, R11898 (2000).
- [31] S. Iikubo, M. Ito, A. Kobayashi, M. Sato, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 275 (2005).
- [32] M. R. Norman, *Phys. Rev. B* **75**, 184514 (2007).
- [33] T. Yoshida *et al.*, *Phys. Rev. B* **74**, 224510 (2006).
- [34] X. J. Zhou *et al.*, *Nature* **423**, 398 (2003).
- [35] P. Bourges, arXiv: cond-mat/0009373.