

強誘電的半導体のソフトモードと超伝導機構

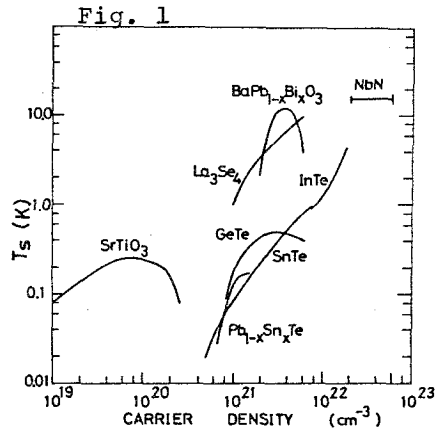
阪大理 片山信一

§1. はじめに.

PbTe - SnTe - GeTe 半導体は、バンド・エネルギーギャップ E_g が、約 0.3 eV と小さく、ある温度で、立方 NaCl 型から、菱面体構造へ二次的な強誘電的相転移を起す。それに伴う電子状態や、物理的諸性質の変化から、微視的な相転移機構の解明を目的とした実験的、理論的研究が、注目されている。それとは独立に、還元や不純物添加により半導体化した強誘電的ペロブスカイト型酸化物、 $KTaO_3$, $SrTiO_3$ の電子輸送現象²⁾、ラマン散乱³⁾ の実験がなされ、構造不安定化の機構を電子結合状態から、理解しようとする新しい動向がある。この二種類の半導体系に共通する特徴は、静的誘電率 ϵ_s が、 $10^3 \sim 10^4$ と異常に大きく、これに対応して、ゾーン中心の横光学 (TO) フォノンが、構造相転移温度 (T_c) にむか、て軟化する事である。更に興味ある現象として、1°K 以下で、超伝導転移を示し、その転移温度 (T_s) が、キャリア数に、強く依存するという実験事実がある。Fig. 1 に、 La_3Se_4 , $InTe$, $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ 等を含め、 T_s のキャリア数依存性を模式的に示した。

我々は、この系に特有な電子-フォノン相互作用に基づいて、この二物質系の変位型強誘電的相転移機構を探ること、それに関係付く、低温における超伝導出現機構の解明を目指している。しかし、現在までのところ、明確な結論に至っていない。以下では、研究会で述べた順序に従って、研究の現状をまとめた。

我々が、着目したポイントは、二つの相転移を結むつける時、重要な役割を果すと思われる電子遮蔽を受けた縦光学 (LO) フォノンの構造変化に伴う不安定化である。その不安定化条件を電子-フォノン結合定数の強さにより表わす。次に、そのモードのソフト化が、 $n-KTaO_3$ の立方高温相で、ラマン散乱により、観測されている事を主張する。そのため、電子密度ゆらぎによる反磁性的ラマン散乱理論を発展させ、更に、スペクトル形状の数値計算結果を紹介する。計算から明らかにされた興味ある結果は、 T_c ちかくの反磁性的ラマン散乱効率が、電子-フォノン結合によって、若しく強められる点である。最後に、誘電応答形式の超伝導ギャップ方程式を解析的な方法に従って解き、ソフト LO フォノンを介する相互作用による寄与を、 $n-SrTiO_3$ について示す。



82. 電子-L0フォノン結合モードの安定性

従来、強誘電的相転移に伴うソフトモードは、ゾーン中心のTOフォノンのみが、注目され、強誘電的構造不安定化の兆候として、その振動数や寿命の温度変化が研究された。SnTe, Pb_{1-x}GexTeでは、ラマン散乱により、菱面体相のソフトTOフォノンが確認された。KTaO₃, SrTiO₃では、電場により結晶の中心対称性を壊して、高温相のTOフォノンのソフト化の様子が調べられ、中性子非弾性散乱の結果と相補う情報が得られた。

ところで、約 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の多量の自由キャリアを含む極性半導体結晶では、長波長極限のLOフォノンとTOフォノン振動数(ω_L と ω_T)の分離をつくる分極波の反電場が、自由キャリアの遮蔽を受け、 ω_L と ω_T が縮退する。その結果、 T_c に近づくにつれ、LOフォノンもソフト化することか、期待できる。

ここでは、LOフォノンの安定性を、電子-フォノン結合定数の温度変化に結びつけて議論したい。このため、次の遅延フォノングリーン関数 $D_{\alpha\alpha}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ を問題にする。 $D_{\alpha\alpha}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$ は、電子間クーロン相互作用、電子-LOフォノン相互作用を考慮し、次の様々あらわせる。

$$D_{\alpha\alpha}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) = (\omega^2 - \omega_L^2) g(\mathbf{q}, \omega^2), \quad (1)$$

$$g(\mathbf{q}, \omega^2) = 1 - \frac{|V_L(\mathbf{q})|^2}{\omega^2 - \omega_L^2} \frac{\mathbf{q}^2 \epsilon_{\infty}}{4\pi e^2} \left\{ \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q}, \omega)} - 1 \right\}. \quad (2)$$

ここで、 $|V_L(\mathbf{q})|^2 = 4\pi e^2 \omega_L^2 K / \mathbf{q}^2 \epsilon_{\infty}$ 、 K は、電子-LOフォノン結合定数、光学的誘電率 ϵ_{∞} と ϵ_S から、 $K = 1 - \epsilon_{\infty} / \epsilon_S$ である。 $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$ は、RPAによる電子誘電関数である。長波長極限 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ では、 $D_{\alpha\alpha}^{-1} = 0$ から、我々は、次のプラズモン-LOフォノン結合モード振動数を得る。⁴⁾

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ (\omega_L^2 + \omega_p^2) \pm \sqrt{(\omega_p^2 - \omega_L^2)^2 + 4\omega_L^2 \omega_p^2 K} \right\} \quad (3)$$

ω_p は、プラズマ振動数である。以後、振動数 ω_+ 、 ω_- のモードを夫々 L_+ 、 L_- モードと呼ぶ。直接 ω^2 の表式を使って、 L_- モードの安定性を議論できるが、ここでは、 $g(\mathbf{q}, \omega^2)$ の性質から、結合モードの安定領域を考察する。 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ の(2)式から、

$$1 > g(0, \omega^2) \quad \omega^2 < 0 > g(0, 0). \quad (4)$$

(4)から、 $g(0, 0) > 0$ なら、 $\omega^2 < 0$ なる不安定解は、存在しない。 L_+ 、 L_-

$$g(0, 0) = 1 - K \leq 0 \quad (5)$$

は、 $\omega^2 \leq 0$ の解が、出現する条件となる。ところで、 K の定義から、 ϵ_S が温度変化を示し、 $T = T_c$ で、 $\epsilon_S \rightarrow \infty$ なら、 $g(0, 0) = 0$ となり、 $T > T_c$ で、振動数がゼロとなるソフトLOフォノンの存在を予想できる。

§3. 遮蔽されたソフトLOフォノンによるラマン散乱⁵⁾

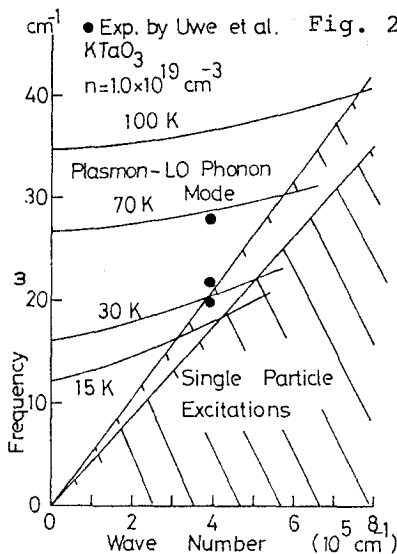
この節では、強誘電的半導体のソフトLOフォノン(L-モード)によるラマン散乱を議論する。平均バンドエネルギーギャップ E_g が、約2eVとせよいIV-VI族系半導体の可視光レーザー線を使ったラマン散乱実験では、表反効果のため散乱効率が、非常に悪くなり、この系で、ソフトL-モードの観測を試みる事は、得策でない。一方、ペロブスカイト型結晶では、 E_g が、約4eVと広く、可視光に対し透明である。又多量の不純物モーターとして、キャリアをつくっても、ほぼ透明であり、高い散乱効率が、期待できる。

現在まで、 $KTaO_3$, $SrTeO_3$ では、ソフトLOフォノンが、ラマン分光法によって、詳しく研究された。電場印加によって、高温相におけるソフト化の様子⁶⁾や、一軸性ストレス誘起の構造相転移が、調べられた。⁷⁾

我々の以下の議論や計算は、 $n-KTaO_3$ に限るが、観測の立場をはなれるなら、 $n-SrTeO_3$, $PbTe-SnTe-GeTe$ 系でも、類似の現象が起る物理条件が、整っていると言、てよい。

最近、Uwe等²⁾は、高いキャリア濃度($10^{18} \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)の $n-KTaO_3$ の低温電流磁気効果の測定を行って、バンド計算⁸⁾から予測された様に、伝導帯の底が、 Γ 点にあって、2種類の電子(重い有効質量 m_h^* と軽い有効質量 m_l^*)が、存在する事を、実験を矛盾なく説明できる事を示し、フェルミ面の形状を決めた。次に、 Ar^+ レーザー線(5145 \AA , 4880 \AA)を使用して、低温、低振動数域のラマン散乱実験を行った。³⁾ 彼等は、(Ca, Sr)を添加した

試料でのみ現われ、強く温度変化するラマン線を見出し、それをL-モードによるものと同定した。しかし、局所的誘電率数を使って得られる振動数 ω (式(3))とは、振動数、温度変化において、



著しい不一致が見られた。これは非局所効果(有限の波数 q)を含めたモードの分散や、電子個別励起との相互作用によるL-モードのランダウ減衰の重要性を示唆しているものと思われる。

Fig. 2は、フォノンスペクトル強度

$$J(q, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} D_{aa}(q, \omega), \quad (6)$$

のピーク位置から決めたL-モードの分散とUwe等の実験点を100, 70, 30, 15°Kに対し描いた。斜線をほこした領域は、個別励起のそれを示した。実験点の波数は、 4880 \AA レーザー線の直角散乱条件に対応する。

Fig.2の実験点と計算されたL-モード振動数との良い一致から、(Uwe等は、 $\beta \rightarrow 0$ の振動数と実験を比較したことに注意)、n-K TaO₃で、観測されたラマン線が、L-モードによると見なせる。

しかし、フォノンラマン散乱が、禁止されている高温立方相で、なぜ、そんなに強いラマン線が、得られるか?という、新しい疑問が生ずる。

我々は、ラマン散乱機構として、フォノンと結合した“電子密度ゆらぎ”による反磁性的光散乱を仮定する。実験との対応も考え、2種類の電子の存在と、各バンド内電子-LOフォノン相互作用、電子間クーロン相互作用を考慮し、電子密度ゆらぎの相関関数から、揺動-散逸定理に基づいて、微分散乱効率を導いた。この際、次の遅延グリーン関数を計算した。

$$\Gamma_{ij}(k, k'; t) = -\frac{\hbar}{i} \theta(t) \langle [C_{k+g_i}^+(t) C_{k_i}(t), C_{k'+g_j}^+ C_{k'j}] \rangle. \quad (7)$$

$\Gamma_{ij}(k, k'; t)$ の運動方程式は、そこに現われる高次グリーン関数のFig.3のダイヤグラムに対応するRPA的切断を行うことにより解ける。Fig.3の下部に、励起された電子-正孔対間に働く、有効クーロン相互作用が、 $\text{---} \circ \text{---} \circ \text{---}$ によって描いてあり、次節で、問題とする超伝導状態を引き起す、有効クーロン相互作用に対応する。

得られた微分散乱効率は、次式の様になる。

$$\frac{1}{\Phi_0} \frac{d^2 \Phi}{d\omega_s d\omega_i} = \frac{\omega_s}{\omega_i} \frac{\hbar}{\pi} [n(\omega) + 1] \left(\frac{e^2}{\pi \epsilon_0 c^2} \right)^2 \times \frac{g^2}{g_{TF}^2} N_e(E_F) [I_s(q, \omega) + I_c(q, \omega)]. \quad (8)$$

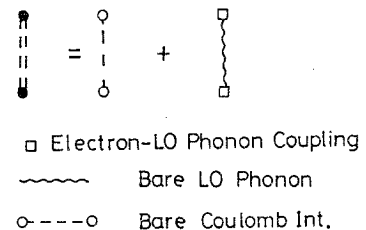
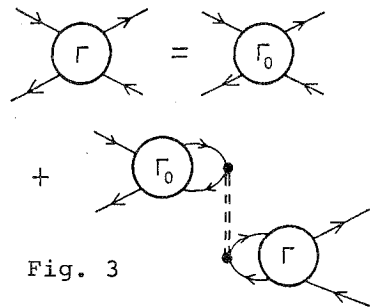
ここで、 ω_s, ω_i は入射、散乱光の振動数、 $n(\omega)$: Bose-Einstein分布関数、 $g_{TF}, N_e(E_F)$ は、軽い電子のThomas-Fermi波数とフェルミ準位での軽い電子の状態密度(DOS)である。また形状関数 $I_c(q, \omega)$ は、

$$I_s(q, \omega) = -\frac{4\pi e^2}{g^2 \epsilon_{\infty}} \text{Im} [\chi_L(q, \omega) + R^2 \chi_h(q, \omega)], \quad (9a)$$

$$I_c(q, \omega) = -\text{Im} \left\{ \frac{G^*(q, \omega - i\eta) \cdot G(q, \omega + i\eta)}{\epsilon_T(q, \omega)} \right\}, \quad (9b)$$

ここで

$$G(q, \omega) = \frac{4\pi e^2}{g^2 \epsilon_{\infty}} [\chi_L(q, \omega) + R \chi_h(q, \omega)]. \quad (10)$$



全誘電関数 $\epsilon_T(\omega)$ は、

$$\epsilon_T(\omega) = \tilde{\epsilon}_\infty \frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}{\omega_L^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} + \frac{4\pi e^2}{g^2} [\chi_L(\omega) + \chi_h(\omega)]. \quad (11)$$

R は、質量比 $R = m_l^*/m_h^*$, $\chi_i(\omega)$ は、 i 番目のバンドの電子感受率であり、 $\tilde{\epsilon}_\infty = \epsilon_\infty \prod_{i=2}^n (\omega_{li}^2 / \omega_{hi}^2)$ である。

Fig. 4

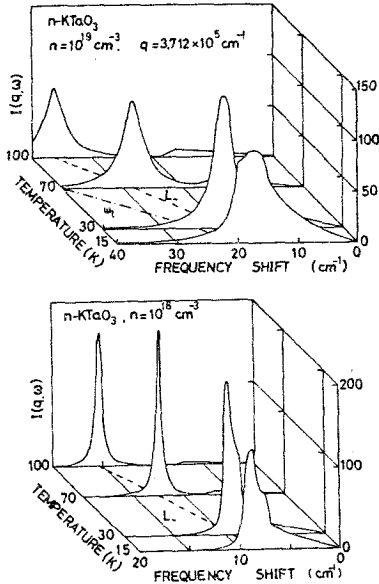


Fig. 4 に、式(9)~(11)に従って、スペクトル形状関数 $I(\omega) = I_s(\omega) + I_c(\omega)$ を温度、100, 70, 30, 15 °K に対し示した。数値パラメータは、キャリア数 $n = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 10^{18} cm^{-3} を使用し、 $m_l^* = 0.55 m_0$, $R = 0.69$ を仮定した。 ω_L , ω_L は、ラマン散乱データ⁶⁾ を使った。又 $\epsilon(\omega)$ には、Lindhard の表式を用いた。図の上部に描いた様に、 ω_L のソフト化と伴い、L-モード(ピク位置)も不安定化している。Fig. 2 の分散の温度変化から、30, 15 °K のL-モードは、電子個別励起領域に入るか、ラマンスペクトルもそれを受けて、幅が広がり、L-モードが、ランダウ減衰していることがわかる。 10^{18} cm^{-3} の場合の方が、ソフトピークの温度変化が、極めて緩慢であり、実験事実と傾向は一致する。しかし、キャリアの不純物、欠陥等との衝突による緩和時間や、電子分布への温度効果を考慮していないので、定量的比較をすることはできない。

Fig. 5 に、積分散乱強度を温度の関数として描いた。 S_s , S_c は、 I_s , I_c に対応する強度であり、 S_T は、 $(n(\omega)+1)I(\omega)$ を振動数にわたって、積分した全積分散乱強度である。結果は、 10^{19} cm^{-3} のスペクトルについては、約 $(6 \sim 8) \times 10^{-8}$ と一定であり、 10^{18} cm^{-3} では、低温で強い減少が見られる。

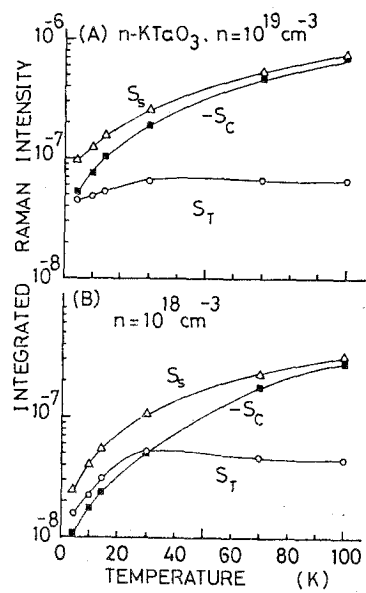
Fig. 5

オーダー 10^8 の積分散乱強度は、他のフォノン散乱や、単なる電子気体の密度ゆらぎ散乱と比較して、数けたも大きい。その原因は、次の理由による。

(8) 式から、1種類のキャリアの低振動数領域の微分散乱効率

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_s d\omega_s} \propto \left(\frac{\omega_L}{\omega_L}\right)^4 \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon_T(\omega, \omega)} \right], \quad (12)$$

となる。その結果、



T_c ちかくでは、電子気体の動的構造因子を与える $-Im[1/\epsilon_T(q, \omega)]$ が、 $(\omega_e/\omega_c)^4$ だけ強められ、非常に大きな値になる。しかし現実の計算では、 T_0 フォノン振動数の幅 Γ が、 ω_c と入れ替わって、 $(\omega_e/\Gamma)^4$ が、その因子となる。いづれにしても、 $n\text{-KTaO}_3$ の T_c ($\approx 0^\circ\text{K}$) ちかくの“電子密度ゆらぎ”による反磁性的散乱は、 L_0 フォノンとの結合によって、その強度が、強められ、個別領域に共鳴的に存在する遮蔽された L_0 フォノンのソフト化の様子を、はっきりととらえることができた。

54. 超伝導機構について.

Bardeen - Cooper - Schrieffer の超伝導理論⁹⁾ では、 T_s は

$$T_s = 1.134 T_D \exp[-1/N(0)\bar{V}], \quad (13)$$

と表わされる。 T_D は、Debye 温度、 $N(0)$ 、 \bar{V} は、夫々フェルミ面附近の状態密度、引力的電子間相互作用である。従って、大きな状態密度が、強い \bar{V} のいづれか、もしくは、その両方があれば、高い T_s を達成できる。自由電子近似では、 $N(0) \sim n^{2/3}$ から、半導体の状態密度は、金属の約 $1/100$ である。それ故、半導体系に特有な強い谷間間電子 - フォノン相互作用を介する \bar{V} に着目した理論が、提案され、定性的に、Fig. 1 の T_s のキャリア数依存性を説明した。しかし、 $n\text{-SrTiO}_3$ の詳しいバンド計算⁸⁾ と実験²⁾ は、谷間間電子 - フォノン相互作用を主とする超伝導機構を否定した。

最近 Takada¹⁰⁾ は、Kirzhnits 等¹¹⁾ の誘電応答形式によるギャップ方程式の数値的解法を試み、 $n\text{-SrTiO}_3$ に応用して、電子 - L_0 フォノン相互作用によって、 T_s のキャリア数依存性を説明した。

我々は、Takada の数値計算結果と前節までの遮蔽されたソフト L_0 フォノンの振舞に注意して、複雑な数値計算を経ることなく、強誘電的半導体の T_s を系統的にひきだせる理論をつくりたい。以下の議論は、 $n\text{-SrTiO}_3$ に限る。

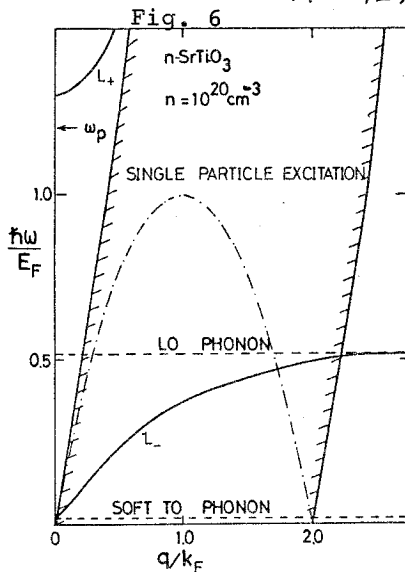
Takada は¹⁰⁾ $E_F \leq k_B T_D$ の場合のギャップ関数 $\Delta(\omega)$ の方程式と T_s の表式をもとめた：

$$k_B T_s = 1.134 E_F \exp[1/\lambda], \quad (14)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_0} + \int_{-\omega_F}^{\omega_F} \frac{d\omega}{2|\omega|} \left[\frac{\Delta(\omega) K(0, \omega)}{\Delta(0) \lambda_0} - \Theta(\omega_F - |\omega|) \right],$$

$$\frac{\Delta(\omega) K(\omega, 0)}{\Delta(0) \lambda_0} - \int_{-\omega_F}^{\omega_F} \frac{d\omega'}{2|\omega'| \Delta(0)} \left[\frac{K(\omega, \omega')}{\lambda_0} - \frac{K(\omega, 0) K(0, \omega')}{\lambda_0} \right]. \quad (15)$$

$$\text{ここで } \lambda_0 = K(0, 0), \quad k\omega_F = E_F,$$



積分核 $K(\omega, \omega')$ は、(11) 式の $\epsilon_T(q, \omega)$ に
よって遮蔽された電子間クーロン相互
作用の寄与を含み、具体的には、

$$K(\omega, \omega') = \frac{8\pi^2}{8k^2} \int_{|k-k'|}^{k+k'} g dg \cdot \frac{4\pi e^2}{g^2 \epsilon_{\infty}}$$

$$\times \left[1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{-\text{Im}[\epsilon_T(q, \Omega)]}{\Omega + |\omega| + |\omega'|} d\Omega \right], \quad (16)$$

と表わせる。 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} = \hbar\omega + E_F$ である。

$-\text{Im}(1/\epsilon_T(q, \omega))$ のピーク位置から、
 $n = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の SrTiO_3 の L_+ , L_- モード

の分散を、電子個別領域も含め Fig. 6 に書いた。(16) 式の積分に主
に寄与するのは、この 2 つのモードである。Fig. 7 に、(16) 式から計
算された $K(0, \omega)$ を広いエネルギー範囲にわたって示した。 ω_L に関
係する構造とともに、 ω_+ をピークとする形が、得られた。

我々は、Fig. 7 に示した様な $K(0, \omega)$ を使用した数値計算を実行
することなく、モデル積分核から、(16) 式を解く。このため $4\pi e^2/g^2$
 $\times \epsilon_T(q, \omega)$ を書き変え、

$$\frac{4\pi e^2}{g^2 \epsilon_T(q, \omega)} = \frac{4\pi e^2}{g^2 \epsilon(q, \omega)} + \frac{\omega_L^2 - \omega^2}{(\epsilon(q, \omega))^2} D_{\text{ph}}(q, \omega), \quad (17)$$

右辺第 1 項は、遮蔽されたクーロン相互作用、第 2 項は、ソフト
 L_0 フォノンを介する有効相互作用である。Fig. 6 の L_- モードの分
散関係から判断して、第 2 項の $\epsilon(q, \omega)$ を全て、静的誘電率 $\epsilon(q) = 1 + 8\pi^2/g^2$ で近似する。その結果、積分核 K は、プラスモンか
らの寄与とソフト L_0 フォノンの部分に分離できる。特に、フェル
ミ面上の $\lambda_0 = K(0, 0)$ は、

$$\lambda_0 = (8\pi^2/8k_F^2) (\omega_L^2/\omega_L^2) \ln \left[1 + \frac{4k_F^2 \omega_L^2}{8\pi^2 \omega_L^2} \right], \quad (18)$$

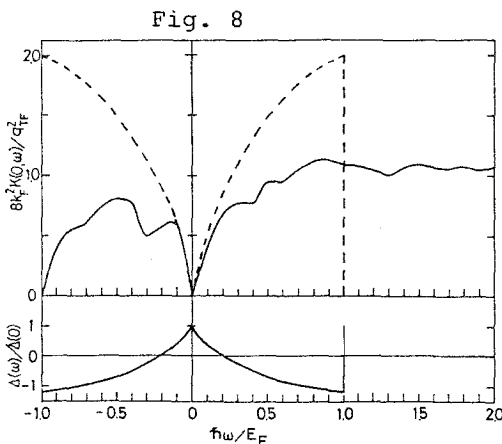


Fig. 8

となり、 T_c ちかくで、非常に小
さくなる。これは、電子間クー
ロン相互作用とソフトフォノン
を介するそれとか、互いに打ち
消すことを意味する。Fig. 8 に、
 $K(0, \omega)$ と (18) 式の有限エネルギー
の値を実線と破線で示した。解
析的解法¹⁰⁾ を使用するため、破
線のモデル積分核は、エネルギー
 E_F で打ち切った。得られた $\Delta(\omega)$ は、
下部に示した。対応する T_S は、
キャリア数の関数として、Fig. 9
に実線で書いてある。破線は、

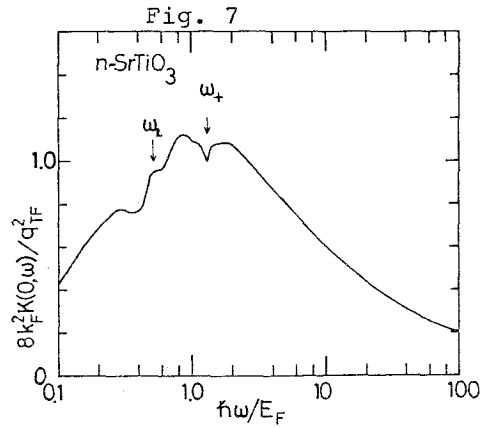


Fig. 7

(17)式の第1項のみからくるプラズモンの寄与を示す。一点鎖線は、Takada¹⁰⁾による結果で、○は、実験点を示す。 10^{18} cm^{-3} までの低濃度域では、プラズモン機構が、支配的であり、それ以上の濃度では、ソフトLOフォノン機構が、 T_S を決定する。Fig. 9に示さなかったが、モデル種分核による計算曲線は、 ϵ_0/ϵ_S に強く依存して変化する。このことは、 ϵ_S の温度変化によって、 T_S が、格子不安定化と関係している事を示唆する。しかし、実験との対応はよくない。

§5. おわりに

本研究は、強誘電的半導体結晶の構造不安定化と超伝導出現の関係を、有極性の電子-LOフォノン相互作用に注目して、検討した。高温立方相のLOフォノンが、結合定数の温度変化によって、不安定化することを示した。更にn-KTaO₃のラマン散乱スペクトルをソフトLOフォノンによるものとして解析した。最後に、このソフトLOフォノンを介する電子間相互作用の超伝導機構をn-SrTiO₃について調べた。 T_S が格子不安定化と共に上昇する傾向は、再現できず、実験との対応が悪く、多くの問題が残る。

最後に、n-KTaO₃に関するラマン散乱のフォレプリントを送っていただいた植寛素氏と、議論をお願いした邑瀬和生教授、小谷章雄助教に感謝致します。

References

1. K. Murase, Proc.15th Int. Conf. Phys. on Semicond., Kyoto, 1980 (ed. by S.Tanaka and Y.Toyozawa) J.Phys.Soc.Jpn.49A,725.
2. F. Kuchar and P. Frankus, Phys. Rev. B16(1977)874, and also H.Uwe, J.Kinoshita, K.Yoshihiro, C.Yamanouchi and T.Sakudo, Phys. Rev. B19(1979)3041.
3. H. Uwe, K.Oka, H.Unoki and T.Sakudo, J.Phys.Soc.Jpn.49A(1980)577, D.Bauerle, D.Wagner, M.Wohlecke, B.Dorner and H. Kraenberger, Z. Physik B38(1980)335.
4. I. Yokota, J.Phys.Soc.Jpn. 16(1961)2075.
5. S. Katayama, to be submitted.
6. P.A.Fleury and J.M.Worlock, Phys.Rev. Lett.,16(1967)665.
7. H.Uwe and Sakudo, Phys.Rev.B13(1976)271, and ibd B15(1977)337.
8. L.F.Mattheiss, Phys.Rev. B6(1972)4718.
9. J.Bardeen, L.N.Cooper and J.R.Schrieffer, Phys.Rev.108(1957)1175.
10. Y.Takada, J.Phys.Soc.Jpn.,45(1978)786, ibd 49(1980)1267.
11. D.A.Kirzhnits, E.G.Maksimov and D.I.Khomskii, J.Low Temp. Phys. 10(1973) 79.

