

強相関電子系としての高温超伝導

東京大学物性研究所 高木 英典

1. はじめに

BednorzとMullerによる高温超伝導体の発見以来、約10年が経過した。この間に、高温超伝導酸化物の基本的な特徴はほぼ明らかになったといえるであろう。特徴が明らかになるにつれて、その理解が一筋縄ではいかないことが共通の認識となってきた。この10年間は、問題の大きさを認識し、機構解明へ向けての具体的問題設定を行うための期間であったと言ってもよいのかもしれない。

長い論争を経てクーパー対の対称性は単純なs波ではないということはほぼ確定し、d波的と言うことに落ちつきつつある。この意味では広い意味で磁気的な機構が有力となってくるが、機構特定に向けてさらに詳細を明らかにする努力が続けられている。磁気的な機構に基づいてストーリーを描くとしても、そもそも高温超伝導体の舞台となる電子系をどうとらえるかで、高温超伝導のストーリーはかなり異なってくる。高温超伝導体はある意味で典型的な強相関金属であるが、その振る舞いはわれわれの知っていた強相関金属とは本質的に異なっているように見える。このため、これまでの金属の理解を支えてきたフェルミ液体としての記述が妥当かどうかをめぐって、激しい議論が展開されている。具体的には電荷とスピンの分離のようなエキゾチックな概念を本当に導入しなければならないのかどうか、電荷のダイナミクスやスピン励起を詳細に調べる努力が理論・実験両面から続けられている。この問題はモット転移のごく近傍に存在する強相関金属が予想以上に多彩な顔をもつことをわれわれに認識させ、より広い立場からモット転移近傍の強相関金属を眺めなおし、その中で高温超伝導を位置づけようとする動きが活発になってきている。

これらの話題の全てをカバーすることは筆者の能力を越えるので、ここではこの分野に必ずしもなじみのない読者も念頭に置いて、強相関電子系としての高温超伝導体の特異性に焦点を絞って話を進め、そのおもしろさを知る一助としたい。

2. 高温超伝導体におけるモット転移へのアプローチ

サイトあたり1個の伝導電子を含む系では、電子間のクーロン反発 U がバンド幅 W と比べて大きいとき、電子は互いに避け合って局在してしまう。われわれはこれをモット絶縁体と呼んでいる。局在性の強いd電子が主役を担う遷移金属化合物、とくに3d遷移金属酸化物や硫化物には、多くのモット絶縁体の存在が知られている。圧力の印加や化学的置換操作によって、これらモット絶縁体のバンド幅やキャリア数を制御してやると、金属-絶縁体転移-モット転移-を起こして遍歴的な金属になってしまうことがある。現実の物質でバンド幅制御型のモット絶縁体-金属転移が起こっていると考えられている例として、古くから知られている V_2O_3 や $NiS_{2-x}Se_x$ を挙げることができる。一方、フィリング制御型の代表例として、 $La_{1-x}Sr_xTiO_3$ や $La_{1-x}Sr_xVO_3$ 等のペロブスカイト型化合物を挙げることができる。[1]

さて、強相関電子系として眺めたときの高温超伝導体の異常性として、最も強く強調されていることの特徴のひとつは、金属側からモット絶縁体に近づいたときのアプローチである。モット転移の近傍の金属相ではバンド幅やキャリア数を変えて転移に近づいていくとき、系がフェルミ液体である限りLuttinger総和則によってキャリア数は一定に保たれるが、有効質量が発散的に増大することによって金属-絶縁体転移が生じる、と従来は考えられてきた。[2] 実際、これは電子比熱係数 γ の金属-絶縁体転移へ向けての増大としていくつかの遷移金属酸化物の実験データに見てとることができる。図1はその代表例として、バンド幅制御型の $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ およびフィリング制御型の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の電子比熱係数 γ の実験データを示したものである。[3,4] $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ は、反強磁性絶縁体 NiS_2 に対するSe置換によってバンド幅を連続に変え、 $\text{Se } x=0.5$ 程度で金属-絶縁体転移を起こす系である。常磁性金属である NiSe_2 から、絶縁体側へ向けての変化を見ると、確かに $x=1.0$ までモット転移に向けて電子比熱係数 γ が増大していく様子がうかがえる。 $x=0.5$ 付近の金属-絶縁体転移で電子比熱係数 γ の発散が起こらず、 $x=1.0$ 以下で電子比熱係数 γ が転移へ向けて減少していくのは系が反強磁性金属になってしまうからである。一方、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ は SrTiO_3 の空の3dバンドに、La置換に伴って電子が導入され、ちょうど3dバンドにTi当たり一個だけ伝導電子が入る LaTiO_3 でモット絶縁体に転移する系である。有効質量が一定ならば、電子比熱係数 γ は電子の数 $n^{1/3}$ でスケールされるが、モット転移近傍で電子比熱係数 γ はこれよりはるかに鋭く立ち上がり、転移に向けて伝導電子の有効質量の増大が起こっていることを図1は明確に示している。

高温超伝導体は、分類学上はフィリング制御型として、上の物質群と同じ範疇にはいることになる。代表的な物質である $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ は、母体である La_2CuO_4 は銅の形式価数がちょうど2+となっており、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道に1個だけ電子が入ったモット絶縁体である。より厳密に言えば、酸素の2p軌道が分裂したモット・ハバードギャップの中に顔を出す電荷移動型絶縁体である。よく知られているようにSr置換に伴って、 CuO_2 面内の電子が取り去られ、金属絶縁体転移が生じる。通常バンド絶縁体になぞらえて、取り去った電子の数は正孔濃度 p と呼ばれているが、あくまでもドーピングの相手は強相関絶縁体であるから物理的にはきちんと区別して考えねばならない。金属として眺めたときの銅当たりの伝導電子数は $1-x$ である。金属絶縁体転移に伴って、超伝導が出現し、正孔濃度の関数として、Cu当たり0.15-0.2程度で転移温度が最大値をとる。それ以上では転移温度が減少し、ついには超伝導は消失してしまう。転移温度が最大値をとる正孔濃度は、超伝導最適組成と呼ばれ、それ以下および以上の正孔濃度組成領域はそれぞれアンダードーピング領域、オーバードーピング領域と呼ばれている。(図2) [5]

図3は、Sr濃度すなわちドーピングした正孔濃度の関数として、電子比熱係数をプロットしたものである。[6] $x>0.2$ のオーバードーピング領域では、転移へ向けて若干の増加を示すが、転移にまさに隣接した $x=0.2$ 以下の超伝導最適組成からアンダードーピング領域にかけては、金属-絶縁体転移へ向けて、大きな増大を示すどころか減少の傾向を示している。現在注目している金属組成領域では $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ に見られたような長距離の反強磁性秩序が生じているわけではない。にもかかわらず、有効質量の転移へ向けての増大を示す痕跡が見あたらないのである。ここに、高温超伝導体のモット転移へのアプローチの異常性が顕著に現れている。

3. 電荷のダイナミクスから見た高温超伝導体-高温超伝導体は非フェルミ液体か？

転移へのアプローチばかりではなく、金属として高温超伝導体の示す諸性質はわれわれに多くの難問を投げかけてくる。特に、フェルミ液体性と密接に関係した諸性質が、われわれの知る強相関金属のそれと本質的に違っているように見えることが最大の問題である。ここでは電荷のダイナミクスから眺めた諸問題を紹介したい。

最も簡単に測定でき、かつ端的に異常を示す物理量は電気抵抗であろう。強相関遷移金属化合物では電気抵抗において、たとえばsバンド金属と比べると、広い意味での電子-電子散乱の寄与が大きいと、低温で T^2 項が支配的になっているのを容易に見いだすことができる。電気抵抗の T^2 項は、フェルミ液体の最も重要な特徴である ω^2 に比例する準粒子の寿命と密接に関連している。ところが高温超伝導体の電気抵抗の温度依存性は、超伝導最適組成付近で幅広い温度領域にわたって温度 T に比例した振る舞いを示すことが知られており、低温側でも転移温度直上まで温度 T に比例した振る舞いが続く。(図4)たとえば、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ は転移温度が10Kと比較的低いが、それでも10K近くまで T^2 的な振る舞いが出現する兆候はない。[7] これが $T=0$ まで続くのだとすれば、フェルミ液体的な立場は怪しくなってくる。あくまでもフェルミ液体的な立場を貫いても完全に逃げ道が塞がれているわけではない。もっと低温に T^2 的な振る舞いが隠れていると考えることになる。

(もちろんなぜこんなに低温まで見えないのかには答えねばならないが) 現在、超強磁場中で超伝導を抑え、より低温の振る舞いを調べようとの試みが進んでいる。

電気抵抗の問題に密接に関連したプローブは光スペクトルである。光伝導度スペクトルの低エネルギー領域に現れる伝導電子の寄与は通常のDrude型の周波数依存性を示さない。拡張Drude公式に基づいて、電子の散乱の周波数依存性をあらわに取り入れると、散乱 $1/\tau \propto \omega$ であり、電気抵抗と同様、フェルミ液体的な立場と矛盾しているように見える。しかしながら、この議論には実験で観測しているよりもっと低エネルギーにフェルミ液体的な振る舞いが隠れているのではとの批判もあり、また実験的に光学伝導度スペクトルに現れる応答のどこまでが伝導電子の寄与であるかとの問題が残っている。[8]

もう一つの異常性が顕在化している物理量はホール効果である。系がフェルミ液体と考えるならば、Cu当たり1-p個の伝導電子が存在し、Luttinger 総和則によって、この数は保存されるはずである。事実銅酸化物以外の強相関金属では、ホール効果はほとんど温度に依存せず、サイト当たり約1個のオーダーの伝導電子が存在するとして矛盾のないホール効果が観測される。[9] 高温超伝導体のホール効果は正でかつ非常に大きく、キャリアの数の反映と考えるならば、低温での値はドーピングした正孔の量 p でスケールされる。単純に考えるならば高温超伝導体ではフェルミ液体に成立するLuttinger 総和則が破れ、 $1-x$ 個の電子を含む大きなフェルミ面の代わりに、あたかも小さな正孔のフェルミ面が生じているように見えることになる。この立場に立つならば、金属-絶縁体転移は有効質量の発散的増大ではなく、キャリア(正孔)の数がゼロに近づくことで生じることになる。[10]

実はホール効果には、よく知られた異常がもうひとつ現れている。ホール効果が強く温度依存することである。その温度依存性は超伝導最適組成付近では $1/T$ に近いことが知られている。この振る舞いもわれわれが知る強相関金属とは対照的である。最近、伝導電子の散乱には本質的に異なった2種類の散乱過程が存在すると考えれば、その温度依存性が理解できるとの主張がなされている。[11] その実験的根拠は、単一バンドを仮定した場合、フェルミ面に沿った方向の散乱だけに支配されるホール角 $\cot \theta_H$ が、様々な試料について常にほぼ T^2 に比例していることである。(図5) 電気抵抗を支配するフェルミ面に垂直な方向散乱はもちろん温度 T に比例する。したがって、この二つの散乱過程が本質的に異なっているという(フェルミ液体にはない)エキゾチックな仮定をすれば、ホール効果の強い温度依存性は二つの散乱時間の組合せとして生じ、異常な輸送現象が統一的に理解できるというのである。この解釈はホール角 $\cot \theta_H$ の実験をもとに主張されたが、最近の磁気抵抗[12, 13]や光学周波数でのホール効果の実験[14]もこれを支持しているように見える。一方で、注意しなければならないのは、この解釈が正しいとするならば、ホール効果の大きさは決してキャリアの数の反映ではあり得ず、少なくともホール効果の解釈に関する限り、小さなフェルミ面を考える必要はなくなる。

4. 異常金属相の形成と反強磁性スピン相関

これまで述べてきた様々な異常は、最近では「異常金属相」というキーワードで表現されている。よく知られているように、二次元 CuO_2 平面を特徴づける最も重要な励起の一つは $J \sim 1000\text{K}$ のオーダーで二次元に反強磁性的に強く結合したCuスピンの励起である。[15] 異常金属相の出現はその解釈は別にして、二次元反強磁性スピン相関と密接に関わっているようにみえる。最近 $J \sim 1000\text{K}$ に匹敵する高温まで物性測定が盛んに行われるようになってきた。その結果、電荷のダイナミックスに現れる異常性と反強磁性的に強く相互作用したCuスピンの励起との対応関係が徐々に明らかになってきた。例えば、ホール効果は高温では通常金属的な振る舞いへとクロスオーバーしていくことが見いだされた。すなわち、十分高温ではホール効果は温度に依存せずCu当たり $1-x$ 個の伝導電子数と矛盾しない値を示す。このクロスオーバーの温度は静的帯磁率が低温に向かって顕著な減少を示し始める温度 -強い反強磁性相関の出現 -と非常によく相関しているように見える。(図6) [16, 17]

一方、アンダードープ領域では、ある特徴的な温度以下でスピン励起にギャップが生じることが $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 等でNMRや中性子散乱において観測され、何らかのスピン-重項的なものが形成されるのではと考えられている。この減少は「スピンギャップ」と一般に呼ばれている。[15] このスピンギャップの出現は電気抵抗やホール効果の温度依存性にはっきりとした形で現れ、異常な温度依存性と反強磁性スピン励起が密接に関係していることを示している。さらに重要なことは、最近の非常に精密な比熱測定の結果の解析によれば、伝導電子のエントロピーが、図7に示すように、スピンギャップ的なものが顔を出す特徴的な温度以下で失われているように見える。[18] これは、まさにモット転移近傍での電子比熱係数の異常な振る舞いが、スピンギャップ形成と密接に関連していることを示しているように見える。

5. おわりに

この10年間の進展によって、高温超伝導体に内包された特異性がかなり明確になってきた。これまでの実験データの集積は、少なくともごく単純なフェルミ液体論に基づいた系の記述が不十分であることを強く示唆している。エキゾチックな理論を展開する理論家から見れば、フェルミ液体論の破綻は自明のことに見えるかもしれない。一方で、実験家の立場から見れば、特異なフェルミ液体の立場を完全に否定するほどには、まだ実験が詰められておらず、曖昧な点が数多く残されているように見える。しかし、電荷・スピンそれぞれの自由度に関する特徴はかなり明確になってきた。最初に述べたように、それぞれの自由度だけを独立に眺めていたのでは、最終的な答えに到達できないことは明らかである。全体を統一的に眺める視点がますます重要になってきたことを強調して、稿を閉じたい。

6. 参考文献 (レビュー的なものを優先した。原著論文はレビュー中の文献を参照されたい。)

- [1] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, (Taylor & Francis, 1990).
- [2] W. F. Brinkman and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* 2, 4302 (1970b).
- [3] S. Miyasaka and H. Takagi, preprint.
- [4] Y. Tokura, Y. Taguchi, Y. Okada, Y. Fujishima, T. Arima, K. Kumagai and Y. Iye, *Phys. Rev. Lett.* 70, 2126 (1993).
- [5] Y. Iye, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990).

- [6] J. W. Loram, K. A. Mirza, W. Y. Liang and J. Osborne, *Physica* 162-164C, 498 (1989)
- [7] B. Batlogg, H. Takagi, H. L. Kao and J. Kwo, in *Electronic Properties of High-Tc Superconductors*, edited by H. Kuzmany, M. Mchring and J. Fisk (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1993).
- [8] D. B. Tanner and T. Timusk, in *Physical Properties of High Temperature Superconductors III*, edited by D. M. Ginsberg (World Scientific, Singapore, 1990).
- [9] H. Takagi, in *Spectroscopy of Mott Insulator and Correlated Metals*, edited by A. Fujimori and Y. Tokura (Springer, 1994)
- [10] 固体物理 25, No.10 (1990) 特集「高温超伝導」
- [11] T. R. Chien, Z. Z. Wang and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* 67, 2088 (1991).
- [12] J. M. Harris, Y. F. Yan, P. Matl and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* 52, R751 (1995).
- [13] T. Kimura, S. Miyasaka, H. Takagi, K. Tamasaku, H. Eisaki, S. Uchida, M. Hiroi, M. Sera and N. Kobayasi, *Phys. Rev. B* 53, 8733 (1996)
- [14] S. G. Kaplan, S. Wu, H.-T. S. Lihn, H. D. Drew, Q. Li, D. B. Fenner, J. M. Phillips and S. Y. Hou, *Phys. Rev. Lett.* 76, 696 (1996).
- [15] J. Rossat-Mignod, L. P. Regnault, M. J. Jurgens, P. Burlet, J. Y. Henry and G. Lapertot, in *Dynamics of Magnetic Fluctuations in High-Tc Materials*, edited by G. Reiter, P. Horsh and G. Psaltakis (Plenum, New York, 1990).
- [16] T. Nishikawa, J. Takeda and M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 2568 (1993).
- [17] H. Y. Hwang, B. Batlogg, H. Takagi, H. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck, Jr., *Phys. Rev. Lett.* 72, 2636 (1994).
- [18] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper and W. Y. Liang, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1740 (1993).

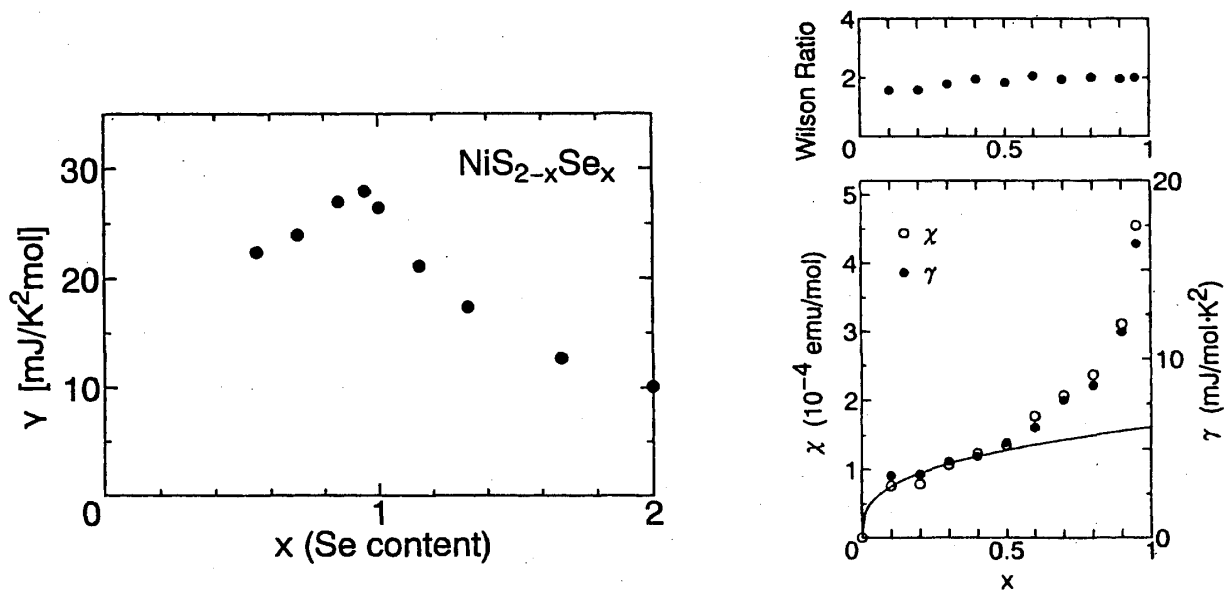


FIG. 3. The filling (x) dependence of the T linear coefficient of low-temperature specific heat (γ , closed circles) and nearly temperature-independent spin susceptibility (χ) at 300 K (open circles). In the upper part, the Wilson ratio, χ/γ normalized by $3\mu_B/\pi^2k_B$, is plotted vs x .

図1 バンド幅制御型の $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ およびフィリング制御型の $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ の電子比熱係数 γ の組成依存性。(文献3、4)

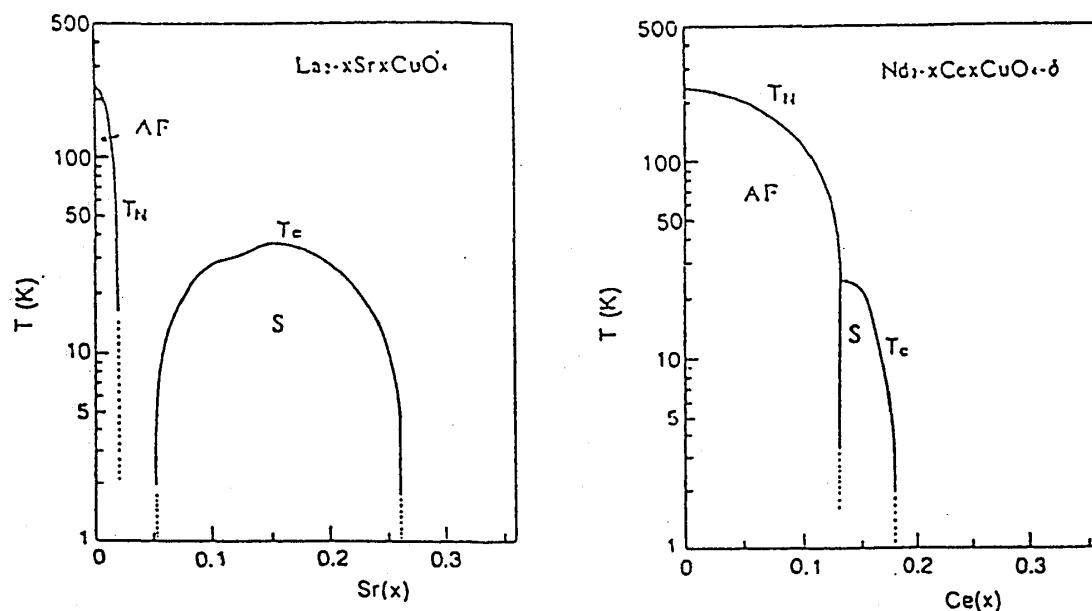


Fig. 2: Phase diagram of the hole-doped system, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (T-phase), and the electron-doped system $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (T'-phase). (after Takagi *et al.*, Ref. 72.)

図2 高温超伝導酸化物の電子相図。

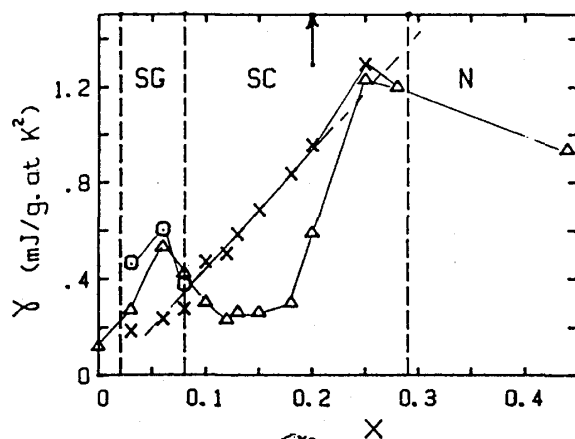


FIGURE 2
 γ vs x . for $x \leq 0.08$ $\Delta, \gamma(2\text{K})$; $\circ, \gamma(8\text{K})$; $\times, \gamma(40\text{K})$
 for $x \geq 0.1$ $\Delta, \gamma(0)$; $\times, \gamma_n$

図3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の電子比熱係数 γ の組成依存性。(文献6)

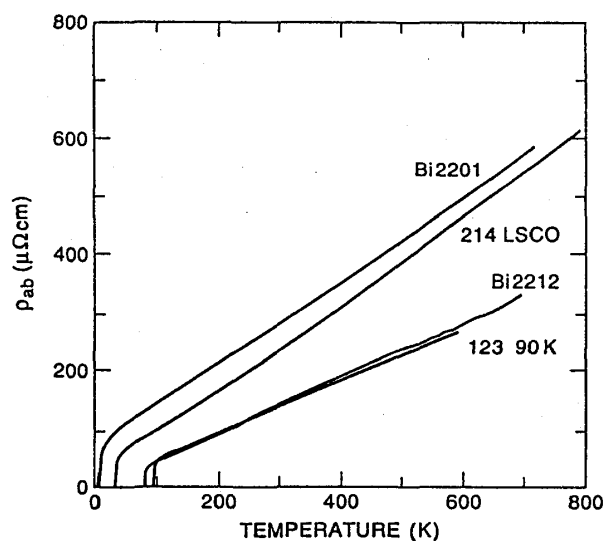


Fig. 1 Temperature dependence of the in-plane resistivity ρ_{ab} measured on crystals of various cuprate superconductors.

図4 高温超伝導体の面内電気抵抗率の温度依存性。(文献7)

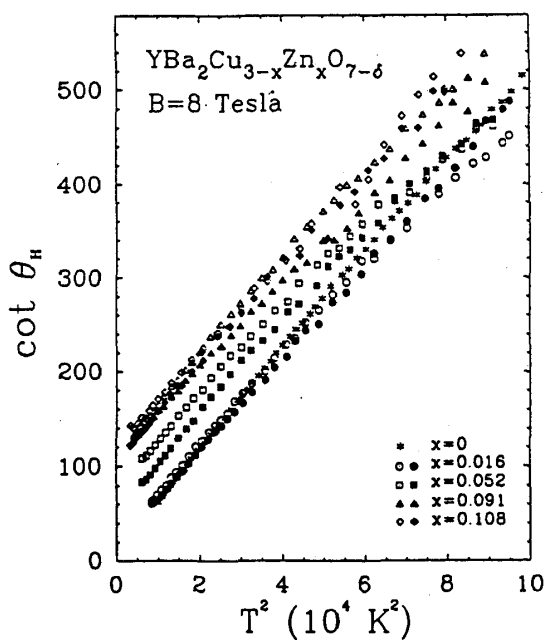


FIG. 2. Temperature dependence of the Hall angle shown as $\cot\theta_H$ vs T^2 for a series of Zn-doped YBCO crystals. $\cot\theta_H$ is computed from ρ_{xy} and ρ_{xx} measured on the same crystal. A fit by $\cot\theta_H = \alpha T^2 + \beta x$ gives $\alpha = 5.11 \times 10^{-3}$.

図5 $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_7$ のホール角の温度依存性。(文献11)

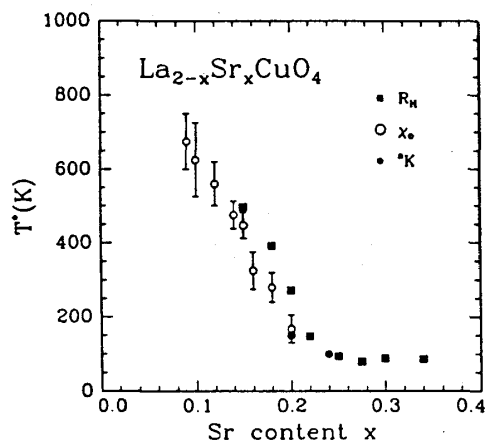


FIG. 3. The characteristic (peak or crossover) temperature T^* derived from R_H , χ , and Knight shift vs Sr content x . χ data are from Ref. [20]. Knight shift data are from Ref. [21].

図6 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ におけるホール係数および静的帯磁率の温度依存性に現れるクロスオーバー温度。(文献17)

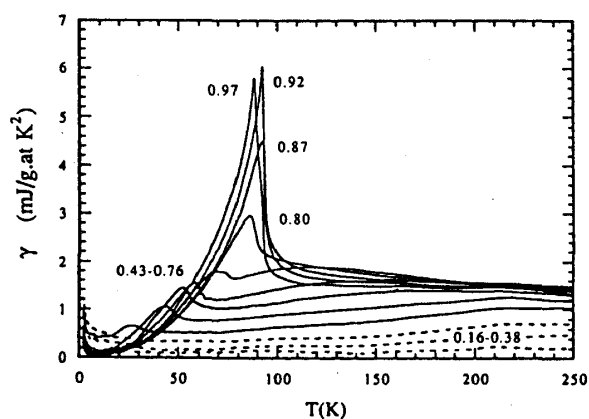


FIG. 4. Electronic specific heat coefficient $\gamma(x, T)$ vs T for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ relative to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Values of x are 0.16, 0.29, 0.38, 0.43, 0.48, 0.57, 0.67, 0.76, 0.80, 0.87, 0.92, and 0.97.

図7 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-y}$ の電子比熱係数 γ の温度依存性。転移温度以上で、減少を示すのはスピンギャップの顕著に見え始める温度に対応している。(文献18)