

銅酸化物系における超伝導機構と磁性

東大理 上村 洸

本講演では、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系を例にとって、その電子状態、超伝導の起る機構、 T_c の x 依存性に関する計算結果、超伝導状態と磁性との相関、常伝導相におけるホール効果等について述べる。

以下にその要点を箇条書きの形式で纏める。

(1) 電子状態

電子相関を考慮したクラスター計算¹と通常の LDF バンド計算の結果を用いて^{2,3}、強い電子相関が存在するもとの La 系の多電子状態を考察する。

上記の計算結果をもとに、Sr をドーブした時のホールの存在する状態は、 $\text{Cu}^{3+}((3d)^8)$ の lowest unoccupied level か、 0^- の lowest unoccupied level のいずれかであると結論される (Fig.1)。ブリルアン域 Γ 点の状態としては、前者は D_{4h} 群の a_{1g} 状態 ($\text{Cu } 3dx^2-y^2$, $0 \ 2p\sigma$, apical $0 \ 2p_z$ 軌道の混成) に、後者は b_{1g} 状態 ($0 \ 2p\sigma$ と $\text{Cu } 3dx^2-y^2$ の混成) に属し、前者ではホールのスピンは、フント結合効果のために Cu サイトに局在した $3dx^2-y^2$ ホール (b_{1g} 状態) のスピンと平行に (基底状態は $^3B_{1g}$ 多重項)⁴、後者では非直交性による反強磁性結合のために反平行になる ($^1A_{1g}$ 多重項)。

electron energy

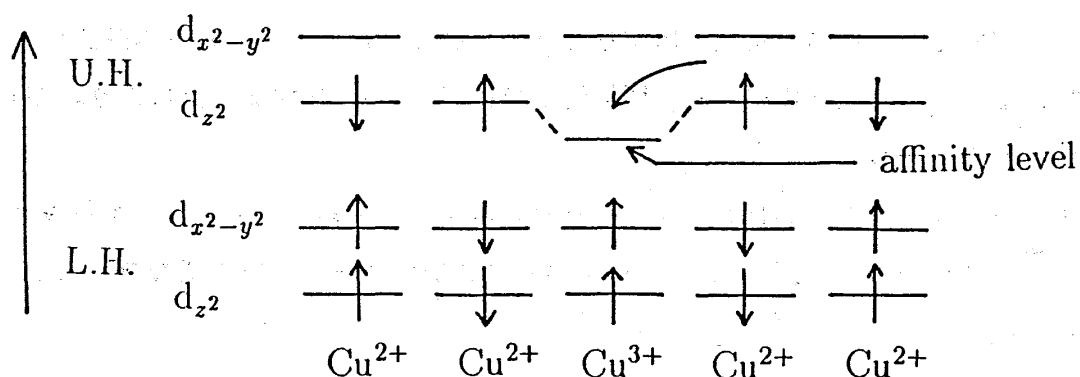


Fig.1. La_2CuO_4 における highest occupied level と Sr をドーブした時のホールの準位 (Cu^{3+} の lowest unoccupied level、ここでは affinity level とよぶ)。U.H., L.H. は upper 及び lower Hubbard band を意味する。

Sr のドーピング濃度を増していく時、CuO₆ における apical O と Cu の距離が縮むために⁵、¹A_{1g} 多重項と ³B_{1g} 多重項の level crossing が起こり、³B_{1g} 多重項が低くなる^{1,6}。この過程で、Cu 3dx²-y² スピンについても、CuO₂ 層間の磁氣的相互作用が消えてネール秩序の反強磁性状態から量子ゆらぎの大きい2次元スピン状態に変化し、その結果 ³B_{1g} 状態の a_{1g} ホールに起因したスピンプォラロンは、結晶内をトランスファー相互作用で動き回ることができるようになる⁴。この状態を記述する有効ハミルトニアンは以下の Kondo 型のハミルトニアンで与えられる。

$$H = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i \quad (J > 0, K > 0) \quad (1)$$

第1項は Cu³⁺ の lowest unoccupied level (Cu 3dz² を主成分とした antibonding band の upper Hubbard band に対応) 上のホール間のトランスファー相互作用、第2項は Cu サイトに局在した dx²-y² スピン S_i, S_j 間の超交換相互作用、第3項は局在スピン S_i と a_{1g} band中のホールのスピン σ_i との間のフント相互作用 (intra-atomic exchange) を表す。

(2) 超伝導の起る機構

(1)式でトランスファー相互作用を零とおいたハミルトニアンを考え、4×4 (=16) サイトをもつ2次元正方格子の系について、対角法により2つのスピンプォラロン間の相互作用をスピンプォラロン間の距離の関数として求めると、Fig. 2 に示された距離依存性を示す。この結果からスピンプォラロン間の相互作用は引力的 (反強磁性的) であると結論される。有限系の結果のため明確ではないが、相互作用が裾をひいていることから、これを無限遠に extend した時に零になる長距離相互作用として解析的表現に fitting をすることにより、相互作用の距離依存性を解析的に表す。

このシミュレーションの結果はスピンプォラロンがクーパー対をつくることを示唆する。この立場にたって Fig. 2 の相互作用を用い以下の BCS 型のギャップ方程式を解くことにより T_c を計算する。

$$\Delta(k, T) = - \sum_q V(k-q) \frac{\Delta(q, T)}{2E(q, T)} \cdot \tanh \frac{E(q, T)}{2k_B T} \quad (2)$$

$$E(k, T) = \sqrt{(\epsilon(k) - \mu)^2 + \Delta(k, T)^2} \quad (3)$$

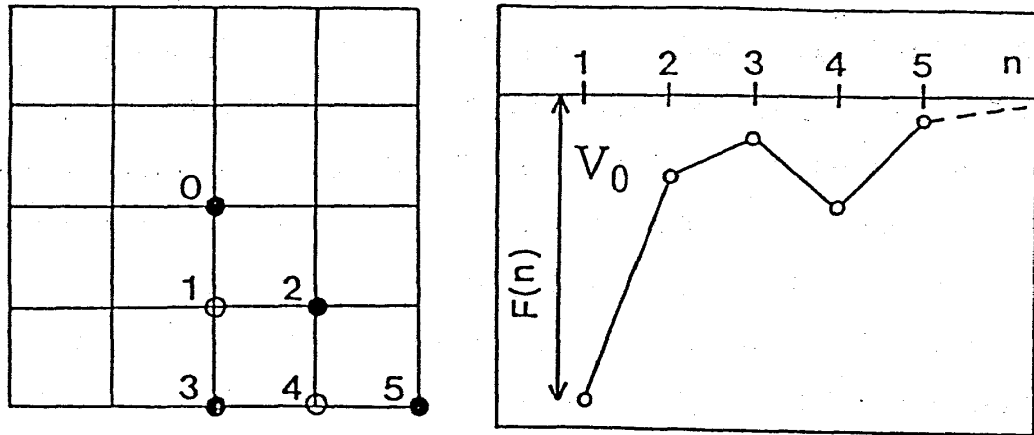


Fig. 2. 2次元正方格子（サイトの番地を含む）と2つのスピンプーロン間の相互作用エネルギーのスピンプーロン間距離依存性。2つのスピンプーロンが最近接距離（異なった部分格子）にきた時のエネルギー V_0 をパラメーターにとる。

(3) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 系における T_c の x 依存性の計算

(2), (3)式を用いて T_c の x 依存性の計算を La 系について行った。その際 Cu dz^2 混成型 a_{1g} upper Hubbard band の dispersion $\epsilon(k)$ の知識が必要となる。 $\epsilon(k)$ は tight binding 近似でフーリエ級数の形に表して、一般に近似的に

$$\begin{aligned} \epsilon(k) = & A\{\cos(k_x a) + \cos(k_y a)\} + B\cos(k_x a)\cos(k_y a) \\ & + C\{\cos(2k_x a) + \cos(2k_y a)\} + D\cos(k_x a)\cos(k_y a)\cos(k_z c) \quad (4) \end{aligned}$$

と表わされる。

そこで local spin density 近似で計算した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の1電子バンド^{2,3}のうち、Cu dz^2 と O 2p の混成軌道に対応するバンドについて、このバンドを Hubbard $U(dz^2)$ だけ [実際には $U(dz^2)$ から電子配置が $3d^9$ から $3d^8$ に変わったことによる軌道エネルギーの変化分を差し引いたもの] エネルギーの高い方へシフトしたものを a_{1g} band (Cu dz^2 の upper Hubbard band) の $\epsilon(k)$ と考え、(4)式のA, B, C, Dをこのバンドが再現できるように決める。その値は $A=179\text{meV}$, $B=-71\text{meV}$, $C=-40\text{meV}$, $D=-22\text{meV}$ である⁴。

この $\varepsilon(k)$ を用い、スピンプォーロン間の相互作用の強さ V_0 (Fig. 2) をパラメータに選んで T_c の x 依存性を計算した結果を Fig. 3 に示す⁷。Fig. 3 では La 系での T_c の最大値 40K が再現できるように、 V_0 を 0.35J に選んだ。またこの領域で可能なクーバー対は s 波の pairing である。d 波のクーバー対は x が 0.5 以上ではじめて T_c の有限の値を与える。また Fig. 3 には Torrance らによる実験結果も示す¹⁰。もし Sr をドーピングしはじめた時、 x が 0.05 まではホールが酸素の vacancy 欠陥などにトラップされて伝導に寄与しない事態が起っているとするならば、理論の結果を 0.05 だけ右へシフトして実験結果と比較することができる。その結果両者の一致が極めて良いことが分かる。

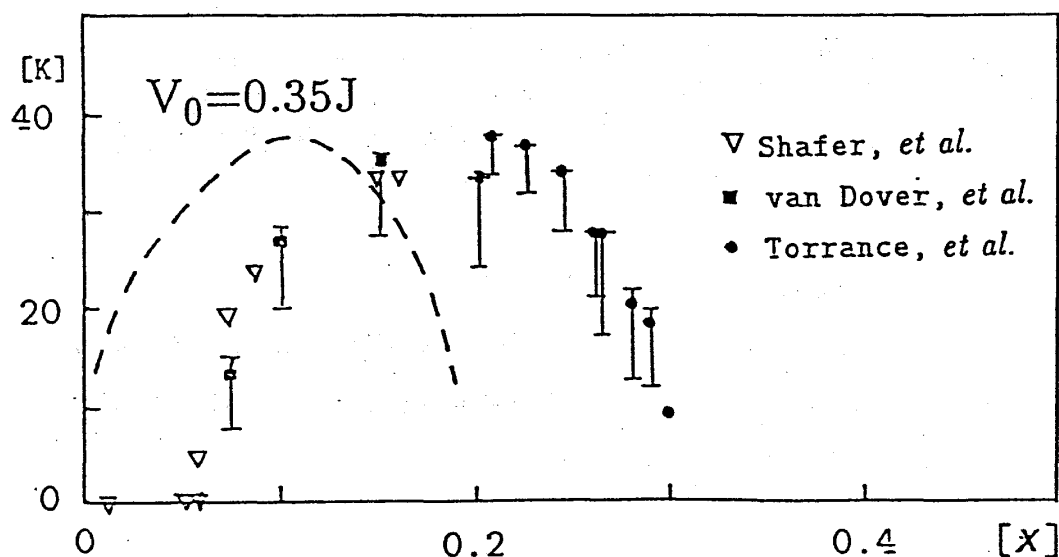


Fig. 3. $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ における T_c の x 依存性。点線は $V_0=0.35\text{J}$ にとった時の計算値。種々の形状の点は実験値。

(4) 超伝導相とスピン相関相との共存

$4 \times 4 = 16$ サイトの 2 次元正方格子について、0、1、2 個のスピンプォーロン（静止状態）が存在するときのスピン相関関数を計算すると、2 個のスピンプォーロンが存在するときのスピン相関の値は、スピンプォーロンの存在するサイト以外ではスピンプォーロンが存在しない時の値にほぼ等しい^{8,9}。このことから $\text{Cu } 3dx^2-y^2$ の局在スピンは、スピンプォーロンの周辺を除いた領域で反強磁性超交換相互作用により、ドーピングをしない 2 次元正方格子系のスピン相関をおおよそ保持していると考えられる。その相関長はスピンプォーロン間の距離の程度、従って $1/\sqrt{x}$ に比例する。Fig. 4 に模式的な相図を示す。この結果は neutron 散乱¹¹ 及び μSR ¹² による実験結果とよく一致する。

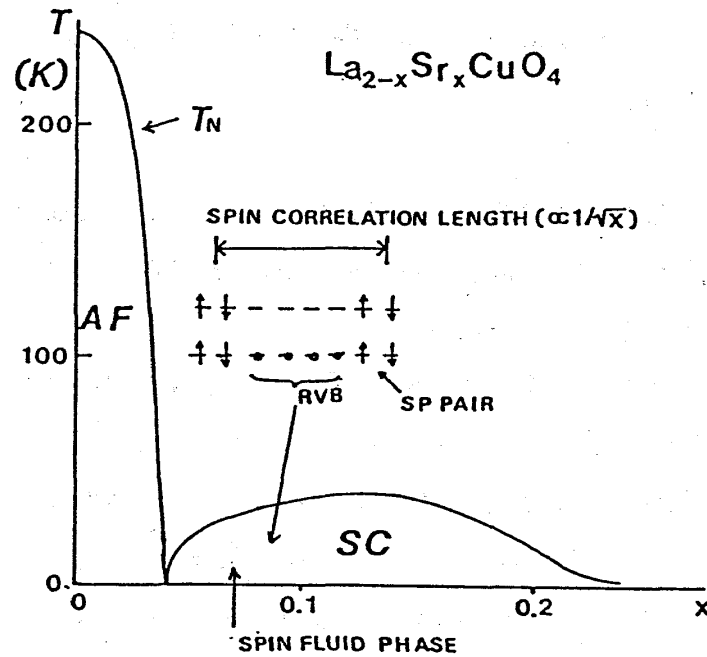


Fig. 4. 超伝導と磁性の相図

(5) Remarks

我々のモデルに基づいて、現在常伝導相の種々の物理量の計算を進めている。ここで現在までに分かった、いくつかの顕著な特徴について述べておこう。

(i) ホール効果

常伝導相ではホール・キャリアーは $\text{Cu } 3d_{z^2}$ キャラクターの強い a_{1g} 型 antibonding upper Hubbard band に存在し、従って 25% のホール濃度でホール係数は符号をホールから電子に変えることになる。この結果は Takagi らの実験結果^{13, 14} と良く一致する。

(ii) 光学的性質

低エネルギー領域の光吸収スペクトルは、電気ベクトルが層方向の時に強く現れる異方性を示す¹⁵。 $E \perp c$ で 2eV 付近に現れるピークを、 Cu^{2+} サイトにおける電子で占有された a_{1g} 型 upper Hubbard band から $\text{Cu } dx^2-y^2$ キャラクターの空いた b_{1g} 型 upper Hubbard band への遷移に対応するものと考えよう。この際 a_{1g} 型 upper Hubbard band に対する波動関数 $\psi(a_{1g})$ が

$$\psi(a_{1g}) = a\psi(\text{Cu}3d_{z^2}) + b \sum_{i=1 \sim 4}^{\text{layer}} \phi_i(\text{O}2p_{\sigma}) + c \sum_{j=5,6}^{\text{apical}} \phi_j(\text{O}2p_z) \quad (5)$$

で表わされること、 $d \leftrightarrow d$ 遷移が parity 禁止遷移で弱いことから、(5) 式の強度は主として $\phi(0\ 2p\sigma)$ 成分と $\text{Cu } dx^2-y^2$ 軌道間の重なり積分で表わされることで、スペクトルの異方性が説明できると考えられる。

ただし Bianconi らの偏極 x 線吸収¹⁶ の結果は、 a_{1g} 型 upper Hubbard band と $0\ 2p\sigma$ キャラクターの強い b_{1g} 型 bonding upper Hubbard band が共存していることを示唆している。

(iii) La_2CuO_4 は共有結合かイオン結合か？

La_2CuO_4 に関するバンド計算の結果は、Fig. 5(a) に示すように $\text{Cu } 3dx^2-y^2$ および $\text{Cu } 3dz^2$ の 1 電子準位の方が $0\ 2p$ 準位よりエネルギーが高い。他方 La_2CuO_4 をイオン結晶と考え、 La^{3+} , Cu^{2+} , O^{2-} の点電荷が La, Cu, O サイトにそれぞれ配置されているとしてマードルング・エネルギーを考え、 CuO_6 立方体の系について Hartree Fock 近似で 1 電子準位を計算すると、Fig. 5(b) のように $\text{Cu } 3d$ 準位より $0\ 2p$ 準位の方がエネルギーが高くなる。La 系では Cu と O 間の距離がイオン結合の場合より短く、共有結合性が強いと考えられるので、Fig. 5(a) のエネルギー構造の方が妥当であろう。我々のモデルはまさにこの立場から出発して導かれたものである。t-j モデルや XPS の実験結果の解析のもととなる経験的 1 電子エネルギー準位として、Fig. 5(c) のエネルギー構造が考えられているが、Fig. 5(a) の立場からは Fig. 5(c) の $0\ 2p$ バンドと書かれたものを $0\ 2p$ の upper Hubbard band と考えない限り理解できない。

(iv) 常伝導相は Fermi liquid か否か？

ドーブされたホールのエネルギー分散が (4) 式で表わされることから、ホールの振舞いは一見バンド的にみえるが、実際には Fig. 1 でみたようにホールは lowest unoccupied level (upper Hubbard band) に存在することから、電子間相互作用に起因する self-energy correction を背負っていることになる。従って self-energy correction の寄与の小さい物理量をみれば、一見密度汎関数法によるバンド的描像がよいように思えるが、例えば光学遷移の始状態と終状態で self-energy correction が異なる場合には total energy の差で物理量を考えねばならず、この観点から Fermi liquid という言い方は、表面的にはともかく我々のモデルの本質にはマッチしないように思える。

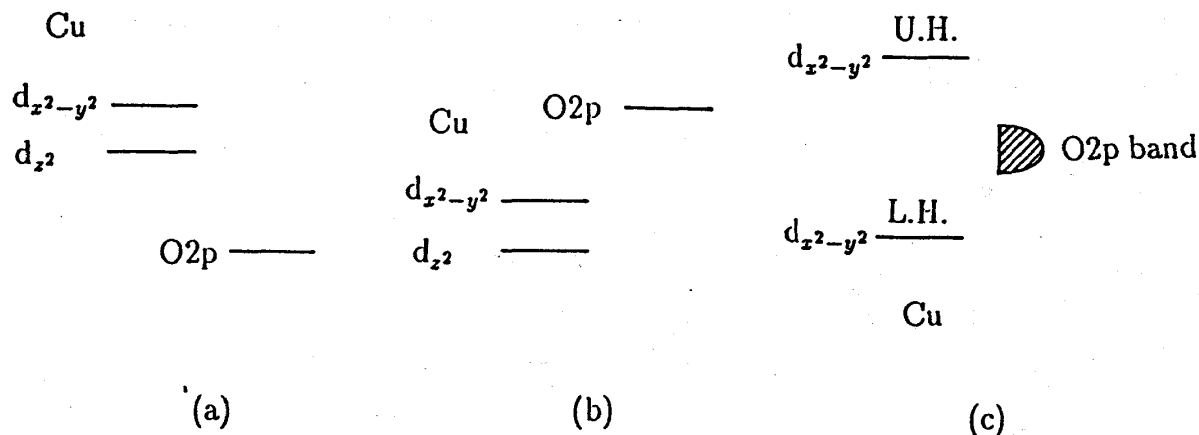


Fig. 5. Cu dx^2-y^2 , dz^2 と O 2p の準位の相対関係。(a) バンド計算
(b) 点電荷モデル (c) t-j モデルの出発点

Acknowledgments

この講演で述べた研究は、島信幸、斎藤理一郎、江藤幹雄、松野俊一、石田邦夫の諸君と共同で行ったものであり、ここに深甚の謝意を表したい。また十倉好紀、永嶺謙忠両氏には大変有益なご議論を頂いた。併せて謝意を表したい。

文献

1. M. Eto, R. Saito and H. Kamimura, Solid State Commun. **71**, 425 (1989)
2. K. Shiraishi, A. Oshiyama, N. Shima, T. Nakayama and H. Kamimura, Solid State Commun. **66**, 629 (1988)
3. H. Kamimura, T. Nakayama, A. Oshiyama, N. Shima and K. Shiraishi, Proc. 19th Int. Conf. Physics of Semiconductors, ed. W. Zawadzki, p1729 (Polish Academy of Sciences, Warsaw, 1988)
4. H. Kamimura, S. Matsuno and R. Saito, Springer Series in Materials Science, Vol 11, "Mechanisms of High Temperature Superconductivity", eds. H. Kamimura and A. Oshiyama, p6 (Springer, Heidelberg, 1989)
- 上村洸、固体物理 **23**, 901 (1988)
5. N. Shima, K. Shiraishi, T. Nakayama, A. Oshiyama and H. Kamimura, Proc. 1st Int. Conf. Electronic Materials, eds. R.P.H. Chang et al. p50 (MRS, Pittsburgh 1989)

研究会報告

6. J.F. Annett, R.M. Martin, A.K. McMahan and S. Satpathy, to be published in Phys. Rev. B (1989)
7. H. Kamimura, S. Matsuno and K. Ishida, Physica C, Proc. M²-HTSC (Stanford, 1989) (in press)
8. K. Ishida, Master Thesis (Univ. of Tokyo, 1989)
9. K. Ishida and H. Kamimura, to be submitted
10. J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazaal, A. Bezing and S.S.P. Parkin, Phys. Rev. Lett 61, 1126 (1988)
11. R.J. Birgeneau, Y. Endoh et al, Springer Series in Materials Science Vol.11, "Mechanism of High Temperature Superconductivity", eds. H. Kamimura and A. Oshiyama, p120 (Springer, Heidelberg, 1989), and related references therein
12. H. Kitazawa, K. Katsuma, E. Torikai and K. Nagamine, Solid State Commun. 67, 1191 (1988)
13. H. Takagi, Y. Tokura and S. Uchida, Springer Series in Materials Science Vol. 11, "Mechanism of High Temperature Superconductivity", eds. H. Kamimura and A. Oshiyama, p238 (Springer, Heidelberg, 1989)
14. H. Takagi, Dr. Thesis (Univ. of Tokyo, 1989) and related references therein.
15. S. Uchida, S. Tajima, H. Takagi and Y. Tokura, Springer Series in Materials Science Vol.11, "Mechanism of High Temperature Superconductivity", eds. H. Kamimura and A. Oshiyama, p197 (Springer, Heidelberg, 1989) and related references therein
16. A. Bianconi, et al, Proc. M²HTSC (Stanford, 1989) (in press)