

| | |
|---------|--|
| 氏名・(本籍) | さ さ き ま さ ひ で 佐々木 雅 英 |
| 学位の種類 | 博 士 (理 学) |
| 学位記番号 | 理博第1242号 |
| 学位授与年月日 | 平成4年3月27日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 研究科専攻 | 東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 物理学専攻 |
| 学位論文題目 | 酸化物高温超伝導体の電子状態 |
| 論文審査委員 | (主査) 教 授 都 築 俊 夫 教 授 立 木 昌 助 教 授 松 本 秀 樹 |

論 文 目 次

| | |
|----------|--------------|
| 第一章 | 序論 |
| 第二章 | 実験事実およびモデル設定 |
| 第三章 | 理論的枠組み |
| 第四章 | 結果および議論 |
| 第五章 | まとめ |
| Appendix | A. |
| Appendix | B. |
| Appendix | C. |
| Appendix | D. |
| Appendix | E. |
| Appendix | F. |
| | 謝辞 |

論文内容要旨

第一章 序論

酸化物高温超伝導体の中で、特に CuO_2 面を含む銅酸化物は $40\sim 120\text{K}$ という高い超伝導転移温度を示す。これらの化合物は、金属元素の置換や酸素量を変化させることによって、有効なキャリアー濃度を調節することができて、それに応じて反強磁性絶縁相、超伝導相、非超伝導金属相にわたって変化する。このとき電子構造は、絶縁体でのギャップ端のスペクトル強度が減少してフェルミ準位近傍へ移行し、そこへ状態密度が急激に成長する、という大規模な変化を示す。そして、高温超伝導は絶縁体-金属転移の境界領域の、ある特定の金属領域でのみ出現する。

これまでの電子分光学的な実験事実は、フェルミ準位近傍の電子状態を考える上で、 CuO_2 面の $\text{Cu}3d$ 軌道と $\text{O}2p$ 軌道が本質的な電子軌道であることを示唆する。また、内殻光電子スペクトルの解析結果は、 Cu の価数が 2 価に近いことを示しており、一体的バンド理論からは金属状態が予想されるが、実際の母体結晶は絶縁体で、しかも中性子散乱実験において、 Cu の $\frac{1}{2}$ -スピンに由来する磁気散乱が観測される。このことは、 $\text{Cu}3d$ 軌道に大きな局所的クーロン斥力が存在し、 d 準位はハバード分裂していて、最高占有軌道の上部準位が非占有状態にあることが示唆され、 CuO_2 面では電子相関の強い状況が実現していると考えられる。絶縁体-金属転移近傍の、電子相関の強い領域を取り扱える有効な理論的手法は、現在のところまだ確立されておらず、このような領域で起こっている高温超伝導現象の機構も依然として解明されていない。しかも、機構解明の出発点となる、常伝導状態での低エネルギー励起に対する理解も依然として進んでおらず、現在でも正しいモデルを探す試みと理論的解析が続けられている。

本論文の目的は、フェルミ準位近傍の電子励起に対する明瞭かつ簡単な物理的描像を与えて、それを記述するための理論的枠組みを確立することにある。

第二章 実験事実およびモデル設定

高温超伝導機構の本質は、最終的には、伝導に関与する低エネルギー領域の現象として解明されるものと考えられるが、この領域に対する正しい物理像を得るためには、より大きな $2eV$ 程度のエネルギースケールで起こっているキャリアードーピングに伴う大規模な電子構造の変化を正しく理解する必要があると思われる。この問題を論ずる上で、ギャップが $\text{Cu}3d$ 軌道のクーロン斥力ではなく Cu-O サイト間の電荷移動型励起で決まっているという実験事実を考慮して、次に述べるような強相関 $p-d$ 混成モデルを設定する。

フェルミ準位近傍の電子状態を形成している本質的な原子軌道として、 $\text{Cu}3d_{x^2-y^2}$ 軌道と $\text{O}2p_x, 2p_y$ 軌道を取り上げ、 d 軌道と p 軌道間の重なり積分 t と d 軌道上のクーロン斥力を考える。 d 準位は U でハバード分裂し、その間に p 準位が位置して、 p 準位と上部ハバード準位の間にフェルミ準位があるものとする。さらに、 $U \rightarrow \infty$ の極限をとって下部ハバード準位を無視し

て、上部ハバード準位と p 準位のみを考慮する。スピン σ の電子の上部ハバード準位への励起は、 $\eta_{\sigma}^{\dagger} = d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}^{\dagger} d_{-\sigma}$ (d_{σ}^{\dagger} は d 電子生成演算子) によって、p 準位への励起は p_{σ}^{\dagger} によって記述される。ただし、p 電子自由度は d 軌道に結合する成分のみを考慮する。

第三章 理論的枠組み

下部ハバード準位を無視する $U \rightarrow \infty$ の極限の下では、Cu サイトを二個のホールが占有する状態が禁止される (局所的制限) ため、電子ホッピングは Cu サイトのスピンと電荷状態によって強く制限された相関の強い電荷移動となる。本論文では、ホールドーピングに伴ってフェルミ準位上へ生成される励起を、もともとの p ホール成分としてではなく、Cu のスピンと電荷揺らぎを伴った多体励起としてとらえる必要性を論じ、それらを記述する演算子として、Cu のスピン (電荷) 揺らぎの演算子と隣接サイトにいる p 電子の消滅演算子の積として定義される複合場の演算子 $p_s(p_o)$ を導入する。そして、 p_s と p_o を p や η と同等の励起モードと考え、電子状態の変化をこれらのモード間の混成相互作用強度とモード自身の比重の変化として理解できることを示す。

p_s と p_o は d 電子自由度を含むため、 η と同様に Cu サイトの局所的制限を反映した特殊な代数関係式に従う。この代数関係式を満しながら、p, η , p_s , p_o 間の相互作用を記述するための新しい定式化を提案する。まず四元のフェルミオン場 $\psi_n = (p, \eta, p_s, p_o)_n$ ($n = 1, 2, 3, 4$) の遅延グリーン関数を定義し、 ψ_n の運動方程式に基づいてグリーン関数間の方程式を導く。その際、 ψ_n の規格化因子 I と自己エネルギーの静的部分 m_o 、動的部分 δm を定義し、I と m_o によって、それぞれ、励起モードの比重とモード間結合強度を、また δm によって ψ_n とスピンおよび電荷揺らぎの多体散乱過程を計算する。特に I と m_o は演算子の反交換関係の期待値として定義され、演算子の代数関係に基づいて決定される。 δm に現われるスピンおよび電荷揺らぎに対しては、緩和グリーン関数を用いてやはり同様の定式化を展開する。

この定式化では、実際に系に生じ得る物理的励起のみに基づいて理論が構成され、すべての励起モードは多体効果の補正を受けたグリーン関数で表現され互いに自己無撞着に決められる。これは、少量のキャリアー濃度の変化で特徴的励起モードが急激に入れ換わる銅酸化物伝導体のような強相関関係を記述する上で、本質的に重要な点であると思われる。

第四章 結果および議論

1. ドーピング依存性

ホールドーピングとともにフェルミ準位が占有バンド上端部に達して、そこへ占有バンドの底と上部ハバードバンドからスペクトル強度を吸収して O2p 成分からなる状態が急激に成長するという結果を得た (図 1. 参照)。占有状態の振舞いは光電子分光の実験結果と、非占有状態の振舞いは O1s \rightarrow 2pX 線吸収スペクトルや電子エネルギー損失分光スペクトルの実験結果とそれぞれ定性的に一致する。

このようなスペクトル強度の移行を伴う変化は、主に p_s モードの変化を反映していることがわかった。 p_s は絶縁体では占有バンド上端部にダンピングモードとして存在するが、ホールドーピングとともにフェルミ準位上へ安定な遍歴的励起となって成長する。一方、 p_o は p 準位近傍と上部ハバードバンドの位置に主な比重を持って存在し、特に急激な変化は示さない。 p は、このような p_s 、 p_o と、 η を介して混成し、強い繰り込みを受ける。特に金属状態では、フェルミ準位を切る準粒子バンドが存在し、それは p と p_s の混成の結果生ずる反結合バンドとして理解でき、 p ホールと d 電子スピン揺らぎによって形成された多体状態であることが明らかになった(図2、参照)。角度分解光電子分光から得られるバンド分散は、一体的バンド理論から予想されるような大きなフェルミ面の存在を示唆するが、本研究で得た準粒子バンドも大きなフェルミ面を持つ。また、金属化の過程で、 p ホールスピンと Cu スピンの singlet 相関がホール濃度にほぼ比例して増加することがわかった。これはドーピングされた p ホールは主に Cu スピンと singlet 的に組むことを意味する。

一粒子状態密度の急激な変化は、スピンおよび電荷揺らぎの変化と連動して起こる現象であることが明らかにされた。絶縁体では、電荷揺らぎおよび光学伝導度にギャップ励起の顕著な吸収ピークが存在し、スピン揺らぎはエネルギー $\omega \sim 0$ に大部分のスペクトル強度を持つ。ホールがドーピングされると、電荷揺らぎのギャップ吸収ピークが急激に消失し、 $\omega \sim 0$ の低エネルギー領域にスペクトル強度が移行することがわかった。これは実験で観測されている光学伝導度の変化と定性的に一致する。スピン揺らぎは、 $\omega \sim 0$ でのピーク強度が減少し、ピーク幅がフェルミ準位を切るバンド幅程度に広がることがわかった。

2. 混成強度 t 依存性

金属状態でのフェルミ準位近傍のバンドと上部ハバードバンドの間のバンドギャップを Δ とすると、 t/Δ の値に応じて電子準位の根本的な入れ換えが起こることがわかった。つまり、 t/Δ が小さいうちは、フェルミ準位近傍の状態は p_s に由来する多体状態の成分が強いが、 t/Δ がある値を超えると、ももとの p 準位と η 準位の成分の方が強くなり、さらに多くのスペクトル強度がフェルミ準位上へ成長することがわかった。

3. 金属状態における温度依存性

低温になるほど p_s モードがフェルミ準位上へ安定化して成長し、系の遍歴性が強められることがわかった。このとき、スピン揺らぎは $\omega \sim 0$ のピーク強度が減少し、そのピーク幅が広がるが、電荷揺らぎでは、低エネルギー領域でのスペクトル強度が増加することがわかった。

第五章 まとめ

キャリアドーピングに伴う電子構造の変化は、強相関 p - d 混成モデルで記述される相関の強い電荷移動に起因することが、クラスター数値シミュレーションによるスペクトル強度の計算から明らかになっていたが、実際の格子系での遍歴的低エネルギー励起へつなげる物理的描像は得られていなかった。

本論文の意義は、Cu-O サイト間にわたる多体励起モード p_s , p_o を導入し、これをもととの励起成分 p , η に加えた 4 つのモード間の混成相互作用とそれに生じる高次の多体散乱過程として電子の運動をとらえれば、銅酸化物超伝導体で見られる電子構造の変化とフェルミ準位近傍へ成長する遍歴状態の性質が理解できることを示した点にある。その際、今の系では p-d 混成強度 t と絶縁体ギャップ Δ が同程度であるため、遍歴性と局在性が競合する領域を扱わなければならないが、Cu-O サイトに付随した多体励起モードの導入によって、そのような状況を扱う理論的枠組みを確立することができた。

なお、伝導に関与する低エネルギー領域についての詳しい解析を進めるには、フェルミ面近傍に焦点をあてた理論の精密化を行う必要があると思われる。それは、準粒子間の相互作用を低エネルギー領域で閉じた形に書きかえることであり、これからの課題である。

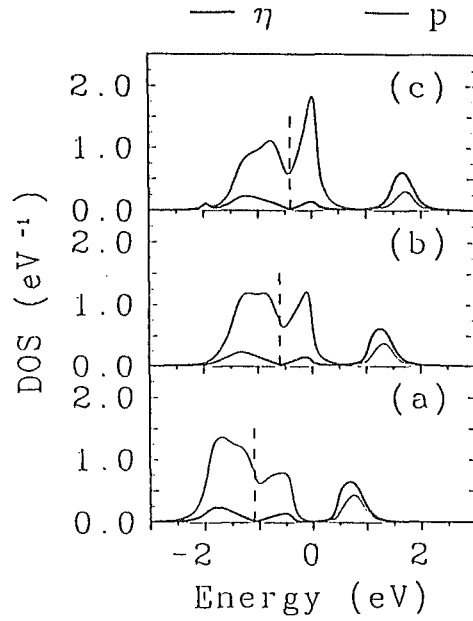


図1. p および η の状態密度のホールドーピング依存性。横軸の原点がフェルミ準位。点線はbareな p 準位の位置。単位胞当たりドーピングされたホール数はそれぞれ(a)0.0, (b)0.085, (c)0.256

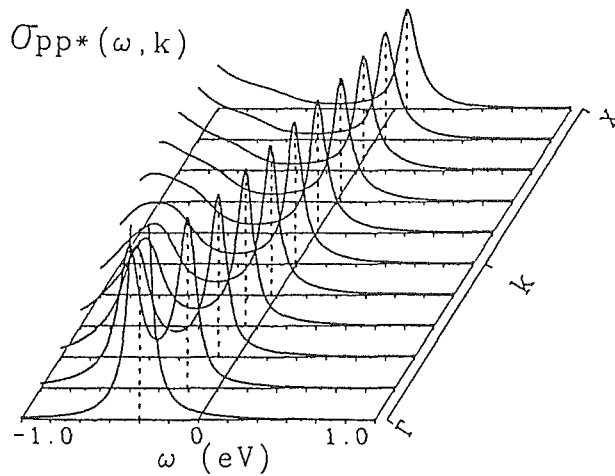


図2. 金属状態 (図1(c)) における準粒子バンド分散を p 電子スペクトル関数によって示したもの。

論文審査の結果の要旨

銅酸化物高温超伝導体における超伝導性発現機構について、実験理論両面から多数の研究があるが未だ解明するに到っていない。これらの研究から得られた共通の理解は、組成元素置換等による少量のキャリアドーピングで反強磁性絶縁相から通常金属相へと急激に電子状態を変化させ、超伝導相は絶縁相近傍の限られた金属相のみに出現し、ドーピング量の多い良伝導金属相では消失するという事実から、中間領域での電子状態の解明が重要な課題のひとつということである。

本研究では、個々の重要な実験事実を個別模型によって解明し、最終的に総合することにより本質に到るとする研究方針は採らず、重要な実験事実から最小限どれだけの力学変数を基本場として必要とするかという観点に立つ。「ドーピングによってフェルミ準位上へ状態を急激に成長させる機構は何か」という観点から、光電子分光、XAS、EELS等の実験をもとに、 CuO_2 面での強相関 p-d 混成模型を設定した。この模型のポイントは、銅3d軌道は強いクーロン斥力によりハバード分裂しており、銅サイトを2個のホールが占有することは禁止されているとすることにある。銅サイトの電子状態が酸素 p 電子と局所的に強く相関するが、これを銅サイトのスピンおよび電荷ゆらぎで表し尽くせると仮定する。四元フェルミオン場を導入し、電子状態の変化を元の p, d 電子励起とこれらのゆらぎを通じた散乱過程として記述する。自己エネルギーにループ近似をして、自己無撞着 RPA 理論を展開し、数値計算により電子状態のドーピング依存性が調べられた。

その結果は、フェルミ準位近傍2eV程度のエネルギー範囲で生ずる急激な電子状態のスペクトル強度の移行が、局所 CuO_2 クラスターに広がって励起される複合電子励起間の混成相互作用の変化として理解され、p 電子と銅スピンの一定の相関を持ちながら遍歴する安定な状態へと成長する事で引き起こされるという新しい描像と知見をえた。

本研究に対していくつかの批判があった。それらは、四元フェルミオン場を受け入れたとしてもループ近似の妥当性はどうか、絶縁相における反強磁性秩序をいかに取り入れるか、強相関 p-d 模型から四元フェルミオン模型を数学的に導出出来るか等々である。しかしながら高温超伝導相を出現させるドーピング領域では良い成果を挙げていること、本研究の如き立場によって進められた研究は未だ無く、高温超伝導性の理論研究に新たな寄与をしたことを評価し、合格と判定した。

以上本論文の内容は自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって佐々木雅英提出の論文は博士(理学)の学位論文として合格を認める。