

# 銅酸化物における、電荷、格子、スピンのインターフェイ

小泉裕康

筑波大学大学院数理物質科学研究科物性分子工学専攻

e-mail:koizumi@ims.tsukuba.ac.jp

## 1. はじめに

Bednorz と Müller による銅酸化物における高温超伝導の発見[1]以来 20 年以上経過しているにもかかわらず、いまだに、その機構は解明されていない。銅酸化物は CuO<sub>2</sub> の 2 次元面が共通して存在し、この平面が超伝導の伝導面を担っていると考えられる（図 1）。機構解明の鍵を握るのは、“擬ギャップ相”といわれる超伝導転移温度 ( $T_c$ ) よりも高温側に広がる異常金属相である（図 2）。母物質はモット絶縁体である。モット絶縁体は、クーロン斥力による電子相関が原因で絶縁体となる物質であり、プロッホ電子に基づくバンド理論で説明される絶縁体とは本質的に違う。銅酸化物超伝導は、モット絶縁体にホール（または、電子）を導入することにより生じる。モット絶縁体にホールが導入され出現する電気伝導は、従来のプロッホ電子に基づく輸送理論では説明できないと考えられる。擬ギャップ相で観測されている特異電気伝導現象はそれを表している。

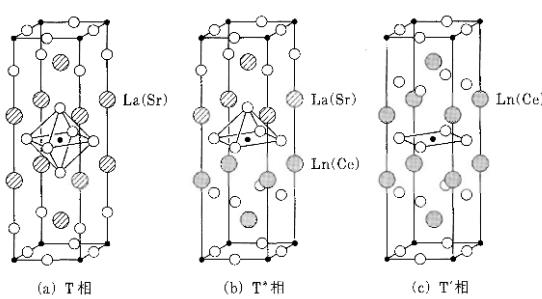


図 1. 銅酸化物の構造

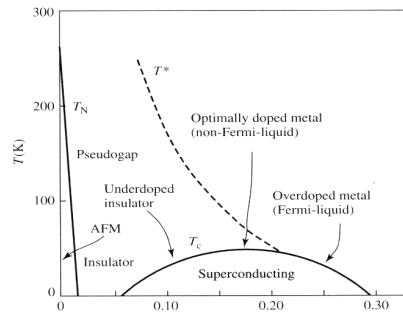


図 2. 銅酸化物の相図

図 2 に銅酸化物の相図を示す。縦軸が温度、横軸がホール密度  $x$  である。 $x=0$  ( $x$  は単位銅原子あたりのホール密度を表す) が母物質で、これは、反強磁性絶縁体である。 $T^*$  と  $T_c$  の間の領域が擬ギャップ (pseudogap) 相である。

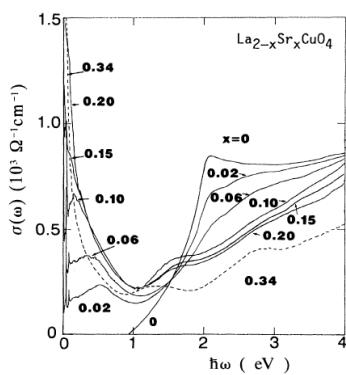


図 3. CuO<sub>2</sub> 面内の光学伝導度の  $x$  依存性 [2]。

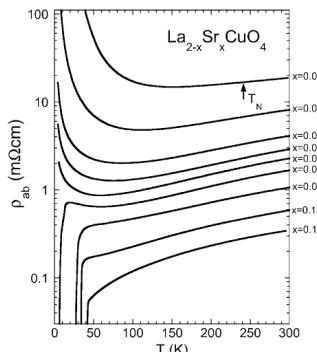


図 4. 抵抗率の温度、 $x$  依存性 [3]。

光学伝導度のドーピング依存性が測定されており、それは、特徴的な 3 つのピークを持つ（図 3）[2]。 $x=0$  では、唯一のピークが 2 eV あたりに見られる。これは電荷移行ピークと呼ばれ、電荷移行励起状態 (Cu とその回りの配位酸素の間の電荷移行励起状態) への遷移が原因であると考えられている。ホールドープにより、 $\omega=0$  付近にピークが出現し、その大きさは  $x$  の増加に従い増大する。このピークはドゥルーデ様ピークと呼ばれている。さらに、 $x=0.02$  で  $\omega=0.5$  eV あたりに出現し、 $x$  の増加とともに低エネルギー側にシフトするピークが見られる。これは、mid-IR ピークと呼ばれている。一つの見方にドゥルーデ様ピークをドープした

ホールのコヒーレントな運動に帰属させるものがある。この見方によれば、格子とドープしたホールの相互作用はスモールポーラロンを作るほどには、強くないということになる。他方、mid-IR ピークをホールがスモールポーラロンになるためにできたピークと見る見方がる。この場合、ホールと格子の相互作用はスモールポーラロンを作るほどに強いということになる。我々は、後者の方がより確からしいことを以下に説明する。CuO<sub>2</sub> 面内の抵抗率の温度依存性も測定されているが、それを図 4 に示す[3]。図 2 の相図からわかるように、T=0 では、x=0.05あたりを境に、低ドープ側は絶縁体、高ドープ側は超伝導体となるが、図 4 は、そのような抵抗率の振る舞いを表している。高温側では、抵抗率は、ドープ量に関わらず、温度の上昇とともに増える金属的傾向をみせている。しかし、低ドープ領域での電気抵抗の値は、Ioffe-Regele 極限と呼ばれる、コヒーレントなキャリア運動に基づく電気抵抗の理論的可能な極限値を超えており。これは、コヒーレントなキャリアが存在しないことを示唆している。また、ブロック電子に基づく電気伝導理論が適用できないことを意味している。低ドープ側では、各ホール濃度ごとに抵抗が極小値となる温度が存在し、それが、x の増加とともに低温側にシフトしている。この傾向は T\* にも見られる傾向である。銅酸化物超伝導を「モット絶縁体にキャリアをドープしたときに生じる超伝導」と単純化した場合 [4]、これらすべての実験事実を、格子の自由度なしに説明しなくてはならない。しかし、以下に説明するように、これらの事実は格子の自由度を積極的に取り入れることにより、自然な説明が可能となる。また、最近、格子の自由度と超伝導が直接関連していることを示す実験事実が得られた[5]。従って、銅酸化物超伝導は「単純にモット絶縁体にキャリアをドープした際に生じる超伝導ではない」と考えるのが自然である。以下、格子の自由度の重要性を示す実験・理論から話を始める。

## 2. 格子の自由度

Bednorz と Müller が、銅酸化物が高い転移温度を示す超伝導体になる可能性があると考えた理由は、CuO<sub>6</sub> complex がヤン・テラー効果により強い電子・格子相互作用をもつことを誘電体の研究から知っていたからである。

銅酸化物超伝導研究の初期に、ドープしたホールが強いホール・格子相互作用でスモールポーラロンになるのではないかということが予想され、それを検証する実験が種々行われた。図 5 に LaSrCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の光誘起伝導度の測定結果を示す[6]。点線はスモールポーラロン理論によるフィッティングであり、実験結果を定性的に説明する。また、この測定スペクトルは図 3 の x=0.02 で観測された、mid-IR ピークともよく似ている。このことより、ホールがスモールポーラロンになっていることが示唆される。

図 5 LaSrCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の光誘起伝導度 [6]。

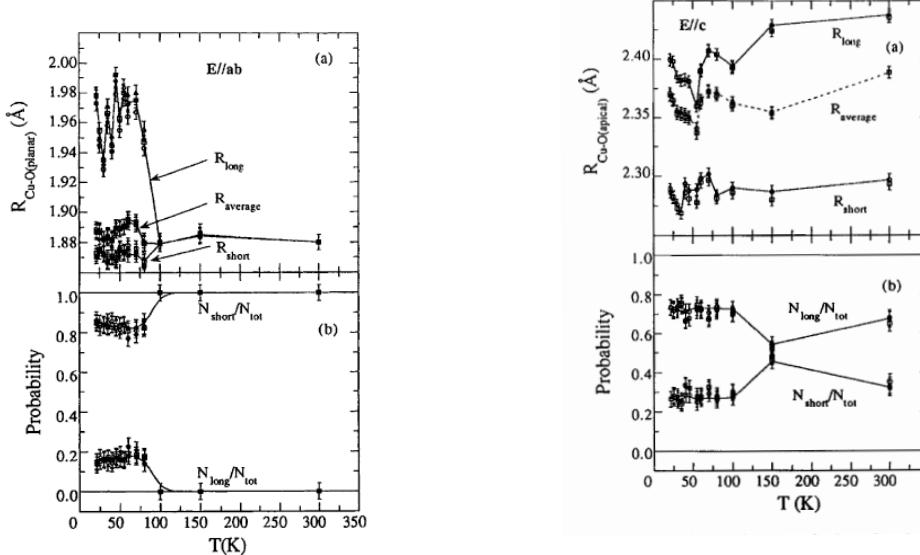


図 6 EXAFS で測定された、Cu-O 結合長。左：CuO<sub>2</sub> 面内の Cu-O 結合長、右：頂点酸素との Cu-O 結合長 [7]。

スモールポーラロン形成のさらに直接的な実験的な証拠は、EXAFSにより測定された、LSCO中のCu06 complexのCu-O結合長の揺らぎである（図6）[7]。この揺らぎは、分子軌道法クラスター計算で得られた、格子変形とよく一致することがしめされている[8]：CuO<sub>2</sub>面内のCu-Oボンド長は、実験では低温側で1.82 Åと1.96 Åに分裂するが、理論計算では、1.87 Åと1.96 Åに分裂するとなった。頂点酸素とのCu-Oボンド長は実験では、2.29 Åと2.43 Åであり、理論計算では2.34 Åと2.49 Åとなった。また、励起状態と基底状態のエネルギー差は0.97 eVとなり、エネルギー損失関数のピーク位置と良い一致を示す。

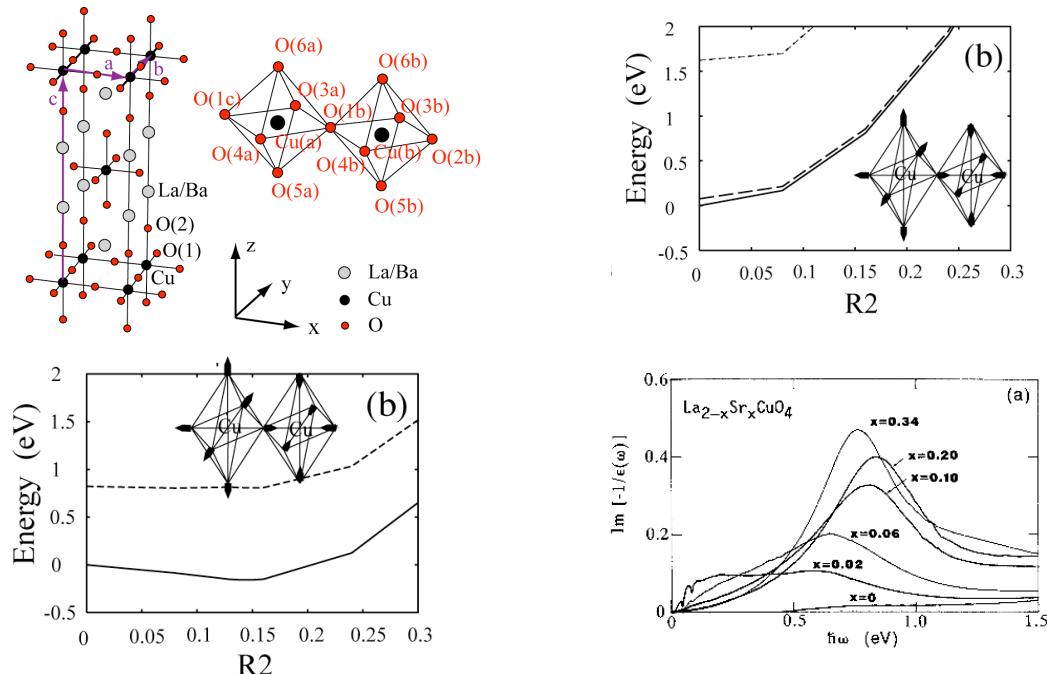
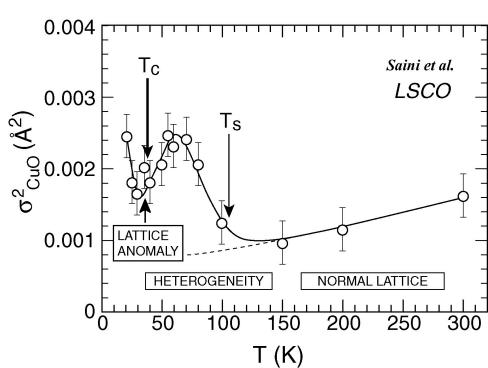


図7. 分子軌道法クラスター計算による電子状態と格子不安定性 [8]。左上：計算で用いられたクラスター。右上：ホールがドープされていないときに対応したクラスターの変形のポテンシャルエネルギー。エネルギー曲線は、上から、電荷移行励起状態（スピニ重項）、スピニ三重項状態、基底状態スピニ重項）。左下：クラスターにホールを一つドープしたときに対応したクラスターの変形のポテンシャルエネルギー。エネルギー曲線は上から、第一励起状態、基底状態。右下：実験で求められた、エネルギー損失関数 [2]。



最近、Cu-Oボンド長に体する相対二乗変位が精度よく測定されたが（図8）[5, 9]、それによると、擬ギャップ温度あたりから低温側で異常な振る舞いを見せている。このことは、擬ギャップ温度が、スモールポーラロンができ始める温度であることを示唆している。また、光学伝導度のmid-IRピークも同じような温度で見え始めており[10]、mid-IRピークがホールがスモールポーラロンになることにより生じているという解釈と一致する。また、Mnをドープした系でCu-Oボンド長の揺らぎが直接超伝導と関係しているらしいことを示唆する実験結果も得られている[5]。

図8. LSCOに於ける平均2乗変位の温度依存性[9]。

### 3. スピンの自由度

擬ギャップ相では、局所的には、母物質でみられた反強磁性秩序が残っていると考えられる。それは、例えば、中性子散乱による磁気励起に反強磁性スピン波の名残が見られることからもわかる [11, 12]。図9に実験で観測された磁気励起スペクトルを示す。磁気励起の分散関係は  $(h, k) = (0.5, 0.5)$  にくびれを持つ“砂時計型”をしている。くびれよりも高エネルギー側では、円錐型のエネルギー依存性を示し、反強磁性スピン波の分散と同じである。くびれよりも低エネルギー側では、エネルギー一定の輪切りは、 $(h, k) = (0.5, 0.5)$  を中心に x 軸、y 軸方向にずれた 4 つのピークを持つ。このようなピークはストライプモデル、およびスピン渦モデルで説明されている [11, 13]。

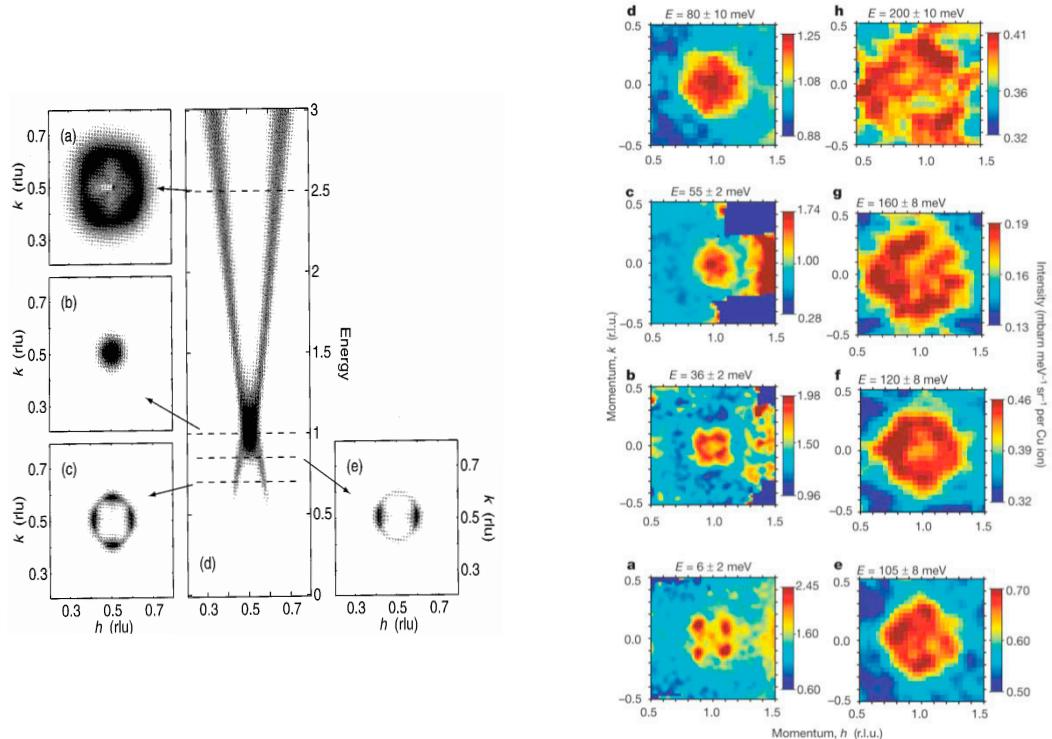


図9. 中性子散乱による、磁気励起スペクトル。左：中央に  $k=0.5$ ,  $h$  vs エネルギーの分散が示してある。右：エネルギー一定での、分散関係の輪切り。x-y平面は左図に対して 45 度回転してある [11]。

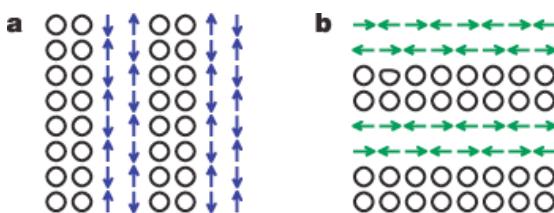


図10. ストライプモデルによる磁気励起スペクトルの計算 [11]。

上：ストライプモデルの説明図。  
右：ストライプモデルで求めた、エネルギー分散  
のエネルギー一定での輪切り。

ストライプモデルでは、ホールはストライプ状の領域にあり、残った絶縁体部分がスピノン波を担っていると考える。図10に、ストライプモデルで計算した、磁気励起スペクトルを示してある。エネルギー一定での輪切りでのピーク分布は高エネルギー側で正方形型になり、実験との一致はあまりいいとは、言えない。図11にスピノン渦モデルによる計算が示してある [13]。スピノン渦モデルでは、スピノン渦の中心付近は反強磁性スピノン配列から離れた並び方をしているが、離れた場所では、反強磁性秩序が残っている。計算に使ったスピノン配列は、ランダムにスピノン渦を於いた配置の中から、Heisenberg モデルで計算したエネルギーが極小となったものを採用している。エネルギー一定での輪切りの高エネルギー側のピークは円形で、実験との一致はよい。ただし、低エネルギー側のピークは必ずしも、 $(h, k) = (0.5, 0.5)$  を中心に x 軸、y 軸方向にずれた 4 つのピークになるとは限らない。これは恐らく、理論的に、どのようなスピノン渦の配置エネルギー的に得であるかをうまく決めることができないことが原因と考えられる。エネルギーをもと精密に計算した結果で、4 つに分裂したピークをきれいに再現しているものもある。スピノン渦モデルでは、エネルギー分散のくびれ位置のドーピング依存性も再現される。

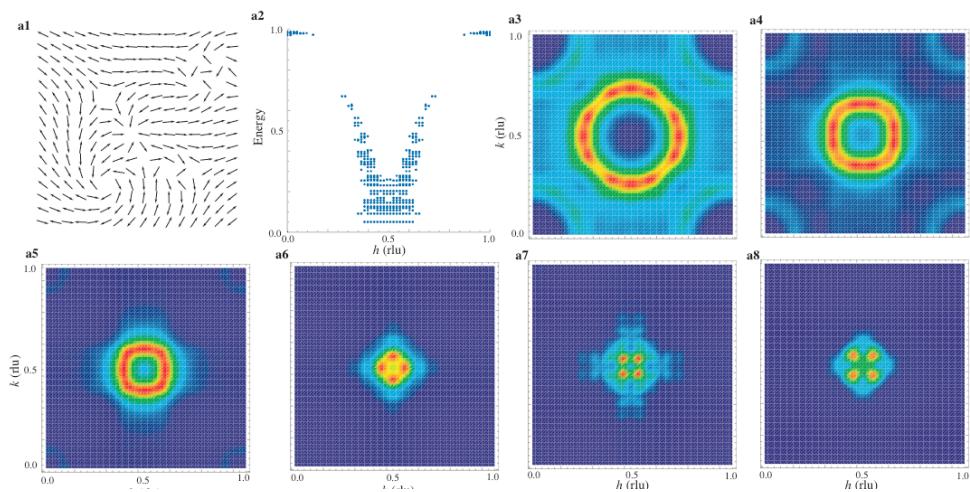


図11. スピノン渦モデルによる磁気励起スペクトルの計算。a1: 計算に使ったスピノン配置。a2:  $h$  vs エネルギー。a3-a8エネルギー一定の輪切り。a3からa8にいくに従いエネルギーは小さくなる。[13]

スピノン渦モデルでの大きな特徴として、光学伝導度に観測された、ドゥルーデ様ピークを低エネルギーのスピノン波励起として説明できるという点がある（図12）[14]。したがって、mid-IRピークをスマールボーラロン形成によるもとする解釈と矛盾しない。つまり、スピノン渦モデルでは、光学伝導度で観測された、3 つのピークが高エネルギー側から、1) 電荷移行励起状態への遷移のピーク、2) スマールボーラロン形成が原因のピーク、3) スピノン渦存在下での新しいスピノン波励起によるピークと無矛盾に帰属できることになる。この低エネルギースピノン波は低エネルギー励起子と考えても良い。

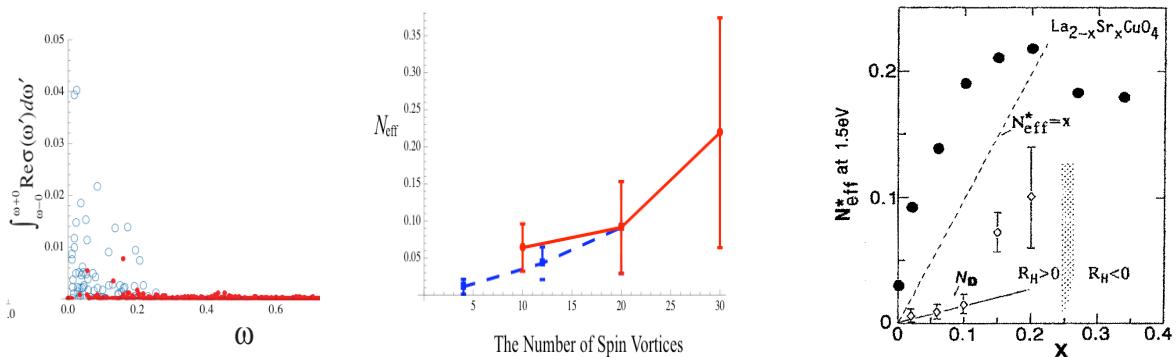


図12. スピノン渦モデルによる、ドゥルーデ様ピーク。[14] 左：光学伝導度。中央：有効キャリア密度の計算結果。右：有効キャリア密度の実験値 [2]。

#### 4. 電荷の自由度

それでは、スピン渦モデルが正しいとして、どのような電気伝導がおこるのであろうか。スピン渦の中心にはスマーレポーラロンが存在するので、それがキャリアとなり、電気伝導がおこる可能性がある。しかし、スマーレポーラロンは低温ではほとんど動かなくなり、キャリアとしては役に立たなくなる。実は、スピン渦が存在すると全く新しい電気伝導が可能となるのである [15]。それは、スピンより生じるベリ一位相がもたらす仮想磁場が存在する為に可能となる。以下、その新しい電気伝導について説明する。

強相関系では、同一サイトに電子が2個存在することが、強いクーロン斥力の為に抑制されている。そのときゼロ次近似の基底状態は、各サイトに高々電子が一個いる状態となる。もし、ホールがすべてスマーレポーラロンになり、かつそのスマーレポーラロンが動かないとすると、ゼロ次近似の基底状態はホールのない各サイトに電子がちょうど一個ある状態となる。この状況は以下のようないニタリ変換を行って扱うのがよい：

$$\begin{pmatrix} b_j \\ a_j \end{pmatrix} = \frac{e^{i\chi_j}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{\frac{i\xi_j}{2}} & -e^{-\frac{i\xi_j}{2}} \\ e^{\frac{i\xi_j}{2}} & e^{-\frac{i\xi_j}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{j\uparrow} \\ c_{j\downarrow} \end{pmatrix} \quad (1)$$

すると、ホッピング項を無視した、ゼロ次基底状態は

$$|0\rangle = \prod_{j \in \text{occupied}} a_j^+ |vac\rangle$$

と書ける。スピンの期待値は

$$\langle 0 | S_j^x | 0 \rangle = \frac{1}{2} \cos \xi_j, \quad \langle 0 | S_j^y | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sin \xi_j, \quad \langle 0 | S_j^z | 0 \rangle = 0$$

となるので、 $\xi$ はx-y平面内でのスピン偏極の方向を表すことがわかる。ホッピングの影響を摂動として取り入れると、反強磁性スピン配列がエネルギー的に得になることが示される。つまり、モット絶縁体が反強磁性体になることが示される。スピン渦が存在するとこの反強磁性秩序は部分的に壊される。

(1)式に、 $\chi$ という角変数が導入されていることに注意されたい。これはユニタリ変換が一価関数となるために導入された。つまり、 $\xi$ と $\xi + 2\pi$ は物理的には同じ状況であるが、 $\xi \rightarrow \xi + 2\pi$ の変換に対して、(1)の行列部分は符号を変えるので、その符号変化を吸収する位相因子が必要となるのである。 $\text{Exp}(i\chi/2)$ がその位相因子である。 $\chi$ としては例えば $\chi = \xi$ または、 $\chi = -\xi$ とすればよい。実際に物理的な意味が重要なのは、 $\chi$ ではなく、 $\nabla \chi$ であり、電子密度が一定のときには、 $\chi$ として $\Delta \chi = 0$ を満たすものをとれば、 $\nabla \chi$ は境界条件から一義的に決まることが示される。

(1)式の変換によりハミルトニアン中のホッピング項は

$$-\sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} = -\sum_{k,j} t_{kj} e^{\frac{i}{2}(\chi_k - \chi_j)} \cos \frac{\xi_k - \xi_j}{2} (a_k^\dagger a_j + b_k^\dagger b_j) - i \sum_{k,j} t_{kj} e^{\frac{i}{2}(\chi_k - \chi_j)} \sin \frac{\xi_k - \xi_j}{2} (a_k^\dagger b_j + b_k^\dagger a_j)$$

となる。すると、変換後の電子の運動は以下のベクトルポテンシャルで与えられる仮想磁場の中を運動することになる：

$$\mathbf{A}_{\text{fic}} = \frac{\hbar}{2q} \nabla \chi$$

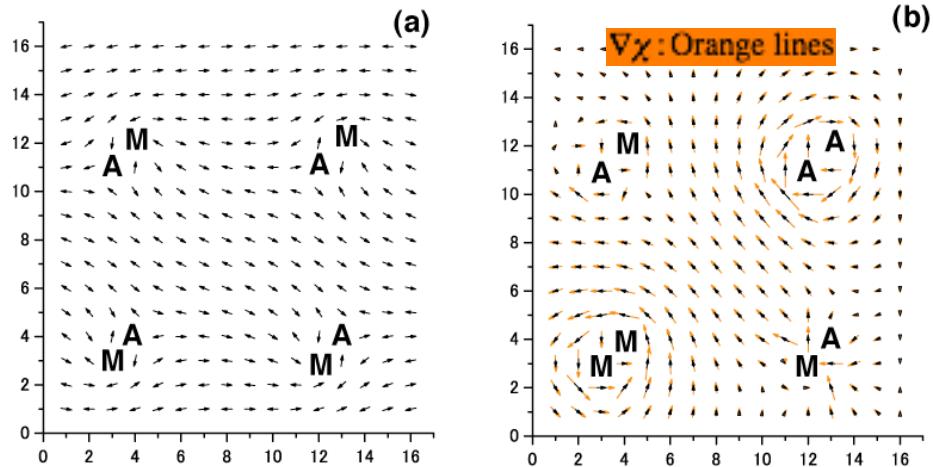


図 13. スピン渦による電流の発生。左：スピン配置。 $M$  と  $A$  はそれぞれ右回り、左回りの巻き数 1 のスピン渦の中心を表す。右：左図のスピン渦から生じる電流。電流はそれぞれのスピン渦に対して右回りまたは左回りにループ電流となる。電流はほぼ  $\nabla \chi$  に比例する [15]。

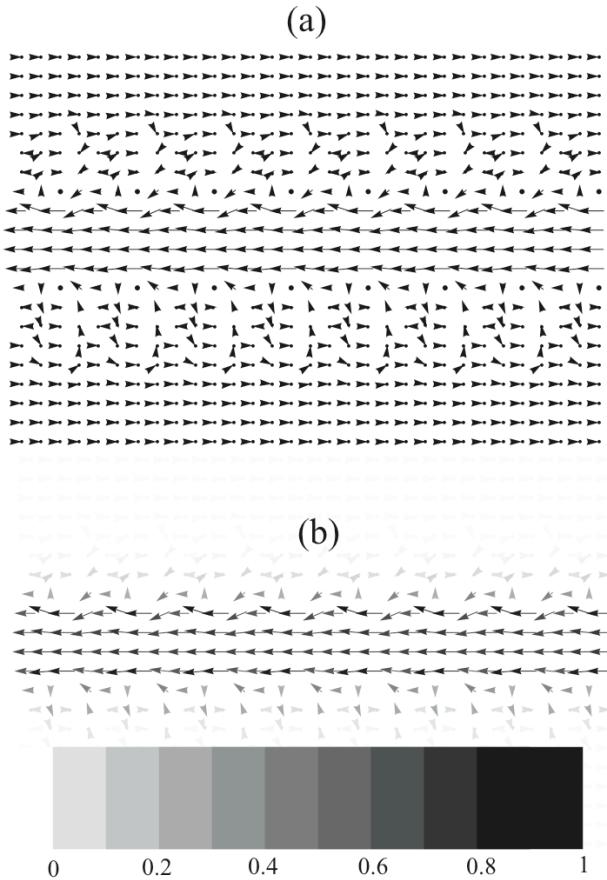


図 14. ループ電流の集まりがつくる、巨視的電流 [16]。

それでは、スピン渦に伴うループ電流の実験的証拠はあるのであろうか。実は擬ギャップ相では巨大なネルンスト効果が観測されているが、それが、スピン渦に伴うループ電流が、熱勾配により移動し、発生している可能性がある [16, 17, 18]。

非自明な仮想磁場が存在すると、電流が流れる。スピン渦が存在すると、図 13 で見られるように、その回りに局所的なループ電流が発生する。

局所的なループ電流の集合は、それでうまい具合に配置された場合に、巨視的な電流になる [16]。その例を図 14 に示す。この図では、スピン渦の中心が 2 列平行に並んだ構造をつくっている。各々のスピン渦の中心の回りのループ電流は、右回りまたは左回りのいずれかが可能であるが、上側のループ電流がすべて右回り、下側のループ電流がすべて左回りとなっている。すると、スピン渦列の間を右から左に電流が流れる。図 (b) には図 (a) とおなじ状況が、電流強度を濃淡で表して示してある。この図から、電流はスピン渦列の間のみをながれ、外側はゼロとなることが分かる。この状況は、ソレノイドの中に一様な磁場が生じ、外側では磁場がゼロになる状況と対応関係がある。ソレノイドの電線の中を流れる電流がループ電流の渦度が対応し、ソレノイドの中に発生する磁場がループ電流より生じる電流に対応する。

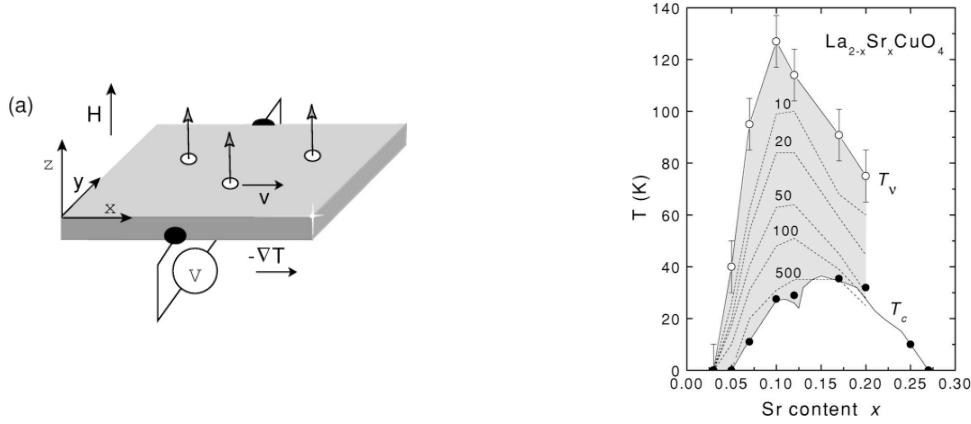


図 15. 擬ギャップ相で観測された巨大ネルンスト効果 [17]。左:実験の模式図。右:実験結果。等ネルンスト信号点が線で結んである。

ネルンスト効果の実験結果を図 15 に示す。ネルンスト効果の実験はホール効果の実験とよく似ている。x 方向にかけた温度勾配を電場に置き換えれば、ホール効果の測定となる。ネルンスト信号は y 方向に発生した電場を温度勾配で割ったもので次式で与えられる :

$$e_N = \frac{E_y}{|\nabla T|}$$

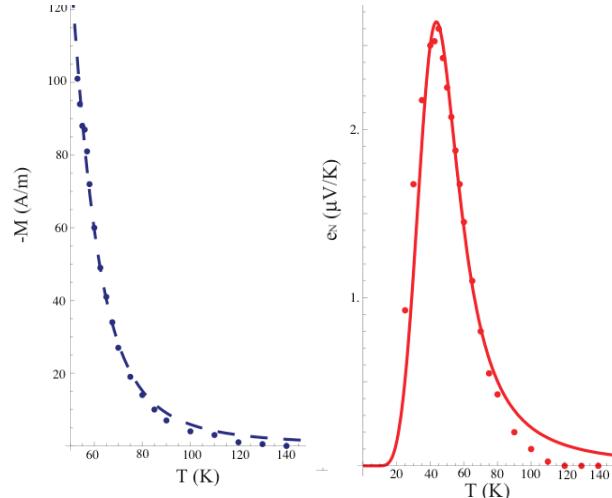


図16. 反強磁性磁化とネルンスト信号の温度依存性 [18]。

図 16 にネルンスト信号の温度依存性をループ電流のフローといい視点から計算した結果を表す。ネルンスト信号のほかに磁化も測定されているので、それも示す。磁化については、スマールポーラロンがラージポーラロンと平衡状態にあると仮定して計算した。2つの理論曲線は全部で4つのパラメーターを持つが、それは実験とのフィッティングでもとめた。理論と実験の一一致はよく、巨大ネルンスト信号がループ電流のフローによりもたらされている可能性が示唆される。また、スマールポーラロンは“ラージポーラロン”と平衡状態になっていることも示唆される。ただし、ここでのラージポーラロンがどのようなものであるかはわからない。

## 5. 擬ギャップ相からの超伝導転移

以上より、ドープしたホールはスマールポーラロンとなり、それを中心としてスピノン渦ができるとループ電流も発生するということが、ある程度確からしいことが示された。それでは、この状況で、超伝導はどのように起きるのだろうか。ループ電流中の電子がクーパー対を作り超伝導になるのであろうか。実は、ここで考えているループ電流は、スピノン渦が安定であれば、その一つ一つが微視的な超伝導電流と考えられる。なぜなら、その発生源となるスピノン渦が壊れなければ、流れ続けるからである。この状況では、巨視的な超伝導電流は、長寿命スピノン渦から発生するループ電流の集まりが長距離秩序を持つことにより生じるのかもしれない。この考えに沿って、超伝導転移温度を見積もってみることにする。ループ電流が2次元正方格子点上に並んでいるとすると、その相互作用エネルギーは以下のように求まる[16] :

$$U_{loop} = C \ln \frac{x}{x_0} \sum_{\langle i,j \rangle} w_i w_j$$

ここで $C$ ,  $x_0$ は定数で、 $x$ はホール濃度である。 $w_i$ は*i*番目のサイトにあるループ電流の巻き数で、+1または、-1をとる。 $x > x_0$ でこの相互作用エネルギーは反強磁性イジングモデルとなる。従って、長距離秩序発生の転移温度は

$$T_c = T_0 \ln \frac{x}{x_0}$$

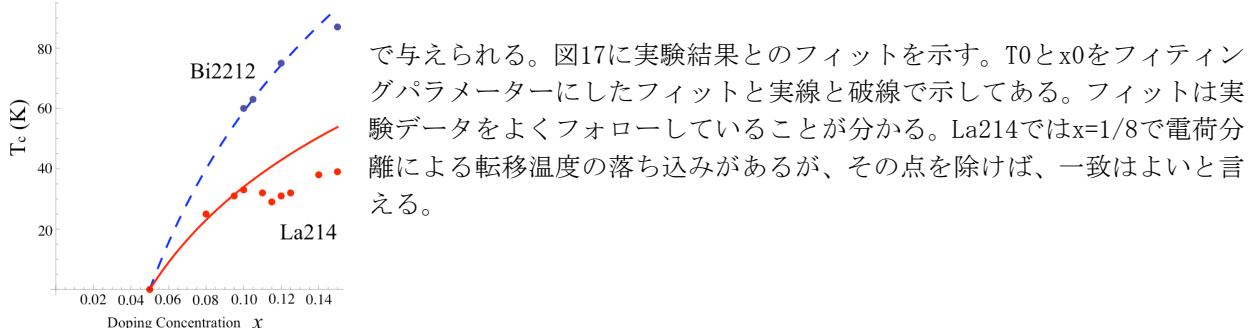


図17. 超伝導転移温度  $x$  依存性 [16]。

## 6.まとめ

擬ギャップ領域からの超伝導では局所的な格子変形が直接超伝導と関わっている[5]。擬ギャップ温度はスマールポーラロン形成の影響が観測され始める温度であると考えるのが自然である。スマールポーラロンを中心にスピン渦が出来ており、それが砂時計型の磁気励起スペクトルと光学伝導度のドゥルーデ様ピークの原因であると考えられる[13]。スピン渦が存在すると、そのまわりにループ電流が生じる[15]。このループ電流の温度勾配によるフローが  $T_c$  よりも遙か高温側で観測される巨大なネルンスト信号の原因である[16]。この考え方にとって擬ギャップ相からの超伝導転移温度を考えると、それは、長寿命スピン渦から発生するループ電流の集まりが長距離秩序を持つ、無秩序-秩序転移温度と記述される[16]。

ここで考えた理論は低ドープ領域でのみ使える。これが高ドープ領域の超伝導とどのようにつながるか、明らかにする必要がある。また、低ドープ側でも、フェルミーアークの起原を説明できていない。その説明もする必要がある。

謝辞：この研究は宮木智、馬越健次の諸氏との共同が含まれている。大柳宏之氏には多くの有益な実験について情報をいただきました。

## Reference

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi, T. Arima, Y. Tokura, S. Tajima, *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
3. Y. Ando, Y. Kurita, S. Komiya, S. Ono, K. Segawa, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 197001 (2004).
4. P. W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
5. C. J. Zhang, H. Oyanagi, to appear in *Phys. Rev. B* **79** (2009).
6. D. Mihailovic, C. M. Foster, K. Voss, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **42**, 7989 (1990).
7. A. Bianconi, N. L. Saini, A. Lanzara, M. Missori, T. Rossetti, H. Oyanagi, H. Yamaguchi, K. Oka, T. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3412 (1996) .
8. S. Miyaki, K. Makoshi, H. Koizumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034702 (2008).
9. H. Oyanagi, A. Tsukada, M. Naito, N. L. Saini, *Phys. Rev. B* **75**, 024511 (2007).
10. Y. S. Lee, K. Segawa, Z. Q. Li, W. J. Padilla, M. Dumm, S. V. Dordevic, C. C. Homes, Y. Ando,

- D. N. Basov, Phys. Rev. B **72**, 054529 (2005).
11. J. M. Tranquada, H. Woo, T. G. Perring, H. Goka, G. D. Gu, G. Xu, M. Fujita, K. Yamada, Nature **429**, 534 (2004).
12. S. M. Hayden, H. A. Mook, P. Dai, T. G. Perring, and F. Dogan, Nature, **429**, 531 (2004).
13. H. Koizumi, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 104704 (2008).
14. H. Koizumi, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 123708 (2008).
15. H. Koizumi, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 034712 (2008).
16. H. Koizumi, to appear in J. Phys. Chem. C.
17. Y. Wang, Lu Li, M. J. Naughton, G. D. Gu, S. Uchida, N. P. Ong, Phys. Rev. Lett. **88**, 247002 (2005).
18. Y. Wang, Lu Li, N. P. Ong, Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006).