

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

### **Theory of high $T_c$ superconductivity in multi-layered cuprates** (多層系銅酸化物における高温超伝導の理論)

氏名 西口 和孝

銅酸化物高温超伝導体 (high- $T_c$  cuprate) である  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $T_c = 37\text{K}$ ) が発見されて以来、類似した結晶構造を持ち高い超伝導転移温度  $T_c$  を持つ化合物が続々と発見された。Cuprates で重要なことは、その  $T_c$  が非常に高いというだけでなく、その超伝導メカニズムが強い Coulomb 斥力による電子相関に起因し、従来型の phonon 交換引力機構とは決定的に異なることである。

Cuprates は層状物質でありその主な電子的性質を二次元的な  $\text{CuO}_2$  面が担っているが、この  $\text{CuO}_2$  面を単位胞内に複数枚有する多層系銅酸化物高温超伝導体という物質群が存在し、現在に至るまで知られている全ての物質の中で最高の  $T_c$  を持つ。これらの超伝導転移温度  $T_c$  は、単位胞内の  $\text{CuO}_2$  面の枚数と共に上昇し 3 枚でピークに達し以後減少する。多層系 cuprates には Hg 系、Bi 系、Tl 系などの様々な化合物が存在するがこの  $T_c$  の  $\text{CuO}_2$  面の枚数依存性はこれらの系に共通の性質である。また、多層系 cuprate の一種である Hg 系の 3 層系が、銅酸化物を含めたすべての超伝導体中で最高の  $T_c$  を持つ。従ってこうした実験的事実を理論的に理解することが基本的な問題となる。従来理論的アプローチとしては、1 電子ホッピングによる Cooper ペアの層間トンネル機構や多層系での面内 Coulomb エネルギーの利得など様々な提案があるが未だに明確な解明はなされていない。これに対して本論文では、上記でも触れた超伝導体の中で最高の  $T_c$  を持つ多層系 cuprate である  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2+2n+\delta}$  (Hg-12( $n-1$ ) $n$ ,  $n$  は  $\text{CuO}_2$  面の枚数) に注目し、第一原理計算から得られた有効モデルを出発点として多層系 cuprate のマイクロスコピックな超伝導メカニズムについて研究を行った。

## 1 第一原理電子状態計算

Hg-12( $n-1$ ) $n$  の 1 層系、2 層系、3 層系 ( $n_L = 1, 2, 3$ ) に注目し、密度汎関数に基づく第一原理電子状態計算を行い、それぞれのバンド構造や Fermi 面の構造などを調べた。そこでは  $n_L$  のいずれの場合においても Cu の  $dx^2-y^2$  軌道と O の  $p$  軌道が混成した 1 本のバンドが重要であり、各 1 バンドを持つ層が結合した多層 Hubbard モデルが多層系 cuprate の有効モデルとなる。更にダウンフォールディングを行うことで、層内 1 電子ホッピング ( $t, t', t''$ ) と層間 1 電子ホッピング ( $t_z, t_n, t'_n, t''_n$ ) (図 1 左) の値を求めた。結果は、層内 1 電子ホッピングの値は異なる  $n_L$  を持つ系の間で殆ど差がなく、

層間 1 電子ホッピングは層内のそれと較べて非常に小さいことが分かった。

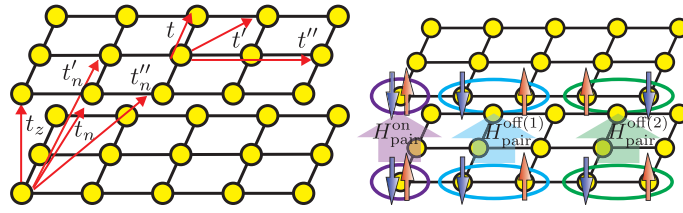


図 1: 2 層 cuprate における層内・層間 1 電子ホッピング (左) と層間ペアホッピング (右)。

## 2 層間 1 電子ホッピング

多層系の超伝導性を議論するため、 $n_L = 1, 2, 3$  で多層 Hubbard モデルを fluctuation exchange approximation (FLEX 近似) で解き、Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  を求めることで各  $n_L$  での超伝導性の比較を行った。ここでは  $\lambda = 1$  が超伝導転移に対応するが、 $\lambda$  の大きさを超伝導性の強さの指標として見ることができる。まず、各  $n_L$  での層内・層間 1 電子ホッピングの大きさの差から、 $T_c$  の違いを説明できるか否かを調べた。そのため、ダウンフォールディングした値で  $\lambda$  を計算したが、ほとんど違いが見られなかった (図 2 左)。基本的には層間 1 電子ホッピングの大きさが非常に小さいためであり、このことは層間 1 電子ホッピングでは多層系 Cuprate の物理を理解できないことを意味する。これを更に確認するために、層間 1 電子ホッピング (全体的な大きさ  $t_\perp$ ) を仮想的に大きくすると、 $\lambda$  は  $n_L$  とともに減少する。従って、層間 1 電子ホッピングは超伝導を抑制する方向に働き、これは実験事実と逆の方向である。

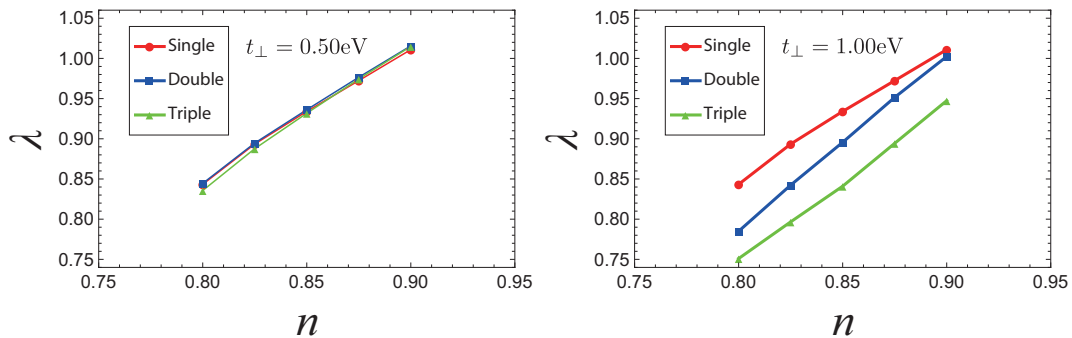


図 2: 各  $n_L$  でのバンドフィリング  $n$  vs. Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$ 。(左) ダウンフォールドされたホッピングパラメーターを用いた場合。(右) 層間 1 電子ホッピング  $t_\perp$  を仮想的に大きくした場合。

## 3 層間ペアホッピング

そこで次に、多層系超伝導で特有の性質であり多体の行列要素でもある層間 Cooper ペアホッピング (図 1 (右)) を導入し、これにより超伝導がどのように変化するかを FLEX の範囲内で取り込む。

層間ペアホッピングとしては、同一サイト上のスピンシングレットペアを層間で跳ばず層間オンサイト・ペアホッピング  $H_{\text{pair}}^{\text{on}}$  だけでなく、隣接サイトのスピンシングレットペアを層間で跳ばず層間オフサイト・ペアホッピングも取り入れた。後者の過程では全ハミルトニアンのスピン SU(2) 対称性を守るために、スピン交換を含まないプロセスである  $H_{\text{pair}}^{\text{off}(1)}$  と、スピン交換を含むプロセスである  $H_{\text{pair}}^{\text{off}(2)}$  の双方を考える必要があることを先ず指摘した。

### 3.1 層間ペアホッピングを考慮した FLEX

層間ペアホッピングを考慮するために FLEX の定式化を拡張した。特に、SU(2) 対称性を守るスピン交換を含む層間ペアホッピングである  $H_{\text{pair}}^{\text{off}(2)}$  を考慮するために、通常のスピン交換を含まない相互作用に加えて、スピン交換を含む相互作用も取り扱うことのできるように FLEX の拡張を行った。

### 3.2 2 層系

上記で述べた多層系で特有の性質である層間ペアホッピングを、拡張した FLEX を用いた Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  を求めることによって調べた。上記の三種類の層間ペアホッピングの効果を調べるため、それぞれの層間ペアホッピングを逐次ハミルトニアンに加えたときの  $\lambda$  の挙動を調べた。結果として、(i) Suhl-Kondo メカニズムの意味で超伝導を増強する効果と、(ii) 層内での自己エネルギーを増大させて電子を重くする、という相反する 2 つの効果をもたらすが、結果として前者の効果が優り、特に二つの層間オフサイト・ペアホッピングが各面内の d 波超伝導ギャップ同士を層間の超伝導ペアリング相互作用を通して強め合い、 $T_c$  を上昇させることが解った (図 3 (左))。即ち、SU(2) 対称性を守るために導入したスピン交換を含むオフサイト・ペアホッピングの項も更なる  $\lambda$  の増大をもたらす (図 3 (左) の  $+H_{\text{pair}}^{\text{off}(2)}$  とラベルされた線)。

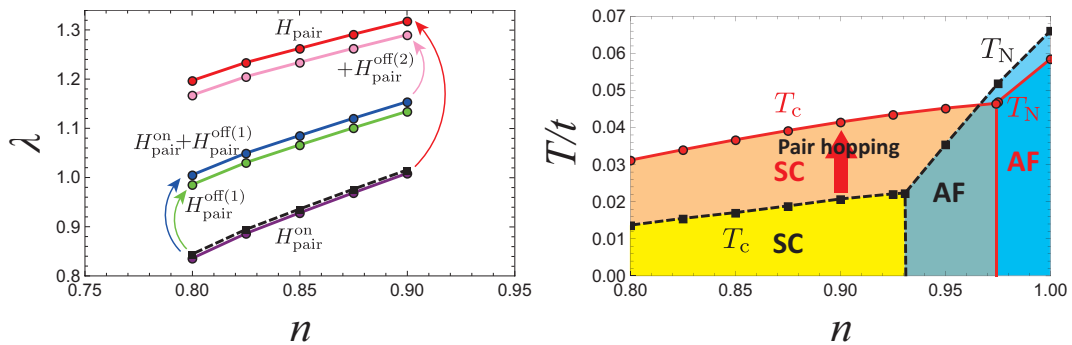


図 3: (左) 層間ペアホッピングを考慮した場合のフィリング  $n$  vs. Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$ 。各線にラベルされた項を順次加えた時の結果。(右) 層間ペアホッピングを考慮した場合のフィリング  $n$  vs.  $T_c$  の相図。層間ペアホッピングによる  $T_c$  の増加が見られる。

### 3.3 3層系

3層系でも同様に層間ペアホッピングを考慮して Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  を調べた。結果は3層系では  $\lambda$  が2層系より更に大きくなり超伝導性が強められた (図4 (左)) ( $\varepsilon = 0.0 \text{ eV}$ )。これは、3層系は内部層 (IP) と外部層 (OP) 2枚から成るが、層間ペアホッピングで相互作用することで IP の超伝導ギャップ  $\Delta_{22}$  が先導して大きくなるためである (図4 (右))。しかし、IP は同時に OP 2枚と相互作用するために自己エネルギーが増大し超伝導の  $\lambda$  の増加は頭打ちになっている。一方、3層系で初めて生じる要素の一つに、IP と OP の非対称性由来するサイトポテンシャルの差  $\varepsilon$  がある。第一原理計算によるダウンフォールディングによれば、IP のサイトポテンシャルは  $\varepsilon = 0.1 \text{ eV}$  だけ大きい。その時の  $\lambda$  は  $\varepsilon = 0.0 \text{ eV}$  と殆ど変わらない。これは自己エネルギー効果によってサイトポテンシャルの差  $\varepsilon$  による IP と OP の局所的なフィリングの差が小さくなるからである。また  $\varepsilon$  を仮想的に大きくすると、IP と OP の局所的なフィリングの差が大きくなり超伝導を抑制する。

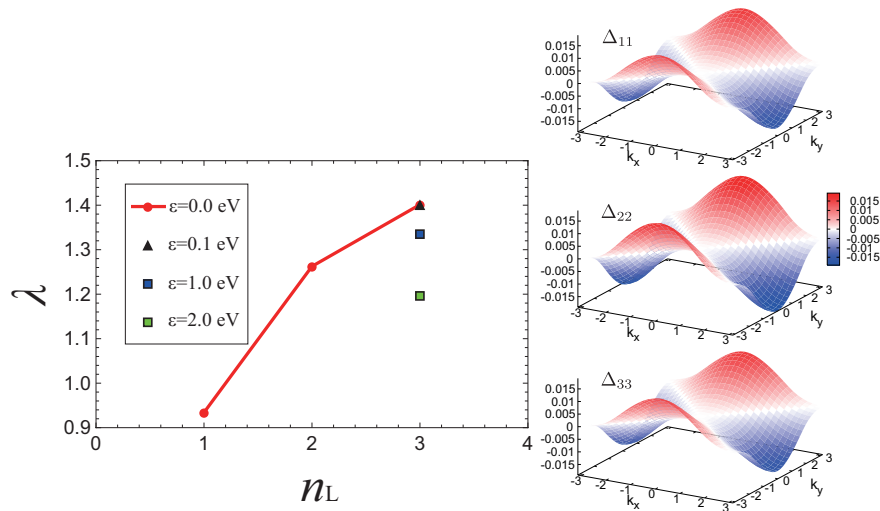


図4: (左) 層数  $n_L$  vs. Eliashberg 方程式の固有値  $\lambda$  をサイトポテンシャルの差  $\varepsilon$  の様々な値に対して示す。(右) IP (OP) の超伝導ギャップ関数  $\Delta_{22}$  ( $\Delta_{11} = \Delta_{33}$ ) を  $(k_x, k_y)$  に対して示す。

## 4 まとめと展望

以上のように、典型的な多層系 cuprate の一つである  $\text{Hg-12}(n-1)n$  の  $n_L = 1, 2, 3$  について第一原理計算に基づくダウンフォールディングを行い有効モデルを構築し、多層系特有の性質である層間1電子ホッピングと層間ペアホッピングの超伝導への効果を調べた。そこでは、後者の層間ペアホッピングが  $T_c$  を上昇させ、その中でも特にオフサイト層間ペアホッピングが  $T_c$  の上昇に重要であり、多層系 cuprate における  $n_L = 1, 2, 3$  の  $T_c$  の上昇と整合することを見出した。

今後の課題としては、層間ペアホッピングの大きさを (cRPA 法などにより) 第一原理的に評価することや、4層系以降の  $T_c$  の下降を上記のような層間ペアホッピングで説明できるかということ、また、層間ペアホッピングが実験的にどのような物理量と関係するのか、ということなどが挙げられる。