酸化物超電導体の電子状態と構造安定性

Electronic and Structural Properties of Oxide Superconductors

超電導状態への転移温度が液体窒素温度より高い、新しい酸化物超電導体の発見があいついでいる。これらの物質が高い転移温度を示す原因や、転移温度を左右する酸素の挙動については理解されていない。理論的側面から、このような問題に対処するため、バンド計算による解析を試みた。バンド計算は、電子のエネルギー構造や結晶中の原子位置の予測を可能にする解析法である。

最初に、酸化物超電導体への適用を考慮したバンド計算シミュレータを開発 し、酸化物超電導体の主要構成元素である銅について性能評価を行った。

次いで、 $YBa_2Cu_3O_7$ に適用した結果、 $Y(A_y)$ りウム)、Ba(N)ウム)はイオン化しているが、Cu(銅)、O(酸素)はそれぞれ2.2価、-1.6価で、完全なイオン化状態になく共有結合性を持つこと、また、もっとも離脱しやすい酸素の同定と酸素離脱によって、周りの酸素原子の位置がずれていることを明らかにした。前者は転移機構を考えるうえで、後者は酸素量を制御するうえで重要な情報である。

宇田 毅* Tsuyoshi Uda 平尾雅彦** Masahiko Hirao 村山良昌*** Yoshimasa Murayama

1 緒 言

La(ランタン)系酸化物LaBaCuOが、それまでの金属や合金 形超電導体の常識を破る高い転移温度 T_c を示すことが発見さ れてから、高温超電導体の研究はブームを引き起こした。そ の後も、Y(イットリウム)系、Bi(ビスマス)系、Tl(タリウム)系など90 K、120 K級の高い転移温度を持つ新高温超電導体の 発見があいついでいる¹⁾。しかし、これらの物質がなぜ高い転 移温度を持つかは明らかにされていない。

これらの物質の常電導状態でのキャリヤは正孔である。その構造はペロブスカイト系列に属し、Cu(銅)とO(酸素)から成る 2次元ネットワーク構造を含んでいる。また、単位格子に含まれるCu-O 2 次元面の数が多いほど転移温度 T_c は高くなる傾向がある。これらの事実から、転移のメカニズムについては不明であるものの、Cu-O 2 次元面とこの面に正孔が存在することが高い T_c を持つ必要条件と考えられた。ところが、ごく最近、電子をキャリヤとするNd(ネオジム)系の高温超電導体が発見され、転移機構に関する理論は混迷の度を深めている。

これまで、固体の電子状態を理解するうえで重要な役割を 果たしてきた解析法に、バンド計算と呼ばれる強力な方法が ある。高温超電導体でも、バンド計算はこの新しい材料の特 性を理解し、制御するうえでの基本的な情報を提供するものと考えられる。日立製作所ではこのような立場から、酸化物超電導体のバンド計算を開始した。本稿では、特に酸化物超電導体に適したバンド計算プログラムの開発と $YBa_2Cu_3O_7$ に適用した結果について述べる。

2 酸化物超電導体でのバンド計算の意義

バンド計算には、大きく分けて結晶内の各電子のエネルギーだけを求める方法と、多大な計算時間を要するが、結晶構造や原子に働く力まで解析可能な精度の高い計算法がある。半導体に対しては、後者の計算法によって結晶構造、格子定数をはじめ、状態密度、弾性定数などその物性のほとんどを予測できることが知られている 3)。一方、酸化物超電導体については、前者の方法によるバンド計算がすでにいくつか報告されている 4)~ 6)、後者の方法による解析はまだ行われていない。本論文の目的は、後者の方法に基づく酸化物超電導体のバンド計算である。ただし、このような精密な解析によっても、バンド計算だけで T_c を直接計算することはできないことを断っておかなくてはならない。

バンド計算は断熱近似と平均場近似という二つの仮定のう えに構成されている。前者は原子核を古典的な粒子とみなし,

^{*} 日立製作所基礎研究所 理学博士 ** 日立製作所基礎研究所 工学博士 *** 日立製作所基礎研究所

原子核と電子の量子力学的相互作用を無視する近似であり、後者は電子間相互作用を平均的なポテンシャルの場で置き換える近似である。超電導は二つの電子に働く実効的な力がなんらかのメカニズムによって引力となり、いわゆるクーパー対を作ることによって生じる。従来の低温超電導体では、この引力の原因は音量子と電子の相互作用によって生じていた。すなわち、バンド計算での第一の仮定、断熱近似の枠を越えている。最近の高温超電導体については、まだその機構は明らかにされていないが、電子間の相関相互作用が重要との説がある。この場合、第二の仮定、平均場近似を破ることになる。

このような制約があるにもかかわらず,バンド計算の結果はこれまで低温超電導体に対して、その転移温度を定性的に予言するのに役立ってきた。音量子と電子の相互作用によって生じる引力は、バンド計算の枠内で計算可能なフェルミ面の状態密度に敏感に依存するからである。しかし、高温超電導体について、バンド計算は同様の役割を果たすことができないかもしれないのである。

酸化物超電導体でのバンド計算の意義は T_c の評価ではなく,その構造安定性に関する情報を得ることにある。酸化物超電導体はさまざまな変形構造を持つペロブスカイト形構造を基本にしている。わずかな結晶変態によって超電導が発生したり,消滅したりする。また,このような結晶構造の不安定性を反映して,意図したような結晶の作成が困難である。さらに,転移温度に敏感に影響を及ばす酸素量は,履歴や雰囲気によって容易に変化することが知られている。したがって,転移のメカニズムはわからなくても,安定な結晶構造や酸素の離脱,吸蔵の機構を明らかにすることができれば,実用上のメリットは大きい。このためには,結晶構造や原子に働く力の解析が可能な精度の高いバンド計算を採用しなければならない。

3 計算法

すでに述べたように、半導体に対してはこのような計算法 は確立されていた。しかし、この方法をそのまま酸化物超電 導体に適用するには二つの問題点があった。

3.1 直交化混合基底関数法

従来の計算法では、結晶内の波動関数を表現するのに平面波を基底関数として用いている。波動関数の二乗は、その場所に電子が存在する確率を表す量である。酸化物超電導体に含まれているCu原子のような遷移金属では3d軌道と呼ばれ、電子が原子核の近くに集中して存在する軌道を持っている。このような軌道を平面波で展開するには、膨大な数の平面波が必要である。3個のCu原子を含み、結晶格子の大きな YBa_2 Cu_3O_7 では平面波の数は1万程度になる。バンド計算を実行するには、1万次元の行列を数個保存しなくてはならず、コン

ピュータの記憶容量の点で問題がある。直交化混合基底関数法と命名した今回開発した計算法では、孤立原子の軌道関数の平面波に直交する成分を基底関数に加えることにより、記憶容量を $\frac{1}{30}$ にすることができた。

3.2 相対論の効果

第二の問題は高温超電導体にはY, Ba, また最近ではNd原子のように原子番号の大きな原子が含まれており、相対論の効果が無視できないことである。相対論的波動方程式(ディラック方程式)によるバンド計算も可能であるが、ここでは相対論の効果を原子のポテンシャルに繰り込むことによって、従来の非相対論的波動方程式(シュレーディンガ方程式)に基づくバンド計算法をできるだけ生かした方法を考案した。

Ba原子の6s軌道と呼ばれるもっとも高いエネルギーを持つ 軌道の計算例を図1に示す。同図は原子核からの距離に対し て、波動関数を示したものである。相対論の効果により、波 動関数は実線と一点鎖線で示す二つの成分を持ち、また電子 の束縛エネルギーは大きくなる。これらの効果は、すべて原 子のポテンシャルに繰り込まれることになる。

4 結果とその検討

4.1 金属銅

最初に、今回開発したバンド計算シミュレータの性能を評価するため、多くの高温超電導体の構成原子であり、その物性定数もよく知られているCuに適用した結果について述べる。結晶Cuはfcc(面心立方格子)をとる金属である。格子定数の変化に対する全エネルギーの変化を $\mathbf{2}$ 2に示す。全エネルギーが最少となる0.3696 nmは、実測値0.3615 nmと2.2%の誤差で一致する。また、同図から得られる体積弾性率は 1.37×10^{11} Paであり、実測値 1.378×10^{11} Paにほとんど一致する。状態密度の計算結果を $\mathbf{2}$ 3に示す。矢印で示したフェルミ準位での状態密度は有限の値を持っており、結晶Cu5か金属であることを示す。また、36電子の作るバンドは完全に電子に占められて

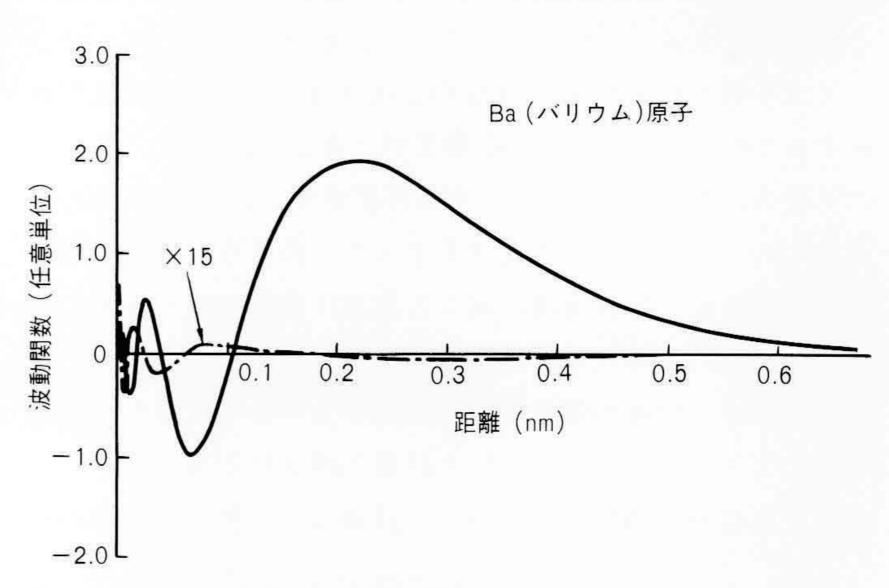


図 | Ba原子の6s電子の波動関数 相対論の効果によって、波動関数は実線と一点鎖線で示した二つの成分から成る。二つの成分は電子の持つスピン自由度に対応している。

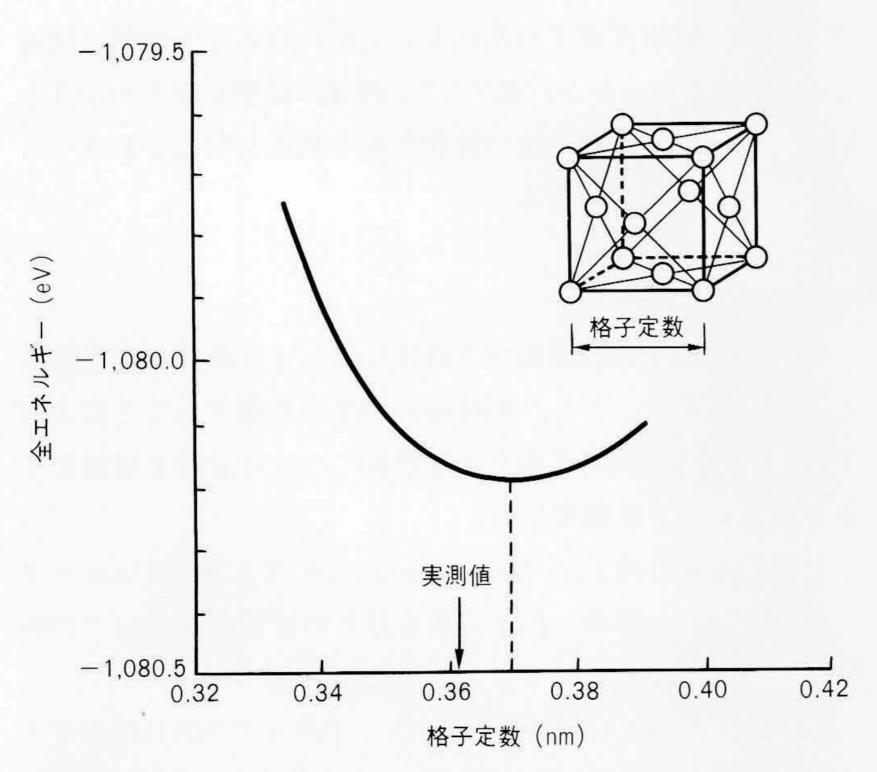
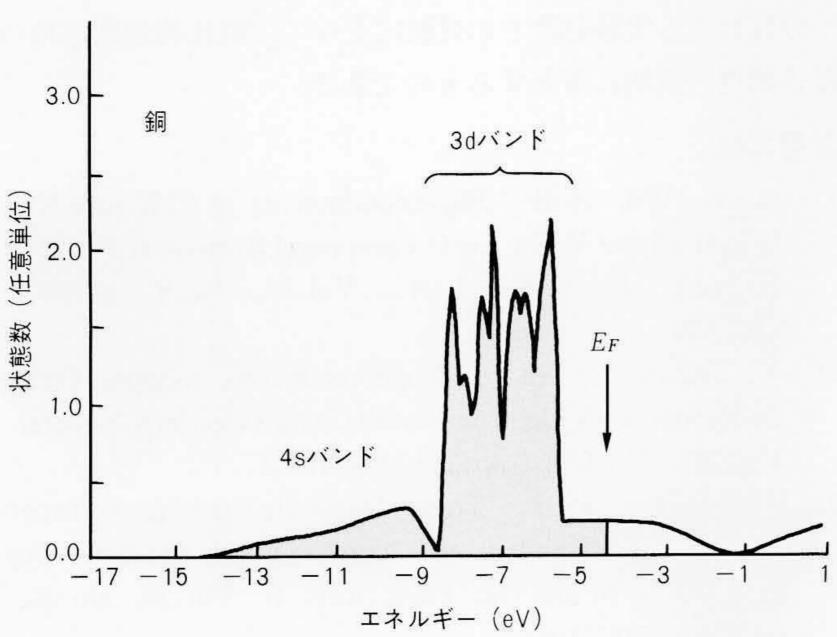


図2 金属銅の格子定数による全エネルギーの変化 格子定数の計算値は0.3696 nm, 矢印で示した実測値は0.3615 nmである。また, 挿入図は結晶構造(面心立方格子)を示す。



注:略語説明 E_F (フェルミ準位)

図3 金属銅の状態密度 フェルミ準位よりも小さいエネルギー準位には、電子が詰まっている。

おり、強磁性にならないことがわかる。以上、バンド計算の 結果は結晶Cuの諸性質をよく再現している。

4.2 YBa₂Cu₃O₇

 $YBa_2Cu_3O_7$ の結晶構造を**図4**に示す。中央のCu(2)の層は、a軸、b軸の両方向に-Cu-O-Cu-O-の結合が続く2次元構造を持つが、Cu(1)の層は、b軸方向にだけ結合の伸びた1次元構造である。今回の解析では酸素欠損のある $YBa_2Cu_3O_{7-y}(y=0.3)$ 試料について中性子線回折により決定された原子座標データを用いた7)。

結合状態を調べる一つの方法は、原子のイオン化の程度を示す価数を調べることである。結果を表1に示す。従来モデルとはY、Ba、O各原子が完全にイオン化しているとして、そ

れぞれ+3価, +2価, -2価と仮定し,全価数が0になるようにCu(1), Cu(2)に価数を割り振った結果である。一方,計算値は各原子を中心とする互いに外接する球を考え,各球内での総電荷量を示したものである。電子分布は一意に決定される量であるが,各球の半径の設定には多少の任意性があるため,この範囲を土で明記している。また,総価数が2.5±1.7と正の値になっているのは,各球が単位格子全域を覆いつくしていないためであり,電荷の中性条件の破れを意味するものではない。Y, Ba原子は,それぞれ完全にイオン化しており,従来の仮定が正しかったことがわかる。一方,O原子は-1.6価前後であり,完全にはイオン化していない。これはO原子のp軌道とCu原子のd軌道の部分的な共有結合性によるものと考えられる。Cu(1), Cu(2)の価数はともに2.2前後となり,有意な差は認められない。

次に、構造安定性の解析を行うために、各原子に働く力の計算を行った。図4の矢印は原子に働く力の方向を示している。ほとんどの原子は安定な位置にあるが、Ba層のO原子はCu(2)面に引き寄せられる方向に力が働いている。すなわち、

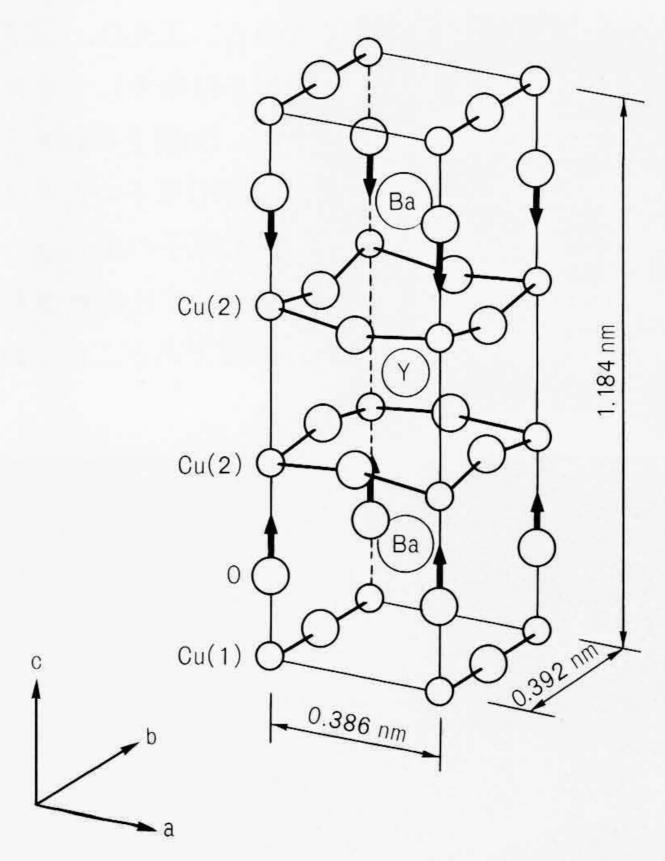


図4 YBa₂Cu₃O₇の結晶構造 矢印は原子に働く力の方向を示す。

表 I YBa₂Cu₃O₇の各原子の価数 Y, Ba原子は完全にイオン化しているが、酸素原子は-I.6価前後であり完全にイオン化していない。

原子	従来モデル	計算值
Cu (1)	3.0	2.3±0.1
Cu (2)	2.0	2.2±0.1
O	-2.0	-1.6 ± 0.2
Υ	3.0	3.0
Ba	2.0	2.0
総価数	0.0	2.5±1.7

YBa₂Cu₃O₇でのBa層のO原子は酸素欠損のある (ν =0.3) 試料のO原子よりCu (2)寄りに位置したほうが安定であること,逆の言い方をすれば,酸素欠損に伴いBa層のO原子は,Cu (1)の方向に移動することを示している。この結果は,酸素欠損がCu (1)面のO原子に起こると仮定すれば理解される。すなわち,酸素欠損によってCu (1)面が正に帯電し,Ba層の負に帯電したO原子を引き付けるからである。実際,中性子線回折の実験はCu (1)面のO原子がもっとも離脱しやすいことを示唆している。また,電子は電荷を中性化する方向に再分布することから,酸素欠損のある試料ではCu (1)にも電子が移動し,Cu (1)の価数は減少するものと考えられる。実際,電気化学的測定から評価されたCu (1)の価数は,Cu (2)の価数よりもかなり小さい値となっている8。酸素欠損のある試料についてのバンド計算は,今後の重要な課題である。

 T_c よりも温度の高い常電導状態でのキャリヤが正孔であることは実験によって確認されている。超電導状態でも電流は正孔対によって担われていると予測される。このことから、正孔の空間分布を調べることは、転移機構を考えるうえで重要な情報となる。正孔分布の計算結果を白い点で図5に示した。各原子の配置は図4と同じである。正孔は、Cu原子、O原子上ともに分布し、特に特定の原子に集中して存在する傾向はない。図5から明らかなように、Ba層上のO原子の正孔は層に平行な方向に、Cu-O2次元面のO原子の正孔は層に垂直な方向に、またCu-O1次元鎖上のO原子の正孔は,1次元鎖に直交する平面上に分布している。いずれの軌道も隣接するCu(1)、Cu(2)原子と π 結合するp軌道であることがわかる。

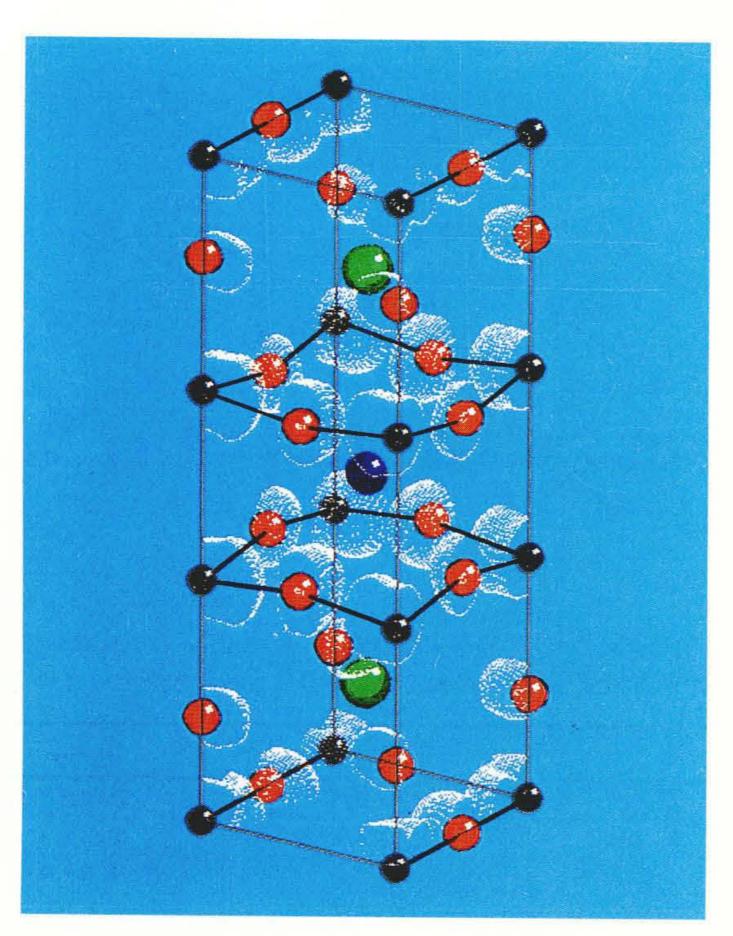


図 5 YBa₂Cu₃O₇の正孔分布 白い点が正孔分布を示す。原子配置は図 4 と同じである。

ごく最近,偏極光電子分光によって正孔分布を実験的に決定しようとする試みがされ始めた⁹⁾。理論の結果が正しいか否かは,酸化物超電導体の持つ特異な電子構造を明らかにするうえで興味ある問題である。

5 結 言

平面波と原子軌道関数の平面波に直交する成分を基底関数として採用することと,相対論の効果を考慮することによって,遷移金属や重い元素を含む固体のバンド計算を可能とするシミュレータを開発した。

fcc(面心立方格子)をとる金属Cuについて、本シミュレータの評価を行った結果、格子定数をはじめ体積弾性率などの物性定数を高精度で再現することを確認した。

次いで、 $YBa_2Cu_3O_7$ の解析を行い、O原子の価数は従来考えられていた-2よりもかなり小さく-1.6程度であり、<math>Cu原子の価数は2.2程度であることを明らかにするとともに、酸素欠損によって<math>Ba層上のO原子がもっとも動きやすいことを示した。また、正孔分布の計算結果は、今後発展が期待される光電子分光による実験結果との比較によって、酸化物超電導体の

電子構造の解明に寄与するものである。

参考文献

- M. K. Wu, et al.: Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, Phys. Rev. Lett., Vol.58, No.9, pp.908~910(1987)
- 2) Y. Tokura, et al.: A Superconducting Copper Oxide Compound with Electrons as the Charge Carriers, Nature, Vol. 337, No. 6205, pp. 345~347(1989)
- 3) M. T. Yin, et al.: Theory of Static Structural Properties, Crystal Stability and Phase Transformations: Application to Si and Ge, Phys. Rev. B, Vol.26, No.10, pp.5668~5687 (1982)
- 4) T. Fujiwara, et al.: Electronic Structure of High Tc Superconducting Layered Perovskite La-Cu-O and Y-Ba-Cu-O by LMTO Method, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26, No. 5, pp. L716~L718(1987)
- L. F. Mattheiss, et al.: Electronic Structure of the High Tc Superconductor Ba₂YCu₃O_{6.9}, Solid State Commun., Vol.63, No.5, pp.395~399(1987)
- 6) S. Massida, et al.: Electronic Structure and Properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, A Low Dimensional, Low Density of States Superconductor, Phys. Lett. A, Vol.122, No.3, 4, pp.198~202 (1987)
- J. D. Jorgensen, et al.: Oxygen Ordering and the Orthorhombic -to- Tetragonal Phase Transition in YBa₂Cu₃ O_{7-x}, Phys. Rev. B, Vol. 36, No. 7, pp. 3608~3616 (1987)
- M. Hiratani, et al.: Tetragonal High-T_c Superconductor in the System Ba₂Y (Cu_{1-x}Ga_x)₃O_{7-δ}, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.26, No.12, pp.L1997~L1999 (1987)
- 9) 高橋: 角度分解光電子分光法と超伝導(I)Bi系超伝導体,パリティ, Vol.3, No.9, pp.46~51(1988)