U.D.C. [537.311.1:538.945]: [621.315.57:546.4/.6-31]

# 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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>に適用した結果、Y(イットリウム)、Ba(バリウム)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Tc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90K, 120K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い。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-O2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-O2次元面とこの面に正孔が存 在することが高いTc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<sup>2)</sup>が、またCu-O2次元面をまったく持たない高温超電導 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

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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>に 適用した結果について述べる。

#### 酸化物超電導体でのバンド計算の意義 2

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<sup>3)</sup>。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 されているが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。

## 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 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 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 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 69

648 日立評論 VOL.71 No.7(1989-7)

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

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<u>1</u>0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。

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ぼす酸素量は、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

70

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, 電子が厚子枝のたくに集中して方をするます。

#### 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図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<sup>11</sup> Paであり、実測値1.378×10<sup>11</sup> Paにほとんど一致する。状態密度の計算結果を図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Cuが金属であることを示す。また、3d電子の作るバンドは完全に電子に占められて



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。 Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>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

-2.0L Ba原子の6s電子の波動関数 义 | 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。

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±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、



注:略語説明 EF(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  $YBa_2Cu_3O_7$ 

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> O<sub>-</sub> (y=0.3)試料について中性子線回折により決定された原



図 4 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>の結晶構造 矢印は原子に働く力の方向を示す。

71

表 | YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>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-1.6価前後であり完全にイオン化していない。

次元構造である。今回の解析では酸素欠損のあるYBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> ・	原子	従来モデル	計算值
$O_{7-y}(y=0.3)$ 試料について中性子線回折により決定された原	Cu(I)	3.0	2.3±0.1
子座標データを用いた <sup>7)</sup> 。	Cu (2)	2.0	2.2±0.1
は今世能を調べる一つの方法は 原子のイオン化の程度を	0	-2.0	$-1.6\pm0.2$
相日八恐と時、る「シックスは、「小」・「イン」に、主人と	Y	3.0	3.0
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	Ba	2.0	2.0
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	総価数	0.0	2.5±1.7

650 日立評論 VOL. 71 No. 7 (1989-7)

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>でのBa層のO原子は酸素欠損のある (x=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<sup>8)</sup>。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 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<sup>9</sup>。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<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>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、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

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。



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)
- 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)
- 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)
- 5) L. F. Mattheiss, et al. : Electronic Structure of the High Tc Superconductor Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>, Solid State Commun., Vol.63, No.5, pp.395~399(1987)
- 6) S. Massida, et al. Electronic Structure and Properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, 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 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> O<sub>7-x</sub>, Phys. Rev. B, Vol.36, No.7, pp.3608~3616(1987)
  M. Hiratani, et al.: Tetragonal High-T<sub>c</sub> Superconductor in the System Ba<sub>2</sub>Y(Cu<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.26, No.12, pp.L1997~L1999(1987)
  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)

#### 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。

72