

高温超伝導体中における酸素分極の効果

Effect of oxygen polarization in high-T_c cuprate

森 道康

Michiyasu Mori

量子物性理論研究グループ

Research Group for condensed matter theory



- 高温超伝導体におけるエネルギーギャップの空間的不均一について研究を行いました。
- エネルギーギャップの空間的不均一の起源が、CuO₂面外にある頂点酸素や過剰酸素による遮蔽効果であることを見だしました。
- この結果は、より高い転移温度の超伝導物質開発に対する一つの指針を示唆しています。

概要

最初の高温超伝導体の発見以降、様々な銅酸化物超伝導体が見つかっています。そのどれもがCuO₂面を共通項としていましたが、超伝導転移温度T_cは正孔濃度を最適化しても物質系に依存し、その物質依存性が面内のOと面外のOのエネルギーレベル差 ΔV_A と共に増加する傾向が知られていました。この事実は、CuO₂面の外部に超伝導状態を左右する因子があることを物語っています。高温超伝導体Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+y}に対する走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いた実験で、酸素の近傍でエネルギーギャップ Δ が強まっているという報告がなされています。私たちの研究で酸素の分極が重要な役割を果たしていることを明らかにしました。この結果は、より高いT_cの超伝導物質開発に対する一つの指針を示唆しています。

本研究は、先端基礎研究センターの前川禎通センター長、京都大学基礎物理学研究所の遠山貴己教授、マックスプランク固体物理研究所のGiniyat Khaliullin博士と共同で行われました。本成果は、Physical Review Letters誌に掲載されました[1]。また、最近の展開はアーカイブに掲載しています[2]。

1. 研究の背景

1986年に高温超伝導体が発見されてから、もうすぐ四半世紀が過ぎようとしています[3]。当時、私は高校生でした。連日のように新聞が驚きの発見を伝えていたことが思い出されます。また、研究者達の熱い議論の様子も伝えられていました。国際会議場で床の上に座り込んで講演に聞き入っている研究

者の様子が写真に収められていました。まさか、後にその先生から統計力学を教わることになるとは想像していませんでしたが。このような社会を巻き込んだ加熱ぶりは、石ノ森章太郎氏によりマンガになって紹介されています[4]。

最初に発見された高温超伝導体のT_cは39Kでした[3]。その後、1993年に発見されたHg系超伝導体のT_c = 135K (高压下で160K)が現在でも最高です[5]。これ以降も新しい超伝導体を発見しようとする努力は続いており、高温超伝導機構の解明と共に、今なお固体物理学の重要な研究テーマの一つとなっています[6]。最近では、鉄を含んだ超伝導体が発見され、再び超伝導体の激しい研究競争が進行中です[7]。このことを見ても新しい超伝導体、とりわけより高いT_cを持つ超伝導体の開発が強い関心を持たれていることが分かります。原子力関連施設でも、高い転移温度を持つ超伝導材料が求められています。高温超伝導体を始めとする機能性材料の提案は当研究グループの重要なテーマとなっています。

2. 研究の経緯

それでは、より高いT_cを得るにはどうしたらよいのでしょうか。高温超伝導体が発見されて間もなく、高温超伝導がモット絶縁体にキャリアがドーピングされて起こる現象であり、強い電子相関が本質的に重要であることが認識されています[8,9] (図1参照)。モット絶縁体とは、電子間の強いクーロン反発のために、奇数個の電子(または正孔)を持つイオンからなる物質であるにも関わらず伝導性が失われた物質です。SiやGeのように偶数個の電子からなるバンド絶縁体とは異なっています。高温超伝導

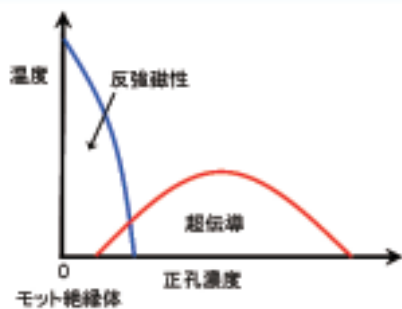


図1 転移温度と正孔濃度に関する相図。

体の母物質の一例(La_2CuO_4)を図2(a)に示します。Cuイオンは2価(Cu^{2+})であり、最外殻の軌道に9個の3d電子(または1個の正孔)が存在します。そして、強い電子間の反発のため、図2(b)に示すように、正孔はCu上に局在し反強磁性を示します。超伝導状態を得るためには余分な正孔が必要で、それらは酸素原子に入り、銅原子上に局在した正孔と束縛状態を形成します(図2(b)のオレンジ色の丸)。この束縛状態は、2次元上に並んだCu上のスピンを消し去り、代わりに正の電荷を注入したことと等価になります。そして、今まで電子相関のため動けなくなっていた正孔に遍歴性を与えます(図2(c)の t は飛び移り積分)。一方、もともと局在していた最近接の正孔間には、一重項を形成する相互作用 J が働き、高温超伝導体のクーパー対の引力の起源になっていると考えられています(図2(c)の J)。このよう

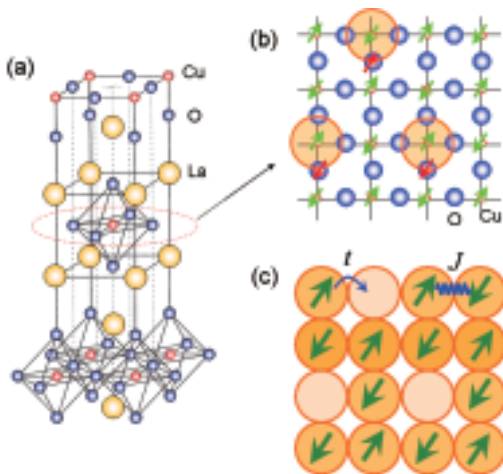


図2 (a) La_2CuO_4 の結晶構造。(b) CuO_2 面。各銅原子に正孔(緑矢印)が局在して反強磁性状態を示している。ドーパされた正孔(赤色矢印)は酸素原子に入り、銅原子上の正孔と束縛状態を形成。(c) 束縛状態を単位として CuO_2 面を見た図。束縛状態(薄色の丸)が遷移振幅 t で面内を動き回る。局在している正孔同士は、磁気交換相互作用 J で一重項を形成しようとする。

に、反強磁性のモット絶縁体に正孔を少量ドーピングすることで高温超伝導は出現しています。クーパー対の起源となっている相互作用 J は約 0.1eV と大きいのですが、正孔濃度が大きくなるにつれ、遍歴性が大きくなり、反強磁性モット絶縁体の面影は完全に失われてしまいます。クーパー対を形成する J と遍歴性がほどよくバランスしたとき、最も高い T_c が得られると考えられています。

ここまで CuO_2 面に着目して、正孔濃度を最適な値に調整することで高い T_c が得られることを説明してきました。それでは、もうこれ以上 T_c が高くなる可能性は無いのでしょうか。正孔濃度以外の要因について、もう一度考えてみることにしましょう。図3に CuO_2 面周辺の原子配置を示します。

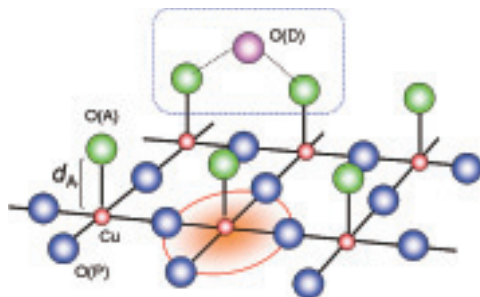


図3 CuO_2 面付近の原子配置。 CuO_2 面にある酸素 O_P 、ピラミッドの頂点位置にある酸素 O_A 、正孔を CuO_2 面内に導入するために存在している過剰酸素 O_D 。

Cuの周りには、 CuO_2 面を構成している酸素原子 O_P の他に、ピラミッドの頂点位置にある酸素 O_A 、正孔を CuO_2 面内に導入するために存在している過剰酸素 O_D が存在しています。最初の高温度超伝導体の発見以降、様々な銅酸化物超伝導体が見つかっています。そのどれもが CuO_2 面を共通項としていましたが、 T_c は正孔濃度を最適化しても物質系に依存し、 O_P と O_A のエネルギーレベル差 ΔV_A (図4参照)と共に増加する傾向のあることが分かっていました[9,10]。この事実は、 CuO_2 面の外部に超伝導状態を左右する因子があることを物語っています。

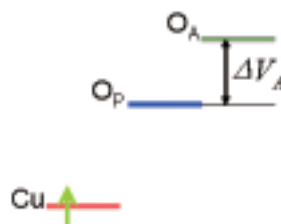


図4 正孔に対するCu, O_P , O_A のエネルギー準位。緑矢印は正孔。

超伝導状態になるためには、余分な正孔が O_p に入って図2で示した束縛状態を作らなければなりません。もし、 O_p と O_A のエネルギー準位が近いと、正孔が O_p ではなく O_A に入ってしまう、束縛状態が作られなくなってしまいます。このように、 ΔV_A が T_c と相関するのは、図2で示した束縛状態の安定性が超伝導状態そのものの安定性と結びついていることを示しています[9,10]。

3. 研究の内容

高温超伝導体 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ (Bi2212) の結晶中には、格子の不整合性を反映した長周期構造が存在し、この構造変化と共にCuと O_A との距離 d_A (図3参照)が空間変化しています。つまり、ひとつの結晶の中に d_A が大きい場所と小さい場所が存在するのです。最近の走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた実験で、距離 d_A (図3参照)が近い場所ほどエネルギーギャップ Δ が大きいという報告がされています[11]。素朴に考えると、 O_A は-2価なので、その近傍に正孔が集まっているからだと思えるのですが、そのような電荷の不均一は無いと考えられています。すると、なぜ Δ が d_A と相関しているのか説明できません。そこで、私たちは上述した ΔV_A を、 d_A を変えながら評価しました (図5の挿入図) [1,14]。また、超伝導を担う CuO_2 面に、非超伝導の自由度である O_A が混成したモデルを仮定して ΔV_A を変えながら Δ を計算しました[1,14] (図5)。この結果は、 O_A のエネルギーレベルが、超伝導を担う O_p のレベルに近いと Δ が小さくなることを示しており、文献[11]の結果と符合するものです。図5とその挿入図を組み合わせると図6の破線で示した結果が得られます。このように、 O_A のエネルギーレベルは O_p の

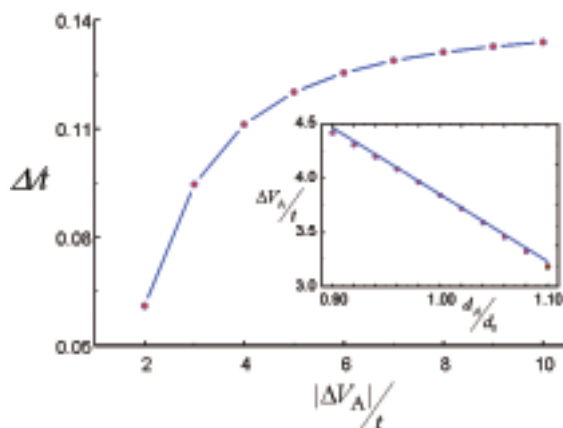


図5 O_p と O_D のエネルギーレベル差 ΔV_A に伴うエネルギーギャップ Δ の変化。挿入図： ΔV_A をCuと O_A との距離 d_A を変化させて評価した図。実線はこれらがほぼ直線に乗ることを示している。

レベルから離れていた方が良いことを示しており、文献[11]の実験結果の傾向と一致しています。ただ、上述のモデルでは定量的に不十分で、実験では図6の実線に近い値が得られています。この定量的な違いを克服するには、 O_A の分極の効果を取り入れる必要がありました[1]。相互作用 J は、Cuと O_p 間の飛び移り積分 t_{pd} に関する摂動計算で、大雑把に次のように表されます (より正しくは、文献[9]参照)。

$$J \sim \frac{4t_{pd}^2}{U} \quad (1)$$

ここで、 U は同一Cu上での正孔(電子)間の斥力で、摂動計算の中間状態で現われます。

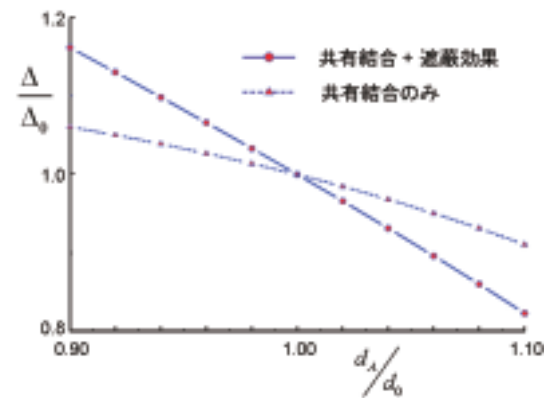


図6 距離 d_A の変化とエネルギーギャップ Δ との相関。ここでいう共有結合は、超伝導を担う CuO_2 面と O_A との混成。

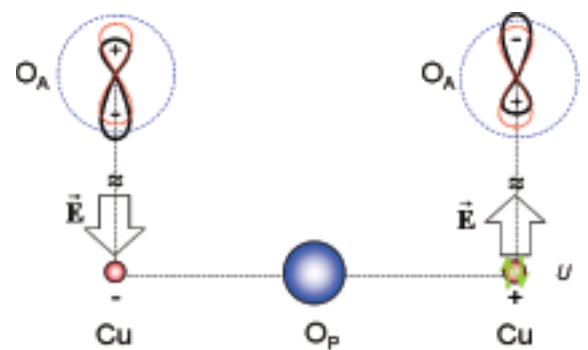


図7 中間状態で現われた電荷が作る電場によって O_A が分極している様子。分極のため図に示した状態のエネルギーは U ではなく $U - \alpha E^2/2$ となる。

中間状態では、図7で示すように電場 E が生じ、s軌道とp軌道間に遷移振幅が生まれ分極が生じます。このときエネルギーは下がるので、中間状態でのエネルギーの増加分は U ではなく $U - \alpha E^2/2$ となります。 α は酸素の分極率。そうすると、式(1)で示したように J は分極を考えないときに比べて増加することが分かります。この増分を含めて計算を行うと、図6の実線が得られ定量的にも実験と一致す

ることが分かりました(文献[11] Fig.4B参照)。

ここまで、 O_A の働きを見てきましたが、高温超伝導体Bi2212には CuO_2 面内に正孔を供給するための O_D が不可欠です(図3参照)。この O_D は、一様性を乱してしましますが、幸運にも CuO_2 面内ではないため、超伝導性が大きく損なわれることはないようです。とは言うものの、空間的不均一性が残ってしまいます。その様子は、STMを用いて観測されています[12,13]。これらの実験では、結晶中にランダムに分布した O_D がエネルギーギャップの空間的不均一と相関していることが報告されています。 O_D は O_A に比べて遠い場所に位置しているため、超伝導を担う O_P などとの混成は考えにくく、分極による遮蔽効果も小さいと考えられます。しかし、実験ではギャップの最大値は最小値の2倍ほどであると報告されています。私たちは図8のように、過剰酸素と頂点酸素の集団が分子のように振舞い分極することで CuO_2 面内の電荷を遮蔽し、 J が増加する機構を提案しました[2]。 O_D は CuO_2 面からは遠くに位置しているけれども、 O_A の近くに位置しており、 O_D と O_A との間で混成が可能です。そのため、面内に生じた電荷を、 $O_A-O_D-O_A$ の集団で分極を作ることが可能になるのです。以上のように、 O_A や O_D など CuO_2 面外にいる酸素の分極が超伝導性を左右している可能性があるのです。

4. 成果の意義と波及効果

高温超伝導体におけるエネルギーギャップの空間的不均一について研究を行いました。エネルギー

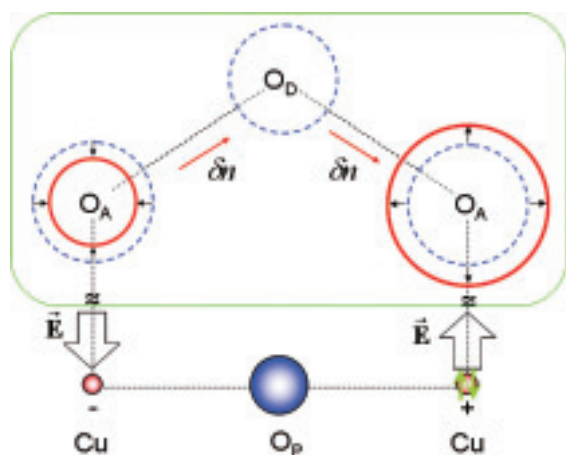


図8 酸素の集団によって CuO_2 面内の電荷を遮蔽する様子を表した模式図。面内で電荷移動が起きると、その電場 E を感じて、頂点酸素上の電荷が過剰酸素を通して別の頂点酸素に移動する。移動する電荷量を δn で表している。このように酸素の集団が分子のように振舞い分極することで CuO_2 面内の電荷を遮蔽することが出来る。

ギャップの空間的不均一の起源が、酸素の分極による遮蔽効果であることを見いだしました。この結果は、より高い T_c の超伝導物質開発に対する一つの指針を示唆しています。

5. 今後の予定

ドープされたモット絶縁体の物理にはまだまだ未解決の難題が残されています。その中には新機能材料として有望なものもあります。計算科学と場の理論を駆使して新機能材料の開発を推し進めていきます。

参考文献

- [1] M. Mori, G. Khaliullin, T. Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **101**, 247003 (2008).
- [2] G. Khaliullin, M. Mori, T. Tohyama and S. Maekawa, arXiv:1008.0435.
- [3] J. G. Bedronz and K. A. Muller, Z. Physik **64**, 189 (1986).
- [4] 石ノ森章太郎「石ノ森章太郎の超電導講座」講談社 (1988).
- [5] A. Schilling et al., Nature, **363**, 56 (1993).
- [6] 前川禎通「応用物理」**75**,17 (2006).
- [7] Y. Kamihara, et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- [8] P. W. Anderson, Science **235**, 1196 (1987).
- [9] S. Maekawa et al., "Physics of Transition Metal Oxides" (Springer, 2004).
- [10] Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa, Phys. Rev. B **43**, 2968 (1991).
- [11] A. Slezak et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **105**, 3203 (2008).
- [12] K. McElroy et al., Science **309**, 1048 (2005).
- [13] A. N. Pasupathy et al., Science **320**, 196 (2008).
- [14] 参考文献 [9] では、Bi2212 という高温超伝導体中に存在する長周期構造とエネルギーギャップとの相関をみており、計算も長周期構造の変化を前提としている。

英語要約

Recent experiments on Bi-based cuprate superconductors have revealed an unexpected enhancement of the pairing correlations near the interstitial oxygen dopant ions. Here we propose a possible mechanism -- based on local screening effects -- by which the oxygen dopants do modify the electronic parameters within the CuO_2 planes and strongly increase the superexchange coupling J . This enhances the spin pairing effects locally and may explain the observed spatial variations of the density of states and the pairing gap.