The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	酸化物超伝導体における電子格子相互作用の役割
Author(s)	白井, 正文
Citation	大阪大学低温センターだより. 1992, 79, p. 16-20
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/6156
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

酸化物超伝導体における電子格子相互作用の役割

基礎工学部　　白井　正文（豊中4672）

1．はじめに

最近、酸化物超伝導体の諸物性において、電子格子相互作用が果たす役割の重要性が、同位元素効果、中性子非弾性散乱、ラマン散乱・赤外線吸収などの光学測定、熱伝導度、トンネル効果など様々な実験結果を通して再認識されてきている。これまで、我々は、立方晶ペロブスカイト型構造をもつ酸化物超伝導体$Ba_xK_{1-x}BiO_3$を対象として、電子格子相互作用が格子振動や超伝導に及ぼす影響を、微視的理論に基づき研究してきた。[1]一方、銅酸化物 高温超伝導体においては、常伝導状態で観測されている異常な挙動のために、非フォノン機構による超伝導の議論が、国内外を問わず主流となっている。ことに、銅原子上での強い電子間クーロン斥力に起因する電子相関の効果を如何に取入れるかが、この系の理論的研究の最大の課題となっている。しかし、銅酸化物の超伝導においても、電子格子相互作用が少なからず何等かの影響を及ぼしていることは、確かな事実である。そこで、我々は、電子格子相互作用の微視的理論に基づく超伝導の議論を、銅酸化物超伝導体$La_{2-x}Sr_xCuO_4$に対して適用し、この系の超伝導における電子格子相互作用の役割を、再検討することを試みた。[2]以下では、$Ba_xK_{1-x}BiO_3$と$La_{2-x}Sr_xCuO_4$に対する我々の研究結果を概観するとともに、両超伝導体における電子格子相互作用の役割を比較する。

2．$Ba_xK_{1-x}BiO_3$

我々の電子格子相互作用の微視的理論は、Tight-Binding(TB) 法を用いて、第１原理的なバンド計算の結果を再現するように求められた電子帯構造に基づいている。[3]この物質の電子伝導帯は、主に、Bi原子の6s軌道と、Bi原子方向にのびた酸素原子の2p軌道からなる反結合バンドである。$BaBiO_3$(x=1)では、この伝導帯に電子が丁度半分みたされており、BaをKで置換すると、この伝導帯にホールが供給される。TB法で得られた電子帯構造に基づくと、電子格子相互作用は、原子変位に伴うトランスファー積分の変化によってもたらされる。$Ba_xK_{1-x}BiO_3$の場合、その電子状態の特徴を反映して、隣接するBiの6s軌道と酸素原子の2p軌道の間のトランスファー積分の変化が重要になる。そのため、最隣接Bi・酸素原子間の距離を変調するようなフォノンに対して、強い電子格子相互作用が生じる。

電子格子相互作用は、原子間にはたらく有効長距離原子間力を与える。この長距離力に加えて、近接原子間にはたらく短距離力を仮定して、フォノンの分散関係や状態密度を計算する。ただし、短距離原子間力の力定数は、電子格子相互作用の影響を余り受けない分枝の振動数が、ラマン散乱・中性子非弾性散乱などで観測された実験結果を再現するように決定する。図１に x＝0.7に対して計算したフォノンの分散曲線と各振動成分に分けた状態密度を示す。電子格子相互作用の影響がなければ、本来、60meV付近の振動数領域に位置している酸素原子の（隣接するBi原子方向への変位成分からなる）ストレッチング・モードの振動数が、電子格子相互作用の働きにより、著しく低下していることがわかる。この振動数の低下は、とくに縦モードに対して、ブリルアン域の境界付近で顕著に現れている。この格

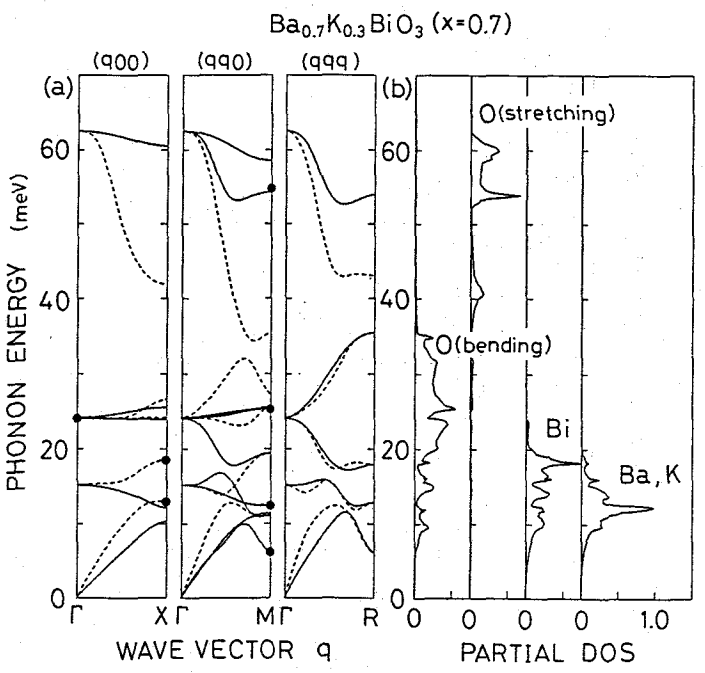

図1　$Ba_{0.7}K_{0.3}BiO_3$(x=0.7)に対して計算したフォノンの分散曲線と振動成分に分けて示した状態密度。分散曲線の中の●は、短距離力定数を決定するために用いた実験データを示し、実線と破線は、各々、横モードと縦モード・フォノンを表している。

子振動の変化の特徴は、まさに電子格子相互作用の波数ベクトルならびに振動モード依存性を反映した結果である。

こうして求められた電子格子相互作用と格子振動の結果を用いて、この系の超伝導を、従来のフォノンを媒介とした超伝導機構に基づき議論する。そのための基礎を与えるのが、図2に実線で示したスペクトル関数$\alpha^2F(\omega)$である。このスペクトル関数は、どの振動数領域のフォノンが、フェルミ面上の電子と強く結合しているか、すなわち、超伝導発現に大きく寄与しているかを表している。図2には、比較のために、フォノンの状態密度を破線で示してある。これをみると、スペクトル関数とフォノン状態密度の振舞いが、著しく異なっていることがわかる。とくに、スペクトル関数の重心は、状態密度のそれに比べて、高振動数側にある。これは、高振動数領域に位置する酸素原子のストレッチング・モードが、超伝導発現に重要な役割を果していることを意味している。また、Ba原子の濃度xが増加するにつれて、スペクトル関数の主だったピークが、低振動数側にシフトしている。これは、電子格子相互作用によるフォノン振動数の低下が、Ba濃度xの増加と共に著しくなっていることを反映している。

Ba濃度xに伴うスペクトル関数の形状の著しい変化は、無次元電子格子結合定数λの、ひいては超伝導転移温度の著しいx依存性をもたらす。実際、線形化されたエリアシュベルグ方程式（強結合超伝導体に対するギャップ方程式）を解いて求めた超伝導転移温度は、Ba濃度xの増加と共に著しく上昇し、x＝0.7付近で30Kに到達する。しかし、x＞0.9では、立方晶構造が電荷密度波状態の形成に対して不安定となり、超伝導転移は消失する。この計算結果は、$Ba_xK_{1-x}BiO_3$で観測されている転移温度と、その値やx依存性において良い一致を示している。[4]一方、絶対零度でのエリアシュベルグ方程式を解いた

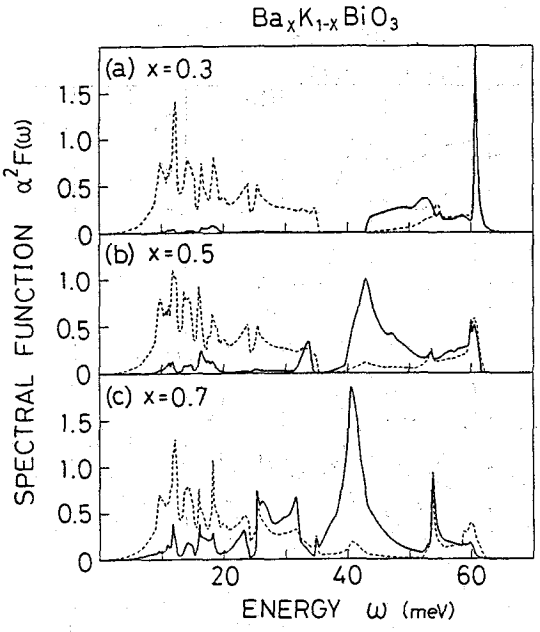

図２　$Ba_xK_{1-x}BiO_3$(x=0.3, 0.5, 0.7) に対して計算したスペクトル関数 $\alpha^2F(\omega)$（実線）とフォノンの状態密度（破線)。

結果、超伝導ギャップの大きさは、各々、x＝0.7に対して4.8meV、x＝0.5に対して1.0meVと求まり、このうち前者は、超伝導転移温度29Kの試料における測定値4.3meVと良い一致がみられる。[5]また、トンネル２次微分スペクトルd^2I/dV^2は、x＝0.7の場合には、ＢＣＳ理論による計算結果から大きくずれ、60mV以下のバイアス電圧に顕著なピーク構造を幾つも示している。一方、x＝0.5に対する計算結果では、x＝0.7で見られたピーク構造が影を潜める。この傾向は、最近行われたトンネル測定実験でも確かめられている。[6]

３．$La_{2-x}Sr_xCuO_4$

この系の電子伝導帯は、CuO_2面内の銅原子の3d(x^2−y^2) 軌道と酸素原子の2p軌道を主成分とする反結合バンドであり、したがって、電子状態は強い２次元性をもつ。La_2CuO_4(x=0) の場合、この伝導帯は電子により半分だけみたされ、このとき、フェルミ面は、波数ベクトル（π/a, π/a, 0）に対して非常に良いネスティング効果を示す。また、LaをSrで置換すると、この伝導帯にホールがドープされる。この電子状態の特徴から、この系の電子格子相互作用は、主に銅と面内酸素の間のトランスファー積分の原子変位に伴う変化から生じることが期待される。実際、計算の結果得られた電子格子相互作用は、面内酸素原子の隣接銅原子方向への変位に対して、とくに強いことが確かめられる。

この電子格子相互作用に起因する有効長距離原子間力を取り入れて、x＝0.1に対して計算したフォノンの分散曲線を、図３に示す。電子格子相互作用の影響は、本来80meV付近に位置していた面内酸素のブリージング・モードの振動数の低下に現れている。その効果は、とくにΔ線上（π/a, 0, 0）付近とΣ線上（π/a, π/a, 0）付近で顕著である。後者でのフォノン振動数の低下は、主にフェルミ面のネスティング効果を反映しており、一方、前者での振動数低下は、電子格子相互作用の波数ベクトル

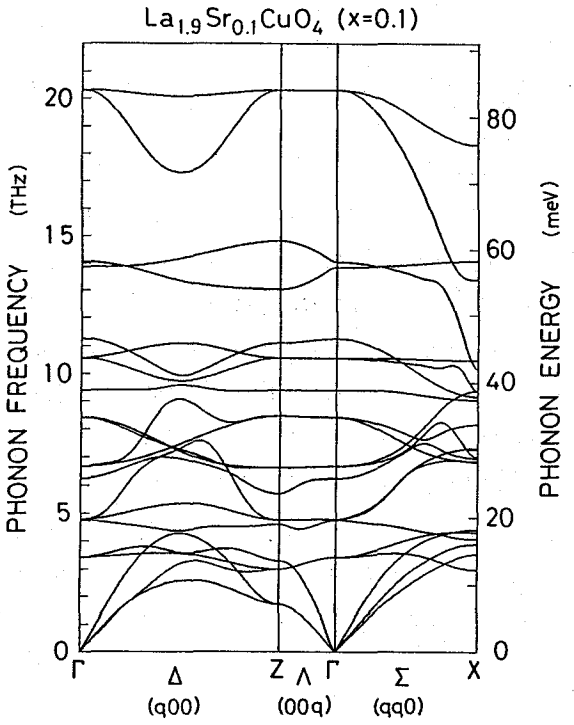

図3　$La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$(x=0.1) に対して計算したフォノンの分散曲線。

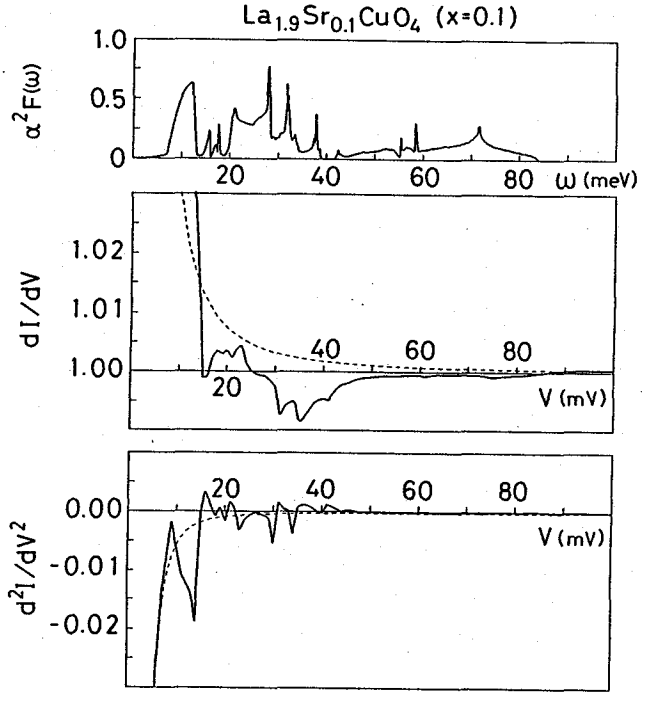

図4　$La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$(x=0.1) に対して計算したスペクトル関数$\alpha^2F(\omega)$、トンネル微分伝導率dI/dVと2次微分スペクトルd^2I/dV^2。破線はＢＣＳ理論により得られる結果を示している。

依存性が、重要な要因となっている。最近、このΔ線上でのフォノン振動数の低下が、超伝導を示す組成で、中性子非弾性散乱実験により観測されている。[7]しかし、Σ線上でのブリージング・モードの振動数の低下は、現在のところ観測されていない。

図4には、x＝0.1に対して計算したスペクトル関数$\alpha^2F(\omega)$、トンネル微分伝導率dI/dVと2次微分伝導率d^2I/dV^2が示してある。スペクトル関数は、電子格子相互作用による上記フォノンの振動数低下を反映して、85meV以下の広い振動数領域にわたってひろがっている。しかし、そのスペクトルの重心は、$Ba_xK_{1-x}BiO_3$の場合とは異なり、比較的低い振動数領域（10–30meV）に位置する。このスペクトル関数を用いると、無次元結合定数λは、1.06と見積もられ、$Ba_{0.7}K_{0.3}BiO_3$におけるλの計算値と、ほぼ同程度の値を与える。しかし、計算で得られた超伝導転移温度は、最高でも20K程度にしか達せず、この系で観測されている転移温度の値（最高約40K）と比べると、かなり低い値しか与えない。一方、絶対零度でのエリアシュベルグ方程式の解から計算されたトンネル・スペクトルdI/dVならびにd^2I/dV^2には、強結合超伝導体に特有のピーク構造が見受けられる。最近、$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$において行なわれたトンネル効果の測定結果にも、我々の計算結果とよく似たピーク構造が見出されている。[8]とくに、バイアス電圧10mV付近の大きなピークは、我々の計算結果と実験結果の両方に共通にみられる特徴である。

4．まとめ

第2節で述べたように、$Ba_xK_{1-x}BiO_3$においては、その多くの超伝導特性を、従来のフォノンを媒介とした超伝導機構に基づいて、矛盾なく説明することができる。したがって、$Ba_xK_{1-x}BiO_3$においては、フォノン機構こそが、この系の超伝導発現にとって重要であると結論することができる。一方、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$においても、トンネル効果スペクトルには、我々の理論と実験の間に非常に良い対応が見られる。しかし、計算で得られた超伝導転移温度は、最高でも約20Kと実験値の半分にしか達しない。この結果は、バンド計算で得られた電子帯構造の上に立脚した今回の我々の計算の限界を、示しているのかもしれない。今後、電子相関の効果を、更に取り入れた研究を行なう必要があるものと思われる。

参考文献

1）望月和子，白井正文：日本物理学会誌，**46**（1991）758.

2）白井正文，望月和子：大阪大学超伝導エレクトロニクス研究センター報告，（1992）印刷中.

3）K. Motizuki and N. Suzuki: Structural Phase Transitions in Layered Transition-Metal Compounds, ed. K. Motizuki (Reidel, Dordrecht, 1986) p. 1.

4）D. G. Hinks et al.: Nature 333 (1988) 836.

5）Z. Schlesinger et al.: Phys. Rev. **B40** (1989) 6862.

6）J. F. Zasadzinski et al.: Physica C **162-164** (1989) 1053.

7）W. Reichardt et al.: Electron-Phonon Interaction in Oxide Superconductors, ed. R. Baquero (World Scientific, Singapore, 1991) p. 1.

8）T. Ekino and J. Akimitsu: JJAP Series 7, Mechanisms of Superconductivity (1992) 260.