酸化物高温超伝導体の電子密度分布

東京工業大学工業材料研究所 佐々木 聡

Satoshi SASAKI : Electron-Density Distribution of High- T_c Superconductor

The present status of electron-density studies on high- T_c superconductors is reviewed within the X-ray diffraction method. Difference-Fourier maps of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ have been reported so far. Since the superconductivity always appears associated with copper atoms in distorted perovskite structures, the electron-density distribution around the atoms is discussed on the electronic states. Although severe termination effect of Fourier series was observed in $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$, recent treatments on anharmonic thermal vibrations gradually make it possible to study the electron densities in a superconductive state below T_c .

1. はじめに

1986年に「高温超伝導フィーバ」を巻き起こした酸化物高温超伝導体の研究報告は膨大な量にのぼっている。その中で、X線精密構造解析から電子密度分布を求めた研究例は非常に少ない。結晶構造解析では電子状態を表す波動関数に直接的にかかわる電子密度 $\rho(r)$ を扱っている。電子密度の空間分布情報が電子軌道のエネルギー分布と同様必要と思われるのになぜであろうか。

高温超伝導体ではCu原子が主役であり、Nd-Ce系など一部を除いてホールキャリアの超伝導体であることがわかっている。しかし、超伝導が起こる機構について決定的な理論はまだ出ていない。例えば、臨界温度等の考察からフォノンによるCooper対(電子対)形成とは異なった機構が必要とされているが、フォノンがそれなりの役割をしていることも同位体効果が存在することから確からしいといった具合である。この様にすべての実験事実を満足する理論が無い状況下、Cu3d軌道の状態やCu3dとO2pとの混成軌道に関連した電子密度分布解析が役立つかもしれない。

2. 電子密度解析の限界

高温超伝導酸化物には必ず重原子が含まれている。Sr(38), Y(39), Ba(56), La(57), Tl(81), Pb(82), Bi(83)などである。これらの重原子は原子番号29のCuに比べ相対的にコントラストが強くなり、Cu原子を見るには邪魔になる。X線回折が電子によって起こり電子数の多い重原子の方が回折に強く寄与するからである。今「差フーリエ法で電子密度を求める」ことを考えてみる。差フーリエで得られる電子密度差 $\Delta\rho(r)=\rho^{\text{obs}}(r)-\rho^{\text{calc}}(r)$ とは、回折実験のX線強度から求まる結晶中での電子密度 $\rho^{\text{obs}}(r)$ と球対称の自由原子から計算される電子密度 $\rho^{\text{calc}}(r)$ との差である。 $\rho^{\text{calc}}(r)$ は既知であるので、 $\Delta\rho(r)$ から実際の結晶中の電子密度を知ることができる。なぜこの様に回りくどいことをするのかと言えば、結晶構造因子の差 $F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$ を係数としたフーリエ合成を行うことで、 $-\infty$ から $+\infty$ までのフーリエ級数和を観測球内で打ち切る時に現われる級数打ち切り効果を自然に補正しているのである。最近、 F_{obs} を係数としたフーリエ合成図の低電子密度領域で電子分布の議論をしたり他の方法と比較したりする例をよく見かけるが、これは級数打ち切り効果を見ているのであって正しくない。話を戻すが、

差フーリエ法は観測領域の外側で $F_{\text{obs}}=F_{\text{calc}}$ が成り立つことを前提としているため、その補正具合(電子密度図の精度)は結晶内原子モデルを最小二乗法で最適化する程度となる。たとえ温度因子一つとってもモデルのずれが級数打ち切り効果に与える影響は重原子の方が大きいわけで、軽原子では観測できた電子密度の球対称からのずれがそのまま見られるとは限らない。この様に、高温超伝導体の電子密度分布解析では、取り扱うモデルがより現実合うことと、より高い信頼度で F_{obs} を得ることが要求される。

精度良く F_{obs} を求めるにも限度がある。興味は外殻電子の分布にあり低次の反射を精密に求める必要がある。この場合でも回折の大部分は内殻電子によっているので、高次の反射で温度因子等の構造パラメータを正確に決めることも要求される。Si完全結晶に対し動力学的理論を用いる一部例外¹⁾を除いて、高温超伝導体を含む一般結晶を扱うには運動学的理論に頼らざるをえない。この理論では物質とX線との相互作用が非常に弱いとして、初期状態から終状態への遷移を表すBorn級数第1項のみで扱う²⁾。結晶とX線との相互作用も散乱体の波動関数を入射波の波動関数で置き換えている。散乱波の散乱は無いとしているため、現実の結晶中に存在する何らかの完全性で入射波と散乱波の相互作用が入ってくる時、観測されるX線強度が理論値から変化する(消衰効果)。多種多様な構造欠陥や完全性の度合いを単純にモデル化できないので、モザイク結晶モデルとエネルギー移送式から求めた経験式^{3),4)}で、モザイク片の傾きや大きさを構造パラメータと同時に最適化している。この補正で差フーリエ図のゴーストは小さくなるが、適用限界があり曖昧さがいつまでも残る。特に電子密度分布解析を異方性消衰効果が強い結晶にまで適用するのは避けるべきである。消衰効果による不確かさを避けるため粉末結晶の結晶構造因子から電子密度分布を得る研究も行なわれているが⁵⁾、高温超伝導体まで扱えていない。

もう一つの問題はフーリエ変換にある。即ち、差フーリエ合成では誤差の伝播を見積るのが困難なことにある。おおまかには電子密度分布に伝播する誤差のうち、構造パラメータからの寄与は実空間原子位置でピークとなる分布をとり、観測量の誤差 $\sigma(F)$ からの寄与は実空間全体にほぼ均一に

散らばる。しかし、これらのことを定量的には扱えていない。さらに高温超伝導体で特殊なことがある。少し歪んでいても、ほとんどすべての原子が(0,0,z),(0,1/2,z),(1/2,1/2,z)などの対称面上の特殊位置に存在する。このため測定・解析過程で誤差が入り込みフーリエ変換された時には、その誤差が対称面上に集積する可能性がある。

3. 銅化合物の電子密度分布

高温超伝導体ではないが銅化合物の電子密度分布に少し触れる。KCuF₃結晶ではJahn-Teller効果により歪んだプロブスカイト構造をとっており、その歪み方が高温超伝導体と類似している。田中らは球対称原子散乱因子に基づいてKCuF₃の差フーリエ図を得ている⁶⁾。3種類のCu-F結合のうち最長結合に小さな正ピークが、最短結合に負ピークが現われている。又、Cu²⁺を3d⁹電子配置と考え $d_{x^2-y^2}$ 軌道に1個のホールを置いた解析では、中間の長さのCu-F結合方向に顕著な正ピークが現われ、他の結合方向での残存ピークが消えた。そのホールが $d_{x^2-y^2}$ に近く、他のCu近傍の残差ピークは非調和熱振動項の導入で消えたと結論している。最近、Buttnerらによって追試が行われた⁷⁾。田中らのデータを等方性消衰効果で再計算すると共に、新しい測定データでも解析を行ない、Cu原子近傍の6個のCu-F結合すべてに負ピークを観測している。

2配位のCu⁺を含む銅酸化物についても電子密度分布が報告されている。Cu⁺では3d¹⁰電子配置をとるため、d軌道は球状分布となる。しかしCu₂O(cuprite)では直線2配位に酸素原子が存在するため3d_{z²}と4sの混成軌道ができ、d⁸と二重に占有される3d_{z²}-4s混成状態ができるとされている⁸⁾。差フーリエ図ではCu原子から0.57ÅのCu-O結合方向に負の電子密度が観察されている⁹⁾。又、CuAlO₂(delafossite構造)もAlO₆八面体を結んだ直線2配位のCuを持っている。その差フーリエ図でもCu-O結合方向0.45Åの位置に大きな負ピークが観察されている¹⁰⁾。

4. La-Sr-Cu-O系高温超伝導体

BednorzとMüllerによる高温超伝導発見¹¹⁾になったLa系酸化物について、約37.5Kで超伝導を示す

第1図 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の差フーリエ合成図¹²⁾。等高線の間隔は $0.5e/\text{\AA}^3$ 。負の値は破線でゼロは一点鎖線で示されている。

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.12$) 結晶の室温での電子密度分布が報告されている¹²⁾。Type II 消衰効果補正式を使った場合の差フーリエ図では、(La,Sr)-O2-Cu を結ぶ軸上で顕著な残差電子密度が現れている(第1図)。直径 0.14mm と 0.11mm の球結晶で類似の電子分布が得られているが消衰効果補正のモデルの差で電子密度分布図が変化している。このため最適の電子密度分布を得るのに、微小結晶と放射光 X 線の組み合わせで消衰効果を小さくすることが検討されている¹³⁾。

5. Y-Ba-Cu-O 系高温超伝導体

Chu グループ¹⁴⁾によって発見された 90K 超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶も歪んだペロブスカイト構造をとる。類似構造の斜方晶系と正方晶系との構造が知られている。両結晶ともペロブスカイト構造の6配位位置に Cu(1) が入るが、斜方晶結晶では酸素が多

い側の端成分4配位 CuO_4 から更に周りの酸素が欠損した構造をとる ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$)。一方、正方晶結晶ではこの O(2) サイトの酸素が更に抜け端成分では O-Cu-O の直線的2配位構造となっている ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$)。Cu(2) サイトが5個の酸素とピラミッド状に配位しているのもこの構造の特徴である。

正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ については容易に単結晶が得られるため、高温超伝導研究の比較的初期に電子密度分布を報告することができた^{15),16)}。球状結晶を用い等価な反射による平均と等方性消衰効果補正を行なった解析での差フーリエ図を第2図に示す。Cu(1) サイト近傍では顕著な残差ピークは存在しない。球状の原子散乱因子でフィットできるため Cu 原子の電子密度分布が球状であると理解できる。一方、ピラミッド配位の Cu(2) 周辺では中心から $\pm c$ 軸方向に $0.92\text{\AA}$ 離れて約 $3.0e/\text{\AA}^3$ の一対の正ピークが現われている。 $z=1/2$ に鏡面对称があるため隣の Cu(2) とは鏡面像の関係にあるが、1つの Cu(2) 内では z 方向に制約はない。

この結晶について電子数積分から Cu 原子の有効電荷を見積った¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。Cu(1) では半径 $1.14\text{\AA}$ に動径分布の極小が現われ、有効電荷が $+0.98(8)e$ 、従って $+1$ 価と考えられる。その電子配置は $3d^{10}$ で、すべての $3d$ 軌道が電子に占有されている。この場合には電子密度は球状分布であり、差フーリエ図での観測と一致する。一方、Cu(2) の動径分布は半径 $1.00\text{\AA}$ で極小値を持ち有効電荷は $+1.78(7)e$ で $+2$ 価らしい。この時、電子配置は $3d^9$ となり電子に占有されていない $3d$ 電子軌道が存在する。Cu(2) サイトを D_{4h} と近似すると、 $3d$ 軌道のエネルギー準位は $a_{1g} : d_{x^2-y^2}$ と $b_{1g} : d_{z^2}$ 軌道に分裂する。 $d_{x^2-y^2}$ が1個のホールに占有される以外には軌道はすべて電子で埋まっており、差フーリエでの一対の電子密度と定性的に一致する。超伝導機構解明には Cu と O 原子の電子軌道の重なりも重要だが、両 Cu サイトとも $O(2p_\sigma) + \text{Cu}(3d_{x^2-y^2})$ 混成軌道は少なくとも顕著には現われていない。

Y 原子近傍では誤差レベルをこえる残差密度ピークは観測されていない。Ba 原子近傍で幾つかのピークが現われたため、Gram-Charlier 法による非調和熱振動解析を行なった。この解析で Ba から $0.13\text{\AA}$ にある $2.4e/\text{\AA}^3$ の正ピークとその $+z$ 側にある $-1.2e/\text{\AA}^3$ の負ピークは消えたが、 $-z$ 方向に $0.65\text{\AA}$ 離

第2図 正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ の(100)差フーリエ合成図¹⁵⁾。(a) $x_1 = 0$, (b) $x_1 = 1/2$ 。等高線の間隔は $0.4e/\text{\AA}^3$ 。負の値は破線で描かれゼロは省かれている。

(a)

(b)

第3図 斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の(a)Cu(1)近傍, (b)Cu(2)近傍での(010)差フーリエ合成図¹⁹⁾。等高線の間隔は $2e/\text{\AA}^3$ 。 $\pm 1e/\text{\AA}^3$ の等高線を含み、負の値は破線で描かれ、ゼロは省かれている。

れた $3.2e/\text{\AA}^3$ の正ピークは残った。一部のBa原子位置が酸素欠損に伴ってずれているらしい。尚、この非調和項を導入してもCuサイト周辺での電子密度分布には、ほとんど影響が現われていない。

最近、斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ で常温の電子密度分布が報告された(第3図)¹⁹⁾。斜方晶結晶はほとんどすべて双晶していると言われているが、使用された結晶が双晶しているかどうかの記載はない。O(5)原子の扱いに依らず差フーリエ図の残差密度は $-10 \leq \Delta\rho(r) \leq 13e/\text{\AA}^3$ と非常に大きい。ただし、大部分がCu(1)サイト周りでの正負ピークのものである。斜方晶結晶でも正方晶結晶と同様に、ピラミッド配位をとるCu(2)近傍で $\pm z$ 軸方向に一对の正ピークが現われていることは興味深い。ピークの高さとCu(2)からの距離も正方晶結晶の場合とほぼ一致している。

第4図 正方晶 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ の(100)差フーリエ合成図。(a),(b)は $x_1=1/2$ でTl, Cu原子を通り, (c),(d)は $x_1=0$ でCa, Ba原子を通る。(a),(c)全原子を非等方性温度因子で精密化。(b),(d)更にTlとBa原子を非調和熱振動項で精密化。等高線については第2図参照。

6. Tl-Ca-Ba-Cu-O系超伝導体

Bi-Sr-Ca-Cu-O系²⁰⁾, Tl-Ca-Ba-Cu-O系²¹⁾では超伝導臨界温度 T_c が100Kを超えるものが存在する。Bi

系は変調構造をとるため変調のない正方晶 $\text{Tl}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Ba}_2\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n=2$, $T_c=108\text{K}$)で電子密度分布を求めた²²⁾。この結晶構造中には超伝導に関与していると考えられる CuO_5 ピラミッドが存在する。差フーリエ図のBaとTl原子近傍で温度因子のミスフィットと見られる残差ピークが観察されたので、Gram-Charlier法で非調和熱振動解析を行なった。その結果、差フーリエ図上で大きな振幅を持っていたピークが消え、Tl周辺での負ピーク以外すべて $\pm 1.2\text{e}/\text{\AA}^3$ の範囲に入った(第4図)²³⁾。差フーリエ図での残差密度の大きな変化は、そのまま重原子系でのフーリエ合成における級数打ち切り補正の難しさを示している。Cu原子周辺で幾つかの $\Delta\rho(r)$ ピークが現われているが、この例では周辺のノイズと同程度であり誤差の範囲と考えるべきである。

T_c が高いと低温窒素吹き付け型冷却装置が使用でき、室温時と同じ実験環境で低温のデータ測定が可能になる。超伝導状態の104Kで $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ の電子密度分布解析を行なった²⁴⁾。非調和熱振動解析後の差フーリエ合成図を第5図に示す。測定時間の短縮とTlのL吸収端から遠ざけるため、直径80 μm の球結晶に対し放射光X線(波長0.6 $\text{\AA}$)を用いた。 T_c 以下での電子密度分布をみてまず気づくのは、O(2)原子周辺で電子密度分布が球状からずれていることである。Tl側に $1.6\text{e}/\text{\AA}^3$ の正ピーク, Cu側に $-1.2\text{e}/\text{\AA}^3$ の負ピークが現われ、TlとCu原子との電子のやりとりでピラミッド頂点の酸素原子位置が揺らいでいるように見える。TlとCu原子間ではその原子間距離についても温度差による変化が現われ、Tl-O(2)距離が2.4%と他の結合距離に比べ低温で著しく縮まっている。一方、Cu原子の周りでの電子分布にも大きな特徴がある。Cu原子とピラミッド頂点の酸素原子との間に、Cu原子から0.86 $\text{\AA}$ の位置に $1.2\text{e}/\text{\AA}^3$ の正ピークが存在する。又、その酸素と反対側の鏡面对称 $z=0$ 上にも正ピークが現われている。この鏡面上の正ピークは、常温のY系ではほぼ同じ位置に存在する2個に分裂した残差ピークに対応づけられるかもしれない。この場合、 T_c 以下で2個のCu原子の電子軌道が直接接触している可能性もあり今後の解析が待たれる。これと関連して、室温と104Kで CuO_5 ピラミッド内の結合距離が0.2%しか変化しないのに対し、2個のピラミッドの底面間の距離O(1)-O(1)

第5図 104Kでの正方晶 $\text{Tl}_2\text{CaBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$ の (100) 差フーリエ合成図²⁴⁾。 $x_1 = 1/2$ 。TlとBa原子を非調和熱振動項で精密化したもの。等高線については第2図参照。

が低温で1.4%も縮まっていることが気になっている。

7. おわりに

以上、現在までに報告されている高温超伝導体での電子密度分布を示した。これらの電子密度分布や結晶構造の特徴と超伝導現象の発現とは関係があると考えるべきであろう。それにしても残念なのは、高温超伝導体の電子密度分布を研究した報告数が非常に少ないことである。他の化合物で

の研究例からもわかるように、フーリエ変換を伴う電子密度分布解析で結果を評価するには、質の良いデータでの解析例を増し信頼性を高める以外に道はない。その意味でも高温超伝導体の研究の中で、組成の異なった試料での解析をはじめドーピング量を系統的に変化させ電子密度分布を求めなど種々の電子密度解析が望まれる。

最後に貴重な議論をしていただいた井上善三郎氏、大柿真毅氏、丸茂文幸教授に深く感謝します。

文 献

- 1) 加藤範夫：日本結晶学会誌 **30**, 81 (1988).
- 2) 佐々木 聡：回折法による結晶構造解析の基礎, p.81. 日本結晶学会 (1991).
- 3) P. J. Becker and P. Coppens : *Acta Crystallogr.* **A33**, 129 (1974).
- 4) N. Kato : *Acta Crystallogr.* **A36**, 171 (1980).
- 5) 宇野良清：日本結晶学会誌 **30**, 96 (1988).
- 6) K. Tanaka, M. Konishi and F. Marumo : *Acta Crystallogr.* **B35**, 1303 (1979).
- 7) R. H. Buttner, E. N. Maslen and N. Spadaccini : *Acta Crystallogr.* **B46**, 131 (1990).
- 8) L. E. Orgel : *An Introduction to Transition-Metal Chemistry : Ligand-Field Theory*, Methuen, London (1958).
- 9) D. Mullen and K. Fischer : *Zeit. Kristallogr.* **156**, 85 (1981).
- 10) T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka and F. Marumo : *Acta Crystallogr.* **B39**, 564 (1983).
- 11) J. G. Bednorz and K. A. Müller : *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- 12) 大柿真毅, 近藤隆治, 田中清明, 丸茂文幸, 児島弘直 : 日本結晶学会年会講演要旨集, PA-4 (1989).
- 13) 丸茂文幸 : 鉱物学雑誌 **21**, 189 (1992).
- 14) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu : *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- 15) Z. Inoue, S. Sasaki, N. Iyi and S. Takekawa : *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1365 (1987).
- 16) S. Sasaki, Z. Inoue, N. Iyi and S. Takekawa

- : Acta Crystallogr. **B48**, 393 (1992).
- 17) S. Sasaki, K. Fujino, Y. Takéuchi and R. Sadanaga : Acta Crystallogr. **A36**, 904 (1980).
- 18) S. Sasaki, Z. Inoue, N. Iyi and S. Takekawa : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L206 (1988).
- 19) R. H. Buttner, E. N. Maslen and N. Spadaccini : Acta Crystallogr. **B48**, 21 (1992).
- 20) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L209 (1986).
- 21) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann : Nature **332**, 55 (1988).
- 22) S. Sasaki, K. Kawaguchi and M. Nakao : Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L467 (1992).
- 23) S. Sasaki, T. Mori, K. Kawaguchi and M. Nakao : AsCA 92 Asian Crystallographic Association, Singapore, 15V-70 (1992).
- 24) S. Sasaki, T. Mori, K. Kawaguchi and M. Nakao : Photon Factory Activity Report 1992 **10**, (1993).