高温超伝導における格子の役割

江 上 毅*

高温超伝導における格子の役割は一般に過小評価されているが、一連の低温での格子の異常な振舞いは格子および格子振動の重要な働きを示唆している。この稿ではこのような現象のいくつかを解説してその意味を考えてみる。特に銅酸化物では強い電子相関のためにスピンを通して電子と格子の相互作用が強められているため、従来考慮されなかった格子と磁気の相乗効果の役割が期待されている。

1. はじめに

高温超伝導現象が1986~87年に発見された時、誰もがこのように高い転移温度はそれまでの Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理論では説明ができなかったと考へた。広く知られているように BCS 理論では格子振動(フォノン)を介して電子が引き合い、対となってボーズ粒子として振舞う結果、ボーズ凝縮をおこすことによって超伝導が生じる。超伝導転移温度は電子と格子の相互作用の強さによって決まるが、この相互作用が強過ぎると格子が不安定になり相転移を起こしてしまつて多くの場合絶縁体になるので、BCS 機構では超伝導転移温度はあまり高くないと考えられている。そのうえ BCS 機構の特徴のひとつであるアイソトープ効果が非常に小さいことが分かつて BCS 理論では高温超伝導現象は説明できないというのが定説になった。一方高温超伝導をおこす銅酸化物では電子-電子の相互作用が非常に強い。そのため超伝導相の母体と言われる $\text{La}_2\text{Cu}_3\text{O}_4$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ は、バンド計算では金属的伝導を示すはずなのに電子相関のためにモット (Mott) 絶縁体になっている。その結果母体化合物や

伝導電子の密度が低い半導体相の場合は強い反強磁性が観測され、超伝導相は反強磁性半導体相と常伝導金属相とに挟まれている。そこで磁性を介して超伝導が起こる可能性が考えられ、アンダーソンの resonating valence bond (RVB) 理論⁽¹⁾など多くの磁性作用に基づいた理論が提案された。また最近超伝導波動関数の対称性が d である可能性が高くなつてきたため、ますます磁性が関係しているという見方が強力になっている。

磁性機構の理論としていま最も広く受け入れられているのは守谷-パインズの磁気ゆらぎ機構⁽²⁾⁽³⁾である。この理論は比較的簡単でエリアシュバークの強結合理論を使って計算ができるため、いろいろな現象を説明することに成功している。しかし NMR のデータと中性子散乱の結果の不整合など多くの問題があり、また多分に現象論的であるためこの理論をもって超伝導機構が解明されたと考える訳にはいかない。一方この稿に述べるように格子の振舞いに奇妙なものがあり、格子の役割も無視できない⁽⁴⁾。特に銅酸化物では電子の相関が強いため、電子-格子相互作用も従来の理論では十分に記述ができない。この系ではスピン相関を通して電子-格子相互作用が増幅されるため、いままでにない格子の働きが期待される訳である⁽⁵⁾。

2. 低温での格子異常

(1) 結晶構造とローカルな構造の歪み

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が発見された直後に、格子が超伝導転移点、 T_c で歪むという報告があり格子の役割が注目された⁽⁶⁾。し

* ペンシルヴェニア大学教授；工学部材料科学科

Role of the Lattice in High Temperature Superconductivity; Takesi Egami (Department of Materials Science and Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104, USA)

Keywords: high critical-temperature superconductivity, lattice effect, phonon, electron correlation, neutron scattering, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), local lattice distortion

1995年8月1日受理

かしすぐにこの結果は実験を急ぎ過ぎたあまりの誤謬であることが分かった。最近の丁寧な測定によると格子定数の変化は多くとも十万分の一以下であり、異常とは考えられない⁽⁷⁾。また個々の原子の位置も、電荷密度とともに変化することはあってもそれは当然であり、直接格子の役割を示唆するような材料はない。

しかし結晶格子構造は単に原子構造の時間空間的平均に過ぎず、結晶構造が変化しなくとも局所的、動的に構造が変化する可能性はある。そのような変化は通常の構造解析手段では捕らえられないが、EXAFSや動径分布関数分析のような結晶の周期性に依存しないローカルな分析手段で観測できる。ただこのような手段は比較的新しい実験方法であり、その解釈についてまだ多少議論があるのでその意味するところについても議論の分かれるところがある。以下にその結果の主なものについて批評を加えながら紹介してみる。

(2) EXAFS

EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)法では物質のX線吸収係数を原子の吸収端近くでエネルギーの関数として計測し、その原子のまわりの構造を調べることができる。特に直線偏光のX線と単結晶を使ってある一定方向の原子間距離を求めることが可能なので、強力な構造解析手段である。この方法で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO-1237)の CuO_2 面内の銅と頂点酸素の距離を測定したところ、頂点酸素の位置が二つに分かれており、しかもその動きが T_c で変化するという報告があり、大きな反響を呼んだ⁽⁸⁾⁽⁹⁾。頂点酸素の位置は CuO_2 面内の伝導電子密度と密接に関係しており、この位置が変化することはとりもなおさず伝導電子密度が変化することである。したがってこの観測は電荷密度波(charge density wave, CDW)ができていないか、電子の動きが格子に捕らえられて遅くなっているいわゆるポーラロン状態になっているかのどちらかの強い証左になっていると考えられる。いずれにせよ電子状態の解釈に重要な影響を及ぼすことになる。

ところが結晶学的構造解析では頂点酸素に位置は二つに分かれていない⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。また頂点酸素の c 軸方向の振動も異常に大きいとは言えない。そこでEXAFSの結果に疑いが持たれることになった。実際当初のEXAFS測定は単結晶を使わずに単に磁場中で方向をそろえた多結晶試料を使っていたため方向性が正確でない恐れが多分にあった。しかし最近の単結晶を使った実験でも同じ結果が出ているので実験に間違いがある可能性は低くなっている。ただEXAFSの結果の解釈が正しいかどうかは問題である。特に強い電子相関がEXAFSの結果に影響を及ぼすかどうかを理論的に解明する必要がある。

またYBCO-123のみにとどまらずいくつかの化合物について似た結果が報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾。特にアンダードープの試料ではスピングャップ温度付近でEXAFSが変わるこ

とが報告されている⁽¹⁴⁾。伝導電子密度が T_c が最高になる密度より低いいわゆるアンダードープ試料では T_c 以上の温度でNMRの核スピン-格子緩和時間、 T_1 が異常な温度依存性を示す⁽¹⁵⁾。 T_1 は磁性のゆらぎによって決まるので、 T_1 が長くなることは電子スピンの励起が起きにくくなる、すなわちスピン励起のスペクトラムにギャップのようなものができることを意味するため、この T_1 が異常に長くなる温度は一般にスピングャップ温度と呼ばれている。この温度の付近でEXAFSがやはり異常な振舞いを示すので、 T_1 の変化にも格子が間接的に関わっている可能性がある。例えば上記のポーラロンが対を作ってパイポーロンになるとスピングラウティン状態になるので T_1 が長くなる、ということも有りうる⁽¹⁶⁾。EXAFSの解釈に関してはいろいろと議論がありEXAFSの論文の解釈をそのまま受け入れるのは危険であるが、これらの結果を見るとなんらかの変化がローカル構造に起きていることは間違いないと思われる。他の方法での結果と組合せれば何が起きているかの手掛かりになるであろう。

(3) 中性子散乱

高温超伝導をしめす銅酸化物の結晶構造のデータをよく見てみると、どの化合物でも原子の振幅を示す熱因子がかなり大きいことに気がつく⁽¹⁷⁾。これはひとつには試料が完全でないために格子欠陥があり、格子の歪みをおこしていることも考えられるが、それだけではなくもっと本質的な構造の問題がある可能性がある。我々は1987年に高温超伝導現象が発見された直後からこの点に注目し、パルス中性子を使って結晶構造からのズレを研究してきた。特に中性子散乱の結果をフーリエ変換して原子-原子の動径分布関数(atomic pair-distribution function, PDF)を直接求める方法で物質のローカルな構造を調べてきた。その結果現在まで調べた総ての超伝導体で原子、特に酸素の位置のズレが見つかった⁽⁴⁾。

図1に示すように実験でもとめられたPDFは結晶構造をもとに計算したPDFとわずかな差はあるが重要な差を示す⁽¹⁸⁾。PDFは原子間距離の分布を表すので、PDFのズレは原子間距離のズレ、ひいては原子位置のズレを意味する。実験的PDFを再現するように原子構造をローカルに変えてみると、主として酸素原子の位置が結晶構造からズレていることが分かった。図1にある $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (YBCO-1248)の場合、低温ではCu-Oの鎖状の酸素原子が図2のように y 方向にそろってずれていることが分かった。その結果ローカルにはイオンの分極が起こって強誘電体のようにになっている。もっとも分極がそろったドメインの大きさは1.0~1.5 nmに過ぎない。

しかし原子の位置がずれているだけでは前に述べたように結晶の欠陥による可能性がある。ところがこのズレが温度とともに奇妙に変化することが分かって話が急に面白くなってきた⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。格子欠陥によるズレなら温度を変えても変化しないはずだからである。温度が上がると格子振動の振幅が増

図1 パルス中性子散乱によって求めた $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の原子動径分布関数 (PDF)⁽¹⁸⁾. 実線は実験結果, 破線は結晶モデルによる PDF を示す.

図2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ での低温における酸素原子のずれ⁽¹⁸⁾.

えるので PDF のピークの高さは徐々に減少する筈だが、ピークによってはその温度変化が普通ではない。例えば YBCO-1248 では酸素と銅の原子距離に相当する 0.43 nm のピークがスピンギャップ温度の近くで期待値からはずれる。それと同時に図 2 にあるようなそろった酸素の動きがばらばらになる。また $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Tl-2212) では面内酸素-頂点酸素の距離にあたる 0.34 nm のピークが図 3 にあるように T_c の近くで異常な変化を示す⁽¹⁹⁾。

こういった変化はやはり電荷の動きに格子が対応して生まれたと考えるのが妥当であろう。図 2 の YBCO-1248 の場合、イオンの分極は電子によるものと考えられ、EXAFS の場合と同じように CDW ができるか、ポーラロンができるかどうかの結果だと思われる。図 3 の Tl-2212 の場合も、この変化は酸素-酸素の距離が長短に分かれる結果おこるが、酸素-酸素の距離が短くなるのはそこにホール(空孔)が捕らえられるからであろう。このように T_c ないしはスピンギャップ温度の近傍で格子の異常が見られるのはその温度範囲で電子の動きが格子振動がついていける程遅くなっている証拠であると思われる。

(4) 格子振動

さて格子振動自身であるが、当初ラマン散乱や赤外線吸収で測定された格子振動の T_c での変化はまず尋常で、強結合

図3 パルス中性子散乱によって求めた $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ の 0.34 nm での PDF ピーク高の温度依存性⁽¹⁹⁾. 実線は正常な振舞い. 矢印は T_c を示す.

理論で十分説明できるものであった。そのため、格子振動には異常がないという見方が強かった。しかしラマン散乱や赤外線吸収測定では波数ゼロの長波長のフォノンしか観測できない。それに対して中性子非弾性散乱ではすべての格子振動が観測できる。その結果特に高周波数でかなり異常といえる振舞いが見出された⁽²⁰⁾。

また一般に格子振動は伝導電子密度を上げるように組成を変化(ドーピング)してもあまり変わらないが、反強誘電性の格子振動(図 4)のモードはドーピングによって 1 割以上も周波数が下がる⁽²¹⁾。またこのモードはエネルギーの幅が異常に広く、温度とともに強度が強く変化する。後述のようにこのモードは理論的にも注目すべきもので、高温超伝導の格子効果の鍵をにぎるのではないかと思われるが、詳しい点はまだ現在さらに中性子散乱で研究中である。

(5) イオンチャンネルリング

これより先格子振動が T_c で大きく変化するというイオンチャンネルリングの実験報告があった⁽²²⁾⁽²³⁾。ヘリウムなどのイオンを加速して結晶にぶつけると原子と衝突してはねかえってくるが、イオンの方向と結晶の原子配列の方向がそろっているとイオンが結晶の中にすべり込み、イオン反射の強度が減る。このチャンネルリングがおこる角度の幅が格子振動に

図4 反強誘電的格子変形.

関係していて、かなり間接的であるが格子振動の様子を知る手掛かりになる。この角度の幅が T_c で変化するのが見出された。しかし二つのグループの結果がくい違っており、また結果の解釈が簡単でないので、残念ながらその意味するところは明確でない。

(6) NQR, PAC

核磁気四極共鳴(NQR)は原子の環境の対称性を鋭敏に反映するのでローカルな構造を調べるのに便利である。この測定の結果銅原子の環境は結晶の対称性からずれており、そのずれが温度とともに変化することが分かった⁽²⁴⁾。また陽電子消滅(PAC)でも細かい差異は別として同様の情報が得られている⁽²⁵⁾。

3. 格子の歪みの原因

上記のように細かい点では解釈に問題があるにしても、実際の原子構造が結晶構造からかなりずれており、そのズレが T_c ないしはスピンギャップ温度で変化することは間違いのないと思われる。問題はこの変化が単に尋常でない超伝導現象の結果なのか、それとも格子の超伝導現象における役割を示すものであるかという点である。この点に関しては見解の分かれるところであるが、我々にはこの効果は単なる結果として考えるには大きすぎると思われる。

もしこの格子の歪みが格子欠陥によるものではないとしたら、温度や伝導電子密度に依存する点からも伝導電子のまわりで格子が歪むためであると解釈して間違いのないであろう。このように電子のまわりの格子が歪む現象をポーラロンと呼ぶわけであるがポーラロンの定義にはいろいろあり、その名前を持ちだすだけで反発を呼んで議論が混乱するので、ここではもっと一般的な話にとどめる。しかしこういった現象は別に不思議でもなければ非現実的でもない。実際伝導電子密度が低いときははっきりとしたポーラロン現象が見られる。また高温超伝導体では超伝導のコヒーレンス長がわずか 2.0 ~ 3.0 nm しかないので、クーパー対はほとんど重複しない。また電子のフェルミエネルギーとフォノンのエネルギーがあまりかわらないので電子とフォノンと一緒に動きバイポーロンと呼んで良い状態になっている。それに対して一般の低温 BCS 弱結合超伝導体ではクーパー対は大きくたくさんのクーパー対が重複しているため、超伝導を生み出している格子振動の振幅は空間的に均一である。そこで低温 BCS 超伝導のクーパー対を作る結合を逆空間(k-space)結合と呼ぶのに対して高温超伝導では強結合のため実空間(real space)結合になっているのではないと言われる。その場合には実空間で不均一な格子の歪みが観測されるわけである。また磁気機構の場合ですら、もし結合が強くて電子が局在してきてスピンポーラロンといわれる状態になると、当然そのまわりの格子が歪み、格子ポーラロンと区別がつきにくくなる。い

ずれにせよ、格子の歪みは強結合のためにクーパー対が局在し速度が遅くなって格子がついていけるようになったことの証拠であると言える。

4. 超伝導現象における格子の役割

さてこのように格子の歪みはポーラロンの振舞いの結果である可能性が強いが、だからといってそれがフォノンが高温超伝導の原因になっていることの証拠であるとは言えない。銅酸化物に見られるような高い転移温度をフォノン機構で実現しようとする電子-格子相互作用は余程強くなければならないが、一般にこの相互作用を強くするとそれだけ電子が格子に強く束縛されるので、電子の有効質量が増大しボーズ凝縮転移温度が低くなってしまう。したがってこのパラドックスを打破しないとフォノン機構で T_c を上げるのはまず望みがない。

ところでいままで考えられてきた電子-格子相互作用は、一般の金属に見られるような直接のクーロン作用によるものである。しかし銅酸化物のように電子の相互作用が強い系ではそれでは不十分である。格子が歪むと直接の電子-格子作用エネルギーだけではなく、電子-電子の相互作用エネルギーも変化する。場合によってはそれが非常に大きな効果を生むこともある。我々はさきに BaTiO₃ のような物質でモット転移点近くでこの効果が強誘電性に寄与することを示した⁽⁵⁾。さらに最近の計算では銅酸化物では電子相互作用は反強誘電性を助けることが分かった⁽²⁶⁾。

例えば Cu-O-Cu-O-Cu-O の一次元系で図 4 のような波長が $2a$ の反強誘電的格子変形をすると、距離が短くなったところで Cu と O の軌道混合が増加するので(a)の場合 Cu どうしが O を通して、また(b)の場合 O どうしが Cu を通して強く結合し、ローカルな共有結合的スピン共鳴(図 5)を起こしてエネルギーが下がる。このような効果を計算するには局所密度近似(Local Density Approximation)のような電子近似ではだめで、本当の多体計算をしなければならない。そこで電子の相互作用を直接とり入れたハバード模型で多体計算をしてみると、図 4 のような格子変形によって電子系のエネルギーが大きく下がり、その下がる量が金属-絶縁体転移点付近で最大になることが分かった(図 6)⁽²⁶⁾。実際上述の

図 5 格子変形によっておこされる共有結合的スピン共鳴。

図6 図4の格子変形をさせたときのハバード模型による電子エネルギーの変化. この計算では絶縁体-金属転移を作り出すために銅原子の電子反発エネルギー U_d を人工的に変化させた⁽²⁶⁾.

ように波長が $2a$ の縦波はドーピングによってエネルギーが下がることが知られていて、ドーピングによってエネルギーが下がるのはこのフォノンだけなので、この効果のような特殊な効果が働いているのではないかと想像される。

その結果転移点付近では電子-格子相互作用が共有結合的スピン共鳴によって増幅されて非常に強くなる。そこでこの強い相互作用によって超伝導を作りだせば T_c は非常に高くなるであろうと考えられる。この効果はモット絶縁体から金属へ変化する、すなわち T_c が最高になるところで最も強くなるので、超伝導現象の伝導電子密度依存性がよく説明できる。またこの効果では相互作用エネルギーの大部分が電子の相互作用による増幅現象から来るため、格子の歪みはあまり大きくなくても良い。したがってたとえポーラロン状態になっても有効質量はあまり大きくならない。そこで T_c が高くなる可能性がでてくる訳である。また同様の理由でアイソトープ効果も小さい。

この効果は格子が動的磁気相関を誘発することによっておこるので広義の磁気効果とも考えられるが、あくまでも格子振動によって誘発されるものであるし、また静的磁気相関や磁気相関のゆらぎが初めから存在するとスピン共鳴が抑制されるので、静的ないしは擬静的磁気相関が弱い方が T_c があがるどころが一般の磁気機構とは異なる。スピンゆらぎ理論ではなぜ磁気相関が弱い YBCO-123 のほうが磁気相関の強い $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ よりも T_c が高いのかが説明できないが、この機構ではこの点がまことに素直に理解できる。またこの機構では途中で磁気相関が入っていることもあって波動関数が d -波になる可能性もある。まだこうした効果の研究は緒についたばかりで問題点や不明な点が非常に多いが、このような格子と磁気の相乗効果が高温超伝導を作りだしている可能性は高いのではないかとと思われる。

格子効果の研究に携わった多くの共同研究者、特に東北大金属材料研究所の立木 昌教授、石原純夫院生(現在名大)に感謝を表します。

文 献

- (1) P. W. Anderson: *Science*, **235**(1987), 1196.
- (2) T. Moriya, Y. Takahashi and K. Ueda: *J. Phys. Soc. Japan*, **59**(1990), 2905.
- (3) A. J. Millis, H. Monien and D. Pines: *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 167.
- (4) T. Egami and S. J. L. Billinge: *Prog. Mater. Sci.*, **38**(1994), 359.
- (5) T. Egami, S. Ishihara and M. Tachiki: *Science*, **261**(1993), 1307.
- (6) P. M. Horn, D. T. Keane, G. A. Held, J. L. Jordan-Sweet, D. L. Kaiser, F. Holtzberg and T. M. Rice: *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 2772.
- (7) H. You, U. Welp and Y. Fang: *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 3660.
- (8) S. D. Conradson and I. D. Raistrick: *Science*, **243**(1989), 1340.
- (9) J. Mustre-de Leon, S. D. Conradson, I. Batistic and A. R. Bishop: *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1765.
- (10) J. D. Sullivan, P. Bordet, M. Marezio, K. Takenaka and S. Uchida: *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 10638.
- (11) P. Schweiss, W. Reichardt, M. Braden, G. Collin, G. Heger, H. Claus and A. Erb: *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 1387.
- (12) A. Bianconi, S. Della Longa, M. Missori, I. Pettiti and M. Pompa: in *Lattice Effects in High T_c Superconductors*, eds., Y. Bar-Yam, T. Egami, J. Mustre-de Leon and A. R. Bishop World Scientific, Singapore, (1992), p. 65.
- (13) H. Yamaguchi, S. Nakajima, Y. Kuwahara, H. Oyanagi and Y. Shono: in *Advances in Superconductivity V*, eds., Y. Bando and H. Yamauchi, Springer-Verlag, Berlin, (1993), p. 73.
- (14) M. Missori, A. Bianconi, H. Oyanagi and H. Yamaguchi: *Physica C*, **235-240**(1994), 1245.
- (15) W. W. Warren, Jr., R. E. Walstedt, G. F. Brennert, R. J. Cava, R. Tycko, R. F. Bell and G. Dabbagh: *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 1193.
- (16) A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky and N. F. Mott: *Phys. Rev. Lett.*, **72**(1994), 1734.
- (17) K. Yvon and M. Francois: *Z. Physik*, **B76**(1989), 413.
- (18) T. R. Sendyka, W. Dmowski, T. Egami, N. Seiji, H. Yamauchi and S. Tanaka: *Phys. Rev.*, **B51**(1995) 6747.
- (19) B. H. Toby, T. Egami, J. D. Jorgensen and M. A. Subramanian: *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2414.
- (20) H. A. Mook, B. C. Chakoumakos, M. Nostoller, A. T. Boothroyd and D. McK. Paul: *Phys. Rev. Lett.*, **69**(1992), 2272.
- (21) L. Pintschovius and W. Reichardt: in *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV*, ed. D. M. Ginsberg, World Scientific, Singapore, (1994), p. 375.
- (22) R. P. Sharma, L. E. Rehn, P. M. Baldo and J. Z. Liu: *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 9287.
- (23) T. Haga, K. Yamaya, Y. Abe, Y. Tajima and Y. Hidaka: *Phys. Rev.*, **B41**, (1990) 826.
- (24) P. C. Hammel, A. P. Reyes, S.-W. Cheong, Z. Fisk and J. E. Schriber: *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1990), 440.
- (25) J. Saylor and C. Hohenemser: *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1824.
- (26) T. Egami, R. J. McQueeney, W. Dmowski, N. Seiji, H. Yamauchi, M. Arai, S. Ishihara and M. Tachiki: *Physica B*, in press.