研 究

価電子パラメーターによる超伝導物質の2次元マッピング

巻野勇喜雄, 吉村 一良

京都大学大学院理学研究科, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町.

Two-dimensional Mapping of Superconducting Materials by Valence Electron Parameters

Yukio Makino and Kazuyoshi Yoshimura

Graduate School of Science, Kyoto University, Oiwake-cho, Kitashirakawa, Sakyo-Ku, Kyoto 606-8502, Japan.

Received March 2, 2011

SYNOPSIS

Two dimensional mappings on superconductive elements A and AB compounds are constructed by using the valence electron parameters (the difference between pseudopotential radii $r(s)$, $r(p)$ and $r(d)$ of s and p electrons or of s and d electrons, $\Delta(sp)$ or $\Delta(sd)$, and the orbital electronegativity of s electron, $\chi(s) = (Z/r(s))^{1/2}$, where Z is valence) as the coordinates. From the relation of band gap against $\chi(s)$, the change of metal to semiconductor in sp-bonded elemental substances occurs at the threshold value of $(Z/r(s))^{1/2} = 2.098$. It is found that the boundary for superconductivity in sp-bonded elemental substances and AB compounds appears around $(Z/r(s))^{1/2} \approx 2.3$. On the other hand, superconductivity appears in the region with higher $(Z/r(s))^{1/2}$ value in the transition metals and AB compounds containing transition metals. Lower limit in the abscissa scale is observed around $(Z/r(s))^{1/2} = 1.3$, suggesting the limitation due to electron density in metallic substances and AB compounds. Non-superconducting late 3d transition elements are clearly divided by a polynomial curve. Non-superconducting sp-bonded AB compounds are well separately placed in the region with higher $(Z/r(s))^{1/2}$ value than 2.3 and lower $\Delta(sp)$ value than 0.150.

KEY WORDS

two-dimensional mapping, superconductivity, pseudopotential radius, orbital electronegativity, band gap

1 緒 言

1986年に高温超伝導酸化物が発見されて以来¹⁾, 様々な化合物の高温超伝導物質が報告されている^{2,3)}. 臨界温度の低い金属や金属間化合物などの超伝導の発現機構はBCS理論⁴⁾によって説明されるが, 高温超伝導物質に対してはRVB機構⁵⁾やスピン揺らぎ機構⁶⁾, フェルミ液体論的な機構⁷⁾など種々の解釈が提案されている⁸⁾. 超伝導の発現に対する経験則としてはMatthiasの法則⁹⁾が代表例としてあげられるが, 高温超伝導酸化物が発見されてから電気陰性度による経験的解釈が数多く試されている¹⁰⁻¹³⁾. しかしながら, 現在のところ新しい超伝導物質を探索できる物理的あるいは化学的パラメーターが構築されるまでには至っていない. 電気陰性度に基づく研究の一例を挙げると¹⁴⁾, Paulingの電気陰性度 χ (Pauling)による一次元スケールでは, 低温の超伝導物質の平均電気陰

性度は1.2~2.3の範囲にあり, 高温超伝導物質に対しては2.45~2.67の範囲にあることが示されている. このように, 電気陰性度は超伝導の発現に関連する化学的パラメーターであることは間違いないが, 必要十分条件を満たしているとは言い難い. これまでの電気陰性度に基づいた研究において不十分な結果しか得られていないのは, いずれの報告においても原子に対する電気陰性度が使用されていることによると考えられる. すなわち, 価電子の平均電気陰性度を使用していることに問題があると考えられる.

本研究では, 原子に対する電気陰性度と比較して軌道角運動量の異なる価電子の特徴を表現している擬ポテンシャル半径に注目し, これらの半径とこれらの半径から導出される軌道電気陰性度に基づいた超伝導発現物質に対する2次元マップを描いて超伝導発現性を検討した.

2 研究方法—マッピングにおける座標軸の選択

本研究では擬ポテンシャル半径値としてZungerが計算した擬ポテンシャル半径値を選択した¹⁵⁾。Zungerの擬ポテンシャル半径は結晶構造のマッピングや硬質窒化膜の設計に応用されるなど、数多くの研究において化学特性を記述できるパラメーターとして採用されている。Zungerは72元素のs電子、p電子およびd電子に対する擬ポテンシャル半径値を計算しており、s電子の擬ポテンシャル半径 $r(s)$ とPaulingの電気陰性度 $\chi(\text{Pauling})$ の間に

$$\chi(\text{Pauling}) = k(Z/r(s))^{1/2} \quad (1)$$

の関係が成立することも報告されている¹⁶⁾。ここで、 Z は価電子数を示す。本研究では、 $(Z/r(s))^{1/2}$ をs電子の軌道電気陰性度 $\chi(s)$ として定義して、これを座標軸の一つとして超伝導

物質に対する2次元マッピングを構築した。この2次元マッピングのもう一つの座標軸としては、s電子とp電子の擬ポテンシャル半径の差の絶対値 $|r(s)-r(p)| (= \Delta(sp))$ 、あるいはs電子とd電子の擬ポテンシャル半径の差の絶対値 $|r(s)-r(d)| (= \Delta(sd))$ を元素の種類に応じて採用した。本研究では、元素物質とAB型化合物に焦点を絞って2次元マッピングの構築を試みた。また、金属—半導体境界の決定において使用したバンドギャップの平均値は参考文献17)に示される元素物質および化合物の値の平均値を用いた。超伝導物質であるかどうかは文献18)に記載のデータによって決定した。さらに、文献18)から超伝導物質ではないと判断されるAB型化合物を併せて検討した。Table 1に本研究で取扱った元素物質およびAB型化合物を示す。

Table 1 List of elemental substances and AB compounds for two dimensional mapping of superconductive materials (SC means superconductivity).

Classification	Elements and AB-type compounds
SC element(sp)	Be, Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb
SC element(TM)	Ti, V, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Cd, Hg
SC element(meta)	Si, P, S, Ge, As, Se, Sb, Te, Bi, Cs, Ba, Cr, Y
Non-SC element(sp)	Li, B, C, N, O, F, Na, Mg, Cl, K, Ca, Br, Rb, Sr, I, Po, At
Non-SC element(TM)	Sc, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au
SC AB compound (sp or sp-TM)	(sp) AlN, AlSb, GaN, GaSb, GaTe, PbP, PbLi, PbAl, PbCa, PbIn, PbAs, PbSb, PbSe, PbTe, SnO, SnAs, SnBi, BiLi, BiNa, BiK, InSb, SnSb, CdSn, CdHg, InHg, SnHg, MgZn (sp-TM) IrGe, NiBi, PdBi, RhBi, TlAu, GaPt, PdSb, CuBi, SnAu, PhP, GaAu, InPd, InAu, PhAs, BiCo, SnPd, OsAl, AuBe, PtBi, RuBi, GePt, LaZn, PdTe, PdSi, PtSb, PtSi, PtSn, PtTe, NbN, NbC, MoN, TaN, ZrN, TiN, VN, HfN, LaN, MoC, WC, TaC, RuC, TcC, NbB, TaB, ZrB, HfB, MoB, NbO, TiO, CuS
SC AB compound(TM)	MoRu, NbIr, RuW, WRh, ZrPt, MoRh, TaOs, RuTi, TiCo, CuLa, CuY, AgY, IrMo, MoRe, NbRe, NbRh
Non-SC AB compound	LiF, NaF, KF, RbF, CsF, LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, LiBr, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, LiI, NaI, KI, RbI, CsI, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, BeS, MgS, CaS, SrS, BaS, BeSe, MgSe, CaSe, SrSe, BaSe, BeTe, MgTe, CaTe, SrTe, BaTe, BN, BP, BAs, AlN, AlP, AlAs, GaP, GaAs, InN, InP, InAs, InBi, SiC, SiP, GaS, GaSe, GeS, GeSe, GeP, GeAs, InS, InSe, InTe, SnS, SnSe, NaS, NaSe, KS, TlF, TlCl, TlBr, TlI, InBr, AsS, TlS, TlTe, PbO, PbS, BiI, BiTe

3 研究結果と考察

3.1 元素物質の超伝導性マッピング

擬ポテンシャル半径差の絶対値とs電子の軌道電気陰性度 ($Z/r(s)^{1/2}$) を座標軸にとって元素物質に対して超伝導性をマッピングした結果をFig.1に示す。sp結合性元素物質は $|r(s)-r(p)|$ 値が小さい領域にプロットされ、軌道電気陰性度が約1.3~2.3である元素物質において超伝導性が認められる。この結果はこれまでの研究結果¹⁴⁾とほぼ同じである。これに対して遷移金属元素では前遷移金属元素がこの領域にプロットされるが、後遷移金属元素は $(Z/r(s))^{1/2} \approx 2.3$ を超える軌道電気陰性度を持つにもかかわらず超伝導性が発現する。遷移元素に対する超伝導発現の境界は、Fig.1に示されるように、 $|r(s)-r(d)|$ と $(Z/r(s))^{1/2}$ の両方に依存し、超伝導を発現しない3d後遷移金属元素とその他の超伝導を発現する遷移金属元素がこれらの座標表現によって明瞭に分離されることが示される。1.3 < $(Z/r(s))^{1/2}$ < 2.3の領域内にプロットされて超伝導を示さない元素はMgとScであるが、これらの元素物質は超伝導を示す可能性があるとして示唆される。これらの物質で超伝導が認められない理由として酸素などの不純物汚染の影響が考えられる。また、MgとBが超伝導を示さないが MgB_2 が超伝導を示す事実もMgの超伝導性発現の可能性を示唆するものと考えられる。準安定状態で超伝導性が現れるYもScと同様に活性金属であることから高純度化によって超伝導が発現することが示唆される。

つぎに、Csを除くその他の準安定状態の元素物質はほとんどsp結合性元素物質で、 $(Z/r(s))^{1/2}$ が2.3~3.4の領域にあり、超伝導を発現しないsp結合性元素物質と分離されてマップ上にプロットされることがFig.1からみとめられる。高温超伝導酸化物の重要な構成元素である金属Cuは $(Z/r(s))^{1/2}$ スケール

で評価する限り、超伝導が発現しない領域にプロットされ、Cuが超伝導発現に関係するには内殻の3d電子が関与して軌道電気陰性度を大きくすることが要求される。

Fig.1には後述するsp結合性元素物質に対する金属-半導体遷移境界を併記してある。sp結合性元素物質においては $(Z/r(s))^{1/2}$ スケールにおける超伝導発現の上限はこの遷移境界を少し越えた位置にあり、このことはバンドギャップが大きくなりすぎると超伝導が発現しなくなることを意味している。金属-半導体遷移境界は元素物質のバンドギャップのs電子の軌道電気陰性度依存性を調べると容易に決定できる。Fig.2に示すように、IV族元素物質の平均バンドギャップとこれらの $(Z/r(s))^{1/2}$ 値は非常に良い直線関係が得られ、 $(Z/r(s))^{1/2} = 2.098$ を境界として金属から半導体に遷移することが示される。この結果に関する詳細なデータと議論については一連の論文を参照されたい¹⁹⁾。

3.2 AB型化合物の超伝導性マッピング

本研究においてはTable 1に列挙したAB型化合物について検討した。超伝導の発現性を明瞭にするために、超伝導を示さないAB型化合物についても検討した。元素物質に重ねてAB型化合物の超伝導発現を検討したマップをFig.3に示す。この図においてはA元素とB元素に対する縦軸値および横軸値の算術平均値をそれぞれAB型化合物の縦軸値および横軸値としてプロットされている。また、AB型化合物をsp結合性元素間の化合物、sp結合性元素と遷移金属元素間の化合物、遷移金属元素間の化合物および超伝導発現が認められない化合物に分類してプロットされている。超伝導が認められるAB型化合物は元素物質によって決定される超伝導発現領域にすべてプロットされる。しかしながら、超伝導を発現しないAB型化合物がプロットされる領域は超伝導を発現する

Fig.1 Two dimensional mapping of superconductive elemental substances. Chained line shows the threshold value of metal-semiconductor transition given by the relation between band gap and orbital electronegativity (see Fig. 2).

Fig.2 Dependence of band gap in the elemental substances on the orbital electronegativity of s electron, $(Z/r(s))^{1/2}$. Detailed data are shown in the companion paper¹⁹⁾.

Fig.3 Two dimensional mapping of AB compounds with or without superconductivity constructed under the assumption that the two coordinates of AB compounds are given by the arithmetic means of these for A and B elements, respectively. Elemental substances are also plotted in the map.

Fig.4 Enlarged partial map of the two dimensional map illustrated in Fig. 3.

sp 結合性元素間の AB 型化合物がプロットされる領域を重ねることが認められ、明瞭に分離されない。金属-半導体遷移境界付近の状態を詳細に見るために、この付近の拡大マップを Fig.4 に示す。sp 結合性物質に注目すると、明らかに超伝導を発現する領域に超伝導を発現しない元素と化合物がプロットされている。また、 $(Z/r(s))^{1/2} \leq 2.098$ の領域にいくつかの非超伝導性の AB 型化合物がミスプロットされている。この結果は AB 型化合物における s 電子の軌道電気陰性度の単純平均(算術平均)値は厳密には元素における s 電子の軌道電気陰性度と同等に扱えないことが示唆される。そこで、AB 型化合物では各元素の最外殻電子数を考慮して、その電子数だけ重みをかけて平均した s 電子の軌道電気陰性度を AB 型化合物の s 電子の平均電気陰性度に用いてマップを構築すると、Fig.5 が得られる。また、一部分を拡張したマップを Fig.6 に示す。このように、最外殻電子数を考慮した平均電気陰性度を使用すると、金属-半導体遷移境界付近の領域はより明瞭に分離されることが示される。

超伝導を発現する AB 型化合物の領域と超伝導を発現しない AB 型化合物の領域に対する縦軸方向の境界の明瞭さはアルカリ金属およびアルカリ土類金属の $|r(s)-r(p)|$ 値に大きく影響されるが、Fig.3 と Fig.5 ではこれらの陽イオンの $|r(s)-r(p)|$ 値を無視して描いてある。 $|r(s)-r(p)|$ 値を無視しなければ、Cs, Ba などの重い原子における $|r(s)-r(p)|$ 値が大きいため分離が悪くなる。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の $|r(s)-r(p)|$ 値を無視することは、これらの陽イオンの p 電子の効果を無視してよいことに対応する。このような仮定は

Fig.5 Two dimensional mapping of AB compounds with or without superconductivity constructed under the assumption that the two coordinates of AB compounds are given by valence-electron-number weighted means of these for A and B elements, respectively. Elemental substances are also plotted in the map.

アルカリハライドとアルカリ土類ハライドにおける陽イオンの価電子の一方電子供与に対応し、イオン性の高い化合物に対しては合理的と言える。

Fig.6からミスプロットされるAB型化合物は8化合物で、PbとSnのカルコゲナイドとGaTe, GaNおよびAlNである。AlNの外観は黒色と報告されていることから準安定状態であることが推察される。Fig.3とFig.5に見られるように、軌道電気陰性度と擬ポテンシャル半径の差を座標軸とするマップでは、sp結合性の準安定の元素物質は非超伝導性化合物からうまく分離されないで、AlNがAB型非超伝導性化合物の領域にミスプロットされても不思議ではない。しかしながら、他の7化合物がミスプロットされるのは横軸の軌道電気陰性度の算定と共に、縦軸の算定に関わる内殻のd電子の寄与を考慮する必要があることが示唆される。Fig.2に示したように、横軸の軌道電気陰性度は金属性の度合いを表わすと考えられる。これに対して、縦軸の擬ポテンシャル半径差の物理的描像は明確ではないが、バンドの重なりに関係するものと推定される。また、Zungerの結晶構造マッピングにおける座標の意味を考慮すると、結合における π 性の度合いと関係することも考えられる¹⁵⁾。

これまでに超伝導物質に対する2次元マッピングはVillarsらにより臨界温度が10Kを超える高温超伝導物質に対して試みられている^{20,21)}。この2次元マッピングは実質的には価電子数、擬ポテンシャル半径差(Δr)および電気陰性度差($\Delta\chi$)の3次元マッピングであるが、価電子数ある範囲に固定して2次元で描かれている。それらの結果では高温超伝導物質は Δr - $\Delta\chi$ マップ上で3領域にプロットされることが示されている。このように、擬ポテンシャル半径と電気陰性度は超伝導特性を記述できる因子と考えられるが、電気陰性度が擬ポテンシャル半径から導出されることは考慮されていない。また、臨界温度が10K以下の超伝導物質まで含めたマッピングは試みられていない。したがって、今後の研究においては、高温超伝導物質を含めた広範な超伝導物質に対するマッピングを試み、Villarsらの結果と比較することが必要である。

本研究では、横座標軸として簡単のために各元素の軌道電気陰性度にs電子の軌道電気陰性度を用いている。言い換えると、p電子や、場合によっては関係する内殻のd電子については考えないでs電子の軌道電気陰性度で近似している。したがって、外殻の電子配置を考慮して少なくともs電子とp電子に対する平均の軌道電気陰性度を用いることでさらに精度の高いマッピングができることが予期される。

4 ま と め

本研究においては、擬ポテンシャル半径から導出される価電子パラメーター(擬ポテンシャル半径差 Δr とs電子の軌道電気陰性度 $(Z/r(s))^{1/2}$)によって超伝導物質をマッピングした結果、以下の結果が得られた。

- (1) sp性の高い元素物質およびAB型化合物では超伝導性はs電子の軌道電気陰性度 $(Z/r(s))^{1/2}$ に強く関係し、超伝導は $1.3 < (Z/r(s))^{1/2} < 2.3$ の範囲で発現する。
- (2) sp性の高い物質における超伝導発現範囲の上限 $(Z/r(s))^{1/2} = 2.3$ は金属が半導体に遷移する閾値 $(Z/r(s))^{1/2} = 2.098$ に近い

Fig.6 Enlarged partial map of the two dimensional map illustrated in Fig. 5.

値を示す。このことから、半導体ではバンドギャップの小さいことが超伝導性発現に重要であることが示唆される。

- (3) d電子が関係する元素物質およびAB型化合物では、超伝導性発現は擬ポテンシャル半径差 Δr にも関係し、 Δr が大きくなると共に超伝導発現範囲は次第に狭くなる。逆に Δr が小さくなると超伝導範囲は広がるが、ある Δr 値(~ 0.17)で急激に超伝導性が消失することが示される。

謝 辞

本研究の一部は平成23年度文部科学省グローバルCOE「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の助成を受けて遂行されたものであり、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller: "Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system", *Z. Phys. B-Condensed Matter*, **64**(1986)189-193.
- 2) K. Tanigaki, T.W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.S. Tsai, Y. Kubo, and S. Kuroshima: "Superconductivity at 33K in $\text{Cs}_x\text{Rb}_{1-x}\text{C}_{60}$ ", *Nature*, **352**(1991)222-223.
- 3) H. Takahashi, K. Igawa, K. Arii, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono: "Superconductivity at 43K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ", *Nature*, **453**(2008)376-378.
- 4) J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Schrieffer: "Theory of superconductivity", *Phys. Rev.*, **108**(1957)1175-1204.
- 5) P.W. Anderson: "The resonating valence bond state in La_2CuO_4 and superconductivity", *Science*, **235**(1987)1196-1198.

- and superconductivity", *Science*, **235**(1987)1196-1198.
- 6) T. Moriya, Y. Takahashi, and K. Ueda: "Antiferromagnetic spin fluctuations and superconductivity in two-dimensional metals -A possible model for high T_c oxides-", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**(2003)2053-2063.
 - 7) T. Nomura and K. Yamada: "Higher order perturbation expansion for pairing interaction in repulsive Hubbard model", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**(1990)2905-2915.
 - 8) T.H. Geballe: "The never-ending search for high-temperature superconductivity", *J. Superconductivity and novel magnetism*, **19**(2006)261-276.
 - 9) B.T. Matthias: "Empirical relation between superconductivity and the number of valence electrons per atom", *Phys. Rev.*, **97**(1955)74-76.
 - 10) Q.-G. Luo and R.-Y. Wang: "Electronegativity and superconductivity", *J. Phys. Chem. Solids*, **48**(1987)425-430.
 - 11) R. Asokamani and R. Manjula: "Correlation between electronegativity and superconductivity", *Phys. Rev.*, **B39**(1989)4217-4221.
 - 12) D.A. Nepela and J.M. McKay: "Correlation of electronegativity and transition temperature in high- T_c superconductors", *Physica C*, **158**(1989)65-68.
 - 13) C.J. Jou and J. Washburn: "Relationship between T_c and electronegativity differences in compound superconductors", *Appl. Phys.*, **53**(1991)87-93.
 - 14) C. Buzea and T. Yamashita: "Correlation between electronegativity and superconductivity", *Physica B*, **281&282**(2000)951-952.
 - 15) A. Zunger: "Systematization of the stable crystal structure of all AB-type binary compounds: A pseudopotential orbital-raii approach", *Phys. Rev.*, **B22**(1980)5839-5872.
 - 16) S.B. Zhang and M.L. Cohen: "Determination of AB crystal structures from atomic properties", *Phys. Rev.*, **B39**(1989)1077-1080.
 - 17) W.H. Strehlow and E.L. Cook: "Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compounds Semiconductors and Insulators", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**(1)(1973)163-199.
 - 18) CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed.-in-Chief, David R. Lide, Ed. 2008-2009, Properties of Solids, Section 12, p.58.
 - 19) Y. Makino and K. Yoshimura: "Interpretation of superconductivity and its critical temperature (T_c) in elemental substances by valence electron parameters", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, in submission.
 - 20) P. Villars and J.C. Phillips: "Quantum structural diagram and high- T_c superconductivity", *Phys. Rev.*, **B37**(1988)2345-2348.
 - 21) J.C. Phillips: "Physics of High- T_c Superconductors", Appendices C, Crystal chemistry, Academic Press, Boston, (1989)316-335.