

酸化物超伝導体の研究

樋 高 宏 昭

Research into the Oxide Superconductors

Hiroaki HIDAHA

Up to present a variety of new families of oxide superconductors have been reported and yet active researches are in progress looking for the higher T_c superconductors. Tokura's method for crystal construction is important for the synthesis of such oxides, while theoretical analysis of electronic structures is useful for the research on new materials.

DV-X α cluster calculations have been carried out for $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ to elucidate the electronic structure and chemical bonds. The results suggest that both the hybridization between Cu 3d and 4s and the covalent interaction between Ce 4f and O 2p have significant roles in the manifestation of superconductivity.

1. はじめに

IMB の Bednorz と Müller により酸化物高温超伝導体が発見されたのは1986年であった¹⁾。この後、さまざまな角度から膨大な研究がなされ、1987年には、いわゆる YBCO²⁾、1988年には、Bi 系³⁾、Tl 系⁴⁾が発見された。これらはホール伝導型である。さらに1989年には電子伝導型の $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ が発見された⁵⁾。現在、最高の超伝導臨界温度は Tl 系の約 125 K である⁶⁾。より臨界温度の高い、あるいは、より臨界電流、臨界磁場の大きな超伝導体の探索が様々に行われており、すでに百種を越える酸化物超伝導体が明らかにされている⁷⁾。探索研究も当初の試行錯誤的手法から、なんらかの探索指針に基づいた研究に移行しつつある。

今まで発見された酸化物超伝導体の結晶構造の特徴を整理し、十倉は、興味ある一つの分類法を提案した⁸⁾。彼は、この分類法に従って新しい超伝導体を発見した⁹⁾。また、従来の超伝導体の理論では説明の難しい超伝導メカニズムの解明のために電子構造の研究が物理的測定ならびにバンド計算¹⁰⁾、分子軌道計算¹¹⁾などの理論計算により精力的に行われている。電子構造は超伝導発現に

直接関係しており、その知見は探索研究におおいに役立つ。通常、電子構造の計算には多大な時間と労力を要する。しかしながら、分子軌道法の一つで、足立、エリスらの開発した DV-X α 法¹²⁾を用いて結晶構造に基づく適当なクラスターモデルで計算することにより、比較的容易に計算を行うことができる^{13,14)}。

本報告では、まず、酸化物超伝導体の結晶化学的探索アプローチについて十倉の方法を中心に概観する。次いで、新しい電子伝導型の酸化物超伝導体の探索を目的として DV-X α 法により、 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ の電子構造の計算を行った¹⁵⁾。この知見をもとに電子構造からの探索アプローチについて述べる。

2. 酸化物超伝導体の結晶化学的な探索研究

酸化物超伝導体の結晶構造の特徴は CuO_2 平面を有していることである。高温超伝導はこの CuO_2 平面に少数のチャージキャリアを注入することにより発現すると考えられている。チャージキャリアは大部分の酸化物超伝導体はプラスの電荷を持つホールであるが、マイナスの電荷を持つ電子であるものも発見されている。Fig. 1 に T, T*, T' と称されている酸化物超伝導体の結晶

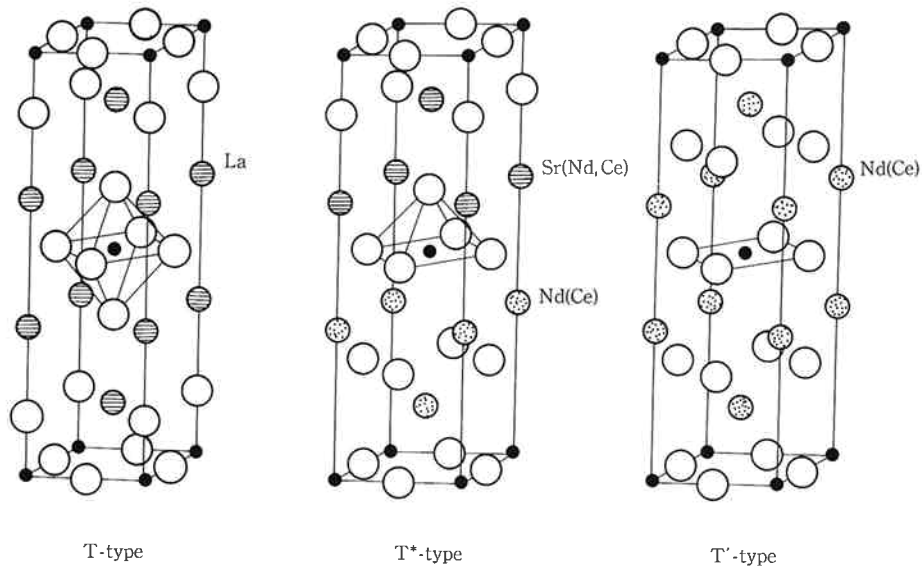


Fig. 1 Crystal Structures of oxide superconductors T, T* and T'.

Table 1 The different layered copper oxides

| n | m | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--------|--|---|--|---|
| 1 | [1, 1] | $La_{2-x}A_xCuO_4$ La_2CuO_4 (A=Ca, Sr, Ba) Tc~35-40K | [2, 1] $La_{2-x}A_{1+x}Cu_2O_6$ A=Ca, Sr Non supercond. | [3, 1] $PbBaYSrCu_3O_8$ Non supercond. | [4, 1] |
| 2 | [1, 2] | $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CuO_{5-\delta}$ Non supercond. $Tl_{1-x}Pr_xBaSr_{2-y}Pr_yCuO_{5-\delta}$ Tc~40K | [2, 2] $TlBa_2CaCu_2O_7$ Tc~60K $TlSr_2CaCu_2O_7$ Tc~50K $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CaCu_2O_7$ Tc~85K $TlBa_2LnCu_2O_7$ Ln=Pr, Y, Nd Non supercond. | [3, 2] $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ Tc~120K | [4, 2] $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$ Tc~108K |
| 3 | [1, 3] | $Tl_2Ba_2CuO_6$ Tc~30K $Bi_2Sr_2CuO_6$ Tc~10-22K | [2, 3] $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ Tc~105K $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ Tc~85K $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_8$ Tc~85K to non supercond. $Tl_{2-x}Ba_{1+x}Tl_xLnCu_2O_8$ Ln=Pr, Nd, Sm Non supercond. | [3, 3] $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Tc 125K $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ Tc~110K | [4, 3] $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$ Tc~115K |

*m: Perovskite layers n: Rock salt layers

構造を示した。酸化物超伝導体は、これらの結晶構造を基本として、B. Raveau が指摘したようにペロブスカイト層、フルオライト層、岩塩層などの組み合わせで記述できる¹⁶⁾。この分類を Table 1 に示す。この分類が

ら判かるように、今までに見出された Cu 系の酸化物超伝導体は、CuO₂ 平面間にさまざまな種類の層が挟まって CuO₂ 平面のキャリアを調節して出来ている物質である。

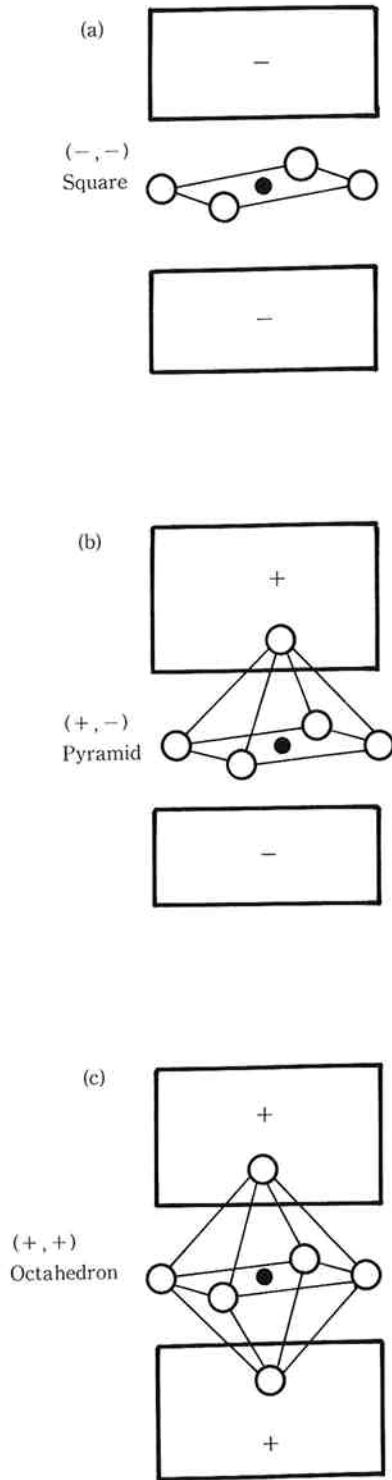


Fig. 2 Tokura's method for crystal design of oxide superconductors.

この酸化物超伝導体を十倉による分類法⁸⁾で見てもよい。彼は、超伝導体を CuO_2 面と、それに積層するブロック層より構成されるとみなし、Fig. 2 のように頂点酸素を与えない(-)型(a)と、それを与える(+型)(c)の2種があるとする。この分類法に従って、(-)型と(+型)のブロック層をうまく組み合わせると、八面体配位型、

ピラミッド五配位型、あるいは、平面四配位型の構造を設計することができる。(-)型としては Ca , Y , $(\text{LnO})_2$ [$\text{Ln}=\text{Pr}\cdots\text{Gd}$] などが、(+型)としては、 $(\text{LaO})_2$, $(\text{SrO})_2$, $\text{CuO}(\text{BaO})_2$, $(\text{BiO})_2(\text{SrO})_2$, $(\text{TlO})_2(\text{BaO})_2$ などが考えられる。彼は、この分類法に従って、新超伝導体の構造と組成を予言し、そして、実際に Tc が 40 K の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ を発見した⁹⁾。Ln サイトには Ce とともに、 Nd , Sm , Eu , Gd が固容している。この超伝導体は(+型)のブロック層 $(\text{BiO})_2(\text{SrO})_2$ と(-型)のブロック層 $(\text{NdO})_2$ とで CuO_2 面をはさむ構造をしている。

頂点酸素は、ホール伝導型においては、非常に重要な役目を持っている。近藤はイオン結晶模型に基づいたマージリングポテンシャルの計算によりこの頂点酸素が CuO_2 平面上のホールの安定性を決めていることを示した¹⁷⁾。さらに、太田らは、 CuO_2 面から見た頂点酸素のホールに対するエネルギー順位に注目し、この値がホール伝導型において、臨界温度 Tc と良い相関があることを見出している¹⁸⁾。この相関は Tc に対する圧力効果とも関連している¹⁹⁾。

ブロック層の考え方は、少なくとも Cu 系については、新しい酸化物超伝導体の結晶構造を予想する上で重要である。今まで発見されたものは、十倉の分類法に従う物質に最適な量のキャリアを注入することにより、臨界温度が 20 K から 125 K 付近まで広く分布する物質群となっている。

3. $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の電子構造

(1) 分子軌道法と DV-X α 法

分子軌道法では、量子化学の立場で分子中の電子に注目し、その電子が分子全体に広がった分子軌道に属していると考え²⁰⁾。分子軌道として、通常、LCAO 近似が用いられ、構成原子の原子軌道の一次結合で分子軌道を近似する。分子軌道を ϕ とすると、

$$H\phi = E\phi$$

となり、これはよく知られたシュレディンガー方程式である。

さらに、ハミルトニアンは

$$H = -1/2 \cdot \nabla^2 + V(r)$$

となり、右辺第一項は運動エネルギー項である。第二項はポテンシャルエネルギー項で、

$$V(r) = V_N(r) + V_c(r) + V_{ex}(r)$$

である。DV-X α 法では電子相関； V_{ex} として電子密度 $\rho(r)$ について、

$$V_{ex} = -6\alpha [3/8 \cdot \pi \cdot \rho(r)]^{1/3}$$

で与える。さらに、DV-X α 法¹⁴⁾ では分子軌道法が適用できるように適当な大きさのクラスターモデルを用いて計算する。また、電子密度の計算において空間のランダムなサンプル点を用いる (DV 法) ので計算時間を大幅に短縮することができる。

〔2〕 電子構造計算

今回の計算に用いたクラスターモデルを Fig. 3 に示す。これらは Nd₂CuO₄-タイプの結晶構造の一部を取り出した構造をしている。モデルAは CuO₂ 面に上下の酸素を含めてある。モデルBは(-)型のブロック層; (NdO)₂ に対応している。モデルDは (NdO)₂ 層の Nd 位置に置換した Ce に対応している。モデルCは比較のために正方晶の構造をしている。O(1) は CuO₂ 面の酸素, O(2) は (NdO)₂ 層の酸素である。各クラスターモデルの原子間距離は Table 2 に示すように Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y} の実測値を用いた。ただし、正方晶の [CeO₈]¹²⁻ の原子間距離は Shanon のイオン半径から採用した²¹⁾。パラメータ α の値としては0.7を用いた。LCAO 近似の原子軌道は、Cu に対しては 1s~4p を、O に対しては 1s~2p を、Nd, Ce に対しては 1s~6p を用いた。

〔3〕 計算結果と考察

[CuO₁₂]²²⁻および [CuO₁₂]²³⁻ クラスターの計算を行

った。前者は電子のドーピングされていないノーマルな状態、後者は電子がドーピングされた状態に対応している。各クラスターの軌道エネルギーを Fig. 4 に示す。ただし Cu1s~3p および O1s を主とする軌道は省略してある。ノーマル状態では最高被占軌道 (HOMO), 最低空軌道 (LUMO) とともに Cu3dx²-y² と O2p からなる分子軌道であり、これらの軌道は反結合軌道である。電子がドーピングされた状態では HOMO は、ほとんど Cu3dx²-y² のみの軌道となり、LUMO は Cu4p を主とする軌道となる。このドーピングされた状態の HOMO の電子がキャリアであると解釈される。HOMO の軌道が Cu3dx²-y² のみの軌道であることから、キャリア電子は主として Cu 上にあり、隣接する Cu 間を飛び移る (ホッピング) ことにより電流が流れると考えられる。さらに電子がドーピングされた状態では Cu4s 軌道と Cu3dxy 軌道が混成する。4s 軌道はその拡がりのために隣の Cu との相互作用の可能性がある。Cu3dxy の電子はキャリアではないが、この Cu4s-Cu3dxy の混成が電子のホッピングさらには超伝導発現に間接的に寄与しているかも知れない。

次に、[NdO₈]¹³⁻ と [CeO₈]¹²⁻ クラスターについて計算を行った。[NdO₈]¹³⁻ では、4f を主とする分子軌道に電子が一つ占有されるが、[CeO₈]¹²⁻ では、その軌道には電子は占有されない。また O2p を主とする

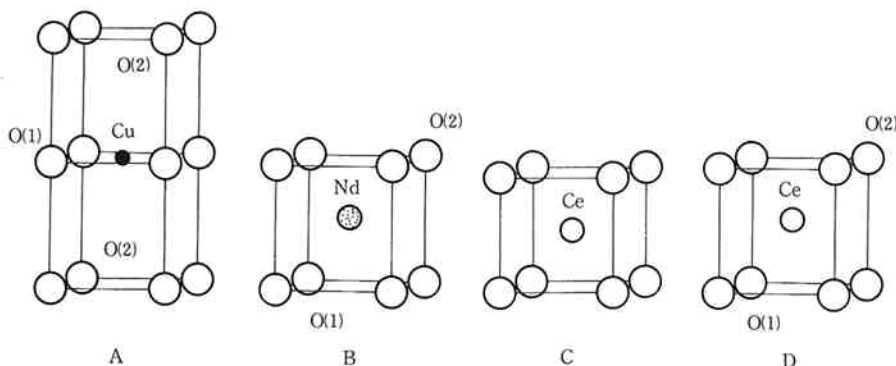


Fig. 3 Clusters (A:[CuO₁₂]²²⁻ and [CuO₁₂]²³⁻, B:[NdO₈]¹³⁻, C:[CeO₈]¹²⁻ (Oh) and D:[CeO₈]¹²⁻) used in the present calculations. O(1) is located on the CuO₂ plane site and O(2) is on (NdO)₂ layer.

Table 2 Interatomic distances for cluster models

| Model Cluster | (symmetry) | Distance (Å) | | | | |
|---------------|---------------------------------------|--------------|---------|------|---------|------|
| A | [CuO ₁₂] ²²⁻ | (C4v) | Cu-O(1) | 1.97 | Cu-O(2) | 3.61 |
| | & [CuO ₁₂] ²³⁻ | | | | | |
| B | [NdO ₈] ¹³⁻ | (C4v) | Nd-O(1) | 2.66 | Nd-O(2) | 2.33 |
| C | [CeO ₈] ¹²⁻ | (Oh) | Ce-O | 2.39 | | |
| D | [CeO ₈] ¹²⁻ | (C4v) | Ce-O(1) | 2.66 | Ce-O(2) | 2.33 |

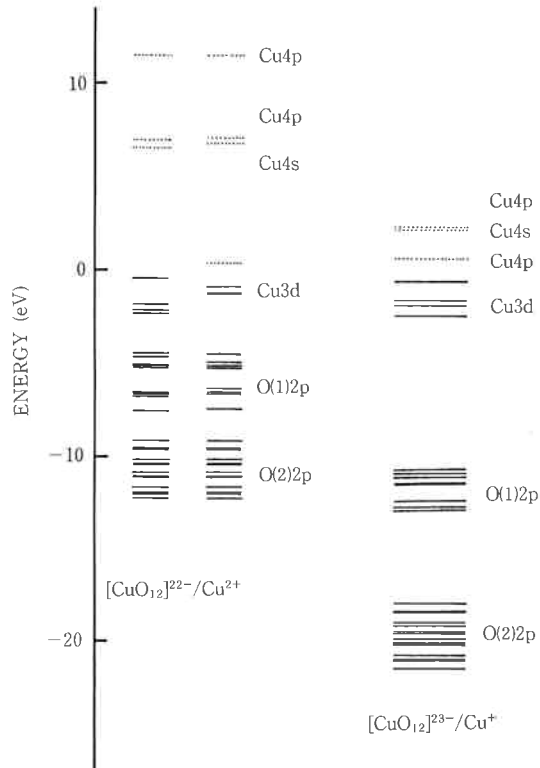


Fig. 4 Orbital energies of clusters $[\text{CuO}_{12}]^{22-}$ and $[\text{CuO}_{12}]^{23-}$.

Table 3 Net charges for constituent elements in different clusters

| Model Cluster | Net charge | Formal charge | | |
|-----------------------------|---------------------------|---------------|-------|-------|
| A $[\text{CuO}_{12}]^{22-}$ | Cu | 1.83 | 2.00 | |
| | O(1) | -1.96 | -2.00 | |
| | O(2) | -2.00 | -2.00 | |
| | $[\text{CuO}_{12}]^{23-}$ | Cu | 1.13 | 1.00 |
| | | O(1) | -2.03 | -2.00 |
| | | O(2) | -2.00 | -2.00 |
| B $[\text{NdO}_8]^{13-}$ | Nd | 2.71 | 3.00 | |
| | O(1) | -1.96 | -2.00 | |
| | O(2) | -1.97 | -2.00 | |
| C $[\text{CeO}_8]^{12-}$ | Ce | 3.13 | 4.00 | |
| | O | -1.89 | -2.00 | |
| D $[\text{CeO}_8]^{12-}$ | Ce | 2.89 | 4.00 | |
| | O(1) | -1.84 | -2.00 | |
| | O(2) | -1.88 | -2.00 | |

分子軌道と 4f を主とする軌道のエネルギーギャップは $[\text{NdO}_8]^{13-}$ では、2.6 eV 程度であるのに対して、 $[\text{CeO}_8]^{12-}$ では、0.6 eV 程度であり、Ce4f と O2p の軌道相互作用が強く、軌道成分においても強く混成する。

また、比較として計算した正方対称の $[\text{CeO}_8]^{12-}$ よりも強く混成している。このことから、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の Nd 位置に配位している Ce は周囲の O と共有結合を成していることが分かる。

計算で得られる有効電荷から、構成原子の存在形態が判る。Table 3 に計算した各クラスターモデルの有効電荷を示した。Cu はノーマルな状態ではほぼ+2 価として、電子がドーピングされた状態ではほぼ+1 価として存在していることが分かる。また、Nd はほぼ+3 価として存在しており、 Nd^{3+} イオンとなっている。これに対して、Ce は 4f を主とする分子軌道に電子を占有していないにも拘らず、ほぼ+3 価となっている。これは、Ce4f と O2p の混成のために、O2p を主とする分子軌道の電子が Ce 上にも広がっているためである。すなわち、Ce は静電的には Nd と同様に+3 価として存在していることが判る。このことは、 Nd_2CuO_4 の Nd^{3+} 位置に置換された Ce^{4+} は静電的には Ce^{3+} の状態で存在しており、(-)型ブロック層； $(\text{NdO})_2$ の静電ポテンシャルの周期の乱れが押さえられていることが判る。静電ポテンシャルの周期性は電流などの輸送現象には重要である。この静電ポテンシャルは CuO_2 面の伝導電子にも作用することから、この周期性の保存は超伝導の発現になんらかの寄与をしていると思われる。

(4) 電子構造と探索研究へのアプローチ

今回行った電子構造の計算から、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の電子構造について以下のことが明らかとなった。

- 1) キャリア電子は Cu3d 上にある。
- 2) ドープイオン Ce^{4+} イオンは静電的には Nd^{3+} に近い状態にあり、(-)型ブロック層； $(\text{NdO})_2$ の静電ポテンシャルの周期性を保持している。
- 3) キャリア電子により Cu の 3d 軌道と 4s 軌道が混成し、このことは CuO_2 面上で Cu-Cu 間に 4s を介した相互作用があることを示唆している。

今回行った電子構造の計算を用いて新しい超伝導体の探索研究をする方法として以下のように考えている。まず、既知物質をモデル化してクラスターモデルを作成し、これについて電子構造計算を行い、超伝導を発現している要素を抽出する。次に、十倉の方法等により新規なクラスターモデルを設定して同様の電子構造の計算を行い、この超伝導要素を有しているかどうかを調べる。超伝導要素を有しているものについて合成法を検討し、実際に合成実証する。今回の計算では超伝導要素の特定までに至っていないが、さらにクラスターモデルの改良や、物性測定からの知見をうまく取り入れる等の工夫によ

り、新しい超伝導体の探索が可能であると考えている。

4. ま と め

より臨界温度の高い、あるいは、より臨界電流、臨界磁場の大きな超伝導体の探索は今後も続けられて行く。臨界温度の上昇は、現在、125 K 付近で小休止しているが、臨界温度の上昇のための努力は地道に続けられている^{22,23)}。また、液体窒素温度での実用化に向けて、臨界電流、臨界磁場の上昇のための努力も着実に成果を出しつつある。

本報告では、探索研究について、十倉の方法を中心に概説し、次いで、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の電子構造の計算を DV-X α 法で行い、この計算法を用いた探索研究について述べた。今後も室温超伝導の発見を目指して数多くの研究がなされるであろう。本報告でのべた十倉の方法は探索研究に重要な指針を与える。さらに、今回行った電子構造の計算も探索研究の一助となるはずである。明瞭な探索指針に基づいた研究の発展を期待している。

本報告の電子構造の計算は私が(財)国際超電導産業技術研究センター超電導工学研究所に派遣中に行った新超伝導体の探索研究の一部である。計算プログラムの提供と計算法についてご教示いただいた兵庫教育大学教授・足立裕彦先生に感謝致します。本報告をまとめるにあたってご配慮いただいた当研究室の竹林室長に感謝致します。

文 献

- 1) J. G. Bednorz, K. A. Müller; *Z. Phys.*, B64, 189 (1986)
- 2) M. K. Wu et al.; *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908 (1987)
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, Y. Fukutomi and T. Asano; *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L209 (1988)

- 4) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann; *Nature*, 332, 138 (1988)
- 5) Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida; *Nature*, 337, 345 (1989)
- 6) S. Adachi et al., *Physica C*, 171, 543 (1990)
- 7) K. Yvon and M. Francois; *Z. Phys. B.* 76, 413 (1989)
- 8) 十倉好紀: “パリティ”, 5, No. 2, 34 (1990)
- 9) Y. Tokura et al.; *Nature*, 342, 890 (1989)
- 10) J. Yu, A. J. Freeman and J. -H. Xu; *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1035 (1985)
- 11) Y. Asai; *J. Phys. Soc. Jpn.* 58, 3264 (1989)
- 12) H. Adachi and M. Takano; *Physica, C*, 157, 169 (1989)
- 13) R. Sekine, M. Kawai and H. Adachi; *Physica, C*, 159, 161 (1989)
- 14) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko; *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45, 875 (1978)
- 15) H. Hidaka et al; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 184, 279 (1990)
- 16) B. Raveau et al.; *Mat. Res. Soc. Fall Meeting (Boston)*, (1988); *Mat. Res. Symp. Proc.*, 156, 129 (1989)
- 17) 近藤 淳: “パリティ別冊”「高温超伝導 II」149 (1989)
- 18) Y. Ohta, T. Tohyama and S. Maekawa; *Physica, C*, 166, 385 (1990)
- 19) M. Kurisu et al.; *Physica, C*, 152, 339 (1988)
- 20) 例えば「量子化学入門」米沢貞次郎ら, 化学同人
- 21) R. D. Shannon; *Acta Cryst.* A32, 751 (1976)
- 22) J. Takada et al.; *Physica, C*, 170, 249 (1990)



著 者

氏名 樋高宏昭
Hiroaki HIDAHA
入社 昭和60年4月1日
所属 新材料研究所
第一研究室
副主任研究員