

解 説 (1)

化学的立場からみた高温酸化物超伝導体

館 木 和 雄

東京理科大学理工学部 〒278 野田市山崎東亀山 2641

(1988年8月18日 受理)

Chemical Aspects of High T_c Oxide Superconductors

Kazuo FUEKI

Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo
2641 Yamazaki, Noda-shi 278

(Received August 18, 1988)

High T_c superconducting oxides discovered so far are classified into several systems, that is, 40 K class $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-x}$ (M: Sr, Ba, Ca), 90 K class $Ba_2LnCu_3O_{7-x}$ (Ln: rare earth elements excepting Sc, Ce, Pr and Tb), 110 K class Bi-Sr-Ca-Cu-O, and 130 K class Tl-Ba-Ca-Cu-O systems. These oxides have the perovskite related crystal structures with copper ions on B sites. Mutual relations among these structures are briefly reviewed. The 3d electron holes responsible for the electrical conduction are considered to be Cu^{3+} from the chemical picture. Therefore the oxygen nonstoichiometry and average copper valence were determined. The relation between critical temperature and average copper valence are shown. The superconducting oxides exhibit normal conductivities of 10^2 to $10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$ and the temperature coefficient of nearly zero. This fact would provide a useful guiding principle for finding new superconductors.

1. はじめに

酸化物超伝導体としては、前から Li_2TiO_4 , Na_xWO_3 , $Ba(Pb_{1-x}Bi_x)O_3$ などが知られていたが、極く一部の人が関心を有するにとどまっていた。しかし、1986年の Bednorz と Müller¹⁾ による La-Ba-Cu-O 系の高温超伝導体の発見以来、世界の関心を集め、今日に至っている。関心の広さと深さにおいて科学技術史上これまでなかったといって過言ではない。

これまで見出された高温酸化物超伝導体を分類すると、 $BaBiO_3$ をベースとする 30 K 級の Ba-K-Bi-O 系、 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ に代表される 40 K 級の La-M-Cu-O 系 (M は Sr, Ba, Ca など)、 $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ に代表される 90 K 級の Ba-Ln-Cu-O 系、更に BiO の層を含む 110 K 級の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系、TlO の層を含む 130 K 級の Tl-Ba-Ca-Cu-O 系などになる。これらの酸化物超伝導体に共通していることは、いずれもペロブスカイト類縁の酸化物であること、Ba-K-Bi-O 系を除いて、いずれも B サイトを Cu が占めていることである。

従ってペロブスカイト型酸化物としてこれらを見ることによって、酸化物超伝導体は物質化学的に統一的に理解することができると考えられる。

2. ペロブスカイト型酸化物とその特徴

ペロブスカイト型酸化物は ABO_3 で表わされる複合酸化物で、その結晶構造は Fig. 1 に示す通りである。

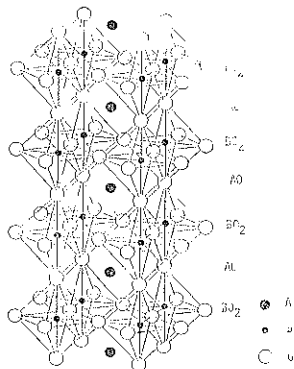


Fig. 1 Crystal structure of perovskite.

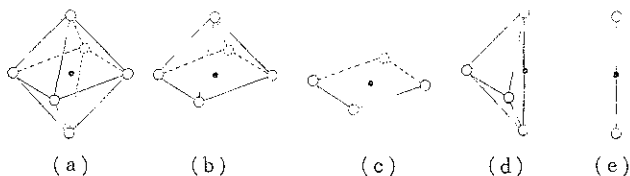


Fig. 2 Polyhedra consisting of oxygen deficient perovskite.

酸素イオンのつくる正八面体の中心をBイオンが占め、一つの八面体は隣の6個の正八面体と酸素イオンをコーナー共有の形で連なっている。Aイオンは正八面体のつくるネットワークの隙間の中心を占める。隙間の大きさはAサイトの方がBサイトより大きいので、イオン半径の大きい陽イオンがAサイトを占め、イオン半径の小さい陽イオンがBサイトを占める。Aサイトを占める代表的な陽イオンは La^{3+} をはじめとする希土類金属イオン、 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} などのアルカリ土類金属イオン、 K^{+} などの他、原子量の大きく価数の小さい Pb^{2+} , Bi^{3+} などの陽イオンである。一方Bサイトを占めるイオンには6配位の3d遷移金属イオン、 Al^{3+} , Pb^{4+} , 平均原子価+4価のBiなどのイオンがある。

Aサイトの陽イオンはイオン半径のほぼ同じ他の陽イオンでも一部または全部を置換することができる。このことはBサイトイオンについても成り立つ。この性質の故にペロブスカイトは大きな組成範囲で固溶体をつくることができ、これが材料設計上大きな利点になっている。

同じ陽イオンでは価数が大きくなる程イオン半径が小さくなるから、価数の大きいイオンはBサイトに入り易い。従って、標準の ABO_3 について電荷のバランスを考えれば、通常はAサイトイオンは+3価以下、Bサイトイオンは+3価以上となると考えられる。しかし、Aサイト、Bサイトの陽電荷の総和が+6にならない場合は酸素の欠損を生ずる。大きな酸素欠損を生じて、結晶構造の枠組が保持されるのもペロブスカイトの特徴である。すなわち $\text{ABO}_{3-\delta}$ と表わした場合、 δ が大きい値となり易いということである。 δ が小さい時には、酸素イオン空孔は酸素イオン格子点に不規則に分布するが、空孔濃度が大きくなると規則配列するようになる。そのような規則配列は、ペロブスカイト型酸化物の特徴である八面体(Fig. 2(a))から、酸素イオンが1, 2, 4個抜けたFig. 2の(b), (c), (d), (e)の配位多面体が規則的に並んだものと考えられると考え易い。

同じような規則配列はA格子、B格子にも現われる。いま、B格子について考えることにする。B格子が B' , B'' という2種の陽イオンによって占められ、 B' , B'' の価数やイオン半径などがかなり異なり、両者の比が1:

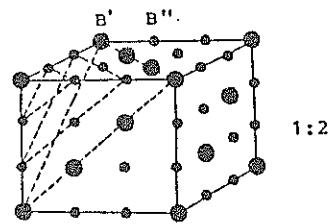
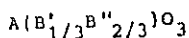
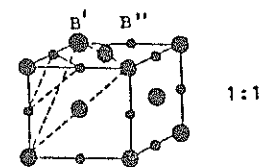
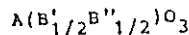


Fig. 3 Superlattice of B site ions.

1, 1:2 のような簡単な整数比になるように混ざっていると、Fig. 3 に示すように、 B' , B'' は規則配列し、いわゆる超格子を形成する。このことはA格子についてもいえる。

次にBサイトイオンに3d遷移金属イオンが入った場合を考える。3d電子が全くない時には、典型金属イオンと同じく、電子伝導を生ずず、このペロブスカイト型酸化物は絶縁体となる。例えば CaTiO_3 や BaTiO_3 がその例である。しかし、 LaTiO_3 の場合にはTiイオン1つ当たり1個の電子が存在するので、その結果金属導電性となる。また遷移金属は容易に複数の原子価を取ることができる。例えばFeイオンは+2, +3, +4価をとり得るので、中間的な混合原子価状態も出現する。このような混合原子価状態を生ずると、しばしば導電性が増す。

3. 酸素欠損、銅イオンの平均原子価、結晶構造

3.1 BaBiO_3 をベースとする超伝導酸化物

BaBiO_3 はペロブスカイト型酸化物ではBiの平均原子価は+4価である。Biの原子価は本来+3と+5価であるから、 Bi^{3+} と Bi^{5+} が1:1の割合に存在し、

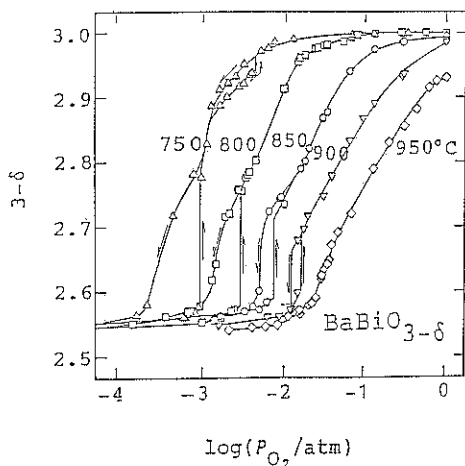


Fig. 4 Plot of δ against $\log P_{O_2}$: $BaBiO_{3-\delta}$.

酸素イオンを介して、 $-Bi^{3+}-O^{2-}-Bi^{5+}-$ のように Bi^{3+} と Bi^{5+} が交互に規則配列しているものと思われる。このような場合には Bi^{3+} 上の電子や Bi^{5+} 上のホールは容易には動き得なくて、あまり導電性のよくない半導体である。 $BaBiO_3$ では、高温、低酸素圧下では、酸素が欠損する。従って $BaBiO_{3-\delta}$ と表わせる。その欠損量 δ と温度、酸素圧の関数として示したのが Fig. 4 である。 δ の小さい範囲では、酸素イオン空孔は不規則に分布しているが、 δ が 0.5 に近くなると、酸素イオン空孔は規則配列をするようになり、酸素 6 配位の八面体 (Fig. 2 (a)) の層と酸素 4 配位の配位多面体 (Fig. 2(d)) が交互に重なったブラウンミラライト構造と呼ばれる構造になる (Fig. 5)。 $BaBiO_{3-\delta}$ に対し、陽電荷の総数と陰電荷の総数が同じという電気中性条件を適用すると

$$2 + (3 + x) = 2(3 - \delta)$$

で、簡単化すると

$$x + 2\delta = 1 \quad (1)$$

となる。この関係を用いると、Bi の平均原子価を求めることができる。

B サイトを Pb で置換した $Ba(Bi_xPb_{1-x})O_{3-\delta}$ は Bi^{3+} と Bi^{5+} のバランスがくずれ導電性が増す x が 0.20 から 0.35 の間で低温で超伝導を示す。その最高値は 13K である。また A サイトを K で置換した $Ba_{1-x}K_xBiO_{3-\delta}$ はある組成で超伝導になるといわれる。

3.2 $Ba_2LnCu_3O_{7-\delta}$ 系超伝導酸化物

$Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ と Y を他のランタニド元素で (Ln) 置換した $Ba_2LnCu_3O_{7-\delta}$ の多くは 90 K 代の T_c を示す。90 K 級の超伝導を示す Ln としては、Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm があり、Yb, Lu は他より T_c はやや低い。超伝導にならないのは、Sc, Ce, Pr, Tb だけである。Sc³⁺ はイオン半径が極度に小さいため、

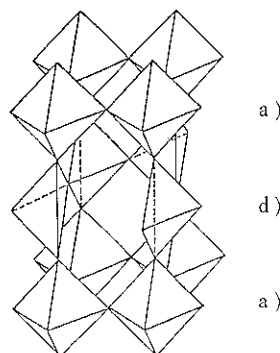
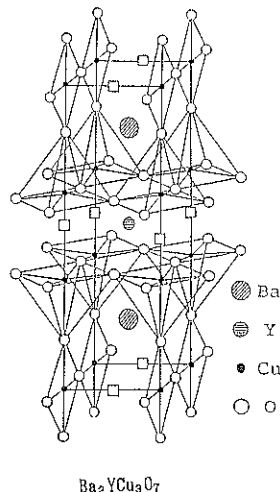


Fig. 5 Brownmillerite type structure.



$Ba_2YCu_3O_7$

Fig. 6 Structure of $Ba_2YCu_3O_7$.

Ce, Pr, Tb は +3 価と +4 価の混合原子価をとるためと考えられている。

次に結晶構造²⁾を $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ を代表例として説明する。構造は基本的にはペロブスカイト構造である。原子価は Ba が +2 価、Y が +3 価なので、もし Cu の平均原子価を +2 価とすれば、 $O_{6.5}$ となる。ペロブスカイトの標準型は $A_3B_2O_9$ であるから、 $O_{6.5}$ では酸素を 27% 欠損していることになる。 O_7 と O_6 の場合の酸素イオン空孔は規則配列して Fig. 6, Fig. 7 のようになる。すなわち、 $Ba_2YCu_3O_7$ の場合はピラミッドと正方形の配位多面体の層が重なった構造、 $Ba_2YCu_3O_6$ ではピラミッドと二配位の直線型の層が重なった構造になる。A サイトは Ba と Y が 2:1 の割合で占めるが、Ba と Y は原子価も異なるし、イオン半径もかなり異なる。このような場合 Ba^{2+} と Y^{3+} は不規則に A サイトを占めるのではなく、規則的に占め、Ba-Y-Ba の順に並ぶ。

$Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ では、Y : Ba : Cu の割合が、1 : 2 : 3

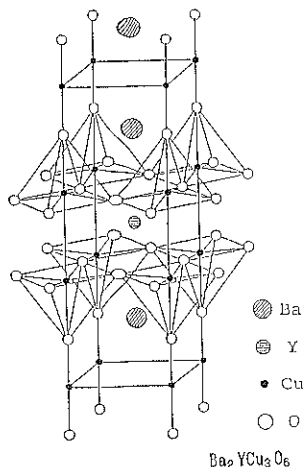


Fig. 7 Structure of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_6$.

に定まっています。O_{7-δ} の δ が大きく変化する。Fig. 8 に温度、酸素分圧の関数として δ がいかにかへるかを示した。温度一定のもとでは δ は log P_{O₂} の減少とともに増大し、S 字曲線となる。log P_{O₂} が一定の条件では、温度の増加とともに δ は増大する。 $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ に対し電気的中性の条件を適用すると

$$2 \times 2 + 3 + 3(2 + x) = 2(7 - \delta)$$

となる。(2+x) は銅の平均原子価である。簡単化すると

$$3x + 2\delta = 1 \quad (2)$$

となる。δ が 0, 0.5, 1 の時には x はそれぞれ 0.33, 0, -0.33 となり、原子価に換算すればそれぞれ 2.33, 2.00, -1.67 となる。これを縦軸右側にプロットしてある。

Y を Gd, Sm, Nd で置換した系について δ を T, P_{O₂} の関数として測定した結果³⁾は、Fig. 8 と酷似していて、熱力学的にみる限り、 $\text{Ba}_2\text{LnCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は大変よく似ているということが出来る。

3.3 (La_{1-x}M_x)₂CuO_{4-δ} 系超伝導体

ここで M は Ba, Sr, Ca などアルカリ土類金属を指す。高温超伝導体としては最初に見出されたもので、Bednorz と Müller によって発見された (La_{1-x}Ba_x)₂CuO_{4-δ} も、東大によって見出された (La_{1-x}Sr_x)₂CuO_{4-δ} もこの系に属する。T_c は Ba 系, Sr 系, Ca 系で、順に 30 K, 40 K, 20 K である。歴史的発展とは逆に $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系のあとにこの系を取りあげたのは、組成、結晶構造の点からみて、この位置に置く方が順を追っていてわかり易いからである。

この系の基礎となる物質は La₂CuO₄ でその La の一部を M で置換したものが (La_{1-x}M_x)₂CuO_{4-δ} である。結晶構造は斜方晶または正方晶で、K₂NiF₄ 型と呼ばれ、Fig. 9 にその構造を示す。いまこの系を A₂BO₄ と表

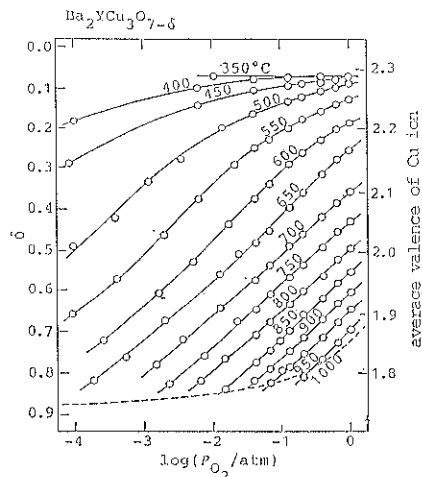


Fig. 8 Plot of δ vs $\log P_{\text{O}_2}$: $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

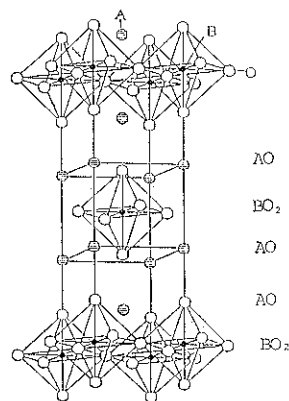


Fig. 9 K_2NiF_4 type structure.

わしてみよう。これを分解すると $\text{A}_2\text{BO}_4 = \text{ABO}_3 + \text{AO}$ となり、ペロブスカイト ABO_3 に AO が加わったものとみなすことができる。ペロブスカイト構造では AO 面と BO_2 面が交互に積層しているが、 A_2BO_4 では $\text{AO-BO}_2\text{-AO}$ が繰り返しの単位となり、しかも全体として $\langle 1/2, 1/2, 0 \rangle$ 方向にせん断がかかった構造となっている。八面体層に関する限り、ペロブスカイト構造と同じであるから、ペロブスカイトの特性は残っていると考えられる。

(La_{1-x}M_x)₂CuO_{4-δ} は La の一部を M で置換したものであると述べた。この A サイトの置換が Cu の原子価にどのような影響を及ぼすか次に述べる。La₂CuO₄ では La が +3 価であるから Cu は +2 価となり、導電性は半導体性ではあるが導電率は小さい。La³⁺ の一部を M²⁺ で置換すると、A サイトの形式電荷は減少するので、電気中性の原理によって、その分 B サイトにある Cu の形式電荷が増大し、Cu²⁺ の一部は Cu³⁺ となり、

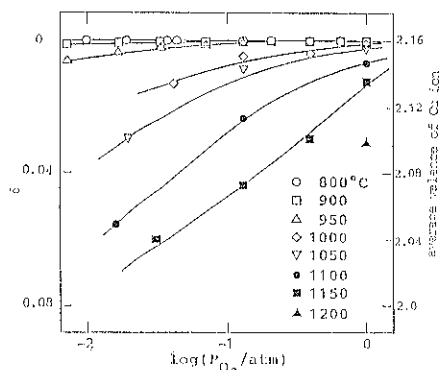


Fig. 10 Plot of δ vs. $\log P_{O_2}$: $(La_{0.92}Sr_{0.08})_2CuO_{4-x}$.

この結果混合原子価状態が出現して導電性が増加し、超伝導が出現する。Cu の平均原子価を取り扱うにはより正確には酸素欠損も取り入れて考えなければならない。 $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_{4-\delta}$ に対し、電気中性条件を適用すると

$$3 \times 2(1-x) + 2 \times 2x + (2+\delta) = 2(4-\delta)$$

となる。これを簡単化すると

$$2x = \delta + 2\delta \quad (3)$$

となる。これは Sr の添加量 x 、酸素欠損量 δ 、銅イオンのうちの +3 価の分率 z の関係を示す重要な式である。実験的には x がまず決められる。酸素欠損量 δ も x の決まった系では、温度、圧力の関数として決められる。

Fig. 10 は $(La_{0.92}Sr_{0.08})_2CuO_{4-\delta}$ について δ を実験的に測定した結果³⁾である。この結果をみると、一定温度のもとでは、酸素圧の減少とともに δ は減少し、 δ と $\log P_{O_2}$ の関係は S 字曲線となる。また一定酸素圧のもとでは δ は温度の上昇とともに増大する。ただ酸素 1 気圧の条件下では δ の変化はあまりない。この時は (3) 式の δ を 0 と置いてみると、 z は x のみで決まることになる。実測の結果も $z=2x$ が成り立つことを示している。

A_2BO_4 は ABO_3 と AO が 1:1 で構成されたものとして考えたが、 ABO_3 と AO の 2:1 から構成される $A_3B_2O_7$ は Fig. 11 のようになり、もし一部酸素が抜けると $A_3B_2O_6$ となって Fig. 11 の 2 つの CuO_2 面の間の酸素が抜けた構造となる。これらの構造のもので超伝導を示すものはまだ見出されていないが、次に述べる Bi-Sr-Ca-Cu-O 系や Tl-Ba-Ca-Cu-O 系への橋渡しとなる構造なので、一寸触れておく。

3.4 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系と Tl-Ba-Ca-Cu-O 系の超伝導体

臨界温度が 100 K を超える超伝導酸化物として Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) 系と Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) 系が、前者は科学技術庁金属材料研究所の前田ら⁴⁾により、後者はアメリカアーカンソー大学の Sheng ら⁵⁾によ

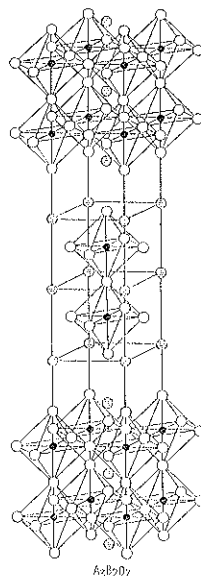


Fig. 11 Structure of $A_3B_2O_7$.

ってそれぞれ発表された。ペロブスカイト型酸化物に Bi 酸化物を加えると層状になることは強誘電体^{6,7)}の分野で知られており、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 、 $BaBi_4Ti_4O_{16}$ などが例としてある。この層状複合酸化物では、ペロブスカイト構造の A サイトを Bi, Pb, Sr, Ba, Ca などが、B サイトを Ti (+4 価)、Nb (+5 価) などがそれぞれ占める他、ペロブスカイト層の間に一定間隔で BiO 層が入った構造になっている。今回見出された BSCCO と TBCCO はいずれも B サイトを Cu イオンが占め、 BiO 層あるいは TiO 層が 2 層単位となってペロブスカイト層の間に一定間隔で入った構造になっている。BSCCO を取り上げて少しくわしく述べると、化学式では $Bi_2Sr_2CuO_9$ 、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$ 、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ の形のものなどが報告されている。簡単な呼び方として Bi, Sr, Ca, Cu の数をとって例えば $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ は (2223) と呼ばれる。(2201)、(2212)、(2223) の臨界温度は順に 7~22 K, 80 K, 110 K と報告されている。

その構造は、Fig. 12, Fig. 13 に示した通りで、(2201)は、 CuO_2 層 1 層の両側に SrO 層、その更に外側に BiO 層が挿入される形で重なっている。(2212) は 2 つの CuO_2 層がその中に Ca 層を保持し、その外側を (2201) と同じように SrO 層、 BiO 層が順にサンドイッチしている。(2223) ではサンドイッチの中心になる CuO_2 層と Ca 層が、 CuO_2 -Ca- CuO_2 -Ca- CuO_2 のように CuO_2 が 3 層となりその間に Ca 層が 2 層介在している。なお、 SrO 層の Sr の一部は Ca で置換でき固溶域を形成することも知られている。

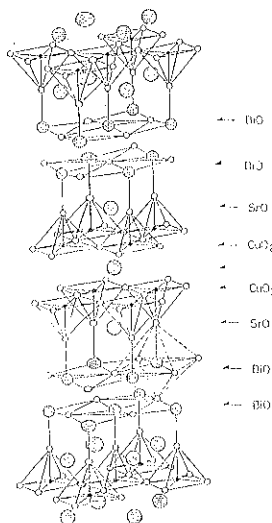


Fig. 12 Structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

TBCCO の結晶構造は BSCCO の Bi を Tl, Sr を Ba で置き換えたもので、構造的には同じである。臨界温度は、(2212)が 110K, (2223)が 130K とされ、BSCCO よりも高い。BSCCO も TBCCO も CuO_2 層が 1, 2, 3 層重ねとなるにつれて T_c が高くなるが、この法則性がどこまで成り立つか興味を持たれる所である。ただ層数を重ねるにつれて各相の自由エネルギーが極めて接近してくるため、単一相の分離が次第に難しくなる。例えば BSCCO 系の 110 K 高温相 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の分離はなかなか困難である。PbO を加えることによって高温相が生成し易くなるという報告¹⁰⁾もある。鉛の酸化物は融点も沸点も低いので、先ず融剤として働き、高温相の生成を促進し、反応が終ると蒸発して系外に抜けるものと思われる。

4. 銅の平均原子価と臨界温度

銅イオンを B サイトに持つ高温超伝導酸化物では正方対称の結果銅の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道は最も高いエネルギー単位となり酸素の $2p_x$ 軌道が重なって σ_{dp} と σ_{dp}^* 軌道を形成する。 σ_{dp} は電子が充満しており、 Cu^{2+} ならば σ_{dp}^* には電子が 1 個存在する。強い電子相関のため σ_{dp}^* は 2 つの軌道にわかれて 2 つのバンドを形成する。 Cu^{2+} の時には下のバンドは完全に充満するが、平均原子価が +2 価を超える時には、バンドから電子が抜け、ホールが形成される。このホールが導電に寄与し、超伝導に重要な役割を果たすと考えられている。前章で Cu の平均原子価の説明にページを割いたのは、ホールを化学的立場から把握しようとしたからである。

Fig. 14 から Fig. 16 までは LSCO 系、BYCO 系、

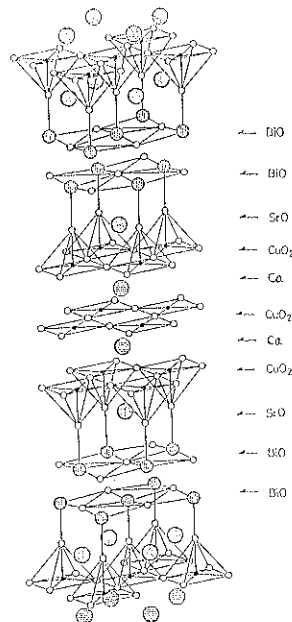


Fig. 13 Structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

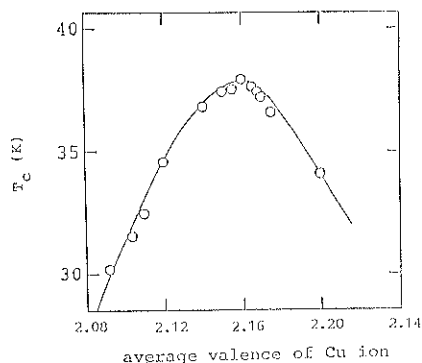


Fig. 14 Relation of T_c with average copper valence: LSCO.

BGCO 系 (G は Gd の意味) について、銅の平均原子価と T_c の関係を示したものである。LSCO では平均原子価増加とともに始めは増加するが、+2.16 価の時に境にして減少する。BYCO 系、BGCO 系ではいずれも平均原子価の増加とともに T_c は上昇する。Fig. 8 をみると BYCO 系では、酸素 1 気圧の場合、温度 500°C 以下の時に高い T_c が得られることがわかる。これが酸素アニールの必要理由である。

5. 高温導電率

低温で超伝導を示す物質の高温導電率は超伝導についてどのような情報を含んでいるかをみてることは大変興味深い所である。高温超伝導酸化物はペロブスカイ

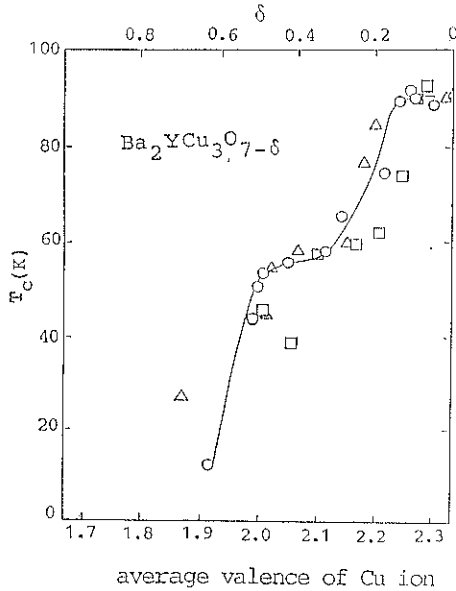


Fig. 15 Relation of T_c with average copper valence: BYCO^{9,10}.

ト類縁の酸化物であることはすでに述べた。従ってペロブスカイト型酸化物が高温でどのような特性を示すかその法則性をみてみることにする。Fig. 17 はペロブスカイト型酸化物の導電率のアレニウス・プロットである。

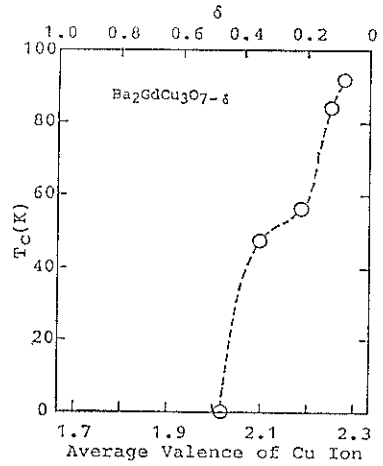


Fig. 16 Relation of T_c with average copper valence: BGCO.

これを見ると

(1) 導電率を $(1/T)=0$ に外挿すると $10^2 \sim 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の辺りに集中する。

(2) $\sigma = 10^2 \sim 10^3$ 付近でその温度係数 $d\sigma/dT$ はほぼ 0 である。これより大きな導電率を持つものは $d\sigma/dT < 0$ で金属導電性を示し、これより小さな導電率を持つものは $d\sigma/dT > 0$ で半導体的である。

Fig. 18 は超伝導 LSCO の高温導電率のアレニウス・

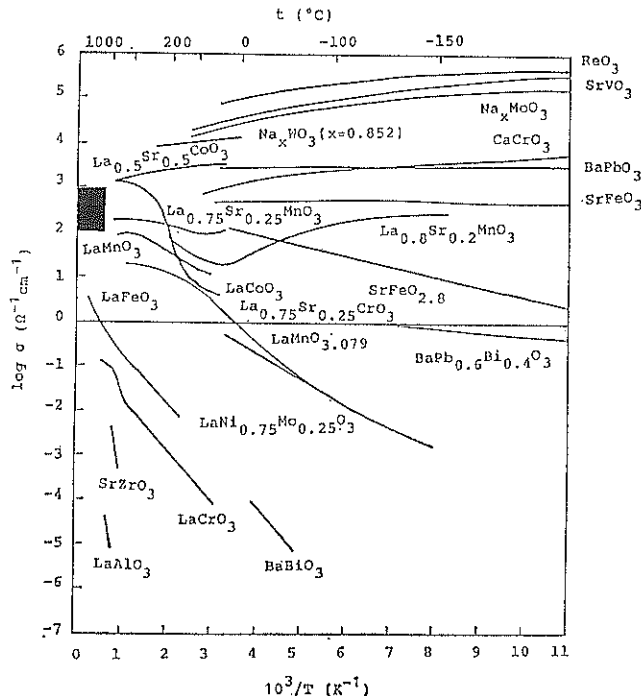


Fig. 17 Arrhenius plot of conductivity of perovskite type oxides.

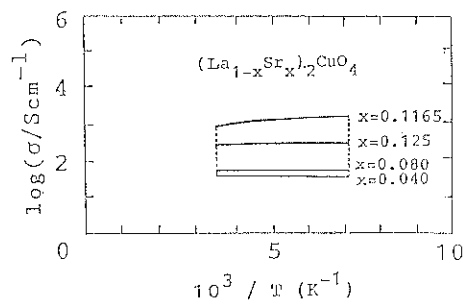


Fig. 18 Arrhenius plot of high temperature conductivity of LSCO superconducting oxides.

プロットで σ は $10^2 \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 付近にあり $d\sigma/dT$ は 0 に近い。Fig. 19 の太い線は BYCO について酸素圧一定の条件で測定した導電率¹¹⁾である。温度が高くなる程導電率が低下するのは、Fig. 8 からわかるように δ が大きくなるためである。従って酸素圧一定のもとで測定した導電率-温度の曲線上に δ をプロットし、同じ δ を持つ点を結んだのが実線で、この実線は組成を固定した場合の導電率のアレニウス・プロットになる。このプロットからわかるように、 δ が一定の場合には、 $d\sigma/dT$ は正または 0 である。破線で囲んだのは低温で超伝導を示す組成範囲で Fig. 16 からわかるようにほぼ $\delta < 0.5$ である。この組成範囲の酸化物の導電率は $10^2 \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ の範囲に入るし、 $d\sigma/dT$ は 0 かやや正である。BGCO 系、BPBO 系についても同様に超伝導を示す組成領域について高温導電率の温度変化をアレニウス・プロットすると Fig. 20 のようになる。この図には Fig. 18, 19 の結果もまとめて示してある。

いずれも $\sigma = 10^2 \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度で $d\sigma/dT$ が 0 に近いという特徴がある。また超伝導領域組成の BYCO, BGCO について δ 一定の条件で $\log \sigma T$ と $1/T$ のプロットをつくり、その勾配からいわゆるホールが移動する活性化エネルギー ΔH_m を求めると、超伝導を示すものは ΔH_m が 0.1 eV 以下のものである。

また Fig. 17 と Fig. 20 とを見較べると、超伝導性酸化物は高温導電率の点からみると、金属導電性領域と半導体性領域の中間を占めている。このことから導電率が良過ぎてははっきりと金属導電性領域に入るものや、導電率が悪くてははっきりと半導体性領域に入るものは、超伝導にはならないといえる。このことは新しい超伝導酸化物の探索の一つの指導原理となり得ると思われる。勿論これは必要条件であって十分条件ではない。またここに述べた経験則は超伝導の理論を考える上でも重要な一つの示唆になっていると思われる。

もし、これを指導原理として採用してあるペロブスカイト関連酸化物の中から超伝導性を発掘するとしての場

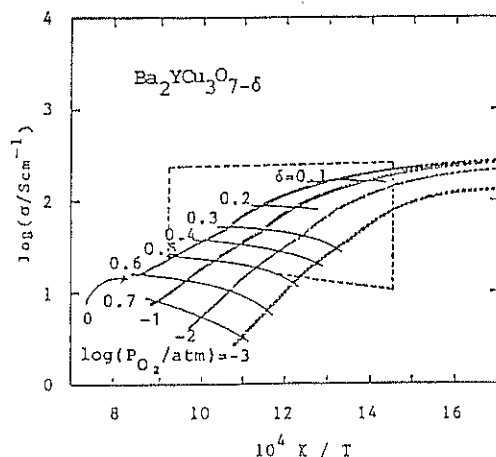


Fig. 19 Arrhenius plot of high temperature conductivity of BYCO.

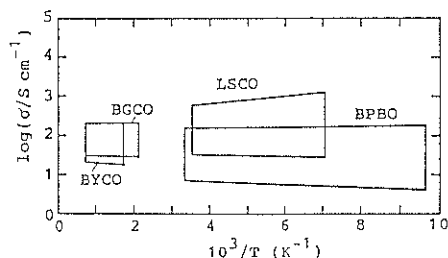


Fig. 20 Summarized plot for high temperature conductivity of superconducting oxides.

合、A サイト置換、B サイト置換あるいは AO 層の導入や BiO, TlO 層の導入などの方法をとることになる。そうして、こうした操作によって上述の条件、すなわち $\sigma = 10^2 \sim 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (多分必然的に $d\sigma/dT \sim 0$ となる) に導電率をもってくることになる。この問題に関連して、導電率をいかに制御するかについて述べよう。

銅が B サイトを占める超伝導酸化物の導電性は CuO_2 面をホールによって生ずる。ホールの濃度は一応 Cu^{3+} の濃度であると考え、銅の平均原子価と導電率の関係をプロットすると、 Cu^{3+} の濃度と導電率 σ の関係は比例関係ではなく $\log \sigma$ と Cu^{3+} の濃度が直線関係になることからみて、 Cu^{3+} が増えると易動度が指数関数的に増加するものと考えられる。 Cu^{3+} の濃度は、すでに述べたように A サイトイオンの置換、酸素圧の制御、処理温度等で変えられる。

6. おわりに

この稿は固体化学的な視点から高温超伝導酸化物をまとめてみた。勿論固体物理や応用という視点からのまとめ方もある。高温超伝導酸化物は物理、化学、工学の境

界領域にある課題でいろいろな見方が必要であり、著者が化学屋であるということから化学の視点からまとめを試みたわけである。参考にいただければ幸いである。

文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. phys.* **B 64** 189 (1986).
- 2) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L 1228 (1987).
- 3) K. Kishio, T. Hasegawa, J. Shimoyama, N. Ooba, K. Kitazawa and K. Fueki: *Proc. Int. Conf. Sintering Sci. Techn.*, Nov. 4~6 (1987) Tokyo. (Elsevier, Applied Science) in Print.
- 4) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 209 (1988).
- 5) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: *Nature* **332**, 55 (1988).
- 6) 野村昭一郎: “近代工業化学 **12**, 材料化学Ⅱ”, (朝倉書店, 1972) p. 263.
- 7) A. F. Wells: “*Structural Inorganic Chemistry* 4th Ed. (Clarendon Press, Oxford, 1975) p. 713.
- 8) M. Takano, J. Takeda K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 1041 (1988).
- 9) H. Takagi, S. Uchida, H. Iwabuchi, H. Eisaki, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka, *Physica* **144B**, 349 (1987).
- 10) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietmann, S. M. Zahurak and D. Werder, *Phys. Rev.* **B 36**, 5719 (1987).
- 11) S. Kanbe, K. Kishio, N. Ooba, N. Sugii, K. Kitazawa and K. Fueki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Submitted.