

酸化物超伝導体はなぜ黒いのか？

岸 尾 光 二

東京大学工学部 113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1991 年 11 月 20 日受理)

Why are the Oxide Superconductors Black ?

Kohji KISHIO

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received November 20, 1991)

約5年前に誕生し、超伝導の歴史を完ぺきといえるほどまでに書き換えてしまった高温の超伝導体は、そのほとんどが銅の酸化物を基本としている。酸化物の発見以前にはその上昇を強く拒んでいた超伝導臨界温度（当時 23 K が最高であった）が、またたく間に 100 K 近くに上昇するという大事件であった。酸化物の分野ではほぼ未開拓であったともいえるこれら銅の複合酸化物群に、その後続々と見出された一連の超伝導体は、真っ黒な色を示す。なぜ、これらの物質は黒く見えるのか、黒いことに何らかの必然性があるのかについて考えるとともに、この件についての発見当時の混乱状況などについても紹介してみたい。

編集委員の方から、標題について小文を書くよう依頼された。実験室で毎日のように粉末試料や焼結体ペレットを作り、単結晶を合成し、また物性測定をしているわれわれにとっては、一連の酸化物超伝導体が黒いということは今さらながら当り前のことのように思っていた。少なくとも現在（過去にそうでない時期があったことについては後述する）の理解は、「黒くない酸化物試料は良い超伝導特性を示さない」というのが経験則であり、新しい組成をもつ物質の合成を企てて、電気炉から取り出した試料が灰色や緑だったらだめ、真っ黒な物質ができれば見込みありと判断するのがほぼ習慣のようになっている。しかしながら改めて考えてみると、物質が着色する機構¹⁾を正確に説明するのは、固体物理の専門家でない筆者にとっては荷が重い課題であり、以下に述べることに誤解や不正確な記述があることを恐れる。この点についてはご容赦願いたい。

酸化物は何色を示すか

5年前に酸化物の高温超伝導体が登場して以来、とくに文科系の人からよく問われることは「酸化物といったら陶器のような物ですよね。そんな物が電気を通すんですか」というものである。さらに、黒い酸化物とはよほ

ど特殊なもののように受け取る人も多い。これは、おもにマスコミが「新しい超伝導体はセラミックスである」ということを強調しすぎたことによると思われる。

いずれにせよこのような疑問に答えるには、まず表1を示すのがとっと早い。ここでは周期表の第4周期元素による二元系酸化物のみに絞って、いろいろな各種金属酸化物の色²⁾を掲げた。それぞれの元素について複数の酸化物があること、典型元素であって通常の原子価を有する酸化物 (K_2O , CaO , Ga_2O_3 , GeO_2 , As_2O_5) は無色（ただし粉末になると白色を呈するのはもちろん光散乱の効果による）であることが、まず簡単にわかる。またこれらの酸化物が絶縁体であることも容易に想像できる。いっぽう、Sc から Zn までの遷移金属酸化物は Sc_2O_3 , TiO_2 , ZnO を除いて着色しており、黒色であるものも多い。これらの中には TiO , VO , Fe_3O_4 , VO_2 など良い導電性を示すものも含まれ、黒っぽい酸化物は導電性と何かかわりがあることが示唆される。逆に、 Cr_2O_3 のようにきれいな着色（うぐいす色）を示すものは基本的に絶縁体であり、着色は Cr イオンに局在する 3d 電子に基因している。

表 1 第 4 周期元素酸化物とその色

(族)	(酸化物)	(色)	(族)	(酸化物)	(色)
(1A)	K ₂ O	無	(8)	FeO	黒
	K ₂ O ₂	無		Fe ₃ O ₄	黒
	K ₂ O ₃	赤		Fe ₂ O ₃	赤褐, 黒
	KO ₂	黄	(8)	CoO	黄, 褐, 黒, 灰緑
(2A)	CaO	無		Co ₃ O ₄	黒
(3A)	Sc ₂ O ₃	無		Co ₂ O ₃	褐黒
(4A)	TiO	黄黒	(8)	NiO	緑黒
	Ti ₂ O ₃	紫黒		Cu ₂ O	赤
	TiO ₂	無	(1B)	CuO	黒
(5A)	VO	灰		ZnO	無
	V ₂ O ₃	黒	(2B)	ZnO ₂	淡黄
	VO ₂	黒〜暗青	(3B)	Ga ₂ O	黒褐
	V ₂ O ₅	黄赤		Ga ₂ O ₃	無
(6A)	CrO	黒	(4B)	GeO	黒
	Cr ₂ O ₃	緑		GeO ₂	無
	CrO ₃	赤	(5B)	As ₂ O ₃	無
(7A)	MnO	緑		As ₂ O ₅	無
	Mn ₂ O ₃	黒	(6B)	SeO ₂	無
	MnO ₂	黒褐		Se ₂ O ₃	淡黄
	Mn ₃ O ₄	黒	(7B)	Br ₂ O	暗褐
	Mn ₂ O ₇	暗赤			

酸化物超伝導体はなぜ黒いか

さてこの疑問に対して先に結論を述べてしまうと、「黒く見えるのは、金属表面のように可視光を十分反射することができず、またバンドギャップの広い絶縁体のよううまく透過することもできず、ほとんど吸収してしまうからである。これは、酸化物超伝導体が導電性であるもののその導電キャリア密度が十分でないからである。」となる。この答えに対してただちに返ってくると予想される質問は以下のとおりである。(1)金属における光の反射はなぜ起るのか(2)絶縁体では透過するのか(3)酸化物超伝導体は金属でも絶縁体でもないのか(4)黒くない超伝導体はないのか(5)絶対に黒くないといけないのか……ここでは、これらの点について考えてみたい。

図 1(a)~(c)は、典型的な金属(例としてNa)、絶縁体(Al₂O₃)と酸化物の超伝導体((La, Sr)₂CuO₄)における電子のエネルギーバンド(状態密度)の概念図を示す。縦軸はエネルギーを表わし、ハッチングを施した電子が占有している領域の最上端がフェルミ単位(E_F)である。まず(a)では、Naの3s軌道により形成され

るバンド*にNa—原子あたり一個の電子が充填され、バンドはちょうど半分だけ満たされている。 E_F のすぐ上は空軌道でありこれにより導電性が発現する。いっぽう(c)に示すAl₂O₃では、完全に充填した価電子帯と空である伝導帯の間に、 $E_g=7.4\text{ eV}$ の大きなギャップがある。電子が運動エネルギーをもって移動するにはわずかなりとも励起されることが必要条件であるが、絶縁体中の価電子にとって空き単位ははるか上方なので、励起は困難である。(b)に示す超伝導体(La, Sr)₂CuO₄では、Cuの3dとOの2pによる混成軌道的性格の強いバンドが形成され、狭いながらもフェルミ面がある**とここでは考えることにする。

さて、 E_F 上方のエネルギーレベルが連続的に空いていることにより、金属ではどのような波長をもった光が照射されても、電子をエネルギーの高い状態に励起させることができる。このように考えると金属は、どんな光

* Naの場合、実際には3s原子軌道と3p以上の原子軌道を起源とするバンドが重なり結晶内の E_F 以上の軌道は連続となってしまうが、ここでは話を簡単にするため3s軌道によるバンドは独立しているとした。

** ただし、銅酸化物系超伝導体が本当にフェルミ流体的であるかどうかについては大きな論争がある。

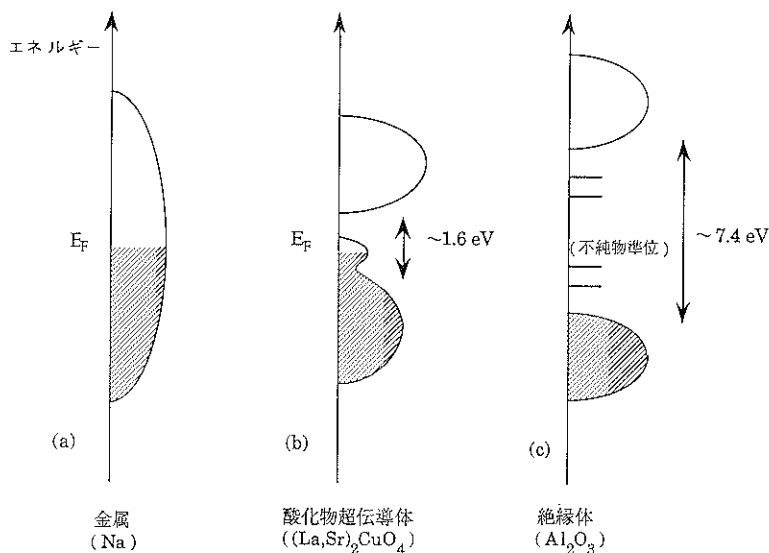


図 1 典型的な金属，酸化物超伝導体，絶縁体におけるエネルギー状態密度の概念図

も吸収すると思えるかもしれないが，入射エネルギーが可視光程度の場合は光によりいったん励起された電子はエネルギーを失うことなく，すぐさま再び光子を放射してもとの単位に戻ることができる。

古典電磁気学的には，つぎのような説明³⁾の仕方がなされる。物質の光との相互作用を表わすパラメーターとしての屈折率 $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ は一般には複素数であり，このうち虚数部 $k(\omega)$ が吸収の強さを示す指標となる。また $n(\omega)$ は真空中と物質中での光の伝播速度の比 ($n(\omega) = c_0/v(\omega)$: ここで c_0 は真空中の光速) である。真空側から金属表面に光が入射するとき，光の一部は金属表面を透過し残りは反射される。このとき，界面における電場と磁場の連続性を考えると反射率 $R(\omega)$ は

$$R(\omega) = \frac{|I(\text{反射光})|}{|I(\text{入射光})|} = \frac{\{n(\omega) - 1\}^2 + k(\omega)^2}{\{n(\omega) + 1\}^2 + k(\omega)^2} \quad (1)$$

であると示すことができる。通常の金属では可視光領域で $k(\omega)$ および $n(\omega)$ は 1 よりかなり大きく，金属内部での減衰が強すぎるため，光はむしろ反射されてしまう。これが，Na のような金属が銀白色をしている理由である。金属において $k(\omega)$ が小さくなるのは，エネルギーの高い紫外領域 (Na では 6 eV 程度) であり，この指標となるのがプラズマ周波数 ω_p である。電子ガス模型に従うと ω_p は電子 (キャリア) の濃度 n ，有効質量 m と誘電率 ϵ_0 を用いて，

$$\omega_p = (ne^2/\epsilon_0 m)^{1/2} \quad (2)$$

と表わされる³⁾。 n が大きいほど ω_p が大きくなることに注意してほしい。光のエネルギーが $\hbar\omega_p$ 程度あるい

はそれ以上になると，金属中の電子 (の集団) は入射光による電磁場の早い時間変化に追従できなくなって，反射が減り，透過が起り始める。この様子を図 2(a)，(b) に示した。

いっぽう絶縁体では，可視光程度では励起が不可能であり， $k(\omega)$ はきわめて小さく， $n(\omega)$ も 1 に近い。このためエネルギーがバンドギャップ E_g に達するまでは，光はほとんど反射されることもなくまた吸収もされずに物質を透過する。このために絶縁体は無色透明であることが多い。ただし，バンドギャップ内に不純物などによる準位があるときは話は別である。その好例が Cr の添加された Al_2O_3 ，いわゆるルビーである。ルビーでは¹⁾ Cr イオンの不対 3d 電子による準位間の励起に基づいた紫色 (約 3 eV) と緑色 (約 2.2 eV) を中心とした吸収があり，透過光は若干の青みを含んだ赤となる。同じ Cr イオンでも，ドーパされる結晶が変わるとエネルギー準位がほんの少しシフトし， $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$ がエメラルド (緑) に生まれ変わるのには神様のなせる技である。

さて，本題の酸化物超伝導体に戻ろう。図 1(b) にも示したように，酸化物超伝導体には典型的な金属ほどではないにせよ導電キャリアが存在し，その濃度は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度⁴⁾ である。この値は金属 Na の約 10 分の 1 であるが，このためプラズマ周波数は 1 eV 程度に減少する。すなわち，酸化物超伝導体では 1 eV よりエネルギーの低い赤外光に対しての反射率は高いが，可視光 (約 1.8~3.1 eV) は表面を簡単に透過してしまう。(図 2(a) 参照) また，いったん結晶内に入射するとキャリ

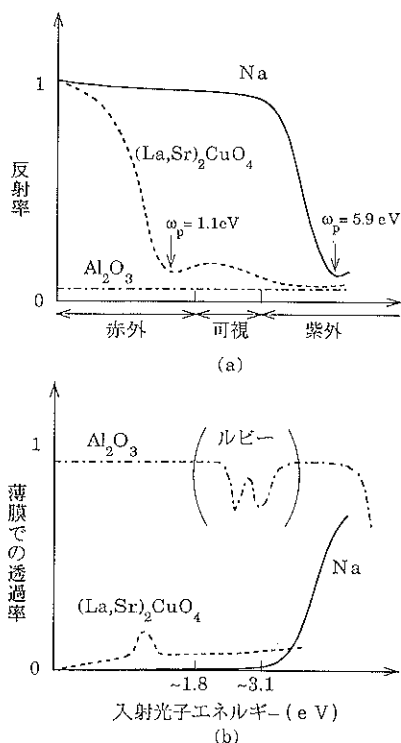


図 2 金属、酸化物超伝導体、絶縁体における
反射率と薄膜にした場合の透過率曲線

アによる吸収が起こる。たとえば $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ では吸収係数が 10^5 cm^{-1} 程度⁵⁾なので、 $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜でない可視光はほとんど透過もしない状況 (図 2(b))にある。以上が、酸化物超伝導体が黒く見える理由である。なお以前より知られていた $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ では、 2.5 eV 付近の吸収が長波長側に比べて弱まっており⁶⁾、このため基本的には黒いがうっすらと青みがかった色を呈することを付記しておく。

酸化物は黒くないと超伝導体でないのか

以上述べてきたことを適用すると、この疑問は、「これまでに発見された、超伝導酸化物の特徴である導電キャリア濃度が小さいことが、高温超伝導の発現にとって本質的かどうか」という最も重要で未解決の命題を問うことに等しくなる。もちろん筆者はこれに答える立場にはない。実験的には、La 系、Y 系、Bi 系、Tl 系銅酸化物、さらに $\text{Ba}(\text{Pb,Bi})\text{O}_3$ のいずれもが、低キャリア超伝導体⁴⁾であることが示されている。また、 $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$ 系 (ホールドープ型) や対照的な $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ 系 (電子ドープ型) のいずれにおいても、過剰なキャリアドoping は、系をより金属的にはするものの超伝導特性を劣化させる⁴⁾と報告されている。

低キャリア濃度であることは臨界温度 T_c にとって有利なことかもしれないが、臨界電流密度 J_c がなかなか向上しない、コヒーレンス長 ξ が短かすぎるなど酸化物の抱えるさまざまな問題⁶⁾はキャリア濃度が低いことから端を発している。役に立つ (実用になる) 超伝導体として望まれるのは、本当は、黒でなく金属光沢を有する物質 (酸化物?) であると筆者は考えるのだが。

緑の超伝導体

超伝導体の色について、最後にむだ話を記すことにする。 $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ による高温超伝導 ($T_c = 30 \text{ K}$) は Bednorz と Müller により最初に指摘され、彼らがノーベル賞の栄誉に輝いたことはよく知られている。磁化率測定による本系の追試が、内田氏ら東大物理工学科のグループによりなされた (1986 年 11 月末) と聞き、筆者らのグループで早速取りかかったことは、とりあえず Cu 系に絞っての周辺物質の探索である。同物質の構成成分 Ba を Sr や Ca に置換してみることはだれもが考えつくことで、われわれが La-Sr-Cu-O ($T_c = 37 \text{ K}$) や La-Ca-Cu-O ($T_c = 20 \text{ K}$) をいち早く発見することができたのは、ただ単に、すぐ合成してみたからである。しかし同時に行った (12 月中旬) ことは、希土類の La を置換することであった。当時われわれの属していた工業化学科笛木研究室では、 $\text{Ce}(\text{Y})\text{O}_2$ 、 $\text{SrCe}(\text{Yb})\text{O}_3$ 、 $\text{BaCe}(\text{Nd})\text{O}_3$ など蛍石系、ペロブスカイト系酸化物におけるイオン拡散の研究を行っており、いろいろな原料試薬が実験室にあった。そこでこれら希土類を使った合成についても試したところ、いくつかの試料が緑と灰黒色の中間のような色を示した。もちろん Y-Ba-Cu-O も含んでいた。ただし、われわれが試した合成条件では、 La-Sr-Cu-O などのように超伝導を示すことはなかった。

年が明けてわれわれは La-Sr-Cu-O を中心とした実験に専念したが、2 月 16 日になって、アラバマ大の M. K. Wu 教授らが $T_c = 90 \text{ K}$ の超伝導体を発見したとのニュースがマスコミを通じて流れた。当初、物質の詳細については酸化物であること以外明らかにされなかった。2、3 日すると、同物質の確認実験に立ち会った研究者が「新しい超伝導体は緑色である」と物性研の福山教授に知らせてきたということを耳にした。筆者自身はその瞬間は、構成成分に Ni か Cr が入っているかもしれない (NiO と Cr_2O_3 が緑であるというだけの理由で) とも思ったことを覚えている。その週末、新超伝導体に関する研究会が伊豆で開催されたので、12 月に合成していた試料をサンプル瓶に入れて持参し、理論家 (複数) に「緑の物質が超伝導になりますか」とおそるおそる尋ねた。「さあ、どうでしょう」との答えが返ってき

たのみでむしろ困惑の様子が感じられた。

新物質が Y-Ba-Cu-O であることは、さらに 10 日後 (3月5日頃) にプレプリントで知ったが、われわれ自身が実験から同じ答えに達したのは 3月1日である。ちなみに同系の超伝導は、東大教養学部の氷上助教授らが 2月20日頃独自に見出しており、23日付で JJAP に投稿された論文⁷⁾には、試料の色が “green-black” であったと記載がある。いずれにせよ色についての問題は、YBa₂Cu₃O₇ (黒色) が超伝導相であり、着色の原因は不純物として共存した Y₂BaCuO₅ 相 (鮮やかな緑色) のせいであったとして 3月中旬になって決着がついた。これを同定した米国の研究者は、焼結試料を粉碎し顕微鏡の下で緑の粒と黒の粒をより分けることによってこの結論に達した、と後に聞いた。

酸化物の新超伝導体がやはり黒色であったことは、自信を失いかけていた理論家にとってはむしろハッピーな幕切れであったかもしれない。しかしわれわれ実験家としては、そうでなかったほうが探索の範囲は広がり夢もあったような気がする。残念ながら、当面のところは黒くて電気の通りそうな物質を中心に新超伝導体を探していかなければならないのが現状である。しかしそのよう

な物質は世の中に山ほどありそうだし、その中に未発見の超伝導体が隠されていることも絶対に疑いない。最近では、サッカーボール型分子結晶 C₆₀ (fullerene; アルカリ金属ドーピングにより $T_c \approx 33$ K となる) の例もある。この小文を読んでいただいた方の手元にも黒い試料があったら、ぜひ (ただし、こっそりと) 筆者に教えていただければ幸いである。

文 献

- 1) K. ナッソー: 日経サイエンス 10, No. 12, 56 (1980). “物質と色” と題した興味深い解説記事.
- 2) 安定な酸化物とその色の表現は、日本化学会編「化学便覧基礎編改定第3版 (丸善, 1984)」によった.
- 3) C. キッテル: “固体物理学入門” 第6版, 第10~11章 (丸善, 1988).
- 4) 高木英典: 固体物理, 25, 736 (1990).
- 5) 鈴木実: パリティ別冊シリーズ No. 6 “高温超伝導 (2)” 123 (1989).
- 6) 岸尾光二, 長谷川哲也, 北沢宏一: 応用物理, 59, 554 (1990).
- 7) S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L 314 (1987).