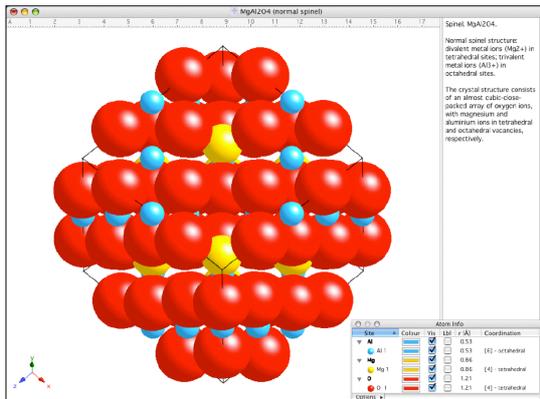


金属元素が酸素と結合している鉱物を酸化鉱物という。石英（クォーツ、 $\text{SiO}_2$ ）、磁鉄鉱（ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ）、コランダム（アルミナ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、不純物によりルビー、サファイア）、ルチル（チタニア、 $\text{TiO}_2$ ）、ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）、スピネル（ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ）などがある。硬いものが多く、天然に産する一部のものは「宝石」として珍重されるが、物性材料的にも多くの研究者を魅了する。それは遷移金属酸化物が磁性体の代表であり（フェライト等）、半導体、電導体、超伝導体（YBCO等）、誘電体（チタバリ等）等の多彩な物理現象を発現する物質群でもあるからだ。→是非読んでおこう：『酸化物強磁性体』§6.6.3, p.333-335、『酸化物超伝導体』§6.7.3, p.340-341、『酸化物強誘電体』§6.5.3, p.321-324、『光エレクトロニクス』§6.8.2, p.346-347。

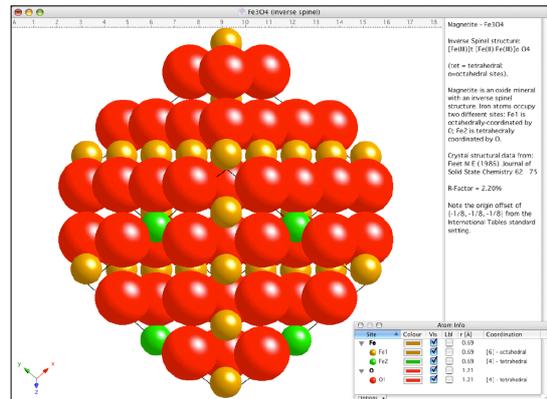
**酸素はイオン半径が大きく、これが充填を決める**（特にスピネル、逆スピネルは $\text{O}^{2-}$ がccpをとる）。

以下の space-filling model 図で、赤が  $\text{O}^{2-}$  である。四、六、八、十二面体配位場となる隙間に陽イオンが入る。（以下の作図は CrystalMaker 6.3.2 によった）

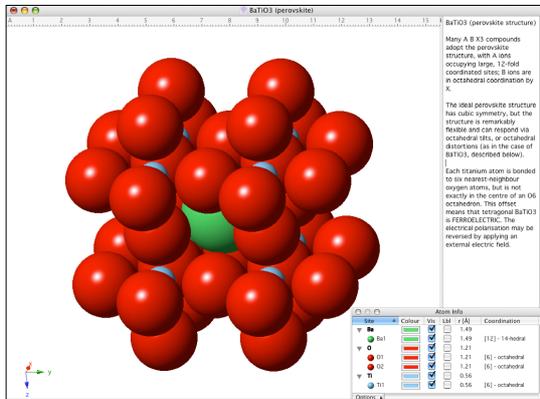
スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )



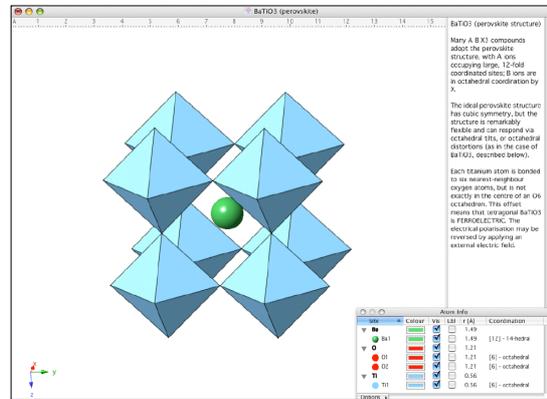
逆スピネル ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )



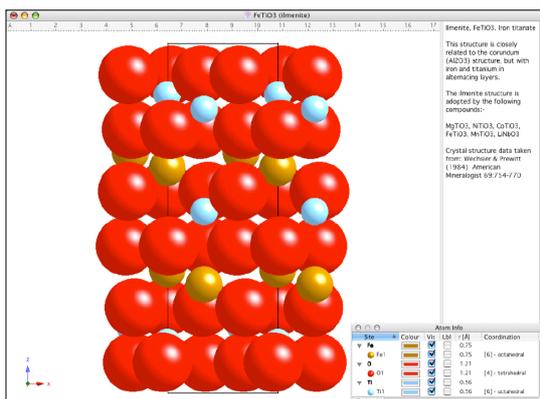
ペロブスカイト ( $\text{BaTiO}_3$ )



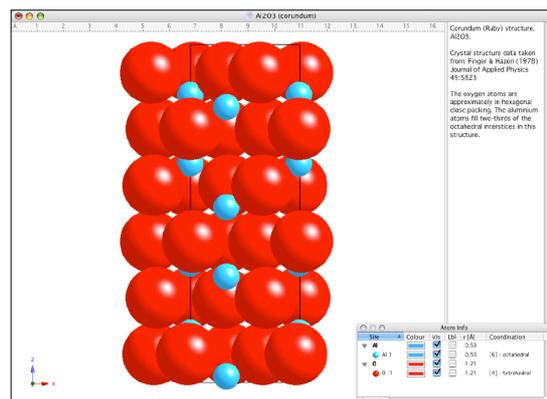
(左と同じ ; polyhedral model による作図)



イルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ )



コランダム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

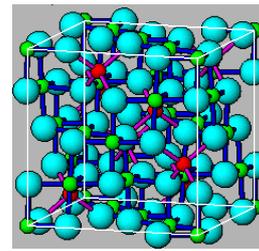


**酸化物超伝導体**

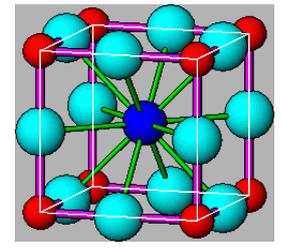
スピネル型酸化物の  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  などに代表される酸化物超伝導体は、電子濃度が金属間化合物超伝導体と比べて3桁近くも低く、しかもその  $T_c$  が格子欠陥濃度や組成に著しく敏感である。 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  は低温比熱などの測定からBCS理論で矛盾なく記述できる超伝導体であることがわかっている。一方ペロブスカイト型酸化物に属する超伝導体の  $\text{SrTiO}_{3-x}$  や  $\text{Ba}(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)\text{O}_3$  では、単一相の良質試料を作成することが困難なせいもあり、超伝導の起源などはまだ十分に理解されているとはいえない。

**高温超伝導体**：1986年、IBM チューリッヒ研究所の Bednorz と Müller は遷移金属酸化物  $\text{La-Ba-Cu-O}$  系の電気抵抗が30 K近傍から急激に減少することを報告した。その数か月後、ヒューストン大学の Chu らは、La を Y で置換した  $\text{Y-Ba-Cu-O}$  系酸化物の  $T_c$  が液体窒素沸点 77 K を超えることを発見した。このような超伝導体を使えば、電子デバイスや各種の電力用機器が液体ヘリウムよりも安価で扱いやすい液体窒素によって使用可能となる。これによって酸化物超伝導体は一躍脚光を浴びることとなった。層状ペロブスカイト構造を基本とする酸化物超伝導体はその後も続々と発見されるとともに、 $T_c$  競争は更新を続け、 $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$  系 (115 K)、 $\text{Tl-Sr-Ca-Cu-O}$  系 (125 K)、 $\text{Hg-Ba-Ca-Cu-O}$  系 (圧力下 157 K) などが発見された。代表的な高温超伝導体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の結晶構造を右に示す。ペロブスカイト型  $\text{MTO}_3$  (a) から、灰色の酸素が抜けて酸素欠損型ペロブスカイト  $\text{M}'_2\text{MT}_3\text{O}_8$  (b) の構造となり、さらに (b) の灰色の酸素が抜けると  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  型となる。

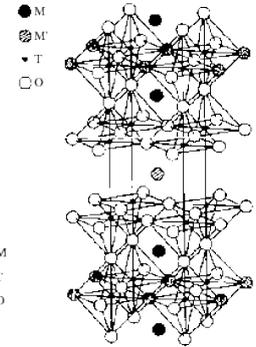
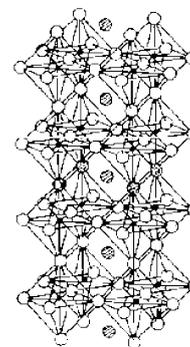
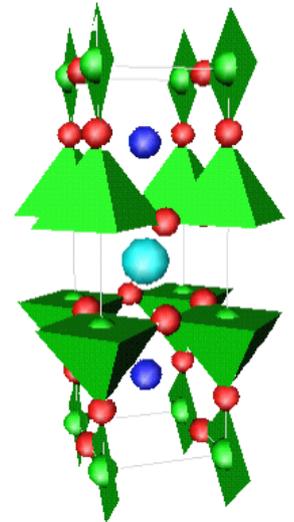
詳しいメモ：超伝導状態を実現するためには、電子がペア (対) となってボソン化し、最低エネルギー状態に集団で凝縮する必要がある。電子-格子相互作用を介して電子同士がフォノンを仮想的に交換 (或いはフォノンを介して運動量を交換) することによって、電子同士に引力が働くと考えられる。この引力によって生じる電子対 (スピンは互いに逆向き、全運動量がゼロ) をクーパー対と言う。1957年、Bardeen, Cooper, Schrieffer の三人によって提唱された超伝導を説明する理論 (BCS理論) により、従来の超伝導体の理解には一応の決着がつけられた。しかし、これには  $T_c$  の上限 (30~40 K) が予想されているので、ここに紹介した「高温」超伝導体は、BCSの枠組みだけではまだ説明することができない。



spinel ( $\text{MT}_2\text{O}_4$ )



perovskite ( $\text{MTO}_3$ )



(a)

(b)

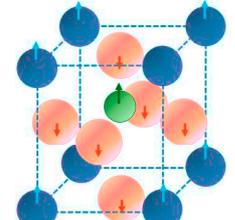
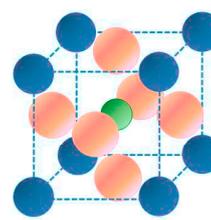
**酸化物強誘電体**

チタン酸バリウム  $\text{BaTiO}_3$  をはじめ、強誘電体の多くは**変位型強誘電体**に分類される。このタイプでは、高温相 (=常誘電体) では自発的に整列する永久双極子を持たない。すなわち、中央のバリウムイオンに注目すると、これは立方体の頂点に配置されていて、その立方体の面の中心に酸素がある。このような対称性のよい立方晶 (Cubic) 相では、圧電性や強誘電性は現れない (下左図)。キュリー温度 ( $T_c$ 、相転移温度) 以下の温度では結晶が約1%ほど縦長になって (正方晶 (Tetragonal))、正負のイオンが相対的に変位するため自発分極が発生する (下右図)。この結晶に電圧をかけると変形を起したり、変形により起電力が得られる (圧電特性)。加熱により  $T_c$  を横切らせると起電力が発生する (焦電特性)。強誘電体は、電場によって分極の向きを変えることができるため、セラミックコンデンサーの部材として産業上大変重要である。

チタン酸バリウムの類縁化合物としては、光学的な性質で注目されるニオブ酸リチウムなどもある。さらに、金属が3種類以上含まれた複合酸化物も実用されている。

高温立方晶 (常誘電体)

低温正方晶 (強誘電体)



- :  $\text{Ba}^{2+}$
- :  $\text{Ti}^{4+}$
- :  $\text{O}^{2-}$