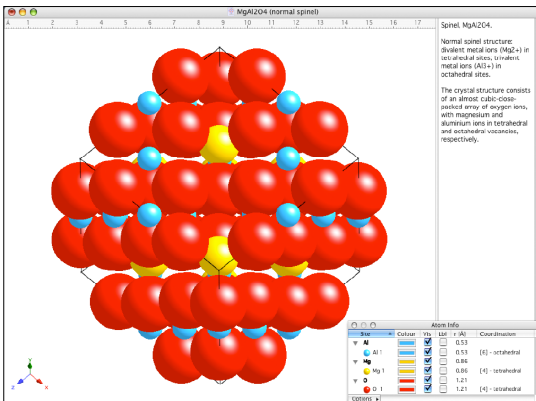


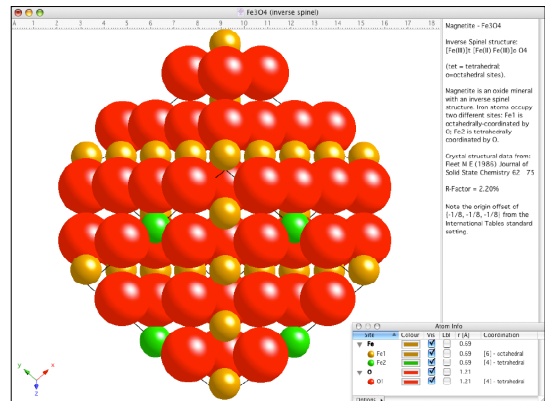
金属元素が酸素と結合している鉱物を酸化鉱物という。石英 (クォーツ、 $\text{SiO}_2$ )、磁鉄鉱 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、コランダム (アルミナ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、不純物によりルビー、サファイア)、ルチル (チタニア、 $\text{TiO}_2$ )、ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ )、スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) などがある。硬いものが多く、天然に産する一部のものは「宝石」として珍重されるが、物性材料的にも多くの研究者を魅了する。それは遷移金属酸化物が磁性体の代表であり、絶縁体、半導体、金属、超伝導体の多彩な物理現象を発現する物質群でもあるからだ。

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 による)

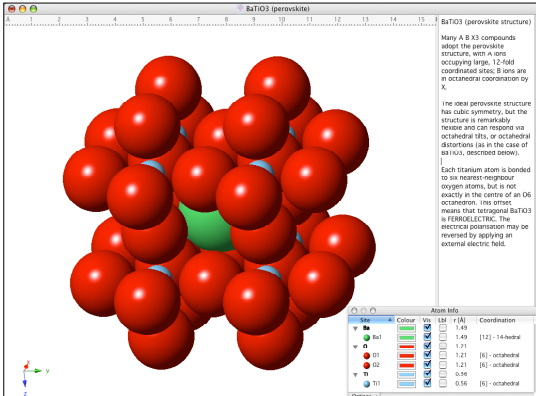
スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )



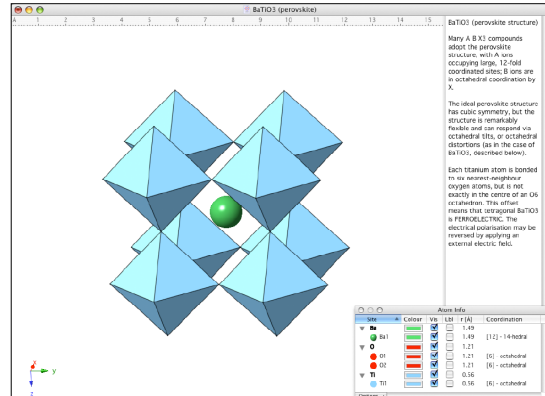
逆スピネル ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )



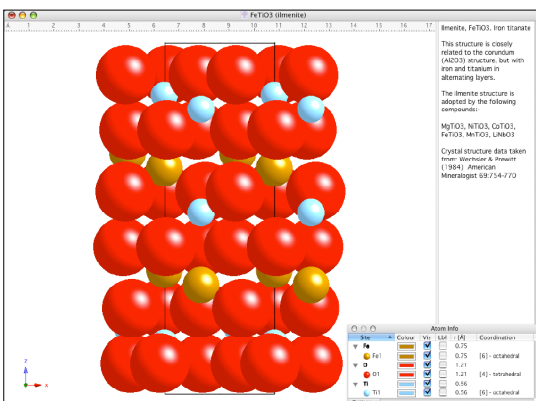
ペロブスカイト ( $\text{BaTiO}_3$ )



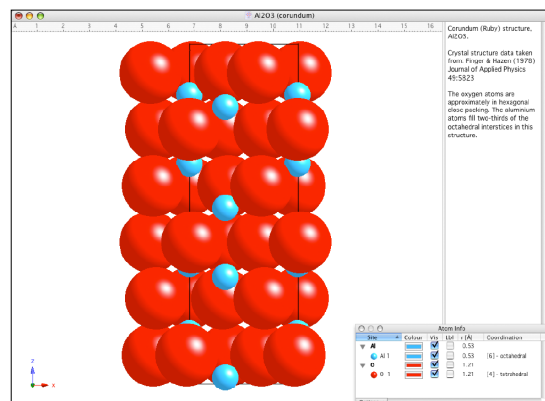
(左に同じ ; polyhedral model による作図)



イルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ )



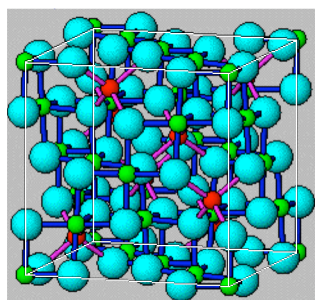
コランダム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



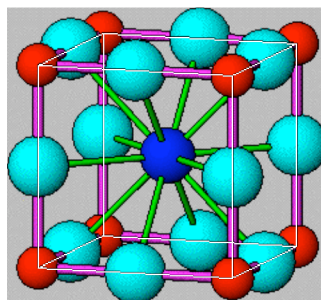
## 酸化物超伝導体

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  $10^{19}\sim 10^{21} \text{ e cm}^{-3}$  で、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。一般に、低電子濃度超伝導体の  $T_c$  は電子濃度とともに増加するので、酸素欠陥に起因する電子濃度の微妙な変化により  $T_c$  が大きく変動すると考えられる。 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  は低温比熱などの測定からBCS理論（注）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。



spinel ( $\text{MT}_2\text{O}_4$ ) 構造

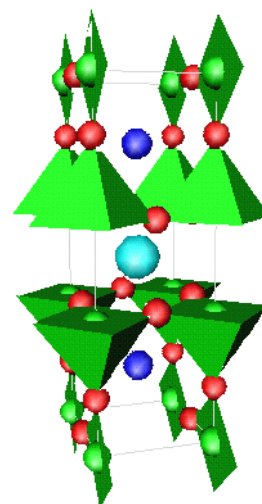
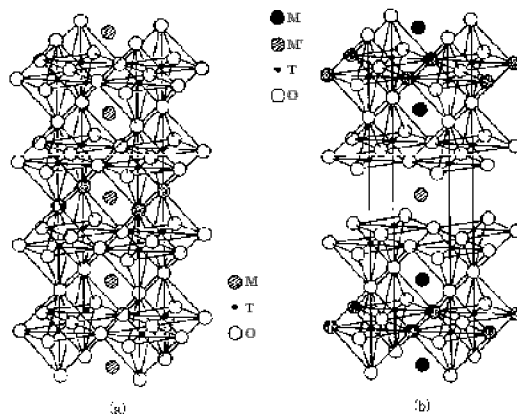


perovskite ( $\text{MTO}_3$ ) 構造

**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。77 K 以上の  $T_c$  を持つ超伝導体を使えば、電子デバイスや各種の電力用機器がそれまでの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。 $\text{Y-Ba-Cu-O}$  系酸化物は当初幾つかの化合物からなる混合相であったが、その後  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  が超伝導物質であり、その  $T_c$  が 90 K であることが明らかになった。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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の結晶構造を右下カラー図に、説明資料を下モノクロ図に示す。

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。この 90 K 級の酸化物超伝導体は、 $\text{BaBaYBaBa}$  という M 原子の秩序をもつ酸素欠損型ペロブスカイトと見ることができる。



注：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。

参考：<http://www.px.tsukuba.ac.jp/home/ecm/onoda/>; <http://wworld.ill.fr/dif/3D-crystals/superconductors.html>