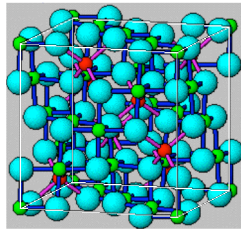
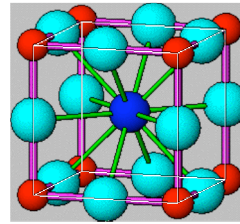


酸化物超伝導体

スピネル型酸化物の LiTi_2O_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。 LiTi_2O_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 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ない。



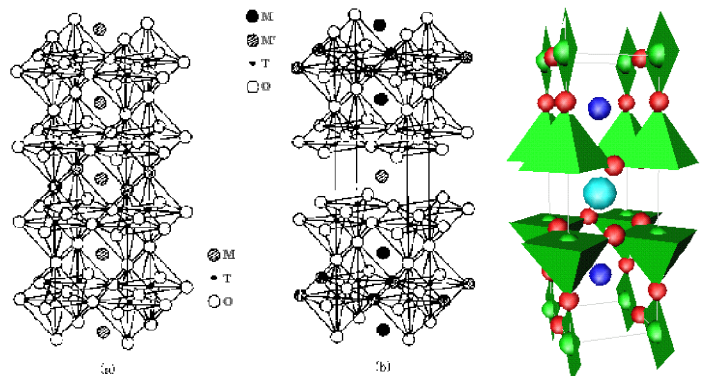
spinel (MT_2O_4) 構造



perovskite (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 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 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。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、 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系 (115 K)、 Tl-Sr-Ca-Cu-O 系 (125 K)、 Hg-Ba-Ca-Cu-O 系 (圧力下 157 K) などが発見された。代表的高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶構造を右下に示す。

ペロブスカイト型 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、 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。



酸化物強誘電体

チタン酸バリウム 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こしたり、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。これらは含まれている金属の頭文字で表記されることが多い (PZT, 鉛-ジルコニウム-チタンなど)。

