合成する立場よりみた高温酸化物超伝導体

中 村 恵 吉*

1. は じ め に

高温酸化物超伝導体が発見されてから4年余が経過したが、その間90 K級のY系⁽¹⁾、110 KのBi系⁽²⁾、125 KのTl系⁽³⁾超伝導体と相次いで見出され、おびただしい量の研究努力が積み込まれた。現在までに見出された高温酸化物超伝導体はすべて CuO_2^{2-} 面を持つペロブスカイト構造を基本とした複合酸化物であり、 CuO_2^{2-} 面に注入された正孔あるいは電子が超伝導の発現に寄与している点では、ほぼ合意が得られている。一方、この系における酸素の役割の重要性はY系超伝導体発見の直後より認識されて精力的な研究がおこなわれた⁽⁴⁾。すなわちY系では臨界温度 T_c が酸素量の減少に応じて90 Kから連続的に減少し、ついには超伝導性が失われ反強磁性を示すようになる。この現象はLaの一部をSrと置換した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ との対応により、Y系では過剰酸素(通常の製法では酸素が過剰となる)が CuO_2^{2-} 面に正孔を注入し、正孔濃度と超伝導(T_c)および磁性との対応がLa系と同じ相関関係にあることが明らかになった。また合成する立場からすると酸素の問題は避けて通ることができない。特に薄膜合成の立場からすると酸素との親和力に大きな差のある元素から成る複合酸化物は多くの困難な問題を発生し、基板近傍に適切な酸素ポテンシャルを与えることが膜合成の鍵となっている。しかし、一歩さがって酸化物超伝導体の酸素との親和力という観点からみると、複雑な酸化物超伝導体も非常に単純な分類、経験則に基づいて述べることもできる。本解説においては、この分類、経験則を述べるとともに、これらが酸化物超伝導体の設計、探索に対する効果的な指針として期待できることを述べよう。

2. 何故酸素解離圧はLa, Nd, Y, Bi系で異なっているか?

Y系では酸素が容易に離脱し、その T_c が大幅に変化するのに対し、La系、Nd系では同条件下では酸素がほとんど離脱しない。一方Bi系ではY系ほど容易に酸素が離脱せず、 T_c の変化もY系に比較して小さい。図1に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁽⁵⁾、 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_{4-\delta}$ ⁽⁶⁾、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ⁽⁷⁾の解離圧-組成の等温曲線(PCT)を示す。これら3種類の酸化物共通の特性は CuO_2^{2-} 網状面を持つことであるが、Y系のみBaOに挟まれた(図2)正孔供給源としての $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖状構造を余分に持つことである。従って図1にみられるPCTの差は三つの超伝導体に共通な正孔が注入されている CuO_2^{2-} 面と正孔を供給する $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖の酸素解離圧の差を示している。しかし何故同じCu-O結合を持つ面でありながら、その酸素解離圧と機能が異なるであろうか? 前者はCu-Oを挟む層(Y系ではBaO, La系では LaO^+ , Nd系では Nd^{+++})が異なるからであり、後者、すなわちCu-O層の機能(CuO_2^{2-} として伝導に寄与するか、 $\text{CuO}_{1-\delta}$ として正孔を供給するか)を決定するのは上下の層の酸素に対する親和力、その面内での酸素との結合の飽和度(BaOは飽和、 LaO^+ は飽和していないと考える)によって決まっている。

3. 酸化物超伝導体を構成する元素の酸素親和力

上述した酸素PCTの差が持つ意味の理解を進めるために酸化物超伝導体を構成する金属元素Mの

なる酸化物形成反応における標準エンタルピー変化 ΔH_0^{298} およびイオン半径を表1に示す。この表から骨格を形成しCuO層の役割分担(CuO_2^{2-} か $\text{CuO}_{1-\delta}$)を決定するアルカリ土類(Ca, Sr, Ba)や希土類(Y, La, Ce, Nd)の酸化物形成エンタルピー変化はすべて540~635 kJと大きく安定な酸化物を形成し、しかも100 kJ以内に分布している。従って骨格を形成するアルカリ土類、希土類の役割は電荷とイオン半径の差で決定されるであろう。これに対し超伝導の主役として正孔を供給したりあ

* 金属材料技術研究所表面界面制御部第二研究室長
Oxygen Affinity and Superconducting Properties of High T_c Oxide Superconductors; Keikichi Nakamura
(National Research Institute for Metals, Tsukuba)
Keywords: oxide superconductor, high critical-temperature superconductor, heat of oxide formation, carrier doping, oxygen deficiency, yttrium-barium-copper-oxygen, bismuth-strontium-calcium-copper-oxygen, lanthanum-copper-oxygen, neodymium-copper-oxygen
1990年2月15日受理

図 1 (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, (b) $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_{4-\delta}$ および (c) $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ の解離圧-組成の等温曲線⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾.
(a)の点線は Y 系の Cu_2O , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ への分解点を示す.

るいは伝導面としての役割を受け持つ CuO , Bi_2O_3 , Tl_2O_3 , PbO 等はすべて 130~190 kJ と骨格層の 1/3~1/4 と小さな ΔH を持っている. この小さな ΔH が正孔の受与と密接な関係を持っていることを示している.

ここで再び図 1 を検討しよう. 図 1(c) で $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ の PCT 図の 1073~1173 K の等温曲線において圧力一定での δ 値の変動(平衡圧プラトー)がみられるが, これは不純物として 0.2 質量% 混入した CuO の分解反応に

表 1 酸化物超伝導体を構成する元素の酸化物形成反応, $\text{M}/x + \text{O}_2/2 \rightarrow \text{MO}_x/x$, の標準エンタルピー変化 ΔH_0^{298} とイオン半径.

元 素	$\Delta H_0^{298}(\text{kJ})$	イオン半径 (nm)
CaO	-633.7	0.090
SrO	-591.5	0.116
BaO	-570.2	0.136
$\text{Y}_2\text{O}_3/3$	-633.7	0.092
$\text{La}_2\text{O}_3/3$	-597.0	0.115
$\text{Nd}_2\text{O}_3/3$	-602.0	0.104
$\text{CeO}_2/2$	-543.0	0.111
Cu_2O	-167.2	0.096
CuO	-155.0	0.069
$\text{Bi}_2\text{O}_3/3$	-189.8	0.096(+3)
$\text{Tl}_2\text{O}_3/3$	-130.0	0.088(+3)
PbO	-179.3	0.118(+2), 0.078(+4)
$\text{Sb}_2\text{O}_3/3$	-235.7	0.062

よるものであり⁽⁷⁾(文献(7)では CuO の寄与を補正した PCT も掲載されている), この図の解離圧-温度の関係から概算した次の反応

の ΔH および ΔS は, それぞれ -151.5 kJ, 112 J[†] となり, ΔH は表 1 から求めた値とほぼ一致しており CuO の分解反応であることを示している. 一方図 1(a) の PCT 図上で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ が Cu_2O , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ に分解する PCT 点は点線で示したように, ほぼ δ

† 酸化物形成の ΔS は 100~120 kJ が通常であり Kubaschewski の表からの値 167 J は異常に大きくこの 112 J は合理的な値と考えられる.

$=0.8\sim0.9$ 付近に存在する．これは式(2)に対応する CuO の分解圧にはほぼ等しいか、やや高い圧力に相当する．すなわち Y 系, Nd 系を比較すると Y 系では CuO の分解圧より高い圧力で $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖の酸素が 90% 以上 ($\delta > 0.9$) 失われるのに対し, Nd 系では同条件下で CuO_2^{2-} 面の酸素はわずか 1.3% しか失われない．このように同じ Cu-O 結合でも結晶内における位置によって CuO 鎖状結合を形成し, 酸素を容易に出入可能にしたり, CuO_2^{2-} 網状面を安定化する作用があることが理解できる．これらの理解をさらに進めるため結晶構造との関連を述べたい．

4. 酸化物超伝導体の基本構造と役割分担

層状の長周期, 酸素欠損層, 変調構造と複雑な構造をとる酸化物超伝導体も, 基本的には三つの単位構造すなわち, ペロブスカイト, NaCl (岩塩) 型および CaF_2 (ホタル石) 型の組合せより成立っていると考えられる．このうちペロブスカイトは基本的には大きな陽イオン (アルカリ土類, 希土類イオン等) と酸素イオンが面心構造

をとり, 体心に小さな Cu^{2+} が配置するが面心位置の酸素は陽イオンとの組合せにより容易に欠落し, $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖や Y^{3+} , Ca^{2+} の酸素欠損面を形成するなど柔軟性のある構造をとり超伝導体の核となっている．それに対し NaCl 型は $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$, $\text{SrBi}_2\text{O}_3^{2+}$ 等があり, CuO_2^{2-} 面を安定化させると同時に CuO_2^{2-} 面に頂点酸素, 正孔等を供給している．一方 CaF_2 型 $\text{Nd}_2\text{O}_2^{2+}$ は頂点酸素を提供しないが CuO_2^{2-} 面を安定化させ, Ce^{4+} を Nd^{3+} と置換することにより電子を CuO_2^{2-} 面に供給している．従来見出された酸化物超伝導体の基本構造を図 2 に示す．複雑さを避ける為, ac 面投影図で示し, 酸素は Cu-O の五配位 (ピラミッド) および六配位 (八面体) のみ多角形の頂点にあるとして示した．

(1) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

図 2(a) は La_2CuO_4 の基本構造を示す． CuO_2^{2-} 面の電荷は $\text{La}_2\text{O}_2^{2+}$ 正電荷と打消し電気的中性条件を満たしている．また Cu^{++} は LaO^+ 面の酸素を共有しており, 八面体構造をとっている． LaO^+ 面は La_2O_3 からすると丁度酸素 $1/2$ ヶ分の結合が余っている．今この結合 ($597/$

図 2 La, Nd, Y および Bi 系酸化物超伝導体の a-c 面投影図. Cu のまわりの酸素は五配位および六配位の場合のみ示した. — または — — — はその面に酸素が存在していることを示した. $\cdots \otimes \cdots$ および $\bullet$ はそれぞれ $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖および CuO_2^{2-} 網を示す. (e), (f) の BiO^+ の層は (d) と同じなので省略した.

2 kJ)と CuO_2^- 面の酸素 2 個との結合に使われると仮定すると LaO^+ は 2 面あるから CuO_2^- 面の酸素 1 個当り 300 kJ 解離熱(吸熱)が増加することになる。Nd 系についても同様な計算が成立する。Y 系⁽⁵⁾, Nd 系⁽⁷⁾の実測値から $\text{Nd}_2\text{O}_3^{2+}$ に挟まれた CuO_2^- 面の酸素解離熱の増加分は約 150 kJ で上に示した計算値は過大に見積っている。しかし解離熱の 40 kJ の増加は 5~6 桁の解離圧の低下をもたらすから、100~200 kJ の増加があれば十分 CuO_2^- の網状構造は安定に存在し得るであろう。

図 2(b)には Nd_2CuO_4 の基本構造を示したが La_2CuO_4 との違いは、Nd 面内に酸素を持たず CuO_2^- に頂点酸素を供給しないことであり酸素との親和力からみれば La, Nd に差はない。しかし物性の立場からみると Ce^{4+} で置換した $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ は電子をキャリアーとした超伝導体である点に差がある。しかし Ce^{4+} 置換で供給された電子のみでは超伝導にならず酸素欠損を CuO_2^- 面に作り出すことが超伝導発現に不可欠のようである⁽⁸⁾。このように La, Nd とともに酸素との親和力が強く酸素欠損のない構造を持つため過剰、不足の酸素でキャリアーを注入することができない。この系に属するものとして $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ln}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_4$ なる La, Nd 系の混血相(T^* 相)⁽⁹⁾等があるが、それを含めて異なった価数のカチオンの置換が必要なこの系の T_c は 25~45 K 前後である。

(2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

図 2(c)に示すこの構造の特徴は Cu-O 層がそれを挟む骨格層の違いにより全く異なった機能を持つことである。すなわち電気的に中性な BaO 面で挟まれた場合 Cu-O 結合は酸素欠損 $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖を形成する。BaO 面は面内で酸素との結合を完結しており、 LaO^+ にみられるように CuO 面の Cu との結合に関与して安定な CuO_2^- 面を形成するのが困難なようである。従って BaO 面に挟まれた $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖の酸素解離熱は CuO のそれに近い値を持つことが予想される。事実、図 1(a)の酸素解離圧より求めた $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖の解離熱は ~120 kJ で $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2/2$ の解離熱 143 kJ と同等か、やや少ない。このことは CuO_2^- 面を安定化させる LaO^+ 面と対照的な BaO 面の役割を示している。また $\delta < 0.5$ の範囲で過剰な酸素は CuO_2^- 面に正孔を注入している。

BaO 面に挟まれた $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖に対して BaO と酸素欠損 Y^{3+} 面で囲まれた場合 CuO_2^- 面の酸素は Y^{3+} と 8 配位の結合を作り安定化する。この CuO_2^- 平面網状構造安定化に果たす Y^{3+} の役割は Bi 系において Ca^{2+} が受け持つ。 Y^{3+} によって安定化した CuO_2^- 面の酸素は La 系の場合と同様離脱しにくい。また $\delta \approx 0 \sim 0.2$ の範囲で $T_c \approx 92$ K を示す。すなわち Cu-O 面が Y^{3+} と BaO あるいは、BaO と BaO で囲まれることにより役割分担し超伝導を実現している。

この系を発展させた例として $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_{8-\delta}$ (略称 124

相)がある。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ との差は BaO に挟まれた $\text{CuO}_{1-\delta}$ 鎖面が b 軸方向に 1/2 だけずれて 2 面あることである。従って c 軸方向の周期が基本格子の 2 倍となる。この構造は $\text{CuO}_{1-\delta}$ と BiO との違いを除けば本質的に後述する Bi 系 2212 相と同じであり、 T_c もともに 80 K と一致するのは偶然であろうか。

(3) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, $\text{Tl}_{1,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3,4}$

7~125 K と広い範囲の T_c を持つ系の $n=1$ の相は前田等⁽²⁾の Bi 系発見以前にその超伝導性が見出されていた。一方 $n=1$ の場合、図 2(d)にあるような理想組成のものは存在せず⁽¹⁰⁾, Sr の一部を Bi で置換した $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_{1+\delta}\text{O}_4$ ($0.1 < x < 0.5$, $0 < \delta < 0.5$) の組成のものが安定に存在している。これは $n=1$ の理想構造では CuO_2^- 面は SrO 面でへだてられた $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2-}$ と電荷を相殺しているとしても、SrO 面のような中性面挟まれた場合、 CuO_2^- が安定に存在しえないという予想を裏づけるものである。しかしながら $n=1$ の相に Ca^{2+} を CaCuO_2 の形で加えると理想組成あるいは理想組成に近いところでも $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の相は安定に存在し $n=2$ で $T_c \approx 80$ K, $n=3$ で $T_c \approx 110$ K と大幅に上昇する。これは Ca^{2+} 酸素欠損面は Y 系の Y^{3+} 酸素欠損面と同様に SrO/ CuO_2^- / Ca^{2+} の積層(図 2(e)(f)で) CuO_2^- 面を安定化させる役割を果たしているものと思われる。事実酸素欠損 Ca^{2+} 面と CuO_2^- 網状面が交互に積層した $(\text{CaCuO}_2)_\infty$ の構造は Ca^{2+} の一部を Sr^{2+} で置換した $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ($x=0.14 \sim 0.09$) で実現しており⁽¹¹⁾, さらに高压合成では広い組成範囲でこの層状構造が実現している⁽¹²⁾。

$n > 3$ においても各々骨格層の役割は Y 系との対応で帰属できる。すなわち SrO 面は Bi_2O_2 二重層を挟むことにより、 Bi_2O_2 二重層を Y 系の BaO 面で挟まれた $\text{CuO}_{1-\delta}$ と同じ正孔供給源の機能を持たせ、 Ca^{2+} は Y^{3+} と同様に CuO_2^- 面を安定化させる。Tl 系においては Bi 系の SrO が BaO, Bi_2O_2 が Tl_2O_2 に置換した以外は同じで Tl 系 $n=3$ (2223 相)の T_c は 125 K と酸化物超伝導体の最高値を示している。また Tl 系では TlO の一層のものが存在しており、 $n=2$ の相は Y 系 123 と対応する。

これらの系の CuO_2^- 面数 n と T_c との関係は興味のある課題である。すなわち n の増加とともに CuO_2^- 面上の正孔濃度が減少し $n=3$ で Bi 系の場合最適の正孔濃度を持つという実験事実⁽¹³⁾は正孔が Bi_2O_2 , Tl_2O_2 層より供給されたとの説を裏づけるものである。

一方、Bi 系の酸素離脱の問題を述べたい。Bi 系では過剰な酸素は $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2-}$ 面にあり、減圧下昇温により過剰酸素が離脱すると考えられるが、実験的な証明はされていない。 Bi_2O_3 の ΔH_0^{298} は表 1 により 190 kJ である。SrO 面に挟まれているので Bi_2O_2 面の解離熱は Bi_2O_3 の

図 3 (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ および
(b) $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の酸素脱離曲線⁽¹⁴⁾.

ΔH_0^{298} と大差ないと考えられる. 従って Y 系 123 相の $\text{CuO}_{1-\delta}$ とは解離熱において 40~60 kJ の差がある. これは, 解離圧で 6 桁前後, 同じ解離圧を示す温度で 300~400 K の差があることに相当する. 図 3⁽¹⁴⁾ は Y 系 123 相と Bi 系 2223 相の昇温脱離曲線であるが, 酸素の脱離が観測される温度が 2223 相は約 300 K 高く, これは Bi_2O_2 面からの酸素の脱離に対応するものと考えてよい.

5. 合成する立場からの酸化物超伝導体の分類

酸化物超伝導体としてその他に T_c は低い重要な単純ペロブスカイト構造を持つ BiBaO_3 系があるが, それを含めて従来見出された酸化物超伝導体は 3 種類に分類が可能で例外は存在しないことを示そう.

La, Nd 系の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ は正孔および電子注入の超伝導体として分類されているが合成の立場からは CuO_2^- 面中の酸素が容易に離脱せず Ln_2O_2 面へ 2 価および 4 価の陽イオン置換によってのみキャリアの注入が可能な点は La, Nd 系で共通している. 一方残りの超伝導体は TlO , BiO , $\text{CuO}_{1-\delta}$ 面の過剰酸素が正孔を供給する点等すべて共通な構造上の特性を持っている. 従って化学式も共通な表記を用いるのが便利である. 例えば Y 系 124 相の場合 Cu を含む 2 面は正孔供給, 残り 2 面は伝導面と異なった機能を持つから Bi 系の化学式に従って $\text{Cu}_2\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ とすれば $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ と全く同じ表記となる. 従って酸素量調整によるキャリア供給超伝導体を

と表記する. $\text{A}_{1,2}$ は A または A_2 を示し, Tl, Bi, Cu, Pb 等の酸化のエンタルピー変化 ΔH が 200 kJ 以下のイオン半径の小さなイオンを示し, B は, Sr, Ba 等の 2 価のアルカリ土類, C は Y^{3+} , Ca^{2+} 等のイオン半径 0.1 nm 以下のイオンである. I, II (表 2 参照) のタイプを除いて現在までに見出された $T_c > 70$ K 以上の超伝導体はすべてこの III タイプに属している. 表 2 にこの

表 2 高温酸化物超伝導体の分類^{注 1)} () 内 T_c .

I.	BaBiO_3 型	$\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ (≈ 13 K)
		$\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ (≈ 30 K)
II.	La_2CuO_4	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (~ 45 K)
		$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (~ 24 K)
		$(\text{La}, \text{Sr})\text{LnCuO}_4$ ^{注 2)} (< 45 K)
III.	$\text{A}_{1,2}\text{B}_2\text{C}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$	$\text{Th}_{1,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3,4}$ (~ 125 K)
		$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (~ 110 K)
		$\text{Cu}_{1,2}\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{O}_{7,8-\delta}$ ^{注 4)} (~ 92 K)
		$(\text{Pb}_2\text{Cu})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (~ 70 K)

注 1) 高温の目安として $T_c \approx 20$ K を考えるので $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (0.4 K), $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2+x}\text{O}_4$ (12 K) は除外した.

注 2) La 系, Nd 系の混血相⁽¹⁰⁾.

注 3) $\text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_2)^{2+}$ 置換相 (2222 相)⁽¹⁶⁾ はこれに属する.

注 4) $\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x$, $\text{Y} \rightarrow \text{Eu}_{1-x}\text{Ce}_x$ に置換した (Eu, Ce)₂(Ba, Eu)₂Cu₃O₈⁽¹⁷⁾ はこれに属する.

分類を示す.

この分類の I のタイプは $T_c < 30$ K, II のタイプは 50 K 以下であり III のタイプのみが ~ 125 K を示す. またこの分類から逸脱している酸化物超伝導体は今のところ見出されていないようである. ちなみに III タイプの B 位置を La^{3+} で置換した単相が得られたとの報告があるが⁽¹⁵⁾, 上述したように B 位置は 2 価のイオンでなければならないので, この選択はあまり望ましいとは思えず T_c はすべて 70 K 以下であった. A 位置 Bi を Sb で置換した例も発表されているが Sb の ΔH_0^{298} は表より -234 kJ であり, 上述した -190 kJ との経験則を超えており高い T_c は期待できそうもない. 事実 120 K を超えたと報道されているが, 再現性ある結果は我々のところでは得られていない.

表 2 から新しいタイプの超伝導体を創生するとすれば I の BiBaO_3 タイプの発展であろう. 伝導面 $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ 面から BaO 面に K を置換することによって T_c が 13 K から 29 K に上昇したが, さらに Bi^{3+} , Tl^{2+} , Cu^{2+} などによって酸素調整で正孔を BiO_2^- 伝導面に注入できればより T_c の上昇が期待される可能性がある. 今後とも新しい超伝導体の探索がおこなわれようが, 全く新しい系の超伝導体が見出されないかぎり上述した分類表の範囲内にあり, 従来までの経験の活用が望まれる.

6. おわりに

以上合成する立場, 特に酸素との親和力という点よりみた酸化物超伝導体について述べた. 酸化物生成熱というマクロな量がどうして超伝導現象と相関があるであろうか. 実験的に求まる生成熱は陽イオンのイオン化ポテンシャル, 酸素の電子親和力, マーデルングポテンシャル等を含んだものであろう. これらのパラメータはホール伝導性に関連していることも明らかにされており⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾, 生成熱が小さいことが電子, 正孔の供給, 受

容能力と関連していることを示している。しかし、これらの能力は単独では達成できず生成熱の大きな 2 価, 3 価イオンの助力で実現していることを考えると, その組合せの妙に感心せずにはいられない。

最後に本稿執筆にあたり小川恵一氏(金属材料技術研究所)から有益な助言をいただきました。また岸尾光二(東京大学), 高野幹夫(京都大学)両氏からは最新の文献をいただいたり, 有益な情報を教えていただきました。上記諸氏に深く感謝いたします。

文 献

- (1) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58**(1987), 908.
- (2) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988), L209.
- (3) Z. Z. Sheng and A. M/Hermann: Nature **332**, 55(1988).
- (4) レビューとして, D. O. Welch, V. J. Emery and D. E. Cox: Nature, **327**(1988), 278.
- (5) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki: Jpn. J. Appl. Phys., **26**(1987), L1228.
- (6) 笛木和雄: 酸化物超伝導体の化学(笛木, 北沢編), 講談社サイエンティフィク, (1988), p. 5~11.
- (7) K. Suzuki, K. Kishio, T. Hasegawa and K. Kitazawa: Physica C(印刷中).
- (8) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida: Nature, **337**(1988), 345.
- (9) 秋光 純: パリティー別刷, No. 6 (1989)[2], 113.
- (10) Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi and M. Takano: Physica C, **159**(1989), 93.
- (11) T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy and R. S. Roth: Nature, **334**(1988), 231.
- (12) M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusaka: Physica C, **159**(1988), 375.
- (13) H. Hattori, K. Nakamura and K. Ogawa: Jpn. J. Appl. Phys., **29**(1990), L 36.
- (14) N. Miura, H. Suzuta, Y. Deshimaru, Y. Shimizu, H. Sakashita and N. Yamazoe: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L1112.
- (15) 日経超伝導, 第48号(1989), p. 9~10.
- (16) 十倉好紀: パリティー, **5**(1990) No 2, 34.
- (17) H. Sawa, K. Obara, J. Akimitsu, Y. Matsui and S. Horiuchi: Phys. Soc. Jpn., **58**(1989), 2252.
- (18) J. Kondo, Y. Asai and S. Nagai: J. Phys. Soc. Jpn., **57**(1988), 4334.
- (19) J. B. Trorrance and R. M. Metzger: Phys. Rev. Lett., **63**(1989), 1515.

<新 刊 案 内>

百 万 人 の 化 学 史

筏 英之著

本書では古代文明の時代から1930年前後(波動方程式が発表され中性子が発見されたころ)までに化学がたどった歴史がひととかれ, 各時代に化学の分野で, 様々なキャラクターの持ち主たちがそれぞれの境遇のもとで影響を与え合いながら, 発明・発見あるいは推論・証明を積み重ね, 結果としてその時代の化学を技術, 学問内容, および教育・研究態様の面で変えていく様子が描かれている。

本書は24章からなる: 1) 人間社会と道具, 2) 古代ギリシアで誕生した原子論, 3) アラビア半島へ移った化学, 4) 中世の化学——錬金術, 5) 実用学問としての化学の進歩, 6) 数理科学の誕生——初期理論科学のあけぼの, 7) 錬金術からの脱却——最初の偉大な化学者, 8) 燃焼の実体の化学的解明の時代の到来, 9) 近代的手法採用の時代の到来, 10) 嵐の時代に生きた化学者, 11) 化学結合の本質に迫る法則の発見, 12) 電気現象の化学反応への応用, 13) 原子論にもとづいた新しい理論, 14) 有機化学——新しい化学の領

域のはじまり, 15) カールスルーエ国際会議, 16) 元素の配列表における周期性の発見, 17) 未知の元素への挑戦と発見, 18) 周期律表には現れなかった元素の発見, 19) 熱力学と化学結合との出会い, 20) 原子構造と分子構造解明へのチャレンジ, 21) 物理化学から出発し, 生物学者となったバストゥール, 22) 現代物理化学のはじまり, 23) 化学結合の新しい解析, 24) 化学薬品を作る製造の流れ。

30葉を超える肖像を含め, 図表は豊富である。各章末に引用文献と参考書のリスト, 巻末に化学史全般にわたる参考書のリストがある。読んでいるときに, 1) 人物多数が交錯する個所で「彼」が誰を指すか不明になりがちだった点, 2) 誤字・脱字, 3) 例えばカルノーの生・没年が1976~1983とされた点, など多少気になったが, あいにく登場人物が見せた横顔と物事への取り組み方は非常に興味深かった。 [S. N.]

[A5判 250頁 1989年 2,920円 アグネ承風社]