層状構造酸化物超伝導体の固体化学

庄 野 安 彦*

1. は じ め に

1987年暮から88年初めにかけて相次いで発見された Bi 系および Tl 系超伝導酸化物は⁽¹⁾⁽²⁾、いずれも 100 K を越える高い臨界温度を示し、また特異な層状構造をもっていることで他の酸化物高温超伝導体と区別される⁽³⁾。これらの物質はその複雑な構造と組成や、Bi あるいは Tl という重い特異な元素を含んでいるため、その超伝導特性の理解には時間を要したが、約 2 年を経過して漸くその全貌が明らかにされたと思われる。これら層状構造酸化物が示す、興味ある多彩な物性の理解には、単純化したモデルによる整理が必要と考え、本稿では我々グループの研究結果を中心に、構造・組成と超伝導の関係について固体化学の立場から眺めてみた。

層状構造を特徴づける Bi, Tl それに Pb の 3 元素は周期律表の第 6 周期に属し、 Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} はいずれも $5d^{10}6s^2$ の等電子構造をもつ。特異な層状構造の原因は、これらのイオンが閉殻電子構造をもたないため強く分極し、共有性の強い結合を示すことにあると考えられる。 Bi^{3+} の層状構造酸化物としては $Bi_2R_nM_{n+1}O_{3n+6}$ ($R=Ba$, Bi など, $M=Ti^{4+}$, Nb^{5+} など) と表される Aurivillius 相があり、 Bi_2O_2 二重層の間にペロブスカイトが $n=1\sim 4$ ユニット組み込まれた形をとることが知られていた(図 1)⁽⁴⁾。 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ に代表される層状構造超伝導酸化物の構造は、この構造の変種と考えることができる。しかし、 Bi_2O_2 二重層は Aurivillius 相の構造では Bi 2 層の中間に O がはさまった形であるのに対し、Bi 系超伝導酸化物では O は Bi 層面内にあり、基本的には Bi 6 配位の岩塩構造をとっていること、これに伴い前者では Bi 層に隣接してペロブスカイトの 6 配位陽イオン M の層が配置しているのに対し、後者では Bi 層に Sr 層が隣接しペロブスカイトが $1/2$ 単位格子ずれていること、また前者では M が 4 価または 5 価の高原子価イオンであるのに対し、後

図 1 Aurivillius 相 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の結晶構造⁽⁴⁾。

者では Cu^{2+} に見合う電荷中和を実現するため多量の酸素欠陥が導入されていることなどの顕著な相違があり、両者は近縁ではあるが別種の構造と考えた方が良いであろう。

2. Bi 系と Tl 系の比較

ところで Bi 系と鍾を接して発見された Tl 系は同様な層状構造をとるにもかかわらず、顕著な相違も認められる。両系の主要な相異点は Bi^{3+} ($5d^{10}6s^2$) と Tl^{3+} ($5d^{10}$) の電子構造の違いに起因していると考えられる。まず Bi 系で Bi 層に隣接するアルカリ土類金属は Sr のみであるが、Tl 系では Ba または Sr との組み合わせが可能である。これは Bi^{3+} が s 電子を失って 5 価に向う傾向があり、Ba と

* 東北大学教授；金属材料研究所

Solid State Chemistry of High T_c Oxides with Layered Structure; Yasuhiko Syono (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: superconductivity, oxide superconductor, crystal structure, solid state chemistry, layered structure, bismuth-system, thallium-system, lead-system

1990年 6 月 6 日受理

組み合せた場合ペロブスカイト構造の BaBiO_3 として安定化し、層状構造をとらないためである。さて、これらの層状構造酸化物では Ca 層が導入され、 Cu 層が2層以上で高い T_c が実現するが、これはイオン半径の小さな Ca^{2+} の層で酸素欠損が起り、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の場合と同様な CuO_5 正方錐の層が形成されるためであることは良く知られた事実である。ところで Sr と Ca は比較的イオン半径の差が小さく、固溶の傾向もあるのに対し、大きなイオン半径の差をもつ Ba と Ca の組み合せではより完全な秩序配列が実現する。これが Tl 系で比較的化学量論比のはっきりした化合物群が、2層構造の $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ では $n=1\sim 4$ (図2)⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、さらにこれから Tl 1層を欠いた Tl 1層構造の $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ では $n=2\sim 5$ (図3)⁽⁸⁾ にわたり比較的容易に合成されるのに対し、 Bi 系の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ では $n\geq 3$ の化合物を単相として安定化するのが難しい一つの原因となっていると思われる⁽⁹⁾。

上に述べたように Tl 系で2層構造の他に1層構造の化合物が存在することは Tl^{3+} が s 電子対を欠いていることと関連がありそうである。また、 Tl 2層構造における Tl - Tl 層間距離は 0.21 nm とイオン半径から期待される値にほぼ近く、層に沿った劈開もあまり顕著でない。これに対し Bi 系では強い分極性を示す $6s^2$ 不対電子のため2層構造のみが見られ、また Bi - Bi 層間距離も 0.33 nm と大きい。層間の結合力が極端に弱まって強い雲母状の劈開を示すと共に後述する顕著な変調構造⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ の一因ともなっ

ていると考えられる。

3. 結晶構造と T_c の関係

ここで層状構造酸化物の超伝導特性、特に T_c と構造・組成との関係をまとめて置く⁽¹²⁾。図4は Tl 2層および Tl 1層構造酸化物の T_c および格子定数 a を Cu 層数 (n) に対してプロットしたものである。既に述べたように Ca 層の導入により T_c は 100 K を越えるが、この Cu 層数に対する T_c の上昇傾向は Tl 2層構造では $n=3$ 、 Tl 1層構造では $n=4$ で極大を示し、それ以上の Cu 層数の増加に対しては減少傾向を示す。このことは、 Ca 層に挟まれた CuO_4 正方平面層が超伝導に対し積極的な寄与をしていないことを示唆する。

図からは T_c と格子定数 a (Tl 系では面内の Cu - O 距離の2倍に相当する。)との間に逆相関があるように見られる。 Cu - O 距離を決定する一つの要因として正孔濃度 (Cu^{3+} 量と言い換えても良い。)があり、逆相関が期待されるので、上の関係は T_c と正孔濃度との間の正の相関として理解できる。

ここでこれら層状構造酸化物の正孔の起源について考察して置こう。2層構造酸化物では理想組成を考えた場合、 Bi あるいは Tl の形式電荷を3とすれば Cu は2価となり、正孔は存在しないことになる。現実には 100 K 以上の高温超伝導が実現していることを考えれば、たとえば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ と同等またはそれ以上の正孔濃度を期待する

図2 Tl 2層系酸化物超伝導体 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ の構造⁽⁷⁾。4桁の数字は Tl , Ba , Ca , Cu の原子数。

図3 Tl 1層系酸化物超伝導体 $\text{TlBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ の構造⁽⁸⁾.

図4 Tl 2層および1層系酸化物超伝導体の T_c および格子定数 a の Cu 層数 n に対する変化⁽¹²⁾.

のが自然であろう。正孔を生じる原因としては、(1) Bi または Tl 層内の過剰な酸素、(2) 3 価イオンの一部を 2 価イオンが置換する、(3) $\text{Tl}^{3-\delta}\text{-Cu}^{2+\delta}$ のような電荷移動による自己ドーピング、などが考えられる。Bi 系では(1)が、Tl 系では(3)が、それぞれ正孔を生み出す主因と思われるので、以下その線に沿った考察を進める。

4. 変調構造と過剰な酸素の導入

層状酸化物ではいずれも程度の差はあれ、面内の変調構造が認められる。この変調構造自体は超伝導と直接の関係はないが、Bi 系超伝導体の正孔の起源が、この変調構造に起因した過剰酸素によることがほぼ確立した。この変調

構造は Bi_2O_2 (あるいは Tl_2O_2 層) とペロブスカイトユニット (特に面内の Cu-O 距離) との不適合に起因する。

ペロブスカイトを基本とした超伝導酸化物の a 軸の長さは面内 Cu-O 距離の 2 倍となっており, Cu-O 面内の正孔量や, Bi_2O_2 (または Tl_2O_2) に隣接するアルカリ土類金属が Sr か Ba かによって少々変化するものの, 0.380~0.386 nm の範囲にある。このペロブスカイトユニットに重なる Bi_2O_2 (または Tl_2O_2) 層の位置関係を図 5 に示した。理想的な岩塩構造の原子配列では, Bi-O (または Tl-O) 距離は $a/\sqrt{2}$ の 0.269~0.273 nm となるべきである。

ところで 6 配位の Bi^{3+} のイオン半径を与える酸素との平均距離は 0.242 nm であり, 上記の値は長過ぎることになる。これを調整するためには O の原子位置を少し移動させることにより一部の Bi-O 結合の短縮を図る必要が生じる。O 原子位置の移動には図 5 (a) および (b) に示したモードが考えられ, それぞれ梯子状 (A), 島状 (B) または鎖状 (B') の構造が現れ, 変調構造が生じる。さらに酸素原子だけでなく金属原子の移動も考慮すると生じた空間に過剰な酸素を収容する余地が生れる (図 6)。Bi 系層状構造超伝導体で観測される incommensurate な変調構造は, このような過剰酸素の導入によることが示唆されていたが, 構造解析の困難さから最終的な結論は得られないままになっていた。

この問題は, Cu を Fe で置換した commensurate な変調構造の物質 $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{9.2}$ が発見され, その構造解析が行われるに及んで解決した⁽¹³⁾。構造解析の結果は Bi 2 重層が $\text{Bi}_2\text{O}_{2.2}$ と単位格子 10 個に 1 個の酸素が規則的に挿入された構造 (図 6) であることを示しており, Bi 系超伝導体の正孔の起源が過剰酸素の導入によるものであることを推定させる。この変調構造は Bi 系酸化物の層状構造を安定化させるために必要な本質的なものであり, Bi 系で特に顕著な理由は Bi^{3+} の特異な電子構造にあると思われる。

5. Tl 系 2 層構造酸化物の自己ドーピング

ところで Tl 2 層構造酸化物では, Tl 層間距離が 0.21

図 5 層状構造酸化物の Cu, Sr (Ba), Bi (Tl) 面の比較 (左上) と Bi (Tl) 面内の酸素 (白丸) 位置の移動モード (a) および (b) ならびにそれに伴う梯子状 (A), 島状 (B) および鎖状 (B') 変調構造。

nm と短いこと, 変調構造も Bi 系ほど著しくないことから, Tl 層に Bi 系と同様な過剰酸素を導入することは考え難い。我々はむしろ, Tl^{3+} が $5d^{10}$ 電子配置で s 電子を欠いていることに着目し, 層状構造を安定化するために Cu-O 面から電子が供給されて Tl 6s 軌道に入っていることを予想した⁽¹²⁾。この仮説を支持する実験的証拠として XPS 測定の結果がある (図 7)⁽¹⁴⁾。2 層構造酸化物中の Tl 4f コアスペクトルは, Tl_2O_3 と Tl_2O の中間に位置し, Tl が 3 価より還元された状態にあることを強く示唆する。またこのような Tl 6s 軌道への電子の流入は, イオン半径, 従って結合距離を増大させる効果もあり, 前述の Tl_2O_3 層とペロブスカイトユニットの不適合を解消するのに役立つ。 Bi^{3+} より小さい Tl^{3+} の層状構造で変調が顕著でない理由と考えられる。

図 6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{9.2}$ の構造解析により決定された $\text{Bi}_2\text{O}_{2.2}$ 層内の原子配置⁽¹³⁾⁽¹⁵⁾。大円は Bi, 小円は O (10 個に 1 個余分に挿入された O 原子を黒い小円で示した。), 枠は単位格子を示す。

図7 Tl系層状構造酸化物のTl4f コア準位のXPS スペクトル⁽¹⁴⁾.

ここに述べた $\text{Ti}^{3-t}(\text{Cu-O})^{2t/n}$ のような電荷移動を考えることは、単に層状構造安定化のため必要な s 電子を Ti に供給するのみならず、高温超伝導に必要な正孔を Cu-O バンドに供給することを意味する。最近のバンド計算⁽¹⁵⁾ (図8)によると、原子移動モードによる差はあるものの Tl6s 軌道と Cu3d 軌道との間に重なりがあるという結果

図8 Bi系およびTl系層状構造酸化物超伝導体におけるCu3dバンドとBi6pおよびTl6sバンドの梯子状、島状および鎖状変調構造に伴う相対位置の変化⁽¹⁵⁾.

が得られており、この電荷移動による自己ドーピングの仮説を支持するものとなっている。同じバンド計算でBi6p軌道とCu3d軌道との間には重なりがなく、Biは3価の絶縁層の状態にあるとの結論と全く対照的である。

またこの電荷移動仮説は、 $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ の過剰ドーピング状態が、少量の酸素欠損導入により解消されるという実験事実⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾を説明するのにも都合が良い。Tl2層構造を安定化するための電荷移動がCuの層数によらず一定であるとするれば、Cu1層の化合物では正孔が過剰にドーパされることになり、酸素処理した試料が金属的伝導を示すものの超伝導にならないことを説明する。N₂またはO₂気流中の熱処理試料の急冷により酸素欠損を分子式あたり0.15個程度導入することによりT_cは85 Kまで上昇することが確かめられている(図9)。

ところでTl1層構造の酸化物では、Tlの形式電荷を3とした場合、Cuの平均原子価*v*は、 $v=2+(1/n)$ とCu層数*n*に依存する形で与えられ、理想組成を仮定しても高いT_cを説明できる正孔量が存在することになる。事実XPS測定の結果⁽¹⁴⁾は、Tl2層構造酸化物に比べTl³⁺に近い結合エネルギーを示した。バンド計算の結果もTl6s準位は、Tl1層および2層構造とで著しく異なる結果を与えており、このモデルを支持する⁽¹⁸⁾。

6. Pb系層状構造酸化物

Pb系超伝導酸化物 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{Y, Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$ は図10に示すように、Bi系あるいはTl系とは異なった層状構造をもつ⁽¹⁹⁾。超伝導を担うペロブスカイトユニットはBi系およびTl系の場合とほぼ同様であるが、これをPbO-Cu-PbOブロック層が挟む特異な層状構造である。このブロック内のCuはc軸方向に2個の酸素が直線的に配位し、1価の状態にあると推定される。従って $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_8$ では、1

図9 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 中に導入した酸素欠損量 δ による T_c の変化⁽¹⁷⁾. 円および三角はそれぞれ窒素および酸素気流中の熱処理を, 白抜きおよび黒は熱質量分析および急冷試料の質量変化測定の結果を示す.

図10 $\text{Pb}_2\text{Sr}_2(\text{RE}, \text{Ca})\text{Cu}_3\text{O}_8$ の結晶構造⁽¹⁹⁾.

価と2価のCuが共存することになるが, これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の場合と同様である. 酸素の欠損したY層をはさむ CuO_5 正方錐二重層への正孔の導入は, Y^{3+} を Ca^{2+} で部分置換することにより実現し, T_c は70 Kに達するが, PbO-Cu-PbO ブロックのCuは1価のままで変化

せず, 同一物質中で伝導性の Cu^{2+} 状態と共存する. Pb系がBi系あるいはTl系と異なる層状構造をとる原因ははっきりしないが, Pbが2価であることと関係があるかも知れない.

最近この構造の PbO-Cu-PbO ブロックから PbO 1層が欠けた $\text{Pb}(\text{BaSr})\text{YCu}_3\text{O}_7$ が合成され⁽²⁰⁾, 母構造と同様Yを一部Caで置換することにより $T_c \sim 50$ Kが実現することが分かった⁽²¹⁾. この物質では, PbO-Cu 層が面内で完全な秩序を作らず, 数格子単位毎に反転するクラスター分域を形成すること, このブロック層に隣接するアルカリ土類金属はBa/Sr比が1に近い組成であることなど興味ある構造を示す.

この他Tl1層構造酸化物に対応する構造をもった(Pb, M)(Sr, Ba)₂(Y, Ca)Cu₂O₇(M=SrまたはCu)の超伝導物質が次々に報告されており, 多彩な物質群の存在を予感させる.

7. 終 り に

一見錯綜した層状構造酸化物超伝導体の物性を理解するため単純化した記述を試みたが, その結果やや偏った解説となったかも知れない. 取り上げた実験結果の他にも多数の重要な成果が報告されているが, 紙面の制約もあって十分盛りこめなかった. 今後精密化, 定量化が必要な面が残されているが, 本稿の基本的な考えが本質からあまり外れていないことを期待したい. この解説の基礎となった実験データは, 菊地昌枝, 常盤文子, 中島理(CASIO), 鈴木輝男(NKK)の諸氏との共同研究によっている.

文 献

- (1) H. Maeda *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L209.
- (2) Z. Z. Sheng and A. M. Hermann: Nature, **332**(1988), 55.
- (3) 庄野安彦, 菊地昌枝: 日本金属学会会報, **27**(1988), 574.
- (4) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4th edition, Clarendon, Oxford, (1975).
- (5) M. A. Subramanian *et al.*: Nature, **332**(1988), 420.
- (6) C. C. Torardi *et al.*: Science, **240**(1988), 631.
- (7) M. Kikuchi *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L382.
- (8) S. Nakajima *et al.*: Physica C, **160**(1989), 476.
- (9) J. M. Tarascon *et al.*: Phys. Rev. B, **38**(1988), 8885.
- (10) Y. Matsui *et al.*: Jpn. J. Appl. Phys., **27**(1988), L372.
- (11) Y. Gao *et al.*: Science, **241**(1988), 954.
- (12) Y. Syono *et al.*: MRS Symp. Proc., **156**(1989), 229.
- (13) Y. LePage *et al.*: Phys. Rev. B, **40**(1989), 6810.
- (14) T. Suzuki *et al.*: Physica C, **162-164**(1989), 1387.
- (15) J. Ren *et al.*: Physica C, **158**(1989), 501.
- (16) Y. Kubo *et al.*: Physica C, **162-164**(1989), 991.
- (17) M. Kikuchi *et al.*: Physica C, **166**(1990), 497.
- (18) D. Jung *et al.*: Physica C, **160**(1989), 381.
- (19) R. J. Cava *et al.*: Nature, **336**(1988), 211.
- (20) A. Tokiwa *et al.*: Physica C, **161**(1989), 459.
- (21) A. Tokiwa *et al.*: Physica C, **168**(1990), 285.