



# 酸化物高温超伝導物質の構造と性質

—究極のインテグレート材料—

川合知二\*

液体窒素を越える温度で超伝導転移を示す物質、Y-Ba-Cu-Oが見つかったから約2年半を経過したが、相変わらず新しい超伝導物質の報告が相次いでいる。しかしながら、これらの物質群を整理してみると、決してまったく新しい構造を持った物質ではなくむしろすでに発見された物質の構成原子やイオンを置き換えたものが多いことが判る。しかし逆にこのことから、高温超伝導発現に本質的な共通の構造や性質を抽出することができるのは興味深い。本研究ノートでは、最近までに明らかにされた高温超伝導体共通の構造と新しい合成法について述べる。

## 1. 基本構造

現在までの研究結果から浮かび上がってきた高温超伝導物質共通の構造と性質は以下のように整理される。

まず超伝導発現に最も本質的な構造はCu-O<sub>2</sub>平面であり、同時に適当な量とチャージキャリアが必要であることがはっきりしてきた。図1にこのCuO<sub>2</sub>平面を中心とした基本的な構造を、Bi, Tl系の超伝導体を例として示してある。Cu-O<sub>2</sub>平面とはCuを中心とした酸素に囲まれた四辺形のユニットがその頂点の酸素を介して結合して作られた2次元平面のことであり、これが高温超伝導発現には最も大事な構造要因らしい。実際、Bednorz-Mullerによって発見されたランタン系(La, Ba)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>をはじめイットリウム系Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、ピスマス系(BiO)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub>、タリウム系(TlO)<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub>のどの物質もこの基本構造を持っている。この基本構造に基づいて図1をみるとCuO<sub>2</sub>

に整理される。

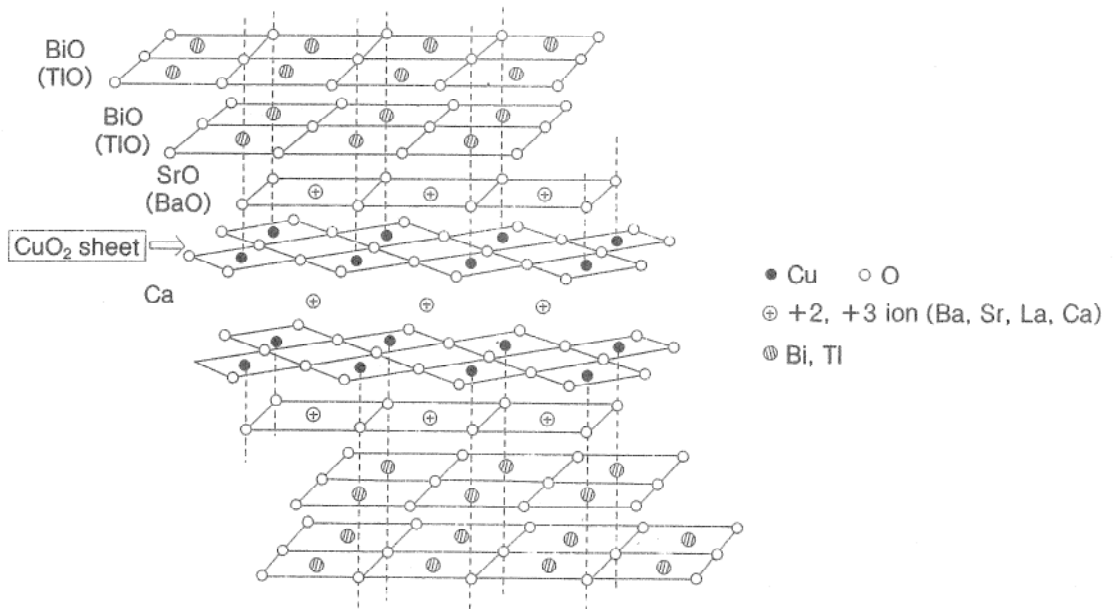


図1 銅を含む酸化物高温超伝導物質の基本構造。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>およびTl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>超伝導体を例として示してある。Cu-O<sub>2</sub>平面を中心にしてその上下に陽イオンと酸素の層がある。陽イオンが構造を安定化し酸素量との兼ね合いでチャージキャリアの量を調節している。

\*川合知二 (Tomoji KAWAI), 大阪大学産業科学研究所, 無機結晶材料研究室, 助教授, 理学博士, 超伝導材料, 表面光化学

平面以外の元素の役割がはっきりする。Cu-O<sub>2</sub>平面の上下にSr, Ba, La, Caなどの陽イオンと酸素があり、さらに物質によっては銅原子の直上直下に酸素イオンがあるかないかという区別がある。(平面, ピラミッド, 八面体ペロブスカイトユニットの区別) この酸素イオンは重要な役割を演じている。一つの役割は、そのマードルンゲポテンシャルによってCu-O<sub>2</sub>平面上の正負のキャリアを安定化することである。Cuの周りに負の酸素イオン数が多いほどCuの形式電荷はより正の値で安定化され、少ないほど(平面Cu-O<sub>2</sub>の場合) 負の電荷が安定化され易いと考えられている。実際、正のホール係数を持つ超伝導物質はピラミッド, 八面体構造に見られ、負の係数を持つ超伝導物質は平面Cu-O<sub>2</sub>構造をもつ(NdCe)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>などで知られている。Cuと直上にある酸素との距離は(図1参照)超伝導転移温度または超伝導そのものの発現に対して鍵を握っているらしい。

Ba, Sr, Ca, Yなどの陽イオンおよび更に離れた層を形作っているBi, Tlなどの陽イオンはその大きさや結合の性質により超伝導体の構造のフレームワークを造り、また酸素量との兼ね合いでCu-O<sub>2</sub>平面のチャージの量を定める役目を持っている。このイオンの種類の組み合わせを選ぶことにより先に述べた様なさまざまな構造を持った物質が作り出され、また電子や正孔の量を調節することができる。

この様にCu-O<sub>2</sub>平面から距離が離れるほど直接的な重要性は少なくなるが、しかしどの原子も物質を形作る、またはキャリアを注入するなどの役目を負っていることが判る。その意味で、これらの物質はすべての原子、イオンが役割を持っているような原子単位で機能の集積した“インテグレート材料”と呼ぶことができる。

興味あることに、これらの超伝導物質は岩塩、フルオライト、ペロブスカイト構造を層状に積み重ねていくことでできるような物質群であることが図1からもわかる。従って、これらのユニットスラブを組み合わせていろいろな物質を作ることができる。

## 2. どの様な要素が超伝導特性を決めているか?

ここで、どのような構造をつくるべきかの材料設計の指針が必要となる。超伝導発現のメカニズムに基づき材料設計する手があるが、残念ながら、高温超伝導がどのようなメカニズムで発現するかはまったく明らかでない。闇に包まれているというのが現状である。Cuの $d_{x^2-y^2}$ 軌道に局在するスピンの揺らぎを介してクーパ-ペアが形成されるとする理論、電荷の揺らぎを介しての形成理論をはじめとして、フォノンを介したBCSの考えに基づく理論も幅を利かせているのが現状である。このような現状では理論を参考にしながらも、それのみにたよって物質設計をするのは危険であろう。むしろいままで見いだされた高温超伝導物質の構造や物性を整理して、それに基づいてより高いT<sub>c</sub>を持つ物質の探索をするのも一つの方法である。

今までに調べられた構造や物性とT<sub>c</sub>との関係から、以下のような関係が見いだされている。まず第一にキャリアの数とT<sub>c</sub>の関係である。ホール伝導の場合Cuの形式電荷が+2.2—+2.3程度で超伝導がみられる。次に、Cu-O<sub>2</sub>層の数とT<sub>c</sub>との関係が知られている。その理由は理解されていないが層数が1, 2, 3層と増えるにしたがいT<sub>c</sub>は上昇しCu-O<sub>2</sub> 3層を持つTl-Ba-Ca-Cu-O系で125Kの最高のゼロ抵抗温度を示している。更にCu-O<sub>2</sub>層の数が増えるとT<sub>c</sub>は飽和するか下がる傾向にある。次に、Cu-O結合距離については必ずしもはっきりしない。同じBaを含むTl-Ba-Ca-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系の間では、Cu-Oの結合距離が短くなるにつれてT<sub>c</sub>が上がるような関係もだされているが、これは反結合軌道に入ったホールの量とT<sub>c</sub>の関係と見ることもできる。むしろ、Cu-O距離とT<sub>c</sub>の関係で興味あるのはデュポングループや計算によるより長いCu-O距離が望ましいのではないかという考えである。

この様に、Cu-O距離が長いそれとも短い方がよいのかはわからない。しかしながら、Cu-O距離が超伝導特性に大きく効いているのは確からしいし、又、実際、9配位のLa, Sr, Baのイオン半径のちがいで対応して臨界温度が異なっているのを見ると、このイオンを調節する

のは意味がありそうである。Ba よりも大きなイオンが良いのか、Ba と Sr の間の大きさのイオンが良いのかは実験できめられるであろう。問題は、Cu-O<sub>2</sub> 平面直上の 9 配位 2 価陽イオンの大きさを自由にかえられるかどうかである。Ba より大きい陽イオンで放射性でないものはアルカリ金属しかない。従って、1 価ではあるものの、アルカリ金属をこの場所に配位させる事はおもしろい。結局超伝導特性をコントロールするには、①Cu-O<sub>2</sub> 平面の数、②Cu-O<sub>2</sub> 面間の距離、③Cu-O の結合距離などの構造パラメータを調節した物質を作り出すことと、④この物質中に適当な量のキャリアを導入することである。

新物質が沢山見い出されればよいわけではなく上記のパラメータを系統的に調節した物質群を

を同時に共蒸着させている。この場合は、適当な組み合わせによって結局熱力学的に安定な層状構造が実現する。

しかし、これらの物質が本来 2 次元的な構造を持つ物質であり、そして、それぞれの層が、岩塩、フルオライト、ペロブスカイト層の組み合わせでできているのだから、はじめからこの組み合わせを選んで、各ユニットを層単位で積み上げていくのは、非常に有力な物質合成法になる。

この方法によれば、ある原子層を積み上げている途中で、別のイオンを挿入する事が可能になる。従って、バルクでは合成しにくい様な物質を、この積み上げ法で作上げる事も可能となる。

この方法で、探索されつつある物質群を Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導物質で見てみる。

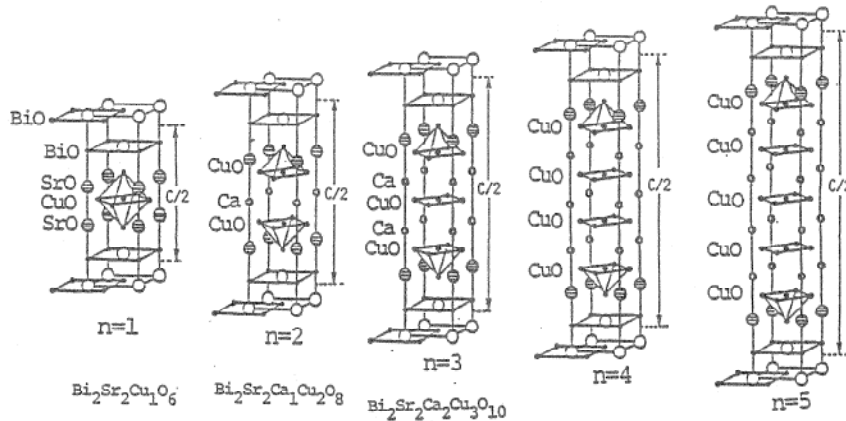


図2 Bi-Ca-Sr-Cu-O系超伝導体の結晶構造。Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層間にはさまれたCu-O<sub>2</sub>層の数によって性質が異なる。n=1:7K, n=2:80K, n=3:110Kの超伝導転移温度を持つ。Cu-O<sub>2</sub>層4, 5枚の物質はバルクでは存在しないが、本文で述べる積み上げ法で作成できる。

作り出すことがより高いT<sub>c</sub>をもつ物質の探索においても、メカニズムの解明においても重要と思われる。

### 3. 積みあげ法による物質の合成

この様なパラメータを調節した物質を合成していくには、その物質中にとり込まれるイオンの種類を選び、組み合わせていく事が必要となる。

Cuを含む酸化物超伝導物質は、図1に示した様に2次元的な層状構造を持っている。この様な物質を合成するのに通常は、粉末を混練して焼成する。薄膜などの場合には、各成分元素

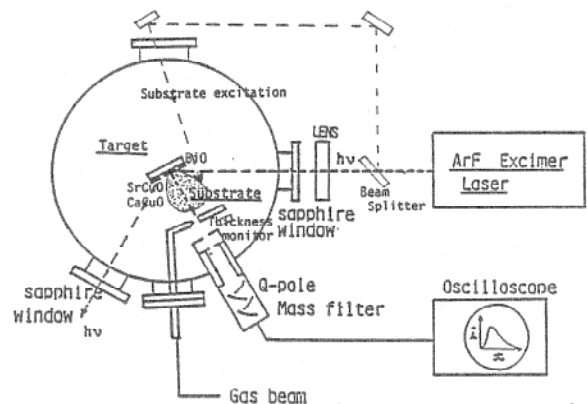


図3 レーザーアブレーションを利用した薄膜形成のための真空装置のブロック図。レーザー照射によって放出された化学種を対向する基板上に積み上げて物質合成をする。

Bi-Ca-Sr-Cu-O 超伝導体には図2に示すようにBi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>層に挟まれたCuO<sub>2</sub>層の数の違いによって7K, 80K, 110Kと超伝導転移温度の異なるいくつかの相がある。

レーザーデポジション法による薄膜形成の装置を図3に示す。中心に置かれた超伝導体ターゲットにパルスレーザーを集光して飛び出した化学種を対向する基板上に堆積して薄膜を形成する。Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-SrCuO-CaCuO-SrCuO-Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のサイクルで順次ターゲットを照射することにより図2に表わされたCuO<sub>2</sub>層1-3層の物質を作れるだけでなくCu-O<sub>2</sub>層4, 5層の物質を作成することもできる。この場合, 図3の中心位置でアブレーションを起させるターゲットとしてBi酸化物, SrCuO, CaCuOの3つを用意し, それぞれのターゲットで順次アブレーションをおこさせ対向する位置にある基板上にきわめて薄く堆積させていく。CaCuOからの堆積時間を変化させて4, 5層の作り分けをする。この様に人工的に積層していく方法でバルクでは存在しにくい物質がレーザーデポジション法で作成できるわけである。

この方法は新しい超伝導体を設計するための方法として今後非常に重要になると思われるためもう一つ例を示す。Bi系超伝導体にSrやCaよりもイオン半径の大きなBaを組み込ませ超伝導特性の制御を行う試みはいままでもされてきたが, おおきなBaを結晶構造中に取り込むことはできなかった。順々に積み上げる方法で図4(a)に示すようにBaをSrサイト及びCaサイトに選択的に組み込ませることができるようである。興味あるのは, それぞれのサイトへの選択的な組み込みによって超伝導特性がまったく異なってくることである。図4(b)に示すようにSrサイトに組み込ませると超伝導特性が悪くなり, Caサイトに組み込ませると超伝導特性は向上する。これは, Cu-O<sub>2</sub>平面間の距離を遠ざけ2次元性を増しているためとも考えられる。この様にレーザーアブレーションでバラバラに分解した化学種を基板上に順次積み上げていく方式で望む原子を望む位置にいれ超伝導特性をコントロールすることが可能であり, いわば“特別仕立ての超伝導体薄膜”を形成することができ

るため, この方法は今後重要になると思われる。

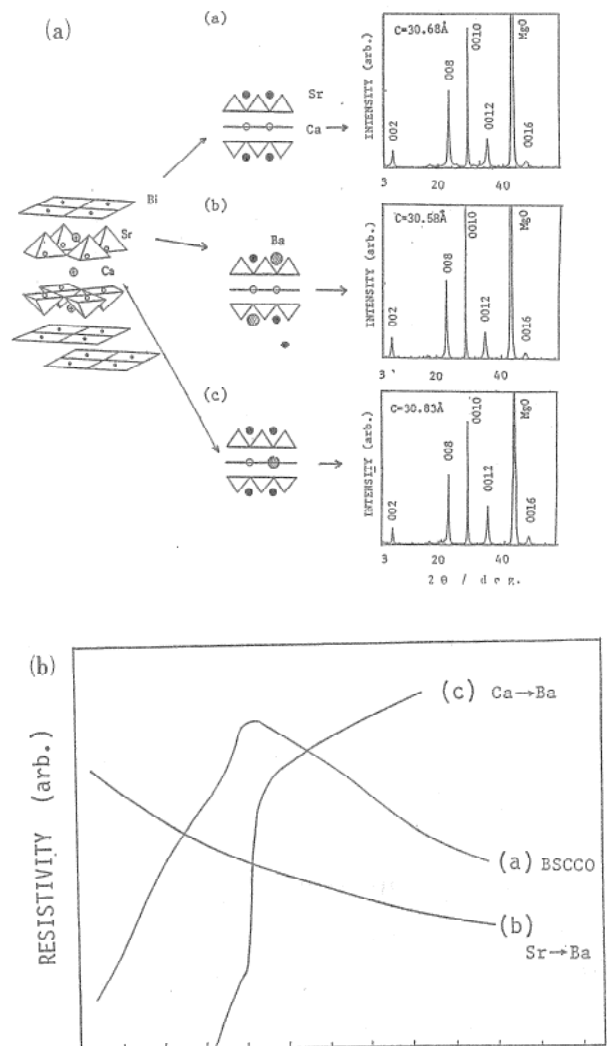


図4 レーザーアブレーションを利用した積み上げ法によってSr位置及びCa位置にBaを組み込んだ超伝導体のx線回析パターンと温度-抵抗曲線。BaがCa位置に入ると超伝導特性が向上する。

参考になる文献

- 1) レーザーアブレーション法による膜形成に関しては: Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1293, 2001(1988); 28, L412, L430, L823(1989) および Appl. Phys. Lett., 54, 1802(1989). など。
- 2) 探索と設計, 薄膜形成法などの一般的な総説としては: 固体物理, 24, 102, (1989), パリティ(Vol. 4, No. 1) 59 (1989), ニューセラミックス, (Vol. 1, No. 4) 43 (1988), 機能材料,(Vol. 9, No. 4) 43 (1989). などを参考にされたい。