

超伝導マルチコアプロジェクト研究 (新物質探索コア)

1 9 9 5

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第86号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 新物質探索コア構成員	4
1.4 新物質探索研究会	5
1.5 執筆分担	5
2. 超高压力下における超伝導体の合成 (その1)	6
2.1 はじめに	6
2.2 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の高压合成	7
2.3 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.95}\text{Sr}_{0.05})_{0.95}\text{CuO}_y$ の高压合成	9
2.4 $\text{M}_z(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_2$ の超伝導化失敗の原因の検討	10
2.5 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の高酸素圧合成	11
2.6 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高酸素圧合成	13
2.7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の高酸素圧合成	15
2.8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の高酸素圧合成の再検討	18
3. 超高压力下における超伝導体の合成 (その2)	23
3.1 はじめに	23
3.2 $(\text{Cu}, \text{C})-m(m+1)(n-1)n$ 系の高压合成	23
3.3 $(\text{Cu}, \text{S})-12(n-1)n$ 系の高压合成	26
3.4 $\text{M}-12(n-1)n$ ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) 系の高压合成	28
3.5 むすび	30
4. 三極型直流マグネトロンスパッター法による $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ 薄膜の合成	32
4.1 はじめに	32
4.2 実験方法	32
4.3 実験結果および考察	33
4.4 むすび	36
5. 荷電粒子応用特殊実験装置の開発及び応用に関する研究	38
5.1 はじめに	38
5.2 装置の概要	38

5.3 酸化物結晶に打ち込まれたイオンの化学状態	38
6. 他の遷移金属酸化物に関する研究ー $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ を中心として	43
6.1 はじめに	43
6.2 結晶構造	43
6.3 電気抵抗と熱電能	43
6.4 磁化曲線と磁化率	44
6.5 ホール効果	45
6.6 核磁気共鳴 (NMR)	46
7. 将来展望	48
8. 研究成果	49

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

超伝導材料研究マルチコアプロジェクト(第1期)は、酸化物高温超伝導体の発見を契機とした高温超伝導に関する研究の急展開を背景に、昭和63年より7年間に亘り、化学技術庁傘下の各研究機関の協力により実施された。本報告書は無機材質研究所の3つのコア、新物質探索、結晶成長、構造解析のうち、新物質探索コアの成果をまとめたものである。

新物質探索コアの研究目的は一言で言えば新しい超伝導体の探索である。我々は特に高圧・高酸素圧といった極端条件下での合成を重視するとともに、気相、液相を介した合成や、イオンビームによる超伝導体の改質等、広範囲の手法を用いて新構造、新組成の超伝導体の探索を実施してきた。

新物質探索コアの研究は、固相・高圧合成、気相・液相合成、荷電粒子応用合成の3つのユニット研究に細分化して行われた。固相・高圧合成ユニットでは通常の常圧反応を利用した合成に加えて、高圧反応を利用した物質探索を行った。またこのユニットでは、新超伝導相の探索以外に、未同定の超伝導物質の同定・単相化、不純物置換、酸素欠陥の導入、良質粉末試料の取得、探索の基礎となる超伝導体の結晶化学的解析等、広く合成に関わる研究を受け持ってきた。

気相・液相合成ユニットでは、気相、液相を介した超伝導体の合成手法の開発を念頭に、超急冷法による超伝導体厚膜の作成、スパッターリング法による超伝導体薄膜の作成等を行った。

荷電粒子応用合成ユニットでは、イオン打ち込みによる超伝導体の改質を目指して、荷電粒子応用特殊実験装置の開発と打ち込まれたイオンと母結晶の相互作用に関する基礎的検討を行った。

1.2 研究概要

1.2.1 固相・高圧合成

この分野では極めて広範な研究が行われており、その研究成果はほとんどの場合、既に論文、または解説記事の形で公表されている。巻末に示すようにその数は100報に達し、それらを逐一、詳述することは紙面の関係から不可能である。高圧合成に関する研究の一部は第2、3章で取り上げたが、以下では、本報告

書で割愛せざるを得なかったものについてその概要を述べる。より詳しくは発表論文を参照されたい。

(1) 1-2-3系超伝導体

BednorzとMüllerによる、La-Ba-Cu系の超伝導体の発見は大きな衝撃であったが、それにもまして、Wu, ChuらによるY-Ba-Cu系超伝導体の報告は世界中に超伝導フィーバーを言われる状態を引き起こした。この時点では、超伝導相の同定・単相化は行われていなかった。我々は相平衡の観点から研究を進め、早い段階でYBa₂Cu₃O_yの同定・単相化に成功した。又、良質な粉末試料、焼結体の合成を行い、得られた試料は結晶構造解析コアと共同で解析された。こうした共同研究が、光電子分光法による電子状態の解明、中性子リットベルト解析、電子顕微鏡観察等の初期の重要な成果に結び付いた。一方、YBa₂Cu₃O_yの酸素量が温度と酸素分圧によって大幅に変化することを明らかにし、酸素欠損の導入によって斜方晶から正方晶への転移が起こることを実験的に検証した。又、YBa₂Cu₃O_y系に、Co, Fe, Ni, ZnをドーブしT_cの変化を測定するとともに、Co, Feドーブに伴う斜方晶-正方晶転移に関する構造モデルを提案した。

これらはいずれもマルチコアプロジェクトが開始する前年の出来事であるが、ここで得られた成果がマルチコアプロジェクト研究のバックグラウンドとなり、その方向づけを行ったことには疑いがなく、プロジェクトの準備段階の研究と言うべきものである。プロジェクト開始とともに、上記の研究を発展させ、La-Ba-Cu系超伝導体の酸素欠損に関する研究、不純物をドーブしたYBa₂Cu₃O_yの酸素欠損に関する研究、岡山大学との共同によるFe, ZnをドーブしたYBa₂Cu₃O_yのEXAFSによる研究等を行い、酸素欠損がT_cに与える影響は系によって大きく変化し、Cu(1)-O面の酸素配置と密接な関係があることを明らかにした。

(2) Bi系超伝導体

金属材料技術研究所の前田らによるBi系超伝導体の発見はマルチコアプロジェクトの開始を飾る大きな成果であったが、ここでも初期の研究の最も重要な課題は、超伝導相の同定・単相化であった。我々は前田らによる新聞発表の直後に実験を開始し、約2週間後に低T_c相(80K相)の同定・単相化に成功した。又岡山

大学と共同で80K相のEXAFSを測定した。こうした研究に基づいて、組成として $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Cu}_2\text{O}_y$ を、構造として Bi_2O_2 層間に CuO_2 層と $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}$ 層がそれぞれ2枚及び3枚積み重なるモデルを提案したが、現在ではこれが基本的に正しいモデルであることがわかっていて。一方高 T_c 相(110K相)についても研究を継続し、その組成が $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_4\text{Cu}_3\text{O}_y$ であり、80K相に CuO_2 層と $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{O}$ 層を付け加えたものであることを提案した。この段階で、以前に発見されていた $T_c = 7\text{ K}$ の相を含めて、Bi系の超伝導相は Bi_2O_2 層間に CuO_2 層が1枚(7K相)、2枚(80K相)及び3枚(110K相)挿入されたものであることを提案した。これは現在では常識となっている。

Bi系超伝導体の大きな特徴は、 BiO 面の乱れに起因する特異な変調構造である。我々は変調構造解析の手法をもちいて、80K相の粉末X線回折図形の解析を行い、平均構造からは説明できないピークが不純物のものではなく変調によるものであることを明らかにした。この研究をもって、80K相の同定・単相化は基本的に終了したものと考えられる。又、こうした基礎的実験を背景にして、80K相の良質な粉末試料を大量に合成することに成功し、これが構造解析コアにおける80K相の精密変調構造解析へと発展した。

(3) T, T', T*系超伝導体

T, T', T*系は正方晶系に属する、最も単純な構造を有した超伝導相である。これらの T_c はいずれも30K前後とあまり高くないが、構造の単純さから基礎的な研究の対象としては最も重要な系であることはまちがいない。我々も基礎的研究の充実という観点からこれらの系に注目し研究を続けて来た。

T型(K_2NiF_4 型)に属する超伝導体は、BednorzとMüllerによる $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)であり、構造中の銅は八面体型6配位を取る。銅が4配位を取るT'型に属する代表的物質は Nd_2CuO_4 であり、Ceをドーブした $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ は電子をキャリアとする超伝導体である。一方T*型超伝導体は青山学院大学のグループによってNd-Ce-Sr-Cu系で初めて発見された。しかし、ここでも超伝導相の同定と単相化は緊急の課題として残されていた。我々はBi系の研究が一段落した後、この系に取り掛かり、Nd-Ce-Sr-Cu系内の超伝導相の組成が $(\text{Nd}_{0.64}\text{Ce}_{0.155}\text{Sr}_{0.205})_2\text{CuO}_4$ であり、固溶領域の幅が極めて狭いことを見出した。又その構造がT型とT'型構造を単位格子の半分ずつ交互に積み重ねたものであり、銅はピラミッド型5配位を取ることを提案した。その後青学大、結晶構

造解析コアと共同で中性子解析を行いこのモデルが正しいことを検証した。さらにこの系の T_c が酸素欠損の導入に極めて敏感であり、微量の酸素欠損が著しく超伝導を阻害することを明らかにした。

結晶化学の観点からするとT, T', T*の安定性にとって、最も支配的な因子は希土類イオンのイオン半径である。すなわち大きな希土類イオンはT型を好み、小さいイオンはT'を好む。もし大きな希土類と小さな希土類を共存させればT*型が安定になる可能性が強い。このような考察に基づいて、 $(\text{La}, \text{Ln}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$)で示される多くのT*型物質の合成に成功した。このうち $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ の系はそれぞれ $T_c = 19\text{ K}, 9\text{ K}$ で超伝導を示した。T'型超伝導相は現在のところ唯一のn型超伝導体であり、十倉らにより初めて発見された。我々もT*相の研究の過程でその端緒をつかみながら発見に結び付かなかったことは極めて残念である。この系で興味深いことは酸素欠損の導入が超伝導の発現にとって不可欠なことである。我々は熱天秤法を用いた研究により酸素欠損の精密な定量を行い、超伝導に必要な酸素欠損の濃度は極めて微量であり酸素4にたいして0.01程度であることを明らかにした。

T型物質 $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$)は最も精力的に研究されてきた超伝導相であるが、酸素欠損の研究はその濃度が極めて小さく実験的に難しいことから十分とは言えなかった。我々は熱天秤法を最大限に利用して酸素欠陥濃度の精密定量を行い、合わせて酸素欠損の T_c への影響を総合的に検討した。M=Srの系では、全てのSr濃度範囲にわたって酸素欠損は超伝導を阻害する。これは酸素欠損による乱れが主要な原因である。これに対してM=Baの系では、特異な酸素欠損の効果が明らかになった。 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ において、 $x=0.06$ 付近で T_c が大きな落込みを示す。この領域では低温で斜方晶から正方晶への転移が観測されることから、この移転が超伝導を阻害していると考えられている。一方興味深いことに、この領域で酸素欠損は超伝導に対して正の効果を与えるのである。すなわち微量の酸素欠陥の導入によって、 T_c も超伝導の体積分率も増大するのである。さらに低温相転移の転移温度は酸素欠損濃度に伴って上昇する。このことは低温相転移が超伝導を阻害するという従来の説に疑問を投げかけているように思える。

(4) 酸化物超伝導体の結晶化学に関する研究

酸化物超伝導相の結晶化学的特質を整理・分類しておくことは、新しい超伝導体を探索するためのアイデ

アを得る上で非常に役立つ。我々は超伝導相の構造が、大きなイオンを含む層 (a 層)と小さなイオンを含む (b 層の)積み重ねからできているとして理解できることを明らかにした。この結果全ての超伝導相は a 層の枚数 n と b 層の枚数 m を用いて、 (n, m) 型として分類が可能である。

物質探索を目指すものにとって、実験によらずに新物質の存在を予言することは長い間の夢である。その一つのアプローチが上記の結晶化学的解析であるが、最近注目されている計算機によるシュミレーションもある場合には有効である。我々は手始めとして不純物をドーピングした $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 系の $\text{Cu}(1)$ -O面のモンテ・カルロシュミレーションを行った。その結果、銅は4配位もしくは2配位を好み、銅サイトの不純物は6配位を好むという単純なモデルによって、斜方-正方転移等の実験事実がうまく説明できることを示した。

(5) KMnO_4 酸化による超伝導体の合成

La_2CuO_4 は最初の高温超伝導体 ($\text{La, Ba})_2\text{CuO}_4$ の母物質であるが、Baを添加しなくても、高酸素圧中で処理し過剰酸素を導入すると超伝導が発現することが知られている。我々は全く新たな手法によって過剰酸素を導入することに成功した。 KMnO_4 は代表的な酸化剤であるが、この KMnO_4 の水溶液中に La_2CuO_4 粉末を投入するだけで、酸化反応が進行し、 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ が合成できる。この物質は最高 T_c 、約40Kを与える。こうした化学的手法は今後の超伝導体の合成に重要な示唆を与えていると思われる。

(6) Pb-1212相の合成

超伝導体Pb-1212相、 $(\text{Pb, Cu})\text{Sr}_2(\text{Y, Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ 、と新化合物、 $\text{BiPbSr}_2(\text{Y, Ca})\text{Cu}_2\text{O}_8$ を発見した。後者は変調構造のないBi系化合物である。Pb-1212相の構造は c 軸方向に $(\text{Pb, Cu})\text{O}$ 、 SrO 、 CuO_2 、 (Y, Ca) 、 CuO_2 の各面が重なる層状構造をなす。PbOシートのCu置換量はおよそ30-40%程で、Yを置き代えるCaについては最大50%ほどと判明した。超伝導体を得るには、Caを多く、しかも酸素量がうまく調節されることが重要である。なお、Tl-1212と類似の構造を持つ、いわゆる1212型超伝導体は多数知られているが、それらの系統的探索のひとつのきっかけが、このPb-1212相の発見であった、と考えている。

(7) $\text{Ga}_2(\text{Sr, Nd})_4\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ の合成

新化合物 $\text{Ga}_2(\text{Sr, Nd})_4\text{Nd}_3\text{Cu}_4\text{O}_7$ を発見した。この単位格子はGa-1212とGa-1212の単位格子が互層したものに相当している。このタイプの銅化合物の最初のものは $\text{Ba}_2\text{Y}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ であるが、その後、少しず

つその数が増え、現在ではかなりの数に達しており、ひとつのグループ (complex layered cuprates) をなしている。特に多いのがC-1201やC-1212の単位格子を含む超伝導体である。

(8) Ruを含む新超伝導体の合成

新超伝導体 $\text{RuSr}_2(\text{Sm, Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ を発見した。 T_c は $\sim 20\text{K}$ 以上である。これはRuを含む最初の銅化合物超伝導体である。

(9) 高圧下におけるSr-Y-Cu-O系の検討

高圧下での新化合物 $\text{Sr}_6\text{Y}_3\text{Cu}_6\text{O}_{17}$ 及び $\text{Sr}_6\text{Cu}_8\text{O}_7$ を発見した。2 GPaでは1気圧下とは相違したいろいろな層状銅化合物が安定であることを示した。しかも酸素圧が相の安定にきわめて重要であることも示した。

(10) (Cu, Ce)-1222相の合成

新超伝導体 (Cu, Ce)-1222, $\text{Cu}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_7$ を発見した。1気圧で合成した新化合物 (Cu, Ce)-1222を高酸素圧下でアニールして、 T_c が $\sim 35\text{K}$ の超伝導体を得た。HRTEMの研究から、超伝導体ではCuOとCeO面が c 軸方向に秩序配列していることが判明している。CuO面の酸化によりホールが供給されたと考えられる。

(11) Cu-1222相の高圧合成

新超伝導体Cu-1222, $\text{CuSr}_2\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_7$ を2 GPaで合成した。 T_c は52Kである。(Cu, Ce)-1222の存在のために、この新超伝導体の合成には出発物質の選択が特に重要である。現在のところ、 $T_c = 52\text{K}$ は1222型構造での最高の T_c であるが、SrをBaに替えれば、もっと高い T_c となろう。

(12) $\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ 相の高酸素圧合成

$\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ は T_c が62Kの超伝導体であるが、十分に酸素圧を高くすると T_c が70Kになることを発見した。十分に酸素圧を高くするために、1) 炭素を除き、2) 反応時間を長くして、酸素の多い不純物化合物をできるだけ除くようにした。 KClO_3 を大量に添加して、非常に酸素圧を高くしないと、 $\text{Sr}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ の T_c は70Kにならない。これは、最高の T_c を与える CuO_2 シートにおけるホール濃度が、普通の超伝導体の場合 (~ 0.17) よりかなり高いためと推定される。

(13) Bi系新化合物の合成

新化合物 $\text{Bi}_2(\text{Bi, Sr, Ca})_6\text{Ca}(\text{Cu, C})_4\text{C}_2\text{O}_7$ および $(\text{Sr, Ca})_{10}\text{Cu}_{6+x}\text{C}_{4-x}\text{O}_{24}$ を合成した。これらはcomplex layered cupratesに関連して重要である。

(14) 炭酸塩型新伝導体の合成

新超伝導体 (Cu, C) $\text{Ba}_2(\text{Y, Ca})\text{Cu}_2\text{O}_7$ を2 GPaで合成した。十分に酸素圧を高くすると、Caなしの場合

合につき、BaサイトにYが固溶することが発見された。その後の研究によれば、この固溶の程度は酸素圧の増大に比例して増大する。

(15) 高酸素圧処理

高酸素圧処理にともなう新超伝導体の探索実験を行った。既知の銅化合物には構造を考慮すると超伝導体であっても良いのに非超伝導体であるものがある。これらを高酸素圧処理すると超伝導体になる可能性がある。実際は高酸素圧処理すると；1) 分解してしまう，2) 非超伝導体のままである，3) 超伝導体になる，の3ケースが認められた。3) については組成が多少変化する場合，相変態する場合，組成も相変態もしない場合が見られた。これらを第1図にまとめた。第1図を簡単に説明すると，例えば，酸素の多い(Cu,Ce)-1212相は高酸素圧下では不安定であり，(Cu,Ce)-1222などに分解してしまう。また，高酸素圧処理でも超伝導体にならない物質については，(Cu,C)Sr₂(Y,Sr)Cu₂O_zとSr₂YCu_{2.8}Cr_{0.2}O₇が発見された。これらは超伝導の起源に関連して重要である。すなわち，十分に酸化してCuO₂シートに十分なホールを供給したはずなのに，これらの物質はバルクの超伝導体にならない。おそらく一般の超伝導体と比べて，より多くのホールをCuO₂シートに供給しないと，超伝導にならないのであろう。

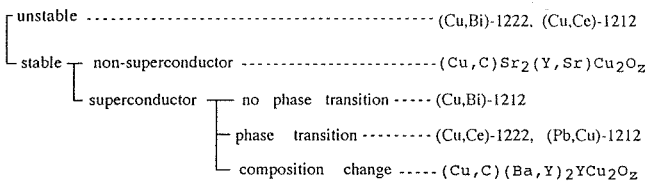


図1 高酸素圧処理にともなう銅化合物の変化とその分類区分

多くの銅化合物は高酸素圧処理により大きな変化が生じる。例えば，(Cu,Bi)-1212は高温高压高酸素圧下でも安定で，相変態もおこらないが，酸素量が増大し，新超伝導体になる。一方，(Pb,Cu)-1212では酸素量の増大により，PbとCuが(Pb,Cu)O面内で秩序化する。また，(Cu,Mo)-1212ではCuO₂面とCuO面との間でのMoの分配が温度に依存しており，これがT_cをコントロールする一つの因子となっている。注意すべきは，大気圧下での合成では，低温で長時間アニールするため，この効果が明確ではないことである。さらに，(Cu,C)Ba₂YCu₂O_zでは，酸素圧に依存して組成が変化することはすでにのべた通りである。高压下で組成変化する物質として，Ba₂Y₄

Cu₇O₁₅もあげられる。この物質は0.5GPa以上の高压では，～1 GPa，920℃付近でのみ安定であるが，銅の量は6.7程度であり，銅が欠損している。以上のように，酸素圧の増加に応じていろいろな現象が生じ，新超伝導体を含む多種多様な銅化合物が得られた。

1.2.2 液相・気相合成

液相，気相を介した超伝導体の合成としては，大別して2分野の研究が行われた。一つは，超急冷法を利用した，Y-123系，Bi-1212系の超伝導体厚膜の作成であり，密度が100%に近い厚膜の作成に成功した。これらの研究については，無機材質研究所研究報告書，55号及び75号に詳しい結果を与えてある。興味のある読者は参照されたい。

もう一つの分野は，スパッターリング法を用いたNd(Ce)系超伝導薄膜の作成に関する研究である。これは第4章に述べる。

1.2.3 荷電粒子応用合成

第1期プロジェクトでは，主として，高エネルギーのイオンビームを利用した，荷電粒子応用特殊実験装置の開発及びそれを用いて，注入イオンと母結晶の相互作用に関する基礎的な研究を行った。この詳細は5章で述べる。

1.2.4 関連する研究

銅以外の金属を主体とする酸化物伝導体の開発を念頭に，主としてバナシウムを含む系の物性測定を行った。これについては，第6章を充てる。

1.3 新物質的探索コア構成員

岡 井 敏 (昭63～平3年度)
 室 町 英 治 (昭63～平6年度)
 高 橋 紘一郎 (昭63～平6年度)
 内 田 吉 茂 (昭63～平6年度)
 羽 田 肇 (昭63～平6年度)
 菱 田 俊 一 (昭63～平6年度)
 小 野 晃 (平4～平6年度)
 雪 野 健 (昭63～平3年度)
 岡 村 富士夫 (昭63～平3年度)
 太 田 正 恒 (昭63～平3年度)
 木 島 剛 (昭63～平元年度)
 下 村 周 一 (昭63～平元年度)

1.4 新物質探索研究会

開催年月日	題 目
昭63年11月24日	タリウム系超伝導物質について
平元年 5月25日	高温超伝導体の作製
元年 8月 9日	高温超伝導体のNMR
元年11月14日	酸化物超伝導体に関する最近の話題
2年 6月27日	赤外反射スペクトルによる $\text{La}_2\text{NiO}_{4.50}$ の相転移の研究
4年 9月21日	酸化物超伝導体のコンピュータシミュレーション
4年11月27日	ブルックヘブンにおける最近の超伝導研究
4年12月16日	酸化物超伝導体の熱測定
5年 8月16日	シリカ系の熱化学的研究
5年11月 2日	電気化学的酸化による超伝導体の合成
6年 1月27日	YBCO超伝導体の構造及び熱化学
6年 3月24日	鉱物及び関連物質の高圧における熱力学的性質

1.5 執筆分担

第1章	室 町 英 治, 小 野 晃
第2章	岡 井 敏
第3章	室 町 英 治
第4章	高 橋 紘一郎
第5章	菱 田 俊 一, 羽 田 肇
第6章	内 田 吉 茂
第7章	室 町 英 治

2. 超高压力下における超伝導体の合成（その1）

2.1 はじめに

無機材質研究所で新物質探索コアに高压合成のユニットを設けたのは、BednorzとMüllerによる新超伝導物質発見以前から高压で新物質探索を試みていたためである。振り返ってその間の事情を述べると次のようになる。

旧時代には超伝導新物質探索も、1970年代に転移温度23KをもつA15型の Nb_3Ge が発見されて以降は停滞が続き、BCS理論からの上限温度の議論もあって、80年代には行き止まりの感じが抱かれていたのであった。しかしその中であって注目を集めていたのが $\text{BaBi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_3$ である。これは主流の金属化合物ではなく、ペロブスカイト型の酸化物である点が変わっており、酸化物としては転移温度が当時としては13Kと意外に高かったばかりでなく、キャリア数が少なく、しかもBiとPbの割合を変えてゆくと転移温度はキャリア数に平行に変化する。という面白い特徴をもっていた。これは何らかの方法でキャリアをもっと注入することによって、転移温度を高められるのではないかと希望を抱かせる。このメカニズムの研究も進んで、少ないキャリアによって13Kもの転移温度の超伝導を維持するものはペロブスカイト構造の格子振動のうちのブリーディング・モードであることも知られてきた。そこでキャリア数が多いペロブスカイト型化合物というのが新超伝導物質探索の処方箋として成立する。

ペロブスカイト型構造は稠密型の結晶構造であるから高压合成型といえる。事実高压ではじめて合成されたペロブスカイト型化合物はいくつかある。そこで合成法を高压下で行うのが有利であろう。次に多数のキャリア注入の一般的な方法として、酸化物よりも硫化物を探ることになった。これはOの2P軌道よりもSの3P軌道の方がエネルギー・レベルが浅いから、イオン結合より導通の良い共有結合を作り易いと思われたためである。しかし実際はといえば、新超伝導体合成はおろか、ペロブスカイト型磁化物を合成するのも容易ではなかった。

これがBednorz-Müllerの新超伝導酸化物出現時の無機材質研究所の状態であったから、新時代の開幕と共に高压合成を新超伝導体探索の一手段としたのは極く自然であった。とはいえすぐ新しいことが始められ

る状態にあったわけではない。常圧合成の進歩は目覚ましく、次々に合成された新物質を見ると、高压合成の入る余地はないようにも見える。最初に発見された酸化物超伝導体の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ にしても、Srの量を大幅に変えることによってホールのアンダードープからオーバードープまでカバーされ、高酸素圧注入の必要もなくなった。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ はよく知られているように（図1）、ペロブスカイト型とはいえ酸素位置での欠陥を伴って極めて“芸術的な”結晶構造をしており、これが果たして高压型であるか否か、疑問も持たれる。事実Yを稀土類元素で置き換えるなどということは常圧下で行われ、元素置換の残されている問題を高压で行ってみても、特に意味のある研究にはなりそうもなかった。そして常圧合成の問題を追いかけるのに追われていたのである。

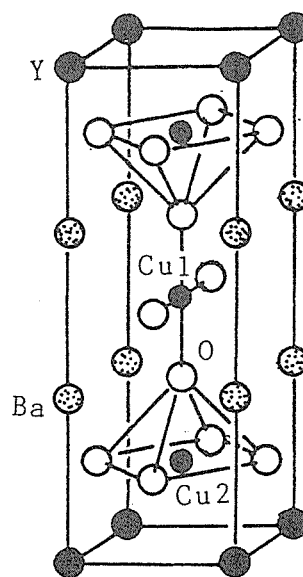


図1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の結晶構造

転機をもたらしたのは $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ ¹⁾の出現であった。この物質でCaをすべてSrで置きかえた SrCuO_2 は以前から知られており²⁾、その意味では特に目新しいわけではない。しかしこの $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ は全く結晶構造を異にしたペロブスカイト類縁構造なのである（図2）。ペロブスカイト型 ABO_3 ではAOと BO_2 とが交互に積重なるのに対し、 $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ では $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}$ のアルカリ土類金属面と CuO_2 面とが交互に積重な

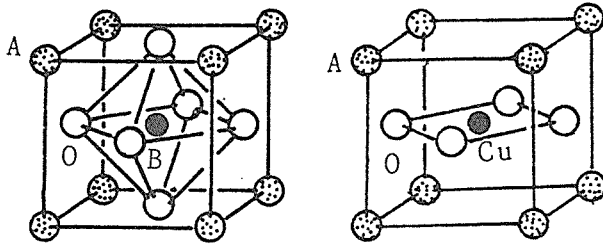


図2 ペロブスカイト構造 ABO_3 (左) と $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ の結晶構造 $ACuO_2$ (右)

ている。従ってAOのOが全欠陥した欠陥ペロスカイトである。そして奇妙に見えることはこの構造をとるのはCaとSrとが上記の組成比であるときに限られるという。もしその原因が Ca^{2+} と Sr^{2+} のイオン半径の問題などであるなら、高圧下で $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ の合成を行えば、 $x=0.14$ 以外でもこの構造が得られるのではないだろうか。

そこで x を0.14から僅かに離れた値にとって高压合成してみると、容易に $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ と同一構造が得られる。この予備試験は $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ で x の広い範囲で高压合成可能の予測を与えるだけでなく、一つの指針をも与えるものとなった。それは $YBa_2Cu_3O_7$ のような酸素欠陥型ペロブスカイト構造も通常のペロブスカイト構造と同様に高压合成型と考えてよいのではないか、ということである。以下この立場で実験を行うことになったが、今振り返ると $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ では大きな誤りを犯した。それはこの物質を母体とする超伝導物質はない、とした点である。1991年以降、同一高压装置を使うことができなくなって、追実験をする機会が失われたので、実験のどこに不備があったのか実証的にそれを示すことができなくなっている。それで残された記録からこれを検討する以外ないが、まずは当時行った実験並びに結論について述べ、その後で検討を行うことにする。

最初に高压合成の実験方法を記しておく。目新しい方法は少しもないが、すべて同一の方法を用いており、また後に使うことになった装置(ベルト型)との比較もあって、まとめて記しておく方が便利であろう。高压装置は六方押しのキュービック装置で、アンビル間に図3のように圧力媒体のタルク、パイロフィライト、発熱体のグラファイト、それに試料を入れた金チューブ(径 3ϕ)を組み込んで入れる。金チューブは溶封し、高酸素圧にするときには酸素発生剤としてAu箔で隔離した $KClO_3$ を同封する。温度は予め測定した電力・温度校正曲線により投入電力から求めた。なお

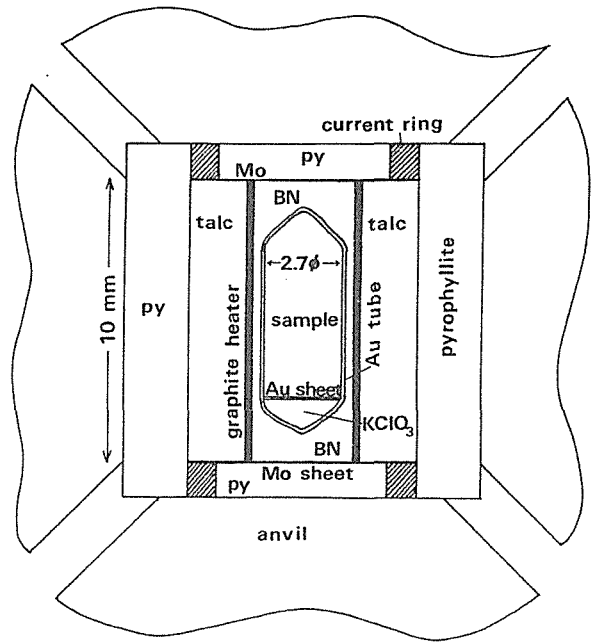


図3 キュービック・アンビルにおける試料の組立て

校正曲線の温度は圧力変化の少い6–30%RhPtのB型熱電対で求め、圧力補正は行っていない。温度範囲は $800^\circ \sim 1380^\circ C$ で合成時間は0.5–2時間。通常の発生圧力は6 GPaである。電力を切ったとき試料は急冷される。

2.2 $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ の高压合成

以下すべて、まず常圧合成した物質に高压処理をほどこすので、常圧合成して得られる出発物質のことから述べねばならない。今の場合 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 CuO の適量を混合し $820^\circ C$ で15時間仮焼、更に粉碎・攪拌後、圧粉体を作り、酸素気流中 $1008^\circ C$ で20時間の焼成を行う。 x が0.08から0.18の範囲で一相のペロブスカイト型構造(図2右側)が得られるが、単一相を得るには温度と雰囲気調整に注意が必要である。例えば $Ca_{0.86}Sr_{0.14}CuO_2$ の場合、酸素気流雰囲気であっても上記 $1008^\circ C$ から僅か外れて、 $1000^\circ C$ あるいは $1020^\circ C$ で処理すると、もう他相が混入する。また $1008^\circ C$ に温度を保っても、酸素雰囲気ではなく空気中で熱処理するとやはり一相が得られない。 x が0.4から1までは $SrCuO_2$ 型となる。

高压処理では6 GPa、30分で $0.2 \leq x \leq 1$ の範囲でペロブスカイト構造が得られる。粉末X線から求めた格子定数 a 、 c を図4に示す。ところでこの $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ は欠陥ペロブスカイト型の最初の高压合成であるから、高压合成の条件を少し詳しく調べることになった。まず酸素の役割であるが、封入管を金のチューブ

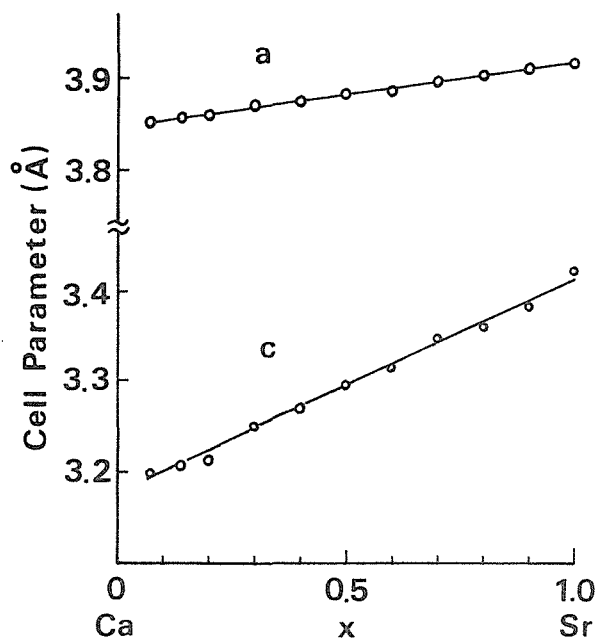


図4 ペロブスカイト型 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の6 GPaの格子定数の a , c の組成変化

から白金のチューブに代えると、 $x < 0.5$ に限ってペロブスカイトが生成される。 $x \geq 0.5$ では他相が混入するが、恐らく、常圧でも $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ が空气中でできず酸素雰囲気にして始めて一相となったのと同じ事情が起こっているものと思われる。つまりPtは高温高压中では O_2 と反応して PtO_2 を作るので、チューブ内は還元雰囲気になっているはずだからである。しかし $x \geq 0.5$ の試料の場合、金チューブの中に更に KClO_3 を同封するという処理をほどこしても、金チューブ単独以上の効果は得られなかった。

次に温度について述べる。 $x = 0.2$ では生成温度は800℃から1000℃以上の広い許容範囲であるが、 x が1に近づくにつれて下り、 $x = 1$ では最高温度は800℃付近になる。しかもこの条件でも完全な一相はできない。以上をまとめると図5のようになる。Takanoら³⁾によると最適処理温度は組成によらず1050℃とのことであるが、われわれの実験ではこれより低い温度の方がよいように見える。例えば SrCuO_2 で800℃、950℃、1050℃で処理したときの粉末X線回折線（特性X線は以下すべて $\text{CuK}\alpha$ である）の様子は図6に示すごとくであって、低い温度ほど好適であった。もっとも、700℃まで下げると SrCuO_2 構造から欠陥ペロブスカイト構造への転移は起こらない。

欠陥ペロブスカイト構造が高压型であることを示すために SrCuO_2 型と単位体積の比較を行っておく。この構造をとる常圧合成の $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ のエンドメンバーにおける格子定数は $x = 0.4$ で $a = 3.148 \text{ Å}$ 、 $b =$

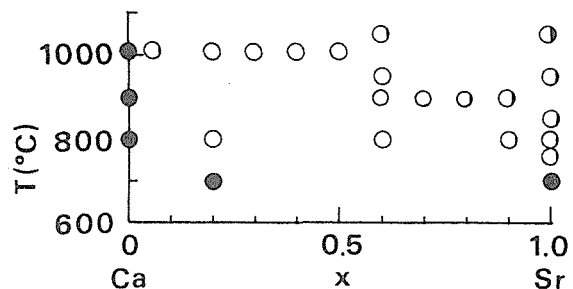


図5 酸素欠陥型ペロブスカイト $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の6 GPaにおける相図。丸の中の黒い部分は他相の割合。

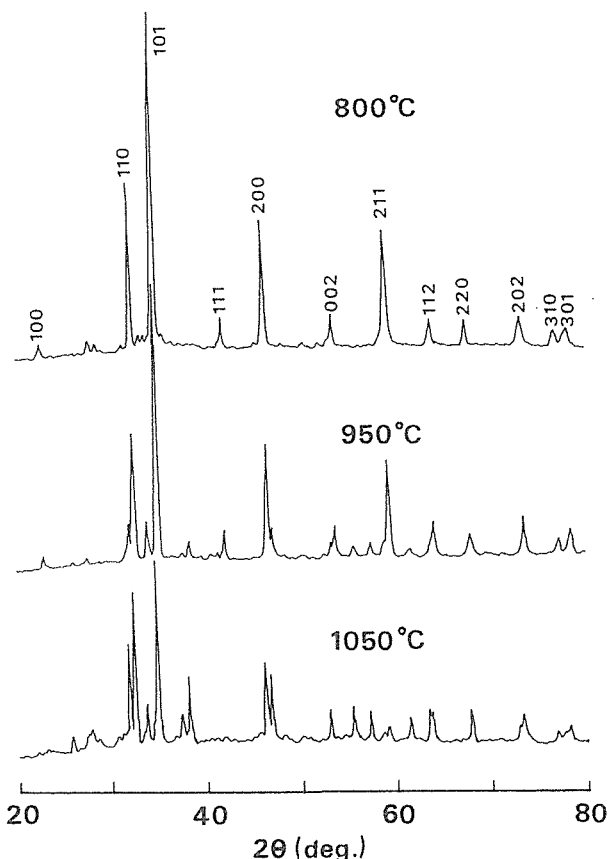


図6 高压処理後の SrCuO_2 の粉末X線回折線。処理条件は6 GPaで800℃、950℃、1050℃の3種類。

16.021 Å 、 $c = 3.848 \text{ Å}$ 、従って一化学式単位あたりの体積は 52.68 Å^3 となり、 $x = 1$ では $a = 3.566 \text{ Å}$ 、 $b = 1.6309 \text{ Å}$ 、 $c = 3.909 \text{ Å}$ 。単位体積は 56.83 Å^3 となる。一方欠陥ペロブスカイト型の単位体積は図4から 49.10 Å^3 ($x = 0.4$) と 52.37 Å^3 ($x = 1$) と求まる。従って $x = 0.4$ 、 $x = 1$ ではそれぞれ体積を6.8%、7.9%減少させているので欠陥ペロブスカイトが高压型であることが分かる。 $x = 0$ 近傍で欠陥ペロブスカイト構造ができないのは今のところ次のように考えている。 $x = 0$ で欠陥ペロブスカイト型の体積は図4から 47.0 Å^3 と推定される。一方常圧で存在する CaCu_2O_3 ⁴⁾と Ca_2Cu

$\text{O}_3^{2)}$ の平均体積は 48.46 \AA^3 であるから、もしペロブスカイト型に変わったとしてもたった3.0%の体積減にしかならず、エネルギーバリアも越しにくいのではないと思われる。

2.3 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の高压合成

$\text{Ca}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_2$ 自身は絶縁体であるが、それが注目されたのはもちろん、これを母体としてキャリアを注入して超伝導物質が作れるであろうと予想されたからであった。もしこれから超伝導体ができれば CuO_2 面とアルカリ土類金属面が交互に無限に続く極く簡単な構造になって理論のモデルを作るにも益するであろうと言われたし、また CuO_2 面が酸素を含む面を介することなしに、金属面とだけ交互に無限に続けば、 T_c も既存の値以上の高温をとるかもしれないという予想や期待などもあったのである。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ を陽イオンの骨格で見ると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同一である。また CuO_2 面が金属元素面にはさまれるという点では $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ は $\text{T}'\text{-Nd}_2\text{CuO}_4$ 型と同じである。そこで前者からはp型の超伝導が期待され、後者からはn型超伝導が期待される。キャリアを導入するには2価のアルカリ土類金属にかえて3価、1価金属をもってすればよい。またゼロ価に相等するものとして空孔 (\square) の導入が考えられる。以上のことから $\text{M}_z(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_y$ の高压合成を試みるようになった。ここにMとして選んだのは空孔 (\square), Na, K, Ag, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Yb, In, Pb, Biの14種類である。

$\text{M}_z(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_y$ の出発物質は CaCO_3 , SrCO_3 , CuO のほかMの酸化物又は炭酸塩を混合攪拌、熱処理して作る。熱処理条件は仮焼が 850°C , 10時間。焼成は酸素気流中 950°C で13時間である。仮焼と焼成との間にはもちろん粉砕、再攪拌、圧粉体作成の過程が入る。なお $\text{M}=\text{K}$, Na の場合はこれら金属の蒸発を防ぐために予め $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_y$ を作っておき、これに $z/2 \cdot \text{M}_2\text{CO}_3$ を加えよう手続きをとった。このときの熱処理条件は 800°C , 8時間である。また、 z はすべて0.05とした。

高压合成でMがどのくらい固溶体を作るかの傾向を見るために、最初全試料に 6 GPa, $825^\circ\text{C} \sim 920^\circ\text{C}$ の温度範囲で30分間の処理を行った。高压処理試料は通常通り常圧に取り出した後、粉末X線回折で調べるが、アルカリ土類金属元素をMで置換するのは非常に困難であることが判明した。5%の置換でも欠陥ペロブスカイト構造の一相のままと維持した例は皆無であった。

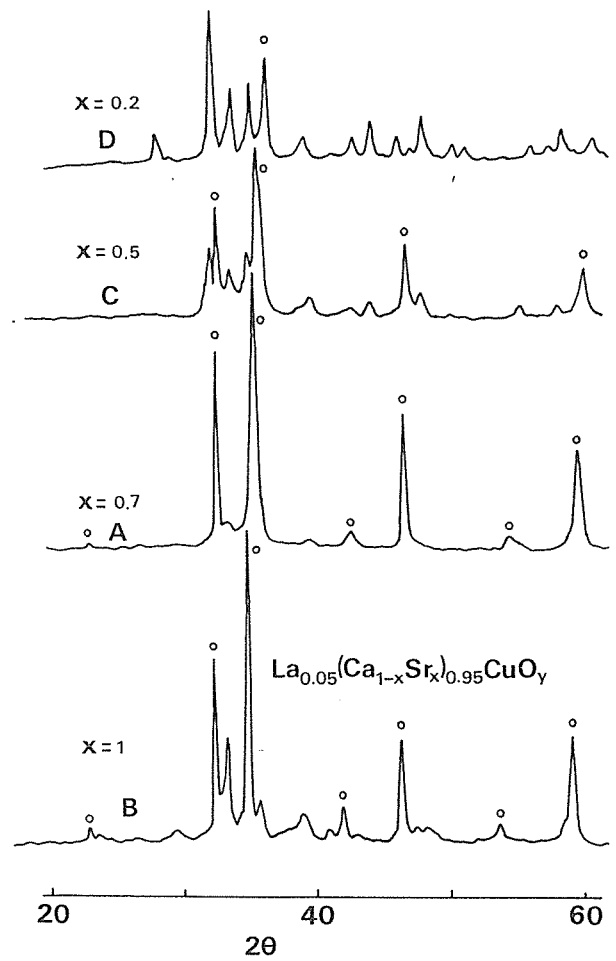


図7 高压合成の $\text{La}_{0.05}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.95}\text{CuO}_y$ のX線図 ($x=0.2, 0.5, 0.7, 1.0$)。A, B, C, Dは試料の質の目安。○印は $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の回折線。

表1 $\text{M}_{0.05}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.95}\text{CuO}_y$ の 6 GPa, $825^\circ\text{C} \sim 920^\circ\text{C}$, 30分の高压合成実験結果。A, B, C, Dは作成試料の質を表す。図7参照。Aも一相になっていないことに注意。 \square は空孔。

M	x=0.2	0.5	0.7	1.0
\square	A	B	A	A
Na	B	B	A	A
K	B	B	A	A
Ag		B	A	A
Sc			A	B
Y	D		A	A
La	D	C	A	B
Pr	D	B	A	A
Nd	D	D	A	A
Sm		B	A	
Yb		D	A	A
In			A	
Pb	B		B	
Bi	B		B	

しかしすべて混合相になっているとはいえ、他相の混じり具合には可成りの差がある。そこで多少恣意的であるがペロブスカイト相が含まれる度合に応じて、処理された試料の質をA, B, C, Dにランク分けすることにした。この格付けの差がどの程度のものであるかを示すために、図7に $\text{La}_{0.05}(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.95}\text{CuO}_y$ ($x=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$)の例を掲げておく。また14種類のMに対する一応の高圧処理の結果は表1にまとめた。 $x=0.7$ すなわ $\text{M}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の組成で最も一相の可能性が高いことが分かるであろう。

ここでランクAのものについて更に最適合成条件をさがって行った。圧力6PGaのままで温度、雰囲気、処理時間を変える。結局 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の一例においてのみペロブスカイト一相が得られた。このときの処理条件は、920℃、75分である。Ndで固溶体が作れるなら同じ3価のその隣接元素でも作れそうであるが、これは成功しなかった。M=Nd, Pr, Smに対するX線回折図を図8に示したが、Pr, Smの場合、欠陥ペロブスカイト以外の構造に由来する回折線が見られる。またNdの場合でも $z=0.07$ とするともう一相ではなくなる。

$\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の格子定数は $a=3.904\text{\AA}$, $c=3.345\text{\AA}$ と求められた。それに対応する $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ では $a=3.898\text{\AA}$, $c=3.346\text{\AA}$ となっているがこの差は誤差の範囲内であろう。酸素量 O_y は精度の関係から分析できなかった。電気抵抗の測定から $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ は $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ より伝導性はよくなっていることが分かるが温度特性は半導体であるに過ぎない

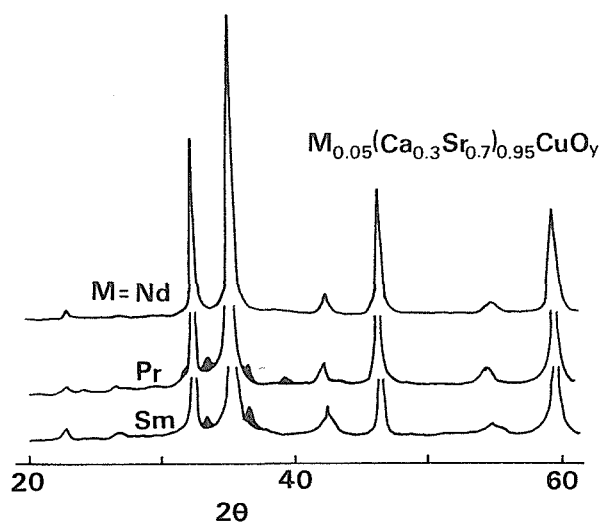


図8 $\text{M}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ のX線図 (M=Nd, Pr, Sm)。黒線は欠陥ペロブスカイト以外の構造による回折線。

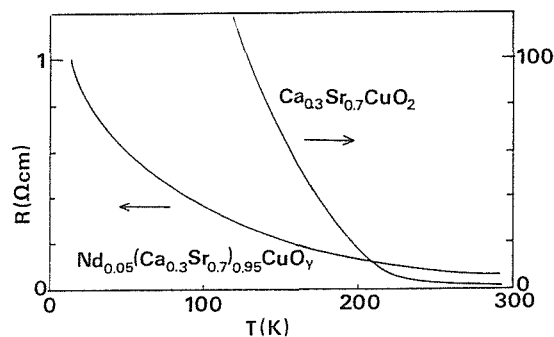


図9 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ と $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ の電気抵抗の温度変化

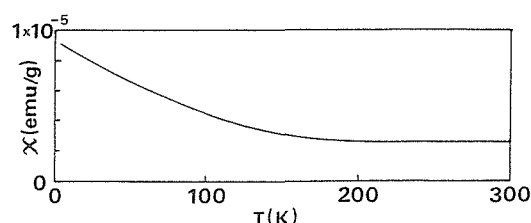


図10 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の帯磁率の温度変化。

い(図9)。また磁気特性にも何等際立った性質は現れなかった(図10)。このようにして無限 CuO_2 層の超伝導体を作る試みは成功しなかったが、この実験が不十分であったことが後に判明した。それについては次に述べる。

2.4 $\text{M}_z(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_2$ の超伝導化失敗の原因の検討

上記の実験から2年経って $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ の超伝導が発表され⁵⁾、その翌年には $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-y}\text{CuO}_2$ も超伝導になった⁶⁾。更にその後 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$)も超伝導になった⁷⁾。それぞれの合成条件をあげると次の如くである。

$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ の x は、0.05~0.16で、2.5GPaで約1000℃、0.5hの処理を行う。 $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-y}\text{CuO}_2$ の y は0.1、6GPaで1000℃、0.5hの条件であり、 KClO_4 を使用している。また最後の $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ の x は0.15までで、3GPa、900℃、0.5hとなっている。これらはすべて2.3に述べたのと同じか近い条件である。超伝導を見つけたのと、それができなかったことの違いがどこにあったのであろうか。

まずNdを添加させた場合、2.3でも超伝導を見つける可能性があることが後で判明した。 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の電気抵抗の温度変化として図9を示したが、その原因は図11である。 $T=14\text{K}$ から抵抗がゼロに向っているので超伝導の開始かと思われたが、2KまでのSQUIDによる帯磁率測定ではさしたる異常

も見られず、接触による見かけの抵抗消失と判断したのであった。SQUIDの測定を細かく温度変化しなかったこと、再実験をしなかったことが失敗の原因であろう。なお $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ ⁵⁾の結果によれば、2.3と同じ $x=0.05$ は超伝導が起こり始めるか否かの境目のようで、 $x=0.14$ では体積分率も大きく、 $T_c=40\text{K}$ である。またこの $x=0.14$ の試料は一相でなく、図8のPr, Sm試料に見られる $2\theta \sim 33^\circ$ の他相回折線が現れているが、 $x=0.14$ もの多量のNdにしては弱いというべ

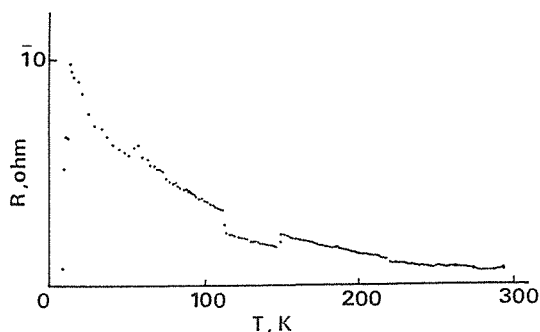


図11 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の電気抵抗の温度変化(原図)。

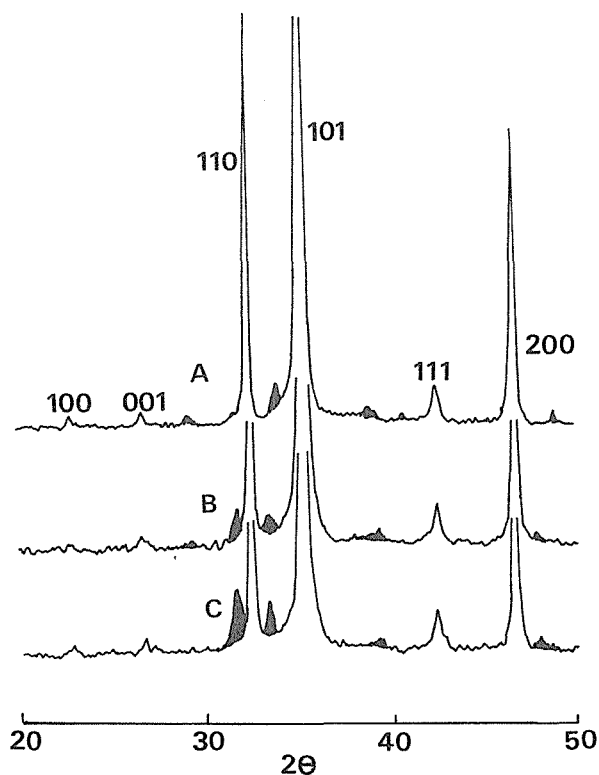


図12 X線回折線。

A: $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$

B: $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ (KClO_3 不使用)

C: $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ (KClO_3 同封)

何れも 6 GPa, $920^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$

きであろう。

マシンタイムの関係もあって2.3の $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ のSQUID測定は行なわなかった。高圧処理(6 GPa, $920^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$)した試料3個、すなわち $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ 及び $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ に KClO_3 を同封したものとしなかったもの計3個のX線回折線図(図12)を見比べて、一番良さそうな $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ (図12のA)のみの電気抵抗-温度曲線を求めたが(図9)、物理的意味合いを考えれば当然高酸素圧処理した $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の帯磁率を測定すべきであった。それをしなかったのはX線回折線、図12の不純物相にひっかかったためとしか言いようがない。

$\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_2$ ⁵⁾のX線回折線図については既に述べたが、超伝導が報告された $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-y}\text{CuO}_2$ ($T_c=110\text{K}$)⁶⁾でも $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($T_c=44\text{K}$)⁷⁾でも、X線回折線に不純物相は現れている。しかしその強度は空孔や置換元素の量から考えると、その割には強くない。となると合成方法でわれわれとの間に差が現れたとなろうが、最も直接比較し易いのは上記3系列のうち $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{1-y}\text{CuO}_2$ である。合成方法の違いは文献6では $1000^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ 、われわれの場合は $920^\circ\text{C} \times 0.5\text{h}$ で、この 920°C というのは種々試みた末、行きついた温度であった。この二つの温度差に焦点をしばってキュービックアンビルで再検討の実験をすることが必要であろうが、'91年3月をもってこの装置の使用は許されなくなった。

2.5 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の高酸素圧合成

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$)(図13)は超伝導候補と目されているが、長く超伝導体にならなかった。例えばTamegaiら⁸⁾は $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6+y}$ を合成し、その試料には1個のCu原子あたり0.3個のホールがあることを同定したが、これも低温まで常伝導体のままであった、と述べている。図13の $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ を図式的に書くと、同じ図の右側のようになる。図で(La, A), (A, La)と記してあるのは、その面にLaとAとを共に含むが、元素の量比が記号の順序になっているとの意味である。構造はCu-Oのピラミッドが互いに向き合って(A, La)面をはさむ形になっている。Cu-Oのピラミッドは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (図1)以来、超伝導に都合のよい構造と考えられているが、もし(A, La)面にOが持ち込まれるとCu-Oのピラミッドはピラミッドでなくなる。Tamegaiらの $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{O}_{6+y}$ ではこの点どうだろうか。彼等の陽イオン組成 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2$ で陽イオンが通常の

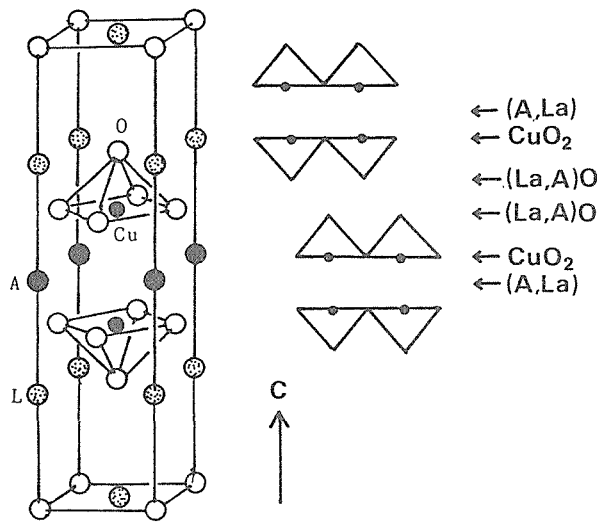
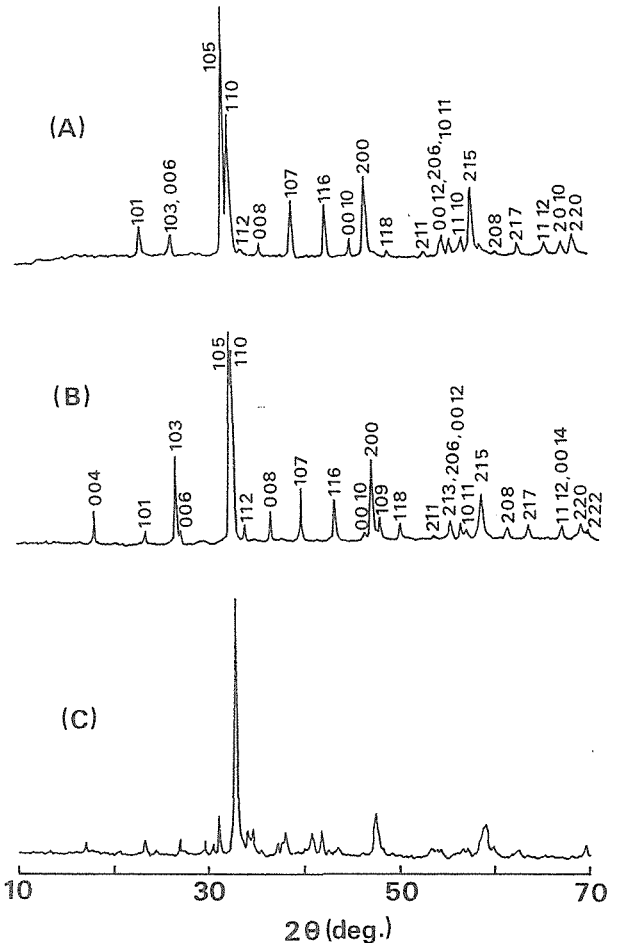


図13 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr) (図の左) とその図式表示 (図の右)。横
向の矢印はc軸に垂直な面。カッコ (La , A),
(A , La) は共にLaとA元素を含むが、元素の
量比が記号の順序になっていることを示す。

価数をもったままであるとすれば組成は $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{5.95}$ となるはずであり、Oの空孔0.05個は(La , A)O面に生ずるであろう。これに対しCu 1個に0.3個のホールが入る組成は $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6.25}$ となるが、余分のOの0.3個(=6.25-5.95)は(La , A)O面のO空孔には収まり切らず、(A , La)面に入るほかない。そこでピラミッドはCu-Oの正八面体になり、超伝導体になりにくくなるのではないかと。これを防ぐためには(La , A)O面にOの空孔を多く作っておくこと、すなわち $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ でAの量を増やせばよいのではないかと。以上の考察から $\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の組成で高酸素圧合成することにした。この物質が常圧で $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造を持つとすれば(La , A)O面に0.15個のO空孔を持つはずである。

$\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 組成の出発物質と既知の $\text{La}_{1.9}\text{A}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$ との原料は何れも La_2O_3 , ACO_3 , CuO で、仮焼は空气中900°Cで20時間、焼成は $\text{A}=\text{Ca}$ の場合1030°C, $\text{A}=\text{Sr}$ の場合1060°C, 何れも酸素気流中50時間の熱処理を行う。X線回折線の観測では $\text{La}_{1.9}\text{A}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$ は $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型の一相と認められたが、 $\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ には少量の他相の混在が認められた。

最初の考察に述べたようにこの物質の高圧合成には酸素量が問題になるので、出発物質に対する酸化剤 KClO_3 の割合は定量的に変化させることにした。出発物質はつねに80mgとし、 KClO_3 は1mgから8mgまで1mgのステップで増やしてゆく。高圧は6 GPa。適当な合成条件は温度1050°C, 処理時間1時間である。



消失し、4 mg KClO_3 でX線的には最もよい結果を与える (図14(B))。このようにして得られた $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造の格子定数は表2にまとめておいた。なお付記すると $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 試料で KClO_3 の量が6 mgに達すると結晶構造が変る (図14(C))。X線回折線の $(h, k, 0)$ の位置はそれ以前のものと変っていないので、主骨格の CuO_2 面はそのまま保たれているのではないかと考えられるが、単相ではない。

高酸素圧合成の $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ は低温で超伝導体となる。測定はSQUIDによる直流帯磁率法で70 Oeの磁場下、冷却過程で反磁性を観測した (図15)。 KClO_3 1 mgを用いた試料では25 Kあたりが転移温度であるが、4 ~ 5 mgを用いた場合 T_c は70 Kになる。但し体積分率は非常に小さく、せいぜい0.5%程度である。この

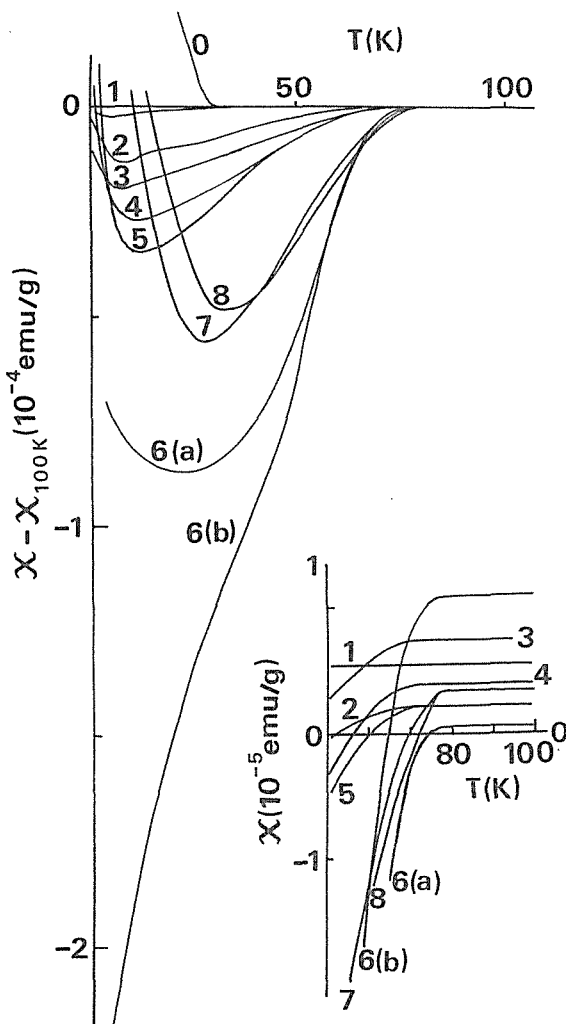


図15 高酸素圧処理の $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ における直流帯磁率の温度変化。磁場は70 Oeで磁場下冷却。図の数字は試料80 mgに対し同封した KClO_3 の量で単位はmg。6 mgの場合は2例が載せてある。また挿入図は T_c 付近の拡大図。

組成で KClO_3 が6 mg以上のものは T_c が75 Kと上昇する。超伝導体積分率は1 ~ 2%であろう。この $T_c = 75 \text{ K}$ というのは図14(C)の構造に対応し、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造のものではないと思われる。 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ は4.2 Kまで超伝導を起こさなかった (図16)。最初に述べたように、これはOが (A, La) 面に入ってしまうからではないかと思われる。Caに比べてSrはイオン半径が大きいので (A, La) 面が広がって (La, A) O面にOの空孔がある場合でも (A, La) 面にOが入り易くなるのであろう^{8, 9)}。

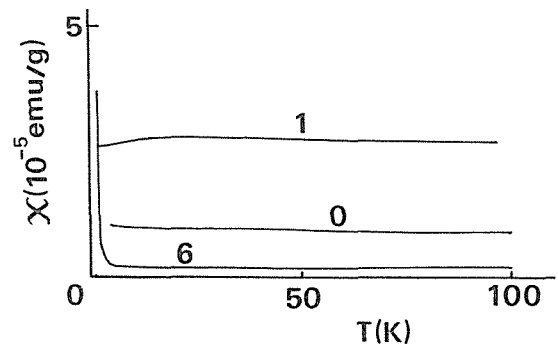


図16 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の帯磁率温度曲線。図の数字は試料80 mgに対する KClO_3 の量 (mg)。

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型ではCava¹⁰⁾ らが $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$ の超伝導体を作っている。この T_c は60 Kとやや低いが超伝導体積分率は20%と遥かに大きい。この差が何に由来するかなど、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型で調べることは色々残っている。

2.6 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高酸素圧合成

“欠陥プロブスカイトも高压型である” との方針のもとに次に行った研究は $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高压合成である。 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は高温超伝導体研究の初期にすでにOno¹¹⁾ が固溶体 $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の径路で合成を目ざした物質であった。常圧合成での彼等の研究結果によると、ペロブスカイトの“1-2-3”構造が一相で作られるのは $x < 0.6$ の範囲であり、 T_c は92 K ($x = 0$) から80 K ($x = 0.6$) まで単調に下降している。

出発物質の作成は Y_2O_3 , SrCO_3 , CuO の1 Y, 2 Sr, 3 Cu組成の原料から出発する。仮焼は空气中で900℃, 2時間。焼成も全く同様とする。生成物はもちろん多相である。

高压合成は出発物質75 mgを KClO_3 と共に金チューブに溶封して6 GPaで行ったが、直ちにこの圧力では不十分なことが判明した。しかし圧力以外の条件、すなわち反応温度、反応時間、 KClO_3 の量等の最適

値は6 GPaの常用圧力で求めておくことにした。

試みた温度1270℃, 1320℃, 1370℃のうち1320℃が最もよい。反応時間は0.5h, 2hより1hがよい。以上の温度と時間でKClO₃の量を3 mgから9 mgまで変えてX線回折線を見ると6 mgのところが最適であるのが分かる。

このほかYとSrの組成化も変えてみた。それはイオン半径の近いLa³⁺とBa²⁺ではLa_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_yが0 ≤ x ≤ 0.5の範囲で一相を作るので、同じくイオン半径の近いY³⁺とSr²⁺とでも同様なことが起こるかも知れないと思われたからである。しかしY_{1+x}Sr_{2-x}Cu₃O_y (-0.2 ≤ x ≤ 0.2) ではx ≠ 0に対応して多相の度合は増すばかりであった。

以上の予備実験を経て圧力を7 GPaに上げたのだが、6 GPaでの条件は多少修正しなければならないことが判明した。温度は1330℃, 1380℃, 1410℃のうちで1380℃が最もよい。結局7 GPa, 1380℃, 1時間, それに「75mgの試料に6 mgのKClO₃」の条件で行った。KClO₃の量6 mgが最上か否かはアンビルが破壊したので確かめられなかった。7 GPa, 6 GPaで処理した試料のX線回折線を図17に示すが、この図から6 GPaの圧力が足りないことが分かるであろう。YSr₂Cu₃O_yの格子定数はa = 3.7949 Å, c = 11.4102 Åであった。この値とOnoらの外挿値とは一致しない。

YSr₂Cu₃O_yの低温特性は4端子法による電気抵抗(図18), 70Oeの磁場でのSQUIDによる直流帯磁率(磁場冷却法)(図19)の二つの方法で調べた。X線測定から6 GPaでの処理が不満足であることが分かったが、同様なことは帯磁率, 電気抵抗測定でも見られる。6 GPaの試料から(A), (B)の2部分をとって測定したが、特性がこの二つで異なっているのみならず、電気的・磁場的性質が互いに首尾一貫したものになっ

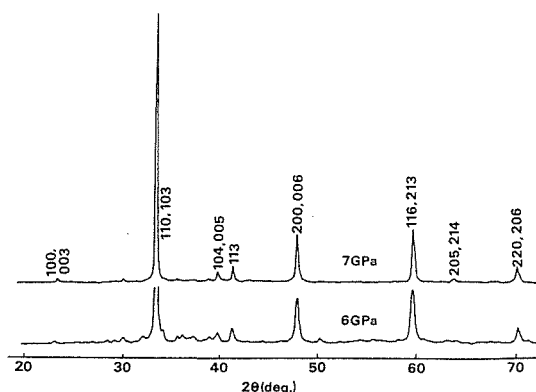


図17 7 GPaと6 GPaの高酸素圧処理をして合成されたYSr₂Cu₃O_yのX線回折線図。

ていない。7 GPaの試料では電気的・磁氣的両特性から転移開始温度が60Kと決められる。しかしこの値は格子定数での結果と同じく、Y(Ba_{1-x}Sr_x)₂Cu₃O_yのT_cの外挿値と一致しない。そこで高酸素合成のYSr₂Cu₃O_yは常圧合成のYBa₂Cu₃O_yから単にBaをSrに替えていったものとは違っているのではないか、と

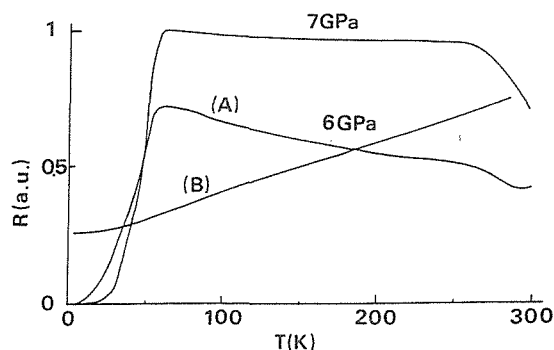


図18 7 GPaと6 GPaで高酸素圧合成されたYSr₂Cu₃O_yの電気抵抗温度特性。(A), (B)は6 GPa試料の同一サンプルの二部分。図19に対応。

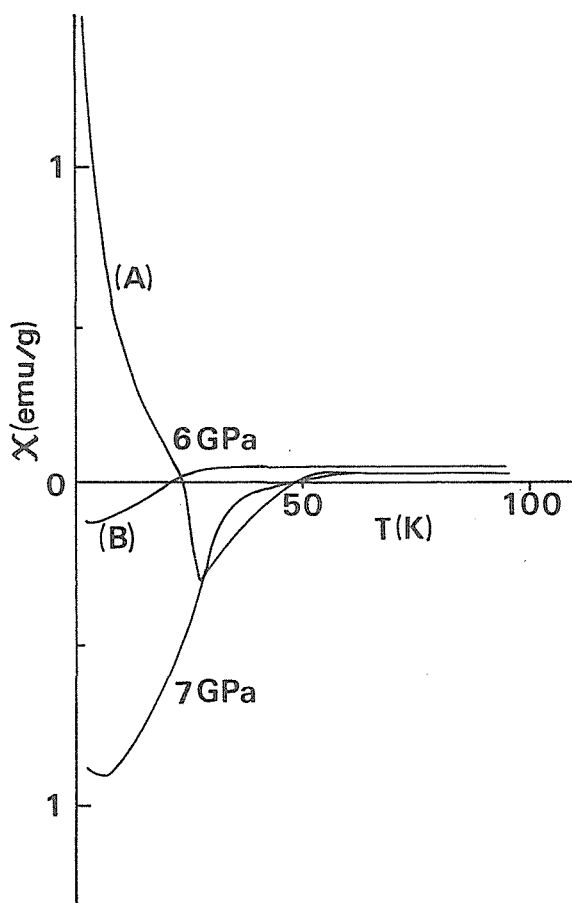


図19 7 GPaと6 GPaで高酸素圧合成されたYSr₂Cu₃O_yの帯磁率温度特性。(A), (B)は6 GPa試料の同一サンプルの二部分。図18に対応。

思われるようになってきた。

最後に $\text{YSr}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ の高酸素合成が成功しなかったことを述べておく。Y-Ba-Cu-O系では81Kの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ が高酸素圧合成されているので¹²⁾、Y-Sr-Cu-O系でも同様に合成できであろうと考えるのは自然である。しかし $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ は実は高压型ではない。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + \text{CuO}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ の体積を比べてみれば分かる。前者は $V_0(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y)^{13)} = 174.09 \text{ \AA}^3$ と $V_0(\text{CuO})^{14)} = 19.98 \text{ \AA}^3$ の和の 194.07 \AA^3 であり、後者は $V_0(\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y)^{12)} = 202.53 \text{ \AA}^3$ であるから $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ は高压下では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ とCuOとに分解するはずである。 $\text{YSr}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 組成を KClO_3 と共に金チューブに溶封し、2, 4, 5 GPaで熱処理したが、圧力と共に“1-2-3”構造が増加するのみで“1-2-4”構造は得られなかった。

2.7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の高酸素圧合成

(以下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ とも $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ とも不統一な書き方をするが、混乱はないであろう)。

$\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高酸素圧合成で判明したことは、この超伝導体は結晶構造的には正方晶だという点である。これに対して常圧合成の場合、“1-2-3”型超伝導体は斜方晶であり、“1-2-3”型正方晶のほうは常伝導体であって酸素欠陥も多く含む等のことが分かっている。従ってこの不一致究明のため $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ はもっと詳しく調べる必要がある。しかし $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 合成のためには7 GPaの高压を要し、これはわれわれの高压装置の常用圧力を超える。それなら1気圧で合成できる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に高酸素圧処理をほどこせばよいではないか。こうして本項の研究は始まった。

出発物質の常圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ については既によく知られているが、念のために書いておくと、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO を1 Y : 2 Ba : 3 Cuの比にとり、最後は酸素気流中で930℃から炉冷して作成する。格子定数は $a = 3.8845 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.8238 \text{ \AA}$ 、 $c = 11.6800 \text{ \AA}$ であった。また超伝導転移の開始温度は92Kである。

高酸素圧処理は出発物質110mgに対し KClO_3 を1~12mg同封して行われた。処理条件は6 GPa、1050℃~1150℃、1時間である。処理後回収した試料でまずX線測定を行うと予想通り、斜方晶→正方晶の変化が起こっていた。次に試料のうち量の多いいくつかを選んで酸素分析を行った。装置はLECO、TC-136で、不活性ガス、溶融、赤外吸収法である。常圧合成の斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の酸素量 y を求めてみると $y = 6.99 \pm 0.07$ 、 6.90 ± 0.05 と妥当な値が得られたが、これら誤差

Δy は±0.1程度と推測される。分析を行わなかった試料の y が必要になったときは KClO_3 の仕込み量から内挿することにした。

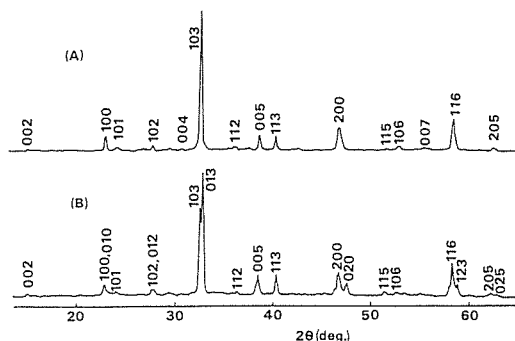


図20 高酸素圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ (A)と通常合成YBCO(B)のX線回折線図。

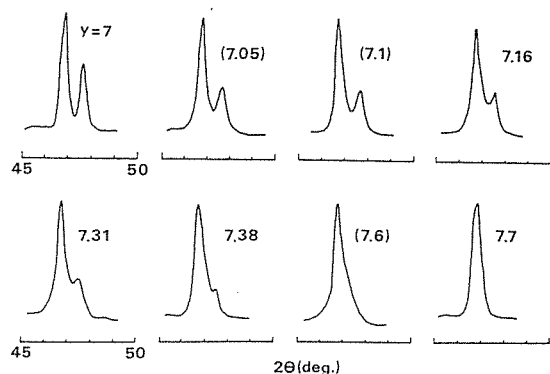


図21 斜方晶の(200)、(020)回折線の正方晶(200)への移行。 y は酸素数。カッコ内の y は内挿値。

さてこのようにして高酸素圧処理した試料の結晶構造は y の関数として見てゆくことができるが、まずX線回折線が全体としてどのように変ったかを図20に示す。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ と分析されたものについての図であるが、常圧合成のものに比べて、斜方晶→正方晶の変化が起こっているのが見られよう。この変化を更に詳細に示すために、この構造変化がX線回折線図に最も明瞭に現れる $2\theta = 47^\circ$ 付近の(200)、(020)→(200)の様子を y の変化と共に見ると図21のようになる。 y の最高値は7.7までであって、 KClO_3 の量を9 mg以上にすると明らかに“1-2-3”構造一相ではなくなる。格子定数 a 、 b 、 c が y と共にどのように変化するか常圧の $y < 7$ の場合¹⁵⁾も含めて全貌を概観する方が便利であろうから、 y を6~7.7にわたって一枚の図にまとめると図22のようになる。この図は結晶構造変化を図1のCu-O鎖面内のOの増減として考えると理解し易い。すなわち $y = 6$ のときはこの面にはOが何もないからCu-Oの鎖を作らず、 a 方向、 b 方向

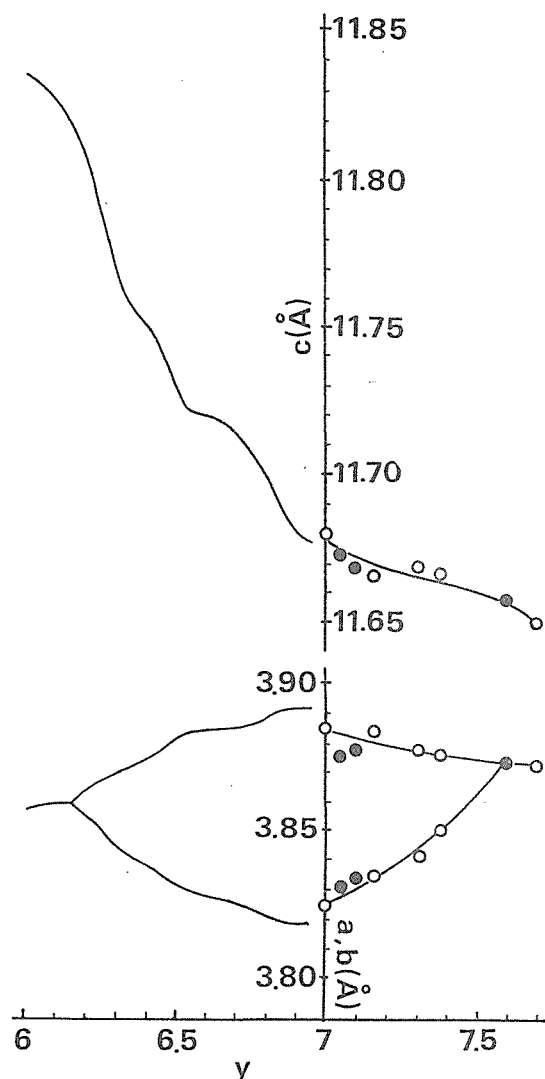


図22 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子定数変化。 $y < 7$ は文献15から転載。 $y \geq 7$ の白丸は分析値。黒丸は内挿値。

の区別もつかないので正方晶である。 $y = 7$ でCu-O鎖が完成する(図1)とき a 方向、 b 方向の区別は最も際立っており、斜方晶である。しかし $y > 7$ となると、Oがこの面のO空孔を埋めて新たな CuO_2 面に変化し始めて、 a 方向、 b 方向の区別がなくなるから再び正方晶となる。もちろん高酸素圧合成によって余分のOがどの位置に入ってくるかは実験で確かめなければならないが、以上のように推測するのは自然であろう。

次にこれらの高酸素圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y (y > 7)$ の超伝導転移温度がどう変化するかは最も関心のあるところであるが、驚くべきことに常圧合成の $T_c = 92$ Kから全く変化しない。測定は主要な試料についてはSQUIDによる直流帯磁率で、他のものについては交流帯磁率法で行ったが、測定した試料合計約30個すべ

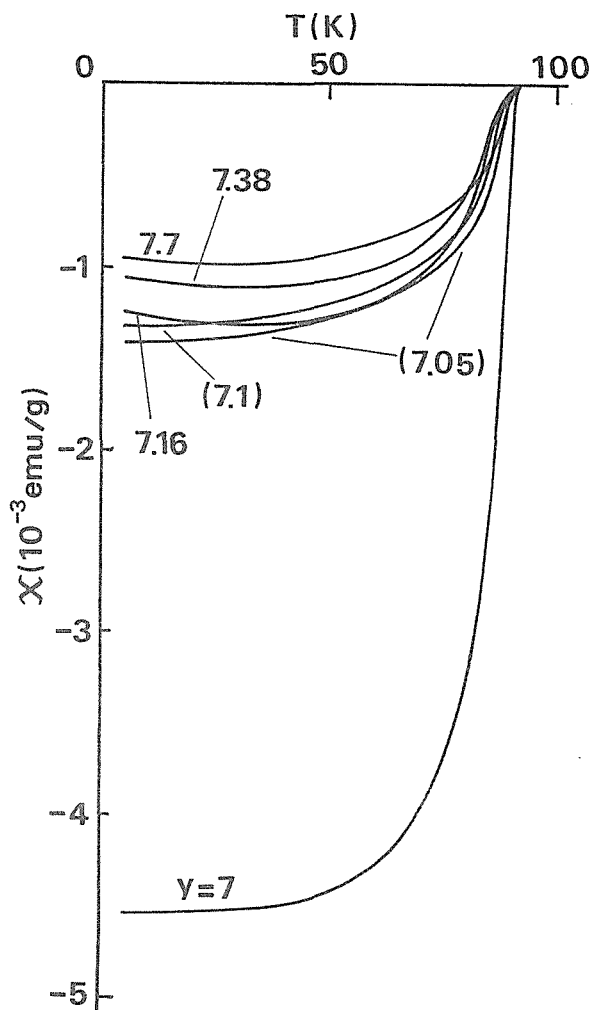


図23 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の直流帯磁率温度曲線。カッコ内の y は内挿値。

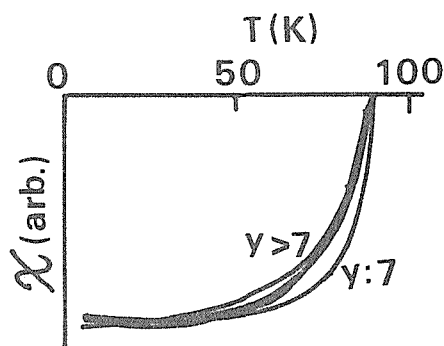


図24 図23の値がほぼ同じになるように規格化したもの。

て転移温度を変えなかった。念のためにSQUIDによる測定条件を再述すると、磁場は70~80 Oe、磁場中温度冷却による通常の測定法である。こうして測った帯磁率温度曲線を図23に示すが、帯磁率の大きさは常圧のものの $1/3 \sim 1/4$ に減っているものの T_c は全く変わっていないことが見てとれるであろう。これまでYBCOでは“2-1-4”系のキャリア数と T_c との

関係¹⁶⁾の類推から $y > 7$ においては T_c が下ってゆくものと予想されてきた。もしそのようなことが実際に起こっているなら、 $y > 7$ 試料で仮に常圧の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が残って見かけの T_c を92Kに現しているとしても、もう一度“本来”の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$)の T_c が低いところにキチンと現れて帯磁率温度曲線は二段階になるはずである。そこで図23のカーブをほぼ規格化して大きさを揃えてみたが(図24)、曲線に差は出てなかった。従ってここに測定した T_c はやはり $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$)の性質それ自身と考えられる。

高酸素圧処理をしてOの数を増やしたということはキャリアの数を増やしたことにあたるはずである。しかし上の結果はそれによっても T_c は変わらない、となってしまう。前述したように2-1-4系¹⁶⁾では T_c とキャリア数の曲線はあるキャリア数のところで最大値をとる。“1-2-3”系の場合もデータの数多くないがTokuraら¹⁷⁾のまとめた図(図25)にはそのような傾向がみられる。われわれの結果をこの図25に書き込むとそれと異質な様子は全く明らかであり、物理的にも理解しにくい。

ここで図25のキャリア数 P_{sh} について説明しておく必要がある。Tokuraら¹⁷⁾は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$)を含む固溶系のデータを巧みに整理した結果、Oの数を増してもそれらが直ちに超伝導に寄与すると考えられている CuO_2 面のキャリア P_{sh} にはならないこと、Cu-O鎖のキャリア P_{chain} がまず出来て鎖にトラップされること P_{chain} は $y-6.5$ と推定できること、などを示した。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ では全キャリア数($P_{chain} + 2P_{sh}$)は構成イオンの価数から考えて $2y-13$ と求まるから、結

局最後は簡単に $P_{sh} = (y-6.5)/2$ となるのである。こうして図25には本実験から $P_{sh}=0.25$ ($y=7.0$)から $P_{sh}=0.6$ ($y=7.7$)まで $T_c=92\text{K}$ 一定の線が引かれたのである。

以上の P_{chain} , P_{sh} の求め方はTokuroら¹⁷⁾の議論を延長し過ぎると批判されようが、何れにせよどこかに過剰のキャリアを収めなくてはならないのである。結果に多少の修正が入るとしても、図25の $T_c=92\text{K}$ の線が多少伸び縮みする程度であろう。ここに具体的にキャリアの数について数的なイメージを与えておく。 $y=7.7$ とするとCuの平均価数は2.8価である。Cu-Oの鎖面はOがふえて恐らく $\text{CuO}_{1.5}$ 面となっているであろうが、そこには1.2個/Cuのホールがトラップされている。すなわちCuは3.2価ともなる。伝導を司ると考えられる CuO_2 面は0.6個/Cuのホール(P_{sh})であるから、ここではCuは2.6価である。

以上直観的にも考えにくい状況を説明したが、現行の理論にもわれわれの T_c - P_{sh} の関係は受入れ難いと思われる。超伝導体の CuO_2 面の電子は隣の格子点へ遷移積分 t で飛び移るけれども、同一格子点を他の電子と共有するには大きな反撥力 U を受けて2重占有が禁止されると考えられている。このとき例えば図26¹⁸⁾のような相図が画かれる。超伝導状態は上向きスピノンと下向きスピノンが対を形成し、かつホロンがボーズ凝縮を起こしている状態となっているから、図25のわれわれの結果のような、ホール濃度に関係ない境界線

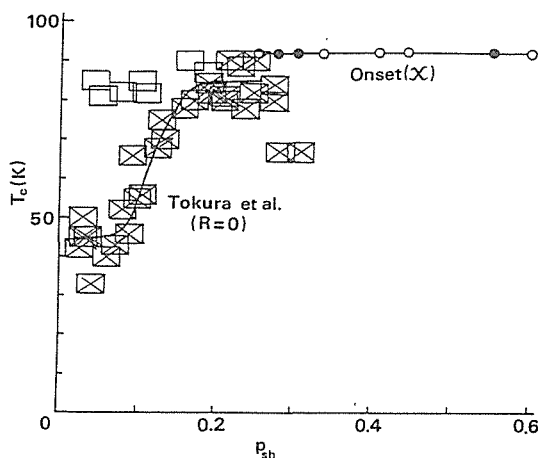


図25 “1-2-3”型における CuO_2 面のホール濃度 P_{sh} と T_c との関係。矩形は文献17より転載(空の矩形は $y > 7$ 試料)。丸印は本研究(黒丸の y は内挿値)。

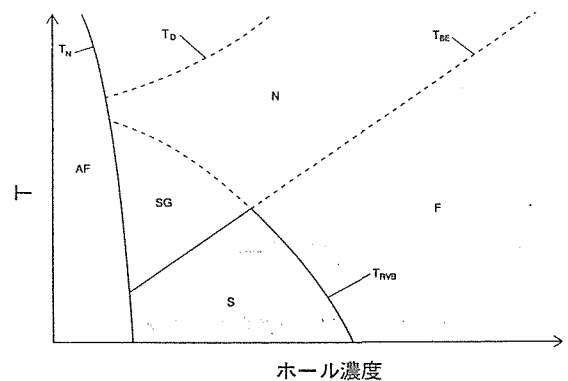


図26 ゲージ理論による相図の一例。文献18より転載。 T_D はホロンとスピノンがコヒーレントな運動をはじめる温度。 T_{RVB} は上向きのスピノンと下向きのスピノンが対を形成しはじめる温度。 T_{BE} はホロンがボーズ凝縮を起こす温度。 T_N は反磁性転移温度。Sは超伝導状態。AFは反強磁性状態。Fはフェルミ液体状態。Nは朝永・ラッティンジャー液体状態。SGはスピノンだけが秩序をもつスピングャップ状態。

が出てくるとは思えない。

そこで高酸素圧合成で得られた電子状態が一体どうなっているのか、ホール測定、XAS、XPS、EELS等の手段で調べたいところであるが、それより前にしなければならないことがある。それは高酸素圧処理で注入したOの位置を求めることと試料を良質化することである。

前者についてはHoriuchiら¹⁹⁾が高分解能電子顕微鏡の直接観察で、余分のOがCu-O鎖のO空孔を占めていることを示したが、それ以上は進展していない。後者の良質化は、最初は問題にできなかったことであるが、高酸素圧処理をすると異相が発生するのでそれを除去しなければならない、ということである。恐らく技術的問題も絡んでいるのであろうが、異相の量は一定でなく、図20 ($y=7.7$) は最も少ない場合であり、熱処理温度、時間を色々変えても異相の発生が系統的でなく、従ってゼロにすることはできなかった。

2.8 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の高酸素圧合成の再検討

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の超伝導特性は図25のように予期に反するものであったから、試料の作成は特に綿密に行い、疑いのある余地を全くなくして置く必要がある。しかも合成が一応終った段階での電子顕微鏡観察によると¹⁹⁾、異相は予想以上に多く含まれるようであった。これは再実験の必要を益々感じさせる。ところが'91年4月以降は図3のキュービック装置を使うことが許されず、物性研の高圧装置で細々と続けていたところ、'93年度からベルト装置が使えることになった。キュービック装置との比較のために図27にその試料組立て部分を示す。Fukunaga, Yamaoka, Akaishiらによ

って開発されたこの装置は試料室間が大きい点で今の目的に好都合であるが、加圧方式が一軸式であるために思わぬトラブルが発生することになった。まずサンプリングはキュービック装置の場合と同じく、Auチューブに試料と酸素発生剤とをAu箔で隔てて詰め溶封する。なお酸素発生剤は今後 KClO_4 を用いることとし、試料室間が大きいので大きい径のAuチューブを使うことになった。

トラブルというのはベルト装置では KClO_4 から発生する O_2 のガスが必ず洩れる、という点である。最初これはAuチューブ溶封の技術的問題と思われたが、すぐに装置固有の問題と判明してきた。図27に示したようにAuチューブを囲む圧力媒体はNaClであるから、高温高圧処理後NaClを水にとかせばAuチューブの重量変化が測定できる。それを行うと KClO_3 に含まれるOの部分の重量が正確に失われているのが分かる。そこでこの洩れを防ぐために色々な工夫を試みた。高圧装置にセットする前に試料封入のAuチューブに予備の純静水圧加圧をほどこす、あるいは試料チューブの置き方を垂直から水平に変える、圧力媒体をNaClからBNに変える、チューブ中で KClO_4 を入れる位置を変える、チューブの肉厚を厚くする等々。最後にチューブの外側に更に保護のスチールパイプをはめることを行った。要するにベルト装置は一軸性の勝った加圧方法であり、圧力の異方性のために実質的に横方向に引張りの力が出て、それがチューブに微細なき裂を生じさせるのであろう、と考えたのである。このスチールパイプ補強法はある程度成功して、スチールパイプのサイズを工夫すると、 O_2 ガス洩れを幾分かは防ぐことができる(重量減が少い)。しかしやはりこれは彌縫策にすぎず、ついに KClO_4 を試料に混ぜる方法を探ることになった。(高酸素圧処理YBCOの出発物質としては、後でKClの混じらない BaO_2 を用いる方法も試みたが、空中でのサンプリングの途中で、 $\text{BaO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3$ が数%混入するのを防ぎ切れず、これも断念した)。そもそも最初の出発点ができるだけ純度の高い一相の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ を得ることにあつたから、KClが混ざるような作成方法は避けたかったのである。さてこの方法をとるとMuromachiらの開発したAuチューブ圧着のサンプリング法を行っても、 O_2 は全く洩れない。数値的にこれを示すと、試料 $\sim 300\text{mg}$ 、 $\text{KClO}_4 \sim 10\text{mg}$ 、Auチューブ込みの重さ $\sim 1.4\text{g}$ に対し処理前後の秤量は 0.1mg の値まで殆ど一致する。従って重量測定から取り込まれた酸素の量が計算できる。以前の洩れる場合は確実に $\sim 5\text{mg}$ の減量があつたのである。な

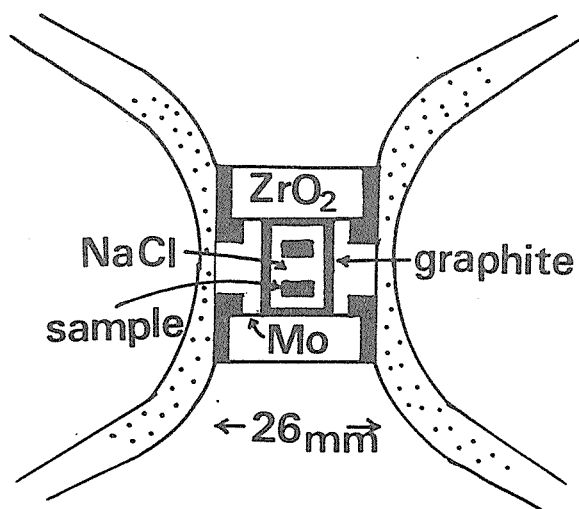


図27 ベルト装置での試料組み立て。

おYBCOとKClとは高压下でも反応しないことが確かめてある。

本実験の目的は前述のようにオーバードープYBCOの一相を得ることであるが、300℃～1200℃の範囲での熱処理ではつねに他相が折出し、一相を得るのが不可能であることが次第に判明した(300℃の場合はKClO₄からO₂を発生させるため最初10分程度900℃に保った)。そこでの“他相”についてその解明をする、ということで満足せざるを得なかった。なお以後5.5 GPa, 1150℃×2 hの高压処理が標準操作である。

X線回折線のパターン(図28)を調べて分かったことは、高压下の温度処理でYBa₂Cu₃O₇とKClO₄とはYBa₂Cu₃O_{7+y} (y'はまだ未定), BaO₂, KCl, CuO並びに酸素過剰のY-Cu-O相に変化する。このY-Cu-O相とCuをまとめて混合相Mとすると、Mの組成は1/2Y₂O₃ + 3 CuO + (0.25~0.45)O₂となる。この組成は1/2Y₂O₃, 3 CuO, α KClO₄ (αは色々に変える)を高温高压処理し、重量変化を求め、X線回折線を調べるというやり方で求めたものである。前述のようにAuチューブからのガス洩れで、αが多過ぎると自動的に洩れてくれるから、αの上限が求まる。すなわち上限は0.225であった。一方α<0.125とするとX線回折線が全く様相を異にするので、下限が0.125であることも分かる。ところで最近になってMはα=0.125の場合YCu₂O₄+CuOであることが判明した。このYCu₂O₄というのはBai-Hao Chen²⁰⁾が高压実験で作成した物質である。しかしα>0.125のときも混合相MのX線回折線はYCu₂O₄とCuOとが現れるのみで

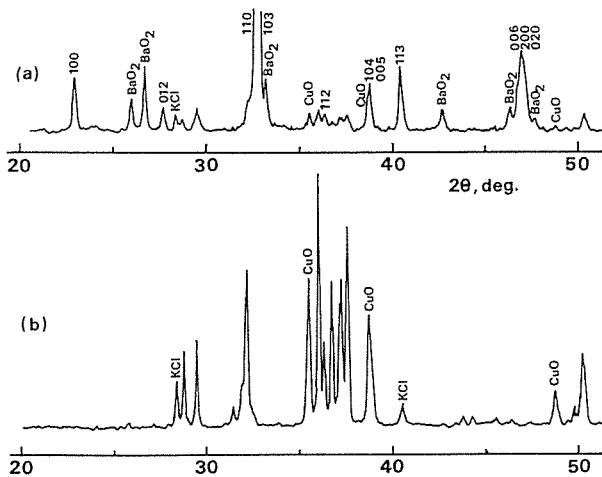


図28 高温高压処理後のX線回折線。

(a)出発物質YBa₂Cu₃O₇+0.25KClO₄, (b)出発物質1/2Y₂O₃+3 CuO+0.375KClO₄ (生成物質はYCu₂O_{4.2}+CuO+0.375KCl)。(詳しくは本文参照。)

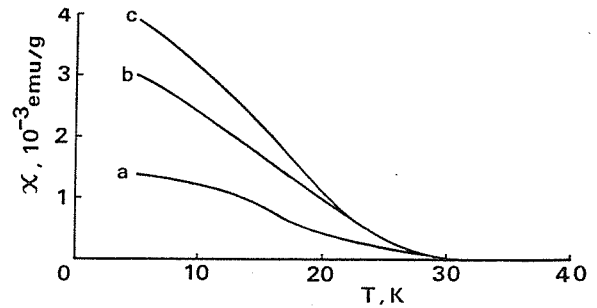


図29 帯磁率温度曲線。(a)YCu₂O₄+CuO, (b)YCu₂O_{4.2}+CuO, (c)YCu₂O_{4.4}+CuO。(詳しくは本文参照。)

あった(図28(b))。従ってYCu₂O₄は過剰なOを取り込んでYCu₂O_{4+z}となるのではないかとと思われるが、格子定数に変化は見られない。そこでこれらの帯磁率温度曲線を求めることになった。いまYCu₂O_{4+z}がもし本当に出来ていたとすると、YCu₂O_{4+z}の中ではCu²⁺より大きい磁気モーメントをもつCu³⁺の割合は、YCu₂O₄での割合より増えるであろう。従ってYCu₂O_{4+z}はzの増加と共に帯磁率がはずである(M相の中のCuOの帯磁率は10⁻⁶ emu/gのオーダーで議論には入ってこない)。測定の結果は図29に示す通りで、上の予想を裏付けるものとなった。従って格子定数の点では疑問が残るが、YCu₂O_{4+z}を考える以外はないと思われる。

まとめるとYBa₂Cu₃O₇の高酸素圧化で起こっている反応は次のようになる。

YBa₂Cu₃O₇ + (y/2) O₂ = kYBa₂Cu₃O_{7+y} + (1-k)(YCu₂O_{4+z}+CuO+2 BaO₂) (1), ここで左辺のyは任意に与えるから、未知数は右辺のkとy'のみである。しかしkはYBCOと2 BaO₂のX線強度比(k/(1-k)に比例する)から求められるから、(1)式によってy'が求まる。つまりYBa₂Cu₃O_{7+y}を作る目的でした実験でYBa₂Cu₃O_{7+y}が得られる、という寸法である。YBa₂Cu₃O_{7+y}の生成率と7+yとの関係を図30に示す。また7+yと7+y'との関係は図31によるになる。図31のエラーバーはYCu₂O_{4+z}の酸素量0 ≤ z ≤ 0.4のためである。

ここでちょっと視点を変えて、それから得られる結果を見てみたい。もしわれわれの実験で、高酸素圧処理によって生ずる酸素量に上限があるとする。それを7+wと書くと、この場合7+yに対して生成されるYBa₂Cu₃O_{7+w}の量はどのように変化するであろうか。反応式は(1)と同様で

YBa₂Cu₃O₇ + (y/2) O₂ = k'YBa₂Cu₃O_{7+w} + (1-k')(YCu₂O_{4+z}+CuO+2 BaO₂) (2), となるが、こ

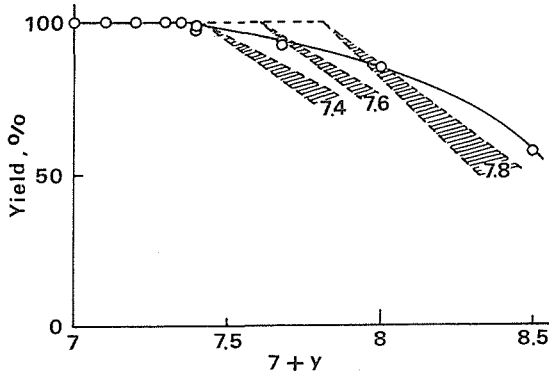


図30 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の $7+y$ に対する生成率。但し $7+y$ は出発の名目組成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の酸素値、破線はYBCOの酸素量に上限があるとしたときの関係。上限値は図に記入してある。

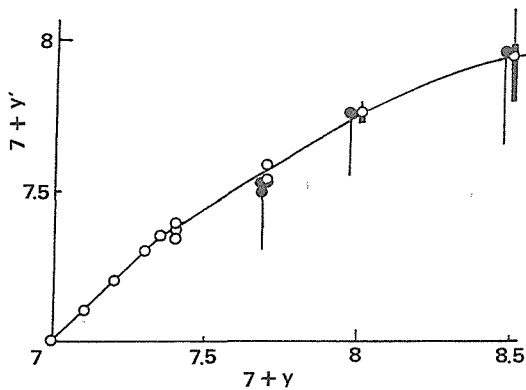


図31 $7+y$ と $7+y'$ との関係図。但し出発物質 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 0.25\text{yKClO}_4$ を高温高压処理し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ と不純物相とが得られた。白丸はX線回折線強度より求め、黒丸は帯磁率より求めた。縦線はエラーバーで、太線はより確かな部分。

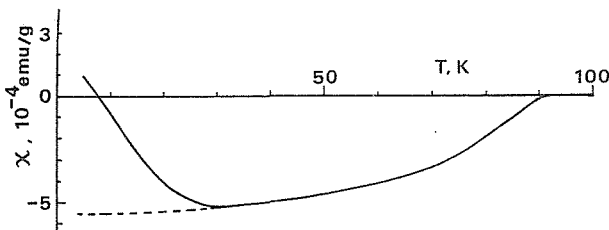


図32 出発の名目組成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5}$ の試料を高温高压処理した後の帯磁率温度曲線。反磁性は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ 、常磁性は $\text{YCu}_2\text{O}_{4+z}$ に由来する。

ここに $y > w$ である。生成率 k' は z の上下限から $(2-y)/(2-w)$ と $(2.4-y)/(2.4-w)$ の間に入るはずだが、それを図示すると図30の破線のように、明らかにわれわれの実験結果に合わない。そこで上記の考えは成り立たない。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の酸素量 y' は帯磁率から求めることもできる。図32に出発組成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5}$ の帯磁率温度曲線の測定結果が示してあるが、これから反磁性の部分と常磁性の部分が図の点線のように分離できる。常磁性に寄与すると考えられる候補物質はここでは $\text{YCu}_2\text{O}_{4+z}$ のみである (CuO は前述のように弱く、 BaO_2 は更に弱い)。図29を使って、この常磁性の部分から $\text{YCu}_2\text{O}_{4+z}$ の量を推定できる。つまり式(1)の $k/(1-k)$ が分かるので、 y' もこの方法でも求まってくる。図32の場合 $7+y'=7.98 (z=0.4)$, $7.96 (z=0.2)$, $7.65 (z=0)$ となる。ところが図29から分かるように $z=0$ の帯磁率は他の場合とやや違った温度変化をするので $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.5}$ の常磁性の部分 $\chi_{\text{para}}(T)$ にフィットさせることができない。そこで $z=0.2, 0.4$ のほうがより確実とおもわれるので、 $7+y'$ もこのときの平均をとって 7.97 となる。これは図31では黒丸で示し、 $z=0$ に対応する $7+y'$ の部分はエラーバーで示した。同様にして図31に他の黒丸やエラーバーを書き込んだ。

さてX線回折線より $7+y'$ を求めるとき $z=0, 0.2, 0.4$ の3つの場合はすべて同様の扱いをしてきたのだが、帯磁率の結果を考慮すると $z=0.2, 0.4$ の場合のほうが確からしいと言えそうである。そこでこの差別をして、図31ではエラーバーでもより確からしい部分には太線を用いることにした。こうするとX線回折線から求めても帯磁率から求めても、 $7+y'$ の値はほぼ一致する値となる。 y' はEPMAからも推定できるが、データは多少ばらついているので定性的なことしか言えない。上記帯磁率から $y'=0.97$ と求められた試料では $y'=0.68$ に留まった。

以上の結果から 2.7 の y の値は多少修正される。 7.7 と求められた値は $7.5 \sim 7.6$ とするのが妥当であろう。しかし T_c はすべての y' について $90 \sim 92\text{K}$ とほぼ一定の値を示しているので 2.7 の結論は変わらない。なお $y'=0.97$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の a, c はそれぞれ 3.868\AA , 11.640\AA であった。

T_c の測定のほか超伝導体積分率 r も求めた。測定は磁場中の温度冷却法で、 2.8 ではすべて $H=20\text{Oe}$ である。まず $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ であるが、常圧で作ったままの出発物質だと r は $\sim 40\%$ を保つが、酸素を補給しないで高压下の温度処理を行うと r は 22% に低下する。従ってこれが出発の r の値となる。オーバードープの試料では r は順次小さくなり、最終値は 8.1% である (図33)。そこでもし $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の超伝導が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の超伝導に由来すると考えると、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が高酸素圧処理した試料では $8.1/22(37\%)$ 以上の比で入って

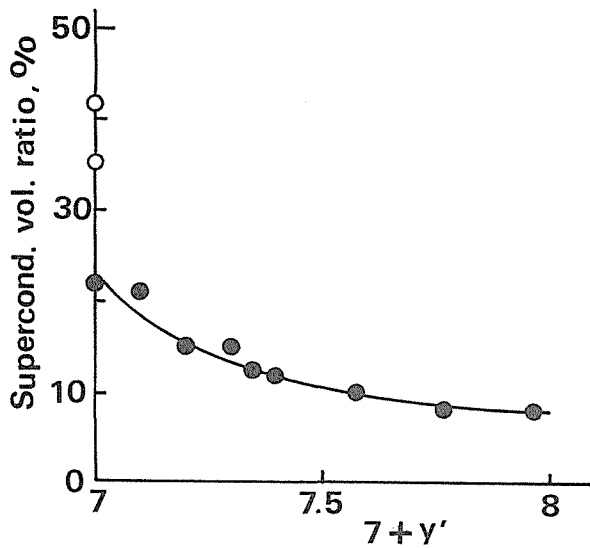


図33 YBa₂Cu₃O_{7+y'}の超伝導体積分率。白丸は常圧合成の出発物質。黒丸は高温高压処理された試料。

いなければならないことになる。そういう証拠はX線回折線から全く見られないので、YBa₂Cu₃O₇説は図24と独立の今の議論でも否定されたと言えよう。

オーバードープのYBa₂Cu₃O_{7+y'}でどうして T_c が変らないかは2.7で述べたように全く分からないが、超伝導のメカニズムを探る上でYBa₂Cu₃O_{7+y'}も役立つのではないかと思える。それはキャリアが多く含まれているので2.7で述べたような電子-電子相互作用 U がスクリーンされて効かなくなるのではないか、と思われるからである。となると理論的な取扱いの際、かつての自由電子のような易しい扱い方が再び可能となって新たな進展が為されそうだからである。しかし実際にキャリアが多く含まれているか否かはホール係数測定などで実証する必要がある。従ってすべては今後の問題である。

一方、現象論的には高压処理した試料では奇妙なことに T_c が組成に無関係に一定に止まるという傾向が見られる。2.5のLa_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_y ($T_c=70K$) がそうであった。2.4に述べたSr_{1-y}Nd_yCuO₂ ($T_c=40K$)⁵⁾ もSr_{1-x}Ln_xCuO₂ (Ln=La, Nd, Sm, Gd) ($T_c=44K$)⁷⁾ も T_c は組成に無関係で、この他Sr_{1-x}Ba_xCuO₂ も $T_c=90K$ ²¹⁾ のままである。そこでYBa₂Cu₃O_{7+y'}にもこれらと同じような“何か”の現象が起っていて、あのような奇妙な結果が生じたのかも知れない。そのような可能性も考慮しながら現象の解明をすることが今後望まれる。

最後に高压合成の問題点を一つ指摘しておきたい。それは高压合成は常圧合成に比べてずっと後発である

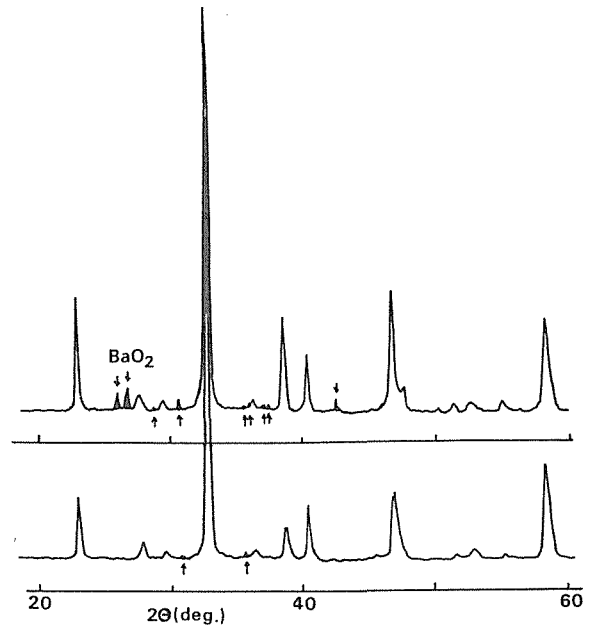


図34 YBa₂Cu₃O_{7.5}のX線回折線図。上は一回高压処理。下はこれを再粉碎攪拌後、再高压処理(条件は共に5 GPa, 940°C×1 h)。矢印は異相。

し、本来面倒な方法であるから細かい点で解決されていない点があるように見える。ということである。2.4に述べた点もこれに関連していたかもしれないが、YBCOの実験でも一つのデータを示しておきたい。高酸素圧処理のYBCOの不純物相をなくそうとする試みの中で、金チューブ溶封で一旦処理した試料を常圧に取り出した後、粉碎攪拌して次はKClO₃を加えず再溶封・再高压処理する、ということを行なった。装置は物性研究所毛利研究室の16mm角六方押しキュービック装置で、金チューブは5 mmφの大きいものを使った。結果は図34に示すごとくで、明らかに再高压処理で改良がはかられた。しかしベルト装置で行っても(KClO₄を混合したので条件は違うが)よくならなかった。今後高压実験を自由にこなすためには細かい点に到るまで実験に通曉する必要があるだろう。

謝辞 '93年以降の研究を可能にして下さった無機材質研究所11グループ加藤克夫総合研究官、室町英治主任研究官に感謝します。室町主任研究官には高压実験に関して非常に御世話になりました。高压装置では高压ステーション山岡信夫総合研究官、赤石実主任研究官、中野智志特別研究員に多大の援助をしていただきました。また '91年には東京大学物性研究所の毛利信男教授に高压装置を使わせていただき高橋博樹博士には実験の面倒をみていただきました。以上の方々に心から御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) T. Siegrist, S. M. Zahuak, D. M. Murphy and K. S. Roth, *Nature* **334**, 231, (1988).
- 2) C. L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Chem.*, **379**, 234 (1970).
- 3) M. Takano, K. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusada, *Physica C* **159**, 375 (1989).
- 4) C. L. Teske and H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Chem.*, **370**, 134 (1969).
- 5) M. S. Smith, A. Manthiram, J. Zou, J. B. Goodenough and J. T. Markeat, *Nature* **351**, 549 (1991).
- 6) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando and Y. Takeda, *Nature* **356**, 775 (1992).
- 7) N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano and Y. Bando, *Physica C* **210**, 367 (1993).
- 8) T. Tamegai, C. Okada and Y. Iye, *Physica C* **170**, 15 (1990).
- 9) P. Lightfoot, S. Pei, J. D. Jorgensen, X. X. Tang, A. Manthiram and J. B. Goodenough, *Physica C* **169**, 464 (1990).
- 10) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, J. J. Krajewski, J. V. Waszczak, R. M. Fleming, W. F. Peck Jr, L. W. Rupp Jr., P. Marsh, A. C. W. P. James and L. F. Schneemeer, *Nature* **345**, 602 (1990).
- 11) A. Ono, T. Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1687 (1987).
- 12) J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Becher, *Nature* **336**, 660 (1988).
- 13) T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. Zahurok, *Phys. Rev.* **B35**, 7137 (1987).
- 14) S. Asbrink and L. J. Norrby, *Acta Cryst.* **B26**, 8 (1970).
- 15) Y. Nakazawa and M. Ishikawa, *Physica C* **158**, 381 (1989).
- 16) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazzari and S. P. Parkin, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 542 (1988).
- 17) Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang and A. I. Nazzari, *Phys. Rev.* **B38**, 7156 (1988).
- 18) 久保木一浩, 日経サイエンス1993年5月号, p. 21.
- 19) S. Horiuchi, Y. Matsui and B. Okai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L59 (1992).
- 20) Bai-Hao Chen, D. Walker, E. Y. Suard and B. A. Scott, *Chem. Mater.* **7**, 355 (1995).
- 21) M. Takano, M. Azuma, Z. Hiroi, Bando and Y. Takeda, *Physica C* **176**, 441 (1991).

3. 超高压力下における超伝導体の合成 (その2)

3.1 はじめに

酸化物超伝導体の研究の初期段階から、高压合成が新しい超伝導相の探索に有効ではないかという、漠然とした期待がもたれていた。これは、銅酸化物超伝導体がペロブスカイト関連構造を有しており、ペロブスカイト構造そのものが高压安定型(高密度型)であることに起因していたと思われる。しかし、ペロブスカイト関連構造というくくりは、酸素原子を無視した金属原子の配置についてのみ当てはまるものであり、超伝導体一般が高压安定相であるという確たる証拠があったわけではない。

ここ数年の研究によって、しかし、多くの超伝導体が高压下でのみ合成可能であることが明らかになってきた。すなわち、実験的には多くの銅酸化物超伝導体の構造が高压安定型であることが確かめられつつある。

以下では、我々の最近の研究から高压合成の有効性を示す具体的な実証例を紹介することにする。多くの銅酸化物超伝導体の構造は、種々のブロック層の間に、 n 枚の CuO_2 面と $n-1$ 枚のCa面が積み重なったもの、あるいは、こうしてできる構造を組み合わせたものと見ることができる。以下で明らかにするように、高压下では、単位分子式あたりの CuO_2 面の枚数 n のより大きな高次構造を安定化することができるの

である。

3.2 $(\text{Cu}, \text{C})-m(m+1)(n-1)n$ 系の高压合成

東北大、宮崎ら¹⁾、NTT、木下ら²⁾に端を発する炭酸基(CO_3 基)を含む超伝導相の研究は、青学大、カーン大等のグループの貢献によって進展し(例えば、文献3~6を参照)、炭酸基を含む化合物群は高温超伝導体の中の大きなファミリーとして認知されるに至っている。常圧下の反応によって合成できる炭酸塩型超伝導体の多くは、123系³⁾、Bi系⁴⁾、Tl系⁵⁾、Hg系⁶⁾等の既知超伝導相に炭酸基を導入したものとして理解できる。しかし、こうした炭酸基の導入によって超伝導転移温度(T_c)は母物質に比べて低下することがほとんどである。これに対して、高压下で合成される物質群は転移温度、臨界電流(J_c)の両面で極めて優れた特性を持っている。

電子顕微鏡観察、粉末X線回析により得られた、ホモログスシリーズ、 $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_m\text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+m)+1}$ (以下、 $(\text{Cu}, \text{C})-m(m+1)(n-1)n$ と表記する)の結晶構造を図1に示す⁷⁻⁹⁾。このシリーズは $m=1$ 系列と $m=2$ 系列に大きく分けられる。現在までに、 $m=1, 2$ の系列についてそれぞれ $n=3$,

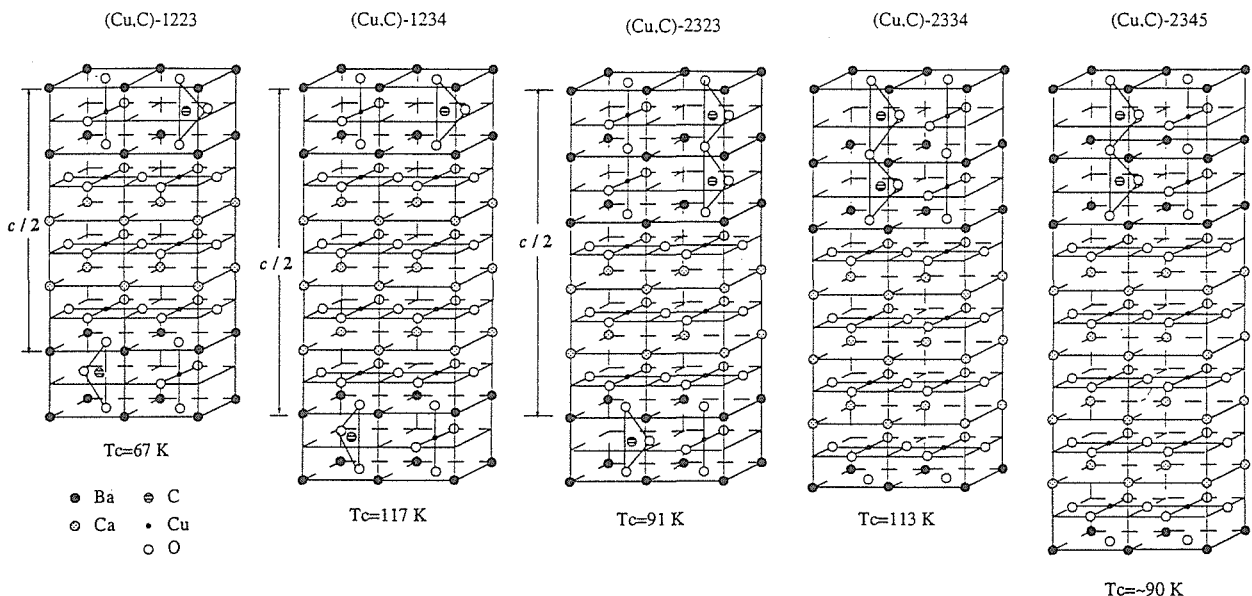


図1 高压下で合成された $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_m\text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+m)+1}$ の結晶構造

4⁷⁾ および $n=3, 4, 5$ ^{8, 9)} がバルクとして得られている。

$m=1$ の系列は $\text{Tl}(\text{Hg})-12(n-1)n$ 型超伝導体と同形と見做すことができ、 $(\text{Cu}, \text{C})\text{O}$ を含むブロック層が n 枚の CuO_2 面と $n-1$ 枚の Ca 面を挟む銅酸化物超伝導体特有の構造が見て取れる。例えば、 $(\text{Cu}, \text{C})-1223$ は $\text{Tl}-1223$ の Tl 席を (Cu, C) の混合原子で置換したものとして理解できる。ただし (Cu, C) 系で特長的なのは、 (Cu, C) 面の Cu と C が正方副格子の a 軸方向に規則的に並んでいることである。こうした規則配列は、常圧で合成された炭酸塩型超伝導体でも知られている。さらに詳しく構造を見ると、隣の (Cu, C) 面ではこの配列は半周期ずれている ($\cdots \text{Cu}-\text{C}-\text{Cu}-\text{C} \cdots$ に対して $\cdots \text{C}-\text{Cu}-\text{C}-\text{Cu} \cdots$) ことが判る。この結果、正方副格子 a, b, c に対して、 $a_s = 2a, b_s = b, c_s = 2c$ の超構造が実現している。この超構造の存在は、電子線解析、格子像の観察によって明らかにされている。

$m=2$ 系列では3枚の BaO 面とそれを隔てる2枚の $(\text{Cu}, \text{C})\text{O}$ 面がブロック層を形成している。すなわち、5枚の原子面が1つのブロック層に含まれている。さらに、ここでも (Cu, C) 面の Cu と C は a 軸方向に規則配列をしている。 $\text{Bi}(\text{Tl})$ 系の超伝導体では、 $\text{SrO}-\text{BiO}-\text{BiO}-\text{SrO}$ という4枚の原子面からなるブロック層が知られているが、本系列のような、ブロック層は常圧、高压相を問わず始めての例である。

同一ブロック内の、2枚の (Cu, C) 面を見ると、 Cu, C 配列の位相はいつも一致しているのに対して、隣り合うブロック層の位相を比較すると、同一の場合 ($(\text{Cu}, \text{C})-2334, 2345$) と半周期ずれた場合 ($(\text{Cu}, \text{C})-2323$) の2種類がある。この結果、 $n=3$ は $a_s = 2a, b_s = b, c_s = 2c$, $n=4, 5$ は $a_s = 2a, b_s = b, c_s = c$ の超周期構造を取っている。どちらの超構造においても、少なくとも一つの炭酸基がそれぞれの Ba 原子に結合している。本来、 Ba のような活性な原子を含む面が3枚積み重なる構造単位は化学的に不安定と考えられる。上で述べた炭酸基の配列が、 Ba に富むユニークなブロック層の安定化に大きな役割を果たしていることは疑いがない。

図2に $m=1, 2$ 系列の正方副格子の格子常数を、 CuO_2 と $(\text{Cu}, \text{C})\text{O}$ 面の枚数の和、 $k (=n+m)$ に対してプロットしてある。 a, c 軸長ともに k に対して直線的に変化する。 c 軸長について見ると、 $m=2$ 系列の直線は $m=1$ のそれに比べて上方に位置している。これは $m=2$ 系列が大きな Ba 原子を単位格子あたりよ

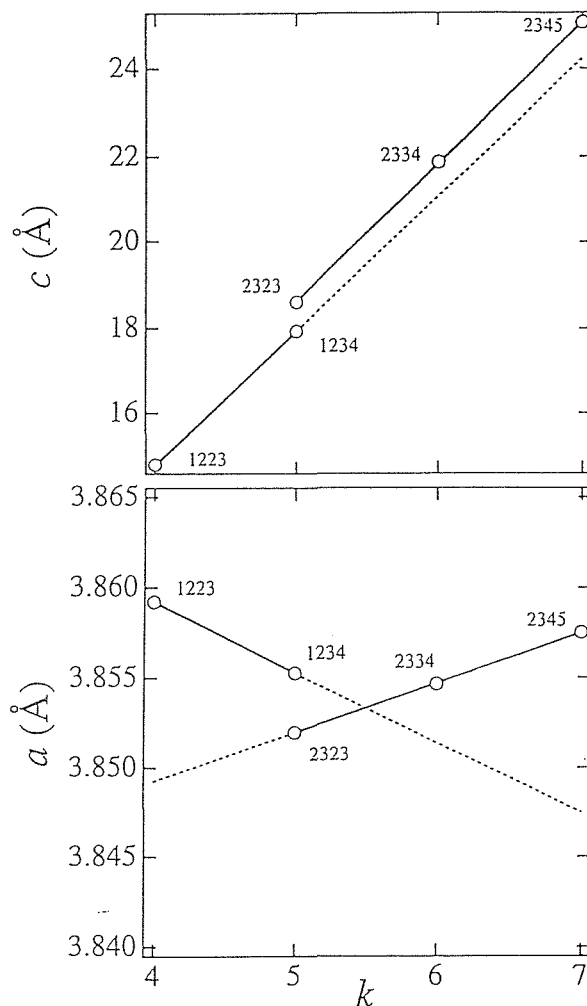


図2 $(\text{Cu}, \text{C})-m(m+1)(n-1)n$ の格子常数⁹⁾
(本文参照)

表1 $(\text{Cu}, \text{C})-m(m+1)(n-1)n$ のEPMA分析

化合物	原子比			
	Cu/(Ba+Ca)		Ba/Ca	
	実験	計算	実験	計算
$(\text{Cu}, \text{C})-1223$	0.89 ± 0.02	0.88	0.90 ± 0.07	1.00
$(\text{Cu}, \text{C})-1234$	0.89 ± 0.90	0.90	0.51 ± 0.05	0.67
$(\text{Cu}, \text{C})-2323$	0.782 ± 0.008	0.80	0.99 ± 0.003	1.50
$(\text{Cu}, \text{C})-2334$	0.828 ± 0.002	0.833	0.62 ± 0.01	1.00
$(\text{Cu}, \text{C})-2345$	0.856 ± 0.003	0.857	0.54 ± 0.01	0.75

り多く含んでいることから説明できそうである。興味深いのは a 軸長の変化である。 a 軸長は $m=1$ 系列では k と共に増大するが、 $m=2$ 系列では逆に減少する。この理由ははっきりしていない。

先に示したように、 $(\text{Cu}, \text{C})-m(m+1)(n-1)n$ の理想的な組成は $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_m\text{Ba}_{m+1}\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+m)+1}$ となる。これに従えば、 $\text{Cu}/(\text{Ca}+\text{Ba})$ の陽イオン比は $(n+0.5m)/(m+n)$ に一致するはずである。表

1に示すように、EPMA分析によりこれを支持する結果が得られている⁷⁻⁹⁾。このことは(Cu, C)面のCu, Cの比が0.5 : 0.5であることを意味し、配列の規則性が高いことを示唆している。

図1の結晶構造モデルは基本的に、粉末X線回折、高分解能電子顕微鏡観察に基づいたものであるが、(Cu, C)-1234についてはArgonne National Laboratoryとの共同研究により、粉末中性子リートベルト解析が行われている。図3にフィッティングの結果を示す。これによると、Cu, Cの比としてCuがやや過剰な0.68 : 0.32が得られている¹⁰⁾。しかしこの値が、正方格子近似に基づいて得られたものであることを考えると、EPMAと差をあまり重要視する必要はないように思われる。一方、Ba/Caの比についてのEPMAの結果は、明らかに理想組成からのずれを示している。特に、 $m=2$ の系列ではBa/Caは理想的な比よりも著しく小さく⁹⁾(例えば、(Cu, C)-2334では計算値1.00に対して、実測値0.62)、Ba席の相当部分がCaによって置換されていることが判っている。

図4に $m=1$ 系列の磁化率を示すが、本系列の超伝導体としての特長はまず T_c が高いことである。特に(Cu, C)-1234の117Kは現在知られている炭酸塩型超

伝導体の中で最高の値の一つに数えられる。一方、 J_c 、不可逆磁界等については金材研、熊倉らによる一連の研究によって¹¹⁻¹³⁾、非常に興味深い性質が明らかになっている。

図5は(Cu, C)-1234の不可逆磁界をHg-1223, Bi-2212のそれと比較したものである¹²⁾。この図から、(Cu, C)系がBi系はもちろんHg系をも上回る高い不可逆磁界を示すことが判る。同様な結果が(Cu, C)-1233についても得られており¹²⁾、 $m=1$ の系列が比較的2次元性の小さい電子構造を有していることがその原因として提案されている¹¹⁻¹³⁾。また、 $m=2$ の系列の不可逆磁界は $m=1$ 系列より小さく、これも、(Cu, C)面を一枚追加することにより2次元性が増大した結果として理解できる¹³⁾。

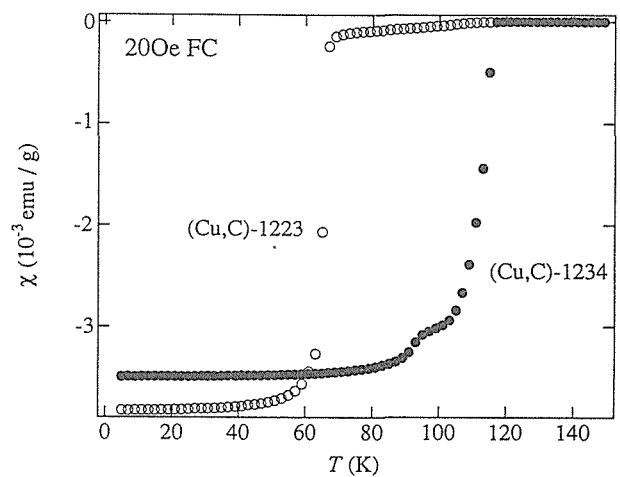


図4 (Cu, C)-12($n-1$) n の磁化率⁷⁾

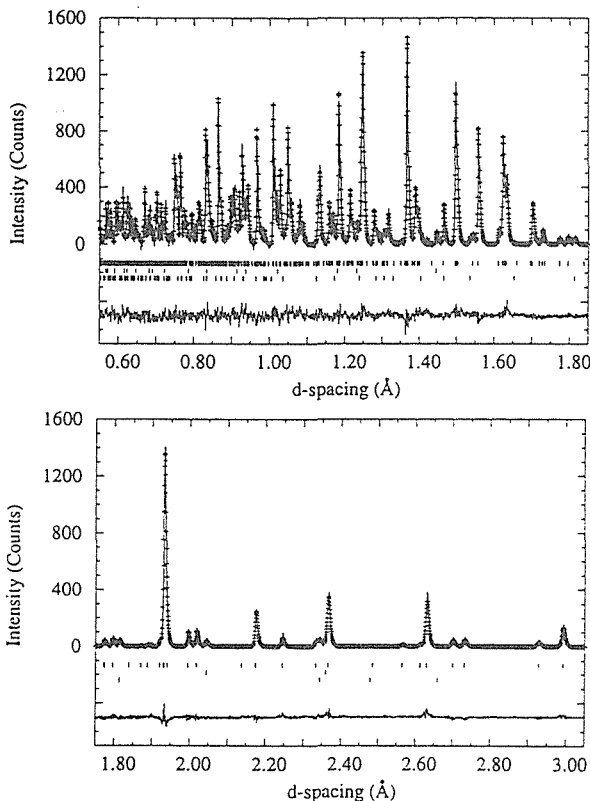


図3 (Cu, C)-1234の粉末中性子リートベルト解析¹⁰⁾

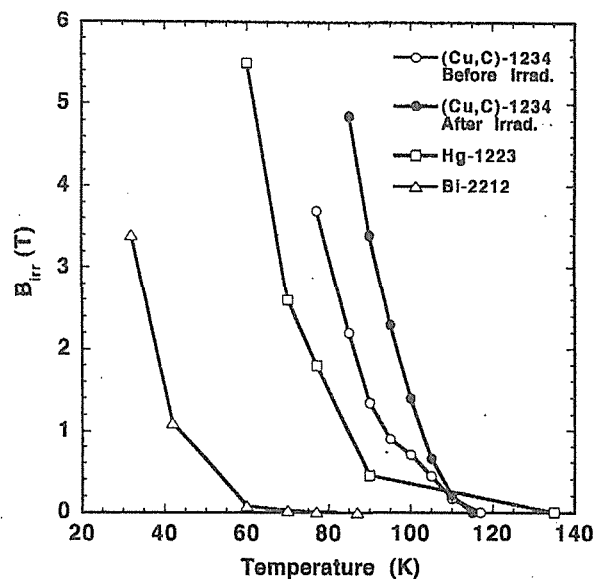


図5 (Cu, C)-1234の中性子照射前後の不可逆磁界とそのHg-1223, Bi-2212との比較¹²⁾

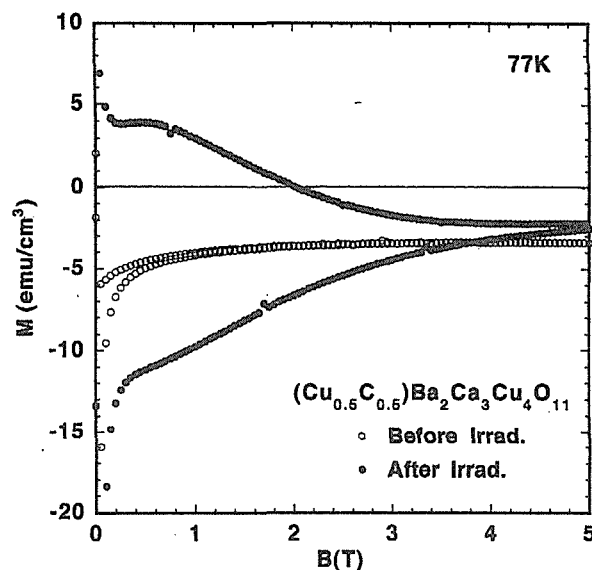


図6 (Cu, C)-1234の中性子照射前後の磁化曲線¹²⁾

(Cu, C)-1234の磁場下での J_c 自体はあまり大きくない¹¹⁻¹³⁾。しかし、中性子照射を施すと J_c 、不可逆磁界の両面で劇的な改善が見られる^{12, 13)} (不可逆磁界については図5を参照)。図6は熊倉らによる77Kにおける中性子照射前後の磁化曲線である¹²⁾。これより、Beanモデルを用いて粒内 J_c を計算すると、77K、1 Tにおいて $7 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ であった J_c が中性子照射後には約2桁増大し、 $6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ に達する¹²⁾。この値は77K、1 Tにおける最高値の一つとして数えられるものである。中性子照射がピン止め点の導入に有効であるのは明らかだが、具体的にどのような欠陥が生成しているかははっきりしていない。一つの可能性として考えられるのは(Cu, C)面内のCu, Cの配列の乱れである。電子顕微鏡観察の過程で、電子ビームの照射により、Cu, Cの配列が簡単に乱れてしまうことが明らかになっており、中性子によっても同様な乱れが導入されている可能性がある。しかし、この正否は今後の課題として残されている。

3.3 (Cu, S)-12(n-1)n系の高压合成

硫酸基(SO₄基)を含む超伝導体の報告はあまり多くない。わずかに123型相のCuI席を一部Sで置換した相が知られているのみである¹⁴⁾ (これは(Cu, S)-1212と呼ぶことができる)。我々の研究によると、6 GPa程度の高压下では(Cu, C)-12(n-1)n系と非常に良く似たシリーズ、(Cu_{0.5}S_{0.5})Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}((Cu, S)-12(n-1)n)が合成できる。以下に述べるように、現在までに、n=3~7の相がバルクとし

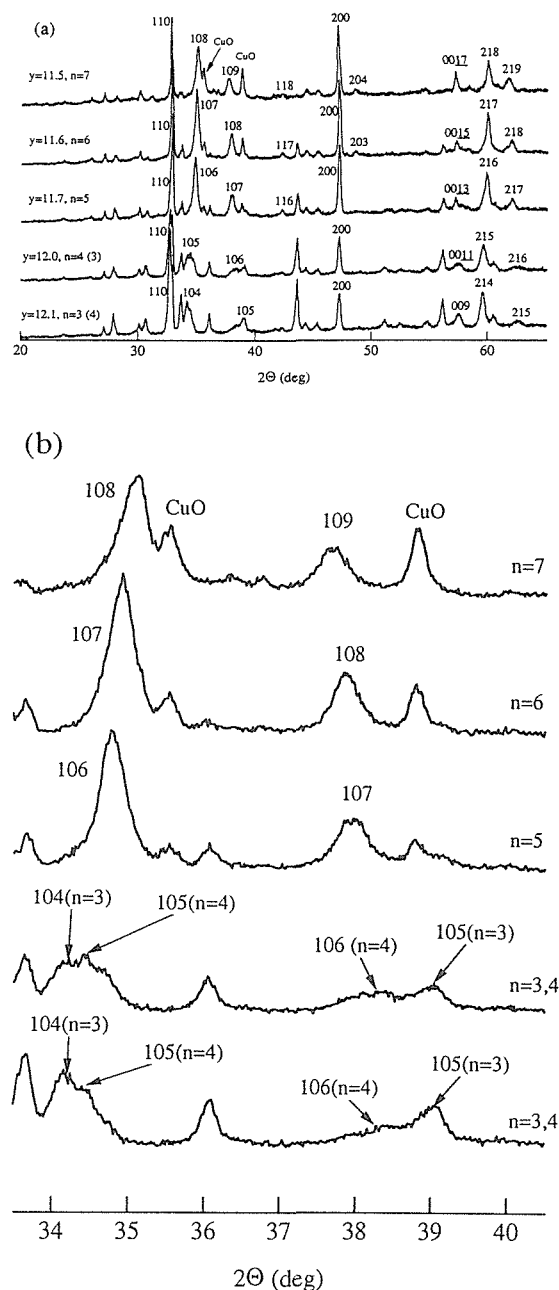
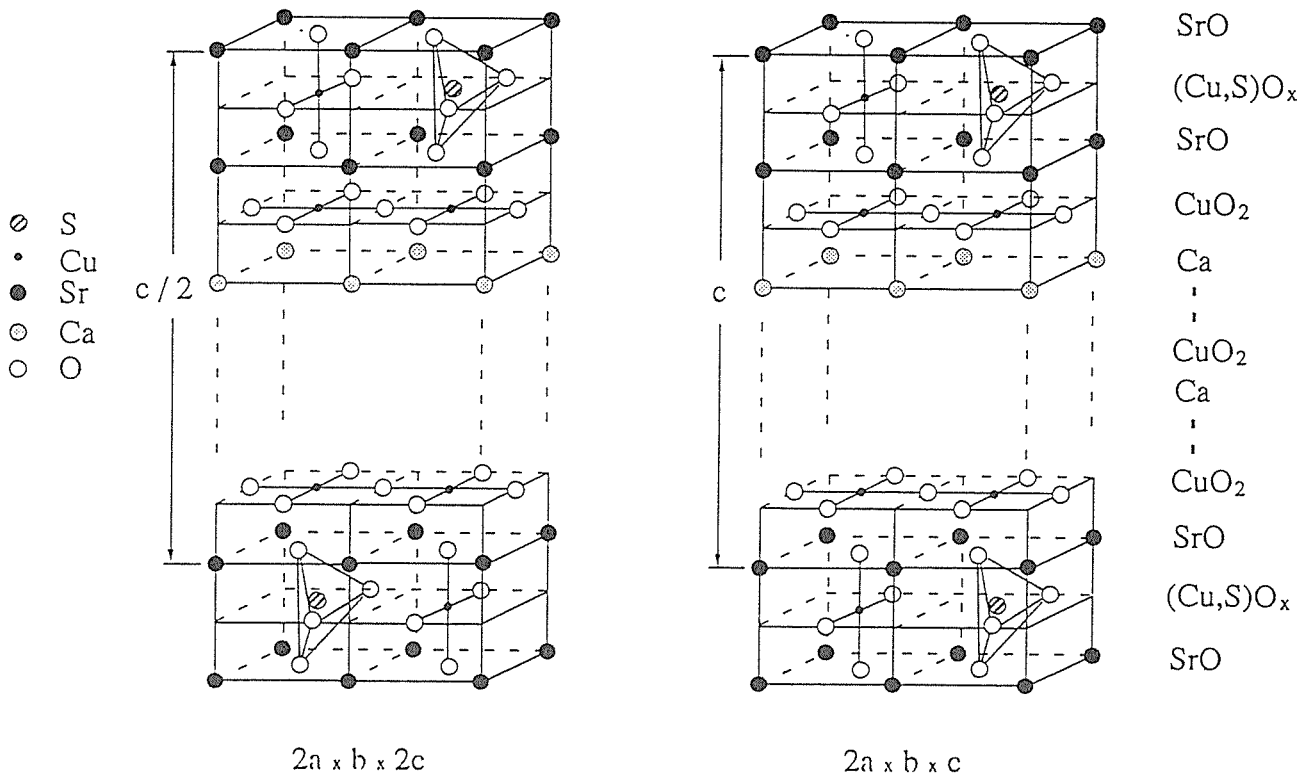
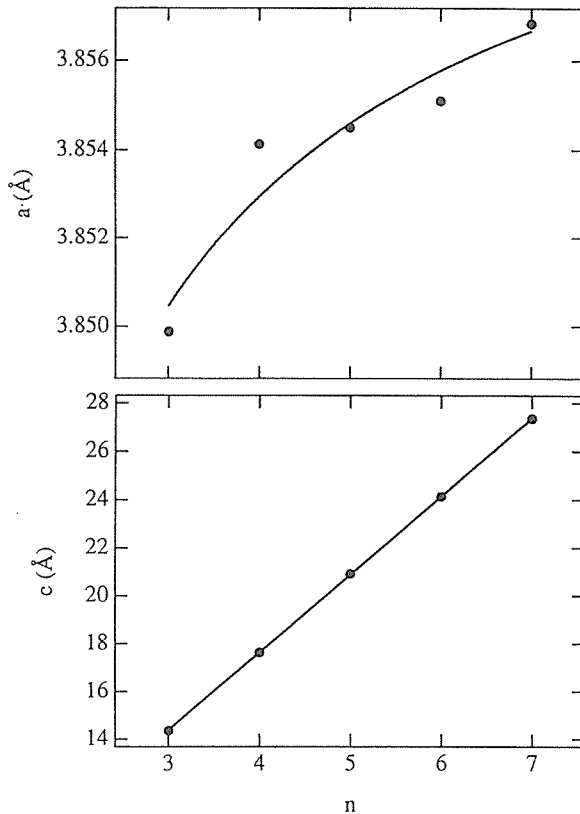


図7 (a) (b)高压下で合成された(Cu_{0.5}S_{0.5})Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}系の粉末X線回折図形¹⁵⁾

て得られている。さらに、電子顕微鏡のレベルではn=13までの構造単位が見つかった¹⁵⁾。

図7(a)(b)に(Cu, S)系化合物の粉末X線回折図形を与える。これらはいずれも1234組成、(Cu_{0.5}S_{0.5})Sr₂Ca₃Cu₄O₇を出発組成として得られた高压試料である。但し、出発酸素量yは11.5~12.1まで変化させてある。一見するとこれらの試料に含まれる、超伝導相は同一であるように見えるが、詳細に検討すると、(Cu, S)Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_yにおいてn=3~7に対応する異なった超伝導相を含んでいることが判る。nは出発酸素量の増大に伴って小さくなる。すなわち、y=11.5ではn=

図8 $(\text{Cu}, \text{S})-12(n-1)n$ の結晶構造¹⁵⁾図9 $(\text{Cu}, \text{S})-12(n-1)n$ の格子定数¹⁵⁾

7の相が得られたのに対して、 $y=12.1$ では $n=3$, 4の2相を含む混相試料が得られる。

こうした相の同定は電子顕微鏡観察によって確認されている。また同じく電子顕微鏡観察により、 (Cu, C) 系と似た超構造の存在が明らかになっている。すなわち (Cu, S) 系の構造は基本的に $(\text{Cu}, \text{C})-12(n-1)n$ と同型であり、 (Cu, C) 面に対応して (Cu, S) 面が存在し、この面内で $\cdots\text{Cu}-\text{S}-\text{Cu}-\text{S}\cdots$ という規則配列が見られる。ただし $(\text{Cu}, \text{C})-12(n-1)n$ では c 軸方向に2倍周期を持っていたが、 (Cu, S) 系ではすべての配列が同一位相の場合もあり、 $(\text{Cu}, \text{C})-23(n-1)n$ 系と同様に $a_s = 2a$, $b_s = b$, $c_s = c$ および $a_s = 2a$, $b_s = b$, $c_s = 2c$ の2種類の超構造が観測されている。 n が小さいときに $c_s = 2c$ の超構造が実現する傾向があるが、以下に述べる積層不整の問題から詳しい解析は今後の課題として残されている。以上をまとめた結晶構造のモデルを図8に示す。

図9は正方副格子の格子定数を n に対してプロットしたものである。 c 軸長は n の関数としてきれいな直線を描きその勾配は 3.25 \AA である。この値は CuO_2 - Ca 層の厚みと考えられる。 a 軸長は n に伴って、増大する傾向を示す。しかし、次第に飽和し、 n が充分大きな極限では無限層化合物 $\text{Ca}(\text{Sr})\text{CuO}_2$ の a 軸長に一致するものと考えられる。

(Cu, C) 系と比較して (Cu, S) 系の大きな特長は甚だしい積層不整の存在である。例えば、X線による

平均的解析では $n = 7$ と同定されている試料の格子像では $n = 5$ から13までの構造単位が不規則に積層していることが観察されている。同様な積層不整は $n = 3 \sim 7$ のすべての試料について存在する。こうした不整が、CとSの違いに拠るものか、BaとSrの差からきているかははっきりしていない。

(Cu, S)系の T_c は n に依存し、 $n = 7$ の ~ 60 Kから $n = 3$ の100Kまで変化する¹⁵⁾。 T_c は(Cu, C)系に比べてやや低く、転移も一般にブロードである。これはCとSの酸化数の違い、および積層不整によって説明できるかも知れない。

3.4 M-12($n-1$) n (M=B, Al, Ga)系の高压合成

Srをベースとした123物質、 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は高压安定相であるが、このCu席を一部、異種金属で置換した系、 $\text{YSr}_2(\text{Cu}, \text{M})\text{Cu}_2\text{O}_7$ は常圧でも合成できる¹⁶⁾。以下では元素の順番を入れ換えてこれを(Cu, M) $\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ と表し、(Cu, M)-1212相と呼ぶことにする。M=Ga, Al, Fe, Co等の場合はCu席を完全に置換することが可能¹⁶⁾、 $\text{MSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ 、すなわちM-1212相が合成できる。M=B, Al, Gaについての我々の一連の研究から、高压下ではM-1212のYをCaで全置換できること、それと共に $n > 2$ の高次構造が安定化されることが明らかになった¹⁷⁻¹⁹⁾。

我々が最初に取り組んだのはGa系列である。Ga-1212相、 $\text{GaSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ のYを一部Caで置換することにより、 $T_c \sim 40$ Kの超伝導が発現することは以前から知られていたが、常圧ではCaの置換量は $\text{GaSr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ において $x \sim 0.3$ が上限であり、超伝導の体積分率は数%にすぎなかった。一方、同系では、1%以下の体積分率ながら、複数の研究者により、 $T_c \sim 70$ Kの超伝導が報告されていた²¹⁾。そこで、 $T_c = 70$ K相の同定を念頭に、高压下においてCaの置換量を上げようとしたが研究の発端であった²⁰⁾。

図10(a)(b)は高压下で合成した $\text{GaSr}_2\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_7$ の粉末X線回析図形である²⁰⁾。この図から高压下では $x = 0 \sim 1$ の全ての範囲でGa-1212相が生成することが判る。 $x = 1.0$ の時はかなりの不純物相が共存しているが、他はほぼ単一相となっている。さてこの高压試料の超伝導特性であるが、 T_c 、5 Kにおける反磁性磁化率共に、 $x = 0.6$ で極大値をとり $x = 0.8$ でほぼゼロとなる。これは $x = 0.8$ でキャリアーがオーバードープとなっていると考えれば説明がつく。 $x = 1.0$ では再び T_c が上昇し、約70Kに達する。現時点では以下に述

べるように、これはGa-1212によるものではなく、不純物として含まれていた、Ga-1223によるものと推定されている。実際、大きな体積分率を示す試料では、図10(b)の粉末X線パターンで*で示すピークが存在し、このピーク位置はGa-1223の最強線のそれと一致している。

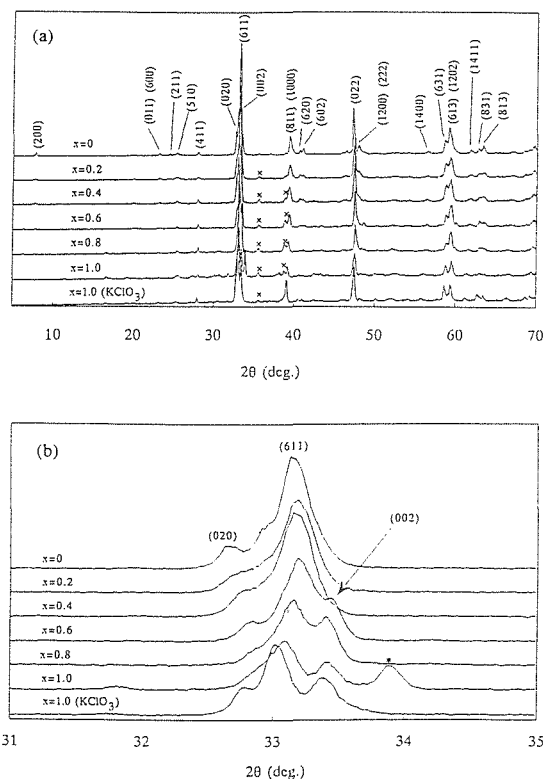


図10 (a) (b) 6 GPaで合成された $\text{GaSr}_2\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x}\text{Cu}_2\text{O}_7$ 系の粉末X線図形²⁰⁾

Ga-1223の結果を基に、 CuO_2 の枚数の多い、 $\text{GaSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-3}$ (Ga-12($n-1$) n)の高压合成を試み、 $n = 3, 4$ に対応する新しい超伝導体の探索に成功した。図11, 12はGa-1223, Ga-1234試料の粉末X線パターンである。1223ではほぼ単相が得られているのに対して、1234試料は不純物を含んでいると同時に、ピークがブロードであり、積層不正の存在を窺わせる。

図13はGa-12($n-1$) n の結晶構造の概略を示したものである¹⁹⁾。構造中を GaO_4 四面体の鎖が走っており、これがブロック層を形成している。この鎖の配置からGa系列は斜方晶に属し、 $\text{Tl}(\text{Hg})-12(n-1)n$ 系と同等な正方格子、 a_i, b_i, c_i に対して、 $a = \sqrt{2} a_i, b = \sqrt{2} b_i, c = 2 c_i$ で関係づけられる格子を持っている。この相違を無視すれば本系列は $\text{Tl}(\text{Hg})$ 系と同型であると考えてよい。

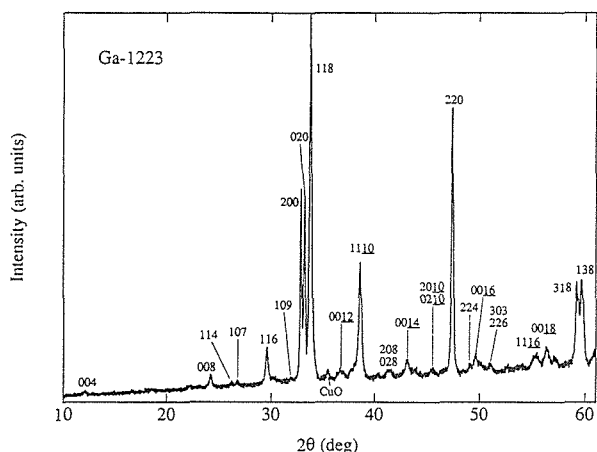


図11 6 GPaで合成されたGa-1223の粉末X線図形¹⁹⁾

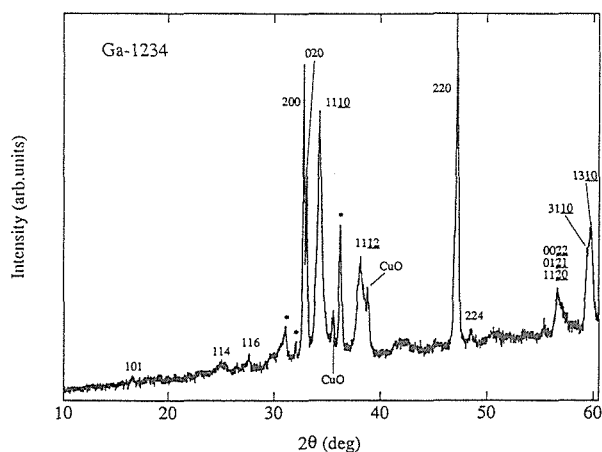


図12 6 GPaで合成されたGa-1234の粉末X線図形¹⁹⁾

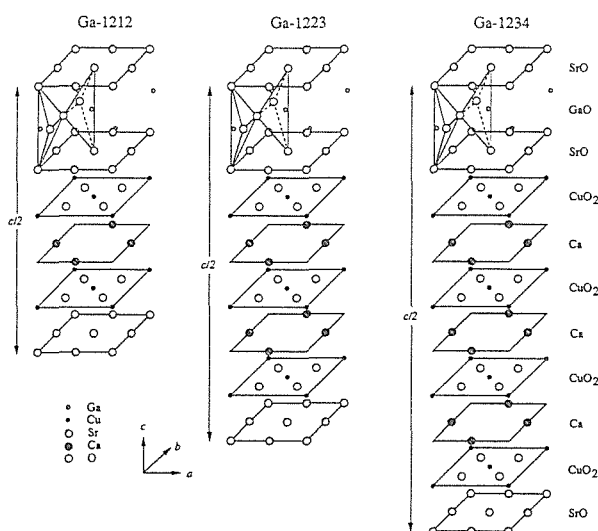


図13 6 GPaで合成されたGa-12($n-1$) n の結晶構造の概略図¹⁹⁾

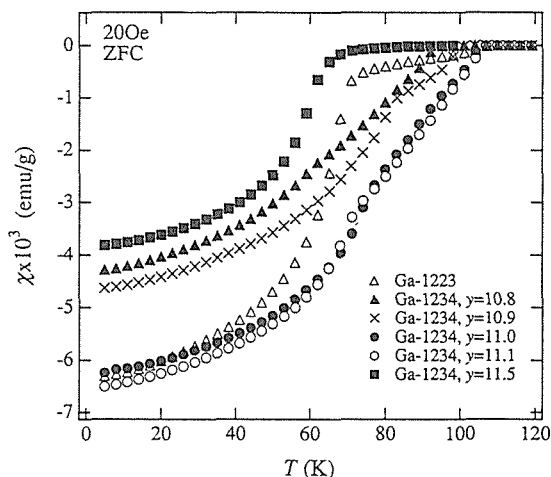


図14 Ga-12($n-1$) n の磁化率Ga-1234の T_c は単位分子あたりの酸素量(y)によって変化する¹⁹⁾。

図14の磁化率のデータからGa-1223の T_c は70Kであり、1234相のそれは最高107Kに達することが判る。但し、1234相の T_c は出発酸素量 y に大きく依存している。先に述べたように、Caで全置換した1212試料の70Kの超伝導は不純物相Ga-1223相に起因すると考えられる。一方、常圧下で合成したCaを多量に含む多相共存試料で報告されている70Kの超伝導も高压実験の結果と合わせて考えると、常圧下で部分的、準安定的に生成した1223相を見ている可能性が強い。

高压下ではGa系列と同等なホモログスシリーズがM=B, Alについても合成できる。現在までに、 $\text{AlSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ については $n=4, 5$ ¹⁸⁾, $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ では $n=3\sim5$ の相がバルクとして得られている¹⁷⁾。図15, 16に粉末X線パターンをAl($n=4, 5$), B系($n=4$)それぞれについて示す。両系共に電頭レベルでは $n=3\sim8$ の構造単位が頻繁に観察されており、条件を変えることによってより多数のメンバーが合成できる可能性が強い。

図17にAl系の結晶構造モデルを示す。B, Al系はTl(Hg)系と同様に正方晶に属する。従って、BO, AlO面内の原子配置はGaO面のそれとは異なっているはずである。この詳細は今後の検討に譲らなければならない。

Al, B系ともに高い T_c を示す。最高 T_c はいずれも $n=4$ の時の110Kである。

高压下ではBからGaに至る3B金属がその大きなイオン半径の違いにもかかわらず、M-12($n-1$) n 構造を構成できることが明らかになった。図18にM-1234相の格子定数を M^{3+} イオンのイオン半径に対してプ

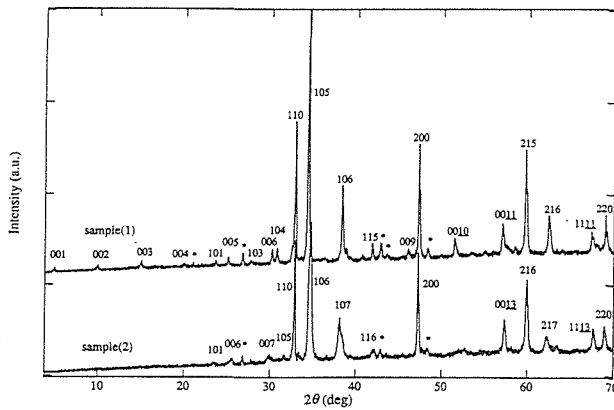


図15 6 GPaで合成されたAl-12($n-1$) n の粉末X線図形¹⁸⁾

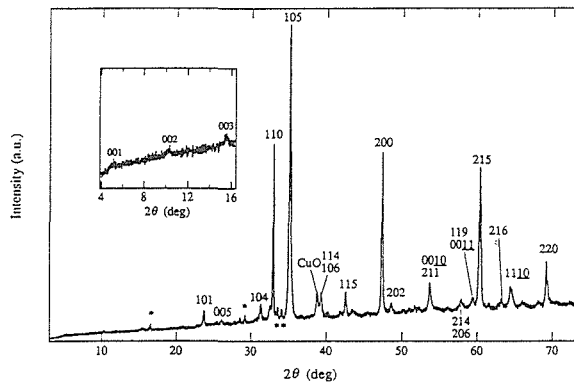


図16 6 GPaで合成されたB-1234の粉末X線図形¹⁷⁾

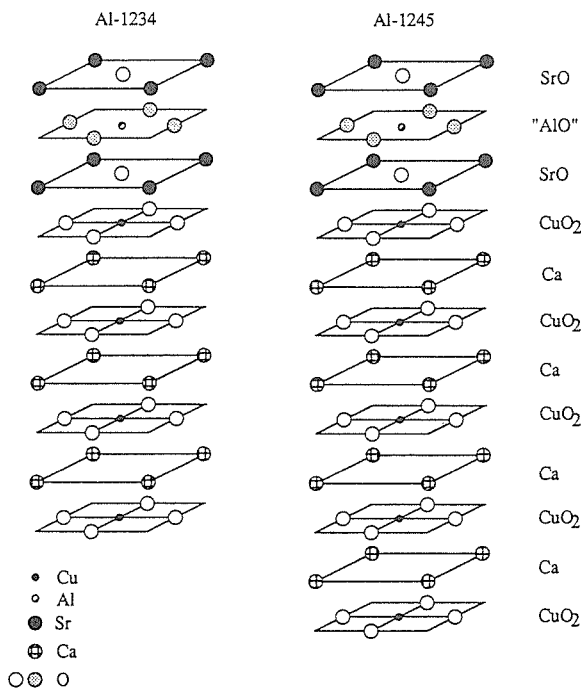


図17 Al-12($n-1$) n の結晶構造¹⁸⁾

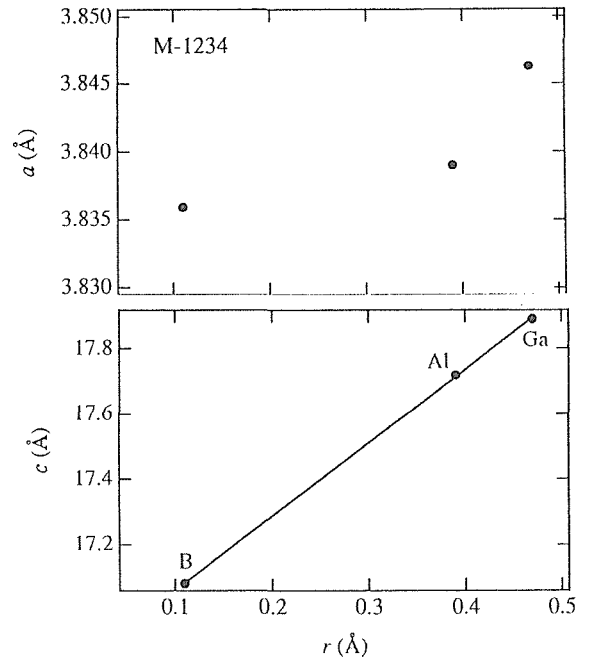


図18 $\text{MSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ ($M=\text{B}, \text{Al}, \text{Ca}$) の格子定数と M^{3+} イオンの四面体配位におけるイオン半径の関係。 $M=\text{Ga}$ については偽正方格子の格子定数をプロットしてある¹⁷⁾。

ロットしてある¹⁷⁾。 a 軸長の変化量は比較的小さいのに対して、 c 軸長はイオン半径と共に大きく直線的に増大する。この増大は、3 B金属が構成するブロック層の厚みの変化を反映していると考えられる。ここで特筆すべきことは、 T_c がイオン半径とは無関係に、ほぼ一定値 $\sim 110\text{K}$ を取ることである。これは、 T_c が基本的に CuO_2 面の構造とそこでのキャリア濃度によって決定されており、ブロック層の構造とは直接的な相関がないことを強く示唆している。

Tlは最も大きな3 B金属であり、それを含む系、 $\text{Tl}-12(n-1)n$ は常圧下での安定相である。不思議なことに中間の金属、Inを含む超伝導体は著者の知る限り、常圧、高压いずれにおいても合成できない。Inは6配位を取る金属でありこの配位数が超伝導体のブロック相には具合が悪いのかも知れない。

3.5 むすび

高压合成装置は魔法の箱である。現在のところ、この箱を使うのにたいしたアイデアはいらない。新しい $12(n-1)n$ 系列は、常圧で安定な1212相を選び、それにCaOとCuOを加えて、“がらがらポン”すれば出来上がる。この単純このうえない“戦略”は今後しばらく有効と思える。恐らくここ数年で、常圧相を凌駕する大きな高压超伝導体ファミリーが形成されるで

あろう。願わくばその中の一つがHg系を越える T_c を有していればと思う。

謝 辞

本章はマルチコアプロジェクトの一環として行なわれた一連の研究をまとめたものである。川嶋, 松井(以上, 無機材研), 磯部(ソニー中研), 熊倉, 戸叶(金材研)の各氏をはじめとする共同研究者の方々に感謝する。また高圧合成実験の実施にあたって, 無機材研, 超高圧ステーションの諸氏, 特に赤石, 山岡の両氏には多大なる支援を受けた, ここに記して感謝の意を表する。

文 献

- 1) Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Kajitani, T. Oku, K. Hiraga, Y. Morii, K. Fuchizaki, S. Funahashi and T. Hirai, *Physica C* **191**, 434 (1992).
- 2) K. Kinoshita and T. Yamada, *Nature* **357**, 313 (1992).
- 3) J. Akimitsu, M. Uehara, M. Ogawa, H. Nakata, K. Tomimoto, Y. Miyazaki, H. Yamane, T. Hirai, K. Kinoshita and Y. Matsui, *Physica C* **201**, 320 (1992).
- 4) D. Pelloquin, A. Maignan, M. Caldes, M. Michel, M. Hervieu and B. Raveau, *Physica C* **208**, 121 (1993).
- 5) A. Maignan, M. Huve, C. Michel, M. Hervieu, C. Martin and B. Raveau, *Physica C* **149** (1993).
- 6) M. Uehara, S. Sahoda, H. Nakata, J. Akimitsu and Y. Matsui, *Physica C* **222**, 27 (1994).
- 7) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **224** (1994) 69.
- 8) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **227** (1994) 95.
- 9) T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **233** (1994) 143.
- 10) Y. Shimakawa, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, H. Shaked, R. L. Hitterman, F. Izumi, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi and T. Kamiyama, *Phys. Rev. B* **50**, 16008 (1994).
- 11) H. Kumakura, T. Togano, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **226** (1994) 222.
- 12) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, S. Okayasu and Y. Kazumata: Submitted to *Phys. Rev. B*.
- 13) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, S. Okayasu and Y. Kazumata, *Proc. Appl. Supercond. Boston*, 1994.
- 14) P. R. Slater, C. Greaves, M. Slaski and C. M. Muirhead, *Physica C* **208**, 193 (1994).
- 15) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and J. Ramirez-Castellanos, *Physica C* Submitted.
- 16) T. Den and T. Kobayashi, *Physica C* **196**, 331 (1992).
- 17) E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda, *Physica C* **241**, 137 (1995) ; T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* in press.
- 18) M. Isobe, T. Kawashima, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi: *Physica C* **234** (1994) 120.
- 19) E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L1399.
- 20) M. Isobe, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **222**, 310 (1994).
- 21) B. Dabrowski, P. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, J. T. Vaughn, D. A. Groenke and K. R. Poeppelmeier, *Physica C* **193**, 63 (1992).

4. 三極型直流マグネトロンスパッター法による $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ 薄膜の合成

4.1 はじめに

Bednorzら¹⁾によって、 A_2CuO_4 型酸化物の超伝導性が見出され $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ いわゆる超伝導フィーバーの幕が切って落とされた。当該物質は、 $(\text{Ln}, \text{A})_2\text{CuO}_4$ (Ln : 希土類元素, A : アルカリ土類元素) で表わされ、結晶構造は、単位格子の中に $\text{Cu}-\text{O}$ が一層のみ含む最も単純な構造を有する。臨界温度 T_c は、20~40Kであって、Y系やBi系超伝導酸化物に比べて、低い、超伝導機構の解明に最適な化合物として注目されている。

A_2CuO_4 型酸化物の結晶構造について述べる^{2~3)}。

この型の化合物は3種存在する。一つは、 K_2NiF_4 型 (T型) で Cu の配位数が6個であって、 $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ などがこれに属し、正孔をキャリアとする超伝導体である。二つ目は、 T' 型と呼ばれるもので、 Cu の配位数が4個であって、これは電子ドーブ型ともいわれ、電子をキャリアとする超伝導体である。三つ目は、 T'' 型と呼ばれるものであって、 Cu の配位数は5個であって、正孔をキャリアとする超伝導体である。

上記のように、 A_2CuO_4 型結晶は、金属若しくは合金の超伝導体の T_c より高く、電子ドーブ型 (n型) と正孔ドーブ型 (p型) の2種類があり、両者を組合せることにより、電子デバイスの種類が倍増するという利点を有する。したがって、 A_2CuO_4 型酸化物超伝導体は、磁気センサー、赤外線検出器、電磁波検出器、超高速コンピューター素子等の弱電分野への応用技術の開発が期待されている。

しかしながら、 A_2CuO_4 型酸化物は、金属系超伝導材料とは異なって、超伝導電子の流れる方向が結晶面と特定の関係になっており、基板に対して配向させる必要がある。

また、薄膜を作る場合、従来の薄膜合成技術では、所望の組成の薄膜を得ることは難しい。更に、酸化物の薄膜は、一般には絶縁体であり、製膜中にチャージアップが起こり、平滑な薄膜が得られ難い。

それ故、平滑であり、高配向性で、かつ高電流密度の薄膜を得る方法の開発が切望されている。

以上の状況を考えて、本研究は、配向性が高く、均一であり、したがって、気孔率が小さく、臨界電流密度が高い A_2CuO_4 型超伝導酸化物薄膜の形成を目的と

する。本研究では、三極型直流マグネatron・スパッター法を用いて、金属多層膜を形成したのち、空气中で熱処理することにより、 $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ (NCCOと略) の c 軸配向膜を作製する方法を試みた。この組成の薄膜を作製した先例がいくつかある。たとえば、Hayashiら⁴⁾ によるRFマグネatron・スパッター法、Guptaら⁵⁾ によるレーザー・アブレーション法、Kamigakiら⁶⁾ による反応性蒸着法、またはTateら⁷⁾ による同時熱蒸着法などが挙げられる。しかし、再現性良く、確実に、超伝導配向膜を作製する技術は、未だに確立されていない。

4.2 実験方法

金属多層膜の作製は、三極型直流マグネatron・スパッター薄膜合成装置 (米国シマード社、電子科学社製、図1および図2) を用いて行った。この方式は、以下のような特徴を有する。

まず、三極直流スパッター粒子源は、従来のスパッター粒子源と異なって、 Ar イオンによって叩き出されてくる粒子の大部分が中性粒子であって、製膜の際のチャージアップが基本的に存在しない故に、平滑な薄膜を得ることができる。

次に、従来のスパッター装置は、ターゲットと基板間に電圧をかけるために、各組成毎にスパッター粒子量を任意に制御することができなかった。それに対して、三極直流スパッター粒子源は、合成装置に複数個が設置されているので、各粒子源毎にターゲット電流、電圧および雰囲気 (Ar) 圧力を独立に制御できるため、所望の組成の薄膜を作製できる利点を有する。

従来のスパッター方式は、交流法 (RF) であり、不純物濃度の多い酸化物ターゲットを使用せざるを得ない。これに対して、本装置は、高純度化が容易な (4N~6N) 金属または、合金が使えるので、高純度薄膜が作製できる。特に、超伝導酸化物は、導電性の高低が、超伝導特性の良否を決める重要な要素であって、不純物の少ない薄膜を作るためには、高純度ターゲットを用いる必要がある。

配向膜を作製するためには、基板の選択が重要であるが、ここでは、格子定数の類似する SrTiO_3 (100) 面を使用した。すなわち、 $(\text{Nd}_{0.925}\text{Ce}_{0.075})_2\text{CuO}_4$ (正方

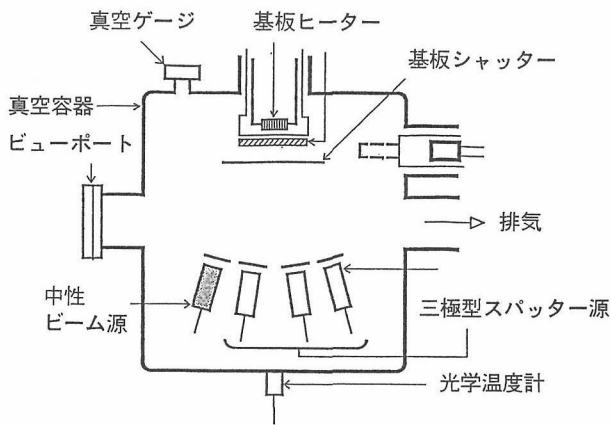


図1 三極型直流マグネトロン・スパッター法薄膜合成装置の概念図

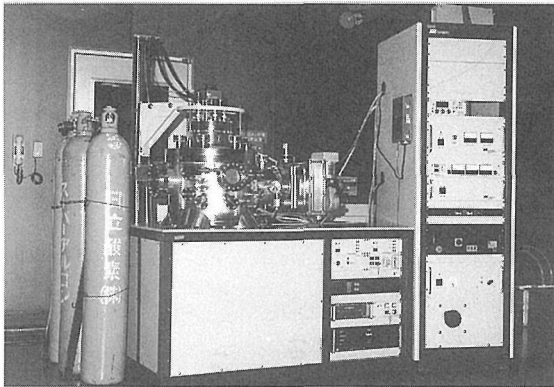


図2 三極型直流マグネトロン・スパッター法薄膜合成装置の写真

表1 スパッター条件

条件	Nd-Ceターゲット	Cuターゲット
スパッターガス	Ar	Ar
ガス圧 (Pa)	3.5×10^{-2}	3.5×10^{-2}
ターゲット電圧 (V)	200	100
ターゲット電流 (A)	0.5	0.5
膜堆積速度 (nm/min)	9.3	12
膜堆積時間 (min)	25	15
膜厚 (nm)	232.5	180
基板温度	室温	室温

あった。Nd単味のターゲットと異って、Nd-Ce合金は、空気中での酸化が抑制され、直流スパッターが可能であった。

金属多層膜を酸化物とする場合、空気中で熱処理するが、直接900℃以上の温度にさらすと、金属が蒸発して、薄膜が消失することがわかった。そこで、以下の熱処理では、比較的低温（800℃）で、金属多層膜を酸化し、蒸気圧の低い酸化物としたのち、結晶化度を高めるために、高温（1100℃）で、熱処理した。

図3に、SrTiO₃単結晶（100）面の上に、Nd-Ce合金、その上にCuをスパッターして、空気中で熱処理した場合の薄膜のX線回析パターンを示す。ここで、組成は、(Nd_{1-x}Ce_x)₂CuO₄の式において、 $x=0.075$ である。800℃、5hでは、NCCO相とCuO相が析出しているが、特定面の配向化は観察されず、ピークは、ブロードである（図3(a)）。次に、800℃、5h加熱したのち、結晶化度も高めるために、1100℃、1h熱処理した。CuO相が消失し、NCCO相のピークが鋭くなり、結晶性が向上したことを示している。（図3(b)）。

また、800℃、10h加熱したのち、1100℃、1h熱処理した。NCCO相の（002）、（004）、（006）、（008）面のピークが顕著になっていることが、注目に値する（図3(c)）。800℃、15h加熱し、1100℃、1hで、熱処理を行った。この試料では、SrTiO₃相を除いて、NCCO相の（00*l*）面のみが、観測され、完全に*c*軸配向したことが判る（図3(d)）。

図4に、(Nd,Ce)₂CuO₄の*c*軸配向膜のSEM写真を示す。図4(a)は、表面、図4(b)は、断面の写真である。これらの写真から、結晶粒径は、ミクロンオーダーであり、ポアは散見されるが、断面を貫通するものではなく、緻密な膜であることがわかる。膜厚は、約0.3μmである。

NCCOの*c*軸配向膜の生成過程（図5）について、Nd₂O₃-CuO系およびNd_{1.85}Ce_{0.15}O₃-CuO系の相図にしたがって考察する。

晶）の*a*軸は、0.395nmであって、SrTiO₃（立方晶）の*a*軸：0.391nmとほぼ同一である。

4.3 実験結果および考察

三極型直流マグネトロン・スパッター薄膜合成装置を使用して、(Nd,Ce)₂CuO₄薄膜の合成を行った。第一の試みとして、Nd金属をターゲットとして、スパッターしたが、ターゲットが溶融し、薄膜合成できなかった。この原因は、Nd金属が空気中で酸化され易く、表面層が、Nd₂O₃となり、絶縁化し、電圧を印加することにより、発熱し、溶融したものと考えられる。そこで、Nd-Ce合金のターゲットに換えることにした。ターゲットの純度は、Cu（フルヤ金属製）、Nd-Ce合金（信越化学製）、共に99.99%である。

表1にスパッター条件を示す。すなわち、スパッターガス：Arガス、ガス圧： 3.5×10^{-2} Pa、堆積速度は、Nd-Ce合金で、9.3nm/min、Cuで、12nm/min、または膜厚は、Nd-Ceで、233nm、Cuで、180nmで

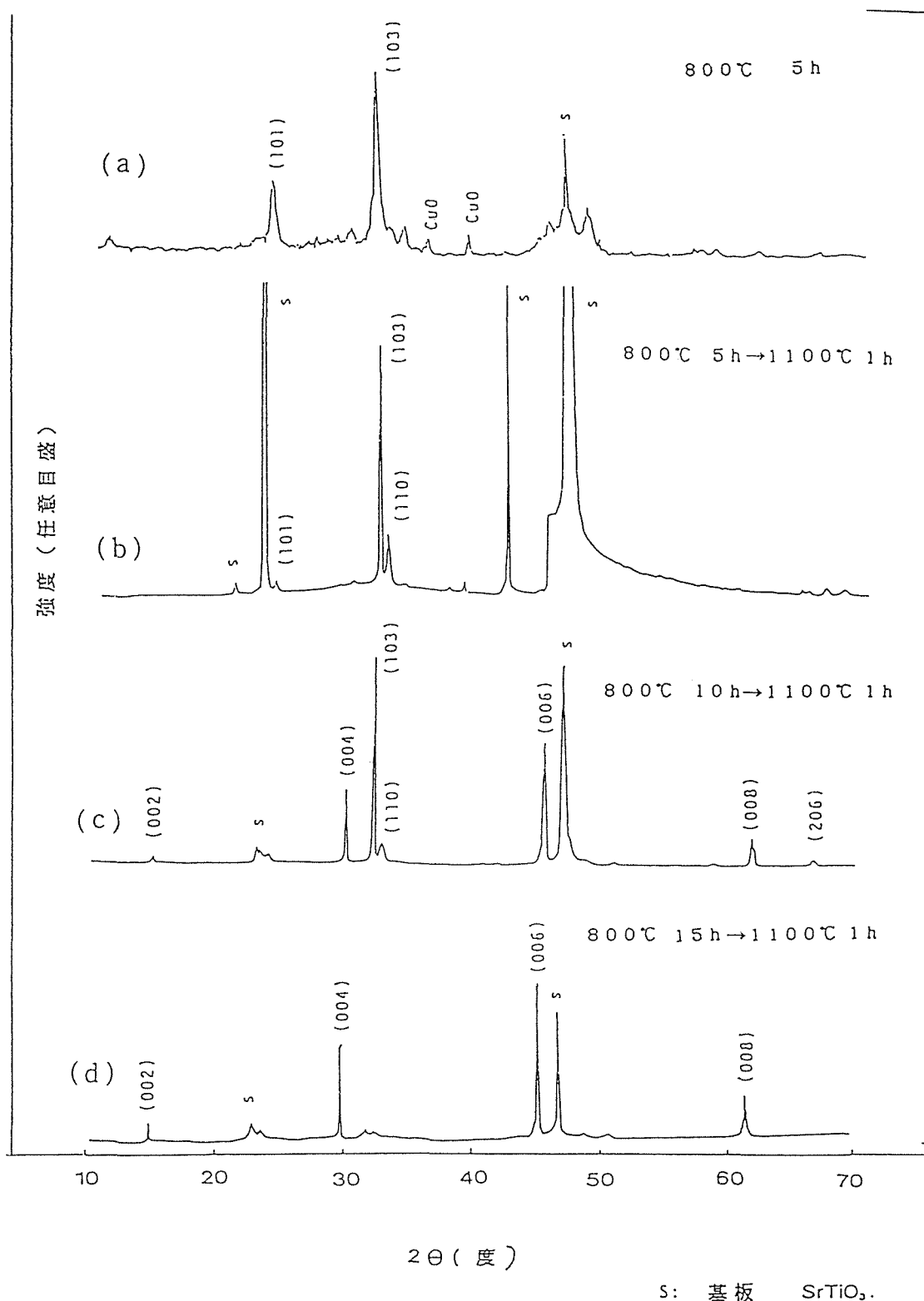


図3 (Nd, Ce)₂CuO₄薄膜の酸化過程

- (a) 熱処理800°C, 5 h
 - (b) 熱処理800°C, 5 h → 1100°C, 1 h
 - (c) 熱処理800°C, 10 h → 1100°C, 1 h
 - (d) 熱処理800°C, 15 h → 1100°C, 1 h
- c軸配向化 (c軸が基板面に垂直)

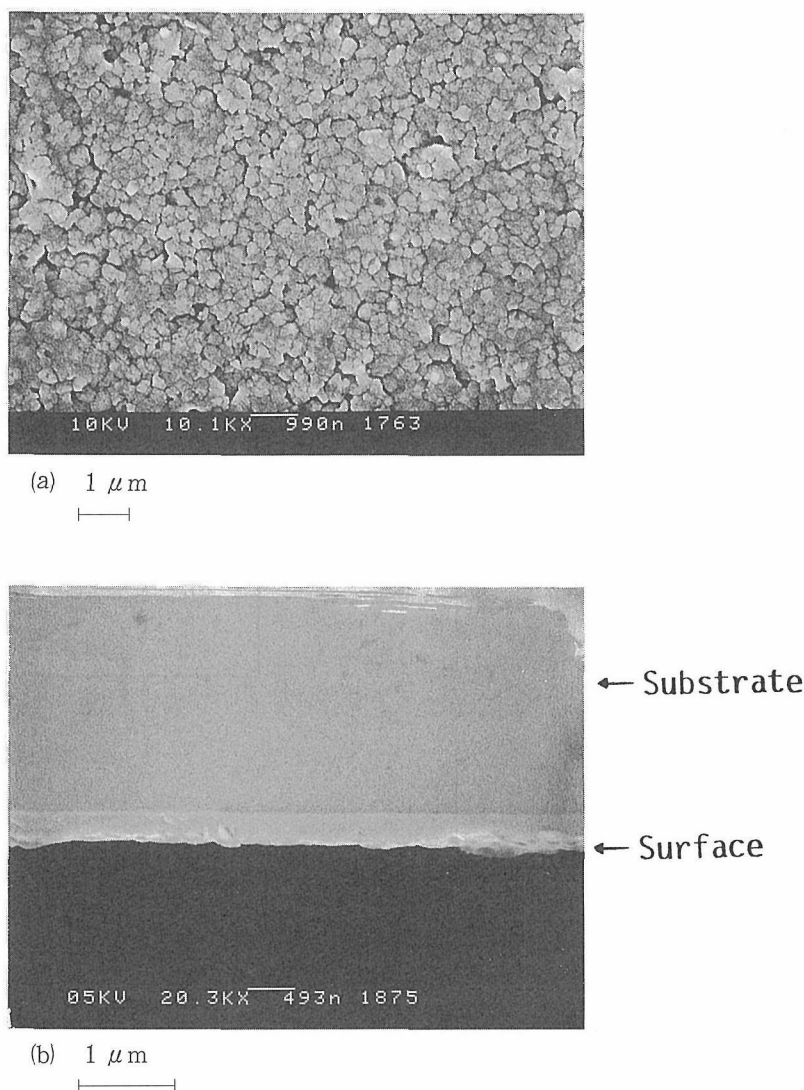


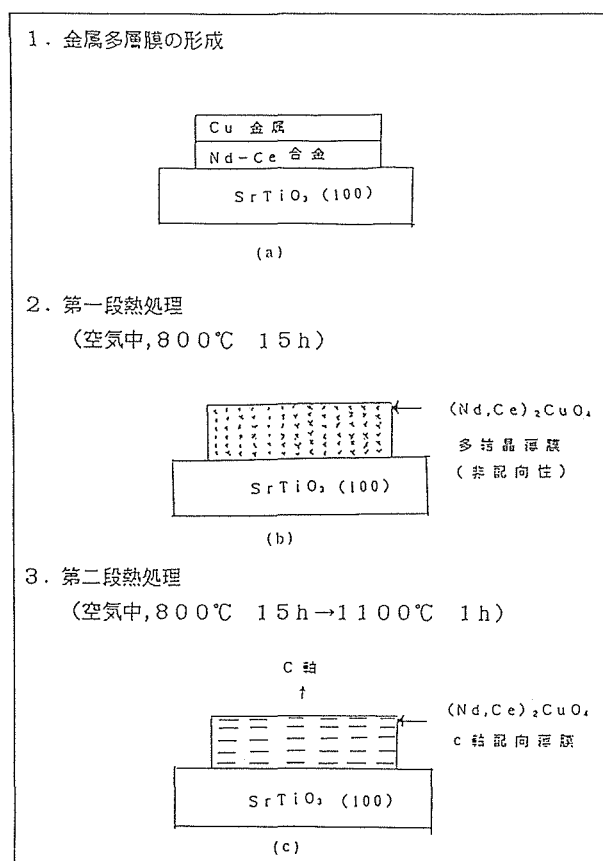
図4 $(\text{Nd, Ce})_2\text{CuO}_4$ 薄膜のSEM写真
(a) 表面, (b) 断面

- (1)STO (100) 基板の上に, Nd-Ce合金膜, さらに, その上にCu金属膜が積層された。(図5(a))
- (2)第一段の酸化過程(800℃, 空气中)において, Nd-CeとCu膜の間で相互拡散が起り, また, 同時に金属原子が酸化されて, NCCOが生成する。(図5(b)) この段階では, 結晶性が悪く, 粒子配向までは, いたらない。上記相図によると, CuOおよびNCCO ($x=0.075$) の融点はそれぞれ, 1040℃, 1290℃である。
また, 第一段の酸化(800℃, 空气中)では, NCCOが生成するが, 局所的にCuOが結晶状態または, アモルファス状態となって, 一部残存していると推定される。
- (3)さらに試料を1100℃に熱処理するとCuOが融解し, それが, NCCOに対する融剤として働き, 酸化膜と

STO基板の密着性を良くし, 界面エネルギーを下げる方向に結晶が配向する。いわゆる液相エピタキシーが起こり, c 軸配向膜がえられるものと考えられる(図5(c))。

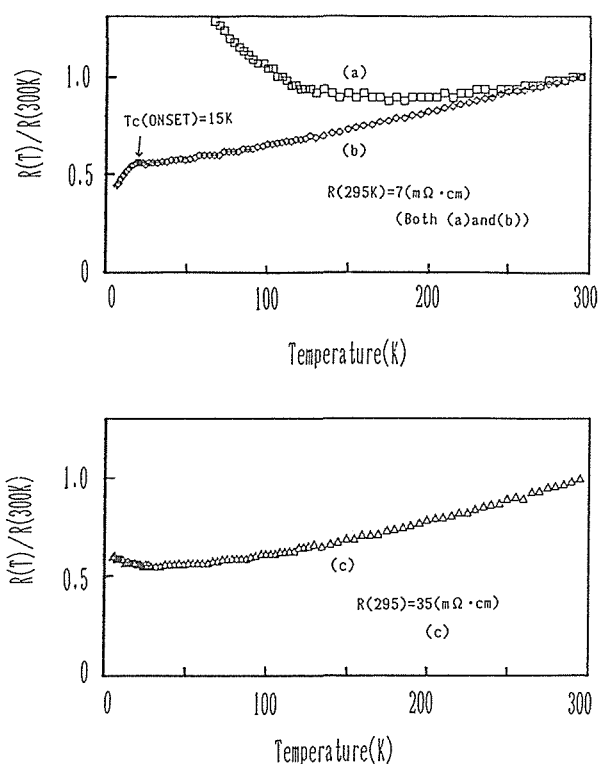
超伝導性を発現させるために, 二段階熱処理後のNCCO膜を還元熱処理した。スパッター装置容器内(高真空, 5×10^{-4} Pa)で, 400~630℃(昇温速度: 約15℃/min)の温度範囲で, 10~30分間行った。還元熱処理後, ヒーターの電源を切って, 室温まで自然冷却した。

還元熱処理前と後の電気抵抗率の温度依存性を図6に示す。還元熱処理前は, 室温付近で, 金属的な特性を示すが, 約170Kから下は半導体的に変化した²⁾。還元熱処理が, 500℃, 20分間までは, 還元熱処理前の薄膜と同様な電気抵抗率の温度依存性を示した。し

図5 (Nd, Ce)₂CuO₄薄膜の生成過程

かし、還元熱処理550℃、20分間では、低温まで金属的な特性を示し、約15Kからわずかな抵抗の減少が確認された (b)。(T_c(onset)=15K) このわずかな変化は、微小体積の超伝導相の存在によるものと考えられる。またこの試料の室温での電気抵抗率は、7 mΩであった。さらに熱処理温度を上げた場合 (600℃、20min)、金属的挙動を示した (c)。したがって、還元熱処理には、最適温度 (550℃) が存在することが判った。

TEM観察およびICP分析の結果から、試料が、超伝導性を示さなかった理由として、不純物の影響およびNCCO中の超伝導組成からのずれなどが考えられる。TEM観察から、薄膜は、c軸配向しているが、多結晶的であることが判った。したがって、結晶粒間の結合は、弱結合状態にあると推定される。次にc軸配向NCCO薄膜のICP分析結果を表2に示す。ここで、薄膜(a)と(b)は、ほぼ同様な条件で合成したものである。目的としている組成Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_yから薄膜(a)、(b)両方ともCuが20%少ないことが判った。またCe濃度は、薄膜(a)、(b)共に、目的とする組成よりわずかに少ない。その他、薄膜中に不純物としてAlが2重量%含まれていることが判明した。このAlは、ターゲット周辺

図6 (Nd, Ce)₂CuO₄薄膜の電気抵抗の温度依存性

- (a) 二段階熱処理後の試料 (真空還元前)
 (b) 真空還元熱処理の試料
 (5 × 10⁻⁴ Pa, 550℃, 20min)
 (c) 真空還元熱処理の試料
 (5 × 10⁻⁴ Pa, 600℃, 20min)

表2 c軸配向した (Nd, Ce)₂CuO₄薄膜のICP分析結果

	Nd (mol)	Ce (mol)	Cu (mol)	Al (weight%)
The composition	1.85	0.15	1	—
Thin film (a)	1.87	0.13	0.8	2
Thin film (b)	1.89	0.11	0.8	2

のAl材料がスパッターされて、薄膜中に混入したものと推定される。薄膜中では、Al₂O₃の形で存在するのであろう。

以上の結果から、完全な超伝導性の発現が観測されなかった理由は、NCCO粒界相のCuを含まない非超伝導相の存在および絶縁性であるAl₂O₃の混入によるものと考えられる。

4.4 むすび

三極型直流マグネトロン・スパッター薄膜合成装置

を用いて、 SrTiO_3 (100) 面基板上に、Nd-Ce合金およびCu金属を順次スパッターして、金属多層膜を形成した。これを二段階熱酸化処理して、 $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ の完全c軸配向膜を作製することに成功した。電気抵抗温度依存性の測定結果から、 $T_c(\text{onset}) = 15\text{K}$ を得た。

今後の課題として、この薄膜の精密な組成制御による完全な超伝導性の発現、また、c軸配向化の機構解明などが挙げられる。

謝 辞

本原稿の研究に協力頂いた、次の方々に感謝致します。(東理大基礎工) 藤川和弘, 幡野純, (早大教育) 池田宏, 川合智司, 堤貞夫, (無機材研) 田中耕二, 松井良夫, 末原茂, 佐藤忠夫, 嶋津正司, 三重野正寛, 堤正幸, 羽田肇以上の諸氏。

参 考 文 献

- 1) J. B. Bednorz and K. K. Muller, Z. Phys. B. 64 (1986) 189.
 - 2) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature, 337, 26 (1989) 345.
 - 3) 室町英治, “結晶化学と物質探索”, 日本物理学会誌, 45, No.11 (1990) 797.
 - 4) S. Hayashi, H. Adachi, K. Setsune, T. Hirao and K. Wasa: Jpn. Appl. Phys. 28, No.6 (1989) L962.
 - 5) A. Gupta, G. Koren, C. C. Tsuei, A. Segumuller, and T. R. McGuire, Appl. Phys. Lett., 55 (17), 23 (1989) 1795.
 - 6) K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Hirata, K. Yamamoto, K. Hayashi and Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys. 28, No.12 (1989) L 2207.
 - 7) J. Tate and B. A. Hermann, Physica C, 193 (1992) 207.
 - 8) K. Oka and H. Unoki, Jpn. J. Appl. Phys., 28, No.6 (1989) L937.
 - 9) K. Oka and H. Unoki, Jpn. J. Appl. Phys. 29, No.6 (1990) L909.
- (本稿の内容を以下のように講演した. 高橋紘一郎, 池田宏, 堤貞夫, 嶋津正司, 藤川和宏, 幡野純, 'Preparation of $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ Superconducting Thin Films by DC Sputtering, J. Ceram. Soc. of Japan, Pacific Rim Meeting (Hawaii, USA), American Ceramic Society, (1994. 11月))

5. 荷電粒子応用特殊実験装置の開発及び応用に関する研究

5.1 はじめに

セラミック材料の合成は、従来主に原料酸化物同士
の固相反応を利用して行なわれていた。この手法はこ
れからも材料合成において重要な地位を保ち続けるで
あろう。しかし、近年の科学技術の急激な進展にとも
ない、材料に対する要求はますます先鋭化し、これに
対応するためには、従来法による対応のみでは、十分
に対処しきれない面を示し始めている。

一方、MBE, ALE, CVD等の、半導体工業で用い
られているデバイス合成における技術の発達にはめざ
ましいものがある。当然、セラミックス材料の合成に
おいても、これらの手法を取り入れるべきであり、一
部の研究機関では既に取り組み始めている。しかし、
イオン結合性、自己補償性等のセラミックス材料にお
ける特殊性のために、現在のところ十分な成果は得ら
れておらず、セラミックス材料の合成におけるこれら
の困難を克服し、基盤的な原理・技術を開発すること
が重要な課題となっている。このような課題を推進す
るために、本研究では以下に示す荷電粒子応用特殊実
験装置を開発することを目的とした。

荷電粒子応用特殊実験装置は、MeV級の高エネル
ギーイオンと0.1eV程度以上の低エネルギー粒子線あ
るいは固体物質を組み合わせることで、その相互
作用を利用し、物質合成を目指すものである。

そのために、第一の特徴として、多種元素の高エネ
ルギーイオンビームを、広いエネルギー範囲にわたり
大電流で発生でき、かつビームエネルギーを容易に規
定できる。第二として、多種元素の低エネルギービー
ムを発生できる。第三に、高・低の両ビームを気相反
応室に導入し、その反応過程をその場観察・評価でき
る。第四に、反応生成物を汚染することなく分析する
ために、高真空下で移送し、迅速に評価・解析できる、
という特徴を持つことを基本設計とした。さらにイオ
ン打ち込みを利用可能、反応物を成長させるための基
板物質を十分な精度で調製・処理可能という機能も付
加することとした。

5.2 装置の概要

装置の構成を表1に、全体図を図1に示す。装置は
大きく4つに分けることができる。各部の基本的性能

として、高エネルギーイオン系のイオン量を表2に、
加速器、ビームライン及び電磁石の特徴を表3に示す。

高エネルギー系の真空度はイオンと残留ガスの衝突
を考えて、 10^{-7} torrを保持することとしたが、気相反
応室及び評価系は清浄表面を保つために 1×10^{-10} torr
以下の到達真空度が得られる設計とした。図2, 3に
装置の外観について示す。

装置の詳細な性能等については別の機会に譲り¹⁾、
以下に本装置により得られた結果について報告する。

5.3 酸化物結晶に打ち込まれたイオンの化学状 態²⁾

5.3.1 はじめに

イオン注入法はシリコン半導体工業において日常的
な技術として利用されており、近年はシリコン以外の
材料においても、表面改質あるいはイオンビーム合成
などへの応用が注目されている。イオンビームによる
材料表面の改質は機械特性、化学特性あるいは光学特
性の向上という点から現在多くの研究がなされてい
る³⁻⁸⁾。イオンビームによる化合物合成に関しては、
シリコンへのC⁺注入による β -SiCの合成⁹⁾、Mo⁺と
S⁺の共注入によるセラミック材料中でのMoS₂の合
成¹⁰⁾について報告されている。これらの研究はイオン
ビームが物質線であるという利点を利用したものであ

表1 荷電粒子応用特殊実験装置の構成

・高エネルギーイオン系
イオン源
加速部
ビーム切換え電磁石
3 ビームライン
SF ₆ 回収・貯蔵装置
・試料合成系
気相反応室 (MBE)
固相反応室 (イオン注入)
・評価系
RBS分析室
状態組成分析室 (XPS)
移送室
・計測制御系

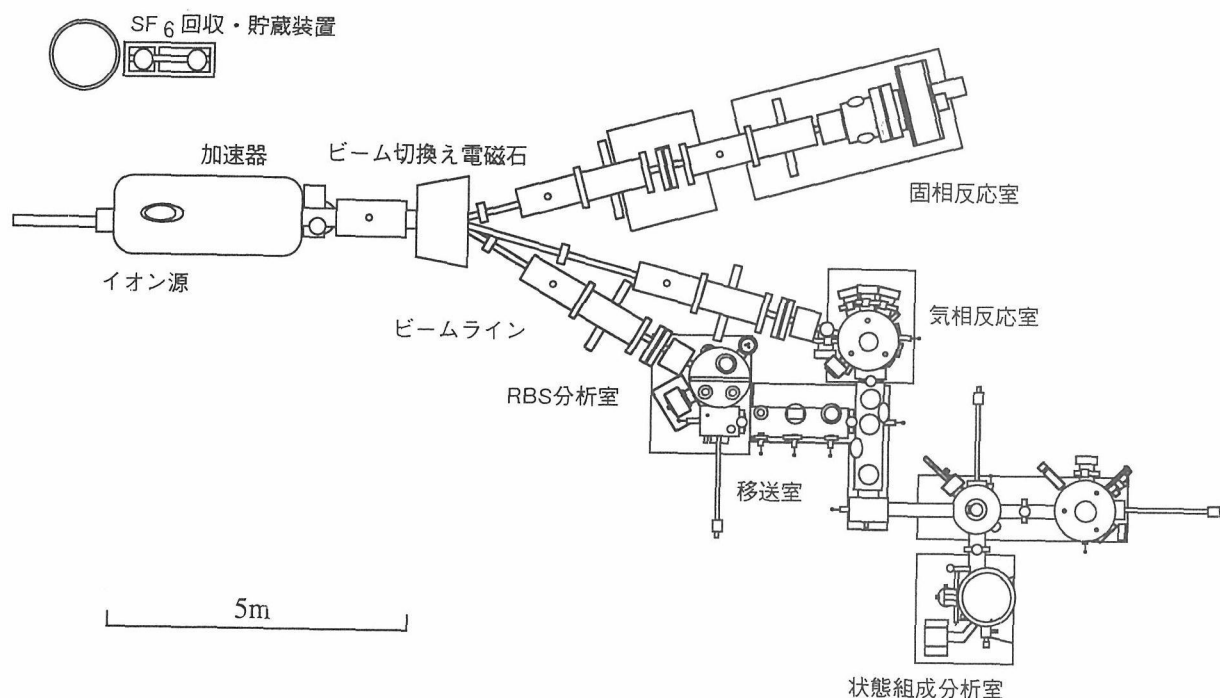


図1 荷電粒子応用特殊実験装置

表2 高エネルギーイオン量

イオン種	エネルギー (MeV)	ビーム電流 (μA)
^4He	3.0	10
^{40}Ar	3.0	250
^4He	2.0	150
^{40}Ar	2.0	200
^{11}B	2.0	30
^{181}Ta	2.0	20
^4He	0.2	70
^{40}Ar	0.2	100
^{11}B	0.2	15
^{181}Ta	0.2	10

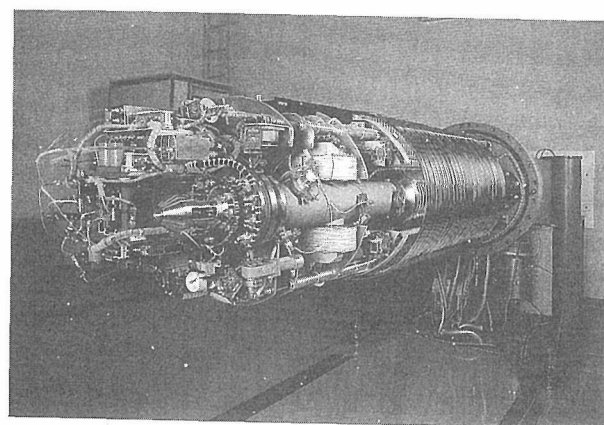
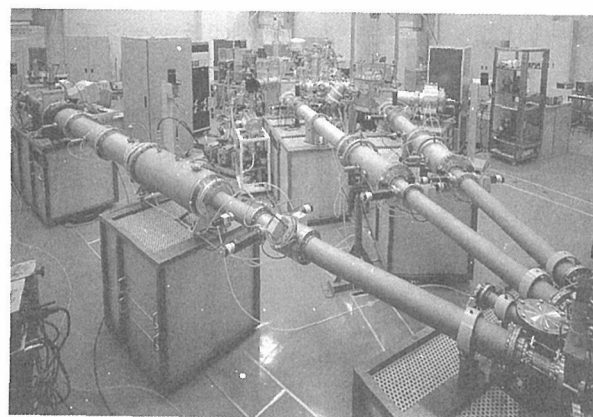
図2 加速器タンク内部
手前にイオン源が装着されている。

表3 加速器, ビームライン, 電磁石の特徴

加速方式	: ヴァン・デ・グラフシング ルエンド型
ターミナル電圧	: 200-2000kV
ビームエネルギー安定性	: 最大電圧時で0.2%
ドーズ不均一性	: 1%以下 (1σ)
ドーズ再現性	: 2%以下
レンズシステム	: 静電四重極トリプレットレン ズ
イオン偏向能力	: 420 amuMeV以上 (角度 $\pm 15^\circ$) 80 amuMeV以上 (角度 $\pm 30^\circ$)
質量分解能	: ^{39}K と ^{40}Ar が分離可能

図3 ビームライン及び実験チャンバー
左側ビームラインより, 固相反応室, 気相反
応室, RBS分析室の各実験チャンバーにつな
がる。
右手前側に電磁石がある。

り、イオンビームによる次元制御合成への道でもある。イオンビームを用いれば、原理的に、空間の任意の3次元位置に原子を置くことができるわけである。しかし物質は原子の単なる3次元配列ではなく、原子間には化学結合が存在している。そのため上述の研究においても注入後に各種の後処理を行っている。イオン注入により導入された原子が被注入結晶格子とどのような相互作用を持ち、いかなる化学状態にあるかを知ることがイオンビーム合成において重要である。

ここではイオンビームによる酸化物超伝導体の合成を目指して、その基礎データを得るために、酸化物結晶中にイオン注入された銅イオン及びビスマスイオンの化学状態及びその制御法についてX線光電子分光法(XPS)を用いて検討した。

5.3.2 実験

被注入結晶として半導体化されたチタン酸スロンチウム(SrTiO_3)を用いた。結晶は(100)面をイオンビームに対して 7° のオフアングルで設置した。 Cu^+ 、 Bi^+ の各イオンはイオン密度 $50\text{ nA}/\text{cm}^2$ 、エネルギー 150 KeV で、 $1 \times 10^{16}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 注入した。引き続き行った酸素イオンの共注入は、金属注入イオンの深さ方向分布と合わせるために、 Cu^+ 注入試料に対しては 45 KeV 、 $1.5 \times 10^{16}\text{ ions}/\text{cm}^2$ 、 Bi^+ 注入試料では 22 KeV 、 $3.7 \times 10^{16}\text{ ions}/\text{cm}^2$ で行った。試料裏面のホルダーでの温度が 50°C 以下であったことから、これら注入条件下で試料の温度上昇は無視できるとした。注入後の加熱処理は空气中 800°C で行った。元素の化学状態は励起光として $\text{AlK}\alpha$ 線を用いたXPSにより行い、アルゴンスパッタガンにより注入深さまでエッチングした。特に断らない限り、この後のXPSスペクトルは試料結晶の内部での状態を示している。試料のチャージアップ効果は Cl s 及び $\text{Sr } 3\text{ p}$ を用いて補正した。金属 Cu 、 Bi 及びセラミック Cu_2O 、 CuO 、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ を標準試料として参照スペクトルを得た。電気測定のためには In-Ga 液体金属をオーミック電極として塗布した。

5.3.3 結果と考察

本条件下では、被注入結晶の構成元素である Sr 、 Ti 、 O のXPSスペクトルに変化はなかった。 Cu の化学状態は $\text{Cu } 2\text{ p}$ とオージェ遷移 LVV により特徴付けられた¹¹⁾。図4 a, bは標準試料から得た Cu の参照スペクトルである。 Cu^{2+} (CuO)は 2 p スペクトルにある 94 eV 近傍のピークで特徴付けられる(図4 a)。 Cu^0 (金属 Cu)から Cu^{1+} (Cu_2O)への変化は 2 p の 932

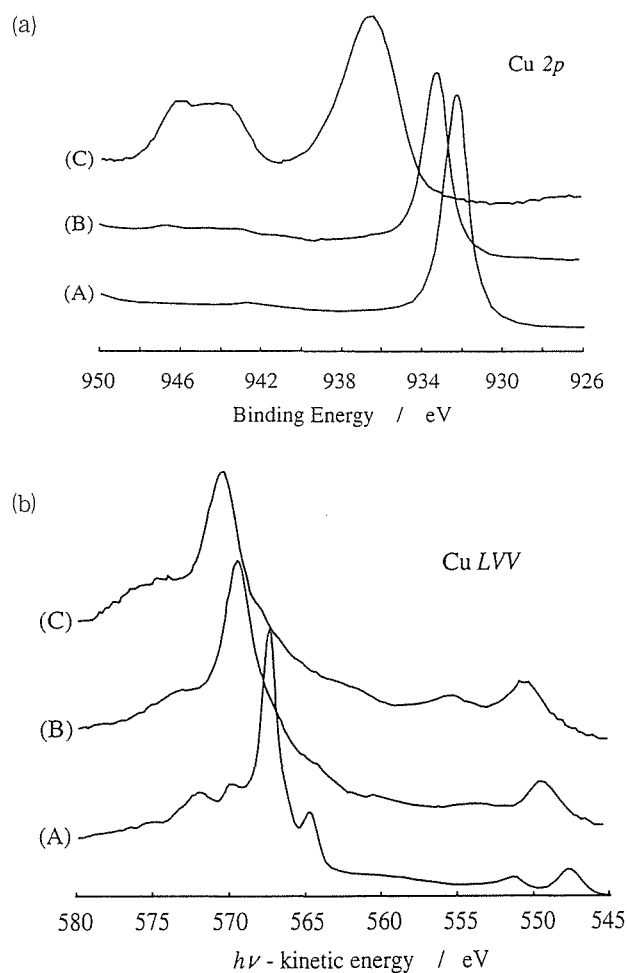


図4 銅のXPS参照スペクトル

(a) $\text{Cu } 2\text{ p}$ (b) Cu LVV

(A) 金属 Cu (B) Cu_2O (C) CuO

eV ピークと LVV の 567 eV ピークのシフト(ケミカルシフト)に反映される。イオン注入試料から得られたXPSスペクトルを図5 a, bに示す。イオン注入直後の試料中の Cu は金属 Cu と同じスペクトルを示した。熱処理後の試料では、注入 Cu の一部は表面に拡散し、表面で Cu^{2+} に特徴的な 2 p スペクトルを示した。ただし LVV は CuO のそれと異なっていた。我々の知る限りこのような LVV スペクトルを示す銅化合物に関する報告は現在までのところない。このスペクトルは SrTiO_3 と反応した Cu^{2+} のそれかも知れない。しかしこの試料の内部では 2 p は Cu^{2+} に特徴的なピークは示さず、しかも LVV は表面と同様のスペクトルを示した。以上のことから熱処理により結晶内部の Cu は初期の金属状態(Cu^0)から別の状態、 Cu^{1+} へと変化したと考えられた。熱処理試料の内部と同様な Cu スペクトルの変化が酸素を共注入した試料でも観測された。このことから注入直後の金属状態 Cu は酸素の共注入により Cu^{1+} に変化させることが可能であるといえる。

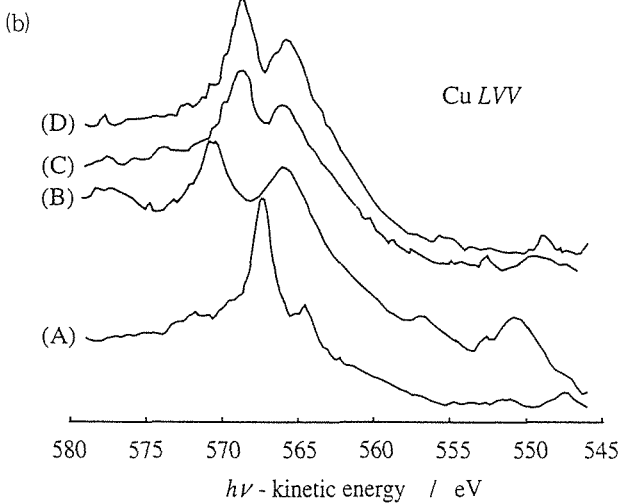
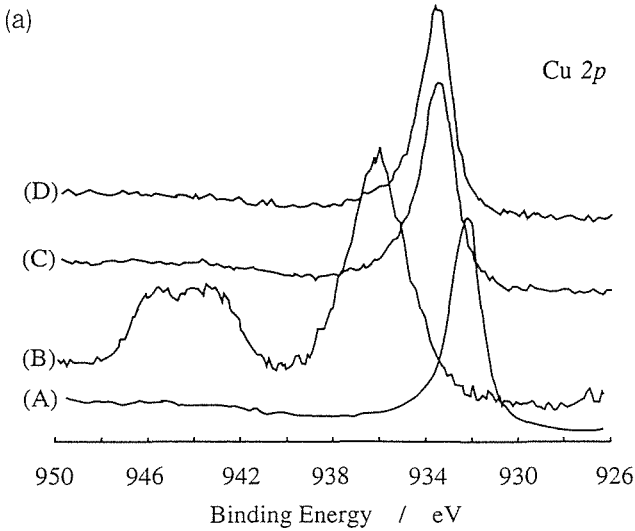


図5 SrTiO₃に注入されたCuのXPSスペクトル
(a) Cu 2p (b) Cu LVV
(A) 注入直後 (B) 加熱処理後の表面
(C) 加熱処理後の試料内部
(D) 酸素共注入後

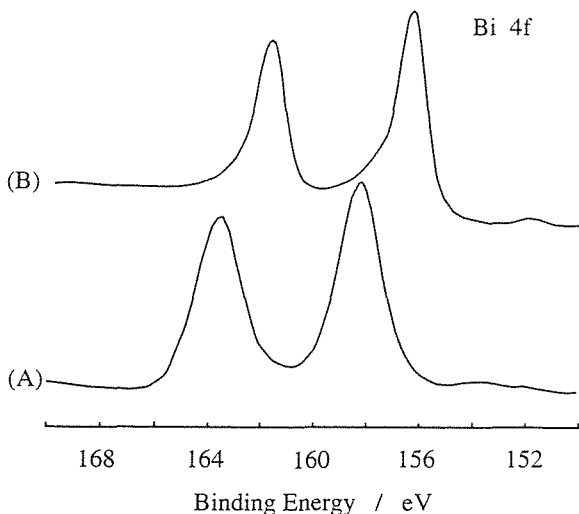


図6 ビスマスのXPS参照スペクトル
(A) α -Bi₂O₃ (B) 金属Bi

Bi元素の化学状態は、4fスペクトルのピーク位置を参照スペクトル(図6)と比較することにより決定した。Bi⁰(金属)からBi³⁺への変化はピーク位置が高エネルギー側にシフトすることに反映される。図7に示したように、Bi注入試料では、注入直後、加熱処理後、酸素共注入後の3種共金属Biと同様のスペクトルを示した。一方、酸素共注入後に加熱処理した試料は4本のピークを示した。この処理により注入Biの状態が変化したといえる。これらのピークの帰属は現在までのところ確定していない。ピーク位置の類似性からこれらピークがBi³⁺とBi⁰の組とも考えられるが、少なくとも注入Biの一部はその酸化状態を変化させられ、新たな化合物相を形成したと考えられる。図8にこの試料の100KHzでのC-V特性を示す。このプロッ

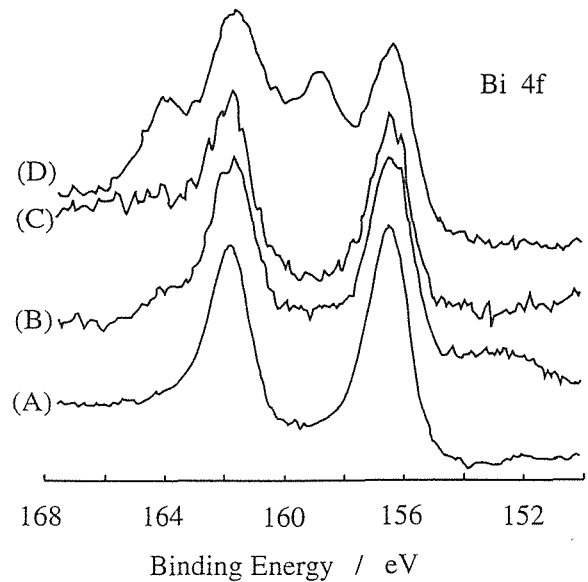


図7 SrTiO₃に注入されたBiのXPSスペクトル
(A) 注入直後 (B) 加熱処理
(C) 酸素共注入後 (D) 酸素共注入後加熱処理

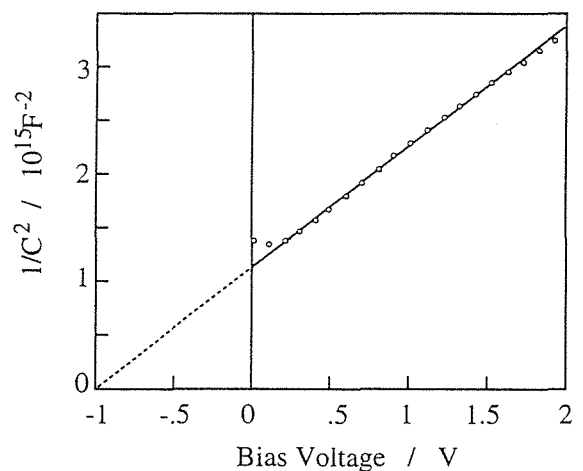


図8 ビスマス、酸素共注入後加熱処理したSrTiO₃の電気容量のバイアス電圧依存性

トの直線性はショットキー障壁の存在を示している¹²⁾。ショットキー障壁は電荷の局在により形成されることから、図8の結果も新たな化合物相の形成を支持している。

表4に注入元素の状態についてまとめた。CuとBiの間に状態変化の傾向に違いが存在している。ギブスの自由エネルギー変化からは、CuとBiの酸化挙動はほとんど同一であると予測される¹³⁾。このことから熱力学的データからの単純な検討では、注入元素の化学状態を予測できないと考えられる。TRIMコード¹⁴⁾を用いた注入元素のシミュレーション結果は、CuとBiで非常に異なる欠陥構造の形成を示した。イオン注入により形成される欠陥構造の特性と注入元素との相互作用を考慮することが、注入イオンの化学状態を予測するために重要となると考えられた。

表4 SrTiO₃にイオン注入された元素の化学状態の変化

試料 元素	注入直後	熱処理	酸 素 共注入	共注入後 熱 処 理
Cu	Cu ⁰	Cu ¹⁺	Cu ¹⁺	-
Bi	Bi ⁰	Bi ⁰	Bi ⁰	Bi ³⁺ (+Bi ⁰)

5.3.4 結 言

SrTiO₃結晶にイオン注入されたCu及びBi元素の化学状態と、酸素共注入と熱処理によるその変化についてXPSを用いて調べた。注入直後の金属状Cu⁰は加熱

処理あるいは酸素の共注入によりCu¹⁺に変化させることができた。Biは、酸素の共注入とそれに続く加熱処理により金属状Bi⁰からBi³⁺に変化させることができることを示した。

参 考 文 献

- 1) 無機材研ニュース 第142号, 1993. 及び無機材質研究所パンフレット「荷電粒子応用特殊実験装置」.
- 2) S. Hishita, H. Haneda, and S. Suehara, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B91, 571 (1994).
- 3) N. E. W. Hartley et al., J. Mat. Sci., 8, 900 (1973).
- 4) S. Ohira and M. Iwaki, Proc. 16th Symp. on Ion Impl. Submicron Fabrication, p. 43 (1985).
- 5) R. C. Clayton, Nucl. Instr. and Meth., 182/183, 865 (1981).
- 6) G. K. Wolf, Nucl. Instr. and Meth. 182/183, 875 (1981).
- 7) P. Mazzoldi, J. Non-Cryst. Solids, 120, 223 (1990).
- 8) H. Hosono et al., J. Non-Cryst. Solids, 120, 250 (1990).
- 9) K. J. Reeson, J. Stoemenos, and P. L. F. Hemment, Thin Solid Films, 191, 147 (1990).
- 10) A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, and S. C. Kung, J. Appl. Phys. 68, 5169 (1990).
- 11) J. F. Moulder et al., Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy, ed. J. Chastain, p. 86 (Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1992).
- 12) S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, p. 403 (Wiley, New York, 1969).
- 13) I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances (HCV, Weinheim, 1989).
- 14) J. P. Biersack and J. F. Ziegler, TRIM-89 Version 5.5 (1989).

6. 他の遷移金属酸化物に関する研究

—NaV₆O₁₁を中心として—

6.1 はじめに

酸化物高温超伝導体の超伝導性が、絶縁磁性体相に少数の正孔または電子を導入することにより発現することから、スピンゆらぎが超伝導発現機構に深く関わっているとの視点に立ち、遷移金属酸化物について3d電子の挙動を電気伝導性と磁性との観点から研究することの重要性が再認識されている。当コアにおいては、電子相関や電子-格子相互作用の強い3d電子系の多様な物性を理解することを目的として、銅元素以外の遷移金属酸化物についても輸送現象や磁性等の基礎物性データの蓄積を行っている。

本章では、今までに金属・絶縁体転移や興味ある磁性について多くの報告がなされてきたバナジウム酸化物に注目し、物質の存在は知られていたが結晶構造や物性データが未知のNaV₆O₁₁の電気抵抗や磁性の特徴と、構成元素の各サイトごとの微視的磁性を核磁気共鳴(NMR)測定により調べた結果を報告する。NaV₆O₁₁は、64.2Kで磁気転移を示し、磁氣的秩序相に

おいても電気抵抗は小さく、金属的温度依存性を示す。

6.2 結晶構造

NaV₆O₁₁は、Baフェライトとして知られる六方晶マグネトプランバイト型構造を持つBaFe₁₂O₂₉と類似した結晶構造を持つ。図1にNaV₆O₁₁の結晶構造を示す¹⁾。単位胞中の化学式単位の数 $Z=2$ で、八面体型6配位のV(1)、V(2)サイトと三方両錘型5配位のV(3)サイトが存在し、これらのサイト数比は3:2:1である。Vイオンの平均価数が3.5の混合原子価状態にあり、点電荷モデルを用いたマードリングエネルギーの計算では、V(1)サイトはV³⁺、V(2)とV(3)サイトはV⁴⁺と推定されている。室温以下で構造相転移が起こり、各温度域における空間群は $P6_3/mmc$ 、 $P6_3mc$ 、 $Cmc2_1$ である²⁾。 $P6_3/mmc \rightarrow P6_3mc$ の転移は、電気抵抗や磁化率の異常が観測される245Kで起こると考えられている。他の転移温度は、まだ決定されていない。

6.3 電気抵抗と熱電能

NaV₆O₁₁の単結晶は、黒色で、結晶構造を反映して(001)面に平行な六角板状(径 ~ 0.7 mm, 厚さ ~ 0.2 mm)をしている。図2は、[001]軸に垂直方向の電気抵抗率 ρ_{\perp} の温度依存性を示す³⁾。室温から245Kまで ρ_{\perp} は金属的温度依存性、それ以下の温度で半導体的温度依存性を示す。81Kで折れ曲がりを示し、キュリー温度(T_c) 64.2K以下で急速に減少し、温度に比例する通常の金属的温度依存性を示す。交流法比熱測定で、80Kにも明瞭なピークが観測されている⁴⁾。[001]軸に平行方向の電気抵抗率 ρ_{\parallel} は、4.4K、 $3.9 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ から300K、 $6.7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ まで温度上昇とともに単調に増加する。

図3は、熱電能の温度依存性を示す。測定は、Chaikin⁵⁾らの方法と同様に行い、二つのサファイヤ・ブロックに試料の両端を接触させ、両端の温度差を0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5Kに設定したときに両端に現れる起電圧の温度差に対する微係数として熱電能を測定した。図中の●は、純度6NのPbの熱電能を示す。リード線の熱電能の補正はしていないが、 T_c 以下におけるNaV₆O₁₁の熱電能は負でほぼ温度に比例する。100K

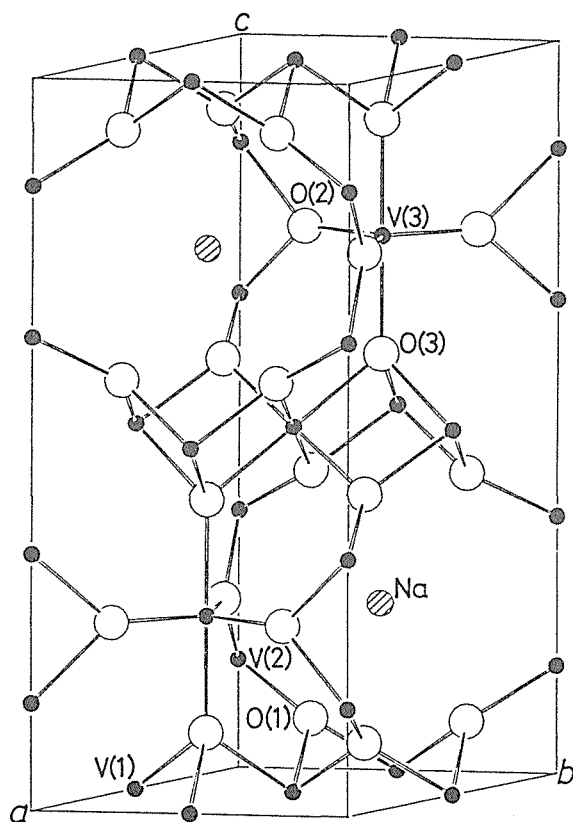


図1 結晶構造

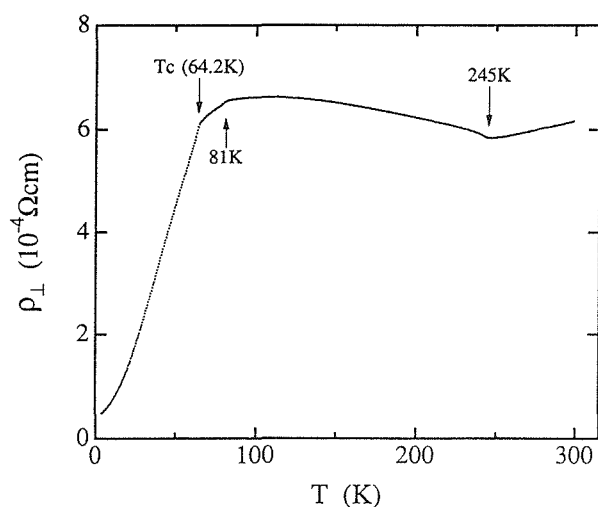


図2 抵抗率の温度依存性

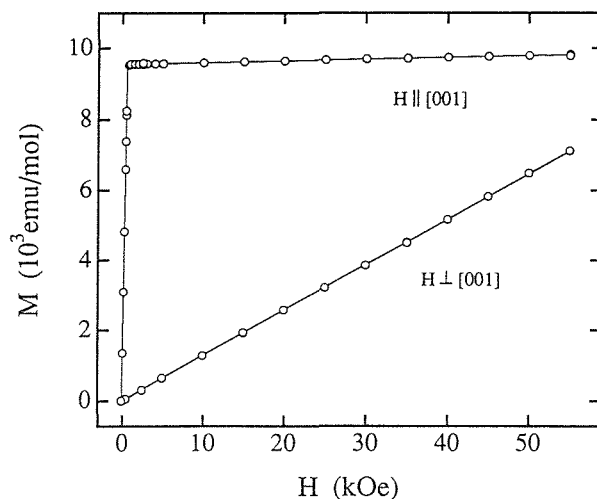


図4 5 Kにおける磁化曲線

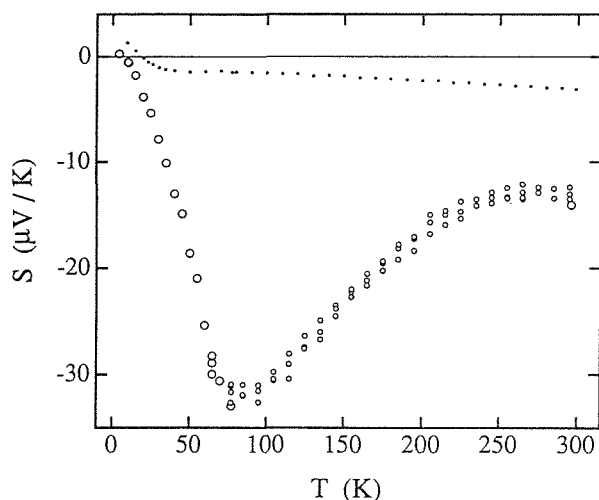
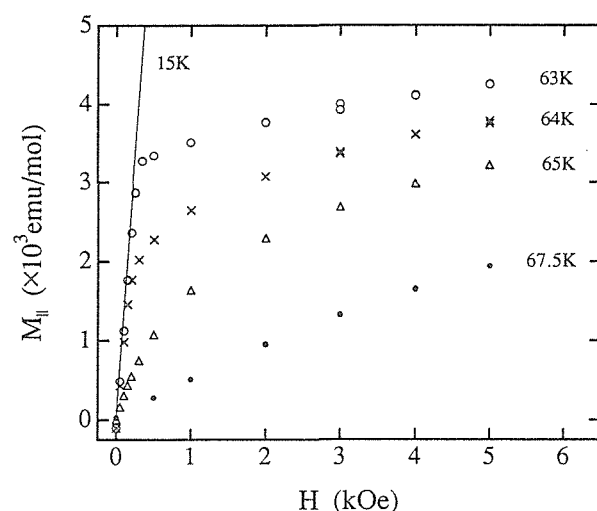


図3 熱電能の温度依存性

図5 T_c 近傍の磁化曲線

から250Kの範囲では、熱電能は温度の逆数に比例する半導体的温度依存性を示す。

6.4 磁化曲線と磁化率

図4は、5 Kにおいて磁場を単結晶試料（重さ0.35 mg）の[001]軸に平行、垂直に印加したときの磁化曲線を示す⁶⁾。 $M_{||}$ は、反磁場の強さに相当する580 Oe以下の低磁場域で磁場に比例して急速に増加し飽和したのち、測定最大磁場55kOeまで磁場に比例してわずかに増加する傾向を示す。一方、 M_{\perp} は、55kOeまで磁場に比例し、飽和しない。このような磁化曲線の形は、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ が[001]軸を磁化容易軸とする一軸磁気異方性を持ち、スピンは[001]軸にほぼ並行であることを示す。 $M_{||}$ の磁場に比例する高磁場域の値をゼロ磁場に外挿して求めた5 Kの自発磁化は、1分子当たり $1.7 \mu_B$ である。50K以上の $M_{||}$ の磁化曲線では回転磁化過程が見られるが、55Kから74Kの磁化

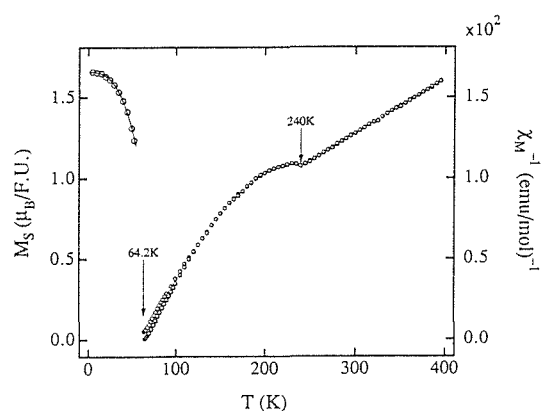


図6 磁化率の温度依存性

曲線を M^2 対 $(H/M)^{3/4}$ プロットとして示すと直線関係が得られる。これらの直線と横軸との切点は、ほぼ温度に比例し、原点を切る直線の温度として $T_c = 64.2\text{K}$ が求められる³⁾。図5は64K付近の磁化曲線を示すが、65Kでは64K以下で観測される磁壁移動によ

る磁化過程が見られないことから、64.2Kは妥当な値である。

図6は、磁化率の逆数の温度依存性を示す。磁化率は、240K以上でキュリー・ワイスの法則に従うが、それ以下では異常な温度依存性を示す。240K以上における負のワイス定数は、 T_c 付近では正になっており、240K以上におけるVイオン間の反強磁性的相互作用は、 T_c 付近で強磁性的相互作用に変化している。一般に、磁化率はd電子のスピン、および軌道からの寄与と内殻電子の反磁性による項から成り、スピンの寄与のみが温度に依存すると考えられている。これらについては、NMR測定結果に基づいて改めて述べる。

6.5 ホール効果

図7は、(001)面に平行な矩形試料($1.2 \times 0.4 \times 0.075 \text{ mm}^3$)の[001]軸方向に磁場を印加し、20mAの電流を流したときの10Kにおけるホール起電圧 V_H の磁場依存性を示す。 V_H は負で、その絶対値は反磁場の強さに相当する760Oeまで磁壁移動による磁化過程と共に急速に増加し、磁化が飽和した後は磁場に比例して増加する。低磁場域の $|V_H|$ の増加は、自発磁化に起因するホール起電圧が磁化過程とともに顕になったもので、異常ホール効果と呼ばれる。高磁場域の $|V_H|$ の増加は、印加磁場に因る通常のもので、正常ホール効果と呼ばれる。 V_H の磁場依存性は、ホール抵抗 $\rho_H = V_H \cdot t / J$ (ここで、 J は電流、 t は試料の厚さ)を用いて、 $\rho_H = R_0 H_i + R_1 M_{\parallel}$ と表される。ここで、 R_0 は正常ホール係数、 R_1 は異常ホール係数、 H_i は磁性体内部の磁場である。磁化曲線とホール効果の測定は、矩形試料を(001)面で劈開して得られた形状の似た試料を用いて行い、2つの試料の反磁場

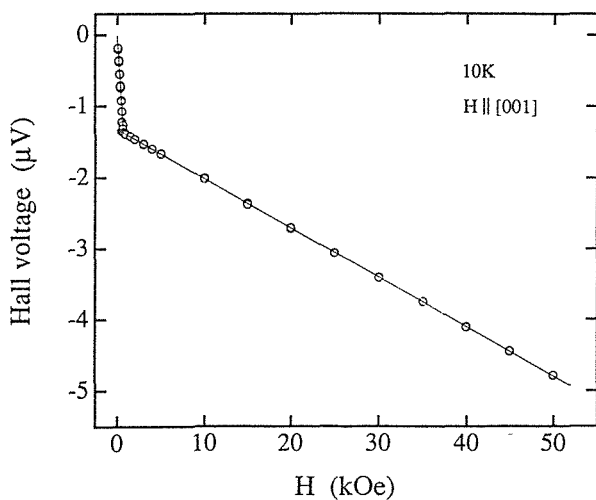


図7 磁気的秩序相のホール効果

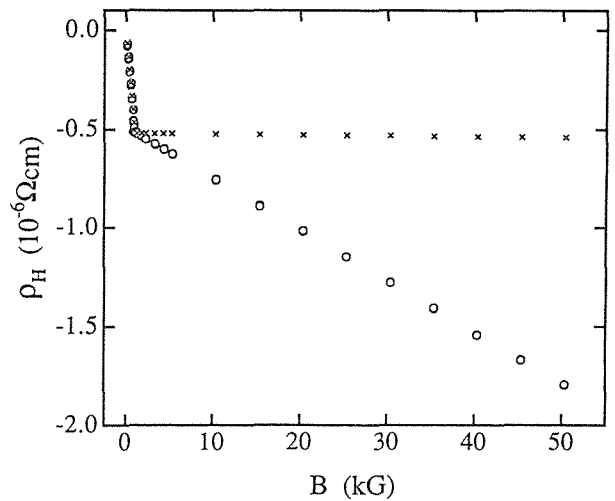


図8 正常ホール効果と異常ホール効果

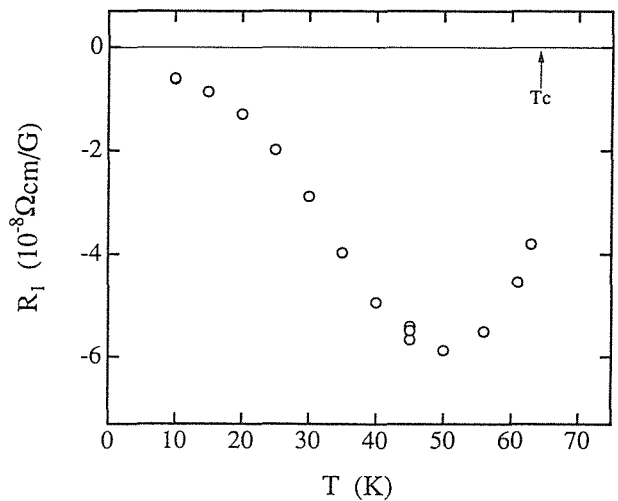


図9 異常ホール効果の温度依存性

係数は、それぞれ磁化曲線とホール起電圧の磁場依存性が低磁場域の磁場に比例にする直線部からはずれる点を反磁場の強さとして求めた。図8の中の○は、10 Kの ρ_H を磁束密度 B の関数としてプロットしたもので、×は $R_1 M_{\parallel}$ を表し、 $R_1 = -6.0 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm} / \text{G})$ である。 ρ_H と $R_1 M_{\parallel}$ の差は H_i に比例し、 $R_0 = -2.6 \times 10^{-11} (\Omega \text{ cm} / \text{Oe})$ が求められる。図9は、 R_1 の温度依存性を示す。

図10は、300Kと85Kでのホール起電圧 V_H の磁場依存性を示す。300Kの V_H は負で、磁場に比例し、ホール係数 $R = -3.8 \times 10^{-12} (\Omega \text{ cm} / \text{Oe})$ を示す。この値から見積もられるキャリア濃度は、 $1.6 \times 10^{22} (\text{cm}^{-3})$ で、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ 1分子あたり3.0個のキャリア電子になる。一方、85Kの V_H は正で、磁場依存性は2種のキャリアの存在を示唆している。図11は、磁場が40kOeのときの V_H の温度依存性を示す。電気抵抗や磁化率に異常が現れる240K以上では V_H は小さな温度依存性を

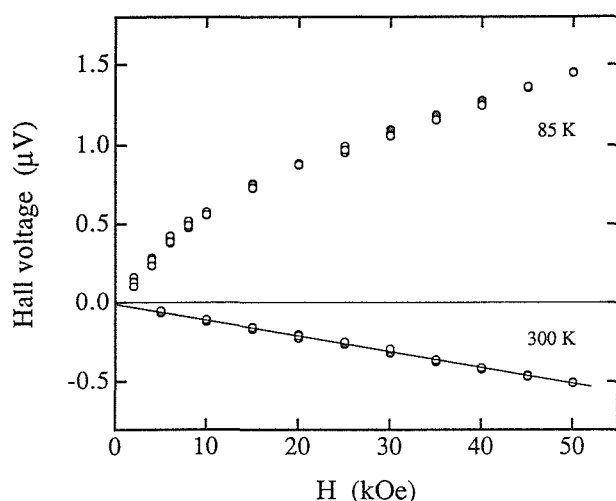


図10 常磁性状態のホール効果

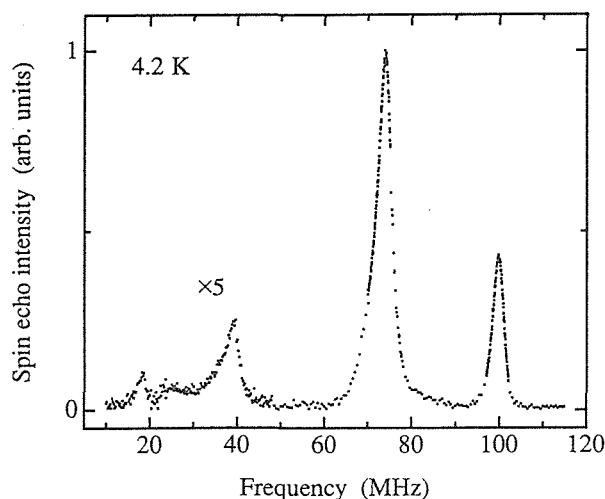


図12 4.2Kにおけるゼロ磁場NMR

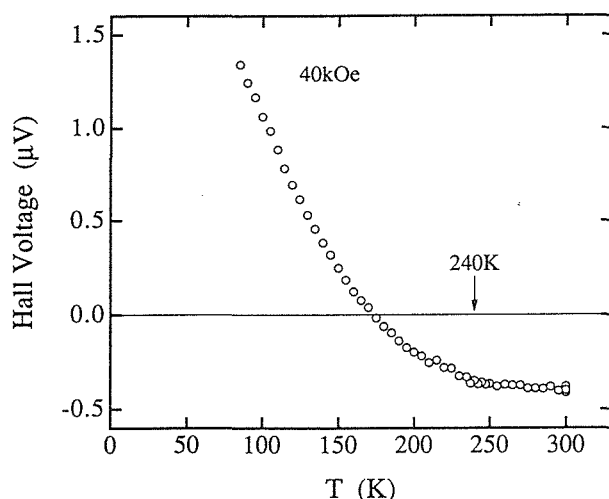


図11 ホール起電圧の温度依存性

示すが、240K以下では正電荷のキャリアが存在し、その濃度は半導体的温度依存性を示す。

6.6 核磁気共鳴 (NMR)

磁氣的秩序相では電子スピンから生じる静的な磁場により、外部磁場を印加しなくてもNMR吸収が観測される。図12は、4.2K、ゼロ磁場における ^{51}V 核のNMR吸収スペクトルを示す⁷⁾。測定は、数ワットの高周波を用いた周波数掃引型パルスNMR装置で行われた。高周波磁場に追従して磁区の大きさが変わるため、磁壁はその周波数で振動する。それに伴い磁壁内の電子スピンの向きが振動し、磁気共鳴が観測できる程度に十分大きな高周波磁場が生じる。外部磁場を加えると磁壁が減少するため、NMR信号強度は小さくなるが、磁化が飽和したのち外部磁場をゼロにしても信号強度は回復しない。試料温度を T_c 以上に上げ、再び冷却すると信号強度は元に戻る。これは磁化過程

のヒステリシスに因るもので、図中のスペクトルは磁壁内の ^{51}V 核の磁気共鳴吸収線である。

39, 74と100MHzにピークを持つ3本のNMR吸収線は、3つの異なったVイオンサイトに対応していると考えられる。図12のスペクトルは、時間 τ だけ離れた2つの高周波パルスを照射したのち、 τ 時間後に観測されるスピネコー信号強度を周波数に対してプロットしたものであるが、100MHzのエコー信号強度の τ 時間依存性（スピネコー減衰曲線）には電気四重極相互作用に因る $4.5\mu\text{sec}$ 周期の変調が観測される。このことから100MHzの吸収線は、対称性の低いV(3)サイトに帰属され、信号強度が一番大きい74MHzの吸収線をV(1)サイトに、39MHzはV(2)サイトに帰属できると考えられる。

反磁場より大きな外部磁場下では、3本の吸収線の共鳴周波数はいずれも減少傾向を示し、3種類のVサイトにおける有効磁場は負で、磁化と反対方向であることが分かる。もし、全てのサイトにおける有効磁場が、遷移金属イオンで主な原因である、スピン磁気モーメントによる内殻S電子の分極による寄与で決まるものとする、強磁性的なスピン構造を示唆する。しかし、小さな有効磁場を示すV(2)サイトでは、周囲のVサイトのスピン磁気モーメントからの寄与が大きくなることも考えられ、フェリ磁性の可能性が残る。

一定磁場9.4TにおけるパルスNMR装置を用い、(001)面を揃えて貼り合わせた単結晶試料の(001)面内に磁場を印加したとき、300Kにおいてシフトがほぼゼロと-2%の ^{51}V 核のNMR吸収線が測定される。シフトが-2%の吸収線のみが温度依存性を示し、図13の○で表されるように温度変化する⁶⁾。図中の実線は、磁化率の温度依存性を示す。磁化率に異常が観測

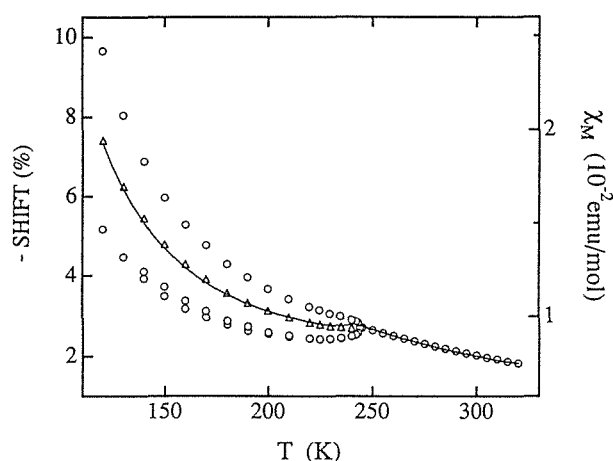


図13 NMRシフトと磁化率

される温度付近の243Kにおいて、強度がほぼ等しい2本の吸収線に分裂する。図中の△は、分裂した2本の吸収線のシフトの平均値を示す。磁化率とシフトの温度依存性の良い一致が得られる。

243K以上の共鳴線シフトは、磁場の大きさに依存しないナイトシフトであり、ナイトシフトKと240K以上の磁化率 χ の温度を内部変数とする $K-\chi$ プロットにより、磁化率とナイトシフトのd電子のスピンの軌道の寄与を分離することができる。磁化率とナイトシフトのスピンの寄与はほぼ同じワイス定数を与えるように、常磁性を示すVイオンのモル比を推定すると、5/6になる。この場合の磁化率のワイス定数は-38.4Kで、キュリー定数は2.4 (emu/mol) Kになる。またナイトシフトのワイス定数は-37.5Kで、超微細場は-139kOe/ μ_B になる。

300Kでシフトが-2%の共鳴線の高周波パルスによる飽和後の磁化回復過程は、単一の指数関数で記述され、スピン格子緩和時間 T_1 は24 μ secになる。図14は、 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の常磁性金属相のスピン格子緩和率(T_1^{-1})を他のバナジウム酸化物の常磁性金属相のデータとともに示す⁸⁾。 VO_2 の緩和率の温度依存性は原点を通る直線関係(コリンハの関係)にあるが、 V_2O_3 とマグネリ相の一つである V_7O_{13} は定数項を持つ。温度の一次の項はd電子の軌道磁気モーメントのゆらぎに、定数項はスピン磁気モーメントのゆらぎに基づくもので、d電子の遍歴性と局在性を表すと考えられている。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の定数項は、他のバナジウム酸化物に比べ大きな値を示す。Vイオンの混合原子価状態にあるマグネリ相の化合物では、価数の異なるVイオン

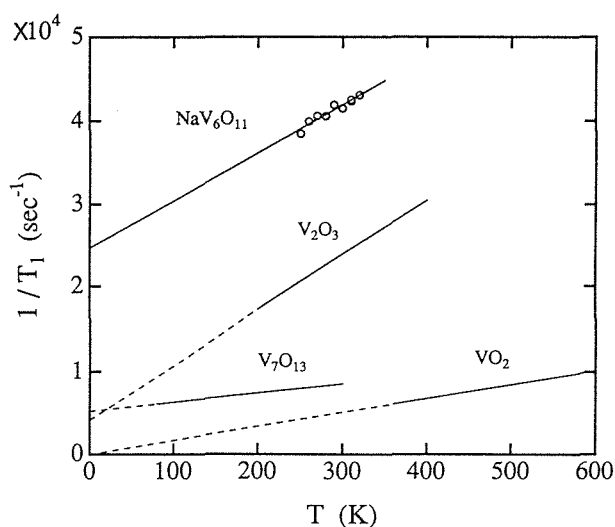


図14 常磁性金属相のスピン格子緩和率

に対応したNMR吸収線が観測されている⁹⁾。 $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ の常磁性金属相では、常磁性を示すVイオンの共鳴線は一本であるが、緩和率の定数項は大きな値を示す。

参考文献

- 1) Y. Kanke, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, K. Kato, T. Kamiyama and H. Asano, J. Solid State Chem., **92**, 261 (1991).
- 2) Y. Kanke, F. Izumi, Y. Morii, E. Akiba, S. Funahashi, K. Kato, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, J. Solid State Chem., **112**, 429 (1994).
- 3) Y. Uchida, Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, J. Phys. Soc. Jpn., **60**, 2530 (1991).
- 4) H. Yamada, E. Kita and A. Tasaki, private communication.
- 5) P. M. Chaikin and J. F. Kwak, Rev. Sci. Instrum., **46**, 218 (1975).
- 6) Y. Uchida, Y. Kanke and Y. Onoda, Proc. 6th Int. Conf. on Ferrites. Tokyo (1992) p. 722.
- 7) Y. Uchida, Y. Kanke, J. S. Lord and P. C. Riedi, J. Magn. & Magn. Mater., **140-144**, 163 (1995).
- 8) H. Yasuoka, Y. Kitaoka, M. Itoh, K. Takanashi, Y. Ueda and K. Kosuge, J. Magn. & Magn. Mater., **31-34**, 347 (1983).
- 9) A. C. Gossard, J. P. Remeika, T. M. Rice, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, Phys. Rev., **9**, 1230 (1974); A. C. Gossard, F. J. Di Salvo, L. C. Erich, J. P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, Phys. Rev., **10**, 4178 (1974).

7. 将 来 展 望

新しい超伝導体の開発は、超伝導相の存在する系の発見、超伝導相の同定・単相化、結晶構造の解明、各種物性の測定、応用・開発というスキームで進む。新物質探索コアの主要な任務は1番と2番であった。これらについて我々は一定の成果があげられたと考えている。特に高圧下における新しい超伝導体の探索、超伝導相の同定・単相化等については激しい競争の中でかなりの貢献ができたと自負している。また当コアで合成した試料が他のグループに提供され構造解析や物性測定等の成果につながったことも強調しておきたい。

基本的に固相合成法による物質探索は、平衡状態として安定に存在する熱力学的安定相の探索である。実験者が設定できるパラメーターは、元素の種類、その比率、温度、雰囲気（超伝導相の場合は気相の酸素分圧）、圧力等である。常圧下に於ける物質探索では、圧力は1気圧に酸素分圧も1気圧以下に制約される。この場合パラメーターの選択として最も重要なのは元素の種類と比率である。一方高圧下の探索ではここに圧力と酸素分圧が加わり、実験者の自由度は大幅に増加する。しかしこのことは実験点の大幅な増加を同時に意味する。

物質探索の最も確実な方法は、可能性の大小など考えずに全ての系を実験的に確かめてみることだと言われている。これはある意味では正しい。しかし、實際上常圧下の探索でさえ全ての系を試みることは不可能であり、まして高圧下の探索では言うまでもない。物

質探索には何らかのアイデアが必要なのである。そしてそのアイデアに基づいてより可能性の高い（あるいは高そうな）系を選択することが不可欠なのである。こうした事情から、我々は探索実験と平行して探索の指針となる基礎的データの集積、結晶化学的解析、計算機シミュレーション等を行ってきた。このような研究は今後さらに進展させなければならない。

物質探索の研究は終わりのない研究である。検討すべき系はほとんど無限に存在する。特に高圧実験に至っては大部分の系が手つかずに残されていると言っても言い過ぎではない。我々の基本的戦略は、超伝導体に関する基礎的データの集積、常圧下の探索、高圧・高酸素圧下の探索という3つの課題を有機的に関連付け研究を推進することである。探索実験そのものについては常圧の探索から高圧・高酸素圧下の探索に重心を移すことが必要である。しかし、さきに述べたように高圧実験を行うには何らかのアイデアもしくはモチーフが必要であり、他の二つの課題との相補的關係は続いていくと考えている。

一方、気相・液相を経由する合成手法や、高エネルギーイオンビームを利用するそれは、多くの場合、非平衡下での反応を問題としなくてはならないことから、固相合成と比べて、必然的に複雑、多様な過程を含むこととなる。これらは極めて魅力的な手法である反面、超伝導体の合成という点では未解決の部分が少なくない。今後の一層の進展が期待される所以である。

8. 研 究 成 果

論 文

- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, Identification of the high- T_c superconductor in the system Y-Ba-Cu-O, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L476 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato, X-ray and electron-microscopic studies on single-phase high T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L619 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa, Rietvelt refinement of the structure of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ with neutron powder diffraction data, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L649 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Yukino, T. Tanaka and K. Kato, Thermogravimetric and high-temperature x-ray studies on the orthorhombic-to-tetragonal transition of $YBa_2Cu_3O_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L665 (1987).
- Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, A. Ono, S. Horiuchi and K. Kato, High resolution transmission electron microscopy of defects in high T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L777 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and Y. Uchida, Crystal structure of $Ba_{1.5}La_{1.5}Cu_3O_{7-x}$, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1153 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato, High T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_y$ -oxygen content vs T_c relation, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1156 (1987).
- Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, Electron diffraction and microscope study of radiation damage in $Ba_2YCu_3O_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1183 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe, Crystal structure of the orthorhombic form of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ at 42K, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1193 (1987).
- F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and N. Watanabe, Crystal structure of the tetragonal form of $Ba_2YCu_3O_{7-x}$, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1214 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, Superconductivity of $La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$: Which layers are doped with carriers?, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1546 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and K. Kato, Superconductivity of $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_y$ ($M=Co, Fe, Ni, Zn$), Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L2087 (1987).
- A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Spectroscopic evidence for strongly correlated electronic states in La-Sr-Cu and Y-Ba-Cu oxides, Phys. Rev. **B35**, 8814 (1987).
- A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, Electronic structure of superconducting Cu oxides, Solid State Commun. **63**, 857 (1987).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, Effect of oxygen deficiency on T_c of oxide superconductor $La_{1.1}Ba_{1.9}Cu_3O_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L223 (1988).
- Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi and K. Kato, High-resolution electron microscopy of planar defects and dislocation in $Ba_2YCu_3O_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L350 (1988).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and K. Kato, Identification of the superconducting phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L365 (1988).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onoda and K. Kato, On the 110K superconductor in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L556 (1988).

- H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, M. Onoda, Y. Kuroda, H. Maruyama, Y. Yoshikawa, T. Ishii, M. Hida and H. Yamazaki, EXAFS study on the local structure of a new high- T_c superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L807 (1998).
- F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, M. Kobayashi, Y. Uchida, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe, Neutron diffraction study of nonstoichiometry in $Ba_{1.5}La_{1.5}Cu_3O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L824 (1988).
- M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa, Assignment of powder x-ray diffraction pattern of superconductor $Bi_2(Sr, Cr, Ca)_{3-x}Cu_2O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L833 (1988).
- M. Onoda, S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono and E. Takayama-Muromachi, Simulation of Diffraction Intensity Distribution of a Superconductor Containing Stacking Faults in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1665 (1988).
- K. Kato, E. Takayama-Muromachi, K. Kosuda, and Y. Uchida, Die Struktur des Erdalkalimetall-Oxocuprats, $M_{10}Cu_{17}O_{28}$, *Acta Crystallogr. C* **44**, 1881 (1988).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui, Y. Uchida, F. Izumi, M. Onoda, and K. Kato, Identification of the superconducting phase in the Nd-Ce-Sr-Cu-O system, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L2283 (1988).
- H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe, S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, Unusually simple crystal structure of an Nd-Ce-Sr-Cu-O superconductor, *Nature*, **337**, 26 (1989).
- K. Kato, K. Kosuda, Y. Uchida, E. Takayama-Muromachi and O. Fukunaga, Die Struktur des Dibaeiumkupferplatindiyttriumoktaoxids, $Ba_2CuPtY_2O_8$, *Acta Crystallogr. C* **44**, 794 (1988).
- A. Koizumi, H. Maeda, N. Bamba, H. Maruyama, E. Takayama-Muromachi, J. Shi, K. Shimizu, M. Mino and H. Yamazaki, EXAFS Study on Fe-Doped $YBa_2Cu_3O_x$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L203 (1989).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato, Effect of oxygen deficiency on T_c of oxide superconductor, *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Vol. 6*, p. 467, MRS (1989).
- M. E. Parks, A. Navrotsky, K. Mocala, E. Takayama-Muromachi, A. Jacobsen and P. K. Davies, Direct Calorimetric Determination of Energetics of Oxygen in $YBa_2Cu_3O_x$, *J. Solid State Chem.* **79**, 53(1989).
- F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, Y. Nakai and H. Asano Structure refinement of $La_{1.9}Ca_{1.1}Cu_2O_6$ with neutron powder diffraction data, *Physica C* **157**, 89(1989).
- H. Maeda, A. Koizumi, N. Bamba, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, H. Asano, K. Shimizu, H. Moriwaki, H. Maruyama, Y. Kuroda and H. Yamazaki, EXAFS and neutron diffraction studies of local and average structures for $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-d}$, *Physica C* **157**, 483(1989).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi and K. Kato, Oxygen deficiency and crystal chemistry of T'' - AA' CuO_4 oxides, *Physica C*, **158**, 449(1989).
- F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, A. Fujimori, T. Kamiyama, H. Asano, J. Akimitsu and H. Sawa, Metal ordering and oxygen displacement in $(Nb, Ce, Sr)_2CuO_{4-y}$, *Physica C*, **158**, 440(1989).
- E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, Y. Uchida, K. Kato and H. Asano, Oxygen deficiency in the electron-doped superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, *Physica C*, **159**, 634(1989).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kato, Electron-doped system $(La, Nd, Ce)_2CuO_4$ and preparation of T' -type $(La, Ln)_2CuO_4$ ($Ln=Ce, Y$), *Physica C*, **165**, 147(1990).
- A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, E. Takayama-Muromachi, Electronic structure of the electron-doped superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ studied by photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **42**, 325(1990).
- A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-

- Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, Rietveld analysis of the modulated structure in the superconducting oxide, $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$, *Phys. Rev. B* **42**, 4228 (1990).
- F. Izumi, J. D. Jorgensen, P. Lightfoot, S. Pei, Y. Yamada, E. Takayama-Muromachi and T. Matsumoto, Pressure-induced structural in the superconductor $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Nd}_{1-y}\text{Ce}_y)\text{CuO}_{4-z}$, *Physica C*, **172**, 166(1990).
- T. Kamiyama, F. Izumi, H. Asano, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura, E. Takayama-Muromachi, M. Matsuda, K. Yamada, Y. Endoh and Y. Hidaka, Sr-Induced oxygen defects in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-d}$ -A neutron powder diffraction study, *Physica C*, **172**, 120(1990).
- E. Takayama-Muromachi, Monte Carlo simulation of oxygen disordering in the $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}$) system, *Physica C*, **172**, 199(1990).
- E. Takayama-Muromachi and D. E. Rice, Oxygen deficiency in the superconducting oxides $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), *Physica C*, **177**, 195(1991).
- E. Takayama-Muromachi, Oxygen deficiency and structural phase transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$, *Physica C* **185-189**, 833(1991).
- S. Go, E. Takayama-Muromachi and S. Suehara and S. Suehara S. Horiuchi, Diffraction streaks from the chimney ladder structure in $\text{an}(\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5})\text{Cu}_{5+x}\text{O}_y$, *Acta Cryst. A* **47**, 727(1991).
- S. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki, H. Asano, Rietveld analysis of the composite crystal in superconducting $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+y}$, *Physica C* **201**, 137(1992).
- K. Yanagisawa, Y. Matsui, H. Shoda, E. Takayama-Muromachi and S. Horiuchi, Modulated Structures of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{Sr}_2\text{CoO}_y$ Examined by High-Resolution Transmission Electron Microscopy, *Physica C* **196**, 34(1992).
- 柳沢佳寿美, 松井良夫, 正田薫, 室町英治, 堀内繁雄 「変調構造を有するビスマス系複合酸化物の表面構造の高分解能電顕観察」 *表面科学*, **13**, 257 (1992).
- E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky, Thermochemical Study of $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{T}'\text{-Ln}_2\text{CuO}_4$ and $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln} = \text{Rare Earth}$), *J. Solid State Chem.* **106**, 349(1993).
- E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki and Y. Matsui, Direct oxidation of La_2CuO_4 in an aqueous solution of KMnO_4 , *Physica C* **207**, 97(1993).
- E. Takayama-Muromachi, F. Izumi and T. Kamiyama, Oxygen deficiency and structural phase transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$, *Physica C* **215**, 329(1993).
- E. Takayama-Muromachi and A. Navrotsky, Superconducting, structural and thermochemical properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+d}$ prepared by KMnO_4 oxidation, *Physica C* **218**, 164(1993).
- E. Takayama-Muromachi, T. Kawashima, M. Isobe and Y. Matsui, High-Pressure and High Oxygen-Pressure Synthesis of Oxide Superconductors, *Physica C* **235-240**, 987(1994).
- E. Takayama-Muromachi and M. Isobe, New series of high T_c superconductors, $\text{GaSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3$; $T_c = 70\text{K}$; $n = 4$; $T_c = 107\text{K}$) prepared at high pressure, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1399(1994).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and K. Kosuda, New oxyborate superconductor, $\text{BSr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ ($T_c = 110\text{K}$) prepared at high pressure, *Physica C* **241**, 137(1995).
- T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, Oxygen deficiency and superconductivity in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, *Physica C* **219**, 389(1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, New oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$) prepared at high pressure, *Physica C* **224**, 69(1994).
- T. Kawashima, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi, A new series of oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})_2\text{Ba}_3\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+5}$ ($n = 4, 5$) prepared at high pressure, *Physica C* **227**, 95(1994).
- H. Kumakura, K. Togano, T. Kawashima and E. Takayama-Muromachi, Critical current densities and irreversibility lines of new oxycarbonate superconductors $(\text{Cu}_{0.5}\text{C}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n = 3, 4$), *Physica C* **226**, 222(1994).
- M. Isobe, Y. Matsui, E. Takayama-Muromachi,

- High-pressure synthesis of $Y_{1-x}Ca_xCaCu_2O_7$ ($0 < x < 1.0$), *Physica C* **222**, 310(1994).
- M. Isobe, K. Kasuda and E. Takayama-Muromachi, Identification of 70K superconducting phase in the Y-Ca-Sr-Ga-Cu-O system, *Physica C* **227**, 351(1994).
- M. Isobe, T. Kawashima, K. Kosuda, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, A new series of high- T_c superconductors $AlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ ($n=4, T_c=110K$; $n=5, T_c=83K$) prepared at high pressure, *Physica C* **234**, 120(1994).
- Y. Shimakawa, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, H. Shaked, R. L. Hitterman, F. Izumi, T. Kawashima, E. Takayama-Muromachi, T. Kamiyama, Crystal structure of $(Cu, C)Ba_2Ca_3Cu_4O_{11+d}$ ($T_c=117K$) by neutron powder-diffraction analysis, *Phys. Rev. B* **50**, 16008(1994).
- B. Okai, W. Takahashi and M. Ohta, Effect of pressure on superconducting transition temperature of $Y_{0.4}Ba_{0.6}CuO_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L820(1987).
- B. Okai, W. Takahashi, K. Nozaki, M. Saeki, M. Kosuge and M. Ohta, Preparation and physical properties of $PrBa_2Cu_3O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1648(1987).
- B. Okai, M. Kosuge, K. Nozaki, W. Watanabe and M. Ohta, Preparation and Physical properties of $(Pr_xY_{1-x})_{1-d}Ba_{2-d}Cu_3P_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L41(1988).
- B. Okai, M. Kosuge, W. Takahashi and M. Ohta, Effect of pressure on superconductivity of Ba-Y-Cu oxides, *Jp. J. Appl. Phys.* **26**, L851(1987).
- M. Ohta, W. Takahashi and B. Okai, Preparation and physical properties of $(Bi_{1-x}Ln_x)_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_2O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1131(1989).
- M. Sen, B. Okai, J. Tanaka, K. Nozaki, M. Ohta and M. Matsunaga, Preparation and physical properties of $(Bi_{1-x}Ln_x)_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_2O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1131(1989).
- B. Okai, High-pressure synthesis of $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L612(1989).
- B. Okai, High-pressure synthesis of $Nd_{0.05}(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2091(1990).
- B. Okai, High-Pressure synthesis of superconducting $YSr_2Cu_3O_y$, *Jpn. J. Phys.* **29**, L2180(1990).
- B. Okai, High-oxygen-pressure synthesis of superconducting tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7.7}$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2193(1990).
- B. Okai, High-pressure synthesis of superconducting $La_{1.7}Ca_{1.3}Cu_2O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 179(1991).
- B. Okai and M. Ohata, Crystal structure and T_c of $YBa_2Cu_3O_y$ ($y > 7$), *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1378(1991).
- K. Sakai, K. Yamada, S. Migita and B. Okai, Superconductivity and magnetic transition of $La_{2-x}CuO_y$ system under 60 kbar O_2 -HIP treatment, *Physica C* **185-189**, 775(1991).
- M. Ohta, M. Tsutsumi, J. Yoshimoto and B. Okai, Enhancement of T_c in Pb-based cuprate superconductors prepared at high-oxygen pressure, *Physica C* **185-189**, 667(1991).
- S. Horiuchi, Y. Matsui and B. Okai, Direct observation of oxygen atoms in a tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7.7}$ high- T_c superconductor by means of ultra-high-resolution high voltage electron microscope, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L59(1992).
- B. Okai, K. Kato and A. Ono, High-oxygen-pressure synthesis of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7+y}$, *Jpn. J. Appl. Phys.*, submitted.
- A. Ono, Preparation and Properties of a Layered Copper Oxide $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Y_{1-u}Ca_uCu_2O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L493(1989).
- A. Ono and Y. Uchida, Preparation of a new superconductor $Sr_2Y_{0.7}Ca_{0.3}Cu_{2.35}Pb_{0.65}O_y$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L586(1990).
- A. Ono, Y. Uchida and H. Takenouchi, Preparation and properties of superconducting copper oxides $(Pb, Cu)(Sr, Ba)_2(Y, Ca)Cu_2O_x$, *Jan. J. Appl. Phys.* **29**, L1086(1990).
- A. Ono, L. L. He, S. Horiuchi and A. Watanabe, Preparation and structure of a new layered cuprate $Ga_2(Sr, Nd)_4Nd_3Cu_4O_x$, *Physica C*, **247**, 91(1995).
- A. Ono, High-pressure synthesis of perovskite-derived compounds in the Sr-Cu-O system, *Physica C* **198**, 287(1992).

- A. Ono and S. Horiuchi, Synthesis of a new superconductor $(\text{Cu}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})\text{Sr}_2\text{Y}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_z$ under high oxygen pressure, *Physica C* **216**, 165(1993).
- A. Ono High-Pressure Synthesis of New Superconducting Compound $\text{CuSr}_2(\text{Y}, \text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ Jan. J. Appl. Phys. **32**, L1599(1993).
- A. Ono, S. Horiuchi and M. Tsutsumi, High-pressure synthesis of bismuth oxycarbonate $\text{Bi}_2(\text{Bi}, \text{Si}, \text{Ca})_6\text{Ca}(\text{Cu}, \text{C})_4\text{C}_2\text{O}_z$, *Physica C* **226**, 360(1994).
- A. Ono and S. Horiuchi, High-Pressure Synthesis of Superconducting (Cu, C) -1212 Compound $(\text{Cu}, \text{C})\text{Ba}_2(\text{Y}, \text{Ca})\text{Cu}_2\text{O}_z$, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1149(1994).
- K. Takahashi, S. Nagasawa, M. Ohta and K. Kakegawa, Preparation of Superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thick Films by the Rapid-Quenching technique, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L155(1987).
- K. Takahashi, S. Shimomura, M. Tsutsumi, M. Seidoh and K. Kakegawa, Firing Process of Superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thick Films by Rapid-Quenching, *Physica C* **153-155**, 385(1988).
- S. Shimomura, K. Takahashi, M. Ohta, A. Watanabe, M. Seidoh and F. Hosono Preparation of Superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid-Quenching, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1890(1988).
- T. Suzuki, T. Yamazaki, A. Koukitsu M. Maeda, H. Seki and K. Takahashi, Superconducting Transition Temperature in the $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d})_{1-x}(\text{MeO})_x$ System ($\text{MeO} = \text{PbO}, \text{SrO}, \text{ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{SnO}, \text{TeO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{MoO}_3$)", *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 926(1988).
- S. Shimomura, K. Takahashi, H. Seki, K. Sakata and T. Takenaka, Preparation of Superconductive (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid-Quenching, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L612(1989).
- T. Szuki, T. Yamazaki, A. Koukitsu, M. Maeda, H. Seki and K. Takahashi, Superconducting Transition Temperature in the $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d})_{1-x}(\text{MeO})_x$ System ($\text{MeO} = \text{PbO}, \text{SrO}, \text{ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TeO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{WO}_3, \text{MoO}_3$), *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 926(1988).
- T. Suzuki, T. Yamazaki, A. Koukitsu, M. Maeda, H. Seki and K. Takahashi, Superconducting Transition Temperature in the $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d})_{1-x}(\text{MeO})_x$ System, ($\text{MeO} = \text{AlO}_{1.5}, \text{CeO}_2, \text{CrO}_{1.5}, \text{GaO}_{1.5}, \text{GeO}_2, \text{InO}_{1.5}, \text{MgO}, \text{MnO}_2, \text{NbO}_{2.5}, \text{SiO}_2, \text{TaO}_{2.5}, \text{TiO}_2$ and ZrO_2), *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 19(1989).
- T. Suzuki, T. Yamazaki, R. Sekine, A. Koukitsu, H. Seki and K. Takahashi, Superconducting Transition Temperature in the $\text{Y}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ System *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 381(1989).
- K. Takahashi, M. Ohata, K. Sakata, T. Takenaka, T. Seki and M. Seidoh Self-seeding Effects on the Transition between the Low and High- T_c Phases in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System, *Physica C*, **185-189**, 2385(1991).
- K. Takahashi, M. Ohata, K. Sakata, T. Takenaka, T. Seki, H. Tomonari and M. Seidoh, Self-seeding Eddects on Transition to High- T_c Phase in the Samples by the Solid Phase Reaction in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System, *Phase Transition*, **41**, 169(1993).
- H. Haneda, M. Isobe, S. Hishita, Y. Ishizawa, S. Shirasaki, T. Yamamoto and T. Yanagitani, Single-crystal preparation and some characterizations of the superconducting Y-Ba-Cu oxide, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1848(1987).
- S. Hishita, H. Haneda and S. Suehara, Chemical states of implanted ions in an oxide crystal, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B91**, 571(1994).
- I. Sakaguchi, H. Haneda, S. Hishita, A. Watanabe and J. Tanaka, Oxygen diffusion in ion-implanted layer of Nb-boped SrTiO_3 , *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B94**, 411(1994).
- I. Sakaguchi, S. Hishita and H. Haneda Secondary ion mass spectrometric analysis of ^{18}O and ^{28}Si distribution in implanted materials, *Advanced Materials '95 (Proc. 2nd NIRIM International Symposium on Advanced Materials (ISAM '95))*, ed. Y. Bando, M. Kamo, H. Haneda, and T. Aizawa, pp.239-44, 1995.
- T. Kijima, J. Tanaka, Y. Bando, M. Onoda and

- F. Izumi, Identification of a high- T_c superconducting phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system, Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L369(1988).
- E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui and J. Ramirez-Castellanos, New series of oxysulphate superconductors, $(\text{Cu}_{0.5}\text{S}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ prepared at high pressure, Physica C, submitted.
- T. Kawashima, Y. Matsui and E. Takayama-Muromachi, New series of oxide superconductors, $\text{BSr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3\sim5$) prepared at high pressure, Physica C, in press.
- 解 説
- E. Takayama-Muromachi, A new class of oxide superconductor $(\text{Nd}, \text{Ce}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **156**, 383(1989).
- E. Takayama-Muromachi, Effect of oxygen deficiency on superconductivity of Cu-based oxides, Proc. Int. Conf. Modern Aspect of superconductivity, p. 23 (ITTT-International, 1989).
- 室町英治, $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}$) 系の酸素欠陥, 粉末及び粉末冶金, **37**, 680 (1990).
- 室町英治, 結晶化学と物質探索, 日本物理学会誌, **45**, 797 (1990).
- A. Ono and S. Horiuchi, High-pressure synthesis of superconducting cuprates with 1212- and 1212-type structures in "Studies of HTSC" ed. by A. V. Nalika, (Nova Science Pub. in press).
- 室町英治, 高圧合成による新しい高温超伝導体応用物理, **64**, 325 (1995).
- F. Izumi and E. Takayama-Muromachi, Crystal structures and Phase Equilibria in "High-Temperature Superconducting materials Science and Engineering, New Concept and Technology" Ed. by D. Shi, pp 81, Pergamon, Oxford (1995).

特 許

- 高橋紘一郎, 下村周一, "超電導性セラミック厚膜の形成方法" 出願日1987年8月1日
- 高橋紘一郎, 下村周一, "超電導性セラミック粉末の製造法", 出願日1987年9月16日, 特願昭62-231392
- 高橋紘一郎, 下村周一, 太田正恒, 渡辺昭輝 "ビスマス系超伝導性セラミック厚膜の形成方法", 出願日1988年3月 日
- 高橋紘一郎, 下村周一 "鉛を含むビスマス系超伝導セラミック超急冷厚膜", 出願日1989年1月 日
- 渡辺昭輝, 高橋紘一郎, 下村周一 "斜方晶系の層状構造を有するストロンチウム・銅酸化物 $\text{Sr}_{37}\text{Cu}_{63}\text{O}_{100}$ およびその製造法", 出願日1988年3月 日
- 高橋紘一郎 "ビスマス系超伝導酸化物の高臨界温度相への転化法, 1993年3月 日 提出
- 高橋紘一郎, 雪野 健 "超急冷法による超電導性Bi系2212相c軸配向膜の製造法, 1993年3月 日 提出
- 高橋紘一郎 "希土類を含む超伝導酸化物薄膜の形成方法", 出願日1993年3月31日
- 菱田俊一, 羽田肇, 田中順三, 渡辺明男 "非線形抵抗体の製造方法", 特願平4-314079

試料提供

- 試料提供者 岡井敏, 高橋紘一郎
- 提供先 米国ロスアラモス国立研究所
ジョージ・H. クェイ
- 試料名 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$
- 試料製作者 5 G客員研究官 岡井敏
- 使用目的 高強度中性子線回折による酸素位置の決定
- 試料提供者 岡井敏, 高橋紘一郎
- 提供先 米国カリフォルニア大学
ローレンスリバモア研究所
ジョー・ウォン
- 試料名 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$
- 試料製作者 5 G客員研究官 岡井敏
- 使用目的 X線分光による電子構造の研究

発 行 日 平成7年11月13日

超伝導マルチコアプロジェクト研究
(新物質探索コア)

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電 話 0298-51-3351
F A X 0298-52-7449
