超伝導マルチコアプロジェクト研究

（単結晶育成コア）

1 9 9 5

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第87号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

目　　次

1．研究概要および構成 …… 1

1.1　はじめに …… 1
1.2　研究概要 …… 1
1.3　単結晶化コア構成員 …… 1
1.4　研究会 …… 2
1.5　執筆分担 …… 2

2．酸化物超伝導体のバルク単結晶の育成と評価 …… 3

2.1　$YBa_2Cu_3O_{7-x}$の単結晶の育成 …… 3
2.2　$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$の固溶範囲と超伝導特性 …… 5
2.3　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$の単結晶育成 …… 7
2.4　Bi_2O_3-SrO-CuO 系の相関係 …… 9
2.5　TSFZ 法に使用する原料の調整方法について …… 11
2.6　Pb_2Sr_2（Re，Ca）Cu_3O_8の単結晶育成 …… 12
2.6.1　Pb_2Sr_2（Y，Ca）Cu_3O_8の単結晶育成 …… 12
2.6.2　$Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$の単結晶育成 …… 13
2.7　酸化物超伝導体種結晶の育成と超伝導新物質の探索 …… 16
2.8　YBCO 結晶における双晶ドメインのアニール挙動 …… 17
2.8.1　はじめに …… 17
2.8.2　アニール挙動のその場観察 …… 17
2.9　超伝導体の物性評価 …… 19
2.9.1　酸化物単結晶の超伝導特性 …… 19
2.9.2　新酸化物超伝導体の探索および超伝導特性 …… 22
2.9.3　硫化物超伝導体の電磁気的性質 …… 24

3．酸化物超伝導体用基板単結晶の育成 …… 27

3.1　Cz 法による希土類アルミネート $RAlO_3$単結晶の育成 …… 27
3.1.1　Cz 法による $NdAlO_3$単結晶の育成 …… 27
3.1.2　Cz 法による $DyAlO_3$単結晶の育成 …… 28
3.1.3　Cz 法による $TbAlO_3$単結晶の育成 …… 30
3.2　結論 …… 32

4．酸化物超伝導体単結晶育成装置の開発 …… 34

4.1　原料供給型二重るつぼ単結晶育成法の開発 …… 34
4.1.1　はじめに …… 34
4.1.2　単結晶育成従来法の問題点 …… 34
4.1.3　二重るつぼによる引き上げ法 …… 35
4.1.4　おわりに …… 36
4.2　単結晶育成装置加熱制御系の検討 …… 37
4.2.1　温度制御系の検討 …… 37
4.2.2　ヒーターユニットの開発 …… 37
4.2.3　サセプターを用いた誘導加熱法の検討 …… 37

5．残された問題と将来の展望 …… 38

6．研究成果 …… 39
6.1　発表論文 …… 39
6.2　特許出願 …… 42

1．研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は，マルチコアプロジェクトの単結晶化コアが，昭和63年4月から平成7年3月まで行った，超伝導酸化物単結晶に関する研究の概要である。

1.2 概　　要

本研究は高温超伝導セラミックス材料の大型単結晶を合成する技術を開発し，それを利用して結晶を合成し，種々の測定用に提供することを目的として行ったものである。そのために，必要な相平衡測定，フラックス等の探索，装置・技術の開発，結晶キャラクタリゼーション手法の確立等を行い，これらを有効に活用することとした。研究期間の初期には次々と新規超伝導酸化物組成が発見され，本コアではこれらのバルク単結晶を合成する作業に従事したが，同時にこれらの新高温超伝導セラミックスの薄膜結晶を作るための基板結晶の合成にも力を注いだ。育成した結晶はキャラクタリゼーションを行って，特徴を明らかにすることに努めた。

本報告では初めに高温超伝導セラミックスの単結晶合成に関する研究について述べる。世界的に見てもかなり早い時期に $YBa_2Cu_3O_x$の徐冷法による単結晶育成を行ったが，これはこの結晶の初晶組成域の決定をまず行い，これに基づいた成果であって，最大0.5mmの結晶を得ている。これは酸素アニールの結果，92Kに臨界点を持つことが明らかになった。一方 $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$は x が0.1～0.32で超伝導になるが，この化合物の固溶範囲は0.0～0.8であることを明らかにした。$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$については TSFZ 法を用いた単結晶の合成を行った。これに際しては，結晶成長を急冷中断して固化した溶融帯の分析を行い，溶融帯の組成を最適化した。これによって得られた結晶は単結晶ではなく，大部分は $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$の組成を持つシート状の結晶から成るものであった。臨界温度は92Kであった。その他 Bi_2O_3-SrO-CuO 系の相関係の決定，TSFZ 法適用における原料調整の問題，Pb_2Sr_2（Re，Ca）Cu_3O_8（Re は希土類元素）の単結晶育成なども行った。

$YBa_2Cu_3O_x$の単結晶については高温相から低温相に転移するとき双晶ドメインができるが，これに関する詳しい研究をその場観察により行っている。

一方，育成した単結晶のうち $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$および $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$について物性評価を行った結果もここに収録した。前者については X 線測定や臨界温度付近での電気抵抗とホール係数測定などを行っているが，薄板状の結晶の c 面に磁場を印加すると1000e 程度で超伝導状態が破れ，磁束ピンニングの必要性を明らかにしている。また後者については還元処理により表面だけが超伝導体になることを指摘している。

また新物質探索の一環として行った硫化物の物性評価に関しても言及してある。

薄膜超伝導体用基板として開発を行ったものは希土類アルミネートである。じつは $LaGaO_3$や $NdGaO_3$なども研究対象としたが，いずれも課題が解決されず，希土類アルミネートに集約せざるを得ない実情があった。ここでは R＝Nd，Dy，Tb の場合の $RAlO_3$の単結晶育成に関して述べてある。$NdAlO_3$の CZ 法を用いた育成では双晶の発生を抑制する手法が見いだせなかった。$DyAlO_3$の CZ 法単結晶育成では双晶の発生を抑制することに成功したが，直径制御に困難さが残った。一方 $TbAlO_3$の場合は少し水素を混合した窒素雰囲気を用いることにより，双晶の発生もかなり抑制し，直径制御も良好な結晶を得ることができた。

高温超伝導セラミックス結晶の融液からの育成では，殆どの場合が融液組成と結晶組成が異なる。これは大型結晶を育成する場合に二重るつぼ法引き上げ技術の適用が期待されるケースである。そこで手法開発としての二重るつぼ法の研究を行った結果についてもここに収録した。この方法の基本は融液組成を一定に保ち，原料を常に供給すると共に供給した量に相当する単結晶を引き上げる点にある。そこでコンピューターを用いた供給システムおよび成長結晶モニターシステムの構築とその実用試験を行った。これを用いた高温超伝導セラミックス結晶の育成は第2期マルチコアプロジェクトの目標の一つである。

1.3 単結晶化コア構成員

コアリーダー　　木村　茂行
（昭和63年4月～平成7年3月）

ユニットリーダー　竹川　俊二
（昭和63年4月～平成7年3月）

北村　健二
（平成５年４月～平成７年３月）
宮澤　靖人
（昭和63年４月～平成７年３月）
高橋紘一郎
（昭和63年４月～平成４年３月）
小野　　晃
（昭和63年４月～平成５年３月）
野崎　浩司
（昭和63年４月～平成７年３月）
村松　国孝
（昭和63年４月～平成元年３月）
森　　泰道
（昭和63年４月～平成４年３月）
沢田　　勉
（昭和63年４月～平成元年３月）
下村　周一
（昭和63年４月～平成２年３月）

客員研究官　武居　文彦
（昭和63年４月～平成元年３月）

1.4 研　究　会

回	年月日	議　　題
1	1.1.9	高 Tc 超伝導体単結晶合成と性質
2	2.7.23	通常の酸化物と高 Tc
3	6.3.25	酸化物超伝導体単結晶の液相エピタキシー

1.5 執筆分担

1	木村　茂行
2.1-2.6	竹川　俊二
2.7	村松　国孝
2.8	沢田　　勉
2.9	野崎　浩司
3	宮澤　靖人
4.1	北村　健二
4.2	森　　泰道
5	木村　茂行
6	木村　茂行

2．酸化物超伝導体のバルク単結晶の育成と評価

2.1　$YBa_2Cu_3O_{7-x}$の単結晶の育成

$La_{2-x}A_xCuO_4$（A：Ba，Sr）系の酸化物超伝導体が発見されて以来[1,2]，非常に多くの研究が行われており，その過程で$ReBa_2Cu_3O_x$（Re：Y 及び希土類元素）型の超伝導体[3-6]が発見された。この化合物は液体窒素温度以上に Tc を持ち，酸素欠陥層を持つ 3 重層状ペロブスカイトであることが知られている[7-9]。また，この化合物は650°Cに転移を持ち高温で正方晶，低温で斜方晶であると報告[10]されている。これらの化合物の単結晶は得られておらず，精密な物性の測定は行われていない。したがって，物性測定に使用できる単結晶を育成することを目的にして，以下の研究を行った。Y_2O_3-BaO-CuO 系の溶液から$YBa_2Cu_3O_{7-x}$の単結晶を育成するために，この系の液相の共存する状態での相関係を検討する事とした。

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$（A 相）は空気中では980°Cで分解し[4]，酸素中では1040°Cで分解する[10]。その温度以上では液相と Y_2BaCuO_5（D 相）に分解することが，予備実験などから知れた。従って，$YBa_2Cu_3O_{7-x}$の組成の原料をそのまま加熱し，徐冷したのでは D 相がインクルージョンとなり，高品質の単結晶を育成することは期待できない。そこで $YBa_2Cu_3O_{7-x}$を最初に析出する組成と温度を決定するために以下の手順で研究を進めた。

試薬は，$BaNO_3$（特級），Y_2O_3（99.9%），CuO（特級）を使用した。試薬は必要量秤量し，メノウ乳鉢で十分に混合した後，マッフル炉で850°Cで反応させ，粋砕し，3ϕ×3 mm のペレットを成形し，横型環状炉を用いて酸素中，950，1000，1050°Cで 3 時間加熱，酸素雰囲気中で急冷した。目視により液相量を決め，生成相の組成，構造は EPMA と粉末 X 線回折法により決定した。

950°C酸素中での実験結果を図2.1に示す。組成が$YO_{1.5}$：BaO：CuO＝1：3：6 及び 1：2.5：6.5の試料は自形の発達した A 相と共晶組織で構成されていた。数種類の試料に現れた共晶組織の平均組成を EPMA で分析したところ，その組成は$YO_{1.5}$：BaO：CuO＝1：10：25であった。この組成は A-$BaCuO_2$(B 相)-CuO 系の共晶点の組成を表している。また，B-CuO 系の共晶点の組成は BaO が70mol %であった。950，1000，1030及び1060°Cでの溶融実験の結果，A-B-CuO 系では，CuO が多く，$YO_{1.5}$の少ない領域で融点が低くなっている。試料中に析出した結晶の形，大きさ，析出順序を考慮して決定した A-B-CuO 系の相図を図2.2に示す。図中の矢印は温度の低下する方向を示している。この図を基に何回かの単結晶育成実験を行った。

$YO_{1.5}$：BaO：CuO＝10：25：65の組成の混合物を

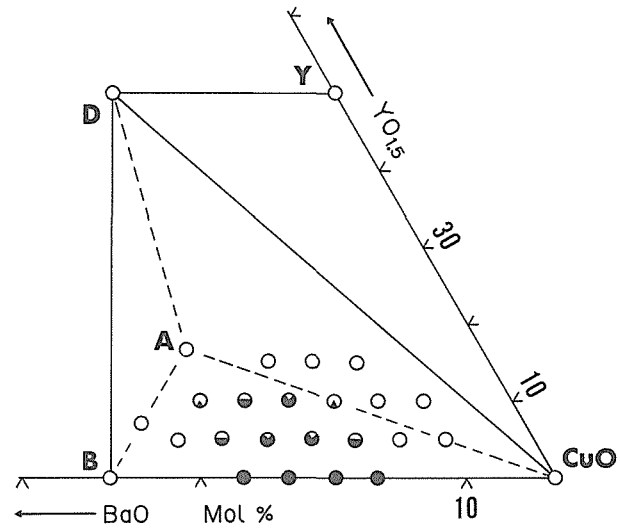


図2.1　BaO-$YO_{1.5}$-CuO 系の一部
A：$YBa_2Cu_3O_x$，B：$BaCuO_2$，D：Y_2BaCuO_5，Y：$YCuO_{2.5}$であり，950°C酸素中で熱処理した結果を示し，円を塗りつぶした部分の面積は液層の量を表す。

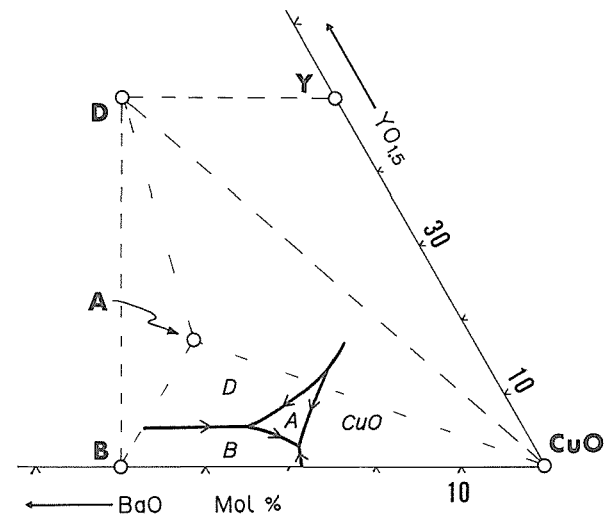


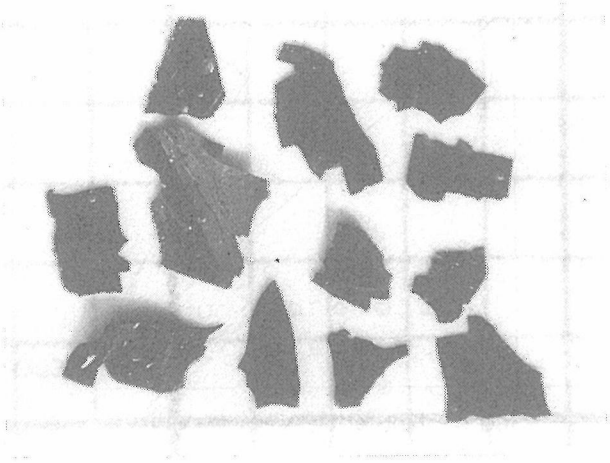
図2.2　$YO_{1.5}$-BaO-CuO 系の A，B，D 及び CuO の初晶領域
図中のイタリック文字は各相の初晶領域を示す。

仮焼し，400gの試料を白金坩堝に充塡し，酸素中で1060°Cまで昇温し，数時間保持し，3°C/hで850°Cまで徐冷し，電気炉から取り出し，室温まで冷却した。坩堝から凝固した試料を取り出し，それを砕いて結晶を取り出した。取り出した結晶は黒く薄い板状でその厚さは10-30μmであった。図2.3(a)にその結晶を示す。

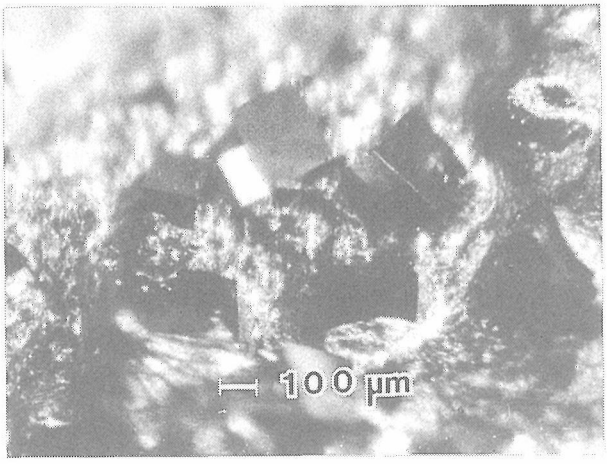
$YO_{1.5}$：BaO：CuO＝1：12：26の組成の結果について以下に示す。アルミナ坩堝を容器に，雰囲気には空気を使用した。温度を1000°Cにして数時間保持し，10°C/hで徐冷した。また，アルミナ棒を徐冷開始時から3時間融液に浸けてから引き上げた。アルミナ棒には最大0.5mmの直方体の結晶が生成していた。その様子を図2.3(b)に示す。

育成した結晶をEPMAで組成分析したところ，組成はいずれも$YBa_2Cu_3O_{7-x}$であった。MoKα線を線源にして，プリセッション法により格子定数を調べたところ，結晶は正方晶でa＝0.3862，c＝1.180nmであった。D及びB相は水に弱く，A相も外少水に侵される。

電気抵抗は2或いは4端子法で室温から65Kまで測定したが，この温度範囲では超伝導状態にはならなかった。室温での抵抗率は数Ωcmであり，正方晶の焼結体から得られた結果[10]とよく一致している。抵抗率-温度曲線を図2.4に示す。図中の(a)は外形が直方体の結晶の，(b)は板状の結晶の温度-抵抗曲線である。また，酸素中でアニール処理した結晶の交流帯磁率の測定結果を図2.5に示す。転移温度92Kの超伝導体であることがわかる。



(a)



(b)

図2.3　育成した$YBa_2Cu_3O_x$の単結晶
(a)　板状結晶，目盛りは1×1mm
(b)　直方体結晶，アルミナ棒の表面に析出した結晶で，大きさは本文参照

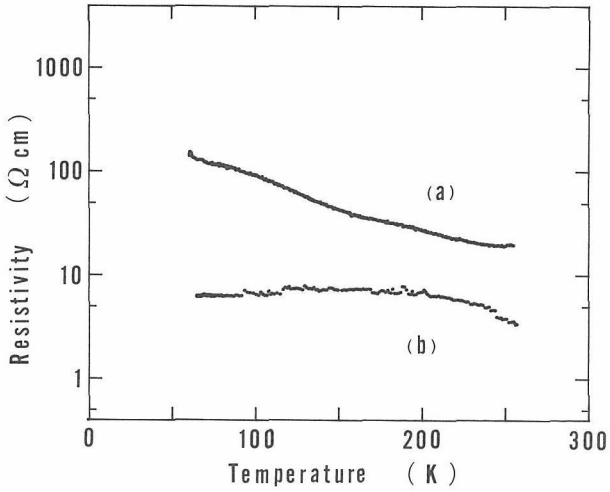


図2.4　育成した結晶の温度-抵抗率曲線
(a)　直方体結晶の温度-抵抗率曲線，2端子法で測定
(b)　板状結晶の温度-抵抗率曲線，4端子法で測定

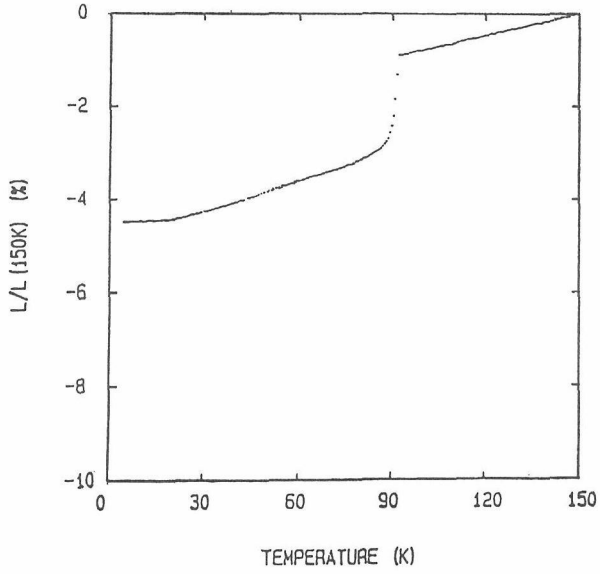


図2.5　アニールした板状結晶の交流帯磁率
酸素中で400°Cでアニールした板状結晶で測定

結論として以下の結果が得られた。BaO：$YO_{1.5}$：CuO＝12：1：26の組成を持つ高温溶液から，$YBa_2Cu_3O_x$の単結晶を育成した。0.5mmの直方体結晶と1片が2mmで厚さが0.03mmの薄片状結晶を得た。いずれも正方晶系の結晶で，その格子定数a，bはそれぞれ0.3862，1.180nmであった。これらの結晶の抵抗率は室温で4Ωcmであり，65Kまで超伝導転移は起こさなかった。

2.2 酸化物超伝導体 $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ の固溶範囲と超伝導特性

酸化物超伝導体 $ReBa_2Cu_3O_x$ の一部は $Re_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ で表される固溶体を形成することが知られている[11]。特に，Re＝Laでは，$La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$　x＝0.1～0.6の範囲の固溶体であり，x＝0.1～0.4の範囲で超伝導体であることが報告されている[12]。固溶体の場合，その固溶元素の種類，量の影響が，その化合物の構造，超伝導特性，酸素量に影響することが考えられる。そこで，磁性イオンである Nd^{3+} を $NdBa_2Cu_3O_x$ に固溶させて，その影響について以下の手順で検討した。

Nd_2O_3，$BaCO_3$，CuOを適当量秤量し，メノウ乳鉢で混合した後，アルミナボートの中で930°Cで仮焼した。その後，950°Cで反応が終結するまで反応させた。こうして得られた試料を粉砕し，以下の実験の原料に用いた。9.81×10^7Paの圧力で試料を8φ×20mmのシリンダー状に成形し，酸素中で900°Cで4時間加熱し，液体窒素で急冷した試料を用いて，固溶体の高温相の格子定数を求めた。また，低温相の格子定数は，400°C空気中で24時間加熱後電気炉のスチッチを切り，炉内でそのまま冷却してアニールした試料から求めた。炉内に放置して室温まで冷却するのに必要な時間は，約8時間であった。また，9.81×10^7Paの圧力で，試料をディスクに成形し，950°Cで24時間保持した後，縦型環状炉を使用して5.88×10^5Paの酸素中で400°Cで24時間保持し，100°C/hで室温まで冷却した試料を用いて，電気抵抗及び試料中の化合物の化学組成を分析した。試料中の酸素の含有量もこの試料を用いて測定した。

試料の格子定数は，シリコンを外部標準に用いて粉末X線回折装置（Philips PW-1700）を用いて測定した。試料の構造転移温度を測定するためには高温粉末X線回折装置（JEOL DX-COH-V2）を使用した。試料の組成の均一性とその中の化合物の化学組成は，鏡面研磨した試料を用いて，EPMA（JEOL JXA-5A）で測定した。EPMAの標準試料としては $Nd_3Ga_5O_{12}$ と $YBa_2Cu_{2.98}O_{6.38}$ を用いた。電気抵抗は1×2×8mmの試料で行った。試料を900°C水素中で還元し，減少した重量から試料中の酸素の含有量を決定した[13]。

$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ のx＝0.04～1.00の範囲について検討した。表2.1に示すように，x＝－0.04の試料は $BaCuO_2$ と $Nd_{1.0}Ba_{2.0}Cu_{2.9}O_y$ から構成されており，x＝1.0の試料では Nd_2CuO_4，CuO及び $Nd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{3.0}O_y$ から構成されていた。xの値が0.00～0.80の範囲では組成の均一な試料が得られ，試料を構成する化合物の組成も配合組成と一致していた。固溶体の組成範囲は $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ x＝0.0～0.8である。

図2.6に高温X線回折の結果を示す。$NdBa_2Cu_3O_y$ の400，430及び470°C空気中における（200），（020）及び（002）の回折線を示す。$NdBa_2Cu_3O_y$ は400°Cでは斜方晶系で，470°Cでは正方晶系になり，その間では中間状態にあることがわかる。この転移温度は $YBa_2Cu_3O_8$ の

表2.1　EPMAで測定した試料中の固溶体組成とその他の含有物
1）$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ のx値で，試料の混合組成を表す。
2）固溶体組成を表す。
3）組織が小さく，微量であり，EPMAで同定することができなかった。

x[1]	Composition[2]	Other compounds
−0.04	$Nd_{1.0}Ba_{2.0}Cu_{2.9}O_y$	$BaCuO_2$
0.00	$Nd_{1.0}Ba_{2.0}Cu_{2.9}O_y$	nothing
0.08	$Nd_{1.1}Ba_{1.9}Cu_{3.0}O_y$	nothing
0.20	$Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu_{3.0}O_y$	nothing
0.50	$Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu_{3.0}O_y$	nothing
0.80	$Nd_{1.9}Ba_{1.2}Cu_{3.0}O_y$	nothing
0.86	$Nd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{3.0}O_y$	trace[3]
1.00	$Nd_{1.9}Ba_{1.1}Cu_{3.0}O_y$	CuO and Nd_2CuO_4

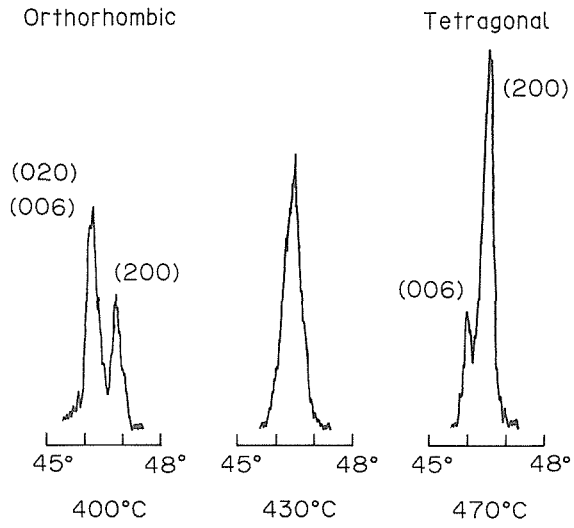


図2.6　相転移点近傍での回折パターン
高温X線回折装置を使用して，空気中で測定した。測定温度，回折線指数は図中に示す。

場合より低い。また，試料を500°Cから400°Cに急激に冷やしたとき，その構造が正方晶から斜方晶に変化するのに約1時間かかった。この結果を基に，試料のアニール温度を400°Cとした。

x＝0.0～0.8の範囲の格子定数を図2.7(a),(b)に示す。図中の白丸は空気中で900°Cから液体窒素中に急冷した試料の格子定数で，黒丸は空気中で400°Cでアニールした試料の格子定数である。400°Cでアニールした試料はx＝0.0～0.14までは斜方晶系であり，0.2～0.8までは正方晶系である。ところが，900°Cから急冷した試料ではx＝0.0～0.8まで正方晶系であり，Ba^{2+}イオンがそれより小さなNd^{3+}イオンに置き換えられることにより，格子定数a，cは単調に減少している。900°C空気中のNd_2O_3-BaO-CuO系には，$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$　x＝0.0～0.8で表される固溶体が存在する。

900°C空気中から急冷した試料の格子定数の比c/aは2.973～3.033の間で変化している。x＝0.5で，その値は3.000となる。透過電子顕微鏡観察の結果，この試料にはc軸が直交した2つのドメインが存在した[14,15]。$Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_y$ (c/a＝3.019) や $Nd_{1.8}Ba_{1.2}Cu_3O_y$ (c/a＝2.973) ではこのようなドメインを見つけることはできなかった[15]。$Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_y$は正方晶の3c-ペロブスカイト構造をとっているので，c/3＝aとなる。このとき，$Nd_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_y$は格子定数がaの3つのキュービックサブセルから構成されると考えられる。こうすると，キュービックサブセルのすべての面は等価になるので，(100)と(001)は等価となり，(100)上に{001}の結晶が成長することが可能となる。その結果として，

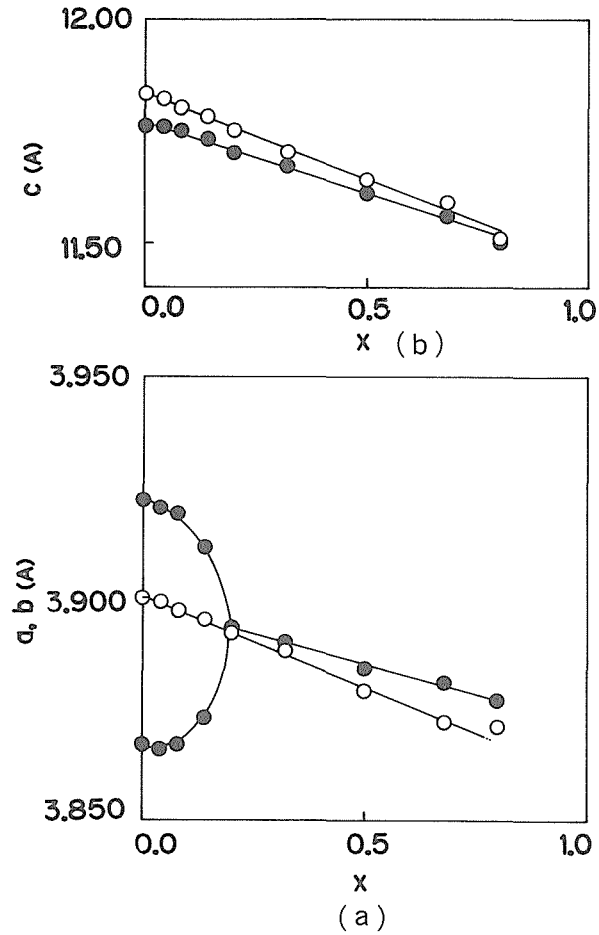


図2.7　$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$のxと対応した格子定数
凡例は本文参照。

互いにc軸を直交させたドメインが存在することとなったものと考えられる。

$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$の酸素含有量と見かけのCuの価数を図2.8に示す。白丸は900°C空気中の，黒丸は400°Cで5.88×10^5Paの酸素中でアニールした試料の酸素含有量であり，四角は酸素含有量から計算したCuイオンの価数である。900°C空気中では，xが増加すると酸素含有量は単調に増加している。Baの10%をNd^{3+}で置換した$Nd_{1.2}Ba_{1.8}Cu_3O_y$の，Ba-O層間のCu(Ⅰ)-O層は正方晶の$YBa_2Cu_3O_y$より多量の酸素を含んでいることが報告されている[16]。これから，Ba^{2+}をNd^{3+}で置換するとCu(Ⅰ)-O層の酸素含有量は増加すると考えられる。900°Cでの酸素含有量のデータはこの考え方を支持している。5.88×10^5Pa酸素中400°Cの酸素含有量は900°Cの場合と違っている。データは2つの領域に分けられ，1つは斜方晶系の領域で，他は正方晶系の領域である。斜方晶系での酸素含有量とCuの価数は正方晶系での値より大きくなっている。これらの値は$YBa_2Cu_3O_y$の値より大きくなっている。

図2.9に5.88×10^5Paの酸素中，400°Cでアニールした

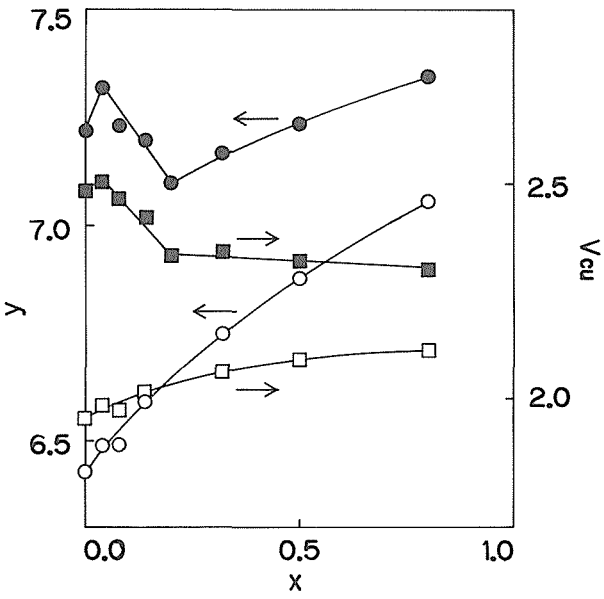


図2.8　$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$の x に対する酸素含有量およびそれから計算した Cu イオンの価数

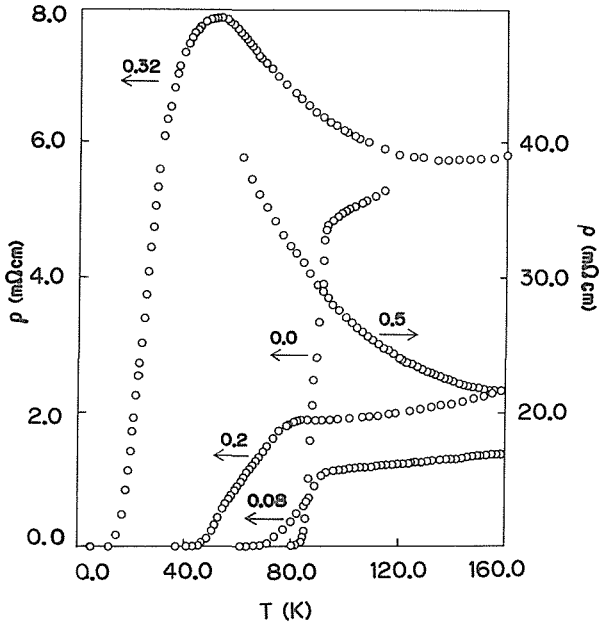


図2.9　$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$の温度-抵抗率曲線
x の値及び対応軸は，図中に数字と矢印で示す。

試料の抵抗率-温度曲線を示す。x＝0.2と x＝0.32の間で金属的な伝導から半導体的な伝導曲線に変化している。x＝0.32と0.50の間で超伝導体から半導体へ転移している。

超伝導転移の開始と完了温度の差を ΔT とすると，$NdBa_2Cu_3O_y$の ΔT は10K で，この値は $YBa_2Cu_3O_y$の値より大きくなっている。これは $NdBa_2Cu_3O_y$に於いてさえ，一部で Nd^{3+}が Ba^{2+}を置換しているために生じるものと思われる。

$La_{1.3}Ba_{1.7}Cu_3O_y$の Tc は40K であり，$La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_y$は4.2K 以上では超伝導転移を起こさないことが報告されている[12]。この結果は，$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$の結果とよく一致している。Nd^{3+}が磁性イオンであり，La^{3+}が非磁性イオンであることを考えると，超伝導体に磁性イオンが導入されてもその超伝導特性（少なくとも超伝導転移温度）に影響を与えていないことを示している。

また，$La_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$と $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$の x の値が同様な値で，超伝導体から超伝導体でなくなることは，この構造を持つ超伝導体では Cu の価数が特定の値以上で超伝導体になるのかも知れない。

以下の結論を得た。$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$系について研究し，この系は x＝0～0.8の間で固溶体を形成し，x＝0.0～0.14では斜方晶系，0.2～0.8では正方晶系であることを明らかにした。900°C空気中では x＝0.0～0.8まで正方晶系である。

x＝0.0～0.32の範囲では超伝導体で，超伝導のオンセット温度は x の増加に従って低くなり，x＝0.5以上では超伝導体ではなくなる。超伝導体に磁性イオン Nd^{3+}を導入しても，その Tc は非磁性イオン La^{3+}と同様の値を示した。

2.3　$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$の単結晶育成

Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO 系に高温超伝導体が存在することが報告され[17]，その中で低い Tc を持つ化合物は $Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_8$で表されることが報告された[18]。この化合物の単結晶はフラックス徐冷法により育成された報告がある[19,20]が，フローティングゾーン法（FZ 法）を使用して育成した報告はない。FZ 法は，フラックス法と比べて高純度の単結晶を得易い長所があり，化合物の物性を測定する単結晶を育成する方法としては非常に優れた方法である。FZ 法により $Bi_2(Sr, Ca)_3Cu_2O_8$の単結晶の育成を試みた結果について報告する。

Bi_2O_3，$SrCO_3$，$CaCO_3$，CuO（何れも99.9%）を原料に用い，秤量後，メノウ乳鉢で十分に混合してから760°Cで12時間仮焼した。その後，860°Cで 2 ～ 3 日，粉砕混合を繰り返しながら反応させてから粉砕し，原料とした。この原料粉をラバーチューブに詰めて1000 kg/cm²の圧力で静水圧プレスして直径 5 mm 長さ100 mm の棒を成形した。この棒を酸素中で870°Cで12時間焼結して，原料棒とした。

結晶育成装置は1.5kW のハロゲンランプを赤外線源にした赤外線集光加熱型単結晶育成装置（ニチデン機械製，SC-3）を使用した。育成時の結晶保持軸の回転

数は30rpm で，育成速度は 1 mm/h とした。育成雰囲気として，O_2を0.6l/min 流した。

析出した化合物の化学組成は EPMA（JEOL JXA-5A）を用い，標準試料として，$Bi_4Ti_3O_{12}$, CuO, $SrTiO_3$, $Ca_2Al_2SiO_7$を使用した。生成相の同定と格子定数の測定は粉末 X 線回折装置（理学，RAD-2B，CuKa）を使用して行った。育成した結晶の方位は，ノニウスプリセッションカメラを使用して，透過ラウエ法で決定した。試料の電気抵抗は 4 端子法で測定し，電気的な接触は銀ペーストを用いて確保した。

この化合物はその組成がはっきりと確定していなかったので，数回の予備実験を行い結晶を育成できる組成を決めた。数種類の異なる組成の原料棒を調整し，単結晶育成実験を繰り返し，ブールから劈開を利用して単結晶を採取し，劈開面を EPMA で組成分析し，その組成の原料を調合し，以下の育成実験を行った。また，予備実験で得られたブールを切断・研磨した結果，包有物としては $Bi_2(Sr, Ca, Bi)_2CuO_y$，$(Ca_{1.9}Sr_{0.1})CuO_3$，CuO，$(Sr_{1.5}Ca_{1.3}Bi_{0.2})Cu_{5.0}O_8$などが検出された。なお，目的相の組成分析の結果は $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$であったので，以下の育成実験ではこの組成の原料を用いた。

$Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$の組成で育成実験を行った結果，育成の最初に，$(Sr_{1.5}Ca_{1.3}Bi_{0.2})Cu_{5.0}O_8$が生成していた。また，育成が定常状態になってから，溶融帯を急冷し，その部分の組成分析を行った。その結果，溶融帯の組成は $Bi_{2.4}Sr_{1.5}Ca_{1.0}Cu_{1.8}O_x$であった。また，そのときの育成した結晶の組成は原料の組成と実験誤差の範囲内で一致した。これから，$Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_2O_8$は分解溶融し，その液相組成は $Bi_{2.4}Sr_{1.5}Ca_{1.0}Cu_{1.8}O_x$であることが明らかとなった。従って，$Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$はトラベリングソルベントフローティングゾーン法（以下，TSFZ 法）により育成することになった。

ブールを図2.10に示す。このブールは大きな単結晶粒の集合体である。これから採取した単結晶を透過ラウエ法で測定した結果，a 軸に沿って成長した結晶が多く見られた。ブールを育成方向に垂直に切断して，研磨した断面を図2.11に示す。これは反射偏光顕微鏡を用いて，クロスニコル下で撮影した。図中の直線は，劈開により生じた亀裂である。同じ明るさの領域が 1 つのグレインに対応している。育成した結晶のサブセルの格子定数は，a, b, c それぞれ，0.543, 0.543, 3.063 nm であった。

インクルージョンには 2 種類あり，1 つは図2.11に矢印で示した $(Sr_{1.5}Ca_{1.3}Bi_{0.2})Cu_{5.0}O_8$であり，他はグレインの層間に析出した $Bi_2(Sr, Ca, Bi)_2CuO_6$である。これは，$Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$の成長速度の異方性が非常に大きいためにセル成長が生じているために生成しているものと思われる。これは，成長速度を低くすることにより抑えることが出来ると思われるが，現在の装置では駆動系の誤差が大きいために，1 mm/h より育成速度を遅くしても部分的には 1 mm/h 以上の育成速度になるため，これより遅い育成速度の実験は行わなかった。

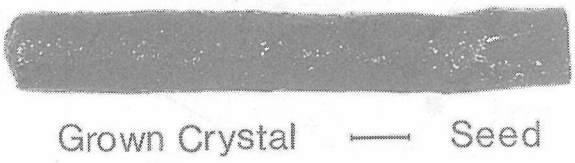


図2.10　育成した $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$結晶
比較的大きなブレインの集合体で，マークは 5 mm である。

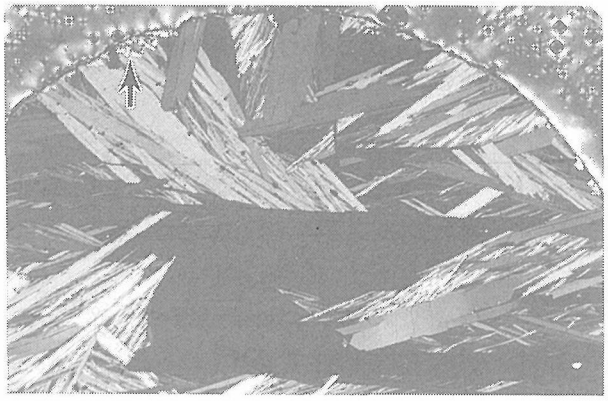


図2.11　ブールを成長方向に垂直に切断・研磨した断面の偏光顕微鏡写真
矢印は包有物を示し，マークは 1 mm である。

次のようにして，育成したブールから単結晶を採取した。最初に，ブールを 8 mm の長さ（直径は 6 mm）で切断し，その円柱を剃刀の刃で劈開に沿って数個に割る。そして，糊の付いたテープではぎ取る。以上の方法で採取した単結晶片はピンセットでは容易に変形するので，真空ピンセットを使用して操作を行った。剃刀で割ったブールの断片を図2.12に示す。劈開面は（001）であった。抵抗率-温度曲線を図2.13に示す。

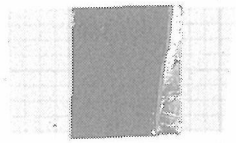


図2.12　ブールよりピックアップした $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$ 単結晶

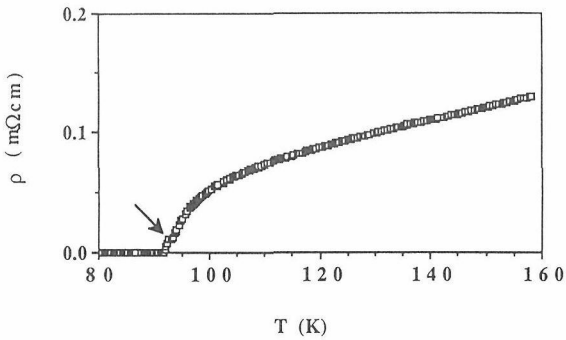


図2.13　育成した $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$ 単結晶の温度-抵抗率曲線
矢印は抵抗率のステップを示す。

育成したままの結晶の Tc は92K であった。この値は報告されている値86K より幾分高い値である。この原因については今後の研究を待つ必要がある。

結論として，$Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_8$ の単結晶を，TSFZ 法で育成した。育成したブールは育成方向に垂直な方向に c 軸を持つグレイの集合体であった。育成した結晶は斜方晶系で，そのサブセルの格子定数 a，b，c はそれぞれ，0.543，0.543，3.063nm であった。この結晶の Tc は92K であった。

2.4　Bi_2O_3-SrO-CuO 系の相関係

この系は Bi_2O_3-SrO-CaO-CuO 系のサブシステムであり，$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$[17]の関連相である $Bi_2Sr_2CuO_6$ が存在する[21]など，ビスマス系の超伝導体を理解するには重要な位置を占める系であると考えられるにもかかわらず，この擬 3 元系の化合物は殆ど研究されていないので検討することとした。

Bi_2O_3，$SrCO_3$，CuO（いずれも99.9%）を秤量して，メノウ乳鉢で混合し，マッフル炉を用いて空気中で700°C で12時間以上仮焼してから，粉砕し，直径 8 mm，厚さ 2～3 mm のペレットを成形し，アルミナボート中で 2～3 日反応させてから，粉末 X 線回折装置を使用して生成相を同定した。格子定数も同法により測定した。

まず，この系のサブシステムである Bi_2O_3-CuO[22]，SrO-CuO[23-25]，Bi_2O_3-SrO[26]系について検討した。Bi_2O_3-CuO 系ではただ一つの化合物 Bi_2CuO_4 が存在した。SrO-CuO 系には 3 種類の化合物 Sr_2CuO_3，$SrCuO_2$，$Sr_3Cu_3O_5$ が存在した。これらの結果は従来の報告[22-25]の通りであった。Bi_2O_3-SrO 系では 6 種類の化合物 α-Bi_2O_3，β-Bi_2O_3，Bi_2SrO_4，γ-Bi_2O_3，$Bi_2Sr_2O_5$，$Bi_2Sr_3O_6$ が存在すると報告[26]されている。本研究の結果も，大筋で報告と一致しているが，Bi_2SrO_4 が Bi：Sr＝13：6 で，$Bi_2Sr_2O_5$ が Bi：Sr＝49.5：50.5で単一相になる点が異なっていた。報告された組成の場合，Bi_2SrO_4 の組成では γ-Bi_2O_3 が検出され，$Bi_2Sr_2O_5$ の組成でも同様に γ-Bi_2O_3 が検出された。

Bi_2O_3-SrO-CuO 系には 4 種類の化合物 A，B，C，D 相が存在した。その組成，格子定数などを表2.2にまとめる。また，これらの化合物の粉末 X 線回折パターンと反射指数を図2.14に，抵抗率-温度曲線を図2.15に示す。

A 相は超伝導体として報告[21,27]されている $Bi_2Sr_2CuO_6$ と同じ化合物であると考えられるが，報告された組成では単一相を得ることはできなかった。$Bi_5Sr_3Cu_2O_x$ で単一相となり，超格子が存在した。そのため，サブセルを採用すると正方晶系で a＝0.5412，c＝2.442nm であった。この化合物の室温での抵抗率は1.7Ωcm であり，半導体的な抵抗特性を示すが，低温に変曲点をもち，構造の変化などが存在する可能性がある。また，この化合物には固溶が存在するが，固溶範囲を決定するには到らなかった。この固溶体の Sr，Cu の多い領域では，単一相ではないが，Tc が 6 K の超伝導体が得られた。その抵抗率-温度曲線を図2.16に示す。超伝導を示した試料の見かけの組成は $Bi_2Sr_2Cu_2O_7$ である。

B 相は Bi：Sr：Cu＝41.5：41.5：17で単一相になり，黒色の化合物で，室温での抵抗率は660mΩcm であり，半導体的な抵抗変化を示すが，低温に変曲点を持ち，構造が変化している可能性がある。この化合物は単斜晶系であり，a＝1.905，b＝0.539，c＝2.59nm，b＝101 2'であった。

C 相の組成は Bi：Sr：Cu＝30：42.5：27.5であり，黒色の斜方晶系の化合物で，超格子を持つ。サブセルの格子定数は a＝2.274，b＝0.540，c＝1.247nm である。この化合物の室温での抵抗率は 9 mΩcm と 4 種類

表2.2　Bi_2C_3-SrO-CuO 系に存在する化合物

化合物	組		成	晶系	格子定数(mm)	[RT](mΩcm)	電気特性
A	5	3	2	正方晶	a＝0.5412 c＝2.442 (subcell)	1.7×10^3	半導体的
B	41.4	40.9	17.7	単斜晶	a＝19.05 b＝0.539 c＝2.59 β＝101°2	660	半導体的
C	30	42.5	27.5	斜方晶	a＝2.274 b＝0.540 c＝1.247 (subcell)	9	半導体的
D	27.5	46.5	26	斜方晶	a＝3.396 b＝0.540 c＝2.325	30	半導体的

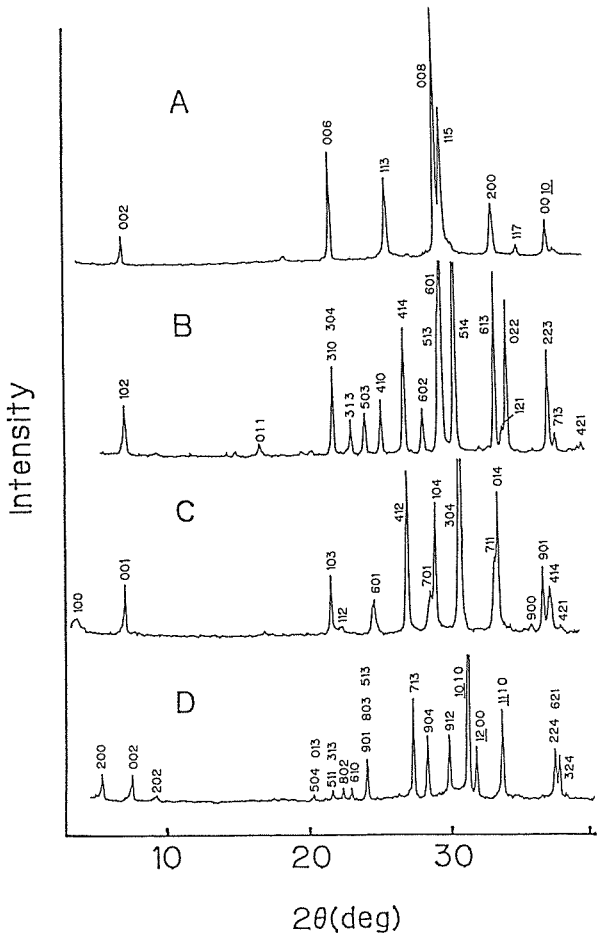


図2.14　A，B，C，D 各相の粉末 X 線回折パターンと反射指数

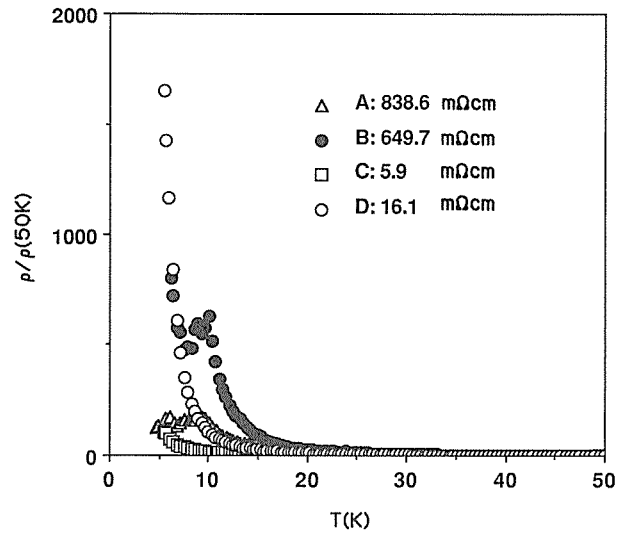


図2.15　A，B，C，D 各相の抵抗率-温度曲線
抵抗率は50K の抵抗率で規格化した値をプロットしてある。

の化合物の中で最も高い電気伝導性を示した。この化合物は，ペレットにして反応させると，10%位見かけの体積が膨張した。これは，板状のグレインが成長するに従って内部に空隙ができるためである。このように，グレインの成長に異方性が存在すること，インコメンシュレイトな超格子構造を持つことなど，ビスマス系超伝導体と同様な特徴を持ち，構造などに興味の持たれる化合物である。

D 相の組成は Bi：Sr：Cu＝27.5：46.5：26であり，斜方晶系の灰色の化合物である。その格子定数は a＝3.396，b＝0.540，c＝2.325nm で，室温での抵抗率は 30mΩcm である。A，B，C，D 相いずれの化合物も抵抗-温度特性は半導体的であった。以上の結果をまとめて作成した相図を図2.17に示す。

結論として，Bi_2O_3-SrO 系に $Bi_{26}Sr_{12}O_{51}$ と $Bi_{99}Sr_{101}O_{249.5}$ の 2 種類の化合物が存在する。Bi_2O_3-SrO-CuO 系には 4 つの擬 3 元化合物が存在し，その組成は $Bi_5Sr_3Cu_2O_{12.5}$，$Bi_{41.4}Sr_{40.9}Cu_{17.7}O_{120.7}$，$Bi_{30}Sr_{42.5}Cu_{27.5}O_{115}$，$Bi_{27.5}Sr_{46.5}Cu_{26}O_{113.8}$ である。$Bi_5Sr_3Cu_2O_{12.5}$ は固溶体で

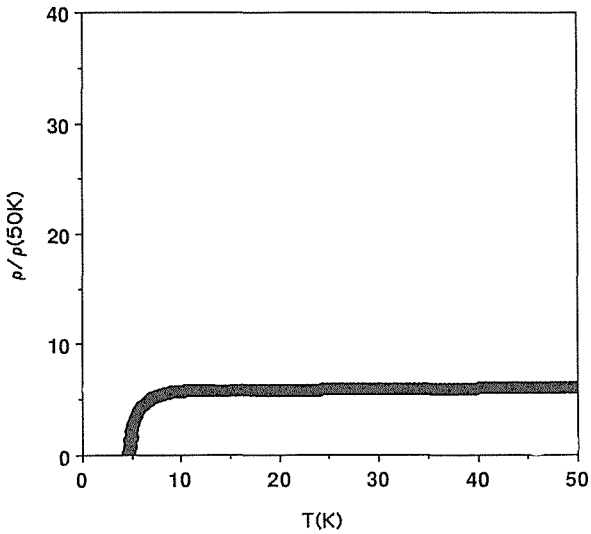


図2.16　見かけ組成が $Bi_2Sr_2Cu_2O_7$ の試料中の超伝導体の抵抗率-温度曲線

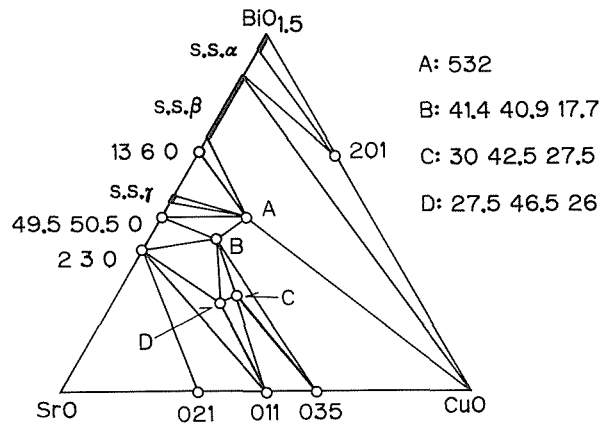


図2.17　$Bi_2Sr_2Cu_2O_7$ の相図
一部のタイラインは未定である。

あり，Sr，Cu が多い領域では Tc が6K の超伝導体となる。

2.5　TSFZ 法に使用する原料の調整方法について

酸化物超伝導体は何れも分解溶融化合物であり，TSFZ 法で育成することになる。TSFZ 法では目的とする化合物と平衡状態にある高温溶液から単結晶を析出させ，育成する方法である。TSFZ 法では，育成する結晶の組成と単結晶が析出する融帯の組成は異なる。このため，原料棒中に融帯を構成する融液が浸透し，固相と液相の共存する領域が生じ，その部分の直径が大きく傘のようになり，融帯がきれる。または，傘のような部分が大きくなり，それが一気に融け，また，成長する。これが繰り返され，融帯の体積が一定にならず，融帯の組成を一定に保つことができなくなる。傘は，原料棒中に存在する異相，気泡，粒界などが原因で生じると考えられている。これらが原因となり，単結晶の育成ができなくなることが多く，特に，銅酸化物を含む高温超伝導体の場合，上記の現象が顕著に現れ，TSFZ 法で単結晶を育成することは困難であった。

焼結などで作成した原料棒を，FZ 装置で溶かし，高速にパスして作成した原料棒では傘が生じることは少ない。しかし，このように一度溶かして作成した原料棒では，育成軸方向に沿った濃度のばらつきが生じ易く，育成した結晶のインクルージョンまたは結晶組成変化の原因になることが多い。酸化銅を含む高温超伝導体は固溶体を形成するものが多いので結晶組成を厳密に制御した結晶が必要なときにこの方法を用いることは好ましくない。均質で，緻密な焼結体を作成するための原料粉作成方法として，共沈法を採用し，殆ど傘の生じない，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$，$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$，$Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_8$，$Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$ の原料棒を作成することができたのでこれについて報告する。

La_2O_3，$SrCO_3$，Nd_2O_3，$Y_2(CH_3COO)_3$，PbO，$CaCO_3$，CuO はいずれも99.9%，$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ は99%，$Ce(OH)_4$，CH_3COOH，$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ は特級試薬を用いた。各試薬を必要量秤量後，秤量した当量の1.1倍の酢酸を3l の水溶液にして，5l のビーカーに入れて，水温を約60°Cにして，攪拌しながら，必要量の粉末試薬を徐々に投入する。投入後，水溶液がビーカーにふたをして，水溶液が蒸発しないようにして，1昼夜攪拌する。その後，当量の1.1倍の蓚酸を水溶液にして，徐々に投入し，投入後半日その状態で攪拌する。その後，静置して室温まで冷却後，ロータリーエバポレーターを用いて水分を全量蒸発させ，水色の粉末を得る。この粉末を酸素気流中で，450～500°Cで数時間加熱して分解する。酸素気流中で分解するのは，分解時に Cu が還元されるのを防ぐためである。この分解物を，十分に粉砕後，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ では空気中で950°Cで2～3日加熱し，容易に粉砕可能な，結晶性の良い，均質な微粉が得られる。これを酸素中で1300°Cで4時間焼結すると全く傘の生じない原料棒が得られる。この原料棒を使用して1 mm/h で育成した結晶の写真を図2.18(a)，(b)に示す。(a)は $La_{2-x}Sr_xCuO_4$，(b)は $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ の単結晶である。Pb 系超伝導体では $Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$ の場合について説明する。分解して粉砕した粉を N_2：O_2＝100：1の気流中で820°Cに4時間加熱し，室温まで冷却し，粉砕する。その粉を成形し，850°Cで4時間上述の気流中で焼結す

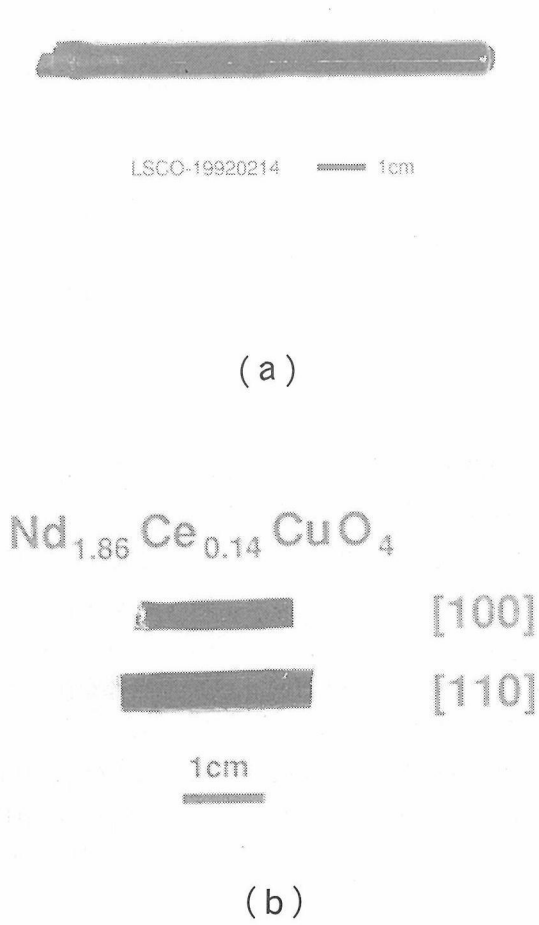


図2.18　共沈法により作成した原料を使用してTSFZ法で育成した結晶
(a)　La1.85Sr0.15Cu2O4単結晶
(b)　Nd1.85Ce0.15Cu2O4単結晶

る。この原料を使用して，$Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$のFZ炉で1 mm/hで単結晶育成実験を行っている様子を図2.19に示す。原料棒側（上側）のインターフェースに多少融液が原料棒に浸透しているが，問題になるほどの傘は生じていない。固相反応で作成した原料では，数10分で大きな傘が生じ，融帯が切れて育成実験ができなくなることを考えると，共沈法で原料棒を調整することは非常に効果的であることが分かる。$Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$は1 mm/hで育成してもセルグロースが止まらず，単結晶を得ることはできない。今後，原料棒作成条件をさらに改善する必要がある。

結論として，上述の共沈法を用いてFZ炉用の原料棒を作成することにより，1 mm/hの育成速度では殆ど傘の生じない原料棒を作成することができた。その原料棒を使用して$La_{2-x}Sr_xCuO_4$及び$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$の単結晶を育成した。

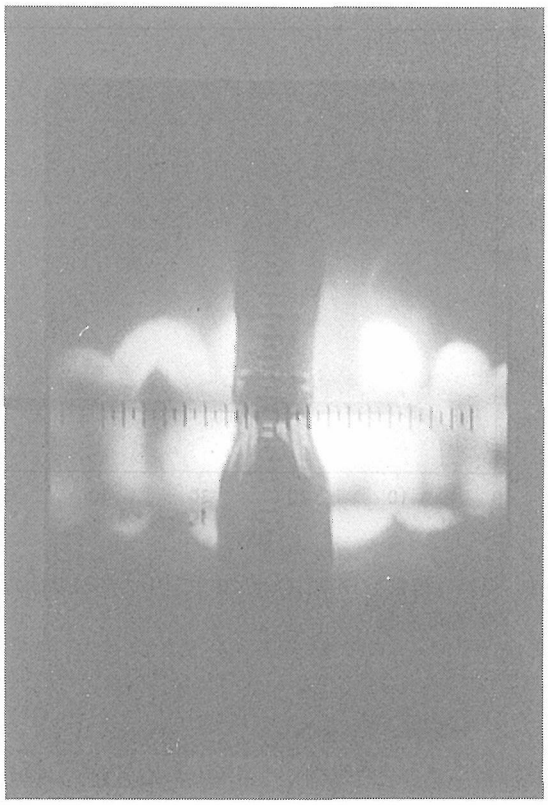


図2.19　共沈法により作成した原料を使用してTSFZ法での原料溶融状態
原料棒に傘が殆ど生じていない。

2.6　Pb_2Sr_2（Re，Ca）Cu_3O_8の単結晶育成

液体窒素温度以上に超伝導転移温度を持つ化合物は，わずかな例外を除外すると，共通して5配位のCuイオンを持つことが知られている。これらの化合物は2次元性の化合物であり，成長速度の異方性が大きく，c軸方向に大きく成長し難いことが知られている。これらの結晶の中で，Pb_2Sr_2（Re，Ca）Cu_3O_8（Re：Y及び希土類元素）[28,29]は比較的，成長速度の異方性が小さく，C軸方向にある程度の厚さを持った結晶が育成できるとの報告がある[30,33]。そこで，Re＝YとHoについて，トップシード法を用いて単結晶の育成を試みたので，その結果について報告する。

2.6.1　Pb_2Sr_2（Y，Ca）Cu_3O_8の単結晶育成

PbO，$SrCO_3$，$CaCO_3$，Y_2O_3（いずれも99.9%）を使用し，$SrCO_3$と$CaCO_3$は事前にCuOと反応させ，Sr_2CuO_3，Ca_2CuO_3としてから，他の試薬と混合し，反応させた。Pb_2Sr_2（Y，Ca）Cu_3O_8（以下，PSYCCO）が最初に析出する領域を決定するために，以下の実験を行った。適当な比率で混合した試薬を4 ϕ×8 mmに成形し，5 ϕ×5 mmのコイルに充填し（図2.20参照），SC-3型（ニチデン機械㈱）FZ装置にセットし，1 mm/

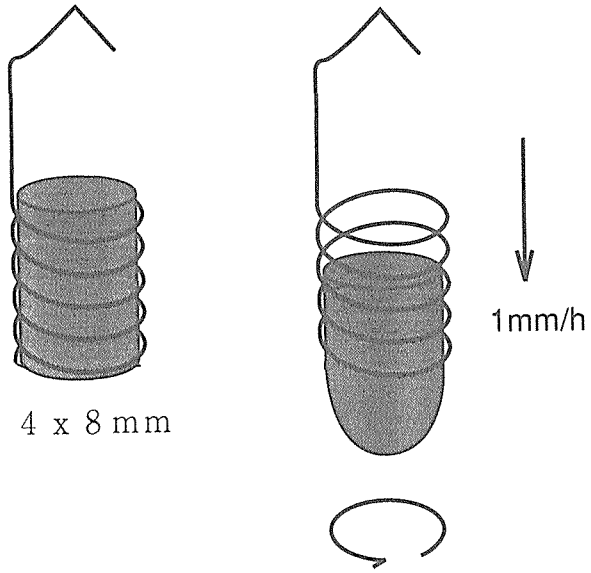


図2.20　試料溶融実験に使用したコイル
左側は溶融前FZ炉に装填する前の状態，右は回転させながら溶融させた後の状態で，一方向から凝固させるための1mm/hで下側に移動する。

hの速度で試料を移動し，一方向より凝固するようにして，徐冷した。凝固した試料を冷却方向に平行に切断・研磨して，EPMA（JEOLJXA-8600M）で生成相を分析した。徐冷するときの雰囲気はN_2とO_2を適当比率で混合したガスを用いて酸素分圧を制御した。育成の予備実験は8ϕ×30mmの白金アンプルに試料を充填し，横型環状炉を用いて，適当な酸素分圧の下で行った。試料は，1050°Cで8時間保持後，50°C/hで960°Cまで冷却し，その後10°C/hで800°Cまで徐冷してから，電気炉の電源を切り炉内で冷却した。アンプルから取り出した試料は水またはエタノールで洗浄して生成した結晶を分離し，EPMA，微分干渉顕微鏡などでキャラクタライズした。また，トップシード法での単結晶育成は抵抗加熱式のTOP-2060型育成装置を用いて適当な雰囲気の下で0.1mm/hで行った。容器は50ϕ×50h×0.2tの白金坩堝を使用した。

育成雰囲気はO_2/N_2＝0～0.2まで検討した。そのいずれの雰囲気でもPSYCCOが生成することが明らかとなった。また，予備実験で比較的良好な結果を得た2例を表2.3に示す。PbとCuに富み，Yが非常に少ない組成の溶液からPSYCCOが生成していることが分かる。この組成でトップシード法による育成実験を行ったところ，試料と白金坩堝が反応して，$Sr_{2.9}Ca_{1.2}Y_{0.1}Cu_{1.0}Pt_{1.5}O_x$（3方晶系，a＝0.964，c＝1.127nm）が最初にコールドフィンガー上に析出し，PSYCCOはそれに含まれる形で析出していた。これは，トップシード法では坩堝に溶かした溶液の表面を比較的低温にして，その部分で結晶を析出・成長させる。そのため，坩堝側面，底面の温度は，溶液表面の温度よりかなり高くなる。従って，高温部でPtが酸化され，坩堝壁から溶出し，低温部（溶液表面）で析出することで，$Sr_{2.9}Ca_{1.2}Y_{0.1}Cu_{1.0}Pt_{1.5}O_x$が成長するものと思われる。そこで，この化合物の生成と酸素分圧及び温度関係を検討したところ，O_2/N_2＞8×10^{-4}で生成し，高温では生成速度が大きくなることが分かった。そこで，この化合物の生成をさけるための対策として，(1)育成温度を出来るだけ低くする，(2)坩堝の溶液表面と坩堝底の温度差を出来るだけ小さくする，(3)この化合物の生成しない酸素分圧で実験を行う，(4)坩堝材質を白金以外の物質にする，の4つが考えられる。取りあえず，対策(3)を採用し，6×10^{-4}で育成することとしたが，この酸素分圧では$Sr_{1.8}Pb_{0.2}CaPt_{0.9}Cu_{0.1}O_4$（6方晶系，a＝0.965，c＝1.138nm）が生成し前回と同様な結果となり，満足する結果は得られなかったが，白金アンプルで育成した結晶を図2.21に示す。大きさは2×2×0.5mmである。

2.6.2　$Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$の単結晶育成

育成温度を下げるために系の液相の生成温度と析出相の関係を再検討した。検討する系をPb-Sr-Ho-Cu-O系に変更した。これは，以下の理由による。系を単純にするためCaをドープしない。FZ法による実験を

表2.3　PSYCCO単結晶の育成実験混合組成
1）O_2は$N_2$5000ccに対するO_2の混合量。

試料名	混合組成					Y/Ca	O_2[1]	主要生成相
	Pb	Sr	Y	Ca	Cu	原子比	cc	
PSYCC6	6.0	1.4	0.2	0.6	5.0	0.7/0.3	50	PSYCC, CuO, Y_2O_3, Pt-I
						0.60.4-0.5/0.5	2.5	PSYCC, CuO, Cu_2O, $PbCu_2O_2$, Y_2O_3
						0.6/0.4-0.5/0.5	0	PSYCC, (Pb, Sr)O, Cu_2O, $PbCu_2O_2$, Y_2O_3
PSYCC19	6.0	1.2	0.1	0.4	5.0	0.6/0.4	5	PSYCC, CuO, Pt-I
						0.6/0.4	4	PSYCC, CuO, Cu_2O

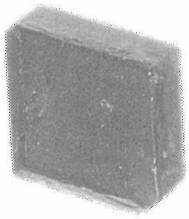


図2.21　PSYCCO 単結晶
8 ϕ×30mm の白金アンプルで育成，大きさは2×2×0.5 mm で，原料の Y：Ca＝0.5：0.5で，この結晶の組成は $Pb_2Sr_2Y_{0.7}Ca_{0.3}Cu_3O_x$ である。

行い，$Pb_2Sr_2ReCu_3O_8$ と共存する液相の組成を求め，それを基に低融点化をはかる。そのために，共沈法により FZ 炉用原料棒を作成するが，Y_2O_3 は酢酸に溶け難く，不都合が生じたため，Y^{3+} とイオン半径が同程度で，酢酸に溶ける Ho^{3+} を用いて $Pb_2Sr_2HoCu_3O_8$（以下，PSHCO）の系について検討した。

Ho_2O_3 は99.9%の試薬を使用した。その他の試薬は1.6.1と同じ試薬を用いた。FZ 炉用の原料棒は1.5に説明した方法により作成した。FZ 炉は500W のハロゲンランプを光源に用いた SC-3型を使用した。Wild M-420 マクロスコープに Leica1750ホットステージをセットして試料の溶融状態を観察した。試料溶融坩堝は 4 × 4 × 0.5mm のアルミナ単結晶に2.5ϕ×0.35mm の穴をあけたものを使用した。析出相は EPMA で同定した。

FZ 実験は，N_2：O_2＝100：1 の雰囲気中で，1 mm/h の育成速度で行い，約40mm 育成した後で，電源を切り，融帯を急冷し，それを切り出して ICP を用いて分析した。その結果を表2.4に示す。

マクロスコープにホットステージをセットした様子を図2.22に示す。ホットステージ内部を図2.23に示す。上から，試料の雰囲気を保ちながら内部を観察するための石英板，試料直上のみ 8 ϕ の穴の開いたステンレス製の熱遮蔽板，アルミナ単結晶製坩堝，中央部に 5 × 5 mm で深さ0.5mm のへこみのある白金ヒーター，白金ヒーターの中央部にスポット溶接した0.05ϕ の R-熱電対で構成されている。中央部のガス導入口から N_2：O_2＝100：1 の混合ガスを導入し，雰囲気ガスとした。アルミナ坩堝は片面鏡面研磨のアルミナ基板を 4 × 4 mm に切断し，超音波加工機で研磨面に2.5ϕ の穴を掘って作成した。坩堝上面が研磨してないと，傷による毛細管現象により，融液が坩堝表面をヒーターまで移動し，坩堝内の溶液の組成が変化する。そのため，液相面の情報が不明確になる。この問題は，金属坩堝，焼結体坩堝に共通な問題であった。しかし，上面研磨したアルミナ坩堝を使用するとそのような不明確さが無くなった。試料は 1 回の実験で 2 ～ 3 mg 使用した。アルミナ坩堝を使用後，塩酸水溶液で試料を溶かし，坩堝の重量減少を測定したが，減少量は0.1mg 以下で

表2.4　PSHCO 液相探索実験の混合組成
PSHCO-1000は FZ 炉で急冷した液相の分析値，この値を基に以下の組成で混合して，溶融実験を行った。PSHCO-1009が最も良い結果が得られた。

	PbO	$SrCO_3$	Ho_2O_3	CuO
PSHCO-1000	28.1	13.4	0.15	58.5
PSHCO-1001	28.1	13.4	1.00	58.5
PSHCO-1002	28.1	13.4	2.30	58.5
PSHCO-1003	28.1	13.4	0.50	58.5
PSHCO-1004	32.0	13.4	0.50	58.5
PSHCO-1005	28.1	13.4	0.10	58.5
PSHCO-1006	28.1	10.0	0.10	58.5
PSHCO-1007	27.5	12.8	0.00	57.6
PSHCO-1008	28.1	10.0	0.15	55.1
PSHCO-1009	28.1	7.0	0.15	52.0

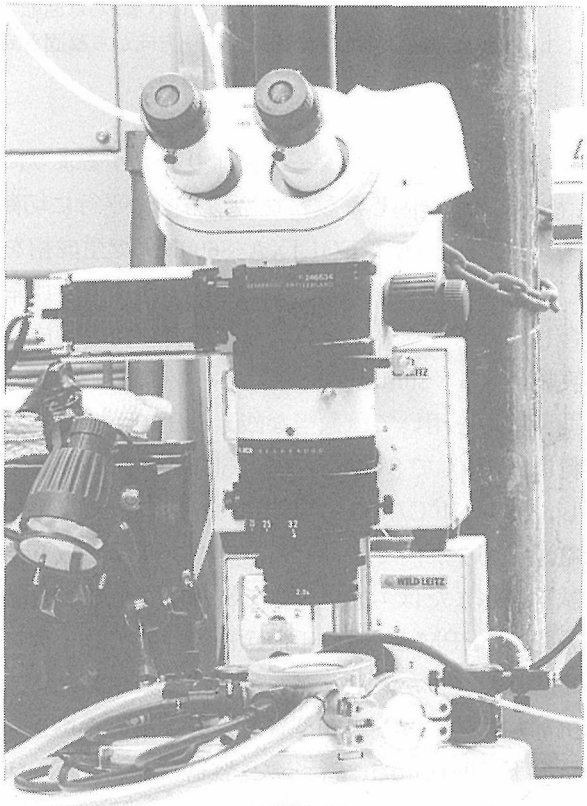


図2.22　マクロスコープとホットステージ
マクロスコープにホットステージをセットした状態。中央下にホットステージがある。

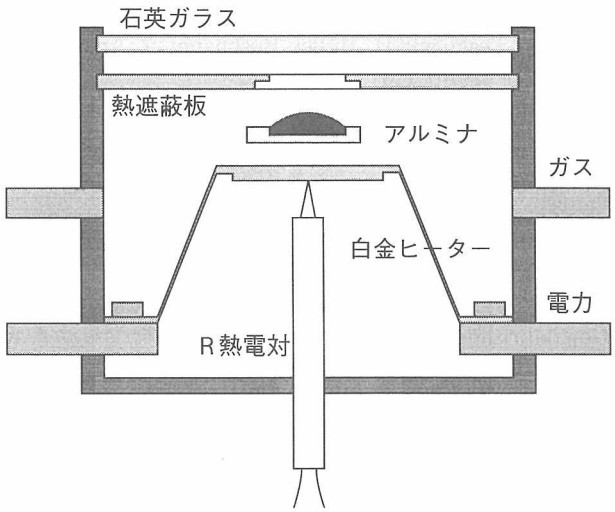


図2.23　ホットステージの内部構造

あった。坩堝で試料を溶融した後の様子を図2.24に示す。試料が坩堝表面を移動していない様子が分かる。測定温度と試料温度の関係は Au（mp. 1063°C），Ag（960.5°C），NaCl（800.4°C）を用いて補正した。

表2.4にホットステージを使用した実験の組成を示す。FZ 実験での融帯の組成は PSHCO-1000で示してある。現在，最も良い結果が得られているのが PSHCO-1009である。PSHCO-1000と PSHCO-1009の溶融状態を図2.25，2.26に示す。956°C：融け残りは，PSHCO-1009の方がかなり少ない。915°C：PSHCO-1009ではかなり大きな PSHCO の結晶（右上の楔形の明るい部分）が析出しているが，PSHCO-1000では殆ど析出していない。776°C：PSHCO-1009では穴の半分の大きさの結晶が，他の相と分離した形で析出しているが，PSHCO-1000では小さな結晶が他の相に取り込まれる形で析出している。このように，PSHCO-1009では結晶の析出状況がかなり改善されているが，まだ，最初に違う相が析出しており，さらに改善の余地がある。今後，さ

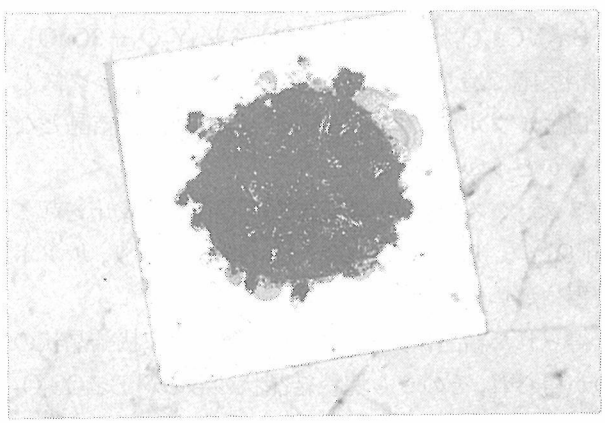


図2.24　アルミナ単結晶製坩堝
白い部分が単結晶アルミナ坩堝の研磨面で，鏡面研磨してあるので，溶けた溶液が移動しない。

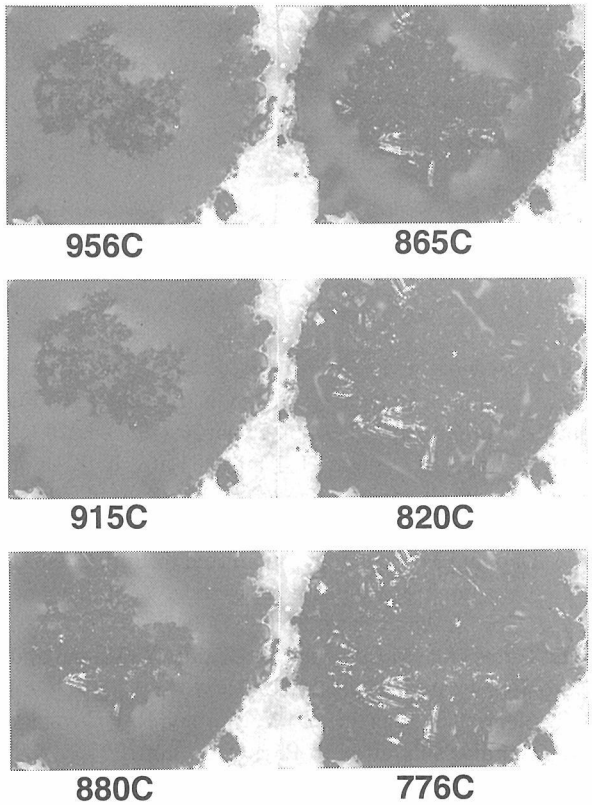


図2.25　PSHCO-1000の溶融・凝固過程
白い部分はアルミナ坩堝で，黒い部分は溶液で，明るい部分は PSHCO 結晶である。下の数字は試料温度（補正済み）である。

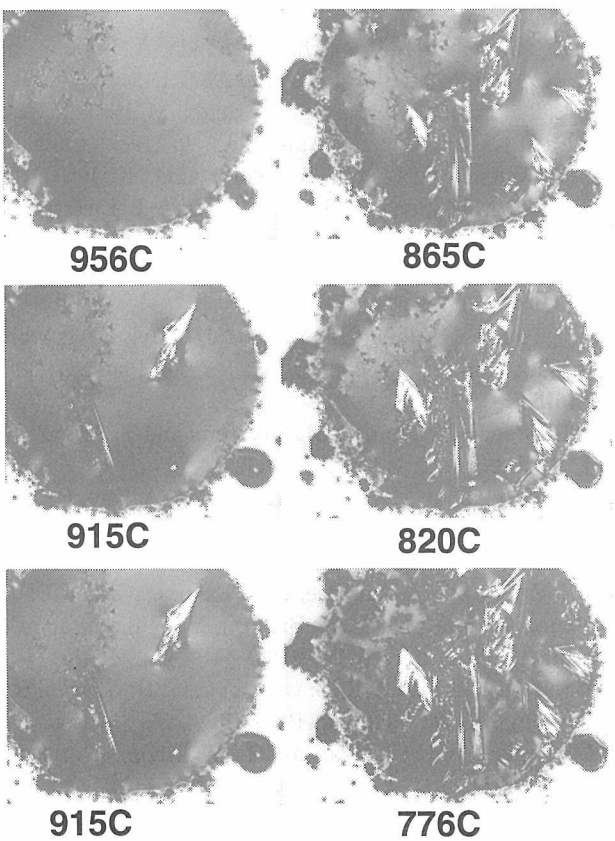


図2.26　PSHCO-1009の溶融・凝固過程
白い部分はアルミナ坩堝で，黒い部分は溶液で，明るい部分は PSHCO 結晶である。下の数字は試料温度（補正済み）である。

らに検討を進める予定である。

結論として，$Pb_2Sr_2Y_{0.7}Ca_{0.3}Cu_3O_x$の単結晶（2×2×0.5mm）を徐冷法で育成した。上面研磨のアルミナ単結晶製坩堝を使用して効率よく液相面の情報を得る方法を考案した。

参考文献

1）J. G. Bednorz and K. A. Müller : Z. Phys. B64 (1986) 189
2）H. Takagi, S. Uchida, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki and S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L320
3）H. Takagi, S. Uchida, H. Ishii, H. Sato, K. Kishio, K. Kitazawa, K. Fueki, S. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) №4
4）A. Ono and M. Tsutsumi : submitted to Bull. Chem. Jpn.
5）E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L476
6）E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui and K. Kato Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987)
7）T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava and S. M. Zahurak : submitted to Phys. Rev. Lett.
8）F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, A. Ono and F. P. Okamura : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) №5
9）F. P. Okamura, S. Sueno, I. Nakai and A. Ono : submitted to Mater. Res. Bull.
10) E. Takayama-Muromachi : private communication
11) S. Ohshima and T. Wakiyama : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L815
12) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Fujimori and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1546
13) E. Takayama-Muromachi, Y. Ucida, M. Ishii, T. Tanaka and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1156
14) Y. Matsui, Y. Kitami, M. Yokoyama, N. Iyi, E. Takayama-Muromachi and S. takekawa : J. Electron Microsc. 36 (1987) №4, 246
15) Y. Matsui, S. Takekawa and N. Iyi: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1693
16) F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1616
17) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209
18) E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, A. Ono, F. Izumi, M. Onoda, Y. Matsui, K. Kosuda, S. Takekawa and K. Kato : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L365
19) J. Z. Liu, G. W. Crabtree, L. E. Rehn, U. Geiser, DD. A. Young, W. K. Kwok, P. M. Baldo, J. M. Williams and D. J. Lam : Phys. Letters A127 (1988) 444
20) L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, S. H. Glarum, S. A. Sunshine, R. M. Rleming, B. Batlogg, T. Siegrist, J. H. Marshell, J. V. Waszczak and L. W. Rupp : Nature 333 (1988) 422
21) C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost and B. Raveau : Z. Phys. B. Condensed Matter 68 (1987) 421
22) Boivin et al.: Compt. Rend. 276 C (1973) 1105
23) Chr. L. Teske and H. Müller-Bushbaum : Z. Anorg. Allg. Chem. 371 (1969) 325
24) Chr. L. Teske and H. Müller-Bushbaum : Z. Anorg. Allg. Chem. 379 (1970) 113
25) H. Kitaguchi, M. Ohno, M. Kaichi, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, R. Kanno and O. Yamamoto : 日本セラミックス協会学術論文誌　96(4) (1988) 397
26) R. Guillermo, P. Conflant, J. C. Boivin and D. Thomas : Rev. Chimie. Mineral t15 (1978) 153
27) Torardi, M. A. Subrammanian, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, E. M. McCarron, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, Uchowdhery and A. W. Sleight : Phys. Rev. B38 (1988) 225
28) R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. Rupp, L. F. Schneemeyer, T. Siegrist, R. B. vanDover, P. Marsh, W. F. Peck, Jr, P. K. Gallagher, S. H. Glarum, J. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull and P. Trevor : Nature 336 (1988) 211
29) M. A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, C. C. Torardi, P. L. Gai, E. D. Boyes, T. R. Askew, R. B. Flippen, W. E. Farneth and A. W. Sleight : Physica C 157 (1989) 124
30) Cl. Kriebel, M. Banazadeh, G. Winkel, N. Knauf, B. Roden, M. Braden and B. Freitag : J. Cryst. Growth 141 (1994) 124
31) Chen Changkang, B. M. Wanklyn, E. Dieguez, A. J. Cook, J. W. Hodby, A. Schwartzbrod, A. Dabkowski and H. Dabkowska : J. Cryst. Growth 118 (1992) 101
32) J. S. Xue, M. Reedyk, A. Dabkowski, H. Dabkowska, J. E. Greedan and C. H. Hhen : J. Cryst. Growth 113 (1991) 371
33) J. S. Xue, M. Rceedyk, Y. P. Lin, C. V. Stager and J. E. Greedan : Physica C 166 (1990) 29

2.7　酸化物超伝導体種結晶の育成と超伝導新物質の探索

昭和63年度，約一年間にわたり超電導の研究を行った。当時$Ba_2YCu_3O_7$が超電導物質として脚光をあびていた。$Ba_2YCu_3O_7$種結晶の育成と超電導新物質の探索の二点について研究を行った。

(1)　$Ba_2YCu_3O_7$種結晶の育成

$Ba_2YCu_3O_7$粉末を｛$2BaCO_3+\frac{1}{2}Y_2O_3+3CuO$｝の固相反応で造り，同定した後，CuOをフラックスとして白金ルツボ中で単結晶育成をはかり，種結晶となり得るかどうかを検討した。

フラックスのCuOは高温領域で脱酸素反応を起こしCu_2Oとなり，それが白金と固溶体をつくり，ルツボを破損に導いてしまった。

得られた結晶は数mmの針状結晶と塊状結晶状のものが得られ，そのうち塊状結晶状のものが$Ba_2Cu_3O_7$のX線回折パターンを示した。

しかしながら種結晶となるような大きさのものは得られなかった。

(2) 超電導新物質の探索

銅酸化物を含む複合酸化物が超電導に寄与するものと考え，何種類かにわたり粉末を合成したが，超電導性を測定するまでには至らないまま終わってしまった。

2.8 YBCO 結晶における双晶ドメインのアニール挙動

2.8.1 はじめに

高 Tc 酸化物超伝導体の単結晶調製について，多くの研究が精力的に進められてきた。YBCO 結晶は数 mm サイズに成長させることが成功しているが(文献1-7)，通常，そのような結晶は多くの双晶ドメインをもつ。単一ドメイン結晶を得るためには，ドメイン構造の性質を調べることが重要である。この研究では，我々は，反射偏光顕微鏡を用いて YBCO 双晶ドメインの焼鈍時の挙動（アニール挙動）を観察した。

よく知られているように，YBCO の結晶相は600-700°C より低温では斜方晶，高温相は正方晶である。双晶ドメインは斜方晶結晶で {110} 双晶面をもって形成される。斜方晶結晶の c 面は光学的に異方性をもつので，双晶ドメイン構造は，鋭敏色板を用いた反射偏光顕微鏡により，カラー・コントラストをもって結晶面上に明確に観察される。斜方晶から正方晶への相転移も，c 面の光学異方性の消失として認めることができる。

本研究の YBCO 結晶は CuO フラックス法により調製されたもので，斜方晶の塊状の結晶であり，c 方向に数百 μm の厚さをもつ。その調製法と性質の詳細は文献 4 に報告されている。

2.8.2 アニール挙動のその場観察

加熱および冷却時のドメイン構造の動的な挙動を調べるために，我々は，Reichert-Jung の MeF3顕微鏡と

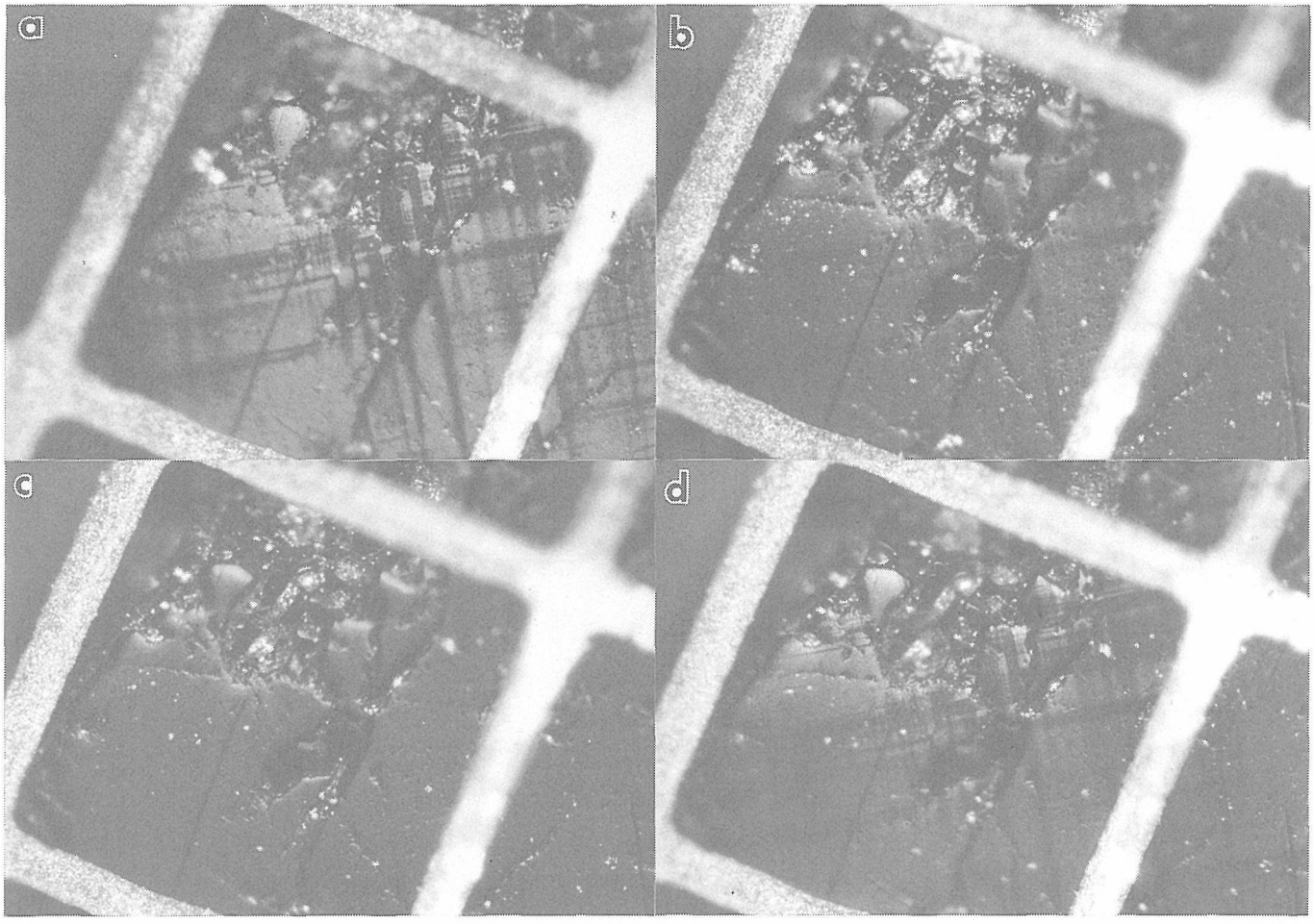


図2.1　1気圧の酸素流中で温度変化したときの YBCO 結晶の c 面の連続変化。白く光る正方形の枠は小型加熱ステージ中の白金メッシュの一部であり，一辺が0.5mm である。観察は倒立型顕微鏡を用いて下方より行っている。a）-c）は加熱過程，c）-d）は冷却過程である。温度はそれぞれa）160°C，b）650°C，c）690°C，d）200°Cである。温度変化速度は毎時数百度程度である。

その小型加熱ステージを用いて，結晶表面その場観察を行った。図2.1は１気圧の酸素流中で温度を変化したときのYBCO結晶の研磨したｃ面の連続変化を示す。ちなみに，空気雰囲気中での結晶の加熱は結晶表面を損傷し，ドメイン構造を観察できなくする。図2.1の原図はカラー写真であり，その中のカラー・コントラストはドメイン方位の違いに起因している。すなわち，同一方位をもつドメインは同じ色を示す。ここで，鋭敏色板としては回転式のものを用いているので，通常の固定式のものとは色合いが少し異なっている。カラー・コントラストは結晶を90°回転することで反転するが，これは結晶の対称性のためである。図2.1(a)から1(c)までは，結晶は加熱されている。650°C付近でカラー・コントラストは温度上昇に伴って次第に失われ，図2.1(c)では，全面が基準色である紫色を示す構造のない光学的に等方的な表面になった。この変化は，斜方晶から正方晶への相転移に相当している。その後，結晶は冷却され，図2.1(d)においては，カラー・コントラストは次第に回復した。ここで，温度変化速度は一時間に数百°Cであり，表面のカラー・コントラストの急激な変化は認められなかった。我々はまた，竹川と井伊（文献６）により作製された薄板状の結晶についても同様のドメイン構造の挙動を観察した。このような温度に伴う緩慢な変化は，中性子回折のその場観察の結果（文献８）と符号している。そこでは，格子定数，および，ある指定されたサイトの酸素占有率が相転移点を横切って温度と共に連続的に変化して行くと報告されている。さらに，熱比重測定（文献９）では，この転移は二次転移的であることが示されている。

一方，正方晶と斜方晶の間の不可逆あるいは急激な転移がTEMにより観察されているが（文献10，11），そこではYBCO結晶は真空中で加熱・冷却されている。酸素供給はこの相転移にとって本質的であるので，その挙動が真空中と酸素中で異なるのは当然であろう。

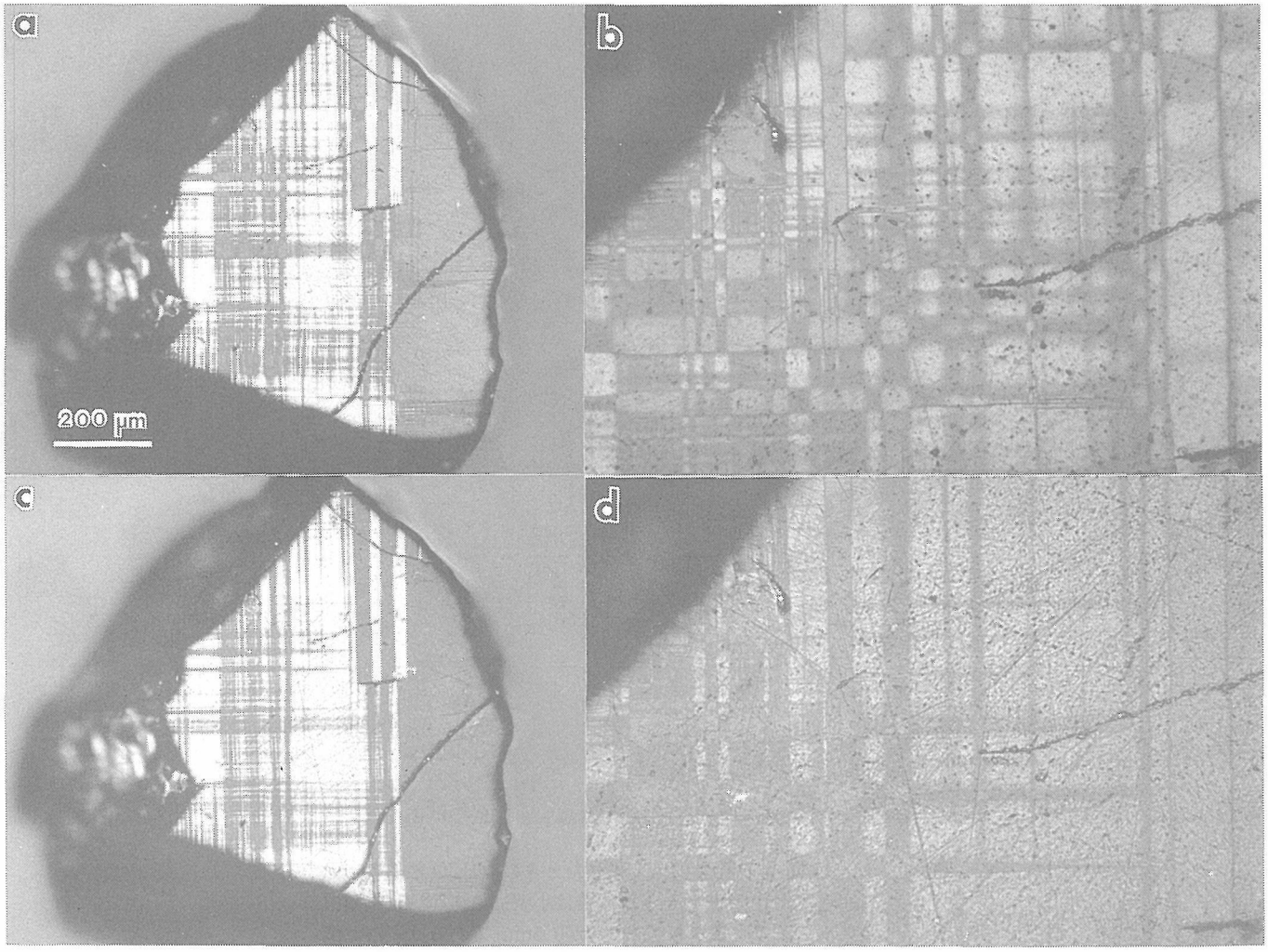


図2.2　長時間アニールによるYBCO結晶ｃ面の双晶ドメイン構造の変化。ａ）アニール前。ｂ）ａ）の一部の拡大。ｃ）アニール後。ｄ）ｃ）の一部の拡大であり，ｂ）と同一の場所。

〈長時間アニールによるドメイン構造の変化〉

以上のその場観察実験においては，再出現したドメイン構造は大ざっぱには加熱前と同一であった。しかし，注意深く観察してみると，アニーリングの前後で明らかなドメイン構造の変化が認められた。我々は，このアニーリングの効果をより明確に見るために，以下のような長時間のアニール実験を行った。

c 面を研磨した YBCO 結晶を 5 気圧の酸素雰囲気中でアニールした。ここで，酸素圧は表面の損傷を抑えることを期待して加えられている。アニール前の表面のドメイン構造をアニール後のそれと比較した。図2.2に例を示す。やはり，原図はカラー写真である。ドメインサイズは結晶ごと，あるいは，一つの結晶でも場所によって大きく異なる。この結晶は比較的大きいドメインをもっている。我々はこの結晶を 2 回アニールした。1 回目は700°Cまで加熱し50°C/h で冷却した。2 回目は700°Cまで加熱し 5 °C/h で冷却した。400°C以下の冷却速度は両者とも100-200°C/h であった。2 回とも，アニールしたままの状態の表面とわずかに研磨した表面の両方を観察した。アニールしたままの状態の表面はいくぶん損傷を受けていたが，わずかに研磨した表面はドメイン構造の変化をほとんど起こすことなく，ドメイン構造をより鮮明に観察するのに適当であった。

図2.2(a)と2(b)はアニール前の表面であり，図2.2(c)と2(d)は二回アニールした後にわずかに研磨した同一の表面である。これらの図に見られるように，一般に，微細なドメインは淘汰され，ドメイン間の境界は歪が解放される傾向にある。この傾向はアニーリングの反復で促進されたが，上記の冷却速度の違いは，大きな効果をもたなかった。ここで，アニールの前後で色のわずかな違いがみられる。報告（文献12）によれば，YBCO 結晶における酸素取り込みの速度は，温度低下で小さくなる。色の違いは冷却時の低温における不十分な酸素再吸収に起因するものと考えられる。ちなみに，1 回目のアニールと 2 回目のアニールで表面の色の差は認めなかった。

他方，結晶の端や大きな結晶の周辺に成長した微小結晶上においては，アニールによる新しいドメインの成長がしばしば観察された。

上記と同様のドメイン構造における挙動は，研磨されていない as-grown の表面上においても観察された。すなわち，研磨はドメイン構造の変化に対して本質的ではない。ドメイン構造の可変性はアニールによる結晶歪の緩和に起因すると考えられる。以上の結果は，単結晶におけるドメインの数を減少しうることを示唆している。

本研究の結果は文献13として出版されている。

参考文献

1) Y. Hidaka *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L726.
2) L. F. Schneemeyer et al. : Nature 328 (1987) 601.
3) K. Hayashi et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1978) L1240.
4) H. Takei et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1425.
5) A. Ono and T. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L825.
6) S. Takekawa and N. Iyi : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L851.
7) S. Hayashi et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1197.
8) J. D. Jorgensen et al. : Phys. Rev. B36 (1987) 3608.
9) Y. Kubo et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1888.
10) M. Sugiyama et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1202.
11) S. Iijima et al. : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1478.
12) A. Ono, H. Nozaki and Y. Ishizawa : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L340.
13) T. Sawada, H. Takei, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Kimura and N. Iyi : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1184.

2.9 超伝導体の物性評価

単結晶マルチコアにおいて超伝導体の物性評価を行った。以下それらのうち，酸化物単結晶の超伝導特性，酸化物超伝導体の探索と超伝導特性，ならびに，硫化物超伝導体の電磁気的性質について報告する。酸化物のデータは未公表のものが多いのでなるべく詳述するが，硫化物に関しては概略にとどめ，詳細は公表論文を参照されたい。なお，マルチコア発足以前の高温超伝導の研究は，公表論文を参考文献にあげるにとどめる[1,2]。

2.9.1 酸化物単結晶の超伝導特性

(1) Bi 系超伝導酸化物

1988年初め，Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の物質の超伝導転移温度が，90K 級ならびに110K 級を示すことが示唆された[3]。それまでに Bi-Sr-Cu-O 系において約 8 K の超伝導が公表されていたが[4]，110K 級は当時の世界最高の値であった。単結晶コアにおいても，これらの90K 級ならびに110K 級の物質の組成および結晶構造を決めるための探索を開始した。筆者は合成物質の電気抵抗ならびに磁化率の測定によって超伝導特性を調べることを通じて，合成の方向づけに関与した。数多くの焼結体ならびにそれらを原料にしてフローティングゾーン（FZ）法により単結晶が作製された。これらの努力の成果として $Bi_{2.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_y$ 組成の90K 級の単結晶が得られた。この結晶を粉砕して得られた粉末 X 線

回折図はほぼ純相であることを示しており，原料組成と単結晶組成とは，EPMA 分析で一致しているものであった。これらの詳細は，竹川の報告を参照されたい。ここでは，それの超伝導特性について報告する。

この単結晶の電気抵抗，ホール係数ならびに77K における磁気抵抗の異方性のデータを図2.1から図2.3に示す。電気抵抗は90K で消失するが，超伝導転移温度付近での降下はシャープでない点が注目される。さらに92K 付近には僅かなショルダーが見られ，電気抵抗の超伝導的性質の上では，少なくとも 2 種類の転移温度を持つ物質の複合であるように見える。Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の物質は層状構造をとり，この単結晶も c 面で顕著な劈開性を示す。また，X 線振動写真の結果から推測すれば，c 軸方向に顕著な積層不整があると考えられ，厳密には単結晶ではない。このような点から，積層不整の層間位置に，Tc が僅かに異なるほぼ同構造の物質が，挟まれていることが考えられ，このことが，電気抵抗の Tc 付近の降下がシャープでない原因になっていると考えられる。参考までに $Bi_3Sr_5Ca_4Cu_4O_y$ 組成を原料として作製された単結晶の電気抵抗も比較のために，図2.1に掲載した。この単結晶の組成は当該の原料組成とは異なると推測されるが，Tc も96K と高く，Tc 付近の電気抵抗の降下もよりシャープであり，電気抵抗の超伝導的性質の上では優れているように見える。ただし常伝導の電気抵抗は高く，他の相が混在していると思われる。FZ 法による単結晶作製の上で積層不整の制御が，この物質の超伝導を改善するうえで重要であろう。

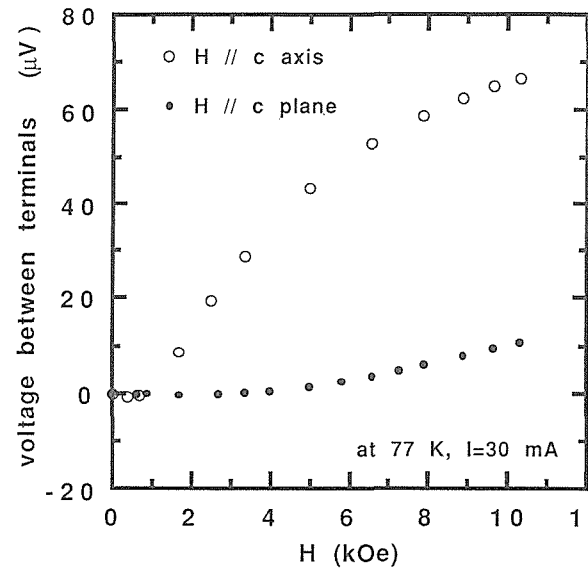


図2.3　$Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_3O_y$ の磁気抵抗

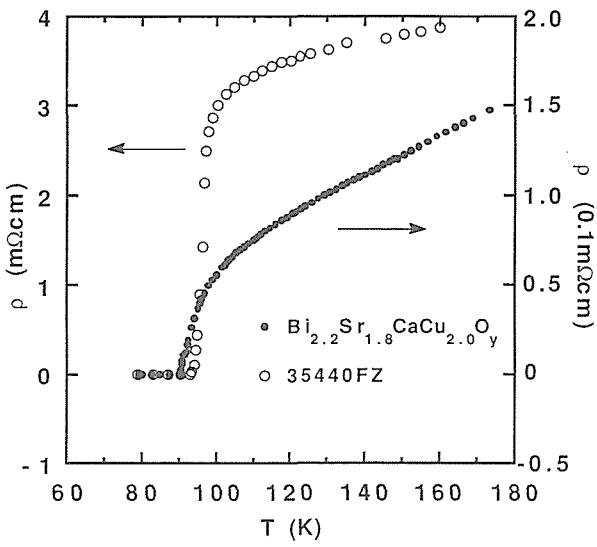


図2.1　$Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_3O_y$ の電気抵抗

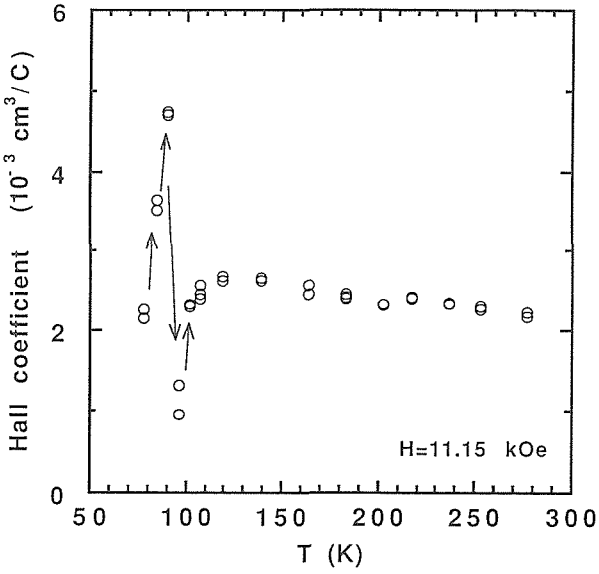


図2.2　$Bi_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_3O_y$ のホール係数

常伝導状態のホール係数は正であり，その値は温度の上昇とともに単調に減少し，同時期の他の報告と一致する[5]。Tc 付近のホール係数の複雑な挙動は，超伝導と常伝導の混在により，磁束の侵入の仕方が複雑であることを示唆している。磁気抵抗（端子間の電圧の磁場依存性）は，磁場を c 面に垂直に印加した場合と，c 面に平行に印加した場合とでは顕著に異なる。これは，主としてこの単結晶が c 面が発達した薄板の形状しているためであって，前者の場合には磁束が容易に侵入して超伝導が破壊され易く，後者の場合にはその逆であることを示しているが，注目されることは，磁場が薄板に垂直に印加された場合には，100Oe 程度の弱磁場で電気抵抗が出現して，超伝導が破壊されることである。実用の上では，磁束のピンニングを如何に行うかが問題となるであろう。

110K 級の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系化合物の焼結体の電

気抵抗ならびに磁場中冷却の磁化率（マイスナー効果）を図2.4および挿入図に示す。これらは1988年春の物理学会に発表したものであるが[5]，電気抵抗の超伝導的性質はその年始めの前田等（金属材料研究所）のデータを超えるものではない。しかしながら，この物質の粉末X線回折図は，大部分が110KのBi系化合物であることを示しており，それにもかかわらずTc付近以下で電気抵抗が消失しないことは奇妙である。このことから推測すれば，110KのBi系化合物は，Tcのより低い他のBi系化合物に被覆されていて，互いに連結していないと考えられる。これはまた，110KのBi系化合物の生成条件を暗示するものであった。その後に得た110KのBi化合物の磁化率（マイスナー効果）を図2.5に示す。超伝導酸化物のマイスナー効果は，反磁性シールディング効果に較べて一桁小さいことが一般的であるから，この磁化率の大きさは，110KのBi系化合物が数割程度，試料中に存在していることを示している。

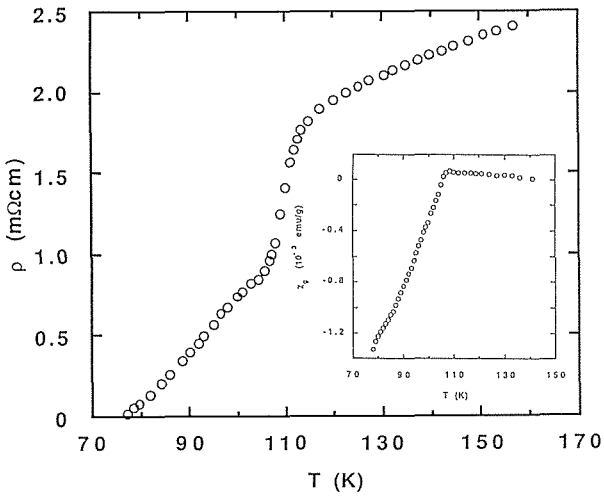


図2.4　Bi系化合物の電気抵抗およびマイスナー効果（挿入図）

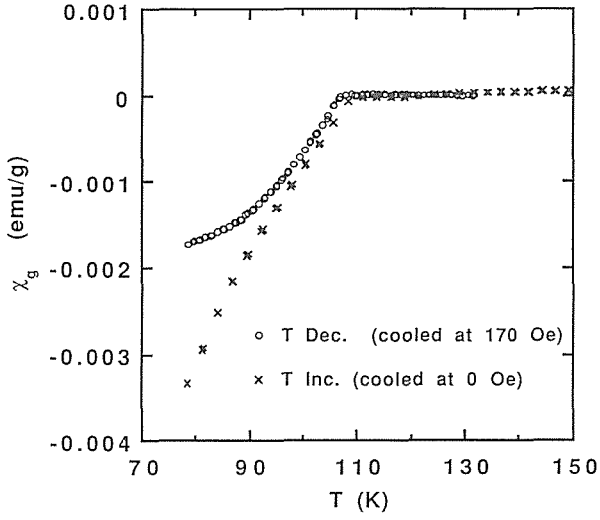


図2.5　Bi系化合物の磁化率

前年にその存在が示されていたBi-Sr-Cu-O系の超伝導化合物についても，組成を決める努力が行われた。それらのデータの一例として，図2.6に500°Cで1気圧酸素中で焼鈍された$Bi_{44.5}Sr_{34.5}Cu_2O_y$の電気抵抗を示す。電気抵抗は約9Kで降下を始め，5Kで消失するという結果であった。

(2)　$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

1989年以前に発見された高温超伝導酸化物の代表的化合物，すなわち，$La_{2-x}Sr_xCuO_4$，$YBa_2Cu_3O_7$および$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$の超伝導は，いずれも正孔伝導によることが知られていた。それに対して，$Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$は，電子伝導による超伝導体として発見され[6]，超伝導発現機構を調べる意味でも重要な化合物として注目された。この意味でこの物質の良質単結晶を作製することが重要であった。この化合物はそのままでは半導体であるが，適切な還元処理によって金属伝導を示すようになり，約15K以下で超伝導を示すようになる。この化合物の単結晶を還元処理した場合，表面は還元されても単結晶内部まで還元することは，なかなか困難であると思われる。詳細は竹川の報告を参照されたい。

$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$組成の単結晶に，異なる還元処理をほどこした2種類の試料の電気抵抗を図2.7に示す。両試料とも，CO_2雰囲気のもとで還元処理を行った。試料#1は，1000°Cおよび900°Cでそれぞれ1時間焼成した後，急冷したものであり，試料#2は，900°Cで4時間焼成した後，炉冷したものである。試料#1の電気抵抗は常伝導状態で金属的な振る舞いを示し，超伝導への転移温度付近に鋭い立ち上がりが見られる。この温度領域の

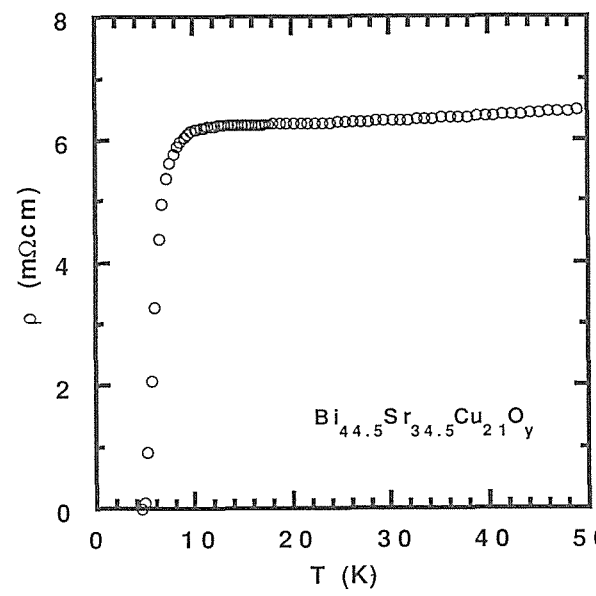


図2.6　$Bi_{44.5}Sr_{34.5}Cu_{2.1}O_y$の電気抵抗

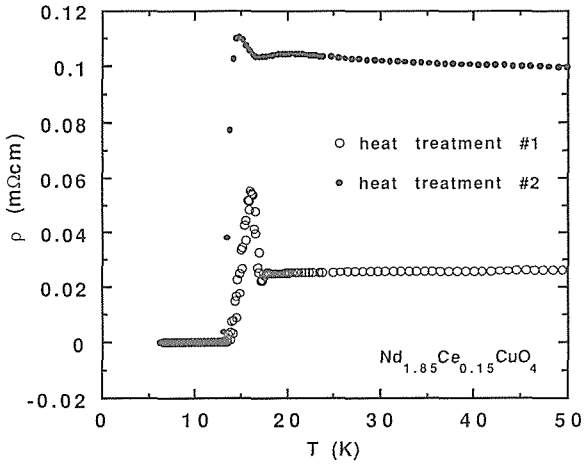


図2.7　$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$の電気抵抗

電気抵抗の温度によるヒステリシスを図2.8に示す。温度の減少とともに，17K付近で僅かに電気抵抗は減少し，続いて急激に増大して16K付近でピークを形成した後に超伝導となる。温度上昇の場合も同じ過程の逆を通るが，明らかに温度に対してヒステリシスが観測される。還元処理の異なる試料#2の場合には，常伝導状態の電気抵抗の温度依存性は，やや半導体的で，20K以下で温度の減少とともに僅かに減少する。試料#1と同じように17K付近で極小となり，15Kで小さなピークを示した後，超伝導状態となる。試料#2のピーク付近の振る舞いは，試料#1のそれのぼかされたものと見ることができよう。試料#1の常伝導状態と超伝導状態との境界温度領域に見られるこの現象が，$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$の超伝導の出現にとって本質的なものであるのか，あるいは試料表面の付随的な現象なのか，興味のもたれるところであるが，詳細は不明である。

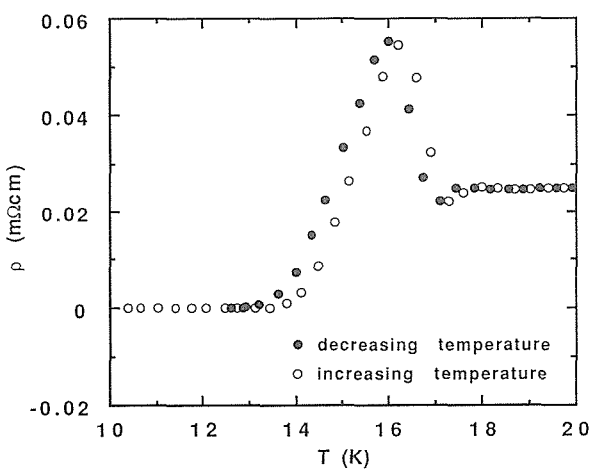


図2.8　$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$の電気抵抗のシステリシス

2.9.2　新酸化物超伝導体の探索および超伝導特性

$YBa_2Cu_3O_7$の発見以後，間もなくその結晶構造が解明され，Yを他の希土類元素に換える試み，Baを他のアルカリ土類金属元素に換える試み，あるいはCuを他の金属元素で置き換える試みなど，短期間のうちに数多くの高温超伝導体が合成され，その性質が調べられた。筆者等によって行われた$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.5$) の相図ならびに超伝導に関する研究もその一つにあげられるが，これらについては原著論文を参照してもらい[7,8]，ここでは，発表に至らなかったか，あるいは成功しなかった新超伝導探索，またはそれらの超伝導特性の研究を，時期を追っていくつか報告する。

(1)　$La_2ACu_2O_y$ (A＝Ca，Sr，Ba) の超伝導体化の試み

$La_2CaCu_2O_6$あるいは$La_2SrCu_2O_6$は高温超伝導体の発見より以前に報告されていた化合物であり，その結晶構造が，$YBa_2Cu_3O_7$などと良く似た特徴を持ちながら超伝導を示さないため，多くの研究者が注目した。筆者もその一人として，$La_{2-x}A_{1+x}Cu_2O_y$の超伝導化を試みた。その方法は，Aのアルカリ土類金属をCaやSrあるいはBaを様々な比で置き換え，単相となる組成を調べ，その後で高圧酸素下で焼鈍して，正孔を注入しようとするものであった。酸素をなるべく多く取り込ませるにはイオン半径の大きなBaが有利と考え，それにCaかSr，あるいは，CaとSrを同時に加えた。Baを用いた場合にはしばしば超伝導を示したが，これはBaが入った場合には，$YBa_2Cu_3O_7$の結晶構造をとりやすくなり，この構造を持つ物質が混じるために，超伝導を示すと考えられた。アルカリ土類金属の大部分をBaにした場合には，$La_2CaCu_2O_6$の結晶構造を持つ単相が得られ，10kg/cm²の酸素雰囲気下で焼鈍した結果，電気抵抗は下がり金属的に近くなったが，超伝導化しなかった。さらにその粉体を100kg/cm²程度の酸素圧下で焼鈍した後，磁化率を測定したが超伝導化するに至らなかった。これらの試みは1988年の後半に行ったことであるが，その後，1990年に20気圧以上の酸素雰囲気化で合成された$La_{2-x}Sr_xCaCu_2O_{6+\delta}$あるいは$La_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_{6+\delta}$などは，超伝導化することが示されている[9,10]。

(2)　$La_{1+x}BaCa_{1-x}Cu_3O_y$ ($0 \leq x \leq 0.6$) の合成および超伝導

$LaBaCaCu_3O_y$は，Tcが約80Kの新物質超伝導体として1988年に報告されていた[11]。その結晶構造は，$YBa_2Cu_3O_7$の正方晶のそれと同型と考えられる。筆者は別の目的で合成した物質のEPMAによる分析から，La_{1+x}

$BaCa_{1-x}Cu_3O_y$の存在を推測して，$LaBaCaCu_3O_7$のCaを一部Laに置換することにより，Tcをxとともに系統的に変化できると考え，1989年の前半の限られた期間に予備的な合成を行った結果，xが0から0.5の範囲では，$YBa_2Cu_3O_7$型構造を持つほぼ純粋な相が得られることが判明した。試料は950°Cで15時間反応させた後，400°Cの1気圧酸素中で3時間焼鈍している。x＝0のひとつの試料は，さらに400°C，10kg/cm²の酸素雰囲気で，15時間焼鈍してある。粉末X線回折から得られる正方晶の格子定数は，ほとんど変化しないが，僅かにxとともに減少する。

それらについて電気抵抗の測定を行った結果を図2.9に示す。超伝導のオンセット温度はx＝0の80Kからx＝0.5の60Kまで系統的に変化する。x＝0で高圧酸素雰囲気で焼鈍した効果は，常伝導状態の電気抵抗を四分の一程度減少させているが，超伝導転移温度は変化しない。x＝0.1の超伝導転移温度がx＝0と同じであることが，注目される。x＝0で，CaはYBa₂Cu₃O₇のY位置を占めることが電子顕微鏡の格子像から分かっており[11]，x＝0.1では，0.1のLaがCaを置換していると推測される。0.1程度の置換によっては，キャリヤ濃度もおそらく変化しておらず，またCa位置のLa置換による乱れも超伝導の性質に影響を与えないことが分かる。この置換の効果は，x＝0.2以上で明瞭に現われてくる。x＝0.4および0.5の超伝導転移の温度幅が大きいのは，Ca位置におけるLaとCaの分布が試料内で不均一になっており，その結果キャリヤ密度の試料における不均一が生じたためと考えられる。また，これらの二つの試料の常伝導状態の電気抵抗が高いのは，上記の不均一性のためか，あるいは，焼結の程度が悪いためかもしれない。図2.10に超伝導オンセット温度および抵抗ゼロとなる温度のx依存性を示す。この超伝導転移温度のx依存性とホール係数のx依存性との対応が興味のもたれるところであるが，ホール係数の測定は行っていない。この化合物は，超伝導転移幅の小さい，クリアな超伝導転移を示す物質と考えられるので，合成条件を確立して，良質な試料が得られるならば，転移温度とキャリア密度との関係等の定量的な議論を行うために，適切な化合物と思われる。

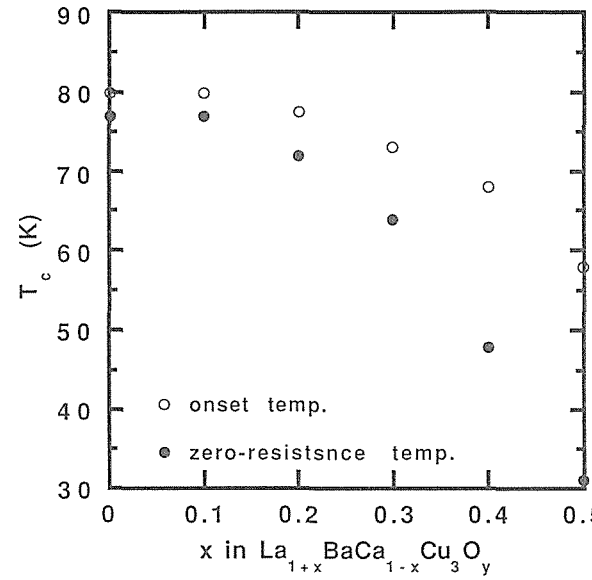


図2.10　超伝導特性転移温度の組成依存性

CaをSrに置き換えた$LaBaSrCu_3O_y$も，ほぼ純相で合成できた。この物質は，Caの場合と同じく正方晶であるが，立方晶からのずれが大きい。図2.11に，400°Cで10kg/cm²の酸素雰囲気，および1気圧の酸素雰囲気で焼鈍した二つの試料の電気抵抗を示す。前者の超伝導オンセット温度および抵抗ゼロとなる温度は，それぞれおよそ55Kおよび42Kであり，後者のそれらは，それぞれおよそ50Kおよび40Kであった。超伝導転移温度は，$LaBaCaCu_3Oy$に較べてかなり低い。これは，

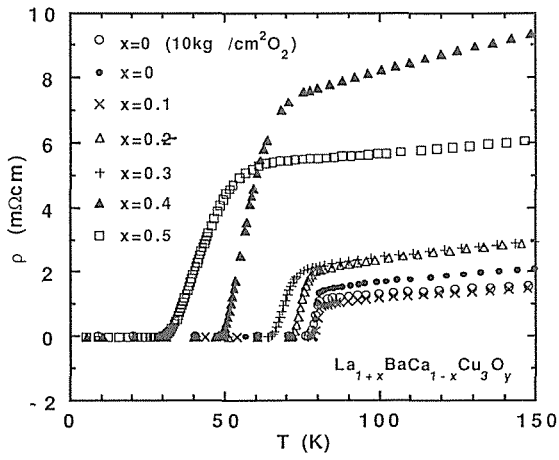


図2.9　$La_{1+x}BaCa_{1-x}Cu_3O_y$の電気抵抗

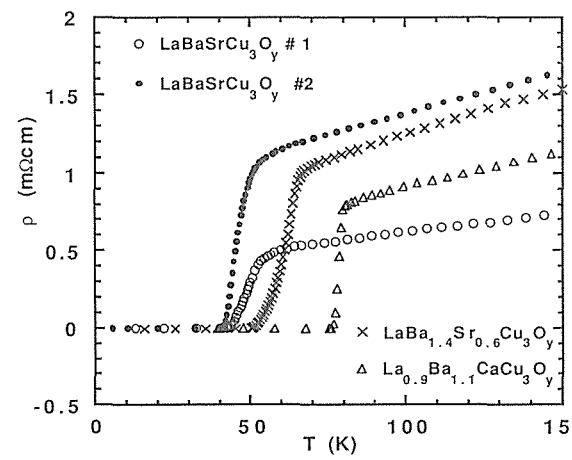


図2.11　$LaBaSrCu_3O_y$および関連化合物の電気抵抗

立方晶からのずれがより大きいところから推測して，酸素含量が $LaBaCaCu_3Oy$ に較べて少ないためであると考えられる。Sr は，$YBa_2Cu_3O_y$ の Y 位置だけでなく，Ba 位置をも占めているかもしれない。$LaBa_{1.4}Sr_{0.6}Cu_3O_y$ および $La_{0.9}Ba_{1.1}CaCu_3O_y$ の電気抵抗を図2.11に併せて示した。$LaBaSrCu_3O_y$ から Ba/Sr の比を大きくすると，超伝導転移温度が高くなることが図から分かる。Ca，Sr および Ba のアルカリ土類金属のなかで，Sr が超伝導転移を低くする理由を調べる必要があるであろう。

2.9.3　硫化物超伝導体の電磁気的性質

高温酸化物超伝導体のキー元素は銅である。硫化物にも高温超伝導体が存在するとしたら，そのキー元素は何であろうか？それは別として，銅を含む酸化物の高温超伝導の機構を探るうえで，CuS の伝導機構をその一つの極限に位置づけて考える必要があるであろう。酸素と硫黄とでは電気陰性度が異なり，銅を含む化合物の電子状態は，当然ながら異なる。CuS は1.6K に Tc を持つ化合物超伝導体であることは古くから知られていたが，その電磁気的性質に関しては十分に研究されてはいなかった。また，金属的性質を持つ多くの硫化物について，超伝導の有無や伝導機構を調べた。それらのなかから，CuS の伝導機構，$BaTa_2S_5$ の超伝導と常伝導の電磁気的性質，ならびに Ta_3S_2 の電磁気的性質について要約して報告する。後の二つの化合物は当研究所で発見された新物質である。

(1)　CuS の伝導機構[12)]

CuS の電気抵抗，ホール係数，磁気抵抗，および磁化率を，銅金属片を硫化した試料，ならびに CuS 粉体をペレットに成型し焼鈍した試料について測定を行った。電気抵抗，ホール係数，および磁気抵抗の結果は，これら 2 種類の試料で異なるが，銅硫化物を硫化した場合の方が，粒界の影響が少なく固有の性質を示した。CuS は3d 遷移金属硫化物のなかでも，際だって優れた金属伝導を示した。図2.12にホール係数の温度依存性を示す。試料 A の特異な温度依存性は，55K に六方晶/斜方晶の構造相転移が存在することと，正孔が多数キャリヤであり，そこに僅かに電子がキャリヤとして存在することで解釈することができる。この結果と結晶構造の特徴から，正孔は硫黄の3p バンドが主として構成する価電子帯にあることが推定される。ホール係数で顕著に観測された55K の構造相転移は，磁化率の温度依存性には現われないが，試料 A の電気抵抗には僅かに観測される。CuS の磁化率は反磁性であり，正孔

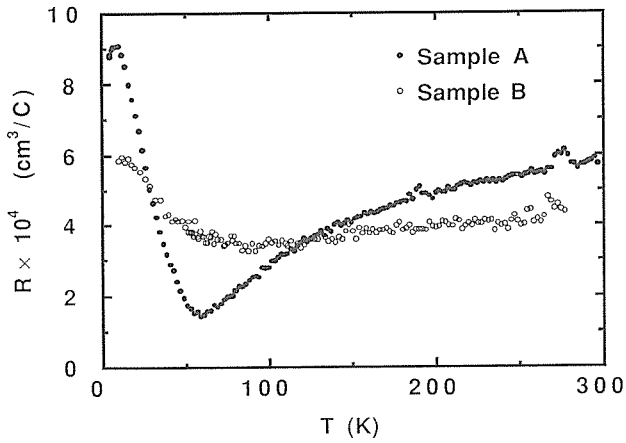


図2.12　CuS のホール係数

を担う価電子帯のバンド幅が広く，パウリ常磁性の寄与が小さいと考えられる。このことは CuS が極めて良導体であることと一致する。なお，公表論文に掲載した磁化率のデータは，印加した外部磁場が電子天秤に影響を与え，絶対値にゲタをはかせていたことが後に判明した。図2.13に新しいデータを示し，訂正させていただく。

(2)　$BaTa_2S_5$ の超伝導と常伝導の電磁気的性質[13)]

$BaTa_2S_5$ は，大きな超格子を持つため，その結晶構造は明らかにされていない。超伝導の性質，常伝導の電磁気的性質，ならびに超格子の配列の仕方から，$BaTa_2S_5$ は，2 種類の化合物が存在することが判明した。図2.14および15に，超伝導転移付近の電気抵抗と磁化率の温度依存性を示す。図から分かるように，試料の生成過程の違いにより，試料# A と# C の超伝導転移温度は，Tc＝2.88K と Tc＝3.14K と異なる。常伝導状態の電気抵抗，ホール係数，および磁気抵抗も，同様に# A と# C では異なる。とりわけ常伝導状態の磁化率（図2.16）は，顕著に異なり Tc の低い物質は低温

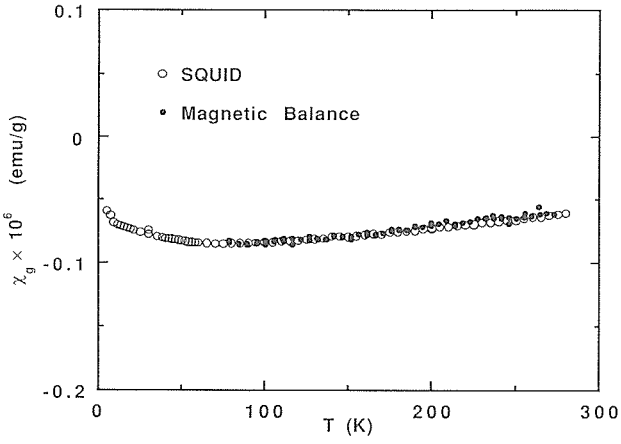


図2.13　CuS の磁化率

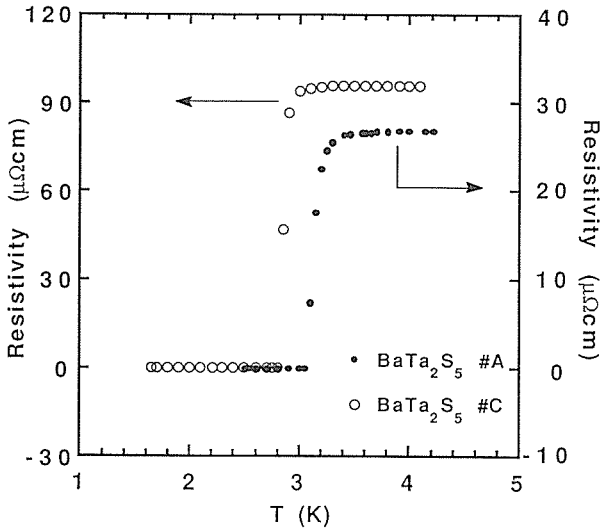


図2.14　$BaTa_2S_5$の電気抵抗

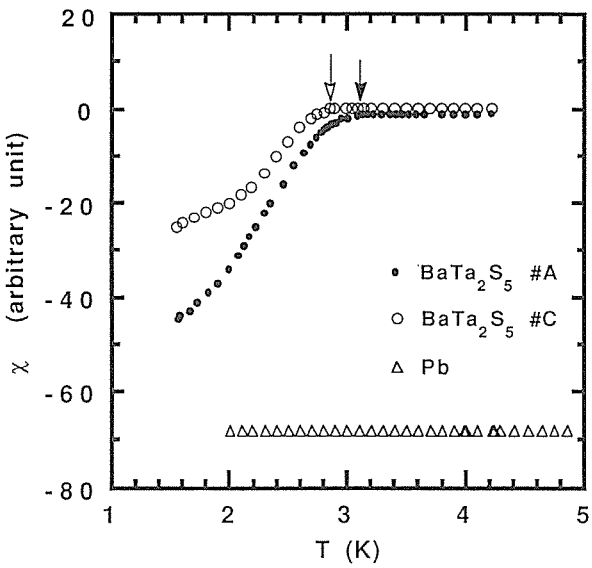


図2.15　$BaTa_2S_5$の反磁性磁化率

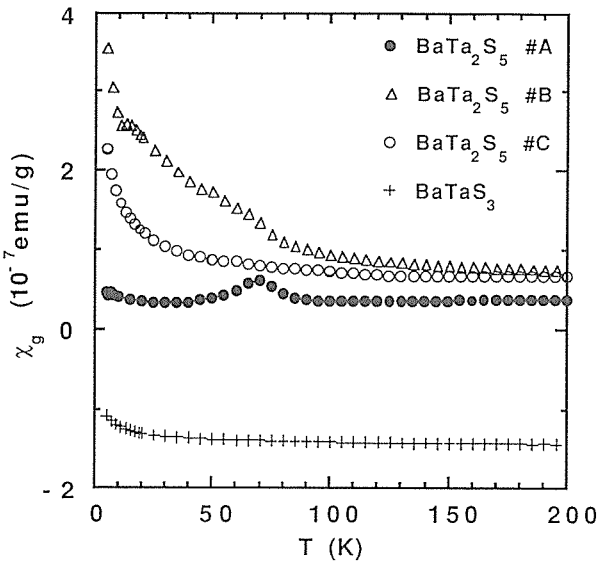


図2.16　$BaTa_2S_5$の磁化率

でキュリーワイス則に従う常磁性であるのに対して，Tc の高い#Cは，約70K にピークを持つが，全体としては温度に依存しない常磁性を示す。このような物性の違いに対応して，電子線回折による超格子反射も異なり，超格子配列が#A と#C で異なっている。議論の詳細は論文を参照されたい[13]。

(3)　Ta_3S_2，Ta_2S および Ta_6S の電流磁気効果[14]

Ta_3S_2，Ta_2S および Ta_6S の電気抵抗は，いずれも金属的であったが，1.6K まで常伝導であった。しかしながら，Ta_3S_2の磁気抵抗は室温まで観測され，各温度での磁場依存性は H^2に比例する特異な性質を示した。また，ホール係数の磁場依存性も H^2に比例した。図2.17

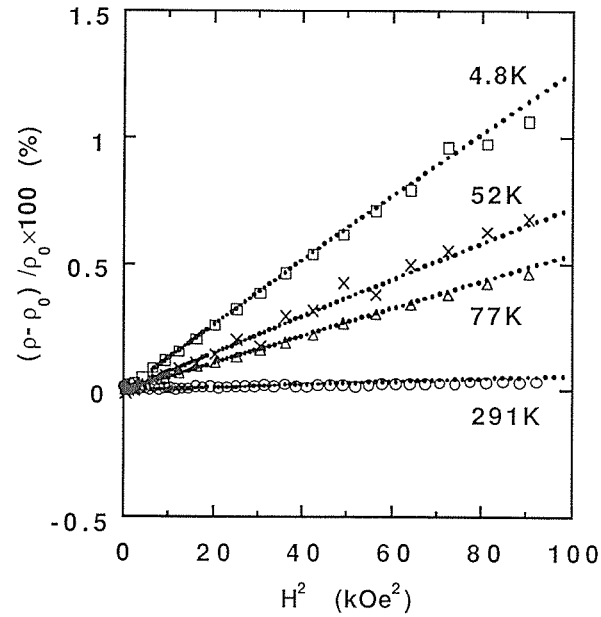


図2.17　Ta_3S_2の磁気抵抗の磁場依存性

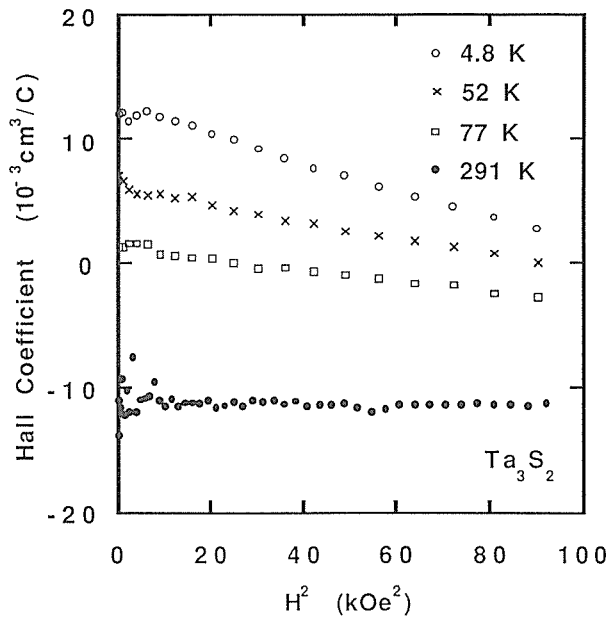


図2.18　Ta_3S_2のホール係数の磁場依存性

表2.1　Ta_3S_2の伝導パラメータ

T (K)	α (%)	n_1 ($10^{17}cm^{-3}$)	n_2 ($10^{19}cm^{-3}$)	μ_1 ($10^3cm^2s^{-1}V^{-1}$)	μ_2
4.8	16.6	8.91	2.41	2.6	0.48
52	11.8	6.17	3.58	2.4	0.31
77	14.3	8.58	3.11	1.8	0.30
291	1.3	0.34	15.0	2.2	0.04

と18に，それらの結果を示す。これらの結果をもとにして得られたTa_3S_2の伝導に関するパラメータを表2.1に示す。表のn_1とμ_1は，それぞれ正孔のキャリヤ密度とホール移動度であり，n_2とμ_2は，電子のそれらである。αは，伝導度に対しての正孔伝導度の割合を表わす。各温度の値を平均すると，正孔および電子のキャリヤ密度は，$7.9\times10^{17}cm^{-3}$および$3.0\times10^{19}cm^{-3}$となる。このことからTa_3S_2は，価電子帯と伝導帯が僅かに重なり合ったバンド構造をしており，半金属であると結論される。一方，Ta_2SおよびTa_6Sは，それぞれ正孔伝導および電子伝導の金属であった。

その他，CuSが超伝導体であるにもかかわらず，同型の結晶構造を持つCuSeが，1.6K以上では超伝導にならないことと関連して，CuSeならびに$CuS_{1-x}Se_x$ ($0\leq x\leq1$)の構造相転移に関しても研究を行ったが，発表論文を引用することにとどめる[15-17]。

参考文献

1) H. Nozaki, Y. Ishizawa, O. Fukunaga and H. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1180 (1987).

2) H. Nozaki, J. Tanaka and K. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1881 (1987).

3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L209 (1988).

4) J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa and H. Fujiki, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L2080 (1987).

5) 野崎浩司，石沢芳夫，竹川俊二，日本物理学会第43回年会，1988年4月.

6) Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature, **337**, 345 (1989).

7) H. Nozaki, S. Takekawa and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L31 (1988).

8) S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. II, Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L2076 (1987).

9) I. 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. WP James, and L. F. Schneemeyer, Nature, **345**, 602 (1990).

10) K. Kinoshita, H. shibata, and T. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., **29**, L1632 (1990).

11) A. H. Carim, A. F. deJong and D. M. deLeeuw, Phys. Rev., **B38**, 7009 (1988).

12) H. Nozaki, K. Shibata and N. Ohhashi, J. Solid State Chem., **91**, 306 (1991).

13) H. Nozaki, M. Saeki and M. Onoda, J. Solid State Chem., **116**, 392 (1995).

14) H. Nozaki, H. Wada and S. Takekawa, J. Phys. Soc. Jpn., **60**, 3510 (1991).

15) M. Ishii, K. Shibata and H. Nozaki, J Solid State Chem., **105**, 504 (1993).

16) H. Nozaki, K. Shibata, M. Onoda, K. Yukino and M. Ishii, Mat. Res. Bull., **29**, 203 (1994)

17) H. Nozaki, K. Shibata, M. Ishii and K. Yukino, J. Solid State Chem, **118** (1995), to be published.

3．酸化物超伝導体用基板単結晶の育成

3.1 Cz法による希土類アルミネート $RAlO_3$単結晶の育成

近年の酸化物高温超伝導体薄膜の研究の進展とともに，基板単結晶(1)の重要性も認識されてきた。エピタキシャル成長用基板結晶としては，薄膜の大面積化に伴い，高品質大型結晶が要求されるようになった。当初，MgOや$SrTiO_3$が用いられてきたが，これらの結晶は現状では，Cz法による育成が困難であることから，それに代わる結晶として$LaGaO_3$，$NdGaO_3$および$YAlO_3$などが開発されてきた。しかし，いずれの結晶とも，基板としての結晶性にはまだ問題が残されている。本研究では，このような背景のもと，酸化物超伝導体薄膜用基板結晶への応用を最終目的として，これまでに報告例のない希土類アルミネート$RAlO_3$（R＝Nd，Dy，Tb）の育成を試みた。

3.1.1 Cz法による$NdAlO_3$単結晶の育成

Al_2O_3-Nd_2O_3系の平衡状態図は，水野ら(2)によって報告されている。それによると，$NdAlO_3$はコングルエント溶融し，融点は2165°Cとされている。このため，イリジウムるつぼを用いた育成には不安があったが，実際に融液を形成した際のるつぼ底の温度は，約2060°Cであり，イリジウムるつぼが使用可能であることが分かった。原料には，純度4NのNd_2O_3（日本イットリウム製）および純度5N（住友化学製）を用い，重量比で1：1になるように坪量した粉末を混合し，CIP成型した後，大気中で焼成（1300°C，12h）したものをるつぼにチャージした。育成条件は，表3.1に示した通りである。

c軸方向に育成した結晶の外観写真を図3.1に示す。結晶は紫がかった褐色で透明であった。成長方向に垂直に切り出したウエハの偏光写真を図3.2に示す。十分に消光したが，結晶全面にわたり，互いに直交する双晶が発生していることが分かった。熱膨張測定の結果，室温から1300°Cの範囲では相転移は存在しなかった。また誘電率は図3.19に示すように約23であった。

希土類アルミネートは斜方晶の結晶を有しており，そのa軸とb軸の値が接近していることから，a軸とb軸が入れ替わった双晶が発生しやすい。$LaGaO_3$(3)や，$LaAlO_3$(4)でも，$NdAlO_3$と同様の双晶が報告されている。この様な双晶は，酸化物高温超伝導体薄膜を形成する際に，その結晶性を低下させる原因と考えられることから，本研究では，双晶フリーの単結晶育成をめざし，下記のアプローチを試みた。

(1) 育成方位の変更

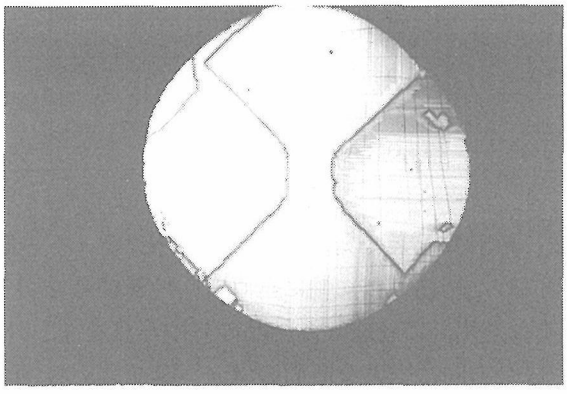


図3.2 $NdAlO_3$の透過偏光写真

図3.1 $NdAlO_3$外観写真（育成方位：c軸）

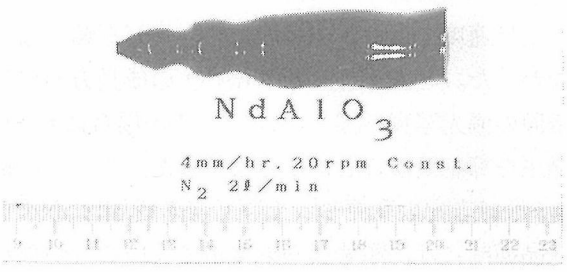


図3.3 $NdAlO_3$外観写真（育成方位：c軸に垂直）

表3.1　$RAlO_3$（R＝Nd，Dy，Tb）単結晶育成条件一覧

Sample Name	メルト組成	結晶回転数 (rpm)	引き上げ速度 (mm/h)	育成方位	雰囲気	アフターヒーター	熱電対出力 (mV)	直胴形成時間 (h)	冷却時間 (h)	備　考
$NdAlO_3$-1	Nd_2O_3：Al_2O_3＝1：1	20	4	c軸	N_2	有り		9	20	Moるつぼ
$NdAlO_3$-2	Nd_2O_3：Al_2O_3＝1：1	10	4	c軸	N_2	有り	11.2	8	12	
$NdAlO_3$-3	Nd_2O_3：Al_2O_3＝1：1	10	4	c軸	N_2	有り	11.2	11	25	
$NdAlO_3$-4	Nd_2O_3：Al_2O_3＝1：1	20	4	c軸に垂直	N_2	有り	11.3	12	24	
$NdAlO_3$-5	La 10%dope	20	4	c軸	N_2	有り	11.5	20	24	
$NdAlO_3$-6	Sc 10%dope	20	4	c軸	N_2	有り	11.1	6	24	
$NdAlO_3$-7	Sc 10%dope	20	4	c軸	N_2	有り	11.5	9	24	
$DyAlO_3$-1	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	10	4	c軸	N_2	有り	10.24	3	29	
$DyAlO_3$-2	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	1	2	c軸	N_2	なし	10.92	18	21	
$DyAlO_3$-3	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.85	24	24	
$DyAlO_3$-4	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	有り	10.54	20	86	アッパーシールド2段
$DyAlO_3$-5	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.76	20	10	
$DyAlO_3$-6	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.93	24	Quench	
$DyAlO_3$-7	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	有り	10.71	21	Quench	1.5pまでQuench
$DyAlO_3$-8	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	有り	10.71	21	2	
$DyAlO_3$-9	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.79	24	22	
$DyAlO_3$-10	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.51	24	4	
$DyAlO_3$-11	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.64	24	3	
$DyAlO_3$-12	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.71	20	2	
$DyAlO_3$-13	Dy_2O_3：Al_2O_3＝1：1	2	2	c軸	N_2	なし	10.7	23	2	
$TbAlO_3$-1	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2	有り	11.05	12	27	
$TbAlO_3$-2	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2	有り	10.95	8	24	
$TbAlO_3$-3	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2	有り	10.46	11	15	コイル10mm up
$TbAlO_3$-4	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2	有り	10.82	13	4	
$TbAlO_3$-5	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2	有り	10.76	12	17	
$TbAlO_3$-6	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2	有り	10.59	12	2	
$TbAlO_3$-7	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2+2.5%H_2	有り	10.28	9	12	
$TbAlO_3$-8	Tb_4O_7：Al_2O_3＝1：2	20	4	c軸	N_2+2.5%H_2	有り	10.94	10	13	

(2)　希土類元素（La，Sc）によるNdサイトの置換

育成した結晶からc軸に垂直方向の種結晶を切り出し，それを用いて育成した結晶の外観写真を図3.3に示す。成長方向に垂直な断面の偏光写真を図3.4に示す。c軸方向に育成した結晶と同様に十分に消光したが，双晶を抑制することはできなかった。

次に，Ndサイトの10%をLaあるいはScで置換するように混合した原料を用いて育成を行った。育成した結晶の外観写真を図3.5および図3.6に示す。育成は，無添加の$NdAlO_3$と同様に4.0mm/hで行ったが，この引き上げ速度ではセル成長のため，良好な結晶は得られなかった。Laを添加した$NdAlO_3$の成長方向に垂直な断面の偏光写真を図3.7に示す。この場合にも，双晶の発生を抑制することはできなかった。これらの結果から，育成方向の変更や希土類元素の添加は，$NdAlO_3$の双晶抑制には，顕著な効果を示さないことが分かった。$NdAlO_3$の双晶抑制には，育成条件の根本的な見直しが必要であると考えられる。

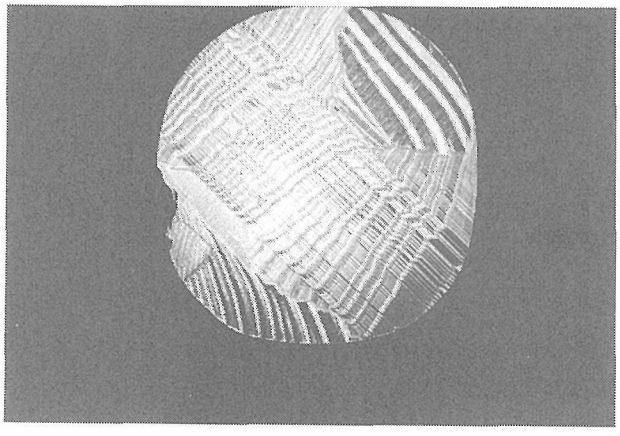


図3.4　$NdAlO_3$（c軸に垂直に育成）の透過偏光写真

3.1.2　Cz法による$DyAlO_3$単結晶の育成

$NdAlO_3$に引き続いて，育成の報告例のない$DyAlO_3$単結晶の育成を試みた。出発原料は，純度4NのDy_2O_3

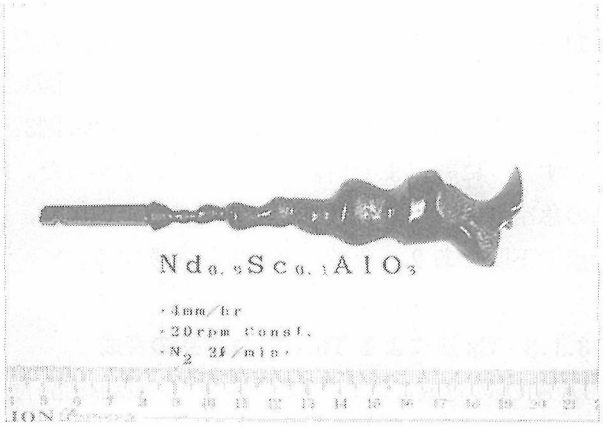


図3.5　Sc を添加した $NdAlO_3$ の外観写真

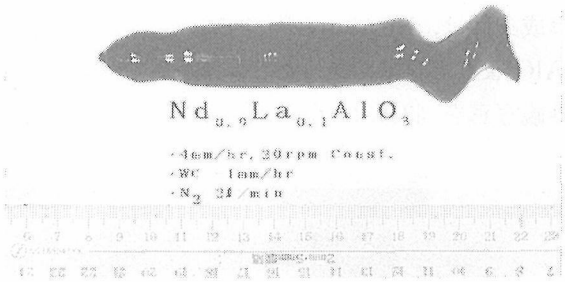


図3.6　La を添加した $NdAlO_3$ の外観写真

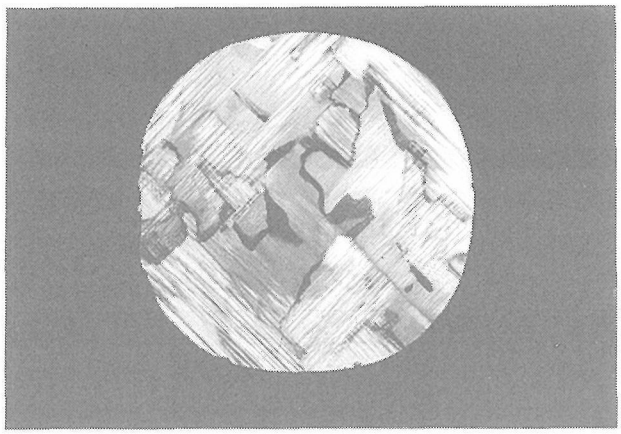


図3.7　La を添加した $NdAlO_3$ の透過偏光写真

（日本イットリウム製）および純度5N の Al_2O_3（住友化学製）を用い，重量比１：１になるように混合し，CIP 成型した後，大気中で焼成（1600°C，12h）したものをるつぼにチャージした。種結晶には Fz 法で育成した単結晶を用いた。固相消失の際のるつぼ底の温度は1880°Cであった。$NdAlO_3$ と同じ条件で育成したところ，冷却過程において図3.8に示すように無数のクラックが発生した。また，$NdAlO_3$ に比較して，ADC による直径の制御が極めて困難であった。直径の制御性は，アフターヒーターを取り払い，温度勾配を急峻にし，かつ結晶回転数を低下させて自然対流を優勢にすることにより，ある程度改善された。成長方向に垂直に切断し，研磨したウエハ（厚さ2mm）の透過スペクトルを図3.9に示す。これにより，赤外領域に幅広い吸収帯が存在することが分かった。この赤外領域の吸収は $Dy_3Al_5O_{12}$(5)でも報告されているように，融液の輻射スペクトルと重なるため，輻射熱を吸収し，温度勾配を緩くす

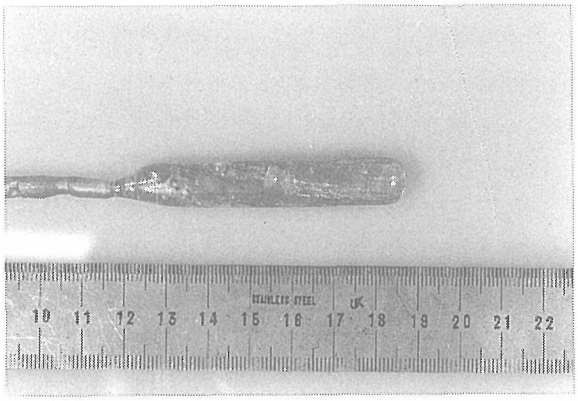


図3.8　$DyAlO_3$ 外観写真（クラックが生じたもの）

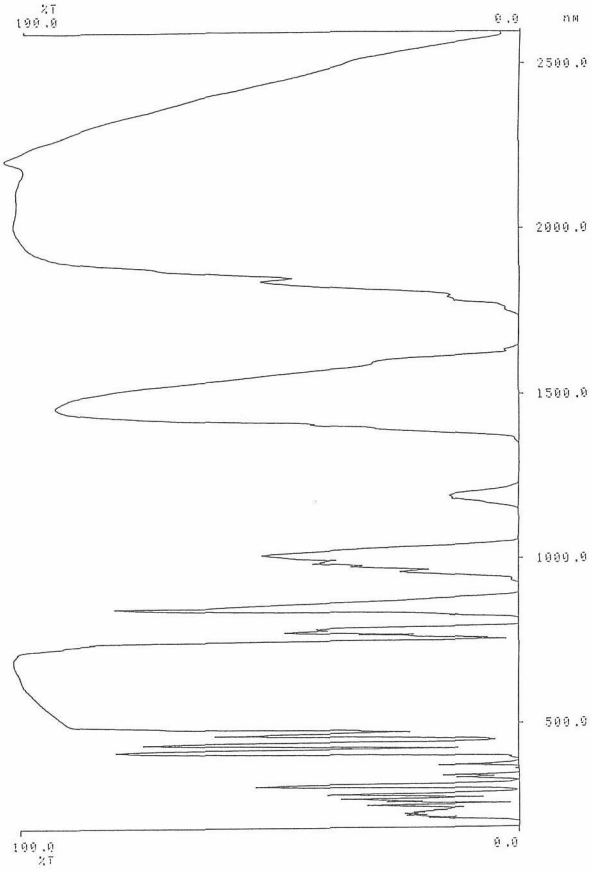


図3.9　$DyAlO_3$ の透過スペクトル

る原因となる。$DyAlO_3$の直径制御が難しいのは，この輻射熱の吸収に起因していると考えられる。クラックの制御について，様々な育成条件を試みた結果，育成後，結晶を急冷することによりクラックフリーの結晶を得ることができた。図3.10に外観写真を示す。直径12mm，長さ約50mmの黄色透明な結晶が得られた。クラックが発生した結晶（Cz-3およびCz-8）とクラックフリーの結晶（Cz-2）について組成分析を行った結果，表3.2に示すように，有意な差は認められなかった。粉末X線回折の結果，結晶構造は，斜方晶，格子定数は，a＝5.205Å，b＝5.325Å，c＝7.401Åであった。この値は，文献値(6)とほぼ一致した。成長方向に垂直な断面の偏光写真を図2.11に示す。$NdAlO_3$で見られたような双晶は全く観察されなかった。誘電率は，図3.19に示すように約18であった。熱膨張測定の結果，図3.12に示すように融点まで相転移は認められなかった。結晶の急冷によって，クラックが制御できた理由は，現時点で不明であり，今後，更に検討を要する。

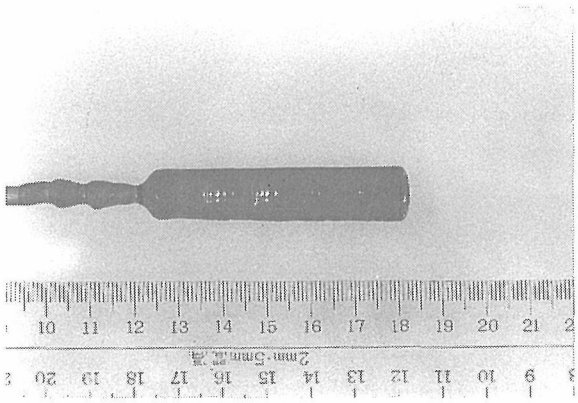


図3.10　$DyAlO_3$外観写真（クラックフリー）

表3.2　$DyAlO_3$単結晶のCIP発光分光分析結果

分　析　結　果　報　告　書

No.

平成4年2月25日

第 14 G　宮沢　靖人　殿

技術課長	係　長	担　当

下記のとおり分析結果を報告します。

試料名	$DyAlO_3$				件　数	4		
	Dy	Al			(単位はwt%)			
メルト	68.7	11.4						
CZ-2	68.9	11.5						
CZ-6	68.7	11.5						
CZ-8	68.9	11.4						

備　考

分析方法

1．分解法
硫酸（1＋1）と共に200℃で一夜間加圧分解した。

2．定量法
ディスプロシウム，アルミニウム共にキレート滴定法で定量した。

3.1.3　Cz法による$TbAlO_3$単結晶の育成

$DyAlO_3$の育成においては，双晶フリーの単結晶育成に成功したが，輻射熱の吸収による直径制御の困難さと冷却中のクラックのため，これまでのところ，直径12mm以上の結晶は得られていない。そこで次に，双晶フリーで大口径の単結晶を狙い，$TbAlO_3$の育成を試みた。出発原料には，純度4NのTb_4O_7（日本イットリウム製）および純度5NのAl_2O_3（住友化学製）を用いた。原料調整の条件は，$DyAlO_3$と同一である。基本的な育成条件は，$NdAlO_3$と同様である。直径の制御は，$DyAlO_3$よりも容易であった。N_2雰囲気で育成した結晶の外観写真を図3.13に示す。茶色透明の結晶が得られ

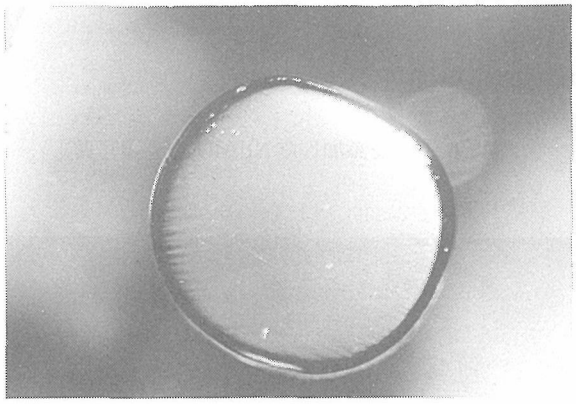


図3.11　$DyAlO_3$の透過偏光写真

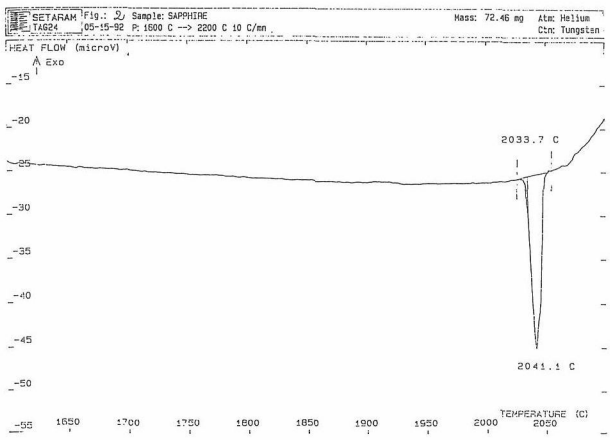


図3.12　$DyAlO_3$のDTA分析結果

た。クラックや気泡は存在しなかった。結晶の上部と下部をICP法で分析した結果，表3.3に示すように，組成の変動は見られず，コングルエント溶融であることが確認された。粉末X線回折の結果，結晶構造は斜方晶であり，格子定数は，a＝5.239Å，b＝5.307Å，c＝7.410Åであった。成長方向に垂直な断面の偏光写真を図3.14に示す。$NdAlO_3$に比べ，わずかではあるが，双晶が存在している。$TbAlO_3$の場合，$DyAlO_3$のように冷却過程で結晶全体に無数のクラックが生じることはなかったが，室温で保存しているに成長方向にほぼ平行にクラックが生じることがあった。また，図3.15に外観写真を示すように，茶色の濃さが異なる結晶が得られることもあった。色の濃さの異なる結晶についてICP法による組成分析や粉末X線回析を行ったが，有意な差は認められなかった。また，図3.13に示した結晶をN_2中，1500℃で15h熱処理すると，図3.16に示すように色が透明に変化した。この試料を更に大気中，1650℃で15h熱処理すると，再び元の色に戻った。このような色の変化は，酸素分圧の変化に伴うTbの価数変化によるものであると考えられる。すなわち，結晶の着色は，Tb^{4+}に起因するものであると考えられる。また，クラックの発生も，Tb^{4+}による歪みである可能性

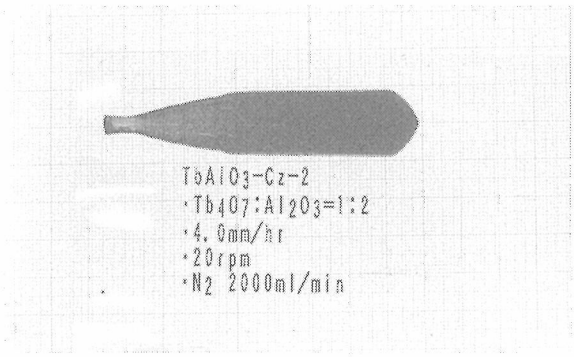


図3.13　$TbAlO_3$外観写真（雰囲気：N_2）

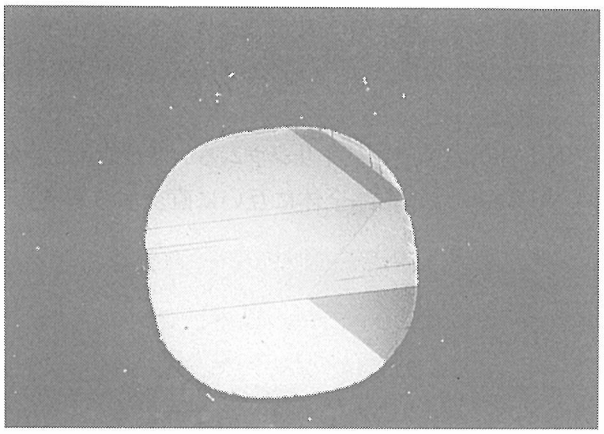


図3.14　$TbAlO_3$の透過偏光写真

表3.3　$TbAlO_3$単結晶のCIP発光分光分析結果

分　析　結　果　報　告　書

No.

第 14 G　宮沢 靖人 殿						平成4年2月25日		
						技術課長	係　長	担　当
下記のとおり分析結果を報告します。								
試料名	$TbAlO_3$					件　教	2	
	Tb	Al			（単位はwt%）			
トップ	68.1	11.7						
テール	68.2	11.7						

備　考

分析方法

1．分解法
硫酸（1＋1）と共に200℃で一夜間加圧分解した。

2．定量法
テルビウム，アルミニウム共にキレート滴定法で定量した。

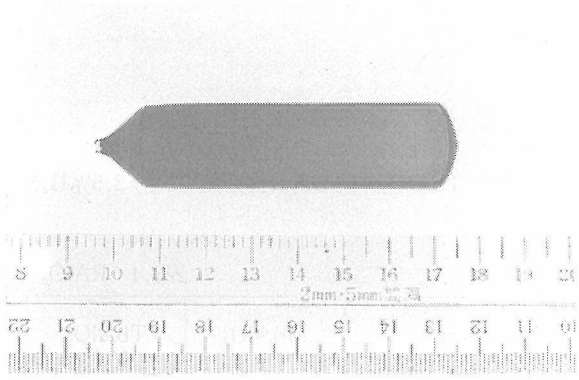


図3.15　$TbAlO_3$外観写真（色の異なるもの）

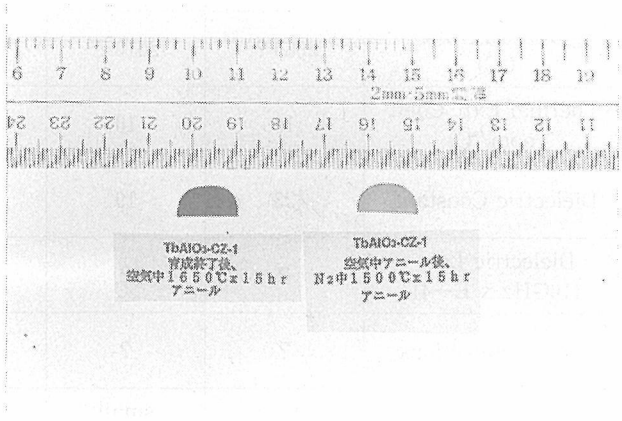


図3.16　熱処理による$TbAlO_3$の色の変化

がある。同一組成の原料を用いて，N_2+7.4%H_2雰囲気で育成を行ったところ，図3.17に示すようにほぼ無色で透明な結晶が得られた。この透明な場合には，長時間保存しても，クラックの発生は認められない。図3.18には透明な$TbAlO_3$の透過スペクトルを示す。この結晶に紫外線ランプを照射したところ，黄緑色の発光を呈した。この結果から，$TbAlO_3$は，シンチレーター材料としても有望であると考えられる。表3.4に一連の$RAlO_3$（R＝Nd，Dy，Tb）の物性一覧を示す。

3.2 結　　論

(1) クラックや気泡のない透明な$NdAlO_3$単結晶が育成できた。

(2) $NdAlO_3$の育成にはイリジウムるつぼが使用できた。

(3) $NdAlO_3$では，結晶全体に互いに直交する双晶が認められた。引き上げ方位の変更や，希土類元素（La，Sc）の添加は，双晶抑制に顕著な効果を示さない。

(4) クラックや双晶を含まない$DyAlO_3$単結晶の育成に成功した。

(5) $DyAlO_3$単結晶は，赤外領域に幅広い吸収帯を有する。このため，融液からの輻射熱を吸収し，直径

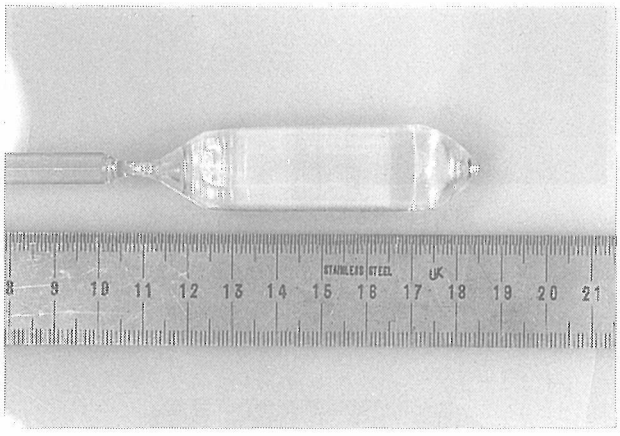


図3.17　$TbAlO_3$外観写真（雰囲気：N_2+2.5%H_2）

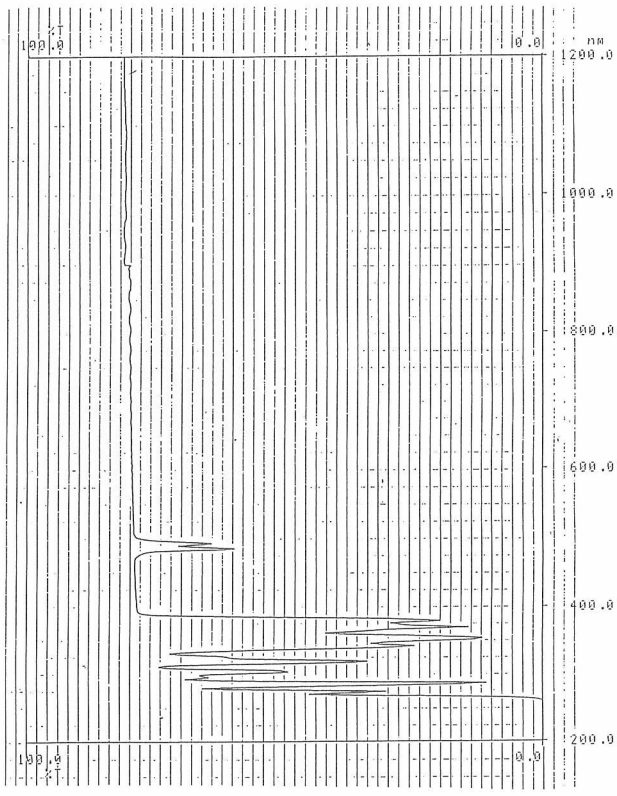


図3.18　$TbAlO_3$の透過スペクトル

表3.4　$RAlO_3$（R＝Nd，Dy，Tb）の物性一覧

Substrate	$MdAlO_3$	$TbAlO_3$	$DyAlO_3$	$LaAlO_3$	$SrTiO_3$	MgO	$LaSrGaO_4$
Crystal Structure	Rhombohedral	Orthorcombic	Trthorhombic	Ortorcombic	Cubic	Cubic	Tetragonal
Lattice Constant (A)	a＝3.744	a＝3.705	a＝3.683	a＝3.790	a＝3.905	a＝4.203	a＝3.843
Melting Point (°C)	2080？	2010？	1941	2080	2080	2800	1520
Thermal Exp. Coef. (ppm/°C)	10	10	7.6	10.1	10.8	13.8	10.1
Dielectric Constant	23	19	18	25	＞300	10	25
Dielectric Loss (10GHz x E−4)	?	?	?	3	＞200	91	?
Phase Transitions	?	?	?	700K	105K	None	None
Twins	large amount	small amount	None	large amount	large amount	None	None

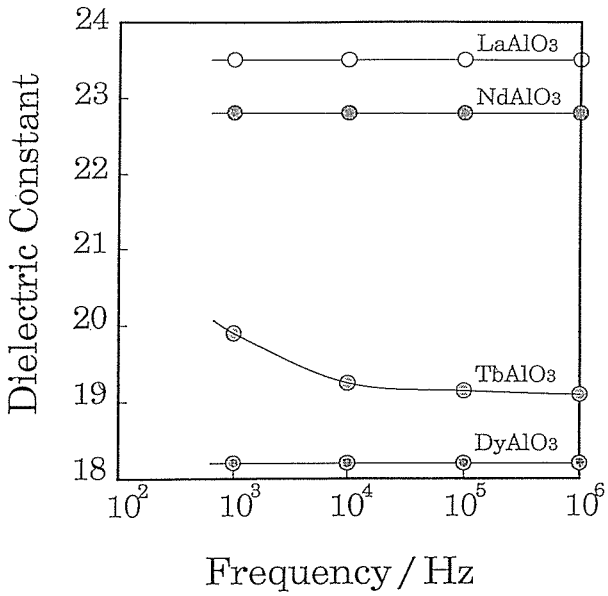


図3.19　$RAlO_3$（R＝Di，Nd，Tb）の誘電率

制御が困難となる。

(6)　$DyAlO_3$は，室温から融点まで相転移を示さない。

(7)　クラックや気泡を含まない$TbAlO_3$単結晶の育成に成功した。

(8)　育成した$TbAlO_3$内には，わずかに双晶が存在した。

(9)　$TbAlO_3$の色は，雰囲気に依存する。低酸素分圧雰囲気で育成すると，無色透明の$TbAlO_3$が得られる。

(10)　無色透明の$TbAlO_3$に紫外線ランプを照射すると，黄緑色に発光する。

参考文献

1）米沢，日本結晶成長学会誌　17（1990）86
2）水野，山田，野口，窯業協会誌　85（1977）91
3）R. W. Simon et al., Appl. Phys. Lett., 53（1988）2677
4）R. S. Sandstorm et al., Appl. Phys. Lett., 53（1988）1874
5）B. Cockayne et al., J. Mater. Sci., 4（1969）450
6）J. A. W. Daziel and A. J. E. Welch, Acta Cryst., 13（1960）956

4．酸化物超伝導体単結晶育成装置の開発

4.1　原料供給型二重るつぼ単結晶育成法の開発

4.1.1　はじめに

超伝導材料の評価あるいは応用を目的とした単結晶育成，あるいは超伝導薄膜を作成する上で使用する基板単結晶材料の開発は，酸化物単結晶育成分野における重要な課題となっている。この他，オプトエレクトロニクスを用いた通信・情報処理技術の開発や，光を利用したプロセス技術の発展にも，すぐれた特性を持つ光学用単結晶材料に対する期待が近年ますます大きくなっている。このようなニーズに応えて，近年数多い種類の単結晶材料が優れた特性をもつものとして期待されてきた。しかし，これらの中でも，ある程度の大きさと品質を備えた単結晶材料の種類は極めて限られており，育成方法もほとんどの場合，融液から成長させる回転引き上げ法，ブリッジマン法，FZ法等に頼っている[1]。これは，バルクとして育成された単結晶材料に，組成・特性が均一であることが要求され，結晶育成において不純物汚染や結晶中の欠陥，不均一組成などを厳しく制御しなくてはならないためである[2]。実用に至るには，さらに経済性も重要なファクターとなる。それらを考慮すると，現在の育成技術で，大型かつある程度高品質な結晶を得るには，融液から育成する引き上げ法が最も有利である。しかし，特定の添加成分を加えたり，不定比を示す化合物（ほとんどの複合酸化物の場合に不定比性が見られる）の単結晶を融液から育成する際には依然克服すべき問題が多くある。それらを克服する意味で，二重るつぼから単結晶引き上げ法を，本研究では将来的に必要な基盤技術と考え開発している。

4.1.2　単結晶育成従来法の問題点

従来の引き上げ法では，原料の全量をるつぼ中で融解し，種結晶を利用して結晶化を進める。このため，結晶化が進むと融液の深さが浅くなる。このような変化にともない，温度環境は変動し，また融液中の対流の様相も時にはドラスティックに変化する。更に，特定の成分を添加した場合，結晶に取り込まれる添加成分濃度は，融液のそれとは異なる（偏析）ため，結晶化が進むに従い添加成分濃度が変動してしまう(図4.1参照)。例えば，偏析係数が1より小さい値をもつ成分を添加した場合，結晶化する部分は常に融液よりも添加成分濃度が低い。したがって徐々に添加成分が融液に濃集するために，結晶化の初期よりも結晶化が進むにしたがい，結晶中の添加成分濃度は高くなる[3]。同様に，不定比組成を示す化合物では，融液組成が一致溶融組成からずれていると，固化が進むにつれ結晶の組成は一致溶融組成から，より離れていく(図4.2参照)。一般的に結晶特性は，添加成分濃度や不定比組成に強く依存しているので，このように生じた組成不均一は特性の信頼性を損なう。したがって，従来の引上げ法では，均一組成で高品質の単結晶を育成したり，歩留まりを向上させる目的に限界があるといえる[4]。

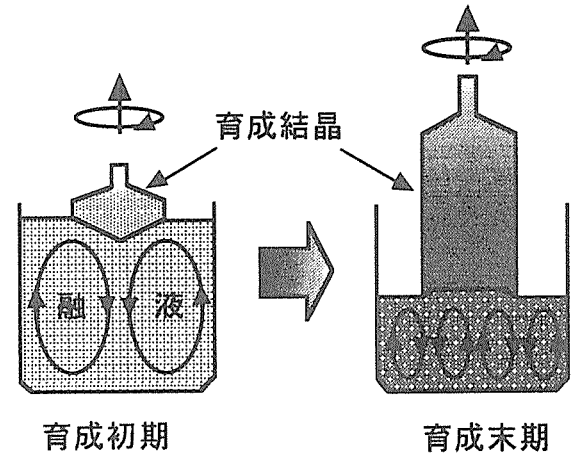


図4.1　従来の回転引上げ単結晶育成における問題点

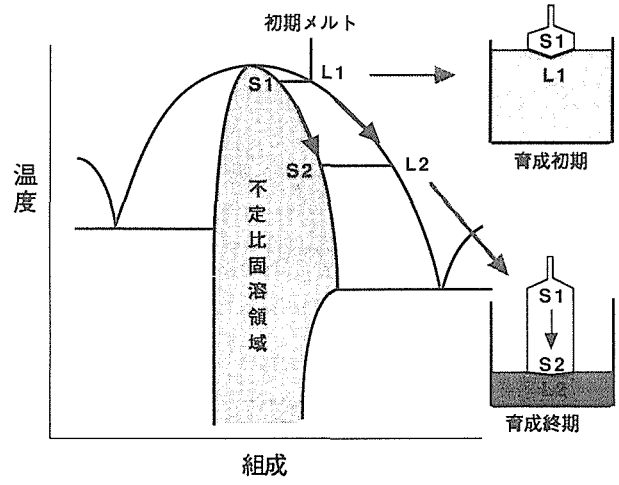


図4.2　不定比化合物単結晶育成における問題点
非一致溶融組成から結晶を育成した場合，相図からみた育成結晶組成変動の様子。

4.1.3 二重るつぼによる引き上げ法

本研究では，上記したような組成の不均一に関する問題解決に一石を投ずる意味で，原料供給システムを備えた二重るつぼ引き上げ法を開発してきた[5]。本二重るつぼ法の原理を図4.3に示してある。内側るつぼの底に外側るつぼから内に通づるパスが設けられている。内側るつぼの融液から結晶が析出した量だけ，外側るつぼに粉末の原料が供給される。これにより，融液の量は常に一定に保たれ，また融液の組成も常に一定に保つことができる。

このような方法は，必ずしも新しいものではなく，従来より数多く試みられてきたが[6]，普遍的な手法に至らなかった。特に特定成分を添加したり非一致溶融組成から酸化物単結晶を育成する場合には，育成速度が数グラム／時間とかなり遅く，かえってこれだけの少量の原料を連続的にスムーズに供給することは難しい。しかし，関連技術の開発が，かつて試みられた手法を再び挑戦可能する例は多い。現在の引き上げ法では，ロードセルを用いて逐次結晶の重量増をセンサーしながら育成結晶の径をプログラム自動制度している。また，連続して原料粉末を供給する事もプログラム制御できる装置が開発されてきた。両者の技術を連携することにより，原料を供給しながら結晶を育成するシステムがかなりスムーズに行えるようになった。しかも，本方法の最も画期的な所は，原料供給速度を自動的に設定している点にある。

図4.4では粉末原料の供給システムが示されている。原料粉末は容器（ホッパー）中に充塡される。ホッパ

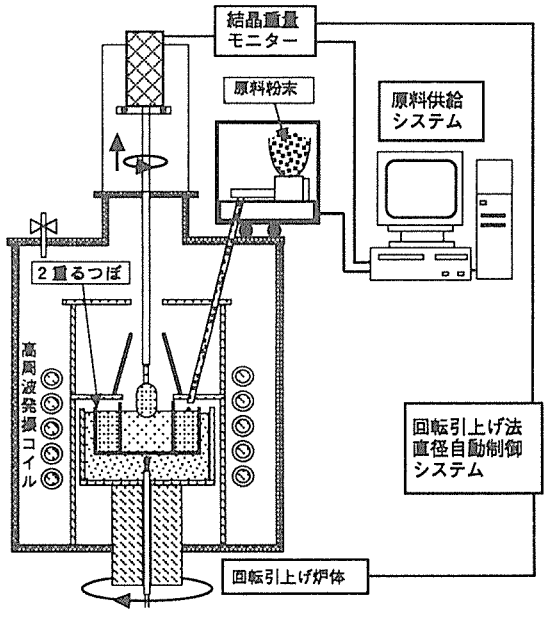


図4.3　原料自動供給システムを備えた二重るつぼ回転引上げ法

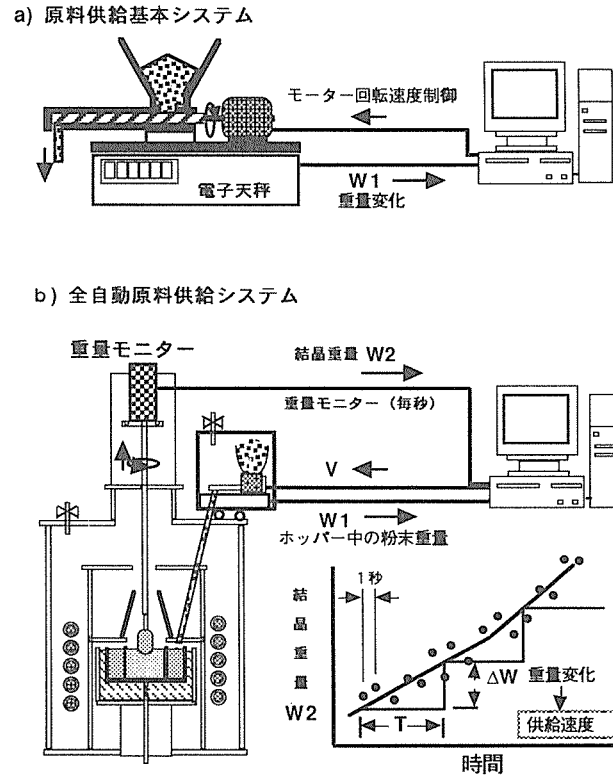


図4.4　原料自動供給システムの原理図

ーの底にはスクリューモーターがあり，粉末は掻きだされて，落下口からるつぼに目掛けて落下する。ここで，スクリューモーターの回転速度（回転速度は印加電圧で決まる）で粉末の落下量が決まる。ホッパーとモーター等は，電子天秤の上に置かれ，それらの重量は毎秒モニターされる。容器から減る量，すなわち融液に供給される量は，設定値に近づくよう，モーターの速度が制御される。さらに，b図のように，新しく開発された装置では，結晶の重量増がロードセルから毎秒モニターされ，一定時間における育成速度が計算され，自動的に供給量が設定され，原料が供給される[7]。

この方法は，まだ開発段階ではあるが，いくつか期待できる特徴をもっている。まず，結晶を常に一定深さを保った融液から育成できる。前述したように，通常の引き上げ法では，結晶の固化率が大きくなるに従い，融液表面のレベルが下がる。最終的には，るつぼの底ちかくで結晶が成長する。このような融液レベルの変化は，固液界面近傍の温度環境を変えてしまう。また融液の深さにより，融液の対流の様相がかなり変化してしまう。この点では，二重るつぼでは結晶の初めから終わりまで同一の温度環境，対流様式のもとで育成可能である。原料供給がスムーズに行われる限り，成長縞などによる組成の不均一もかなり抑えることが期待できる。しかも，シャーレのような浅い容器（る

つぼ）から大きな結晶が育成可能で，白金や原料の使用量を節約でき経済的にも優れている。

つぎに，特定成分を添加する場合，内側るつぼの融液を，希望する添加成分濃度をもつ結晶が析出する組成とする。外側るつぼには，析出する結晶組成の原料を結晶化した量だけ供給する。このような組成制御により，通常の引き上げ法のように固化率によって添加成分濃度が変動する事を防げる。

とくに，不定比化合物では，偏析の問題から，従来から一致溶融組成を引き上げ法で単結晶を育成してきた。一致溶融組成は育成には都合がよいが，必ずしも優れた特性を持っているわけではない。例えば，ニオブ酸リチウムの場合には，過剰なNb成分が結晶中のLiサイトを占めるために不定比性を示す。化学量論組成のLi：Nbが1：1であるのに対して，一致溶融組成では48.5：51.5とNb成分が過剰となっている[8]。通常の引き上げ法で得られるニオブ酸リチウムはNb成分過剰とならざるを得ないが，過剰のNbが陽イオン欠損という欠陥を伴っている。このように，一致溶融組成は化学量論組成に比べて欠陥濃度が高いという例がかなり多い[4]。応用を考慮して，そのような欠陥を制御したい場合には，不定比組成を制御した結晶育成が必要であるが，二重るつぼ法ではそれが可能である。ニオブ酸リチウムの場合，Li成分過剰の融液から化学量論組成の結晶が得られる。内側るつぼの融液組成をLi成分過剰とし，外側融液を化学量論組成にすると，まず内側るつぼの融液から化学量論組成に近い結晶が析出する。結晶化した量だけ外側るつぼに化学量論組成の原料を供給することにより，化学量論組成の大型結晶が育成できる。図4.5は，開発中の装置の外観を示し，図4.6はこのような方法で得た化学量論比に近い組成を持ったニオブ酸リチウム単結晶で，従来の一致溶融組成の結晶と特性上かなり異なっている事なども判明してきている。また，不定比に関する組成の均一性に関しても向上している可能性も示されている。

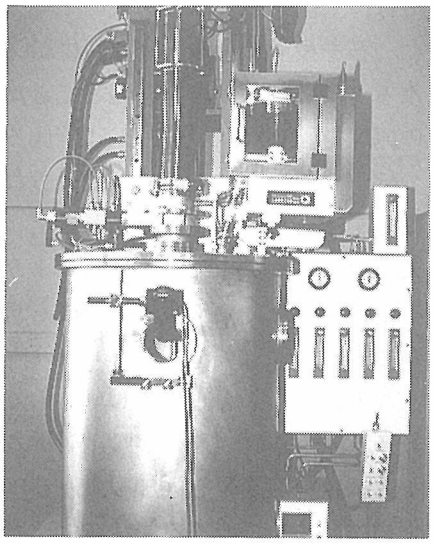


図4.5　開発装置の外観。高周波加熱炉のチャンバー上に原料供給装置が装着してある

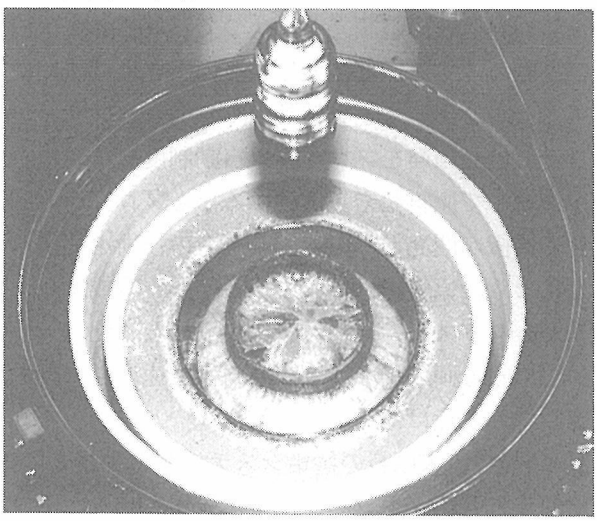


図4.6　不定比を制御して二重るつぼ法で育成したニオブ酸リチウム単結晶

4.1.4　おわりに

以上のように，未だ開発段階ではあるが，二重るつぼ引き上げ法には，単結晶材料の組成均一性，特性の向上等に関して期待できる特徴がいくつかあると考えている。引き上げ法で融液から大型の単結晶が育成され，あたかも製造技術が確立されたように見られる材料でも，品質の信頼性，歩留まり等の経済性に関しては，まだまだ改善すべき点は残されている。融液から育成するという古典的な育成技術も，新しい材料を用いた加熱装置の開発や自動化を行うことによって少しずつ改善されてきているし，原料の高純度化も精製技術や分析技術の向上により，着実に推し進められている。高特性を持ちながら育成が困難であった材料，あるいは従来無視してきた不定比組成を制御することにより組成の均一性，特性の向上を示す可能性のある材料など，育成技術の革新により新たな展開が期待できるものも決して少なくない。これらの事は，超伝導材料の単結晶育成，あるいは超伝導薄膜用基板単結晶材料の開発にも共通して言えることである。そのブレークスルーの例になればと期待して，原料の自動供給システムを備えた二重るつぼ引き上げ法を本研究で開発している。

参考文献

1）北村健二：「工業レアメタル」アルム社 no. 93（1988）20
2）古畑芳男：日本結晶成長学会誌　3（1976）1.
3）W. G. Pfann 参照："Zone Melting"（John Wiley & Sons, Inc., 1958）
4）北村健二他：日本結晶成長学会誌　14（1987）163.
5）K. Kitamura et al.：J. Crystal Growth 116（1992）327.
6）J. C. Brice："The Growth of Crystals from Liquids"（North-Holland, 1973）p. 251
7）K. Kitamura：Bull. Amer. Ceram. Soc.（1995）印刷中
8）P. Lerner et al.：J. Crystal Growth 3/4（1968）231

4.2　単結晶育成装置加熱制御系の検討

単結晶化コアの名前の示す通り，単結晶を育成する点に興味の中心を置いた。このため超電導材料となる物質の探索までは手をのばさず，単結晶を能率良く作成するための技術的改良のみとした。項目は次の3点である。

1．温度制御系の検討
2．ヒーターユニットの開発
3．サセプターを用いた誘導加熱法の検討

4.2.1　温度制御系の検討

温度制御器の進歩はめざましく最近市販されているものの性能は一昔前の高級機と変わらなくなった。JISの規格等で一般に認められている性能より格段に上であるのでこれらを使う事により精度は保証される。又ヒーターに直接商用電源を印加する方法で，位相制御もノイズ対策や分解能について検討されたユニットを用いる事により解決した。入力が熱電対（JISR）で1000°C近辺の制御では±0.2°Cが可能である。時間分解能も高精度で又，単位が変えられるユニットもあるので長時間にわたる温度変化も可能となった。除冷法で単結晶を育成する際，組成を種々変化させる事はあるものの制御は温度のみなので温度制御精度の向上は次項と相補的である。

4.2.2　ヒーターユニットの開発

実験の際，加熱容積は一般的にはルツボサイズで加熱の容積が1ℓを超える事は無い。そこで，試料の汚染等交換する要求があった場合等を考慮して，電気炉本体をヒーターユニットとして容易に変換できるようにした。容器は罐体で既製品を用い，耐火物はアルミナシリカ系のファイバー成形体を，ヒーターは埋め込み成形したカートリッジを採用した。同様の考えで$MoSi_2$系のヒーターについても検討したがより高温の必要性が考えられなかった事と予算的な制限からこれは中途断念した。

4.2.3　サセプターを用いた誘導加熱法の検討

温度制御する際，融液を保持するルツボ材は貴金属，主として白金を用いる。しかしCuOをフラックスとして使う例ではCuが還元され合金となってしまうため白金はルツボ材として使用できない。そこで他の材質（セラミックス等）のルツボでも使える加熱方法としてサセプターを用いる加熱方式を試みた。ルツボはアルミナ製を又サセプターの材質としては高温での強度を改善したジルコニア強化白金（ZGS）を採用した。しかし材料として検討するものが現われず，又予算的にも困難な点があり本法の詳細な検討は打ち切らざるを得なかった。

当然ながら高周波発振機を用いるためその分の設備費がかかるためシステムとしては抵抗加熱より高価である。ただし近年制御系はマイクロエレクトロニクス製品の価格低廉化に伴い，ハイスピードを要求される誘導加熱用温度制御装置でも低価格で供給されるようになった。そこで高周波発振機が安価に供給されればこの方式は実用化されると思われる。

付記：予想通り最近電磁調理器用の電源ユニットが流用できる事がわかった。このため安価にシステムが構築できるようになった。

5．残された問題と将来の展望

高温超伝導酸化物の第１期における単結晶研究では，多くが固溶体を形成し，結晶組成の均一性に問題が残った。さらに，$YBa_2Cu_3O_y$や$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$などは，c-軸方向の厚みが限られていることも明らかになった。$YBa_2Cu_3O_y$では特殊な工夫により他の研究機関では問題を解決しているが，後者は最も重要な材質であるにもかかわらず，解決されていない。また，薄膜結晶を合成するための基板結晶に関する研究では，融液に磁場を印加することにより，独特の流れが生じることが見いだされたが，これについては育成結晶への影響については明確になっていない。マルチコアプロジェクトは平成７年度より第２期に移行するが，ここではこれらの問題に対して次のような取り組みで研究を進めることが望まれる。

ある組成範囲で固溶体を形成する超電導酸化物においては，選択された特定組成の単結晶は，超電導酸化物の本質を知るための物性測定に極めて重要である。従来の結晶育成技術では成長に伴い組成が連続的に変化するので均一組成の試料が得難かった。組成変化を抑制する手法の開発はすでに第１期にある程度確立したので，これを利用した結晶育成研究の展開が図れるであろう。

一方，c-軸方向に厚みを持つ結晶を得るのが困難である事実は，c-軸に垂直に磁場を印加した場合のc-軸方向の伝導物性の研究に不自由を生じている。これまでの研究の結果では，成長の異方性が大きすぎる点に問題があることが明らかになっている。容易方向の成長を抑えるための適性な合成条件の確立を図ると言う考え方で研究を進めるのが妥当であろう。融液からの成長を目指すのが大型結晶の合成には得策と考えられるので，融液の流れを制御した結晶成長技術が有望と考えられる。

基板結晶の育成については，成長した超電導酸化物薄膜の品質を安定化させるために良質基板単結晶の合成技術の確立が重要であるが，究極の目的は微小欠陥除去法の確立にある。第１期の研究結果によれば磁場印加効果の利用による結晶の良質化が鍵になると思われる。効果的な磁場印加により融液対流を制御した結晶育成を行うことが期待される。

6．研 究 成 果

6.1 発表論文

1．Yoshio Ishizawa, Osamu Fukunaga, Hiroshi Nozaki and Takaho Tanaka Superconducting Properties of Highly Oxidized Superconductor $Ba_{2-x}Y_{1+x}Cu_3O_{7-y}$ Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L676 (1987).

2．S. Takekawa and N. Iyi Single crystal preparation of $Ba_2YCu_3O_x$ from nonstoichiometric melts Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L851 (1987).

3．Hiroshi Nozaki, Yoshio Ishizawa, Osamu Fukunaga and Hiroaki Wada Oxygen Effect on the Superconductivity of $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1180 (1987).

4．Z. Inoue, S. Sasaki, N. Iyi and S. Takekawa Localized electrons around Cu atoms of superconductor, Tetragonal $YBa_2Cu_{3-x}O_{7-y}$ Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1365 (1987).

5．A. Yamanaka, F. Minami, K. Watanabe, K. Inoue, S. Takekawa and N. Iyi Raman scattering in single crystal $Ba_2YCu_3O_y$ Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1404 (1987).

6．F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe Crystal structure of the superconductor $Ba_{1.8}Nd_{1.2}Cu_3O_{7-y}$ Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1616 (1987).

7．Bin Okai, Koh Takahashi, Hiroshi Nozaki, Masanobu Saeki, Michikazu Kosuge and Masatsune Ohta Preparation and Physical Properties of $PrBa_2Cu_3O_y$ Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1648 (1987).

8．Akira Ono, Takaho Tanaka, Hiroshi Nozaki and Yoshio Ishizawa Superconductivity in $Ba_{2(1-x)}Sr_{2x}YCu_3O_{7-y}$ Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1687 (1987).

9．Hiroshi Nozaki, Junzo Tanaka and Kenji Shibata Oxygen-Sensitive Resistivity of La_2CuO_4 at high temperature Jpn. J. Appl. Phys., **26**, L1881 (1987).

10．S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi The oxygen-deficient perovskite solid solution $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ and its superconductivity Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L2076 (1987).

11．Y. Ishizawa, O. Fukunaga, H. Nozaki, T. Tanaka and A. Ono Effect of Oxygen Concentration on Superconducting Properties of $Ba_2YCu_3C_{7-x}$ Physica, **148B**, 315 (1987).

12．Z. Inoue, S. Sasaki, S. Dallaire, N. Iyi and S. Takekawa Localized electrons in tetragonal $YBa_2Cu_{2.93}O_{6.38}$ Ceramic Superconductor II：Research Update, pp. 69 (1988)

13．Hiroshi Nozaki, Shunji Takekawa and Yoshio Ishizawa Superconductivity of the System $Nd_{1+2x}Ba_{2(1-x)}Cu_3O_y$ ($0<x<0.4$)：Effect of the Magnetic Nd3+ Ion Occupying the Ba-Site Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L31 (1988).

14．Bin Okai, Michilazu Kosuge, Hiroshi Nozaki, Koh Takahashi and Masatsune Ohta Preparation and Physical Properties of $(Pr_xY_{1-x})_{1+\delta}Ba_{2-\delta}Cu_3O_y$ Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L41 (1988).

15．Akira Ono, Michiko Kobayashi, Hiroshi Nozaki and Yoshio Matsui Structural and Electrical Anomalies of $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ at the Oxygen Stoichiometry of 6.48 Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L48 (1988).

16．S. Sasaki, Z. Inoue, N. Iyi and S. Takekawa Ionic States of copper atoms in $YBa_2Cu_{3-x}O_{7-y}$ Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L206 (1988).

17．Akira Ono, Hiroshi Nozaki and Yoshio Isizawa Preparation and Properties of $Ba_2YCu_3O_{7-y}$ Single Crystals Grown Using an Indium Oxide Flux Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L340 (1988).

18．M. Onoda, A. Yamamoto, E. Takayama-Muromachi and S. Takekawa Assignment of the powder X-ray diffraction pattern of superconductor $Bi_2(Sr, Ca)_{3-x}Cu_2O_y$ Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L833 (1988).

19．T. Sawada, H. Takei, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Kimura and N. Iyi Annealing behaivior of twin domains in $YBa_2Cu_3O_x$ crystals Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1184 (1988).

20. Yoshio Matsui, Shunji Takekawa, Hiroshi Nozaki, Akihiro Umezono, Eiji Takayama-Muromachi and Shigeo Horiuchi High Resolution Electron Microscopy of Intergrowth and Modulated Structure in 110K High-Tc Superconductor Bi_2 (Sr, Ca)$_4$ Cu_3O_y Jpn. J. Appl. Phys., **27**, L1241 (1988).

21. 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).

22. A. Yamanaka, T. Kimura, F. Minami, K. Inoue and S. Takekawa Superconduction gap excitations in Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor observed by raman scattering Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L1902 (198).

23. S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, K. Kosuda and M. Kobayashi Single crystal growth of the superconductor $Bi_{2.0}$ ($Bi_{0.2}Sr_{1.8}Ca_{1.0}$) $Cu_{2.0}$ O_8 J. Crystal Growth, **92**, 687 (1988).

24. S. Tamura, S. Takekawa, H. Nozaki and A. Umezono Pressure dependence of the resistivity of superconductor Bi_2 (Ca, Sr)$_{3-x}$ Cu_2O_{9-y} J. Phys. Soc. Japan **57**, 2215 (1988).

25. T. Sawada, H. Takei, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Kimura and N. Iyi Annealing behavior of twin domains in $YBa_2Cu_3O_x$ crystals Technical report of ISSP, A1963 (1988).

26. Y. Matsui, S. Takekawa, H. Nozaki and A. Umezono High-resolution transmission electron microscopy of long-period structures of various phase in a Bi-Sr-Cu-O system Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L602 (1989).

27. A. Yamanaka, F. Minami, K. Inoue and S. Takekawa Raman scattering in superconduction $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ Proc. Tsukuba Seminar of High Tc Superconductivity, pp. 115 (1989).

28. K. Yamaya, T. Haga, T. Honma, Y. Abe, F. Minami, S. Takekawa, Y. Tajima and Y. Hidaka Transport properties and ion channeling in single crystal of high-Tc Oxides Physica **C162-164**, 1009 (1989).

29. F. Minami, T. Kimura and S. Takekawa Angle-resolved photoemission spectra of single-crystal $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ Physical Rev. **B39**, 4788 (1989).

30. Yoshio Matsui, Shunji Takekawa, Hiroshi Nozaki and Akihiro Umezono High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Long-Period Structures of Various Phases in a Bi-Sr-Cu-O System Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L602 (1989).

31. Shigeo Horiuchi, Kaoru Shoda, Masayuki Tsutsumi, Kosuke Kosuda and Hirosshi Nozaki Crystal Growth of the High-Tc Superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system ISIJ International, **29**, 209 (1989).

32. Shigeo Horiuchi, Kaoru Shoda, Hiroshi Nozaki, Yoshito Onoda and Yoshio Matsui Tc-113K Bi-Based Superconductor Prepared by Doping Fluorine Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L621 (1989).

33. Qian Zhengnan, Bin Okai, Junzo Tanaka, Hiroshi Nozaki, Masatsune Ohta and Masahisa Matsunaga Preparation and Physical Properties of $(Bi_{1-x}Ln_x)_{2.2}Sr_{1.8}CaCu_2O_y$ (Ln=La, Pr and Nd, x ≤ 0.25) Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L1131 (1989).

34. T. Kobayashi, S. Takekawa, K. Shigematsu, T. Takahashi, M. Iwaki, H. Sakaire, H. Takahara and M. Aono Ion irradiation effect in a Bi-Sr-Ca-Su-O oxide superconductor Nuclear Instruments and Method in Physics Research **B45**, 480 (1990).

35. K. Ichimura, K. Nomura, F. Minami and S. Takekawa Scanning tunnelling spectroscopy of an oxide superconductor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-\delta}$ J. Phys.: Condes. Matter **2**, 9961 (1990).

36. Shigeo Horiuchi, Kaoru Shoda, Xioa-Jing Wu, Hiroshi Nozaki and Masayuki Tsutsumi Phase Transition in Bi-Based Superconductive Oxides Examined by HRTEM Physica, **C168**, 205 (1990).

37. H. Wada, H. Nozaki and M. Ishii Crystal Growth and Properties of $Fe_xMo_6S_{8-y}$ J. Crystal Growth, **99**, 975 (1990).

38. 竹川俊二，野崎浩司，柳沢佳寿美，松井良夫，木村茂行，Pb_2Sr_2 (R, Ca) Cu_3O_8の単結晶育成（I），日本結晶成長学会誌　**18**，94 (1991).

39. T. Takahashi, S. Suzuki, T. Kusunoki, S. Sato, H. Katayama-Yoshida, A. Yamanaka, F. Minami and S. Takekawa High-resolution oxygen-K absorption study of Bi_2Sr_2Cal-xYxCu_2O_8

(x=0.0 and 0.6) and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (δ=0.0-0.7) Physica **C185**, 1057 (1991).

40. A. Yamanaka, H. Takato, F. Minami, K. Inoue and S. Takekawa Detailed study of electronic raman scattering in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ single crystals Physica **C185-189**, 1027 (1991).
41. S. Suzuki, T.Takahashi, T. Kusunoki, T. Morikawa, S. Sato, H. Katayama-Yoshida, A. Yamanaka, F. Minami and S. Takekawa Polarized Cu L III absorption study of a $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ single crystal Physical Rev. **B44**, 5381 (1991).
42. T. Honma, K. Yamaya, F. Minami and S. Takekawa Temperature dependences of anisotropic resistivity in the a-b plane and hall coefficient in a single-crystal $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ Physica **C176**, 209 (1991).
43. Hiroshi Nozaki, Kenji Shibata and Naoki Ohohashi Metallic Hole Conduction in CuS J. Solid State Chem., **91**, 306 (1991).
44. Hiroshi Nozaki, Hiroaki Wada and Shunji Takekawa Galvanomagnetic Properties of Ta_3S_2, Ta_2S and Ta_6S J. Phys. Soc. Jpn., **60**, 3510 (1991).
45. Shigeo Horiuchi, Kaoru Shoda, Xiao-Jing Wu, Hiroshi Nozaki and Yoshio Matsui HRTEM Observation on High-Tc Superconductors CIMTEM Symposium, "High Temperature Superconductors", edited by P. Vincenzini, Elsevier Science Publisher B. V., p. 293 (1991).
46. Soo Young Lee, Kosuke Kosuda? Masayuki Tsutsumi, Takefumi Mitsuhashi, Hiroshi Nozaki, Shigeo Horiuchi, Hitoshi Kitaguchi and Kazumasa Togano Structural Study on Fluorine Doped Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors J. Ceramic Soc. Jpn., **100**, 882 (1992).
47. Yoshio Ishizawa, Shigeki Otani, Hiroshi Nozaki and Takaho Tanaka Carbon-vacancy concentration dependences of electrical properties of NbC_x single crystals J. Phys. ; Condens. Matter, **4**, 8593 (1992).
48. Ken Yukino, Fujio P. Okamura, Hiroshi Nozaki, Yuji Kobayashi and Yoshiyuki Yamada A Nobel Scanning X-ray diffracto-Microscope/X-ray Powder Diffractometer using Converged X-ray Beam Advances in X-ray Anarysis, **35**, edited by C. S. Barret et al., Plenum Press, New York, p. 1275 (1992).
49. S. Morita, H. Sekiwa, H. Toshima and Y. Miyazawa The Growth of Al_2O_3 Single Crystals by the Czochralski Method J. Ceramic Soci. Jpn. **101** [1], 108 (1993).
50. Y. Miyazawa, H. Toshima and S. Morita The growth of $NdAlO_3$ single crystals by Czochralski method J. Crystal Growth **128**, 668 (1993).
51. H. Sekiwa, S. Morita andY. Miyazawa The growth of $DyAlO_3$ single crystals by Czochralski method J. Crystal Growth **128**, 689 (1993).
52. T. Kobayashi, S. Takekawa, K. Shigematsu, N. Iwaki, H. Skairi, H. Takahara and M. Aono Structural qualities of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting crystals grown by a floating-zone method in differrent conditions as evaluated with Rutherford backscattering spectroscopy RIKEN Rev. **2**, 23 (1993).
53. Motohiko Ishii, Kenji Shibata and Hiroshi Nozaki Anion Distributions and Phase Transitions in $Cu_{1-x}Se_x$ (x=0-1) Studied by Raman Spectroscopy J. Solid State Chem., **105**, 504 (1993).
54. M. sekita, Y. Miyazawa, S. Morita, H. Sekiwa and Y. Sato Strong Tb3+ emission of $TbAlO_3$ at room temperature Appl. Phys. Lett. **65**, 2380 (1994).
55. K. Yanagisawa, Y. Matsui, T. Hasegawa, T. Koizumi and S. Takekawa Crystal structure and effects of Fe doping of a non-superconducting phase (B-phase) in the Bi-Sr-Cu-O system Physica **C222**, 184 (1994).
56. H. Nozaki, K. Shibata, M. Onoda, K. Yukino and M. Ishii Phase Transition of Copper Selenide Studied by Powder X-ray Diffractometry J. Mat. Res. Bull., **29**, 203 (1994).
57. Hiroshi Nozaki, Masanobu Saeki and Mitsuko Onoda Superconducting and Normal State Properties of Barium Tantalum Sulfide J. Solid State Chem., **116**, 392 (1995).
58. Hiroshi Nozaki, Kenji Shibata, Motohiko Ishii and Ken Yukino Phase Transition of $CuS_{1-x}Se_x$

($0 \leq x \leq 1$) Studied by Powder X-ray Diffractometry J. Solid State Chem., **118** (1995), in press.

59. 竹川俊二，渓遊帯域溶融法による $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ の単結晶育成応用物理　**58**，789 (1989).

60. 堀内繁雄，正田　薫，野崎浩司，松井良夫，呉暁京，超電導セラミックスの電子顕微鏡観察素形材，3月号，24 (1990).

6.2 特許出願

竹川俊二，松井良夫，野崎浩司，室町英治，堀内繁雄，梅園時弘：昭和63.6.1　63-134718　高Tc相酸化物超伝導体

堀内繁雄，松井良夫，野崎弘司，正田薫：平成1.1.28　1-18995　Bi系酸化物超伝導体

無機材質研究所研究報告書第87号
超伝導マルチコアプロジェクト研究(単結晶育成コア)

発　行　日　　平成7年11月13日

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
ＦＡＸ　0298-52-7449