

〔研究〕

単結晶育成と評価

Crystal Growth and Characterization of High-T_c Superconductors

岡 邦彦 伊藤利充
K. OKA T. ITO

We determined precise phase diagrams of high-T_c superconductors such as La₂O₃-CuO, Nd₂O₃-CuO, Nd_{1.85}Ce_{0.15}O₃-CuO, La_{0.8}Sm_{1.0}Sr_{0.2}O₃-CuO, YBa₂Cu₃O₇-CuO-Ba₃Cu₅O₈ triangle and NdBa₂Cu₃O₇-Ba₃Cu₅O₈ systems at the earliest stage of the studies of high-T_c superconductivity. Using these phase diagrams, we have succeeded in the growth of their single crystals with large size and well-controlled composition by the slow cooling, the top-seeded solution growth (TSSG), and the traveling-solvent floating-zone (TSFZ) methods. The characterization of the crystals confirms that their quality is high enough to study the physical properties of high-T_c superconductors

§ 1 はじめに

物質の性質を簡単に知る方法として焼き固めたものを測定することが良く行われる。しかしより正確な性質を知ろうとすると、物質の異方性を知ることのできる単結晶が必要となる。特に酸化物超電導体は高温において分解溶解し、金属のように溶解させて固化すれば単結晶が得られるというわけにはゆかない。結晶を初晶として偏析させる溶液の種類、組成、温度を見つけなければならない。これは繁雑で手間と時間のかかる仕事であり、挑戦しようとする人は少ない。状態図作製には、いくつもの組成の異なる試料を作製して示差熱分析をおこない、異なる各温度から急冷を行い、何百という試料のX線回折測定によって相の決定をおこない、総合的判断によって完成するものである。われわれは常に科学的根拠として結晶成長の指針となる状態図を作製してから新物質の単結晶の創製を試み、いくつかの成果をあげていた。当然、新酸化物超電導体単結晶も同じ姿勢で取り組んだ。La₂O₃-CuO系、Nd₂O₃-CuO系、Nd_{1.85}Ce_{0.15}O₃-CuO系、La_{0.8}Sm_{1.0}Sr_{0.2}O₃-CuO系の状態図を育成した結晶という証拠とともに世界に先駆けて発表した。また示差熱分析からR₂CuO₄(R=希土類：R214と略す)系の状態図は同じ型になることも発見した。RBa₂Cu₃O₇(R=希土類：R123)系においてもYBa₂Cu₃O₇からCuO、Ba₃Cu₁₂O₁₅、Ba₃Cu₇O₁₀及びBa₃Cu₅O₈の4本線に沿った擬2元系の相平衡図をいち早く報告し、次にNdBa₂Cu₃O₇-Ba₃Cu₅O₈系の状態図を明らかにし、溶液ひきあげ法で育

成した結晶と共にこの系の大型単結晶育成の優位性を示すなどR214系、R123系の状態図では常に先陣を切って成果を報告した。

酸化物超電導体単結晶育成は容器中の溶解した溶液を徐冷してゆく静置徐冷法(Slow-cooling: SC)、種結晶を溶液に浸し、そこに結晶を育成しながら引き上げてゆく溶液ひきあげ法(Top-Seeded Solution Growth: TSSG)、溶解帯を結晶の析出する組成にしたフローティングゾーン法である移動帯溶解法(Travelling-Solvent Floating-Zone: TSFZ)の代表的な3つの方法がある(図1)。われわれは、高温超電導体の本質的な特性を理解するため、まず単結晶を創製し、次に良質、大型単結晶を育成できるように進展させてゆくこと考え、主にTSSG、TSFZの2つの方法を対象に選んだ。R214系の単結晶の創製においても、常に世界に先駆けて成功していたが、系統的な結晶育成実験により雰囲気酸素分圧が重要であることも発見していた。低酸素分圧雰囲気中で一度溶解帯を高速走査した高密度結晶化原料棒を用いる技術を組み合わせるという画期的な方法により、今まで不可能であった高濃度のBaを含むLa_{2-x}Ba_xCuO₄単結晶とR123系単結晶のTSFZ法による育成にも成功した。このように酸化物超電導体の中で最も多く研究されている系であるR214系、R123系、Bi2212系のほとんどの系の状態図と単結晶育成において、全くの暗闇にいくつもの灯りをともすという先駆的な成果をおさめた。そして常にこの分野をリードし、世界中に重要な情報を発

KEY WORDS : Phase diagram, Crystal growth, Slow-cooling, Top-seeded solution-growth, Travelling-solvent floating-zone

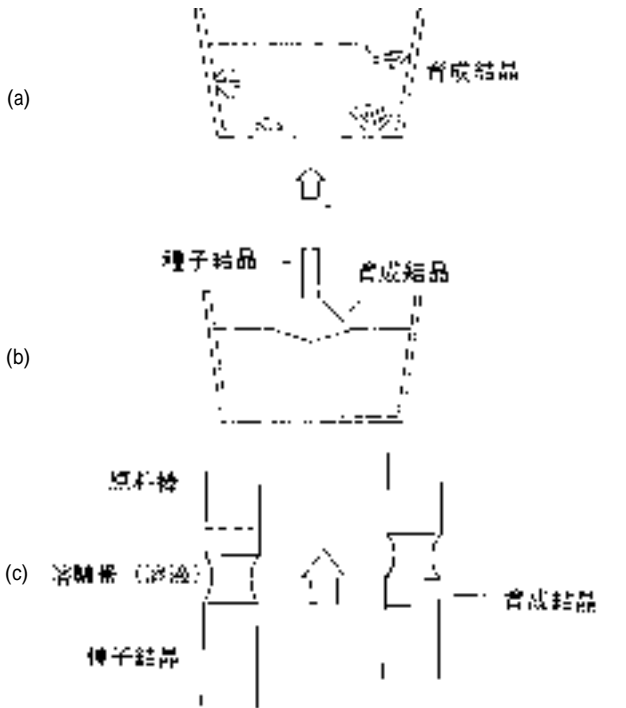


図1 代表的な酸化物超電導体単結晶育成法 (a)静置徐冷法(Slow-cooling : SC),(b)溶液ひきあげ法(Top-Seeded Solution Growth : TSSG),(c)移動帯溶融法(Travelling-Solvent Floating-Zone : TSFZ)

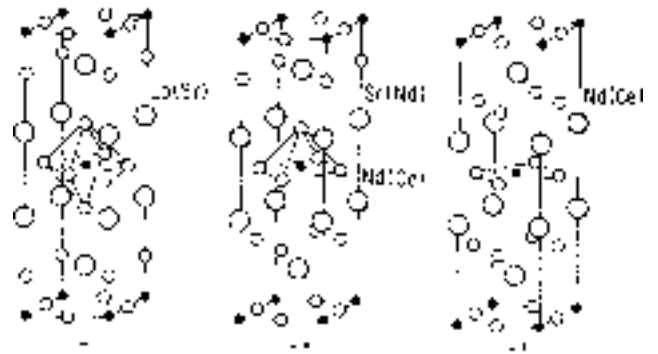


図2 R₂CuO₄型の基本構造

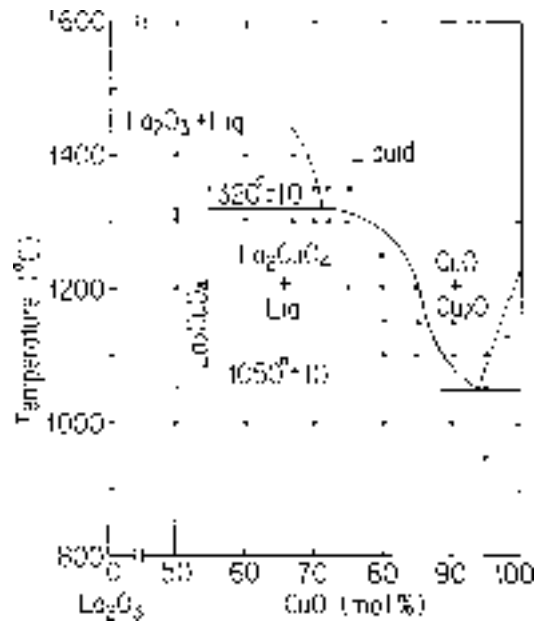


図3 La₂O₃-CuO系の状態図

信じ続け、良質な試料の供給を行い、結晶成長や物性研究に多大の波及効果を与えることができた。ここでは我々が開発したR214系、R123系、Bi2212系についてのTSFZ、TSSG法の結晶成長の成果について述べる。

§ 2 R₂CuO₄系

R214系は(図2)に示した3つの基本構造とする層状の銅酸化物である。単位胞の中心に存在する銅元素周囲の酸素の配位が、CuとOで8面体を構成するものがK₂NiF₄構造をとるものと、平行四辺形を構成してNd₂CuO₄構造をとるものと、上半分がK₂NiF₄構造をとり、下半分がNd₂CuO₄構造をとり、ピラミッドを形成しているものがある。それぞれT、T'、T*構造とも呼ばれている。1977年に東北大金研の見城、矢島によって金属的であることが報告されていたLa_{2-x}Ba_xCuO₄系は¹⁾、1986年4月にIBMチューリッヒ研のBednorzとMullerによってLa-Ba-Cu-O系が超電導を示すことが見いだされ²⁾、1987年1月にK₂NiF₄型構造を持つ化合物だけが超電導を示すことが分かり^{3,4)}、いっきに超電導ブームの火がついた。これによりわれわれは結晶成長の指針となる状態図の作成を開始し、1987年3月にLa₂O₃-CuO系状態図を完成させ、La₂O₃が29-7モル%、CuOが71-93モル%の組成範囲でLa₂CuO₄単結晶が育成できることを発見し(図3)、4月にこの状

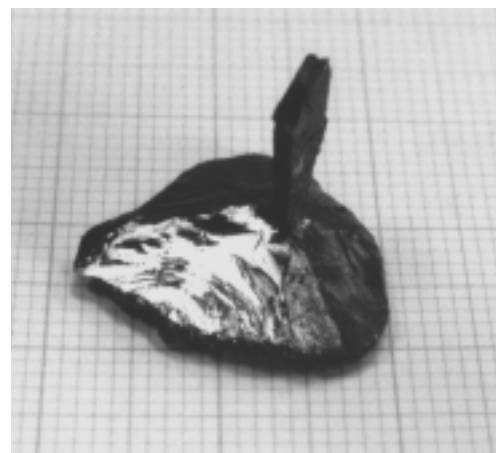


図4 溶液ひきあげ(TSSG)法によって育成された(LaBa)₂CuO₄単結晶

態図を基にTSFZ法とTSSG法による単結晶育成に世界で初めて成功した⁵⁻⁷⁾。これにはすでに214系でFZ法による育成に成功してしていたLaSrFeO₄とNaLaTiO₄単結晶をシードとして使用できた幸運があった。図4は溶液ひきあ

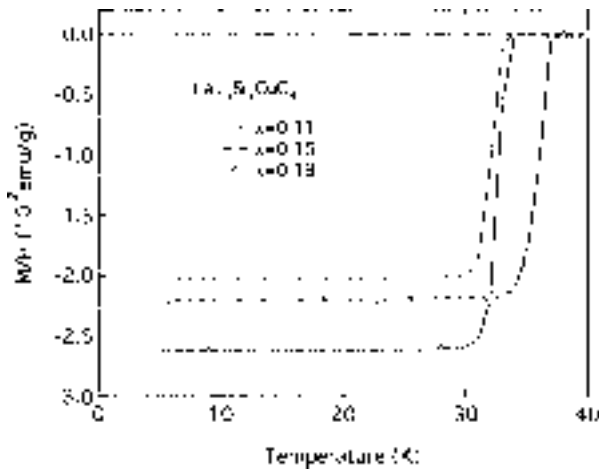


図5 La_{2-x}Sr_xCuO₄単結晶の超電導特性

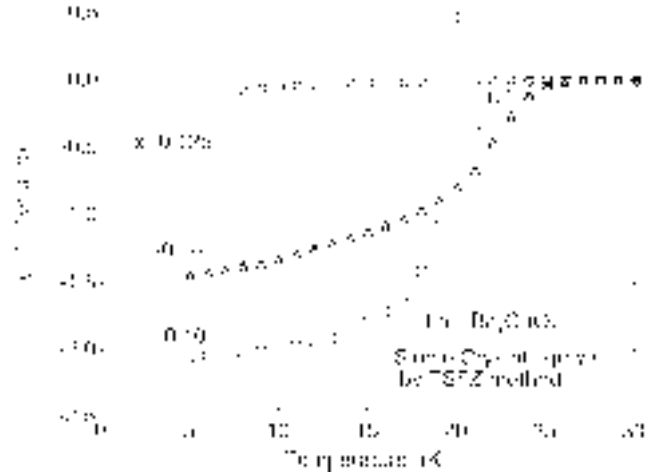


図7 La_{2-x}Ba_xCuO₄の超電導特性

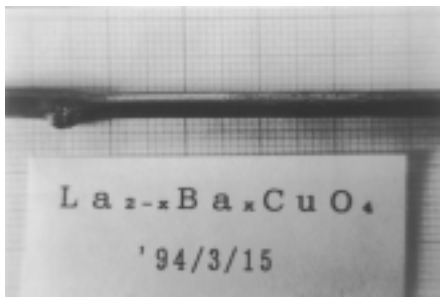


図6 移動帯溶融(TSFZ)法によって育成された(LaBa)₂CuO₄単結晶

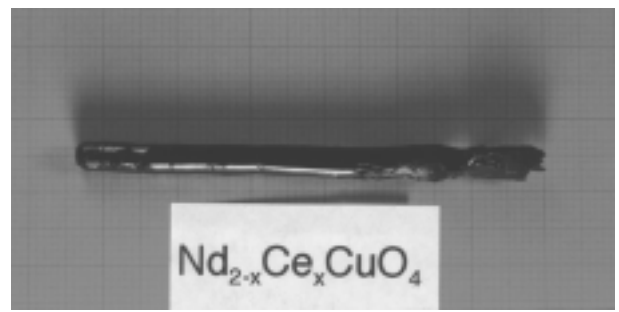


図8 TSFZ法により育成したNd_{2-x}Ce_xCuO₄単結晶

表1 大気中におけるTSFZ法によるLa_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄単結晶の結晶育成条件

Feed composition	La _{1.85} Sr _{0.15} O ₃ /CuO : 49/51	
calcination	900.°C 12 h in air	
pressurizing	hydrostaic 3,5 Kbar at room temperature	
sintering	1220.°C 15 h in air	
Solvent composition	La _{1.75} Sr _{0.25} O ₃ /CuO : 20/80	
calcination	900.°C 12 h in air	
pressurizing	hydrostaic 3,5 Kbar at room temperature	
sintering	1040.°C 15 h in air	
Seed composition	La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	
1 st. scan (in air)	Mass solvent	2.8 g/cm ² (feed rod dia.)
	Feed speed	1.0-2.0 mm/h
2 nd. scan (in air)	Mass solvent	1.2 g/cm ² (feed rod dia.)
	Feed speed	0.4-0.5 mm/h
	Rotation	25 rpm

げ法で育成した(La,Ba)₂CuO₄単結晶で、大きさは直径18ミリ長さ4ミリ、重さ3.5gである。その後田中ら⁹⁾によってTSFZ法による結晶成長が報告された。

われわれはその後、雰囲気、Sr,Baの添加について検討をおこない、表1に示すように実際に結晶育成に必要な最適

な結晶育成条件を見いだした⁹⁾。図5はLa_{2-x}Sr_xCuO₄単結晶の超電導特性である。結晶育成中のCuOの蒸発は無視できるほど軽微であり、十センチを越えるような長時間を要する結晶を得るときにだけ、原料棒にわずかのCuOを補償として増量するだけでよいことがわかった。むしろCuOの蒸発を抑えるために雰囲気酸素分圧を高くすると、溶液内に異相が発生することを見いだした。このことから、CuOを含む溶液からの結晶成長には雰囲気条件が重要であることがわかり、さらに低酸素分圧雰囲気中の結晶成長の有効性が発見された。この低酸素分圧下での育成により、異相の発生を抑制し、原料棒への融液の浸透を回避できるようになり、いままで不可能であったBaをより多く(x=0.15)含むLa_{2-x}Ba_xCuO₄単結晶育成が可能になった¹⁰⁾。これによりX=0.125付近で急に超電導が消失する特異的な現象である1/8問題が、単結晶で詳細に調べることができるようになった。図6はTSFZ法により育成したLa_{2-x}Ba_xCuO₄単結晶である。図7はLa_{2-x}Ba_xCuO₄単結晶の超電導特性である。X=0.125でのT_cのディップが再現されている。

T構造の(NdCe)₂CuO₄や(PrCe)₂CuO₄の超電導は十倉ら¹¹⁾によって発見された。還元条件下で合成され、T_c=24Kを示し、キャリアがn型であることがわかり超電導機構を考

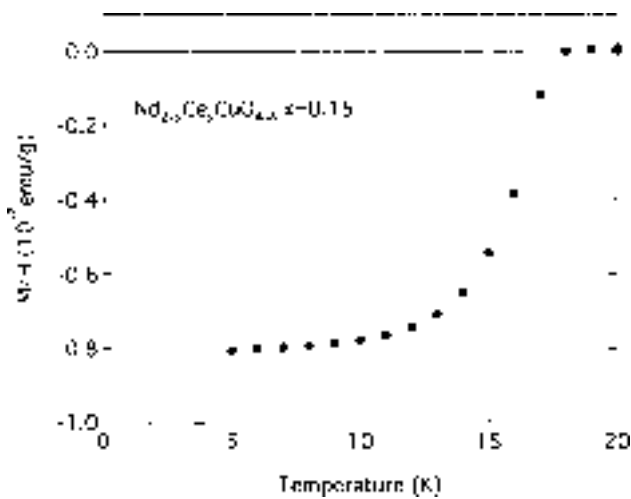


図9 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 単結晶の超電導特性

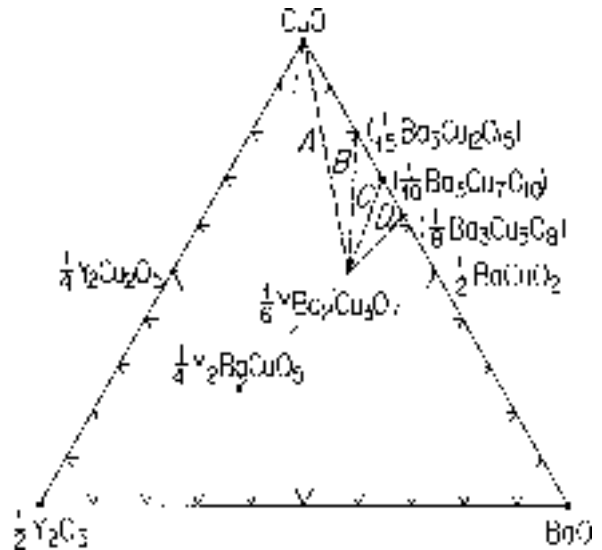


図10 Y_2O_3 -BaO-CuO 系状態図

える上で注目を浴びた。この系においても Nd_2O_3 -CuO 状態図を作成し、TSFZ 法と TSSG 法によった $Nd_{2-x}CexCuO_4$ 単結晶育成に世界で初めて成功した^{12,13)}。酸素10%、アルゴン90%の還元雰囲気中で育成した結晶は as grown で超電導を示した。図8はTSFZ法により育成した $Nd_{2-x}CexCuO_4$ 単結晶である。図9は $Nd_{2-x}CexCuO_4$ 単結晶の超電導特性である。また実際に超電導を示す結晶を成長させる条件下、つまり還元雰囲気下でのCeが入った溶液による状態図が重要と考え、 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}O_3$ -CuO 系の状態図を作製し、雰囲気酸素分圧によって状態図が変わることを示した。また示差熱分析により希土類のイオン半径と分解溶解温度の関係を明らかにし、R214系(La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)は同じ型の状態図をとることを明らかにした。これを基に $(PrCe)_2CuO_4$ のTSFZ法による単結晶育成にも成功した¹⁴⁾。

T^* 構造を示す $(NdCeSr)_2CuO_4$ の超電導は秋光ら¹⁵⁾によって発見され、28Kの超電導を示す。 $(LaSmSr)_2CuO_4$ の超電導は十倉ら¹⁶⁾や、Cheong¹⁷⁾らによって発見され、21Kの超伝導を示す。 T^* 構造においては4元系と複雑のため結晶育成が困難なため単結晶育成の報告はなかった。 $Nd_{1.32}Ce_{0.27}Sr_{0.41}CuO_4$ 系よりもアルカリ土類の不純物量の少ない $La_{0.8}Sm_{1.0}Sr_{0.2}O_3$ -CuO 系に着目して相平衡図を作成し、TSFZ法とTSSG法の結晶成長に初めて成功した¹⁸⁾。

以上の成果によりR214系の状態図の全容が明らかにされ、 T, T', T^* の3つの構造すべてについて単結晶で調べられるようになった。

§3 $RBa_2Cu_3O_{7-y}$ 系

この系は1987年Wuら¹⁹⁾によってYBCOが発見され、その後静置徐冷法が数多く報告されたが、それぞれ報告されていた育成条件がまちまちであった。これは、どの組成で出発しても部分的にYBCO単結晶を析出する溶液組成になったものとみられ、早く初晶を偏析する相図が待たれた。我々は結晶育成の可能性が十分にあるCuO- $YBa_2Cu_3O_7$ - $Ba_3Cu_5O_8$ 系に囲まれる範囲に限定し、図10の Y_2O_3 -BaO-CuO系の状態図において破線Aの $YBa_2Cu_3O_7$ -CuO、と同じくBの $YBa_2Cu_3O_7$ - $Ba_3Cu_{12}O_{15}$ 、Cの $YBa_2Cu_3O_7$ - $Ba_3Cu_7O_{10}$ 及びDの $YBa_2Cu_3O_7$ - $Ba_3Cu_5O_8$ の4本線に沿った擬2元系の相平衡図を作成し(図11)、世界に先駆けて報告した²⁰⁾。図12は(a)(b)(c)(d)の4つの相図を立体的に表したものである。R214系に比較し液相線が急峻であり、非常に初晶領域が狭いことを明らかにし、結晶育成が困難であることを示した。状態図を基にSlow-Cooling法を試み $YBa_2Cu_3O_7$ 単結晶を作製した。なお容器の汚染を避けるため Y_2O_3 のつぼを用い、500℃で25時間、450℃で3日の酸素熱処理で T_c が約94Kの単結晶を得た(図13)。アルミナつぼで育成した結晶は T_c が88Kであった。次にNdBCO系の $NdBa_2Cu_3O_7$ - $Ba_3Cu_5O_8$ 系の状態図を明らかにし、YBCO系より液相線が長く、つまり初晶組成範囲が広く結晶育成が容易であることを指摘し、R123系の研究にはNdBCO系の単結晶を作製することが有利であることを説いた。同時に溶液ひきあげ法を試み成功し、溶液の容器壁のはい登りを抑制する問題点を解決できれば、大型単結晶育成の可能性を示した^{21,22)}。その後山田ら¹¹⁾によりYBCOの大型単結晶が引き上げられるようになった。またこの系では溶液が容器を侵し、単結晶に容器物質が不純物として

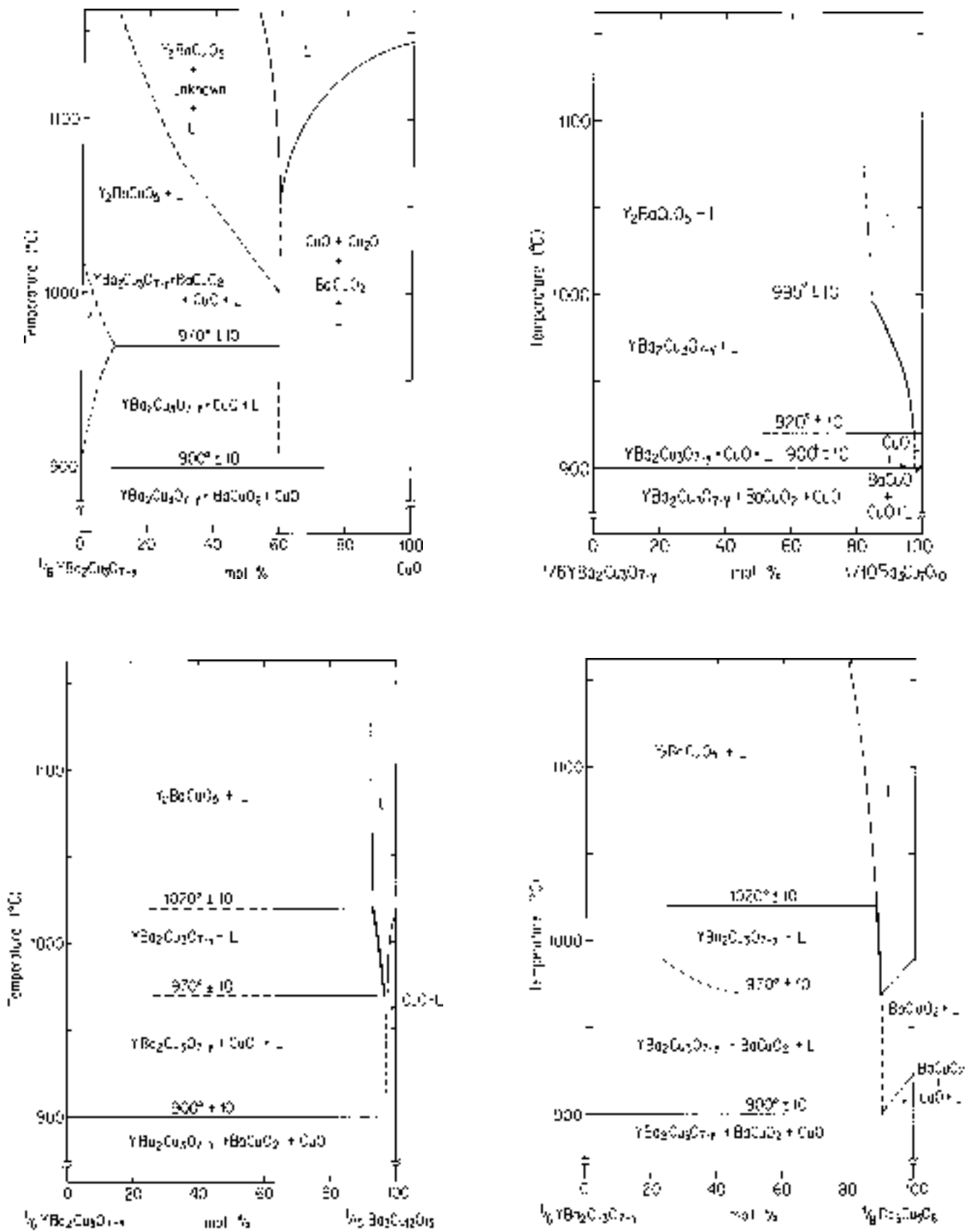


図 11 YBCO 系の温度対組成の 2 元系状態図

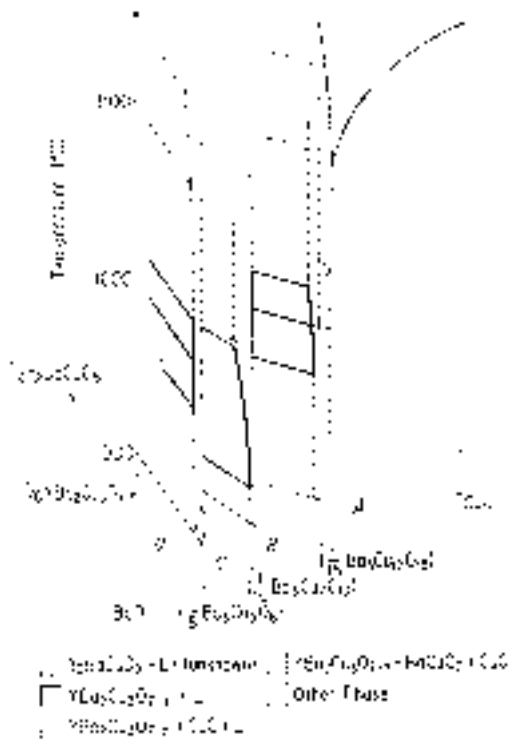


図12 YBCO系の温度対組成の立体的な状態図

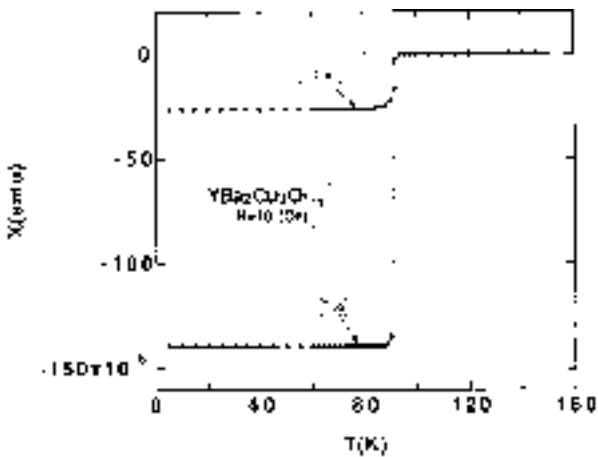


図13 酸素アニールしたYBa₂Cu₃O₇単結晶の超電導特性



図14 TSFZ法により育成したYBa₂Cu₃O₇単結晶

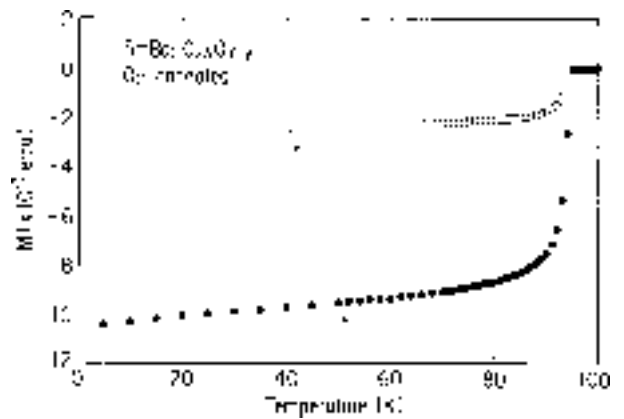
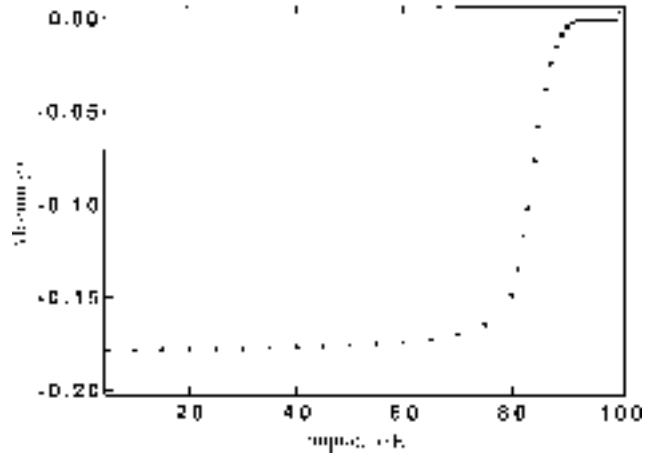


図15 酸素アニールした(a) LaBa₂Cu₃O₇と(b) SmBa₂Cu₃O₇単結晶の超電導特性

混入し、 T_c を下げるという問題があった。TSFZ法は汚染から逃れる方法として注目を浴びていたが、技術的に全く困難であるとされて実施されていなかった。われわれはCuOを含む溶液に酸素分圧が大きく影響するという知見と、TSFZ法において重要である原料棒の高密度化という技術を組み合わせることに着目した。つまり0.1%酸素を含むアルゴンガス中という低酸素分圧雰囲気中で、あらかじめ融帯を高速走査した結晶化原料棒を用いて結晶育成することで、長い間実現化されていなかったTSFZ法によるR123系単結晶の育成に成功した²⁴⁾(図14)。高純度のY, La, Pr, Nd, Sm系の単結晶育成が一挙に得られるようになり、いままで T_c の高い結晶の得られていなかったLa系でオンセットで93K, Sm系で95Kを示すような単結晶が育成されるようになった(図15)。さらに雰囲気制御を精密に制御し、永い間超電導を示さないといわれていたPBCOの超電導単結晶を育成することに成功した^{25,26)}。

§ 4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ 系

表2 TSSG法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶の結晶育成条件

Starting composition	Bi : Sr : Ca : Cu 2.4 : 1.5 : 1.0 : 1.8
growth rate (mm/h)	0.3-0.5
crystal rotation (rpm)	30-40
melt cooling rate (/h)	0.5-1.0
atmosphere	air
cooling rate (/h)	20-50



図16 TSSG法により育成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ の単結晶

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ の超電導性は金属材料研究所の前田ら²⁷⁾によって発見され、数多くの静置徐冷法が報告された。TSFZ法では無機材質研の竹川ら²⁸⁾によって初めて単結晶が育成された。TSSG法では我々が世界で初めてBSCCOの単結晶育成に成功し、 $\text{BiO}_{1.5}$ -(Sr,Ca)O-CuO系の3元系状態図において $\text{BiO}_{1.5}$ が34-37%、(Sr,Ca)Oが35-39%、CuOが26-27%の組成の溶液から育成できることを明らかにした²⁹⁾。表2はTSSG法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 単結晶の結晶育成条件である。図16はTSSG法により育成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ の単結晶である。TSFZ法では良質単結晶やNi, Y, La, Pbなどを混入した2212系の結晶も共同研究により育成しており、当所の大きい成果である磁気相図の作製や超電導体の磁束の直接観察にも用いられ、物性研究にも成果を上げた。図17は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ の良質単結晶の超電導特性である。約93.5Kの T_c を示している。

以上の単結晶の他にもわれわれが新しく生み出した単結晶や $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ などの良質単結晶が、所内はもとより共同研究により、世界中の研究者の元に送られ、多くの成果を上げている。

参 考 文 献

- 1) T.Kenjo and S.Yajima, Bull.Chem.Soc.Japan **50** (1977) 2847.
- 2) J.G.Bednorz and K.A.Muller, Z.Phys. **B64** (1986) 189.
- 3) S.Uchida, H.Takagi, K.Kitazawa and S.Tanaka, Jpn.J.Appl.Phys. **26** (1987) L1.
- 4) K.A.Muller, M.Takashige and J.G.Bednorz, Phys.Rev.Lett. **58** (1987)1143.
- 5) 岡邦彦, 鶴木博海, 銅酸ランタン単結晶の製造方法, 出願, S62(1987).5.1 (Slow-cooling, TSSG, TSFZ, No.S62-109517, 109518, 10959).特許, H5(1993).5.11 (No.1771789, 1771790, 1771791および米国特許出願, 1988.3.14 No.168021, 1990.9.11 特許, No.4956334, 欧州出願 1988,3/15 No.88104090.1 特許, No288709 .
- 6) 岡邦彦, 鶴木博海, 木下タツエ, 日本結晶成長学会誌 **14** (1987) 113
- 7) K.Oka and H.Unoki, Jpn.J.Appl. Phys.Lett. **26** (1987) L1590
- 8) I.Tanaka and H.Kojima, Nature **337** (1989) 21.
- 9) K.Oka, M.J.V.Menken, Z.Tarnawski, A.A.Menovsky, A.M.Moe, T.S.Han, H.Unoki, T.Ito, Y.Ohashi, J.Cryst.Growth. **137** (1994) 479

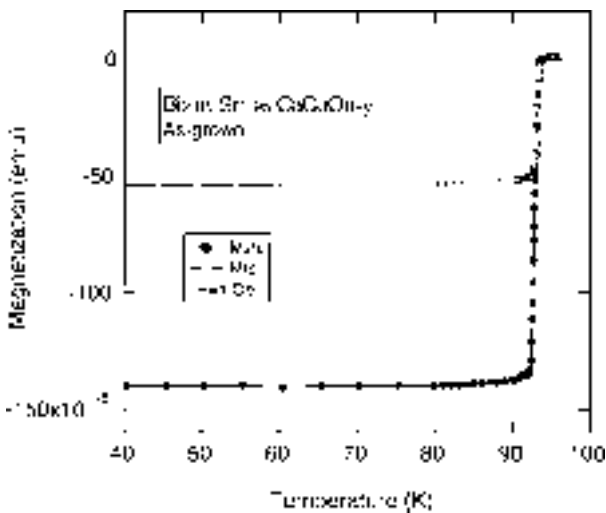


図17 TSFZ法により育成した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-y}$ 良質単結晶の超電導特性

- 10) T.Ito and K.Oka, *Physica C* **231**, (1994) 305
- 11) Y.Tokura, H.Takagi and S.Uchida, *Nature* **337** (1989) 345.
- 12) K.Oka and H.Unoki, *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* **28** (1989) L937
- 13) K.Oka and H.Unoki, *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* **29** (1990) L909
- 14) K.Oka and H.Unoki, *Advances in Supercon.II* , (1990) 251,
- 15) J.Akimitsu, S.Suzuki, M.Watanabe and H.Sawa, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27** (1988) L1859.
- 16) Y.Tokura, M.Takagi, H.Watabe, H.Matsubara, S.Uchida, K.Hiraga,T.Oku, T.Mochiku and H.Asano, *Phys.Rev.***B40** (1989) 2568.
- 17) S-W.Cheong, Z.Fisk, J.D.Thompson and R.B.Schwarz, *Physica C* **159** (1989) 407.
- 18) K.Oka and H.Unoki, *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* **29**, (1990) L1807
- 19) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng,L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang and C.W.Chu, *Phys.Rev.Lett.* **58** (1987) 908.
- 20) K.Oka, K.nakane, M.Ito, M.Saito and H.Unoki, *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* **27** (1988) L1065
- 21) K.Oka, M.Saito, M.Ito, K.Nakane, K.Murata, Y.Nishihara and H.Unoki. *Jpn.J.Appl.Phys.Lett.* **28** (1989) L219
- 22) K. Oka, M.Saito, M.Ito, K.Nakane and H.Unoki, *J.Crsyst.Growth* **99** (1990) 922
- 23) Y.Yamada and Y.Shiohara, *Physica C* **217** (1993) 182
- 24) K.Oka and T.Ito, *Physica C* **227** (1994) 77
- 25) Z.Zou, K.Oka, T.Ito and Y.Nishihara *J.Appl.Phys.Lett.* **36** (1997) L18 .
- 26) K.Oka, Z.Zou and J.Ye, *Physica C* **300** (1998) 200
- 27) H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutomi and T.Asano, *Jpn.J.Appl.Phys.* **27** (1988) L209
- 28) S.Takekawa, H.Nozaki, A.Umezono, K.Kosuda and M.Kobayashi, *J.Cryst.Growth* **92** (1988) 687.
- 29) K,Oka, T.S.Han, D.H.Ha, F.Iga and H.Unoki, *Physica C* **215** (1993) 407

(1999. 2.25 受付)