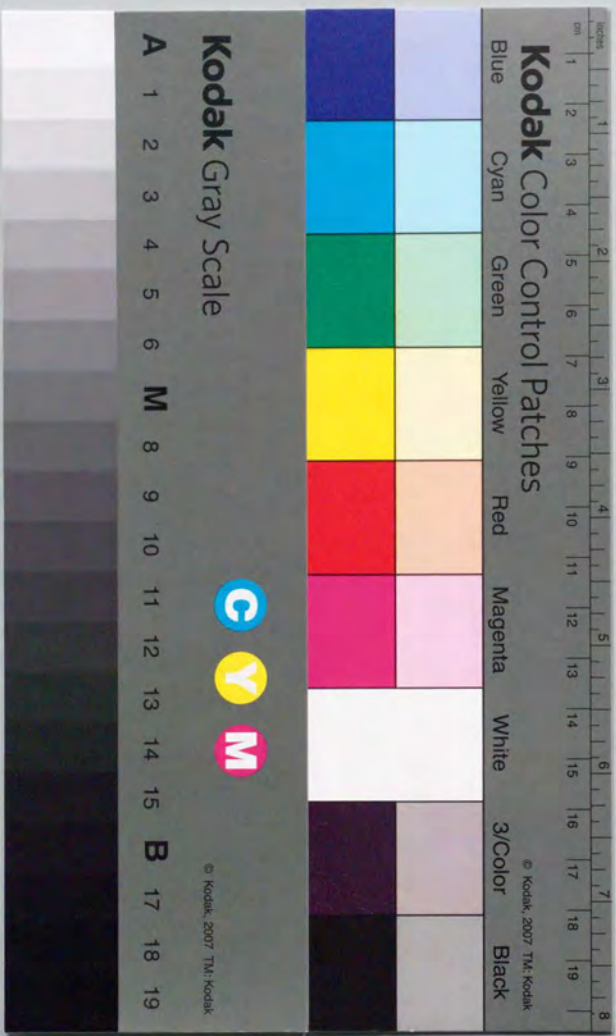


YBa₂Cu₃O_{6+x} 単結晶の
結晶成長に関する研究

山田 容士



①

YBa₂Cu₃O_{6+x} 単結晶の
結晶成長に関する研究

平成7年

山田容士

目次

第一章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-2 本研究の目的	9
1-3 本論文の構成	11
第一章の参考文献	12
第二章 連続単結晶引き上げ法	15
2-1 本章の目的	15
2-2 るつば材の選定	15
2-2-1 はじめに	15
2-2-2 実験方法	16
2-2-3 実験結果と考察	16
2-2-4 結論	18
2-3 結晶成長方法	18
2-3-1 結晶成長装置	18
2-3-2 結晶成長手順と成長条件	20
2-4 実験結果	25
2-5 考察	33
2-5-1 最適溶媒組成	33
2-5-2 物質移動	35
2-5-3 双晶の形成	40
2-6 本章のまとめ	44
第二章の参考文献	46
第三章 結晶の表面形態	48
3-1 本章の目的	48
3-2 表面形態の観察結果	48
3-2-1 結晶の外形	48
3-2-2 {001}面上のステップ	50
3-2-3 {100}面上のステップ	55
3-3 Y123結晶における付着エネルギーと α 因子	55
3-4 考察	65
3-4-1 成長様式と結晶の成長形	65
3-4-2 ステップ形状の面方位依存性	66

3-4-3	ファセット面の安定性	67
3-4-4	気相成長法との比較	68
3-4-5	多角形ステップのステップ前進速度	70
3-5	本章のまとめ	71
	第三章の参考文献	74
第四章	溶質移動と結晶成長速度	76
4-1	本章の目的	76
4-2	溶質移動過程と界面成長カイネティクスとの関係	76
4-3	溶質移動過程と成長速度	79
4-4	界面成長カイネティクス過程の成長速度への影響	86
4-5	本章のまとめ	89
	第四章の参考文献	90
第五章	超伝導特性	91
5-1	本章の目的	91
5-2	試料の調製と実験方法	91
5-3	実験結果	93
5-3-1	電気抵抗率	93
5-3-2	磁化測定	93
5-4	考察	97
5-4-1	臨界電流密度と結晶性	97
5-4-2	結晶の異方性	102
5-5	本章のまとめ	102
	第五章の参考文献	104
第六章	結論	106
6-1	本研究の要約	106
6-2	今後の展望	108
	第六章の参考文献	109
謝辞		110

1-1 本研究の背景

酸化物高温超伝導体 [1]、特にYBa₂Cu₃O_{6+x} の発見 [2] 以来、液体窒素温度以上の高温での超伝導現象を利用する超伝導電子デバイスを最終的な目的とした、バルク体や薄膜の電子物性の測定、微細構造の作製技術の開発など、種々な研究が盛んに行われている。これらの研究の背景には、近年の情報化社会の高度化に伴うコンピュータシステムの巨大化を背景とした高速度低消費電力の論理回路や、信頼性の高い大電力用の固体素子の開発などの要求がある。これらの研究を遂行するためには単結晶が不可欠であるが、良質の大型単結晶の作製が困難である事 [3] が、研究の進展を遅らせている要因として指摘されている。また、薄膜単結晶の作製も試みられているが、ホモエピタクシー用の基板となる酸化物高温超伝導体のバルク単結晶がないことにより、ヘテロエピタクシー成長が余儀なくされており、このことが良質薄膜単結晶の作製を困難としている。したがって、良質大型単結晶の作製法を確立することは、物性研究と超伝導電子デバイスを目指す研究の第一歩である。

YBa₂Cu₃O_{6+x} 「以下 Y123 と記す」 のバルク単結晶を作製するために、いくつかの典型的な単結晶作製法が試みられている。おもなものを挙げると、

溶液静置徐冷法 (フラックス法)

移動溶媒浮遊溶融帯域法 (TSFZ法)

溶液引き上げ法

などがある。また、典型的な単結晶作製法ではないが、比較的大きな結晶が得られる方法として、溶融凝固法が試みられている。

本研究以前には、Y123単結晶の作製法として成功していたのは、溶液静置徐冷法のみであった。一方、工業的に利用でき大きな結晶を育成する方法としては、溶液引き上げ法が適している。ところが、従来試みられた溶液引き上げ法では、平衡状態図的には当然晶出すべきY123結晶相が晶出せずに、非平衡相のBaCuO₂相が晶出するという基本的な問題が存在していた。本研究の第一の目的は、溶液引き上げ法におけるこの問題を克服し、工業的に有利なY123単結晶の育成を達成することであった。本研究の背景をさらに明確にするために、従来の結晶作製法の原理と特徴を以下に説明する。

溶液静置徐冷法、あるいは、フラックス法と呼ばれる方法は、目的とする固相を適当な溶媒に溶解させた後、静かにゆっくりと冷却することにより、溶解度の温度変化を利用して結晶を晶出させる方法である。この方法の利点は、溶媒を用いる事による成長温度の低温下が可能となることである。さらに、分解溶融をする結晶では、分解温度よりも高温からの冷却では、包晶反応に伴う介在物の結晶中への取り込みが不可避であるのに対して、

溶媒を用いることにより、分解温度以下での介在物を含まない単結晶の育成が可能となる。Y123結晶のように分解溶解をする結晶の単結晶成長の場合、この方法は原理的に重要である。

Y123結晶に対する溶液静置徐冷法の適用では、溶媒としてBaO-CuOを用いた例が多い[4, 5, 6, 7, 8]。この溶媒はY123結晶を構成している元素より成っているので、自己フラックスと呼ばれている。溶媒として有効な組成は、YO_{1.5}-BaO-CuO系の擬三元系状態図により知ることができる。擬三元YO_{1.5}-BaO-CuO系状態図はいくつか報告されている[9, 10]が、ここでは多くの実験結果と矛盾しない結果を与えているLee et al. の熱力学計算による状態図を用いてY123結晶の静置徐冷法による成長を説明する。図1-1に示したのは、擬三元YO_{1.5}-BaO-CuO系状態図上における各晶出結晶相の初晶面の、組成に対する投影図である[10]。図中の123と記してある三日月形の液相組成領域において、高温から低温へ冷却することにより、Y123結晶が初晶として晶出する。

溶液静置徐冷法による結晶の晶出を論ずるためには、用いている溶媒組成と晶出結晶相を結ぶタイライン上の組成断面をとった擬二元系状態図が有用である。図1-2に溶媒組成として3BaCuO₂+2CuOを用いた時のY123結晶相とのタイライン上での、0.21atmの酸素分圧下における擬二元系状態図を示す[10]。この状態図によると、Y123結晶相は1002℃の包晶温度を有しており、それより高温でY₂BaCuO₅相「以下Y211相と記す」と液相とに分解する。したがって、溶媒を用いた成長法により、成長温度を包晶温度以下に低下させることが、Y123単結晶の育成にとって本質的に重要であることが理解できる。包晶温度1002℃以下から964℃までは、Y123結晶相を初晶として晶出する液相線が存在する。

溶液静置徐冷法による成長の原理は次のとおりである。Y123結晶相の晶出に対応する液相線の組成領域内のある組成を有した溶液を高温から冷却すると、液相線上の温度に到達した時点で、Y123相と液相とが平衡する状態となる。更に冷却すると、溶解度の温度変化に応じた液相線の勾配により液相中のY123結晶相の濃度が低下する。このとき全体組成は保持されるので、晶出するY123結晶相の量は液相線勾配に応じて増加する。したがって、徐冷によるY123結晶相の結晶成長が可能であり、液相線勾配が緩やかでY123結晶相の溶解度の温度変化が大ききほど、冷却に伴う結晶の成長量は大きい。

上記のように、溶液静置徐冷法での結晶成長量を評価する際には、溶媒に対するY123結晶相の溶解度の温度依存性が重要である。図1-3は、Krauns et al. により求められた溶解度曲線である[11]。この図は、擬三元YO_{1.5}-BaO-CuO系状態図上の3BaCuO₂・2CuOとY123結晶組成を結ぶ線上でのYO_{1.5}のモル溶解度を示したものである。この溶解度曲線を、3BaCuO₂・2CuO組成に対するY123結晶相のモル溶解度に書き直したものを図1-4に示す。この図は、溶媒の単位量としてとして1/8(3BaCuO₂・2CuO)をとり、溶質の単位量として1/6(YBa₂Cu₃O_{6.5})をとったときの溶解度曲線である。

単位量を図1-4のようにとることにより、組成比と原子数比が等しくなる。また、体積

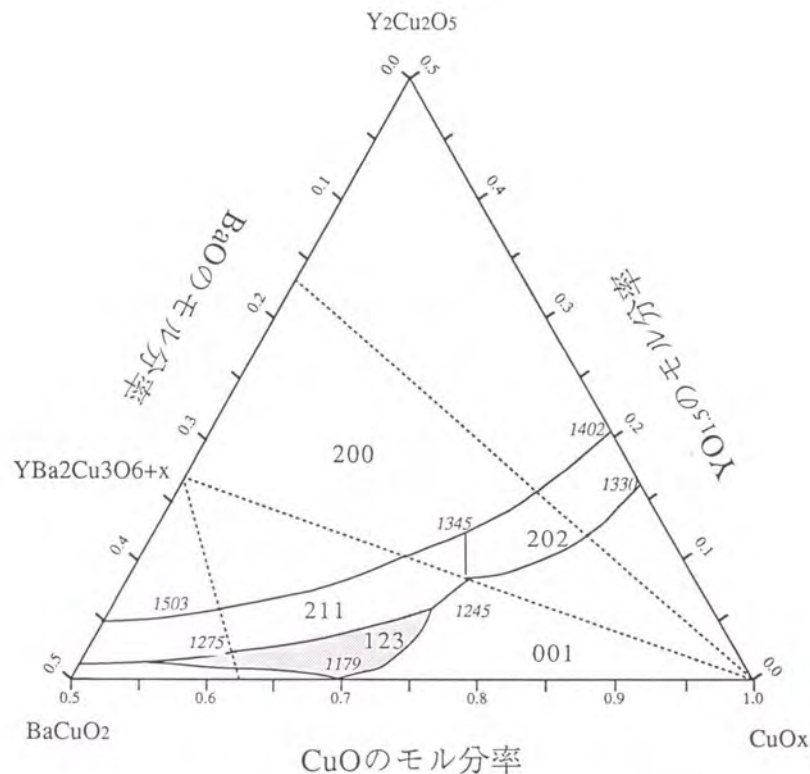


図1-1 YO_{1.5}-BaO-CuO擬三元系状態図上における各晶出結晶相の初晶面の組成に対する投影図。陰をつけた組成領域でY123結晶相が初晶で晶出する。3桁の数字は晶出結晶相を示す。123=YBa₂Cu₃O_{6.5}, 001=CuO, 211=Y₂BaCuO₅, 200=Y₂CuO₃, 202=Y₂Cu₂O₅。

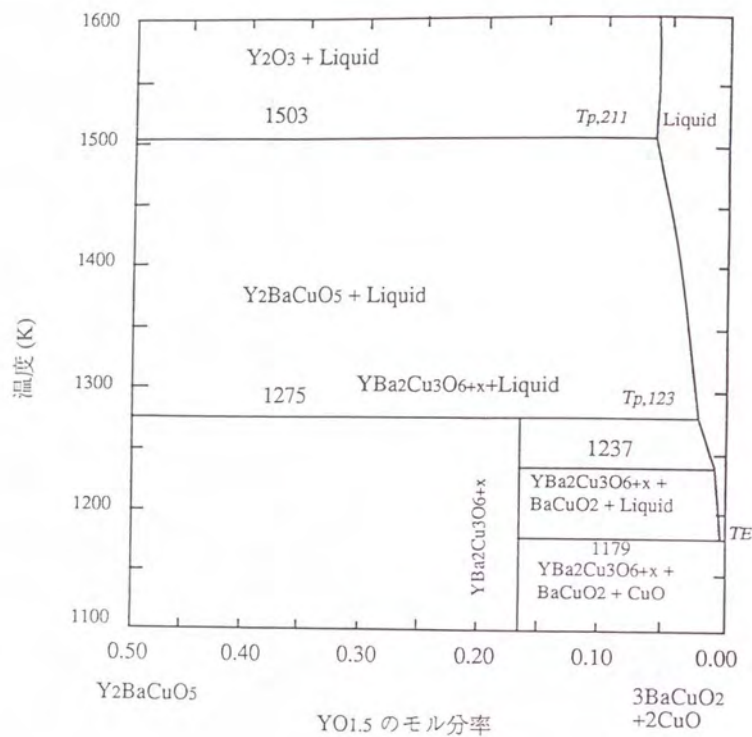


図1-2 3BaCuO₂+2CuO組成とY123結晶相とを結ぶ組成線上の0.21atmの酸素分圧における擬二元系状態図。

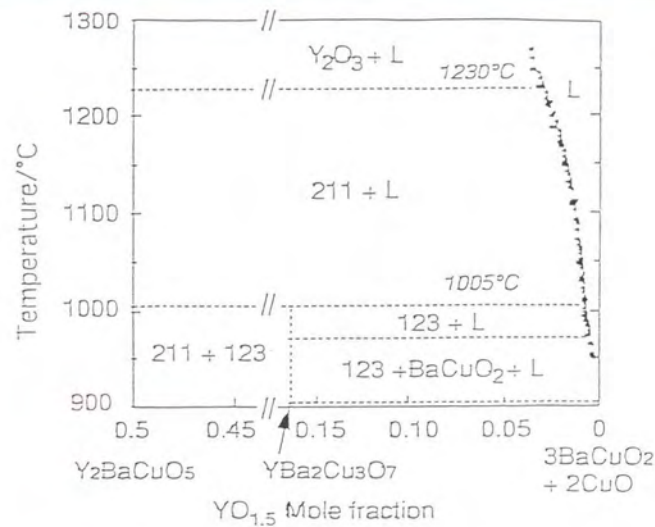


図1-3 3BaCuO₂+2CuO組成とY123結晶相とを結ぶ組成線上の溶液中の全金属原子数に対するY原子のモル溶解度曲線。Lee et al. の状態図に重ねて示してある。

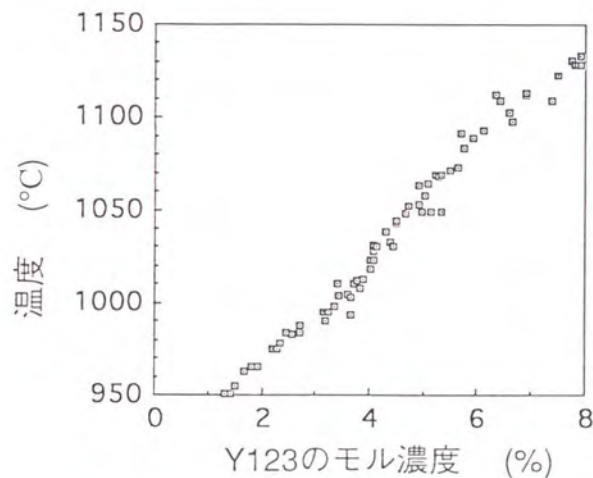


図1-4 3BaCuO₂ · 2CuO組成に対するY123結晶相のモル溶解度曲線。溶媒の単位量としてとして1/8(3BaCuO₂ · 2CuO)をとり、溶質の単位量として1/6(YBa₂Cu₃O_{6.5})をとっている。

率への変換が容易となる。なお、この溶媒のBaOとCuOの比は、37.5:62.5 (37.5BaO-62.5CuO)である。今、温度 T_1 の、Y123結晶相のモル濃度 X_1 mol%の飽和溶液が、温度 T_2 までの冷却によりその飽和濃度を X_2 mol%に減じたとすると、固相として晶出するY123結晶相を構成する全原子数 N_{123} と、液相を構成する全原子数 N_L との比は、良く知られたこの法則より次のように与えられる。

$$\frac{(100 - X_1)}{(X_1 - X_2)} = \frac{N_L}{N_{123}} \quad (1-1)$$

ここで、Y123結晶相は、金属成分に関して組成が一定、すなわち、固溶体を形成しないとの事実を用いた。粒子数 N と体積 V は、密度 ρ と単位量1molあたりの質量 Ω により

$$V = \frac{N \Omega}{N_A \rho}$$

の関係がある。ここで、 N_A は気体定数である。これより式(1-1)は次のように書ける。

$$\frac{(100 - X_1)}{(X_1 - X_2)} = \frac{V_L \rho_L / \Omega_L}{V_{123} \rho_{123} / \Omega_{123}} \quad (1-2)$$

ここで、 V_{123} 、 V_L は、Y123結晶相と液相の体積、 Ω_{123} と Ω_L はY123結晶相と液相の単位量1molあたりの質量、 ρ_{123} 、 ρ_L はY123結晶相と液相の密度である。Y123結晶相の密度は $\rho_{123}=6.2\text{g/cm}^3$ である。Y123結晶相と溶媒の単位量1molあたりの質量は、それぞれ、 $\Omega_{123}=109.7\text{g/mol}$ 、 107.2g/mol でありほぼ等しい。溶液の密度、および、単位量1molあたりの質量も、Y123結晶相や溶媒のそれとは大きく異ならないと考えられるので、

$$\frac{\rho_L / \Omega_L}{\rho_{123} / \Omega_{123}} = 1$$

とみなせる。したがって、

$$\frac{(100 - X_1)}{(X_1 - X_2)} = \frac{V_L}{V_{123}} \quad (1-3)$$

となる。液相線勾配 m を用いると、式(1-3)は次のように書き換えられる。

$$m \frac{(100 - X_1)}{(T_1 - T_2)} = \frac{V_L}{V_{123}} \quad (1-4)$$

式(1-3)、(1-4)は、晶出するY123結晶の体積が、溶解度の温度変化に依存することを示している。冷却の温度差に対して、対応する濃度差 $(X_1 - X_2)$ が大きい、すなわち、液相線勾配が緩やかで、Y123結晶相の液相に対する溶解度 X_1 が大きいことが、溶液の量に対

する晶出Y123相結晶の量が多く効率的である。

具体的な晶出量を溶解度曲線を用いて求める。図1-4より、Y123相と液相の2相が共存できる最も高い温度(1005℃)でのY123相の溶解度は、約3.6mol%であり、40℃冷却した965℃での溶解度は、約1.8mol%である。この40℃の冷却で、3.6mol%-1.8mol%=1.8mol%だけY123相が晶出する。この量は、溶液の量の50分の1以下である。このことは、溶液静置徐冷法による結晶成長法はY123結晶作製法として効果的でなく、限られた量の溶液から大きな結晶を育成させることが困難であることを示している。

また、典型的な結晶の形状は一般に小さく、一辺がせいぜい数mm程度の薄片状、又は、立方体状の結晶であり、デバイス化のための研究に供するためには、大きさも形状もともに不適当である。

BaO-CuO系以外の溶媒としては、KCl、PbOなどの使用例が報告されている[12.13.14]が、現在のところ、結晶の質、および、大きさの点で、自己フラックス静置徐冷法より劣っている。

移動溶媒浮遊溶融帯域法(Traveling Solvent Floating Zone法、TSFZ法)は、浮遊溶融帯域法(Floating Zone法)を改良した方法である。浮遊溶融帯域法は、上下方向に設置した棒状の試料の一部を、局所的に加熱して溶融帯域を作り、その溶融帯域を移動させることにより、単結晶を得る方法である。溶融帯域を挟んで、棒の一方が成長結晶、もう一方が原料棒となる。溶融帯域の移動により溶融した原料棒の分だけ結晶が成長する。この方法は、高融点材料にしばしば用いられているが、るつぼとの反応性が問題となる結晶の作製にも多く用いられる。溶液静置徐冷法で述べたように、分解溶融する物質では、溶媒を用いることが必要であり、溶融帯域を溶媒で構成するように改良した方法が移動溶媒浮遊溶融帯域法(TSFZ法)である。Y123結晶相は分解溶融すると同時に、るつぼとの反応性が非常に高い[3.15-21]ので、この方法を採用する利点は大きい。

また、結晶成長の量に応じて原料棒より原料が供給されるので、原理的に長尺な単結晶を得ることが可能である。

しかしながら、この方法によるY123相単結晶の作製の成功例は最近まで報告がなかった。その理由は、融液と原料棒との濡れが非常に良いことにより、融液が原料棒に吸い取られてしまうため、溶融帯域を維持できないからである。Oka et al. は、高密度の原料棒を用い、1%以下の低酸素分圧とすることで移動溶媒浮遊溶融帯域法に成功した[22]。しかしながら、介在物としてのY211相を全く含まない単相のY123結晶相は得られておらず、結晶性の改善が課題である。

溶液引き上げ法は、溶液の液面に接触させた種結晶から、選択的に結晶成長を開始させ、上方に引き上げながら連続的に結晶を育成させる方法である。一般に溶液引き上げ法は、溶液を冷却しながら結晶を上方に引き上げて行く方法と、温度勾配下に保持された溶液から温度を時間変化させずに結晶を引き上げて行く方法とに分けられる。前者の方法は、溶

液静置徐冷法において、溶液表面に設置した核から結晶成長を出發させたものである。この方法によるY123結晶の成長例は数例報告されている [23,24] が、溶液静置徐冷法と同じく大きな結晶は得られていない。

後者の方法は温度差溶液引き上げ法とも呼ばれている。この方法では、るつぼの底に置かれた原料から、成長する結晶まで溶質が輸送されることにより成長が持続する。溶質の輸送は、温度差により誘起された化学ポテンシャルの差を駆動力とする溶質の拡散と溶液の対流により行なわれる。原料供給過程を有した成長法であり、溶液静置徐冷法と移動溶媒浮遊溶融帯域法の利点を合わせ持つものである。この場合、原料の供給が持続する限り結晶成長が可能であり、また、るつぼの大きさを大きくすることにより、結晶径の大型化を図ることも可能となる。したがって、大型単結晶を得るためには、後者の温度差溶液引き上げ法が最善の方法と考えられる。

しかしながら、Y123単結晶に育成に関する温度差溶液引き上げ法の報告 [25] は本研究によるものだけが報告されている。研究報告が少ない理由は、温度勾配下での成長であることの系の不安定化 [23]、および、溶液とるつぼとの反応による系の経時変化 [15] のため、結晶成長が困難であることによる。

図1-2によれば、1003℃から964℃の温度範囲では、初晶として晶出する結晶相は、Y123結晶相のみである。しかしながら、しばしばこの領域では平衡結晶相でないBaCuO₂結晶相が成長する [23]。BaCuO₂結晶相は、Y123結晶相作製における溶液を急冷した際にも出現する結晶相である。

BaCuO₂結晶相は、BaOとCuOが1対1で結合した組成を持ち、イットリウム成分を含まない。一方、Y123結晶相作製時における溶液のイットリウム濃度は、図1-3より、全金属成分の0.6at%程度である。Y123結晶相中のイットリウム濃度は金属成分に対して16.7at%であるので、平衡結晶相であるY123結晶相が溶液から結晶化するためには、イットリウム原子の溶液内から結晶化位置までの拡散が重要である。結晶化に際して抜熱速度がイットリウム原子の拡散速度よりも速い場合には、非平衡結晶としてのBaCuO₂結晶相が晶出すると考えられる。したがって、Y123結晶相の初晶領域において非平衡相のBaCuO₂結晶相が晶出することは、温度勾配下であることによる系の熱条件と結晶成長条件との不整合が原因であること示唆している。

溶液とるつぼの反応は静置徐冷法においても問題となるが、溶液引き上げ法では、温度場と溶質拡散場を平均化するために育成結晶を回転させることにより生じる液体の流れがこの反応を促進させるので、るつぼの選択がさらに重要な問題となる。BaO-CuO系の溶媒では溶液がるつぼを浸透したり、表面張力によりるつぼの壁を伝って溶液が外に流れ出るという現象、あるいは、るつぼを構成している元素の溶液中への溶解や、反応生成物の形成 [3,15-20] 等が報告されている。

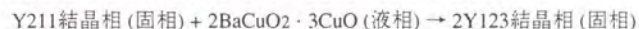
溶液の流れだけは、長時間の結晶成長を困難にする。また、るつぼ構成元素の溶解によ

る溶液組成の変化は、系の平衡状態を変化させ、定常成長を困難とする。仮に定常成長が実現したとしても、Y123結晶のCuサイトへの元素置換に対して超伝導転移温度が敏感に影響を受けること [26] より、結晶格子中に取り込まれたるつぼ構成元素が、結晶性や超伝導性などの物理特性を変化させる事が予想される。

溶融凝固法 [27-31] は、全体組成がY123結晶相と同じか、あるいは、それよりもY211結晶相が多い組成の試料を、包晶温度以上の高温から、包晶温度以下の低温にかけて徐冷することにより、包晶反応を利用して結晶成長を行う方法である。高温状態では固相としてY211結晶相が存在しているので、しばしば、部分溶融凝固法と呼ばれる。

固相と液相とが関与する化学反応である包晶反応では、一般に、高温安定相の固相を取り囲むように低温安定相の固相が生成するので、反応速度は固相内の物質拡散速度に律速され非常に遅い。通常は包晶反応速度が冷却速度、および、それに対応する凝固速度よりも遅いため、図1-5に模式的に示すような、固相と未反応の液相が凝固した組織を形成する。また、多くの場合多結晶体を形成する。

Y123結晶相の溶融凝固法において関与する包晶反応は、



である。大気中では、包晶温度は、1000℃から1020℃の間の温度が報告 [4, 9, 32-38] されている。溶融凝固法でのY123結晶相の特徴は、一つのY123結晶粒の大きさが大きく、かつ、配向性の結晶が得られるという点である。種結晶を使用した、あるいは、温度勾配下での溶融凝固法 [39-45] により、Y123相結晶が cm のオーダーで粒成長した例が報告されている。

Y123相系の包晶反応においては、一般の金属系の包晶反応で見られるような、固相内拡散を介した反応ではなく、液相内拡散 [46]、あるいは、界面での包晶反応とオストワルド成長機構 [6, 7, 8] により、反応が進行していると考えられている。このため、Y123結晶粒が粗大化すると理解される。このような機構による成長においても、高温状態においてY211結晶相が均一に分散している状態から成長を始めると、液相内拡散過程だけで反応を完了させることは困難である。したがって、最終凝固組織にY211結晶相を内包していないY123単結晶を、溶融凝固法により得たとの報告は今のところない。

以上、今までのY123結晶相に応用された単結晶作製法を述べた。Y123結晶の大きな単結晶を育成する有効な作製法が確立されていないことが、本研究の背景である。

1-2 本研究の目的

本研究の目的は、超伝導電子デバイスの開発に供することの可能な大型単結晶の作製法を確立することである。そのための作製法として、工業的に有利な温度差溶液引き上げ法の確立を目指す。作製法の確立においては、溶液引き上げ法の遂行にとって問題となっ

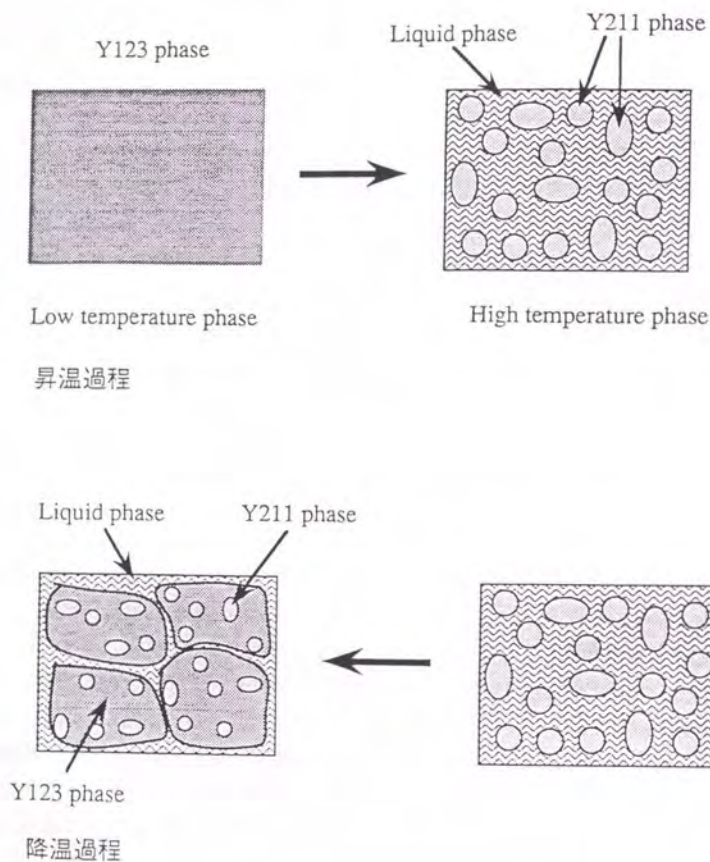


図1-5 包晶反応により生じる組織の模式図。一様なY123結晶相を昇温すると、Y211結晶相が液相に分散した組織を有する。この状態から降温すると、Y211結晶相と液相を取り込んだ組織として凝固する。

ているつばの選択と、系の安定性の追求を重点的に研究し、Y123単結晶の連続成長の達成を第一の目的とする。

さらに、本論文で述べる結晶成長法の理解を深め、将来の成長条件の最適化を図るための礎とするために、結晶表面観察、成長速度の評価を通じて、結晶成長条件の再考を行う。

また、育成した結晶が超伝導電子デバイスのため研究に有用かどうか、および、結晶性が良いかどうかを電気伝導度、および、直流帯磁率の測定を通じて評価する。

1-3 本論文の構成

上述の研究目的に基づいて、本章「序論」以下の本論文は、次のように構成される。

第一章「序論」では、本研究の背景と目的を述べた。

第二章「連続単結晶引き上げ法」では、本結晶成長法に不可欠なるつばの材質についての研究結果を報告した後、本研究により確立された溶液からのY123単結晶の連続引き上げ法の詳細について述べる。本結晶作製法により成長したY123結晶を示し、主として組織の観点からの評価を行う。さらに、本結晶成長法における最適溶媒組成と連続成長の原理を平衡状態図上で考察する。

第三章「結晶の表面形態」では、成長した結晶の表面形態の観察を通じて、成長様式を考察する。この中には、結晶の外形、成長ステップの形状、および、異方性の原因の検討を含む。この結果、ラセン成長様式が存在が示され、二次元核成長様式が存在を否定しないものの付着成長様式による成長は生じていないことが明らかとなる。このことより、結晶表面は沿面成長を行うファセット面であることが示される。さらに、この成長様式が結晶育成法に与える影響を考察する。

第四章「溶質移動と結晶成長速度」では、成長結晶界面近傍における流体と溶質の拡散を考察することにより、結晶成長速度を溶質移動速度より評価する。ファセット面の成長速度は、ラセン成長の出発点となる転位の数や二次元核生成の有無により変わり得るが、本結晶成長法の典型的な結晶成長速度を説明するためには、溶液内の溶質の移動抵抗と同時に、界面における抵抗の寄与を考慮する必要性が指摘される。さらにこのことより、結晶成長条件の一つである結晶回転数を上げても、成長速度の向上はあまり期待できないことが示される。

第五章「超伝導特性」では、本方法で成長した結晶の超伝導特性として、電気伝導度の温度変化と磁場・磁化曲線を示し、結晶の特性を検討する。その結果より、超伝導電子デバイス研究用としてのY123単結晶を評価し、また、結晶性に関する情報を得る。

第六章「結論」では、本研究の要約と今後の展望を述べ、結論とする。

第一章 参考文献

1. J. B. Bednorz and K. A. Muller : Z. Phys. B-Condensed Matter 64 (1086) 189-193
2. 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) 908-910
3. H. J. Scheel : Physica C 153-155 (1988) 44-49
4. K. Dembinski M. Gervais, P. Odier and J. P. Coutures: *J. Less-Com. Metals* 164 (1990) 177-186
5. D. L. Kaiser, F. Holtzberg, M. F. Chisholm and T. K. Worthington : J. Cryst. Growth 85 (1987) 539-598
6. Hidehito Aoki, Humihiko Takei and Yasuhiro Iye : Physica C 190 (1991) 64-66
7. Humihiko Takei, Hidehiro Asaoka, Yasuhiro Iye and Hiroyuki Takeya : Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1102-L1105
8. Hidehito Asaoka, Humihiko Takei, Yasuhiro Iye, Masafumi Tamura, Minoru Kinoshita and Hiroyuki Takeya : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1091-1096
9. Terry Aselage and Keith Keefer: J. Mater. Res. 3 (1988) 1279
10. Byeong-Joo Lee and Dong Nyung Lee: J. Am. Ceram. Soc.: 74 (1991) 78-84
11. Ch. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada and Y. Shiohara : to be published in Z. Physik B Condensed Matter
12. K. Watanabe : J. Cryst. Growth 100 (1990) 293-296
13. T. Hibiya, S. Imoto, T. Satoh, Y. Nakabayashi and M. Sakonjyu : J. Cryst. Growth 102 (1990) 862-868
14. F. Gencer and J. S. Abell : J. Cryst. Growth 112 (1991) 337-342
15. Ch. Krauns, M. Tagami, Y. Yamada, M. Nakamura and Y. Shiohara : J. Mat. Res. 9 (1994) 1513-1518
16. K. Oka and T. Ito : Physica C227 (1994) 77-84
17. C. T. Lin, E. Schonher, H. Bender, W. Y. Liang and J. S. Abell : J. Cryst. Growth 128 (1993) 747-750
18. A. A. Zhokhov and G. A. Emel'chenko : J. Cryst. Growth 129 (1993) 786-788
19. Y. Yamada and Y. Shiohara : Physica C 217 (1993) 182-188
20. Yasuji Yamada, M. Nakagawa, K. Ishige and Y. Shiohara : Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity (ISS '91), October 14-17, 1991, Tokyo, p305-307
21. Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth and R. Flukiger : J. Cryst. Growth 96 (1989) 1010
22. F. Licci, C. Frigeri and H. J. Sheel : J. Cryst. Growth 112 (1991) 606
23. S. N. Barilo, A. P. Ges, S. A. Guretskii, D. I. Zhigunov, A. V. Zubets, A. A. Ignatenko, A. N. Igumentsev, I. D. Lomako, A. M. Luginets, V. N. Yakimovich, L. A. Kurochkin, L. V. Markova and O. I. Krot : J. Cryst. Growth 119 (1992) 403-406
24. Suja Elizabeth, G. Dhanaraj, S. V. Bhat and H. L. Bhat : J. Cryst. Growth 119 (1992) 531-535
25. Ruixing Liang, P. Dosanjh, D. A. Bonn, D. J. Baar, J. F. Carolan and W. N. Hardy : Physica C 195 (1992) 51-58
26. J. T. Markert, B. D. Dunlap and M. B. Maple : MRS Bulletin January (1989) 37-44
27. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. V. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott and R. A. Fastnacht : Phys. Rev. B 37 (1989) 7859
28. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. V. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith : Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2074
29. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun : Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2353
30. M. Murakami, M. Morita and N. Koyama : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1125
31. M. Murakami : Mod. Phys. Lett. 4 (1990) 163
32. Kunihiko Oka, Kenji Nakane, Masahiro Ito, Masatoshi Saito and Hiromi Unoki: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1065-L1067
33. Masaki Maeda, Mikio Kadoi and Takuro Ikeda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1417-1420
34. K. W. Lay and G. M. Reimlund : J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 1208-1213
35. P. K. Gallagher : Adv. Ceram. Mater. 2 (1987) 632-639
36. R. S. Roth, C. J. Rawn, F. Beech, J. D. Whitler and J.-O. Anderson : *Ceramic Superconductors II*, pp.13-26 Edited by M. f. Yan, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988
37. F. Greuter, P. Kluge-Wewss, H. Zimmermann and C. Schuler : Physica C. 153-155 (1988) 377-378
38. F. Licci, P. Tissot and H. J. Scheel : J. Less-Common Met. 150 (1989) 201-206
39. P.M. McGuinn, W. Chen, N. Zhu, M. Langan and U. Balanchandran : Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1455
40. V. Selvamanickam, C. Partsiavelos, A. V. McGuire and k. Salama : Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 3313
41. T. Izumi and Y. Shiohara : J. Matter. Res. 7 (1992) 16
42. S. Pnol, V. Gomis, B. Martinez, A Lavarta, J. Fontcuberta and X. Obradors : J. Alloys Compounds 195 (1993) 11
43. S. Elschner, W. Becker and M. Brand : Physica C 202 (1992) 401

44. H. Wang, H. Herman, H. J. Wiesman, Y. Zhu, Y. Xu, R. L. Sabatini and M. Suenaga : J. Appl. Phys. 57 (1990) 2495
45. N. Okzan, B. A. Glowacki, E. A. Robinson. and P. A. Freeman : J. Matter. Res. 6 (1991) 1829
46. T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, J. Mat. Res. 7, 1621-1628 (1992)

2-1 本章の目的

第一章「序章」で述べたように、Y123相の大型単結晶の作製には、原料供給過程を有した温度差溶液引き上げ法が適している。結晶成長のための核を用いた溶液からのY123結晶の作製例は、いくつか報告がある[1, 2]が、温度差溶液引き上げ法の報告は本論文の研究のみが報告されている[3]。この方法の実行には、最適なるつぼの選択と、系の安定化が必要であるが、この両者とも未解決であった。

溶液引き上げ法では、基本的なつぼを用いて溶液を保持する。このことは、BaO-CuO系の溶媒を用いたY123単結晶の育成において重要な意味を持っている。なぜなら、つぼに起因する、溶液の流れだし、不純物の混入、溶液組成の変化などの問題が生じる [4-10] からである。本章では、まず、種々のつぼを用いて溶液を保持し、最適つぼの決定を目的とする。

Y123単結晶の連続成長に必要な系の安定性とは、初晶としてのY123結晶相の晶出と、Y123結晶相の核発生の制御性を意味している。そこで、これらに有効な炉構造を構築すると同時に、溶液の状態自体がより安定化するような、今までには報告されていない新しい溶質と溶媒の組合せを試み、育成された結晶の概観を報告する。

本章の目的は、以上の結果として、Y123単結晶を連続的に育成する、新しい溶液引き上げ法を確立し、この溶液引き上げ法の原理と特徴を考察することである。

2-2 りつぼ材の選定

2-2-1 はじめに

結晶育成用のりつぼとして要求される性質は、

1. 溶液がりつぼから流れ出さない
2. りつぼ構成元素が溶液中に溶け出さない
3. 溶液とりつぼ材との反応生成物を形成しない

の3点である。しかしながら、BaO-CuO系の融液は反応性が高く、濡れ性が大きい[11] ために、上記2点を完全に満足するりつぼの報告はない。そこで、現時点で入手可能な材質のりつぼのなかで、相対的に良いりつぼを選択する必要がある。Y123単結晶成長用のりつぼの良否を判定するために、結晶育成条件に近い状態で溶液を保持した時、次の2つの条件

3. Y123結晶相が生成する

4. 溶液の性質、特に、見掛けの粘性が変化しないを満たすかどうかを調べた。

2-2-2 実験方法

実験には、次の7種のるつぽを用いた。それぞれ、高純度イットリアるつぽ(純度99.9%)、緻密質イットリるつぽA(純度99.5%+0.5w%TiO₂)、マグネシアるつぽ(純度99.9%)、アルミナるつぽ(純度99.5%)、白金るつぽ、イットリア安定化ジルコニアるつぽ(組成はZrO₂+8%Y₂O₃)、カルシア安定化ジルコニアるつぽ(組成はZrO₂+8%CaO)、カルシアるつぽ(純度99.9%)であった。

純度99.9%のY₂O₃、BaCO₃、CuOを、金属成分の組成がY:Ba:Cu=5:30:65、あるいは、8:26:66となるように混合し、880℃で24時間の仮焼を2回繰り返して作製したものを出発原料として用いた。この原料をるつぽに充填し、電気炉で980~1000℃に加熱して溶液を得た。

この状態で溶液を保持し、見掛けの粘性の経時変化を調べた。粘性を計測することは溶液の高い反応性や高温であることにより容易ではないので、ここでは定性的な変化のみを調べた。すなわち、アルミナ製の棒を用いて溶液を定期的に攪拌し、その時の抵抗力の変化をもって経時変化を判断した。

溶液からの晶出相は、るつぽを徐冷したときの初期凝固部分を粉末X線回折により調べた。さらに、成長したY123結晶を取り出し、内部組織をSEMにより調べた。

2-2-3 実験結果と考察

それぞれのるつぽに対する実験結果と考察をるつぽごとに記述する。

高純度イットリアるつぽを用いた場合には、熔融初期は溶液を完全に保持できた。しかしながら、溶液は徐々にるつぽ材を透過し、保持時間が長くなると溶液は外部に流出した。焼結体の粒界を伝って流れだしたものと考えられる。溶液の粘性の変化は認められず、初期凝固相はY123結晶相であった。

緻密質イットリアるつぽを用いた場合には、高純度イットリアるつぽ(99.9%)を用いた場合よりもるつぽ材を通した溶液の透過が少なかった。この材質に含まれているチタニアが焼結助材として働き、高純度イットリア(99.9%)単体のものより緻密であるためと考えられる。溶液の粘性の変化は認められず、初期凝固相はY123結晶相であった。

マグネシアるつぽを用いた場合には、溶液はるつぽ材に徐々に浸透して、外部に流出したが、その量は高純度イットリアるつぽを用いた場合より少なかった。溶液の粘性の変化は認められず、初期凝固相はY123結晶相であった。しかしながら、Y123結晶の内部には、

しばしば、規則正しく並んだ0.5μm程度の直径の棒状の介在物が認められた。この介在物は、EDS分析の結果、マグネシウムの強度が強く、マグネシアであると考えられた。

イットリア安定化ジルコニアるつぽを用いた場合には、溶液のるつぽ材へに浸透は生じなかった。ごく少量の溶液がるつぽの表面を濡れにより伝わり上部から外に流れだした。しかしながら、見掛けの粘性が時間の経過とともに急激に増加した。また、徐冷による初期凝固相はBaZrO₃であった。これらのことより、溶液中のバリウムとるつぽ材のジルコニウムが反応して固相のBaZrO₃が生成し、時間の経過と共に溶液中に浮遊し懸濁したことにより、見掛けの粘性が増加したことが判明した。

白金るつぽを用いた場合には、溶液のるつぽ材への浸透は生じず、溶液の粘性の変化は認められなかった。しかしながら、初期凝固相は粉末X線パターンよりPtBaO_{2.88}と同定された。

アルミナるつぽを用いた場合には、溶液のるつぽ材への浸透は生じなかった。ごく少量の溶液がるつぽの表面を濡れにより伝わり上部から外に流れだした。また、初期凝固相はY123結晶相であった。粘性は時間の経過とともにわずかに減少していると判断された。アルミニウムの溶液への溶解により、溶液の状態が変化している可能性が考えられる。加えて、Y123結晶中にアルミニウム元素が取り込まれると、超伝導転移温度が低下することは良く知られており[12, 13]、引き上げ法に用いるるつぽとしては、ごく短時間の成長に用いる場合以外は不相当であると思われる。

カルシア安定化ジルコニアるつぽ、および、カルシアるつぽを用いた場合には、るつぽ内の溶液が短時間ですべてるつぽを浸透して流れだしてしまいうつぽとして使用できなかった。

表2-1 るつぽ評価試験の結果

試験項目 るつぽ材質	耐久性	初期凝固相	見掛けの粘性の 時間変化
イットリア (99.5%+1%TiO ₂)	良	Y123	変化なし
イットリア(99.9%)	しみだし	Y123	変化なし
マグネシア(99.9%)	しみだし	Y123	減少
アルミナ(99.5%)	良	Y123	減少
白金	良	PtBaO _{2.88}	増加
イットリア安定化 ジルコニア(8%Y ₂ O ₃)	良	BaZrO ₃	増加
カルシア安定化 ジルコニア(8%Y ₂ O ₃)	不良	—	—
カルシア(99.9%)	不良	—	—

以上の結果を、溶液に対するるつばの耐久性、溶液の見掛けの粘性の時間変化、および、徐冷による初期凝固相として要約表2-1に示す。

一般に、溶液引き上げ法による多成分系の酸化物結晶の成長速度は遅く、0.1~1mm/hである[14]。したがって、大型単結晶を育成する場合には、長時間安定に溶液を保持できるるつばが好ましい。それと同時に、物性を変化させるような不純物元素が結晶に取り込まれないために、るつば構成元素が溶液中へ溶け込まないことが望ましい。Y123結晶相が初期凝固相として現われることを前提とすると、溶液の量の安定性を重視すれば、アルミなるつば、マグネシアるつばが比較的適当なるつばと判断される。一方、溶液の質の安定性を重視すれば、高純度イットリアるつば、緻密質イットリアるつば、マグネシアるつばが適していると考えられる。結晶の汚染の可能性が低く、比較的長時間溶液の量が維持できることを総合的に判断すると、緻密質イットリアるつばが現在入手可能なるつばとして最適であると考えられる。

2-2-4 結論

Y123単結晶を溶液引き上げ法で作製するために使用するるつばの検討を行なった。るつばは、それぞれ、高純度イットリアるつば(純度99.9%)、緻密質イットリアるつばA(純度99.5%+0.5w%TiO₂)、マグネシアるつば(純度99.9%)、アルミなるつば(純度99.5%)、白金るつば、イットリア安定化ジルコニアるつば(組成ZrO₂+8%Y₂O₃)、カルシア安定化ジルコニアるつば(組成ZrO₂+8%CaO)、カルシアるつば(純度99.9%)の7種類を用いた。溶液の長時間の保持に対して状態が変化しにくいという観点から、溶液に対するるつばの耐久性、溶液の見掛けの粘性の時間変化、および、徐冷による初期凝固相について調べた。使用可能なるつばの候補として、アルミなるつば、マグネシアるつば、高純度イットリアるつば、緻密質イットリアるつばが挙げられた。アルミなるつば、マグネシアるつばは、溶液の量の安定性に比較的優れていた。一方、高純度イットリアるつば、緻密質イットリアるつば、マグネシアるつばは、溶液の質の安定性に比較的優れていた。緻密質イットリアるつばは、総合的に判断して、溶液引き上げ法用のるつばとしては、現在入手可能なるつばとして最適であると考えられる。

2-3 結晶成長方法

2-3-1 結晶成長装置

結晶成長に用いた引き上げ装置の構成図を図2-1に示す。通常のチョコラルスキー法や溶液引き上げ法で用いられるものと同等の装置である。ただし、結晶に加わる垂直方向の

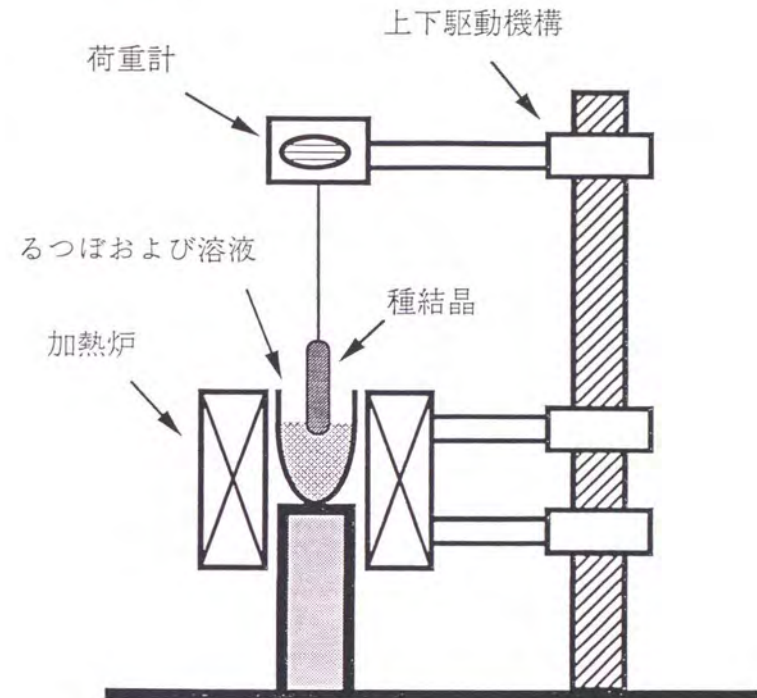


図2-1 引き上げ装置の構成図。

力を検出するための荷重計を通して試料を保持する構造とした。このことにより、結晶の重量変化を記録できた。さらに、荷重計の出力の変化により、結晶と液面との接触の有無や、溶液表面での浮遊結晶の発生に関する情報を得ることができた。

炉の加熱方式に関しては、抵抗加熱方式、および、高周波加熱方式の両者を行った。両者の加熱方法とも、炉を適切に構築することにより、結晶成長が可能であることが判明した。Y123単結晶の連続成長に成功した炉の構造を図2-2、図2-3に示す。結晶引き上げ軸の中心に沿った方向での温度分布を図2-4に示す。温度測定は、アルミナ製の熱電対保護管内の熱電対を上下させることにより測定した。さらに、放射率を結晶のそれと近づけるために、保護管をいったん溶液に浸し、表面を黒くしたものを使用した。

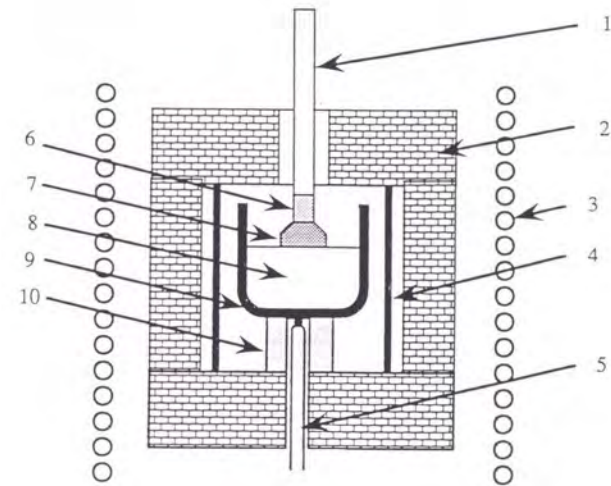
結晶引き上げを遂行する際の加熱炉は、成長にかかわる熱的条件を支配するため、非常に重要である。加熱方式に関しても、電気抵抗加熱と、高周波誘導加熱では、一般に温度分布が大きく異なるし、熱の流れは炉内の断熱材の配置に大きく依存する。外部から結晶成長速度を効果的に制御する唯一の手段が、熱の流れの制御であるので、加熱方法、および、断熱材の構造が、結晶育成に成功するかどうかの重要な因子である。

図2-2、図2-3に示した炉の構造のなかで、結晶成長に最も敏感に影響した部分は、るつぼ直上の断熱材の存在と形状であった。この部分の断熱材を設置しない場合では、次のようないくつかの状況が発生してY123結晶の連続成長が達成できなかった。一つは、溶液表面が完全に凝固してしまい、成長が不可能となった。凝固しない程度に温度を上げて溶液表面を液相に維持した場合、包晶温度よりも高い温度である1020°Cにおいても、Y211結晶相とY123結晶相が混在して晶出した。また、しばしば、平衡結晶相ではないBaCuO₂結晶が成長した。Y123結晶が成長する条件においても、断熱材の断熱が悪い場合には、溶液表面におけるY123結晶の浮遊量の増大が顕著であった。これらの状況は、溶液表面の温度勾配に顕著な差がない場合でも発生していたことより、放射による熱の流れに依存して生ずると考えられる。

平衡状態図からは説明できない結晶相の晶出が生じやすいことは、この溶液からは非平衡相が生成しやすいといえる。Y123単結晶の育成にとって、温度、温度変動、および、熱流束の管理が重要であると考えられ、炉内構造を最適化することにより、これらの条件を結晶成長可能な範囲に納めることができた。

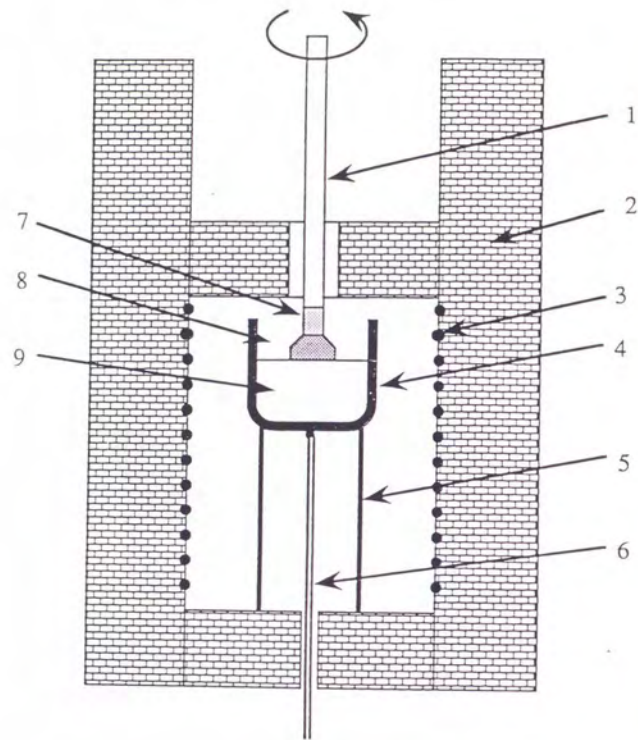
2-3-2 結晶成長手順と成長条件

温度差溶液引き上げ法では、溶質供給物質をるつぼの底に設置する必要がある。したがって、用意すべき原料として、溶質供給物質と溶媒の二種類が必要である。溶質供給物質として、Y211結晶相を用いた。また、37.5BaO-62.5CuO、あるいは、28.5BaO-71.5CuOの組成を有したBaO-CuO系酸化物をY123結晶相に対する溶媒物質として用いた。これらの



- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1. alumina pulling rod | 6. seed crystal |
| 2. fire brick | 7. grown crystal |
| 3. induction heater | 8. solution |
| 4. susceptor | 9. Yttria crucible |
| 5. thermocouple | 10. alumina pipe |

図2-2 高周波加熱方式の炉構造。



- | | |
|------------------------|------------------|
| 1. alumina pulling rod | 6. thermocouple |
| 2. fire brick | 7. seed crystal |
| 3. heater | 8. grown crystal |
| 4. Yttria crucible | 9. solution |
| 5. alumina pipe | |

図2-3 抵抗加熱方式の炉構造。

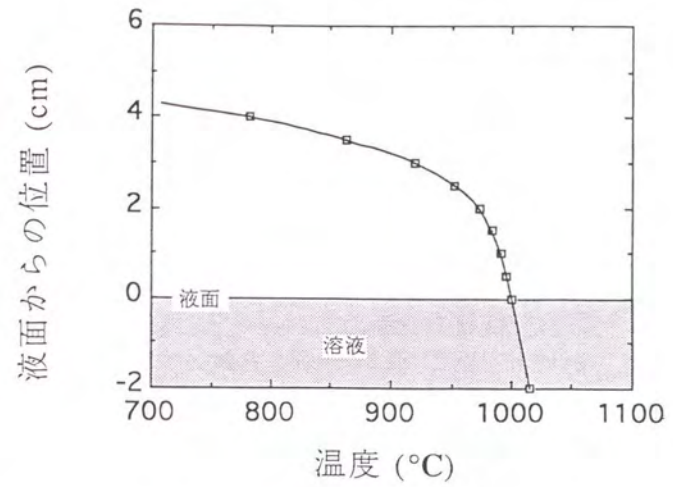


図2-4 結晶引き上げ軸の中心に沿った方向での液面付近の温度分布。

原料は、99.9%の純度のY₂O₃, BaO, CuOを、所定の組成比となるように秤量し、ボールミルにて混合した後、880℃、20時間、大気中にて、2回焼成して得た。

るつぼは、緻密質のイットリアるつぼを用いた。大きさは、内径50mm、深さ45mmであった。溶媒として37.5BaO-62.5CuO組成を用いた場合には、るつぼに38gのY₂11結晶相を充填し、その上に295gの溶媒を充填した。溶媒として28.5BaO-71.5CuO組成を用いた場合には、るつぼに38gのY₂11結晶相をまず充填し、その上に68gの37.5BaO-62.5CuOを充填し(この両者でY₂12結晶相の組成となる)、さらにその上に227gの溶媒としての28.5BaO-71.5CuOを充填した。このるつぼを加熱炉にて1000℃以上に加熱した。完全に溶媒が溶融した後では、溶液は二層に分離していた。上部の層は、完全な液体の溶液であった。下部の層は、Y₂11結晶相の沈殿層であった。結晶成長に際して、溶媒として37.5BaO-62.5CuO組成を用いた場合には、溶液表面の温度を1000℃、Y₂11結晶沈殿層の温度を1010℃~1015℃とした。また、28.5BaO-71.5CuO組成を用いた場合には、表面温度、および、沈殿層の温度を、それぞれ、980℃、および、990℃~995℃とした。

結晶成長を開始させる種結晶として、既に成長させたY₂12単結晶を使用した。種結晶として適当なY₂12単結晶がない場合には、Sm₂123相配向結晶、マグネシア単結晶、あるいは、表面処理を施したマグネシア単結晶 [15] を種結晶として用いた。それぞれの種結晶の作成方法と特徴は次の通りであった。

Sm₂123相配向結晶は、溶融凝固法により作製した。適正な量比となるように秤量したSm₂O₃, BaCO₃, CuOを混合し、仮焼したものをペレットに成形し、1100℃に加熱した後、1~2℃/hの割合で1000℃まで徐冷して、Sm₂123相溶融凝固体を作製した。この溶融凝固体は、数mm以上にも粒成長したSm₂123結晶粒より構成されていた。そこで、適当な方位を有した面をペレットから切り出すことにより種結晶を得た。

Sm₂123結晶相は包晶温度が1060℃であり[15, 16]、Y₂12結晶の成長温度より60℃程度高い温度まで安定である。Sm₂123結晶相の溶融凝固体を用いることにより、Y₂12結晶の成長温度において、種結晶としての強度を保つことができた。この種結晶の欠点は、溶液が濡れによって這い上がって、保持の治具と反応することである。このため、長時間の結晶成長に対しては不適當であった。

マグネシア単結晶を種結晶として使用した際には、[100]面の光学研磨面、あるいは、へき開面を溶液表面に接触させ、結晶成長を開始させた。単結晶マグネシアは溶液と濡れにくく[11]、溶液が種結晶を這い上がらないので、長時間の成長を行うことができた。

表面処理を施したマグネシア単結晶からの成長では、c-軸方向へのY₂12単結晶の成長が容易であった。マグネシア単結晶を使用していることにより溶液の這い上がりがなく、機械的強度も強いので、大きな結晶を安定に成長させることが可能となった。

育成中の結晶の回転速度は、典型的には、毎分120回転とした。また、結晶引き上げ速度は、0.1mm/h程度に設定した。Y₂12単結晶育成条件を表2-2にまとめる。また、結晶育

表2-2 Y₂12単結晶育成条件

るつぼ	イットリア
原料の全体組成 (mol%)	Y : Ba : Cu = 7 : 36 : 57 (37.5BaO-62.5CuO溶媒時) Y : Ba : Cu = 5 : 30 : 65 (28.5BaO-71.5CuO溶媒時)
雰囲気	大気
結晶成長温度 (溶液表面温度)	1000℃ (37.5BaO-62.5CuO溶媒時) 980℃ (28.5BaO-71.5CuO溶媒時)
結晶回転数	120rpm
引き上げ速度	0.1mm/h

成時のるつぼ内の状態を図2-5に示す。

2-4 実験結果

本方法によるY₂12単結晶の育成によって、連続100時間を越える成長が達成され、結晶の大きさも1cm³を越える結晶の作製が可能となった。引き上げ速度を0.2mm/h以上とした場合では、結晶成長速度が引き上げ速度に追いつかず、成長途中で結晶が溶液から離れ長時間の育成は困難であった。0.05mm/h以下の引き上げ速度の場合は、100時間を越える長時間の育成が可能であった。0.1mm/hの場合では、長時間の育成は可能であったが、成長途中で結晶が溶液から離れることもあった。このことより、結晶成長速度は、約0.1mm/hであると評価された。また、結晶回転速度が120rpmよりも低回転の場合には、溶液表面に浮遊している結晶が成長結晶に付着して多結晶体が得られることが多かった。

溶媒として37.5BaO-62.5CuO組成を用いた場合には、溶液表面の温度が1000±3℃で良好な結晶成長が維持できた。この温度よりも高温にすると、Y₂11結晶相が多結晶として成長した。溶媒として28.5BaO-71.5CuO組成を用いた場合には、溶液表面の温度が978±3℃で良好な結晶成長が維持できた。この温度よりも高温にすると、Y₂11結晶相が多結晶として成長した。両組成とも、最適温度範囲より低温にすると、溶液表面の浮遊結晶の発生が顕著となり、長時間の単結晶の育成が困難であった。

Y₂12結晶相を溶質供給物質として用いた場合は、最適成長温度範囲がY₂12結晶の初晶での晶出温度の上限近くの狭い範囲に限られていることと、溶液の上下に温度差をつけていることより、浮遊結晶の量が增大する、あるいは、Y₂12結晶相が分解するなどの状況となり、安定な成長を維持することが困難であった。

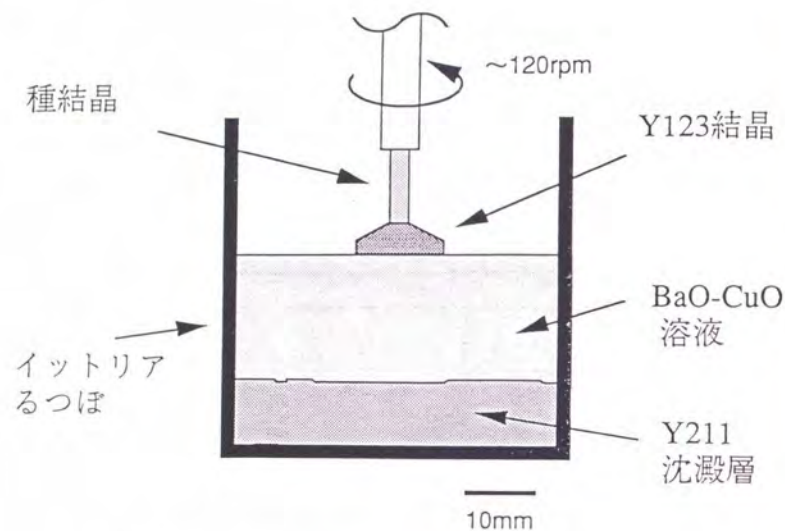


図2-5 結晶育成時のるつぼ内の状態。

作製された結晶の外観を図2-6、図2-7、図2-8、図2-9に示す。図2-6は、Sm123相配向結晶から成長させた結晶の外観である。図2-7は、光学研磨したマグネシア単結晶の(100)面から成長させた結晶の外観である。図2-8は、表面処理を施したマグネシア単結晶から成長させた結晶の外観である。図2-9は、Y123単結晶を種結晶としてa-軸方向に成長させた結晶の外観を示す。

種結晶としてSm123相配向結晶、Y123単結晶を用いた時には、成長したY123単結晶は、種結晶の方位を引き継いでいた。しかしながら、マグネシア単結晶の(100)面からの成長では、種結晶の方位とは無関係に複数個のY123結晶が成長した。このことより、液相成長では、気相成長法で見られるマグネシア単結晶上のY123結晶のエピタキシャル成長は行なわないことが判明した。

多くの結晶の外形には、{001}、{100}、{011}のファセット面が存在した。また、溶液の流れの作用により形成されたと考えられる波状の表面の凹凸、溶液の濡れにより生じたと考えられる円形の輪郭や模様などが現われた。この1例を図2-10に示す。

{001}ファセット面では、成長ステップが観察され、その形は正方形であった。また、{100}面での成長ステップは、楕円形をしたものが多く観察されたが、より多角形をした成長ステップも観察された。

Sm123相配向結晶の{001}方向を引き上げ軸に平行に設置して成長させた結晶のファセット面に、垂直にX線を入射させたときの背面ラウエ写真を図2-11、図2-12に示す。図2-11は、溶液表面に平行に発達したファセット面についての写真である。図2-12は、その面に垂直に発達したファセット面についてのものである。図2-11のラウエ写真は、4回対称性を示していることより、{001}面であることが分かる。また、図2-12のラウエ写真は、2回対称性を有しており、{100}面である。これらのラウエ写真は、種結晶の結晶方位と成長結晶の方位が等しいことを示しており、成長がエピタキシャルに生じたことが判明した。

これらのラウエ写真のスポットがハローやストリークを形成していないことより、成長結晶は多結晶でない。しかしながら、スポットが分裂していることより、結晶表面に双晶とクラックが生じていることが明らかとなった。

Sm123相配向結晶から成長した結晶の、種結晶と成長結晶の界面付近の縦断面の走査型反射電子顕微鏡(SEM)写真を図2-13に示す。写真の左側の白い部分が種結晶としてのSm123相配向結晶であり、右側が成長したY123結晶である。また、電子線微小領域分析(EPMA)によるSmとYの元素分布を図2-14に示す。図2-14では、結晶相の違いが元素分布の違いとしてよりはっきりと示されている。溶融凝固法によるSm123相配向結晶中には、空洞と同時にSm211結晶相の存在がコントラストの濃淡として確認された。それに対して、Y123成長結晶中では、種結晶との界面付近に確認されたわずかな溶液相の取り込みを除いては均一な組織を有しており、Y211結晶相は全く見られなかった。



図2-6 Sm123相配向結晶から成長した結晶の外観写真。



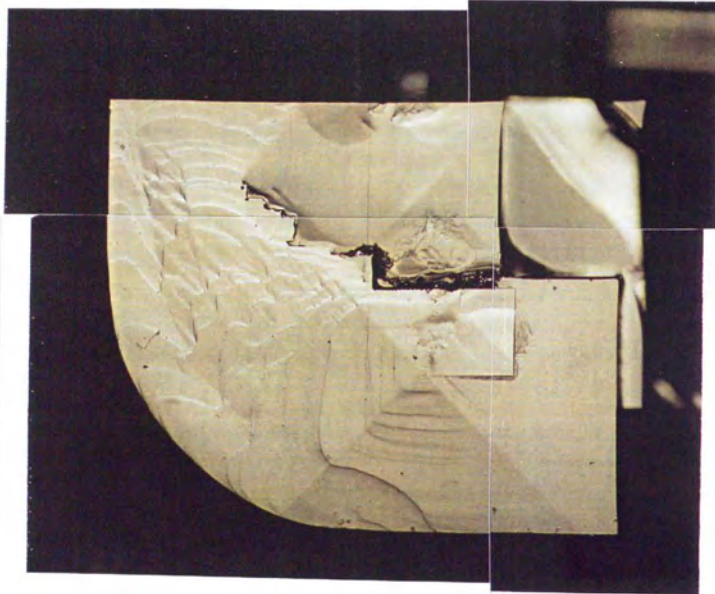
図2-7 光学研磨したマグネシア単結晶の(100)面から成長した結晶の外観写真。



図2-8 表面処理を施したマグネシア単結晶上から成長した結晶の外観写真。



図2-9 Y123単結晶を種結晶としてa-軸方向に成長した結晶の外観写真。



1mm

図2-10 溶液の流れの作用により形成されたと考えられる表面形態。波状の表面の凹凸、溶液の濡れ的作用により生じたと考えられる円形の輪郭が見られる。

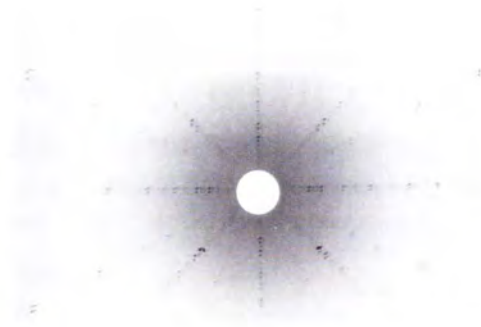


図2-11 [001] 方向成長させた結晶の、溶液表面に平行に発達したファセット面における背面ラウエ写真。四回対称を有している。

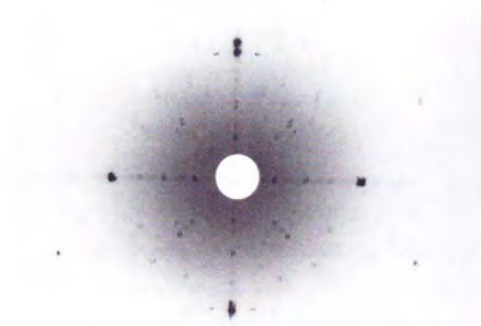
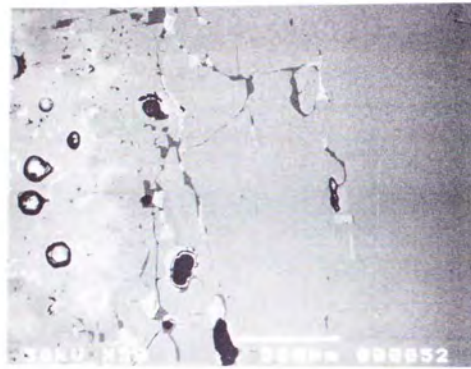


図2-12 [001] 方向成長させた結晶の側面に発達したファセット面における背面ラウエ写真。二回対称を有している。



種結晶 成長したY123結晶

図2-13 Sm123相配向結晶から成長した結晶の、種結晶と成長結晶の界面付近の縦断面の走査型反射電子顕微鏡 (SEM) 写真。

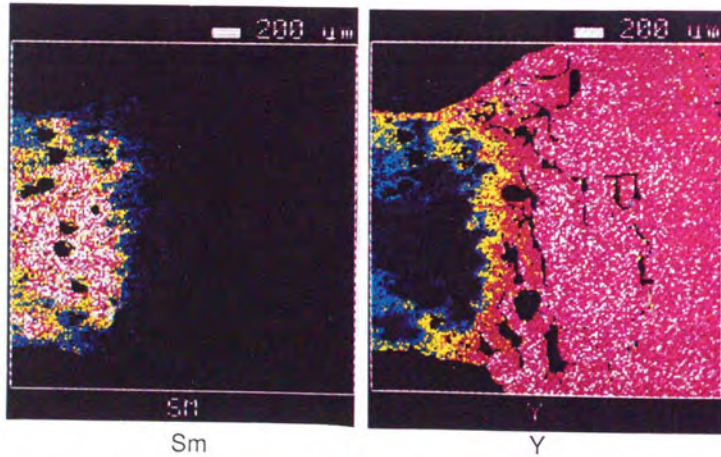


図2-14 Sm123相配向結晶から成長した結晶の、種結晶と成長結晶の界面付近の縦断面の電子線微小領域分析 (EPMA) による元素分布。



0.5mm

図2-15 as-grown 結晶の切断研磨面の偏光顕微鏡写真。この面の結晶学的な面指数は、(001)面である。結晶の表面から1mm程度の深さまでの組織は双晶構造である。

図2-15は、as-grown結晶の切斷研磨面の偏光顕微鏡写真である。この面の結晶学的な面指数は、(001)面である。結晶育成終了後、室温まで冷却するのに要した時間は、約1時間であった。この写真より、結晶の表面から1mm程度の深さまで、双晶構造を有していることが判明した。また、双晶の境界は、この面内で<110>方向にあった。

2-5 考察

2-5-1 最適溶液組成

成長結晶中にはY211結晶相が含まれていないこと、および、成長温度により成長する結晶相が明確にY123結晶相とY211結晶相に分かれることは、Y123成長結晶が液相から直接成長したことを示している。すなわち、Y211結晶相を溶質供給物質として用いてはいるものの、包晶反応を経ないで初晶によるY123結晶の成長が実現していると結論できる。このことは、Y123結晶の成長を論ずるために擬二元系状態図を参照する場合には、擬三元系状態図上のY123結晶相と溶媒組成を結ぶ組成線上の擬二元系状態図を参照しなければならないことを示している。

溶媒組成として、28.5BaO-71.5CuO組成を用いた時は、溶液表面温度が981℃付近を境にして、成長結晶相がY123結晶相からY211結晶相に変わっていた。この溶媒組成は、BaCuO₂-CuO系の擬二元共晶組成[17-19]である。Y123結晶相とBaCuO₂-CuO系の共晶組成を結んだ組成線上での擬二元系状態図はいくつか報告されている[20-22]が、ここではDembinsky et al.により報告されている状態図を図2-16に示す。この状態図によると、初晶がY123結晶相からY211結晶相に変わる温度は、液相線上で980℃である。Dembinsky et al.の状態図で示された温度と、実験結果との一致は非常に良い。このことは、Y123結晶の成長は、平衡状態図で記述できる程度に平衡に近い状態から生じていると判断される。

37.5BaO-62.5CuOの組成を溶媒組成として選んだ場合は、1000℃付近を境にして、成長結晶がY211結晶相からY123結晶相に変わった。この場合も、図1-2に示した対応する状態図と一致している。

Y123結晶の成長は、るつぼの底に置かれた溶質供給物質であるY211結晶相の組成が成長結晶に輸送されることにより進行する。Y123結晶相とY211結晶相の構成元素組成は大きく異なっているので、この組成の差を溶媒が補償して、全体のマスバランスが保たれる。溶媒組成が37.5BaO-62.5CuOの時、1molのY123結晶相が成長するためには、るつぼ内では次式の反応が生じる。



である。この場合、溶媒組成そのものが両結晶相の組成差を補償するので、Y123結晶の

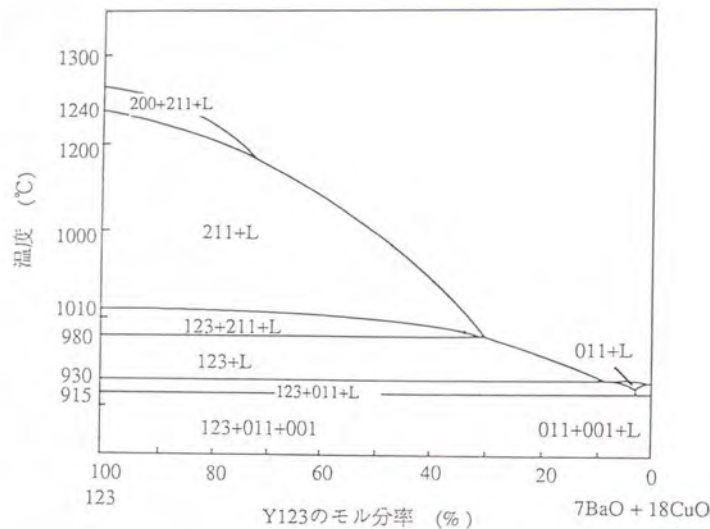


図2-16 Y123相とBaCuO₂-CuO系の共晶組成を結んだ組成線上での擬二元系状態図。

成長にともなった溶液組成の変化は生じない。

これを擬三元系状態図上の組成で説明したのが図2-17である。Y211結晶相、Y123結晶相、および、溶媒(37.5BaO-62.5CuO)の各組成は一直線上に乗る関係にある。したがって、出発原料の全組成はこの線上に存在する。Y123結晶の成長と共に、るつば底のY211結晶相の量が減少する。しかしながら、成長したY123結晶とるつば内に残った物質を合わせた全組成は常に出発原料の全組成と一致するので、Y123結晶の成長温度にて平衡する溶液組成は、Y211結晶相、あるいは、Y123結晶と全組成を結ぶ直線の延長と液相等温線との交点の組成に保たれる。

一方、溶媒組成が28.5BaO-71.5CuOの時には、Y211結晶相、Y123結晶相、および、溶媒(28.5BaO-71.5CuO)の各組成は三角形を形成する。実験条件より、出発原料の全組成はY123結晶相組成と28.5BaO-71.5CuO組成を結ぶ線上に存在する。Y123結晶の成長開始時には、物質はるつば底のY211結晶相と液相とに分かれているので、この時の溶液の濃度は、Y211結晶相と全組成を結ぶ直線の延長と、成長温度での液相等温線との交点の組成である。また、Y123結晶が十分に成長して、ほぼ全てのY211結晶相がY123結晶に変わった後においても、前述の場合と同様に、成長したY123結晶とるつば内に残った物質を合わせた全組成は出発原料の全組成から変化しない。しかしながら、この時点における溶液の濃度は、マスバランスを保つために、Y123結晶相と全組成を結ぶ直線の延長(Y123結晶相と28.5BaO-71.5CuO組成を結ぶ直線に一致する)が液相等温線と交わる組成である。したがって、溶媒として28.5BaO-71.5CuO組成を用いた場合には、Y123結晶の成長にともない、溶液の組成が変化する。溶液組成は液相等温線上を図2-18に示した矢印の方向に移動する。

溶液組成の変化は、成長の駆動力としての化学ポテンシャルの変化をとまなうので、結晶成長条件が変化し、長時間の定常単結晶育成にとって好ましくない。したがって、最適溶媒組成としては、成長温度の低温化のためには28.5BaO-71.5CuO組成が好ましいが、定常単結晶育成にとっては、37.5BaO-62.5CuO組成が適していると結論される。

2-5-2 物質移動

本論文で述べた結晶作製法の特徴は、成長の連続性にある。これを実現するために、るつば内に温度勾配を設け、溶質供給物質としてY211結晶相を用いたことに獨創性がある。Y211結晶相の溶解からY123結晶相の成長までの間にるつば内で生じる反応は、式(2-1)の通りであるが、物質移動の観点からは、次の三つの過程に分割して考えることができる。すなわち、Y211結晶相の溶液への溶解過程、溶液の流れによる溶質の対流輸送過程、Y123結晶近傍の溶液内拡散過程である。るつば内のこれらの過程を図2-19に示す。

Y211結晶相の溶解過程では、Y211結晶相が溶液に溶解することにより、溶質を液相に

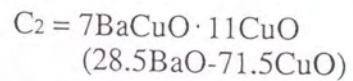
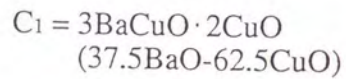
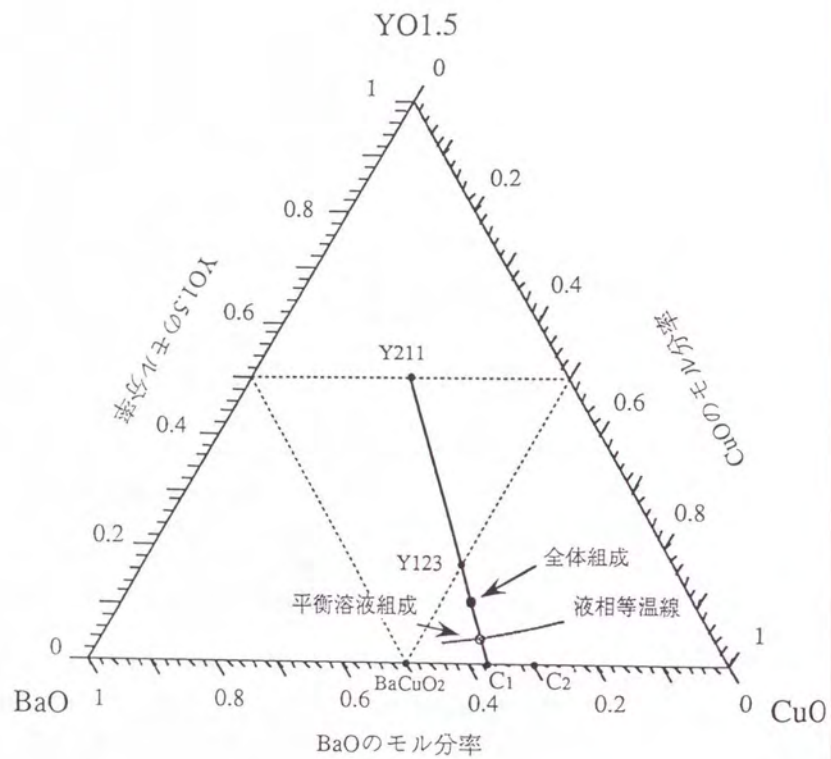


図2-17 擬三元系状態図上における、Y211結晶相、Y123結晶相、溶媒組成(37.5BaO-62.5CuO)の関係。各組成は一直線上に乗る関係にあり、全体組成もこの線上に存在するので溶液組成は変化しない。

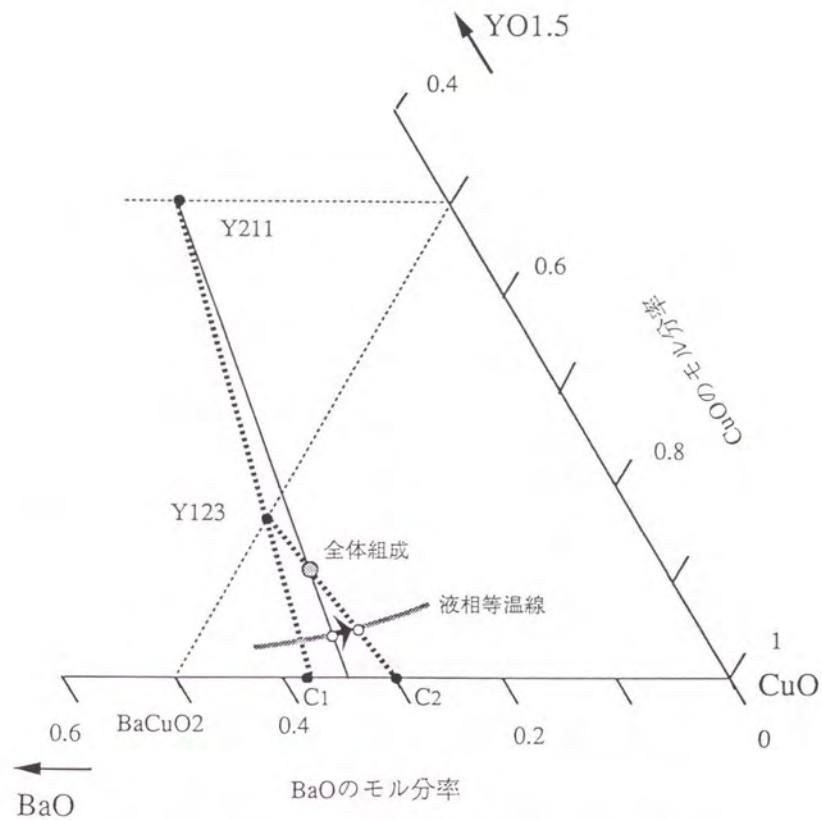


図2-18 擬三元系状態図上における、Y211結晶相、Y123結晶相、溶媒組成(28.5BaO-71.5CuO)の関係と成長に伴う組成の変化。Y123結晶の成長にともない、液相面が等温面と交わる線を矢印の方向に溶液の組成は移動する。

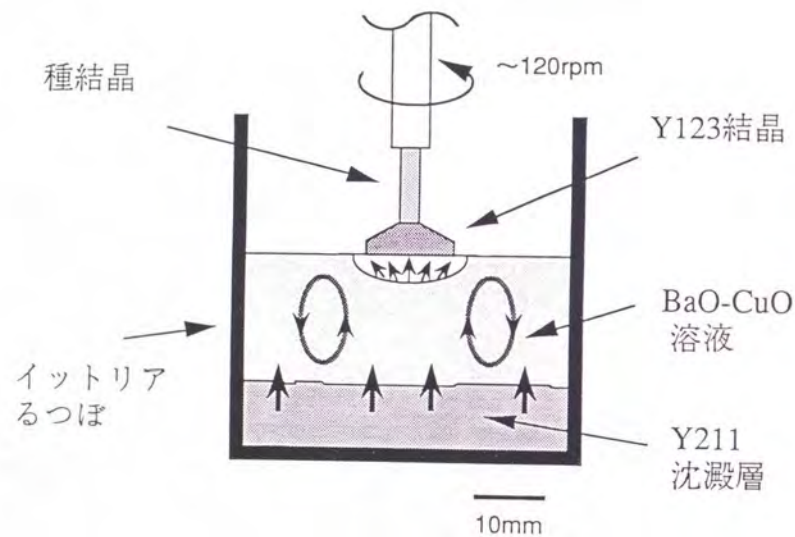
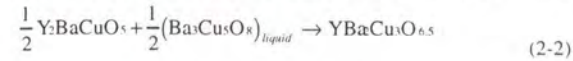


図2-19 るつぼ内における物質移動の3つの過程の概念図。
Y211結晶相の溶液への溶解過程、溶液の流れによる溶質の対流輸送過程、Y123結晶近傍の溶液内拡散過程を矢印で示した。

供給する。平衡状態が達成されている場合には、溶液の濃度は溶解度曲線により与えられる。しかしながら、本結晶成長法ではY211結晶相の溶解とY123結晶の成長が同時に進行しているため、Y211結晶相の周囲の溶液濃度が飽和濃度であるかどうかは自明でなく、考察が必要である。

式(2-1)を以後の数字の煩雑さを避けるために式(2-2)の表式で表す。



定常成長している場合には、単位時間当たりのY211結晶相の溶解量とY123結晶の成長量は、式(2-2)で与えられるモル比を維持する。したがって、Y211結晶相とY123結晶の単位量を Y_2BaCuO_5 と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ とした場合の1molあたりの質量をそれぞれ Ω_{211} 、 Ω_{123} 、密度を ρ_{211} 、 ρ_{123} 、結晶の表面積を S_{211} 、 S_{123} 、Y123結晶の成長速度を R_{123} 、Y211結晶の溶解速度を R_{211} とすると、次式を満たす。

$$R_{123} \cdot S_{123} \cdot \frac{\rho_{123}}{\Omega_{123}} = \frac{1}{2} \cdot R_{211} \cdot S_{211} \cdot \frac{\rho_{211}}{\Omega_{211}} \quad (2-3)$$

$\rho_{123} = 6.2 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_{211} = 4.5 \text{ g/cm}^3$ 、 $\Omega_{123} = 658.2$ 、 $\Omega_{211} = 458.7$ である。Y123結晶の表面積 S_{123} は、成長結晶の大きさより 0.0001 m^2 程度である。一方、Y211相の一個の粒の大きさが半径 $10 \mu\text{m}$ 程度であるとして、実験に用いた量から換算すると、Y211相の全表面積は、 1 m^2 程度である。また、沈澱しているY211層の最上面の表面積は、 $3 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 程度と評価される。したがって、

$$10^4 > \frac{R_{123}}{R_{211}} > 30 \quad (2-4)$$

となる。このことは、Y211結晶相の溶解速度はY123相結晶の成長速度と比べて、数10倍から 10^4 倍も小さいことを示している。

結晶成長、および、溶解速度は、溶液相の化学ポテンシャルの平衡値からのずれにおおよそ比例しているため、Y211結晶相界面での溶液相の化学ポテンシャルのずれはY123結晶相界面でのずれより、少なくとも数10分の1以下であると考えられる。したがって、Y123結晶の成長機構を検討する際には、Y211結晶相と溶液相との界面での局所平衡が仮定でき、るつぼの底での溶液の濃度は、その温度でのY211結晶相との平衡濃度を用いて良いことが明らかとなった。

溶質の対流輸送過程は、Y211結晶相から溶液に溶け込んだ溶質が、成長結晶界面まで輸送される過程である。溶質移動の機構としては、拡散、液相内の上下の温度差による自然対流、結晶の回転による強制対流の3種類が考えられるが、拡散による寄与は小さく、大部分対流により輸送される[23, 24]。対流はるつぼ内の溶質の攪拌作用をもつので、成

長界面近傍の濃度境界層内を除いて溶質分布は一様であり、その濃度はるつば底におけるY211結晶相の平衡濃度であると考えられる。

Y123成長結晶近傍の溶液内拡散過程は、界面近傍の境界層内の拡散による輸送過程である。Y123相結晶の回転により界面近傍には速度境界層が形成される。界面では結晶と溶液の相対速度が零であることと、流体の流れは界面に対して平行であるのに対して溶質は界面に垂直に移動する必要があるため、界面近傍での有効な溶質輸送過程は拡散過程である。結晶成長速度と界面近傍の拡散速度の大小関係により濃度境界層も同時に形成される。

これら3つの物質移動過程を経て、溶質は界面に到達し、成長する。さらに、成長のためには界面において界面成長カイネティクスが必要であり、これにより平衡からのずれが要求される。特に、Y123結晶のようにファセット面を有している結晶成長の場合には、一般に必要な成長カイネティクスが大きいため、界面での溶液濃度は平衡濃度からずれていると考えられる。

以上の物質移動過程を状態図上で理解すると図2-20 のようになる。Y211結晶相が周囲の液相と平衡しているるつばの底では、温度は T_b であり、液相の溶質濃度は $C_L(T_b)$ である。

るつば底温度 T_b は包晶温度 T_p より高いので、るつば底付近の液相の状態は図中の A 点で示される。Y123結晶の成長界面近傍（濃度境界層の外側）では、溶液濃度は $C_L(T_b)$ であると考えられ、温度は表面温度 T_s よりわずかに高いので、液相の状態は図中の B 点で示される。温度 T_s 、濃度 $C_L(T_s)$ の成長界面での溶液の状態は C 点で表わされる。

C 点の状態の溶液は、液相線よりも内側に位置している。この平衡からのずれが、結晶成長の駆動力として働いていると理解することができる。図2-20 中の片矢印は、溶液の対流による物質の移動を表わす。また、両矢印は液相と固相間の溶質のやり取りを表わしている。状態 C の溶液は、対流により、再び、るつば底に運ばれる。そして、Y211結晶相の溶解と、対流が持続する限り、結晶界面には常に一定の駆動力が作用し、定常成長が連続する。このような機構により、本結晶成長法の連続結晶成長が実現していると理解される。

2-5-3 双晶の形成

YBa₂Cu₃O_{6+x}結晶は、温度と外界の酸素分圧に依存して、結晶内の平衡酸素量が変化する。外界の酸素分圧と、結晶中の酸素量に関する報告はいくつか存在する[25.26.27.28]が、ここでは、図2-21 にLindemer et al. の酸素分圧と結晶中の酸素量に関する結果[27]を示す。これによると結晶成長条件である大気中1000℃では、酸素量は、 $x=6.1$ 程度であるのに対し、室温では、 $x=6.9$ 程度が平衡酸素量である。したがって、成長終了後、冷却

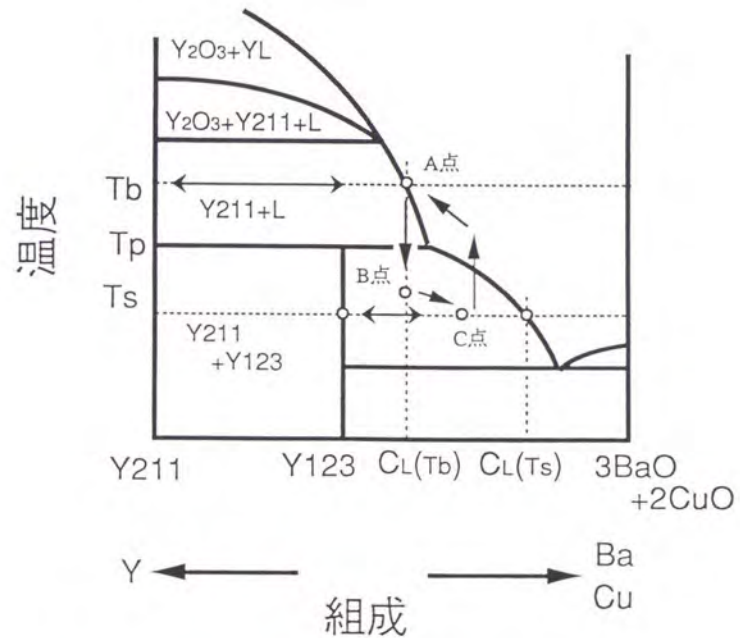


図2-20 るつば内における物質移動の状態図による説明。片矢印は、溶液の対流による物質の移動を表わし、両矢印は液相と固相間の溶質のやり取りを表わす。

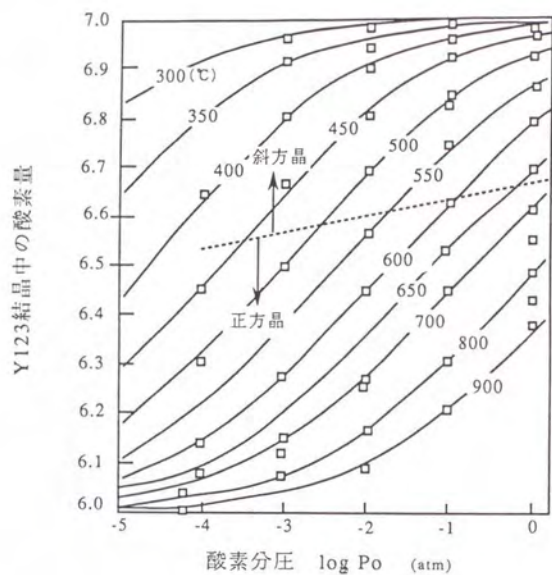


図2-21 酸素分圧と結晶中の酸素量の関係。

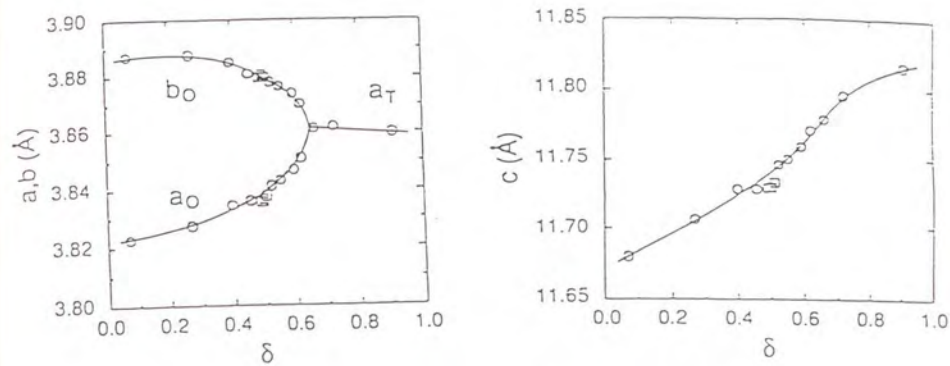


図2-22 Y123結晶の格子定数と結晶中の酸素量の関係。

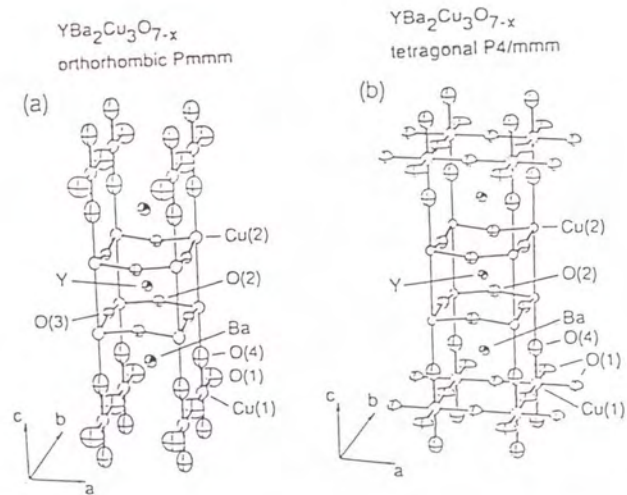


図2-23 Y123結晶の結晶構造

時において結晶は酸素を吸収する。

図2-22に、格子定数の酸素量依存性を示す[29]。図2-22より分かるように、結晶内の酸素量が変化すると同時に格子定数が変化し、 $x=0.5$ 付近で構造転移を起こす。高温では、空間群はP4/mmmの正方晶である。一方、室温では、空間群Pmmmの斜方晶が安定相となる。正方晶、および、斜方晶の結晶構造を図2-23に示す[29]。結晶構造の変化とそれに伴う格子定数の変化は、結晶表面でのクラックの発生の原因の一つと考えられる。

結晶構造転移にともない、斜方晶のa-軸とb-軸の入れ替わった分域が生じる。すなわち、結晶は双晶となり単結晶でなくなる。斜方晶である低温相は、外力により結晶方位の向きを変え、すなわち、双晶面が外力により移動することが知られている[30,31]。この性質は強弾性と呼ばれるもので、金属学におけるマルテンサイト変態と類似の性質である。強弾性体の双晶面の方位は、高温相と低温相の結晶の対称性の変化による弾性エネルギーを最も低くする方位として決定される[32]。これによると、Y123結晶の双晶面の方位は、正方晶系の構造の $\langle 110 \rangle$ 方向であることが示され、観察結果と一致する。

as-grown 結晶では、1000℃から室温まで結晶を冷却する過程において酸素を吸収するが、冷却速度とY123相結晶中への酸素の拡散速度の大小関係により、結晶全体が斜方晶に変態するか、表面のみが変態するかを決める。図2-15の場合では、結晶表面の1mm程度の深さまでの領域に双晶が見られているので、冷却速度が拡散速度よりも十分に大きいことを示している。定量的な拡散係数の見積もりは正確な酸素量の分布が必要であるが、オーダーの評価は次の表式を用いて可能である。

$$l = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t}$$

ここで、 D は拡散係数、 l は拡散長さ、 t は拡散時間である。拡散長さとして1mm、拡散時間として3600秒を用いると、結晶冷却時の平均としての拡散係数は $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ のオーダーであると見積もることができる。拡散係数については、いくつかの報告がある[33-41]が、報告されている相互拡散係数の値($10^{-5} \text{cm}^2/\text{s} \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$)とほぼ一致する。

2-6 本章のまとめ

温度差溶液引き上げ法を改良して、Y123相結晶の成長に適用することにより、c-軸方向、a-軸方向とも10mm以上の大型単結晶を連続的に育成する方法を確立した。

結晶成長法を確立するにあたっては、まず、使用するるつばの材質の検討を行なった。検討した8種類のるつばの中では、アルミなるつば、マグネシアるつばは、溶液保持の安定性に比較的優れていた。一方、高純度イットリアるつば、緻密質イットリアるつば、マグネシアるつばは、溶液組成の安定性に比較的優れていた。緻密質イットリアるつば

(99.5%+0.5%TiO₂)は、総合的に判断して、現在入手可能なるつばとして最適であると判断した。

成長している結晶に溶質を供給する方法として、るつばの底に設置した溶質供給物質から、対流により輸送する方法を採用した。イットリア質の緻密なるつば内に保持された溶液は二層に分けられ、上の層は溶液であり、下の層は溶質供給物質であるY211結晶相の沈殿層とした。溶液内に温度勾配を設け、炉内構造を最適化させることにより、安定した連続成長が可能となった。また、溶質供給物質をY123結晶相ではなく、Y211結晶相を採用したことにより、液表面におけるY123結晶相の浮遊量を低減することができた。

溶媒として、BaOとCuOとのモル比が37.5対62.5のもの(37.5BaO-62.5CuO)と、28.5対71.5(28.5BaO-71.5CuO)のものを試みた。この両者とも結晶成長が可能であったが、最適成長温度は、それぞれ、1000℃、980℃と異なっていた。この違いは平衡状態図から理解できた。

成長した結晶は、ファセット面を有しており、面方位は、{100}、{101}、{001}面であった。これらの面上には、成長ステップが観察された。

物質移動の観点より連続結晶成長の機構についての考察を行った。溶質移動過程は、るつば底のY211相の溶質溶解過程、高濃度の溶液のるつば底から表面への対流輸送過程、および、結晶界面近傍での境界層内拡散過程の3つに分解できた。これらの過程を平衡状態図上で論ずることにより、溶媒が十分存在するときは、Y211相からの溶質の供給が持続する限り、初晶としてのY123相結晶の成長が持続することが示された。

結晶を炉より取り出す際に、結晶の表面より内部に向かって酸素が拡散していることが、断面の偏光顕微鏡写真より確認できた。これより、冷却時における結晶中の酸素の拡散係数のオーダーを見積ると、1000℃から室温までの平均として $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ と評価された。

第二章の参考文献

1. C. T. Lin, E. Schonher, H. Bender, W. Y. Liang and J. S. Abell : J. Cryst. Growth 128 (1993) 747-750
2. A. A. Zhokhov and G. A. Emel'chenko : J. Cryst. Growth 129 (1993) 786-788
3. Y. Yamada and Y. Shiohara : Physica C 217 (1993) 182-188
4. H. J. Scheel : Physica C 153-155 (1988) 44-49
5. Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth and R. Flukiger : J. Cryst. Growth 96 (1989) 1010
6. F. Licci, C. Frigeri and H. J. Sheel : J. Cryst. Growth 112 (1991) 606-????
7. S. N. Barilo, A. P. Ges, S. A. Guretskii, D. I. Zhigunov, A. V. Zubets, A. A. Ignatenko, A. N. Igumentsev, I. D. Lomako, A. M. Luginets, V. N. Yakimovich, L. A. Kurochkin, L. V. Markova and O. I. Krot : J. Cryst. Growth 119 (1992) 403-406
8. Suja Elizabeth, G. Dhanaraj, S. V. Bhat and H. L. Bhat : J. Cryst. Growth 119 (1992) 531-535
9. Ruixing Liang, P. Dosanjh, D. A. Bonn, D. J. Baar, J. F. Carolan and W. N. Hardy : Physica C 195 (1992) 51-58
10. Yasuji Yamada, M. Nakagawa, K. Ishige and Y. Shiohara : Proceedings of the 4th International Symposium on Superconductivity (ISS '91), October 14-17, 1991, Tokyo, p305-307
11. Ch. Krauns, M. Tagami, Y. Yamada, M. Nakamura and Y. Shiohara : J. Mat. Res. 9 (1994) 1513-1518
12. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz and S. A. Sunshine : Phys. Rev. B37 (1988) 7458
13. Y. Oda, H. Fujita, T. Ohmichi, T. Kohara, I. Nakada and K. Asayama : H. Phys. Soc. Jpn. 57 (1988) 1548
14. F. Rosenberger, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 5, *Fundamentals of Crystal Growth I - Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1979)
15. 日本、US、および、EPCへ特許出願中
16. M. Morita, S. Takebayashi, M. Tanaka, K. Kimura, K. Miyamoto and K. Sawano : Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS '90), 1990, Sendai, p733-736 ; Ch. Krauns, M. Sumida, M. Tagami, Y. Yamada and Y. Shiohara : to be published in Z. Physik B Condensed Matter
17. Wei Zhang, Kozo Osamura and Shojito Ochiai : J. Am. Ceram. Soc.: 73 (1990) 1958-1964
18. F. Licci H. J. Scheel and P. Tissot: J. Cryst. Growth 112 (1991) 600
19. A. Erb, T. Biernath and G. Muller-Vogt: J. Cryst. Growth 132 (1993) 389-395
20. Kunihiko Oka, Kenji Nakane, Masahiro Ito, Masatoshi Saito and Hiromi Unoki: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1065-L1067
21. Masaki Maeda, Mikio Kadoi and Takuro Ikeda: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1417-1420
22. K. Dembinski M. Gervais, P. Odier and J. P. Coutures: *J. Less-Com. Metals* 164 (1990) 177-186
23. Egami and Namikawa : Private communication
24. Y. Namikawa, M. Egami, Y. Yamada and Y. Shiohara : to be submitted
25. Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuya Hasegawa, Koichi Kitazawa and Kazuo Fueki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1228-L1230
26. K. Kishio, K. Suzuki, T. Hasegawa, T. Yamamoto, K. Kitazawa and K. Fueki: *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 192-202
27. Terrence B. Lindemer, John F. Hunley, Jacques E. Gates, Alfred L. Suttan, Jr., Jorulf Brynestad, Camden R. Hubbard and Patrick K. Gallagher: *J. Am. Ceram. Soc.:* 72 (1989) 1775-1788
28. Byeong-Joo Lee and Dong Nyung Lee: *J. Am. Ceram. Soc.:* 74 (1991) 78-84
29. J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok : Phys. Rev. B41 (1990) 1863-1877
30. T. Hatanaka and A. Sawada : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L392-L394
31. T. Hatanaka and A. Sawada : Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L794-L796
32. J. Sapriel : Phys. Rev. B12 (1975) 5128-5140
33. S. Tsukui, T. Yamamoto, M. Adachi, Y. Shono, K. Kawabata, A. Yanase and Y. Yoshida : Physica C 185 (1991) 929
34. S. Tsukui, T. Yamamoto, M. Adachi, Y. Shono, K. Kawabata, N. Fukuoka, S. Nakanishi A. Yanase and Y. Yoshida : Jpn. J. Appl. Phys.30 (1991) 973
35. S. I. Bredikhin, G. A. Em'chenko, V. Sh. Shechtman, A. A. Zhokhov, S. Carter, R. J. Chater, J. A. Kilner and B. C. H. Steele : Physica C 179 (1991) 286
36. S. J. Rothman, J. L. Roubort, U. Welp and J. E. Baker : Phys. Rev. B44 (1991) 2327
37. D. Shi, J. Krucpzak, M. Tang, N. Chen and R. Bhadra : J. Appl. Phys.60 (1989) 4325
38. K. Kishio, K. Suzuki, T. Hasefawa, T. Yamamoto, K. Kitazawa and K. Fueki : *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 192
39. T. B. Tung and W. Lo : Physica C 174 (1991) 463
40. S. F. Lau, A. B. Rosenthal, N. P. Pyrras, J. A. Graham and H. N. Cheng : *J. Mater. Res.* 6 (1991) 227
41. X. M. Xie, T. G. Chen and Z. L. Wu : Phys. Rev. B40 (1989) 4549

第三章 結晶の表面形態

3-1 本章の目的

第二章で述べた結晶作製法により成長させたY123単結晶の結晶表面が、ファセット面で覆われていたことは、溶液と結晶の界面における界面成長カインेटクスが結晶成長に対して重要な影響を及ぼしていることを示唆している。このことを確認する第一段階は、結晶表面の成長ステップ等の表面形態を観察し、成長様式を特定することである。成長が付着成長、二次元核成長、ラセン成長のいずれの成長様式によるかを判断することは、結晶成長の安定性、定常性を検討する上で重要であり、成長条件と密接に関係する。また、面方位に依存した表面形態を観察することにより、結晶学的な異方性の成長への影響やファセット面の安定性等を議論することができ、結晶作製法の改良に反映することが期待できる。

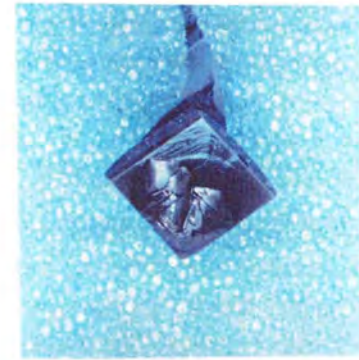
このような観点より、結晶表面の表面形態を観察を通じて、溶液の過飽和度と成長ステップの関係、及び、結晶格子の結合エネルギーと成長ステップの関係を論ずる。これらの議論を通して、結晶成長条件に影響するY123結晶の成長の特徴を十分に理解することを目的とする。

3-2 結晶の形態の観察結果

3-2-1 結晶の外形

本作製法による結晶は、溶液表面の種結晶から成長が始まり、結晶の上方への引き上げによる垂直方向の成長とともに水平方向にも成長して、しだいにその径を増した。結晶がある大きさの径まで成長すると、それ以上水平方向には成長せず垂直方向のみの成長となった。[001]方向に成長させた場合、結晶の側面は{100}面のファセット面で囲まれており、水平断面の形は、ほぼ正方形であった。また、結晶と溶液の界面も、{001}面、あるいは、それに加えて{011}面のファセット面であった。(この章では、結晶中の双晶の有無にかかわらず、面指数を正方晶系のもので記述する。) この場合の典型的な結晶を図3-1に示す。

[100]方向に成長させた場合では、2種類の形状が観察された。一つは、側面が{001}面と{010}面で囲まれており、水平断面の形はほぼ正方形をしたものであった。このことは、水平面内の[010]方向と[001]方向の成長速度がほぼ等しいことを示している。結晶と溶液



4mm

図3-1 [001]方向に成長させた場合の結晶の外形。側面は{100}面のファセット面で囲まれており、水平断面の形は、ほぼ正方形である。



2mm

図3-2 [100]方向に成長させた場合の結晶の外形の例1。側面は{010}面、{001}面のファセット面で囲まれている。

の界面も、{100}面、あるいは、それに加えて{011}面のファセット面であった。図3-2にその外形を示す。

もう一つの形状は、水平面内の長辺方向が[010]方向を持つ長方形に近い形状の結晶が集合した結晶の塊であった。{001}面と{010}面とともに、しばしば、{011}面によって囲まれた結晶で、この場合、短辺方向である[001]方向の長さに対して[010]方向の長さの比は2~6程度であった。このことは、[010]方向の成長速度は[001]方向の成長速度の2~6倍程度であったことを示している。この場合の結晶の写真を図3-3に示す。この形状の結晶は、結晶成長速度が比較的速く成長しているように見受けられた。

以上の結晶の水平断面を模式的に図3-4にまとめる。

3-2-2 {001}面上の成長ステップ

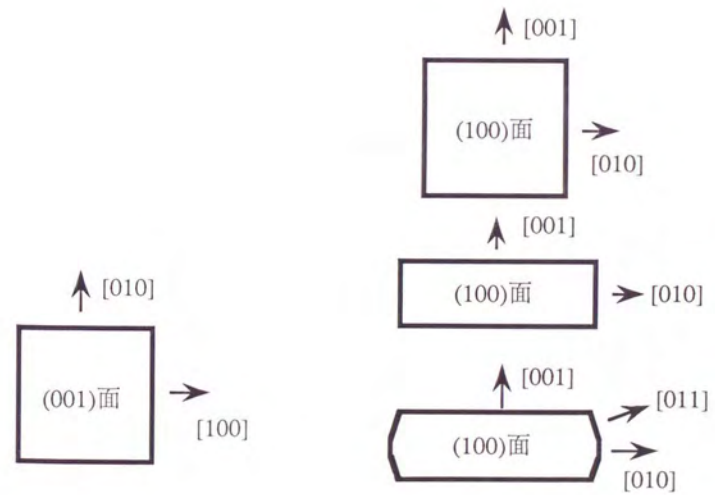
結晶の{001}面上で、ラセン状の成長ステップが観察された。走査型トンネル顕微鏡(STM)により観測したラセン成長ステップを図3-5に示す。このラセン状成長ステップが観測された結晶は、[100]方向に成長させた結晶で、[010]方向の結晶の長さと同方向の結晶の長さの比が2から6程度の、図3-3に示した結晶の塊の中の一つの結晶である。このステップが観察された結晶の全体像を図3-6に示す。図3-6を見ると分かるように、この結晶は{100}、{001}、{011}のファセット面で囲まれていた。また、[001]方向と[100]方向との長さの比は、約2であった。

図3-5の像は、STM測定時の試料の傾斜により歪んでいるが、{001}面上で観測されたラセン模様は、全てほぼ正方形であった。正方形の一辺を成す直線状のステップは、 $\langle 100 \rangle$ 方向に前進するステップであった。図3-5よりステップの間隔は、約500 nmであることが判明した。図3-7にラセン成長ステップの中心付近の断面図を示す。ラセンの中心のテラスとそれから3段目のテラスとの高低差は、約3 nmであった。したがって、1つのステップの高さは、約1 nmであると考えられる。このステップ高さは、Y123結晶のc軸の格子定数であり、気相成長によるY123結晶のステップ高さに一致する。このことより、ステップ間隔をステップ高さで割った値で定義される規格化ステップ間隔は、500と求められた。Sunagawa et al.は、溶液成長の場合の典型的な規格化ステップ間隔が100~1000の範囲にあることを報告しており[1]、本観測における値と一致する。

図3-8には、同じ位置をSEMで観測した写真を示す。SEM写真上で白く写っている部分は、EDX測定により、イットリウム成分が非常に少ない、結晶と異なる物質より構成されていることが判明した。また、結晶内部には、このような組織は観測されなかったため、この部分は表面に付着した物質であると判明した。これらのことより、この部分は、結晶が溶液表面から離れる際に、溶液が結晶表面のステップに付着し固化したものであると結論される。したがって、SEM写真の模様は、ステップの形状を反映していると考えられる。



図3-3 [100] 方向に成長させた場合の結晶の外形の例。水平面内の長辺方向が [010] 方向を持つ長方形に近い形状の結晶が集合した結晶の塊である。



(a) [001] 方向に成長させた場合の横断面形状

(b) [100] 方向に成長させた場合の横断面形状

図3-4 成長した結晶の水平断面形状。[001] 方向に成長させた場合 (a)、および、[100] 方向に成長させた場合 (b)。

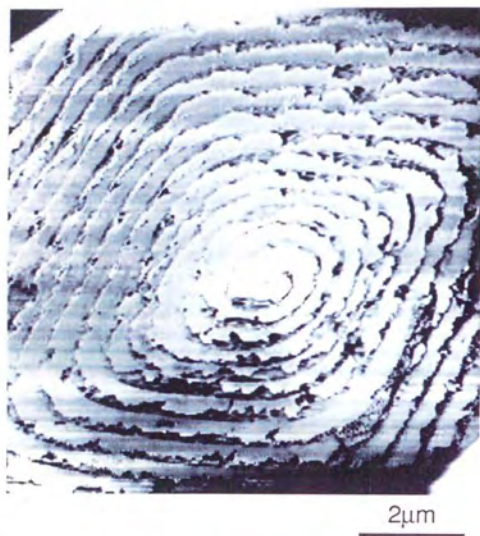


図3-5 結晶の(001) 面上で走査型トンネル顕微鏡 (STM) により観測されたラセン成長ステップ。



図3-6 結晶の(001) 面上、および、(100) 面上で異なる形状の成長ステップが観測された結晶の全体写真。

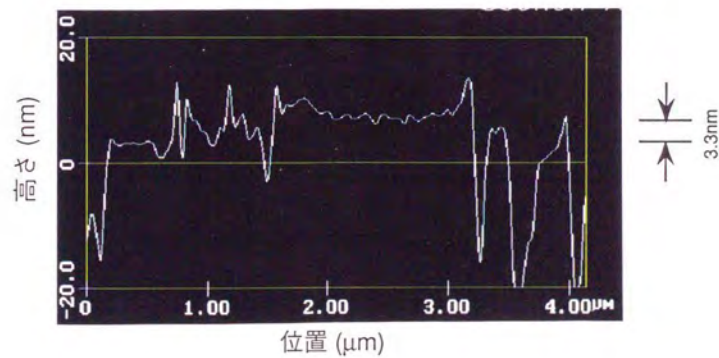
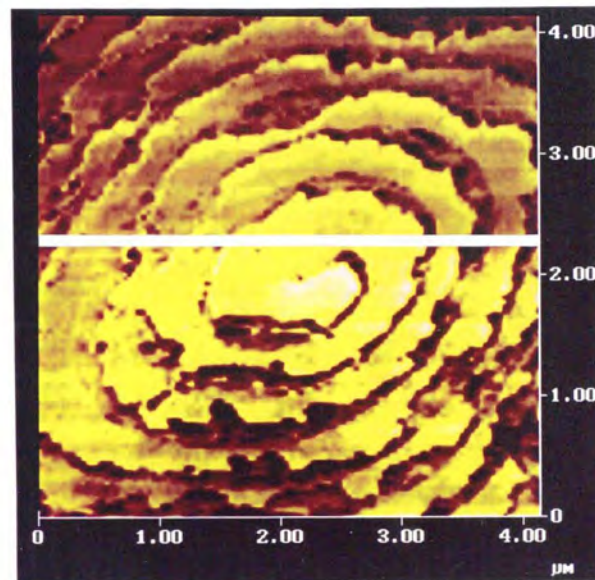


図3-7 ラセン成長ステップの中心付近の断面図。上図白線上の断面を下図に示した。

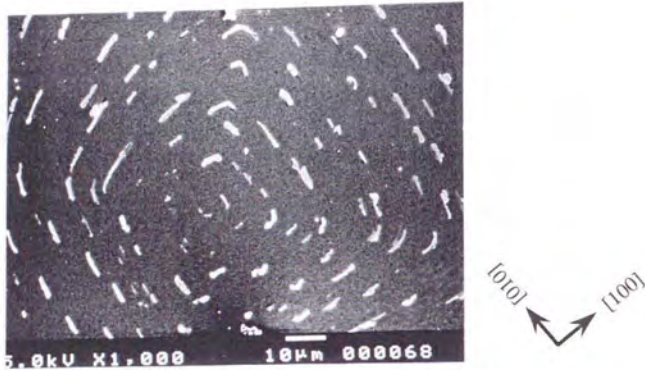


図3-8 結晶の(001)面上のラセン成長ステップのSEM写真。白く写っている部分は、EDX測定によりイットリウム成分が非常に少ないことが確認されており、溶液が結晶表面のステップに付着し固化したものであると考えられる。

3-2-3 (100) 面上の成長ステップ

結晶の(100)面上では、同心楕円状の模様が観測された。図3-6に示した結晶の(100)面上における表面形態の偏光顕微鏡写真を図3-9に示す。この写真で見られるストライプ状の模様は、双晶の形成によるものである。双晶面は正方晶の[001]方向に平行に形成されていた。このことより直ちに、楕円模様の長径、短径の方向は、それぞれ、結晶の[100]、[001]方向に一致していることが判明した。

図3-10には、同じ場所のSEM写真を示す。(001)面と同様に、結晶表面の付着物によるコントラストの違いが、同心楕円状の模様を形成していた。これは、結晶表面に同心楕円形のステップが存在していることを示している。

成長ステップの間隔は、ステップの前進速度に比例しているため、楕円模様の長径、短径の長さの比は、[100]方向、[001]方向に進行するステップの前進速度の比に一致する。この比は、約1.3であった。

より多角形のステップが、異なる成長時の結晶の(100)面上において観測された。図3-11、図3-12は多角形のステップのSEM写真、および、STM像である。この多角形は、ほぼ[100]、[001]、[011]方向に前進するステップにより構成されていた。この多角形の角を内側に内挿することにより求めた中心と結晶の方位を図3-11に記号Oで示した。このステップでは、[001]方向のステップ前進速度に対する[100]方向の前進速度の比は、約1.8であった。

図3-11、図3-12で示されたステップはマクロステップであった。マクロステップの断面図を図3-13に示す。この図より、ステップの高さは約60nmであることが判明した。さらに微小領域におけるステップの形態の観察結果を図3-14に示す。この領域の2カ所の断面図を図3-15、図3-16に示す。図3-15では、ステップ高さが約1.1nmの3段のステップが確認された。一方、図3-16では、約1.5nmのステップと約0.8nmのステップが観察された。これらのことより、(100)面上におけるマクロステップは約1nmの高さを有するマイクロステップより形成されていることが判明した。

3-3 Y123結晶における付着エネルギーと α 因子

結晶の形状に関する考察を行うために、以下に、結晶の成長形を与える因子としての付着エネルギーの考えと、それより導かれたY123結晶の成長形を示す。

固液界面が、原子的な尺度で粗い面の場合では、界面に到達した成長単元は、速やかに結晶に取り込まれるので、成長は比較的等方的となる。いわゆる、付着成長である。しかしながら、ファセット面では、原子の尺度で平坦な界面が実現している。したがって、ファセット面を有した結晶の成長形を論ずるためには、どの程度結晶界面が原子的に平坦で

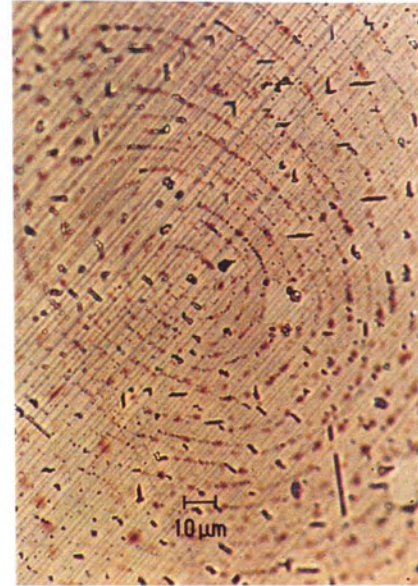


図3-9 結晶の(100)面上で観測された、同心楕円状の模様
の偏光顕微鏡写真。ストライプ状の模様は、[001]方向にのびる
双晶面による。

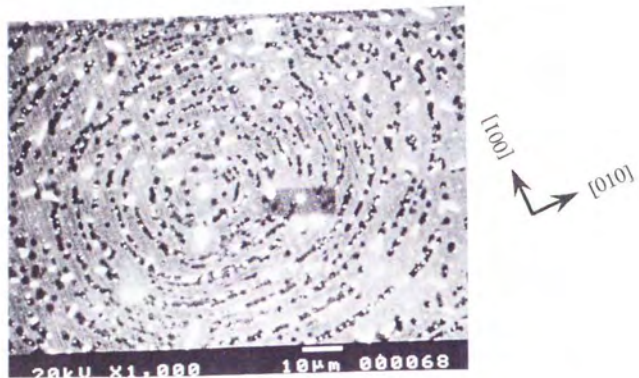


図3-10 結晶の(100)面上で観測された、同心楕円状の模様のSEM写真。

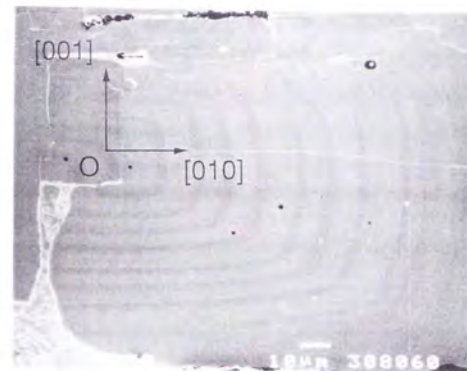


図3-11 結晶の(100)面上で観測された多角形の成長ステップのSEM写真。



図3-12 結晶の(100)面上で観測された多角形の成長ステップのSTM像。

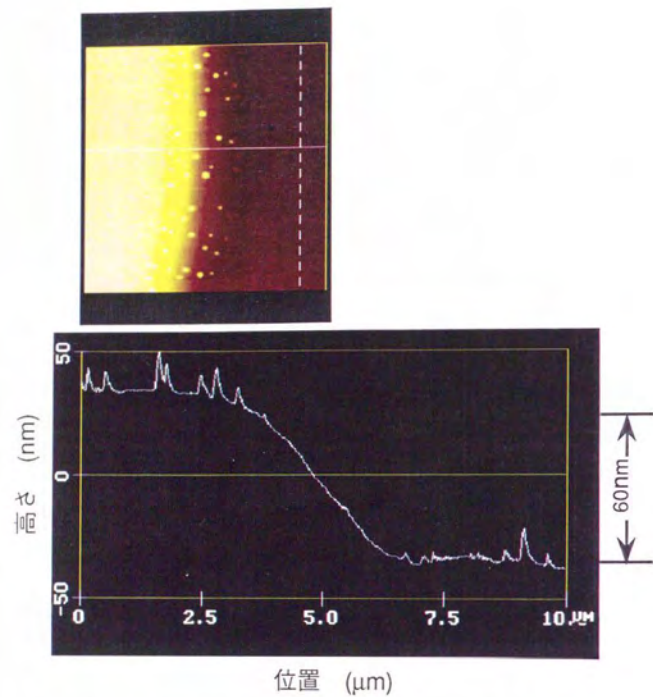


図3-13 (100)面上のマクロ成長ステップの断面図。上図の白実線上の断面を示した。

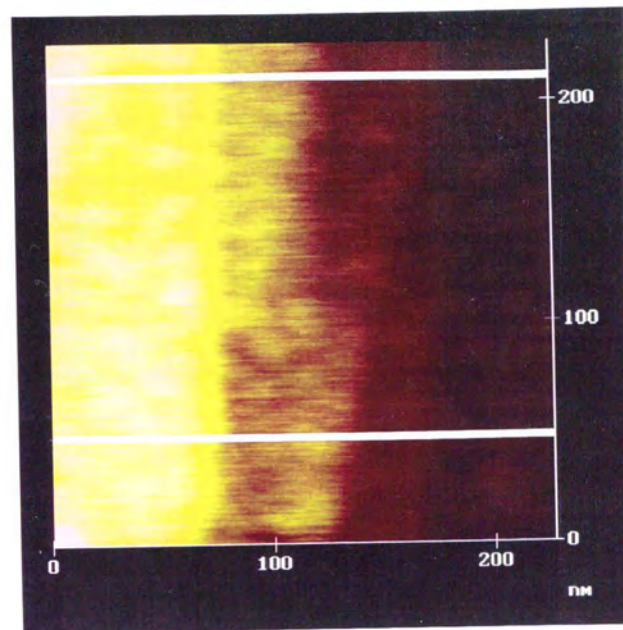


図3-14 (100)面上の微小領域の成長ステップのSTM像。ミクロステップを確認できる。2本の線は、それぞれ図3-15、図3-16における断面の位置を示す。

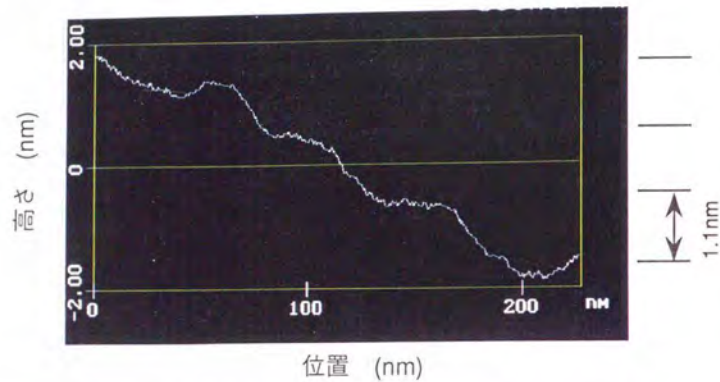


図3-15 ミクロステップの断面図。約1.1nmの高さのステップより成っている。

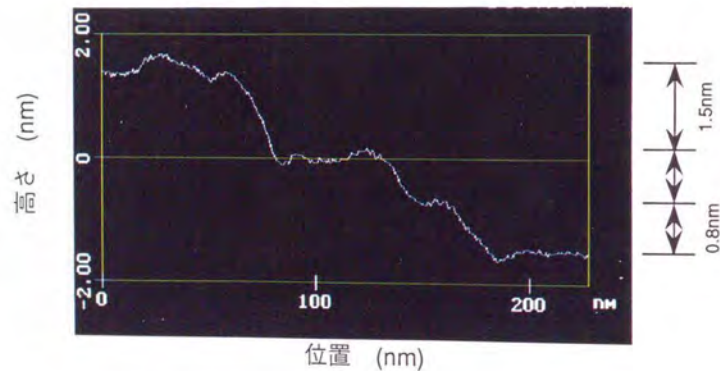


図3-16 ミクロステップの断面図。約1.5nmと約0.8nmの高さのステップより成っている。

あるかを測る物差しが必要である。

結晶界面が滑らかであるか粗いかの判定のために、Jackson は、次式で定義される α 因子を導入した [2]。

$$\alpha = \xi \cdot \frac{L}{k \cdot T_m} \quad (3-1)$$

ここで、 ξ は界面の方位に依存した因子で1よりも小さい値、 L は考えている物質の潜熱、 k はボルツマン定数、 T_m は物質の融点である。

式(3-1)の因子 ξ は次のように書き表せる。

$$\xi = \frac{E_{sl}}{E_{cr}} \quad (3-2)$$

ここで、 E_{sl} はスライスエネルギーと呼ばれ、結晶構成原子が、単位格子で構成されるスライスを形成する際に解放される1mol当たりのエネルギーである。また、 E_{cr} は格子エネルギーと呼ばれ、結晶構成原子が格子を組むことにより解放される1mol当たりのエネルギーである。格子エネルギーとスライスエネルギーは次の関係を満たす。

$$E_{sl} + E_{att} = E_{cr} \quad (3-3)$$

ここで、付着エネルギー E_{att} は、任意の結晶学的な面に、1単位格子の結晶のスライスを結合させたときに、解放されるエネルギーである。定性的にいて、 E_{sl} は考えているファセット面上の結晶格子の面内の結合エネルギーを表し、 E_{att} はその面に垂直方向の結合エネルギーを表わしている。

Jackson [2] により導入された α 因子の概念は、その後発展し一般化され、溶液成長の場合に次式の表式が与えられている [1]。

$$\alpha = \frac{4\{\Phi_{sf} - (\Phi_{ss} - \Phi_{ff})/2\}}{k \cdot T} \quad (3-4)$$

ここで、 Φ_{sf} 、 Φ_{ss} 、 Φ_{ff} は、それぞれ、結晶と液相間、結晶内、液相内の成長単位の平均の結合エネルギーである。 T は成長温度である。この表式において、結晶と液相間の結合、および、液相内の成長単位の結合を無視した場合、あるいは、上記2種の結合が、結晶内の成長単位の結合の異方性と同じ異方性を有している場合、 α 因子は次のように書き表せる [3, 4]。

$$\alpha_{(hkl)} = \frac{L}{kT} \left(1 - \frac{E_{att}^{(hkl)}}{E_{cr}}\right) \quad (3-5)$$

ここで、 L は溶解熱、 E_{cr} は格子エネルギー、 $E_{att}^{(hkl)}$ は (hkl) 面上の付着エネルギーである。この表式は、融液成長の場合 Jackson の表式(3-1)と対応するものである。

Jackson のモデルでは、 α 因子が2よりも小さい場合には、粗い界面の方が、界面の自

由エネルギーの低い安定な面となる。逆に α 因子が2よりも十分大きい場合には滑らかな界面が安定となる。大部分の金属では、 α 因子は2よりも小さく、粗い面での成長をしている。複雑な結晶構造を有する物質では、 α 因子はかなり大きな値を取る。Y123結晶の場合、 α 因子は20程度と推定されている[5]。したがって、Y123結晶の界面は原子的に平坦面であるとみなせる。

結晶の成長形に関して、Hartman et al. [3, 6, 7] は計算機実験、及び、二次元核成長、ラセン成長の理論的考察より、ファセット面の付着エネルギーがその面の成長速度とおおよそ比例の関係にあることを示した。この物理的意味は次のとおりである。ある面の付着エネルギーが他の面よりも大きい場合、溶質、あるいは、成長単元が成長面に付着したときの滞留時間が長くなる。すると、結晶化に必要な安定位置に到達する確率が増す。このことにより、その面の成長速度が他の面よりも速くなる。

Sun et al. [8]、および、Van der Leemput et al. [9] は、PBC (Periodic Bond Chain) モデル、あるいは、点電荷モデルを用いて、Y123結晶の付着エネルギーを評価し、その結果として導かれる結晶の成長形を求めた。表3-1、表3-2に求められた付着エネルギーを

表3-1 Sun et al. により求められた付着エネルギーと格子エネルギーの比 E_{att}/E_{cr} 。(*は計算のモデルによる。**は最表面の原子層による。)

ファセット面	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
(001)disordered*	0.02187	0.12466
(001)ordered*	0.01618	0.06654
(010)a** or (010)b**	0.11842	0.09580
(010)c**	----	0.06473
(011)	0.07838	0.06436
(013)	0.12072	0.09723
(114)	0.19954	0.19435
(112)	0.20638	0.19907

表3-2 van de Leemput et al. により求められた付着エネルギーと格子エネルギーの比 E_{att}/E_{cr} 。

ファセット面	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
(001)	0.025	0.09615
(100)	0.275	0.26923
(103)	0.425	0.42308
(110)	0.45	0.46154

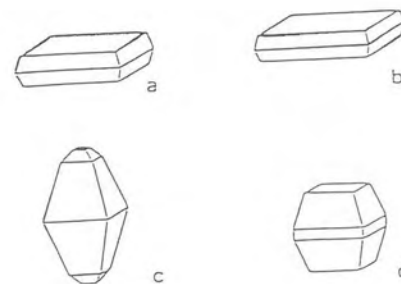


図3-17 Sun et al. により求められた結晶の成長形。a b は YBa₂Cu₃O₆ に対する形状である。c d は YBa₂Cu₃O₇ に対する形状である。

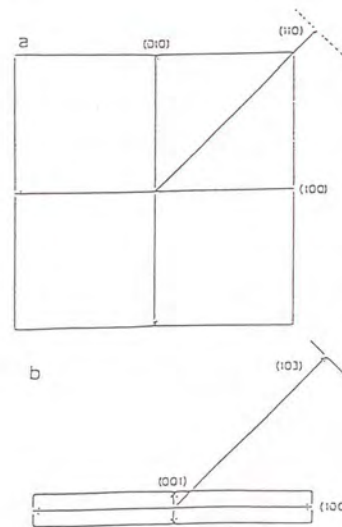


図3-18 Van der Leemput et al. により求められた結晶の成長形。YBa₂Cu₃O₆ に対する形状である。

まとめる。図3-17、図3-18には、結晶成長速度が附着エネルギーに比例しているとして予想された結晶の成長形を示す。Sun et al.の結果では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の時、結晶は $\{100\}$ 面と $\{101\}$ 面で囲まれた成長形を有し、 $\{100\}$ 方向の長さが $\{001\}$ 方向の長さの約5倍である。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の時は、 $\{100\}$ 面、 $\{101\}$ 面、 $\{001\}$ 面の3面で囲まれた結晶となり、 $\{100\}$ 方向と $\{001\}$ 方向の長さがほぼ同じか、逆に $\{001\}$ 方向のほうが長い形状となる。一方、Van der Leemput et al.の結果では、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の時、 $\{100\}$ 面と $\{001\}$ 面で囲まれた結晶で、 $\{100\}$ 方向の長さが $\{001\}$ 方向の長さの約10倍である。したがって、両者の結果は必ずしも一致していないが、両者とも共通して、結晶成長条件での酸素量である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ では、 $\{100\}$ 方向の成長速度は $\{001\}$ 方向の成長速度よりも十分速く、 $\{100\}$ 方向の長さが $\{001\}$ 方向の長さの約5倍から10倍と結論づけている。

3-4 考察

3-4-1 成長様式と結晶の成長形

本結晶成長法による結晶の $\{001\}$ 面には、典型的なラセン成長ステップが存在したことは、この面が結晶中の転位を出発点としたラセン成長により成長していることの証拠である。また、 $\{100\}$ 面において、同心楕円形の模様が見られることは、楕円形のラセン成長ステップの存在を示している。さらに、 $\{100\}$ 面においても、比較的多角形のステップ列の中心を求めることができることより、転位からのラセン成長による成長であると考えられる。二次元核成長の有無については、今回の表面形態観察からは判断できないが、ステップ列の存在は、附着成長による成長ではないことを示している。すなわち、本結晶成長法による Y123 単結晶の成長様式は、ラセン成長に代表される沿面成長であり、少なくとも附着成長でないことが結論される。

本結晶成長法により成長した結晶のファセット面は、 $\{100\}$ 、 $\{001\}$ 、 $\{011\}$ 面により囲まれていた。これらの面は、附着エネルギーが面の成長速度に比例しているとの仮定の下に出現すると予想されたファセット面と同じである。さらに、 $\{100\}$ 方向に成長させた場合の図3-3に示した結晶では、 $\{100\}$ 方向の長さが $\{001\}$ 方向の長さの比は2~6程度であり、予想された結晶の成長形とも比較的良く一致している。

しかしながら、図3-2に示した $\{100\}$ 方向に成長させた場合の結晶は、正方形の断面形状を有していた。このことは、 $\{001\}$ 面の成長と $\{010\}$ 面の成長とは、ほぼ同じ成長速度を有していたことを示している。したがって、結晶の成長形が結晶面の附着エネルギーに比例するというHartman et al.の単純な仮定が、全面的には Y123 結晶の成長には当てはまらないことを示している。しかしながら、結晶育成中は常に回転を与えていることより、

抜熱速度、溶質濃度等の外的要因の寄与はこの二つの面上ではともに等しいと考えられるので、結晶自体の内的要因により等しい成長速度を有して成長したと考えられる。結晶学的に等価でない、すなわち、附着エネルギーが大きく異なる $\{001\}$ 面と $\{010\}$ 面がほぼ等しい成長速度を有する事実は非常に興味深い。

一般に過飽和度の違い、あるいは、微量不純物による影響により、面の成長速度が変化することが知られている[10]。本実験の場合、意図的な不純物の添加は行っていない。一方、過飽和度は実験条件により変化する可能性がある。事実、 $\{100\}$ 方向に成長させた場合の2種類の異なる結晶形状は、結晶成長速度に違いがあるように見受けられ、両者の間に過飽和度の違いが存在した可能性がある。また、静置徐冷法による単結晶においても、出発組成の違いにより平板状の結晶ではなく、 $\{100\}$ 方向の長さ $\{001\}$ 方向の長さのほぼ等しい立方体状の結晶が得られている[11-13]。出発組成の違いは、過飽和度の変化をもたらす可能性がある。このことより、過飽和度の変化に依存して結晶学的に異なる面の間の成長速度の比が変化する可能性が存在するものの、成長速度を決定している要因の系統の実験による裏付けはなく、今後の研究が望まれる。

$\{001\}$ 方向に成長させた場合の正方形の断面形状は、 $\{100\}$ 面の成長と $\{010\}$ 面の成長が同じ速度を有していたことを示している。成長条件における結晶が正方晶系に属することを考慮すれば、この二つの面は結晶学的に等価な面であるので、等しい成長速度を有していることは当然である。

本作製法による結晶が沿面成長をしているファセットを有していることは、結晶界面形状は、附着成長する結晶の場合のように、必ずしも等温面に平行な面とならないことを意味している。そして、結晶界面内での温度分布、あるいは、過飽和度分布の存在下においても、結晶学的な特異面を有して成長する傾向が強いことを意味している。このことは、結晶成長条件の擾乱に対して、結晶成長自身が自己安定性を有しているとみなせ、結晶成長条件の最適化が容易となるものと期待される。しかし一方、結晶の特異面の成長方向と結晶回転軸とが完全に平行でない場合には、成長界面は回転面から傾くこととなり、溶液内に乱流を生じる原因となる可能性を有している。この点の配慮が成長条件の最適化の際に要求されることが考えられる。

3-4-2 ステップ形状の面方位依存性

$\{100\}$ 面と $\{001\}$ 面のステップを同時に観察した図3-6で示された結晶は、0.5mm程度と小さく、かつ、結晶の回転により溶液は攪拌されているので、これらの面は等しい過飽和度にさらされていたと考えられる。それにもかかわらず、 $\{001\}$ 面上でのステップは直線状であったのに対し、 $\{100\}$ 面上では曲線であった。一般に、曲率を有したステップの出現は、直線上のステップに比べて過飽和度が高いときか、 α 因子が小さいときに生じる

[14, 1]。したがって、この結晶の場合、ステップの曲率の違いは α 因子の違いにより生ずると考えられる。

結晶のファセット面における付着エネルギー $E_{att}^{(hkl)}$ は、PBCモデル、および、点電荷モデルによる計算結果が報告されている[8, 9]。Sun *et al.* の求めた付着エネルギーと、式(3-5)を用いて求めた α 因子を表3-3に示す。(001)面における α 因子の大きさを1として、(100)面に置く α 因子は0.9~0.75と評価された。(001)面上に直線的なステップが観察され(100)面上には曲率を有したステップが観察されたという実験結果は、 α 因子の大きな面上のステップの方が直線的なステップを形成するとの一般的な傾向と一致している。

3-4-3 ファセット面の安定性

{100}面上のステップの形状は、本観察においては、楕円形のもの多角形のものどが観察された。また、現在までに報告されている{100}面の表面形態には、骸晶の形成[15]、成長丘の存在[16]、非平坦面[17, 18]など、さまざまな形態がある。一方、{001}面の表面は、ほとんどの場合、平坦な表面が観察されているだけである。{001}面の単純な表面形態と{100}面の多様な表面形態の違いは、単に結晶の異方性だけから説明することは不可能であり、過飽和度と関連付けて説明する必要がある。

Temkin は結晶表面がラフニングをおこすかどうかを α 因子と過飽和度 $\beta = \Delta\mu/kT$ の関係で調べた[19]。ここで、 $\Delta\mu$ は結晶相と環境相との化学ポテンシャルの差である。稀薄溶液からの結晶成長の場合には、溶液中の溶質濃度 C とその温度における溶液の平衡濃度 C_e により定義される過飽和度 $\sigma = (C - C_e)/C_e$ と β は一致する。Temkin の考察によると、 β が小さく α 因子が大きい領域で結晶表面は平坦面、すなわち、ファセット面になり、過飽和度が高く α 因子が小さい領域では粗い面となる。

表3-3 各ファセット面における α 因子の比較

face	$E_{att}^{(hkl)}/E_{cr}$	$\alpha_{(hkl)}/kT/L$	$\alpha_{(hkl)}/\alpha_{(001)disorder}$
(001) disorder	0.02187 ^[7]	0.97813	1
(001) order	0.01618 ^[7]	0.98382	1.01
(010)	0.11842 ^[7]	0.88158	0.9
(011)	0.07838 ^[7]	0.92162	0.94
(001)	0.03398 ^[8]	0.96602	1
(010)	0.27427 ^[8]	0.72573	0.75

一方、ファセット面上のラセン成長ステップの形状は、過飽和度 β の低いときは多角形となり、大きくなると円形となることが知られている[14]。これら二つの事柄をあわせると、 β と α 因子の大小に応じて図3-19に示した模式図が描ける。すなわち、ファセット面の領域では、ステップの形態によりさらに2つに分類でき、円形のステップ形態を有するCS (circular step) 領域と、多角形ステップを有するPS (polygonal step) 領域とに分けられると推論できる。

この図には、同じ過飽和度の異なる α 因子を有した面の状態を黒丸で示してある。これは、同じ過飽和度から成長するY123結晶の(100)面と(001)面に相当する。また、白丸はこれらの α 因子を有した面がラフニングを起こす状態であり、矢印はそれぞれの面がラフニングを起こすために必要な過飽和度の大きさを示している。この図を参照することにより、 α 因子の小さい面では α 因子の大きな面よりも、過飽和度の変化に対する表面形態の影響が大きいたことが判明した。したがって、Y123結晶の(100)面の方が、過飽和度の変化に応じて多様な表面形態を取り得ることが理解された。

3-4-4 気相成長法との比較

気相から成長したY123相結晶において観察されているラセン状の成長ステップの間隔は、10~50nm程度である[20-24]。したがって、本方法による成長のステップ間隔は、気相からの成長と比べて、一桁以上大きい。この違い説明するためには、ステップ間隔がどのような式で表わされるかを知ることが必要である。

ラセン成長ステップの間隔 λ は、アルキメデス型のラセンの場合を発展させて、次の式が与えられている[25, 4]。

$$\lambda = \frac{19 \cdot \gamma \cdot \Omega}{kT \cdot \sigma} \quad (3-6)$$

ここで、 γ はステップエッジの自由エネルギー、 σ は過飽和度、 k は Boltzman 定数、 T は絶対温度、 Ω はモル体積である。式(3-6)によれば、同じ γ の値を有した成長であれば、温度が高く、過飽和度が高いほど、ステップ間隔が狭くなる。ステップエッジの自由エネルギー γ は、結晶相と環境相との界面に存在する自由エネルギーである。したがって、当然液相成長と気相成長の場合は異なる。一般に、溶液成長の場合の方が気相成長の場合よりも γ の値は一桁程度小さい[1]。

本結晶成長法での成長温度は、1273Kであった。一方、典型的な気相成長法の成長温度は、1000K程度である。また、ステップの高さは、両成長法ともほぼ同じ1nm~3nmであった。それにもかかわらず、本方法のステップ間隔が気相成長のものよりも10倍程度大きいことは、本方法の過飽和度が気相成長のそれよりも10倍以上低いことを示している。本方法での成長界面での過飽和度は、約14%と評価されている[26]。したがって、気相成長

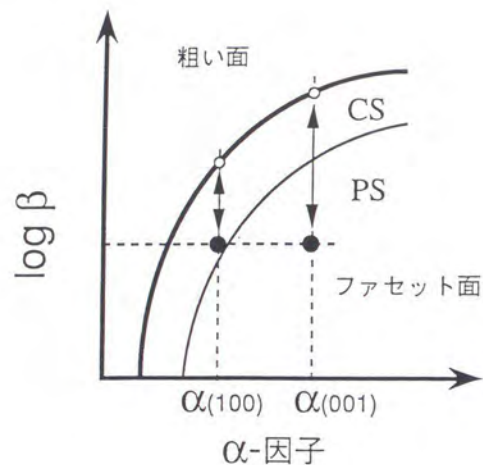


図3-19 過飽和度と α 因子に応じて予想される表面形態の変化の状態図。

時の過飽和度は γ の値が大きいであろうことを考慮すれば、100~1000%程度であると見積もることができる。本方法の成長が気相成長法と比べて低過飽和からの成長であることが判明した。

気相成長で、平坦な表面を有したY123単結晶を成膜することが比較的困難である理由の一つは、高過飽和状態からの成長であるからと考えられる。本成長法は、結晶性がよく平坦な表面を有する結晶の育成という点において有利である。特に、るつぼ内の温度勾配等の成長条件を変化させることにより過飽和度を制御でき、結晶界面の平坦性を制御できる能力を有した結晶作製法として制御性の良い作製法であると考えられる。

3-4-5 多角形ステップのステップ前進速度

(001) 面上のラセン成長ステップの形は正方形であった。これは、正方晶という結晶の対称性を反映したものである。結晶構成原子の結合の異方性からPBCモデルを用いて、(001) 面上のステップ形状の説明がなされている[27]。(100) 面上の多角形をした成長ステップの報告は、本観察以前にはない。図3-11、図3-12に示された形状は、ほぼ[100], [001], [011] 方向に前進するステップにより構成されており、この方向のステップの存在は、PBCモデルにより説明が可能である。しかしながら、形状までを決定するにはステップの前進速度を決定する必要がある。

楕円形のステップ形状の場合では、表面に付着した成長単元の表面拡散の異方性より形状を説明した例[28]があるが、本観察の場合は、角が丸みを帯びているもののステップ形状は多角形であり、結晶学的に特別な方位を有したステップにより囲まれていることより、表面拡散の異方性として説明することは不可能である。結晶の成長形の理論と同様に、結晶構造に付随した物理量で前進速度を評価する必要がある。

先に議論したように、結晶面の成長速度がその面の付着エネルギーに比例しているとすするHartmanの単純な仮定は、完全にはこの結晶の成長形を説明できなかった。しかしながら、ステップ前進速度を検討するために必要な、結晶構造に付随した物理量として知り得ている情報は、現在のところ結晶面の付着エネルギーのみである。また、付着エネルギーは表面における平均的な結合エネルギーを表しているとみなせる。そこで、ステップに関して次の2つの仮定を置くことにより、付着エネルギーを用いて前進速度の評価を試みた。

1つめの仮定は、考慮しているステップは、ステップが乗っている面とステップが前進する方向の面の2つの面により構成されているとの仮定である。例えば、(100) 面上で、[0kl] 方向に前進するステップは、(100) 面と(0kl) 面とで構成されると考える。2つめの仮定は、ステップ前進速度は、ステップを構成している2つの面の付着エネルギーの和に比例するとの仮定である。それぞれの面の付着エネルギーを $E_{att}^{(100)}$ 、 $E_{att}^{(0kl)}$ とし、ステップ前進速度決定因子を次式で定義する。

$$S_{(100)}^{(0kl)} = E_{\text{att}}^{(100)} + E_{\text{att}}^{(0kl)} \quad (3-7)$$

理論的に予想された方位に対する $S_{(100)}^{(0kl)}$ の値を表3-4に示す。

$S_{(100)}^{(0kl)}$ にステップ前進速度が比例しているとした場合、実現するステップ形状は、最小の面積を与える形である。以上のような考えを基にして求めたステップの形を図3-20に示す。観察されたステップの形とのフィッティングを図3-21に示す。両者の一致はかなり良い。しかしながら、[010]方向に進むステップが観察されていることや、角が丸まっていることなど、完全に一致しているところまでの解析ではない。

この解析の物理的な意味は次のようなものである。ステップ上での原子の結晶化の速度は、溶液内や結晶表面での溶質拡散速度が律速でない限り、ステップに存在するダンダリングボンドの数におおよそ比例すると考えられる。付着エネルギーは、その面上のダンダリングボンドの大きさを平均したものに相当する。ステップの高さを形成している面は、基盤面の大きさに比べて高さの非常に低い面であるが、1単位格子以上の高さを有したステップであれば、付着エネルギーをダンダリングボンドの平均として用いてもよいと考えられる。したがって、2つの面の付着エネルギーの和をもって、ステップ前進速度に比例しているとして、観察結果と良い一致を与えたものと考えられる。

これらの解析に従えば、楕円形をした成長ステップは、過飽和度が高かったために、多角形のステップが曲率を有した結果であると解釈できる。

3-5 本章のまとめ

成長結晶の表面には、{100}, {001}, {101} 面のファセット面が確認された。これらのファセット面は、PBCモデルにより理論的に予想されていたファセット面と一致していた。{100}面と{001}面の成長速度がほぼ等しい場合と、{100}面の方が{001}面の成長速度より2~6倍程度速い場合が観察された。後者の場合、面方位による成長速度の違いは、PBC

表3-4 各ステップに対するステップ前進速度比の決定因子の計算値

face	$S_{(100)}^{(0kl)} / E_{\text{cr}}$	$S_{(100)}^{(0kl)} / S_{(100)}^{(001) \text{ disorder}}$
[001] disorder	0.1403	1
[001] order	0.1346	0.96
[011]	0.1968	1.40
[010]	0.2368	1.69
[013]	0.2391	1.70

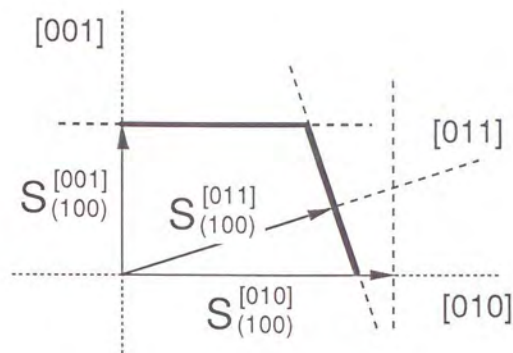


図3-20 ステップ前進速度が $S_{(100)}^{(0kl)}$ に比例しているとして求めたステップ形状。矢印は、ステップの速度ベクトルを表す。

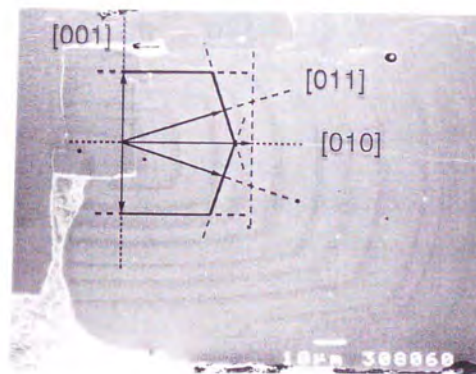


図3-21 ステップ前進速度が $S_{(100)}^{(0kl)}$ に比例しているとして求めたステップ形状と観察されたステップ形状とのフィッティング。

モデルや点電荷モデルにより導かれた付着エネルギーが、面の成長速度に比例しているとして求められた理論上の成長形に比較的近いことが明らかとなった。

(001)面、および、(100)面上に成長ステップが観察された。(001)面上の成長ステップは、正方形のラセン成長ステップであった。また、(100)面上に成長ステップも、ラセン成長ステップであると考えられた。したがって、本成長法での結晶は、ラセン成長に代表される沿面成長により成長しており、付着成長による成長ではないことが確認された。

(001)面上の正方形のラセン模様のステップ間隔は、約500nmであった。この間隔は典型的な気相成長法により作製されたY123結晶で観察されるものと比べて10倍程度長かった。このことより、本方法で作製された結晶は、気相成長法のものとは比べて、数10分の1以下の低い過飽和度により成長したと結論された。

(100)面上では、楕円形、および、多角形の成長ステップが観察された。(001)面上の直線状のステップに対して、(100)面での曲線状のステップの出現は、それぞれの面の a 因子の違いとして理解できた。さらに、(001)面上の表面形態が平坦であるのに対して、(100)面上の表面形態の多様性は、二つの面の a 因子の違いと過飽和度に対する面の安定性を考慮することにより理解された。

(100)面上のステップの形状を説明するために、結晶構造より決定される付着エネルギーを用いて、ステップ前進速度を決定する因子を仮定した。この因子は、ステップを形成している2つの面の付着エネルギーの和をもって定義した。ステップの前進速度がこの因子に比例していると考えると、(100)面上の多角形の成長ステップの形を比較的良く説明できた。

以上のことより、本作製法による結晶は、結晶学的な特異面を有して成長する傾向が強いことを意味している。このことは、成長界面は、結晶成長条件の擾乱に対する自己安定性を有しているとみなせ、結晶成長条件の最適化が容易となるものと期待される。しかし、結晶の特異面の成長方向と結晶回転軸とが完全に平行でない場合には、成長界面は回転面から傾くこととなり、乱流の発生等成長条件の擾乱の原因となる可能性を有している。この点の配慮が成長条件の最適化の際に要求されると予想される。また、本結晶作製法は成長条件により過飽和度を変化させることができる。過飽和度の変化により成長様式の変化や成長速度の変化が存在することが予想され、将来の成長条件の最適化の際の因子となるものと期待される。

第三章の参考文献

1. I. Sunagawa : Surface microtopography of Crystal faces, in Morphology of Crystals, Part A, Ed. I. Sunagawa, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo (1987), 321-365
2. K. A. Jackson : Liquid Metals and Solidification, Am. Soc. Metals., (1958), 174
3. P. Hartman and P. Bennema : J. Cryst. Growth 49 (1980) 145-156
4. P. Bennema and G. H. Gilmer: Kinetics of crystal growth, in Crystal Growth, An Introduction, Ed. P. Hartman, North Holland Pub. Co., Amsterdam (1973), pp.263-327
5. Yamada et al. unpublished
6. P. Hartman : J. Cryst. Growth 49 (1980) 157-165
7. P. Hartman : J. Cryst. Growth 49 (1980) 166-170
8. B. N. Sun, P. Hartman, C. F. Woensdregt and H. Schmid : J. Cryst. Growth 100 (1990) 605-614
9. L. C. E. Van De Leemput, P. J. M. VanBentum, F. A. J. M. Driessen, J. W. Gerritsen, H. Van Kempen, L. W. M. Schreurs and P. Bennema : J. Cryst. Growth 98 (1989) 551-560
10. P. Hartnam : Modern PBC Theory, in Morphology of Crystals, Part A, Ed. I. Sunagawa, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo (1987), 269-319
11. Hidehito Aoki, Humihiko Takei and Yasuhiro Iye : Physica C 190 (1991) 64-66
12. Humihiko Takei, Hidehiro Asaoka, Yasuhiro Iye and Hiroyuki Takeya : Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1102-L1105
13. Hidehito Asaoka, Humihiko Takei, Yasuhiro Iye, Masafumi Tamura, Minoru Kinoshita and Hiroyuki Takeya : Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1091-1096
14. H. Muller-Krumbhaar, T. Burkhardt and D. Kroll, J. Cryst. Growth, 38(1977), 13-22
15. B. N. Sun and H. Schmid J. Cryst. Growth 100 (1990) 297-302
16. S. X. Shang, H. Wang and X. L. Sheng J. Cryst. Growth 129 (1993) 411-415
17. H. J. Scheel and Ph. Niedermann J. Cryst. growth 94 (1989) 281-284
18. Ph. Niedermann, H. J. Scheel and W. Sadowski J. Appl. Phys. 65 (1989) 3274-3276
19. D. E. Temkin, in: Crystallization Processes (Consultants Bureau, New York, 1966)
20. C. Gerber, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, J. Mannhart and D. G. Schlom, Nature, 350 (1991) 279
21. M. Hawley, I. D. Raistrick, J. G. Beery and R. J. Houlton, Science, 251 (1991) 1587
22. J. Moreland, P. Rice, S. E. Russek, B. Jeanneret, A. Roshko, R. H. Ono and D. A. Rudman : Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 3039
23. L. Heyvaert, E. Osquiguil, C. Van Haesendonck and Y. Bruynseraede : Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 111
24. D. P. Norton, D. H. Lowndes, X.-Y. Zheng, Shen Zhu and R. J. Warmack, Physical Review B, 44 (1991) 9760
25. N. Cabrera and M. M. Levine, Phil. Mag., 1 (1956) 450-458
26. Yasuji Yamada : to be published in J. Matt. Res.
27. B. N. Sun, R. Boutellier and H. Schmid : Physica C157 (1989) 189-191
28. P. Bennema : J. Cryst. Growth 5 (1969) 29-43

4-1 本章の目的

溶液引き上げ法による結晶育成では、結晶成長速度と引き上げ速度を同期させることが必要である。そのためには、結晶成長速度を評価することが重要であるが、Y123結晶の成長速度に影響を及ぼす素過程として、次の3つが考えられる。

1. 抜熱過程
2. 溶質移動過程
3. 界面成長カイネティクス過程

抜熱過程は、結晶化に伴う発熱を結晶外部へ放散させる過程である。結晶化潜熱は結晶成長温度にほとんど依存せず、単位時間当たりの発熱量は結晶成長速度に比例していると考えられる。溶質移動過程は、結晶化に伴う物質移動の過程である。結晶成長が持続するためには、溶液相から結晶へ溶質が移動しなければならず、結晶成長速度は物質移動速度に比例していると考えられる。界面成長カイネティクス過程は、成長単元の界面への吸着、脱溶媒和、表面拡散など結晶界面上で成長単元が乗り越えなければならないポテンシャル障壁の過程である。

この3つの過程は物理的に全く独立でありながら、全ての過程が全く同じ結晶成長速度を与えなければならない性格のものである。したがって、結晶成長速度を評価するためには、これらの過程のどれか一つが正確に見積もれればよい。

この中で、溶質移動過程は、流体力学的取り扱いを行うことにより、定式化されている。そこで、溶質移動過程に注目して結晶成長速度を評価することを目的とする。さらに、溶質移動過程と界面成長カイネティクス過程は、溶質の流れとして直列につながる過程であるので、本結晶成長法における両過程の成長速度に対する寄与を評価することを目的とする[1]。

4-2 界面成長カイネティクス過程と溶質移動過程の関係

界面成長カイネティクス過程は、溶質原子が界面において結晶に取り込まれる過程であり、成長様式により、界面での過飽和度と成長速度の関係が変わる。一方、溶質移動過程は、溶液内における溶質の移動の過程であり、溶質移動速度と成長速度は一対一に対応している。後の議論のために、それぞれの過程と成長速度の関係を以下にまとめる。

付着成長するような固液界面が原子的尺度で粗い面での成長である場合、液相から界面に到達した成長単元は、ごくわずかの固液間の化学ポテンシャルの差によって容易に結晶に取り込まれる。また、その速度は化学ポテンシャルの差に比例している。すなわち、

成長速度 R は界面の過飽和度 σ_i に対して比例関係を有する。

一方、沿面成長するような原子的尺度で滑らかな界面の場合では、界面で生じるいくつかの過程、例えば、成長単元の脱溶媒和過程、表面拡散過程などの過程が、界面上の成長単元が結晶に組み込まれるのを阻害するので、成長速度 R と界面での過飽和度 σ_i の関係は、比例関係よりも遅くなる。ラセン成長をしている界面において、溶質が表面拡散を経てステップへ取り込まれる場合の成長速度は、Burton et al. [2,3] が求めたように、

$$R = F(\sigma_i) = A \cdot \frac{\sigma_i}{\sigma_1} \cdot \tanh \frac{\sigma_i}{\sigma_1} \quad (4-1)$$

との関係に従っている。ここで、 A 、 σ_1 は定数である。あるいは、溶質が環境相からステップへ直接取り込まれる場合には、Chernov [4] により、

$$R = B \cdot \frac{\sigma_i^2}{1 + p \cdot \left(\ln q \frac{\sigma_d}{\sigma_1} \cdot \sinh \frac{\sigma_i}{\sigma_d} \right)} \quad (4-2)$$

と求められている。ここで、 B 、 p 、 q 、 σ_d は定数である。また、二次元核成長している界面の場合、低い過飽和度ではほとんど成長せず、ある臨界値を越えると指数関数的に成長速度が増加する。以上、成長様式の違いによる過飽和度と成長速度の傾向をまとめると、図4-1のようになる。

成長様式が如何なるものであっても、界面成長カイネティクス過程が存在することにより、界面での過飽和度と成長速度は図4-1で示されるような関数関係を有する。過飽和度 σ は平衡濃度 C_e と溶質濃度 C により、 $\sigma = (C - C_e) / C_e$ と記述される。したがって、界面成長カイネティクス過程の存在下では、界面濃度は平衡濃度よりも高い必要がある。定常成長の場合、界面温度は一定であり、界面の平衡濃度も一定であるので、界面での溶質濃度 C_i と成長速度も関数関係を有し、関数 F' を用いて

$$R = F'(C_i) \quad (4-3)$$

と記述できる。

溶質移動過程は、溶液内の溶質原子の移動過程である。単純化のために、界面から代表長さ d だけ離れた位置での溶質濃度を C_d とすると、後述するフィックの第一法則より、溶液から界面に輸送される単位時間単位断面積当たりの溶質の拡散流束 J は、

$$J = -D(C_d - C_i) / d \quad (4-4)$$

となる。ここで、 D は拡散係数である。この J を用いると、結晶の成長速度は、

$$R = J / (C_{123} - C_i) \quad (4-5)$$

である。ここで、 C_{123} はY123相結晶中に含まれる溶質濃度である。

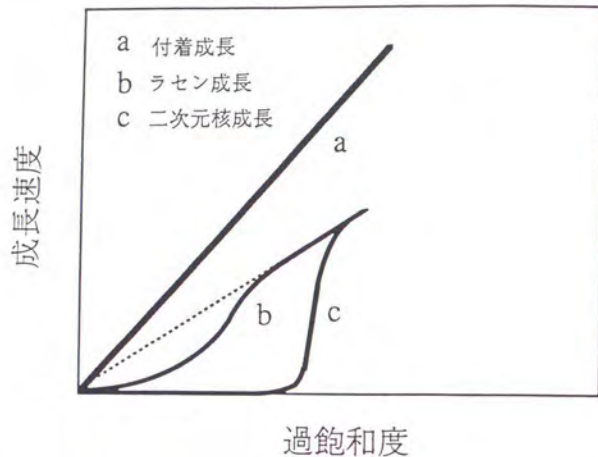


図4-1 成長様式の違いによる過飽和度と成長速度の関係。

以上のことより、界面成長カインेटクス過程では、結晶成長のためには界面において平衡濃度からのずれ $C_i - C_e$ が必要であった。また、溶質移動過程では、結晶成長のためには、溶液内での溶質濃度の差 $C_d - C_i$ が必要であった。この様子を図4-2に示す。定常成長では両者の過程の成長速度は同じ値を与えなければならないので、界面濃度 C_i は、式(4-3)と式(4-4)を連立させることにより求めることができる。界面濃度 C_i が平衡濃度 C_e に近い場合には、成長速度は溶質移動過程に大きく依存し、溶質移動過程が律速過程であるといえる。一方、 C_i が C_d に近い場合は、界面成長カインेटクス過程が律速過程であるとみなせる。

4-3 溶質移動過程と成長速度

溶液中の溶質の移動が拡散による場合で、界面からの距離 d での濃度が与えられている場合には、式(4-4)で示したように J が与えられる。しかし、溶液引き上げ法では、結晶の回転による対流が加わるので、流体力学からの解析が必要である。

結晶の回転による溶液の攪拌により、成長界面近傍を除いて、溶液内の溶質濃度は一定であると考えられる。また、成長界面近傍には速度境界層とともに、厚み δ の濃度境界層が形成される。この様子を図4-3に示す。

対流がない溶液中の溶質の拡散速度は化学ポテンシャルの勾配に比例しており、溶液構成粒子間の相互作用の大きさが溶質の濃度に依存しない場合には、濃度勾配に比例するフィックの第一法則が成立する。

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (4-6)$$

ここで、 x は距離である。

液体のなかで回転している円盤が作る対流は、回転円盤へ向かう方向の速度成分を持つ。したがって、回転している結晶成長界面近傍の速度境界層内では、式(4-6)で表わされる拡散流束よりも大きな流束を有している。しかしながら、界面においては、液体と回転界面の相対速度はゼロであるので、界面に供給される溶質の量は、界面における溶質濃度勾配に比例している。すなわち、

$$J = -D \cdot \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} \quad (4-7)$$

である。したがって、 $(dC/dx)_{x=0}$ を求めることにより界面へ供給される溶質の量を知ることができる。

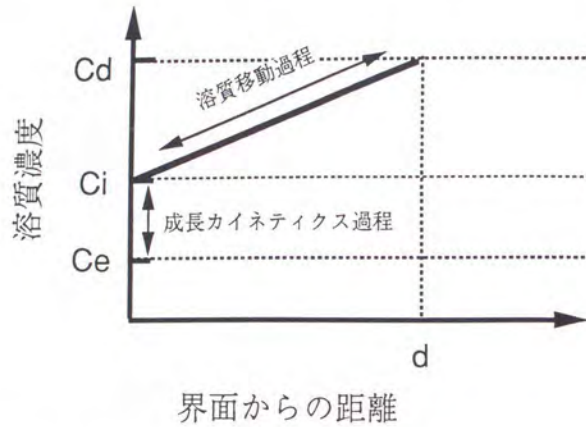


図4-2 成長カイネティクス過程と溶質移動過程における界面近傍の平衡濃度からのずれ $C_i - C_e$ と溶液内の溶質濃度の差 $C_d - C_i$ の関係。

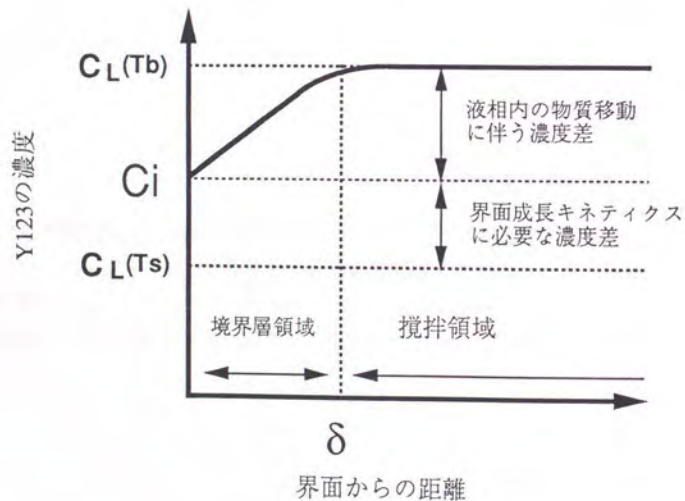


図4-3 結晶の回転により形成された厚み δ の濃度境界層。

平滑円盤が十分に大きな体積を有した静止液体中で回転している場合の液体の流れを考える。この流れは、Chocran により初めて解かれたので、Chocran 流れと呼ばれる [5]。Chocran 流れを図4-4に示す。彼の解析により、円盤前方には、厚み δ_0 の速度境界層が形成されることが示された。この速度境界層の厚み δ_0 は、

$$\delta_0 = 4(v/\omega)^{1/2} \quad (4-8)$$

で与えられた。ここで、 v, ω は、それぞれ、流体の動粘性係数、回転の角速度である。この速度境界層厚みは、流体の z 軸方向成分の速度が、界面より十分に遠方での値の99%になる界面からの距離で定義される。Chocran 流れが成立するための必要条件は、速度境界層厚みに対して、系の特性長さが十分に大きいことである。すなわち、回転円盤の直径が速度境界層厚みよりも十分に大きいことが必要である。

Burton et al. [6] は、Chocran 流れが実現している場合の、結晶成長界面における濃度勾配を与えた。

$$(dC/dx)_{x=0} = \Delta C/\delta_c \quad (4-9)$$

ここで、 ΔC は界面における濃度 C_i と界面より充分にはなれた位置での濃度 $C_L(T_b)$ の差

$$\Delta C = C_L(T_b) - C_i \quad (4-10)$$

である。また、 δ_c は、濃度境界層厚みであり、次式で与えられた。

$$\delta_c = 1.6 \times D^{1/3} v^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (4-11)$$

以上の Chocran、および、Burton et al. の解析を基にして、Y123結晶成長における成長速度を評価する。速度境界層厚みを求めるためには、溶液の動粘性係数を知る必要があるが、それに関する報告はされていない。表4-1にいくつかの酸化物の融液の動粘性係数の値を示す[7]。表4-1を参考にして、 v の値として $10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ を採用した。また、本論文での結晶作製法では、結晶の回転速度 ω は、120rpmであった。これらを用いて、式(4-8)より速度境界層厚みを求めると、1.2mmとなる。一方、育成した結晶の大きさは、直径が5mmから10mm以上であった。速度境界層の厚みに対して、結晶の径のほうが大きいので、成長界面前方においては、近似的にChocran 流れが生じていると考えられ、Burton et al. の解析を行なうことが可能である。

溶液中の溶質供給速度の解析で用いるべき拡散係数は、溶質としてのY123結晶の単位胞を単位とした拡散係数である。溶液はY, Ba, Cu, Oの4つの元素より構成されている。このうち、Ba, Cu, Oの3つの元素は、溶液中とY123結晶中の濃度はほぼ等しいので、拡散距離が極短くなり、物質移動速度としては十分に速いと考えられる。一方、Y元素に関しては、結晶中の濃度が16.7%であるのに対し、溶液中の濃度はわずか0.6%程度しかない。Y123結晶が成長するためには、Y原子は溶液中のから結晶界面に向かって濃縮しなければならない。したがって、この解析で用いる拡散係数は、Y原子の拡散係数とほぼ等しく

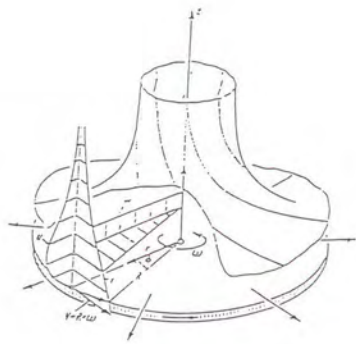


図4-4 平滑円盤が十分に大きな体積を有した静止液体中で回転している場合の液体の流れ。Chocranの解析により、円盤前方には厚み δ_0 の速度境界層が形成されることが示された。

表4-1 種々の物質の動粘性係数

物質名	融点(°C)	温度(°C)	動粘性係数(cm ² /s)
Zn	420	450	4.4×10^{-3}
Ge	937	950	1.3×10^{-3}
Si	1410	1430	2.7×10^{-3}
NaCl	801	801	7.3×10^{-3}
GaBr ₂	167	167	1.9×10^{-2}
K ₂ Cr ₂ O ₇	398	400	5×10^{-2}
MgAl ₂ O ₄	2135	2290	3.3×10^{-2}
Al ₂ O ₃	2045	2070	0.35

表4-2 種々の物質の融液中の原子の拡散係数

物質名	拡散物質	温度(°C)	拡散係数(cm ² /s)
LiNO ₃	Li ⁺ NO ₃ ⁻	350	2.9×10^{-5} 1.2×10^{-5}
NaCO ₃	Na ⁺ CO ₃ ⁻	895	19×10^{-5} 28×10^{-5}
PbCl ₂	Pb ²⁺ Cl ⁻	530	1.1×10^{-5} 1.5×10^{-5}
NaNO ₃	Ag ⁺ (1.9×10^{-5} mol/l)	400	3.2×10^{-5}
KBr	Ag ⁺	780	4.9×10^{-5}

なると考えられる。

溶液中のイットリウム原子の拡散係数Dに関しては、 10^{-5} cm²/s程度であるとの実験結果 [8] もあるが、正確な値は報告されていない。種々の金属、および、酸化物の融液中の原子の拡散係数は、 10^{-4} cm²/sから 5×10^{-5} cm²/s程度の範囲である [7-9] これらの値を表4-2に示す。式(4-11)における拡散係数Dの値として、 10^{-5} cm²/sを採用した。この値を用いて濃度境界層厚み δ_c を評価すると、約45 μ mと見積もれる。

界面における溶質の流束Jは、式(4-7)と式(4-9)より

$$J = -D \cdot \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} = D \cdot \frac{\Delta C}{\delta_c} \quad (4-12)$$

である。また、結晶の成長速度との関係は式(4-5)で与えられるので、式(4-10)を用いる

ことにより

$$R = \frac{D [C_i(Tb) - C_i]}{\delta_c [C_{123} - C_i]} \quad (4-13)$$

である。

界面より十分にはなれた位置での溶液中の溶液濃度 $C_L(Tb)$ は、るつぼの底における Y211 結晶相と溶液の平衡濃度として与えられる。この濃度は、Krauss et al. により決定された溶解度曲線より知ることができる。この溶解度曲線を図4-5に示す。この図では、濃度として、溶液中の全金属成分中のイットリウムモル濃度を示してある。典型的な成長条件から、るつぼ底の温度 Tb を 1015°C として、

$$C_L(Tb) = 0.66 \text{ at\% of Y}$$

である。いままでの解析に用いた物性値を表4-3に示した。

以上の解析により、界面濃度 C_i が判明すれば、式(4-13)を用いて成長速度が評価できるが、結晶成長時の界面の濃度を直接測定によって知ることは、非常に困難である。今仮に、界面濃度 C_i が界面における平衡濃度 $C_L(Ts)$ であるとする。これは、界面成長カイネティクス過程が結晶成長を阻害する抵抗とならない場合である。成長界面温度における溶質の平衡濃度 $C_L(Ts)$ は、界面温度 Ts を 1000°C として溶解度曲線より

$$C_L(Ts) = 0.56 \text{ at\% of Y}$$

である。これより式(4-13)を用いて、結晶成長速度を評価すると、 $1.3 \times 10^{-5} \text{ cm/s} = 0.4 \text{ mm/h}$ を得る。この速度は実験より見積もられた速度より数倍程度速い。

表4-3 解析に用いた物性値

Y211沈殿層の温度	Tb	$1015 (^\circ\text{C})$
溶液表面の温度	Ts	$1000 (^\circ\text{C})$
Y123結晶中のY濃度	C_{123}	$16.7 (\%)$
温度 Tb での平衡Y濃度	$C_L(Tb)$	$0.66 (\%)$
温度 Ts での平衡Y濃度	$C_L(Ts)$	$0.56 (\%)$
溶液中の拡散係数	D	$10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$
溶液の動粘性係数	ν	$10^{-2} (\text{cm}^2/\text{s})$
回転の角速度	ω	$4\pi (1/\text{s})$
濃度境界層厚み	δ_c	$4.5 \times 10^{-3} (\text{cm})$
結晶成長速度	R	$3 \times 10^{-6} (\text{cm/s})$

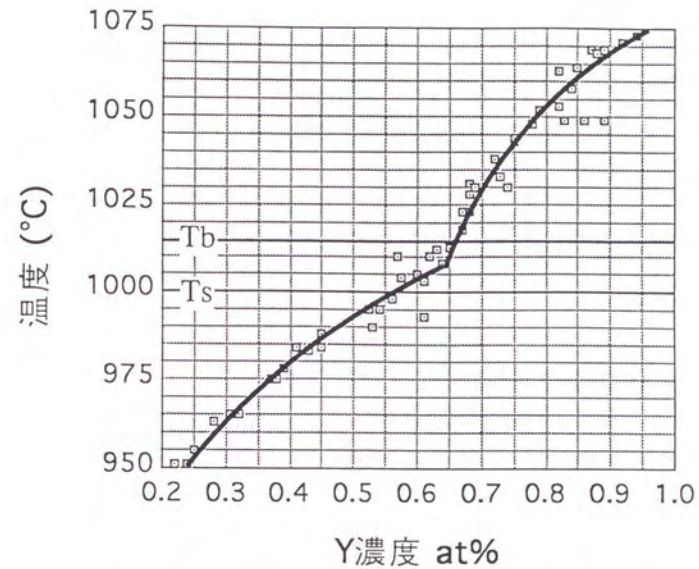


図4-5 溶質濃度として溶液中の全金属成分中のイットリウムのモル濃度をとったときの溶解度曲線。

4-4 界面成長カインेटクス過程の成長速度への影響

式(4-13)を用いて、実験的に得られる成長速度から界面の溶質濃度を見積もることができる。実験により評価された結晶成長速度 $0.1\text{mm/h} = 3 \times 10^{-6}\text{cm/s}$ を式(4-13)に代入して界面濃度 C_i を求めると、イットリウム濃度として、

$$C_i = 0.64 \text{ at\% of Y}$$

となる。したがって、界面での過飽和度は、 $CL(Ts) = 0.56 \text{ at\% of Y}$ を用いて

$$\sigma_i = (C_i - C_e)/C_e = \frac{C_i - CL(Ts)}{CL(Ts)} = 0.14$$

となる。

これより、結晶成長に対する抵抗として及ぼす溶質移動過程と界面成長カインेटクス過程の寄与の比を対応する濃度の比として求めると、

$$C_L(Tb) - C_i : C_i - C_L(Ts) = 20 : 80$$

であった。界面成長カインेटクス過程の抵抗としての寄与が溶質移動過程に比べて大きく、この成長条件では、界面成長カインेटクス過程が成長速度に大きく影響していることを示している。

結晶の回転数により濃度境界層厚みは変化するので溶質移動速度が変わり、成長に対する抵抗としての界面成長カインेटクス過程と溶質移動過程の比率も変わりうる。式(4-3)、式(4-13)より

$$R = F(\sigma_i) = F(C_i) = \frac{D [C_L(Tb) - C_i]}{\delta_c [C_{123} - C_i]} \quad (4-14)$$

の関係があるので、界面成長カインेटクス過程と成長速度の関数 F を決定できれば、式(4-11)をもちいて、界面濃度と回転数の関係を導くことが可能である。

本結晶作製法によるY123結晶は、表面形態の観察より少なくともラセン成長していると結論されたので、基本的に式(4-1)に従った成長であると考えられる。ラセン成長時の過飽和度 C_i と成長速度 R の関係式(4-1)、あるいは、式(4-2)は、過飽和度が大きくない条件では、

$$R = F(\sigma_i) = a \cdot \sigma_i^2 = a \cdot \left[\frac{C_i - C_L(Ts)}{C_L(Ts)} \right]^2 \quad (4-15)$$

と書ける。実際の結晶成長時においてもこの関係が成立していると仮定し、今までの議論から得られた R 、 C_i 、 $CL(Ts)$ の値を式(4-15)に代入することにより、係数 a を決定すると、 $a = 1.53 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ が得られ、関数 F を決定できた。

式(4-14)と式(4-15)より

$$a \cdot \left[\frac{C_i - C_L(Ts)}{C_L(Ts)} \right]^2 = \frac{D [C_L(Tb) - C_i]}{\delta_c [C_{123} - C_i]} \quad (4-16)$$

である。これを解くことにより求めた、回転数に対する界面過飽和度、及び、成長速度の関係を図4-6、図4-7に示す。

これらの図より、界面での過飽和度、及び、成長速度は、低回転数のときには大きく変化するが、成長条件での回転数 120rpm 付近の回転数、あるいは、それ以上の回転数の変化に対してほとんど変化しないことが明らかとなった。回転数の変化による濃度境界層厚みの変化は、溶質移動過程における溶質移動の能力を変化させることに相当する。この場合において、成長速度がほとんど変化しないとの解析結果は、溶質移動過程が成長速度に対する抵抗とならないことを示している。一方、低回転数では、結晶成長速度は遅く、溶質移動過程がより大きく影響することを示している。

実験により結晶回転数と成長速度の関係を求めることは、低回転数領域では溶液面に発生する浮遊結晶の影響により困難であり、高回転数領域では装置上の限界により困難であった。しかしながら、本解析により今後の成長条件最適化の際の回転数の影響について、予測をたてることが可能となった。

今までの評価、解析に用いた動粘性係数や拡散係数、あるいは、関数 R は、実験により決定されたものではないので、結果に対してある程度の不確定性を有している。しかしながら、物性値は酸化物融液の典型的な値を使用しているため、オーダーの評価としては妥当であると考えられる。さらに、熔融凝固法におけるY123結晶の成長界面での過飽和度と結晶成長速度の関係に対しても、本解析より得られた関数 R 中の因子 a を用いて結果を再現できる[10] ことより、本解析結果はY123結晶の成長一般に妥当性を有したものであると考えられる。得られた結果は、ファセット面を有する結晶においては、成長速度に対する界面成長カインेटクス過程の影響が大きいことと矛盾しない。

成長速度の評価に対しては、ステップに取り込まれる溶質の量を見積もることができれば、表面観察からのステップの密度より成長速度を評価できる。この場合、界面成長カインेटクス過程の詳細についての議論が必要であるが、仮にステップに直接、抵抗なく溶質が取り込まれる場合を仮定したとしても、溶質の拡散距離とその間の濃度差を知ることが必要となり、評価は非常に困難である。

Y123結晶の成長では、成長速度は溶質移動過程にのみ律速されているものではなく、むしろ界面成長カインेटクス過程により大きく影響されていることが示唆された。この意味において、結晶成長速度をY123結晶界面の局所平衡と溶質拡散律速の立場より評価した、M. J. Cima et al. [11] あるいは、Izumi et al. [12] の結晶成長機構は修正される必要があると考えられる。特に、Izumi et al. の成長機構は、微視的な溶質移動の駆動

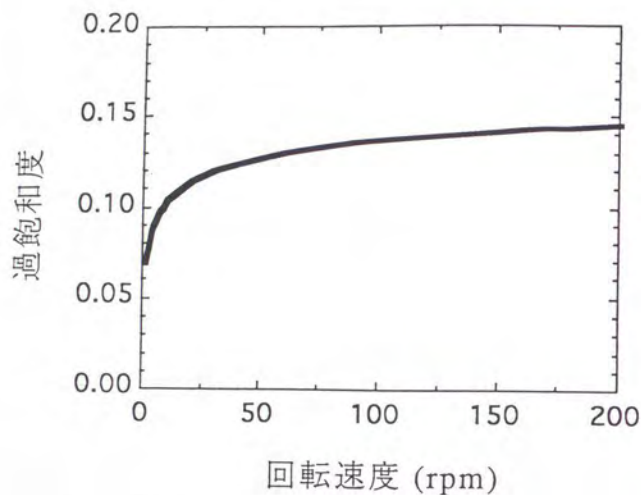


図4-6 結晶の回転数と過飽和度の関係。

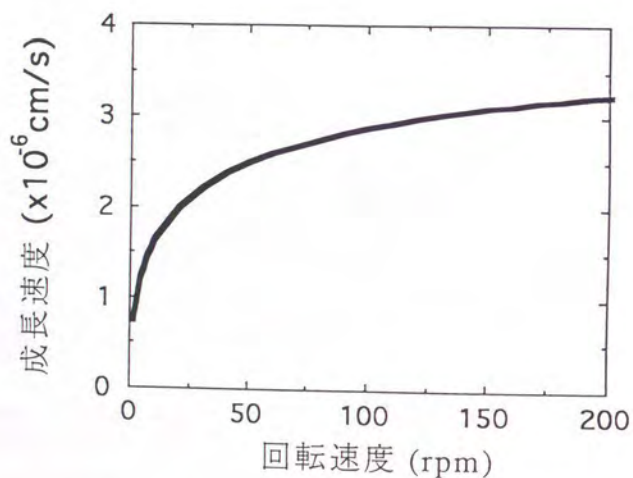


図4-7 結晶の回転数と成長速度の関係。

力について考察が行われているものの、Y211結晶相の溶解過程のみに局所平衡からのずれを仮定しており、モデルの前提条件の吟味が必要である。

4-5 本章のまとめ

結晶成長界面における溶液中の溶質の輸送を検討することにより、期待される成長速度と、実際の成長速度を比較した。回転している成長結晶近傍の溶液の流れは、近似的に Chocran 流れを形成していると評価されたので、Burton et al. の濃度境界層厚みの解析方法を適用した。

本実験条件である120rpmでの回転数では、濃度境界層厚みは $45 \mu\text{m}$ と評価された。実験からの成長速度 $0.1\text{mm/h} = 3 \times 10^{-6}\text{cm/s}$ と、評価された濃度境界層厚みを用いて、界面における溶液中の溶質濃度 C_i はイットリウム濃度として 0.64 at\% of Y と決定された。溶解度曲線より求められた界面での平衡濃度 $C_L(T_s)$ と濃度境界層の外側の濃度 $C_L(T_b)$ を用いて、結晶成長速度に対する抵抗として作用する溶質移動過程と界面成長カインेटイクス過程の影響の比を、対応する濃度の比として求めると、

$$C_L(T_b) - C_i : C_i - C_L(T_s) = 20 : 80$$

であった。これより、界面成長カインेटイクス過程の抵抗としての影響の方が大きいことが分かった。

過飽和度から成長速度を与える典型的なラセン成長の表式と、実験結果を比較することにより、過飽和度と成長速度の関係式を得た。この関係式より、成長速度は結晶の回転数に対して大きく影響を受けないことが結論された。

溶質移動過程が律速過程となる場合の最大成長速度は、 $1.3 \times 10^{-5}\text{cm/s} = 0.4\text{mm/h}$ と評価され、成長条件により成長速度を大幅に向上させることは困難であると考えられた。

以上のことより、本結晶作製法の成長条件では、溶質移動過程よりも界面成長カインेटイクス過程の方が、成長速度に対する抵抗としての作用が大きいと結論された。

1. Yamada et al. submitted to J. Mat. Res.
2. W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, Phil. Trans. Roy. Soc. London A243 (1954) 299
3. P. Bennema and G. H. Gilmer: Kinetics of crystal growth, in *Crystal Growth. An Introduction*, Ed. P. Hartman, North Holland Pub. Co., Amsterdam (1973), pp.263-327
4. A. A. Chernov, Soviet Physics Uspekhi 4, 116 (1961)
5. W. G. Cochran, Proc. Camber. Phil. Soc. 30, 356 (1934)
6. J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1987
7. F. Rosenberger, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 5, Fundamentals of Crystal Growth I - Macroscopic Equilibrium and Transport Concepts (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1979)
8. Yao et al. private communication
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida)
10. Endo and Shiohara : to be published in FED ジャーナル
11. M. J. Cima, M. C. Flemings, A. M. Figueredo, M. Nakade, H. Ishii, H. D. Brody and J. S. Haggerty, J. Appl. Phys. 72, 179190 (1992)
12. T. Izumi, Y. Nakamura and Y. Shiohara, J. Mat. Res. 7, 1621-1628 (1992)

5-1 本章の目的

物性を測定することは、その物質がどのようなポテンシャルを有しているかを判断する最良の手段である。本研究の目的は、Y123単結晶の超伝導性を利用した電子デバイスに応用するための単結晶育成法の確立であるので、本作製法で成長した単結晶の超伝導物性の測定を避けて通れない。超伝導転移温度、臨界電流密度、結晶の異方性の測定などを行い、結晶の物性を明らかにしてポテンシャルを把握する必要がある。

また、物性測定、特に、磁化測定と臨界電流密度の測定を通して、結晶性の評価を行うことが可能である。Y123結晶は第二種超伝導体である。理想的な第二種超伝導体の磁化は、零磁場から磁場を増加させた場合、下部臨界磁場 H_{c1} までは直線的に反磁性磁化が増大し、マイスナー効果による完全反磁性を示す。 H_{c1} 以上の磁場では、磁束は超伝導体の内部に侵入し始めるので、反磁性磁化は減少し、上部臨界磁場 H_{c2} に達すると超伝導にともなう反磁性は消失する。磁場を H_{c2} から減少させた場合の磁化曲線は、磁場増加の場合の磁化曲線上をヒステリシスなしに戻る。図5-1のaの曲線である。

一方、現実の第二種超伝導体では、試料内部で磁束がピン止めされることにより、磁化は理想的な磁化曲線から逸脱し、磁場の増加と減少とで磁化曲線にヒステリシスが生じる。この様子を図5-1のbの曲線で示す。ピン止め力が大きいほど、試料内部への磁束の出入りが制限されるので、ヒステリシスも大きくなる。この磁束のピン止め力は結晶欠陥や結晶粒界の存在により大きくなることが知られている[1]。また、ピン止め力の大きな試料は大きな臨界電流密度を有することが知られている。したがって、磁化のヒステリシスや臨界電流密度を他の作製法の結晶と比較することにより、結晶欠陥の相対的な評価が可能である。

この章では、本結晶成長法により育成された単結晶の抵抗率の測定 [2] と同時に、磁気的な超伝導特性の測定 [3] を行うことにより、今まで報告されている物性との比較により、本作製法の単結晶を評価することを目的とする。

5-2 試料の調製と実験方法

物性測定に用いた試料は、育成した単結晶より低速回転のダイヤモンドカッターで油性の潤滑剤を用いて切り出した。抵抗測定用試料として、約1x1x3mmの大きさで、長手方向に結晶のc-軸、あるいは、a-軸が一致したものを用意した。磁化測定用には、1x1x1mm程度の大きさに切り出した試料を用いた。

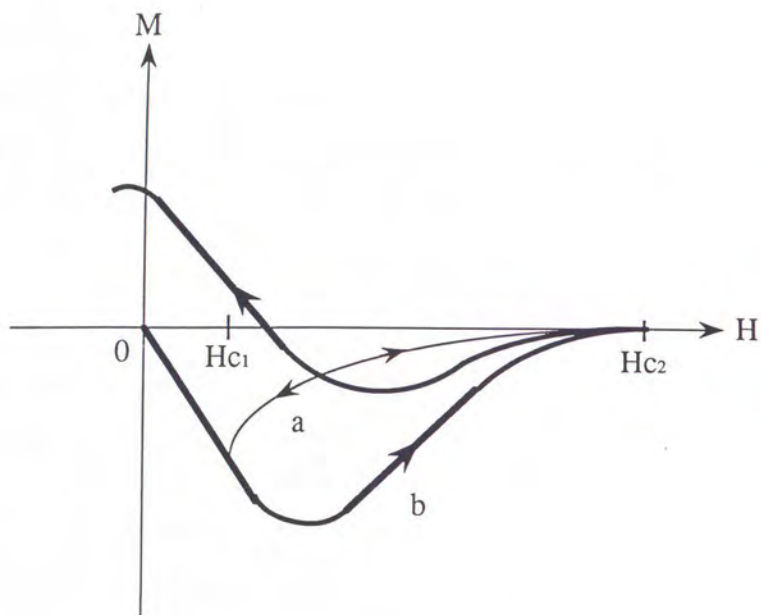


図5-1 第二種超電導体の磁化曲線。曲線 a はピン止め中心の無い理想的な磁化曲線、曲線 b はピン止め力の存在によるヒステリシスが生じた場合の磁化曲線を示す。

このように切り出した試料を熱処理して酸素量を変化させた。試料1は、1atmの酸素気流中にて、600℃から411℃まで50時間をかけて冷却した後、411℃、75時間の熱処理を行った。試料2は、1atmの酸素気流中にて、803℃、75時間の熱処理を行なった。これらの温度での酸素の結晶中の拡散係数 D を $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 、拡散時間 t を $75\text{h} = 2.7 \times 10^5 \text{s}$ として、拡散距離 x を $x = 2 \cdot \sqrt{D \cdot t}$ を用いて見積ると $x = 3.3\text{mm}$ となり、この熱処理条件によりほぼ均一な酸素分布が実現されていると考えられる。Kishio et al.、あるいは、Lindemer et al. の酸素分圧と試料中の酸素量の関係によると[4-7]、それぞれの熱処理条件における試料中の平衡酸素量は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の $6+x$ に対して、6.93と6.52に対応する。

c-軸方向、a-軸方向の電気抵抗率は、直流四端子法により、室温よりも低温領域で測定した。本結晶作製法による単結晶は、静置徐冷法に代表される従来の作製法では得ることが困難であった、c-軸方向に長いY123単結晶であったので、直流四端子法によるc-軸方向の電気抵抗率の測定が容易であった。

磁化測定は、quantam design 社製の超伝導量子干渉素子(SQUID)を用いた。零磁場中で冷却(ZFC)した後の磁化の温度変化、および、磁場中で冷却(FC)した後の磁化の温度変化を測定した。また、磁場-磁化曲線を測定した。磁化測定では、結晶のc-軸方向、a-軸方向に磁場を引加した測定を行った。

5-3 実験結果

5-3-1 電気抵抗率

411℃で熱処理した試料1のc-軸方向、a-軸方向の抵抗率の温度変化を、図5-2に示した。図5-2を見ると、a-軸、c-軸とも、金属的な温度変化をしていることが分かる。抵抗率が零となる温度は87Kであった。抵抗率の絶対値は、c-軸方向に電流を流した場合の方がa-軸方向に電流を流した場合よりも約30倍ほど大きかった。また、c-軸方向では、転移温度付近での抵抗率の温度依存性が直線からわずかに上方へずれる傾向があった。

一方、803℃で熱処理した試料2では、図5-3に示すようにa-軸方向とc-軸方向の抵抗率の温度変化の傾向は全く異なっていた。a-軸では、温度の低下とともに抵抗が低下する金属的な振る舞いを示したのに対して、c-軸方向では、温度の低下とともに抵抗が増大する半導体的な振る舞いを示した。抵抗率が零となる温度は、約55Kであった。

5-3-2 磁化測定

試料1に対する、零磁場中冷却(ZFC)、および、磁場中冷却(FC)での磁化の温度依存性を図5-4に示す。図5-4には、磁場をa-軸に平行に引加した場合の結果を示す。約87K付

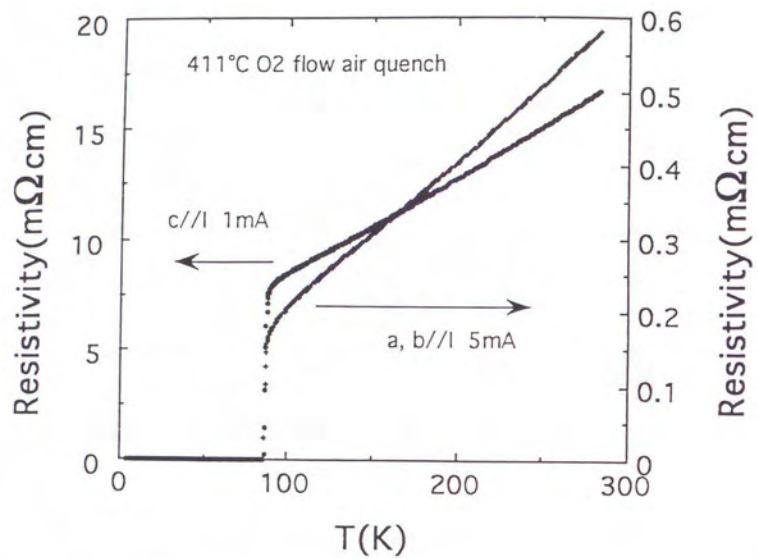


図5-2 411°Cで熱処理した試料1のc-軸方向、a-軸方向の抵抗率の温度変化。

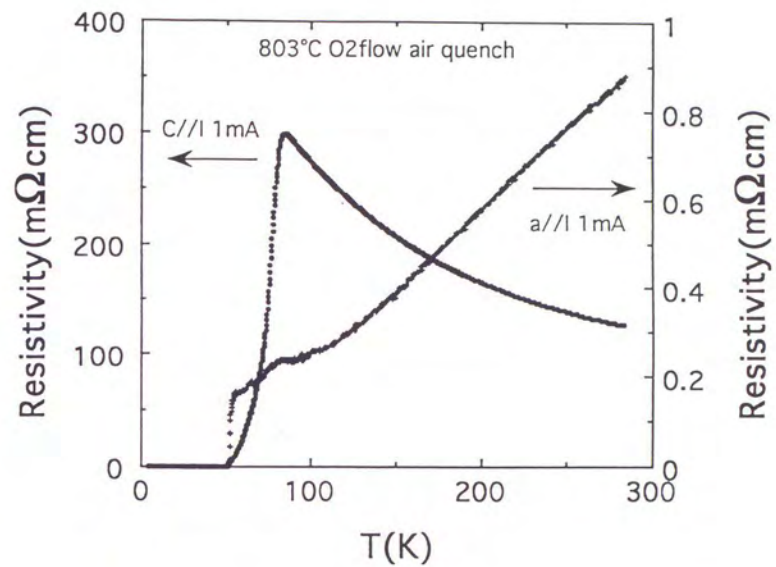


図5-3 803°Cで熱処理した試料2のc-軸方向、a-軸方向の抵抗率の温度変化。

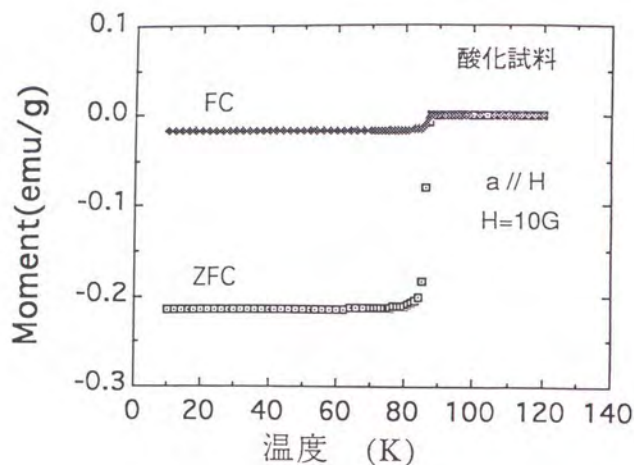


図5-4 試料1に対する零磁場中冷却 (ZFC)、および、磁場中冷却 (FC) での磁化の温度依存性。

近より低温で、超伝導転移にともなう反磁性が観測された。さらに、超伝導状態での磁束のピン止め力を評価するために、77Kにおける磁化-磁場曲線 (M-H 曲線) を測定した。図5-5 に c- 軸、および、a- 軸方向に磁場を引加した場合の M-H 曲線をそれぞれ示す。

試料2における c- 軸、a- 軸方向に磁場を引加した場合の磁化の温度変化を図5-6 に示す。超伝導転移にともなう反磁性は、約55K付近より低温側で観測された。転移の幅は広く、約25Kの幅を有していた。試料2における5Kでの M-H 曲線を、c- 軸、a- 軸方向への磁場の引加に対して図5-7、図5-8 に示す。a- 軸方向に磁場を引加した場合は、c- 軸方向に引加した場合に比べ磁化の大きさが小さく、かつ、不可逆性も小さい。したがって、ピン止め力が小さいと考えられる。また、a- 軸方向に磁場を引加した場合は、初期磁化にごく低い磁場における磁化の折れ曲がり観測された。この様子を図5-9 に示す。20G以下での磁化は、ほぼ完全反磁性を示していた。

5-4 考察

5-4-1 臨界電流密度と結晶性

第二種超伝導体内部での磁束のピン止め力は結晶性に依存している。従来の金属系の超伝導体では、結晶粒界、転位、各種の結晶欠陥がピン止め力に大きく影響を与える[8]。超伝導体を貫く磁束のピン止め力が大きい場合には、M-H曲線のヒステリシスが大きくなる。したがって、M-H曲線のヒステリシスを評価することにより結晶性についての情報を得ることができる。

試料中の酸素量が多い試料1の77KのM-H曲線より、Beanの臨界状態モデル[9]に従って臨界電流密度を求めた。Beanの臨界状態モデルに従うと、断面の2辺が a, b (b>a) で与えられる柱状試料に対して、軸方向に磁場を引加した場合の臨界電流密度 J_c は、

$$J_c = 10 \cdot \frac{\Delta M}{a} \cdot (1 - a/3b) \quad (5-1)$$

で与えられる[10]。本実験においては、直方体状の試料を測定しているものの、おおよその評価として式 (5-1) を用いて臨界電流密度を評価した。図5-10 に臨界電流密度の磁場依存性を a- 軸方向、c- 軸方向について示す。評価された臨界電流密度の値は、a- 軸方向、c- 軸方向ともに1000G以上での磁場で1000A/cm²程度であった。

熔融凝固法により作成された試料では、数万Gの磁場で10000A/cm²を超える値を示している[10-22]。これに比べて、本結晶法の試料は、ピン止め力のはるかに小さい試料であり、ピン止め中心の少ない結晶であることが判明した。このことは、転位や結晶欠陥が少ないことを示しており、電子デバイス用結晶としての候補として有力であると判断される。

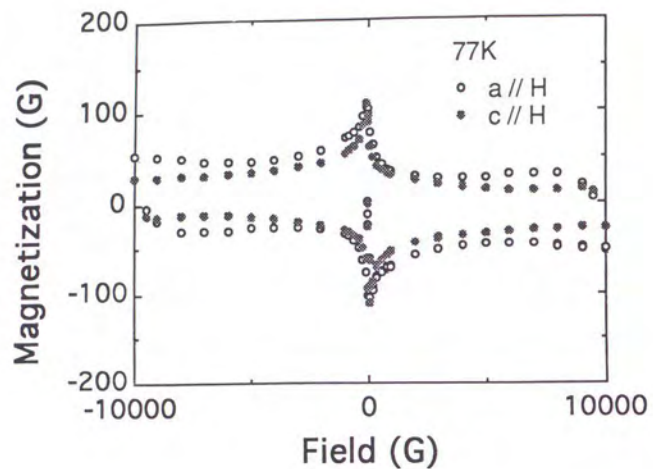


図5-5 試料1におけるc-軸、および、a-軸方向に磁場を引加した場合の、77Kでの磁化-磁場曲線(M-H曲線)。

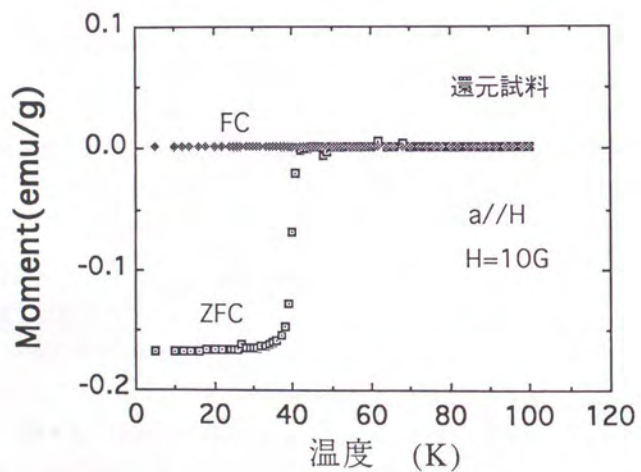


図5-6 試料2に対する零磁場中冷却(ZFC)、および、磁場中冷却(FC)での磁化の温度依存性。

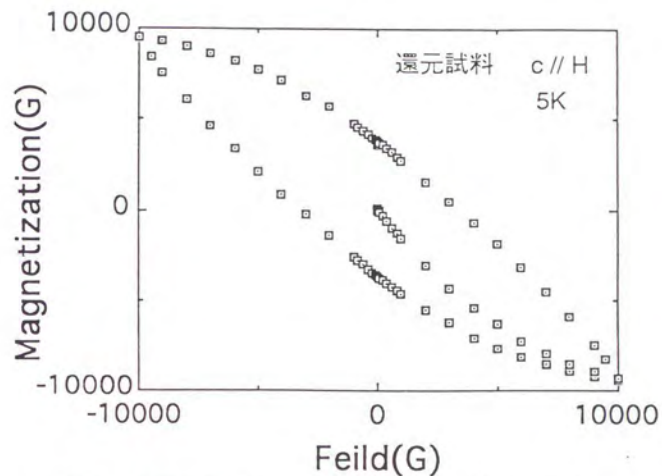


図5-7 試料2におけるc-軸方向に磁場を引加した場合の、5Kでの磁化-磁場曲線(M-H曲線)。

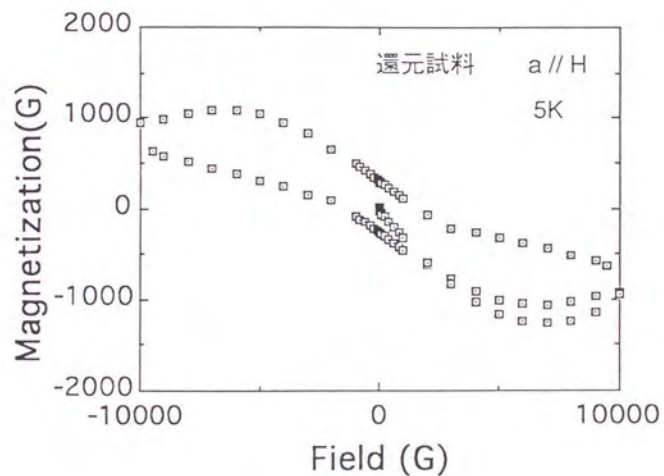


図5-8 試料2におけるa-軸方向に磁場を引加した場合の、5Kでの磁化-磁場曲線(M-H曲線)。

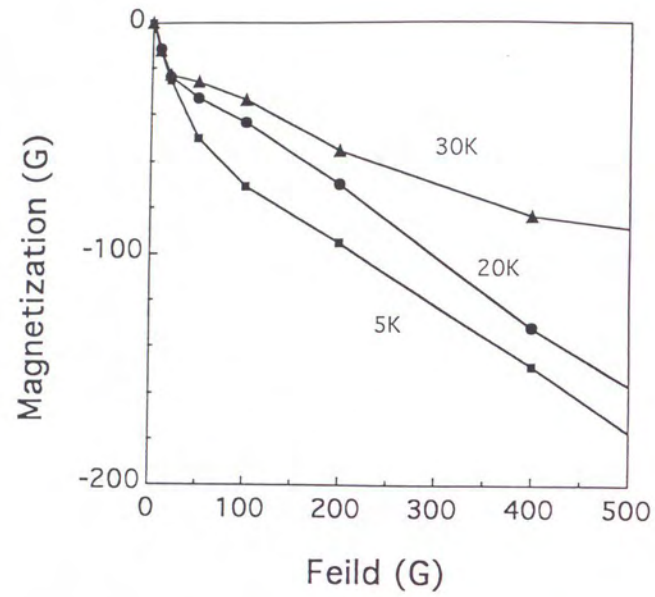


図5-9 a-軸方向に磁場を引加した場合の初期磁化曲線の折れ曲がり。20G以下ではほぼ完全反磁性を示している。

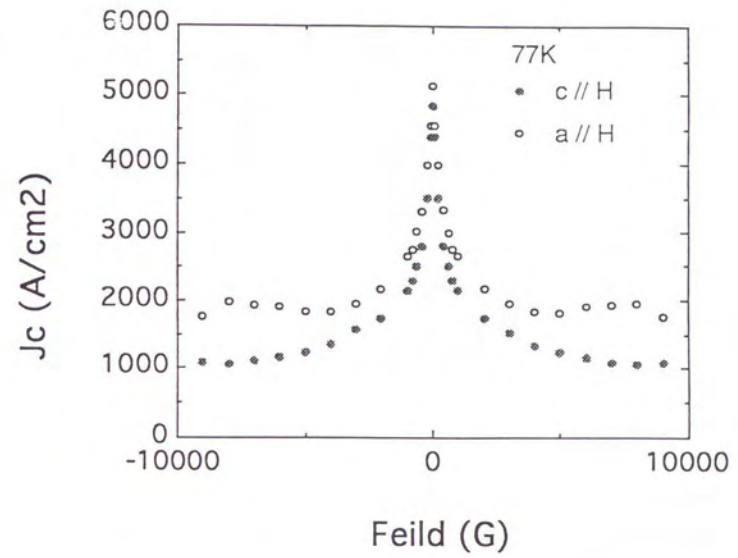


図5-10 Beanの臨界状態モデルに従って求めた試料1の77Kにおける臨界電流密度。

5-4-2 結晶の異方性

低温熱処理により酸素量を増加させた試料1では、c-軸方向の抵抗率は金属的な温度変化をするのに対し、高温熱処理により還元した試料2では、c-軸方向は低温に冷却するに従って抵抗率が增大する半導体的振る舞いを示した。a-軸方向は試料1, 試料2ともに金属的であることを考えると、明らかに酸素量により結晶内の電子状態、特に、c-軸方向の電子状態が変化している。a-軸方向の抵抗率は両者の試料ではほぼ同じオーダーであるのに対し、c-軸方向は半導体的に変化するだけでなく、抵抗率の値が、試料2のほうが試料1に比べて10~100倍程度大きくなっている。このことは、常伝導状態において、還元試料では、c-軸方向の電子的な結合が弱められていることを示している。

超伝導状態におけるM-H曲線の測定では、試料1では顕著な結晶の異方性は観測されなかったのに対し、試料2では、図5-7, 図5-8に示すように、大きな異方性が測定された。a-軸方向に磁場を引加した場合のヒステリシスが、c-軸方向に磁場を引加した場合と比べて、非常に小さいことは、c-軸垂直方向に磁束が結晶に侵入しやすいことを示している。図5-8に示した初期磁化曲線は、この磁束の侵入が20G程度の非常に低い磁場で生じていることを示している。

20G以下の磁場に対しては、完全反磁性を示していることより、試料中への磁束の侵入は生じていない。20G程度の磁場で磁束が侵入することを反映してM-H曲線に折れ曲がりが生じているが、20Gよりも大きな磁場においても磁化がほぼ直線的に増加していることは、磁束の侵入は20G付近のみで急激に生じていることを示している。

この挙動は、Y123結晶の焼結体で観測された挙動と類似である [23]。焼結体においては、結晶粒界がジョセフソン接合となることにより、超伝導体間の結合が弱められ10G程度の低磁場で磁束が試料中に侵入し始めると解釈されている。また、Bi系超伝導体の磁化測定で観測された現象とも類似である [24]。Bi系超伝導体の場合もCu-O2面間の結合が弱いことによる磁束の侵入であると解釈されている。Bi系超伝導体の場合の場合には、c-軸方向の電気抵抗率の温度依存性も、還元した試料2と同様に半導体的挙動を示している [25]。さらに、Y123結晶の電子状態が、十分に酸素を導入した状態から酸素を減少させることにより、三次元的な性質から二次元的に変化することが知られている [26]。

以上のことより、引き上げ法によるY123単結晶の低酸素量の試料においても、Bi系超伝導体と同様に、Cu-O2面間の超伝導波動関数の結合が弱まっていると結論される。

5-5 本章のまとめ

溶液引き上げ法により作製したY123結晶について、 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ の表式の6+xに対して、6.93と6.52に対応する熱処理を行い、それぞれの試料の電気抵抗率の温度変化、磁化の温

度変化、M-H曲線、および、初期磁化曲線を測定した。この作製法によるc-軸方向に厚い結晶を用いることにより、四端子法の抵抗率測定が容易であった。

6+x=6.93の酸化処理した試料1における超伝導転移温度は約87Kであり、6+x=6.52の還元処理した試料2における超伝導転移温度は約55Kであった。

直流四端子法で測定した電気抵抗率の温度依存性は、試料1では、a-軸方向、c-軸方向に電流を流した場合、ともに金属的であったが、試料2では、a-軸方向が金属的、c-軸方向が半導体的であった。このことは、還元処理を行うことにより、常伝導状態のc-軸方向の電子の波動関数の結合が弱められることが判明した。

試料1におけるM-H曲線の測定では、磁場を結晶のa-軸方向、c-軸方向のどちらに引加してもほぼ同じ曲線が得られた。一方、試料2では、a-軸方向に磁場を引加した場合のヒステリシスがc-軸方向に引加した場合よりも小さかった。また、a-軸方向に磁場を引加した場合の初期磁化の測定では、20G付近で曲線の折れ曲がり観測され、この磁場付近で急激に磁束が試料に侵入したことが測定された。この挙動は、c-軸方向の超伝導波動関数の結合が弱いことを示しており、Cu-O2面間の結合は、常伝導状態でも超伝導状態においても弱められていると結論できた。

試料1の77KにおけるM-H曲線のヒステリシスより評価された臨界電流密度は、零磁場近傍をのぞいて、約1000A/cm²であった。この値は溶融凝固法により作製した値より充分に小さく、結晶欠陥の少ない結晶であると結論された。

試料中の酸素量を変化させることにより超伝導転移温度、および、電気的な異方性が変化すること、結晶欠陥が少ないと考えられることより、本結晶成長法によるY123単結晶は、電子デバイス用の結晶としてのポテンシャルを有していると結論される。

第五章の参考文献

1. A. M. Campbell and J. E. Evetts "Critical Currents in Superconductors" (Taylor & Francis LTD, London 1972)
2. A. Odagawa, Y. Enomoto, Y. Yamada, Y. Shiohara and S. Tanaka : Physica C217 (1993) 222-226
3. Y. Yamada, H. Kutami, H. Shiohara and N. Koshizuka : to be submitted to ISS'94
4. 7-2. Kohji Kishio, Jun-ichi Shimoyama, Tetsuya Hasegawa, Koichi Kitazawa and Kazuo Fueki: Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L1228-L1230
5. 7-3.K. Kishio, K. Suzuki, T. Hasegawa, T. Yamamoto, K. Kitazawa and K. Fueki: *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 192-202
6. 7-4. Terrence B. Lindemer, John F. Hunley, Jacques E. Gates, Alfred L. Suttan, Jr., Jorulf Brynestad, Camden R. Hubbard and Patrick K. Gallagher: *J. Am. Ceram. Soc.:* 72 (1989) 1775-1788
7. 7-5. Byeong-Joo Lee and Dong Nyung Lee: *J. Am. Ceram. Soc.:* 74 (1991) 78-84
8. K. E. Osborne and E. J. Kramer : *Phil Mag.* 29 (1974) 685
9. C. P. Been : *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 250
10. Ed. M. Murakami, *Melt Processed High-Temperature Superconductors* (World Scientific, 1992)
11. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. V. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott and R. A. Fastnacht : *Phys. Rev. B* 37 (1989) 7859
12. S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. V. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith : *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 2074
13. K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun : *Appl. Phys. Lett.* 54 (1989) 2353
14. M. Murakami, M. Morita and N. Koyama : *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1125
15. M. Murakami : *Mod. Phys. Lett.* 4 (1990) 163
16. P.M. McGuinn, W. Chen, N. Zhu, M. Langan and U. Balanchandran : *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1455
17. V. Selvamanickam, C. Partsinevelos, A. V. McGuire and k. Salama : *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 3313
18. T. Izumi and Y. Shiohara : *J. Matter. Res.* 7 (1992) 16
19. S. Pnol, V. Gomis, B. Martinez, A Lavarta, J. Fontcuberta and X. Obradors : *J. Alloys Compounds* 195 (1993) 11
20. S. Elschner, W. Becker and M. Brand : *Physica C* 202 (1992) 401
21. H. Wang, H. Herman, H. J. Wiesman, Y. Zhu, Y. Xu, R. L. Sabatini and M. Suenaga : *J. Appl. Phys.* 57 (1990) 2495
22. N. Okzan, B. A. Glowacki, E. A. Robinson. and P. A. Freeman : *J. Matter. Res.* 6 (1991) 1829
23. 1-1. Yasuji Yamada, T. Morimoto and M. Suzuki : *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L557-558
24. N. Nakamura, G. D. Gu, and N. Koshizuka : *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 915-918
25. W. Bauhofer, W. Biberacher, B. Gegenheimer, W. Joss, R. K. Kremer, Hj, Mattausch, A. Muller and A. Simon : *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 2520-2523
26. T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido and S. Uchida : *Nature* 350 (1991) 596-598

本研究は、酸化物超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ を工業的に応用するために不可欠であると考えられる、単結晶作製法に関する研究であった。本研究により、溶液引き上げ法を改良することにより、世界で初めて連続的な、かつ、成長の制御が可能な結晶育成法を確立することができた。さらに、本作製法による成長原理を明らかにし、成長様式の解明、微視的、および、巨視的成長機構を解明した。本作製法による結晶は、電子デバイスの研究のために供することが可能であると結論された。以下に、本研究の要約として、第一章から第五章までの研究により得られた結果を総括する。その後、本研究の今後の展望を述べる。この両者をもって、本研究の結論とする。

6-1 本研究の要約

第一章「序論」では、本研究の背景と目的を述べた。Y123結晶は、分解溶解をする物質であるため、単純な熔融凝固法による単結晶の作製は不可能であった。そこで、一般には、溶液静置徐冷法により単結晶の育成が行なわれていたが、デバイス化のための研究に用いるには、結晶が小さすぎた。Y123結晶相の状態図からの考察により、溶液静置徐冷法による結晶が小さいことの説明がなされ、この方法の問題点が明らかにされた。また、原理的に原料供給機構を有している移動溶媒浮遊帯域法による結晶成長も試みられていたが、単相の結晶を得るまでには至っていなかった。また、溶液引き上げ法によるY123結晶の成長の成功例は、報告されていなかった。

このような状況を背景として、溶液静置徐冷法と移動溶媒浮遊帯域法の利点を合わせ持つ、新しい溶液引き上げ法によるY123単結晶の作製法を確立することを本研究の目的とした。

第二章「連続単結晶引き上げ法」では、Y123結晶の連続成長を達成した本研究の結晶成長法の詳細を述べ、成長原理を明らかにした。

本結晶成長法の確立に先だって、溶液引き上げ法に用いる最適なるつばの選定を行なった。商業的に容易に入手の可能な7種類のつばを比較し、溶液保持の安定性と溶液組成の安定性の観点より、緻密質イットリアるつばが最適なるつばであると結論した。

連続成長を確立した結晶成長法の特徴は、成長するY123結晶に溶質を供給する溶質供給物質として、つばの底に設置したY211結晶相を用いたことである。Y211結晶相を用いることにより、液表面における浮遊結晶の発生量が低減し、安定した成長の維持が可能となった。もちろん、安定した成長のためには、炉内構造の最適化が欠かせなかった。

物質移動は、つば底のY211相の溶質溶解過程、高濃度の溶液のつば底から表面への対流輸送過程、および、結晶界面近傍での境界層内拡散過程の3つに分解できた。これ

らの過程を平衡状態図上で論ずることにより、Y211結晶相からの溶質の供給が持続する限り、初晶としてのY123相結晶の成長が持続することが、連続結晶成長の原理として示された。

第三章「結晶の表面形態」では、結晶の外形、およびファセット面上で観察された成長ステップの形状を、結晶構造に起因する結合エネルギーと過飽和の関係で論じた。

結晶のファセット面上での成長ステップがラセン成長ステップであったことより、本結晶成長法による成長は、ラセン成長を主体とした沿面成長によるものであることが明らかとなった。

(001)面と(100)面の表面形態の違いは、それぞれの面の面内の結合エネルギーの違いに起因することが示された。さらに、(100)面の表面形態が多様性を有することは、それぞれの面の面内の結合エネルギーだけでは説明することができず、面内の結合エネルギーと過飽和との大小関係により説明可能であることが示された。このことと合わせて、本成長法と気相成長法との比較により、本成長法が気相成長法よりも低過飽和の成長であり、気相成長法における結晶の表面を平滑にすることが容易でないことが理解された。

(001)面上で観察された多角形の成長ステップの前進速度を、結晶の成長形と関係する付着エネルギーを用いて説明することを試みた。考察より得られたステップの形状は観察された形状を比較的良く再現した。

第四章「溶質移動と結晶成長速度」では、溶質の溶液内での輸送、特に、成長界面近傍での濃度境界層内の拡散の、対流を考慮にいれた検討を行ない、結晶成長速度を評価した。

実験より得られた結晶成長速度と、溶液内の溶質移動速度を比較することにより、界面における溶液の溶質濃度と平衡濃度との差、および、溶質移動の駆動力である界面の溶質濃度と界面から離れた位置での溶液内の溶質濃度の差を求めた。前者の差は、成長に及ぼす界面成長カイネティクス過程の成長に対する抵抗の大きさを表わし、後者の差は溶質移動過程の抵抗の大きさを表わすが、この比は80対20であった。このことより、界面成長カイネティクス過程が成長速度に対してより大きな影響を及ぼしていることが判明した。

第五章「超伝導特性」では、本結晶作製法により得られたY123単結晶の超伝導特性の測定結果を示し、結晶性と電子デバイスとしての可能性を検討した。

酸素を十分に導入した試料では、87Kの超伝導転移温度を有していた。また、磁場-磁化曲線のヒステリシス測定より、臨界電流密度の値が $1000\text{A}/\text{cm}^2$ と評価され、熔融凝固法により作製された試料よりもはるかに小さいことが判明した。このことは、試料中に磁束のピン止め中心となる結晶欠陥が少ないことを意味している。

酸素を試料中から抜いた試料では、転移温度は約55Kであった。抵抗率の測定では、c-軸方向は半導体的な温度依存性を有していた。また、初期磁化の測定では、20G程度の低い磁場で、磁束がab面内に侵入する挙動が観測された。これらの挙動は、常伝導状態においても、超伝導状態においても、c-軸方向の電子状態の結合が弱められていることを示し

ている。

以上のことより、本結晶作製による結晶は、電子デバイスのための研究に供するポテンシャルを有していると結論された。

6-2 今後の展望

溶液引き上げ法による連続結晶作製法が確立されたことにより、今まで不可能であった新しい研究が可能となりつつある。

電子デバイスを構築するための結晶薄膜を、この単結晶を基板として用いて成膜されており、結晶性の良い薄膜結晶が得られている[1]。

本結晶作製法は、結晶成長時間を短縮することにより、液相エピタクシー法として薄膜を形成することができる。この方法によるエピタクシー成長膜が成膜され、成長条件と膜質の関係が調べられている[2]。

本作製法により得られたc軸に長い結晶を利用して、いくつかの物性測定が可能となっている。ラマン散乱は、比較的大面积を必要とするため、この結晶によりac面の詳細な測定がなされた[3]。また、ゼーベック係数の測定が行なわれている[4]。

本研究により連続結晶作製法が確立されたとはいえ課題は多い。より長時間の育成を行ない、結晶の大型化をはかるためには、成長条件を安定化するために、より良いつぼの開発と、溶液表面での浮遊結晶の低減が必要である。成長条件を最適化するためには、抜熱の問題を避けることなく、成長速度を支配している因子を明らかにする必要がある。また、結晶中の欠陥を低減するために、ネッキングすることが必要であろうが、それを可能とする結晶成長の制御方法を確立しなければならない。

本研究により、これらの制御方法やデバイス化などの新しい研究が開始できる状況となった。今後は、本作製法による結晶が如何に有用であるかどうかを明らかとすることにより、研究の方向が定められて行くものと考えられる。

第六章の参考文献

1. H. Sakai, R. Itti, Y. Yamada, Y. Shiohara and S. Tanaka : to be published in Physica C
2. M. Yoshida, T. Nakamoto, T. Kitamura, O. Hyun, I. Hirabayashi, S. Tanaka, A. Tsuzuki, Y. Sugawara and Y. Ikuhara : Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1714-1716
3. J. Schutzman, S. Tajima, S. Miyamoto and S. Tanaka : Phys. Rev. Lett. 71 (1994) 174-177
4. I. Terasaki and Y. Sato : to be submitted

東京大学工学部金属工学科 梅田高照教授には、本論文の内容、構成についての詳細にわたりご指導賜りました。ここに深く謝意を表します。

また、東京大学工学部電子工学科 西永頌教授、東京大学工学部工業化学科 北沢宏一教授、東京大学工学部材料科学科 佐久間健人教授、宇宙科学研究所 栗林一彦教授には、論文の内容を詳しくご検討いただき、有益なご教示を賜りましたことを厚くお礼申し上げます。

本論文の研究は、著者が(財)国際超電導産業技術研究センター・超電導工学研究所において行ったものです。研究を行うにあたってご指導いただきました第四研究部 塩原融部長には、深く謝意を表します。また、研究の遂行にあたり、快く便宜をはかって頂きました田中昭二所長に感謝いたします。腰塚副所長、第三研究部 田島節子部長には、親切なご指導ご助言をいただきましたことを感謝いたします。第二研究部 山内尚雄部長、第三研究部 鷗木博海氏、第五研究部 森下忠隆部長、第六研究部 榎本陽一部長、第七研究部 村上雅人部長、第八研究部 平林泉部長に感謝いたします。

研究の遂行にあたっては、超電導工学研究所の多くの研究員のご協力、ご助言をいただきました。石毛健吾氏(現石川島播磨)、中川三紀夫氏(現フジクラ)、和泉輝郎(住友金属)、中村雄一氏、田上稔氏、中村優氏、小山敏氏、大津敢視氏、金森康夫氏、並川靖生氏、江上雅裕氏、Christian Crauns氏、Yao Xin氏、遠藤昭彦氏、堺英樹氏(現ジャパンエナジー)、黒田潔氏に感謝いたします。辰巳憲之氏、辻野二郎氏には、試料作成にあたり装置と貴重な時間を割いていただき感謝いたします。朽網寛氏、住田雅樹氏に感謝いたします。

旭硝子(株)の森本剛部長をはじめ超電導材料グループの皆さまには、本論文作成にご理解をいただいたこと感謝いたします。また、近藤新二氏に感謝いたします。

研究のイロハをご教授いただき、機会のあるごとに激励をいただきました恩師 筑波大学物理学系 長沢博教授に心から感謝します。また、同じく、前東京大学教授 鈴木満先生に感謝します。

このほか、多くの方々、先輩、先生からご助言、ご協力、励ましの言葉をいただきました。皆さまに深く感謝いたします。

最後に、私事にわたることをご容赦願ひ、研究する心を支えてくれた妻容子に感謝します。

(1) 酸化物高温超電導体のバルクプロセス

山田容士、塩原融

日本応用磁気学会誌16巻(1992), 740

本論文の第1章、第2章に関連

(2) 改良型チョコラルスキー法(SRL-CP法)によるYBa₂Cu₃O_{7-x}単結晶の作製

山田容士、塩原融

News Superconducting Materials Forum News 34(1992) 13

本論文の第1章、第2章に関連

(3) Continuous crystal growth of YBa₂Cu₃O_{7-X} by the modified top-seeded crystal pulling method

Yasuji Yamada and Yhu. Shiohara

Physica C 217(1993) 182-188

本論文の第2章に関連

(4) 高温超電導単結晶YBCOの大型化

山田容士、塩原融

日本応用物理学会誌 第62巻(1993), 459-462

本論文の第2章に関連

(5) Crystal Growth of YBa₂Cu₃O_x Phase by Crystal Pulling

Yasuji Yamada, Mikio Nakagawa, Kengo Ishige and Yhu Shiohara

Advances in Superconductivity IV, P.305, Proceedings of the 4th International

Symposium of Superconductivity (ISS'91), October 14-17, 1991, Tokyo

(Springer-Verlag, Tokyo, 1992)

本論文の第2章に関連

(6) Growth Mechanism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystal Prepared by Crystal Pulling
Yasuji Yamada, Minoru Tagami, Masaru Nakamura, Yhu Shiohara and Shoji Tanaka
Advances in Superconductivity V, P561-564, Proceedings of the 5th International Symposium of Superconductivity (ISS'92), November 16-19, 1992, Tokyo (Springer-Verlag, Tokyo, 1993)

本論文の第2章に関連

(7) Morphological Difference and Spiral Shape on the (001) and (100) Faces in Bulk Single Crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Yasuji Yamada, Masaru Nakamura, Yhu Shiohara and Shoji Tanaka
J. Cryst. Growth 印刷中

本論文の第3章に関連

(8) Growth Rate Estimation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystal Grown by Crystal Pulling

Yasuji Yamada, Christian Krauns, Minoru Tagami and Yhu Shiohara
J. Mater. Res. 印刷中

本論文の第4章に関連

(9) Growth Mechanism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystal Grown by Crystal Pulling

Yasuji Yamada, Yhu Shiohara and Shoji Tanaka

Advances in Superconductivity VI, P799-802, Proceedings of the 6th International Symposium of Superconductivity (ISS'93), October 26-29, 1993, Hiroshima (Springer-Verlag, Tokyo, 1994)

本論文の第4章に関連

(10) Material Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Single Crystals Grown by the SRL-CP Method; Pinnig and Coupling Between CuO_2 -Plan

Yasuji Yamada, Hiroshi Kutami, Yhu Shiohara and Naomi Koshizuka

To be published in Advances in Superconductivity VII, Proceedings of the 7th International Symposium of Superconductivity (ISS'94), November 8-11, 1994, Kitakyushu (Springer-Verlag, Tokyo, 1995)

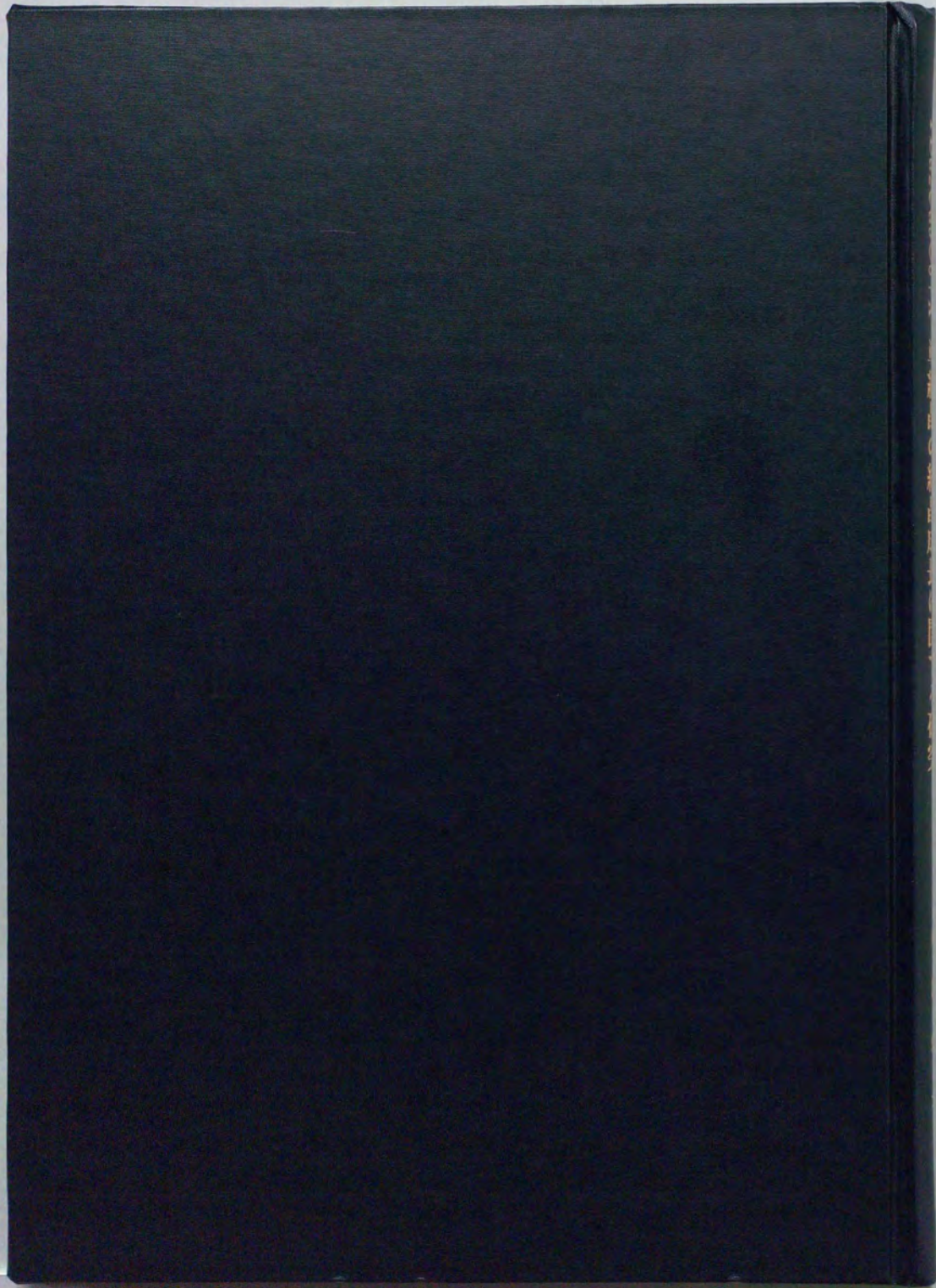
本論文の第5章に関連

(11) Weak Field Breakdown of Superconductivity in Ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Yasuji Yamada, Takeshi Morimoto and Mitsuru Suzuki

Jpn. J. Appl. Phys. 28(1989) L557

本論文の第5章に関連



Vertical text on the spine of the book, likely the title or author's name, written in a small, light-colored font.