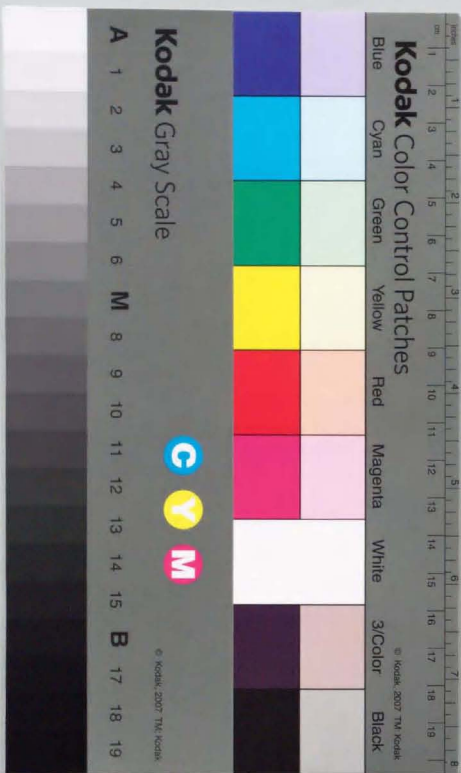


$\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{1-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ 単結晶の成長と
臨界電流密度-磁場特性におけるピーク効果

中村 健



$\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm0}$ 単結晶の成長と
臨界電流密度 - 磁場特性におけるピーク効果

中村 優

目次

第一章 序論	1
1-1 本章の目的	1
1-2 本研究の背景	1
1-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体と $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 超電導体	10
1-4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体における J_c のピーク効果	15
1-5 本研究の目的	18
1-6 本論文の構成	19
第一章 参考文献	21
第二章 $\text{Nd}_4\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系擬 2 元系平衡状態図	26
2-1 本章の目的	26
2-2 実験方法	27
2-3 結果	29
2-4 考察	35
2-4-1 溶解度曲線と溶解エンタルピー	35
2-4-2 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶における α ファクター	51
2-5 本章のまとめ	59
第二章 参考文献	62
第三章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の成長	64
3-1 本章の目的	64
3-2 坩堝材の選択	64
3-3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の育成	67
3-3-1 結晶育成装置	67
3-3-2 改良型溶液引き上げ法による $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の育成	70
3-3-3 新規開発溶液引き上げ法による $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の育成	75

3-3-4 結果	79
3-4 考察	87
3-4-1 結晶成長速度	87
3-4-2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶のストイキオメトリー性	103
3-5 本章のまとめ	106
第三章 参考文献	108
第四章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の構造及び結晶性	111
4-1 本章の目的	111
4-2 実験方法	111
4-3 結果と考察	113
4-4 本章のまとめ	122
第四章 参考文献	123
第五章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶における 臨界電流密度-磁場特性のピーク効果	124
5-1 本章の目的	124
5-2 実験方法	125
5-3 結果	127
5-3-1 熱処理条件と臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果	127
5-3-2 磁束ピンニング・センターの種類	142
5-3-3 直流通電法による抵抗率と臨界電流密度の磁場依存性 におけるピーク効果	145
5-3-4 微細構造と臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果	147
5-3-5 微小領域の金属イオン組成分布と臨界電流密度の磁場依存性 におけるピーク効果	155
5-4 考察	158
5-5 本章のまとめ	170

第五章 参考文献	172
第六章 総括	175
6-1 本研究の要約	176
6-2 今後の展望	182
第六章 参考文献	183
謝辞	184
論文一覧	185

第一章 序論

1-1 本章の目的

本研究は、「 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 」単結晶の成長と臨界電流密度-磁場特性におけるピーク効果について研究したものである。

本章では、本研究の背景として、現在、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に代わり、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体が注目されている理由について述べ、さらに、現時点の問題点を明確にすることにより、本研究の目的と意義を明らかにする。最後に、本論文の構成について述べる。

1-2 本研究の背景

1986年、高温酸化物超電導体の発見という画期的な論文"Possible High- T_c Superconductivity in Ba-La-Cu-O System"[1]が J. G. Bednorz と K. A. Müller によって発表された。この追試[2]に成功した直後、高温酸化物超電導体の研究が世界的な規模で展開された。さらに、この La-Ba-Cu-O 系超電導体発見の翌年には、液体窒素温度 (77 K) を越える超電導臨界温度 (T_c) 90 K 級の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) 超電導体[3]が発見されるに至り、高温酸化物超電導体時代の到来を決定的にした。これは「高温超電導フィーバー」なる社会現象まで引き起こした。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体の発見により、液体窒素温度での超電導応用の可能性が開けた。従来の金属系超電導においては、BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理論[4]によりほとんど説明することができ、この BCS 理論の予想する T_c の上限は 30~40 K であった。よって、BCS 理論が予想する T_c の上限をはるかに上回る超電導発現機構の解明等の基礎的研究はもちろん、液体窒素温度におけるパワーエレクトロニクス応用を目指した線材、磁気シールド、バルク材、電流リード等の実用化のためのプロセス技術の研究開発が幅広く進められた。

これらの高温酸化物超電導体の研究は焼結体から始まった。当然のことながら焼結体の構造は、図 1-1 (a) のようににまったくランダムで、任意の結晶方位をもっている。言い

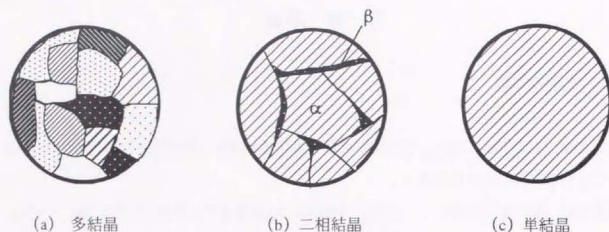


図 1-1 多結晶と単結晶の模式図

換えれば、結晶粒の集合体である。このような結晶粒の集合体の物性測定を行うと、当然その特性は全ての方角の平均として与えられる。焼結体のもう一つの属性は結晶粒界が存在するという点である。結晶粒界とは結晶粒同志の接合部分であるため、不純物や歪みが蓄積されやすい所である。特に不純物が多いと、図 1-1 (b) のように他の相 (β 相) として析出する場合がある。このような析出した相 (β 相) は、時としてバルク (α 相) の物性をマスクし、バルク本来の性質を隠してしまうこともある。したがって、材料本来の物性を知るためには、結晶粒が存在せず、結晶方位がそろっている図 1-1 (c) のような単結晶試料が必要である。酸化物超電導体のように結晶異方性の効果が著しく、また、粒界による超電導特性に影響を受けやすい場合には、特に単結晶は重要である。とりわけ、中性子線などを用いた精密な結晶構造解析等には、大型 (1 cm³ 程度) の単結晶試料は必要不可欠である。

一方、液体窒素温度以上での超電導現象を利用した超電導電子デバイスのホモエピタキシャル成長用基板としても、酸化物超電導単結晶は重要である。

YBa₂Cu₃O_{7-x} 超電導体が発見された初期の段階から、YBa₂Cu₃O_{7-x} 超電導体のキャラクター化を行うために YBa₂Cu₃O_{7-x} 単結晶が必要であると考えられた。そこで、数々の YBa₂Cu₃O_{7-x} 単結晶育成 [5-24] が試みられ、また、YBa₂Cu₃O_{7-x} 単結晶育成を行うために必

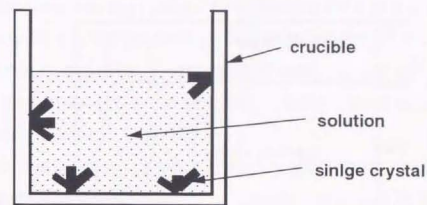


図 1-2 静置徐冷法概念図

要な平衡状態図に関する研究 [16, 25-32] も多数行われた。初期における YBa₂Cu₃O_{7-x} 単結晶育成方法は、主に静置徐冷法 (slow-cooling method)、別名、フラックス法であった。静置徐冷法とは、図 1-2 に示されるように、基本的には過飽和溶液を静置したまま徐冷していく核発生を自然発生に任せる結晶作製方法である。結晶は容器の底部や壁部、溶液表面、cavity (空孔) 等に核生成成長する。溶液を高温保持、徐冷するために長時間にわたることが多いが、加熱炉の中に静置しておくだけの容易な結晶作製方法であるため広く用いられている。しかし、この方法では基本的に核発生を制御することができず、溶液中のいたるところで核発生がおこるため、得られる結晶は概して小さいものが多い。この核発生を制御する工夫は研究者ごとに様々に行われている。YBa₂Cu₃O_{7-x} 単結晶に関しては以下の理由により、大きな単結晶を作製することは非常に困難であった。

(1) YBa₂Cu₃O_{7-x} 相は、図 1-3 の平衡状態図に示されるように分解溶解 (YBa₂Cu₃O_{7-x} 相 (固相) \leftrightarrow Y₂BaCuO₁₀ 相 (固相) + L (液相)) すること。したがって、適当な溶媒を用いる必要がある。このため、工業的に広く用いられている融液 (メルト) からの結晶作製法 (Si におけるチヨコラルスキー法等) を用いることができない。

(2) 適当な溶媒を発見することができなかったこと。したがって、Ba-Cu-O を溶媒とするセルフ・フラックス法 (自己フラックス法) が主に用いられた。(セルフ・フラックス以外の溶媒として NaCl-KCl [5]、PbO-B₂O₃ [6] などの使用が報告されているが、現段階では結

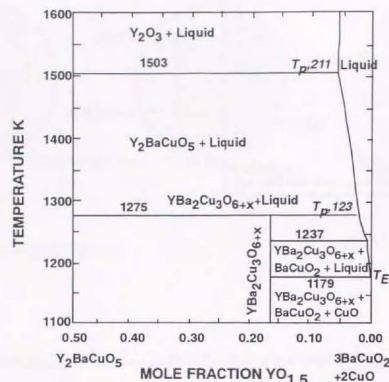


図 1-3 大気中における Y_2BaCuO_5 - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系擬 2 元系平衡状態図[31]

晶の質、大きさの点において、セルフ・フラックス法より劣っている。また、セルフ・フラックス以外の溶媒を用いる場合、不純物としての $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中への取り込みの問題、溶媒に対する $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 溶解度の問題などを考慮しなければならない。

(3) Ba-Cu-O 系の融液は広く使用されている坩堝材 (Pt, Al_2O_3 , ZrO, MgO, yttria stabilized zirconia: YSZ, Y_2O_3 等) との反応性が高く、また、Ba-Cu-O 系融液特有の現象である坩堝からの這い出しがあること。したがって、液相 (溶液) を保持することが困難であり、長時間の結晶成長を行うことが困難であった。

(4) セルフ・フラックス法において、溶媒である Ba-Cu-O 液に対する Y 溶解度が低く、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶が初晶として晶出する液相線勾配が急峻であること。したがって、結晶成長速度が遅い。

(5) 固化した後の残留溶液と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶の分離が困難であること。したがって、結

晶成長後の残留溶液を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶からの分離方法を考えねばならなかった。

これらの理由により、大型 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の作製は困難であった。静置徐冷法において得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の一般的な結晶サイズは、a、b 軸が数 mm 角で、c 軸方向は 1 mm 以下という薄片状結晶であった。特に、c 軸方向に長い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶を作製することは非常に困難なことであった。

Y. Yamada と Y. Shiohara[33] によって開発された改良型溶液引き上げ法により、初めて、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の連続成長が可能になり、c 軸方向 (約 10 mm) にも十分成長した 10 mm 角 (a、b 軸方向) 程度の結晶を得ることに成功した。この方法は、セルフ・フラックス法の欠点を非常に上手く克服した画期的な方法であった。図 1-4 に改良型溶液引き上げ法の概念図を示す。溶質供給源として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の高温相である $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{10}$ 相を用い、 Y_2O_3 坩堝底部に $\text{Y}_2\text{BaCuO}_{10}$ 相を配置し、坩堝底部温度が溶液表面温度より高くなるような温度勾配法により溶質を供給する方法である。この溶質供給方法として温度勾配法を用いることにより、Ba-Cu-O 液に対する Y 溶解度が低く、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶が初晶として晶出す

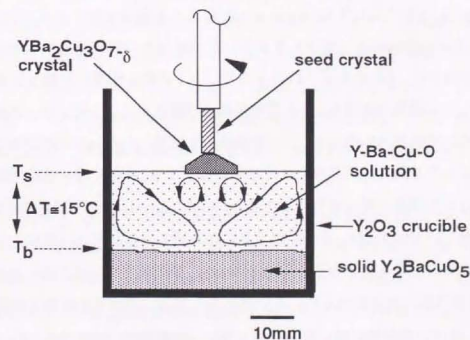


図 1-4 Y. Yamada と Y. Shiohara[33] によって開発された改良型溶液引き上げ法の概念図

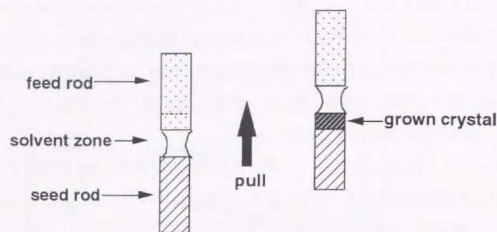


図1-5 移動溶媒溶融帯域法 (Traveling Solvent Floating Zone 法: TSFZ 法)

る液相線勾配が急峻であるという欠点を克服している。また、この方法は種結晶を用いているため、核発生の制御が容易であるので工業的にも優れていると考えられる。

その他の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶作製方法としては、移動溶媒溶融帯域法 (Traveling Solvent Floating Zone 法: TSFZ 法) が K. Oka et al. [34] によって報告されている。この方法は、浮遊溶融法 (Floating Zone 法: FZ 法) を改良して溶媒からの結晶成長系に適用したものである。浮遊溶融法は、図1-5に示されるように、上下方向に配置した棒状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、単結晶を育成する方法である。溶融帯域を挟んで、一方が成長した結晶、もう一方が原料棒である。溶融帯域の移動により溶融した原料棒分だけ結晶が成長する。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溶融帯域法である。この方法では坩堝が不要であるため、坩堝との反応が激しい $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系の結晶成長には有利である。また、原理的には、長尺単結晶を作製することが可能な方法でもある。しかし最近まで、この方法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の作製は報告例がなかった。その理由としては、溶液と原料棒との濡れ性が非常に良いため、溶液が原料棒に吸い取られてしまい、溶融帯域が維持できなかったためである。さらに、この Y-Ba-Cu-O 溶液は、表面張力も弱いので、溶融帯域を維持することが非

常に困難であった。K. Oka et al. [34] は、二度溶融凝固させた高密度の原料棒を用い、さらに、0.1 % 以下の低酸素雰囲気中で結晶成長させることで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の作製に成功した。しかし、この方法の問題点としては、結晶方位の制御が難しくシングル・グレインの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶は得られていない (小さなグレインの集合体である)。また、溶媒である Ba-Cu-O 液に対する Y 溶解度が低く、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶が初晶として晶出する液相線勾配が急峻であるため、結晶成長温度のふらつきによって、初晶領域から外れやすい。

近年、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体に代わり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体と同一の結晶構造を持つ、Y 元素を他の希土類 (ランタナイド系) 元素で置換した $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超電導体 (RE: Sm, Nd, La など) が注目されている。これらの $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超電導体 (RE: Sm, Nd, La) における材料固有の性質である T_c は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体と同等の 90 K 級であることは知られていた。元来、これらの $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超電導体は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体の発見後、直ちに発見された [35-43]。しかし、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相には存在しない性質を有していることも知られていた。すなわち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相は、作製プロセスによらず金属イオン (カチオン) 組成比すなわち Y:Ba:Cu は 1:2:3 で一定であるが、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の金属イオン組成比すなわち Nd:Ba:Cu は 1:2:3 一定とならず、固溶体 ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x > 0$)) が存在する [41-54]。しかも、固溶体 ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x > 0$)) が生成し易いため、純粋な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相を作製することは困難であった。また、置換量 ($x > 0$) が増加するにつれて T_c が低下し、置換が $x=0.5$ 付近まで進むと超電導転移を示さなくなるといふ報告がされている [38, 39, 44-46]。このため、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体は T_c が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体に比べて高いにもかかわらず、良くない材料と考えられていた。特に溶融凝固させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体は、鋭い超電導転移を示すものを作製することができなかった。

しかし最近、低酸素分圧下において溶融凝固 (Oxygen-Controlled-Melt-Growth 法: OCMG 法) [55-57] させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料が図1-6に示すように高い T_c (95 K) を有し、鋭い超電導転移を示すことが報告され注目され始めた。この結果から、低酸素分圧下において溶融凝固させることにより固溶量 x が抑制できることが判明した。さらに、この OCMG 法において作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料は、溶融凝固させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料とは異なり、図1-7の臨界電流密度 (J_c) - 外部磁場特性 (B) に示されるように、高磁場側

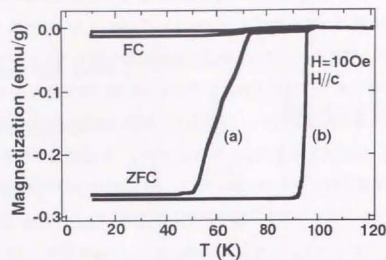


図1-6 OCMG 法によって作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体における
帯磁率の温度依存性[53]。
(a) 大気中にて溶融成長、(b) 1% O_2 +99% Ar 混合ガスにて溶融成長
図中の ZFC は 0 磁場にて冷却、FC は励起磁しながら冷却を表している。

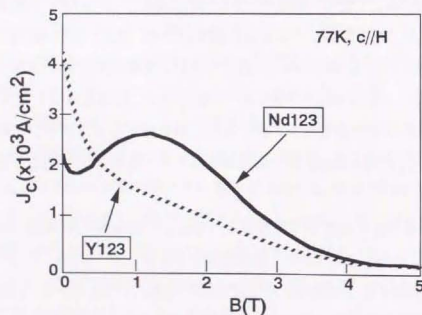


図1-7 OCMG 法によって作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料 (Nd123) と MPMG 法によって
作製された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) 試料の臨界電流密度-外部磁場 (J_c - B) 特性[53]。

の J_c が低磁場側の J_c よりも高い現象 (ピーク効果) を有していることが分かった (通常、 J_c は磁場の増加とともに単純に減少する)。よって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体と比較して高磁場の特性が優れているため、高磁場下での応用には $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体の方がより適していると考えられるようになった。近年、高磁場下でのバルク応用に関する研究は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に代わり $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に関する研究が盛んに行われている。このような J_c のピーク効果の要因としては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に観察されている J_c のピーク効果とは異なる新しい磁束ピンニング・センターの存在の可能性がある ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に関する J_c のピーク効果については、次節において述べる)。しかし、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に関する新しい磁束ピンニング・センターについては、未だ明らかにされていないのが現状である。

OCMG (Oxygen-Controlled-Melt-Growth) 法とは、図 1-8 に示されるように、基本的に溶融凝固法の 1 種類である MPMG (Melt-Powder-Melt-Growth) 法[58]と同様のプロセスである。MPMG 法と異なる点は、溶融成長時の酸素分圧を制御しているところである。溶融凝固法において作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料は、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の高温相である

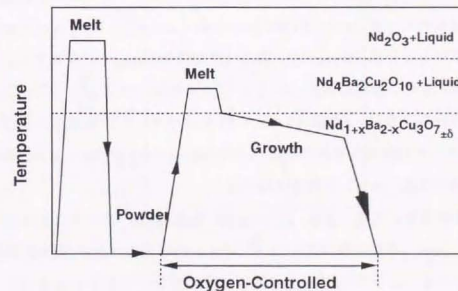


図 1-8 OCMG (Oxygen-Controlled-Melt-Growth) 法の概念図[55-57]

$\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ を取り込んでしまうため、本質的に何が磁束ピンニング・センターとして機能しているのかを同定することは困難である。したがって、この新しい磁束ピンニング・センターを説明するためには、標準試料となる単一相で、不純物の少ない、金属イオン組成比 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が $1:2:3$ に近い良質の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶を作製することが必要不可欠である。さらに、材料プロセス制御の観点から、 J_c のピーク効果を制御するためには、どのような組織が磁束ピンニング・センターの起源となっているのかを説明することは非常に重要である。

1-3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体と $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導体

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体が発見されて直ちに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 中の Y 元素を他の希土類元素 (RE: ランタナイド、原子番号が 57-71 までの元素) で置換でき、ほとんどの元素 (Ce、Pm、Tb を除く) が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と同一結晶構造 ($\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) をとることが確認されている[36]。ここで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造[59]を図 1-9 に示す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0$) の結晶構造は、図 1-9 (a) に示したように、酸素欠損型の斜方晶 (orthorhombic) ヘルボスカイト構造 (空間群 Pmmm) である。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相の結晶構造の特徴は、b 軸に平行に並んだ Cu-O の鎖状配列の存在である。この鎖から酸素が抜けてゆくと、Cu-O 鎖状配列のこの規則的な鎖配列は崩れていき、さらに酸素が抜けてゆくと ($\delta=1$)、Cu のまわりは図 1-9 (b) のように等方的になり正方晶 (tetragonal) 構造 (空間群 P4/mmm) に変化する。この正方晶相は超電導を示さない。酸素欠損量 (δ) と T_c の関係を図 1-10 に示す。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合、図 1-10 に示されるように、 δ の値 ($0 < \delta < 1$) によって、 T_c が異なることが良く知られている[60]。また、正方晶相から斜方晶相への相転移は $\delta \sim 0.6$ で起こるが、その構造相転移の際に結晶内に双晶 (twin) が発生する[60]。

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系超電導体に関しては、ほとんどが 90 K 級の T_c を示すことが知られている[35-43]。 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系超電導体の T_c と RE イオンのイオン半径の関係を図 1-11 に示す。希土類系列のイオンのうち La は最もイオン半径の大きい元素で 1.16 \AA のイオン半径を持つ (比較として、Ba のイオン半径は 1.42 \AA)。図 1-11 から、イオン半径が増加するに

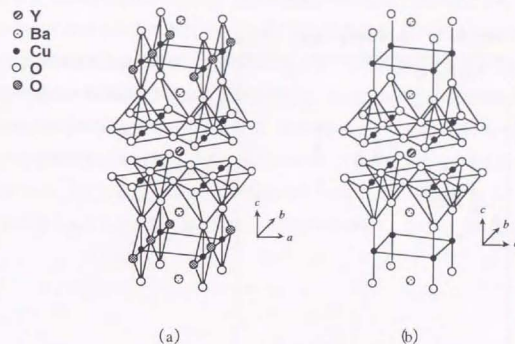


図 1-9 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合の結晶構造[59]
(a) $\delta=0$ の斜方晶 (orthorhombic) 構造
(b) $\delta=1$ の正方晶 (tetragonal) 構造

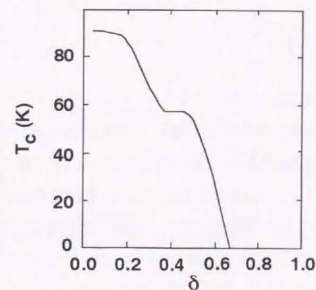


図 1-10 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ における T_c と酸素欠損量 (δ) の関係[60]

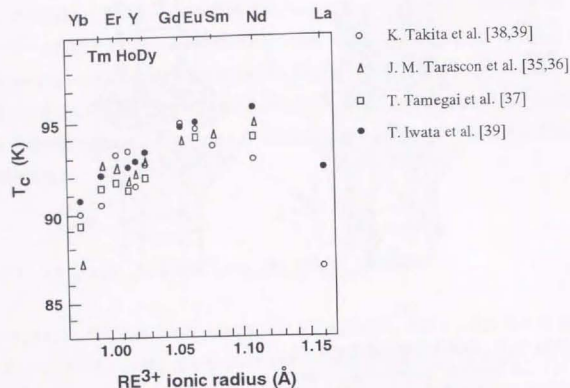


図1-11 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超電導体の T_c と RE イオン半径の関係[35-40]

つて、 T_c が上昇する傾向があることが分かる。

超電導性を示す $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系の中で、特に $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 及び $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ とは異なる性質を有している。それは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の高温相は Y_2BaCuO_5 相 (グリーン相) であるが、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相及び $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の高温相は、 $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相及び $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相 (ブラウン相) である。また、作製プロセスによらず $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の金属イオン組成比 Y:Ba:Cu は 1:2:3 一定であるが、RE のイオン半径が Ba のイオン半径に近い $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相及び $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の金属イオン比 RE:Ba:Cu は、1:2:3 一定でなく、固溶体 (solid solution) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x > 0$) 相及び $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x > 0$) 相を生成しやすいことが良く知られている[43-54]。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x > 0$) における固溶量

($x > 0$) と T_c 及び格子定数の関係を図1-12に示す。図1-12より分かるように、置換量 ($x > 0$) が増加するにつれて T_c が低下している。さらに置換量 ($x > 0$) が増加して、 $x=0.5$ 付近まで置換が進むと超電導転移を示さなくなるという報告がなされている[46]。置換量 ($x > 0$) が増加するにつれて T_c が低下する原因は、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系の超電導が CuO_2 二次元平面内のホールによるものとするならば、置換された RE^{3+} (Ba は 2価) からの余剰電子がホールに供給され、その結果、ホール濃度が減少して T_c が低下するものと考えられている。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x > 0$) の結晶構造については、置換量 ($x > 0$) が増加するにつれて斜方晶から正方晶へ変化していることが分かる。ここで $\text{Nd}_{1.3}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}$ の結晶

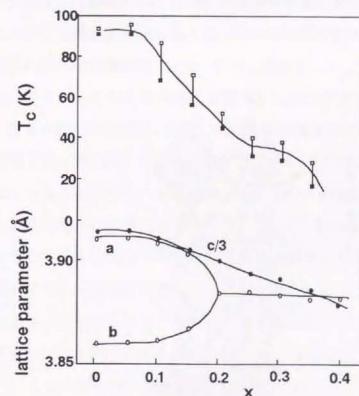


図1-12 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x > 0$) における固溶量 (x) と T_c 及び格子定数の関係[46]

構造を図1-13に示す[59]。この結晶構造は正方晶であり、通常のBaの位置にはBaと過剰なNdが配置している。また、電気的中性を保つために、単位胞の底面内のa軸方向のサイトも酸素が占有され、酸素量は7よりも多く入ることができる。この結晶構造は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体と同様の CuO_2 面を持ちながら超電導遷移は示さない。通常、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と同様の作製方法によって、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の作製を試みて、固溶体 (solid solution) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x > 0$) 及び $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x > 0$) が生成されやすく、純粋な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相及び $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相を得ることは非常に困難であった。したがって、高い T_c を持ち、超電導転移幅が小さい試料を作製することは容易ではなかった。この固溶体のため、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体より高い T_c を潜在的に有しているにもかかわらず、77 Kにおいて利用する超電導材料としては有力視されていなかった。

最近、前節でも述べたように、OCMG法により作製されたバルク $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 熔融凝固体が高い T_c (95 K) を示し、超電導転移幅も小さいことが報告されたために、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体が注目され始めた。

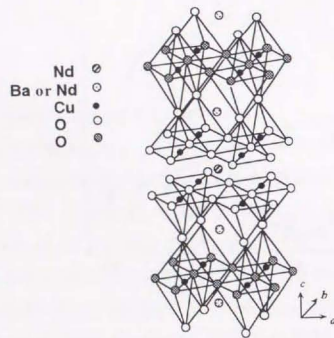


図1-13 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造

$\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体が注目され始めた。 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体は、潜在的に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体より高い T_c を持つため、77 Kでの応用を考えた場合、有利である。さらに、OCMG法により作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 試料は、 J_c のピーク効果により高磁場側での J_c 特性が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体より優れているため、高磁場下応用の研究対象として、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体が注目されるようになった。

1-4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体における J_c のピーク効果

超電導体の T_c は、超電導材料に固有な特性である。一方、超電導体に流すことができる J_c は、材料固有の特性でなく、プロセス依存の特性である。工業的应用に際して J_c が最も重要である。工業的应用に用いられる超電導体は第2種超電導体であり、 J_c は材料内の磁束ピンニング・センター (磁束ピン止め点) の導入の仕方により変化する。 J_c はこの磁束ピンニング・センターと超電導体内の磁束線との相互作用 (磁束ピンニング機構) により決定される。現実に実用超電導材料の J_c は、すべて磁束ピンニング機構により得られている。当然のことながら、大きな J_c を得るには磁束ピンニング力を強くすればよい。

J_c を測定する最も一般的な方法は、直接、試料に輸送電流を加えて電圧端子間の電圧降下を測定する四端子法 (抵抗法) である。しかし、バルク材に関しては、この方法を採用することが困難であることが多い (断面積約 3 mm^2 、 J_c が 40000 A/cm^2 程度であると仮定すると、 2000 A 程度の電源が必要となる。また、このような大電流を通電する場合、電流リード線もかなりの太さを必要とするため長尺な試料である必要がある)。したがって、バルク材の J_c に関しては、直流磁化の測定より、 J_c を算出することが多い。直流磁化 - 外部磁場測定においては、磁束ピンニング効果のために直流磁化のヒステリシス (ΔM) が生じる。この直流磁化のヒステリシスより J_c を導出する。直流磁化のヒステリシスより J_c を導出する場合、いくつかのモデルがあるが、試料間で比較する場合、単純な Bean model (Extended Bean model) を採用することが多い。

J_c (あるいは磁束ピンニング) に関係する特異な現象として、ピーク効果がある。これは、通常 J_c が磁場の増加とともに単純に減少するのに対し (図1-7の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の場合)、

図1-7の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ の場合で示したように、ある磁場でピークをもつという現象である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶においても、図1-14に示されるように、 J_c のピーク効果が観測されている[62-64]。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の場合、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相中における酸素欠損部分、言い換えれば、より低い T_c 相（例えば $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ ）が磁束ピンニング・センターになると考えられている。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の場合、図1-10に示されるように、 δ の値（ $0 < \delta < 1$ ）によって、 T_c 相が異なることが良く知られている[60]。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶中において、結晶中の酸素濃度が均一でない場合（ δ 値が均一でない場合）、磁束ピンニング・センターは超電導相でありながら、より低い T_c が低い相（酸素欠損部分）であると考えられる。

外部磁場が増加すると、最初に、 T_c が低い相が超電導状態から常電導状態へと変化し、磁束ピンニング・センターとして振る舞う。しかし、 T_c が低い相以外は、まだ超電導状態で

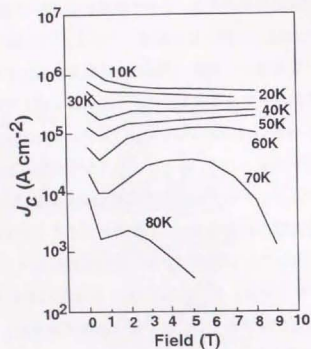


図1-14 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶における酸素欠損による J_c のピーク効果[62]

あるので、この外部磁場においてピーク効果が観測されると考えられる。よって、酸素欠損を持った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料は十分に酸素を導入することにより、ピーク効果は消失すると考えられる。

また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶において、 J_c のピーク効果の要因となる他の磁束ピンニング・センターとしては、中性子照射、陽子照射、重イオン照射などによって生成された欠陥が報告されている[65-69]。磁束ピンニング・センターの種類としては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相中の酸素欠損は点状のピンであるが、一方、照射欠陥はカラム状（線状）の磁束ピンニング・センターであると考えられている。この照射欠陥の場合、図1-15に示されるように、照射によって生成されたカラム状欠陥の間隔と磁束線の間隔が同程度であり、磁束線の向きと欠陥の向きが一致しているときにピーク効果が観測されている。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 超電導体における J_c のピーク効果の要因については、未だ、明らかにされていない。前述したように、溶融凝固法によって作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 試料は、

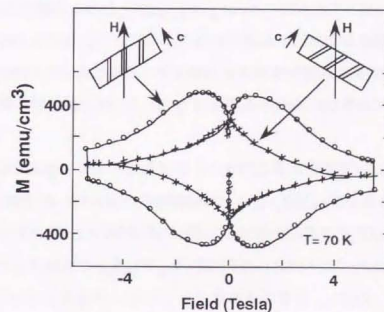


図1-15 中性子照射された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶における J_c のピーク効果[69]

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の高温相である $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ を取り込んでしまうため、何が磁束ピンニング・センターとして機能しているのかを同定することは困難である。そこで、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導体の J_c のピーク効果を調べるためには、標準試料となる単一相であり、不純物が少なく、金属イオン組成比 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が 1:2:3 に近い良質の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶が必要である。

1-5 本研究の目的

低酸素分圧下において溶融凝固 (OCMG 法) をさせた $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料は、77 K の臨界電流密度・磁場特性においてピーク効果を示すため、高磁場側の J_c が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料に比べて優れている。この J_c のピーク効果の起源は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導体における磁束ピンニング・センターとは異なる可能性が示唆されている。しかし、この J_c のピーク効果の要因については、未だ明らかにされていないのが現状である。溶融凝固法によって作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料は、高温相である $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 相を含むことが避けられないため、ピーク効果の要因である磁束ピンニング・センターを明確に同定することが困難である。一方、OCMG 法によって作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料と比較するために必要な $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の作製はほとんど行われていない。したがって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導体の J_c のピーク効果の起源を解明するためには、単相であり、不純物が少なく、金属イオン組成比 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が 1:2:3 に近い良質の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶を作製することが必要である。

本研究においては、まず第一に、単相であり、不純物が少なく、金属イオン組成比 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が 1:2:3 に近い良質の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成を試みる。結晶成長の観点から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ と $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の比較を行うことは興味深いことである。次に、その育成された金属イオン組成比 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が 1:2:3 に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶を用いて、本研究の主目的である $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導体における J_c のピーク効果について解明を行い、ピーク効果の制御を目指す。そのため、 J_c のピーク効果が $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導体固有の性質であるのかどうかを調べる。材料プロセス制御の観点からは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導

体における J_c のピーク効果が材料固有の性質 (例えば、 T_c) であるのか、プロセスに依存する性質であるのかの知見を得ること非常に重要である。さらに、 J_c のピーク効果がプロセスに依存する場合、ピーク効果の起源を解明し、ピーク効果を制御することが本研究の目的である。

1-6 本論文の構成

本論文は以下の六章より構成される。

第一章「序論」では、本研究の背景を述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。最後に、本論文の目的と本論文の構成について述べた。

以下、第二章から第五章が本論文の本体に相当する部分である。

第二章「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系擬二元系平衡状態図」では、異なる酸素分圧下 (1、21、100 %) において、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ - $3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}$ 系擬二元系平衡状態図上における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相+液相の二相共存領域、及び、 $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 相+液相の二相共存領域の液相線 (溶解度曲線) を実験的に決定する。この Nd 溶解度の温度依存性より、飽和溶液の温度低下 (過冷却) に伴い晶出される $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出量の比較を行う。

簡単な正則溶液近似を用いることにより、実測した溶解度曲線についての表式を与え、この表式より融解エンタルピーと溶解エンタルピーを導出する。さらに、融解エンタルピーより界面エネルギーを見積もり、最後に、固液界面の知見を与える Jackson の α ファクターを溶解エンタルピーより求め、結晶界面のファセット/ノンファセット性について検討を行う。

第三章「 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の成長」では、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成の試みにつ

いて述べる。第二章の状態図、特に溶解度曲線の結果を基に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の場合との相違点を検討し、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶育成のための溶液引き上げ法を新規開発し結晶成長を試みる。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の成長速度の違いについて考察を行う。さらに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶育成の場合、結晶育成条件によらず結晶の金属イオン組成比 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}$ は、1:2:3 で一定であるが、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の金属イオン組成比と結晶育成中の酸素分圧の関係を調べ、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の金属イオン組成比について検討する。

第四章「 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の構造及び結晶性」では、本溶液引き上げ法において育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 結晶のキャラクタリゼーションを行い、物性評価における標準試料として適しているのかどうかを、X線ロッキング・カーブ、X線構造解析等から評価する。

第五章「 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶における臨界電流密度・磁場特性のピーク効果」では、本研究の主目的である $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における J_c のピーク効果の制御について、材料プロセスの観点から述べる。すなわち、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における J_c のピーク効果は、「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体固有の性質」であるのか、または、「プロセス依存」であるのかについて検討する。新規開発した溶液引き上げ法によって育成した金属イオン組成 $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}$ が 1:2:3 に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶を用いて、種々のシリーズの熱処理を行い、超電導量子干渉素子 (SQUID) にて直流磁化のヒステリシスを測定し、この直流磁化のヒステリシスより J_c を見積もり、 J_c のピーク効果の有無を調べる。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて、それぞれの結晶内の微細組織を調べ、さらにエネルギー分散型 X 線分析システムを備えた透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX) にて結晶内の微小領域の金属イオン組成分布を調べる。これらの結果を基に、 J_c のピーク効果の要因について考察し、その要因が起るメカニズムについて提唱を試み、さらに J_c のピーク効果制御を目指す。

第六章「総括」では、本研究を要約し、今後の展望について述べる。

第一章 参考文献

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- [2] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa and S. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L123.
- [3] 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.
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer: *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [5] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Sigris, R. B. van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava and D. W. Murphy: *Nature* **328** (1987) 601.
- [6] Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda, and T. Murakami: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 581.
- [7] G. Balestrino, S. Barbanera and P. Paroli: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 585.
- [8] B. N. Das, L. E. Toth, A. K. Singh, B. Bender, M. Osofsky, C. S. Pande, N. C. Koon and S. Wolf: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 588.
- [9] D. L. Kaiser, F. Holtzberg, M. F. Chisholm and T. K. Worthington: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 593.
- [10] J. P. Rice, B. G. Pazol, D. M. Ginsberg, T. J. Moran and M. B. Weissman: *J. Low Temp. Phys.* **72** (1988) 345.
- [11] M. J. V. Menken and A. A. Menovsky: *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 264.
- [12] K. L. Keester, R. M. Housley and D. B. Marshall: *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 295.
- [13] R. Boutellier, B. N. Sun, H. J. Scheel and H. Schmid: *J. Cryst. Growth* **96** (1989) 465.
- [14] T. Wolf, W. Goldacker, B. Obst and R. Flüger: *J. Cryst. Growth* **96** (1989) 1010.
- [15] W. Sadowski and H. J. Scheel: *J. Less-Common Met.* **150** (1989) 219.
- [16] K. Dembinski, M. Gervais, P. Odier and J. Coutures: *J. Less-Common Met.* **164-165** (1990) 177.
- [17] F. Holtzberg and C. Feild: *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 915.

- [18] Y. Wang, L. W. M. Schreurs, P. V. D. Linen, Y. Li and P. Bennema: *J. Cryst. Growth* **106** (1990) 487.
- [19] F. Gencer and J. S. Abell: *J. Cryst. Growth* **112** (1991) 337.
- [20] H. Takei, H. Asaoka, Y. Iye and H. Takeya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L1102-1105
- [21] K. Watanabe: *J. Cryst. Growth* **114** (1991) 269.
- [22] S. N. Barilo, A. P. Ges, S. A. Guretskii, D. I. Zhiguov, A. V. Ignatenko, A. N. Igumenstsev, I. D. Lomako, A. M. Luginets, V. N. Kurochkin, L. V. Markova and O. I. Krot: *J. Cryst. Growth* **119** (1992) 403.
- [23] R. Liang, P. Dosanjh, D. A. Bonn, D. J. Baar, J. F. Carolan and W. N. Hardy: *Physica C* **195** (1992) 51.
- [24] H. Asaoka, H. Takei, Y. Iye, M. Tamura, M. Kinoshita and H. Takeya: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 1091.
- [25] K. Oka, K. Nakamura, M. Ito, M. Saito, and H. Unoki: *Jan. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1065
- [26] T. Aselage and K. Keefe: *J. Mater. Res.* **3** (1988) 1279.
- [27] J. E. Ullman, R. W. McCallum and J. D. Verhoeven: *J. Mater. Res.* **4** (1989) 752.
- [28] M. Maeda, M. Kadoi and T. Ikeda: *Jan. J. Appl. Phys.* **28** (1989) 1417.
- [29] S. Kawabata, H. Hoshizaki, N. Kawahara, H. Enami, T. Shinohara, T. Imura: *Jan. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L1490.
- [30] B. J. Lee and D. N. Lee: *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 78.
- [31] P. Karen, O. Braaten and A. Kjekshu: *Acta Chem. Scand.* **46** (1992) 805.
- [32] A. Erb, T. Traulsen, and G. Muller-Vogt: *J. Cryst. Growth* **137** (1994) 487.
- [33] Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C* **217** (1993) 222.
- [34] K. Oka, M. Saito, M. Ito, K. Nakane, K. Murata, Y. Nishihara and H. Unoki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L219.
- [35] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Vogel: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 226.

- [36] J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. McKinnon, P. Barbour and G. W. Hull: *Novel Superconductivity*, ed. S. A. Wolf and V. Z. Kresin (Plenum, 1987) p. 705.
- [37] T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro and Y. Iye: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1304.
- [38] K. Takita, H. Akinaga, H. Kato, T. Ipposhi and K. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L854.
- [39] K. Takita, H. Akinaga, H. Kato, T. Ishigaki and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1023.
- [40] T. Iwata, M. Hikita and S. Tsurumi: in *Advances in Superconductivity*, edited by K. Kitazawa and T. Ishiguro (Springer, Tokyo, 1989) p197
- [41] P. H. Hor, R. L. Medng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Bechtold K. Forster and C. W. Chu: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1891.
- [42] S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L2076.
- [43] S. E. Brown, J. D. Thompson, J. O. Willis, R. M. Aikin, E. Zirginebl, J. L. Smith, Z. Fisk and R. B. Schwarz: *Phys. Rev. B* **36** (1987) 2298.
- [44] K. Zhang, B. Dabrowski, C. U. Segre, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen and M. Slaski: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (1987) L935.
- [45] H. Nozaki, S. Takekawa and Y. Ishida: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L31.
- [46] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L57.
- [47] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano and K. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L67.
- [48] K. Zhang, B. Dabrowski, C. W. Segre, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen and M. Slaski: *J. Phys. C* **20** (1987) L935.
- [49] W. Wong-Ng, B. Paretkin and E. R. Fuller, Jr: *J. Solid State Chem.* **85** (1990) 117.
- [50] S. A. Hodorowicz, J. Czewonka and H. A. Eick: *J. Solid State Chem.* **88** (1990) 391.

- [51] F. Abbattis, D.A. Mazza and M. Vallino: Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28** (1991) 649.
- [52] K. Osamura and W. Zhang: Z. Metallkd. **84** (1993) 8.
- [53] S. I. Yoo and R. W. McCallum: Physica C **210** (1993) 147.
- [54] W. Wong-Ng, L. P. Cook, B. Paretzkin, M. D. Hill and J. K. Stalick: J. Am. Ceram. Soc. **77** (1994) 2354.
- [55] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 633.
- [56] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L715.
- [57] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1000.
- [58] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka: in *Advances in Superconductivity II*, edited by T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer, Tokyo, 1990), Vol. 2, p. 285.
- [59] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromati, Y. Uchida and N. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1193.
- [60] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus and W. K. Kwok: Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.
- [61] F. Izumi, S. Takekawa, Y. Matsui, N. Iyi, H. Asano, T. Ishigaki and N. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1616.
- [62] M. Daeumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larbalestier: Nature **346** (1990) 332.
- [63] J. L. Vargas and D. C. Larbalestier: Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1741.
- [64] C. E. Gough, G. Yang, M. Z. Shoushtari, T. G. N. Babu, F. Gencer and J. S. Abell: Physica C **185-189** (1991) 2359.
- [65] F. M. Sauerzopf, H. P. Wiesinger, H. W. Weber, G. W. Crabtree and J. Z. Liu: Physica (Amsterdam) **162-164C** (1989) 751.

- [66] R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, L. F. Schneemeyer, J. W. Mitchell, K. V. Rao, R. Puzniak and J. V. Waszczak: Nature (London) **342** (1989) 55.
- [67] L. Civale, A. D. Marwick, M. W. McElfresh, T. K. Worthington, A. P. Malozemoff, F. Holtzberg, J. R. Thompson and M. A. Kirk: Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1164.
- [68] H. W. Weber and G. W. Crabtree, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by A. V. Narlikar (Nova Science, New York, 1991), Vol. 9.
- [69] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem and F. Holtzberg: Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 648.

第二章 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系擬2元系平衡状態図

2-1 本章の目的

第一章「序論」において述べたように、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 固有の性質を調べるためには、標準となる $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶が必要である。 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の作製には、平衡状態図が不可欠である。とりわけ、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶が初晶として晶出する液相線（溶解度曲線）、及び包晶温度、平衡相の知見は、結晶成長を理解し、結晶育成を制御するためには非常に重要である。結晶成長を理解するためには、二つの観点を検討しなければならない。すなわち、第一点は、結晶をとりまく環境相（結晶成長において駆動力となる過飽和度）であり、第二点は、結晶自身（結晶と環境相との固液界面）である。溶解度曲線は、この二点に関して重要な知見を与えてくれる。すなわち、結晶をとりまく環境相については、結晶成長において駆動力となる過飽和度（ $\alpha = (C - C_s)/C_s$ 、 C_s は飽和濃度（平衡濃度）、 C は結晶成長時の濃度）を溶解度曲線より見積もることができる。一方、溶解度曲線は、固液界面の重要な情報である α ファクターについての知見を与えてくれる。 α ファクターとは、Jackson[1]によって導入された概念であり、固液界面において、結晶界面が原子的尺度で平坦である（ファセット）か、粗れている（ノンファセット）かを決定する因子である。また、 α ファクターは、スパイラル成長時におけるスパイラル模様形に関する知見も与えてくれる。しかしながら、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶が初晶として晶出する液相線（溶解度曲線）に注目した報告はなされていない。

本章では、異なる酸素分圧下（1, 21, 100 %）において、 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ - $3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}$ ($\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$)系擬2元系平衡状態図上での $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相+液相の二相共存領域、及び、 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 相+液相の二相共存領域の液相線を決定した。実験は Nd-Ba-Cu-O 溶液中（ $\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$ ）のNd溶解度の温度依存性を測定した。このNd溶解度の温度依存性より、飽和溶液の温度低下（過冷却）に伴い晶出される $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出量の比較を行った。さらに、溶液の近似として、単純な正則溶液近似を仮定することによって、溶解度曲線の表式を与え、その表式より溶解エンタルピーと融解エンタルピーを導出した。さらに、この融解エンタルピーより界面エネルギーを見積もった。最後

に、上述の α ファクターを溶解エンタルピーより見積もった。この α ファクターから、結晶成長面のファセット/ノンファセット性について検討を行った。

2-2 実験方法

今回の溶解度測定実験用に供した実験装置の概略図を図2-1に示す。主な実験条件を表2-1に示す。実験装置は基本的に、雰囲気制御が可能である箱形電気炉である。ヒーターはカンタル線を使用しており、最高昇温温度は約1200℃である。雰囲気制御にはアルゴンガス（Ar）と酸素ガス（ O_2 ）を使用した。Arガスと O_2 ガスを所定の流量比になるよう

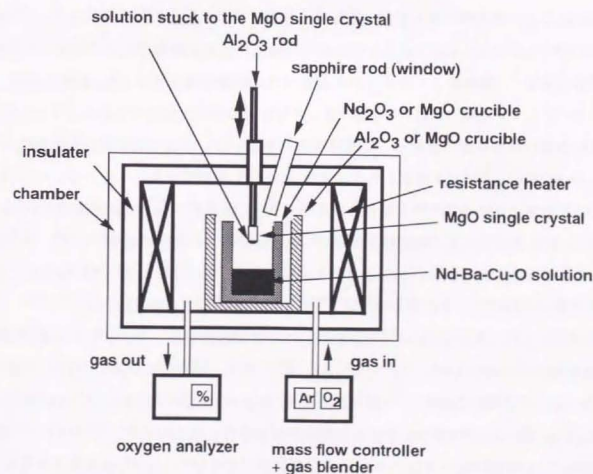


図2-1 溶解度実験用に供した実験装置の概略図

表 2-1 Nd 溶解度測定実験における主な実験条件

坩堝	MgO、Nd ₂ O ₃
溶媒供給源	3BaCuO ₂ +2CuO 仮焼粉 (Ba:Cu=3:5) 融液
Nd 供給源	Nd ₄ Ba ₂ Cu ₂ O ₁₀ 仮焼粉 (MgO 坩堝) Nd ₂ O ₃ 坩堝からの溶け込み (Nd ₂ O ₃ 坩堝)
雰囲気酸素分圧	1 % (99 %Ar+1 %O ₂)、 $P(O_2)=0.01$ atm 21 % (大気中)、 $P(O_2)=0.21$ atm 100 % (100 %O ₂)、 $P(O_2)=1.00$ atm

にマスフロー・コントローラーによりガス流量を制御し、さらにガス・ブレンダーにより混合ガスにして、電気炉に導入した。電気炉の内圧はフロー状態である。したがって、混合ガスの炉内全圧力は 1 気圧である。電気炉内の酸素分圧を見積もるため、ジルコニア酸素濃度計を使用し、電気炉より排出される混合ガスの酸素濃度を測定した。観察用窓としてサファイアロッドを取り付けた。溶液のサンプリングは炉の上部より行えるようにした。

溶液内の均熱状態を得るために、二重坩堝方式を用いた。溶液の温度測定は、熱電対 (R 型、Pt-Pt/Rh 13 %) を挿入したアルミナ (Al₂O₃) 保護管を用いて行った。Al₂O₃ は Ba-Cu-O 系融液と反応しやすいため、できるだけ Al₂O₃ 保護管を Ba-Cu-O 溶液に付けないようにし、温度更正により溶液温度を見積もった。温度測定は毎回の溶液サンプリング後に行った。溶液内の温度差は、溶液上部と下部において、1 °C 以下であった。溶液は、平衡状態を得るために少なくとも 5 時間以上それぞれの設定温度で保持した。

溶液のサンプリングには、Ba-Cu-O 系溶液との反応が最も少ないマグネシア (MgO) 単結晶^[2]を用いた。溶液のサンプリング方法は、サンプリングの前に MgO 単結晶を溶液温度に近い温度まで炉内で加熱し、十分加熱した後、MgO 単結晶を溶液に浸け、濡れ性を利用して Nd-Ba-Cu-O 溶液を MgO 単結晶に付着させることにより行った。サンプリング後は、Nd-Ba-Cu-O 溶液付着つき MgO 単結晶を急速に炉内より取り出した。取り出された Nd-Ba-Cu-O 溶液は 1 規定硝酸 (1N、HNO₃) に溶解させた後、誘導結合高周波プラズマ

(Inductively Coupled Plasma: ICP) 分光分析装置 (SEIKO 電子工業社製 ICP-AES) により、Nd-Ba-Cu-O 溶液の金属イオン (カチオン) 組成比を決定した。急冷時における偏析による Nd-Ba-Cu-O 溶液の組成ずれを防ぐために、取り出された Nd-Ba-Cu-O 溶液は、全てを 1 規定硝酸 (1N、HNO₃) に溶解させた。サンプリングは加熱時と冷却時の両方で行い、測定温度は約 950 ~ 1200 °C の温度範囲であった。

本実験にはマグネシア (MgO) 坩堝 (外径 53 mm、内径 45 mm、深さ 50 mm) とネオジウム (Nd₂O₃) 坩堝 (外径 60 mm、内径 50 mm、深さ 45 mm) を使用した。(1) MgO 坩堝の場合。Nd 供給源の Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ 仮焼粉 20 g を坩堝底部に充填し、その上部に溶媒の 3BaCuO₂+2CuO 仮焼粉 (Ba:Cu=3:5) 80 g を充填した。(2) Nd₂O₃ 坩堝の場合。溶媒の 3BaCuO₂+2CuO 仮焼粉 (Ba:Cu=3:5) 約 200 g のみを Nd₂O₃ 坩堝に充填した。この場合、Nd の供給は Ba-Cu-O 液と Nd₂O₃ 坩堝が反応することにより、Nd₂O₃ 坩堝から供給される。Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ 仮焼粉及び 3BaCuO₂+2CuO 仮焼粉 (Ba:Cu=3:5) は、純度 99.9 % の Nd₂O₃、BaCO₃、CuO をそれぞれの組成比になるように計量、混合し、大気中で 880 °C、24 時間の仮焼を 2 回繰返して作製した。

2-3 結果

坩堝材質の異なる影響を調べるために、図 2-2 に異なる坩堝 (MgO、Nd₂O₃) における大気中 ($P(O_2)=0.21$ atm) での Nd 溶解度の温度依存性を示す。図 2-2 より、MgO 坩堝の場合と Nd₂O₃ 坩堝の場合における Nd 溶解度の温度依存性が一致していることが分かる。よって、MgO 坩堝の場合、MgO 坩堝からの Mg 不純物汚染 (最大で、すなわち 1080 °C で 0.8 Mg at%^[24]) があるが、Nd 溶解度への影響は無視できると思われる。MgO 坩堝の場合、図 2-3 の NdO_{1.5}-BaO-CuO_x の擬 3 元系状態図上に示すように、Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀-NdBa₂Cu₃O_{9.5}-3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) ラインに液相組成 (○) が存在すると思われる。よって、Nd 溶解度曲線はこの Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀-NdBa₂Cu₃O_{9.5}-3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) 擬二元系上のものであると考えられる。一方、Nd₂O₃ 坩堝の場合、Nd₂O₃-3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) ライン上に液相組成 (●) は存在すると思われる。よって、Nd 溶解度曲線はこの液相組成 (●)

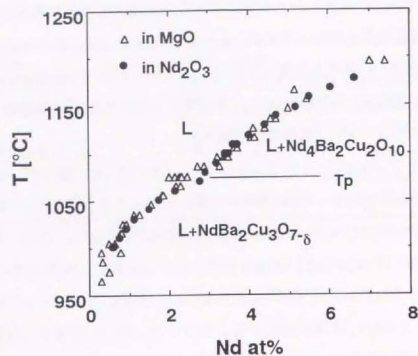


図2-2 大気中 ($P(O_2)=0.21$ atm) での異なる坩堝 (MgO, Nd_2O_3) におけるNd溶解度の温度依存性 (溶媒組成 Ba:Cu=3:5)

と $NdBa_2Cu_3O_{7.5}$ または $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ を結んだ線上のものであると考えられる。よって、厳密には、上記の異なる坩堝条件では、異なる液相組成におけるNd溶解度曲線を表していることになる。しかし、図2-3に示されるように、MgO坩堝の場合の液相組成 (○) と Nd_2O_3 坩堝の場合の液相組成 (●) が非常に近いことより、異なるNd溶質供給源におけるNd溶解度曲線の温度依存性が一致したと考えられる。

全ての測定温度における溶液組成を $NdO_{1.5}$ -BaO-CuO_x 擬三元系状態図上に投影した結果を図2-4に示す。この図2-4より、 $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ - $NdBa_2Cu_3O_{7.5}$ -3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) 組成を結ぶ直線からのずれは小さいことが分かる。したがって、本実験のNd溶解度は $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ - $NdBa_2Cu_3O_{7.5}$ -3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) 擬二元系上の液相線を表していると考えられる。

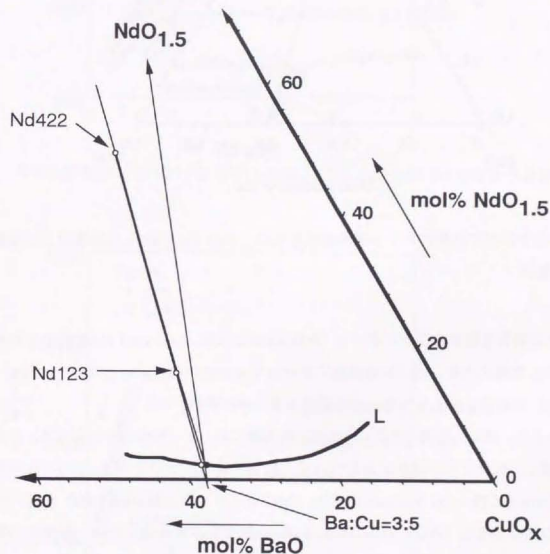


図2-3 $NdO_{1.5}$ -BaO-CuO_x 擬三元系状態図。 $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ - $NdBa_2Cu_3O_{7.5}$ -3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) ライン上の液相組成 (○) と Nd_2O_3 -3BaCuO₂・2CuO (Ba:Cu=3:5) ライン上の液相組成 (●) の関係。

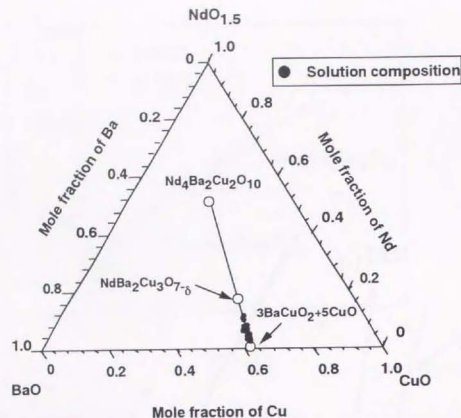


図2-4 全ての測定温度における溶液組成を $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO - CuO 擬3元系状態図上に投影した結果

図2-5に異なる酸素分圧下における($P(\text{O}_2)=0.01, 0.21, 1.00 \text{ atm}$) Nd溶解度の温度依存性を示す。比較のため、同じ溶媒組成におけるY溶解度の温度依存性($P(\text{O}_2)=0.02, 0.21, 1.00 \text{ atm}$)の測定も行ったので、その結果を図2-6に示す。

図2-5より、異なる酸素分圧下のNd溶解度曲線において、屈曲点が見られる。この屈曲点の温度は、酸素分圧が増加するにつれて上昇していることが分かる。図2-7に示差熱分析(Differential Thermal Analysis: DTA, MACサイエンス社製DTA2000)を用いて測定した異なる酸素分圧($P(\text{O}_2)=0.01, 0.21, 1.00 \text{ atm}$)における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 仮焼粉の包晶反応の吸熱ピークを示す。加熱保持急冷実験による試料の相同定の結果からも、これらの吸熱反応は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相 \rightarrow $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相+液相の包晶反応であることを確認している。加熱保持実験からの包晶温度はそれぞれ 1043°C ($P(\text{O}_2)=0.01 \text{ atm}$)、 1086°C ($P(\text{O}_2)=0.21 \text{ atm}$)、 1112°C ($P(\text{O}_2)=1.00 \text{ atm}$)であった。示差熱分析における包晶温度及び加熱保持実

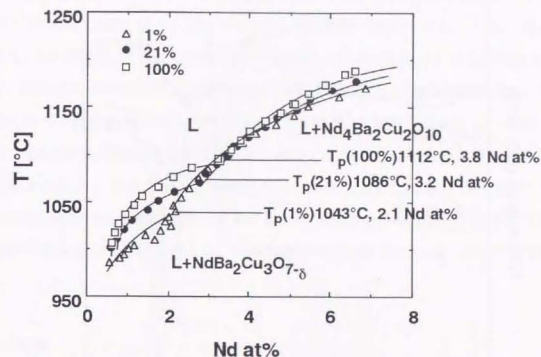


図2-5 異なる酸素分圧下における($P(\text{O}_2)=0.01, 0.21, 1.00 \text{ atm}$) Nd溶解度の温度依存性

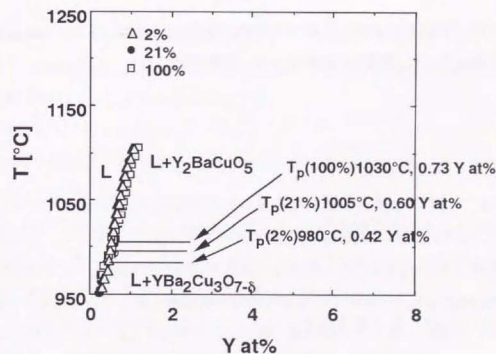


図2-6 異なる酸素分圧下における($P(\text{O}_2)=0.02, 0.21, 1.00 \text{ atm}$) Y溶解度の温度依存性

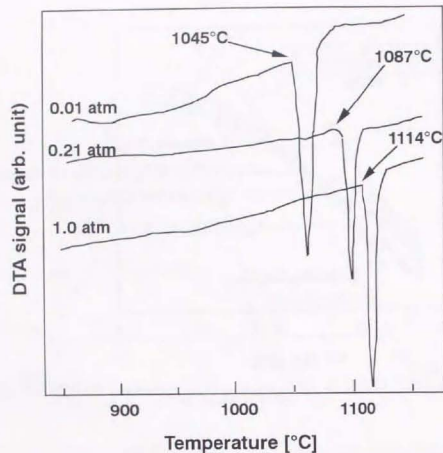


図2-7 示差熱分析 (DTA) で測定した異なる酸素分圧 ($P(\text{O}_2)=0.01, 0.21, 1.00 \text{ atm}$) における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 仮焼粉の吸熱ピーク (加熱時)

験による包晶温度と、図2-5における溶解度曲線の屈曲点温度はほぼ一致していることから、溶解度曲線における屈曲点は包晶温度であると考えられる。したがって、この温度以下では、Nd 溶解度は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相 + 液相の二相共存領域の液相線を、この温度以上では Nd 溶解度は $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相 + 液相の二相共存領域の液相線を表していると考えられる。また、図2-5より、包晶点における溶解度は、酸素分圧が増加するにつれて上昇していることが分かる。一方、同じ溶媒組成における Y 溶解度と Nd 溶解度を比較すると、($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の初晶析出温度範囲において、同温度における溶解度を比較した場合)、Y 溶解度と Nd 溶解度はほとんど差は認められない (大気中、1000 °C における Y 溶解度は 0.56

at% of Y, Nd 溶解度は 0.60 at% of Nd)。しかし、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の包晶温度 (大気中で 1086 °C) が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相 (大気中で 1005 °C) に比べて高いために、包晶温度における溶解度は、Nd 溶解度 (3.2 at% of Nd) が Y 溶解度 (0.60 at% of Y) の 5 倍程度も大きい。さらに、包晶温度近傍の溶解度曲線の勾配 (液相線勾配) は、Nd 溶解度の場合、Y 溶解度の場合に比べて緩やかであることが分かる。この結果、Y 溶解度曲線に比べて緩やかな勾配を持つ Nd 溶解度曲線の場合の方が、同じ過冷によって大きな過飽和度を得ることができると考えられる。したがって、このことは、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶の成長速度に比べて、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶の成長速度を速くするのに有利であると推測される。具体的な溶解度曲線の勾配 (液相線勾配) については、溶解度曲線の表式を与えた後、改めて考察を行う。

2-4 考察

2-4-1 溶解度曲線と溶解エンタルピー

本節において、Nd 溶解度の温度依存性に対する表式を与え、さらに、この与えられた表式より、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相及び $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相の溶解エンタルピー ΔH^{dis} を見積もった。今回の考察において、以下の条件を仮定する。

- 1) 溶質 A と溶媒 B の擬 2 元系とする。
- 2) 溶質 1 単位は $(1/6)(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8})$ あるいは $(1/8)(\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10})$ 、溶媒 1 単位は $(1/8)(\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_8)$ とする。
- 3) 溶液は正則溶液 (regular solution) であり、かつ希薄溶液であるとする。なお、正則溶液近似とは、混合のエンタルピー ΔH^{mix} は 0 でなく、混合のエントロピー ΔS^{mix} は理想溶液の混合エントロピーに等しい場合である。
- 4) モル数当りの溶解エンタルピー ΔH^{dis} 等の計算を行う場合、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 、 $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_8$ 中の金属イオン (カチオン) のみ考える。
- 5) 図2-8に示す仮想的な融解 (コングルエントメント) 温度 T_m' を導入する。これは包晶温度とは異なるものである。

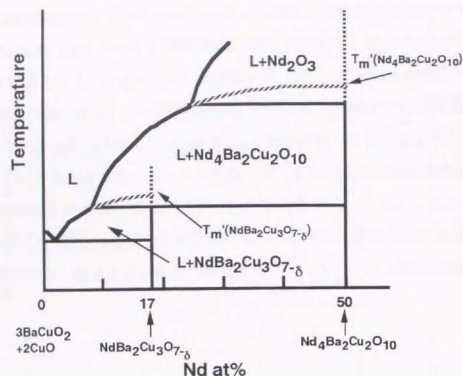


図2-8 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ - $3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}$ (Ba:Cu=3:5) 擬2元系上における仮想的な融解温度の模式図

これらの条件を仮定をすると、溶解度曲線 (x) は次式 (2-2) 式で表される[3, 4]。

$$x = \frac{N_{\text{sol}}}{N_{\text{sol}} + N_{\text{soln}}} \quad (2-1)$$

$$x = C \exp\left(-\frac{\Delta H^{\text{sol}}}{R_s T}\right) \quad (2-2)$$

$$C = \exp\left(\frac{\Delta S^{\text{sol}}}{R_s}\right) = \exp\left(\frac{\Delta H^{\text{sol}}}{R_s T_m}\right) \quad (2-2)$$

$$\Delta H^{\text{sol}} = \Delta H^{\text{sol}} + \Delta H^{\text{mix}} \quad (2-3)$$

ここで x は溶質のモル分率 (溶解度)、 N_{sol} は仮想溶質数、 N_{soln} は仮想溶媒数、 ΔH^{sol} は溶解エンタルピー、 ΔS^{sol} は融解エントロピー、 ΔH^{mix} は融解エンタルピー、 ΔH^{mix} は混合エンタルピー、 T_m' は仮想調和融解温度、 T は温度、 R_s はガス定数である。ここで ΔH^{sol} 、 ΔS^{sol} は温度に依存しないものとする。したがって、(2-2) 式から、 $\ln[x]$ 対 $1/T$ をプロットすると、グラフの傾きより溶解エンタルピー ΔH^{sol} を、 y 切片より融解エントロピー ΔS^{sol} あるいは融解エンタルピー ΔH^{mix} を決定することができる。酸素分圧の効果は、溶解エンタルピー ΔH^{sol} 及び融解エントロピー ΔS^{sol} に含まれるものとした。

一方、実際の実験において測定される値は、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶解度ではなく、Nd カチオンイオンの溶解度 (Nd at%) である。したがって、Nd 溶解度 Nd (at\%) と $(1/6)(\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5})$ 溶解度 x 及び $(1/8)(\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10})$ 溶解度 x の対応関係が必要である。そこで以下のような関係式を導出した。

(1) $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相 + 液相の二相共存領域の場合。

$$\text{Nd} = \frac{1}{6}x \quad (2-4a)$$

(2) $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相 + 液相の二相共存領域の場合。

$$\text{Nd} = \frac{1}{2}x \quad (2-4b)$$

図2-9 (a) - (c) に図2-2 (溶解度の温度依存性) の再プロット ($\ln[\text{Nd (at\%)}]$ vs $1/T$) を示す。また、Y 溶解度についても同様のプロットを図2-10 (a) - (c) に示す。図2-9 (a) - (c) より実験データは、すべての酸素分圧下において、勾配が異なる二直線に良く一致していることが分かる。勾配が異なる直線は、それぞれ $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相 + 液相の二相共存領域と $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相 + 液相の二相共存領域に対応している。図2-9 において実験データが直線近似に良く一致することより、Nd 溶解度曲線を (2-2) 式で近似することは妥当であると考えられる。図2-10 (a) - (c) の Y 溶解度についても同様のことが言える。したがって、(2-2) 式を用いることによって溶解度曲線の勾配 (液相線勾配) は、次式 (2-5) によって与えることができる。

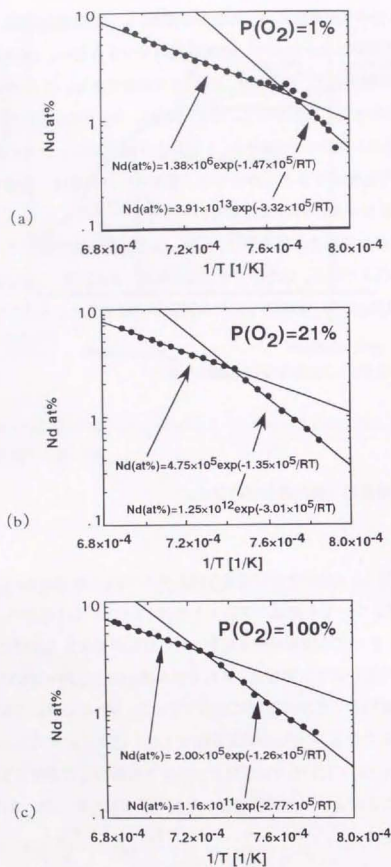


図 2-9 異なる酸素分圧 ($P(O_2)=0.01, 0.21, 1.00$ atm) における Nd 溶解度と $1/T$ の関係

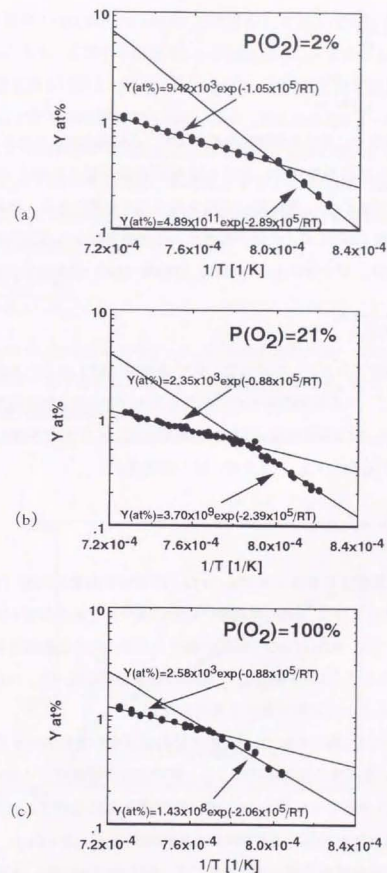


図 2-10 異なる酸素分圧 ($P(O_2)=0.02, 0.21, 1.00$ atm) における Y 溶解度と $1/T$ の関係

$$m_L(T) = \frac{dT}{dx} = \frac{R_g \cdot T^2}{\Delta H^{fus} \cdot x} \quad (2-5)$$

ここで $m_L(T)$ は、温度 T における溶解度曲線の勾配（液相線勾配）である。NdBa₂Cu₃O_{7.8} 及び YBa₂Cu₃O_{7.8} の包晶温度近傍における溶解度曲線勾配を考察することは、実際に NdBa₂Cu₃O_{7.8} 及び YBa₂Cu₃O_{7.8} 単結晶の育成を行う上で重要である。例えば、結晶成長の駆動力となる過飽和（ $\Delta C = C - C_e$ 、 C_e は平衡濃度）を包晶温度からの過冷却（ ΔT ）で見積った場合、過冷却（ ΔT ）が十分に小さい場合、過飽和（ ΔC ）は次式で近似できる。

$$\Delta C = \frac{1}{m_L(T_p)} \Delta T \quad (2-6)$$

ここで T_p は包晶温度である。したがって、同じ過冷却（ ΔT ）を与えた場合、液相線勾配が緩やかであるほど、大きな過飽和（ ΔC ）を得ることができる。包晶温度直下における大気中での YBa₂Cu₃O_{7.8} の溶解度曲線の勾配（液相線勾配） $m_L(T_p)_Y$ と NdBa₂Cu₃O_{7.8} の勾配 $m_L(T_p)_{Nd}$ との比（ $m_L(T_p)_Y / m_L(T_p)_{Nd}$ ）を求め、以下に示す。

$$\frac{m_L(T_p)_Y}{m_L(T_p)_{Nd}} = 6 \quad (2-7)$$

この結果より、包晶温度における NdBa₂Cu₃O_{7.8} の溶解度曲線の勾配（液相線勾配）は、YBa₂Cu₃O_{7.8} の場合に比べて、約 1/6 倍程度、勾配が緩やかであることが分かる。この結果からも同じ過冷却では、NdBa₂Cu₃O_{7.8} 結晶の場合の方が、大きな過飽和を得ることができると思われる。このことは、YBa₂Cu₃O_{7.8} 結晶の成長速度に比べて、NdBa₂Cu₃O_{7.8} 結晶の成長速度を速くすることに有利であると推測される。

ここで、NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相と YBa₂Cu₃O_{7.8} 相の結晶成長量を比較評価するために、図 2-5、2-6 に示した Nd、Y 溶解度の温度依存性より、飽和溶液の温度低下（過冷却）に伴い晶出される NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相と YBa₂Cu₃O_{7.8} 相の晶出量の比較を行う。NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相と YBa₂Cu₃O_{7.8} 相の晶出量を評価するときには、溶媒に対する NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相と YBa₂Cu₃O_{7.8} 相の溶解度の温度依存性が重要である。そこで、図 2-5、2-6 に示した Nd、Y 溶解度の温度依存性を NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相と YBa₂Cu₃O_{7.8} 相の溶解度の温度依存性に書き直したものを図

2-11 に示す（大気中： $P(O_2)=0.21$ atm）。この図 2-11 においては、溶媒の単位量を 1/8（3BaCuO₂・2CuO）とし、溶質の単位量を 1/6（NdBa₂Cu₃O_{7.8}）または 1/6（YBa₂Cu₃O_{7.8}）としている。単位量を図 2-11 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。今ここで、温度 T_1 における飽和溶液中の NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相または YBa₂Cu₃O_{7.8} 相のモル濃度を X_1 mol% とする。この飽和溶液が温度 T_2 まで冷却されたときの減少した NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相または YBa₂Cu₃O_{7.8} 相のモル濃度を X_2 mol% とする。この場合、固相として晶出する NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相または YBa₂Cu₃O_{7.8} 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、てこの法則より次式で与えられる。

$$\frac{(100 - X_1)}{(X_1 - X_2)} = \frac{N_L}{N_{123}} \quad (2-8)$$

ここでは、NdBa₂Cu₃O_{7.8} 相または YBa₂Cu₃O_{7.8} 相は固溶体を形成しない、すなわち、金属成分については組成が一定であるとしている。粒子数 N と体積 V 、密度 ρ 、単位量あたりの質量 M の間には次の関係がある。

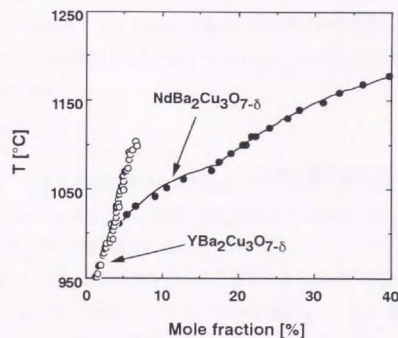


図 2-11 NdBa₂Cu₃O_{7.8} 結晶相及び YBa₂Cu₃O_{7.8} 結晶相の溶解度の温度依存性（大気中： $P(O_2)=0.21$ atm）

$$V = \frac{N_A}{N} \frac{M}{\rho} \quad (2-9)$$

ここで、 N_A はアボガドロ数である。(2-9) 式より、(2-8) 式は次のようになる。

$$\frac{(100 - X_1)}{(X_1 - X_2)} = \frac{\frac{V_L \rho_L}{M_L}}{\frac{V_{123} \rho_{123}}{M_{123}}} \quad (2-10)$$

ここで、 V_{123} は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相または $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の体積、 V_L は溶相の体積、 M_{123} は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相または $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の単位量 1 mol あたりの質量、 M_L は溶相の単位量 1 mol あたりの質量、 ρ_{123} は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相または $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の密度、 ρ_L は溶相の密度をそれぞれ表す。また、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の密度 ρ_{123} は 6.5 g/cm^3 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の密度 ρ_{123} は 6.3 g/cm^3 である。 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の単位量 1 mol あたりの質量 M_{123} は 117.6 g/mol 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の単位量 1 mol あたりの質量 M_{123} は 108.4 g/mol 、溶媒の単位量 1 mol あたりの質量 M_L は 107.2 g/mol であることから、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相) と溶媒の単位量 1 mol あたりの質量はほぼ等しい。よって、溶液の密度と単位量 1 mol あたりの質量も、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相) や溶媒のそれらとそれほど大きくは異ならないと考えることができるので、次のようにみなせる。

$$\frac{\rho_L}{M_L} = 1 \quad (2-11)$$

したがって、(2-10) 式は次式で表される。

$$\frac{(100 - X_1)}{(X_1 - X_2)} = \frac{V_L}{V_{123}} \quad (2-12)$$

さらに、(2-12) 式を液相線勾配 m によって表すと、次のように表される。

$$m \cdot \frac{(100 - X_1)}{(T_1 - T_2)} = \frac{V_L}{V_{123}} \quad (2-13)$$

(2-12)、(2-13) 式は、飽和溶液の温度低下によって晶出される $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相または

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の体積が溶解度の温度変化に依存していることを示している。(2-13) 式より、液相に対する $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相または $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の溶解度が大きく、液相線勾配が緩やかであるほど、溶液量に対して晶出される $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相または $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の量が多いことが分かる。

図 2-11 における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の溶解度の温度依存性より、具体的な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出量の比を求める。今、以下の条件における晶出量の比を考察する。(1) 液相量が同じである。(2) 初期温度 T_1 は、ともに $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相) と液相の 2 相が共存できる最も高い温度、すなわち、包晶温度である。(3) 液相の冷却温度が同じである。この条件の場合、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出量の比は、次式で与えられる。

$$\frac{V_{\text{Nd123}}}{V_{\text{Y123}}} = \frac{m_{\text{Y123}}}{m_{\text{Nd123}}} \cdot \frac{100 - X_1(\text{Y123})}{100 - X_1(\text{Nd123})} \quad (2-14)$$

ここで、 V_{Nd123} は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出される体積、 V_{Y123} は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出される体積、 m_{Nd123} は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の液相線勾配、 m_{Y123} は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の液相線勾配をそれぞれ表す。図 2-11 より、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の包晶温度 1086°C (T_1) における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の溶解度 X_1 は $19.2 \text{ mol}\%$ である。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の包晶温度 1005°C (T_1) における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の溶解度 X_1 は $3.6 \text{ mol}\%$ である。液相線勾配の比は $m_{\text{Y123}}/m_{\text{Nd123}} \sim 6$ であるので、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出される体積と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出される体積の比 $V_{\text{Nd123}}/V_{\text{Y123}}$ は、次のようになる。

$$\frac{V_{\text{Nd123}}}{V_{\text{Y123}}} = 7.2 \quad (2-15)$$

この結果より、ともに包晶温度から包晶温度直下 (10°C) に冷却した場合、晶出される $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出量は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の晶出量の 7 倍程度多いことが示される。これは、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の溶解度が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相のそれに比べて大きく、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相の液相線勾配が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 相のそれに比べて勾配が緩やかなことに起因している。

次に、(2-2) 式より、溶解エンタルピー ΔH^{dis} を見積もり、その結果を表 2-2 に示す。また、溶解エンタルピー ΔH^{dis} の酸素分圧依存性を図 2-12 に示す。さらに、(2-2) 式より、融解エンタルピー ΔH^{fus} 及び仮想的な融解温度 T_m^* を計算し、その結果を表 2-3 に示す。ま

表2-2 Nd溶解度曲線より求められたNdBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNd₄Ba₂Cu₂O₁₀の溶解エンタルピー
 ΔH^{diss} ($P(\text{O}_2)$ =0.01、0.21、1.00 atm)

$P(\text{O}_2)$ [atm]	ΔH^{diss} (NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}) [J/mol]	ΔH^{diss} (Nd ₄ Ba ₂ Cu ₂ O ₁₀) [J/mol]
0.01	3.32×10^5	1.47×10^5
0.21	3.01×10^5	1.35×10^5
1.00	2.77×10^5	1.26×10^5

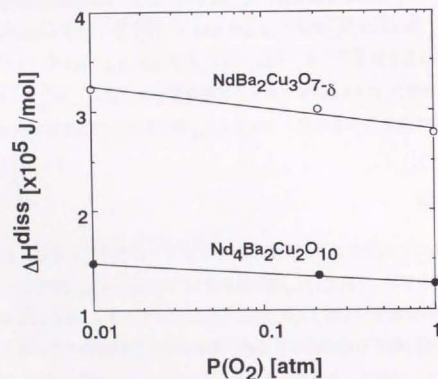


図2-12 NdBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNd₄Ba₂Cu₂O₁₀の溶解エンタルピー ΔH^{diss} の酸素分圧依存性

表2-3 Nd溶解度曲線より求められたNdBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNd₄Ba₂Cu₂O₁₀の融解エンタルピー
 ΔH^{fus} と仮想的な融解温度 T_m' ($P(\text{O}_2)$ =0.01、0.21、1.00 atm)

$P(\text{O}_2)$ [atm]	ΔH^{fus} (NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}) [J/mol]	ΔH^{fus} (Nd ₄ Ba ₂ Cu ₂ O ₁₀) [J/mol]
0.01	3.32×10^5	1.47×10^5
0.21	3.29×10^5	1.35×10^5
1.00	3.05×10^5	1.26×10^5

$P(\text{O}_2)$ [atm]	T_m' (NdBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}) [°C]	T_m' (Nd ₄ Ba ₂ Cu ₂ O ₁₀) [°C]
0.01	1130	1460
0.21	1170	1500
1.00	1200	1550

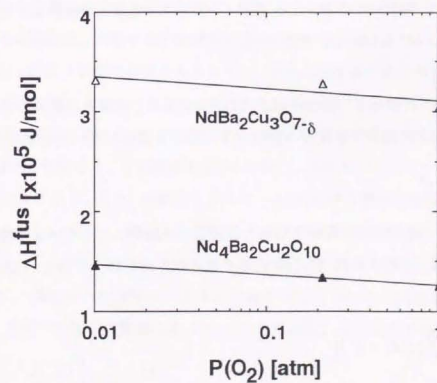


図2-13 NdBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNd₄Ba₂Cu₂O₁₀の融解エンタルピー ΔH^{fus} の酸素分圧依存性

た、融解エンタルピー ΔH^{fus} の酸素分圧依存性も図2-13に示す。図2-12より、溶解エンタルピー ΔH^{sol} は酸素分圧が増加するにつれて、減少していることが分る。また、融解エンタルピー ΔH^{fus} も酸素分圧が増加するにつれて、減少していることが分る。

一方、溶解エンタルピー ΔH^{sol} と融解エンタルピー ΔH^{fus} は次式で与えられる[5]。

$$\Delta H^{\text{sol}} = N \sum_i \left[\frac{1}{2} (\phi_i^{\text{w}} + \phi_i^{\text{f}}) - \phi_i^{\text{v}} \right] \quad (2-16)$$

$$\Delta H^{\text{fus}} = N \sum_i \left[\frac{1}{2} (\phi_i^{\text{w}} - \phi_i^{\text{f}}) \right] \quad (2-17)$$

ここで、 ϕ_i^{w} は溶質と溶媒間の結合エネルギー、 ϕ_i^{w} は結晶内の結合エネルギー、 ϕ_i^{v} は溶媒と溶媒間の結合エネルギーである。なお結合エネルギーは全て正值とする。 ϕ_i^{w} の合計は全結晶化エネルギーで次式で示される。

$$E_{\text{cr}} = \sum_i \phi_i^{\text{w}} \quad (2-18)$$

ここで、結晶成長中の温度領域 ($> 1000^\circ\text{C}$) においては、正方晶 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 1$) であると考えられるので、全結晶化エネルギーは酸素分圧によらず一定であるとする。表2-2及び表2-3より、どの酸素分圧においても溶解エンタルピー ΔH^{sol} と融解エンタルピー ΔH^{fus} はほぼ一致していることが分る。すなわち、

$$\Delta H^{\text{sol}} = \Delta H^{\text{fus}} \quad (2-19)$$

であると考えられる。したがって、(2-16) 式と (2-17) 式より、溶質と溶媒間の結合エネルギー ϕ_i^{w} と溶媒と溶媒間の結合エネルギー ϕ_i^{f} は以下の関係を満たしていると考えられる。

$$\sum_i \phi_i^{\text{w}} = \sum_i \phi_i^{\text{f}} \quad (2-20)$$

上式は溶質と溶媒間の全結合エネルギーと溶媒と溶媒間の全結合エネルギーは同程度であることを意味している。したがって、(2-16) 式で与えられた溶解エンタルピー ΔH^{sol} は次式で近似することができる。

$$\Delta H^{\text{sol}} \approx N \sum_i \left[\frac{1}{2} (\phi_i^{\text{w}} - \phi_i^{\text{f}}) \right] \quad (2-21)$$

図2-13より融解エンタルピー ΔH^{fus} は酸素分圧が増加するにつれて減少している。一方、

(2-17) 式より、融解エンタルピー ΔH^{fus} が与えられるので、酸素分圧が増加するにつれ溶媒と溶媒間の結合エネルギーが増加していると言える。さらに、図2-12より、溶解エンタルピー ΔH^{sol} も酸素分圧が増加するにつれて減少している。また、(2-21) 式より、溶解エンタルピー ΔH^{sol} が与えられるので、酸素分圧が増加するにつれ溶質と溶媒間の結合エネルギーが増加していると言える。

以上の考察をまとめると、まず、どの酸素分圧においても溶解エンタルピー ΔH^{sol} と融解エンタルピー ΔH^{fus} はほぼ一致していることから、溶質と溶媒間の結合エネルギーと溶媒と溶媒の結合エネルギーは同程度と考えられる。したがって、酸素分圧が増加するにつれて融解エンタルピー ΔH^{fus} が減少しているのは、酸素分圧が増加するにつれ溶媒と溶媒の結合エネルギーが増加しているためと考えられる。また、酸素分圧が増加するにつれて溶解エンタルピー ΔH^{sol} が減少しているのは、酸素分圧が増加するにつれて溶質と溶媒間の結合エネルギーが増加しているためと結論することができる。実際には、この酸素分圧の影響の詳しいメカニズムについては、液相中の酸素イオンが重要な役割を果たしていると考えられる。液相中の銅イオンの価数は、酸素分圧が増加するにつれて大きくなるという報告がなされている[6]。これは酸素分圧が増加するにつれて液相中の酸素イオンが増加し、液相中の電気的中性を保つために、銅イオンの価数が大きくなるためと考えられる。このため実際には、液相中の溶媒構造が変化していると思われる。この溶媒構造が変化するために、溶媒と溶媒間の結合エネルギー、溶質と溶媒間の結合エネルギーが変化するように振舞うと考えることができる。結合エネルギーの詳しい解析にはについては、液相中の溶質構造の解明が待たれる。Y についても同様の考察を行うことができる。溶解エンタルピー ΔH^{sol} を見積もり、その結果を表2-4に示し、溶解エンタルピー ΔH^{sol} の酸素分圧依存性を図2-14に示す。また、融解エンタルピー ΔH^{fus} 及び仮想的な融解温度 T_m' を計算し、その結果を表2-5に示し、融解エンタルピー ΔH^{fus} の酸素分圧依存性も図2-15に示す。溶解エンタルピー ΔH^{sol} 、融解エンタルピー ΔH^{fus} は Nd の場合と同様の傾向を示している。

最後に、導出された融解エンタルピー ΔH^{fus} より、Turnbull[7]によって与えられた次式 (2-22) を用いて固液の界面エネルギー σ_s を見積り、その結果を表2-6、表2-7に示す。

$$\sigma_s = \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{2} \right) N_s \Delta h_f \quad (2-22)$$

表2-4 Y溶解度曲線より求められた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び Y_2BaCuO_5 の溶解エンタルピー ΔH^{diss}
($P(\text{O}_2)=0.02, 0.21, 1.00 \text{ atm}$)

$P(\text{O}_2) [\text{atm}]$	$\Delta H^{\text{diss}} (\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}) [\text{J/mol}]$	$\Delta H^{\text{diss}} (\text{Y}_2\text{BaCuO}_5) [\text{J/mol}]$
0.02	2.89×10^5	1.05×10^5
0.21	2.39×10^5	0.88×10^5
1.00	2.06×10^5	0.88×10^5

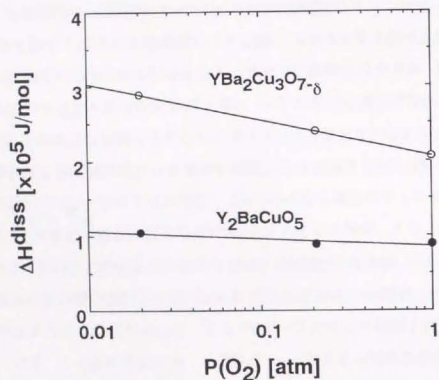


図2-14 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び Y_2BaCuO_5 の溶解エンタルピー ΔH^{diss} の酸素分圧依存性

表2-5 Y溶解度曲線より求められた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び Y_2BaCuO_5 の融解エンタルピー ΔH^{fus}
と仮想的な融解温度 T_m' ($P(\text{O}_2)=0.02, 0.21, 1.00 \text{ atm}$)

$P(\text{O}_2) [\text{atm}]$	$\Delta H^{\text{fus}} (\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}) [\text{J/mol}]$	$\Delta H^{\text{fus}} (\text{Y}_2\text{BaCuO}_5) [\text{J/mol}]$
0.02	2.89×10^5	1.05×10^5
0.21	2.39×10^5	0.88×10^5
1.00	2.06×10^5	0.88×10^5

$P(\text{O}_2) [\text{atm}]$	$T_m' (\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}) [^\circ\text{C}]$	$T_m' (\text{Y}_2\text{BaCuO}_5) [^\circ\text{C}]$
0.01	1169	2140
0.21	1223	2480
1.00	1279	2420

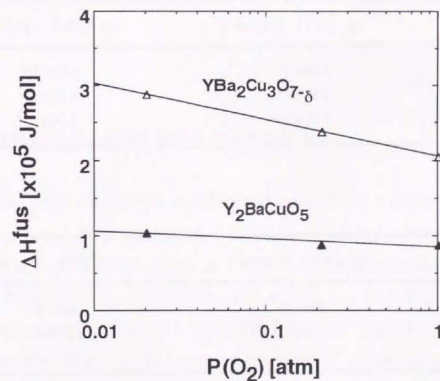


図2-15 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 及び Y_2BaCuO_5 の融解エンタルピー ΔH^{fus} の酸素分圧依存性

ここで、 N_s は単位面積の結晶界面上の原子数、 Δh_f は1原子あたりの融解エンタルピーである。今回の導出に関しては、1原子あたりの融解エンタルピー Δh_f は原子によらず一定とし、酸素イオンについては無視している。

この結果より、典型的な金属の値[8]と比較すると、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 及び $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の界面エネルギー値は一桁程度大きい。一方、 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 及び Y_2BaCuO_5 の界面エネルギー値は、金属の値と同程度である。界面エネルギーの異方性については、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 及 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の場合は小さく、 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 及び Y_2BaCuO_5 の場合は、異方性が大きいことが分る。この異方性の影響は、結晶構造の異方性に起因していると考えられる。

表2-6 融解エンタルピー ΔH^m より導出した $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ 及び $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ の界面エネルギー σ_i

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$			
$P(\text{O}_2)$ [atm]	$\sigma_{\text{sl}} \{001\}$ [erg/cm ²]	$\sigma_{\text{sl}} \{100\}$ [erg/cm ²]	
0.01	1.44×10^3	1.44×10^3	
0.21	1.43×10^3	1.42×10^3	
1.00	1.31×10^3	1.30×10^3	

$\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$			
$P(\text{O}_2)$ [atm]	$\sigma_{\text{sl}} \{001\}$ [erg/cm ²]	$\sigma_{\text{sl}} \{100\}$ [erg/cm ²]	
0.01	0.834×10^3	0.486×10^3	
0.21	0.765×10^3	0.446×10^3	
1.00	0.714×10^3	0.416×10^3	

表2-7 融解エンタルピー ΔH^m より導出した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 及び Y_2BaCuO_5 の界面エネルギー σ_i

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$			
$P(\text{O}_2)$ [atm]	$\sigma_{\text{sl}} \{001\}$ [erg/cm ²]	$\sigma_{\text{sl}} \{100\}$ [erg/cm ²]	
0.02	1.29×10^3	1.26×10^3	
0.21	1.07×10^3	1.04×10^3	
1.00	0.918×10^3	0.897×10^3	

Y_2BaCuO_5			
$P(\text{O}_2)$ [atm]	$\sigma_{\text{sl}} \{001\}$ [erg/cm ²]	$\sigma_{\text{sl}} \{010\}$ [erg/cm ²]	$\sigma_{\text{sl}} \{100\}$ [erg/cm ²]
0.02	0.320×10^3	0.173×10^3	0.101×10^3
0.21	0.269×10^3	0.145×10^3	0.0847×10^3
1.00	0.269×10^3	0.145×10^3	0.0847×10^3

2-4-2 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶における α ファクター

この節では、前節2-4-1においてNd溶解度曲線より決定された溶解エンタルピーから、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($\delta \sim 1$) 結晶の α ファクターを見積る。 α ファクターはJacksonにより導入された概念である(二準位モデル)[1]。 α ファクターとは固液界面において、結晶界面が原子的尺度で平坦(ファセット)であるか、粗(ノンファセット)かを定める因子である。図2-16は融点における系の自由エネルギーを界面に相当する二次元格子を占める結晶原子の占有率を関数として表したものである。その振る舞いは、物質の種類と界面の方位で決まる α ファクターによって二つに大別される。

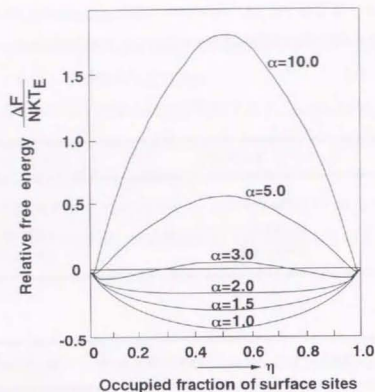


図 2-16 固液界面の自由エネルギーと占有率 (η) の関係[1]

(1) $\alpha > 2$ 平坦な (スムーズ) 界面 (ファセット)。

自由エネルギー極小の状態が安定状態であるから、 $\alpha > 3$ の場合、占有率が 0 または 1 が安定状態となるため、界面は凹凸のないスムーズな状態をとると考えられる。

(2) $\alpha < 2$ 粗な (ラフ) 界面 (ノンファセット)。

$\alpha < 2$ の場合、占有率が 0.5 が安定状態となるため、界面はラフな状態であり、付着成長が起こっていると考えられる。

α ファクターは Jackson[1] により次式 (2-23) によって定義された。なお、Jackson は定義した α ファクターは融液の平衡状態の場合である。

$$\alpha_{\text{sl}} = \frac{\bar{\epsilon}_{\text{sl}}}{R_g \cdot T_m} \cdot \frac{L}{R_g \cdot T_m} \quad (2-23)$$

ここで、 L は考えている物質の 1mol 当りの融解熱 (等圧変化の場合、融解熱と融解エンタルピーは等しい)、 R_g は気体定数、 T_m は物質の融点、 $\bar{\epsilon}_{\text{sl}}$ は界面の異方性に依存した因子で必ず 1 よりも小さい値 (hkl は $\{\text{hkl}\}$ 面についての記述である) である。そして、 $\bar{\epsilon}_{\text{sl}}$ は次式 (2-24) で与えられる[5]。

$$\bar{\epsilon}_{\text{sl}} = \frac{E_{\text{sl}}^{\text{sl}}(\text{hkl})}{E_{\text{sl}}^{\text{cr}}} \quad (2-24)$$

$$E_{\text{sl}}^{\text{cr}} = \sum_i \phi_i^{\text{cr}} \quad (2-25)$$

$$E_{\text{sl}}^{\text{sl}}(\text{hkl}) = \sum_i \phi_i^{\text{sl}} \quad (2-26)$$

ここで、 $E_{\text{sl}}^{\text{sl}}$ はスライスエネルギーと呼ばれるもので、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エネルギーである。また、 $E_{\text{sl}}^{\text{cr}}$ は全結晶化エネルギーと言われるもので、結晶構成原子が格子を組むことにより解放されるエネルギーである。 n は全結合数、 m はスライス面内の結合数である。スライスエネルギー $E_{\text{sl}}^{\text{sl}}$ と全結晶化エネルギー $E_{\text{sl}}^{\text{cr}}$ は次の関係を満たす[5]。

$$E_{\text{sl}}^{\text{sl}} + E_{\text{sl}}^{\text{sf}} = E_{\text{sl}} = E_{\text{sl}}^{\text{cr}} \quad (2-27)$$

ここで、 $E_{\text{sl}}^{\text{sf}}$ は付着エネルギーと言われるもので、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。定性的には、スライスエネルギー $E_{\text{sl}}^{\text{sl}}$ は考えているファセット面上における結晶格子の面内方向の結合エネルギーを表し、付着エネルギー $E_{\text{sl}}^{\text{sf}}$ はその面に垂直方向の結合エネルギーを表していると言える。上記の関係は、固相以外の場合においても同様に定義される (lf は液相間、 sf は結晶と液相間についての記述である)[5]。

$$E_{\text{sl}}^{\text{sl}} + E_{\text{sl}}^{\text{sf}} = E_{\text{sl}} \quad (2-28)$$

$$E_{\text{sl}}^{\text{sl}} + E_{\text{sl}}^{\text{sf}} = E_{\text{sl}} \quad (2-29)$$

Jackson によれば、Si や Ge などの同極結合結晶で $\alpha \sim 3$ 、ゼロール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$) などの有機化合物結晶では $\alpha > 5$ 、ポリエチレンなどの高分子物質では $\alpha > 10$ となり、これらの材料の固液界面は、分子的尺度でみて平滑 (ファセット) であるものと推測される。一方、金属結晶については、異方性の著しい特殊な金属を除外する限り、普通の金属では

多くの場合 $\alpha < 2$ となり、金属結晶の固液界面は、原子の尺度で見れば凹凸の多い粗な状態（ノンファセット）であると推測される。一方、 α ファクター値より、スパイラル成長時におけるスパイラル模様を予測することができる。取扱っている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶系においては、スパイラル成長を行うことが報告されていることより[9]、この知見は重要である。すなわち、同じ過飽和状態のとき、小さな α ファクター値ではスパイラル模様は円形に、大きな α 値では多角形になると考えられる。図2-17は、コンピュータ・シミュレーション[10]を行った結果である。これより、 α 値が大きくなるにつれて、スパイラル模様がより多角形になっていることが分かる。

溶液成長の場合、 α ファクターは次式で定義される[5]。

$$\alpha_{\text{sol}} = \sum_i \left[\frac{\frac{1}{2}(\phi_i^{\text{cr}} + \phi_i^{\text{li}}) - \phi_i^{\text{sl}}}{R_g \cdot T} \right] \quad (2-30)$$

ここで、 ϕ_i^{sl} は結晶界面における結晶と液相間の結合エネルギー、 ϕ_i^{cr} は結晶内の結合エネルギー、 ϕ_i^{li} は液相内の結合エネルギーである。なお結合エネルギーは全て正值であるとする。通常、結晶内のエネルギー ϕ_i^{cr} は、結晶界面における結晶と液相間の結合エネルギー ϕ_i^{sl} 、液相内のエネルギー ϕ_i^{li} に比べて非常に大きいことから、 α は必ず正の値をとる。 R_g は気体定数、 T は結晶成長温度である。ここで、結晶間、液相間、結晶と液相間において、結合の異方性が同程度であると仮定する[5]。すなわち、

$$\frac{E_{\text{cr}}}{E_{\text{cr}}} \approx \frac{E_{\text{g}}}{E_{\text{g}}} \approx \frac{E_{\text{sl}}}{E_{\text{sl}}} \quad (2-31)$$

また、液相間の結合エネルギーと結晶と液相間の結合エネルギーが同程度であると仮定する[5]。すなわち、

$$E_{\text{sl}} \approx E_{\text{g}} \quad (2-32)$$

次式(2-33)で表されるように、 α ファクターは溶解エンタルピー $\Delta H_{\text{sol}}^{\text{dis}}$ と ξ_{sk} によって与えられる[4, 5]。

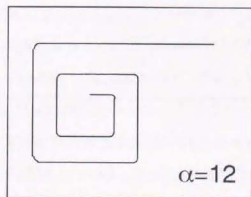
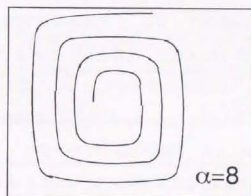
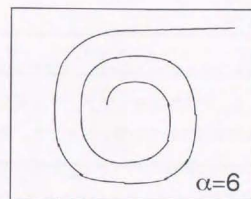


図2-17 コンピュータ・シミュレーション[10]による α ファクターとスパイラル模様の関係。

$$\alpha_{\text{ad}} = \frac{\xi_{\text{ad}}}{R_g \cdot T} \cdot \frac{\Delta H^{\text{diss}}}{R_g \cdot T}$$

$$= \left(1 - \frac{E_{\text{a}}^{\text{ad}}(\text{ad})}{E_{\text{a}}^{\text{a}}}\right) \cdot \frac{\Delta H^{\text{diss}}}{R_g \cdot T} \quad (2-33)$$

したがって、(2-30) 式の溶解エンタルピー ΔH^{diss} は、すでに前節 2-3-2 において溶解度曲線より求められているので、 ξ_{ad} が分れば α ファクターを導出することが可能である。NdBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶の ξ_{ad} は、まだ報告されていない。そこで、第一近似として結晶構造が同じであることから、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶のデータ ξ_{ad} を用いることにする。実際には、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶の場合は、金属組成イオン比すなわち Y:Ba:Cu が 1:2:3 一定となるが、NdBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶の場合は、固溶体 Nd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7- δ} ($x > 0$) を形成することが知られているので[11-16]、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶のデータ ξ_{ad} とは異なる可能性がある。しかし、Nd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7- δ} ($x > 0$) 結晶の成長形が YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶と同じであることより[17]、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶のデータ ξ_{ad} を用いても、それほど大きなずれはないと思われる。Van der Leemput et al.[18]及び Sun et al.[19]は、PBC (Periodic Bond Chain) 理論を用いて、付着エネルギー E_{ss}^{a} を計算し、その結果、YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶の結晶形を予測している。表 2-8、表 2-9 に計算された付着エネルギー E_{ss}^{a} と結晶化エネルギー $E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$ の比を示す。

今回、Van der Leemput et al.[18]及び Sun et al.[19]の結果（付着エネルギー E_{ss}^{a} と結晶化エネルギー $E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$ の比、 $E_{\text{ss}}^{\text{a}}/E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$ ）を用いて、YBa₂Cu₃O₆ 及び NdBa₂Cu₃O₆ 結晶の α ファクター値を導出し、その結果を表 2-10 (Van der Leemput et al.[18]の結果を使用)、表 2-11 (Sun et al.[19]の結果を使用) に示す。なお、YBa₂Cu₃O₆ 及び NdBa₂Cu₃O₆ 結晶の結晶成長中（～1000℃）の酸素量は、ほぼ $\delta \sim 1$ と考えられるので YBa₂Cu₃O₆ の計算値を使用した。Van der Leemput et al.[18]及び Sun et al.[19]の結果のどちらの場合においても、今回調べたすべての面において YBa₂Cu₃O₆ 及び NdBa₂Cu₃O_{7- δ} ($\delta \sim 1$) 結晶の α ファクター値が $\alpha > 10$ であることが分かる。したがって、今回調べたすべての面において、YBa₂Cu₃O₆ 及び NdBa₂Cu₃O₆ 結晶の固液界面における結晶界面が原子的に平坦（ファセット）で、ノンファセット面は存在しないと考えられる。実際、観察される YBa₂Cu₃O_{7- δ} 結晶は、主に、{001}、{100}、{011} ファセット面に囲まれる結晶形である[19-23]。また、NdBa₂Cu₃O₆ 結晶と YBa₂Cu₃O₆ 結晶について比較すると、

表 2-8 Van der Leemput et al.[18]によって計算された付着エネルギー E_{ss}^{a} と結晶化エネルギー $E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$ の比 ($E_{\text{ss}}^{\text{a}}/E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$)

ファセット面	YBa ₂ Cu ₃ O ₆	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
{001}	0.025	0.0962
{100}	0.275	0.269
{103}	0.425	0.423
{110}	0.450	0.462

表 2-9 Sun et al.[19]によって計算された付着エネルギー E_{ss}^{a} と結晶化エネルギー $E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$ の比 ($E_{\text{ss}}^{\text{a}}/E_{\text{ss}}^{\text{cr}}$) (* は異なる計算モデル、** は異なる最表面の原子層)

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**	0.11848	0.09580
(010)c**	-	-
(011)	0.07838	0.06436
(013)	0.12072	0.09723
(114)	0.19954	0.19435
(112)	0.20638	0.19907

表 2-10 Van der Leemput et al.[18]によって計算された付着エネルギー E_{ss}^a と結晶化エネルギー E_{ss}^c の比(E_{ss}^a/E_{ss}^c)から見積もった $YBa_2Cu_3O_8$ 結晶と $NdBa_2Cu_3O_8$ 結晶の α ファクター値(大気中)

ファセット面	α ($YBa_2Cu_3O_8$)	α ($NdBa_2Cu_3O_8$)
{001}	22.0	26.3
{100}	16.4	19.5
{103}	13.0	15.5
{110}	12.4	14.8

表 2-11 Sun et al.[19]によって計算された付着エネルギー E_{ss}^a と結晶化エネルギー E_{ss}^c の比(E_{ss}^a/E_{ss}^c)から見積もった $YBa_2Cu_3O_8$ 結晶と $NdBa_2Cu_3O_8$ 結晶の α ファクター値(大気中)(*は異なる計算モデル、**は異なる最表面の原子層)

ファセット面	α ($YBa_2Cu_3O_8$)	α ($NdBa_2Cu_3O_8$)
(001)disordered*	22.1	26.4
(001)ordered*	22.3	26.6
(010)a** or (010)b**	19.9	23.8
(010)c**	-	-
(011)	20.8	24.8
(013)	19.9	23.7
(114)	18.1	21.6
(112)	17.9	21.4

$$\frac{\alpha(NdBa_2Cu_3O_8)}{\alpha(YBa_2Cu_3O_8)} = \frac{\Delta H^{ss}(NdBa_2Cu_3O_8)}{\Delta H^{ss}(YBa_2Cu_3O_8)} \cdot \frac{T(YBa_2Cu_3O_8)}{T(NdBa_2Cu_3O_8)}$$

$$= \frac{3.01}{2.39} \cdot \frac{1273}{1343} = 1.2 \quad (2-34)$$

となる。したがって、溶解エンタルピー ΔH^{ss} は、 $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ ($\delta \sim 1$)結晶の方が $YBa_2Cu_3O_8$ ($\delta \sim 1$)結晶に比べて少し大きい、一方、結晶成長温度は $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ ($\delta \sim 1$)結晶の方が $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ ($\delta \sim 1$)結晶に比べて約100℃(同じ酸素分圧雰囲気中、かつ、同じ溶媒組成のとき)高いので、結果として α ファクター値は同程度となっている。したがって、包晶温度近くのNd溶解度はY溶解度に比べて5倍程度も大きく、かつ、液相線勾配(溶解度曲線の勾配)も1/6倍程度も緩やかにもかかわらず、結晶側の性質、特に結晶-液相の固液界面については、 $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ ($\delta \sim 1$)結晶と $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ ($\delta \sim 1$)結晶は、類していると推測される。一方、結晶の環境相(特に、結晶成長の駆動力となる過飽和度)は、大きく異なることが容易に予想される。これらの知見は、実際に結晶育成を行い、結晶育成中の状態を理解するための助けとなるであろう。

2-5 本章のまとめ

本章では、異なる酸素分圧下(1, 21, 100%)において、 $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ - $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ - $3BaCuO_2 \cdot 2CuO$ 系擬2元系平衡状態図上における $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ 相+液相の二相共存領域、及び、 $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ 相+液相の二相共存領域の液相線(溶解度曲線)を実験的に決定した。実際の実験上はNd-Ba-Cu-O溶液(Ba:Cu=3:5)中Nd溶解度の温度依存性を測定した。その主な結果は以下の通りである。

包晶温度におけるNd溶解度は、Y溶解度に比べて約5倍程度大きいことが分かった。また、 $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ の包晶温度近傍における溶解度曲線の勾配(液相線勾配)は、 $YBa_2Cu_3O_8$ の場合に比べて、約1/6倍程度、勾配が緩やかであることが分かった。決定したNd溶解度の温度依存性より、飽和溶液の温度低下(過冷却)に伴い晶出される $NdBa_2Cu_3O_{7.8}$ 相と

YBa₂Cu₃O_{7-δ}相の晶出量の比較を行った結果、ともに包晶温度から包晶温度直下(10℃)に冷却した場合、晶出されるNdBa₂Cu₃O_{7-δ}相の晶出量は、YBa₂Cu₃O_{7-δ}相の晶出量の7倍程度多いことが示された。これは、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}相の溶解度がYBa₂Cu₃O_{7-δ}相のそれに比べて大きく、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}相の液相線勾配がYBa₂Cu₃O_{7-δ}相のそれに比べて勾配が緩やかなことに起因している。このことより、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶育成の場合、YBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶の場合に比べて、同じ過冷では、より大きな過飽和度を得ることができると期待される。

溶液の近似として、単純な正則溶液近似を仮定することによって、次式で溶解度曲線を与えることができた。この表式は実験結果をうまく説明することができた。

$$x = \exp \left(\frac{\Delta H^{\text{fus}}}{R_s T_m} - \frac{\Delta H^{\text{dis}}}{R_s T} \right)$$

したがって、上式より溶解エンタルピー ΔH^{dis} と融解エンタルピー ΔH^{fus} も導出することができた。その結果、どの酸素分圧においても溶解エンタルピー ΔH^{dis} と融解エンタルピー ΔH^{fus} はほぼ一致することから、溶質と液相間の結合エネルギーと液相内の結合エネルギーは同程度であると考えられる。溶解エンタルピー ΔH^{dis} 、融解エンタルピー ΔH^{fus} とも酸素分圧が増加するにつれて減少する傾向を示した。この傾向は酸素分圧が増加するにつれて、液相内の結合エネルギー及び溶質と液相の結合エネルギーが増加したためと考えられる。また、融解エンタルピー ΔH^{fus} より、Turnbullの式を用いて、固液の界面エネルギーを見積った。その結果は、典型的な金属に比べて一桁程度大きな値であった。

最後に、結晶側、特に固液界面の知見を得るために、Jacksonによって導入された α ファクターを溶解エンタルピー ΔH^{dis} から導出した。その結果、今回調べたすべての面においてYBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNdBa₂Cu₃O_{7-δ}($\delta \sim 1$)結晶の α ファクター値が $\alpha > 10$ であることが分かった。したがって、これらの α ファクター値よりYBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNdBa₂Cu₃O_{7-δ}($\delta \sim 1$)結晶の固液界面における結晶界面が原子的に平坦(ファセット)で、ノンファセット面は存在しないと考えられる。 α ファクター値についてはNdBa₂Cu₃O_{7-δ}($\delta \sim 1$)結晶とYBa₂Cu₃O_{7-δ}($\delta \sim 1$)結晶は同程度であることが分かった。したがって、包晶温度近傍のNd溶解度はY溶解度に比べて5倍程度も大きく、かつ、液相線勾配(溶解度曲線の勾配)

も1/6倍程度も緩やかにもかかわらず、結晶側の性質、固液界面については、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}($\delta \sim 1$)結晶とYBa₂Cu₃O_{7-δ}($\delta \sim 1$)結晶は、類していると推測される。一方、結晶をとりまく環境相(特に、結晶成長の駆動力となる過飽和度)は、大きく異なることが容易に推測される。これらの知見は、実際に結晶育成を行い、結晶育成中の状態を理解するための助けとなるであろう。

第二章の参考文献

- [1] K. A. Jackson: Mechanism of growth, in *Liquid Metals and Solidification*: Am. Soc. for Metals, (1958) 174.
- [2] Ch. Krauns, M. Tagami, Y. Yamada, M. Nakamura and Y. Shiohara: J. Mater. Res., **9** (1994) 1513.
- [3] T. Watanabe: J. Cryst. Growth **50** (1980) 729.
- [4] P. Bennema and P. van der Eerden: Crystal Graphs Connected Nets Roughening Transition and the Morphology of Crystals, in *Morphology of Crystals*, ed. I. Sunagawa (Tetra Scientific Publishing Company, Tokyo, 1987) Part A, Chap. 1, p.3.
- [5] P. Bennema and G. H. Gilmer: Kinetic of crystal growth in *Crystal Growth: An Introduction*, Ed. P. Hartman, North-Holland, Amsterdam, (1973) p.263.
- [6] 木村世意、真保良吉、中村泰: 日本金属学会誌 第56巻 第10号 (1992) 1145.
- [7] D. Turnbull: Liquids, Structure, Properties, Solid Interactions, ed. T. Hughel (Elsevier Publishing Company, 1965) p. 14.
- [8] 坪田治、江見俊彦: 鉄と鋼 第63年 第9号 (1977) 132.
- [9] Y. Yamada, M. Nakamura, Y. Shiohara and S. Tanka: J. Cryst. Growth **148** (1995) 241.
- [10] H. Müller-Krumbhaar, T. W. Burkhard and D. M. Kroll: J. Cryst. Growth **38** (1977) 13.
- [11] S. I. Yoo and R. W. McCallum: Physica C **210** (1993) 147.
- [12] W. Wong-Ng, B. Paritzkin and E. R. Fuller, Jr.: J. Solid State Chem. **85**(1990)117.
- [13] K. Zhang, B. Dabrowski, C. W. Segre, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen and M. Slasik: J. Phys. C **20** (1987)L935.
- [14] S. A. Hodorowicz, J. Czewonka and H. A. Eick: J. Solid State Chem. **88**(1990)391.
- [15] F. Abbatis, D.A. Mazza and M. Vallino: Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **28**(1991)649.
- [16] K. Osamura and W. Zhang: Z. Metallkd. **84** (1993)8.
- [17] M. Nakamura, H. Kutami and Y. Shiohara: Physica C **260** (1996) 296.
- [18] L. E. C. Van De Leemput, P. J. M. Van Bentum, F. A. J. M. Driessen, J. W. Gerritsen, H. Van Kempen, L. W. M. Schreurs and P. Bennema: J. Cryst. Growth **98** (1989) 551.
- [19] B. N. Sun, P. Hartman, C. F. Woensdregt and H. Schmid: J. Cryst. Growth **100** (1990) 605.
- [20] Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst and R. Flükiger: J. Cryst. Growth **96** (1989) 1010.
- [21] B. N. Sun and H. Schmid: J. Cryst. Growth **100** (1990) 297.
- [22] S. X. Shang, H. Wang and X. L. Sheng: J. Cryst. Growth **129** (1993)411.
- [23] B. N. Sun, K. N. R. Taylor, B. Hunter, D. N. Matthews, S. Ashby and K. Sealey: J. Cryst. Growth **108** (1991) 473.
- [24] M. Kambara, M. Nakamura, Y. Shiohara and T. Umeda: Physica C **275** (1997) 127.

第三章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の成長

3-1 本章の目的

第一章において述べたように、結晶の特性を再現良く測定するためには良質の単結晶が必要不可欠である。現在、比較的簡単な静置徐冷法を含めても、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の育成に関しては、ほとんど報告がなされていない。

本章においては、前章の平衡状態図の知見（特に、液相線あるいは溶解度曲線）を基に $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の育成を試みる。再現性よく、ある程度の大きさの単結晶を得るために、坩堝を用いた溶液からの結晶成長（Top-Seeded Solution-Growth 法：TSSG 法＝溶液引き上げ法）が最も適していると考えられるので、溶液引き上げ法による $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の育成を試みる。また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成における違いについて、成長速度、及び、結晶組成における金属イオン（カチオン）の化学量論比（ストイキオメトリー：RE:Ba:Cu=1:2:3）に関して検討を行う。

3-2 坩堝材の選択

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成（ほとんどが静置徐冷法）において、種々の坩堝材に関する研究が行われている。結晶育成用の坩堝として要求される性質は、

1. 溶液が坩堝から流れ出さない。
2. 坩堝材から不純物元素として、坩堝構成元素が溶液中に溶け出さない。
3. 溶液と坩堝材が反応し、生成物を生成しない。

ことが挙げられる。Ba-Cu-O 系融液は反応性が高く、濡れ性が高く、さらに、融液の坩堝からの這い出しの問題がある。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成において報告されている坩堝は、金属坩堝として、Pt[1-7]、Au[8-11]、酸化物坩堝として、 Al_2O_3 [12-25]、 MgO [26, 27]、 ThO_2 [28]、YSZ (yttria-stabilized zirconia)

[16, 29, 30]、 Y_2O_3 [20, 21, 31, 32]、 BaZrO_3 [33]が試みられている。

Pt 坩堝に関しては、Pt は Ba-Cu-O 系融液との反応が激しく、Pt が Ba-Cu-O 系融液中に溶けだし、Pt の溶け込み量が多い場合に Pt 化合物が生成してしまう。

Au 坩堝に関しては、Au は Pt ほど Ba-Cu-O 系融液とは反応しないが、Au もやはり Ba-Cu-O 系融液と反応し、坩堝壁において Au-Cu 合金相が生成する。さらに、Au は融点（約 1063 °C）が低いために温度的マージンが少ない。また、超電導特性に及ぼす影響は少ないが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中に Au が取り込まれる。Au⁺イオンは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中の Cu chain site の Cu イオン（Cu1）に置換されると考えられている。

最も汎用的で入手が容易な酸化物坩堝としては、 Al_2O_3 及び MgO 坩堝がある。 Al_2O_3 及び MgO 坩堝は、Ba-Cu-O 系融液との反応性は比較的低く、融液のしみだしも少なく、耐久性においても優れている。しかし、坩堝からの不純物としての Al 及び Mg を避けることは困難である。超電導特性に関しては Al 及び Mg の影響は大きく、Al 及び Mg 量の増加とともに超電導特性は劣化し、最終的には超電導転移を示さなくなる。Al はイオン価数（Al³⁺）の関係から、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中の Cu chain site の Cu イオン（Cu1）に置換されると考えられている。Mg はイオン価数（Mg²⁺）の関係から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中の Cu plane site の Cu イオン（Cu2）に置換されると考えられている。

ThO_2 坩堝に関しては、Ba-Cu-O 系融液との反応が少ないという報告例があるが、Th⁴⁺イオンのイオン半径（1.05 Å）は Y³⁺のイオン半径（1.02 Å）と近いことから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中の Y イオンに置換されやすいと考えられており、また、Th が放射性元素であることを考えれば、簡単には使用できない。

YSZ 坩堝に関しては、Zr イオン（Zr⁴⁺）の価数は Cu のイオン価数とは異なることから、Cu site への置換は考えにくい。また、Zr⁴⁺イオンのイオン半径（0.84 Å）は Y³⁺のイオン半径（1.02 Å）に比べて小さいため、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中の Y イオンに置換されにくいと考えられている。したがって、YSZ 坩堝からの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中への不純物は少ないと考えられている。しかし、Ba-Cu-O 系融液と YSZ 坩堝との反応が激しく、その結果、 BaZrO_3 が YSZ 坩堝壁近傍に生成してしまう。この BaZrO_3 の生成に伴い液相が減少し、さらに液相組成が変化し結晶成長を困難にしている。

近年、 BaZrO_3 坩堝が開発され（この BaZrO_3 坩堝は home made であるために、現時点では

入手不可能である。また、この BaZrO_3 坩堝の容量は 7.5cm^3 程度であり、大型 BaZrO_3 坩堝は得られていない。セルフ・フラックス法においては、 Ba-Cu-O 系融液との反応性が少ないことが報告された。今後、大型坩堝化、溶液引き上げ法等における耐久性、不純物等のさらなる研究が期待される。

Y_2O_3 坩堝は不純物の点に関しては問題がない。さらに、 Al_2O_3 及び MgO 坩堝ほどではないが、 Ba-Cu-O 系融液との反応性も少なく、溶液引き上げ法においても使用可能である。

以上をまとめると、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成を行なう場合、坩堝からの不純物元素の汚染を考慮すると Y_2O_3 が最適であると結論できる。

同様の類推を $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶を育成する場合にも適用することが可能である。すなわち、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶を育成する場合、坩堝からの不純物を考慮すると、最適坩堝材は Nd_2O_3 であると考えられる。しかしながら、 Nd_2O_3 材坩堝は市販されておらず入手不可能であった。よって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶を育成を行うために、 Nd_2O_3 材坩堝の試作開発を行なった。

Nd_2O_3 材坩堝を作製する上での大きな問題点は、 Y_2O_3 は水に対して反応しないが、 Nd_2O_3 は水に対して反応しやすく、水酸化物を生成しやすいことである。したがって、坩堝の作製法も自ら Y_2O_3 とは異なる方法を用いざるを得なかった。 Y_2O_3 坩堝の基本的作製方法は、取り扱いが容易なスラリー状の前駆体を作製し、鑄込み成型し、焼結助剤 (0.5 wt \% TiO_2) を用い約 1700°C において焼成して Y_2O_3 坩堝を作製する。一方、 Nd_2O_3 は水酸化物を生成しやすいため、スラリーからの作製は困難である。 Nd_2O_3 材坩堝の基本的作製方法は、 Nd_2O_3 粉末を直に型に充填し、加圧成型し、約 1700°C で焼成して Nd_2O_3 坩堝を試作した。 Nd_2O_3 材坩堝については、焼結助剤は使用していない。同様の方法にて、 Sm_2O_3 坩堝の試作にも成功している。こうして試作した Nd_2O_3 坩堝の Ba-Cu-O 系融液に対する耐久性を調べた結果、 Y_2O_3 材坩堝に比べると、 Ba-Cu-O 系融液との反応性が激しいために耐久性は劣るが、それでも2週間程度は使用可能であった。それ以上の期間の使用においては、 Ba-Cu-O 融液と Nd_2O_3 坩堝が反応し、坩堝壁に穴が発生した。この結果、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成を行なう場合、この試作した Nd_2O_3 坩堝を用いると2週間程度であれば、坩堝からの不純物を考慮しなくてよいことが分かる。したがって、今回の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成には、この試作した Nd_2O_3 坩堝を2週間以内で使用する。

3-3 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成

3-3-1 結晶作製装置

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成に用いた装置の概略図を図3-1に示す。基本的には、通常のチョクラルスキー法や溶液引き上げ法に用いられているものと同様の装置である。ただし、結晶に加わる垂直方向の力を検出するための荷重計(ロードセル)を通して試料を保持する構造を有している。この荷重計の出力変化により、結晶と溶液液面との接触の有無、結晶成長による重量変化、溶液表面上の浮遊結晶と育成中の単結晶との接触に関する情報をモニターすることができる。

予備実験において、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶及び $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の育成に関して、結晶育成中の雰囲気酸素分圧により結晶成長温度が異なることを確認している[34]。よって、結晶育成中の雰囲気気を制御することは重要である。このため、結晶成長中の雰囲気酸素分圧を制御するために、結晶育成炉体はチャンバー内に設けられている。このチャンバーは混合ガス ($\text{Ar}+\text{O}_2$) をフロー状態で使用する仕様になっている。結晶育成中の雰囲気酸素分圧を見積るために、チャンバーからの排出ガスをジルコニア酸素濃度計にて取り込み、酸素濃度を決定している。

炉体本体を図3-2に示す。炉体は三段に分割にされており、それぞれを独立に温度制御できるようにになっている。炉体の加熱方式は抵抗加熱方式で、カンタル線を使用している。炉体の最高昇温温度は約 1150°C である。結晶育成時においては、 Ba-Cu-O 系溶液が坩堝から這い出し、溶液が減少することが問題となる。よって、溶液這い出しによる溶液減少を防ぐことは結晶成長を長時間行うために重要なことである。そこで、溶液の這い出しを防ぐため、 Nd_2O_3 坩堝の外側に MgO 坩堝を配置する二重坩堝方式を採用した。さらに、外側の MgO 坩堝から溶液が這い出した防ぐために、 Ba-Cu-O 溶液と最も反応性の少ない MgO 単結晶[35] をスパーサー(外側の MgO 坩堝を支える足)として用いている。

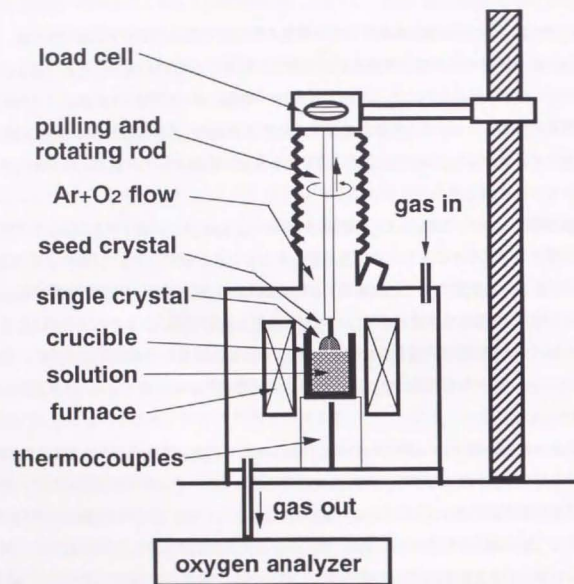


図 3-1 結晶育成装置の概略図

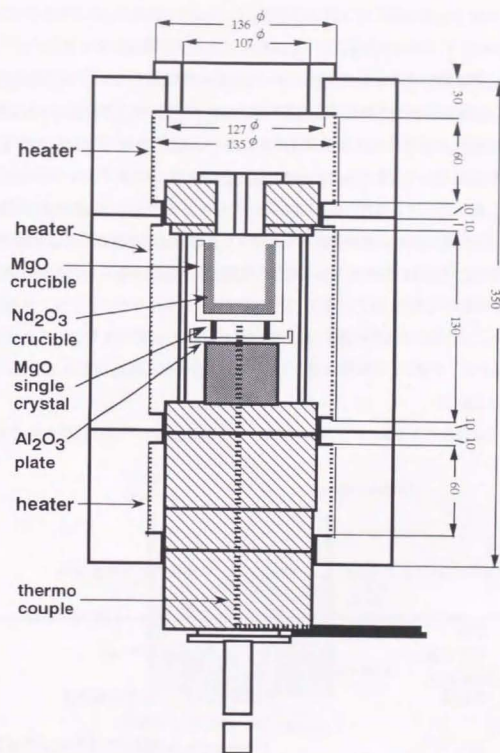


図 3-2 加熱炉本体の構造

3.3-2 改良型溶液引き上げ法による $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成

Y. Yamada と Y. Shiohara[36]によって開発された改良型溶液引き上げ法により、初めて、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の連続成長が可能になった。よって初めに、この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶において成功した改良型溶液引き上げ法を用いて、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成を試みた。ここで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶における改良型溶液引き上げ法について簡単に記述する。

溶液から初晶として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相を晶出させるセルフ・フラックス法においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相が晶出する液相線勾配は非常に急峻であるために、結晶成長が進むと、過飽和状態を維持できないため連続成長が行えず、大きな単結晶を得ることは困難であった。改良型溶液引き上げ法は、溶液内に温度勾配（温度差）を設定することにより、温度差を利用して溶質を供給するため、絶えず溶液上部に過飽和状態を作りだすことができ連続成長が可能となった。この改良型溶液引き上げ法の特徴は、過飽和状態を作りだすために溶液中に温度勾配（温度差）を設け、溶質供給源として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相の高温相である Y_2BaCuO_5 相を用いている点である。

主な結晶育成条件を表3-1に示す。坩堝としては溶液への不純物汚染を防ぐために Y_2O_3

表3-1 改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の主な育成条件

坩堝	Y_2O_3
溶質供給源	Y_2BaCuO_5 相
溶媒組成	Ba:Cu=3:5
種結晶	$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相溶融凝固体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜をつけた MgO 単結晶
雰囲気	大気
結晶成長温度	約1000 °C
溶液内温度差	約15 °C
結晶回転数	120 rpm
結晶引き上げ速度	0.05~0.1 mm/h

(純度 99.5 %、焼結助剤として 0.5 wt% TiO_2) を用い、溶質供給物質は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の高温相である Y_2BaCuO_5 結晶相、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相に対する溶媒組成比は Ba:Cu=3:5 としている。

Y_2O_3 坩堝の底部に Y_2BaCuO_5 仮焼粉を充填し、その上部に $3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$ (Ba:Cu=3:5) 仮焼粉を充填する。この Y_2O_3 坩堝を加熱炉にて 1000 °C 以上に加熱し、完全に溶媒を溶融する。種結晶としては、あらかじめ成長させた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶、 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の溶融凝固体、 MgO 単結晶 (100) 面に熱プラズマ蒸着法[37-40]により $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶薄膜を成膜したものが用いられている。

改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成時における坩堝内の模式図を図3-3に示す。坩堝の底部に Y_2BaCuO_5 相が沈殿しており、上部は完全な液相状態である。坩堝

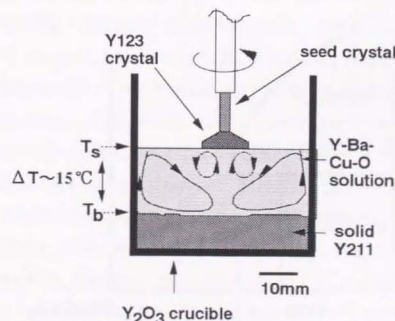


図3-3 改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y_{123}) 単結晶の成長時における坩堝内の模式図

内には坩堝底部が高くなるような温度勾配（温度差）を設定してあり、溶液表面に比べて、溶液底部は約 $10 \sim 15^\circ\text{C}$ 高い。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の成長温度は、大気中において溶液表面で約 1000°C であった。予備実験において、育成中の雰囲気を低酸素分圧にすることにより結晶育成温度が低下することを確認している[34]。

この時の液相中の Y 溶質濃度及び Y 溶質輸送プロセスの模式図を図 3-4 に示す。溶液表面温度を T_s 、溶液底部温度を T_b 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の包晶温度を T_p で表している ($T_s < T_p < T_b$)。この系では、結晶成長速度は $0.05 \sim 0.10 \text{ mm/h}$ と極めて遅く、かつ 120 rpm の高速で結晶を回転しているため強制対流による撹拌効果が大きい。よって、溶液中は成長界面近傍の濃度境界層内を除いて Y 溶質分布は一様であり、その Y 濃度は坩堝底における Y_2BaCuO_5 相と平衡する液相の溶質濃度 $C_L(T_b)$ であると考えられる。この時、溶液表面での温度 T_s での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相と平衡する液相の溶質濃度 $C_L(T_s)$ に対して過飽和状態になっているため、溶液表面に種となる結晶を接触させることにより $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶を育成することができる。

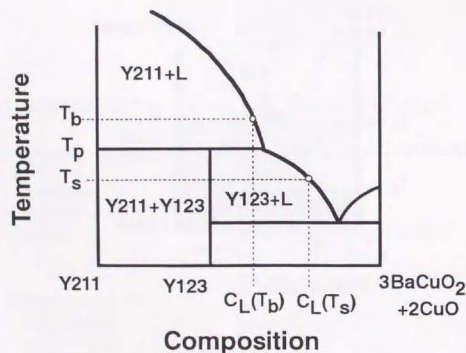


図 3-4 改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) 単結晶の成長時における溶液中の溶質濃度、及び、溶質輸送プロセスの模式図

結晶育成時間の増加にともない溶液表面に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 微結晶が浮遊物として発生してくる。溶液表面浮遊物が成長結晶に付着すると多結晶化の原因となるため、結晶回転数を 120 rpm と高くして強制対流を強くすることにより浮遊物の付着を防いでいる。

この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶育成において成功した改良型溶液引き上げ法を以下のようにして、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成に適用した。

坩堝： $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3$

溶質供給源： Y_2BaCuO_5 相 $\rightarrow \text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相

坩堝からの不純物元素汚染を防ぐために、 Nd_2O_3 坩堝を用い、溶質供給源は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相の高温相である $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 相を用いた。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相に対する溶媒組成は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成同様、 $\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$ を用いた。種結晶としては、 MgO 単結晶 (100) 面に熱プラズマ蒸着法[37-40]により $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶薄膜を成膜したものを用いた。成膜された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜は、c 軸配向しており、ab 面は面内配向している。結晶の育成手順は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶と同様にした。

改良型溶液引き上げ法を $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成に適用した結果、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成は、ほとんど行うことができなかった。結晶成長が行えなかった理由は、結晶育成開始後、短時間にて溶液表面に浮遊物が大量発生し、直ちに、溶液表面が固化したためである。ここで $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶育成との違いを考察する。改良型溶液引き上げ法における結晶育成開始前後における溶液表面温度 (T_s) の設定パターンを図 3-5 (a) に、そのときの溶液中の溶質濃度変化の模式図を図 3-5 (b) にそれぞれ示す。坩堝内の溶液表面温度 (T_s) と溶液底部温度 (T_b) との差は、絶えずほぼ一定 ($\Delta T = T_b - T_s \sim 15^\circ\text{C}$) に保たれている。結晶育成開始前には、溶液表面温度 T_s は数時間、包晶温度 T_p 以上の初期保持温度 T_{initial} に設定されており、結晶育成を行うときに包晶温度以下の結晶成長温度 T_g に下げ、結晶育成中は同じ結晶成長温度 T_g で保持される。結晶育成中においては、結晶成長時間の増加とともに、溶液表面に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 微結晶が浮遊物として発生してくる。この現象は改良型溶液引き上げ法を用いて、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の長時間連続育成を行う上での問題点であり、この浮遊物の発生が激しい場合、溶液表面が固化して結晶育成を行うことが不可能となる。改良型溶液引き上げ法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の成長において、結晶成長の駆動力となる過飽和は、2 種類的手段により与えられると考えられる。1 つは、結晶成長開始前後における温度

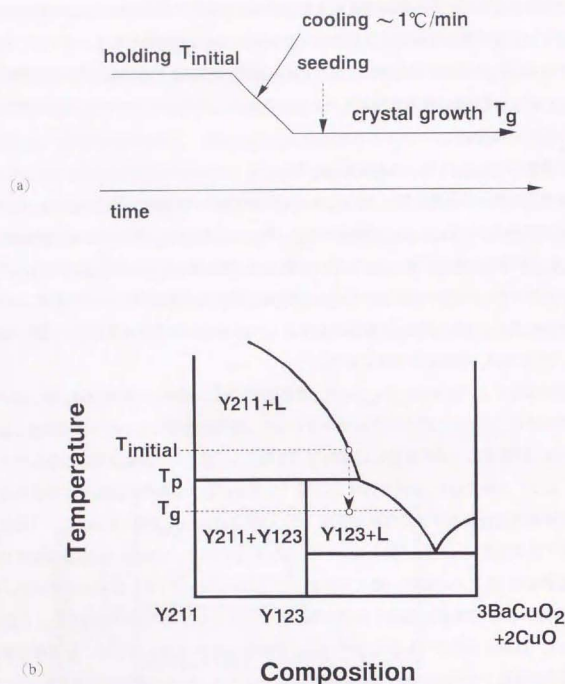


図 3-5 (a) 改良型溶液引き上げ法による結晶成長前、及び、成長中における温度プロセス

(b) 図 3-5 (a) の温度プロセスに伴う溶液中の溶質濃度変化の模式図

差 ($\Delta T = T_{\text{initial}} - T_g$) に伴う過飽和である。もう一つは、坩堝内溶液中における温度差 ($\Delta T = T_{\text{surface}} - T_g$) による過飽和である。YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の結晶成長においては、Y-Ba-Cu-O 溶液中の Y 溶解度曲線の液相線勾配が非常に急峻であるために、結晶成長開始前後における温度差 ($\Delta T = T_{\text{initial}} - T_g$) に伴う過飽和の影響が小さく無視できると考えられてきた。しかし、Nd-Ba-Cu-O 溶液中の Nd 溶解度曲線に関しては、液相線勾配が包晶温度近傍では非常に緩やかであるため、結晶成長開始前後における温度差 ($\Delta T = T_{\text{initial}} - T_g$) に伴う過飽和の影響も大きく無視できないと思われる。よって、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成の場合、必要以上に大きな過飽和状態になるため、非常に短時間にて、溶液表面に浮遊物が大量発生し、溶液表面が固化したために結晶成長を行えなくしているのではないかと考えられる。また、Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ 相を Nd 溶質供給源として用いた場合、溶液表面温度が包晶温度以上の Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ 相が安定な温度域のとき、溶液表面に浮遊物 (Nd₄Ba₂Cu₂O₁₀ 相) が発生し、さらに進むと、溶液表面が固相で覆われ、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成が困難であった。YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成の場合、包晶温度以上 (Y₂BaCuO₅ 相が安定な温度域) の結晶育成開始前の保持温度においては、溶液表面には浮遊物は観察されなかった。むしろ、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成中に溶液表面に発生した YBa₂Cu₃O_{7-δ} 微結晶浮遊物を融解する目的のために、包晶温度以上の保持温度設定を行っている。しかし、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成の場合、包晶温度以上に保持温度を設定しても、表面浮遊物が観察された。

よって、温度差法を用いた改良型溶液引き上げ法は、溶解度曲線勾配が急峻な YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成には非常に有効であったが、包晶温度近傍の溶解度曲線が緩やかな Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成には、適用が困難であることが判明した。したがって、新しく溶液引き上げ法を開発して、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成を試みた。

3-3-3 新規開発溶液引き上げ法による Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成

前節では、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶において成功した改良型溶液引き上げ法を用いて、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成を試みたが成功しなかった。そこで Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成のために、新規に溶液引き上げ法を開発し、結晶育成を試みた。

表 3-2 新規に開発した溶液引き上げ法による $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の主な育成条件

坩堝	Nd_2O_3
溶質供給源	Nd_2O_3 相坩堝と溶液が反応して Nd が供給される
溶媒組成	Ba:Cu=3:5
種結晶	$\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm 6}$ 薄膜をつけた MgO 単結晶
雰囲気	1%酸素分圧、21%酸素分圧、100%酸素分圧
結晶成長温度	1020 °C (1% O_2)、1070 °C (21% O_2)、1100 °C (100% O_2)
溶液内温度差	約 0 °C
結晶回転数	120 rpm
結晶引き上げ速度	0~0.25 mm/h

主な実験条件を表 3-2 に示す。坩堝材に関しては、坩堝からの不純物汚染を防ぐために、 Nd_2O_3 坩堝を用いた。使用した Nd_2O_3 坩堝のサイズは、内径 50mm、外径 60mm、深さ 45mm のものを用いた。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 相に対する溶媒組成は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成同様、Ba:Cu=3:5 とした。溶融前の溶媒物質は $3\text{BaCuO}_2+2\text{CuO}$ 仮焼粉を用いた。 $3\text{BaCuO}_2+2\text{CuO}$ 仮焼粉は、純度 99.9 % (3N) の BaCO_3 と CuO を所定の組成比となるように秤量し、イオン交換水を入れたボールミルにて混合、乾燥した後、880 °C、12 時間、大気中で、2 回焼成して作製した。溶融開始前には、 Nd_2O_3 坩堝には約 150 g の $3\text{BaCuO}_2+2\text{CuO}$ 仮焼粉 (Ba:Cu=3:5) のみを入れ、溶融後、さらに約 200 g の $3\text{BaCuO}_2+2\text{CuO}$ 仮焼粉を追加溶融した。本溶液引き上げ法の特徴は、意図的には溶融前の Nd_2O_3 坩堝内に溶質供給源 (例えば、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 仮焼粉、 Nd_2O_3 仮焼粉) は入れていない。溶質としての Nd は、溶液と Nd_2O_3 坩堝が反応することにより Nd_2O_3 坩堝より供給される。 Nd_2O_3 坩堝と Ba-Cu-O 系融液との反応が激しいという問題点を反対に利用した。実際、第二章において、 Nd_2O_3 坩堝に $3\text{BaCuO}_2+2\text{CuO}$ 仮焼粉のみを入れ溶融させた場合、Nd 溶解度が飽和溶解度まで与えられることが確認されている。

もう一つの本溶液引き上げ法の特徴は、前節において述べた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶において成功した改良型溶液引き上げ法とは異なり、本溶液引き上げ法は、坩堝内溶液中には温度勾配を設けず、坩堝内溶液中には温度を均一にするようにした。これは Nd に関しては、温度勾

配法を用いるには溶解度曲線勾配 (図 3-6) が緩すぎると考えたためである。この緩すぎる溶解度曲線勾配のために温度差法を用いると必要以上に過飽和状態になりやすいと考えられる。したがって、本溶液引き上げ法は、温度勾配法とは異なる方法にて、結晶成長のための過飽和状態を作り出した。その過飽和状態を作り出す方法の概念図を図 3-7 に示す。図 3-7 は模式的な Nd 溶解度曲線の温度依存性を示している。図 3-7 中の T_{initial} は結晶成長前の初期溶液温度、 $C_L(T_{\text{initial}})$ は初期溶液温度 T_{initial} に対応する溶液の溶質濃度をそれぞれ表す。ここで、初期溶液温度保持時間は数時間以上であるので、溶液中の溶質濃度は、初期溶液温度 T_{initial} における溶質平衡濃度 $C_L(T_{\text{initial}})$ であると考えられる。そこで結晶成長を行う直前に、溶液全体を初期溶液温度 T_{initial} から急速に結晶成長温度 T_g まで ΔT 下げることにより、過飽和状態を作り出した。結晶成長温度 T_g に対応する溶液中の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 相との平衡溶質濃度は $C_L(T_g)$ で表されるので、過剰な溶質濃度は $\Delta C = C_L(T_{\text{initial}}) - C_L(T_g)$ で表される。この過剰な溶質濃度 ΔC が結晶成長のための駆動力となると考えられる。反対に、この $\Delta C = C_L(T_{\text{initial}}) - C_L(T_g)$ によって与えられる過飽和のみで $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の成長が十分可能であり、温度差によって与えられる過飽和は必要ではないと考えられる。その理由としては、Nd 溶解度の絶対値が Y に比べて十分大きく、1~2 cm 角の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の育成には十分であることが考えられる。溶液温度を T_{initial} から T_g に冷却後、溶液表面に種結晶を付け、種結晶を回転させながら結晶成長を行った。なお、結晶育成中は、結晶成長温度は T_g で一定温度とした。

種結晶としては、 MgO 単結晶 (100) 面に熱プラズマ蒸着法 [37-40] により成膜した c 軸配向 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 薄膜を用いた。図 3-8 に成膜された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 薄膜のポール・フィギア測定の結果を示す。ポール・フィギア測定には $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 相の (108) 面のピークを標準として用いている。この図 3-8 より (108) 面のピークは 4 回対称性を示しており、ピーク強度もほぼ等しいことから、ab 面は面内配向していることが分かる。溶液表面浮遊物が成長結晶に付着すると多結晶化の原因となるため、結晶回転数を 120 rpm と高くしている。結晶成長温度の測定方法は、不純物による汚染を防ぐために Al_2O_3 パイプに Nd_2O_3 保護管をジョイントしたシースに、熱電対 (R 型、Pt-Rh 13 %) を挿入したものを溶液に接触させ、結晶成長開始前後に温度測定を行なっている。結晶育成中のモニター用として、坩堝下に熱電対を配置した。

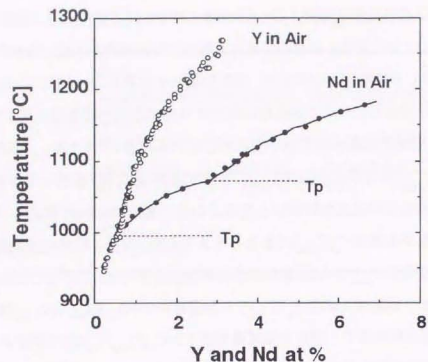


図3-6 大気中、溶媒組成 Ba:Cu=3:5 における Y 及び Nd 溶解度の温度依存性

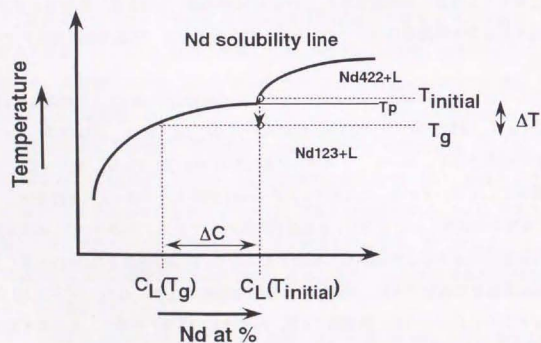


図3-7 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶育成のために新規開発した溶液引き上げ法における過飽和の与え方の概念図

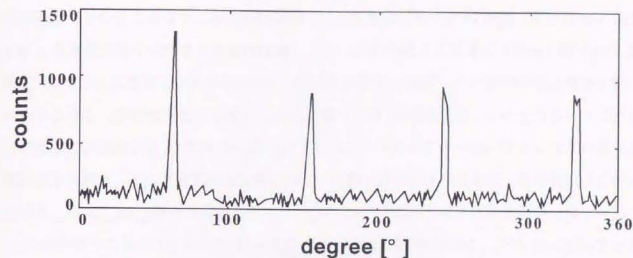


図3-8 熱プラズマ蒸着法により成膜された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜のボール・フィギア測定の結果。図中のピークは(108)面のピークである。これより4回対称を有していることが分かる。

結晶育成中の雰囲気は、1%酸素分圧下、21%酸素分圧下、100%酸素分圧下の3種類で行った。1%酸素分圧下の場合は、1%酸素 (O_2) ガス+99%アルゴン (Ar) ガスの混合ガスを用いた。雰囲気はフロー状態であるので、混合ガス圧は1気圧 (1 atm) である。21%酸素分圧下の場合は、大気中で結晶成長を行った。100%酸素分圧下の場合は、100%酸素をフローで使用した。

3-3-4 結果

21%酸素分圧下 (大気中)、結晶成長温度 1070 °C、引き上げ速度 0 mm/h、すなわち引き上げを行わない場合、成長した典型的な $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶を図3-9に示す。図3-9より、成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶は、結晶側面と底面の両方がファセット面で囲まれていることが分かる。この場合、引き上げを行っていないので、結晶は溶液中において成長し

たとえられる。結晶側面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3-10に示す。図3-10のラウエ写真より、2回対称性を示していることから、結晶側面は(100)面(ac面)であることが分かる。一方、結晶底面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3-11に示す。図3-11のラウエ写真より、4回対称性を示していることから、結晶底部は(001)面(ab面)であることが分かる。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はないことが分かる。引き上げを行わない場合、[100]方向の成長速度は、[001]方向の成長速度に比べて速い傾向を示していた。図3-12に[100]方向へ良く成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶を示す。図3-12より、この結晶の[100]方向へは約2 cmまで成長していることが分かる。

同一の条件下で(21%酸素分圧下=大気中、結晶成長温度1070°C)、引き上げ速度0.25 mm/hの場合、成長した典型的な $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶を図3-13に示す。図3-13より、[001]方向にも十分成長しており、立方体に近い単結晶であることが分かる。この場合、[001]方向の結晶成長速度と引き上げ速度に近い状態であったと考えられる。よって、結晶は溶液表面近傍にて成長したと思われる。この引き上げ速度は、改良型溶液引き上げ法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の場合の引き上げ速度の数倍程度である。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶に比べて速い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の成長速度は単結晶の大型化を行う上で有利な点であると思われる。また、図3-13には、図3-9には見られなかった結晶側面にストライプが存在していることが分かる。結晶内部には、このストライプは観察されなかったことより、図3-13の結晶側面のストライプは溶液のはいあがりの影響ではないかと思われる。この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の結晶形は、改良型溶液引き上げ法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の結晶形[36]と非常に類似している。

1%酸素分圧下においては1020°Cにおいて、100%酸素分圧下においては1095°C以下において、それぞれ $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の成長が可能であった。引き上げ速度と結晶形の関係は、大気中の場合と同じ傾向を示した。また、結晶育成中の酸素分圧による $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶の結晶形の違いは観察されなかった。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 結晶の成長温度より高い溶液温度の場合、図3-14に示されるような多数の針状結晶が成長した。図3-15に一つの針状結晶の電子顕微鏡(SEM)写真を示す。図3-15のSEM写真より、針状結晶もファセット面で囲まれていることが分かる。この針状結晶

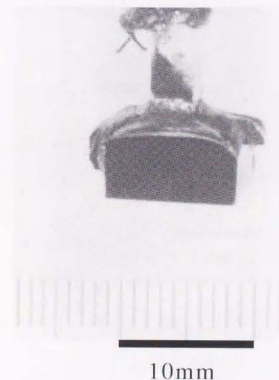


図3-9 大気中、1070°C、引き上げ速度0 mm/h(引き上げを行わない)において成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2\delta}$ 単結晶

図 3-10 図 3-9 の $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単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。2 回対称性を有している。

図 3-11 図 3-9 の $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の底面に発達したファセット面における背面ラウエ写真。4 回対称性を有している。

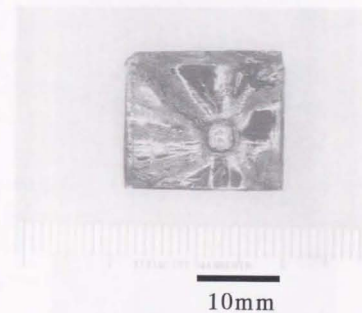


図 3-12 大気中、1070 °C、引き上げ速度 0 mm/h（引き上げを行わない）において [100] 方向へ良く成長した $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{2.1}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶

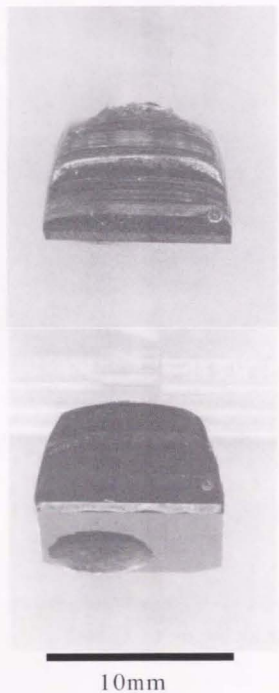


図 3-13 大気中、1070 °C、引き上げ速度 0.25 mm/h において成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶



図 3-14 針状結晶の $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 結晶の集まり

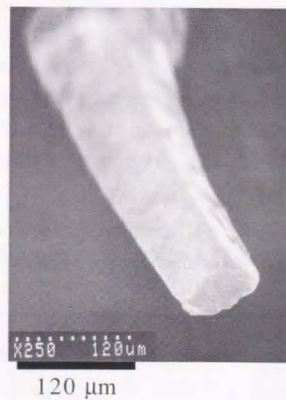


図 3-15 $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ 単結晶の電子顕微鏡 (SEM) 写真

は、粉末 X 線分析より高温安定相である $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 結晶であることを同定した。この結果は、第二章の平衡状態図から予想される結果と一致している。

結晶育成中の酸素分圧が減少するにつれて $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の結晶育成温度は低下する傾向を示した。この結果も第二章の平衡状態図の結果と同じ傾向を示している。種結晶等と溶液の反応を軽減するため、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の結晶育成温度を下げるには、結晶育成中の酸素分圧を下げることは有効であると思われる。

最後に、異なる酸素分圧下 (1%, 21%, 100% 酸素分圧) において成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の金属イオン (カチオン元素) の平均組成比を調べた。結晶の組成分析は、誘導結合高周波数プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) 分光分析により行った。表 3-3 に、異なる酸素分圧下において成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の組成分析の結果を示す。表 3-3 より、成長中の酸素分圧が増加するにつれて、金属イオンのストイキオメトリ組成 ($\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$) からのずれが増加していることが分かる。すなわち、成長中の酸素分圧が増加するにつれて、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の x が増加している。この結果は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の場合と大きく異なる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶の場合は、溶液組成、結晶成長中の酸素分圧によらず、金属イオンのストイキオメトリ組成は保たれた。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の場合は、同じ溶液組成においても、結晶成長中の酸素分圧が結晶組成に重要な役割を果たすことが分かった。この結果、金属イオン比がストイキオメトリ組成に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の作製手段として、低酸素分圧下において $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶

表 3-3 異なる酸素分圧下 (1%, 21%, 100% 酸素分圧) において成長した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の金属イオン (カチオン元素) の平均組成

$P(\text{O}_2)$ [atm]	Nd:Ba:Cu
0.01	1.02:1.97:3.00
0.21	1.07:1.95:3.00
1.00	1.10:1.90:3.00

の結晶成長を行うことが有効であることが判明した。

3-4 考察

3-4-1 結晶成長速度

新規開発した溶液引き上げ法における $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の引き上げ速度は、改良型溶液引き上げ法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の引き上げ速度に比較して数倍程度も速かった。すなわち、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の成長速度は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の成長速度の数倍程度も速いと言える。この成長速度の違いについて、以下において検討した。

Y. Yamada et al. [41] は、改良型溶液引き上げ法における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の成長速度について、溶質移動の観点から考察を行っている。その考察において、溶液中の Y、Ba、Cu、O 元素の中で Y 原子が溶質移動の律速原子となると見なしている。Y 溶質濃度の空間変化を模式的に示したのが図 3-16 である。図 3-16 中の C_{123} は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 固相中の溶質濃度、 C_1 は結晶成長界面での溶液側の溶質濃度、 $C_1(T_b)$ は坩堝底における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 固相と平衡する溶液の溶質濃度、 $C_1(T_s)$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 結晶と平衡する溶液の溶質濃度、 δ_c は濃度境界層厚さをそれぞれ表す。溶液は結晶の回転により、十分攪拌されているので、界面より濃度境界層内 δ_c 以上離れた位置における溶質濃度は $C_1(T_s)$ としている。濃度境界層内 δ_c において、結晶成長界面に輸送される単位時間単位断面積当たりの溶質の流速 J_1 は次式 (3-1) で与えられる。

$$J_1 = \frac{D}{\delta_c} \{C_1(T_s) - C_1\} \quad (3-1)$$

ここで、 D は溶質の拡散係数である。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 結晶の成長に伴って溶液から結晶に取り込まれる溶質の流速 J_2 は次式 (3-2) で与えられる。

$$J_2 = R(C_{123} - C_1) \quad (3-2)$$

ここで、 R は結晶成長速度である。定常成長では、

$$J_1 = J_2 \quad (3-3)$$

の関係を満たすので、(3-1) 式と (3-2) 式より、成長速度は次式 (3-4) で与えられる。

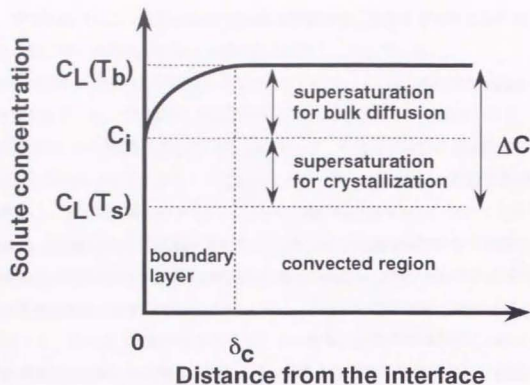


図3-16 改良型溶液引き上げ法における回転する結晶の成長界面前方での溶質濃度分布

$$R = \frac{D}{\delta_c} \frac{\{C_i(T_b) - C_i\}}{(C_{123} - C_i)} \quad (3-4)$$

ここで、濃度境界層内 \$\delta_c\$ については、Cochran 流[42]を仮定することにより見積もっている。Cochran 流が存在する場合、\$\delta_c\$ は Burton et al.[43]によって求められており、次式 (3-5) で与えられる。

$$\delta_c = 1.6 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (3-5)$$

ここで、\$\nu\$、\$\omega\$ はそれぞれ液体の動粘性係数、円板回転の角速度である。

(3-4)、(3-5) 式より、結晶成長界面濃度 \$C_i\$ が判明すれば、適当な物性値 \$D\$、\$\nu\$、及び実験操作変数 \$\omega\$ を代入することにより、結晶成長速度 \$R\$ を見積もることができる。結晶成長時

における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、界面濃度 \$C_i\$ が界面における平衡濃度 \$C_e = C_i(T_i)\$ であると仮定する。これは界面成長カイネティクス過程が結晶成長の阻害とならない場合である。すなわち、溶液より供給される溶質は、すべて結晶に取り込まれることを意味する。この場合、結晶成長が完全な溶質供給律速である場合に相当し、成長速度 \$R\$ は最大成長速度 \$R_{max}\$ を与える。逆に、成長速度 \$R\$ を実験上の引き上げ速度として代入することにより、界面濃度 \$C_i\$ を見積もることができる。

同様の考察を新規開発した本溶液引き上げ法における \$\text{Nd}_{144}\text{Ba}_{224}\text{Cu}_3\text{O}_{728}\$ 単結晶の成長速度に対して行う。本溶液引き上げ法においては、溶媒組成が \$\text{Ba}:\text{Cu}=3:5\$ であっても、溶質供給源として \$\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}\$ 相を用いていない。よって、厳密には、図3-17に示されるような \$\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}-\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}-3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}(\text{Ba}:\text{Cu}=3:5)\$ 擬2元系ラインの液相組成とは異なる。本溶液引き上げ法における液相組成は \$\text{Nd}_2\text{O}_3-3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}(\text{Ba}:\text{Cu}=3:5)\$ 擬2元系ライン上の液相組成である考えられる。しかし、図3-17より \$\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}-\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}-3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}(\text{Ba}:\text{Cu}=3:5)\$ 擬2元系ライン上からのずれは小さいと思われる。実際、第二章において、溶媒組成を \$\text{Ba}:\text{Cu}=3:5\$ とし、\$\text{MgO}\$ 坩堝を用いて溶質供給源を \$\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}\$ 相とした場合と \$\text{Nd}_2\text{O}_3\$ 坩堝を用いて溶質供給源を \$\text{Nd}_2\text{O}_3\$ 坩堝とした場合について、Nd 溶解度曲線を測定している。両者を比較した場合、Nd 溶解度の温度依存性は一致する結果を示している (図2-2)。また、成長した \$\text{Nd}_{144}\text{Ba}_{224}\text{Cu}_3\text{O}_{728}\$ 結晶は、坩堝内のバルク液相に比べると、十分に小さいものである。結晶成長に伴う液相組成の経時変化は無視できると思われる。一方、\$\text{Nd}_{144}\text{Ba}_{224}\text{Cu}_3\text{O}_{728}\$ 結晶においては、固溶体を生成するため (\$x \neq 0\$)、本来、擬3元系にて考えなければならない。しかし、溶媒組成 \$\text{Ba}:\text{Cu}=3:5\$ を用いて結晶成長を行った場合、表3-3の結晶組成比分析の結果より、最大の置換量でも \$x=0.1\$ であり、置換量は大きくないので第一近似として、置換による影響は無視できるとする。したがって、擬2元系において \$\text{Nd}_{144}\text{Ba}_{224}\text{Cu}_3\text{O}_{728}\$ 単結晶と \$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}\$ 単結晶の成長速度の違いを考察する。

本溶液引き上げ法における Nd 溶質濃度の空間変化模式図が図3-18であると仮定する。図3-18中の \$C_{123}\$ は \$\text{Nd}_{144}\text{Ba}_{224}\text{Cu}_3\text{O}_{728}\$ 結晶の溶質濃度、\$C_i\$ は結晶成長界面での溶液側の溶質濃度、\$C_L(T_{\text{initial}})\$ は初期溶液温度 \$T_{\text{initial}}\$ に対応する溶液の溶質濃度、\$C_L(T_f)\$ は成長温度 \$T_f\$ における \$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.4}\$ 固相と平衡する溶液の溶質濃度、\$\delta_c\$ は濃度境界層厚さをそれぞれ表す。したがって、本溶液引き上げ法における \$\text{Nd}_{144}\text{Ba}_{224}\text{Cu}_3\text{O}_{728}\$ 単結晶の成長速度は次式 (3-6) で与え

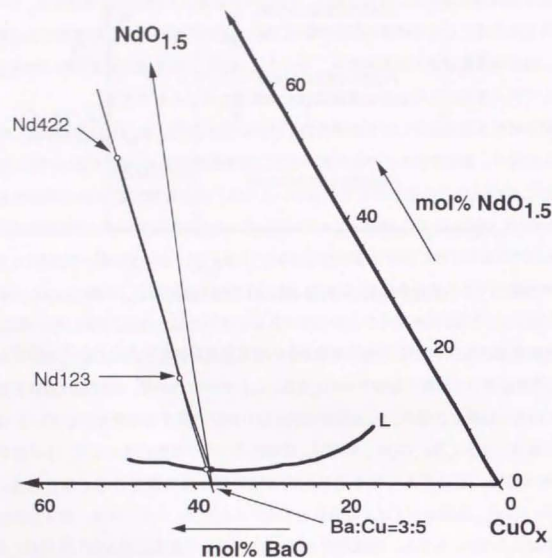


図 3-17 $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO - CuO_x 擬三元系状態図における $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ (Nd422) 相、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ (123) 相、溶媒組成 $\text{Ba:Cu}=3:5$ の関係。各組成は $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ - $3\text{BaCuO}_2 \cdot 2\text{CuO}(\text{Ba:Cu}=3:5)$ 擬二元系ライン上に乗る関係にあり、全体組成もこの擬二元系線上に存在する。

ることができる。

$$R = \frac{D}{\delta_c} \frac{\{C_L(T_{\text{initial}}) - C_i\}}{(C_{123} - C_i)} \quad (3-6)$$

ここで、(3-4) と (3-6) 式において、界面濃度 C_i が界面における平衡濃度 $C_L(T_g)$ であると仮定すると、それぞれの方法における最大成長速度を比較することができる。しかしながら、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.2}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成における本溶液引き上げ法と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成における改良型溶液引き上げ法とは育成方法が異なるので直接、成長速度を比較することは困難である。しかし、どちらの育成方法においても結晶成長における駆動力は、温度差 ΔT によって与えられる平衡からの過剰な濃度差 ΔC であると考えられる。すなわち、

(A) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成における改良型溶液引き上げ法の場合。

$$\Delta T_g = T_g - T_s \quad (3-7)$$

$$\Delta C_g(\Delta T_g) = C_L(T_g) - C_L(T_s) \quad (3-8)$$

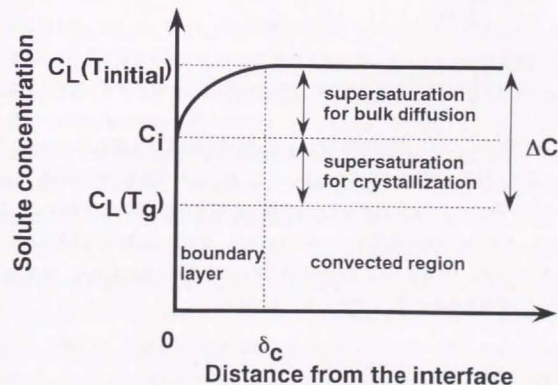


図 3-18 本溶液引き上げ法における回転する結晶の成長界面前方での溶質濃度分布

ここで、 T_s は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成中の溶液表面温度、 T_b は坩堝底温度、 $C_L(T_s)$ は溶液表面温度 T_s における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 固相と平衡する溶液の溶質濃度、 $C_L(T_b)$ は坩堝底温度 T_b における坩堝底の Y_2BaCuO_5 固相と平衡する溶液の溶質濃度をそれぞれ表す。

(B) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における本溶液引き上げ法の場合。

$$\Delta T_{\text{Nd}} = T_{\text{initial}} - T_g \quad (3-9)$$

$$\Delta C_{\text{Nd}}(\Delta T_{\text{Nd}}) = C_L(T_{\text{initial}}) - C_L(T_g) \quad (3-10)$$

ここで、 T_{initial} は初期溶液温度、 T_g は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の成長温度、 $C_L(T_{\text{initial}})$ は初期溶液温度 T_{initial} に対応する溶液の溶質濃度、 $C_L(T_g)$ は成長温度 T_g における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 固相と平衡する溶液の溶質濃度をそれぞれ表す。よって、それぞれの育成方法は異なるが温度差が比較的等しい場合 ($\Delta T_Y = \Delta T_{\text{Nd}}$)、結晶成長速度の違いを考察することが可能であると思われる。以下において、いくつかの場合について最大成長速度比の違いを検討する。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における本溶液引き上げ法と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における改良型溶液引き上げ法における最大成長速度比は次式で与えられる。

$$\frac{R_{\text{max}}(\text{Nd})}{R_{\text{max}}(\text{Y})} = \left[\left(\frac{D_{\text{Nd}}}{D_Y} \right)^{2/3} \left(\frac{v_{\text{Nd}}}{v_Y} \right)^{-1/6} \left(\frac{\omega_{\text{Nd}}}{\omega_Y} \right)^{1/2} \right] \times \left[\frac{C_L(T_{\text{initial}}) - C_L(T_g)}{C_{123} - C_L(T_g)} \right] \left/ \left[\frac{C_L(T_b) - C_L(T_g)}{C_{123} - C_L(T_g)} \right] \right. \quad (3-11)$$

ここで、 C_{123} は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 固相及び $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 固相の Nd 及び Y 濃度、 C' は Nd に関する濃度、 C は Y に関する濃度をそれぞれ表す。また、 D_{Nd} は Nd に関する拡散係数、 D_Y は Y に関する拡散係数、 v_{Nd} は Nd に関する動粘性係数、 v_Y は Y に関する動粘性係数、 ω_{Nd} は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の回転の角速度、 ω_Y は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の回転の角速度をそれぞれ表す。上式の前半の[]部分は Nd と Y の物性値の違いに依存するものであり、後半の[]部分は Nd と Y の溶解度曲線の違いに依存するものである。

(R1) $\omega_{\text{Nd}} = \omega_Y$ 、 $D_{\text{Nd}} = D_Y$ 、 $v_{\text{Nd}} = v_Y$ の場合。

実際の実験上、結晶回転数はどちらの場合も 120 rpm であるので $\omega_{\text{Nd}} = \omega_Y$ である。一方、拡散係数 D 、動粘性係数 ν に関しては、第一近似として、両者は等しいと仮定する ($D_{\text{Nd}} = D_Y$ 、

$v_{\text{Nd}} = v_Y$)。この場合、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における本溶液引き上げ法と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における改良型溶液引き上げ法における最大成長速度の比は次式で与えられる。

$$\frac{R_{\text{max}}(\text{Nd})}{R_{\text{max}}(\text{Y})} = \left[\frac{C_L(T_{\text{initial}}) - C_L(T_g)}{C_{123} - C_L(T_g)} \right] \left/ \left[\frac{C_L(T_b) - C_L(T_g)}{C_{123} - C_L(T_g)} \right] \right. \quad (3-12)$$

上式より最大速度の比は、溶解度曲線の違いのみに依存することが分かる。ここで、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における本溶液引き上げ法と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における改良型溶液引き上げ法における温度差がそれぞれ包晶温度を挟んで $\Delta T_Y = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ であるとした場合 ($\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶に関しては $T_{\text{initial}} = 1090^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 1075^\circ\text{C}$ 、 $C_L(T_{\text{initial}}) = 3.25$ at% of Nd、 $C_L(T_g) = 2.25$ at% of Nd、 $C_{123} = 16.7$ at% of Nd、一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶に関しては $T_b = 1015^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 1000^\circ\text{C}$ 、 $C_L(T_b) = 0.66$ at% of Y、 $C_L(T_g) = 0.56$ at% of Y、 $C_{123} = 16.7$ at% of Y)、最大成長速度の比は以下ようになる。(それぞれの温度条件は典型的な実験条件である。)

$$\frac{R_{\text{max}}(\text{Nd})}{R_{\text{max}}(\text{Y})} = 10 \quad (3-13)$$

この結果より、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における本溶液引き上げ法と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成における改良型溶液引き上げ法における温度差がそれぞれ包晶温度を挟んで $\Delta T_Y = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ であるとした場合、最大成長速度は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の方が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶に比べて約 10 倍程度も速い結果となった。 $\omega_{\text{Nd}} = \omega_Y$ 、 $D_{\text{Nd}} = D_Y$ 、 $v_{\text{Nd}} = v_Y$ 、 $\Delta T_Y = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ の場合、この最大成長速度の違いは溶解度曲線の差に依存している。このことは包晶温度近傍における Nd 溶解度が Y 溶解度に比べて 5 倍程度大きく、さらに、Nd 溶解度曲線が Y 溶解度曲線に比べて、溶解度曲線の勾配が約 1/6 倍程度、緩やかなためであると考えられる (図 3-6)。反対に $\Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ における $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の最大成長速度と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の最大成長速度が同程度になるには、 $T_b = 1150^\circ\text{C}$ 、 $T_g = 1000^\circ\text{C}$ 、 $C_L(T_b) = 1.5$ at% of Y、 $C_L(T_g) = 0.56$ at% of Y、 $\Delta T_Y = 150^\circ\text{C}$ の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成条件を満たさなければならない。しかし、実際には、このような大きな温度差 $\Delta T_Y = 150^\circ\text{C}$ においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の育成を行うことはできない。Y. Kanamori と Y. Shiohara[44-46]によって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶育成において、改良型溶液引き上げ法による坩堝内溶液温度差を変化させた実験を行って

いる。その結果、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の育成可能な最大温度差は $\Delta T_Y \sim 20^\circ\text{C}$ 程度であると報告されている。よって、(R1) の条件下において、改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単結晶の育成では、温度差 ΔT のみの制御によって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の最大成長速度と同程度にすることは困難であると言える。このことは、Y 溶解度が小さく、さらに、Y 溶解度曲線の勾配が Nd 溶解度曲線のものに比べて、急峻なためであると考えられる。

(R2) $\alpha_{\text{Nd}} = \alpha_Y$ 、 $D_{\text{Nd}} \neq D_Y$ 、 $\nu_{\text{Nd}} \neq \nu_Y$ の場合。

(R1) の場合は、第一近似として両者の拡散係数 D と動粘性係数 ν は、Nd と Y で等しいと仮定した ($D_{\text{Nd}} = D_Y$ 、 $\nu_{\text{Nd}} = \nu_Y$)。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の育成温度は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 単結晶の育成温度に比べて約 75°C 程度高い。この育成温度の違いによる拡散係数 D 及び動粘性係数 ν について考察する。すなわち、式 (3-11) の前半の [] 部分における育成温度の影響について調べる。よって、その他の条件は (R1) と同様とする。すなわち、式 (3-11) の後半の [] 部分は 10 である。よって、この場合の最大成長速度の比は次式で与えられる。

$$\frac{R_{\text{max}}(\text{Nd})}{R_{\text{max}}(\text{Y})} = \left[\left(\frac{D_{\text{Nd}}}{D_Y} \right)^{2/3} \left(\frac{\nu_{\text{Nd}}}{\nu_Y} \right)^{-1/6} \right] \times 10 \quad (3-14)$$

液体拡散係数 D の温度依存性については、近年、微小重力において対流の影響を抑制した精度の良い実験から、従来のアレニウス型ではない結果が報告された[50]。その結果、拡散係数の温度依存性は、以下のよう

$$D(T) \propto T^2 \quad (3-15)$$

温度 T の 2 乗で整理できると言うものであった。しかし、この結果については、まだ、データ数が少ないので、ここでは、拡散係数 D の温度依存性については、従来の実験的に合う場合が多い次式のアレニウス式で与えることにする。

$$D(T) = D_0 \text{Exp} \left(-\frac{\Delta Q_D}{R_g T} \right) \quad (3-16)$$

ここで D_0 と ΔQ_D は材料固有の値であり、温度依存しない。 ΔQ_D は拡散の活性化エネルギーと呼ばれている。また、 R_g はガス定数、 T は絶対温度をそれぞれ表す。今回は、近似として、 D_0 と ΔQ_D は Nd と Y は等しいとする。したがって、ここでは、育成温度の違いのみが問題

となる。よって、拡散係数 D の比は次式で与えられる。

$$\frac{D_{\text{Nd}}(T_g + 273)}{D_Y(T_g + 273)} = \frac{\text{Exp} \left(-\frac{\Delta Q_D}{R_g \cdot (T_g + 273)} \right)}{\text{Exp} \left(-\frac{\Delta Q_D}{R_g \cdot (T_g + 273)} \right)} \quad (3-17)$$

ここで ΔQ_D が分かれば、拡散係数 D の比を見積もることができる。Nd-Ba-Cu-O 系及び Y-Ba-Cu-O 系の溶液についての ΔQ_D は測定されていない。そこで、Nd-Ba-Cu-O 系及び Y-Ba-Cu-O 系の溶液に性質が類似していると思われる酸化物系の溶液である Al_2O_3 -CaO-SiO₂ スラッグの測定データを用いる。 Al_2O_3 -CaO-SiO₂ スラッグにおける ΔQ_D は、40 ~ 80 kcal/mol 程度であることが報告されている[51]。よって、今回は $\Delta Q_D = 60$ kcal/mol を採用する。これより拡散係数の比は次のようになる。

$$\frac{D_{\text{Nd}}}{D_Y} = 3.7 \quad (3-18)$$

この結果より温度が高くなるにつれて拡散係数 D は大きくなることが分かる。

一方、動粘性係数は粘性係数と密度の比である。ここで、この温度領域における密度変化は無視できると仮定すると動粘性係数 ν の温度依存性は粘性係数 η の温度依存性と同一であると考えられる。粘性係数 η の温度依存性は実験的に次式で与えられる場合が多い。

$$\eta(T) = \eta_0 \text{Exp} \left(\frac{\Delta Q_\eta}{R_g T} \right) \quad (3-19)$$

ここで η_0 と ΔQ_η は材料固有の値であり、温度に依存しない。 ΔQ_η は粘性の活性化エネルギーと呼ばれている。また、 R_g はガス定数、 T は絶対温度をそれぞれ表す。ここで η_0 と ΔQ_η は Nd と Y は等しいとする。したがって、ここでもまた、育成温度の違いのみが問題となる。よって、粘性係数 η の比は次式で与えられる。

$$\frac{\eta_{Nd}(T_g + 273)}{\eta_Y(T_g + 273)} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta Q_\eta}{R_g \cdot (T_g + 273)}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta Q_\eta}{R_g \cdot (T_g + 273)}\right)} \quad (3-20)$$

ここで ΔQ_η が分かれば、粘性係数 η の比を見積もることができる。粘性係数においても Nd-Ba-Cu-O 系及び Y-Ba-Cu-O 系の溶液についての ΔQ_η も測定されていない。そこで、Nd-Ba-Cu-O 系及び Y-Ba-Cu-O 系の溶液に性質が類似していると思われる酸化物系の溶液である Al_2O_3 -CaO-SiO₂ スラッグの測定データを用いる。 Al_2O_3 -CaO-SiO₂ スラッグにおける ΔQ_η は、約 20 kcal/mol 程度であるので [51]、今回は $\Delta Q_\eta = 20$ kcal/mol を採用する。これより粘性係数 η の比は次のようになる。

$$\frac{\eta_{Nd}}{\eta_Y} = 0.64 \quad (3-21)$$

これより温度が高くなるにつれて粘性係数 η は小さくなる事が分かる。この (3-18) と (3-21) の結果より拡散係数 D と動粘性係数 ν の比が分かったので、(3-14) より最大成長速度の比を見積もることができる。拡散係数と動粘性係数以外の条件は (R1) と同じである ($\Delta T = 15^\circ C$)。この場合の最大成長速度の比は次のようになる。

$$\frac{R_{max}(Nd)}{R_{max}(Y)} = \left[(3.7)^{2/3} (0.64)^{-1/6} \right] \times 10 = 26 \quad (3-22)$$

この結果より、拡散係数と動粘性係数が Nd と Y の場合で等しいと仮定した (R1) の場合よりも、さらに最大成長速度の比は大きくなった。すなわち、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の育成温度は YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成温度に比べて約 75 °C 高いために、仮定 (R1) の場合よりも更に、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の成長速度が YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の成長速度よりも速くなる結果となった。したがって、結晶育成温度が高いことは、他の条件が同じ場合、結晶成長速度を速くする傾向があると言える。

(R3) $\omega_{Nd} \neq \omega_Y$, $D_{Nd} \neq D_Y$, $\nu_{Nd} \neq \nu_Y$ の場合。

どちらの結晶育成方法においても、結晶の回転数は、通常、120 rpm であるため、(R1) と

(R2) の考察では $\omega_{Nd} = \omega_Y$ とし、最大成長速度の比を見積もった。今回は、結晶回転数の最大成長速度比に及ぼす影響について検討する。尚、その他の結晶成長条件は、(R2) の場合と同じとする。よって、最大成長速度の比は次式で表される。

$$\frac{R_{max}(Nd)}{R_{max}(Y)} = \left(\frac{\omega_{Nd}}{\omega_Y} \right)^{1/2} \times 26 \quad (3-23)$$

ここで、 $10\omega_{Nd} = \omega_Y$ と $100\omega_{Nd} = \omega_Y$ の場合を仮定すると最大成長速度の比は、それぞれ次のようになる。

$$\frac{R_{max}(Nd)}{R_{max}(Y)} \approx 8.2 \quad (10\omega_{Nd} = \omega_Y) \quad (3-24)$$

$$\frac{R_{max}(Nd)}{R_{max}(Y)} \approx 2.6 \quad (100\omega_{Nd} = \omega_Y) \quad (3-25)$$

この結果から、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の結晶回転数を YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の回転数の 1/100 程度に低下しても、まだ、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の成長速度の方が YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の成長速度に比べて、数倍程度速い結果となった。

以上の考察より、 $\Delta T_Y = \Delta T_{Nd} = 15^\circ C$ の場合、最大成長速度の比は、主に溶解度曲線の差に依存する。この場合、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の成長速度の方が YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の成長速度に比べて、10 倍程度速い結果となった。このことは Nd 溶解度曲線が Y 溶解度曲線に比べて、溶解度曲線の勾配が非常に緩やかなためであると考えられる。したがって、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶に比べて Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の方が大型単結晶を育成するには有利であると言える。また、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の育成温度は YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成温度に比べて約 75 °C 程度高いが、この育成温度が高いことは更に最大成長速度の比を大きくする傾向になった。よって、他の条件が同じ場合、結晶育成温度が高いことは、成長速度をあげる傾向にあると言える。

反対に、(3-4) 式と (3-6) 式において、Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶と YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶の場合のそれぞれの実験上の引き上げ速度 R を代入することより、それぞれの場合の界面濃度 C_i を見積もることができる。界面濃度 C_i が分かれば、次式 (3-26) により、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶と Nd_{1-x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-2x} 単結晶の結晶成長時における界面での過飽和度 σ_i を見積もること

ができる。

$$\sigma_i = \frac{C_i - C_e}{C_e} \quad (3-26)$$

ここで C_e は、それぞれの結晶育成温度における $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 固相あるいは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 固相と平衡する溶液の溶質濃度を表す。この場合の計算における条件は (R2) を用いる。主な条件は、 $\omega_{\text{Nd}} = \omega_{\text{Y}}$ 、 $D_{\text{Nd}} \neq D_{\text{Y}}$ 、 $v_{\text{Nd}} \neq v_{\text{Y}}$ 、 $\Delta T_{\text{Y}} = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ である。

Y. Yamada et al. [41] によって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成の場合 ($\Delta T_{\text{Y}} = 15^\circ\text{C}$) の C_i を計算し、 σ_i を評価している。この計算においては、拡散係数 D_{Y} としては $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ を採用し、濃度境界層厚み δc_{Y} を約 $45 \mu\text{m}$ と見積もっている。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の成長速度は、実験上の引き上げ速度から $R = 0.1 \text{ mm/h} = 3 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ としている。これらの拡散係数 $D_{\text{Y}} = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ と成長速度 $R = 3 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ 、濃度境界層厚み $\delta c_{\text{Y}} = 45 \mu\text{m}$ を式 (3-4) に代入して界面濃度 C_i を求めると、Y 濃度として次のようになる。

$$C_i = 0.64 \text{ at\% of Y} \quad (3-27)$$

一方、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成の場合、拡散係数 D_{Nd} は (3-18) から与えられ、 $D_{\text{Nd}} = 3.7 \times D_{\text{Y}} = 3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる。濃度境界層厚み δc_{Nd} は (3-5) と (3-18) と (3-21) より、以下で与えられる。

$$\delta c_{\text{Nd}} = \left(\frac{D_{\text{Nd}}}{D_{\text{Y}}} \right)^{1/3} \left(\frac{\eta_{\text{Nd}}}{\eta_{\text{Y}}} \right)^{1/6} \delta c_{\text{Y}} \quad (3-28)$$

よって、濃度境界層厚み δc_{Nd} は $\delta c_{\text{Nd}} = 1.4 \times \delta c_{\text{Y}} = 65 \mu\text{m}$ と見積もれる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の成長速度は、実験上の引き上げ速度から $R_{\text{Nd}} = 0.25 \text{ mm/h} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ とした。これらの拡散係数 $D_{\text{Nd}} = 3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、成長速度 $R_{\text{Nd}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$ 、濃度境界層厚み $\delta c_{\text{Nd}} = 65 \mu\text{m}$ を (3-6) 式に代入して界面濃度 C_i を求めると、Nd 濃度として次のようになる。

$$C_i = 3.23 \text{ at\% of Nd} \quad (3-29)$$

したがって、 $\omega_{\text{Nd}} = \omega_{\text{Y}}$ 、 $D_{\text{Nd}} \neq D_{\text{Y}}$ 、 $v_{\text{Nd}} \neq v_{\text{Y}}$ 、 $\Delta T_{\text{Y}} = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ (R2) の条件下での $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成時と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成時の界面における過飽和度 σ_i の比は、以下のように見積もれる。

$$\frac{\sigma_i(\text{Nd123})}{\sigma_i(\text{Y123})} \approx 3 \quad (3-30)$$

この結果より、 $\omega_{\text{Nd}} = \omega_{\text{Y}}$ 、 $D_{\text{Nd}} \neq D_{\text{Y}}$ 、 $v_{\text{Nd}} \neq v_{\text{Y}}$ 、 $\Delta T_{\text{Y}} = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ の条件下における界面での過飽和度 σ_i は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成の方が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成の場合に比べて、数倍程度高いことが分かる。

この界面における過飽和度 σ_i の違いを支持する実験結果が観測されている。図 3-19 と図 3-20 に、それぞれ本溶液引き上げ法によって育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶 ($\Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ の場合) と改良型溶液引き上げ法によって育成された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶 ($\Delta T_{\text{Y}} = 15^\circ\text{C}$ の場合) の (001) 面上の表面モフォロジーを示す。なお、表面モフォロジーは、AFM (Atomic Force Microscopy、原子間力顕微鏡: NanoScopeIII、Digital Instruments 社製) によって観測した。図 3-19 と図 3-20 より、スパイラル成長パターンが観察される。なお、AFM 像中の白色部分は as-grown 単結晶表面上に付着した溶液である。図 3-19 の AFM 像より、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の (001) 面上のスパイラルパターン形は、ほぼ円形であることが分かる。 $\Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$ の条件下における $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の (001) 面上では、円形のスパイラルパターンが典型的な形状であった。一方、図 3-20 の AFM 像より、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の (001) 面上のスパイラルパターン形は、四角形に近いことがわかる。Y. Kanamori と Y. Shiohara [44-46] によって、改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶育成において、坩堝内溶液温度差を変化させることにより過飽和度を変化させ、表面モフォロジーを観察した結果が報告されている ($\Delta T_{\text{Y}} = 5 \sim 20^\circ\text{C}$)。溶液温度差を大きくするにつれて、言い換えれば、過飽和度を大きくするにつれてスパイラルパターンの間隔は狭くなり、多少丸みを帯びたスパイラルパターン形が観察されているが、図 3-19 のような丸いスパイラルパターン形は観察されていない [44-46]。このスパイラルパターン形の違いは、以下のように解釈することができる。第二章において溶解度曲線より、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶のそれぞれの包晶温度近傍下における Jackson の α ファクターを見積もった。その結果、それぞれの包晶温度近傍下における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶の α ファクターは、ほぼ同程度であることが判明した。したがって、それぞれの包晶温度近傍下において、同じ過飽和度下の結晶成長では、スパイラルパターン形は同形になると考えられる。 α ファクターと過飽和度の関係は、 α ファクター値が同じ場合、過飽和度が増加するにつれて、スパイラルパターン形は四角形から円形になることが知られている [47]。この過飽和度 $\beta = \Delta\mu/k_{\text{B}}T$ と α ファクターの関係を模式的に示したのが図 3-21 [52] である。ここで $\Delta\mu$ は結晶相と環境相との化学ポテン

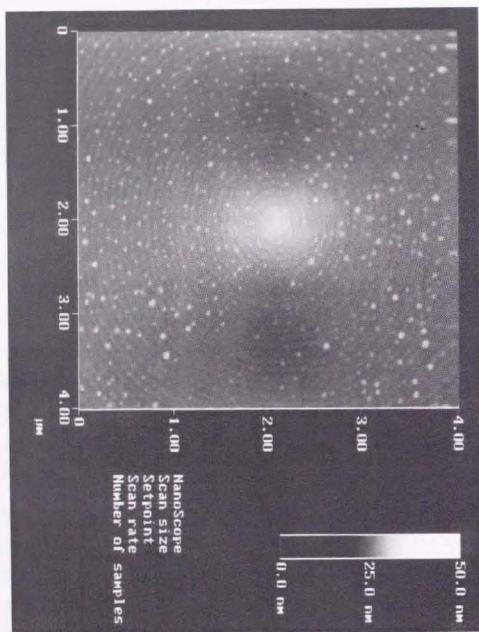


図 3-19 本溶液引き上げ法によって育成した $\text{Nd}_{1.84}\text{Ba}_{2.16}\text{Cu}_3\text{O}_{7.68}$ 単結晶の (001) 面上のスパイラルパターンの AFM 像

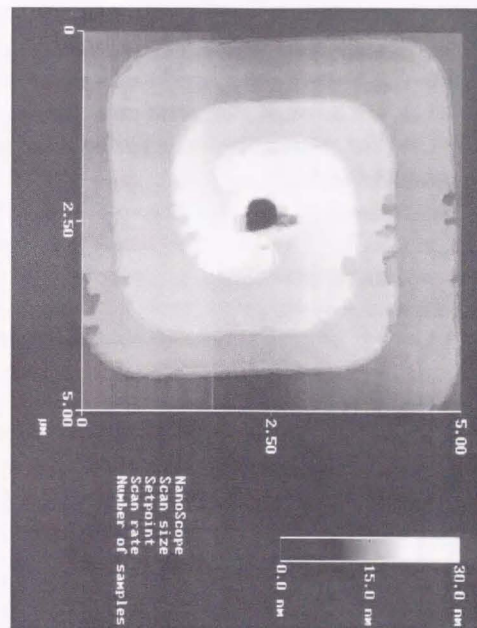


図 3-20 改良型溶液引き上げ法によって育成した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の (001) 面上のスパイラルパターンの AFM 像

ンシャル差、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。希薄溶液からの結晶成長の場合、成長中における溶液中の溶質濃度 C とその温度における溶液の溶質平衡濃度 C_s により定義される過飽和度 $\alpha = (C - C_s)/C_s$ と β は一致する。図 3-21 より、 α ファクター値が同じである場合においても、過飽和度が異なるとスパイラルパターン形状が異なる場合があることが推測される。したがって、図 3-19 と図 3-20 における $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 単結晶のスパイラルパターン形状の違いは、過飽和度の違いであると考えられる。同じ温度差 ($\Delta T_y = \Delta T_{\text{Nd}} = 15^\circ\text{C}$) においても、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の場合、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 単結晶の場合に比べて、スパイラルパターンがより円形に近いことから、より大きな過飽和状態において結晶成長が行われたと考えられる。

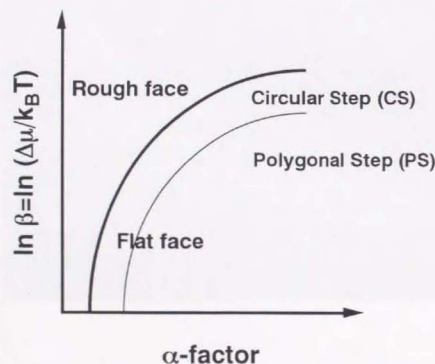


図 3-21 過飽和度 β と α ファクターに依存する表面形態の模式的な状態図[52]

3-4-2 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶のストイキオメトリ性

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 単結晶の成長と $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の成長を比較して、最も異なる点は、結晶組成における金属イオンのストイキオメトリ性 ($\text{Re:Ba:Cu} = 1:2:3$) である。図 3-22 に大気中、約 1000°C における $\text{YO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図の模式図を示す。図 3-22 の $\text{YO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図より、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 相と平衡する液相組成のタイラインは、全て $\text{Y:Ba:Cu} = 1:2:3$ 固相組成の一点と平衡している。よって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 結晶の育成を行う場合、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 相と平衡する液相組成であればどの液相組成を選択しても、金属イオンがストイキオメトリ組成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 単結晶を育成することが可能であった。実際、改良型溶液引き上げ法において、異なる液相組成での $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 単結晶の成長が行われており、育成された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ 単結晶の特性に違いは報告されていない[36]。一方、大気中において、溶液組成 $\text{Ba:Cu} = 3:5$ での $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶の成長を行った場合、表 3-3 の結果より、金属イオンのストイキオメトリ組成からのずれが観察された。この結果より、結晶育成温度 1070°C における液相組成 $\text{Ba:Cu} = 3:5$ の平衡する固相組成は、ストイキオメトリ組成でないことが分かる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 固相と平衡する液相のタイラインは、もはや一点のみで平衡せず、固相組成はある程度の固溶限を持つと考えられる。図 3-22 の $\text{YO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図の模式図に対応する $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図の模式図を図 3-23 に示す。最近、M. Kambara et al. [48] によって、大気中において、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 相が初晶として晶出する温度範囲における $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図が報告された。図 3-24 に M. Kambara et al. [48] によって報告された大気中、約 1073°C における $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図を示す。図 3-24 の $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図より、約 1073°C における液相組成 $\text{Ba:Cu} = 3:5$ に平衡する $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 相は $x = 0.07$ であり、ストイキオメトリ組成の結晶は育成できないことが確認できる。これは、表 3-3 の結晶組成分析の結果と一致している。また、図 3-24 の $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図より予想できることは、よりストイキオメトリ組成に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶を育成するには、液相組成を $\text{Ba:Cu} = 3:5$ よりも Ba-rich 液相組成を選択しなければならないことである。実際、X. Yao et al. [49] は、図 3-24 の $\text{NdO}_{1.5}$ - BaO-CuO_x 擬 3 元系状態図を基に、本溶液引き上げ法を用いて、 $\text{Ba:Cu} = 3:5$ よりも Ba-rich 液相組成を選択することによって、ストイキオメトリ組成に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x$

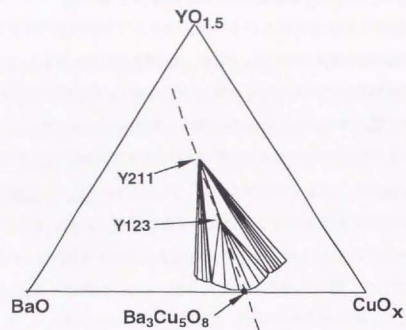


図 3-22 大気中、1000 °C付近における $\text{YO}_{1.5}$ -BaO- CuO_x 擬 3 元系状態図の模式図

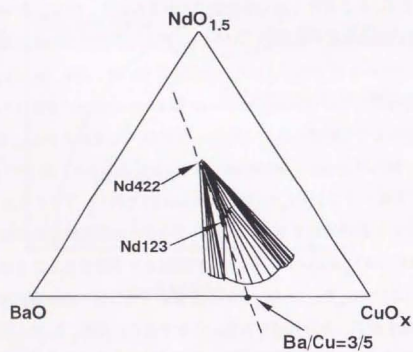


図 3-23 大気中、1070 °C付近における $\text{NdO}_{1.5}$ -BaO- CuO_x 擬 3 元系状態図の模式図

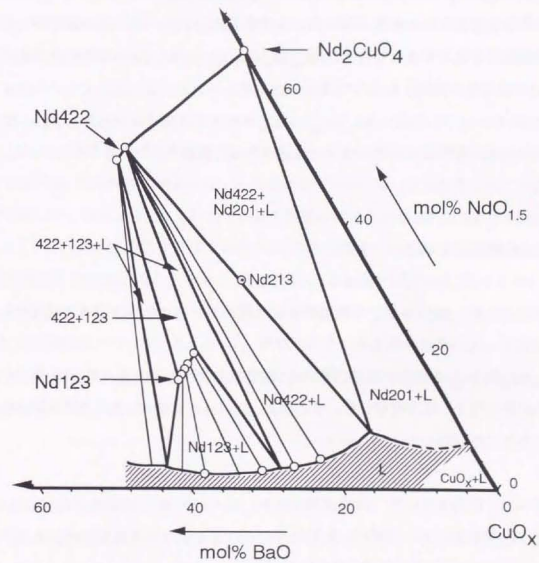


図 3-24 M. Kambara et al. [48] によって報告された大気中、約 1073 °C における $\text{NdO}_{1.5}$ -BaO- CuO_x 擬 3 元系状態図

$\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成に成功している。

一方、表3-3の結晶組成分析の結果より、低酸素分圧下 (1 %酸素分圧) において $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の成長を行った場合、液相組成 $\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$ において、ほぼストイキオメトリ組成の $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶を育成することに成功している。したがって、低酸素分圧下においては、図3-22の $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ 擬3元系状態図同様、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相は固溶体をつくらないのではないかと考えられる。低酸素分圧下において、固溶体をつくらない理由は、酸素分圧が低下するにつれて、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相内の Cu の平均価数が減少するため、 Nd の固溶量が抑制されるのではないかと考えられる。よって、ストイキオメトリ組成 ($\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$) に近い $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶を育成する方法としては、酸素分圧制御と液相組成制御の2つのアプローチ方法があると言える。

3-5 本章のまとめ

本章では、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成を試みた。主な結果は以下の通りである。

$\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成において、坩堝からの不純物元素汚染を防ぐために、 Nd_2O_3 坩堝が必要と考え、試作開発した。その結果、 Ba-Cu-O 系融液に対して、2週間程度の使用に耐えることが判明した。

この Nd_2O_3 坩堝を用いて、溶質供給源を $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 相、溶媒組成 $\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$ として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶において成功した溶液中に温度差を設けた改良型溶液引き上げ法により $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成を試みたが成功しなかった。これは、主に、成長温度近傍における Nd 溶解度が Y 溶解度と比べて大きく、さらに、 Nd 溶解度曲線の勾配が Y 溶解度曲線と比べて非常に緩やかであることに起因していると考えられる。

$\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶育成のために新規に溶液引き上げ法を開発し、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成を試みた。本溶液引き上げ法の特徴は、溶媒組成を $\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$ としている点は同

じであるが、溶質としての Nd は Nd_2O_3 坩堝より供給される。また、坩堝内溶液には温度差を設けず、均一にしている。結晶成長のための駆動力としての過飽和度は、結晶成長前の保持温度から結晶成長温度に下げることによる温度差によって生じる。本溶液引き上げ法によって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶と同程度の大きさの $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶を育成することができた。溶媒組成 $\text{Ba}:\text{Cu}=3:5$ を用いた場合、1 %酸素分圧下において育成した $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の組成は、ほぼストイキオメトリ組成 ($\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$) であった。結晶育成中の酸素分圧が増加するにつれて、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の組成はストイキオメトリ組成からずれが増加した。

$\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の成長速度は、改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の成長速度に比べて、数倍程度も速かった。この成長速度の違いは、成長温度近傍における溶解度曲線の違いから理解できた。すなわち、成長温度近傍における Nd 溶解度が Y 溶解度と比べて大きく、さらに、成長温度近傍における Nd 溶解度曲線の勾配が Y 溶解度曲線のそれと比べて非常に緩やかであることから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の成長時に比べて $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の成長時には、容易に高過飽和状態を得やすいと考えられる。よって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶に比べて、 $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶はより高過飽和状態において成長が行われていると考えられる。この成長時における過飽和状態の違いは、スパイラルパターン形状の違いとして観察された。

第三章 参考文献

- [1] Y. Hidaka, Y. Enomoto, M. Suzuki, M. Oda and T. Murakami: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 581.
- [2] G. Balestrino, S. Barbanera and P. Paroli: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 585.
- [3] B. N. Das, L. E. Toth, A. K. Singh, B. Bender, M. Osofsky, C. S. Pande, N. C. Koon and S. Wolf: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 588.
- [4] C. N. W. Darlington, D. A. O'Connor and C. A. Hollin: *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 308.
- [5] T. Hibiya, S. Imoto, T. Satoh, Y. Nakabayashi and M. Sakonjyu: *J. Cryst. Growth* **10** (1990) 869.
- [6] B. M. Wanklyn, C. Chen, B. E. Watts, P. Haycock, F. Pratt, P. A. J. de Groot and G. P. Rapson: *Solid State Commun.* **66** (1988) 441.
- [7] T. Hibiya, Y. Nakabayashi, T. Satoh and T. Kawamura: *Jpn. J. Appl. Phys* **28** (1989) L63.
- [8] D. L. Kaiser, F. Holtzberg, M. F. Chisholm and T. K. Worthington: *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 593.
- [9] F. Holtzberg and C. Feild: *J. Cryst. Growth* **99** (1990) 915.
- [10] Y. K. Tao, H. C. Chen, L. Martini, J. Bechtold, Z. J. Huang and P. H. Hor: *J. Cryst. Growth* **114** (1991) 279.
- [11] H. Renevier, J. L. Hodeau, T. Fournier, P. Bordet and M. Marezio: *Physica C* **172** (1990) 183.
- [12] A. Ono, H. Nozaki and Y. Ishizawa: *Jpn. J. Appl. Phys* **27** (1988) L340.
- [13] R. Boutellier, B. N. Sun, H. J. Scheel and H. Schmid: *J. Cryst. Growth* **96** (1989) 465.
- [14] T. Wolf, W. Goldacker, B. Obst and R. Flügiger: *J. Cryst. Growth* **96** (1989) 1010.
- [15] J. S. Abell, C. N. W. Darlington, A. Drake, C. A. Hollin, E. M. Forgan, D. A. O'Connor and S. D. Sutton: *Physica C* **162-164** (1989) 909.
- [16] W. Sadowski and H. J. Scheel: *J. Less-Common Met.* **150** (1989) 219.
- [17] Y. Wang, L. W. M. Schreurs, P. V. D. Linen, Y. Li and P. Bennema: *J. Cryst. Growth* **106** (1990) 487.
- [18] T. F. Ciszczek, C. D. Evans: *J. Cryst. Growth* **109** (1991) 418.
- [19] F. Licci, C. Frigeri and H. J. Scheel: *J. Cryst. Growth* **112** (1991) 606.
- [20] H. Asaoka, H. Takei, and Y. Iye: *Physica C* **190** (1991) 64.
- [21] H. Takei, H. Asaoka, Y. Iye and H. Takeya: *Jpn. J. Appl. Phys* **30** (1991) L1102.
- [22] F. Gencer and J. S. Abell: *J. Cryst. Growth* **112** (1991) 337.
- [23] Y. Wang, P. Bennema, and P. V. D. Linen: *J. Cryst. Growth* **106** (1990) 483.
- [24] S. Elizabeth, G. Dhanaraj, S. V. Bhat and H. L. Bhat: *J. Cryst. Growth* **121** (1992) 531.
- [25] K. Watanabe: *J. Cryst. Growth* **114** (1991) 269.
- [26] M. J. V. Menken and A. A. Menovsky: *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 264.
- [27] K. L. Keester, R. M. Housley and D. B. Marshall: *J. Cryst. Growth* **91** (1988) 295.
- [28] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Sigrist, R. B. van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava and D. W. Murphy: *Nature* **328** (1987) 601.
- [29] J. P. Rice, B. G. Pazol, D. M. Ginsberg, T. J. Moran and M. B. Weissman: *J. Low Temp. Phys* **72** (1988) 345.
- [30] R. Liang, P. Dosanjh, D. A. Bonn, D. J. Baar, J. F. Carolan and W. N. Hardy: *Physica C* **195** (1992) 51.
- [31] K. Dembinski, M. Gervais, P. Odier and J. Coutures: *J. Less-Common Met.* **164-165** (1990) 177.
- [32] H. Asaoka, H. Takei, Y. Iye, M. Tamura, M. Kinoshita and H. Takeya: *Jpn. J. Appl. Phys* **32** (1993) 1091.
- [33] A. Erb, E. Walker and R. Flükiger: *Physica C* **245** (1995) 245.
- [34] M. Nakamura, Y. Yamada and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **9** (1992) 1946.
- [35] Ch. Krauns, M. Tagami, Y. Yamada, M. Nakamura and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **9** (1994) 1513.
- [36] Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C* **217** (1993) 182.
- [37] S. Yuhya, K. Kikuchi, Y. Shiohara, K. Terashima and T. Yoshida: *J. Mater. Res.* **7** (1992) 2673.
- [38] K. Kikuchi, S. Yuhya and Y. Shiohara: *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 1392.

- [39] J. Tsujino, N. Tastumi and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **9** (1994) 1089.
 [40] J. Tsujino, N. Tastumi and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **10** (1995) 261.
 [41] Y. Yamada, Ch. Krauns, M. Nakamura, M. Tagami and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **10** (1995) 1601.
 [42] W. G. Cochran: Proc. Camb. Phil. Soc. **30** (1934) 365.
 [43] J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: J. Chem. Phys. **21** (1953) 1987.
 [44] 金森康夫, 塩原融: までりあ **34** (1995) 1332.
 [45] Y. Kanamori and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **11** (1996) 2693.
 [46] Y. Kanamori and Y. Shiohara: J. Mater. Res. **264** (1996) 305.
 [47] G. H. Gilmer and K. A. Jackson: in *Current Topics in Materials Science* vol. 2, ed. E. Kaldis, North Holland, Amsterdam, (1977) P79-114.
 [48] M. Kambara, M. Tagami, X. Yao, E. A. Goodilin, Y. Shiohara and T. Umeda: J. Am. Ceram. Soc. in press.
 [49] X. Yao, M. Kambara, M. Nakamura, T. Umeda and Y. Shiohara: Appl. Phys. Lett. in press.
 [50] G. Froberg, K. H. Kraatz and H. Wever: Proc. of the Norderney Symposium on Scientific Results of German Spacelab Mission D1 (1986).
 [51] 特別報告書 No. 12 溶鉄・溶滓の物性値便覧 溶鉄・溶滓部会報告: (社団法人) 日本鉄鋼協会.
 [52] Y. Yamada, M. Nakamura, Y. Shiohara and S. Tanaka: J. Cryst. Growth **148** (1995) 241.

第四章 Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の構造及び結晶性

4-1 本章の目的

第一章「序論」において述べたように、NdBa₂Cu₃O_{7-δ} 固有の性質を調べるためには、標準となる良質のNdBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶が必要である。しかし、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成に比べて、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶育成の試みは、ほとんど行われていなかった。よって、第三章にて、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の育成を試みた。第三章において新規に開発した溶液引き上げ法 (Top-Seeded Solution-Growth 法: TSSG 法) により、改良型溶液引き上げ法[1]によって育成されたYBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶と同程度の大きさ[2]を有するNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶の連続成長が可能となった。また、1 cm 角程度のNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶が再現性よく育成できるようになった。本論文の最終的な目的は、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} ($x \sim 0$) 単結晶に関して、臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性におけるピーク効果の要因を明らかにし、ピーク効果を制御することである。そこで、今回育成されたNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶がピーク効果の要因を調べるための標準試料となりえるかどうかの検討を行わなくてはならない。

本章では、前章において新規開発した溶液引き上げ法により育成されたNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} 単結晶のキャラクタリゼーションを行った。本章において行ったキャラクタリゼーションは、磁化の温度依存性及び抵抗率の温度依存性による超電導特性の評価、X線ロッキング・カーブによる結晶性の評価、単結晶X線構造解析により結晶構造を決定した。

4-2 実験方法

超電導特性は、磁化の温度依存性、及び、電気抵抗率の温度依存性により評価した。磁化の測定には、Quamtam Design 社製の超電導量子干渉素子 (Superconductive Quamtam Interference Device: SQUID) MPMSR2を用いた。零磁場中で冷却 (Zero Field Cool: ZFC) した後の磁化の温度依存性及び磁場中で冷却 (Field Cool: FC) した後の磁化の温度依存

性を測定した。この時、磁場は試料結晶の c 軸に平行に印可し、印可磁場は約 10 G (ガウス) にした。また、抵抗率の温度依存性の測定方法は、直流 4 端子法を用いた。さらに、磁場下における抵抗率の温度依存性を測定した。この際、磁場は 0 ~ 10 T (テスラ) の範囲で、試料結晶の c 軸に平行に印可した。

また、結晶性の評価として、X 線ローッキング・カーブの測定を行った。まず、通常の粉末法に用いるものと同じ 2 軸の回折計を用いて、 $\theta/2\theta$ の X 線パターンの測定を行う。管球は Cu ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)、管電圧は 20 kV、管電流は 200 mA である。 $\theta/2\theta$ の走査速度は 10.0 deg./min である。発散スリットは $1/2^\circ$ 、散乱スリットは $1/2^\circ$ 、受光スリットは 0.15 mm である。次に、測定した X 線パターンより (005) 回折ピークの角度を読み取り、この角度に θ 軸を固定し、カウンター側の 2θ 軸の走査を行う。 2θ 軸の走査速度は 0.5 deg./min である。ローッキング・カーブ測定においては、結晶性が良い程、回折ピーク幅は小さくなる。

最後に、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を決定した。結晶構造解析のための回折データの測定には、4 軸型単結晶回折計 (Rigaku AFC5R) を用いた。4 軸とは結晶面を任意方向に向けるための 3 軸とカウンタ用の 1 軸のことである。試料結晶はめのう乳鉢で細かく粉碎し、適当な大きさものを選び出した。典型的な試料の大きさとしては数 10 μm 程度のものを選択した。試料はガラスファイバー上にエポキシ樹脂で固定し、ゴニオヘッドに取り付けた。さらに試料の大気中における劣化を防ぐためにポリエチレンで試料をコーティングした。測定方法は、初めに 25 (hkl) 反射が測定され結晶軸方位と結晶格子を決定する。この結晶軸方位と結晶格子をもとに回折スポットを自動的に探し出し、回折強度の自動測定を行う。X 線は MoK α 1 ($\lambda=0.709300 \text{ \AA}$) と MoK α 2 ($\lambda=0.713590 \text{ \AA}$) の重みをつけた平均である MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$) として解析を行った。

構造解析は単結晶構造解析用プログラムパッケージの JcXsan[3] を使用し、Indy workstation で行った。構造の精密化は各原子の座標、サイト占有率や熱振動パラメータを変数とする最小二乗法で行った。構造解析の計算において、初期値として YBa $_2$ Cu $_3$ O $_8$ 正方晶のデータ[4, 5]を用いた。最小二乗法を行う上で、次式 (4-1)

$$R^2 = w \sum (|F_o| - |F_c|)^2$$

$$w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|)} = \frac{4|F_o|^2}{\sigma^2(|F_o|^2)} \quad (4-1)$$

を最小にするように実行した。ここで F_o は実測の結晶構造因子、 F_c は計算による結晶構造因子、 w は最小二乗法の重み、 $\sigma(F_o)$ は計数の統計的誤差をそれぞれ表している。

4-3 結果と考察

前章において、異なる酸素分圧下 (1 % O $_2$ 、21 % O $_2$ 、100 % O $_2$) にて、新規開発した溶液引き上げ法により (溶媒組成を 3BaCuO $_2$ · 2CuO (Ba:Cu=3:5) とし、Nd $_2$ O $_3$ 坩堝を用いた) Nd $_{1-x}$ Ba $_{2-x}$ Cu $_3$ O $_{7.5}$ 単結晶の育成を行った。異なる酸素分圧下 (1 % O $_2$ 、21 % O $_2$ 、100 % O $_2$) において育成された Nd $_{1-x}$ Ba $_{2-x}$ Cu $_3$ O $_{7.5}$ 単結晶の誘導結合高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma : ICP) 分光分析による金属イオン (カチオン) 組成比 (Nd:Ba:Cu 比) を表 4-1 に示す。なお、金属イオン組成比は 1 ~ 2 mm 角程度の結晶全体の平均である。表 4-1 より、同じ溶媒組成を用いても、Nd $_{1-x}$ Ba $_{2-x}$ Cu $_3$ O $_{7.5}$ 結晶育成中の酸素分圧により、育成される Nd $_{1-x}$ Ba $_{2-x}$ Cu $_3$ O $_{7.5}$ 単結晶の x 値が異なることが分かる。結晶育成中における酸素分圧が増加するにつれて、Nd $_{1-x}$ Ba $_{2-x}$ Cu $_3$ O $_{7.5}$ 単結晶中の x 値が増加している。これは、Nd イ

表 4-1 異なる酸素分圧下 (1 % O $_2$ 、21 % O $_2$ 、100 % O $_2$) において育成した Nd $_{1-x}$ Ba $_{2-x}$ Cu $_3$ O $_{7.5}$ 単結晶の平均 Nd:Ba:Cu 組成比

P(O $_2$) [atm]	Nd:Ba:Cu
0.01	1.02:1.97:3.00
0.21	1.07:1.95:3.00
1.00	1.10:1.90:3.00

オンがBaサイトへ入る置換であると考えられている[5-8]。異なる酸素分圧下 (1 % O_2 , 21 % O_2 , 100 % O_2) において育成した $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶、すなわち x 値の異なる $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶の磁化の温度依存性を図4-1 (a)、4-1 (b)、4-1 (c) にそれぞれ示す。なお、すべての $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶について、酸素導入のための熱処理 (340 °C、200 h、100 %酸素フロー中) を行っている。図4-1 (a)、4-1 (b)、4-1 (c) より、超電導転移温度 (T_c) は、結晶育成中の酸素分圧が増加するにつれて、すなわち、 $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶中の x 値が増加するにつれて、低下していることが分かる。この傾向は、焼結法により作製された $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 粉末試料において報告されている結果[7, 9, 10]と同様の傾向を示している。1 %酸素分圧下において育成した $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 結晶の超電導転移温度 (T_c) は96.5 Kと高く、超電導転移幅 (ΔT_c) も1 K以内であることが分かる。 $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 系試料においては、この超電導転移温度 (T_c) は最も高く、超電導転移幅 (ΔT_c) も小さいものである。したがって、1 %酸素分圧下において育成した $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 結晶は、結晶全体の平均としての組成分析結果から、ほぼ金属イオン組成比がNd:Ba:Cu=1:2:3に近いことが分かっているが、実際に、高い超電導転移温度 (T_c) と小さい超電導転移幅 (ΔT_c) を示す結果から、結晶内部の局所的な金属イオン組成比もNd:Ba:Cu=1:2:3に近い組成比であり、かつ、比較的に均一であると思われる。金属イオン組成比がNd:Ba:Cu=1:2:3に近い $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶の育成方法として、結晶育成中の低酸素分圧制御は、有効な手段の一つであると言える。

さらに、1 %酸素分圧下において育成した $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶、すなわち、金属イオンの組成比がほぼNd:Ba:Cu=1:2:3であると思われる $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶について、抵抗率の温度依存性を測定した。なお、この $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶についても酸素導入熱処理 (340 °C、200 h、100 %酸素中) を行っている。図4-2に金属イオン組成比がほぼNd:Ba:Cu=1:2:3であると思われる $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶における抵抗率の温度依存性を示す。比較のために、改良型溶液引き上げ法[1]によって育成され、最適化酸素導入熱処理を施した $YBa_2Cu_3O_{8.88}$ 単結晶における抵抗率の温度依存性を図4-3に示す。図4-2より、 $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶の0磁場における超電導転移温度 (T_c) は、96 K程度で、超電導転移幅 (ΔT_c) も小さいことが分かる。この結果は、図4-1 (a) の磁化の温度依存性の結果と一致している。図4-2と図4-3を比較すると、超電導転移温度 (T_c)

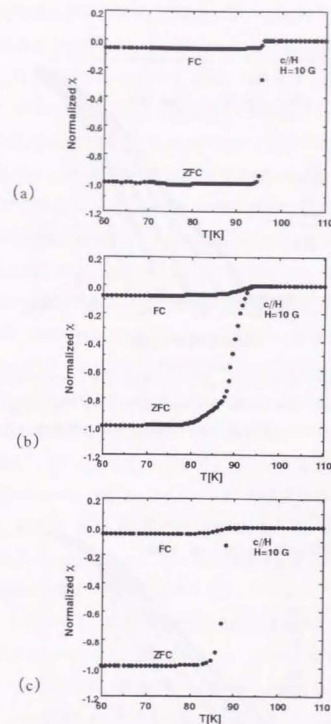


図4-1 新規に開発した溶液引き上げ法により異なる酸素分圧下において育成された $Nd_{1-x}Ba_xCu_3O_{7-\delta}$ 単結晶における磁化の温度依存性。すべての試料において酸素導入熱処理 (340 °C、200 h、100 %酸素フロー) を行っている。
(a) 1 %酸素分圧下 (b) 21 %酸素分圧下 (c) 100 %酸素分圧下

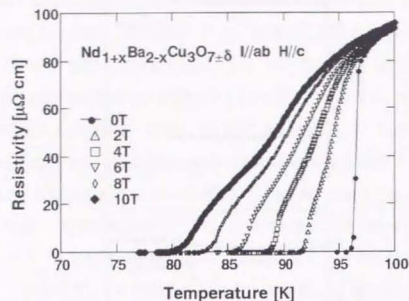


図4-2 新規に開発した溶液引き上げ法により1%酸素分圧下において育成され、酸素導入熱処理(340℃、200h、100%酸素フロー)が行われた $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶における磁場中での抵抗率の温度依存性

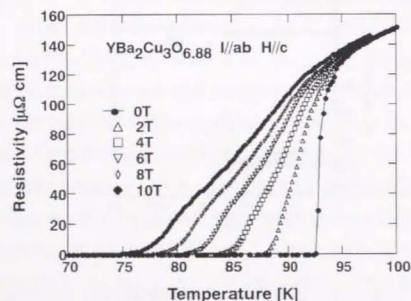


図4-3 改良型溶液引き上げ法により育成され、酸素量が最適化された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ 単結晶における磁場下での抵抗率の温度依存性

の差を除くと、同じ振る舞いを示していることがわかる。図4-2と図4-3において、0磁場中では鋭い超電導転移が見られるが、磁場を印可した場合、超電導転移部分において膝(knee)が観察されることが分かる。この膝(knee)は、結晶性の良い試料において観察されるものであると考えられている[11-16]。実際、双晶を取り除いた良質な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶試料において報告されている[11, 12]。反対に、単結晶ほど結晶性が良くないと思われる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 薄膜試料においては、このような膝(knee)は観察されていない。すなわち、系が純粋な場合は一次の相転移(磁束線格子融解)であり、この場合の転移は鋭いために膝(knee)が見られるが、一方、不純物、欠陥等が増加し磁束のピン止め力が強くなってくると磁束ガラス状態へ相転移(二次の相転移)をするために鋭い転移でなくなる結果、膝(knee)が見られなくなると考えられている。したがって、磁場中での抵抗率を測定することで、結晶性の情報を得ることが可能であると考えられる。磁場中での抵抗率の温度依存性の結果から、今回得られた $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶の結晶性は、溶液引き上げ法において得られた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ 単結晶と同様の傾向を示すことが分かった。

他の方法により、この金属イオン組成比がNd:Ba:Cu=1:2:3に近い $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶の結晶性を調べるために、X線ロッキング・カーブの測定を行った。X線ロッキング・カーブの測定に使用した $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶は、1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶である。 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相系においても $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 同様、結晶中の酸素量の増加にともない正方晶(tetragonal)から斜方晶(orthorhombic)への構造相転移にともない双晶構造をとることが知られている[17]。双晶構造をとる結晶の回折ピークは分離するため、ロッキング・カーブによる結晶性の評価は困難である。したがって、結晶中の酸素量 $7 \pm \delta$ がほぼ ~ 6 と考えられる1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶をX線ロッキング・カーブ測定用の試料とした。初めに、通常の粉末法に用いるものと同じ2軸の回折計を用いて測定したX線パターンを図4-4に示す。結晶のab面に対してX線を入射しているため、図4-4のX線パターンにおいては、(001)回折ピークのみが観察されている。このX線パターンより(005)回折ピークの角度を読み取った。X線ロッキング・カーブ測定の結果を図4-5に示す。図4-5のX線ロッキング・カーブからは、粒界などによるピークの分裂は認められず、対称性のよい鋭いシングル・ピークのみが見られる。この時の半値幅(Full

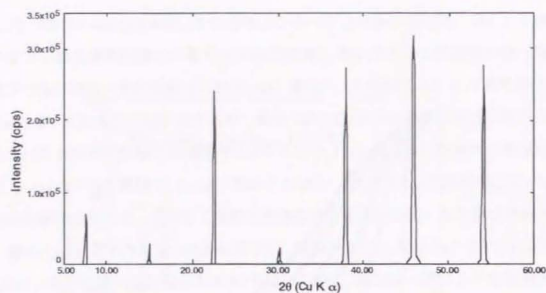


図4-4 1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶のXRDパターン

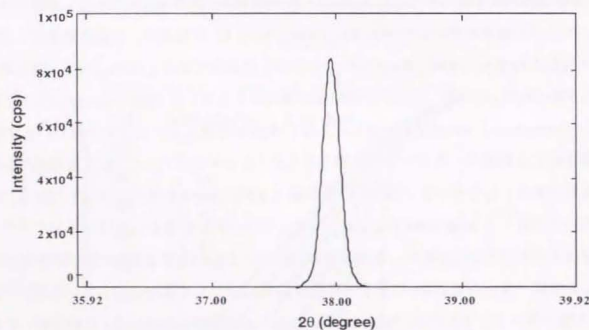


図4-5 1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶のX線ロッキング・カーブ。回折光は(005)反射。回折ピークのFWHMは約 0.10° である。

Width at Half Maximum: FWHM) は約 0.10° である。この半値幅は、改良型溶液引き上げ法により作製された結晶性の良い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶[18]と同程度である。

最後に、1%酸素分圧下において育成した金属イオン組成比が $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶を用いて、X線構造解析を行い結晶構造を決定した。使用した試料は、1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶である。結晶中の酸素量が十分に導入された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶は双晶構造を持つために、回折ピークが分離し、構造解析を行うことが非常に困難である。1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶の酸素量 $7 \pm \delta$ はほぼ ~ 6 であると予想される。したがって、この as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶は双晶構造を持たないと考えられる。表4-2には1%酸素分圧下において育成した as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \sim 0$) 単結晶の構造解析データ、表4-3には原子座標、等価温度因子、表4-4には異方性温度因子パラメータを示す。最終的な R 、 R_w 因子はそれぞれ $R=\Sigma||F_o|-|F_c||/\Sigma|F_o|=0.051$ 、 $R_w=w\Sigma(|F_o|-|F_c|)^2/w\Sigma|F_o|^2=0.061$ であった。このX線構造解析の結果、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 正方晶構造と同構造の $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 正方晶構造 ($P4/mmm$) で、NdイオンのBaサイトへの

表4-2 結晶構造解析データ

A. Crystallographic data

Formula unit	$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$
Formula weight	705.53
Crystal system	Tetragonal
Space group	$P4/mmm$
Lattice constants	$a=3.9065(7)\text{\AA}$ $c=11.823(2)\text{\AA}$ $V=180.39(5)\text{\AA}^3$ Values are determined from 25 reflections ($\theta=33.5\text{--}48.0^\circ$)
Number of asymmetric unit	$Z=1$
Calculated density	$D_{\text{cal}}=6.494\text{g/cm}^3$
Linear absorption coefficient	$\mu=264.5\text{cm}^{-1}$

表 4-2 結晶構造解析データ

B. Experimental details

Diffractionmeter Rigaku	AFC5R
Radiation	MoK α radiation (graphite monochromator)
Wavelength	$\lambda=0.171069\text{\AA}$
Temperature	Ambient
Scan type	ω -2 θ scan
Scan speed	8°/min
θ_{max}	60.0°
Standard reflections	4 (monitored every 150 reflections)
Reflections: measured	1640
: unique	916 ($R_{\text{int}}=0.039$)
: observed	610 [$I>3\sigma(I)$]
: used	610
Corrections	Lorentz-polarization, absorption
Refinement	Full-matrix least-squares
Function Minimized	$w\sum(F_o - F_c)^2$
Least squares weigh	$1/\sigma^2(F_o)=\{4 F_o ^2/\sigma^2(F_o ^2)\}$
Variable parameters	19
R	0.051
R _w	0.061

表 4-3 原子座標、等価温度因子 (\AA^2)

Atom	x	y	z	B _{eq}
Nd	0.5	0.5	0.5	0.309(8)
Ba	0.5	0.5	0.19036(9)	0.713(9)
Cu1	0	0	0	0.82(2)
Cu2	0	0	0.3537(2)	0.39(1)
O1	0	0	0.152(2)	2.8(2)
O2	0	0.5	0.3724(7)	0.46(9)

表 4-4 異方性等価温度因子 (\AA^2)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Nd	0.0038(2)	0.0038	0.0042(4)
Ba	0.0103(3)	0.0103	0.0066(4)
Cu1	0.0135(8)	0.0135	0.004(1)
Cu2	0.0038(3)	0.0038	0.0070(8)
O1	0.047(8)	0.047	0.010(6)
O2	0.007(2)	0.002(2)	0.009(3)

$$U_{12}=U_{13}=U_{23}=0$$

置換は誤差範囲内であった。したがって、この構造解析の結果からも、1%酸素分圧下において育成した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶はほぼ金属イオン組成比が $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ であると言える。

以上の結果より、1%酸素分圧下において育成した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶は、組成分析、超電導特性より、金属イオン組成比は非常に $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$ に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶であると思われる。さらに、結晶性も改良型溶液引き上げ法によって育成された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶と同程度であると思われる。したがって、この1%酸素分圧下において育成した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶は標準試料になると思われる。今後、この1%酸素分圧下において育成した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶を用いて、臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果の要因を調べることとする。

4-4 本章のまとめ

本章では、新規に開発した溶液引き上げ法により育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶が物性評価における標準試料としての適正について調べるために、育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶をX線構造解析、X線ロッキング・カーブ測定等から評価した。

その結果、X線構造解析からは、1%低酸素分圧下において育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶は、as-grown状態では $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 正方晶であることが確認された。さらに、この $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 正方晶単結晶のX線ロッキング・カーブ測定結果は、良好なシングル・ピークであり、半値幅 (FWHM) は約 0.10° であった。この半値幅 (FWHM) は、改良型溶液引き上げ法によって育成された結晶性の良い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶と同程度である。よって、1%低酸素分圧下において育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶の結晶性は、改良型溶液引き上げ法による $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶と同程度であることが確認された。

また、この $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 正方晶単結晶に100%酸素フロー中で 340°C 、200 hの酸素熱処理を行い、超電導特性を磁化の温度依存性、及び、電気抵抗率の温度依存性により評価した。その結果、超電導転移温度 (T_c) は 96.5 K と高く、超電導転移幅 (ΔT_c) も 1 K 以内であることが分かった。

第四章 参考文献

- [1] Y. Yamada and Y. Shiohara: *Physica C* **217** (1993) 182.
- [2] Y. Namikawa, M. Egami and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **11** (1996) 288.
- [3] Molecular Structure Corporation (1992) *teXsan: Crystal Structure Analysis Package*. MSC, 3200, Research Forest Drive, The Woodlands, TX 77381, USA.
- [4] S. Sato, I. Nakada, T. Kohara and Y. Oda: *Acta. Cryst.* **C44** (1988) 11.
- [5] S. Sato, I. Nakada, T. Kohara, Y. Oda and H. Daidoji: *Acta. Cryst.* **C45** (1989) 347.
- [6] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L57.
- [7] M. J. Kramer, S. I. Yoo, R. W. McCallum, W. B. Yelon, H. Xie and P. Allenspach: *Physica C* **217** (1994) 145.
- [8] D. V. Fomichev, O. G. D'yachenko, A. V. Mironov and E. V. Antipov: *Physica C* **225** (1994) 25.
- [9] K. Zhang, B. Dabrowski, C. U. Segret, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen and M. Slaski: *J. Phys.* **C20** (1987) L935.
- [10] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano, and K. Masuda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L67.
- [11] H. Safar, P. L. Gammel, D. A. Huse and D. J. Bishop: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 824.
- [12] H. Safar, P. L. Gammel, D. A. Huse and D. J. Bishop: *Phys. Rev. Lett.* **70** (1992) 3800.
- [13] D. A. Huse, M. P. A. Fisher and D. S. Fisher: *Nature* **358** (1992) 553.
- [14] K. Kadowaki, Y. Songliu and K. Kitazawa: *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 519.
- [15] D. J. C. Walker, A. P. Mackenzie and J. R. Cooper: *Phys. Rev. B* **51** (1995) 15654.
- [16] Y. Fukuzumi, K. Mizuhashi, K. Takenaka and S. Uchida: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 684.
- [17] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulikas: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4173.
- [18] Y. Namikawa, M. Egami, S. Koyama, H. Kutami and Y. Shiohara: *J. Mater. Res.* **11** (1996) 804.

第五章 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶における 臨界電流密度・磁場特性のピーク効果

5-1 本章の目的

近年、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体に代わり $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導体が注目され始めている。従来、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ と同じ結晶構造を有し、超電導転移温度 (T_c) も 90 K 近傍で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ (92 K) と同等あるいは高いことが知られていた[1-5]。しかし、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相は固溶体 (solid solution) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ を生成しやすく[1-5]、純粋な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相を作製することが困難であった。さらに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ は置換量 (固溶量) x が増加するにつれ超電導特性は低下し、 $x=0.5$ 程度まで置換が進むと超電導転移は示さなくなることも報告されていた[1-5]。特に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体においては、磁化測定において鋭い超電導転移を示す試料を作製することが出来なかった。

最近、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体において、低酸素分圧下で溶融凝固を行うと置換量を抑制しうることが判明した[6-8]。さらに、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体は、77 K において外部磁場が 0 T (テスラ) 時の臨界電流密度 (J_c) よりも外部磁場が 1~2 T 程度時の J_c の方が高い、いわゆるピーク効果を示すことが報告された[6-8]。このピーク効果のため、低酸素分圧下で溶融凝固させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ バルク体の高磁場下の J_c は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体の J_c よりも優れている。よって、高磁場下応用においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体よりも $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導体の方がより適していると考えられ、注目され始めた。 J_c のピーク効果とは磁束ピンニングに関係する特異な現象である。これは J_c が通常、磁場の増加とともに単調に減少するのに対し、ある磁場でピークをもつ現象である。高磁場下応用において、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導材料を用いるためには、 J_c のピーク効果の要因を解明し、ピーク効果を制御しなければならない。よって、この J_c のピーク効果の要因を解明するための研究がにわかに盛んになったが、未だ、明確な証明はなされていない。

J_c のピーク効果の要因を検討するためには、均質で純粋に近い $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶すなわち金属イオン (カチオン) が化学量論比 (ストイキオメトリー: $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$) に近

い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶が必要である。そこで本論文において、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶育成を行うために、新規に溶液引き上げ法を開発し、結晶育成を試みた。その結果、再現性良く 1 cm 角程度の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成が可能となった。さらに、置換量 x が少ない $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶の育成にも成功し、その結晶性も改良型溶液引き上げ法によって育成された単結晶と同程度であることも確認された。したがって、本章では、材料プロセス制御の立場から、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 超電導体における J_c のピーク効果を制御するために、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶を用いて、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体において観察されている J_c のピーク効果の要因を検討する。すなわち、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体において観察されている J_c のピーク効果が「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 固有の性質か？」または、「プロセス依存か？」の観点から検討を行い、 J_c のピーク効果の制御を試みる。

5-2 実験方法

本実験において使用した試料は、新規開発した溶液引き上げ法 (Top-Seeded Solution-Growth 法: TSSG 法) により育成した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶である。この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶は、 Nd_2O_3 坩堝を使用し、1% 酸素分圧下において育成された。この as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の金属イオン組成比は、誘導結合高周波プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) 分光分析により、金属イオン組成比が $\text{Nd}:\text{Ba}:\text{Cu}=1.02:1.97:3.00$ であることを確認した。なお、この金属イオン組成比は、1~2 mm 角程度の結晶全体の平均である。よって、局所的な組成分布については情報を得ることができない。前章にて、1% 酸素分圧下において育成された as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の結晶構造解析用のデータ測定は、4 軸型単結晶回折計により行った。その結果、結晶構造は $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ 正方晶構造 (P4/mmm) であり、Nd イオンの Ba サイトへの置換量は測定誤差内であった。ここで注目すべき点は、結晶育成後、結晶を炉から取り出す冷却過程において、冷却過程における反応をできるだけ防ぐために、結晶取り出し時間を約 10 min 程度と短くしたことである。この結晶取り出し時間に対応する冷却速度は、約 100 °C/min 程度である。

この as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶は、低速回転ダイヤモンドカッターを使用して、油性の潤滑剤を用いて切り出した。切り出した試料の大きさは、約 $2 \times 2 \times 1$ mm 程度とした。

切り出した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶の熱処理は、後述の温度履歴で水平型の管状炉を用いて行った。熱処理中の雰囲気は、主に、100 % 酸素フロー状態である。

試料の T_c 及び J_c は、主に、磁化測定より評価した。磁化測定は、Quantam Design 社製の超電導量子干渉素子 (Superconducting Quantum Interference Device : SQUID) MPMS5R を用いて行った。 T_c を調べるために、磁化の温度変化を測定した。また、 T_c については、直流4端子法によっても測定を行った。磁化の温度依存性測定では、零磁場中で冷却 (Zero Field Cool : ZFC) した後の磁化の温度依存性、及び、磁場中で冷却 (Field Cool : FC) した後の磁化の温度依存性を測定した。また、 J_c については磁化の外部磁場依存性 (M-H loop) を測定し、次式 (5-1) で与えられる拡張ビーンモデル[9]により J_c を見積り評価した。

$$J_c = \frac{20 \Delta M}{a \left\{ 1 - \frac{a}{3b} \right\}} \quad (5-1)$$

ここで J_c は臨界電流密度で単位は $[\text{A}/\text{cm}^2]$ 、 ΔM は単位体積当たりの磁化のヒステリシスで単位は $[\text{emu}/\text{cm}^3]$ 、 a 、 b ($b > a$) は外部磁場 (H) に垂直な試料面の2辺で単位は $[\text{cm}]$ 、残りの試料の1辺は外部磁場に平行である。磁化の磁場依存性測定では、結晶の c -軸方向 (c/H)、 a -軸方向 (a/H) に磁場を印可し測定を行った。

異なる熱処理を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 結晶試料の微細構造を調べるために、高分解能透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM、トプコン社製 EM-002B 加速電圧 200 kV) 観察を行った。TEM 観察のための試料は、空気中での試料分解を防ぐためにトルエン中でクラッシュ法によって作製し乾燥しない間に、試料をサンプルステージに設置した。

異なる熱処理を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 結晶試料の微小領域の金属イオン (カチオン) 組成分析を行うために、エネルギー分散型 X 線分析システム (Energy Dispersion X-ray : EDX、ノーラン・インスツルメント社製、VOYAGER) を備えた高分解能透過型電

子顕微鏡 (トプコン製 EM-002BF (フィールド・エミッションタイプ電子銃) 加速電圧 200 kV) を用いて、金属イオン組成分布を調べた。この装置の特徴は、電子銃がフィールド・エミッションタイプであるため、プローブ電子径を約 1 nm まで絞れることである。1 nm 程度までプローブ電子径を絞れることによって、ナノスケール微小領域の組成分布を調べることが可能であった。

5-3 結果

5-3-1 熱処理条件と臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果

第一に、図5-1に示されるような温度を低温で一定保持する酸素導入熱処理 (340°C 、200 h、100 % 酸素フロー (1 atm)) を 1 % 酸素分圧下で育成した as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行った。この酸素導入熱処理温度 (340°C 、100 % 酸素) は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の酸素導入熱処理温度に比べると低い温度である。改良型溶液引き上げ法によって育成された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の酸素導入熱処理温度は約 500°C (100 % 酸素) である。この酸素導入熱処理温度の違いは、正方晶 (tetragonal) - 斜方晶 (orthorhombic) 構造相転移

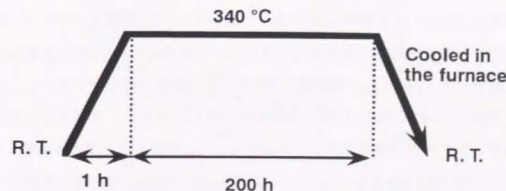


図5-1 低温において一定温度保持の酸素導入熱処理の温度パターン

温度の違いによるものである。YBa₂Cu₃O_{7-δ}の場合、正方晶-斜方晶構造相転移温度は、100%酸素中で約700℃と報告されている[10, 11]、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}の場合、正方晶-斜方晶構造相転移温度は、100%酸素中で約550℃と報告されている[12]。我々の光学顕微鏡による双晶生成その観察においても、今回用いたNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶の正方晶-斜方晶構造相転移温度は約560℃であることを確認している。酸素導入熱処理温度の低温化に伴い酸素拡散速度が低下するために、酸素量が平衡酸素量に達するまでにより時間を要する。よって、今回のNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶の場合、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶に比べて酸素導入熱処理温度が低いために保持時間をより長くした。図5-1に示されるような温度を一定保持する酸素導入熱処理(340℃、200 h、100%酸素フロー)を行ったNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶の磁化の温度依存性と77 Kにおける臨界電流密度(J_c)の磁場依存性をそれぞれ図5-2、5-3に示す。図5-2の磁化の温度依存性より超電導転移温度(T_c)は約96.5 Kであり、超電導転移幅(ΔT_c)も約1 K以下と非常に小さいことが分かる。磁化の温度依存性の図中におけるZFCは零磁場中で冷却した後(Zero Field Cool)の磁化の温度依存性、FCは磁場中で冷却した後(Field Cool)の磁化の温度依存性をそれぞれ表している。また、J_cの磁場依存性の図中において、a//Hは試料のa軸と印可外部磁場が平行な場合、c//Hは試料のc軸と印可外部磁場が平行な場合をそれぞれ表している。図5-3のJ_cの磁場依存性においては、YBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶同様の振る舞いを示しており、ピークは観察されず、J_c値も改良型溶液引き上げ法によって育成されたYBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶同様、低いことが分かる[13]。反対に、高J_cを有するYBa₂Cu₃O_{7-δ} 溶融凝固バルク体の77 K、0 TにおけるJ_c値はJ_c~10⁵ A/cm²程度である[14]。この結果、育成されたNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶は均一であり、磁束ピンニング・センターになりうる第二相、欠陥、不純物等が少ないことが考えられる。この結果はT_cが高く、ΔT_cが小さく、X線ロックン・カーブ測定及び磁場中での抵抗率測定からの結晶性及び均一性評価において、改良型溶液引き上げ法により育成されたYBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶と同程度に均一性及び結晶性が良いことと一致している。T_cが高く、ΔT_cも小さく、J_cの磁場依存性においてピーク効果を示さない、この結果の意味するところは非常に重要である。すなわち、金属イオンが化学量論比(ストイキオメトリ: Nd:Ba:Cu=1:2:3)に近い均一なNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶、言い換えると、純粋に近いNdBa₂Cu₃O_{7-δ} 単結晶ならば、T_cはYBa₂Cu₃O_{7-δ} (92 K) よりも高く、J_c

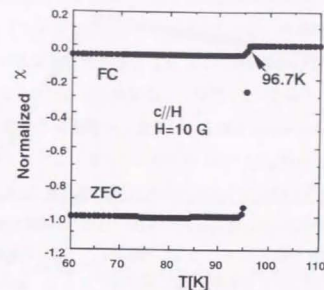


図5-2 一定保持酸素導入熱処理(340℃、200 h、100%酸素1 atm 雰囲気中)を行ったNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶の磁化の温度依存性

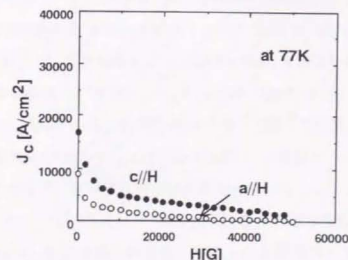


図5-3 一定保持酸素導入熱処理(340℃、200 h、100%酸素1 atm 雰囲気中)を行ったNd_{1-x}Ba_{2+x}Cu₃O_{7-δ} (x~0) 単結晶の77 Kにおける臨界電流密度(J_c)の磁場依存性

の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶と同じ振る舞いをし、ピーク効果を示さないことが分かった。反対に、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示す場合は試料中に何らかの不均一性があり、それが磁束ピンニング・センターとなっていることが予想される。したがって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 系超電導体における J_c の磁場依存性におけるピーク効果は、「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 固有の性質」ではなく、「プロセスに依存」するものであると考えられる。

一方、図5-4に示されるような600℃から350℃までの連続徐冷熱処理（100%酸素フロー）を as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行った。このような連続徐冷熱処理は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶の酸素導入時に、できるだけ短時間で酸素量7.6を ~ 7 にする熱処理方法として行われてきた。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の平衡酸素量の温度・酸素分圧依存性を図5-5[15]に示す。この図5-5より、温度が高くなるにつれて $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の平衡酸素量が少なくなることが分かる。よって、酸素導入のための熱処理温度が高いときは、酸素の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 固相内の拡散が速いために $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の平衡酸素量に達する時間は短い。しかし、高温における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の平衡酸素量は少ない。そこで連続徐冷熱処理方法は、高温領域において酸素を短時間で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の高温領域での平衡酸素量まで導入し、低温へ徐冷することにより、最終的な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の酸素量7.6を ~ 7 にする熱処理方法として良く用いられていた。よって、この連続徐冷熱処理は、低温一定保持熱処理よりも短時間で最終的な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相の酸素量7.6を ~ 7 にすることが可能である。図5-4に示されるような600℃から350℃までの連続徐冷熱処理（100%酸素フロー）を $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行った時の磁化の温度依存性と77 Kにおける臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性をそれぞれ図5-6、5-7に示す。図5-6の磁化の温度依存性より、 T_c は図5-2と同様、96 Kを示しており、 ΔT_c も小さいことが分かる。しかしながら、この場合の J_c の磁場依存性においては、図5-3とは異なり、図5-7から $c//H$ の場合においてのみ、 J_c がピークを有していることが分かる（ピーク効果）。この $c//H$ の場合のみ J_c のピーク効果が観察されていることより、磁束ピンニング・センターは異方性を有していることが分かる。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶の場合、特殊な場合を除く（例えば、イオン照射を行った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶[16-20]）、 J_c におけるピーク効果は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶中の酸素欠損、すなわち、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 結晶中の酸素分量が不均一なために起こる考えられている[21-23]。例えば、図5-8に示されるような $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相中に酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$) が存在するときである。酸

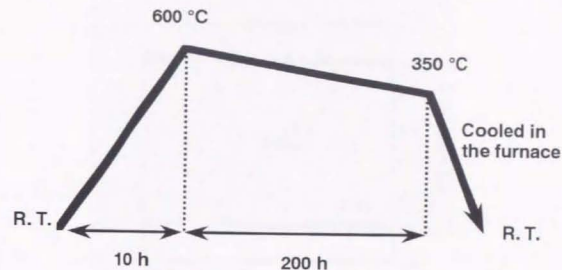


図5-4 600℃から350℃までの連続徐冷熱処理（100%酸素フロー）の温度パターン

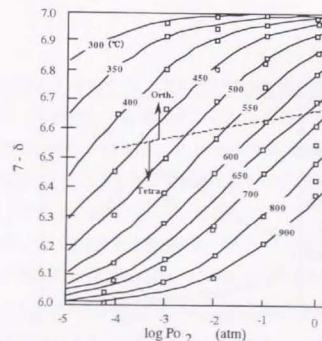


図5-5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 相における平衡酸素量 ($7-\delta$) の温度 (°C)・酸素分圧 (atm) 依存性。図中の点線を境にして、正方晶 (tetragonal) から斜方晶 (orthorhombic) へ構造相転移を起こす[15]。

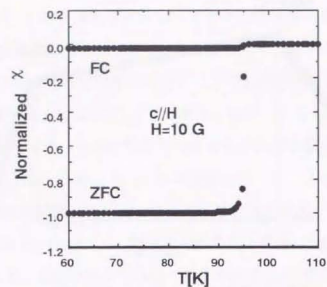


図 5-6 600 °C から 350 °C まで 200 h の連続徐冷熱処理 (100 % 酸素フロー) を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 結晶における磁化の温度依存性

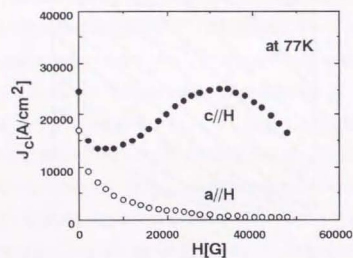


図 5-7 600 °C から 350 °C まで 200 h の連続徐冷熱処理 (100 % 酸素フロー) を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 結晶における 77 K の臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性

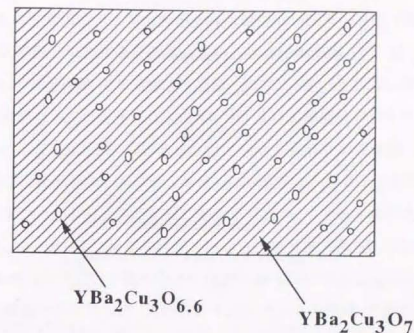


図 5-8 臨界電流密度の磁場依存性においてピーク効果が観察されるような酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$) を持った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超電導体の模式図

酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$) は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相に比べて低 T_c 相であるため、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相よりも低い温度及び弱い外部磁場で超電導状態から常電導状態へと変化する。よって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相中に酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$) が存在する場合、外部磁場を変化させると、酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$) の方が先に超電導状態から常電導状態へと変換し、それが磁束ピンニング・センターとして作用する。この磁束ピンニング・センターとなる部分が超電導状態から常電導状態へと変化する磁場においてピーク効果が観測されると予想される。したがって、酸素欠損を持った $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 試料は十分に酸素を導入し酸素欠損部分をなくすと、 J_c のピーク効果は消失する。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 結晶も $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 結晶同様、超電導特性は結晶中の酸素量に大きく依存しているため[12]、結晶中の酸素欠損が磁束ピンニング・センターになることが容易に予想される。低温での $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 相の平衡酸素量 7-δ が高く、600 °C から 350 °C までの連続徐冷熱処理では十分に $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 結晶中に酸素量を取り込まれていないため、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 結晶中に酸素欠損が

存在し、そのため J_c のピーク効果が観察されたと考えることも可能である。よって、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶において J_c のピーク効果の要因から酸素欠損の要因を除外するために、まず、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶中の酸素欠損の有無について確認した。すなわち、このピーク効果が観察された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶に、さらに低温での酸素導入熱処理を追加し、酸素欠損が存在しないと思われる $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶試料にし、ピーク効果が消えるかどうかを調べた。追加した低温での酸素導入熱処理後に T_g が上昇しピーク効果が消滅すると、このピーク効果は酸素欠損によるものであると結論することができる。反対に、酸素欠損が存在しないと思われる $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料において、ピーク効果が消滅しなければ、酸素欠損以外の要因が考えられる。具体的には、図5-4の連続徐冷熱処理後、酸素をさらに導入するために、先にピークが観察されず、 T_g が96Kを示した図5-1の酸素導入熱処理 (340 °C、200 h、100 %酸素フロー) を追加した。このときの磁化の温度依存性と77 Kにおける J_c の磁場依存性をそれぞれ図5-9、5-10に示す。図5-9の磁化の温度依存性は、図5-6と比較して T_g の上昇が観察されないことより、図5-4の連続徐冷熱処理中に $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶の酸素量は十分導入されたと考えられる。これは、連続徐冷熱処理における冷却速度が遅かったため、低温における平衡酸素量近くまで酸素が結晶内に導入されたと考えられる。また、図5-10の J_c の磁場依存性においてピークが消滅していないことより、ピーク効果の要因は酸素欠損以外であると考えられる。したがって、この場合の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶におけるピーク効果の要因は、従来の酸素欠損では説明ができない。この結果より、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶では、従来の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 結晶中の酸素欠損とは異なる磁束ピンニング・センターの存在が示唆される。しかし、このピーク効果の要因は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 単結晶の結晶育成中に生成されるものではないと考えられる。その理由は、as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 単結晶に340 °Cの低温一定保持熱処理のみを行ったとき、 T_g の上昇が96 Kを示すにもかかわらず、 J_c の磁場依存性においてピークが観察されなかったためである。したがって、この場合は600 °C～350 °C間において、ピーク効果の要因になりうる何らかの第二相が固相反応あるいは固相変態によって生成し、その生成した相が磁束ピンニング・センターとなると考えられる。言い換えば、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 単結晶が均一 (J_c のピーク効果を示さない) な状態から不均一 (ピーク効果を示す) な状態に変化したと考えられる。また、この磁束ピンニング・セン

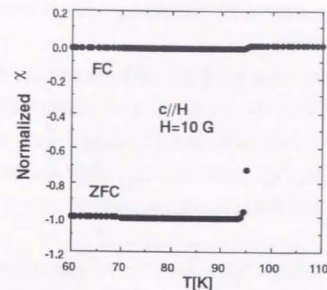


図5-9 連続冷却熱処理 (600-350 °C、200 h、100 %酸素中フロー) を行った後、低温一定温度保持 (340 °C、200 h、100 %酸素中フロー) を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶における磁化の温度依存性

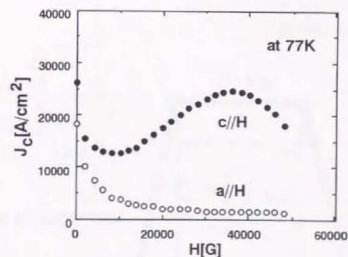


図5-10 連続冷却熱処理 (600-350 °C、200 h、100 %酸素中フロー) を行った後、低温一定温度保持 (340 °C、200 h、100 %酸素中フロー) を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶における77 Kの臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性

ターは異方性を有しており、 $c//H$ の場合に有効な磁束ピンニング・センターとして機能すると考えられる。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$ 超電導体における熱処理の意義は、粉体焼結あるいは、酸素を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料に導入し超電導体化するというものであった。よって、超電導特性は酸素導入プロセスに依存せず、最終的な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 試料の酸素量 7.8 にのみ依存するものであった。しかし、上記の結果から、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶においては、酸素導入以外の要因で、結晶育成後の熱処理プロセスが非常に重要であり、 J_c 特性はこの熱処理プロセスに大きく依存することが判明した。

この固相反応あるいは固相変態に可逆性があるかどうかを調べるために、このピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($x \sim 0$) 結晶を図 5-11 に示すような 900°C (100 % 酸素フロー) にまで上げた後、100 時間保持し、空气中に急冷 (クエンチ) し、さらに、図 5-1 の酸素導入熱処理を追加した。このときの磁化の温度依存性と 77 K における臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性をそれぞれ図 5-12、5-13 に示す。図 5-12 より磁化の温度依存性には変化は見られないが、図 5-13 の J_c の磁場依存性において、ピークがほぼ消滅していることが分かる。図 5-13 において、 J_c のピークはほぼ消滅しているが、0 磁場近傍における J_c 値は、

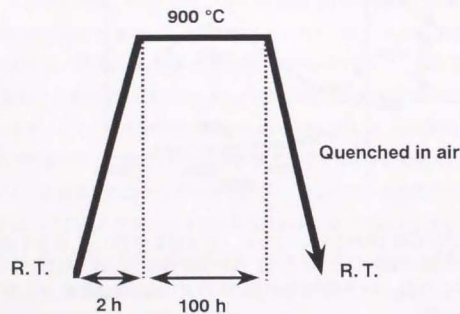


図 5-11 900°C 高温保持熱処理の温度パターン

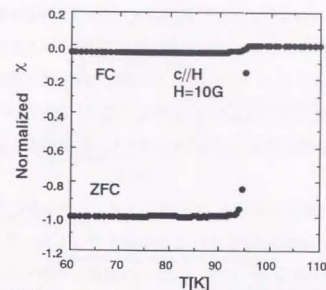


図 5-12 連続冷却熱処理 ($600\text{--}350^\circ\text{C}$, 200 h, 100 % 酸素中フロー) を行った後、低温一定温度保持 (340°C , 200 h, 100 % 酸素中フロー) を行った後、高温熱処理 (900°C , 100 h, 100 % 酸素中フロー) 後、空气中へクエンチした後、低温一定温度保持 (340°C , 200 h, 100 % 酸素中フロー) を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($x \sim 0$) 結晶における磁化の温度依存性

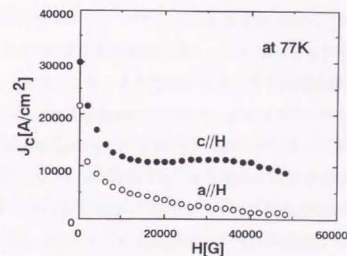


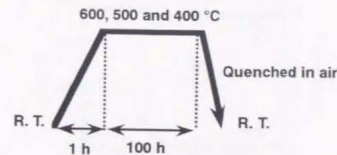
図 5-13 連続冷却熱処理 ($600\text{--}350^\circ\text{C}$, 200 h, 100 % 酸素中フロー) を行った後、低温一定温度保持 (340°C , 200 h, 100 % 酸素中フロー) を行った後、高温熱処理 (900°C , 100 h, 100 % 酸素中フロー) 後、空气中へクエンチした後、低温一定温度保持 (340°C , 200 h, 100 % 酸素中フロー) を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($x \sim 0$) 結晶における 77 K の臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性

ピーク効果が明らかに観察された900 °C高温熱処理前の J_c 値(図5-10)とほぼ同程度であることから、急冷時におけるクラックの発生により、計算上の J_c 値が低下しピークが消滅したのではないと言える。したがって、この場合の第二相が生成される固相反応あるいは固相変態は可逆性があると思われる。しかし、完全にピークが消滅するには至っておらず、完全にピークを消滅させるには、さらに900 °C高温熱処理を長時間行う必要があると考えられる。

次に、600 °C～350 °C間のどの温度において、 J_c のピーク効果の要因となる第二相の生成する固相反応あるいは固相変態が起こるのかを検討した。第一に、示差熱分析法(Differential Thermal Analysis: DTA)により固相反応温度を調べたが、反応を検出することができなかった。これは固相反応に伴うエネルギーが小さいのか、または、固相反応によって生成される相が微量であるなどの可能性が考えられる。よって、固相反応あるいは固相変態温度を調べるために、図5-14に示されるような二段熱処理を行い、 J_c のピーク効果の有無を調べた。一段目の熱処理600、500、400 °C(100 h、100 %酸素フロー)は固相反応あるいは固相変態温度を調べるためのものである。温度-時間平面上における図5-4の連続徐冷熱処理パターン(600-350 °C、200 h)と面積的に等価な600+500+400 °Cの多段ステップ熱処理パターンを仮定すると、600、500、400 °Cの保持時間はそれぞれ～70 h程度と見積もることができる。よって、一段目の保持時間を100 hとすれば、固相反応は起こり、 J_c のピーク効果を検出することが可能であると考えられる。二段目の熱処理は、 J_c のピークが観察されず T_g が96 Kを示した図5-1の酸素導入熱処理(340 °C、200 h、100 %酸素フロー)である。一段目を600、500、400 °C(100 h、100 %酸素フロー)にした場合の磁化の温度依存性をそれぞれ図5-15 (a)、5-15 (b)、5-15 (c)に、77 Kにおける臨界電流密度(J_c)の磁場依存性をそれぞれ図5-16 (a)、5-16 (b)、5-16 (c)に示す。この図5-15 (a) (b) (c)の磁化の温度依存性結果より、すべての場合において、 T_g が96 Kを示し、 ΔT_g も1 K程度でほぼ同じであることが分かる。よって、すべての場合において、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶中に酸素が十分に導入されていると考えられる。反対に、 J_c の磁場依存性においては、一段目の熱処理温度が500 °Cのときのみ、ピーク効果が存在していることが分かる。

以上の結果をまとめると以下のようになる。

First heat treatment step



Second heat treatment step

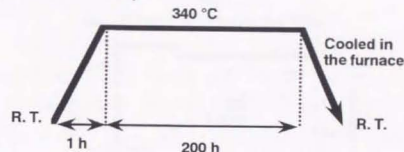


図5-14 二段熱処理の温度パターン

(1) as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に低温における一定温度酸素導入(340 °C、200 h、100 %酸素フロー)のみの熱処理を行った場合、 T_g が96 Kと高く ΔT_g も1 K程度と小さく、77 Kにおける J_c の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶同様ピーク効果を示さないことが判明した。よって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 系超電導体における J_c の磁場依存性におけるピーク効果は、「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 固有の性質」ではなく、「プロセスに依存」であることが判明した。また、as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に前記(340 °C、200 h、100 %酸素フロー)の熱処理のみを行った場合、結晶内は金属イオン組成比、及び、酸素量は均一であると考えられる。この結晶の均一性は、第四章の結晶性の評価結果と一致するものである。

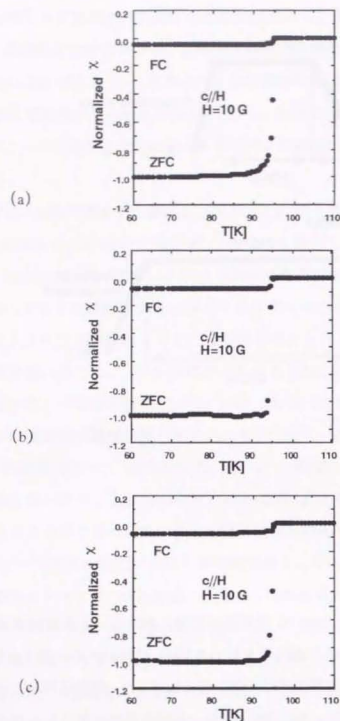


図 5-15 2 段階熱処理を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 結晶の磁化の温度依存性。

2 段目の熱処理は低温一定温度酸素導入熱処理
(340 °C、200 h、100 %酸素フロー)

- (a) 1 段目の熱処理 (600 °C、100 h、100 %酸素フロー) 後、空气中ヘクエンチ
- (b) 1 段目の熱処理 (500 °C、100 h、100 %酸素フロー) 後、空气中ヘクエンチ
- (c) 1 段目の熱処理 (400 °C、100 h、100 %酸素フロー) 後、空气中ヘクエンチ

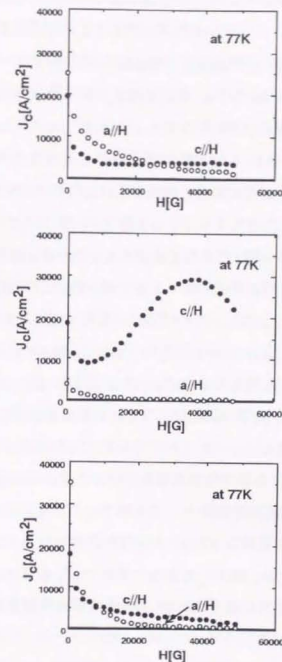


図 5-16 2 段階熱処理を行った $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 結晶における 77 K の臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性。

2 段目の熱処理は低温一定温度酸素導入熱処理
(340 °C、200 h、100 %酸素フロー)

- (a) 1 段目の熱処理 (600 °C、100 h、100 %酸素フロー) 後、空气中ヘクエンチ
- (b) 1 段目の熱処理 (500 °C、100 h、100 %酸素フロー) 後、空气中ヘクエンチ
- (c) 1 段目の熱処理 (400 °C、100 h、100 %酸素フロー) 後、空气中ヘクエンチ

(2) 500 °Cの酸素熱処理を as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行うと、 T_c が 96 K と高く ΔT_c も 1 K 程度と小さいにもかかわらず、77 K の J_c の磁場依存性において $c//H$ の場合のみピーク効果が観察された。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶における J_c のピーク効果は酸素欠損がピーク効果の要因であるが、今回の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶においては、酸素欠損によるピーク効果ではないことが確認された。よって、500 °Cにおいて、固相反応あるいは固相変態が起こり、 J_c のピーク効果の要因となると考えられる。言い換えると、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶が均一 (J_c のピーク効果を示さない) な状態から不均一 (ピーク効果を示す) な状態に変化したと考えられる。したがって、第二相の生成は相分離反応 (固相粒子析出あるいは固溶体の分解) であると思われる。この相分離反応によって第二相が生成し、これが J_c のピーク効果の要因となる。さらに、900 °Cの高温熱処理を行うと J_c のピーク効果はほぼ消滅したことより、この固相反応には可逆性があることが判明した。

(3) 400 °C以下の酸素熱処理を as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行うと、 T_c が 96 K と高く超電導転移も 1 K 程度と小さく、77 K における J_c の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶同様ピーク効果を示さないことが判明した。したがって、 J_c のピーク効果の要因となる上記の固相反応は、400 °C以下では起こらないことが判明した。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超電導体における熱処理の意義は、粉体焼結あるいは、酸素を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料に導入し、いかに超電導体化するかというものであった。よって、超電導特性は酸素導入プロセスに依存せず、最終的な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 試料の酸素量 $7-x$ のみに依存するものであった。しかしながら、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 単結晶においては、酸素導入以外の要因で、結晶育成後の熱処理プロセスが非常に重要であり、 J_c 特性はこの熱処理プロセスに大きく依存することが判明した。

5-3-2 磁束ピンニング・センターの種類

臨界電流密度 (J_c) におけるピーク効果をもたらす機構として、これまでに提案されている主なものは、

(1) 磁束ピンニング・センターの間隔が量子化された磁束線 (vortex lattice, flux lattice)

の間隔と一致する磁場下で J_c が極大値をとるマッチング機構[24]。このマッチング機構によれば J_c のピーク磁場は温度によって変化しない。

(2) 超電導体内において母相に比べて低い T_c 相超電導体が存在する場合、この低 T_c 相は周りの母相に比べて弱い外部磁場で常電導相化し、臨界磁場を越えると磁束ピンニング・センターとなる磁束ピンニング機構[25]。この場合、低 T_c 相超電導体では温度低下に伴い、超電導相から常電導相へ変化する外部磁場は高磁場側へシフトする。よって、 J_c のピーク磁場は温度依存性を有し、温度低下に伴いピーク磁場は高磁場側へシフトする傾向を示す。この磁束ピンニング・センターは外部磁場の導入により形成されるため磁場誘起型ピンニング・センターと呼ばれる。このタイプの磁束ピンニング・センターとして、先に記述した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶中の酸素欠損がある。例えば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相中に酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$) が存在するとき、酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$) は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相に比べて低 T_c 相であるため、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 相よりも低い温度及び弱い外部磁場で超電導状態から常電導状態へと変化する。よって、外部磁場を増加させると、酸素欠損部分 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$) の方が先に超電導状態から常電導状態へと変化する。その磁場を越えると磁束ピンニング・センターとして作用する。この磁束ピンニング・センターとなる部分が超電導状態から常電導状態へと変化する磁場においてピーク効果が観測されると予想される。したがって、磁束ピンニング・センターの種類について知見は、 J_c の温度依存性を調べることから得られる。

磁束ピンニング・センターのタイプを調べるために、異なる温度での磁化の磁場依存性の測定を行った。ここでは、ピーク効果の要因となる第二相を生成する固相反応温度 500 °Cにおいて、熱処理保持時間を変化させた $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 結晶について調べた。保持時間はそれぞれ 10 h、50 h、100 h、1000 h、1400 h、熱処理雰囲気は 100 %酸素フローである。すべての場合において、酸素導入のための熱処理 (340 °C、200 h、100 %酸素フロー) を追加した。この結果、(a) 100 h 以内、(b) 400 h、(c) 1000 h 以上の保持時間の3種類に分類される結果となった。それぞれの結果を図 5-17 (a) (b) (c) に示す。100 h 以内の保持時間の場合、図 5-17 (a) に示されるように、 J_c のピーク磁場は温度によらず一定であることが分かる。ピーク磁場に温度依存性がみられないことより、このピーク効果はマッチング機構によると考えられる。一方、1000 h 以上の保持時間、図 5-17 (c) に示されるように、ピーク磁場は温度が低下するにつれてピーク磁場が高磁場側へシフトしているこ

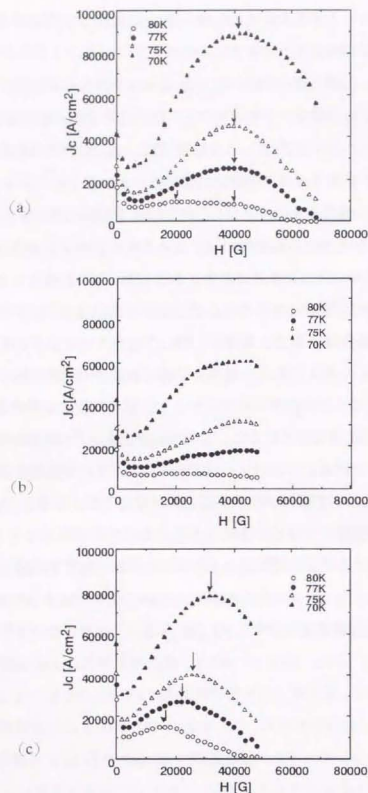


図 5-17 保持時間 (500 °C、100 %酸素フロー) を変化させたときの
臨界電流密度の温度依存性
(a) 10、50、100 h (b) 400 h (c) 1000、1400 h

とが分かる。すなわち、ピーク磁場に温度依存性が存在する。この場合の磁束ピンニング・センターは、いわゆる磁場印可型の磁束ピンニング・センターである。図 5-17 (b) の 400 h の場合、どちらのタイプの磁束ピンニング・センターであると判断することが困難である。

5-3-3 直接通電法による抵抗率と臨界電流密度の磁場依存性 におけるピーク効果

さらに磁束ピンニング・センターについての知見を得るために、臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料とピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料について、直接通電法による抵抗率の温度依存性を測定し比較した。なお、通電方向は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶の ab 面方向である。

J_c の磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料の抵抗率の温度依存性を図 5-18 に示す。図 5-18 の抵抗率の温度依存性は、超電導転移温度 (T_c) は 96 K を示し、超電導転移幅 (ΔT_c) も小さいことが分かる。この抵抗率の温度依存性の結果は、磁化の温度依存性に良く対応している。

一方、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料の抵抗率の温度依存性を図 5-19 に示す。同じ試料の磁化の温度依存性の測定では、 T_c は 96 K を示し ΔT_c も小さいにもかかわらず、驚くべきことに、図 5-19 の抵抗率の温度依存性は半導体的な振る舞いを示していることが分かる。磁化の温度依存性の結果から考えられることは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料内の大部分は 96 K 相であると考えられる。しかし、抵抗率の温度依存性の結果から考えられることは、超電導電流が流れる電流パスが完全に分断されるように非超電導相が存在することを意味している。よって、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料内には、ab 面に垂直な方向に板状非超電導相が存在していると考えられる。この試料の厚みは 100 μm 程度であるので、非超電導相は、少なくとも、c-軸方向に 100 μm 程度の長さを有する板状非超電導相であると思われる。

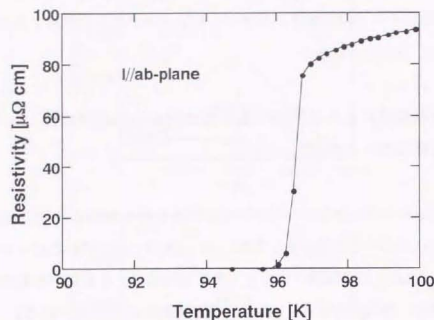


図 5-18 臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の抵抗率の温度依存性

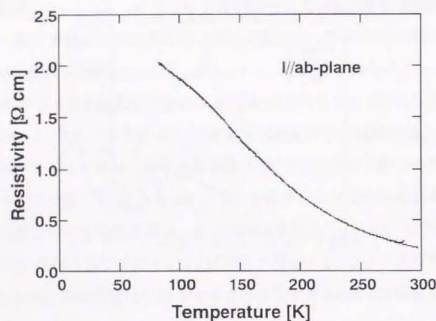


図 5-19 臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の抵抗率の温度依存性

5-3-4 微細組織と臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果

臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性におけるピーク効果と $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の微細組織との関係調べるために、高分解能透過型電子顕微鏡観察 (Transmission Electron Microscope: TEM) を行った。図 5-20 (a) は $600^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ 、200 h の連続冷却熱処理 (100 %酸素フロー) を行い、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料の TEM 像である。この TEM 像の観察は $[001]$ 方向からである。すなわち、結晶の ab 面の観察である。この図 5-20 (a) の TEM 像から変調構造 (modulated structure) が観察されることが分かる。

一方、 340°C 、200 h (100 %酸素フロー) の一定保持熱処理を行い、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料においては、このような変調構造は観察されず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体において通常観察される双晶界面 (twin boundary) のみが観察されている。図 5-20 (b) (c) は図 5-20 (a) の変調構造部分を拡大した TEM 像である。変調構造の間隔は数 10 nm スケール程度であることが分かる。拡大された TEM 像より、明部領域と暗部領域の界面では多少のひずみがあるが界面には転位はなく整合状態 (coherent) であることが分かる。図 5-21 に 500°C 、100 h (100 %酸素フロー) 保持後、空气中へ急冷し、 340°C 、200 h (100 %酸素フロー) の二段熱処理を行い、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料の変調構造部分を示す。図 5-22 (a) にこの変調構造が観察された領域の電子線回折図形を示す。この電子線回折図形の 100 スポットと 010 スポットから読み取った a 軸長/b 軸長の比より、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料は斜方晶 ($a/b \neq 1$) であることを確認した。また、電子線回折図形の高次の回折スポットにおいては、図 5-22 (b) に示されるように $[110]$ 方向に伸びていることが分かる。この回折スポットの伸びは、 $[110]$ 方向による変調構造が要因であると考えられる。

また、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料の場合、TEM 観察によって、図 5-23 に示されるような双晶界面も観察されている。図 5-24 に双晶界面を含まない領域 (a) と含む領域 (b) の電子線回折図形を示す。双晶界面を含む領域 (b) の電子線回折図形には双晶界面によるスポットの分離が見られる。これは明らかに、



図5-20(a) 臨界電流密度(J_c)の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7.80}$ 結晶試料のTEM像。このTEM像の観察は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_{7.80}$ 結晶試料の[001]方向からである。このTEM像から変調構造(modulated structure)が観察されることが分かる。

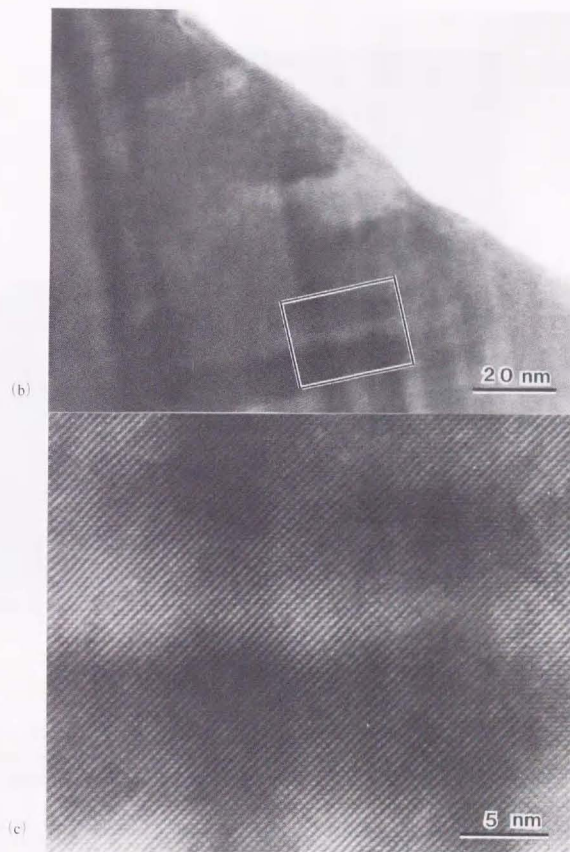


図5-20 (b) (c) 図5-20(a)の変調構造部分の拡大TEM像。

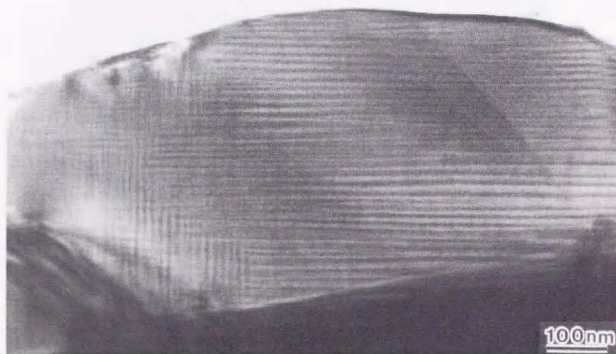
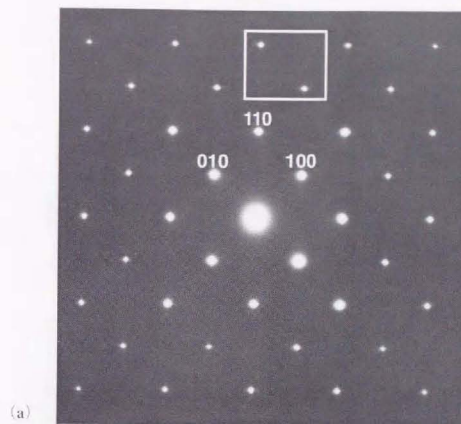


図 5-21 臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶試料の TEM 像。この TEM 像の観察は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶試料の [001] 方向からである。この TEM 像から変調構造 (modulated structure) が観察されることが分かる。



(b)



図 5-22 (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 結晶試料の TEM 観察にて、変調構造が見られた領域の電子線回折図形。

(b) 図 5-22 (a) の電子線回折図形におけるスポットの拡大図。
[110] 方向へスポットが伸びていることが分かる。

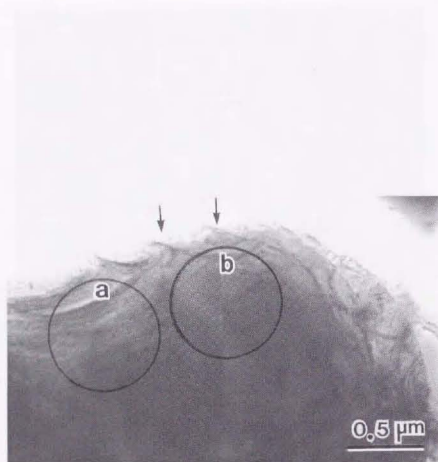


図 5-23 臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1.18}\text{Ba}_{2.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶試料の TEM 像。この TEM 像は $\text{Nd}_{1.18}\text{Ba}_{2.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶試料の [001] 方向からである。この TEM 観察からは変調構造は見られず、双晶界面のみが見られる。

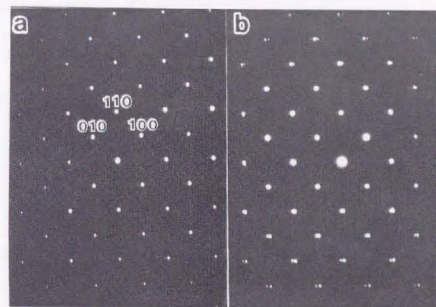


図 5-24 (a) $\text{Nd}_{1.18}\text{Ba}_{2.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶試料の TEM 像にて、双晶界面を含まない領域の電子線回折図形。
(b) $\text{Nd}_{1.18}\text{Ba}_{2.8}\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶試料の TEM 像にて、双晶界面を含んだ領域の電子線回折図形。双晶界面によるスポットの分離が見られる。

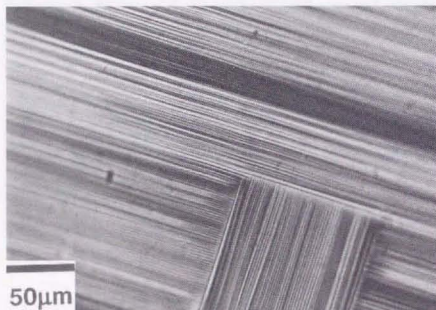


図 5-25 TEM 観察にて変調構造が見られた $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料の偏光顕微鏡写真 (ab 面)。双晶が観察される。

変調構造部分における電子線回折図形と異なっている。さらに、偏光光学顕微鏡観察においても、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 0$) 結晶同様 (正方晶-斜方晶構造相転移が起こる程度に酸素が導入されている場合)、図 5-25 に示されるような双晶が観察されている。したがって、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示すような熱処理を行った $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料には、間隔サイズが数 10 nm 程度の変調構造と間隔サイズが数 100 nm 程度の双晶構造が共存していることが分かった。

5.3.5 微小領域の金属イオン組成分布と臨界電流密度の磁場依存性におけるピーク効果

試料の微小領域における金属イオン (カチオン) 組成分布を調べるために、エネルギー分散型 X 線分析システム (Energy Dispersion X-ray : EDX) を備えた高分解能透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を用いて、微小領域の組成分析を行った。この時、TEM-EDX 分析に使用したスポットビーム径は約 1 nm、それぞれのスポット間隔は約 7 nm でライン分析を行った。分析面は結晶の ab 面で、ラインスキャンの方向は [110] 方向である。

340 °C、200 h (100 %酸素フロー) の一定保持熱処理を行い、 J_c の磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料の組成分析を行った分析位置を図 5-26 (a) に示す。この $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料内における Ba/Nd 組成比の位置依存性を図 5-27 (a) に示す。図 5-27 (a) より、Ba/Nd 組成比は場所によらず、ほぼ一定であり、偏析がないことが分かる。したがって、 J_c のピーク効果が観測されなかった $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料は、予想されたとおり偏析がなく Ba/Nd 組成比はほぼ均一であると考えられる。

一方、500 °C、400 h (100 %酸素フロー) 保持後、空气中へ急冷し、340 °C、200 h (100 %酸素フロー) の二段熱処理を行い、 J_c の磁場依存性においてピーク効果が観測された $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料についての分析位置を図 5-26 (b) に示す。この $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_3\text{O}_{7.6}$ 結晶試料内の Ba/Nd 組成比の位置依存性を図 5-27 (b) に示す。図 5-27 (b) より、図 5-27 (a) には観察されなかった数 10 nm 間隔の wavy な組成変動が存在していることが分かる。

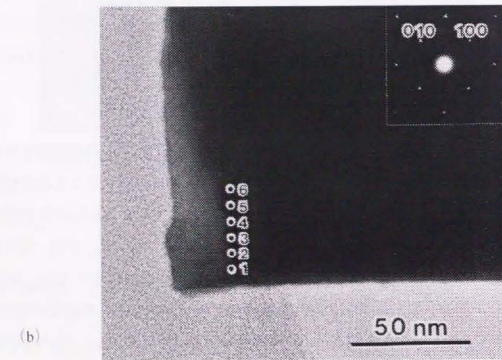
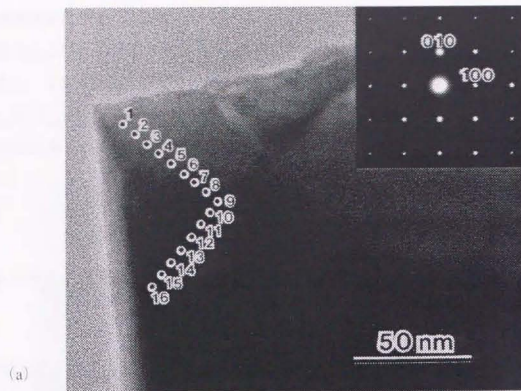


図 5-26 TEM-EDX 分析に用いた $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ 結晶試料の TEM 像と電子線回折図形。TEM 像は $[001]$ 方向から観察したもの。EDX 分析のライン・スキャン方向は $[110]$ 方向である。

- (a) J_c のピーク効果が観測されなかった $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ 結晶試料
 (b) J_c のピーク効果が観測された $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ 結晶試料

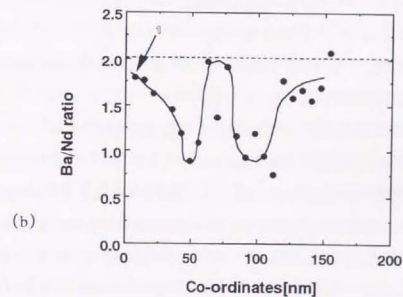
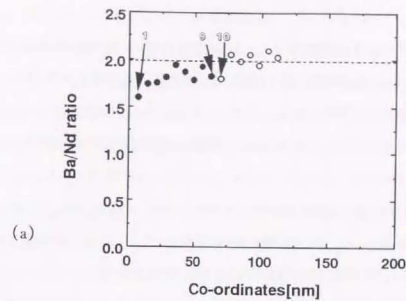


図 5-27 TEM-EDX 分析による $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ 結晶中における Ba/Nd 組成比の分布

- (a) 臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ 結晶
 (b) 臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1.4}\text{Ba}_{2.9}\text{Cu}_3\text{O}_{7.28}$ 結晶

5-4 考察

図5-20及び図5-21のTEM観察結果より、臨界電流密度(J_c)の磁場依存性においてピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶中には、変調構造が観察されている。

一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶においても、ツイード・イメージ変調構造が報告されている。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶におけるツイード・イメージ変調構造の報告例は大別すると次の二種類に分類される。

(1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶中に遷移金属元素等をドーピングした場合[26-31]。すなわち、 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Ga}$) を形成する場合。このドーピング量 x によって、以下のように双晶からツイードに変化することが報告されている。

- | | |
|----------------------|------------------|
| (i) $x < x_c$ | 双晶 (twin) |
| (ii) $x_c < x < x_1$ | ツイード (tweed) |
| (iii) $x > x_1$ | 正方晶 (tetragonal) |

しかし、今回はドーピングを行っていないので、このドーピングによるツイード・イメージ変調構造の可能性は除外される。

(2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶中の酸素が不十分な場合[32, 33]。報告によりツイード・イメージが観察されている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶中の酸素量 $7-\delta$ は異なるが、共通して言えることは、酸素量 $7-\delta$ が十分でない $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 0.3$ [33]あるいは $0.6-0.8$ [32]) 結晶において観察されている。この $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 0.3$ あるいは $0.6-0.8$) 結晶の酸素量は十分ではないため、超電導転移温度 (T_c) は低い ($T_c \sim 40\text{K}$ ($\delta \sim 0.3$)[33])。この場合に観察されるツイード・イメージ変調構造は、酸素が導入されるにつれて(酸素欠損が減少するにつれて)ツイードから双晶に変化することが知られている。よって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶において、酸素欠損が原因でツイード・イメージ変調構造が観察される場合、ツイードと双晶は同時に観察されない。しかし、 J_c のピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料の場合、TEM観察によって、図5-23に示されるような双晶界面も観察されている。さらに、偏光光学顕微鏡観察においても、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta \sim 0$) 結晶同様(正方晶・斜方晶構造相転移が起こる程度に酸素が導入されている場合)、図5-25に示されるような双晶は観察されている。したがって、 J_c のピーク効果を示す $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶には、間隔サイズが数10 nm程度の

変調構造と間隔サイズが数100 nm程度の双晶構造が共存している。よって、 J_c のピーク効果を示す $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶における変調構造は、従来の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系における酸素欠損では説明することができない。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体以外では、固溶体材料において、変調構造は相分離反応の一種であるスピノーダル分解によって生じた組成変動による特有な組織として観察されている[34]。このような変調構造を有する組織は、金属合金系のみならず $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 系[35, 36]、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系[37]、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Co}_3\text{O}_4$ 系[38]、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系[39, 40]などの酸化物固溶体系においても観察されている。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系も固溶体[1-5]を生成することはすでに知られている。よって、一つの可能性として、 J_c のピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶試料の場合、変調構造は酸素欠損によるものではなく、相分離過程の一種であるスピノーダル分解によって生じた組成変動によるものであると解釈することができる。しかし、このTEM像において観察された変調構造の明暗コントラストの違いが、そのままNd量の差を表しているとは考えにくい。その理由は、NdとBaは原子番号が近いことから(Baは原子番号56、Ndは原子番号60)、Nd原子とBa原子自体の原子散乱因子はそれほど変わらないと考えられるためである。そこで、この変調構造に対して、以下のような解釈を行った。相分離過程がスピノーダル分解によって起こる場合、組成的に均一な状態(J_c のピーク効果を示さない)から組成変動による不均一な状態(J_c のピーク効果を示す)に変化すると考えられる。この組成変動が存在することは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の x 量の変動が結晶内に存在すると考えられる。 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の x 量が異なれば、平衡酸素量も異なり、結晶軸長が異なることが良く知られている[41]。よって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶内に x 量に変動が存在すれば、この x 量が異なることより結晶面が微小に傾き回折コントラストが生じ、変調構造が観察されると解釈した。一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶の場合は、酸素欠損部分の結晶軸長が周囲の結晶軸長と異なるため、変調構造が観測されたと考えられる。したがって、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶において、相分離過程がスピノーダル分解によって引き起こることによる組成変動が結晶内に存在することにより、回折コントラストが生じ、変調構造が観測されたと考えることができる。

さらに、固相変態(相分離反応)を支持する結果として、TEM-EDXによる微小領域の組成分析結果がある。340 °C、200 h (100 %酸素フロー)の一定保持熱処理を行い、 J_c の

磁場依存性においてピーク効果を示さなかった $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料内におけるBa/Nd組成比は、図5-27 (a) のように場所によらず、ほぼ一定である。

一方、500 °C、400 h (100 %酸素フロー) 保持後、空気中へ急冷し、340 °C、200 h (100 %酸素フロー) の二段熱処理を行い、 J_c の磁場依存性においてピーク効果が観測された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶試料内のBa/Nd組成比は、図5-27 (b) より、図5-27 (a) には観測されなかった数10 nmの間隔のwavyな組成変動が存在していることが分かる。この組成変動は、固相変態(相分離反応)を支持している結果であると考えられる。このTEM-EDXによる組成分析結果より、ストイキオメトリ組成(Ba/Nd=2.0)からの最大組成ずれはBa/Nd組成比にしてBa/Nd=1.0程度である。このBa/Nd組成比(Ba/Nd=1.0)は $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ に換算すると置換量 $x=0.5$ すなわち $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ に相当する。 $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ まで置換量 $x=0.5$ が増加すると、もはや超電導相でないことが焼結体の結果から報告されている[1-5]。よって、TEM-EDXによる微小領域の組成分析結果が定量的に正しければ、大部分が $T_c=96$ Kを示す超電導 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶中に非超電導相が存在することを意味する。この非超電導相の存在は、抵抗率の温度依存性における半導体的な振る舞いの結果と一致している。結晶全体のバルク平均での金属イオン比はNd:Ba:Cu=1.02:1.97:3.00であるので、 $\text{Nd}_{1.02}\text{Ba}_{1.97}\text{Cu}_3\text{O}_{7.25} \rightarrow a(\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}) + b(\text{Nd}_{1.3}\text{Ba}_{1.3}\text{Cu}_3\text{O}_{7.25})$ のような相分離が起こること仮定すると、 $b/a=0.05$ と見積もることができる。これより非超電導相の超電導相に対する比率は、非常に小さいことが推測される。このことは、磁化の温度依存性の結果と矛盾しないと考えられる。以上の結果より、 J_c のピーク効果を示さない $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶中は組成的には均一であるが、 J_c のピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 結晶中には組成変動が存在し、この組成変動は相分離反応(固相粒子析出あるいは固溶体の分解)によると考えられる。さらに、この相分離反応は変調構造観察結果と合わせて、スピノーダル分解の可能性が考えられる。

以上のことから熱処理条件と $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 結晶における J_c のピーク効果の関係を考察する。

(1) as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に低温における一定温度保持酸素導入(340 °C、200 h、100 %フロー)のみの熱処理を行った場合、 T_c が96 Kと高く、 ΔT_c も1 K程

度と小さく、77 Kにおける J_c の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 単結晶同様ピーク効果を示さないことと、TEM-EDX分析から金属イオン組成に分布がないことが確認されたことから、as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に前記の熱処理のみを行った場合、結晶内の金属イオン組成比及び酸素量は均一であると考えられる。

(2) 500 °Cの酸素熱処理をas-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行うと、 T_c が96 Kと高く、 ΔT_c も1 K程度と小さいにもかかわらず、77 Kの J_c の磁場依存性においてピーク効果が観測された。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 単結晶における J_c のピーク効果は酸素欠損がピーク効果の要因であるが、今回の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶においては、酸素欠損によるピーク効果ではないことが確認された。よって、500 °Cにおいて固相反応あるいは固相変態が起こり、 J_c のピーク効果の要因となると考えられる。言い換えると、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 単結晶が均一(J_c のピーク効果を示さない)な状態から不均一(ピーク効果を示す)な状態に変化したと考えられる。この固相反応による不均一性が J_c のピーク効果の要因となる。さらに、900 °Cの高温熱処理を行うと J_c のピーク効果はほぼ消滅したことより、この固相反応には可逆性があることが判明した。 J_c のピーク効果が観測された試料において、TEM像による変調構造の観察及びTEM-EDX分析によるwavyな金属イオン組成変動の観察結果から、この固相反応は相分離反応であると考えられる。さらに、この相分離反応はスピノーダル分解である可能性がある。スピノーダル分解は合金系のみならず酸化物固溶体系においても確認されており、また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ 系も固溶体系であることからスピノーダル分解が起こりうる可能性があると考えられる。

(3) 600 °Cの酸素熱処理を $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行うと、 T_c が96 Kと高く、 ΔT_c も1 K程度と小さく、77 Kにおける J_c の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 単結晶同様ピーク効果を示さない。600 °Cにおいては温度が高すぎるために、 J_c のピーク効果の要因となる固相変態による金属イオン組成変動が起こらない。600 °C以上においては均一固溶体が安定に存在する温度である。このため、一度、ピーク効果が観測された試料においても900 °Cの高温熱処理することにより、均一化(homogenization)が起こり J_c のピークが消滅したと考えられる。

(4) 400 °Cの酸素熱処理を $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.25}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行うと、 T_c が96 Kと高く、 ΔT_c も1 K程度と小さく、77 Kにおける J_c の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.0}$ 単結晶同様

ピーク効果を示さない。これは(3)とは反対に、400℃以下の温度が低すぎるために、 J_c のピーク効果の要因となる固相変態による金属イオン組成変動が起こらず、酸素のみ拡散することができ、結晶中に酸素のみが導入される。

以上の考察をまとめて、図5-28に示される模式的な状態図を提案する。これより、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ 単結晶の x 量が異なれば、固相変態が起こる反応温度も上記の場合と異なると考えられる。

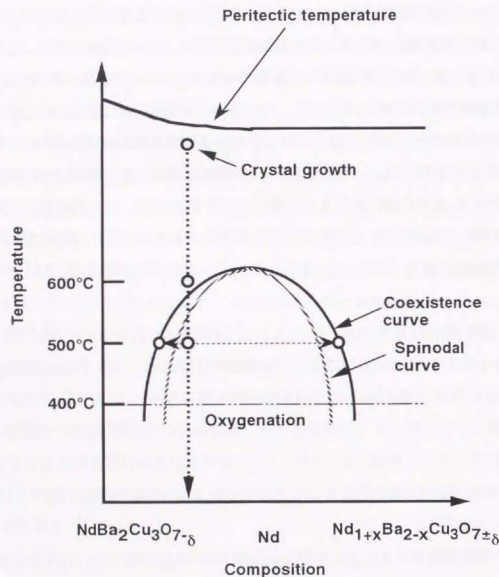


図5-28 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$ 固溶体系における模式的な状態図

ここでスピノーダル分解 (spinodal decomposition)[42-44]の概念について簡単に記述する。スピノーダル分解とは、相分離過程の一種である。2元系固溶体について考えたとき、2元系固溶体を2元正則溶液と仮定した場合、1モルあたりの自由エネルギーは次式(5-2)で与えられる。

$$G = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \\ = G^0 + \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5-2)$$

ここで、 x_A 、 x_B はそれぞれA、B成分のモル分率、 μ_A^0 、 μ_B^0 は純成分の化学ポテンシャル、 Ω は相互作用パラメーター、 R はガス定数、 T は絶対温度である。(5-2)式の第1項 G^0 は純成分を機械的に加えたときの自由エネルギーで両成分の組成に比例する。第2項 ΔH_m はA、B、2成分を混合したことによる化学的エネルギーの変化を表し、混合のエンタルピーと呼ばれる。第3項 $-T\Delta S_m$ は混合のエントロピー項であり常に負である。相互作用パラメーター $\Omega > 0$ のとき、ある温度(T_f)における2元系固溶体の自由エネルギー・組成($G-x$)曲線が図5-29(a)で与えられ、相分離が起こる可能性がある。図5-29(a)の $x_\alpha^s \sim x_\beta^s$ 組成範囲の自由エネルギー・組成曲線領域において相分離が生じる。さらに、この領域は次の2領域に分割され、それぞれの領域において相分離過程の進行様式が異なる。

$$\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} > 0 \quad \text{準安定相 (metastable)} \quad (5-3)$$

$$\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} < 0 \quad \text{不安定相 (unstable)} \quad (5-4)$$

この準安定相と不安定相の境界はスピノード (spinode) と呼ばれ次式で定義される。

$$\frac{\partial^2 G(x)}{\partial x^2} = 0 \quad (5-5)$$

各温度において上式を満たす点をつないだ軌跡は化学スピノーダル(chemical spinodal)曲線として図5-29(b)に示される。

(1) 準安定相 ($x_\alpha^s \sim x_\alpha^s$ 及び $x_\beta^s \sim x_\beta^s$ の組成領域)

図5-30(a)に示されるように、この組成領域内(例えば初期組成 x_0)では、系の自由エネルギー曲線は下向きに凸($\partial^2 G / \partial x^2 > 0$)であるので、組成変動に対し系の自由エネルギー

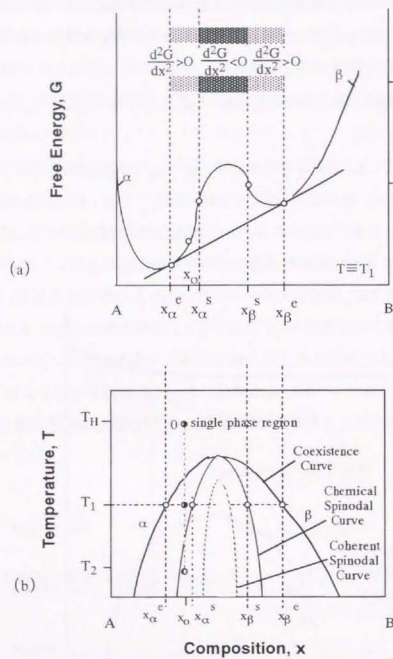


図 5-29 (a) 相分離傾向をもつ固溶体の模式的な自由エネルギー曲線と組成の関係
(b) 相分離傾向をもつ固溶体の模式的な状態図

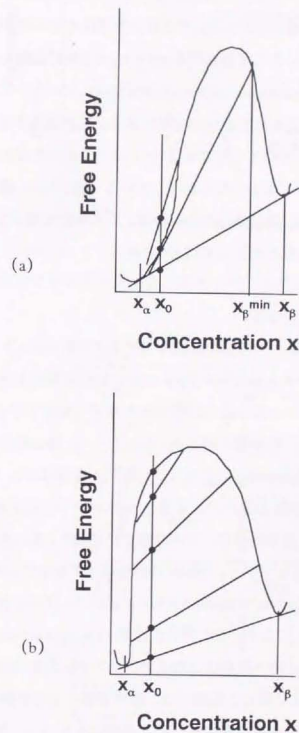


図 5-30 相分離傾向をもつ固溶体の模式的な自由エネルギー曲線と組成の関係
(a) 準安定相、(b) 不安定相

ギの増加をもたらす。よって、組成変動は発達せずに消える方向へ向かう。このことは、相分離を起こすには熱力学的なエネルギー障壁が存在することを意味している。しかし、濃度 x_0 における曲線の接線が曲線と交わる点 x_{β}^{\min} 以上の濃度をもつ核が発生すれば自由エネルギーを下げる方向に進む。そして最終的に x_{α}^* と x_{β}^* の2相に分離していく。このような過程を核発生/成長反応 (nucleation and growth reaction) という。安定核が生成するには、核発生障壁を越える活性化エネルギーが必要である。核を発生する場合、核発生のための活性化エネルギー (ΔG_c^*) を得て、臨界半径 (r_c) 以上の大きさのエンブリオになれば、臨界核は安定に成長し得ないことを示している (図5-31)。臨界半径以下の小さなエンブリオはできても消滅してしまうことになる。この準安定相の2相分離過程の組成プロファイルを模式図に表したのが図5-32 (a) である。

(2) 不安定相 ($x_{\alpha}^* \sim x_{\beta}^*$ の組成領域)

図5-30 (b) に示されるように、この組成領域内 (例えば初期組成 x_0) では、系の自由エネルギー曲線は上向きに凸であるので ($\partial^2 G / \partial x^2 < 0$)、組成変動によって系の自由エネルギーが低下し、組成変動が大きくなるほどに自由エネルギーが低下するので、組成変動が時間とともに増大し、自発的に相分離が起こる。したがって、核の発生を必要とせずに分解するために、新しい相の成長に対してなんら熱力学的な障壁はない (図5-31)。なお、この場合、組成変動による格子定数の違いによる歪みエネルギーの生成が無視できるときである。自由エネルギー的に安定な条件は、共通接線で結ばれた2相に分離した状態である。最終的には、この2相に分離していく。分解前の固溶体は不安定であることがわかる。この現象をスピノーダル分解 (spinodal decomposition) という。このとき溶質原子の拡散が濃度の高い方へ拡散することになる。これを負の拡散 (negative diffusion または up-hill diffusion) という。この場合の2相分離過程の組成プロファイルを模式図に表したのが図5-32 (b) である。スピノーダル分解した組織には、組成変動による変調構造 (modulated structure) と言われる特有の組織が電子顕微鏡により観察されている。なお、スピノーダル分解により、組成変動に伴う格子定数の違いによる歪みエネルギーが生ずる。よって、組成変動の大きさに比例するような弾性ひずみが生じることにより、スピノーダル分解は制約を受ける。この制限を考慮したのが整合スピノーダル (coherent spinodal) 曲線とよ

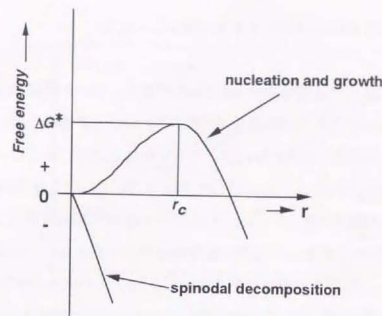


図5-31 核生成に対する臨界半径と自由エネルギーの関係

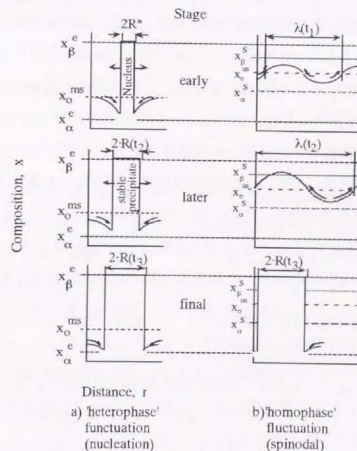


図5-32 相分離過程の模式的な機構図
(a) 核生成と成長、(b) スピノーダル分解

ばれ、化学スピノーダル線の内側に存在する (図 5-29 (b))。

図 5-17 (a) より、500 °C で保持時間が 100 h 以内の場合、ピーク磁場が温度によらず一定であることが分かる。すなわち、臨界電流密度 (J_c) のピーク磁場には、温度依存性が見られない。 J_c のピーク磁場に温度依存性がみられないことより、このピーク効果はマッチング機構によると考えられる。一方、図 5-17 (c) より、500 °C で保持時間が 1000 h 以上の場合、ピーク磁場は温度が低下するにつれてピーク磁場が高磁場側へシフトしていることが分かる。すなわち、 J_c のピーク磁場に温度依存性が存在する。この場合の磁束ピンニング・センターは、いわゆる磁場印可型の磁束ピンニング・センターである。

この保持時間による磁束ピンニング機構の違いを以下のように解釈した。これまでの考察より、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 結晶において、相分離過程としてスピノーダル分解が起こっている可能性が示唆された。その結果として、図 5-21、図 5-22 に示したようにスピノーダル分解特有の組織として変調構造が観察され、さらに、スピノーダル分解によると考えられる組成変動が TEM-EDS 分析により観察している (図 5-27 (b))。スピノーダル分解の一例として、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系における変調構造の波長 (λ) と保持時間の関係を図 5-33[40] に示す。この図 5-33 より、分解過程の初期においては、変調構造の波長 (λ) は一定であることが分かる。これは特定な波長のみが優先的に成長することを予想している J. W. Cahn[42-44] の線形理論と一致している。一方、分解過程の後期においては、時間の増加とともに波長 (λ) は増加していることが分かる。この分解過程の後期においては、もはや特定の波長のみが優先的に成長できず、コースニング (coarsening) が支配的であると考えられる。したがって、500 °C で 100 h 以内の保持した場合は分解過程の初期段階に対応し、変調構造の波長は一定であると考ええる。この波長がちょうど、量子化された磁束の間隔と同程度であるためにマッチング現象が起こると解釈することができる。

J_c のピーク磁場より、マッチング現象が起こるときの変調構造の間隔を次式 (5-6) で概算することができる。ここで簡単化のために、量子化された磁束は単純な三角格子 (Abrikosov lattice) を形成すると仮定する。

$$a_f = \left(\frac{2\phi_0}{\sqrt{3}H_i} \right) \quad (5-6)$$

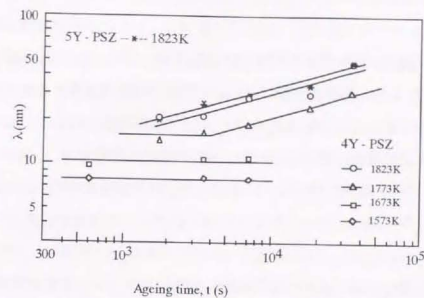


図 5-33 $\text{ZrO}_2\text{-4 mol.\% Y}_2\text{O}_3$ (4Y-PSZ) 固溶体と $\text{ZrO}_2\text{-5 mol.\% Y}_2\text{O}_3$ (5Y-PSZ) 固溶体における変調構造の波長 (λ) と保持時間 (t) の関係[40]

ここで、 H_i は内部磁場、 $\phi_0 (=h/2e)$ は量子化された磁束、 a_f は量子化された磁束の間隔である。今、(5-6) 式において、 J_c のピーク磁場 $H_i \sim 40000$ G (4 T) を代入すると $a_f \sim 24$ nm と見積もることができる。よって、ピーク効果が観察された試料内には、20 ~ 30 nm 程度の変調構造が存在していると予想される。この間隔は、ピーク効果を示した $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-2x}$ 結晶試料において TEM 観察により確認された変調構造の間隔と同程度である。また、TEM-EDX 分析により見られた wavy な組成変動の周期とおおよそ一致している。したがって、スピノーダル分解による組成変動の周期と量子化された磁束格子の間隔が一致するために、マッチング効果によりピーク効果が起こると考えることが可能である。

一方、500 °C で 1000 h 以上保持した場合は分解の後期に対応し、コースニングが支配的な段階であるために、磁束の間隔と組成変動の間隔は、もはや一致しないためにマッチング現象は起こらず、磁場誘起型の磁束ピンニング・センターになると考えることができる。

5-5 本章のまとめ

本章では、本論文において新規開発した溶液引き上げ法 (Top-Seeded Solution-Growth 法: TSSG 法) により 1% 酸素分圧下、 Nd_2O_3 坩堝中にて育成した金属イオン組成がストイキオメトリ組成に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶を用いて、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における臨界電流密度 (J_c) のピーク効果を制御するために、材料プロセス制御の立場から、 J_c のピーク効果の要因を「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 固有の性質か?」または、「プロセス依存か?」の観点から調べ、ピーク効果の制御を試みた。その主な結果は、

as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶に低温における一定温度酸素導入 (340 °C、200 h、100% 酸素フロー) のみの熱処理を行った場合、 T_c が 96.5 K と高く、 ΔT_c も 1 K 以内程度と小さく、77 K における J_c の磁場依存性において $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶同様ピーク効果を示さず低 J_c 値であり、さらに、TEM-EDX 分析から金属イオン組成に偏析のないことが確認された。したがって、as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶に前記の熱処理のみを行った場合、結晶内は金属イオン組成比及び酸素量は均一であると考えられる。

500 °C の酸素熱処理を as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶に行うと、 T_c が 96 K と高く ΔT_c も 1 K 程度と小さいにもかかわらず、77 K の J_c の磁場依存性において c/H の場合のみピーク効果が観察された。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶における J_c のピーク効果は、酸素欠損がピーク効果の要因であるが、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶においては、酸素欠損によるピーク効果ではないことが確認された。よって、500 °C において、固相反応あるいは固相変態が起こり、 J_c のピーク効果の要因となると考えられる。言い換えると、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶が均一 (J_c のピーク効果を示さない) な状態から不均一 (ピーク効果を示す) な状態に変化したと考えられる。この固相反応による不均一性が J_c のピーク効果の要因となる。さらに、900 °C の高温熱処理を行うと J_c のピーク効果はほぼ消滅したことより、この固相反応には可逆性があることが判明した。これは、一度、ピーク効果が観察された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 結晶試料においても 900 °C の高温熱処理することにより、均一化 (homogenization) が起こり J_c のピークが消滅したと考えられる。 J_c のピーク効果が観

察された試料において、TEM 像による変調構造の観察及び TEM-EDX 分析による wavy な金属イオン組成変動の観察結果より、この固相反応は、相分離反応であると考えられる。さらに、この相分離反応はスピノーダル分解の可能性があると考えられる。スピノーダル分解は合金系のみならず酸化物固溶体系においても確認されており、また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系も固溶体系であることから、スピノーダル分解が起こりうる可能性があると考えられる。したがって、 J_c の磁場依存性におけるピーク効果は、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 固有の性質ではなく、プロセスに依存することが判明した。

上記の 500 °C のという固相変態温度は今回用いた組成の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 結晶についてのみ言えることで、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 結晶の x 量が異なれば、固相変態が起こる反応温度も異なると考えられる。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における熱処理の意義は、粉体焼結あるいは、酸素を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 試料に導入し超電導体化するというものであった。したがって、超電導特性は酸素導入プロセスに依存せず、最終的な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 試料の酸素量 7- δ にのみ依存するものであった。しかし、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導体においては、酸素導入以外の要因のため、結晶育成後の熱処理プロセスが非常に重要であり、 J_c 特性、特に、ピーク効果の有無は熱処理プロセスに大きく依存することが判明した。さらに、この熱処理プロセスによりピーク効果を制御することが可能になった。

第五章 参考文献

- [1] S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2076.
- [2] K. Takita, H. Akinaga, H. Kato, T. Ipposhi and K. Masuda: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L854.
- [3] T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro and Y. Iye: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1304.
- [4] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull and E. M. Vogel: Phys. Rev. B **36** (1987) 226.
- [5] K. Zhang, B. Dabrowski, C. U. Segre, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen and M. Slaski: J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987) L935.
- [6] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L715.
- [7] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami, Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 633.
- [8] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1000.
- [9] E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 283.
- [10] E. D. Specht, C. J. Sparks, A. G. Dhere, Brynestad, O. B. Cavin, D. M. Kroeger and A. Oye: Phys. Rev. B **37** (1988) 7426.
- [11] H. Shaked, J. D. Jorgensen, F. Faber, Jr., D. G. Hinks and B. Dabrowski: Phys. Rev. B **39** (1989) 7363.
- [12] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulinks: Phys. Rev. B **41** (1990) 4173.
- [13] Y. Yamada H. Kutami, Y. Shiohara and N. Koshizuka: *Advances in Superconductivity VII*, edited by K. Yamafuji and T. Morishita (Springer, Tokyo, 1994) p.133.
- [14] H. Fujimoto, M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka and S. Tanaka: in *Advances in Superconductivity II*, edited by T. Ishiguro and K. Kajimura (Springer, Tokyo, 1990), Vol. 2, p. 285.
- [15] T. B. Lindemer, J. F. Hunley, J. E. Gates, A. L. Sutton, Jr., J. Brynestad, G. R. Hubbard and P. K. Gallagher: J. Am. Ceram. Soc. **72** (1989) 1775.
- [16] F. M. Sauerzopf, H. P. Wiesinger, H. W. Weber, G. W. Crabtree and J. Z. Liu, Physica C **162-164C** (1989) 751.
- [17] R. B. van Dover, E. M. Gyorgy, L. F. Schneemeyer, J. W. Mitchell, K. V. Rao, R. Puzniak and J. V. Waszczak, Nature **342** (1989) 55.
- [18] L. Civale, A. D. Marwick, M. W. McElfresh, T. K. Worthington, A. P. Malozemoff, F. Holtzberg, J. R. Thompson and M. A. Kirk, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 1164.
- [19] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 648.
- [20] H. W. Weber and G. W. Crabtree, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by A. V. Narlikar (Nova Science, New York, 1991), Vol. 9.
- [21] M. Daeumling, J. M. Seuntjens and D. C. Larbalestier, Nature **346** (1990) 332.
- [22] C. E. Gough, G. Yang, M. Z. Shoushtari, T. G. N. Babu, F. Gencer and J. S. Abell, Physica C **185-189** (1991) 2359.
- [23] J. L. Vargas and D. C. Larbalestier, Appl. Phys. Lett. **60** (1992) 1741.
- [24] T. Tamegai, I. Oguro, Y. Iye and K. Kishio, Physic C **213** (1993) 33.
- [25] A. M. Campbell and J. E. Evetts, Adv. Phys. **21** (1972) 378.
- [26] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Kubo and T. Tabuchi: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L1790.
- [27] Z. Hiro, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno and Y. Bando: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L580.
- [28] Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R. L. Sabatini, A. R. Moodenbaugh and P. Zolliker: Phys. Rev. B **39** (1989) 6667.
- [29] W. W. Schmahl, A. Putnis, E. Salje, P. Freeman, A. Graeme-Barber, R. Jones, K. K. Singh, J. Blunt, P. P. Edwards, J. Loran and K. Mirza: Phil. Mag. Lett. **60** (1989) 241.

- [30] T. Kreckels, G. Van Tendeloo, D. Broddin, S. Amelinckx, L. E. Tanner, M. Menbod, E. Vanlathem and R. Deltour: *Physica C* **173** (1991) 361.
- [31] Y. Zhu, M. Suenaga and A. R. Moodenbaugh, *Ultramicroscopy* **37** (1991) 341.
- [32] Y. Zhu, M. Suenaga and A. R. Moodenbaugh, *Philos. Mag. Lett.* **62** (1990) 51.
- [33] C. T. Lin, J. Chrosch, Y. Yan, W. Y. Liang, E. K. H. Salje, *Physica C* **242** (1995) 105.
- [34] 例えば、R. Wagner and R. Kampmann: Homogeneous Second phase precipitation: in *Material Science and Technology*, edited by R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer (VCH, Federal Republic of Germany, 1991) Vol. **5** p. 213.
- [35] V. S. Stubican and A. H. Schultz: *Phil. Mag.*, **18** (1968) 929.
- [36] V. S. Stubican and A. H. Schultz: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (1968) 290.
- [37] V. S. Stubican and A. H. Schultz: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (1970) 613.
- [38] M. Takahashi, J. R. C. Guimars and M. E. Fine: *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971) 291.
- [39] T. Sakuma, Y. Yoshizawa and H. Suto: *J. Mater. Sci.* **21** (1985) 1436.
- [40] M. Doi and T. Miyazaki, *Philos. Mag. B* **10** (1993) 305.
- [41] M. J. Kramer, S. I. Yoo, R. W. McCallum, W. B. Yelon, H. Xie, P. Allenspach: *Physica C*, **219** (1994) 145.
- [42] J. W. Cahn, *Acta Met.* **9** (1961) 795.
- [43] J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 93.
- [44] J. W. Cahn, *Trans. Met. Soc. AIME* **242** (1968) 166.

第六章 総括

近年、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体に代わり $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系超電導体が注目され始めた。従来、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ と同じ結晶構造を有し、超電導転移温度 (T_c) も 90 K 近傍で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (92 K) と同等あるいは高いことが知られていたが、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相は固溶体 (solid solution) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ を生成しやすく、純粋な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 相を作製することが困難であり、さらに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ は置換量 (固溶量) x が増加するにつれて超電導特性は低下し、 $x=0.5$ 程度まで置換が進むと超電導転移を示さないことが報告されていた [1-5]。特に、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶融凝固体においては、磁化測定において鋭い超電導転移を示す試料を作製することができなかった。

最近、低酸素分圧下において溶融凝固法 (Oxygen-Controlled-Melt-Growth 法: OCMG 法) により作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ パルク体は、置換量 x が抑制され、高 T_c (95 K) を示すことが報告された [6-8]。さらに、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶融凝固体は、77 K において外部磁場が 0 T (テスラ) 時の臨界電流密度 (J_c) よりも外部磁場が 1~2 T 程度時の J_c の方が高い、いわゆるピーク効果を示すことが報告された [6-8]。このピーク効果のために高磁場下での J_c 特性は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶融凝固体の方が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶融凝固体よりも優れている。よって、高磁場下応用においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超電導体よりも $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系超電導体の方がより適していると考えられ注目され始めた。 J_c のピーク効果とは磁束ピンニングに関係する特異な現象である。これは J_c が通常、磁場の増加とともに単調に減少するのに対し、ある磁場でピークをもつ現象である。高磁場下応用において、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系超電導材料を用いるためには、この J_c のピーク効果の要因を解明し、ピーク効果を制御しなければならない。よって、この J_c のピーク効果の要因を解明するための研究がにわかに盛んになったが、未だ、明確な証明はなされていなかった。

この J_c のピーク効果の要因を検討するためには、均質で純粋に近い $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶すなわち金属イオン (カチオン) が化学量論比 (ストイキオメトリー) に近い $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶 ($x \sim 0$) が必要である。しかし、比較的簡単な静置徐冷法を含めても $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成は、ほとんどなされていなかった。さらに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶の育成に必要な平衡状態図すら、ほとんど報告例がなかった。

そこで本研究では、まず、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成のために、溶液引き上げ法を新規に開発した。その結果、再現性良く 1cm 角程度の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶の育成が可能となった。さらに、置換量 x が少ない $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶の育成にも成功し、その結晶性も改良型溶液引き上げ法により育成された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 単結晶と同程度であることが確認された。そこで、この育成された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x \sim 0$) 単結晶を用いて、本研究の主題である $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における J_c のピーク効果制御のために、ピーク効果の起源について、材料プロセス制御の立場からアプローチを行った。すなわち、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における J_c のピーク効果は、「 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体固有の性質」であるのか、または、「プロセスに依存」であるのかについて検討し、ピーク効果の制御を目指した。本章において、その内容を総括し、今後の展望について述べる。

6-1 本研究の要約

第一章「序論」では、本研究の背景を述べ、本研究の目的と意義を明らかにした。最後に、本論文の目的と本論文の構成について述べた。

本研究の目的と意義を明らかにするために、近年、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体に代わり $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導体が注目され始めてきた背景について述べた。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が発見されて直ちに $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ も発見され、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ と同じ結晶構造を有し、超電導転移温度 (T_c) も 90 K 近傍で $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ (92 K) と同等あるいは高いことが知られていたが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ に比べてほとんど研究されていなかった。その理由はとして、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相を比較し、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相と最も異なる点は、固溶体 (solid solution) $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ を生成しやすく、純粋な $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相を作製することが困難であり、さらに $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ は置換量 (固溶量) x が増加するにつれて超電導特性は低下し、 $x=0.5$ 程度まで置換が進むと超電導転移は示さなくなることを紹介した。

次に、最近、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体に代わり $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導体が注目され始める転

機となった報告を紹介した。

低酸素分圧下において溶融凝固法 (Oxygen-Controlled-Melt-Growth 法: OCMG 法) により作製された $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ バルク体が、置換量 x が抑制され、高 T_c (95 K) を示し、さらに、この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体は、77 K において外部磁場が 0 T (テスラ) 時の臨界電流密度 (J_c) よりも外部磁場が 1 ~ 2 T 程度時の J_c が高い、いわゆるピーク効果を示すデータを紹介した。このピーク効果のために、高磁場下での J_c 特性は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体の方が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 溶融凝固体よりも優れているため、高磁場下応用においては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体よりも $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導体の方がより適していると考えられ注目され始めた。

高磁場下応用において、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系超電導材料を用いるためには、この J_c のピーク効果の要因を解明し、ピーク効果を制御しなければならない。よって、この J_c のピーク効果の要因を解明するための研究がにわかに盛んになったが、未だ、明確な証明はなされていなかった。この $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 超電導体における J_c のピーク効果の要因を材料プロセスの立場から解明し、ピーク効果を制御することが本研究の目的と意義であることを述べた。最後に本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第二章「 $\text{Nd}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 系擬 2 元系平衡状態図」では、異なる酸素分圧下 (1, 21, 100 %) において、 $\text{Nd}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ - $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ - $3\text{BaCu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CuO}$ 系擬 2 元系平衡状態図上における $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相 + 液相の二相共存領域、及び、 $\text{Nd}_x\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相 + 液相の二相共存領域の液相線 (溶解度曲線) を実験的に決定した。

包晶温度における Nd 溶解度は、Y 溶解度に比べて約 5 倍程度大きいことが分かった。また、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ の包晶温度直下における溶解度曲線の勾配 (液相線勾配) は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ の場合に比べて、約 1/6 倍程度、勾配が緩やかであることが分かった。決定した Nd、Y 溶解度の温度依存性より、飽和溶液の温度低下 (過冷却) に伴い晶出する $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相の晶出量の比較を行った結果、ともに包晶温度から包晶温度直下 (10 °C) に冷却した場合、晶出する $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相の晶出量は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相の晶出量の 7 倍程度多いことが示される。これは、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相の溶解度が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相のそれに比べて大きく、 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相の液相線勾配が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ 相のそれに比べて勾配が緩やかなことに

起因している。このことより、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶の育成の場合、YBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶の場合に比べて、同じ過冷で大きな過飽和を得ることができると期待される。

溶液の近似として、単純な正則溶液近似を仮定することによって、次式で溶解度曲線を与えることができた。この表式は実験結果をうまく説明することができた。

$$x = \exp\left(\frac{\Delta H^{\text{fus}}}{R_f T_m} - \frac{\Delta H^{\text{fus}}}{R_f T}\right)$$

したがって、上式より溶解エンタルピー ΔH^{diss} と融解エンタルピー ΔH^{fm} も導出することができた。その結果、どの酸素分圧においても溶解エンタルピー ΔH^{diss} と融解エンタルピー ΔH^{fm} はほぼ一致することから、溶質と液相間の結合エネルギーと液相内の結合エネルギーは同程度であると考えられる。溶解エンタルピー ΔH^{diss} 、融解エンタルピー ΔH^{fm} とも酸素分圧が増加するにつれて減少する傾向を示した。この傾向は酸素分圧が増加するにつれて、液相内の結合エネルギー及び溶質と液相の結合エネルギーが増加したためと考えられる。また、融解エンタルピー ΔH^{fm} より、Turnbullの式を用いて、固液の界面エネルギーを見積った。その結果は、典型的な金属に比べて一桁程度大きな値であった。

最後に、結晶側、特に固液界面の知見を得るために、Jacksonによって導入された α ファクターを溶解エンタルピー ΔH^{diss} から導出した。その結果、今回調べたすべての面においてYBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNdBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \sim 1$) 結晶の α ファクター値が $\alpha > 10$ であることが分かった。したがって、これらの α ファクター値よりYBa₂Cu₃O_{7-δ}及びNdBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \sim 1$) 結晶の固液界面における結晶界面が原子的に平坦(ファセット)で、ノンファセット面は存在しないと考えられた。包晶温度直下での α ファクター値については、NdBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \sim 1$) 結晶とYBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \sim 1$) 結晶は同程度であることが分かった。よって、包晶温度直下でのNd溶解度はY溶解度に比べて5倍程度も大きく、かつ、液相線勾配(溶解度曲線の勾配)も1/6倍程度も緩やかにもかかわらず、結晶側の性質、すなわち固液界面については、NdBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \sim 1$) 結晶とYBa₂Cu₃O_{7-δ} ($\delta \sim 1$) 結晶は、類していることが推測された。一方、結晶の環境相(特に、結晶成長の駆動力となる過飽和状態)は、大きく異なることが容易に推測された。

第三章「Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の成長」では、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶育成の試みにつ

いて述べた。第二章の平衡状態図、特に溶解度曲線の知見を基に、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶育成の場合とYBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶の場合との相違点を検討し、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶育成を試みた。

まず、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の育成において、坩堝からの不純物元素汚染を防ぐために、Nd₂O₃坩堝が必要と考え試作開発した。その結果、このNd₂O₃坩堝がBa-Cu-O系融液に対して、2週間程度の使用に耐えることが判明した。

このNd₂O₃坩堝を用いて、溶質供給源をNdBa₂Cu₃O₁₀相、溶媒組成Ba:Cu=3:5として、YBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶において成功した溶液中に温度差を設けた改良型溶液引き上げ法によりNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の育成を試みたが成功しなかった。これは、主に、Y溶解度曲線に比べて、成長温度近傍におけるNd溶解度が大きく、Nd溶解度曲線の勾配が非常に緩やかであることに起因していると考えられた。

そこで、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の育成のために、新規に溶液引き上げ法を開発し、結晶育成を試みた。本溶液引き上げ法の特徴は、溶媒組成をBa:Cu=3:5としている点と同じであるが、溶質としてのNdはNd₂O₃坩堝より供給される。また、坩堝内溶液には温度差を設けず均一にしている。結晶成長のための駆動力としての過飽和は、結晶成長前に結晶成長温度より高い温度で溶液を長時間保持することから、その温度における飽和溶液状態を作りだし、結晶成長を行なう直前に溶液温度を結晶成長温度に下げることにより、飽和と溶解度の差を利用して過飽和状態にし結晶成長のための駆動力とする。本溶液引き上げ法によって、YBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶と同程度の大きさのNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶を育成することができた。溶媒組成Ba:Cu=3:5を用いた場合、1%酸素分圧下において育成したNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の結晶組成は、ほぼストイキオメトリ組成(Nd:Ba:Cu=1:2:3)であった。結晶育成中の酸素分圧が増加するにつれて、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の結晶組成はストイキオメトリ組成からのずれが増加した。

Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の成長速度は、改良型溶液引き上げ法によるYBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶の成長速度に比べて、数倍程度速かった。この成長速度の違いは、成長温度近傍における溶解度と溶解度曲線の勾配の違いから理解できた。すなわち、成長温度近傍におけるNd溶解度が大きく、Nd溶解度曲線の勾配が非常に緩やかであることから容易に高過飽和状態が得られ、YBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶に比べて、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶はより高過飽和状態で

成長していると考えられる。この成長時における過飽和度の違いは、結晶表面(001)面上のスパイラルパターン形状の違いとして観察された。

第四章「Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶の構造及び結晶性」では、新規に開発した溶液引き上げ法により育成したNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶のキャラクタリゼーションを行い、物性評価における標準試料として適しているかどうかをX線ロックン・カーブ、X線構造解析等から評価した。その結果、結晶性に関しては、改良型溶液引き上げ法により育成されたYBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶と同程度であることが確認された。

第五章「Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶における臨界電流密度・磁場特性のピーク効果」では、本研究の主目的であるNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}超電導体におけるJ_cのピーク効果制御のために、ピーク効果の起源について、材料プロセス制御の立場からアプローチを行った。すなわち、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}超電導体におけるJ_cのピーク効果は、「NdBa₂Cu₃O_{7-δ}超電導体固有の性質」であるのか、または、「プロセスに依存」であるのかについて検討した。新規開発した溶液引き上げ法(Top-Seeded Solution-Growth法:TSSG法)により育成した金属イオンがストイキオメトリ組成(Nd:Ba:Cu=1:2:3)に近いNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶を用いて、種々のシリーズの熱処理を行い、超電導量子干渉素子(SQUID)にて直流磁化のヒステリシスを測定し、この直流磁化のヒステリシスよりJ_cを見積もり、J_cのピーク効果の有無を調べた。

as-grown Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶に低温における一定温度保持酸素導入(340 °C、200 h、100 %フロー)のみの熱処理を行った場合、T_cが96.5 Kと高く超電導転移幅ΔT_cも1 K以内程度と小さく、77 KにおけるJ_cの磁場依存性においてYBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶同様ピーク効果を示さず低J_c値であった。さらに、TEM-EDX分析から金属イオン組成に分布がないことが確認された。したがって、as-grown Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶に前記(340 °C、200 h、100 %フロー)の熱処理のみを行った場合、結晶内は金属イオン組成比及び酸素量は均一であると考えられる。

500 °Cの酸素熱処理をNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶に行うと、T_cが96 Kと高く超電導転移ΔT_cも1 K程度と小さいにもかかわらず、77 KのJ_cの磁場依存性においてc//Hの場

合のみピーク効果が観察された。YBa₂Cu₃O_{7-δ}単結晶におけるJ_cのピーク効果は、酸素欠損がピーク効果の要因であるが、このNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶においては、酸素欠損によるピーク効果ではないことが確認された。よって、500 °Cにおいて、固相反応あるいは固相変態が起こり、J_cのピーク効果の要因となると考えられる。言い換えると、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}単結晶が均一(J_cのピーク効果を示さない)な状態から不均一(ピーク効果を示す)な状態に変化したと考えられる。この固相反応による不均一性がJ_cのピーク効果の要因となる。さらに、この試料に900 °Cの高温熱処理を行うとJ_cのピーク効果はほぼ消滅したことより、この固相反応には可逆性があることが判明した。これは、一度、ピーク効果が観察されたNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}結晶試料においても900 °Cの高温熱処理することにより、均一化(homogenization)が起こりJ_cのピークが消滅したと考えられる。J_cのピーク効果が観察された試料において、TEM像による変調構造の観察及びTEM-EDX分析によるwavyな金属イオン組成変動の観察結果より、この固相反応は相分離反応であり、さらに、この相分離反応はスピノーダル分解である可能性が考えられた。したがって、J_cの磁場依存性におけるピーク効果は、NdBa₂Cu₃O_{7-δ}固有の性質ではなく、プロセスに依存することが判明した。

なお、上記の500 °Cという分解温度は今回用いた組成のNd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 結晶についてのみ言えることで、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ}結晶のx量が異なれば、相分離反応が起こる反応温度も異なると考えられた。

YBa₂Cu₃O_{7-δ}超電導体における熱処理の意義は、粉体焼結あるいは、酸素をYBa₂Cu₃O_{7-δ}試料に導入し、いかに超電導体化するかと言うものであった。よって、超電導特性は酸素導入プロセスに依存せず、最終的なYBa₂Cu₃O_{7-δ}試料の酸素量にのみ依存するものであった。しかしながら、Nd_{1-x}Ba_{2x}Cu₃O_{7-δ} (x ~ 0) 単結晶においては、酸素導入目的以外のことで、育成後の熱処理プロセスが非常に重要であり、J_c特性、特に、ピーク効果の有無は熱処理プロセスに大きく依存することが結論された。さらに、熱処理プロセスによりピーク効果を制御することができた。

第六章「総括」では、本研究を要約し、今後の展望について述べた。

6.2 今後の展望

本研究により、新規開発した溶液引き上げ法により $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の連続育成が可能になり、さらに、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の成長速度が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の成長速度に比べて数倍程度速いことが判明した。よって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶に比べて、短時間で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶と同程度の大きさの $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶を育成することが可能となった。これは結晶の大型化を目指すうえでは、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶の方が優位であると考えられる。すでに、本溶液引き上げ法を用い、大型増場（直径 10 cm）にて $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶を育成し、インチ級の $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶が得られている[9]。今後、結晶育成条件の最適化が進めば、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 単結晶については、十分に大型化単結晶が期待される。

さらに、本研究により、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ ($x \sim 0$) 単結晶を用いた結果、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系超電導体の臨界電流密度 (J_c) の磁場依存性におけるピーク効果は、プロセス依存であり、熱処理プロセスに大きく依存することが分かった。また、 J_c のピーク効果の要因は相分離反応であることが示され、さらに、スピノーダル分解の可能性が示唆された。今後、この相分離反応の詳細な解明により、 J_c の磁場依存性において、さらに精密なピーク磁場の制御が期待される。また、これらの制御技術を応用し、高磁場下で使用可能な大型 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 超電導バルク体の開発が期待される。

また、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系超電導体以外の固溶体を生成する $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系超電導体においても、同様のメカニズムが起こる可能性がある。

長年、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系は非超電導であると信じられてきた。しかし、近年、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系でもある条件下において作製されると、超電導であることがバルク $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 結晶において証明された[10]。よって、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ 系では、超電導になるか非超電導であるかはプロセス依存であることが判明した。これについても、本研究と同様な材料プロセス制御の立場からのアプローチが重要であると思われる。

第六章の参考文献

- [1] S. Takekawa, H. Nozaki, Y. Ishizawa and N. Iyi: Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2076.
- [2] H. Nozaki, S. Takekawa and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L31.
- [3] K. Zhang, B. Dabrowski, C. U. Segre, D. G. Hinks, I. K. Schuller, J. D. Jorgensen and M. Slaski: J. Phys. C: Solid State Phys. **20** (1987) L935.
- [4] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki and H. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L57.
- [5] K. Takita, H. Akinaga, H. Katoh, H. Asano and K. Masuda: Jpn. J. Appl. Phys. **27** (1988) L67.
- [6] S. I. Yoo, N. Sakai, H. Takaichi, T. Higuchi and M. Murakami: Appl. Phys. Lett. **65** (1994) 633.
- [7] M. Murakami, S. I. Yoo, T. Higuchi, N. Sakai, J. Weltz, N. Koshizuka and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L715.
- [8] S. I. Yoo, M. Murakami, N. Sakai, T. Higuchi and S. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1000.
- [9] X. Yao and Y. Shiohara: in preparation.
- [10] Z. Zou, K. Oka, T. Ito and Y. Nishihara: Jan. J. Appl. Phys. **36** (1997) L18.

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なるご指導をいただき、有益なるご助言を賜りました東京大学大学院工学系研究科 梅田高照教授に心より感謝いたします。

また、ご多忙のおり、本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東京大学大学院工学系研究科 北澤宏一教授、鈴木俊夫教授、佐久間健人教授、幾原雄一助教授に深く感謝いたします。

本論文の研究は、著者が所属していた(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あり、田中昭二所長に感謝いたします。本研究の遂行にあたって、終始温かいご指導を賜り、かつ学位論文提出の機会を与えていただきました第4研究部 塩原融部長に心より感謝いたします。

研究の遂行にあたり、多くのご助言、ご協力をいただきました山田容士氏、小山敏氏、田上稔氏、Christian Krauns氏、金森康夫氏、並川靖生氏、江上雅裕氏、中村雄一氏、遠藤昭彦氏、皆川康氏、座間秀昭氏、朽網寛氏、神原淳氏に感謝いたします。辻野二朗氏、辰巳憲之氏には試料作製にご協力いただき感謝いたします。その他、共に研究する機会に恵まれ実験や討論などを通じて多大なご協力をいただきました第4研究部の皆様に感謝いたします。また、第4研究部アシスタント・コーディネーターの中山明子さんには諸事全般にわたりお世話いただき感謝いたします。

本研究の抵抗率測定において、ご協力いただきました第3研究部 田島節子部長、寺崎一郎氏、三村智男氏に感謝いたします。また、本研究のTEM観察及びTEM-EDX分析において、ご協力いただきました(財)ファインセラミックスセンターの平山司氏に感謝いたします。

本研究を遂行し、学位論文をまとめるにあたりご理解と多大なるご配慮をいただきました三菱電線工業株式会社 中央研究所 今井敬祐所長、同基礎技術研究部 伊藤弘孝部長、平岡誠次長、只友一行主席研究員をはじめとする基礎技術研究部の皆様に感謝いたします。

最後に私事にわたることをご容赦願ひ、妻 明代の理解と協力なくしては本論文を完成させることはできませんでした。心より感謝します。

投稿論文一覧

<Full paper>

- (1) "Crystal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by the SRL-CP method under low oxygen partial pressure atmosphere"
M. Nakamura, Y. Yamada and Y. Shiohara
Journal of Materials Research **9** (1994) 1946-1951.
- (2) "Fabrication of single crystal of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by the modified top-seeded solution growth method in low oxygen partial pressure atmosphere"
M. Nakamura, Ch. Krauns and Y. Shiohara
Japanese Journal of Applied Physics **34** (1995) 6031-6035.
- (3) "Crystal growth of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ under low oxygen partial pressure"
M. Nakamura, Ch. Krauns, Y. Yamada and Y. Shiohara
Journal of Crystal Growth **166** (1996) 859-862.
- (4) "Oxygen partial pressure dependence of the yttrium solubility in Y-Ba-Cu-O solution"
M. Nakamura, Ch. Krauns and Y. Shiohara
Journal of Materials Research **11** (1996) 1076-1081.
- (5) "Heat treatment and anomalous peak effect in Jc-H curve at 77K for $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single-crystal superconductor"
M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara, Y. Shiohara and S. Tanaka
Physica C **259** (1996) 295-303.

- (6) "Fabrication of $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals by the top-seeded solution-growth method in 1%, 21%, and 100% oxygen partial pressure atmosphere"

M. Nakamura, H. Kutami and Y. Shiohara

Physica C **260** (1996) 297-304.

- (7) "Effect of oxygen partial pressure on the neodymium solubility in Ba-Cu-O solvent"

M. Nakamura, M. Kambara, T. Umeda and Y. Shiohara

Physica C **266** (1996) 178-182.

- (8) "Correlation between anomalous peak effect in magnetic hysteresis loop and nanoscale structure for $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single-crystal superconductor"

M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara and Y. Shiohara

Japanese Journal of Applied Physics **35** (1996) 3882-3886.

<Others>

- (9) "イットリウム系高温超電導体バルク材料研究の進展"

中村 優、塩原 融

新材料研究会

- (10) " $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶における臨界電流密度制御新プロセス"

中村 優、塩原 融

New Superconducting Materials Forum News No.54

未踏科学協会 新超電導材料研究会

- (11) "ネオジウム系バルク超伝導材料における磁束ピンニングセンター"

中村 優、塩原 融

応用物理 第66巻 第4号 (1997) 369-372.

- (12) "YBCO single crystal grown by the SRL-CP method under low oxygen partial pressure atmosphere"

M. Nakamura, Y. Yamada and Y. Shiohara

Proceedings of the 6th International Symposium in Superconductivity (ISS'93)

- (13) "Fabrication of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals by the SRL-CP method under low oxygen partial pressure atmosphere"

M. Nakamura, Ch. Krauns, Y. Yamada and Y. Shiohara

Proceedings of the 7th International Symposium in Superconductivity (ISS'94)

- (14) "Anomalous peak effect in M-H loop and phase separation on $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ crystal"

M. Nakamura, Y. Yamada, T. Hirayama, Y. Ikuhara and Y. Shiohara

Proceedings of the 8th International Symposium in Superconductivity (ISS'96)

