

高温超伝導体の単結晶作成とその物性

社 本 真 一

①

学位論文

高温超伝導体の単結晶作成とその物性

分子科学研究所 文部技官

社本真一

目次

頁

I	序論	1
II	実験方法	
II-1	単結晶作成	9
II-2	試料のアール方法	9
II-3	走査型電子顕微鏡(SEM-EPMA)による組成分析及び試料観察	10
II-4	抵抗測定	10
II-5	マイスター効果	10
II-6	超伝導臨界磁場 (H_{c2})	10
II-7	中性子散乱	11
III	$(La_{1-x}M_x)CuO_{4-\delta}$ ($M=Sr, Ba$)(LSCO, LBCO)の急冷法による単結晶作成	
III-1	はじめに	15
III-2	実験結果	17
III-3	考察	25
III-4	結論	29
IV	超伝導臨界磁場 (H_{c2})の測定	
IV-1	はじめに	30
IV-2	実験結果と考察	33
IV-3	結論	37
V	$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_{4-\delta}$ (LSCO)のカンタル炉による単結晶作成	
V-1	はじめに	38

V-2 実験結果と考察	41
V-3 結論	47
VI $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) の単結晶作成	
VI-1 はじめに	50
VI-2 融点及び析出相	61
VI-3 板状晶と立方状晶	
VI-3-1 結晶形態の組成依存性	67
VI-3-2 結晶成長への温度の影響	78
VI-3-3 温度勾配の効果	81
VI-4 ブロック状晶	
VI-4-1 結晶サイズ"の組成依存性	82
VI-4-2 結晶成長に有効な温度領域	83
VI-4-3 固相と液相との分離の影響	85
VI-4-4 雰囲気依存性	87
VI-4-5 ブロック状晶の成長過程の推測	89
VI-4-6 中性子非弾性散乱用の結晶作成	95
(i) モザイク角	96
(ii) 結晶のサイズ	99
(iii) 不純物相	102
VI-6 Al_2O_3 ルツボから AQ 成分の結晶中への混入	105

VI-7	アニール効果	106
VI-8	マイスナー効果	111
VI-9	結果の考察及び結論	118
VII	高温超伝導体の磁性	
VII-1	はじめに	125
VII-2	実験結果と考察	133
VII-3	結論	162
VIII	結語	164
IX	謝辞	167

I 序論

酸化物にはその多様な性質を反映して実用化されている材料が多い。たとえば“アルミナなど”のような絶縁性と安定性を利用した耐熱材料、PZT ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) に代表される圧電素子、記憶材料として用いられているマグヘマイト ($\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$) といった磁性材料などがあるが、これらは絶縁体であり、酸素・金属元素間の強い極性によって生じる大きな誘電率や酸素イオンによる超交換相互作用から生じたフェリ磁性などがそれらの役割を荷っている。このような材料とは別に電気伝導性をもつ酸化物もある。このような電気伝導性酸化物は金属と絶縁体との境界付近にあることが多く、あるものは温度を変えるだけで“金属-絶縁体転移”をおこし、あるものは一部の元素の置換や欠損によって金属から絶縁体へもしくはその逆へ変化する。バンド計算からは金属的伝導が期待されるにもかかわらず、絶縁体の物質もある。電気伝導性酸化物はこのように興味深い物理的性質を示すために以前から一部の人々によって長い間研究されてきた。

酸化物を超伝導という観点から見なおしたとき、興味深い点がいくつか存在する。まずは低キャリア濃度領域で期待される強い電子・格子相互作用(λ)である。図 I-1 に示した Chakraverty の相図¹⁾ によれば、電子・格子相互作用が強くなると金属の超伝導転移温度(T_c)がいったん上昇し、さらに相互作用が強くなると格子が不安定化し電荷密度波(CDW)を伴う絶縁体になる。これに従うとキャリア数とλとの相図を利用してλを系統的に変化させ、

T_c の高い物質と探すことができるはずである。オ2は酸素原子とその隣接原子との距離が電気伝導性の有無に関するそのしきい値とかなり微妙な大小関係をもっている点に関連した事柄である。たとえば結晶構造の僅かな歪みによって電気伝導の異方性が生じやすい。このような状況では結晶内の部分部分で伝導領域と非伝導領域の双方が存在する場合も出てくる。非伝導領域の誘電率が高く、イオン自身の分極が大きい場合には Little²⁾ や Ginzburg³⁾ によって提案されたエキシトン機構による超伝導を期待することもできる。フォノン機構による超伝導では、電子-格子相互作用が強いことだけでなく、エネルギーの大きな格子振動と電子との結合が高い T_c 実現のために有用となろう。酸化物は酸素の原子量が小さいので、デバイ温度が高くなるという点で高い T_c が期待されなくもない。これがオ3の点である。

このように興味深い酸化物のなかで高温超伝導体発見以前に超伝導体として知られていたものには次のようなものがある。SrTiO_{3-δ}⁴⁾ ($T_c \approx 0.4K$), Li_{0.9}MoO₃⁵⁾ ($T_c \approx 2.2K$), M_xWO₃⁶⁾ (M: アルカリ金属, $T_c \leq 8K$), BaPb_{1-x}Bi_xO₃⁷⁾ ($T_c \leq 12K$), Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄⁸⁾ ($T_c \approx 14K$) 等々。これらの酸化物超伝導体のなかで例えば BaPb_{1-x}Bi_xO₃ は電子比熱係数 γ が見積もられたフェルミ面の状態密度 $N(0)$ に対して超伝導転移温度が他の同程度の $N(0)$ をもった物質に対してかけ離れて高くなっていることが注目されていた。

我々のグループでは d 電子系の酸化物について超伝導体の物質探索を

おこなっていた。5d電子系のタンタルステン酸化物では金属が得られやすく、最高の超伝導転移温度は金属-絶縁体境界近傍で"現在まで"のところ8Kである。4d電子系のモリブデン酸化物もCDWと超伝導との相関が見られる系の1つであり、伝導電子数が増えるに従ってCDWの転移温度が減少していく。現在までのところ超伝導はリチウムパーフルボロス(Li_{0.9}Mo₆O₁₇)にのみ見られ、T_cは約2.2Kである。

我々のこのような物質探索のさなか、BednorzとMüllerが銅酸化物で⁹⁾ T_c~35Kの高温超伝導体(K₂NiF₄型La-Ba-Cu-O系)を発見した。電子・格子相互作用によって生じる超伝導の転移温度の上限は約40Kと見積もられてきたが、これはそれにせまる物質であった。しかも続いてT_cが90K級の¹⁰⁾ Y-Ba-Cu-O系超伝導体が発見されたことから7-11電子対形成に対する新しい機構の存在が現実性を帯びて議論されるようになった。我々はこれらの酸化物超伝導体の電気伝導の異方性や構造歪の有無等の特徴を明らかにする目的で単結晶作成に取りかかった。不純物が問題となりにくいCuOフラックスを用い、酸素欠損を減らすための急冷法によって初めて¹¹⁾ La-(Ba,Sr)-Cu-O系の超伝導を示す単結晶を得ることに成功し、それを用いて¹²⁾ Hc₂の測定を行った。この結果から、この物質が2次元伝導性をもつことが示され、またそのHc₂の値から求められたCuO₂面内のコヒーレンス長の値がCu-Cu間の距離3.8Åよりも十分に長いことから超伝導状態の取り扱いにおける平均場近似は大きくくずれないと推測された。

このような酸化物高温超伝導体では例えば La_2CuO_4 中の Cu は Cu^{2+} で電子状態は d^9 である。バンド的画像に立てばこの状態は $\text{Cu}d_{x^2-y^2}$, $\text{O}p_x$ 及び $\text{O}p_y$ 軌道間の反結合状態 (σ 軌道) のバンド中に電子が半分づつ入っているはずで、金属的伝導が予想される。しかし実際には絶縁体になっている。これは⁵³⁾ 光電子分光実験から知られるように Cu 原子内の電子間クーロン反発エネルギー U が大きく電子がその強い斥力を避けて各 Cu サイト上に 1 個ずつ局在してしまうことに起因する。この局在電子は $S=\frac{1}{2}$ のスピンを持ち、酸素イオンを介した超交換相互作用 J により反強磁性秩序を形成する。上述の系では交換相互作用 J は 1000K 以上にもなり、通常の磁性体より格段に大きく、また 2 次元的特徴を持っているので、3 次元的オーダーのおこる T_N 以上でも¹⁴⁾ 面内の大きな相関を強く残してゆるんでいる。この系にキャリアを導入すると帯磁率に大きな不連続のないまま超伝導相へと移行する。このように磁性相に隣接した超伝導相で Cu スピンが残っているのかどうか、またもし残っているのなら、 d - p 電子対形成にどう関連するのかという点に著者らは興味を持った。このような磁気的性質と超伝導との関連を調べる目的には中性子非弾性散乱実験が優れている。そのため本書者はその実験に必要な大型単結晶の作成を行うことにした。

LSCO 系については単一核発生を容易にするため炉内の温度勾配を大きくするとともにフラックス中の酸素量を減らさないように昇温時の最高温度をおさえることによって $T_c \approx 10\text{K}$ ($x=0.04$) の大型単結晶作成に成功した。¹⁶⁾ その結果

室温及び1.8 K (超伝導状態) で共に実空間で 20 \AA 程度の同時刻スピン相関が残っているという結果を得た。¹⁷⁾ しかし用いられた結晶の超伝導特性の均一さを保証できないことから、本当に超伝導相の性質を観測しているのかという疑問が残ってしまった。またホール濃度を様々に変えた $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ (LSCO) の単結晶試料を作成し、Sugai の 2 Mg ノン・ラマン散乱の測定を通してこの系の磁氣的挙動の一部を明らかにできた¹⁸⁾ と考える。

Takei が発表した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) のブロック状結晶は最大 5 mm の直径を持ち、全体として細かな結晶が配向したかたまりで²⁰⁾ あった。この結晶は全体としての体積が大きく、as-grown で約 90 K の超伝導転移を示すことから、この種の結晶をさらに大型化すれば超伝導相中での本質的な磁氣的振舞いを中性子非弾性散乱により調べられる可能性があった。そのためこの種の結晶を実験の実験に用いる目的で、結晶の成長条件として組成、降温速度、酸素雰囲気などの各々の依存性及び最適成長温度領域について系統的に調べた。また得られた結晶で中性子散乱を行った結果も参考にして結晶条件の改良を重ねた。詳細な結晶作成条件については本論で述べるが、その結果得られた結晶は約 2° のモザイク及び $0.1\text{--}3 \text{ cm}^3$ のサイズと持ち、不純物相の取り込みが比較的少なく、中性子非弾性散乱の実験を充分行うことのできるものとなった。またこれらの結晶は LSCO 系と異なり、酸素量をコントロールしやすいのでキャリア濃度を変えた系統的研究が比較的容易であった。

実際の中性子散乱の測定は当初 T_c の高い超伝導相の結晶で、磁氣的起

が見つからなかったことから、反強磁性相での磁気励起の研究をまず行い

その結果、十分強い磁気励起を観測することができた。その結果

CuO₂面内における最近接 Cu スピン間の相互作用 J は $x \approx 0.15$ で $J \geq 90 \text{ meV}$,²¹⁾

$x \approx 0.30$ で $J = 80^{+60}_{-30} \text{ meV}$ と非常に大きいことがわかった。他、Y³⁺ スピンとはさんだ2層のCuO₂層の間のカップリングがかなり強く、ネール温度(T_N)より上でもその2層がカップルしたまま2次元的にゆらいていることがわかった。²²⁾

次に、行った超伝導相の中性子散乱では結晶サイズ及び質の点でかなり改善された結晶を用いて、磁気励起の比較的観測しやすいと予想される反強磁性相に近い T_c の低い試料から測定を行った。その結果、 T_c が

25K, 45K, 及び 50K (それぞれ $x = 0.40, 0.45$, 及び 0.50) の試料について

スピンゆらぎが見つかった。²³⁾ LSCO系の超伝導相では磁気励起スペクトルに

ギャップらしいものが Shirane らにより最近発見されているが、²⁴⁾ YBCO系では酸素量 x の変化に対してそれがどのように変るのか、超伝導とスピンゆらぎとの関連を知るうえで興味深い点である。これらの測定は現在も行われているところであるが、この論文の中では最近行われた $x = 0.45$ 及び 0.50

($T_c = 45\text{K}$ 及び 50K) の試料の結果までを述べる。²⁵⁾ このように我々が

目的としてきた測定結果が最近次々に得られはじめた。今後さらに我々の作成したブロック状晶を用いた中性子散乱による研究が進むものと考えている。

以上のように本着者は単結晶作成を中心に仕事を進め、さらに

得られた単結晶を用いた物性研究に 寄与してきた。

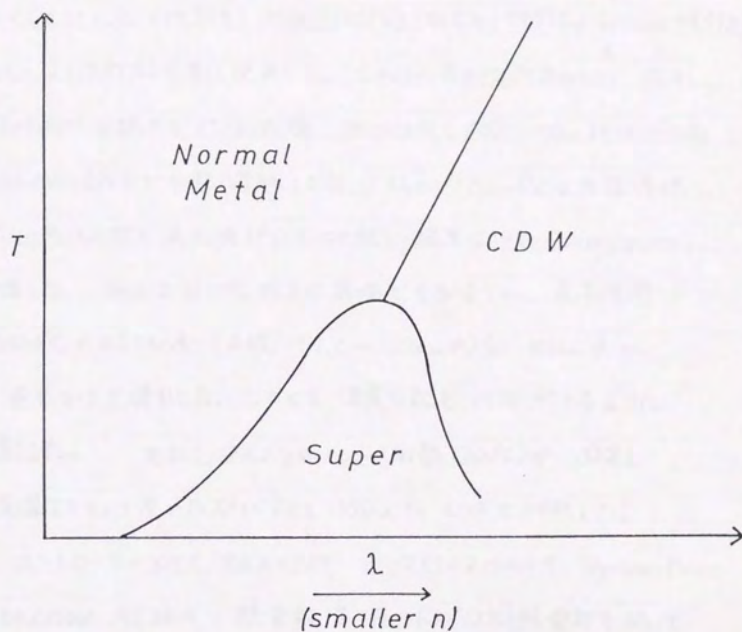
$(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ ($M=Ba, Sr$, 各々 LBCO, LSCO) の単結晶は 上部臨界
磁場 (H_{c2}) の異方性, X線構造解析, 熱起電力, ラマン散乱及び⁽¹²⁾ 中性子
非弾性散乱等の⁽²⁶⁾ 測定に⁽¹⁹⁾ 用いられた。⁽¹⁸⁾ また $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (YBCO) の
単結晶は X線構造解析, 熱起電力, 中性子非弾性散乱等の^(21, 22, 23, 25) 測定に⁽³⁰⁾ 用いられた。⁽¹⁹⁾

以上述べた物性測定では 各々の測定で有益な結果が得られている。

本論では これらの単結晶が いかに作成されたかについてまず述べ。

さらに それらの単結晶を用いて行われた物性測定の一つの結果を示し。

これらの結晶が 酸化物高温超伝導研究に果たしてきた 位置づけを行う。



図I-1 電子-格子相互作用の強さ(λ)と温度(T)をパラメーターとした電子状態の相図。 n はキャリア濃度。文献1)より引用した。

II 実験方法

II-1 単結晶作成

出発原料として La_2O_3 (99.99%), Y_2O_3 (99.99%), BaCO_3 (99.99%), SrCO_3 (99.99%)
 CuO (99.99%), Cu_2O (99.99%) を主に使用した。これらの原料を所定の比で[※]混合し、
800~900°C で数時間の仮焼きを行なった後、Pt ルツボ (50cc, 100cc) または Al_2O_3
ルツボ (容量 30~500ml) にて加熱溶解させた。 $(\text{La}, \text{M})_2\text{CuO}_{4-8}$ の急冷法
の実験では 50cc Pt ルツボを高周波炉にて加熱し、温度は two-color pyro
meter を使って測定した。後には 1300°C 程まで昇温できるように、最高使用
発熱体温度 1400°C のカンタル A-1 丸線 (1.6~2.0mm ϕ) を 105mm ϕ の
シャモット管に巻きつけて使用した。このとき温度勾配を制御できるように
2ゾーンに分割した。それをアルミセメント (耐熱 1300°C) で固定し、
グラスウールを保温材として巻いた炉によって 100cc Pt ルツボを加熱した。
この電気炉はコントローラーとして REX-P50, サイリスターとして Thyristor Power
Regulator Unit 100/120V AC 20A, 熱電対は R-Rh (13%) 熱電対を用いて
制御した。この電気炉は 2ゾーンからなっているが、実際には片側の 1ゾーン
だけを用いて炉内の温度分布を大きくし、その分布を利用して結晶作成を行なった。
この時の温度分布は図 II-1 のようになっている。YBCO 系の単結晶作成は
主として SiC 発熱体を用いたマッフル炉により加熱した。この炉の内部の
底での温度分布は図 II-2 のようになっている。

II-2 試料のアニール方法

36mm ϕ \times 500mm の N.C. 管をカンタル線にて加熱し、管の両端をシリコンゴム栓に

※ この論文で述べる比はすべて mol 比に統一した。

よって密封した。サンプルの近くに $Pt-Rh(13\%)$ 熱電対をおきガスをフローさせた状態でアニールをおこなった。アニール炉内部の温度勾配は図Ⅱ-3のようになっている。用いたガスの純度は $O_2(99.6\%)$, $Ar(99.998\%)$ である。

Ⅱ-3 走査型電子顕微鏡(SEM-EPMA)による組成分析及び試料観察

初期に急冷法による結晶作成を行っていた際には、Hitachi S-450を使用し、また準定量分析は付属の keveX-ray μX system 7000 によっておこなった。この時の分析では試料面と電子線源との間隔は一定ではなく、標準試料との比較を相対的に行ったものである。その後は LINK SYSTEMS を付属した EPMA (JEOL JXA-8600) により、観察及び定量分析を行った。キャリブレーションには Co を用いた。

Ⅱ-4 抵抗測定

試料を G.E. ワンスマパーク板上に固定し、酢酸- n -ブチルで希釈した銀ペースト (Du pont) を用いて $0.05mm\phi$ の金線をサンプルに接着し、端子づけを行った。試料によってはより細い金線を使用したり、金ペーストも使用した。測定は 4端子法で交流ブリッジ (AVS-45 Automatic resistance bridge) を用いた。熱電対は金-鉄-ワロメル熱電対を $Liq. He$ 及び $Liq. N_2$ にて校正して使用した。単結晶については金蒸着を行った後、上記の方法により測定した。

Ⅱ-5 マイスナー効果

反磁性の測定は主として BTI-SQUID 磁化測定器によって測定した。

Ⅱ-6 超伝導臨界磁場 (H_{c2})

4.2~30K の温度領域で前述と同様な四端子法により、抵抗の磁場変化を

測定した。電流端子に電流を流し、発生した電圧を Keithley ナノボルトメーターで増幅し、X-Yレコーダーに記録した。ガラストューブの底の liq. He の蒸気で冷却している試料セルを、それに熱接触したヒーターに電流を流して温度コントロールを行った。温度センサーとしてカーボンガラス抵抗を用い、 ± 0.01 K の精度で制御した。磁場には 15 kOe まで発生させることのできる電磁石を用いた。

II-7 中性子散乱

中性子散乱は主としてブルックヘブン国立研究所 (BNL) の原子炉を用いて行われた。

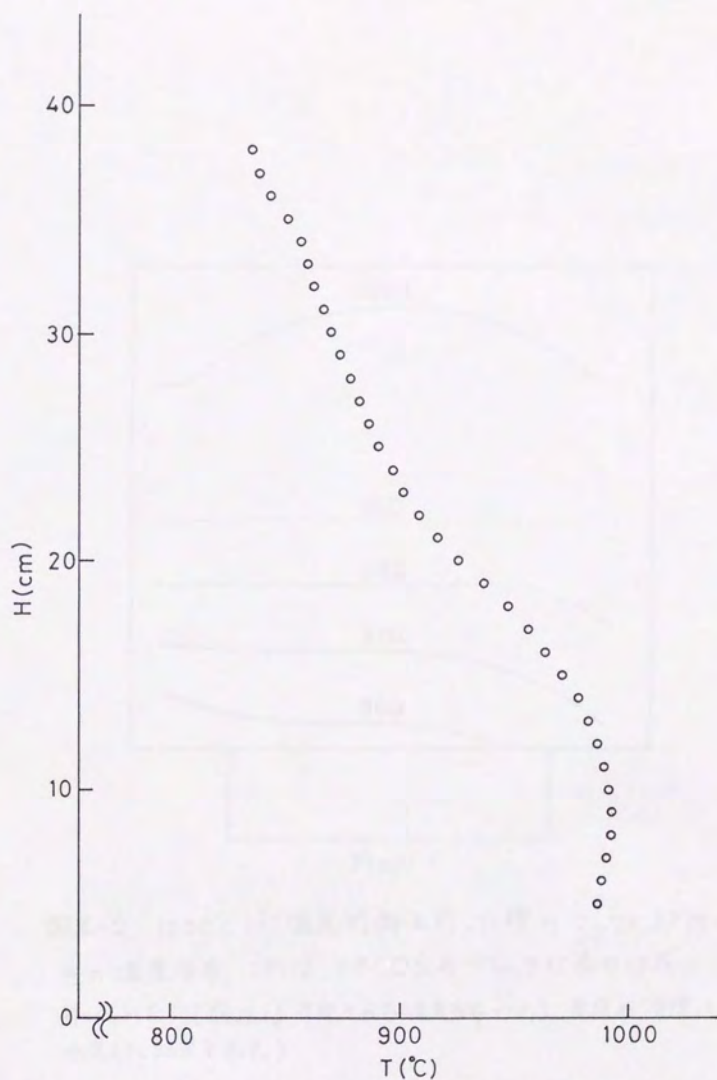
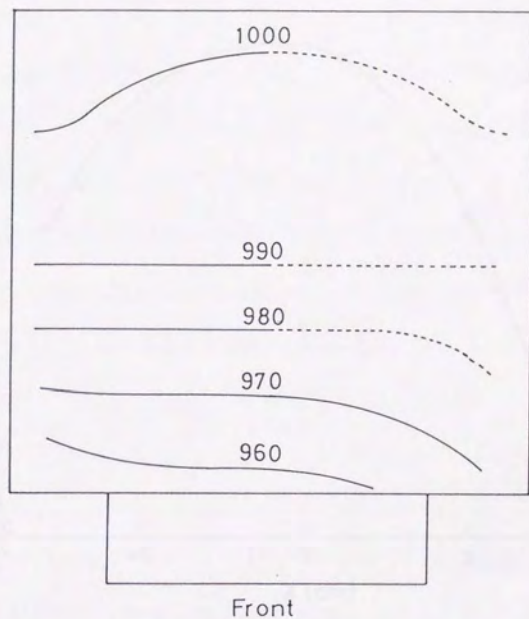
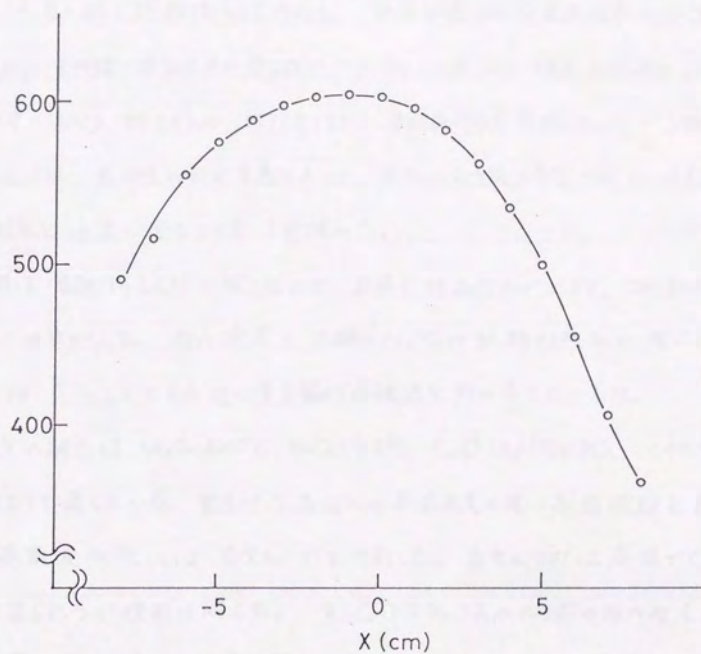


図 II-1 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ (LSCO) 系の結晶作成に使用された電気炉の温度分布。電気炉は円筒形で高さは40cm。熱電対は高さ11cmの位置にあり、970℃で制御した時の温度分布が示されている。



図Ⅱ-2 1000℃に温度制御を行った際のマッフル炉内の底の温度分布。これはYBCO系のブロック状晶の作成に用いられた。(破線は予想される温度分布であり、実線が実際に測定した結果を示す。)



図Ⅱ-3 中心付近に熱電対をおき 600°C に制御した時の
横型柱状炉内の温度分布。温度分布が大きいので 試料は
いつも熱電対の側においた。

Ⅲ $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-\delta}$ ($M=Sr, Ba$) (LSCO, LBCO) の急冷法による単結晶作成

Ⅲ-1 はじめに

9)

Bednorz, Müller らの高温超伝導体発見の後、我々は $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_{4-\delta}$ ($x=0.075$) の単一相を焼結体として合成し、抵抗測定及び交流帯磁率により高温超伝導を確認した。その後電気伝導の異方性や、CDWの生成など構造歪の有無といった高温超伝導の特徴を調べるため、1986年12月に単結晶作成を開始した。X線構造解析、抵抗測定、光測定などを考慮に入れて、測定に最低限必要な1辺1mm程度の超伝導を示す単結晶を迅速に得ることをまず試みた。

この物質は溶融するまえに分解したので、直接に結晶作成ができず、この結晶作成にはフラックスが必要となった。後に測定上問題とならない純粋な結晶を得る目的で、成分の1つをフラックスとする非化学量論的溶融法を用いることにした。

各々の成分の融点は La_2O_3 2307°C, BaO 1918°C, CuO 1236°Cであり、この中では CuO がフラックスとして適している。電気炉は高温への昇温速度の速い高周波炉を用いた。ここで高周波加熱には白金ルツボを使用した。白金ルツボは高温で CuO による侵食が見られるが使用に耐えた。又 CuO フラックスのルツボの外へのしみだしも当初問題となったが、これは分解した Cu_2O フラックスの生成が原因となっていたようで、分解をおさえることにより、この問題はなくなった。 CuO フラックスと $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ とのモル比及びドーパントの濃度比 (x) を大まかに変えて実験を行った結果、結晶のできやすい CuO フラックスの濃度と超伝導組成の結晶を得るための出発組成中のドーパントの濃度とが決定された。超伝導を示す単結晶を作成するには、ドーパント濃度だけでなく酸素量にも注意しなければならなかった。

この酸素量の重要性は 焼結体試料でも 真空アニールの効果として 顕著に

示された。³¹⁾ 高温での CuO の分解を防ぐために急冷法をとった他、 $M = \text{Ba}$ の場合には
アニールとして初めて超伝導単結晶を得ることができた。^{11, 32, 33)}

この時点で作成した 1 辺 1 mm 程度のこれらの単結晶は Hc_2 の測定、¹²⁾ X線構造解析²⁶⁾ などに
利用することができた。

この章では 高温超伝導単結晶を 急冷法により作成した 過程及びその時点で
得られたいくつかの考察について述べる。その後の大型単結晶作成に伴う
詳細な考察については 第Ⅴ章で述べる。

Ⅲ-2 実験結果

非化学量論的 溶融法により CuO を フラックス として 選り 図Ⅲ-1 の ように
いくつかの 組成の 出発物質 で 実験 を 行った。 超伝導 単結晶 を 目的 として いる
ので、 $\text{La}:\text{Ba}=0.925:0.075$ (mol比) として これに CuO を 58.8, 66.7, 76.9, 90.9mol%
で 各々 加えた もの と 準備 し、50cc 白金ルボ 中で 高周波炉 により 加熱 した。 CuO は 高温 で 激しく
分解 し、分解 が 進み ます と、冷却 後 混合物 は 赤茶色 に なり、結晶 は でき ない。この ような 分解 は
フラックス 中の 酸素 量 だけ で なく、結晶 中の 酸素 量 も 減る もの と 考え られる ので、1350°C 付近
まで 加熱 し、融解 直後 に 急冷 した。この 結果、冷却 後 も 混合物 は 黒色 と
なった。上述 の 4 つの 組成 の なかで CuO 76.9mol%, $\text{LaO}_{1.5}$ 21.4mol%, BaO 1.7mol%
の 組成 (図Ⅲ-1 中 O で 示し た う の 左上 側) の 出発物質 で 最も 大きな $(\tilde{\text{La}}, \text{Ba})_2\text{CuO}_{4-8}$
の 板状 結晶 ($\sim 0.5 \times 0.5 \times 0.005 \text{ mm}^3$) が 得 られた。ここで CuO 66.7mol%, $\text{LaO}_{1.5}$ 30.8
mol%, BaO 2.5mol% の 組成 (図Ⅲ-1 中 左側 の 線上、O の 下 の X で 示し た) の 出発物質 で は
一部 に $(\tilde{\text{La}}, \text{Ba})\text{CuO}_{3-8}$ の 結晶 が 加わり、安定 な 固相 が $(\tilde{\text{La}}, \text{Ba})_2\text{CuO}_{4-8}$ 結晶 相
だけ で は なく なっ て いる こ と が わか った。この 組成 分析 は EPMA を 用い た 準定 量 分析 に
よっ て いる。又 Ba 濃度 を 調べ た ところ、上述 の CuO 76.9mol%, $\text{LaO}_{1.5}$ 21.4mol%,
 BaO 1.7mol% の 組成 から 得 られた 結晶 で は Ba/La の 比率 が 出発 組成 より 少く なっ て
いた。これ から 予想 さ れる よう に この 結晶 の 抵抗 の 温度 変化 は 半導体的 な
振舞い を 示し た。超伝導 組成 の 単結晶 を 得 る た め に $\text{La}/\text{Cu}=0.277$ の モル比
(上述 の 結晶 の で き や す い 組成 に 対応 す る) を 保ち な がら 出発物質 の Ba 濃度 を 上昇 さ せ、
結晶 中の Ba 濃度 を 増加 さ せる こ と を 試み た。試み た 組成 は 図Ⅲ-1 中 右側 の 直線 上

に示されたような 3種類の組成で試みた。その結果 CuO 72.6mol%, LaO 15.20.1mol%, BaO 7.3mol% の組成から得られた結晶が $(\text{La}_{0.925}\text{Ba}_{0.075})_2\text{CuO}_4$ のペレットの組成に最も類似したものとなった。以上、 La , Ba , Cu の濃度比からは超伝導性が期待されるが、このままでは超伝導を示さなかった(図Ⅲ-2)。

この原因として 上述のように酸素量と配慮して急冷法を用いたにもかかわらず、酸素量に問題があったと見え、空气中 900°C 15時間アニールをおこなった。その結果初めて $T_c \sim 30\text{K}$ の鋭い転移を持つ超伝導体結晶を得ることができた(図Ⅲ-3-a)。

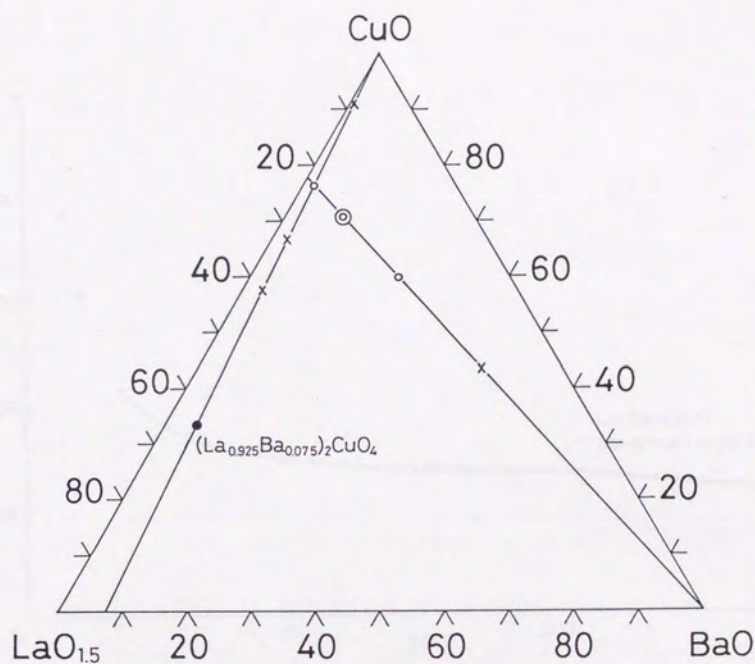
またほぼ 3週間後に 同じ結晶で端子をつけなおして抵抗測定を行なった結果は図Ⅲ-3-bのように $T_c \sim 10\text{K}$ となった。この T_c 低下の原因についてはわかっていない。

以上 $M=\text{Ba}$ の場合について述べてきた。その後 $M=\text{Sr}$ の場合についても、結晶作成を行なった。出発物質の組成は Ba の場合を参考にし、その近傍についていくつかの実験を試みた(図Ⅲ-4)。図Ⅲ-4中組成"i"から得られたものの抵抗の温度変化を図Ⅲ-5に示す。このように $M=\text{Sr}$ の場合には as-grown の結晶で超伝導を示した。これらの結晶について さらに鋭い転移を示すなどの超伝導特性の向上をめざし、表Ⅲ-1に見られるように 様々な条件でアニールを試みた。その結果 一般に T_c のオンセットは上昇するが、転移は"フロート"になった。

比抵抗は アニール後 図Ⅲ-5に見られるように小さくなり、効果がはっきりと現われている。

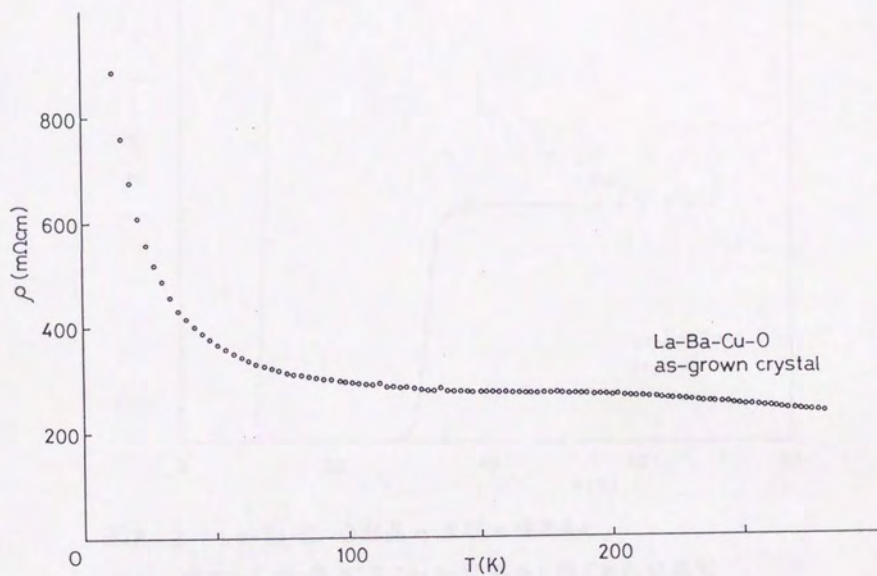
表Ⅲ-1 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-x}$ (LSCO) 系の結晶のアニール効果。
 サンプル番号は図Ⅱ-4上に示した。転移温度は抵抗測定によった。

Sample no.	Onset temperature	Zero-resistivity temperature	Annealing condition (atmosphere)
a	-	-	as-grown
b	12K	-	as-grown
	21K	6K	750°C (air) 3.5h
	-	-	1100°C (oxygen) 3h
c	-	-	as-grown
	24K	-	900°C (air) 13.5h
	-	-	900°C (air) 47h
	24K	-	900°C 13.5h + 1000°C 7h (air)
e	28K	-	as-grown
f	-	-	900°C (air) 1h
g	-	-	900°C (air) 1h
h	20K	15K	450°C (air) 42h
i	23K	15K	as-grown
	30K	15K	350°C (oxygen) 40.5h
	30K	-	450°C (oxygen) 40.5h
	27K	15K	600°C (oxygen) 31.5h

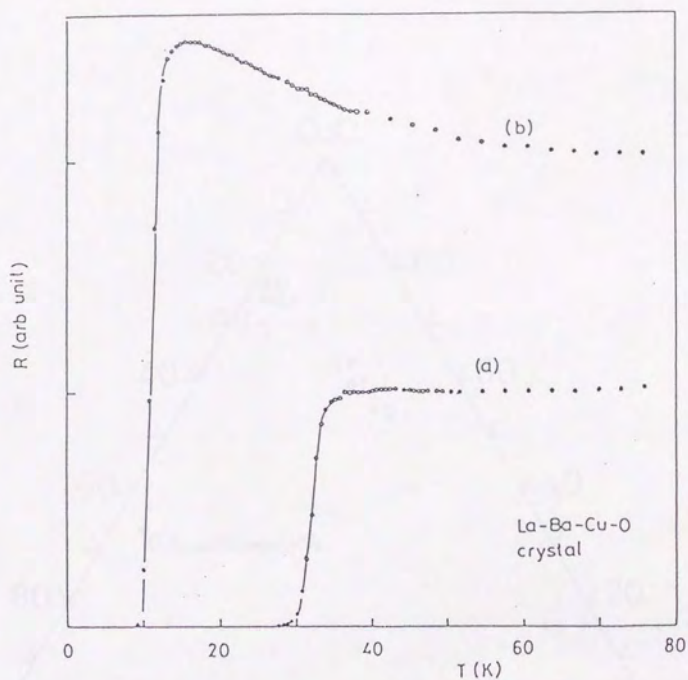


図Ⅲ-1 結晶作成に試みられた組成。

○及び⊙の点でのみ $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ の結晶が得られた。

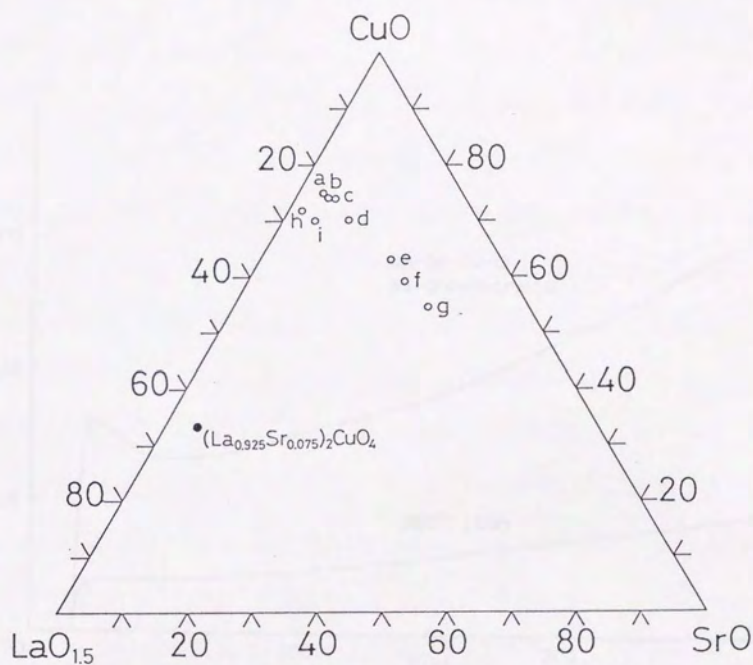


図Ⅲ-2. 図Ⅲ-1の◎の組成から得られた結晶の抵抗の温度変化。

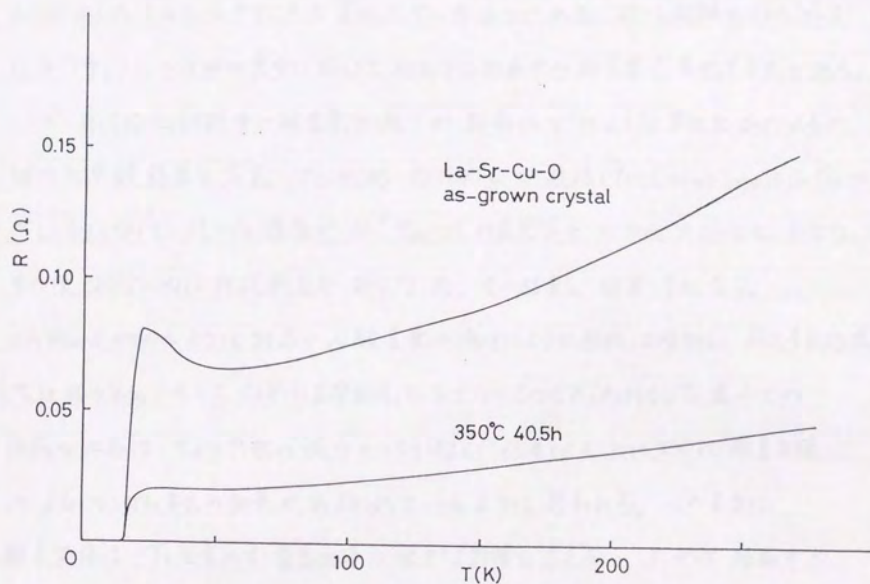


図Ⅲ-3 La-Ba-Cu-O 結晶の抵抗の温度変化。

(a)は 図Ⅲ-1 内 ⊙ で示された組成から得られた結晶を
 空气中 900°C 15時間アニールした後、測定した結果。
 (b)は (a)の測定後 3週間を経て、再測定して得られたもの。



図Ⅲ-4 La-Sr-Cu-O系で結晶作成に試みられた組成。



図Ⅲ-5 図Ⅲ-4中の“i”で示された組成から得られた $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_{4-x}$ の as-grown 結晶と 酸素アノール後の結晶の抵抗の温度変化。

Ⅲ-3 考察

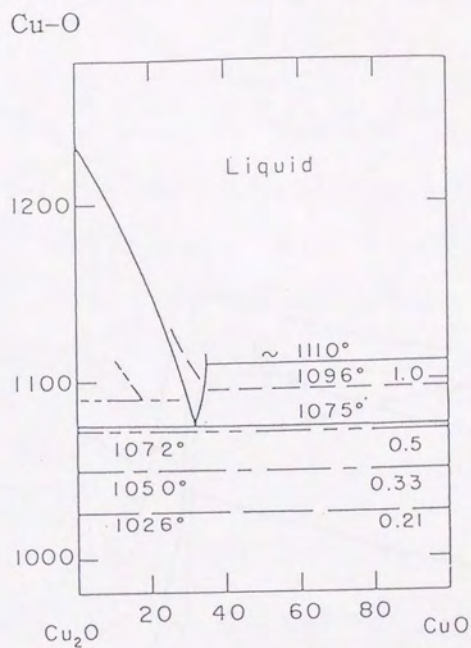
この実験では CuO フラックスの特性が重要である。図Ⅲ-6に見られるように $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ の共晶温度は酸素分圧により、大きく変化する。³⁴⁾ CuO フラックスは空气中高温で一部 Cu_2O に分解し、 $\text{CuO}-\text{Cu}_2\text{O}$ の混合物になっている。この分解の度合により 融点も変化するし、フラックスの他の性質、たとえば粘性、フラックスのルツボからのしみだしやすさ等も変化しているようである。特に問題となるのは CuO フラックスの分解の度合に応じて析出する結晶中の酸素量も変化する点である。ここで具体的に試料中の酸素量の減少が結晶にどのような変化をもたらすか試べた実験結果を示す。あらかじめ約 1100°C で焼結した $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ のペレットについて 様々な温度で 10^{-5} Torr 程の真空下で 15 分間 アニールをおこない、その後 20 分以内に抵抗測定をおこなった。その結果を図Ⅲ-7に示す。この図からわかるように結晶中の酸素量の減少により比抵抗は増加し、超伝導転移温度 (T_c) も減少する。そして T_c には零抵抗を示さないものもあらわれる。 T_c 直上での抵抗の上昇は キャリア数の減少だけでなく、伝導パス上に生じた酸素欠損によるランダムネスの効果があらわれているように思われる。このように酸素欠損は T_c を含めて電気伝導に大きな影響を与える。したがって結晶中の酸素欠損量を充分小さくし、超伝導が消失しないようにするためには 次のような注意が必要となる。

- (i) CuO フラックスをあまり高温へ昇温しない。
- (ii) CuO フラックスの雰囲気酸素圧をあげる。又は高温で長時間保持しない。

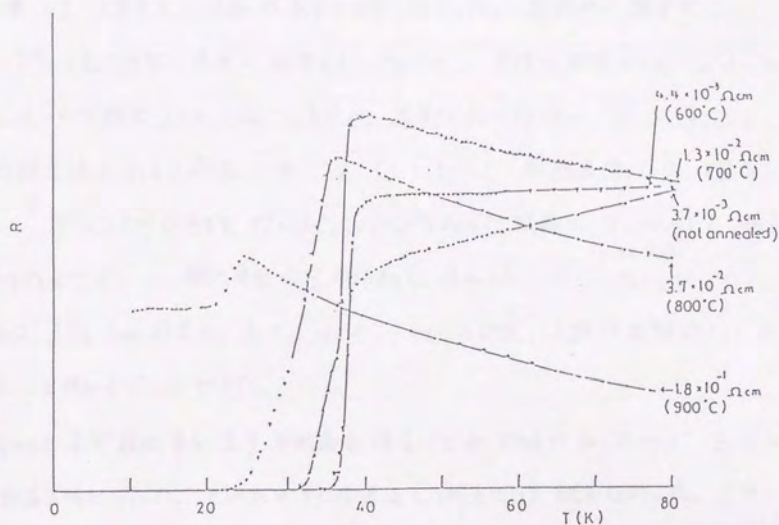
したがって この実験では このような CuO フラックスの分解を防ぐために安全で容易な急冷法を用いた。それにとりなって板状結晶の辺の長さは $0.5-0.7$ mm 程度と小さくなったが、超伝導を示す単結晶を得ることができた。

上記の (i)(iv) については 白金ルツボの耐久性にも影響を与えているように思われる。白金ルツボは詩集加熱に用いられる時 安全な使用限度が 1350°C 程度であり、あまり高温へ昇温できない。又高温に維持しておくことは CuO フラックスの白金ルツボに対する侵食性の問題から不可能であった。このように 上記 (i)(ii) と関連して、白金ルツボは 本実験での使用条件になっている。

$M=\text{Ba}$ の場合に CuO 66.7 mol%, $\text{LaO}_{1.5}$ 30.8 mol%, BaO 2.5 mol% の組成から $(\text{La}, \text{Ba})\text{CuO}_{3.8}$ 結晶が得られた。この系で本来析出する結晶は 出発物質の組成に近い $(\text{La}, \text{Ba})\text{CuO}_{3.8}$ のはずであるが、実験的には $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_{4.8}$ が得られやすい。このことは各々の相の融点又は分解温度に關係していると考えられるが、むしろ CuO の一部が Cu_2O に分解している実際の条件下では、高酸素圧下で安定と考えられる $(\text{La}, \text{Ba})\text{CuO}_{3.8}$ 相の析出がおこりにくくなっているであろう。



図Ⅲ-6 様々な酸素分圧（図中右側部分に atm 単位で示されている）下での Cu_2O - CuO 系の相図。
 実線は Vogel と Pöcher に従った相境界である。
 文献 34) から引用した。



図Ⅲ-7 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ の焼結体を図に示された温度で15分間真空アニールしたのちに測定された抵抗の温度変化。(not annealed) によって示されたデータは 1100°C で空气中で焼結した後、測定されたものである。室温での比抵抗を矢印で示した。

III-4 結論

CuO をフラックスとして用いる非化学量論的溶解法を用いて、超伝導を示す単結晶の作成を試みた。その結果、そのような結晶を得るためには、その組成だけでなく、酸素量にも注意を払う必要があることがわかった。結晶中の酸素量は CuO フラックスの分解の度合いと関係しているので、実際の実験では CuO フラックスの Cu_2O への分解をいかにおさえるかが、重要な点になる。ここでは、混合物全体をあまり高温へあげず ($\leq 1350^\circ\text{C}$)、融解直後に急冷することによって、フラックスの分解を防いだ。さらに作成した結晶をアニールして酸素量を^{11, 32, 33)}増やすなどして、超伝導を示す単結晶を得ることに成功した。得られた結晶は¹²⁾1辺 1mm 程度と小さかったが、 Hc_2 の²⁶⁾測定、X線構造解析などの測定には用いることができた。

我々はまず超伝導を示す単結晶を得ることが目的であったので、急冷法によって結晶育成を行った。そのため徐冷法はこの時点では試みなかった。しかし中性子散乱による磁気励起スペクトルの研究を行う必要が、その後でできたので、大型単結晶が必要となり、それゆえ徐冷法を行うことになる。その点についてはV章で述べる。

IV 超伝導臨界磁場 (H_{c2}) の測定

N-1 はじめに

高温超伝導体の低次元伝導性を実験的に調べるため、本章で述べたようにして作成した単結晶を用いて、 H_{c2} の異方性を測定した。その他にもこの実験により超伝導の性質を決定する重要な量であるコヒーレンス長を H_{c2} の値から見積もることができる。

高温超伝導体は大きな H_{c2} の値を持っており、小さな印加磁場しか得られない場合には測定が難しくなる。ここでは T_c の低い単結晶を用いて通常の電磁石の磁場で測定をおこなった。⁽¹²⁾

$T = 0K$ での残留抵抗 ρ が大きい物質は電子の平均自由行程 l が充分短いと考えられるので Werthamer の dirty limit の式が適用できる。⁽³⁵⁾

それによると H_{c2} と T_c は

$$\ln \frac{T_c}{T^*} = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi k_B T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4-1)$$

の関係がある。

ここで $\psi(x)$ は $\frac{d}{dx} \log \Gamma(x)$ からなるダイ・ガンマ函数であり、 α は pair breaking パラメーターで $\alpha = \frac{D_0 H_{c2}}{C}$ (D は拡散係数) である。

$\frac{T}{T_c} = t$ において quantum flux ϕ_0 を用いて

$$\phi_0 = \frac{\pi \hbar c}{e} = 2\pi \xi^2(t) H_{c2}(t) \text{ と定義し} \quad (4-2)$$

$$\xi_0^2 = \frac{\hbar D}{2\pi k_B T_c} \text{ (コヒーレンス長) と書くと} \quad (4-3)$$

(4-1) 式は

$$\ln \left(\frac{1}{t}\right) = \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\xi_0^2}{2t\xi^2(t)}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4-4)$$

となる。 $\beta(t) \equiv \xi_0^2 / \xi^2(t)$ と β を定義するとき、 $t \rightarrow 0$ で

$$\beta(0) = \frac{\xi_0^2}{\xi^2(0)} \approx 0.28$$

となり、 $\xi^2(0)$ が与えられる、即ち $t \rightarrow 0$ での H_{c2} が決定される。

異方性のある場合には Tetragonal unit cell では 磁場が c 軸方向 (CuO_2 面に垂直) のとき、 ξ_0^2 は

$$\xi_{0a}\xi_{0b} \approx 0.28 \frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(0)} = \frac{\hbar \sqrt{D_a D_b}}{2\pi k_B T_c} \quad (D_a; a \text{ 軸方向の拡散係数}, D_b; b \text{ 軸方向の拡散係数}) \quad (4-5)$$

で置き換えられる。

a, b 軸方向の異方性が無視できるとし、面内の拡散係数 $D_{||}$ と 面内の拡散係数 D_{\perp} と書く。面内、面内方向のコヒーレンス長 $\xi_{||}, \xi_{\perp}$ に対して以下の式が成立する。

$$\xi_{||}^2 \approx 0.28 \frac{\phi_0}{2\pi H_{c2||}(0)} = \frac{\hbar D_{||}}{2\pi k_B T_c} \quad (4-6)$$

$$\xi_{||}\xi_{\perp} \approx 0.28 \frac{\phi_0}{2\pi H_{c2||}(0)} = \frac{\hbar \sqrt{D_{||} D_{\perp}}}{2\pi k_B T_c} \quad (4-7)$$

($D_{||}$: ab 面内の拡散係数, D_{\perp} : c 軸方向の拡散係数, $H_{c2||}$: 磁場が ab 面内にあるときの 上部臨界磁場, $H_{c2\perp}$: 磁場が c 軸方向にあるときの 上部臨界磁場)

$$(4-6) \text{ と } (4-7) \text{ より } \frac{H_{c2||}(0)}{H_{c2\perp}(0)} = \sqrt{\frac{D_{||}}{D_{\perp}}} \quad (4-8)$$

となる。又各方向の伝導度 σ は 次のように書ける。

$$\sigma_{\perp} = n(\epsilon_F) e^2 D_{\perp} \quad (4-9)$$

$$\sigma_{||} = n(\epsilon_F) e^2 D_{||} \quad (4-10)$$

したがって (4-8), (4-9), (4-10) より

$$\left(\frac{H_{c2\parallel}(0)}{H_{c2\perp}(0)} \right)^2 = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}} = \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \quad (4-11)$$

となる。そうにして H_{c2} の異方性を測定することにより、伝導度の異方性を見積もることができ、コヒーレンス長も知ることができる。

N-2 実験結果と考察

$(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ (LBCO) 及び $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ (LSCO) 系の超伝導相単結晶による磁場に対する抵抗の温度依存性を図 N-1 に載せる。この図から $H_{c2\parallel}/H_{c2\perp}$ の値を求めると

$$\frac{H_{c2\parallel}}{H_{c2\perp}} \approx 13 \text{ (LBCO)}, \quad 6 \text{ (LSCO)}$$

したがって電気伝導の異方性は、

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} \approx 170 \text{ (LBCO)}, \quad 40 \text{ (LSCO)}$$

となる。この異方性の値から明らかにこの物質は 2 次元の電気伝導をもつ物質であることがわかり、このことは構造上の特徴とよく一致する。

抵抗の値が 1-2 状態の半分になる磁場で決められた $H_{c2\perp}$ の温度依存性は図 N-2 のようになる。この結果は 2 種超伝導体の通常の振舞いとは対称的な正の曲率を持っている。このため $T \rightarrow T_c$ での (4-4) 式の展開 ($H_{c2} = \frac{4}{\pi} \phi_0 \frac{k_B(T_c - T)}{\hbar D}$) は用いなかった。図 N-2 から $H_{c2\perp}(0)$ の値を単純に低温側での傾きから推定すると LBCO 及び LSCO で各々 10.7 kOe, 62.2 kOe となり、この値よりコヒーレンス長を見積もると以下のようになる。

$$\begin{array}{lll} \text{LBCO} & \xi_{\parallel} \approx 90 \text{ \AA} \text{ (110 \AA)} & \xi_{\perp} \approx 7 \text{ \AA} \text{ (9 \AA)} \\ \text{LSCO} & 40 \text{ \AA} \text{ (50 \AA)} & 6 \text{ \AA} \text{ (8 \AA)} \end{array}$$

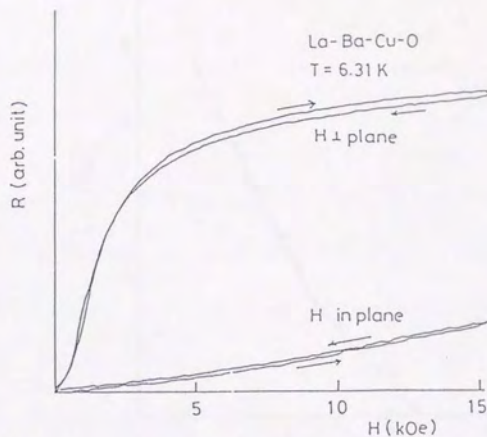
但し κ 内は $H_{c2} = 0.69 T_c |dH_{c2}/dT|_{\max}$ を用いて H_{c2} を見積もった場合である。

ここでは $\xi_{\parallel, \perp}$ は (4-3) 式の定義に従って (4-6), (4-7) 式を用いて求めた。

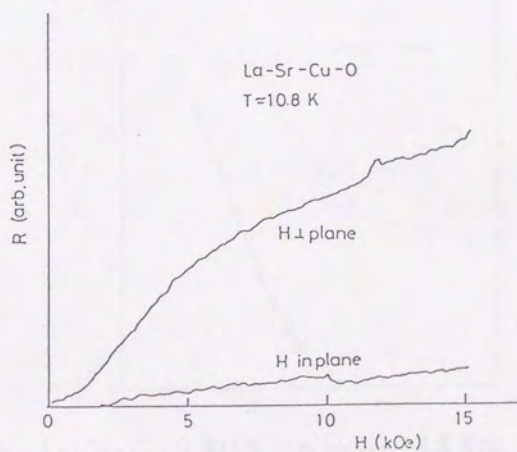
ここで上述の c 軸方向のコヒーレンス長は CuO_2 層間の距離程しかないが、面内のコヒーレンス長は Cu-O 間の距離 1.9 \AA よりも充分に長くなっている。

この実験では比較的低転移温度の低い結晶をつかった。このことから

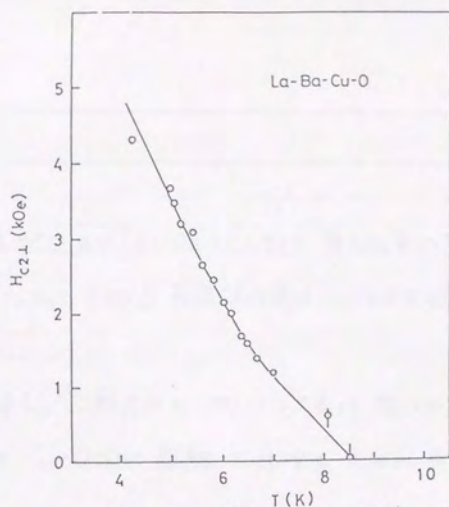
T_c が 40K程の試料では γ_0 の値が $1/2$ 倍程度になるはずである。



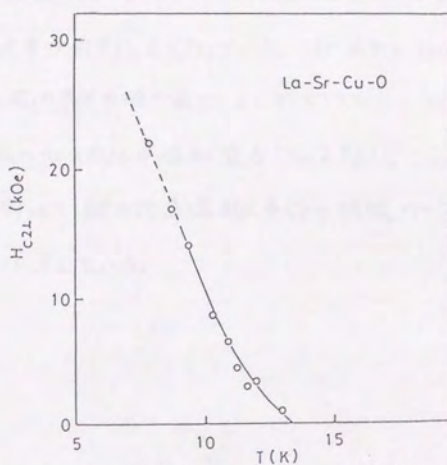
⑦ N-1 a. La-Ba-Cu-O 単結晶について 2つの異なる磁場方向での磁場に対する抵抗変化。矢印は 磁場を変化させる方向を示している。(plane : CuO₂面)



b. La-Sr-Cu-O 単結晶について 2つの異なる磁場方向での磁場に対する抵抗変化。



図VI-2 a. La-Ba-Cu-O単結晶での温度に対する $H_{c2\perp}$ の変化。 $H_{c2\perp}$ の値は 抵抗が 常伝導の時の半分になった磁場として決めた。



b. La-Sr-Cu-O単結晶での $H_{c2\perp}$ の温度変化。

IV-3 結論

H_{c2} の測定により LBCO 及び LSCO 系でともに 電気伝導の異方性が大きいことを示した。すなわちこれらの高温超伝導体は 2次元伝導をもつ物質であることがわかった。

コヒーレンス長を見積もり、 c 軸方向のコヒーレンス長は短い。面内のコヒーレンス長は $Cu-O$ 間の距離に比べて十分に長く、面内であることを初めて示した。

最近では YBCO 系で T_c 付近での H_{c2} の温度依存性が磁化率の測定から³⁶⁾求められ、抵抗測定の結果に比べて T_c 付近で鋭い立ちあがりをみせている。

これはオ2種超伝導体の通常の曲率に近くなっている。このように H_{c2} の値の選び方として、本論中のノーマル抵抗の半分の時の値でよいかどうかという問題が生じるが、これらの問題によって結論の低次元伝導性が変わることはない。このように III章で作成された単結晶を用いて 酸化物高温超伝導体の特徴の一つを明らかにすることができたと我々は考えている。

V (La_{1-x}Sr_x)₂CuO_{4-δ} (LSCO) のカンタル炉による単結晶作成

V-1 はじめに

Ⅲ章で作成した結晶はサイズは小さいながらも超伝導を示したので、当初の目的どおり、Hc₂の測定⁽¹²⁾から2次元電気伝導性をみつけることができた。その後、序論で述べたように Shirane らによって La₂CuO₄ で2次元スピンゆらぎが観測された⁽¹⁴⁾。この La₂CuO₄ にホールを導入して超伝導相とした時、2次元スピンゆらぎがどのように変化し、それが電子対形成と関連を持つかどうかは、高温超伝導機構の本質にせまる興味深い問題となった。この問題を調べるには中性子散乱が最も適していることから大型単結晶が必要となった。

当時、Hidaka らによって作成されていた大型単結晶は抵抗による転移幅が広く、超伝導特性は十分ではなかった⁽¹⁵⁾。そのため超伝導相中の磁性の本質的な振舞いがわからなかった。そこで我々はこの系の超伝導を示す大型単結晶の作成にとりかかった。Ⅲ章での単結晶作成と異なり、この章では中性子非弾性散乱用の大型単結晶の作成について述べる。

また中性子散乱とは別に磁気的な振舞いは2マクソン・ラマン散乱からも調べることができる。これらも有益な情報が得られるので、絶縁体から超伝導体のものまで様々な Sr 濃度の単結晶を作成した。これについては Sugai (阪大・理) の測定を通してその目的とする実験結果が得られた。

この時期の結晶作成ではすでに Hidaka らによって LSCO 系の単結晶作成法⁽¹⁵⁾や Oka らによる top-seeded solution growth (TSSG) を用いた

37)

LBCO系の単結晶作成法が報告されており、図V-1に示したような

$(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4-CuO$ ($x=0.075$)及び La_2CuO_4-CuO 系の相図が各々報告され

ていた。そのため組成についての条件を探すのは容易であった。したがって上述の

とおり、単結晶の満たすべき条件として 0.1cm^2 以上の結晶サイズ及び秀れた超伝導

特性の2点について考慮し、以下の4つの点に注意を払って結晶作成を行った。

1. 単一核発生

2. 降温速度

3. 結晶中の酸素数

4. 結晶中のSr濃度

17, 27, 28, 29)

18)

19)

このようにして得られた結晶は中性子散乱、ラマン散乱、熱起電力等の測定に

用いられた。これらの結果はVIII章でYBCO系の結果とともに述べる。

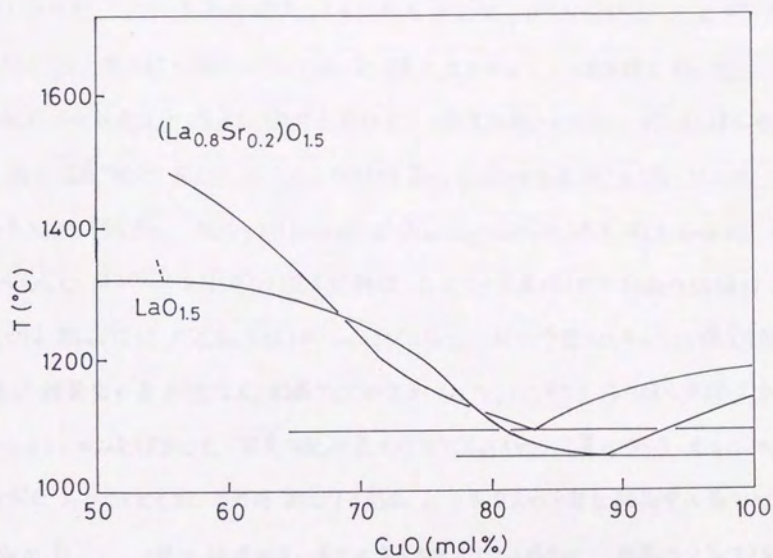


図7-1 $\text{LaO}_{1.5}$ - CuO 系及び $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{O}_{1.5}$ - CuO 系の相図
文献 [15], [37] より引用。

V-2 実験結果と考察

核発生を安定して制御するために 温度分布を細かく変えることのできる電気炉が必要となつたので、ここでは高周波炉による加熱をやめて カンタルA1ヒーターを用いた炉を自作した。電気炉の詳細については II-1 節で述べた。この電気炉を用いて 温度勾配による核発生の様子を調べる目的で、温度勾配の小さい $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ほどの位置と最も温度勾配の大きい $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ほどの位置とで他の成長条件を同一にして 結晶成長を比較した。組成は $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{O}_{1.5-x/2}:\text{CuO} = 28.6:71.4$ (mol比)、降温速度は $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で 1220°C から 1160°C 付近まで降温した。この結果得られた結晶の体積は各々 $5^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ では 10mm^3 ほど、 $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ では 100mm^3 ほどとなり、一般に予想されるように温度勾配の大きい方で核発生の数が少なく、結晶サイズが大きくなった。したがってこの後の実験は片側のゾーンのヒーターのみを使用して、温度勾配が最大の $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ほどの位置をつくり、そこに 100cc 白金ルンボをおくこととした。この時析出する結晶はフラックスの一部を結晶中へ取り込むことが多かった。一般に降温が速い場合や温度勾配の大きい場合に 結晶はフラックスを取り込みやすい。しかし我々の必要とする結晶は 少量の不純物を取り込んでも、中性子非弾性散乱に使用できる大きさを持つものであることから条件は変えなかった。Hidaka らは 3ゾーンの電気炉に $2^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ ほどの小さな温度勾配をつけて結晶成長を行った¹⁵⁾。このように温度勾配が小さければ結晶は均一に成長し、結晶中へのフラックスの取り込みは少なくなると思われる。しかし多核発生の可能性が高いため 大型単結晶作成には 種子結晶を固定するなどの方法が必要となり、迅速に結晶作成をおこなってゆくには不利な面がある。他に結晶中の酸素量に因しても後述するように

不利な点があるように思われる。

結晶成長の降温速度は Ⅲ章では大きかったが、ここでは $1-4^{\circ}\text{C/h}$ と小さくした。他の条件と同一にすると、 $1-4^{\circ}\text{C/h}$ の範囲で降温速度を変えても、結晶サイズには顕著な差が生じなかった。しかし白金ルツボの侵食には明らかな差が生じ、特に降温速度を 1°C/h 以下にすると 1,2 回の実験で底に穴があいてしまった。この時結晶中への白金の侵入は EPMA によれば Cu サイトあたり 0.5% 以下であった。白金以外の代表的な ルツボである Al_2O_3 ルツボは侵食がさらにひどく、使用できなかった。現在のところ Pt ルツボが最もこの結晶成長に適している。

CuO は Ⅲ章で述べたように 空气中で高温にすると容易に Cu_2O へ分解する。これは得られた結晶の酸素欠損の原因となるので好ましくない。しかしある程度の分解は結晶育成にとって好ましいようである。実際に CuO は 溶けるとともに 飛びはねて 沸騰するように分解する。分解しすぎると ルツボの表面をつたわって 外へ しみていくような³⁸⁾が、空气中 $1200-1300^{\circ}\text{C}$ ほどの温度で適度に分解すると、融点は下がり、粘性率も低くなり、液面が安定し、ゆっくりと対流するようになる。この状態では Hidaka によっても報告されているように板状結晶が対流によって浮いたり、沈んだりするようになる。この状態では美しい板状結晶が得られやすいが、我々の場合は結晶中の酸素欠損を最小限度におさえるために CuO の分解を極力おさえる必要がある。したがって Ⅲ-3 章の (i)(ii) について以下のような工夫をした。

(i) ... 混合物は 1250°C までしか 昇温しなかった。

(ii) ... 白金ルツボの 上部の 温度を 低くして 混合物の 表面を 固まら
せて ぶさいだ。これにより 徐冷している 向の CuO フラックスの 分解や 結晶中の
酸素欠損を防ぐことができると考えた。

結晶中の Sr 濃度 ($x = \text{Sr}/(\text{La} + \text{Sr})$ mol比) は、出発物質中の Sr 濃度
($x_i = \text{Sr}/(\text{La} + \text{Sr})$) と異なり、一般に Sr イオンが 結晶中へ 入りにくい傾向が
あった。このことから Sr イオンが La イオンよりも CuO フラックスへの 溶解度が高いが、
 La_2CuO_4 への Sr イオンの 固溶度が その育成時の 温度では 低いか または
酸素の十分にある 雰囲気中では Sr^{2+} イオンは La_2CuO_4 中へ 入りにくい などといった
ことが考えられる。出発物質中の ドーパントの 濃度 (x_i) と 結晶相中の 濃度 (x)
との 関係は Sr イオンの 場合には 図 V-2 の ようになった。

Ba イオンの 場合には $x_i = 0.1$ で $x \sim 0$ であり、EPMA により Ba イオンを
検出できなかった。 $x_i = 0.33$ で $x \sim 0.028$ であったが La の 特性 X 線と
 Ba の 特性 X 線とが 非常に 接近しているため この小さな 値の 信頼性は
乏しい。 $x_i = 0.5$ では $x \approx 0.04$ であった。このように Ba イオンは Sr イオン
に比べて さらに 結晶中へ 入りにくいという結果が ここでは得られた。
言い替えると ここでは Ⅲ章で 得られた結果と 異なり、 Ba イオンを ドーパント
として含む 超伝導単結晶を 再現できなかった。このように 結晶の 育成方法
によって 結晶中への ドーパントの 入り方が 異なるのは Ba イオンの 場合だけ
でなく、 Sr イオンの 場合にもあり、Hidaka の 結果と 我々の 結果とは 異なる。

すなわち Hidaka さんの Sr イオンの結果で x と x_i とは $x_i \leq 0.5$ まで比例している。

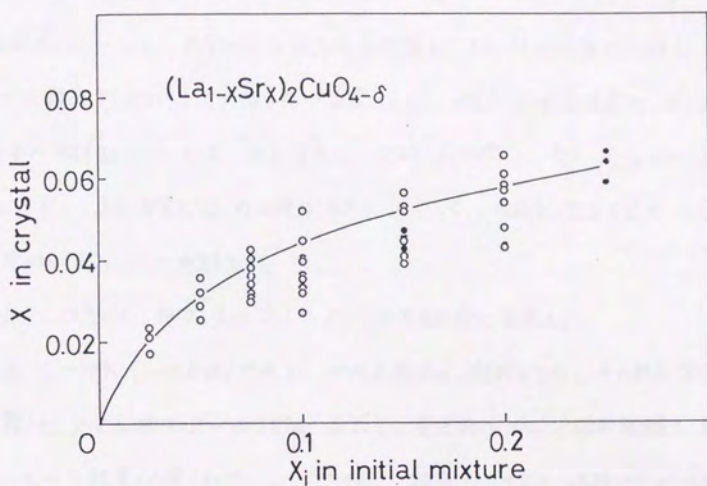
当時 我々は 自分達の結果から 超伝導特性に 優れた結晶を フラックス法から得ることは 困難であると考えて、これ以後 LSCO 系の結晶成長を中止した。しかし焼結体の合成では Michel³⁹⁾ により La イオンを Sr イオンで 約 67% まで 置換が 可能であることがわがっている。また後には

Tanaka さんによって travelling-solvent-floating-zone method を用いて 優れた超伝導特性を示す結晶が得られている。⁴⁰⁾ これらの結果が 我々のものと矛盾している原因について 現段階で 我々は 次のように推測する。

Hidaka さんは 結晶中へ $x=0.075$ 以上の Sr のドープングに成功しているにもかかわらず、超伝導特性に 優れたものが得られないことから、結晶の断面の Sr 濃度分布を 調べている。その結果、Sr の量は 結晶中で比較的均一になっていたことから、超伝導特性に 優れない原因は、Sr 濃度ではなく、酸素欠損であると考え、結晶作成後に アニールを行い、酸素欠損を取り除くことを試みている。しかし、この結晶中の酸素の拡散は かなり遅いようで、いずれの試みも失敗に終わっている。我々の結晶の育成条件と、彼らの育成条件とを比較した時、主として異なる点は、温度勾配の大きさの他に、最高加熱温度が 我々の場合には 約 80°C 低いことである。すなわち、加熱温度の違いが 結晶中の Sr 濃度を変えている可能性がある。また 彼らの条件と Tanaka さんの条件とを比較すると Tanaka さんは 結晶育成時に 酸素圧 約 2atm をかけている点が大きく異なる。このことが 結晶中の 酸素欠損についての解決策になっている

可能性が高い。したがって我々が以前と同じフラックス法を用いて、結晶作成を行うならば、結晶中に Sr イオンをより多くドーピングするために加熱温度をあげる点と、その時のフラックスの分解を防ぐために酸素圧をかける点の2点を実行すればよいだろう。または Hidaka と同様な方法で作成した結晶を酸素圧力下、高温でアニールすれば、CuO の蒸発が多少ありうるが、酸素欠損を減らすことができてであろう。このようにフラックス法でも今後超伝導特性を良くする方法が考えられる。しかしこの方法も、酸素圧力下で高温 (1200-1300°C) にする必要があることから、実験に危険性を伴う。初めの頃に、酸素圧力下での実験を我々も考えたが、危険性を伴う実験であることから行わなかった。また酸素圧力を高くするとそれまでは不安定だった LaCuO_3 相が安定になって析出する可能性がある。したがってその場合には酸素圧、組成及び析出結晶相の相互の関連に注意して行う必要があるだろう。

とにかく当時の段階では、結晶中に酸素欠損が起きないように結晶育成をおこなうと Sr イオンが濃度の増加とともに結晶中に入りにくくなることや、得られる結晶のサイズもそれとともに小さくなってくることから、より T_c の高い大型の試料を作成するのは困難と考え、この結晶育成は中止し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 相の結晶育成を開始した。



図V-2 $\text{LaO}_{1.5}:\text{SrCO}_3:\text{CuO} = 1-x_i:x_i:y$ という出発組成から得られた結晶の Sr 含有量 x 。丸印は $y=2.5$ の場合を示しており、黒印は $x_i=0.15$ については $y=3.0$ を、又 $x_i=0.25$ については $y=2.33$ の場合を示している。

V-3 結論

我々は CuO フラックスを用いて 大型単結晶の作成とあこなした。結晶中の Sr -イオン濃度 x を 0.06 以上にはできなかったが、超伝導に必要な酸素数と中性子散乱に必要な結晶のサイズの2点に重点をおいて 以下のような工夫をした。

1. 単一核発生を促進する目的で 温度勾配を 約 $10^\circ\text{C}/\text{cm}$ と大きくした。
2. 降温速度については 白金ルツボの耐熱性の問題と フラックスの分解の問題を避け、なおかつ 結晶サイズの 小さくなる速度として $4^\circ\text{C}/\text{h}$ の降温速度を選んだ。
3. 結晶中の酸素数については 最高温度を $1220-1250^\circ\text{C}$ とし、高温でのフラックスの分解を防ぎ、また白金ルツボの上部の温度を低くして、表面を固まらせてふさぎ、降温中の フラックスの分解を防いだ。

以上の点に注意して 図V-3に示したような大型単結晶を育成した。

この結晶は $T_c \approx 10\text{K}$ ($x=0.035$)であり、中性子散乱に利用できた。その結果室温及び1.8K (超伝導状態)で 2次元スピンゆらぎが存在し、実空間のスピン相肉距離を約 20\AA と変らないという結果が得られた。この時、結晶のマイスナー体積率が少なかつたので 結晶の均一性に疑問が残ってしまった。^{m)} しかし、VI-8章で述べるように マイスナー効果では 結晶の質は評価できないことから、この結晶の適当な判断基準としては 比熱などのように 試料全体を見る物理量の測定法を用いる必要がある。

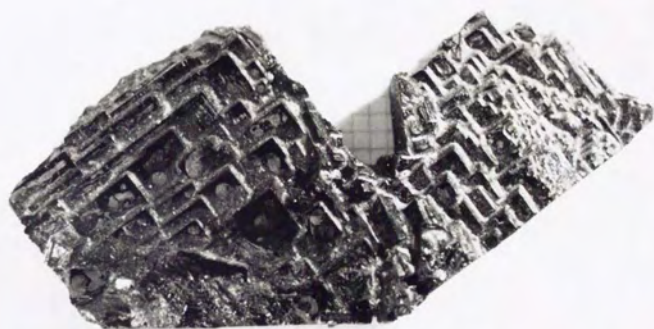
このような結果とは別に 当時の段階では 結晶中に 酸素欠陥が おこらないように 結晶育成をおこなうと Sr -イオンが濃度の増加とともに結晶中に入り

にくくなることや、得られる結晶のサイズもそれとともに小さくなることから、より T_c の高い大型単結晶を育成するのは困難と考え、この後 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 相の結晶育成を行った。

その他、ここで得られた結晶は 2 マグノン・ラマン散乱に使用され、上述の $x=0.035$ や 0.058 の超伝導を示す結晶を用いて “スピンゆらぎ” の残っていることが Sugai の測定によって示された。¹⁸⁾ また熱起電力の測定にも使用され、通常の金属ではみられない特異な振舞いとその異質性がみられた。¹⁹⁾

以上のように、ここで得られた結晶についても物性測定を通じて酸化物高温超伝導体の特徴を調べることに寄与できたと考える。

補足。ここで得られた結晶は、マイスナー体積分率が少ないので、内部と外部とで異なっている可能性がある。抵抗測定によると超伝導転移幅は $4T \sim 3K$ と狭く、零抵抗を示すことから、結晶の外部だけを用いた測定結果には大きな問題は無いであろう。



↔
10mm

図V-3.

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x \sim 0.04$) の 2cm^3 ほどの結晶。

VI $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) の単結晶作成

VI-1 はじめに

我々は高温超伝導と磁性との関連に興味を持ち、中性子散乱用 LSCO 系大型単結晶を以前に作成した。しかし酸素欠損をおさへながら同時に十分な S_F 量をドーピングすることが困難で結局は超伝導転移温度 (T_c) の低い結晶しか得られなかった。高温超伝導と磁性との関連に対する信頼できるデータを得るまでには至らなかったことは本章ですでに述べた。その後 Y 系について同一目的で単結晶を作成する可能性とさぐってみることにした。当時は Takei によって得られていた $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の結晶は結晶方位の配向した結晶子 (crystallite) からなるかたまり (Irregular block crystal, Ingot crystal, またはブロッ状晶と呼ばれる) であり、最大の直径が 5mm, as-grown の状態での T_c が 91.3K であり、転移幅も狭いもので²⁰⁾ 我々の目的とする試料に近いものであった。さらに結晶子の隙間を通しての酸素の出し入れも容易と考えられ、酸素数に対する物性の変化を見る目的にも供しやすいものであると思われた。この種の結晶のサイズをさらに大きくすれば、中性子非弾性散乱でその磁性の動的挙動に関して信頼できるデータを得ることができると我々は考えた。

こうして上記目的に合致した YBCO の大型単結晶を作成すべく、本論で述べる一連の試料作成を Takei の方法を参考に開始した。ここではブロッ状晶だけでなく、立方状晶で良質な大型単結晶作成も試みたのでその結果を加えて述べる。

まず $\text{YO}_{1.5} - \text{BaO} - \text{CuO}$ の擬三元系^{*}としてその状態図を考える。

* $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ の四元系とするのが正しいが便宜上本文中のようにした。

次に問題となるのは YBCO 相が 温度を上昇させていったときにある
融点で とける (congruent melting point をもつ) のか 融点 以下の温度で
分解してしまう (incongruent melting point を示す) のか どうかという点である。
この物質は incongruent melting point をもつものであったことから、YBCO 相の
組成の混合物を 融点を通して 冷却すると まず他の相 (具体的には
 Y_2BaCuO_5 や Y_2O_3) が 析出する。したがって YBCO 相の分解温度 (980°C -
 1030°C) 以下で YBCO 相の析出が おこるような フラックスが必要となる。
新たな フラックスを 探さず 非化学量論的 溶融法 を考えた場合には
YBCO 相を 析出するような 液相線が どの 組成領域に 存在するかという点が
オニの問題となる。別にこの三元系以外で フラックスを 探す場合には、
フラックスの 性質として 以下のような点 が 望まれる。結晶成分に対して
高い 溶解度 を 持ち、それが 適度な 温度変化 を 示し、その時得ようとする
結晶相が 唯一の 安定な 固相であること。さらに 加えるならば 融点が 低く、
使用温度での 揮発性も 低いこと、その フラックスとの 反応性の 低い ルツボが
存在し、ルツボの外へ フラックスが しみ出さなく、成長した 結晶が 容易に 取り出せ、
毒性の 低いこと 等である。

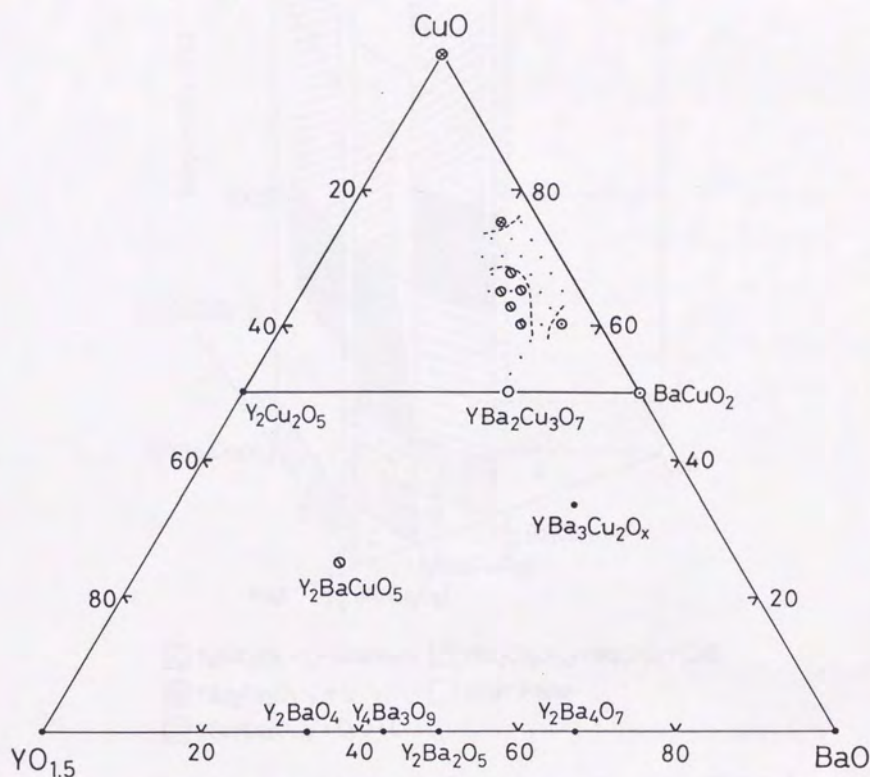
残念ながら $Y_{0.5}-BaO-CuO$ の三元系以外では 上記の条件を 満すような
適当な フラックスは 現在までのところ みつかっていない。 $Y_{0.5}-BaO-CuO$ の
三元系の 共晶点を利用した フラックス自体は 融点が 900°C 程度で 十分低いし、
使用温度での 揮発性も 低く、毒性もない。しかしこのフラックスに対する

YBCO相の溶解度が低く、またどの成分とも多少反応することから、

これを用いた結晶成長は かなり困難なものとなる。以上とは別の
問題として 酸素量が 変化する可能性があることに留意しなければならない。
系の酸素量が 変われば 状態図も 変化し、複雑化する。またこの系のなかで
包晶反応を伴う場合には 初晶である Y_2BaCuO_5 (すなわち Y_2O_3) 相と
融体とが反応して YBCO相になるまでの反応時間が 必要であり、YBCO相
の結晶成長には それに対応した時間依存性がでてくると考えられる。

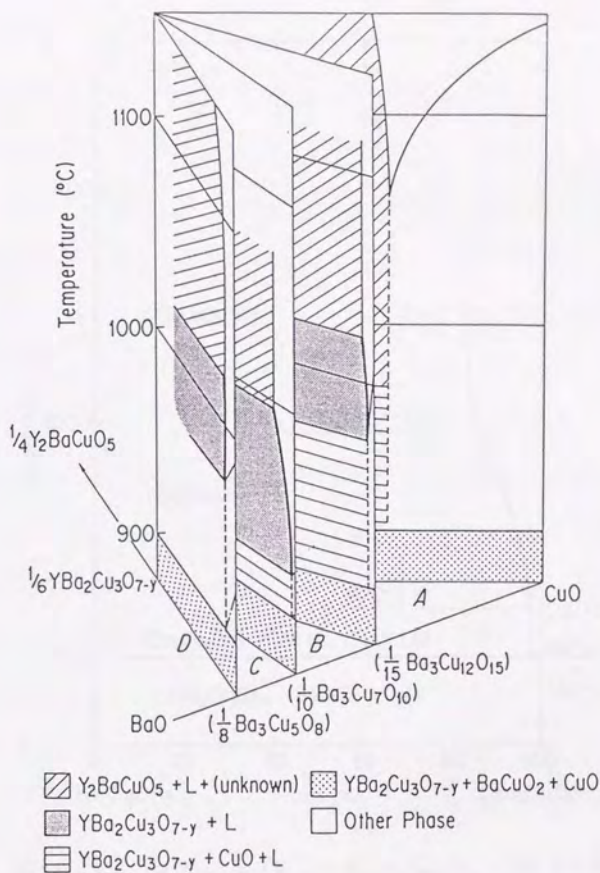
具体的に YBCO相を析出させるような液相線がどの領域に存在するか
については 詳細な状態図が わかていれば 容易に 知ることができる。

そこで 状態図づくりを まず始めることも考えられるが、初期の頃は 一刻も
競う状況下にあったことから 多くの研究者は 析出相の概略と 結晶育成を
直接 試みて 調べたり、EPMAによって 調べたりした。この三元系のなかで
存在する相は Rothらにより報告された(図Ⅵ-1)。この三元系のなかで
YBCO相の分解温度付近で 部分的にしろ 溶融する領域は YBCO-CuO-
BaCuO₂ の 擬三元系の なかに 限られていることから、YBCO相の結晶育成が
いくつかのグループで 試みられているが、用いられた組成はその領域内に
限られている。その領域については 後に Okaらにより 状態図が 詳しく 調べ
られた(図Ⅵ-2)。図Ⅵ-2は $1/6 YBa_2Cu_3O_{7-y} - 1/8 Ba_3Cu_5O_8$,
 $1/6 YBa_2Cu_3O_{7-y} - 1/10 Ba_3Cu_7O_{10}$, $1/6 YBa_2Cu_3O_{7-y} - 1/10 Ba_3Cu_{12}O_{15}$,
 $1/6 YBa_2Cu_3O_{7-y} - CuO$ の 4つの 擬二元系について 状態図を作成した後、



図VI-1 $\text{YO}_{1.5}$ -BaO-CuO 三元系中に報告されている相。⁷⁰⁾

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -BaCuO₂-CuO 擬三元系内にはこの実験で用いられた組成を示した。1160°Cまで昇温した後炉冷した結果、YBCO相以外の相の結晶が多かった場合については主となる相を記号で示した。(○; Y_2BaCuO_5 , ⊗; CuO, ⊙; BaCuO₂)



図VI-2 $\text{CuO} - \frac{1}{8} \text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8 - \frac{1}{6} \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 擬三元系に
立体的に組み立てた相図。文献(69)より引用。空気中での
実験結果。

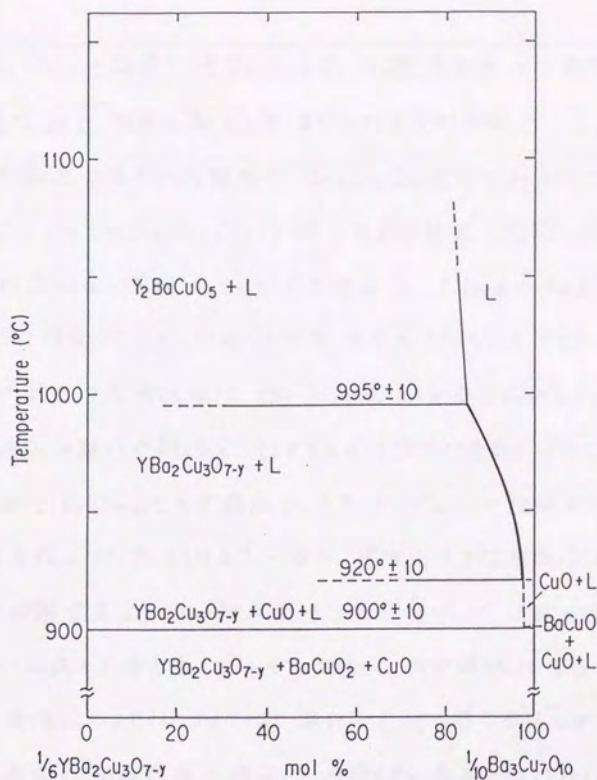


図 VI-3. $\frac{1}{6}\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y} - \frac{1}{10}\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ の擬二元系相図。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 単結晶の溶液成長用の液相線が太線で示してある。

文献(69)より引用。空気中での実験結果。

$1/6 \text{ YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y} - \text{CuO} - 1/8 \text{ Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ の擬三元系の三角ダイアグラム上にその面に垂直な軸を温度の軸としてまとめたものである。

この系の共晶点と思われる組成が $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ 近くであることから、 $1/6 \text{ YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y} - 1/10 \text{ Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ の擬二元系状態図^{*} (図 VII-3) を中心に YBCO 相の結晶成長の原理について考えてみる。Okazaki の報告によると空气中で 995°C 付近が YBCO 相の分解温度となっているので、初晶として YBCO 相が析出する液相線は $85-95\text{mol}\%$ ($1/10 \text{ Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$) にある。すなわち $85\text{mol}\%$ の組成の融体を冷却すると 995°C 付近から YBCO 相が析出しはじめ、液相は約 $95\text{mol}\%$ の共晶点にうつっていく。この領域の液相線を用いて結晶育成を行った研究者もいるが、実際に大きな結晶は得られていない。YBCO 相の分解温度より低い融点をもつ組成領域が上述の領域よりもっと狭いと以前から考えていたので我々は部分溶解による結晶育成を行っていた (実はこのことについては現在でもそう思えるふしが多い。VII-2 章を見よ)。この場合の結晶成長の様子は過冷却を考慮しなければ以下のようになる。

例えば $60\text{mol}\%$ ($1/10 \text{ Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$) の混合物を 1050°C 付近から降温してくと固相である Y_2BaCuO_5 相と液相である約 $80\text{mol}\%$ ($1/10 \text{ Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$) の融体とが初め共存しているが、 995°C 付近以下で YBCO 相が Y_2BaCuO_5 相よりも安定となり、 Y_2BaCuO_5 相は融体と反応しながら YBCO 相になって析出していく。この時降温が速いと Y_2BaCuO_5 相が完全に溶解しない

* これ以後 この擬二元系内の組成を $1/10 \text{ Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ の $\text{mol}\%$ で示す。

うに YBCO 相に包み込まれる(包晶)。反対に徐冷すれば Y_2BaCuO_5 相が融体にとけ込みながら完全に YBCO 相に変わっていく。したがって本論で述べる結晶育成で 降温が速い場合は Y_2BaCuO_5 相が包晶として残っており、YBCO 相の結晶は液相線からの析出によるものが主になっている。反対に Yoshida⁴⁷⁾ が行ったように一度 1700-1200°C で保持したのち、970°C で再び保持した場合には Y_2BaCuO_5 相が液相と反応して YBCO 相の結晶が析出していると考えられる。この後者の方法のような場合には Y_2BaCuO_5 相が YBCO 相に変わるので YBCO 相の結晶の量は前者に比べてはるかに多くなる。

以上 結晶成長の様子に対する現段階の解釈を相図を用いて述べた。中性子散乱に用いられたブロック状晶の成長過程はさらに複雑になるが、基本的な原理は上に述べたものと変わらない。またこのような原理も重要であるが、実際の結晶育成ではフラックス成分と反応しにくいルツボを探すことも同程度に重要である。このことに関する研究は Schneemeyer⁴⁴⁾ や Kaiser⁴⁵⁾ によって報告されている。

彼らによれば Ni , Pt , Au , Cu , Al_2O_3 , ZrO_2 (12%Y), MgO , ThO_2 , MgAl_2O_4 , SiO_2 という材質のなかで、 Pt , Au , MgO , ThO_2 の場合に液相との反応が少なかったようである。Schneemeyer は実際の実験では Al_2O_3 を主に使用していることから、我々もこの比較的安価な Al_2O_3 ルツボを用いた。この場合には結晶中へ Al 成分の混入がおこることから、その量が問題になる。詳細に

については VI-6 章で述べるが、最終的にはこのことが問題にならな
いほど量を抑えることができた。

VI-2 章では上に述べたような状態図に関連して $Y_{0.5}-BaO-CuO$
擬三元系のうち一部の組成の融点、初晶及び共晶点について
我々の結果を他の結果と比較しながら述べる。次に結晶形態から
板状晶-立方状晶とブロック状晶との2つに分類して、組成、温度、及び雰囲気等
の因子が実験結果に与える影響を考察する。板状晶-立方状晶は実際の
中性子散乱の測定に用いることが"できるほど"大きいものではないが結晶形態と
組成との関連、結晶成長の速い温度領域、温度勾配の影響等について
得られた知見を述べることにする。実際の中性子散乱の測定に供されたような
ブロック状晶については結晶サイズの組成依存性、結晶成長に有効な温度領域、
固相と液相との分離の影響、雰囲気依存性を述べ、これらの実験結果と
状態図とを総合的に考察して、その生成過程を推測する。そして中性子非弾性散乱
の実験に必要な以下の3つの条件について模索し克服した解決策と
その推測結果を考慮しながら述べる。

(i) 結晶のモザイク角の広がりとは 2° 以内。

(ii) 結晶のサイズは 0.1cm^3 以上。

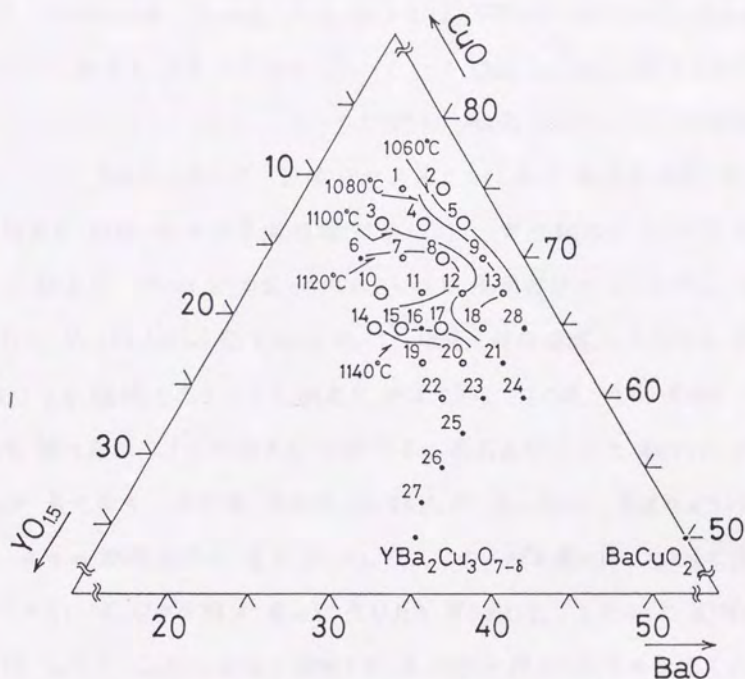
(iii) できる限り不純物相が少ないこと。

得られた結晶は中性子非弾性散乱の実験の前にアニールを行い、その酸素量
を調節する必要がある。したがってこの章の最後にはアニール効果及び

その結晶のキャラクタライゼーションの1つとして マイスナー効果についても述べる。

この章のあとで使用する組成番号について説明する。これらの組成番号は図Ⅱ-4の三角ダイヤグラム中で示した組成に対応している。また組成番号の中で with Cu_2O と付された混合物には 試料中の酸素量をコントロールする意図で CuO だけでなく $\text{CuO}:\text{Cu}_2\text{O}=2:1(\text{mol})$ の比で Cu_2O を用いたものである。

以下には $\text{Y}_{0.85}\text{-BaO-CuO}$ 系の融点の低い共晶点を利用する非化学量論的部分熔融法についてのみ述べるが、実際の実験ではフラックスとして Na_2MoO_4 , KF , Bi_2O_3 , B_2O_3 など融点の低い化合物も試みた。残念ながらこれらのフラックスを使用した実験からは YBCO 相は得られなかった。



図VI-4 $\text{Y}_{0.15}\text{-BaO-CuO}$ 系の三角ダイアグラム的一部分を拡大して示した。図中で"1"は組成に番号をつけて示し、温度を指定した実線は融点を示す。大きな丸印は炉冷した時、得られた板状晶の一边が最大1mm以上であったことを示し、小さな丸印はそれが1mm未満であったことを示している。黒印については融点を調べていない。各々の組成は mol% で示してある。詳細は本文中で述べた。

VI-2 融点及び析出相

Takekawa⁴⁾により報告された結果を参考にして $Y_{0.15}-BaO-CuO$ 系の三角ダイアグラムの中で重要と思われる領域について実際の融点を調べた。DTA (Differential Thermal Analysis) では試料が Pt 皿から浸み出してしうので融点を決定できなかった。そこで Oka³⁾により報告された方法を用いて以下のように行った。各々の試料を Al_2O_3 ルツボに入れ 30分間隔で $20^{\circ}C$ ごとに温度を上昇させ、直接目でみることによって融点を決定した。その結果を図 VI-4 中の等温曲線で示した。一部の組成については別の方法も試みた。試料を白金ルツボに入れて高周波炉により加熱し、試料中に入れた Pt-Rh (13%) 熱電対を用いて温度-時間曲線を見る方法及び肉眼による確認の両方により融点を測定した。この後冷却・昇温をくり返して融点を調べた。これらの結果を比較すると高周波炉によって初めに測定した融点が最も高く、冷却後再測定した融点が次になり、先述のように求めた図 VI-4 中の測定結果が最も低くなった。このような違いはおそらく高温で時間とともに CuO の分解が進んで生じたと考えられる。したがって図 VI-4 中の融点は CuO が Cu_2O へかなり分解している状態で得られたものと考えた方がよい。また YBCO 相の分解温度も雰囲気によってかなり変化している。DTA による YBCO 相の分解を示すピークは酸素中で約 $1030^{\circ}C$ 、窒素中で約 $980^{\circ}C$ と変化する。YBCO 相の結晶作成はその温度以下で行う必要があり、初晶が YBCO 相となる

表 VI-1. 熔融部分の組成。

組成番号は図 VI-4 参照。 $\text{AlO}_{1.5}$ 成分は "ルソボ" から
 溶け出したものである。

Composition No.	Temperature	Flux component (mol%)			
		$\text{YO}_{1.5}$	BaO	CuO	$\text{AlO}_{1.5}$
28 with Cu_2O	950°C	0.05	31.05	67.85	1.05
21 with Cu_2O	950°C	0.08	31.03	68.02	0.87
23 with Cu_2O	950°C	0.11	23.69	75.12	1.08
23 with Cu_2O	970°C	0.81	30.35	67.28	1.55
26	910°C	0.04	29.47	69.79	0.71

領域はたとえ分解温度と最高の 1030°C としても 図 VI-4 中で $\text{BaO}-\text{CuO}$ 線
近くの狭い領域に限られることがわかる。また DTA により この系で最も温度の
低い共晶点は約 900°C であることがわかっている。YBCO 相の結晶育成と
行える温度領域も $1030^{\circ}\text{C}-900^{\circ}\text{C}$ に限られている。実際に結晶成長の
おこっている温度領域でいくつか溶融部分(融体)と取り出し、EPMA により
調べた結果を表 VI-1 に載せる。これから溶融部分中の $\text{YO}_{1.5}$ 成分は極めて
少ないことがわかる。またそれが温度や組成により変化していることもわかる。
すなわち 970°C から 950°C へ温度が低下すると融体中の $\text{YO}_{1.5}$ 成分は少くなる。
また出発組成中の $\text{YO}_{1.5}$ 成分が増すと 同じ 950°C でも融体中の $\text{YO}_{1.5}$ 成分が
多くなっている。これは融体中の過飽和度が増すことによっているのであろう。
さらに 910°C での融体の組成から $\text{YO}_{1.5}-\text{BaO}-\text{CuO}$ 系で最も温度の低い
共晶点の組成は $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_x$ に近いと考えられる。この実験結果から以下の
2点がわかる。

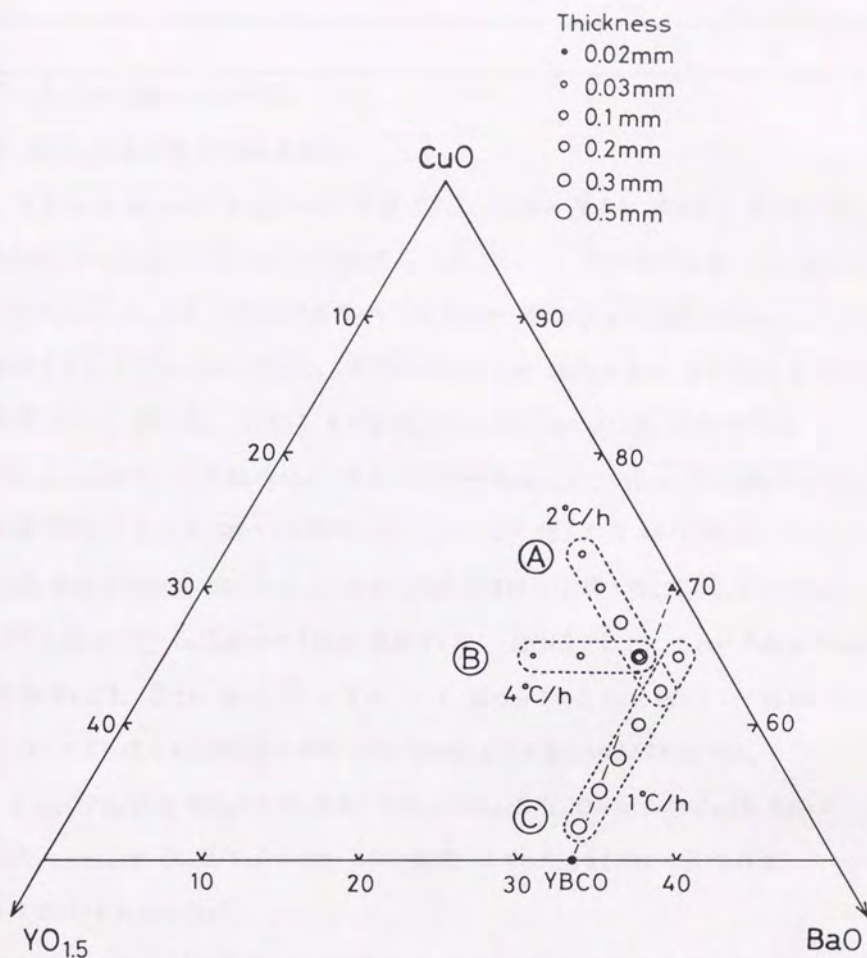
オーには溶質である $1/6 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の $1/10 \text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10}$ に対する溶解度
すなわち $1/6 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 / (1/10 \text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_{10} + 1/6 \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7)$ はたとえば
 970°C から 910°C への降温においてわずか 0.046 しか変化しないことである。
すなわち通常のフラックス法のように降温による溶解度の温度変化と利用した
結晶成長法は可能ではあるが大きな結晶は得られにくいことが予想される。
また $\text{YO}_{1.5}$ 成分の少ない組成では様々なルツボとの反応性が高いことから、
この点でも結晶育成が難しい。

オニに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の比率が大きい混合物を使用すれば、融体中の $\text{Y}_{0.5}$ 成分の過飽和度が増すので結晶育成の条件が多少なりとも良くなることかわかりう。

但し、以上の結果は図Ⅵ-3の相図と比較するとⅥ-1章で述べたように定量的に多少異なっており、液相線が $\text{BaO}-\text{CuO}$ 線に近づいている。すなわち図Ⅵ-3では 970°C で融体の組成は約 $84\text{mol}\%$ ($1/10 \text{Ba}_2\text{Cu}_7\text{O}_{10}$) となっており、 910°C でその組成は約 $98\text{mol}\%$ ($1/10 \text{Ba}_2\text{Cu}_7\text{O}_{10}$) と $14\text{mol}\%$ と変化することになる。この違いの原因について不純物としての Al_2O_3 の影響が我々の実験では存在するのではないかと推測している。いずれにせよここでわかった2つの点は定性的には変らないと考えている。

図Ⅵ-4中の融点が決めた試料はすべて 1160°C で液相になるがこれらとすべて $250^\circ\text{C}/\text{h}$ ほどで炉冷した結果得られた YBCO 結晶はほとんど薄い板状晶となった。このうち結晶の辺の長さが最大 1mm 以上であった組成については図Ⅵ-4中大きな丸印で示した。厚さはすべて薄すぎることから光学顕微鏡では測定できなかった ($\leq 0.01\text{mm}$)。炉冷した結果、析出した主な結晶相は YBCO 相であるが一部の組成では以下になった。図Ⅵ-4中組成1 ($\text{Y}_{0.5}:\text{BaO}:\text{CuO} = 0.05:0.20:0.75$) では YBCO 相が少なく、 CuO 相が多かった。また組成24 ($\text{Y}_{0.5}:\text{BaO}:\text{CuO} = 0.05:0.35:0.60$) では YBCO 相よりも BaCuO_2 相の方が多かった。他に組成11, 15, 17, 19, 22 (各々 $\text{Y}_{0.5}:\text{BaO}:\text{CuO} = 0.075:0.25:0.675, 0.10:0.25:0.65, 0.075:0.275:0.65,$

0.10:0.275:0.625, 0.10:0.30:0.60) では Y_2BaCuO_5 相の針状結晶が多く見られた。この結晶は本来緑色の結晶だが、Takei S. によって報告されているように包晶反応をおこして表面が YBCO 相に包まれ黒くなっている。²⁰⁾ したがってこの組成領域では明らかに初晶は Y_2BaCuO_5 相であり、またこの領域の融点がすべて 1100°C 以上となっていることから、 Y_2BaCuO_5 相の多いことは図 VII-1 のこの系の状態図と定性的に一致している。また以上の析出相の様子は Takekawa S. によって報告された初晶領域の境界⁴¹⁾ ともおおよそ一致している。他に実際の結晶成長の条件下では Y_2BaCuO_5 相の還元相が存在したりする。このように系の酸素量が変わると新たな相が出現し、系はさらに複雑になる。このような酸素量による状態図の変化は今後に残された問題である。



図VI-5. 結晶形態の組成依存性を調べるにあたって用いた組成と得られた結晶の厚さ。①, ②, 及び③と3種類の組成グループについて調べた。各々のグループで降温速度を図中に示した。4°C/hと2°C/hとの両方に重なった組成では厚さの厚い方が2°C/hの場合にあてはまる。この3元系の最も温度の低い共晶点の組成をΔで示した。

VI-3 板状晶と立方状晶

VI-3-1 結晶形態の組成依存性

前章では約 $250^{\circ}\text{C}/\text{h}$ という速い降温によって析出相の様子を調べた。そのなかで得られた YBCO 相はほとんどすべて板状晶であった。しかし降温を遅くした場合には以下に述べるように一部の組成領域では厚さが厚くなり立方状晶となる。ここでは降温速度を $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 以下とした時に出発組成の変化が結晶のサイズ及び形に与える影響について述べる。ここではその組成変化として BaO/CuO , $\text{BaO}/\text{Y}_{0.5}$, $\text{Y}_{0.5}/\text{CuO}$ の 3 つの組成比に注目して他の条件をできる限り一定に保ったときの結晶サイズの変化を調べた(図 VI-5)。ここで得られる板状晶は

CuO_2 面内の方向に広がっており、それに垂直な方向には薄くなっている。したがってそれに基づいて CuO_2 面内の方向の結晶サイズを辺の長さとし、それに垂直な方向の結晶サイズを厚さと呼ぶことにする。そして辺の長さとの比(アスペクト比)が 10 より大きい場合を板状晶と呼び、小さい場合を立方状晶と呼ぶことにする。

1. CuO/BaO を変化させた場合。 $\text{Y}_{0.5} = 5\text{mol}\%$, $\text{CuO} = 62.5-72.5\text{mol}\%$, $\text{BaO} = 32.5-22.5\text{mol}\%$ ($\text{CuO}/\text{BaO} \cong 1.92-3.22$, 図 VI-4 中の組成番号では 4, 8, 12, 18, 21 又は図 VI-5 の ④ シリーズ)

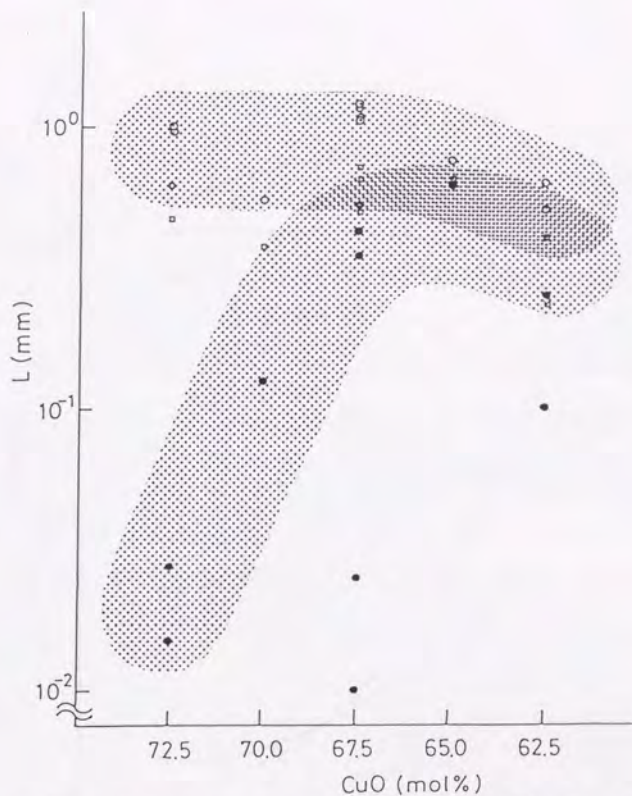
1000-1050 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱して 1 時間保持した後 $2^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で 940-950 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却した。得られた結晶のうち代表的なサイズの変化を図 VI-5 に示した。これから CuO 濃度 (mol%) が 72.5 から 62.5 と減少すると辺の長さは多少減少し、厚さは大きく増加し、65.0 で最大値をとるようにみえる。

2. $\text{BaO}/\text{YO}_{1.5}$ を変化させた場合。 $\text{CuO} = 65 \text{ mol}\%$, $\text{BaO} = 23.3 - 30.0 \text{ mol}\%$, $\text{YO}_{1.5} = 11.7 - 5.0 \text{ mol}\%$ ($\text{BaO}/\text{YO}_{1.5} = 2.0 - 6.0$, 図 VI-4 中の組成番号では 14, 16, 18, また VI-5 の ③ シリーズ)

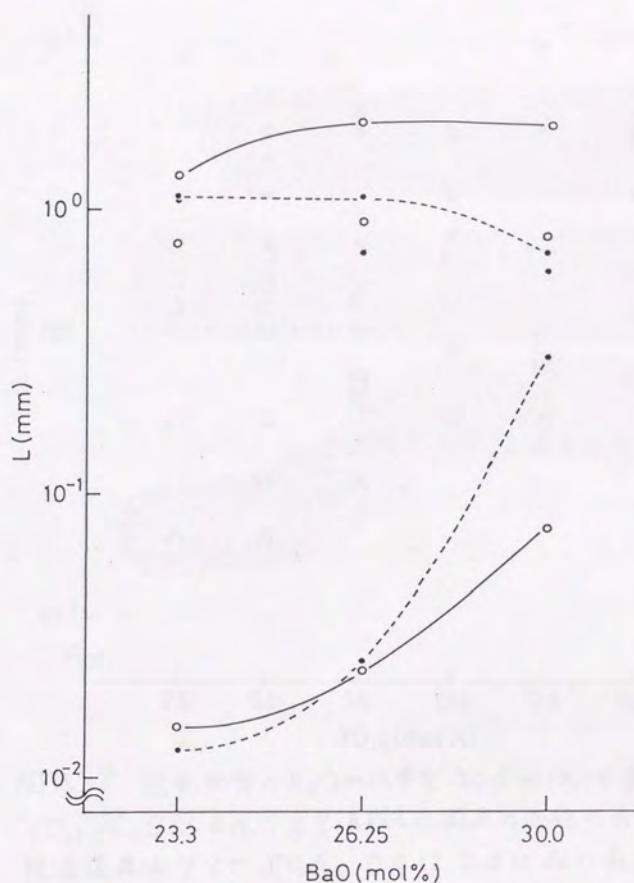
1150°C まで加熱して 3 時間維持した後、4°C/h で 950°C まで冷却した場合と 1100-1400°C まで加熱して 2°C/h で 940°C 以下まで冷却した場合 ($\text{BaO} = 23.3, 26.25 \text{ mol}\%$ の時 1400°C, $\text{BaO} = 30.0 \text{ mol}\%$ の時 1100°C) との 2 種類について結晶作成をおこなった。得られた結晶のうち代表的なサイズの変化を図 VI-7 に示した。実線が前者の 4°C/h で冷却した場合(白丸)であり、破線が後者の 2°C/h で冷却した場合(黒丸)にあたる。降温が遅い場合には BaO 濃度が増加すると 1. と同様に厚さが増加し、辺の長さはわずかに短くなるようにみえる。その他の点については最高加熱温度が異なるので考察しない。

3. $\text{YO}_{1.5}/\text{CuO}$ を変化させた場合。 $\text{BaO} = 32.5 \text{ mol}\%$, $\text{YO}_{1.5} = 2.5 - 15.0 \text{ mol}\%$, $\text{CuO} = 65.0 - 52.5 \text{ mol}\%$ ($\text{YO}_{1.5}/\text{CuO} \approx 0.04 - 0.29$, 図 VI-4 中の番号では 28, 21, 23, 25, 26, 27, また VI-5 の ④ シリーズ)

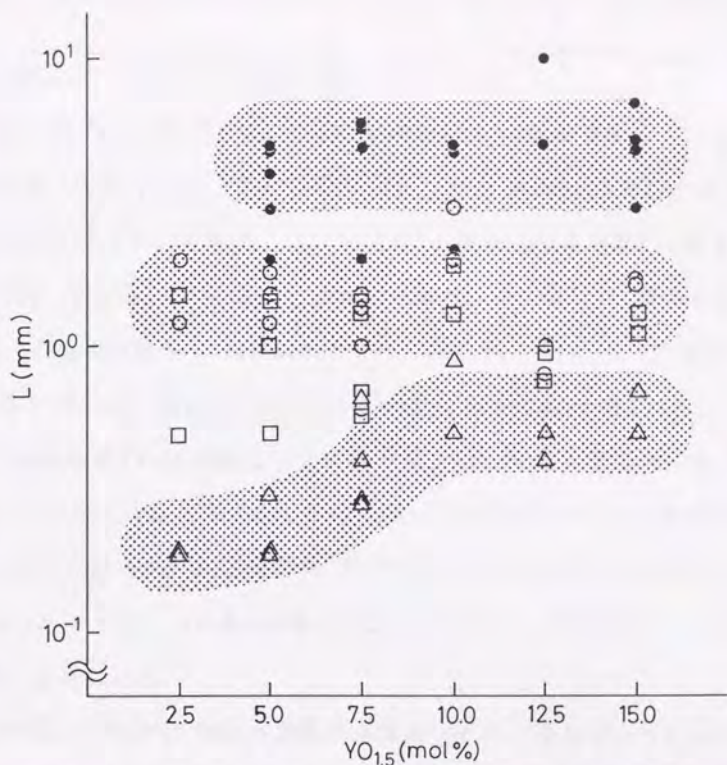
1050°C まで加熱して 1 時間維持した後、1°C/h で 920°C まで冷却した。得られた結晶のうち代表的なサイズの変化を図 VI-8 に示した。この組成領域では立方状晶だけでなく、ブロック状晶も得られるようになった。立方状晶については $\text{YO}_{1.5}$ 濃度が増加すると 辺の長さは変らず、厚さは 10 mol% までわずかに増加し、その後飽和するように見える。また 10 mol% 以上では



図VI-6. 出発物質の Y_2O_3 を5mol%に固定し、 CuO/BaO を変化させて結晶作成を行った結果得られた結晶の各辺の長さ。降温速度はすべて $2^\circ\text{C}/\text{h}$ 。白丸は板状晶の最も長い辺の長さを示し、四角形が次に長い辺の長さを示し、黒丸が厚さ(最も短い辺の長さ)を示している。最大辺の長さ、最大厚さのおおまかな組成変化を見やすくするために影をつけた。(上側が最大辺の長さ、下側が最大の厚さ)出発物質の総重量は100g。育成は空気中でおこなった。



図VI-7. 出発物質のCuOの比率を65mol%に固定し、BaO/YO_{1.5}を
変化させて 育成した結晶の各辺の長さ。破線(黒丸)は降温速度
が 2°C/hの場合を示し、実線(白丸)は 4°C/hの場合を示している。
各々上側の線は、板状晶の最大の辺の長さを示し、下側の線は
板状晶の厚さの変化を示している。 出発物質の総重量は200g。
4°C/hの場合は酸素フロー中で、2°C/hの場合は空气中で育成した。



図VI-8. 出発物質のBaOの比率を32.5 mol%に固定し、 $YO_{1.5}/CuO$ を変化させて育成した結晶の各辺の長さ。降温速度はすべて $1^{\circ}C/h$ 。白丸は立方状晶の最長の辺の長さを示し、正方形は2番目の辺の長さを示し、三角形は厚さを示している。黒丸はブロック状晶の各辺のおおよその長さを示したもの。影をつけた3つの領域は上からブロック状晶の最大の辺の長さ、次は立方状晶の最長の辺の長さ、下は立方状晶の最大の厚さ、以上各々の組成変化をわかりやすくするためにつけた。出発物質の総重量は400g。育成は酸素フロー中でおこなった。ブロック状晶に関してはVI-4-2章で述べる。

結晶の形状がくずれて、平坦な面が少なくなる。

以上が VI-5 の (A), (B), (C) シリーズに対応して 3つの濃度比 すなわち CuO/BaO , $\text{BaO}/\text{YO}_{1.5}$, $\text{YO}_{1.5}/\text{CuO}$ と変えた時にあらわれる結晶の辺及び厚さの変化のありまじである。ここでの変化は特に板状晶の厚さに顕著にあらわれた。板状晶、立方状晶及びブロック状晶の、各々得られた領域と図 VI-9 に示す。斜線部の領域で板状晶が得られ、楕円形に影をつけた領域で立方状晶が得られ、濃く影をつけた領域ではブロック状晶が得られた。ブロック状晶の得られた領域は立方状晶の得られた領域と重なっている。この点はブロック状晶の成長過程となんらかの関係があるものと推測される。またこれらの組成から BaO 濃度が減少すると立方状晶は板状晶となり、辺の長さはやや長く、また厚さは薄くなる。この傾向は降温速度によっても影響を受けている。

立方状晶が得られた領域の結晶の体積が大きかった原因は 以下のように考えられる。先の章で述べたように $\text{YO}_{1.5}-\text{BaO}-\text{CuO}$ 系の最も温度の低い共晶点は $\text{Ba}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{O}_x$ 付近である。この組成と YBCO 相との擬二元系を考えると立方状晶の領域はその系のなかにほぼ含まれている。この領域は YBCO 相の分解温度以下ではほぼ YBCO 相のみが析出する組成である。このことが結晶サイズと大きくしている 1つの理由と思われる。そして $\text{YO}_{1.5}$ 濃度が高い領域では YBCO 相の分解温度以下で融体の量が少なくなりすぎて、結晶が液相中で自由に成長することができなくなることから、結晶の形状が

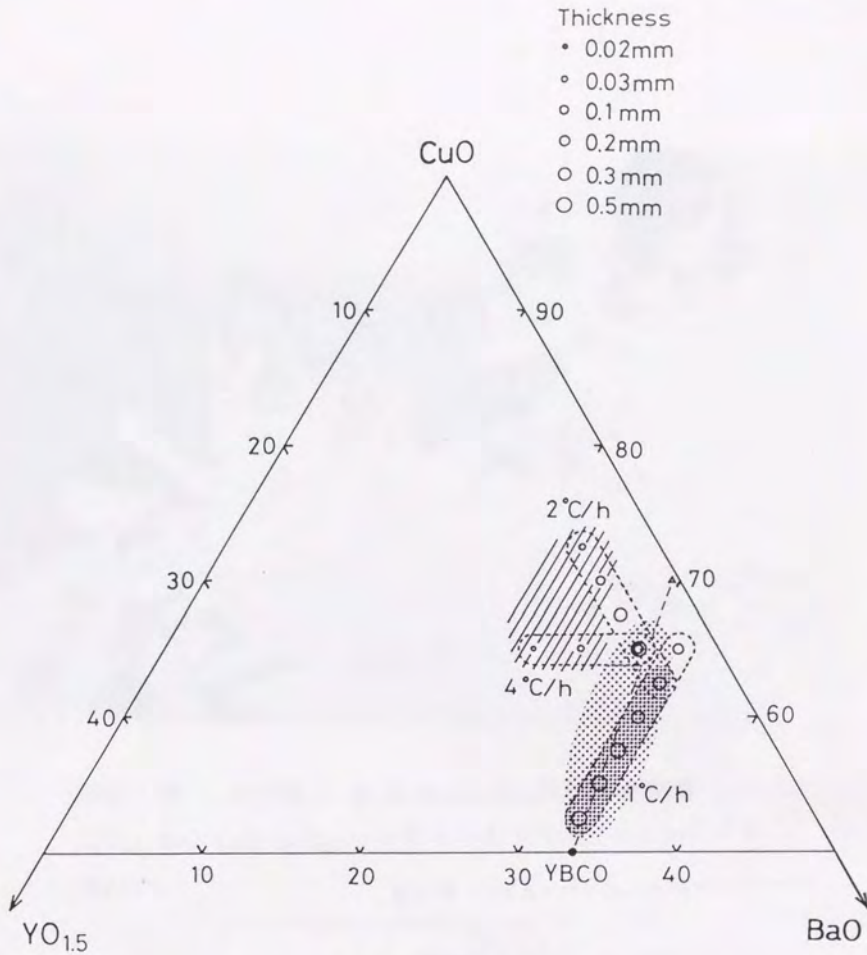
乱れてくるものと思われる。

次に上の組成領域から BaO 濃度が減少した時、結晶の厚さが薄くなる理由は結晶構造のためで BaO 層の存在が、この結晶の成長方向を左右しているためであろう。すなわち CuO 過剰の条件下で結晶の C 面 (CuO₂ 面方向) は通常、CuO 層でおおわれていると思われる。その層上には Y 面または BaO 面がくる必要がある。Y 面は単体で存在するとは考えられず、CuO₂ に配位されているであろう。そうすると BaO しか結晶表面につくことはできない。したがって結晶の C 軸方向の成長は結晶表面に BaO がきたときに進むであろう。こう考えると上述の BaO 濃度及び降温速度の結晶成長に与える影響を理解できる。

最後に得られた代表的な結晶形態の例として 3 つを以下に示す。まず最初に板状晶の例を図 VI-10 に示し、次に立方状晶の例を図 VI-11 に示す。

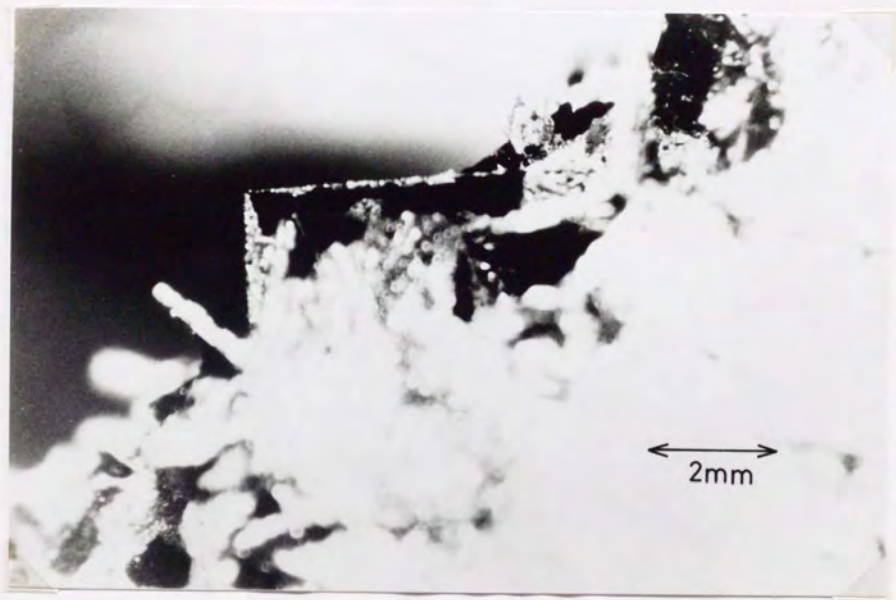
最後にブロック状晶を図 VI-12 に示す。板状晶は組成 12 with Cu₂O (Y_{0.15}:BaO:CuO:Cu₂O = 0.05:0.275:0.3375:0.3375) から得られたものであり、

立方状晶は組成 21 with Cu₂O (Y_{0.15}:BaO:CuO:Cu₂O = 0.05:0.325:0.3125:0.3125) から得られたものであり、ブロック状晶は組成 25 (Y_{0.15}:BaO:CuO = 0.10:0.325:0.575) から得られたものである。ブロック状晶については VI-4 章以降で詳しく述べる。

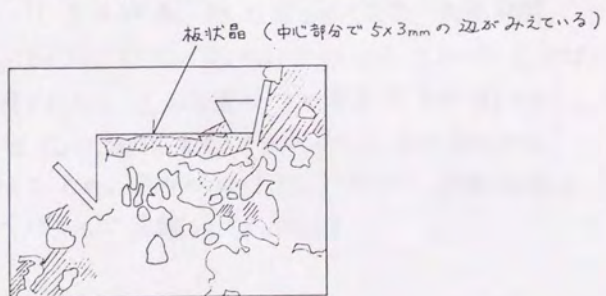


図Ⅶ-9. 組成により得られる結晶形態の変化。

斜線は板状晶の得られた組成を示し、楕円形の影は立方状晶の得られた組成を示し、濃い影はブロック状晶の得られた組成を示す。この図からブロック状晶が得られる領域は立方状晶の得られる領域のなかにあることがわかる。



図Ⅵ-10. 板状晶。組成12 with Cu_2O の出発物質
 $(\text{Y}_{0.5}:\text{BaO}:\text{CuO}:\text{Cu}_{0.5} = 0.05:0.275:0.3375:0.3375)$ から
 得られた。





図VI-11. 立方状晶。組成21 with Cu_2O の出発物質。
 $(\text{Y}_{0.15}:\text{BaO}:\text{CuO}:\text{CuO}_{0.5} = 0.05:0.325:0.3125:0.3125)$
 から得られた。上の写真と下の写真は各々同一の
 結晶を CuO_2 面に垂直な方向からと面内方向から
 撮影したもの。各々の面はほぼ平らで、各面の間の
 稜がほとんど直線になっている。



図Ⅷ-12.

ブロック状晶の例。組成25の出発物質

($\text{Y}_{0.5}\text{BaO}:\text{CuO} = 0.10:0.325:0.575$) から得られた。

VI-3-2 結晶成長への温度の影響

DTAの測定によれば前述のようにYBCO相の分解温度は酸素雰囲気中で約1030°Cであり、窒素雰囲気中では約980°Cであった。そのため過飽和となさなければ酸素雰囲気中では約1030°Cで結晶の核発生がおこるはずで、また窒素雰囲気中では約980°Cでそれがおころう。そしてその後3元素のなかで最も温度の低い共晶点の温度(約900°C)まで結晶成長は可能である。

特にYBCO相の立方状晶で結晶成長のおこりやすい温度はKaiser⁴⁵⁾やYoshida⁴⁷⁾によって調べられている。Kaiser⁴⁵⁾による実験は出発物質としてYBCO, BaO及びCuOを用いており、YBCO相の分解温度以上には温度をあげていない。したがってY₂BaCuO₅相は存在しない場合の結果である。それによると空気中で立方状晶の最も成長する温度は970°Cである。これに対してYoshida⁴⁷⁾はY₂BaCuO₅相が出現する温度まで加熱したあとYBCO相の結晶育成を一定温度でおこなった。その結果もKaiser⁴⁵⁾と同様に結晶成長が最もおこりやすい温度は970°Cであった。

我々は後者の結果の確認を試みた。組成番号21 with Cu₂O (Y_{0.5}:BaO:CuO:CuO_{0.5} = 0.05:0.325:0.3125:0.3125)と1050°Cまで加熱し、1時間維持し、1000°Cまで1°C/hで冷却した後、溶解部分(融体)を取り除き急冷して調べた。その時ルツボ内にYBCO相の結晶はみあたらず、固相はおもにY₂BaCuO₅相の粒子からなっていた。溶けていた成分を再びルツボのなかへ戻して1000°Cまで加熱して970°Cへ炉冷し、1日保持した。ここで、

熔融部分を 取り除き 急冷すると ルツボ内には多くの YBCO 相の結晶がみられ、そのサイズは最大 $2.5 \times 2.4 \times 1.2 \text{ mm}^3$ となった。他の徐冷して得られた結晶育成法と比較すると、この方法が大きな矩形結晶を数多く得るには 秀れた方法であることがわかった。この原因として この温度では包晶はおこらず、 Y_2BaCuO_5 相が融体と反応して 充分に溶解し、YBCO 相の結晶成長が進むと考えられる。

Ⅵ-1 章で述べたように このような理由から YBCO 相の結晶が多くなっていると思われる。しかしながら この方法によって得られた結晶の表面には多くの成長ステップがあり、完全結晶からは程遠い。これに対して 同じ組成と 1050°C から 950°C まで 1°C/h で冷却した後 熔融部分を 取り除いた場合には 空洞内部に 平らな美しい面を持った立方状結晶が得られた。このような結晶のモザイク角の広がりには少ないので 転位も少なくなっていると思われるが 結晶サイズは小さい。この場合には結晶の数が少ないことから 通常のフラックス法のように Y_2BaCuO_5 相は包晶反応をおこしたまま、液相線からの YBCO 相の析出に伴って結晶が成長していると思われる。

通常 結晶成長の速度を 考える時、転位の量が多い場合には 新しい成長核株 (nucleus) と作る必要がないので 低い過飽和度でも結晶の成長速度は速くなりうる。前述のように 970°C 維持の場合には 転位による成長ステップの量が多いので 結晶の成長が速いことは 予想どおりである。しかし ここでなぜ 転位の量が多くなったのかという理由は このことから は わからない。この点について 以下のように推測している。

970°C 維持の場合には 多量の Y_2BaCuO_5 相が不安定になり、液相と反応して一斉に YBCO 相に変ろうとする。このような条件下で新しい成長核株は YBCO 結晶表面上に安定な配置をとるまえに ひずみを伴ったままでも急速に成長して 転位の量が多くなると思われる。

以上は 結晶成長に関する推測であるが、上の場合実際の結果として結晶に多くの転位が発生しており、モザイク角が広がり、結晶の完全性がそなわれている。したがって 上述の推測によれば 良質な 立方状晶を得るためには Y_2BaCuO_5 相が少ない状況下でなるべく ゆっくり 冷却して 転位の発生をおさえる必要がある。

VI-3-3 温度勾配の効果

温度勾配をつけて単一核発生の条件を整えると結晶サイズを大きくできるであろう。そこでまず厚みのある大きな結晶を得る目的で立方状晶を作成する条件下にしてさらに温度勾配をつけてみることにした。その結果約 $10^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の勾配下では低温部分に BaCuO_2 相が析出し、 YBCO 相が析出しなくなった。逆に用いた炉内にあらかじめ存在する約 $3^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ の温度勾配下では一部の空洞内に $5 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ ほどの結晶が得られた。この温度勾配を詳細に変化させた実験はおこなっていないが、この程度に温度勾配が小さいときの方が YBCO 相の析出が見られるようである。

この系では YBCO 相の溶解度の温度変化が小さいことと、 Y_2BaCuO_5 相等が存在する部分溶解のもとでの結晶成長であることの2点から温度勾配は効果的でなかったのであろう。

VI-4 ブロック状晶

VI-4-1 結晶サイズ²⁾の組成依存性

VI-3章の板状晶の実験で YBCO 相と最も温度の低い共晶点との間の組成を用いた場合に最も大きな結晶が得られたことから、ブロック状晶の実験でも同様な組成について実験をおこなった。

実験に用いられた組成は BaO 濃度を 32.5 mol% に固定した 28, 21, 23, 25, 26, 27 (それぞれ $Y_{0.15} : BaO : CuO = 0.025 : 0.325 : 0.65, 0.05 : 0.325 : 0.625, 0.075 : 0.325 : 0.60, 0.10 : 0.325 : 0.575, 0.125 : 0.325 : 0.55, 0.15 : 0.325 : 0.525$) である。総重量 400g のこれらの組成について 1050°C まで加熱して 1 時間維持した後、1°C/h で 920°C まで冷却した。この時酸素ガスフロー量は 10cc/min ほどとした。この結果 結晶育成中に融体量の多くなる $Y_{0.15}$ 濃度 2.5 mol% の組成 28 を除く他のすべての組成でブロック状晶が得られた。この時得られたブロック状晶は 図 VI-8 中 黒丸で示したように各軸方向にサイズ²⁾の変化がなく、またそのサイズ²⁾の組成依存性も顕著な傾向は示さなかった。

VI-4-2 結晶成長に有効な温度領域

板状晶の場合には VI-3-2 で述べたように他の研究グループによって成長のおこりやすい温度が調べられているが、ブロック状晶の場合にはそのような実験報告はない。このように一風変わった結晶がどのように成長するかを温度について調べてみた。出発物質として組成 26 ($\text{Y}_{0.85}\text{BaO}:\text{CuO} = 0.125:0.325:0.55$) を用い、酸素ガスフロー中 1035°C まで加熱し、10 時間維持し、その後 990°C へ炉冷して 5 日間保持した。その後炉冷して取り出したところ、YBCO 相の結晶は肉眼で確認できなかった。同様に 980°C へ炉冷し、6 日間保持したものでは約 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}^3$ のブロック状晶ができた。このことから酸素ガスフロー中であってもブロック状晶は酸素雰囲気中の YBCO 相の分解温度である 1030°C から成長するわけではなく、 990°C 以下の温度から成長することがわかった。この結果からこの系は過冷却状態になりやすいことが推測される。また上記と同じ組成の物質を 980°C へ炉冷し、 970°C まで 1°C/h で徐冷し、 970°C で 7 日間保持した後、再び 1°C/h で 950°C まで徐冷したところ得られたブロック状晶のサイズは $10 \times 8 \times 4 \text{ mm}^3$ までに大きくなった。また 990°C から 970°C まで 0.25°C/h で徐冷し、 970°C で 20 時間保持した後、 950°C へ 4°C/h で徐冷した試料中には 1.3 cm^3 程度のブロック状晶が見つかった。

以上の実験ではともに出発物質の総重量は 400 g であり、酸素ガスフロー量も 10 cc/min ほどと変えていないことから、降温方法の違いにより、

結晶サイズに違いがあらわれたと思われる。また160gの出発物質(組成26)を数個準備し、 99°C から $0.42^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で徐冷していくつかの温度で1コずつ取り出して調べたところ、ブロック状晶は 960°C 付近まで成長するが 950°C 以下では成長なくなるという結論が得られた。したがって上述の結果とあわせて考えると、ブロック状晶の成長は 990°C から 960°C の温度領域で起こることがわかる。

VI-4-3 固相と液相との分離の影響

単一核発生を促す目的で結晶育成時に温度勾配をつける試みをおこなった。10°C/cmほどの温度勾配をつけると高温部は液相になり、低温部が固相となり分離する。そのなめでブロック状晶は固相の中の液相よりの部分で成長している。この状態でのブロック状晶はサイズが大きくなかった。この実験から液相と固相とが分離した状態はブロック状晶の成長に適していないように思われたので、以下のように出発物質の最初の加熱方法を変えた実験も試みた。1つは室温から酸素カスフロー中で1100°Cまで4時間で昇温した。もう1つは室温から同様な酸素カスフロー中で970°Cまで4時間で昇温し、そこで5時間維持した後1100°Cへ10°C/hでゆっくりと昇温した。その後の結晶育成の方法をまったく同じにして得られた実験結果を比較すると前者では固相と液相はマクロに見て分離せず、ルツボ内で全体が形をくずし、そのなめでサイズの大きなブロック状晶が得られたが、後者では固相と液相とがマクロに見て分離し、液相はルツボと反応し、ルツボ中心に残った固相のなかでは小さなブロック状晶しか得られなかった。状態図にしたがって1100°Cでの固相と液相とは決まっているが、その共存の様子は昇温方法により影響をうけ、それにより得られるブロック状晶の様子も変わることがこの実験から推測される。

すなわち、固相と液相がマクロに分離せず、混合した状態になっていることがなんらかの形でブロック状晶の成長に適した条件になっているのであろう。このことと図VI-3の状態図とを考えあわせると

Takei らによっても言われているように フロク状晶は 固相である

Y_2BaCuO_5 相と 液相とが 共存する条件下での 固液反応によって成長

20)

しており、 Y_2BaCuO_5 相と 液相とは 互いに 狭い領域で接しているよりも
広い領域で接している場合に 大きな フロク状晶の得られることがわかる。
したがって フロク状晶を作成する場合には 温度勾配を あまり大きくせず、
出発物質の昇温はなめらかに 速く行い、固相と液相との マクロな分離を
さける必要があるといえよう。

VI-4-4 雰囲気依存性

酸素ガスフロー量を変えると実験結果は大きく変化する。例えば、酸素ガスフロー量を 50 cc/min 以上にすると混合物全体は 1050°C でもまったく融解しないで固まっており、わずかな融体だけがルツボの底へ流れて溜まっている。反対にフロー量が少ない状態 (20 cc/min 以下) で 1050°C に1日以上保持すると混合物は全体として融解し、多少軟らかくなり、形がくずれる。

この結晶育成条件の違いにより、得られるブロック状晶のみかけ上の輝き方が異なり、またブロック状晶のサイズも異なってくる。酸素ガスフローの量が多いときには結晶の輝きは少なく、反対に量が少ないときには輝きは多くなる。この結晶の輝きの多少は結晶子の結晶面のあらわれ方に依存していると思われる。すなわち融解してくると各々の結晶子が平坦な結晶面をもつようになるのであろう。また酸素ガスフロー量の少ない時にはブロック状晶全体のサイズが大きくなり、モザイク角の広がりも大きくなっているように思われる。さらにもっと酸素ガスフローの量を少なくした場合や空气中では、最高加熱温度を高くしてゆくとブロック状晶が減り、立方状晶が多くなる。このように雰囲気及び加熱温度を変えることにより、得られる結晶の形態が異なる。これは以下のような理由によると考えられる。

雰囲気中の酸素量が少なくなったとき、または加熱温度の高い場合に 1050°C での混合物の粘性が低くなっていることが攪拌してみるとわかる。粘性の低い場合には立方状晶が多く得られ、粘性が高い場合にはブロック状晶が

多く得られる。すなわち立方状晶は部分的にしろ粘性の低い液相からの溶液成長
により、ブロック状晶は粘性のかなり高い液相から成長しているようにみえる。当時、
これは単純な溶液成長とは考えにくいと思われた。この点についていくつかの実験結果
をもとに次章で考察する。

Ⅵ-4-5 ブロック状晶の成長過程の推測

この段階で、ブロック状晶の成長条件についてわかっているおもな点は以下の2つである。

- (i) ブロック状晶は固相である Y_2BaCuO_5 相と液相とが共存する条件下での固液反応によって成長している。
- (ii) ブロック状晶は粘性の高い液相から成長しており、単純な溶液成長とは考えにくい。

これらの点は図Ⅵ-13, 14から読みとることができる。

図Ⅵ-13は出発物質を 1050°C へ昇温して保持した後、急冷したもので、 1050°C で Y_2BaCuO_5 相(白)と液相(灰-黒)とが共存していることを示している。図Ⅵ-14は図Ⅵ-13の混合物を徐冷して得られたブロック状晶の外側近くの断面像である(右下すみが表面になる)。白い部分が YBCO 相、灰-黒色部分が共晶混合物である。図Ⅵ-13が徐冷により図Ⅵ-14になることから、(i)の事実を確認できる。また図Ⅵ-14で円で囲んだ領域のブロック状晶の結晶形態には、きのこ形のものも見られる。この形と図中に示した結晶方位との関係を見ると、このブロック状晶はどの方位にもほぼ等方的に成長することがわかる。このことも単純な溶液成長を示唆していないように思われる。この点はブロック状晶の全体のに反映されている。

またⅥ-4-3章で述べたが、ブロック状晶の成長は酸素中での YBCO 相の分解温度である約 1030°C 以下で、すぐおこるわけではなく、 990°C 以下の

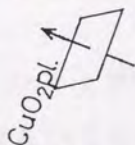


100μm

図VI-13. 組成26 ($\text{Y}_{0.125}\text{Ba}_{0.325}\text{Cu}_{0.55}\text{O}_5$)
 を酸素ガスフロー中 1050°C で加熱後、急冷した試料の
 断面の走査型電子顕微鏡による反射電子像。 Y_2BaCuO_5 相
 のように Y や Ba イオンの多い物質は白くなり、 BaCuO_2 相では
 黒くなるようにコントラストをつけた。1050°C で11
 Y_2BaCuO_5 相が固相であり、他は液相になっている。



← 1mm →



図Ⅶ-14. 組成 26 ($\text{YO}_{1.5}:\text{BaO}:\text{CuO}=0.125:0.325:0.55$)を酸素ガスフロー中 1050°C で約 1 日保持した後、 950°C まで徐冷した試料の断面の反射電子像。白い部分が YBCO 相のブロック状晶となっており、黒い部分が共晶混合物である。この像はブロック状晶の外側近くであることから、成長の様子を知ることができる。矩形に成長した領域もあるが、円で囲ったようにぎのこ状に成長する領域もある。結晶の軸方向は図の左下に示した。

温度からであることがわかっている。すなわちこの系は過飽和になりやすい。

したがってこの点について他の例を参考にして考察すると以下のようになる。

通常結晶成長で核発生は液相線から起こす⁷¹⁾まず最初に過飽和状態となり、その後自発核発生がおこる。この様子を図15に図式的な相図で示した。液相線から自然核発生のおこるまでの領域は準安定領域

(Ostwald-Miers region)と呼ばれる。この領域が広い場合には溶液は高い過飽和度を持つことができるようになり、発生する核の数が少なくなることが知られている。この準安定領域がどのような場合に広くなるかについては

Neuhaus⁷¹⁾による研究がある。NaCl, KNO_3 , 及び $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いて調べられた結果、溶液の粘性が高く、攪拌をおこなわず、結晶化させる物質が複雑な場合(上記のなかでは $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)に準安定領域が広くなることかわかっている。これらの条件と比較して、ブロック状晶の成長する条件をあげると以下のようになる。固相と液相との混合物全体は極度に高い粘性を示す。

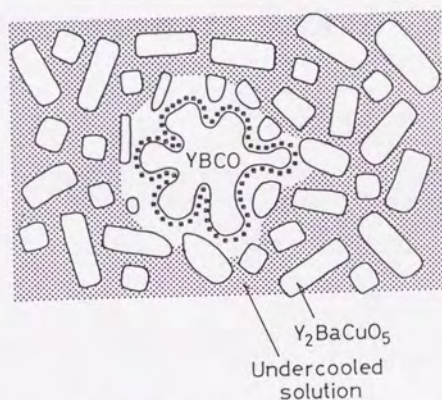
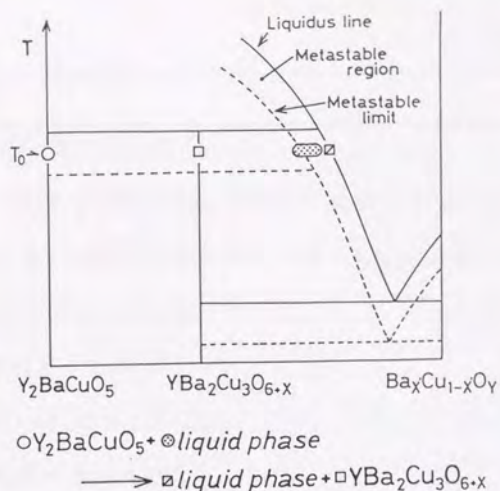
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ は結晶成長には充分複雑な物質である。また攪拌はおこなっていない。このようにこの系は上記の条件をすべて満たしている。

したがってこの系は準安定領域が広いと思われる。すなわち様々な条件のゆらぎを考慮しても発生する核の数は少く、その発生した核は安定に成長できるであろう。

以上の考察に基づいてここで具体的にブロック状晶の成長過程を推測する。

準安定領域にある場合、たとえYBCO相の分解温度以下でも Y_2BaCuO_5 相

と液相とは安定に共存していることができる。そのなかで偶発的にYBCO相が核発生したと考える。この発生した結晶の周りの液相はもはや過飽和状態ではなくなる。結晶表面近くの過飽和状態でなくなった液相の層を拡散境界層 (diffusion boundary layer) と呼ぶ。その層の内にある Y_2BaCuO_5 相は不安定となり、この層をつうじてYBCO相に変る。この時あらかじめ存在していた結晶だけが成長してゆく。この間YBCO相と接していない他の部分は準安定になっていることから、 Y_2BaCuO_5 相と液相とは安定に共存し、YBCO相のブロック状晶が近くまで成長してきて、拡散境界層と接した時にのみ、不安定になる。このようにして偶発的に生じた数少ない核だけが成長と続けて大きなブロック状晶になると考えられる。



図Ⅵ-15. 図式的な擬二元系状態図とブロック状晶の成長の様子。状態図中の記号は化学反応式に対応している。また各液相は下の図中の液相に記号で対応をつけた。Metastable regionはOstwald-Miers regionとも呼ばれる。下の図中液相のうち白い領域が拡散境界層と呼ばれる。

VI-4-6 中性子非弾性散乱用の結晶作成

先に述べたように 我々は 中性子散乱実験用の結晶を作成することを
その目的としてきた。まず 中性子非弾性散乱に用いるのに 必要な結晶の条件を
ここに書きあげると 以下のようになる。

- (i) 結晶のモザイク角の広がり は 2° 以内
- (ii) 結晶のサイズ は 0.1cm^3 以上。
- (iii) できる限り 不純物相が 少ないこと。

これらの条件別に 模索して克服した 解決策を 先の推測した 成長過程の仮説と
比較しながら 述べる。

(i) モザイク角

中性子散乱では分解能が低いことから、モザイク角の広がりも 2° 程度でも問題とならない。特にここでは超伝導相中でコヒーレンス長の短くなった磁気非弾性散乱ピークを観測することが目的なのでモザイク角の広がりも 2° ほどであれば充分といえる。

当初ブロック状晶は小さな結晶が配向してできていると推測したのでその配向をささえるものはまわりの混合物の固さであろうと考えた。すなわちモザイク角の広がりに影響を与える因子は結晶育成時の融体の量とその粘性ではないかと考えたわけである。このため図Ⅳ-5のシリーズで

YBCO相に近い組成26や27が小さなモザイク角の広がりを与えると思い以後これを使った実験を主に行った。しかし図Ⅳ-14から

わかるようにブロック状晶は各々独立した結晶子の配向したものでなく、

実際には表面の形が不規則なだけの一体に成長した結晶にみえる。

したがってモザイク角の広がり原因として考えられることはまずオ1に結晶内の転位の発生であり、オ2には結晶内に生じるヒビ割れである。

Ⅵ-3-2章の議論を参考にすると転位を少なくするには包晶反応をとおしたYBCO相の析出を単位時間あたり少なくするとよい。すなわち具体的に考えられることは以下の2点である。

(1) 降温速度を遅くする。

(2) Y_2BaCuO_5 相のプレートサイズを大きくして表面積を減らす。

この議論が正しければモザイク角の広がりには上の2点に依存するはずである。すなわち降温速度が小さければモザイク角の広がりも狭くなり、 Y_2BaCuO_5 相の表面積が小さければモザイク角の広がりも狭くなる。

結晶内のヒビ割れがモザイク角の広がりの原因だとするとこのヒビ割れが結晶成長中におこったかどうかが問題となる。ブロック状晶の成長中であれば割れた結晶面の方位を保つのにまわりの混合物は固い必要があるだろう。ヒビ割れがブロック状晶の成長後であればそれがortho-tetra転位の際に生じるかまたは取り込まれたフラックス成分の膨張率がYBCO相と異なるために生じる可能性がある。前者の場合はモザイク角の広がりにはあまり影響を与えないと思われるが、後者の場合には取り込まれたフラックスの量が多ければヒビ割れによるモザイク角の広がりが大きくなる可能性がある。このことは後に述べるように降温速度が大きければフラックス成分の取り込みが多くなることから実験結果と一致している。

実験的にはゆっくり成長させるとモザイク角の広がりが小さくなるようである。図VI-16には実験遂行上意味のある量として便宜的に定義したモザイク角の広がりを結晶体積で割った量を示すが、上の傾向が見えよう。

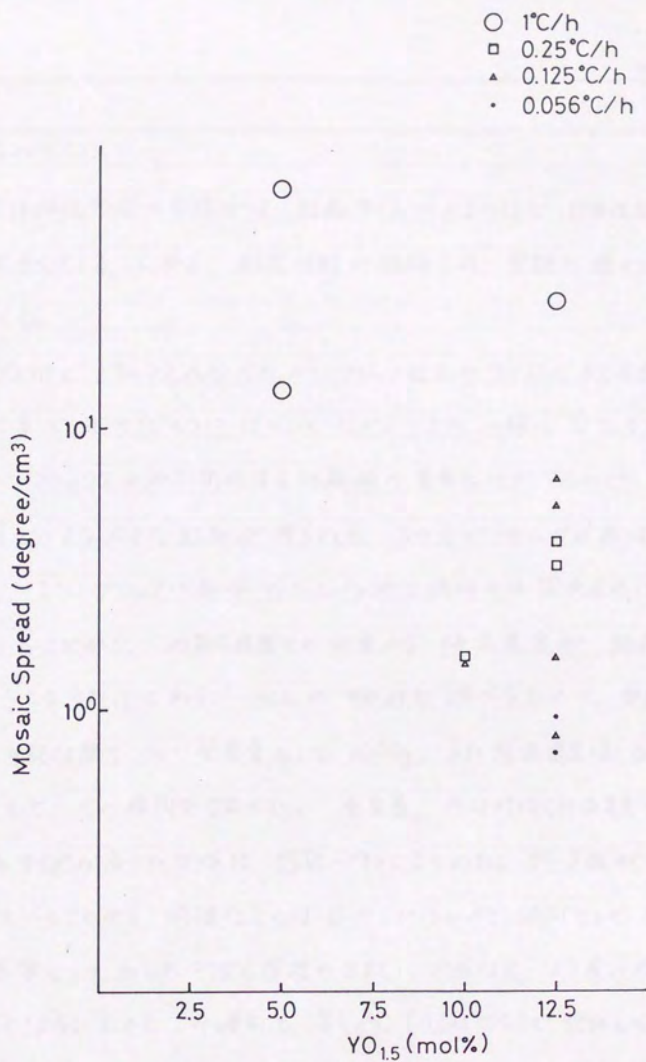


図 VI-16. 出発組成とモザイク角の体積あたりの広がりとの関係。出発組成は BaO = 32.5 mol%, CuO が残りの mol% となる。測定はすべて中性子散乱によった。

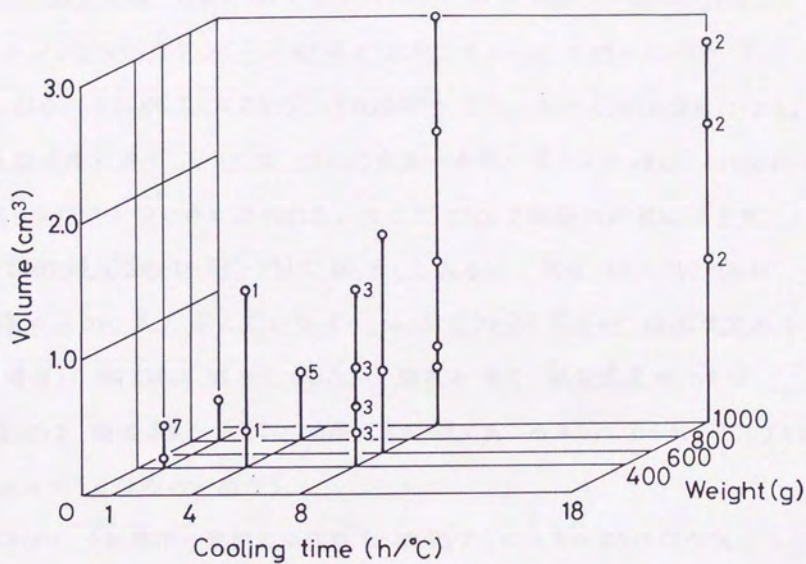
(ii) 結晶のサイズ

中性子非弾性散乱の実験では、結晶サイズが大きいほど非弾性散乱ピークの強度が大きくなることから、測定時間が短縮され、実験を進めるのが容易になる。

YBCO相とフラックス成分の比がブロック状晶のサイズに与える効果はⅥ-4-2章で述べたようにほとんどない。また一般にフラックス法では全重量がフラックス中から析出する結晶相の重量と比例するので、より多くの出発物質でより大きな結晶が得られる。この点でブロック状晶はどうであろうか。またブロック状晶は Y_2BaCuO_5 相と液相との固液反応によって成長していることから、この反応速度との関連から降温速度が結晶サイズに影響を与える可能性もある。以上の可能性を調べるために、実験室で実質的に可能な限り多い全重量として1000g、また降温速度は $0.056^\circ\text{C}/\text{h}$ まで遅くして、その傾向を調べた。全重量、冷却時間(降温速度の逆数)、及び結晶サイズの各々の関係は図Ⅵ-17にまとめた。データ数が少く、しかもばらついていことから明確なことは述べられないが、傾向として結晶サイズは図中に添字として加えた 970°C 保持の日数に関係なく、より長い冷却時間でより大きくなる。しかしこの傾向も $8\text{h}/^\circ\text{C}$ ($0.125^\circ\text{C}/\text{h}$)で飽和しているようにも見える。また総重量を増せば結晶サイズは大きくなるようである。

最高加熱温度が 1100°C と高い時(20時間保持)、ルツボ中の $1/3$ 程(総重量400g)が方位をそろえたこともあった。但し、この結晶はモザイク角の

広がりが大きき実際の測定には使用できなかつた。



図Ⅷ-17. フロック状晶の結晶サイズに対する冷却時間
(降温速度の逆数) 及び出発物質の総重量の影響。
白丸がデータ点であり、添字は 970°C 保持した日数を
示している。

(iii) 不純物相

中性子非弾性散乱では 特定の波数空間を選び出して実験を行えることから 不純物相はあまり問題とならないが、今回の磁気励起スペクトルのように強度が弱いものを調べる際には、不純物相からの様々な原因の散乱によって バックグラウンドが高くなったりするので 目的のピークが見えにくくなる。したがって できる限り不純物相の少ないものが 実験は容易になる。

降温速度を遅くしてゆくと フロク状晶の表面の輝き方が 増し、不純物相が減っているのではないかと思われた。そこで フロク状晶の断面を 走査型電子顕微鏡 (SEM-EPMA) で 観察してみると、図 18 (a)(b) の反射電子像のように 黒くみえている Ba-Cu-O フラックス成分が 降温速度の小さい場合に 明らかに 減少していた。粘性が高く、拡散速度の小さなこの系では 降温速度を大きくし 結晶成長が速くおこるようにすると フラックスを取り込みやすくなるのであろう。

これから 不純物相の雰囲気依存性を 推測すると以下のようなだろう。すなわち 雰囲気中の酸素量が 少なければ 液相の粘性は低くなり、拡散速度は大きくなる。そうすると 結晶は 均一に成長できるので、結晶中へのフラックスの取り込みは 少なくなる。フロク状晶よりも 粘性の小さなところで成長する 立方状晶では フラックスの取り込みが 実際に 少なくなっている。このように 推測は 正しいと思われるが、不純物相の雰囲気依存性に 関する 詳細な実験は 行っていないので、今後 確認する 必要性が 残されている。

他にフラックス成分を取り除く方法として、充分にフラックス成分が溶けている950℃でアルミナ炉でヒビ割れから取り出し、ひっくり返してフラックス成分を流し出すという方法も用いている。

また結晶の取り出しはダイヤモンドカッターによって切り出しているが、光り輝く結晶部分以外は切り落して不純物相を減らしている。このようにブロック状晶のまわりの不純物相を除いた場合、ヒビ割れの入った結晶子相を固定するものがなく非常に割れやすくなっている。さらにアニールをして温度を変化させたり、月日が経て風化したりして結晶中にヒビ割れが入るので、結晶作成後はすみやかに測定に用いられることが望ましい。

反対に全くフラックスが取り込まれていない結晶では、ヒビ割れが生じなくなるが、酸素原子の出入りが困難になって酸素数調節に支障をきたすことも考えられる。



a.

100 μ m

b.

- 図VI-18. a. 1°C/h で降温した時得られたブロック状晶の断面の反射電子像。
- b. 0.125°C/h で降温した時得られたブロック状晶の断面の反射電子像。出発組成及び倍率はa.と同じ。

VI-6 Al_2O_3 ルツボから Al 成分の結晶中への混入

Al_2O_3 ルツボには CuO フラックスと反応するという点で問題があることは V-5 章で既に述べたとおりである。炉冷など比較的大きな降温速度ではそのことはあまり問題にならなくなるが、これまで述べてきたようにこの場合の結晶作成においては特にゆっくりした冷却を行わねばならないので、ルツボと混合物試料との反応が得られた結晶の超伝導特性に大きな影響を及ぼすようになってくる。但し、最も温度の低い共晶点から遠い組成の場合、すなわちフラックス成分の少ない場合や、たとえば酸素量が多く溶解部分の粘性が高くなっている場合にはたとえ降温速度が $1^\circ\text{C}/\text{h}$ と小さくてもフラックス成分(融体)と Al_2O_3 との反応はあまり問題にならない。すなわち実際に EPMA 分析により結晶中の Al 成分を調べてみると $1^\circ\text{C}/\text{h}$ で冷却した場合、矩形結晶で 0.6% 程、ブロック状晶で 0.4% 程となり、共晶点に近い組成で結晶成長をおこなった Haneda⁴⁶⁾ の報告の値、2.2-3.8% よりはかなり少なくなっており、超伝導に与える影響はほとんどなくなっている。反対に共晶点に近い組成で遅く冷却した場合には Al_2O_3 が溶けたして $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Ba}_5\text{O}_{12.5}$ 相が主に析出し、YBCO 相は析出しなかった。

以上出発組成としてフラックス成分の少ないものを選び、 Al_2O_3 ルツボを使用できることがわかった。

VI-7 アニール効果

YBCO 相のホール数は酸素量に依存し、同時に T_c や格子定数も大きく変化する。⁴⁹⁻⁵¹⁾ 我々は中性子非弾性散乱により、磁気的なゆらぎが酸素量を変数としてどのように変化してゆかさを調べ、その超伝導との関連を理解することを目的としてきた。そのため作成した結晶の酸素量を適宜変える必要が生ずる。前に述べたようにブロック状結晶は酸素の出入りが比較的容易で一定の温度及び酸素圧中のアニールにより酸素量を調節できることが大きな利点である。酸素量の温度変化や酸素圧依存性は文献⁴⁸⁾に詳しく述べられている。我々は作成した結晶の酸素量を非破壊で^{50, 66)}知るために、その格子定数とよく知られた肉係を利用した。

初期の頃 $T_c = 90\text{K}$ の超伝導体結晶を得ることは難しく、様々なアニールを試みた。Kishio⁴⁸⁾ の報告によれば酸素雰囲気中 $350-500^\circ\text{C}$ のアニールが $T_c = 90\text{K}$ の焼結体試料を得るのに最も適しているはずであるが、単結晶では酸素雰囲気中 650°C でのアニールにより最も高い T_c をもちかつ最も比抵抗の小さいものが得られた。酸素雰囲気中 700°C のアニールでは T_c は 90K となるが比抵抗は大きくなった。このように 650°C のアニールが高い T_c を得るのに適していたのは拡散速度の影響があるからであろう。したがって拡散速度の大きい高温ですすアニールを行い、そのうち段階的に温度を下げて酸素を導入していくのが良いと思われる。アニールは T_c だけでなく比抵抗に対しても、大きな効果を持つ。実際の抵抗の測定結果を図 VI-21 に示す。

酸素アニールには次のような問題点があった。初めの頃得られていた薄い板状晶を 550°C 6日間 酸素アニールしたところ、表面が白く、また抵抗が高くなり、抵抗測定ができなくなったことがある。この結晶について磁化測定を行うと 72K に onset をもった超伝導体であった。そこでこの結晶を SEM-EPMA で観察すると 図Ⅵ-22 のように針状の BaO におおわれていた。下地の部分は YBCO 相となっていることから、Y 成分及び Cu 成分がなんらかの形で蒸発してしまったと考えられる。この現象は各々の成分の蒸気圧と関連しており、この系のスパッターを行う時に Ba 成分が飛びにくいこととも関連している可能性がある。このような現象を防ぐため我々は結晶のまわりの CuO の蒸気圧を高めるように CuO 粉末とともにアニールした。その後は結晶表面の変質をさけて抵抗測定をおこなうことができた。

最後に YBCO 系の立方状晶とブロック状晶とについてアニールを行った結果をまとめて表Ⅵ-2 に載せる。酸素量 x ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の表式中の x の値) については Johnston のデータ⁵⁰⁾ をもとに決めた値を載せた。酸素量の試料内の均一性は Ⅵ-8 でブロック状晶について述べる。立方状晶については調べていない。したがって酸素量の均一な立方状晶がどのようなアニール条件で得られるかは今後調べる必要があろう。

表VI-2 2種類の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 結晶のアニール条件と格子定数。酸素量 x は格子定数から見積もった。

○ 立方状晶の場合

x	Annealing condition	$a(\text{\AA})$	b	c
.2	600°C Vac. 3days	3.859		11.815
.7	500°C Ar 5days	3.836	3.879	11.720
.9	650°C O_2 6days	3.824	3.888	11.690
	+550°C O_2 6days			
	+450°C O_2 6days			

○ ブロック状晶の場合

x	Annealing condition	$a(\text{\AA})$	b	c
.3	590°C Ar 3days	3.864		11.795
.4	580°C Ar 3days	3.857		11.780
.6	500°C Ar 3days	3.837	3.880	11.735
.9	650°C O_2 3days	3.827	3.890	11.675
	+550°C O_2 3days			
	+450°C O_2 3days			

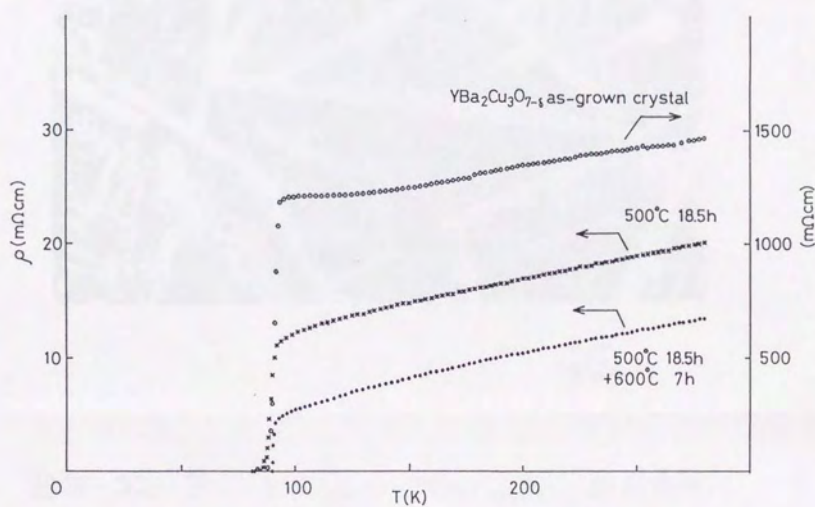


図 VI-21. YBa₂Cu₃O_{7-δ} の立方状晶の抵抗の温度依存性。
as-grown 及びアニール後のデータを示す。



100μm

図Ⅵ-22. アニールによって $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 結晶表面に析出した針状の BaO の SEM 像。

VI-8 マイスナー効果

マイスナー効果は超伝導の最も特徴的な現象で、試料の超伝導体積分率を決める目安としてしばしば使われる。しかし酸化物高温超伝導体ではたとえ均一な試料でもピン止めなどにより、磁束の排除が完全にはおこらないことが経験的に知られている。すなわち試料全体が超伝導になる場合でも磁場中で冷却したときに磁束が100%近く排除されることはまれである。但し零磁場中で冷却した後、磁場を印加したときには100%近い「シールドイング」がおこる。磁場中冷却での磁束の排除の割合は磁場の大きさに依存する。このような振舞いについては例えば

Krusin-Elbaum ⁽⁶⁷⁾ や Kitazawa ⁽⁶⁸⁾ によるもの等多数報告がある。

それらの事実を考慮した場合、反磁性磁化の大きさは直接超伝導体積分率を与えるわけではなく、ひとつの判断基準のみを与えているとみるのが妥当であろう。たとえば単結晶試料の反磁性磁化と、十分な注意払って作成された焼結体、もしくは粉末試料の反磁性磁化の大きさと比較して論ずることは意味があると思われる。また反磁性磁化の T_c 直下での増大の様子も試料内の超伝導転移点の分布中から決まるようなものではない。

V章で述べたLSCO系の単結晶の場合には、マイスナー体積分率も小さかったが、シールドイングも20%ほどしかなかった。このことからこの系については、均一な超伝導を示す結晶を作成して物性測定に供することができなさと判断した。そのためYBCO系の結晶作成へと方針を転換したわけである。

得られたYBCO系のブロック状晶は、アニールによって酸素量を調節した。

その結晶について、ダイヤモンドカッターで内部と外部とを切り出し、各々で超伝導転移温度とマイスナー体積分率とを見積もり比較した。各結晶片についてX-rayを用いて、そのc軸配向性等を確認した。20×10×8mm³の結晶(IMS #18, 表Ⅵ-4参照)は酸素アニール650℃6日間及び550℃6日間を行った結果、 $T_c \approx 90\text{K}$ となった。

この結晶の内側と外側とを取り出し、零磁場中冷却と磁場中冷却とで反磁性磁化の温度変化を測定し、比較した。結晶内部について9.4Gの外部磁場とCuO₂平面に垂直にかけた時の結果は図Ⅵ-23のようになった。

このときの試料はほぼ球型として近似できるものだったので、反磁場補正が容易に行えたが、その結果零磁場冷却の場合の磁化はほぼ100%の体積分率にあたることが知れる。又磁場中冷却の場合にも同様の補正を加えると内部から切り出した結晶では超伝導体積分率が30%、外部から切り出した結晶では約20%となった。 T_c はともに約90Kである。Ⅵ章で述べるように中性子散乱実験に用いられた結晶(IMS #29)は $T_c \approx 50\text{K}$ 、サイズは30×9×8mm³である。

これについても上と同様にして結晶の内部と外部とを切り出し比較した。

結晶内部では8.6Gの外部磁場のもとで図Ⅵ-25の結果が得られ、結晶外部では7.2Gの外部磁場のもとで図Ⅵ-26の結果が得られた。上と同様の補正を加えると、零磁場冷却でほぼ100%の体積分率が得られ、磁場中冷却でのマイスナー体積分率は同様に結晶内部で約50%、結晶外部で約45%と

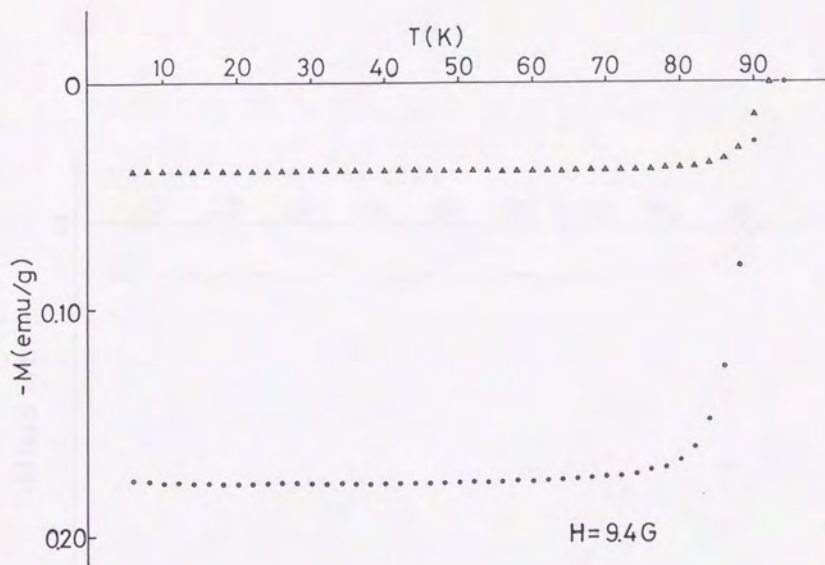
なった。また超伝導転移温度はともに約50Kであった。

これらのデータは 外部と内部で T_c の差がないという意味で 試料が均一と
いうことが できることを示す。また零磁場中冷却、磁場中冷却での測定による
反磁性磁化の大きさも 焼結体試料に劣らないという意味で ほとんどの
体積部分が超伝導性をもつことを示しているようにみえる。このことは の5に
示す 中性子実験からの帰結とも 矛盾しない。さらに 次の X線回折による
結果も、誤差の範囲内ではあるが 結晶の均一さを保証している。

すなわち 3日間のアニール後、結晶表面のかげらを使った X線回折からの
格子定数と 結晶全体を見る 中性子回折からの値とを 比較してみたが、
両者の値は 誤差の範囲内で 一致している (表VI-3)。厳密に言えば
 x の値が 0.30 及び 0.40 では 両者の差が大きいので 酸素量が 内と外とで
ある程度 不均一な可能性も 残るが、特に超伝導相の中性子磁気散乱と
議論する際に 重要なデータを与える $x=0.50$ の試料では 両者の差は小さく、
誤差の範囲内で 酸素量が 均一になっているといえる。

表VI-3. 得られた代表的な ブロック状晶の c 軸の格子定数
について 結晶表面のかげらとって X-ray により調べた結果と
結晶全体と 中性子散乱により調べた結果。ともに絶対値の
誤差は 0.02 Å 程で 相対的な誤差は 0.01 Å 程である。

Oxygen Parameter, x	0.30	0.40	0.45	0.50
IMS sample No.	21	27	30	29
T_c (K)	($T_N=260$)	25	45	50
Lattice Constant c (Å)				
Neutron	11.815	11.796	11.744	11.737
X-ray	11.78	11.77	11.76	11.75



図Ⅳ-23.

$T_c \approx 90 K$ のブロック状晶の内部破片の反磁性磁化の温度変化。
 ○印が零磁場中冷却後の測定結果を示し、△印は 9.4 G の磁場下で冷却時
 の結果を示す。測定中はともに 9.4 G の磁場を CuO_2 平面に垂直にかけた。
 零磁場冷却の場合の磁化は反磁場補正を加えて、131% の体積分率にあたる。
 磁場中冷却の場合も同様の補正を加えると超伝導体積分率は 30%
 となった。用いたブロック状晶は表Ⅳ-4 中の No. 18 である。

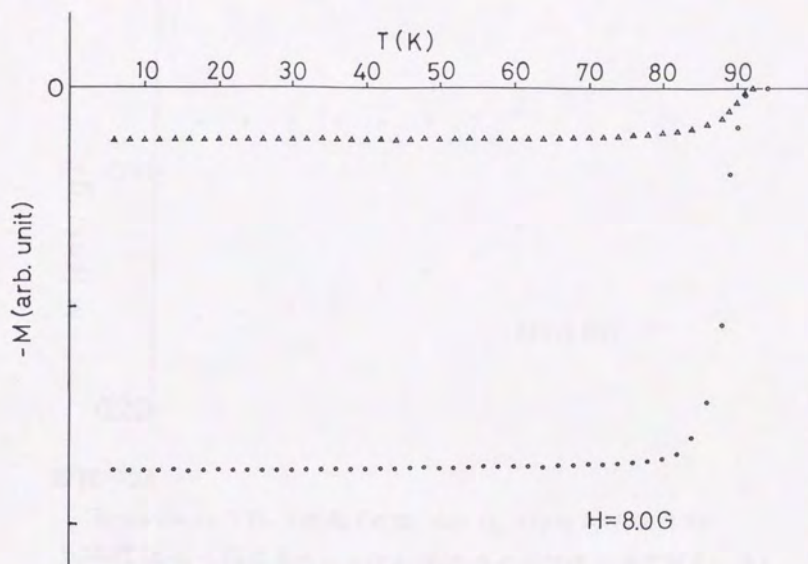
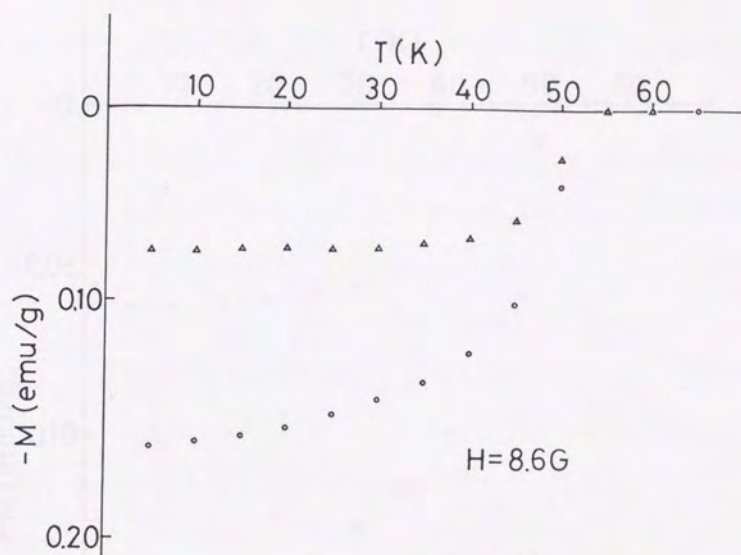


図 VI-24.

$T_c \approx 90$ K のブロック状晶の外部破片の反磁性磁化の温度変化。
 \circ 印が零磁場中冷却後の測定結果を示し、 \bullet 印は 8.0 G の磁場下で冷却した時の測定結果を示す。測定中はともに 8.0 G の磁場を CuO_2 平面に垂直にかけた。磁場中冷却の場合に 図 VI-23 と同様な補正を加えると 超伝導体積分率は 13% となった。
 用いたブロック状晶は 表 VI-4 中の No. 18 である。



図Ⅵ-25.

$T_c \approx 50\text{K}$ のブロック状晶 (表Ⅵ-4中 No. 29) の内部破片の反磁性磁化の温度変化。○印は零磁場中冷却後の測定結果を示し、 Δ 印は 8.6 G の磁場下で冷却時の結果を示す。測定中はともに 8.6 G の磁場を CuO_2 平面に垂直にかけた。零磁場中冷却の場合の磁化は反磁場補正を加えてほぼ 100% の体積分率にあたる。磁場中冷却の場合も同様の補正を加えると超伝導体体積分率は 54% となった。

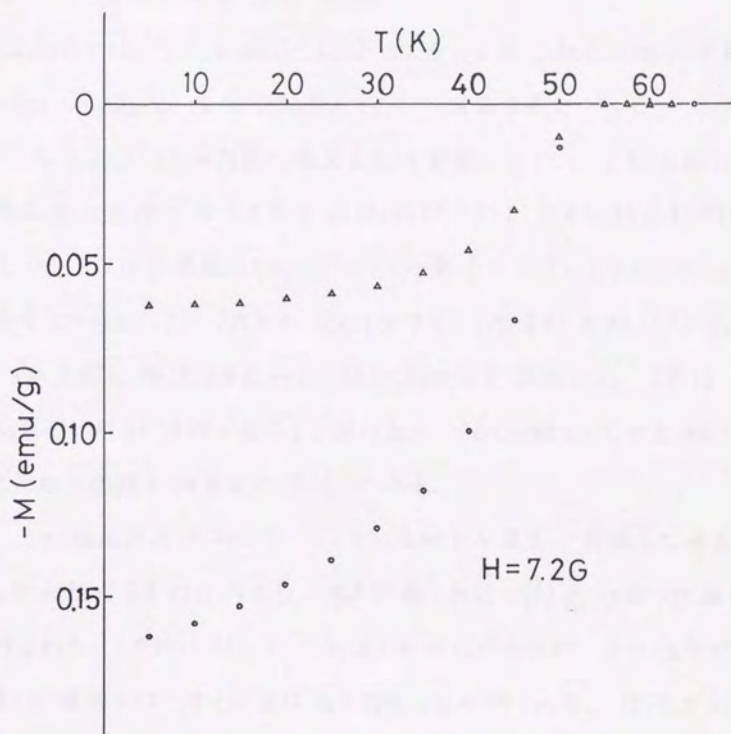


図 VI-26.

$T_c \approx 50K$ のブロック状晶 (表 VI-4 中 No. 29) の外部破片の反磁性磁化の温度変化。○印が零磁場中冷却後の測定結果を示し、 Δ 印は 7.2 G の磁場下で冷却時の結果を示す。測定中はともに 7.2 G の磁場を CuO_2 平面に垂直にかけた。零磁場中冷却の場合の磁化は反磁場補正を加えてほぼ 100% の体積分率にあたる。磁場中冷却の場合も同様の補正を加えると超伝導体体積分率は 52% となった。

VI-9 結果の考察及び結論

本研究では $\text{Y}_{0.5}\text{-BaO-CuO}$ 三元系で最も融点の低い共晶組成である $\text{Ba}_3\text{Cu}_7\text{O}_x$ を主なフラックスとして、結晶育成を行った。このフラックスに対する YBCO の溶解度の温度変化は非常に小さく、YBCO 相の分解温度と共晶点との間でその差を利用しただけでは大きな結晶を作成するのは難しい。また出発組成中のフラックスの割合を大きくするとアルミナルツボや白金ルツボとフラックスとが反応しやすく、徐冷が困難になる。これらの問題を解決するために部分溶融法を採用した。これは Y_2BaCuO_5 相が液相と反応して溶け出し YBCO 相として析出するという固液反応の過程を利用した方法である。

この結晶作成において、 2°C/h 以下の速度で降温した場合には結晶が比較的等方的に成長し、立方状晶(図 VI-11)やブロック状晶(図 VI-12)が得られる。それに対してフラックス中の CuO 成分が多い場合や急冷法を用いた場合にはすべて板状晶(図 VI-10)が得られる。後者の条件では CuO 層へ BaO 層や Y 層のつく反応速度に比べ、 CuO 層の成長速度がずっと大きいので板状になると考えられる。ブロック状晶は作成時の酸素ガスフローの量が多い場合に特に等方的になるようである。YBCO 相中の酸素数が多い場合、 CuO_2 層と BaO 層との距離が短くなる事がわかっているが、上の事実はこのことと関連があるようである興味深い。

立方状晶とブロック状晶のうちどちらの成長がおこるかは主に雰囲気組成に依存する。酸素雰囲気中ではブロック状晶しか得られないが、雰囲気中の酸素量が減るにしたがって立方状晶が得られるようになる。我々は結晶成長中の様子を観察して、雰囲気組成によってフラックスの粘性が変わることに気がついた。フラックスの粘性が高い場合、融合体中の拡散は非常に遅く、攪拌をおこなわなければ、結晶成長面の端と中心との間で過飽和度に大きな違いが生じやすい。このような場合一般に結晶はデンドライト状に成長し、フラックスを取り込みやすいことが知られている。ブロック状晶もこのような状況下で成長していると考えれば、その複雑な結晶形態がよく理解される。立方状晶では表Ⅲ-4に示したように最大でも 0.04cm^3 のものしか得られなかったが、ブロック状晶では 3cm^3 のものも得られた。同じ固液反応を使った結晶育成でこのような結晶サイズの違いがあらわれた理由は核発生時の状況の差によるようである。ブロック状晶の成長する条件下ではフラックスの拡散速度が小さい故に準安定領域 (Ostwald-Miers region) が非常に広がっている。このような場合には新たに核発生がおこりにくくなるので広い領域で1つの結晶が効果的に成長することができる。

この考察をもとに以下にあげる中性子非弾性散乱実験に必要な3つの条件を満たす結晶の作成に取り組んだ。

モザイク角の広がりは一一般に転位の量と関係があり、結晶成長速度が

大きいときに幅広くなる。ここでも降温速度の小さい時にモザイク角の幅が狭くなる傾向を示すので、やはりそれが1つの原因と思われるが、電顕観察によると結晶中の大きなヒビ割れも、もう1つの原因のようにみえる。

結晶のサイズは降温速度が小さい時に大きくなり、出発物質の総重量の多い時に大きくなる傾向が見られた。このことは核発生時の様々な要因から影響をうけると思われるので、これ以上ここで議論しない。

結晶中へのフラックスの取り込みは降温時間を長くすることにより、かなりの部分おさえることができたが、完全に避けることはできなかった。

その残されたフラックスは結晶中にヒビ割れをつくっているようで、これにより、酸素の出入りが容易になり、大きな結晶の酸素数の調節に有利に働いた。その意味ではある程度のフラックスの取り込みはこのブロッ状晶に必要といえよう。

こうして中性子非弾性散乱に必要な条件を満たす結晶が得られた。ここでこれらの結晶が先述の考察と矛盾なく得られたことで、先のブロッ状晶の成長機構の正しいことが裏付けられた。すなわちブロッ状晶の成長が包晶反応を通しておこるので、その機構は一見したところ複雑だが、粘性の高い場合の溶液成長としてほとんど理解できる。得られた結晶の酸素数を、アニールにより各々所定の値にした後、中性子非弾性散乱実験に使用した。これまで述べてきた結晶作成法にさらに改善できる点があるとするならば、以下のような点であろう。

ここでの結晶作成法は攪拌しない方針であったので結晶中へフラックスの取り込みがおこり、結晶の見かけの形が悪くなった。混合物の粘性が高いので攪拌は難しいが、加速ルツボ回転法⁷⁶⁾ (Accelerated crucible rotation technique)、すなわちルツボの回転率を連続的に変化させ、融体自身が攪拌を促す方法を採用してみるこがひとつ考えられる。この場合準安定領域が狭くなり、多核発生の可能性が増すので種子結晶を用意した方がよいであろう。本研究では温度勾配をつけても良い結果が得られなかったが、これは固相と液相とが分離してしまったことが原因であり、もしこれを避けることができれば、温度勾配を用いて結晶の成長面を特定の等温面で制御できることから、見かけの美しい結晶が得られるかもしれない。これらは今後の研究に期待したい。

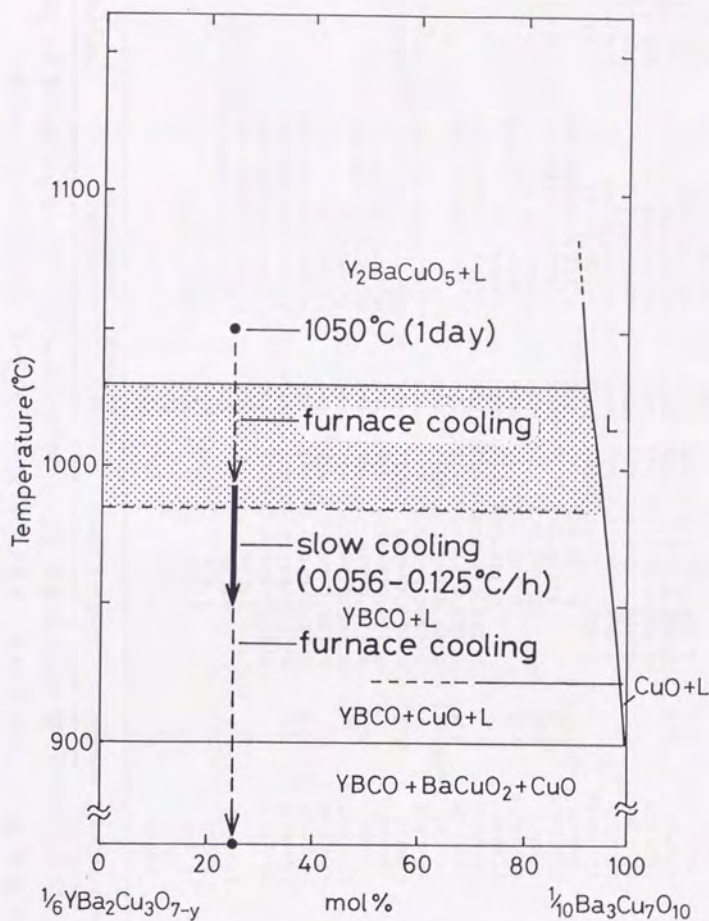
これまで述べなかったが酸素圧 ($> 1 \text{ atm}$) 中では $\text{YO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}$ 系中に $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3.5}\text{O}_{6.5+y}$ 相や $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 相の存在することが現在知られている。⁷⁷⁾ 本研究ではこれらの相は得られなかったがここでの実験を酸素圧 ($> 1 \text{ atm}$) 中でおこなえばこれらの相の結晶が得られる可能性があることも指摘しておきたい。

最後に結晶作成過程をまとめて記すと次のようである。

$\text{YO}_{1.5}:\text{BaCO}_3:\text{CuO} = 12.5:32.5:55.0$ (mol比) の組成の出発物質 1 kg を Al_2O_3 ルツボに入れて 900°C で仮焼きした後、約 10 cc/min の酸素ガス

フロー中で 1050°C まで 200-300°C/h で加熱し、1日保持する。

ここで 固相と液相とが 見た目によく混ざり、全体として 形をくずしていることを 確認する。その後 YBCO 相の準安定領域 (Metastable region, 図Ⅵ-27で 影をつけた部分) を 炉冷して核発生の始まる直前の 990°C から 結晶が効果的に成長する 950°C までを 0.056-0.125°C/h で徐冷する。その後は フラックス成分を取り除き 炉冷する。図Ⅵ-27に この結晶育成条件の一部を 状態図中に示した。こうして得られたバッチを アルミナルツボごと割った後、ダイヤモンドカッターで フラックス部分を削り落しながら 結晶を探した。得られた結晶は 光の反射の様子から おおまかなモザイク角の広がり判断して 良質なものと選び、アニールにより所定の酸素数にする。こうして得られた結晶が 中性子散乱実験に 使用されたものである。現在までに得られた 中性子散乱用の結晶を 育成条件 及び アニール条件とともに まとめて 表Ⅵ-4に示す。



図Ⅷ-27, 大型ブロック状晶育成条件と状態図との関係。

図中影をつけた領域は YBCO 相の準安定領域 (Metastable region) であり、冷却時には過冷却となり YBCO 相の核発生は おこりにくくなっている。

註、この擬二元系相図は 酸素ガスフロー中で予想される状態図であって、図Ⅷ-3 とは異なる。

表Ⅵ-4. 中性子散乱用に作成された YBCO 結晶の作成条件, サイズ及びアニール条件。

IMS No. は BNL に送られた番号を示し, Composition No. は 図Ⅵ-4 中の組成番号に対応する。

IMS No.	Composition No.	Size(mm ³)	Mosaic(°)	Cooling rate	Weight of mixture(g)	Annealing condition	YBa ₂ Cu ₃ O _{6+x}
1	23	6×6×2	5	1°C/h	400	-	-
3	25	-	-	1°C/h	400	Ar600°C41h	-
5	26	6×6×2	2	1°C/h	400	O ₂ 600°C2d	-
6	27	5×5×3	-	1°C/h	400	O ₂ 600°C2d+500°C4d+450°C2d	-
7	23	10×10×3	>4	1°C/h	800	O ₂ 600°C2d+500°C4d+450°C2d	-
8	23	-	>4	1°C/h	800	O ₂ 600°C3d+500°C1d	-
9	25	15×10×8	1.2	0.25°C/h+970°C(20h)	400	O ₂ 600°C1d+700°C2d	-
10	26	10×10×5	1.6	0.25°C/h+970°C(20h)	400	Ar600°C1d+700°C2d	-
11	26	14×10×9	-	0.125°C/h+970°C(80h)	400	Ar700°C5d	-
12	26	10×10×2.5	-	0.125°C/h+970°C(80h)	400	Ar700°C5d	-
13	26	11×8×5	2.3	0.125°C/h+970°C(80h)	400	O ₂ 650°C3d+550°C6d	-
14	26	15×8×6	-	0.125°C/h+970°C(80h)	400	O ₂ 650°C3d+550°C6d	-
15	26	11×7×5	1.5	0.25°C/h+970°C(5d)	400	O ₂ 650°C27h+Ar530°C10.5h+Ar570°C5d	-
16	26	10×10×5	-	0.25°C/h+970°C(5d)	800	O ₂ 650°C49h+Ar530°C10.5h+Ar570°C5d	-
17	26	4×4×2	cubic; 1	0.25°C/h+970°C(5d)	300	-	-
18	25	20×10×8	2.4	0.125°C/h+960°C(12h)	600	O ₂ 650°C6d+550°C6d	-
19	25	10×10×6	-	0.125°C/h+960°C(12h)	600	O ₂ 650°C6d+550°C6d	-
20	26	11×9×6	-	0.125°C/h	1000	Ar580°C3d T _N =270K	x~0.4
21	26	12×10×10	1.8	0.125°C/h	1000	Ar580°C3d T _N =270K	x~0.4
22	26	9×8×6	2.8	0.125°C/h	1000	Ar580°C3d T _N =270K	x~0.4
23	26	20×15×10	2.4	0.125°C/h	1000	Ar580°C3d T _N =270K	x~0.63
24	21 with Cu ₂ O	5×4×2	cubic; 1.6	0.125°C/h	600	O ₂ 650°C8d+550°C8.5d	x~0.85
25	26	15×12×12	-	0.056°C/h+970°C(2d)	1000	O ₂ 650°C6d+550°C6d	x~0.6
26	26	22×16×8	-	0.056°C/h+970°C(2d)	1000	Ar500°C3.5d	x~0.6
27	26	17×10×10	-	0.056°C/h+970°C(2d)	1000	Ar558°C4d	x~0.42
28	26	15×10×8	-	0.056°C/h+970°C(2d)	1000	Ar558°C4d	x~0.42
29	26	30×9×8	2.0	0.056°C/h+970°C(90h)	1000	Ar470°C9h	x~0.56
30	26	15×11×10	1.2	0.056°C/h+970°C(90h)	1000	Vac. 700°C3d	x~0.49
31	26	10×9×7	-	0.056°C/h	2000	Ar500°C4d	x~0.8
32	26	20×12×9	-	0.125°C/h	1000	O ₂ 650°C5d+550°C8d	x~0.9

注. 表中の結晶はほとんどが、プロック状晶であるが、No. 17 及び 24 は、立方状晶である。

VII 高温超伝導体の磁性

VII-1 はじめに

CuO系の高温超伝導体では $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ や $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ のように x を変えることにより、キャリア濃度を変えることができる。各々の物質で x がある範囲の値の時に、超伝導が出現する。 x が 0 の近傍では超伝導状態はあられず、反強磁性相が実現する。例えば La_2CuO_4 中の Cu は Cu^{2+} で電子状態は d^9 である。この状態では $Cu d_{x^2-y^2}$, $O p_x$, 及び $O p_y$ 軌道間の反結合状態のバンドが半分になるまで電子が充ちまるはずで、バンド計算からは金属的伝導が予想される。⁵²⁾ $YBa_2Cu_3O_6$ の CuO_2 面についても同様である。しかし実際には絶縁体になっている。光電子分光実験から Cu 原子内の電子間クーロン反発エネルギー U が $6-8eV$ と非常に大きいことが知られ、⁵³⁾ これが Cu-O 間の遷移積分よりもかなり大きいと考えられることから、この系では電子間の強い斥力为了避免のために電子が各 Cu サイト上に 1 個ずつ局在して lower Hubbard band を満たしたモット絶縁体になっているといわれている。そのため各々の Cu 原子は磁気モーメントを持ち、酸素原子を介した超交換相互作用により反強磁性秩序を形成する。

ここで La_2CuO_4 と $YBa_2Cu_3O_6$ について低温の磁気構造を図 VII-1, 2 に示す。

La_2CuO_4 のスピン構造は Vaknin⁵⁴⁾ により決定された。我々はこの磁気構造には約 0.17° のスピニッキングが伴っていることを帯磁率の異常な振舞いの発見から主張してきた。⁵⁵⁾ さらに中性子散乱により直接的にこれを実証した。²⁷⁾ これについてはここで詳述しない。

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$ 系の磁気秩序相の存在は初め muon spin rotation の実験で

みつき⁵⁶⁾、反強磁性構造については、粉末中中性子回折によって決定されている。⁵⁷⁾

x の小さな時には $\text{Cu}-\text{O}$ 鎖上にある Cu イオン ($\text{Cu}(1)$ サイト)は、1価で磁気モーメントを持たない。従って CuO_2 平面上の Cu^{2+} イオン ($\text{Cu}(2)$ サイト)の磁気モーメントのみが、反強磁性的にオーダーする。

CuO_2 面内の最近接 Cu スピン間の交換相互作用 J は La_2CuO_4 では約1400Kで通常の磁性体より格段に大きく、そのため3次元的オーダー⁵⁸⁾における T_N 以上でも面内の相関を強く残してゆらいていることがわがっている。その磁化率⁵⁸⁾の温度依存性は、1次元量子スピン系の χ を記述する Bonner-Fisher 型のそれに近いことから、この磁気的秩序のないスピン系を2次元の量子スピン液体とみることもできる。Andersonによる Resonating Valence Bond (RVB)理論⁵⁹⁾の提案は、これらの実験事実とよく符合するようにみえる。このような CuO_2 層のスピン系とそこに導入された正孔とが、どのようにかかわって超伝導が出現しているかを詳しく調べるには、 Cu スピンの動的挙動を直接観測することが大変重要である。その目的には、中性子散乱が最もすぐれている。

光電子分光によれば、 LSCO 系や YBCO 系などの酸化物高温超伝導体は、ホールが主として酸素上に入った電荷移動型の物質である。⁶⁰⁾

Cu^{2+} スピン間の超交換相互作用を荷っている O^{2-} イオン上にホールが入れれば⁶¹⁾スピン相関に大きな影響がでるはずである。事実、図VII-3にみられるようにホール導入に伴い、反強磁性相がなくなり、超伝導相があらわれる。

LSCO系での同時刻スピン相関距離のホーレ濃度依存性は中性子散乱を用いて Birgeneau らにより調べられた。¹⁷⁾ この結果によると同時刻スピン相関距離は Sr 濃度 x [$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$] に対して $\frac{38}{\sqrt{2x}}$ (Å) に従って変化しているように見える。この結果は Sr のドーピングにより同時刻スピン相関距離が Sr の平均距離 (x の小さな領域ではホーレの平均距離に近い) ほどに近づいていることを示している。そしてドーパントの量 x が 0.035 以上では超伝導が出現する。この領域での中性子散乱の結果は超伝導とスピンのゆらぎとが共存していることを示している。しかしこの実験で用いられた結晶は我々の作成したものと合せてどれもマイスター体積分率が充分なわけではないことから、非超伝導部分からの寄与としてスピンのゆらぎを観測している可能性がある。2次元スピン励起の尾根にそった方向に散乱された中性子を全て観測することによって得られた散乱ピークの幅 (同時刻スピン相関距離に逆比例する) は、Sr 濃度の上昇とともに広がる。しかしその全強度はおおまかに言って Sr 濃度に依存しない。これは Cu スピンがホーレの導入されたあとに残っていることを示している。すなわちドーピングの結果、 Cu^{2+} スピン-スピン相関がこわれるのであって、 Cu^{2+} の磁気モーメントが消滅するわけではない。この結果はホーレが酸素イオン上に入るという光電子分光の結果とも矛盾しない。

このように酸化物高温超伝導体と磁性との関連を扱った研究が進む

なかで、超伝導状態の性質を調べた研究からは、以前からの超伝導体とあまり大きく異なった点のないことが、しばしば話題となった。逆に異常な振舞いを示す常伝導状態の性質、特に磁性に肉する興味が高まった。磁性が超伝導に直接関与しているかどうかは別として、この磁性を生みだしている強い電子相関の存在を特徴とする物質で、高温超伝導が出現していることから、磁性を調べることは、このような系の基礎的理解を進めるうえで、重要である。このような観点に立脚して我々は、酸化物高温超伝導体中の磁性を調べるために V 及び VI 章のように単結晶作成に取り組んできた。そこでは既に述べたとおり、具体的な手段として中性子散乱やラマン散乱を想定しており、その測定条件にかなうような単結晶の作成を行ってきた。したがって実験結果を参考にしながら、上述の目的に沿うようにドーパントの濃度や酸素量を変えることはもとより、結晶作成の条件をも、独自に工夫して変えてきた。その結果として、この章で述べる測定結果が得られるようになった。

ここで用いる中性子散乱とラマン散乱の特徴をあげると、中性子非弾性散乱では、エネルギー・トランスファーと運動量・トランスファーとを指定して、格子やスピンの励起の散乱強度から散乱関数 $S(\mathbf{q}, \omega)$ を見ることができ、ここで ω の上限値は入射中性子エネルギー E_i に依存しており、 E_i 程度になることから、通常で $14 \sim 15 \text{ meV}$ 、最大でも 0.1 eV 以下の値となる。一方、マグニンのラマン散乱ではその強度は運動量・トランスファーに關係なく、マグニンの

状態密度を反映する。実際には三角ピークとして 2 マグノン散乱がみられている。このピークの位置のエネルギーは 2次元正方格子の反強磁性体では マグノン-マグノン間の相互作用や スピン $\frac{1}{2}$ 系の量子効果を考慮しないと $2zJS$ となるが、実際の系では Lyons⁶²⁾ によって考慮されたように 2.7 J となり、これから J の値を推測することができる。この実験では 1eV 程度までの高いエネルギーまで ソーニバウンダリー付近の状態密度の高い部分で マグノンの様子を見ることができる。それに対して低エネルギー領域では状態密度も低く、強度が弱いばかりでなく、フォノンのピークに邪魔される。このように 2つの測定はエネルギー領域に関しておきないあう性格を持っている。またこれらの測定に共通していることは結晶中でスピンのオーターしていなくても短距離のスピン相関が残っていればそれに対応したスピン励起を観測できることにある。したがって超伝導と磁性の関連を調べるには有力な手段である。

この章ではすでに述べたいくつかの単結晶を用いて他のグループと共同でなされた中性子散乱とラマン散乱の実験結果を中心に物性を概観する。単結晶作成の詳細については YBCO 系のブロック状晶は VI 章で、また LSCO 系の結晶は V 章で既述した。

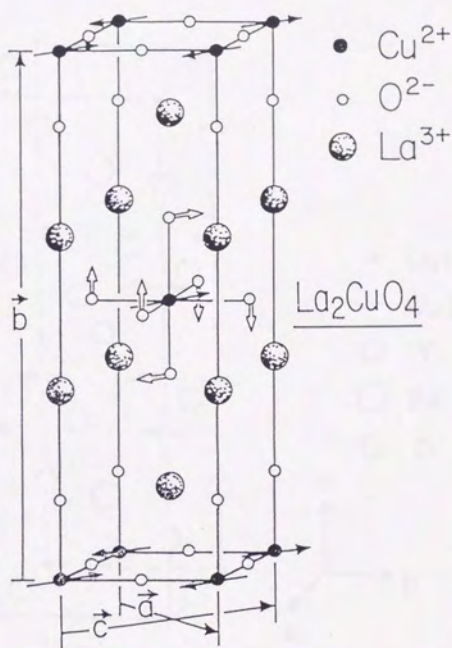


図 VII-1. La_2CuO_4 の長距離秩序の構造。

O^{2-} イオンが白丸で、 Cu^{2+} が黒丸で、 La^{3+} が影をつけて示した。斜方晶での回転を $(0, 1/2, 1/2)$ での Cu^{2+} をとりよ酸素イオン上に白矢印で示した。文献(61)より引用。

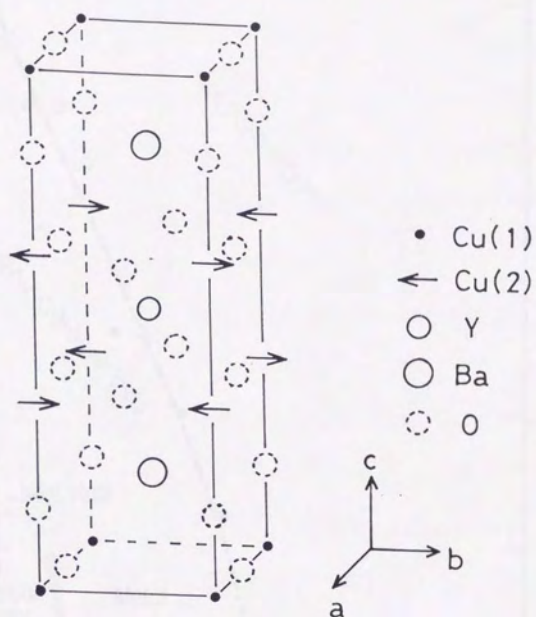


図 VII-2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ の構造と Cu(2)サイトのスピン構造。この構造は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の時のものである。

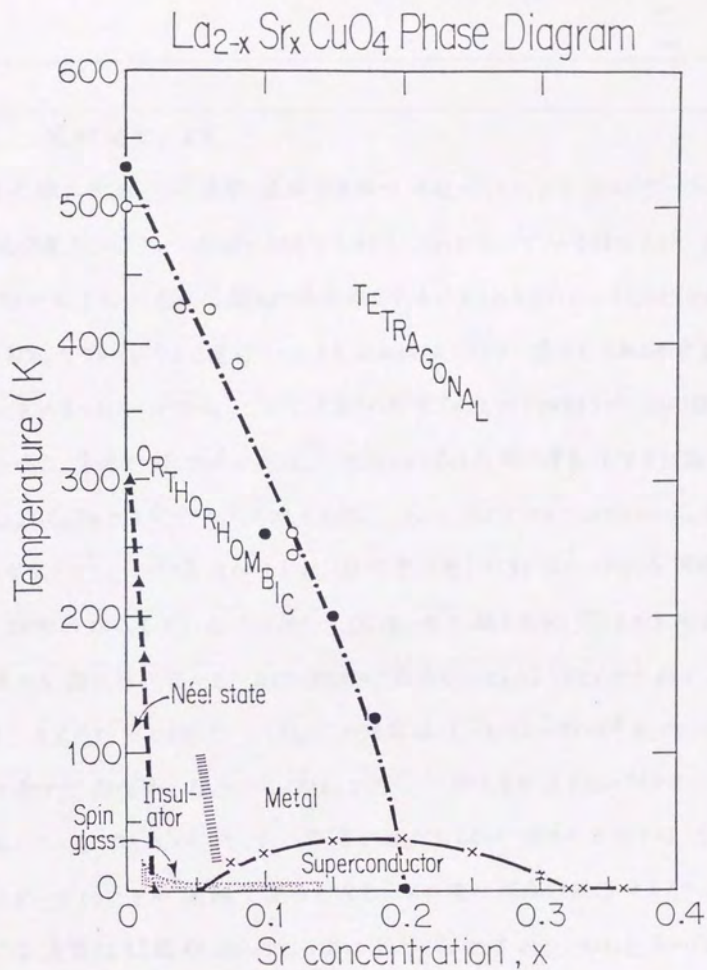


図 VII-3 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ の相図。

文献 61) より引用。

VII-2 実験結果と考察

中性子磁気散乱では通常、逆格子空間の波数ベクトル q とエネルギー ω の関数として散乱強度もしくはスピン相関を測定できるが、これを ω について積分すると同時刻スピン相関が求まる。今回の Cu 酸化物高温超伝導体に見られるような2次元スピン系では中性子の散乱ベクトルをうまく選ぶことにより、近似的なエネルギー積分を2軸回折装置を用いて実験的に求めることができる。こうして決定された実空間での同時刻スピン相関距離は La_2CuO_4 の場合、室温で約 200\AA であった。¹⁴⁾ 我々の作成した超伝導を示す単結晶 ($T_c \approx 10\text{K}$, $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の表式で $x = 0.04 \pm 0.005$, $T_{st} = 38.5 \pm 10\text{K}$; ortho-Tetra. 構造相転移温度) では室温及び 1.8K (超伝導状態) で約 20\AA にわたる同時刻スピン相関の存在していることが、図VII-4の磁気散乱データから求まった。¹⁷⁾

この結果から超伝導状態でもスピン相関が存在し、それはなんらかの形で超伝導に参与しているものと考えられる。しかしこの結晶はシールドングの比率が低いので、すべての部分で超伝導になっている保証はなく、超伝導を示さない部分から磁気散乱へ参与している可能性が残った。V章で述べたように我々の方法では十分な Sr 量をドーピングすることが困難であると考え、この種の結晶作成は中止した。しかし、最近では良質な結晶が他のグループによって得られており、それを用いた測定でも上記と同様な結果が得られている。⁶³⁾ 例えば後に問題となる超伝導結晶中であらわれるダブルピークの存在は、この2軸の測定でもみえているようであり、現段階で考察しても上記の結論は大きく違っていない。

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ の表式で $x = 0, 0.005, 0.035$ 及び 0.058 の結晶で測定

されたラマン散乱の結果を図Ⅶ-5に示す。3000 cm^{-1} 付近のピークは

入射光のエネルギー依存性、偏光選択則、及び温度変化から、

2マグノン・ピークであることが既に知られている。このピーク位置のエネルギーから J の値を求め、 Sr 濃度に対してプロットした図を図Ⅶ-6に示した。

$x=0$ 及び 0.005 は反強磁性相 (図Ⅶ-3中 A.F. で示した) に属しており、

$x=0.035$ 及び 0.058 は超伝導相 (図Ⅶ-3中 S.C. で示した) に属している。

図Ⅶ-5, 6 からわかるように反強磁性相では 2マグノン・ピークの強度が

減少するが、 J の値は変らない。さらに Sr 濃度が増加すると J の値も

減少し、2マグノン・ピークはブロードになり、強度も減少する。しかし 2マグノンによる

散乱はバックグラウンドを正しく見積もった結果として超伝導相でも残っているように

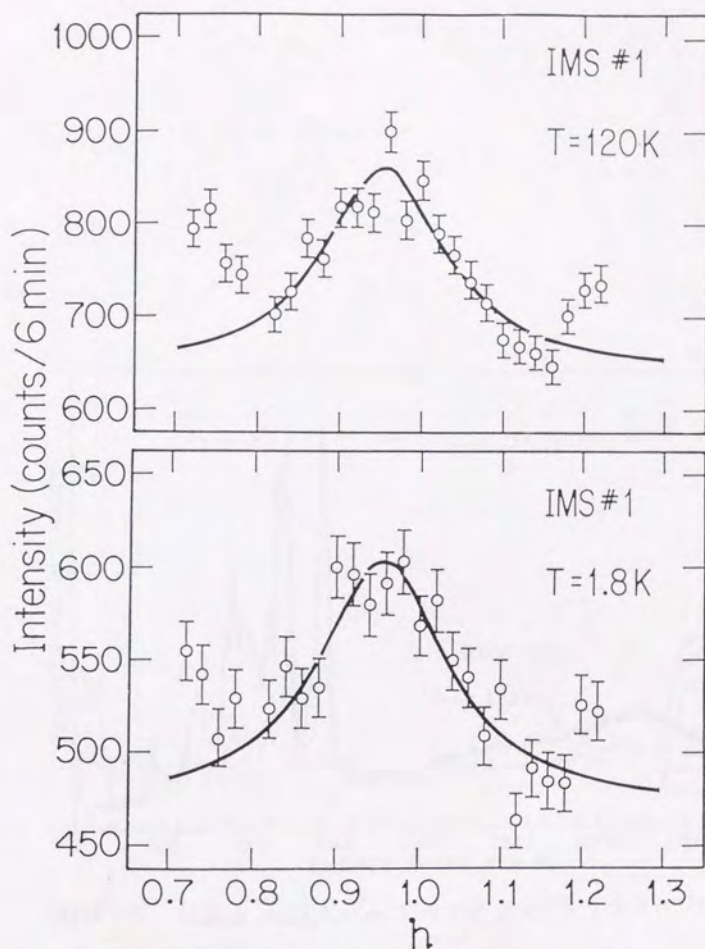
見える。すなわち超伝導相でも スピン相関が残っているようにみえることがわかった。¹⁸⁾

この測定に使用した $x=0.035$ の結晶は 上述の中性子散乱で用いられた

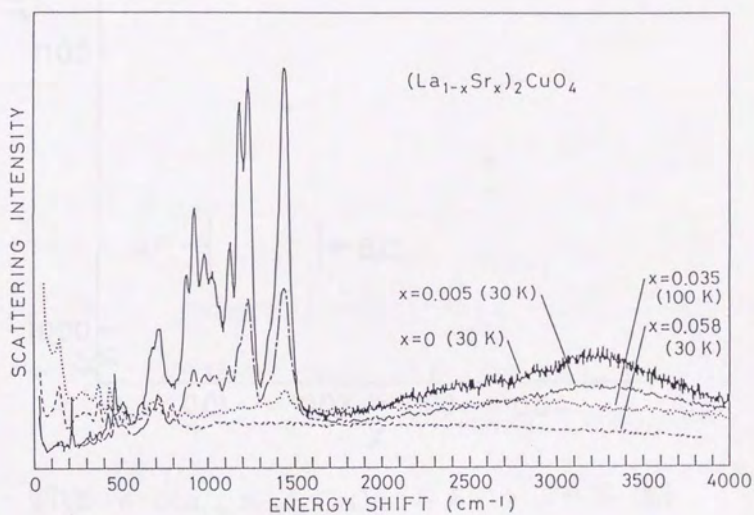
結晶と 同じバッチのなかから取り出したものである。このことは $x=0.035$ の

結晶について 中性子散乱とラマン散乱という 2つの異なった測定から スピン相関

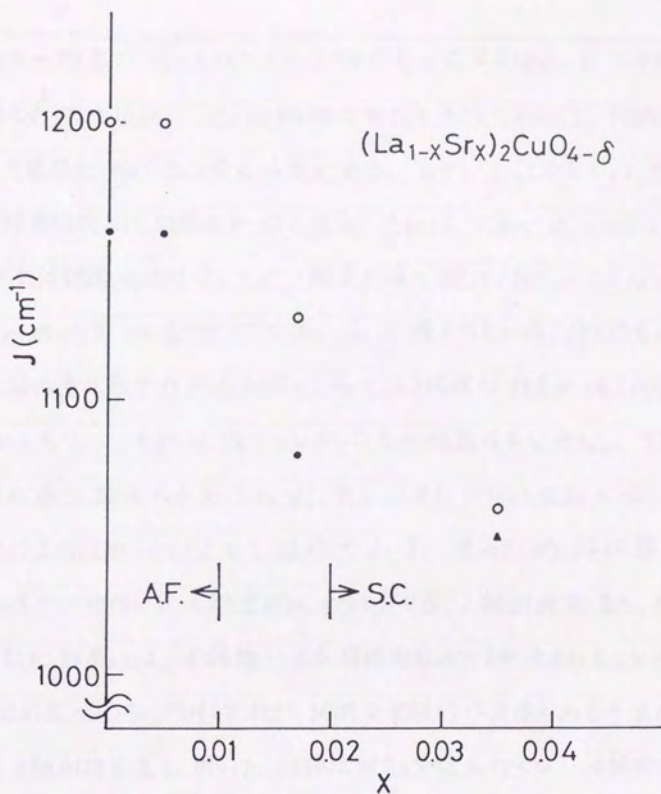
が存在するという一致した結論が得られたことを示している。



図VII-4. 120 K及び1.8 Kで $(\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02})_2\text{CuO}_4$ の単結晶を用いた $(1,0,0)$ 方向にそっての $(1, 0.46, 0)$ を通る2軸スキャン。1.8 Kでのスキャンは $T_c \approx 10\text{ K}$ の超伝導転移温度以下で おこなわれている。



図Ⅵ-5 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ での $(\hat{e}_i \parallel x)$ ラマンスペクトルの Sr 濃度依存性。



図VII-6 $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_{4-\delta}$ における J の Sr 濃度依存性。白丸は 273K での値、黒丸は 30K での値、三角印は 100K での値を示している。

以上の測定で用いられてきた LSCO 系の大型単結晶は、マイナー体積分率が
充分ではなく、^{*} T_c も低い。さらに明確な結論をたすためには、非超伝導部分の
寄与の可能性を極力取り除く必要がある。しかし LSCO 系ではフラックス法に
よる単結晶作成上に問題点が存在する。それは V 章で述べたように Sr イオン
の量が充分調節できないことや、酸素欠損を避けられないことなどである。
そのため我々は as-grown でも高い T_c が得られている YBCO 系のブロック状晶
の方が超伝導状態中の磁気励起についてより明確な結果が得られると
考えるに至り、それ以後 LSCO 系の結晶成長を中止し、YBCO 系の
ブロック状晶の結晶成長を主に行った。しかしブロック状晶では結晶子面
にフラックス成分がかなりとりまれており、そのため終状態の
全エネルギーの中性を区別せずにカウントする 2 軸回折装置を用いた
中性子散乱結果には不純物による弾性散乱ピークが含まれることがわかった。
この理由で前述のような同時刻スピン相関を実験的に直接求める手法は使え
ないが、3 軸回折装置を用いた非弾性散乱実験を行えば不純物による
弾性散乱ピークを避けることができる。むしろ、いろいろな意味で不純物相は
少ない方がよいのは当然のことである。また他に VI 章で既に述べたが、測定上
充分なピーク強度が得られる大きな結晶サイズ及びモザイク角のなかりが
小さいこと等も要請される。これらの条件は初めに作成した $T_c \sim 90\text{K}$ の
超伝導相の結晶で磁気励起がまったくみられなかったことから、ますます
重要になった。そこでまず測定の容易な反強磁性相の磁気励起スペクトルを

* VI-8 章参照

調べつつ、結晶のサイズをさらに大きくすることや、結晶の質の向上を試みた。モザイクの大きさに因しては、中性子散乱による様々な結晶のチェックの結果から降温速度との関連をみつけることにより改善を行い、結晶サイズは出発物質の総重量や降温速度との関連性から大きくすることに成功した。測定からは後に述べるように反強磁性相で磁気励起スペクトルがはっきりとみられ、同時に強度のうねりがみつかった。これで磁気励起スペクトル上に大きな強度をもつ波数位置があったことからこれを参考にして再び超伝導相で磁気励起を探すこととした。このように実際の測定で見つけられる条件はそろったかに見えたが、 T_c の高い超伝導相では磁気励起はみつからなかった。この結果は前述の LSCO 系の結果と異なり、磁気励起が T_c の出現する相で急に消えることはなかなか考えられない。そのためまず“反強磁性相と接するような超伝導相領域で”磁気励起を探すことにした。以上の経緯にしたがってこの章ではまず反強磁性相の磁気励起について述べ、その後に超伝導相の磁気励起について述べることにする。

この中性子散乱に用いられた YBCO 系の結晶はすべてブロック状晶である。これらの結晶について酸素ガス又は Ar ガスを用いて様々な条件下でアニールを行い、結晶の一部破片をとって X 線回折から c 軸の格子定数を決め、その値から酸素量を見積もった。表 VI-4 にみられるアニールはすべてガスフロー中で行った。反強磁性相と超伝導相との境界付近の結晶を作成する時にはその酸素量は非常に微妙であり、ガスフローではコントロールできなかったことから、真空置換により、ガス分圧に注意を払ってコントロールした。このようにして目的の酸素量の

結晶を作成して、中性子散乱に使用した。中性子散乱によって結晶全体のc軸の格子定数を求めた結果、先のX線回折から求めた値と誤差の範囲内で一致した。すなわち結晶の一部破片と全体との格子定数の比較からも誤差の範囲内ではあるが、酸素数が表面から内部まで均一であることが知られた。また3日程のアニールがこの種の結晶の酸素量を変えるのに充分であると思われる。又中性子散乱により、酸素量以外にも結晶の特性を調べた。ネール温度(T_N)は図VII-7にみられるような($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2$)の反強磁性ブラッグピーク強度の温度依存性から決定した。この転移が比較的鋭いことから結晶がかなり均一なことがわかる。超伝導相の結晶の超伝導転移温度(T_c)の一部は図VII-8に示したように磁束の侵入を利用したdepolarization測定を行った結果決めた。反強磁性相との境界付近の結晶の T_c は図VII-9のように交流帯磁率法により決めた。この T_c の値については結晶の一部を直流帯磁率法によっても測定し、同様の結果が得られることを確認している。以上の結果をまとめて磁気転移温度及び超伝導転移温度を酸素量 x ($YBa_2Cu_3O_{6+x}$)を変数として図VII-10で他の相図と比較する。

磁気構造は図VII-2のようにすでにわかっているので、その2次元的スピン励起の様子には図VII-11のようにMagnetic rodを横切るようなScan A およびそれに沿うようなScan Bをおこなうことにより、知られる。

$YBa_2Cu_3O_{6.15}$ ($x \approx 0.15$)の結晶はArガスフロー中700°Cでアニールした結晶(IMS No.9)であり、格子定数 $c = 11.82 \text{ \AA}$, $T_N = 370 \text{ K}$ である。この結晶についてScan A ($h, h, -1.5$)を行った結果をエネルギー・トランスファー $\Delta E = 3.9$ 及び

* すべての物理的性質が酸素量 x のみから決まっているわけではなく、アニール条件により相図は変わる。p152参照。

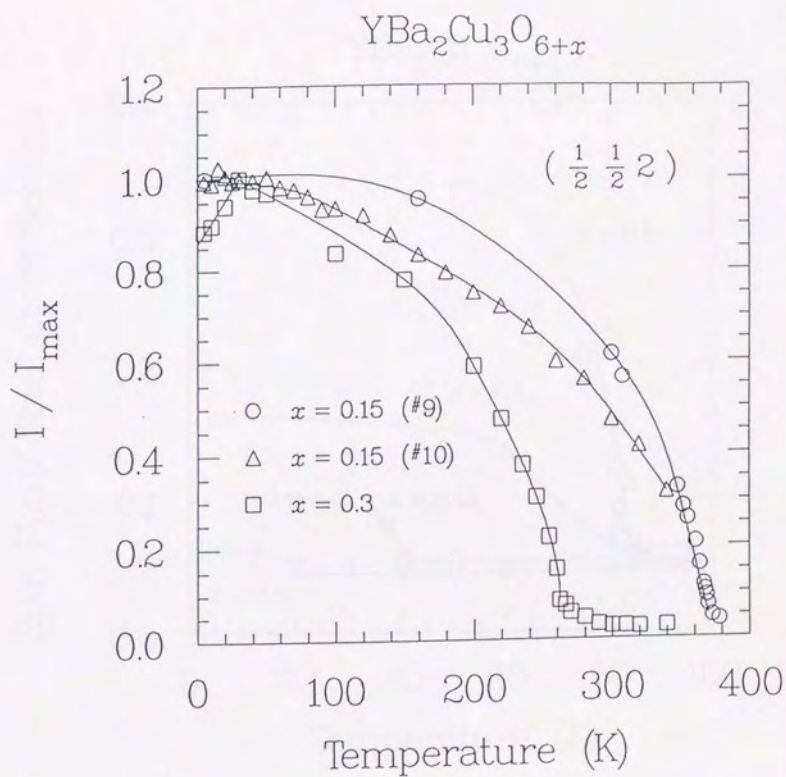


図 VII-7. 磁気散乱ピーク強度の温度変化。

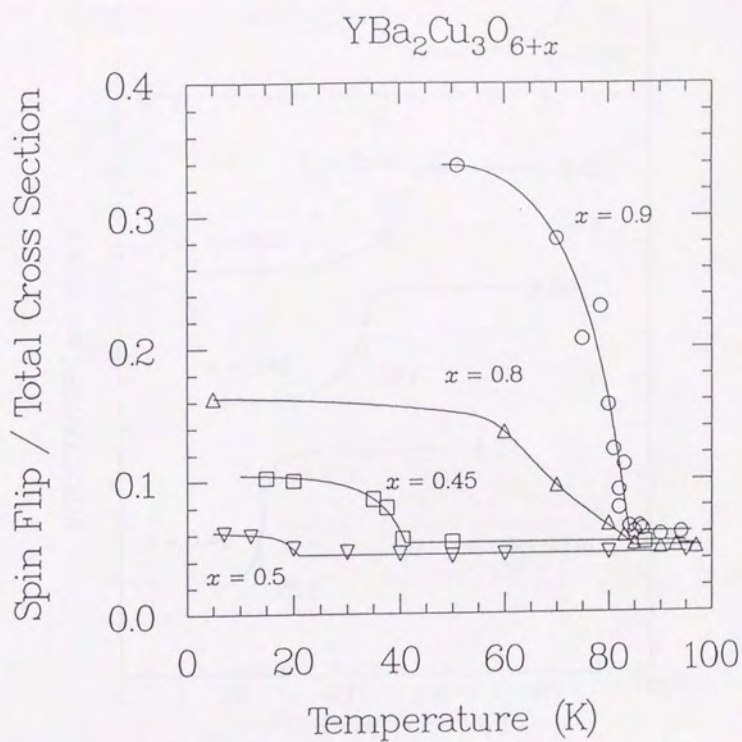
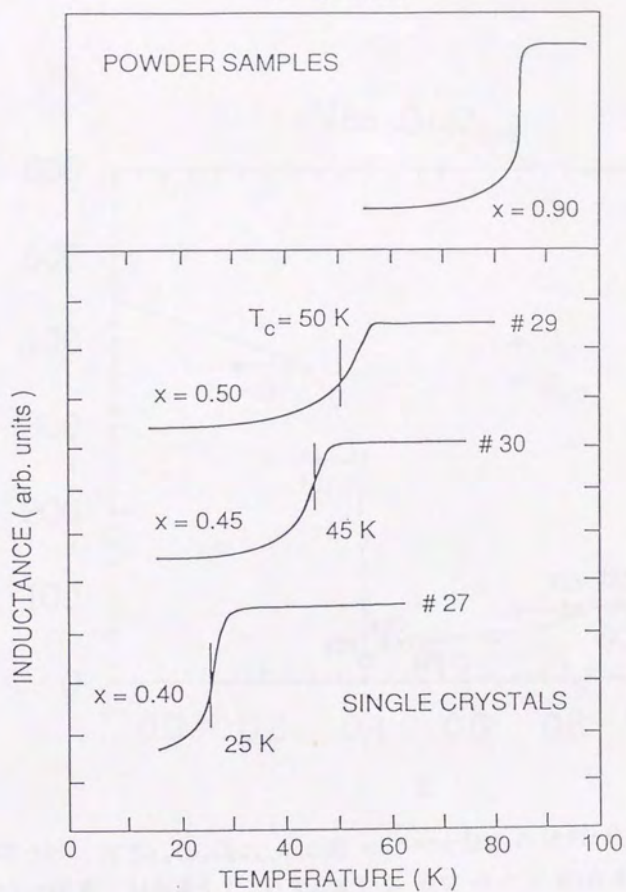
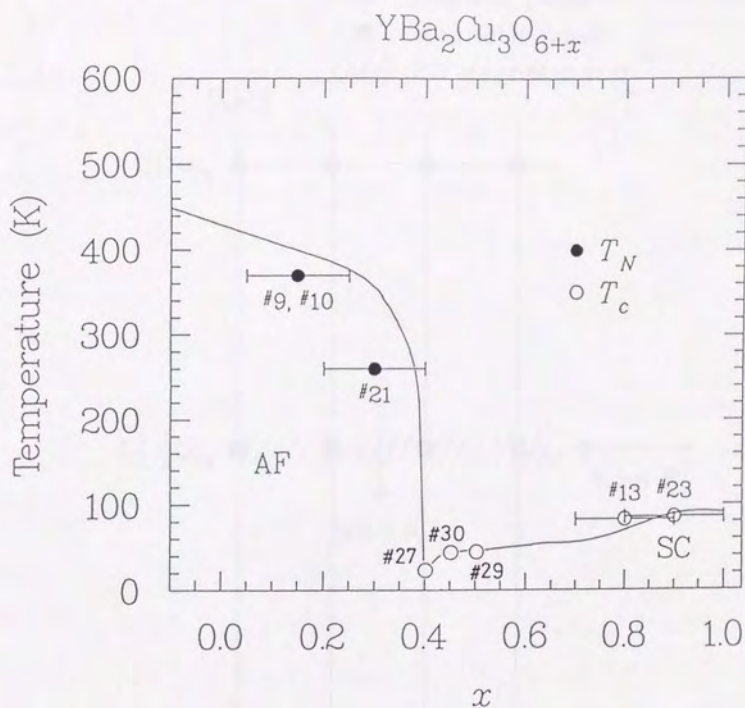


図 VII-8 偏極中性子線を入射しておこなった depolarization 測定による結果。



図Ⅶ-9. 交流帯磁率法による超伝導転移温度の決定。
 図中の結晶番号 (#27, 29, 30) は表Ⅶ-4中の番号と対応している。



図VII-10. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の相図と中性子散乱に使用されたプロット状晶の結晶番号。この結晶番号は表VI-3中で示した番号に対応している。反強磁性相(AF)ではネール温度(T_N)を、また超伝導相(SC)では転移温度(T_c)を示した。

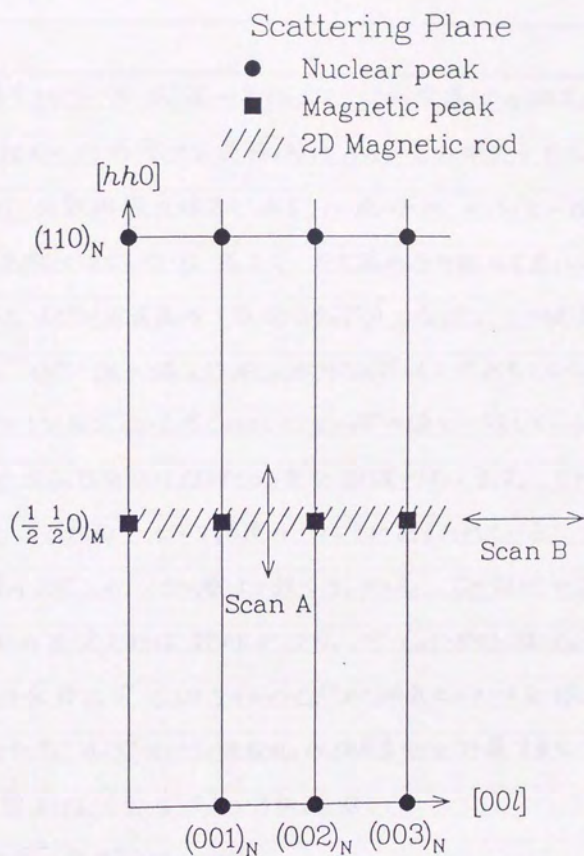


図 VII-11. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ の逆格子空間。

Scan A は 磁気的尾根を横切って、また Scan B は それに沿って 測定することを示す。

15 meV の場合について 図 VII-12 に示す。この室温での測定は ネール温度が 370 K のため スピン波領域に入る。この測定でも La_2CuO_4 の場合のように分散曲線の傾きがあまりに鋭いため、+18° と -18° の分枝が分離して観測できていない。そこで 分光器の分解能を考慮に入れてモデル計算をすると スピン波速度の下限は $0.5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ となった。この値は CuO_2 面内の最近接 Cu^{2+} スピン間の相互作用 J_{11} が 90 meV 以上であることに対応し、⁶⁵⁾ マグノンラマン散乱から得られた 120 meV の値と一致している。次に $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, l)$ で Scan B をおこなった結果を図 VII-13 に示す。この図では La_2CuO_4 にみられないピーク強度のうねりがあるわれている。このことは最近接 CuO_2 層 2 層のスピンの他の層より強くカップルし、この対が一つの 2次元層と見なされると考えれば説明がつく。今 $\text{Cu}(1)$ サイトは Cu^{1+} となり磁気モーメントを持たず $\text{Cu}(2)$ サイトの Cu^{2+} が磁気モーメントを持ってオーダーしているとしたモデルで スピン波散乱の強度変化を計算すると その磁気散乱構造因子は $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, l)$ の方向に沿って、

$$I = G_M^2 \approx A^2 \sin^2(\pi z' l) \quad \dots (7-1)$$

(I : 強度, G_M : 磁気構造因子, A : 係数, z' : ユニットの CuO_2 面間の距離の割合 (0.28), l : 連続的な指数) となる。 $h=0.43$ のスキャン時のバックグラウンドを考慮に入れたこの式によって フィットした結果 図 VII-13 中の実線のようによく一致した。このことから 次のことがわかる。

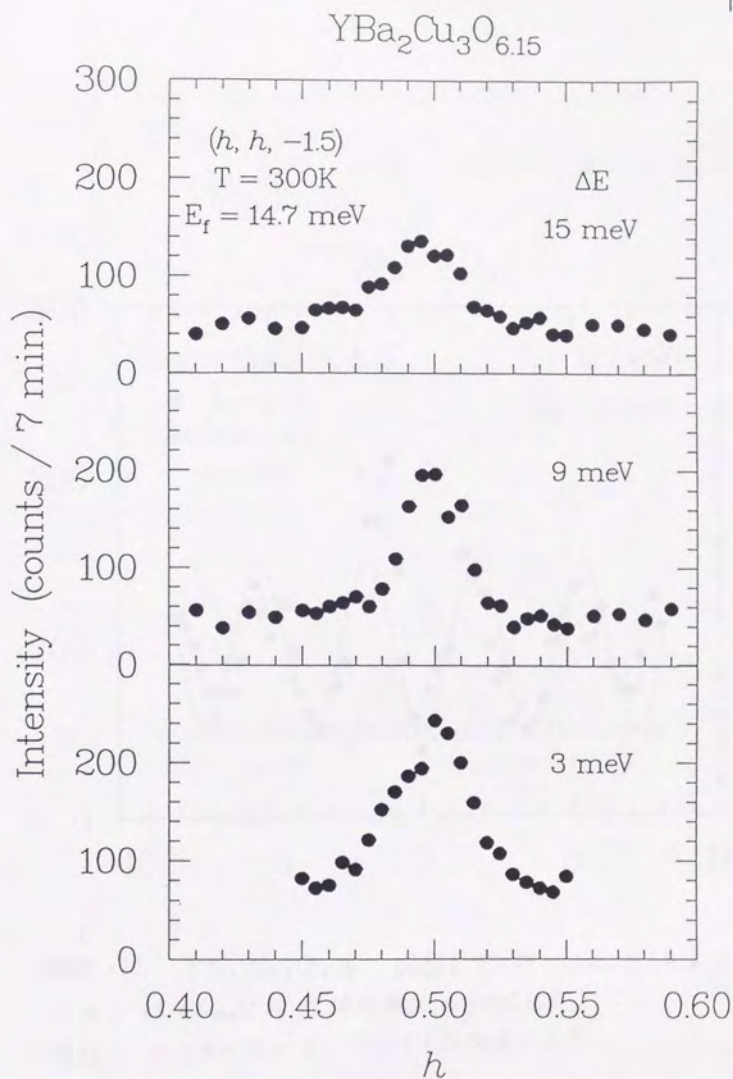
スピン波モデルが オーダー相の磁気励起を分析するのに適していること。

音響モード²¹⁾が観測されたことから最近接の2つの CuO_2 層(今後 CuO_2 2重層と呼ぶ)間の相互作用が隣りの CuO_2 2重層との間の相互作用よりかなり大きいこと。以上である。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ ($x \approx 0.3$)の結晶はArガスフロー中580°Cでアニールしたもの(IMS, No. 21)であり、 $c = 11.80 \text{ \AA}$, $T_N = 270 \text{ K}$ であった。図Ⅷ-14は $(h, h, -2)$ のScan Aをエネルギートランスファー $\Delta E = 3, 9$, 及び 15 meV で行った結果である。この200Kでの測定は前の測定と同様にスピン波領域のものである。図Ⅷ-14から前と同様にして CuO_2 面内の交換相互作用 $J_{||} = 80^{+60}_{-30} \text{ meV}$ が得られる。この値は $x \approx 0.15$ の試料に比べて少し下がっているように思われるが定量的な議論はできない。またこの結晶について $\Delta E = 6 \text{ meV}$ でScan B (0.5, 0.5, L)を行った結果を図Ⅷ-15に示す。 $T_N (260 \pm 5 \text{ K})$ の上下の温度で $x \approx 0.15$ と同様なL方向の強度のうねりが観測された。このことから、 CuO_2 面内の交換相互作用 $J_{||}$ が大きい点は La_2CuO_4 と類似しているが、²²⁾ Yをばさんた CuO_2 層2層が T_N 以上でもカップリングしてゆらいている点は新しい点である。

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.40-6.9}$ ($x \approx 0.40$)の超伝導を示す結晶では5-10Kまでどれも磁気秩序を示さなかった。 x の小さな試料と同様のオーダーがおこったとすれば、 Cu^{2+} イオンあたり、 $0.01 \mu_B$ 程度の平均磁気モーメントに相当するピークも検出できるはずである。にもかかわらず $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, L)$ 時には $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, L + \frac{1}{2})$ の位置にブラッグピークの徴候は観測されていない。

磁気非弾性散乱について $T_c \sim 90 \text{ K}$ の試料では3及び 6 meV のエネルギートランスファー 5-300Kの温度範囲で、2次元の対称性をもった散乱がみつからなかった。



図Ⅷ-12. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ の結晶を用いて エネルギー転送エネルギー ΔE を各々一定とした $\text{Scan A}(h, h, -1.5)$ による室温での非弾性散乱の測定結果。

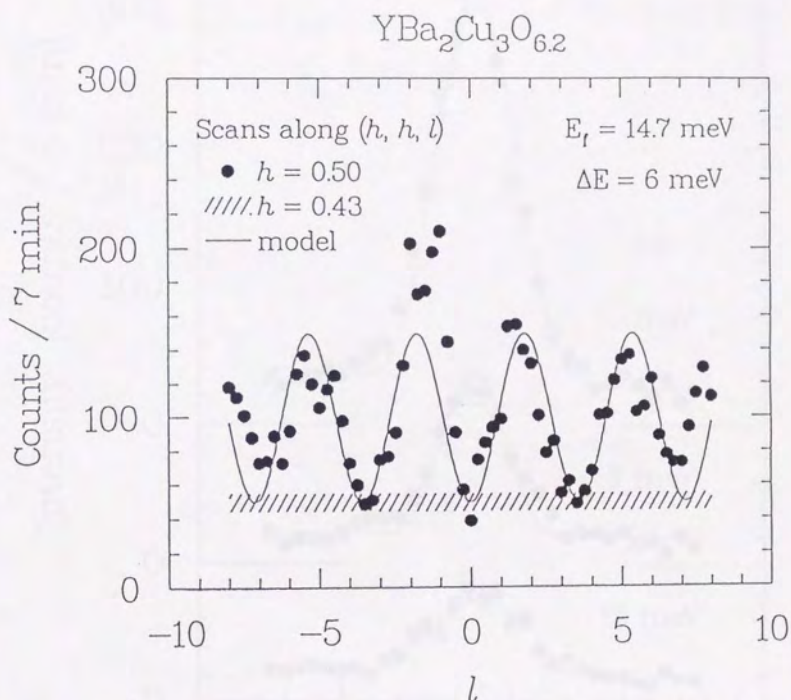
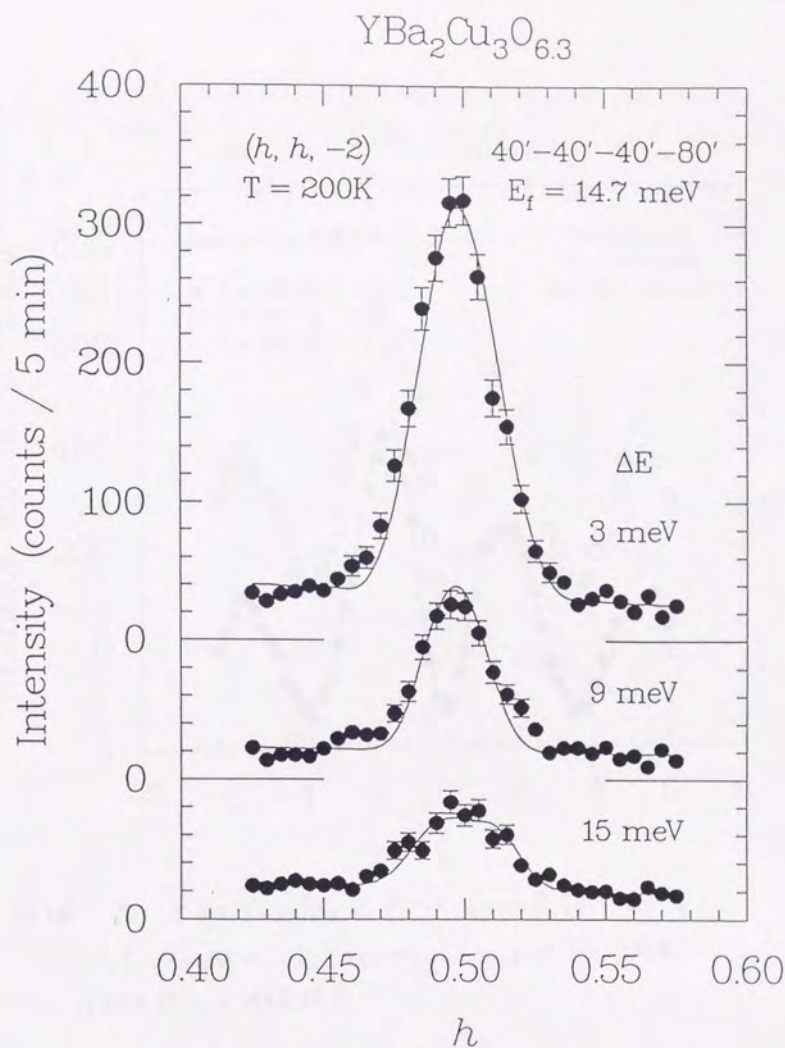
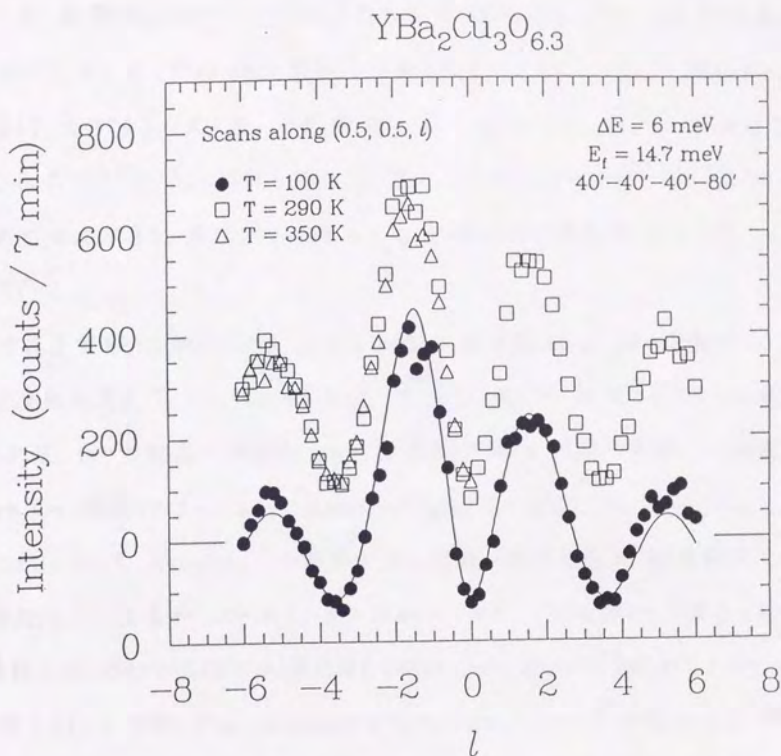


図13-13 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$ の結晶を用いて Scan B (h, h, l) による $\Delta E = 6 \text{ meV}$ の非弾性散乱の測定結果。
実線は本文中の式によりフィットした結果を示す。



図Ⅷ-14. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ を用いて $\text{ScanA}(h, h, -2)$ による $\Delta E = 3, 9, \text{及} 15\text{ meV}$ の 200K での非弾性散乱の測定結果。



図Ⅶ-15. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$ を用いて ScanB $(0.5, 0.5, l)$ による $\Delta E = 6 \text{ meV}$ の $T_N (260 \pm 5 \text{ K})$ の上や下の温度での非弾性散乱の測定結果。

そこで 反強磁性相に近い酸素数をもつ 超伝導を示す フロク状晶を
作成して まず 全ての 磁気散乱の有無を 調べることにした。 用いられた
結晶は モサイクの大きさ、不純物相の量、及び サイズ"について かなり
秀れたものである。 これらの大型 フロク状晶 ($x \approx 0.40-0.50$) を用いて
初めて 磁気秩序を 伴わない相からの 非弾性磁気散乱を みつけることが
できた。²³⁾

中性子実験に 用いられた 大きな結晶の 酸素数 x は 格子定数と
超伝導転移温度 T_c から Cava's のデータ⁶⁶⁾ と比較して 図Ⅷ-16 のように見積もった。

この結果 我々の結晶の 酸素数 x と 反強磁性相 及び 超伝導相との 関連は
Cava's の 相図だけでなく、Rossat-Mignod's の相図⁷⁵⁾ ととも 一致した。

これに対して Rebelsky's の結果⁷³⁾ では c 軸の格子定数が 酸素数 x に対して
不連続をもつ位置が x の小さい方へ移動するので、これを使って 見積もられる
酸素数 x は、0.45 や 0.50 と 以前見積もられたものに対しては 変化がないが、0.40 と
見積もられた試料では $x \approx 0.20$ になってしまう。 このとき 50K 以上で 磁気秩序
が 観測されることになるはずだが 実際には 5-10K まで 磁気秩序がない。
これは 我々の試料の アニール方法が 彼らの用いた試料 とは 異なっている⁷²⁾
ためであらう。 また $x = 0.45$ 及び 0.50 の 単結晶試料で 磁気秩序が みつかって
いないことは Rebelsky's の相図とも 矛盾しない。

$x = 0.40, 0.45$ 及び 0.50 の 単結晶試料について エネルギートランスファー (ΔE)
3meV での Scan A ($h, h, -1.8$) の結果を 図Ⅷ-17 に示す。 $x = 0.40$ 及び 0.45

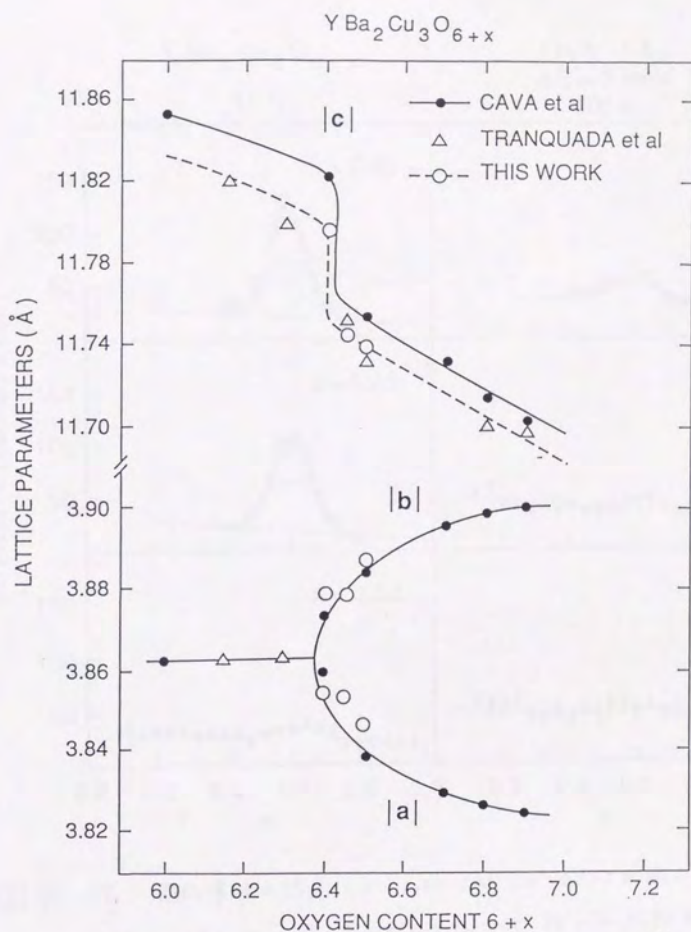
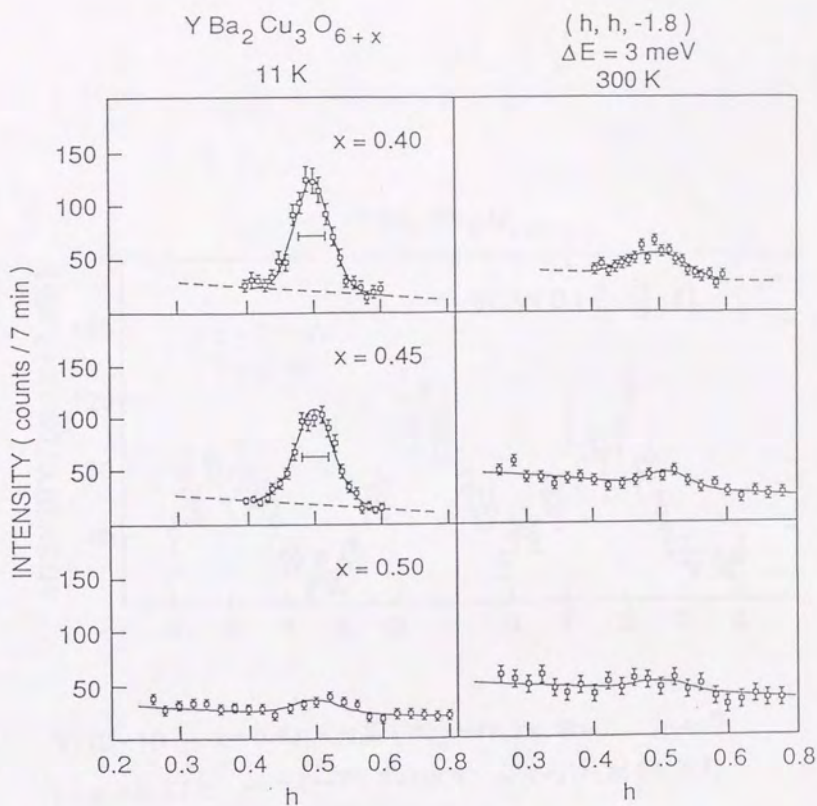


図16-16. 室温での格子定数。黒丸は Cava⁶⁶⁾ の
 粉末試料であり、三角印は 我々の単結晶試料の値を
 示している。



☑ VII-17. 超伝導相の結晶 ($x = 0.40, 0.45$ 及び 0.50) を用いて Scan A ($h, h, -1.8$) で $\Delta E = 3 \text{ meV}$ のスキャンを あこなした結果。各々、右側が 300 K で、また左側が 11 K での測定結果を示す。

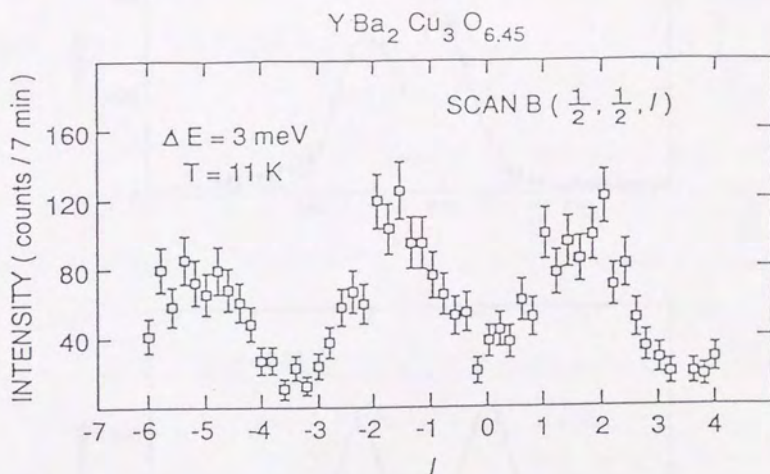
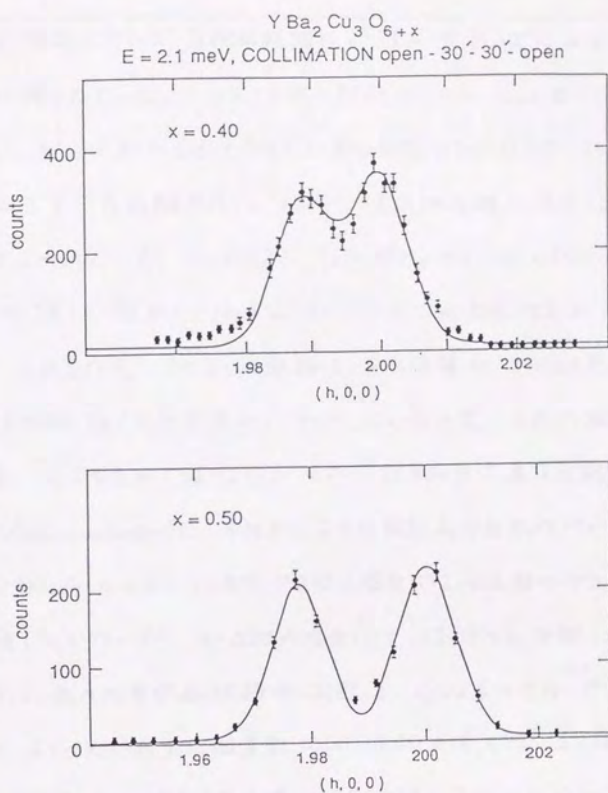


図 VII-18 $x = 0.45$ の結晶 ($T_c \approx 45 \text{ K}$) を用いて Scan B ($0.5, 0.5, l$) を $\Delta E = 3 \text{ meV}$, $T = 11 \text{ K}$ で 測定した結果を示す。反強磁性相と同じ周期のうねりがあらわれている。



図Ⅶ-19. 中性子散乱高分解能スキャン $(h, 0, 0)$ と
 $x = 0.40$ 及び $x = 0.50$ の結晶について おこなった結果。
 この結晶には ツインが存在するので、 a 軸及び b 軸ともに
 ピークが 2つあられる。(通常斜方晶系では b 軸と格子定数の
 最も長い軸とをとり、この論文中では 反強磁性相での測定
 の延長として 便宜上、 c 軸を 長い軸にした。)

の試料では低温において反強磁性相の試料と大きくはみて同程度の散乱強度が得られている。この $x=0.45$ の試料について Scan B (0.5, 0.5) と同じエネルギー・トランスファー ($\Delta E = 3 \text{ meV}$)、同じ温度 ($T = 11 \text{ K}$) でおこなった結果を図 VII-18 に示す。長距離秩序はないが、反強磁性相と同様な音響モードのうねりが見られている。 $x=0.45$ ($T_c \approx 45 \text{ K}$) から $x=0.50$ ($T_c \approx 50 \text{ K}$) にうつるときに VII-17 図からわかるように 11 K での散乱強度が急激に減少することが注目される。この2つの結晶は有効体積がよく似合っていることが (0, 0, 6.25) の縦フォノンの測定からわかっているため、上述の結果は結晶のサイズの違いによるものではない。これら斜方晶系に属する結晶の a, b 軸の分離の度合 (Orthorhombicity) を中性子による比較的高分解能のスキャンで調べた結果図 VII-19 に一部を示したように $x=0.40$ や 0.45 の場合には a, b 軸のプロファイルが完全に分離していないが、 $x=0.50$ の場合にははっきりと分離した。先に述べたように我々の単結晶試料の相図は Cava⁶⁾ のものや Rossat-Mignod⁷⁵⁾ のものとよく似ており、酸素数 x が 0.40 未満では正方晶であり、反強磁性相となる。このことと先の (200) ピークと (020) ピークとの分離の様子とを考えあわせると反強磁性相と超伝導相との境界に近い $x=0.40$ 及び 0.45 の試料中にはこれら2つの相が混在する可能性もある⁷³⁾。それに対して $x=0.50$ の試料では図 VII-25, 26 に示したように内側と外側とで共に 90 K 相の焼結体と同様なマイスナー体積分率が得られていることとを考えあわせるとこの単結晶試料ではほとんど⁷⁶⁾の部分が超伝導になっていると思われる。

このことは あとで述べる 中性子非弾性散乱実験から得られた結論とも
矛盾しないし、また Cava⁶⁶⁾が 見たように 焼結体の場合で T_c が 45K
から 50K への変化に対応して マイスナー体積分率が 大きく増大することとも
対応している。

$x=0.50$ の試料は $\Delta E=3\text{meV}$, $T=11\text{K}$ で 磁気散乱強度が非常に
小さいので、超伝導部分では 磁気散乱断面積が 消失すると思えることも
できる。しかし 帯磁率などからは x が 0.45から 0.50の増加に対して
急激な変化のみえていないことから、この推測は 不自然である。

そこで $x=0.45$ と $x=0.50$ の試料について 高エネルギー領域の磁気散乱を
調べた。 $T=12\text{K}$, $Q=(0.5, 0.5, 1.8)$ で エネルギートランスファー ΔE を
スキャンした結果を 図Ⅷ-20 に示す。ここでの値は すべて バックグラウンド
を差し引いた結果である。 $x=0.45$ では 高エネルギーになるにしたがい、
散乱強度は 減少するが、 $x=0.50$ では 低エネルギー側で 弱かった
散乱強度が エネルギーの上昇とともに増加しており、 $\Delta E=15\text{meV}$ では
2つの散乱強度が はば同じになっている。この結果の解釈の1つの可能性は 次の
ようである。伝導を担うホールの数が増加すると スピン相関距離が減少するので
長波長の磁気的ゆらぎが ダンピングをうけて 低エネルギー領域の散乱強度が
減少すると考えられる。これを 次に示したような 相肉のあるスピン系の散乱
関数 (damped oscillator モデル) にあてはめて フィットした結果が 図Ⅷ-20 中
の実線である。

$$S(Q, \omega) = \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \frac{A}{k^2 + q^2} \left[\frac{\Gamma}{(\hbar\omega - \hbar\omega_g)^2 + \Gamma^2} + \frac{\Gamma}{(\hbar\omega + \hbar\omega_g)^2 + \Gamma^2} \right] \quad \dots (7-2)$$

$$q_g = Q - Q_{\text{rod}}, \quad Q_{\text{rod}} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1), \quad \omega_g = c q_g \quad (c: \text{スピン波速度}), \\ \Gamma/\hbar \equiv Kc$$

詳細は述べないが 2つのパラメーターのうち $\hbar c$ は $\sim 100 \text{ meV}\cdot\text{\AA}$ と反強磁性相の約 1/5 倍となり、相肉距離 λ の逆数に比例する K は $x=0.45$ では $0.025 (\text{\AA}^{-1})$, $x=0.50$ では $0.3 (\text{\AA}^{-1})$ となった。

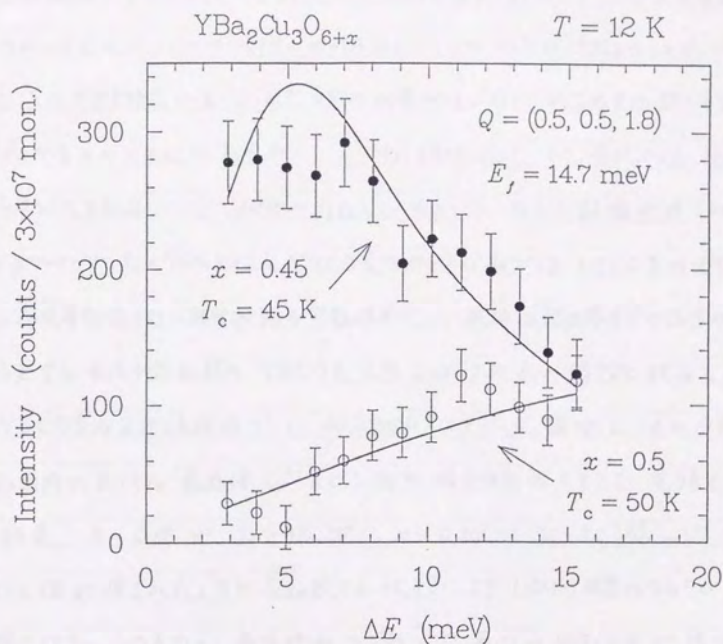
こゝでの結果の重要な点は 次のようなことである。

第一に $x=0.50$ の超伝導を示す試料で "damped oscillator モデル" である、 $\hbar c$ は説明されるような磁気散乱が存在すること、しかもこれが高エネルギー側で $x=0.45$ の試料と同程度の強度をもっていることから、結晶の大部分の体積から生じていると考えなければならぬことである。

第二に 観測されたエネルギー・スペクトル自身が 反強磁性相のそれと異なることである。もし試料中の一部に 反強磁性相が含まれるためこのような散乱が生じるのなら、スペクトルは 反強磁性相のそれとかわらないはずであるから このことも 反強磁性相とは 異なる相からの散乱であることを示している。

以上のことは $x=0.50$ の超伝導相 ($T_c \sim 50 \text{ K}$) で 磁性ゆらぎによる散乱が観測されたことを意味している。今後の実験の進展に待たねばならないことも多いが、ここで紹介したデータは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ の単結晶を用いた中性子非弾性散乱実験が 超伝導と磁性との関連に対する重要な情報を与えることを

端的にさし示しているといえよう。



図VII-20. $x = 0.45$ 及び $x = 0.5$ の結晶を用いて $Q = (0.5, 0.5, 1.8)$, $T = 12 \text{ K}$ でエネルギー・スキャンをおこなった結果。図中の実線については本文中で述べた。

VII-3 結論

高温超伝導中の磁性の挙動について興味を持つ。作成してきた大型単結晶はいくつかの欠点を持つものの、実際に中性子散乱などの測定に使用することができた。LSCO系の大型単結晶では、シーリングの比率が低いので、測定結果に超伝導を示さない部分からの寄与の可能性があるが、中性子散乱から、ラマン散乱から、 $T_c \approx 10K$ の超伝導を示す結晶で、スピン相肉が存在しているという一致した結論が得られた。

as-grownで $T_c = 90K$ となる YBCO系ブロック状結晶では、LSCO系の大型単結晶のように超伝導を示さない部分が残る可能性がなく、純粋に超伝導からの信号のみを取り出せると考え、中性子散乱用の YBCO系大型ブロック状結晶の作成を試みってきた。

YBCO系の反強磁性相では、磁気励起スペクトルを観測し、その分散関係から CuO_2 面内における最近接 Cu^{2+} スピン間の相互作用の大きさを見積もった。その結果、 $x \sim 0.15$ で $J_{||} \geq 90 \text{ meV}$ 、 $x \sim 0.30$ で $J_{||} = 80 \pm 60 \text{ meV}$ という大きな値が得られた。また $\text{ScanB}(0.5, 0.5, 1)$ により 1σ 向の強度のうねりが T_N の上下で観測された。このことから、最近接の2つの CuO_2 層間の相互作用が、隣りの CuO_2 2重層との間の相互作用よりかなり大きく、 T_N 以上でも Y^{3+} イオンをはさんだ2層の CuO_2 層がカップルして2次元的にゆらいていることがわかった。超伝導相についていえば、 T_c が $25K$ から $50K$ の試料について、磁気励起を観測することに成功した。現在までに観測された超伝導相の磁気励起の振舞いは以下ようになる。室温で低エネルギー ($4E = 3 \text{ meV}$) では、どの試料も磁気散乱強度が弱く、 $11K$ と低温になると $x = 0.40$ ($T_c \approx 25K$) 及び $x = 0.45$ ($T_c \approx 45K$)

の試料については強くなるが、 $x=0.50$ ($T_c \approx 50K$) の試料では弱いまま変わらない。そこで $T=12K$, $Q=(0.5, 0.5, 1.8)$ でエネルギースキャンをおこなったところ、 $x=0.95$ の試料ではエネルギーの増加とともに磁気散乱強度は減少したが、 $x=0.50$ の試料では増加し、 $\Delta E \approx 15 meV$ で 2つの散乱体積のほぼ等しい結晶で強度が同程度になった。本文中で述べたように $x=0.50$ の試料ではほとんどが超伝導になると考えられるが、磁氣的ゆらぎが、この試料のなかでも残っていることがわかったことになる。この試料の磁気励起の低エネルギー領域で散乱強度が減少する原因についての詳細については今後、この試料の磁気励起スペクトルの温度変化を調べることや、 x のより大きい試料 ($T_c \approx 50K$) について調べることによって理解が進むものと考えている。

VIII 結語

この論文の内容は各章の結論でまとめたので、ここでは感想を中心に述べてこの論文をしめくくる。

Bednorz と Müller による高温超伝導の発見後 我々は物質から共通した特徴を知るために必要な物質探索や、磁気的性質と超伝導とかどのように関連するかなどの疑問を解決する目的で物性研究をおこなった。そのなかで本著者は中性子散乱等に用いる単結晶の作成をおもにおこなってきた。

まず初期の $(La, M)_2CuO_{4-\delta}$ ($M = Sr, Ba$) の結晶作成では急冷法を用いて超伝導を示す単結晶を得た。この系の超伝導には結晶中の酸素数も減らさないことが重要と考え、加熱時の CuO フラックスの分解を防ぐ意味で急冷法を用いた。これによって結晶サイズが犠牲となったが、結果としてはルツボとフラックスとの反応をおさえられたし、結晶中へドープの Ba イオンがよくはいった。後の徐冷法では特に Ba イオンが結晶中へ入らなかった。これは成長速度の違いによると推察できる。つまり結晶の成長速度を急冷によって強制的に速くした場合には結晶中に転位が増え、ドープを取り込みやすい。このように我々の用いた急冷法は超伝導試料を得るには多くの長所があった。それに対して後の大型単結晶作成では徐冷法を用いたので、 CuO フラックスの分解、 Sr イオンが結晶中へ入りにくいこと、 Pt ルツボとフラックスとの反応、さらには Sr イオン濃度の増加とともに結晶サイズが小さくなること等、数々の問題が生じ、この系の

結晶作成をあきらめざるをえなかった。フラックス法では 現在も T_c の高い結晶が この系で 得られていないことから、当時の我々の判断は 正しかったと 考えている。

それに対して 当初 絶望的と思われていた YBCO 相に対して Takei が発表したブロック状晶は 我々にとって 驚くべきものだった。初めは 条件が わからず やみくもに取り組み、その結果 偶然 ブロック状晶ができた。実験を重ねるうちに この系は 雰囲気によって その性質を 大きく変えて しまうことが わかったが、最初のうちは 半信半疑であり、現在のように その成長の様子を 理解 できるとは 想像もできなかった。結晶作成が 難しかった原因の 1 つは 融体とルソホとの反応であった。この反応を おさえられたことが 実験上 重要な進展であった。また 準安定領域の 広いことに この系の 大きな 雰囲気依存性が 加わり、状態図を調べることが 困難だった。しかし 最後には この 準安定領域の 底さに 救われ、大型 単結晶が 得られた。フラックスを取り込んだりして 見かけが悪くなった ブロック状晶も、おそらく その フラックス 故に 結晶中に ひび割れが 入り、そして そのひび割れを通して 酸素量の調節を行うことが 可能になった。このように 通常、結晶成長では 欠点としか みえない 事柄が 最後には 有利に 働いた。表 VI-4 に示された 結晶は 約 30 個あるが、これらは 結晶作成上 比較的 成功したものであって 実際に 失敗したものを 含めると その数は もっと多い。1 回の バッチ作成に 必要となる 時間 は 降温時間を 長く しなければ

ならないので、20日以上になる。こうして得られたバッチからダイヤモンドカッターでフラックス部分を削り落しながら結晶を探すことになるが、削り落した後には、その結晶サイズはわからない。その得られた結晶のなかで、サイズが十分に大きなものは1kg程度のバッチのなかから通常1-2個である。そしてこの結晶について何度かアニールを行い、目的の酸素数を得た。この後結晶は中性子回折によってモザイク角の広がり等が調べられ、良質なものが利用された。こうした長時間を要する、ある意味では単調な結晶作成も本文中ですでに述べたように意義ある実験結果が得られたことにより報われたと考えている。

IX 謝辞

本研究をおこなうにあたり すべての面にわたって御指導して頂いた分子科学研究所 佐藤正俊助教授に心から感謝いたします。佐藤助教授には基礎学力から多岐にわたり御教示頂きました。又この研究のなかで重要な位置をしめる結晶成長については 佐藤助教授だけでなく 東北大金属材料研究所 細谷正一助手に御指導して頂いて初めて行うことができたものです。心より感謝いたします。分子科学研究所 小野田雅重助手や 世良正文助手にも 感謝いたします。

中性子散乱について 共同研究していただいている ブルックヘブン国立研究所 (BNL) の 白根元博士をはじめ多くの方々に感謝いたします。

ラマン散乱について 共同研究していただいた 阪大 水貝俊二助手に感謝いたします。ラマン散乱の測定は 水貝助手に 負うものです。

本論文中では 述べなかったいくつかの測定では 丸山有成教授をはじめ、金沢大学 藤下豪司助教授や 東北大 高橋隆助手に 感謝いたします。

その他 折にふれて 多くの方々に御教示していただきました。感謝いたします。

実験装置の制作及び加工など 御協力して頂いた分子科学研究所装置研究室の方々、数多くの石英管加工及びガラスチューブの引き直し等をして頂いた同カラス室の 永田正明氏 又 液体ヘリウムの供給に御尽力して頂いた 同極低温センターの方々に 感謝いたします。

佐藤研のなかで 実験するにあたり 多くの協力をしていただいた 近藤新二氏、福田憲司博士、安藤芳康氏、松田祐司博士(現、東大教養学部

助手), 山形伸一氏他 秘書の方々など 分子集団研究系の方々に感謝いたします。また博士課程一年まで御指導していただいた京大化学研究所の先生方にも感謝いたします。

- 1) B.K.Chakraverty; J.Physque 42(1981)1351
- 2) W.A.Little; Phys.Rev. 134(1964)A1416
- 3) V.L.Ginzburg; Usp.Fiz.Nauk 101(1970)185[Sov.Phys-Usp 13(1970)335]
- 4) J.J.Schooley, W.R.Hosler, and M.L.Cohen; Phys.Rev.Lett. 12(1964)474
- 5) A.W.Sleight, T.A.Bither, and P.E.Bierstedt; Solid State Commun. 7(1969)299, M.Sato, Y.Matsuda, and Y.Fukuyama; J.Phys.C 20(1987)137
- 6) A.R.Sweedler, C.Raub, and B.T.Matthias; Phys.Lett. 15(1965)108, M.Sato; J.Phys.C 13(1980)481
- 7) A.W.Sleight, J.L.Gillson, and P.E.Bierstedt; Solid State Commun. 17(1975)27, T.D.Tanh, A.Koma, and S.Tanaka; Appl.Phys. 22(1980)205
- 8) D.C.Johnston, H.Prakash, W.H.Zachariasen, and R.Viswanathan; Mater.Res.Bull. 8(1973)777
- 9) J.G.Bednorz and K.A.Müller; Z.Phys.B 64(1986)189
- 10) M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.J.Meng, L.Gao, Z.J.Huang, Y.Q.Wang, and C.W.Chu; Phys.Rev.Lett. 58(1987)908, S.Hikami, T.Hirai, and S.Kagoshima; Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)314
- 11) M.Sato, S.Hosoya, S.Shamoto, M.Onoda, K.Imaeda, and H.Inokuchi; Solid State Commun. 62(1987)85
- 12) S.Shamoto, M.Onoda, M.Sato, and S.Hosoya; Solid State Commun. 62(1987)479
- 13) S.Hosoya, S.Shamoto, M.Onoda, and M.Sato; Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)325, 26(1987)456, S.Shamoto, M.Onoda, M.Sato, and S.Hosoya; Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)642
- 14) G.Shirane, Y.Endoh, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner, Y.Hidaka, M.Oda, Y.Enomoto, M.Suzuki, and T.Murakami; Phys.Rev.Lett. 59(1987)1613
- 15) Y.Hidaka, Y.Enomoto, M.Suzuki, M.Oda, and T.Murakami; J.Cryst.Growth 85(1987)581
- 16) S.Shamoto; Solid State Commun. 66(1988)1151
- 17) R.J.Birgeneau, D.R.Gabbe, H.P.Jenssen, M.A.Kastner, P.J.Picone, T.R.Thurston, G.Sirane, Y.Endoh, M.Sato, K.Yamada, Y.Hidaka, M.Oda, Y.Enomoto, M.Suzuki, and T.Murakami; Phys.Rev.B 38(1988)6614
- 18) S.Sugai, S.Shamoto, and M.Sato; Phys.Rev.B 38(1988)6436
- 19) M.Sera, S.Shamoto, and M.Sato; Solid State Commun. 68(1988)649
- 20) H.Takei, H.Takeya, Y.Iye, T.Tamegai, and F.Sakai; Jpn.J.Appl.Phys. 26(1987)1425
- 21) M.Sato, S.Shamoto, J.M.Tranquada, G.Sirane, and B.Keimer; Phys.Rev.Lett. 61(1988)1317

- 22) J.M. Tranquada, G. Shirane, B. Keimer, S. Shamoto, and M. Sato; Phys. Rev. B 40(1989)4503
- 23) G. Shirane, J. Als-Nielsen, M. Nielsen, J.M. Tranquada, H. Chou, M. Sato, and S. Shamoto; to be published
- 24) G. Shirane, R.J. Birgeneau, Y. Endoh, P. Gehring, M.A. Kastner, K. Kitazawa, H. Kojima, I. Tanaka, T.R. Thurston, and K. Yamada; Phys. Rev. Lett. 63(1989)330
- 25) J.M. Tranquada, W.J.L. Buyers, H. Chou, T. Mason, M. Sato, S. Shamoto, and G. Shirane; Phys. Rev. Lett. 64(1990)800
- 26) M. Onoda, S. Shamoto, M. Sato, and S. Hosoya; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)363
- 27) M.A. Kastner, R.J. Birgeneau, T.R. Thurston, P.J. Picone, H.P. Jenssen, D.R. Gabbe, M. Sato, K. Fukuda, S. Shamoto, Y. Endoh, K. Yamada, and G. Shirane; Phys. Rev. B 38(1988)6636
- 28) T.R. Thurston, R.J. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, P.J. Picone, N.W. Preyer, J.D. Axe, P. Böni, G. Shirane, M. Sato, K. Fukuda, and S. Shamoto; Phys. Rev. B 39(1989)4327,
- 29) P. Böni, J.D. Axe, G. Shirane, R.J. Birgeneau, D.R. Gabbe, H.P. Jenssen, M.A. Kastner, P.J. Picone, T.R. Thurston, M. Sato, and S. Shamoto; Physica B 156&157(1989)902
- 30) M. Onoda, S. Shamoto, M. Sato, and S. Hosoya; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)876
- 31) S. Shamoto, S. Hosoya, M. Onoda, and M. Sato; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)493
- 32) S. Hosoya, S. Shamoto, M. Onoda, and M. Sato; Proc. Int. Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity, 1987 Berkeley, Plenum Press p909
- 33) S. Shamoto, S. Hosoya, and M. Sato; Solid State Commun. 66(1988)195
- 34) A.M.M. Gadalla, W.F. Ford, and J. White; Trans. Brit. Ceram. Soc. 62[1](1963)57
- 35) N.R. Wertheimer, E. Helfand, and P.C. Eohenberg; Phys. Rev. 147(1966)295
- 36) U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.G. Vandervoort, and J.Z. Liu; Phys. Rev. Lett. 62(1989)1908
- 37) K. Oka and H. Unoki; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)1590
- 38) 日高義和・村上敏明; 固体物理 23(1988)743
- 39) C. Michel and B. Raveau; Revue de Chimie minerale 21(1984)407
- 40) I. Tanaka and H. Kojima; Nature 337(1989)21
- 41) S. Takekawa and N. Iyi; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)851
- 42) Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya, and H. Takei; Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)1057
- 43) H. Kadowaki, M. Nishi, Y. Yamada, H. Takeya, H. Takei, S.M. Shapiro, and G. Shirane; Phys. Rev. B 37(1988)7932

- 44) L.F.Schneemeyer, J.V.Waszcak, T.Siegrist, R.B.van Dover, L.W.Rupp, B.Batlogg, R.J.Cava, and D.W.Murphy; *Nature* 328(1987)601
- 45) D.L.Kaiser, F.Holtzberg, B.A.Socott, and T.R.McGuire; *Appl.Phys.Lett.* 51(1987)1040
- 46) H.Haneda, M.Isobe, S.Hishita, Y.Ishizawa, S.Shirasaki, T.Yamamoto, and T.Yanagitani; *Appl.Phys.Lett.* 51(1987)1848
- 47) H.K.Yoshida, Y.Okabe, T.Takahashi, T.Sasaki, T.Eirooka, T.Suzuki, T.Ciszek, and S.K.Oeb; *Jpn.J.Appl.Phys.* 26(1987)2007
- 48) K.Kishio, J.Shimoyama, T.Hasegawa, K.Kitazawa, and K.Fueki; *Jpn.J.Appl.Phys.* 26(1987)1228
- 49) A.Ono; *Jpn.J.Appl.Phys.* 26(1987)1223
- 50) D.C.Johnston, A.J.Jacobson, J.M.Newsam, J.T.Lewandowski, D.P.Goshorn, D.Xie, and W.B.Yelon; *Chemistry of High-Temperature Superconductors*, edited by D.L.Nelson, M.S.Whittingham and T.F.George, ACS Symposium Series No.351(American Chemical Society, Washington, DC, 1987)
- 51) B.Batlogg, R.J.Cava, C.E.Chen, G.Kourouklis, W.Weber, A.Jayaraman, A.E.White, K.T.Short, E.A.Rietman, L.W.Rupp, D.Werder, and S.M.Zahurak; *International Workshop on Novel Mechanisms of Superconductivity* (1987;Berkeley, Calif.)p653
- 52) L.F.Mattheiss and D.R.Hamann; *Solid State Commun.* 63(1987)395, S.Massidda, J.Yu, A.J.Freeman, and D.D.Koelling; *Phys.Lett.A* 122(1987)198
- 53) A.Fujimori, E.Takayama-Muromachi, and Y.Uchida; *Solid State Commun.* 63(1987)857, T.Takahashi, F.Maeda, H.Arai, H.Katayama-Yoshida, Y.Okabe, T.Suzuki, S.Hosoya, A.Fujimori, T.Shidara, T.Koide, T.Miyahara, M.Onoda, S.Shamoto, and M.Sato; *Phys.Rev.B* 36(1987)5686
- 54) D.Vaknin, S.K.Shinba, D.E.Moncton, D.C.Johnston, J.M.Newsam, C.R.Safinya, and H.E.King; *Phys.Rev.Lett.* 58(1987)2802
- 55) K.Fukuda, S.Shamoto, M.Sato, and K.Oka; *Solid State Commun.* 65(1988)1323
- 56) N.Nishida, H.Miyake, D.Shimada, S.Okuma, M.Ishikawa, T.Takabatake, Y.Nakazawa, Y.Kuno, R.Keitel, J.H.Brewer, T.M.Riseman, D.L.Williams, Y.Watanabe, T.Yamazaki, K.Nishiyama, K.Nagamine, E.J.Ansoldo, and E.Torikai; *Jpn.J.Appl.Phys.* 26(1987)1856
- 57) J.M.Tranquada, D.E.Cox, W.Kunmann, H.Moudden, G.Shirane, M.Suenaga, P.Zolliker, D.Vaknin, S.K.Shinba, M.S.Alvarez, A.J.Jacobson, and D.C.Johnston; *Phys.Rev.Lett.* 60(1988)156
- 58) J.C.Bonner and M.E.Fisher; *Phys.Rev.* 135(1964)A640
- 59) P.W.Anderson; *Science* V 235(1987)1196, P.W.Anderson, G.Baskaran, Z.Zou, and T.Hsu; *Phys.Rev.Lett.* 58(1987)2790
- 60) T.Takahashi, H.Matsuyama, H.Katayama-Yoshida, Y.Okabe, S.Hosoya, K.Seki, H.Fujimoto, M.Sato, and H.Inokuchi; *Nature* 334(1988)691, N.Nücker, J.Fink, J.P.Fuggle, P.L.Durham, and W.M.Temmerman; *Phys.Rev.B* 37(1988)5158

- 61) M.A.Kastner, A.Aharony, R.J.Birgeneau, Y.Endoh, K.Fukuda, D.R.Gabbe, Y.Hidaka, H.P.Jenssen, T.Murakami, M.Oda, P.J.Picone, M.Sato, S.Shamoto, G.Shirane, M.Suzuki, T.R.Thurston, and K.Yamada; to be published
- 62) K.B.Lyons, P.A.Fleury, J.P.Remeika, A.S.Cooper, and T.J.Negran; Phys.Rev.B 37(1988)2353
- 63) T.R.Thurston, R.J.Birgeneau, M.A.Kastner, N.W.Preyer, G.Shirane, Y.Fujii, K.Yamada, Y.Endoh, K.Kakurai, M.Matsuda, Y.Hidaka, and T.Murakami; Phys.Rev.B in press
- 64) J.M.Tranquada, D.E.Cox, W.Kunmann, H.Moudden, G.Shirane, M.Suenaga, P.Zolliker, D.Vaknin, S.K.Sinha, M.S.Alvarez, A.J.Jacobson, and D.C.Johnston; Phys.Rev.Lett. 60(1988)156, J.M.Tranquada, A.H.Moudden, A.I.Goldman, P.Zolliker, D.E.Cox, G.Shirane, S.K.Sinha, D.Vaknin, D.C.Johnston, M.S.Alvarez, A.J.Jacobson, J.T.Lewandowski, and J.M.Newsam; Phys.Rev.B 38(1988)2477
- 65) K.B.Lyons, P.A.Fleury, L.F.Schneemeyer, and J.V.Waszcak; Phys.Rev.Lett. 60(1988)732
- 66) R.J.Cava, B.Batlogg, S.A.Sunshine, T.Siegrist, R.M.Fleming, K.Rabe, L.F.Schneemeyer, D.W.Murphy, R.B.van Dover, P.K.Gallagher, S.H.Glarum, S.Nakahara, R.C.Farrow, J.J.Krajewski, S.M.Zahurak, J.V.Waszcak, J.H.Marshall, F.Marsh, L.W.Rupp Jr., W.F.Peck, and E.A.Rietman; Physica C 153-155(1988)560
- 67) L.Krusin-Elbaum, A.P.Malozemoff, D.C.Cronmeyer, F.Holtzberg, J.R.Clem, and Z.Hao; J.Appl.Phys. to be published
- 68) K.Kitazawa, O.Nakamura, T.Matsushita, Y.Tomioka, N.Murakami, and H.Takei; Proc.Int.Symp.Superconductivity(1989:Tsukuba, Japan)
- 69) K.Oka, K.Nakane, M.Ito, M.Saito, and H.Unoki; Jpn.J.Appl.Phys. 27 (1988)1065
- 70) R.S.Roth, J.R.Dennis, and K.L.Davis; Adv.Ceramic Mat.2(1987)303-312
- 71) A.Neuhaus; Chem. Ing. Techn. 155(1956)350
- 72) Y.Nakazawa and M.Ishikawa; Physica C 158(1989)381,
- 73) L.Rebelsky, J.M.Tranquada, G.Shirane, Y.Nakazawa, and M.Ishikawa; Physica C 160(1989)197
- 74) T.Takabatake, M.Ishikawa, Y.Nakazawa, and K.Koga; Physica C 152(1988)424, Y.Kubo and H.Igarashi; Phys.Rev.B39(1989)725, Y.Kubo, T.Ichihashi, T.Manako, K.Baba, J.Tabuchi, and H.Igarashi; Phys.Rev.B37(1988)7858
- 75) J.Rossat-Mignod, P.Burlet, M.J.Jurgens, C.Vettier, L.P.Regnault, J.Y.Henry, C.Ayache, L.Forro, H.Noel, M.Potel, P.Gougeon, and J.C.Levet; J.Phys.(Paris)49 C8(1988)2119, M.J.Jurgens, P.Burlet, C.Vettier, L.P.Regnault, J.Y.Henry, J.Rossat-Mignod, H.Noel, M.Potel, P.Gougeon, and J.C.Levet; Physica 156-157B(1989)846
- 76) H.J.Scheel; J.Crystal Growth 13/14(1972)560
- 77) B.T.Ahn, V.Y.Lee, R.Beyers, T.M.Gur, and R.A.Huggins; Physica C 167(1990)529

