実験室

Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系高温超伝導体の高品質単結晶育成

科学技術庁金属材料技術研究所 茂筑高士

Takashi MOCHIKU: High-Quality Single Crystal Growth of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} System

High-quality Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} single crystals have been grown by a traveling solvent floating zone method with a necking technique. The full-width at half maximum of the rocking curves by a X-ray diffraction was improved from 120 arcsec to 70 arcsec by the necking technique. Especially, this technique is very effective on the growth of the single crystals substituted by lanthanoid elements.

1. はじめに

各種物性実験への高温超伝導体の高品質単結晶の安定した供給は、高温超伝導体の超伝導機構の解明に大きく寄与している。例えば、高温超伝導体における磁束状態の理解¹⁾、超伝導ギャップの対称性の解明²⁾、ジョセフソン・プラズマの発見³⁾等がそれであり、最近では、高温超伝導単結晶基板を利用した超伝導デバイス開発の分野においても大きく貢献している。

上記のような実験に対し、比較的大型で高品質の単結晶を供給できる代表的な高温超伝導体としては、(La,Sr)₂CuO_{4+δ}系、Ba₂YC_uO_{6+δ}系、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系が上げられる。しかしながら、(La,Sr)₂CuO_{4+δ}系では、格子間位置に酸素が侵入することにより構造的に対称性の異なる相が析出して相分離が発生すること⁴⁾、分配係数の違いによりSrの濃度分布がしやすいこと、また、Ba₂YC_uO_{6+δ}系では、斜方晶正方晶転移があるため結晶中に双晶がしやすいこと、そして、双晶を除去する方法⁵⁾はあるが、現在のところ制約が大きいことなどの問題がある。

一方、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系では、これら2つの系のような深刻な問題がなく、これらの系よりも容易に「きれいな」単結晶を育成することができるはずである。さらには、結晶構造の特徴に由来すると考えられるが、高温超伝導体の中でもきわめて二次元性が強く、二次元性に起源を発すると思われる高温超伝導体特有の現象を研究するための格好の舞台を提供してくれる。Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系は雲母のように劈開性が強く、おそらくは2つのBiO面がファン・デア・ワールス力で結合されていると思われる、その類縁化合物を含めると、高温超

伝導体の中では唯一の層状化合物である。

我々のグループでは、二次元性が強く、きれいな結晶ができるといわれているBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系の特徴に着目して、その単結晶の育成を行ってきた。本稿では、特に結晶性に着目して高品質化に努めてきた過程を紹介したい。

2. Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系の単結晶育成

Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系の単結晶育成方法としては、フラックスを用いた徐冷法⁶⁾、フラックス引き上げ(TSSG: Top-Seeded Solution Growth)法⁷⁾、Czochralski法⁸⁾、Bridgman法⁹⁾、ベデスタル法¹⁰⁾、浮遊帯域溶媒移動(TSFZ: Traveling Solvent Floating Zone)法¹¹⁾等が報告されている。このうち、フラックスを用いた徐冷法は、容易に単結晶が育成できる方法として知られているが、大型の単結晶ができにくい。しかしながら、るつぼの水平方向に温度差を付けることにより、従来よりも大きな単結晶を育成するのに成功した例もある¹²⁾。フラックスを用いた徐冷法以外の育成方法はいずれも一方向凝固を使った方法であり、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系において大きな単結晶を育成するには、温度勾配が特に重要であるといえる。なお、いずれの方法においても育成されたインゴット全体が単結晶になるのではなく、多数の単結晶の集合体であり、通常の半導体単結晶のイメージとはかなり異なる。

TSFZ法は溶媒を用いた浮遊帯域(FZ: Floating Zone)法で、目的の相が分解溶融化合物の場合にも、あらかじめ目的の相とは異なる組成を持つ溶媒を用意することで、液相から目的の相の単結晶を析出させることができる。また、結晶育成温度を低く抑えることができるという利点もある。育成方法の概要を図1に示す。他の育成方法と比べると、るつぼを使用しないので、るつぼからの汚

図1 TSFZ法 (Traveling Solvent Floating Zone Method).

染が皆無であること、元素置換をした単結晶育成が比較的容易なこと等の優位な点がある。試料を加熱する方法には、電磁誘導加熱、電気抵抗加熱、電子ビーム、アークやレーザー光による加熱などもあるが、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系においては、ハロゲンランプから放射された赤外線を回転楕円面鏡で集光して加熱する方法が一般的である。このように光学的に集光する方法は、回転楕円面鏡やハロゲンランプのフィラメントの形状により、温度勾配の制御を比較的容易に行うことができる。また、回転楕円面鏡の数（つまり、ランプの本数）により、単楕円式、双楕円式、四楕円式と呼ばれ、鏡の数が増えるほど動径方向の温度分布が均一となり、それぞれにおいて単結晶育成の例が報告されている。

我々のグループでは、ニチデン機械製双楕円式赤外線イメージ炉SC-M15HDを使用して、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系の単結晶育成を進めている。¹³⁾ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系単結晶の代表的な育成条件を表1に示す。原料棒および溶媒の組成は、いくつかの予備実験により決定されたものである。現在のところ、この系の詳細な状態図は報告されておらず、単結晶を育成しているグループによってその育成条件は異なる。^{11), 14)-17)} 変調構造を含めた結晶構造解析¹⁸⁾によると、Sr位置にはBi, Caが、Ca位置にはSrが一部置換していることが報告されており、このような置換により固溶体が形成され、酸素分圧等の微妙な条件の違いにより、原料棒や溶媒の最適組成に違いが生じるのではないと思われる。

3. ネッキングによる単結晶育成

一般に、安定した単結晶育成が継続されるならば、育成の進展とともに単結晶の大型化、高品質化が実現される。したがって、可能な限り長尺な原料棒を準備して、長尺な単結晶を育成すればよいわけであるが、現実はそのを許さない。そもそも長時間の安定成長に耐えうるだけの高品質でかつ長尺の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系原料棒を作成することは非常にむずかしいし、結晶成長速度の極端な

表1 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の代表的な育成条件

Feed/Seed composition	$\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$
Solvent composition	$\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.85}\text{Cu}_{2.2}\text{O}_z$
Feed speed	0.5 mm/h
Seed speed	0.5 mm/h
Feed rotation	60 rpm
Seed rotation	60 rpm
Atmosphere	in air

図2 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の (a) ロッキングカーブと (b) 交流帯磁率の温度依存性 ((a) rocking curves of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals and (b) Temperature dependence of AC susceptibility). 数字は育成開始点からの距離を示す。

異方性のため、育成が進展すると、育成結晶の断面が長楕円形となり、融液の維持が困難となる。そこで、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系の場合、短時間でいかにして高品質の単結晶を育成するかということが重要となる。

まず、図2に、種子結晶を用いずに育成した場合に、育成開始点から異なる距離にある単結晶を育成結晶より採取し、超伝導転移と結晶性を調べた結果を示す。結晶性の評価には、理学電機製X線回折装置RINT-2000を基礎にした二結晶法回折計を使用した。この装置は、疑似平行配置の二結晶法によるロッキングカーブおよびトポグラフィーの測定ができ、第一結晶を取り除くと、簡単にBragg-Brentano集中光学系にも変更できる。第一結晶にはGe(400)を使用した。育成開始点からの距離が増大

すると、ロッキングカーブの半値幅と超伝導転移幅が減少していることがわかる。つまり、育成の進展により超伝導特性と結晶性は改善されているといえる。また、距離が増すにつれ、実際に大型の単結晶が採取しやすくなっていた。ただし、これは、育成期間中、融液の状態が一定であった場合のみであって、融液の状態に少しでも変化が起こると、特に結晶性には大きな影響を及ぼすことがロッキングカーブによる結晶性評価でわかってきている。融液の状態を一定にさせるには、実はこれが技術的に大変困難な作業なのだが、直径が一定、組成分布も均一で、空泡が可能な限り少ない原料棒を準備するしかない。

育成の進展とともに単結晶の品質（超伝導転移と結晶性）が向上するのであれば、初めから品質のよい単結晶が育成できるようにすればきわめて効率的である。種子結晶を用いない場合、図3に模式図を示したように、多数の核から無秩序な方向に結晶が成長し始める。Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}系では、成長速度に極端な異方性があり、*a*軸方向の成長速度が他方向に比べるときわめて速いので、いったん成長が始まると互いに干渉しあうまで成長し、育成の進展とともに*a*軸が育成方向と平行の結晶のみが残るようになり、それが大きく成長していく。それでは、種子結晶を用い、発生する核の数を抑えて育成を行えば、初めから結晶の向きが揃い、ある程度の品質も確保できるのではないだろうか。まず、種子結晶の配向性の影響を十分に受けるように初期の核生成で単結晶を発生させ、徐々に直径を増大させていく。この過程を一般にネッキングという。

図4に、種子結晶を用いたネッキングにより育成した例を示す。種子結晶は断面が3 mm × 1 mm程度、原料棒は直径5 mm程度で、先端に溶媒を溶着しており、両者の断面積の違いを利用してネッキングを行う。育成条件は表1と同じであるが、結晶性は大いに改善され、図5に

図3 (a) 種子結晶を用いない場合と (b) 種子結晶を用いてネッキングをした場合の育成状況の違い (Crystal growth (a) without and (b) with necking technique).

示すように、ロッキングカーブの半値幅が120秒から70秒にまで改善された。図6にトポグラフィーの違いを示す。ネッキングをしない単結晶では*a*軸方向に強度分布の不均一があるが、ネッキングをした単結晶ではその不均一が大幅に改善されている。また、種子結晶を用いない場合、直径と同じ幅の単結晶を得るにはかなり育成が進展してからでなくてはならなかったが、種子結晶を用いネッキングをした場合は、種子結晶付近でそれが可能になった。種子結晶から単結晶が連続して成長しているため、育成結晶の長尺方向断面を種子結晶から育成結晶終端までを縦断するように単結晶が存在しているものと思われるが、それをきれいに取り出す手段がないため、正確には確認していない。

ところで、TSFZ法によって育成を行う場合、原料棒と単結晶の密度が等しければ、原料棒が融液に溶け込む体積と単結晶が育成された体積が等しくならなければならない。そして、融液の体積を一定にさせなければならない。原料棒が融液に溶け込む体積と結晶が育成された体積と

図4 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}単結晶 (Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} as-grown boule).

図5 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}単結晶の (a) 種子結晶を用いない場合と (b) 種子結晶を用いてネッキングをした場合のロッキングカーブの変化 (Rocking curves around 0020 Bragg reflection of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} single crystals (a) without and (b) with necking technique).

(a) without necking

(b) with necking

図6 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の (a) 種子結晶を用いない場合と (b) 種子結晶を用いてネッキングをした場合のトポグラフィーの変化 (Topographs around 0020 Bragg reflection of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals (a) without and (b) with necking technique).

が異なると、その差が融液に加算されるわけで、融液の組成が変化して、「分解溶解化合物の場合に、あらかじめ目的の相とは異なる組成を持つ溶媒を用意することで、液相から目的の相の単結晶を析出させる」というこの方法の前提条件が崩壊してしまう。したがって、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系単結晶育成において、種子結晶を用いてネッキングを行う場合にも融液の体積の変化を最小限に抑えなければならない。

図7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の (a) 種子結晶を用いない場合と (b) 種子結晶を用いてネッキングをした場合の変化 (Rocking curves around 0020 Bragg reflection of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals (a) without and (b) with necking technique).

種子結晶を用いたネッキングによる育成は、元素置換を施した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系単結晶においては非常に効果的である。一般に、他の元素に置換すると結晶成長が阻害され、育成が大変困難になるものであるが、この系でも例外ではなく、結晶性、大きさともに置換しないものに比べて劣るものしか育成できなかった。しかしながら、ネッキングを行うことにより、これらもかなり改善できることがわかった。図7に $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の種子結晶を用いない場合と種子結晶を用いてネッキングをした場合のロックンクカーブを示す。

4. おわりに

TSFZ 法による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 系単結晶育成において、解決しなければならない問題には、純粋に技術的な問題が多い。しかしながら、成長速度がきわめて遅く、構成元素数が多いという事実がその問題を系統的に解決することを阻んでいて、現状に至るまでにかかなり歳月を要してきた。いまだ解決されない点も多く、今後の研究の進展に期待したい。

本稿で紹介した成果は、共同研究によって得られたものであり、共同研究者の金属材料技術研究所平田和人サブグループリーダーに感謝の意を表したい。また、この研究の一部は、財団法人日本宇宙フォーラムによって支援されている。

文 献

- 1) 解説として、門脇和男： 応用物理 **63**, 354 (1994); 生田博志、下山淳一、岸尾光二： 固体物理 **32**, 351 (1997).
- 2) H. Ding, J.C. Campuzano, A.F. Bellman, T. Yokoya, M.R. Norman, M. Randeria, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku and K. Kadowaki: *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2784 (1995).
- 3) Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, K. Kumagai, K. Kadowaki and T. Mochiku: *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4512 (1995).

- 4) J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini and D.S. Ginley: *Phys. Rev. B* **38**, 11337 (1988).
- 5) H. Schmid, E. Burkhardt, B.N. Sun and J.P. Rivera: *Physica C* **157**, 555 (1989).
- 6) J.Z. Liu, G.W. Crabtree, L.E. Rehn, U. Geiser, D.A. Young, W.K. Kwok, P.M. Baldo, J.M. Williams and D.J. Lam: *Phys. Lett. A* **127**, 444 (1988).
- 7) A. Kurosaka, M. Aoyagi, H. Tominaga, O. Fukuda and H. Osanai: *Appl. Phys. Lett.* **55**, 390 (1989).
- 8) S. Pinol, J. Fontcuberta and C. Miravittles: *J. Crystal Growth* **100**, 286 (1990).
- 9) K. Shigematsu, H. Takei, I. Higashi, K. Hoshino, H. Takahara and M. Aono: *J. Crystal Growth* **100**, 661 (1990).
- 10) D. Gazit and R. S. Feigelson: *J. Crystal Growth* **91**, 318 (1988).
- 11) S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, K. Kosuda and M. Kobayashi: *J. Crystal Growth* **92**, 687 (1988).
- 12) D.B. Mitzi, L.W. Lombarbo, A. Kapitulnik, S. S. Laderman and R. D. Jacowitz: *Phys. Rev. B* **41**, 6564 (1990).
- 13) T. Mochiku and K. Kadowaki: *Electronic Properties and Mechanisms of High Tc Superconductors*, p.387, Elsevier Science Publishers B.V. (1992).
- 14) I. Shigaki, K. Kitahama, K. Shibutani, S. Hayashi, R. Ogawa, Y. Kawate, T. Kawai, S. Kawai, M. Matsumoto and J. Shirafuji: *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2013 (1990).
- 15) M. J. V. Menken, A. J. M. Winkelman and A. A. Menovsky: *J. Crystal Growth* **113**, 9 (1991).
- 16) J. H. P. M. Emmen, S. K. J. Lenczowski, J. H. J. Dalderop and V. A. M. Brabers: *J. Crystal Growth* **118**, 477 (1992).
- 17) G. D. Gu, K. Takamuku, N. Koshizuka and S. Tanaka: *J. Crystal Growth* **137**, 472 (1994).
- 18) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano: *Phys. Rev. B* **42**, 4228 (1990).

プロフィール

茂筑高士 Takashi MOCHIKU
 科学技術庁金属材料技術研究所
 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
 National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen,
 Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan
 Tel. 0298-59-2324, Fax. 0298-59-2301
 e-mail: moc@nrim.go.jp
 最終学歴：1991年筑波大学大学院博士課程工学
 研究科修了
 専門分野：結晶学
 現在の研究テーマ：高温超伝導体の単結晶育成