状態図と単結晶育成

日 高 義 和*

1. は じ め に

銅酸化物高温超伝導体が発見されて以来、正孔注入タイプ電子注入タイプ併せて15種類以上の新たな酸化物超伝導体が次々と見いだされ、おびただしい数の研究成果が報告されてきた。最近ようやく落ち着きを取り戻しつつあるが、実験、理論ともに、いまだに百家騒鳴といったところである。超伝導の重要なパラメータであるギャップの大きさも $2\Delta/kT_c = 3.5 \sim 8.0$ というように、様々な値が報告されており、集束を見ていないようである。一連の銅酸化物超伝導体の特徴づける、異方性パラメータにしても試料依存性が強く、試料間で一桁以上の違いが存在する。これは、主として、実験に用いるサンプルの質に原因があると考えられている。折しも、フェルミ面の存在が議論されフェルミ面近傍の電子構造に関する知見を得ることが重要な課題となっており、例えば、ドファース・フォン・アルフェン効果を抵抗で観測する場合、 $10^{-7} \Omega \cdot m$ 以下の抵抗率を持つ良質の試料でなければならない。多元系であるうえに、1 mol% 程度の酸素欠陥によってその物理的特性が大きく変化する。一連の酸化物超伝導体の研究には、十分にキャラクター化された試料を用いることが極めて重要である。このような観点から、試料作製、とりわけ単結晶育成においては、育成法の改良により、均一化、高純度化に力をいれねばならない。それぞれの育成法で得られた単結晶の長所と欠点を正當に評価し、育成技術へのフィードバックを図り、より高品質な単結晶を得る努力をすることが、高温超伝導機構解明への近道を開くものと思われる。

ここでは、これまでに最も力を注いできた 2-1-4 型結晶構造を持つ、La-Sr-Cu-O 系、(Nd, Pr)-Ce-Cu-O 系を中心に状態図について述べ、高温超伝導体単結晶育成の現状と問題点について述べることにする。ここで述べるのは、あくまでも作業相図であり、細部にわたって調べられた最終的な状態図でないことを最初に断りしておく。

* NTT 電子応用研究所主任研究員

Phase Diagram and Crystal Growth; Yoshikazu Hidaka
(NTT Applied Electronics Laboratory, NTT Corp., Ibaraki)

Keywords: single crystal, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$, phase diagram, solid-solution, liquids line, solidus line

1990年8月11日受理

2. 2-1-4 系状態図

一連の酸化物高温超伝導体は、いずれも高温にすると分解溶解してしまい、冷却したときに元の組成に戻らない、インコングメントメルト(不調和溶解)であるため、なんらかの溶媒に溶解させて徐冷析出させなければならない。そこで、溶媒の選択が重要となる。いままでに、2-1-4 型、1-2-3 型の単結晶育成のために様々な溶媒が試みられたが、CuO 過剰な非化学量論組成、すなわち、自己フラックス溶液からの徐冷析出が最も旨くいっているようである⁽¹⁾。

図1に La_2O_3 -CuO の 2 元系の状態図を示す。CuO が 80 から 95 mol% までの 15 mol% の組成範囲にわたり、1323~1588 K の温度範囲に液相線が現れており、この組成範囲の溶液を徐冷することにより、大型単結晶育成が可能であることが判断できる。図2は更に、Sr をドープした結晶育成のための、 La_2O_3 -SrO-CuO の 3 元系状態図の CuO 付近の様子を示す。共晶線が CuO と La_2O_3 を結ぶ線に対してほぼ垂直に走っている。共晶温度は Sr 濃度が増加するとともに低下する傾向にある。2 元系の液相線に相当する液相面が、広い組成および温度範囲にわたって現れており、ノンドープの結晶同様に Sr をドープした結晶についても、徐冷によって大型のものが育成可能であることがわかる。

La 系 2-1-4 タイプと類似の結晶構造を持つ電子注入型銅酸化物超伝導体 Nd-Ce-Cu-O および Pr-Ce-Cu-O について Ce をドープしない Nd_2CuO_4 , Pr_2CuO_4 単結晶育成のた

図1 La_2O_3 -CuO 系状態図。

図2 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$ 系状態図. 図3 (a) $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ 系状態図⁽²⁾.
(b) $1/3(\text{Pr}_6\text{O}_{11})\text{-CuO}$ 系状態図.

めに用いた状態図を図3の(a), (b)に示す. いずれもLa系の状態図と同様, 組成および温度の広い範囲にわたって, 液相線が存在し, 徐冷による大型単結晶が育成可能であることを示している.

3. 不均一組成分布

La系, Nd系あるいはPr系いずれも, 固溶体であり, LaをSrに, NdあるいはPrをCeに置き換えていくことにより反強磁性絶縁体から金属さらには超伝導体へと物理的性質が変化していく. 大型単結晶が得られることと, ドーピングによって, 順次物理的性質を変化させられることから, 2-1-4系は高温超伝導発現機構解明にとって重要な物質である. 図4に徐冷法によって得られた, 単結晶のなかのSrあるいはCe濃度の c 軸方向の分布を示す. La系のSr, Pr系のCeが結晶の厚さ方向, (c 軸方向)に均一なのに対して, Nd系ではCeが c 軸方向に中心対称に分布している. これは核発生から成長の初期段階ではCe濃度が約7.5%で, 結晶が成長するにつれてCe濃度が小さくなっており, 2 mm厚程度の結晶表面ではCeがほぼ0になっている. このNd系の場合仕込のCe濃度が7.5%よりかなり小さな場合でも, 析出した結晶の中心のCe濃度は約7.5%となっており, 分配係数が1よりおおい値をもつことを示している. La系, Pr系では均一で, Nd系で不均一が見られる詳しい理由を明らかにするには, 3元系状態図の詳細な情報を必要とする. 現在のところ, 液相面付近のみの情報しか得られておらず, 固相面に関する情報は皆無に等しい. 一般的にある固溶範囲を有する系の場

図4 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 単結晶におけるSr, Ceの c 軸方向の分布.

合、温度低下とともに液相線に沿って、溶液の組成変動が生じ、それとともに固相線に沿って析出する結晶の組成が変化する。この変動の様子は、液相面と固相面の形状に強く依存している。図 5 に一例としてニッケル-銅系の状態図を示す。P 点の組成の溶液を冷却すると、A 点に達したとき固溶体を晶出し始める。その組成は A' 点により与えられ、得られる固溶体中のニッケル濃度は溶液中のニッケル濃度より高い。温度が低下するにつれ、固溶体は増え溶液は減少する。冷却速度が非常に遅く、各温度で平衡が保たれているとすると、M 点の温度で共存する溶液と固溶体の組成はそれぞれ L 点、S 点により与えられる。B' 点に達すると全部が固化して固溶体だけになる。このような系で得られた結晶は本質的に組成の不均一を持つことになる。Nd 系でみられる不均一組成分布はこのような状態図の様子を反映していると予想される。YBCO の Y : Ba が、1 : 2 に固定されているのに対して、同じ 90 K 級の超伝導転移温度を示す Nd-Ba-Cu-O 系は、Nd : Ba : Cu が 1 : 2 : 3 から 3 : 3 : 6 までの固溶範囲をもっている。状態図は図 6 (a), (b) に示すように、Y-Ba-Cu-O 系に比べ Nd-Ba-Cu-O 系の液相線の温度範囲が若干広くっており、そのぶんだけ大きな単結晶育成が可能である。実際 5 mm × 5 mm × 2 mm 程度の Nd-Ba-Cu-O 単結晶が得られているが、固溶範囲を持つことからくる組成の不均一の問題が生じ易い。図 7 は得られた結晶の c 軸に沿った断面の組成分布を調べた結果である。結晶表面は超伝導を示す 123 であり、中心に向かって、336 になっている。このような試料を用いて、例えば中性子回折実験を行うと、超伝導と 3 次元磁気秩序の共存といった、実に奇妙な実験結果を得ることになる。先に示した、2-1-4 系の Nd-Ce-Cu-O 系においては結晶の中心が超伝導となり、表面付近が反強磁性体という、これまた奇妙な結果を得ることになる。酸化物高温超伝導体の大部分が固溶体であることを考えると、多少とも育成した単結晶内部に組成の不均一分布を生ずる可能性があり、十分に注意せねばならない。

図 5 Ni-Cu 系状態図。

図 6 (a) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ 系状態図⁽³⁾。
(b) $(1/6)\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y} - (1/8)\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 系状態図⁽⁴⁾。

4. 単結晶育成法と問題点

酸化物高温超伝導体単結晶育成に適用されている方法は、主として、ルツボを用いる単純な徐冷法、あるいは、溶液引き上げ法(Top Seeded Solution Growth)と、ルツボを用いず、焼結棒の一部を溶かし、融帯を徐々に移動させていく FZ(Floating Zone)法がある。単純な徐冷法によ

図7 Nd-Ba-Cu-O 単結晶における c 軸方向の Ba/Nd の変化. 結晶表面は123で, 中心は336となっている.

て結晶育成を行う場合, 状態図に従って溶液の組成変動が生ずる. さらに, 使用するルツボ材が溶液中へ溶け込むことにより, 結晶が汚染される欠点を持つ. 実際に白金が Cu サイトと置換するため La 系では超伝導転移温度が $1/3$ 以下に抑えられている⁽⁵⁾.

これらの点を克服して固溶系で組成の均一な単結晶を育成するために開発された方法が溶媒移動帯溶融法 (Travelling Solvent Floating Zone) である. この方法では, 逐次原

料を供給することにより結晶析出に伴う溶液の組成変動を抑えており, La-Sr-Cu-O 系の良質単結晶がこの方法で得られている⁽⁶⁾. しかしながら, この方法は融帯の温度勾配が大きいので, 1-2-3 系のような液相線の温度範囲が狭い物質の育成には不向きである.

ここで示した状態図はあくまでも, 便宜的なものであり, 細部については専門家の, 今後の仕事を待たねばならない. 特に固相面付近の知見は, 組成の均一な結晶を得るために極めて重要である. La 系の焼結体において見られる超伝導転移点での比熱のトビがいまだに単結晶で観測されていないことなどは, 結晶の質の面でまだまだ改良の余地が残されていることを示しているものと思われる. 高温超伝導研究にとって, より質の高い単結晶試料を用いた実験が必須である. そのためには, 試料作製と物性測定による評価の密接な連携が必要である.

文 献

- (1) K. Watanabe: 金研ワークショップ, 平成2年6月21日.
- (2) K. Oka and H. Unoki: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L937.
- (3) K. Oka, M. Saito, M. Ito, K. Nakane and H. Unoki: Proceedings of ISS'88, *Advances in Superconductivity II*, Springer-Verlag, (1988).
- (4) K. Oka, M. Saito, M. Ito, K. Nakane, K. Murata, Y. Nishihara and H. Unoki: Jpn. J. Appl. Phys., **28**(1989), L219.
- (5) Y. Hidaka: Proceedings of ISS'89, *Advances in Superconductivity II*, Springer-Verlag, (1989).
- (6) I. Tanaka and H. Kojima: Nature, **337**(1989), 21.