

氏名・(本籍)	たけやひろゆき 竹屋浩幸
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第 952 号
学位授与年月日	平成 2 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和61年3月 東北大学大学院理学研究科 (前期2年の課程) 化学専攻
学位論文題目	酸化物高温超伝導体 $YBa_2Cu_3O_x$ の単結晶育成
論文審査委員	(主査) 教授 庄野安彦      教授 吉原賢二 教授 福田承生 教授 武居文彦

## 論 文 目 次

第一章	序論
第二章	$YBa_2Cu_3O_x$ の単結晶育成
第三章	BaO-CuO フラックスを用いた単結晶育成
第四章	$YBa_2Cu_3O_x$ 単結晶の成長過程並びにその関連事項
第五章	$YBa_2Cu_3O_x$ における Y サイトのランタノイド系列元素による置換とその単結晶への影響
第六章	総括

# 論文内容要旨

## 第一章 序 論

1986年、J. G. Bednorz と K. A. Müller により  $K_2NiF_4$  型の  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  酸化物高温超伝導体が発見された。これにより、それまでの超伝導に対する認識が新たにされ、世界中でこの分野の研究が開始された。こうした中、液体窒素の沸点を越える超伝導転移温度を持つ物質  $YBa_2Cu_3O_x$  が C. W. Chu らにより発見された。これらの酸化物高温超伝導体の超伝導現象を解明するために様々な角度からの実験が行われていたが、多くのデータは多結晶体を用いた測定結果であり、場合によっては良質でない多結晶体を用いたために測定データに大きな違いを生ずることもあった。またこの物質は2次元 Cu-O 層を構造の特徴としており、それによる異方性に起因する重要な物性の測定が欠けていた。

そこで、世界各地で良質な  $YBa_2Cu_3O_x$  単結晶の育成が試みられた。 $YBa_2Cu_3O_x$  は全く新しい物質であったため、単結晶を育成する上での基礎となるデータ、例えば、一致溶融か分解溶融かの区別、あるいは溶融温度などが報告されておらず、単結晶の育成は困難であった。その後、単結晶育成の成功例がいくつか報告されるようになったが、それらは物性測定用には小さく、かつ超伝導にならないものが多かった。結果的に、 $YBa_2Cu_3O_x$  は単結晶を育成するには非常に難しい部類に属する物質であることが分かったのである。

この様な状況の中で本論文は、大きさ及び超伝導特性の点から研究が不十分であった  $YBa_2Cu_3O_x$  超伝導体の単結晶育成について、育成条件と得られた結晶の物性との関連及び成長過程を明らかにしたものである。

## 第二章 $YBa_2Cu_3O_x$ の単結晶育成

予備実験により、 $YBa_2Cu_3O_x$  は高温で分解して  $Y_2BaCuO_5$  を生じ、単なる融液固化法がこの物質の単結晶育成には適用できないことが分かった。そこで  $YBa_2Cu_3O_x$  を溶解かつ析出させる溶媒（フラックス）を探索した結果、CuO が有効であることが分かった。

単結晶育成は、 $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、CuO を原料として  $YBa_2Cu_3O_x$  焼結体を合成し、これにモル比で1/3~3のCuOを混合したものを加熱、徐冷することにより行った。なお、育成中は常時50ml/minの酸素を流した。

白金坩堝を用いて1050°Cまで加熱した育成実験では、鱗状晶、柱状晶、塊状晶が得られた。また1200°Cからは、さらに緑色針状晶と金属光沢を持った針状晶が得られた。 $Al_2O_3$  坩堝を使用したときには、板状晶と白金坩堝を使用したときと同様の塊状晶が育成された。図1にそれらの結晶のうち、(a)柱状晶、(b)金属光沢を持った針状晶、(c)板状晶、(d)塊状晶の写真を示してある。これらの結晶について、粉末X線回折装置、プリセッションカメラ、SEM(scanning electron microscope)－EPMA(electron-probe microanalyzer)等の装置を用いて分析を行った結果、次のようなことが分かった。(a)柱状晶は  $Y_2Ba_2CuPtO_8$  の組成を持つ結晶で、坩堝材

である Pt を取り込んでいる。(b) 金属光沢を持った針状晶は基本的には  $Y_2BaCuO_5$  の組成を有する結晶であるが、表面に  $0.1\mu\text{m}$  程度の  $YBa_2Cu_3O_x$  単結晶薄膜をともなっている。(c) 板状晶は  $YBa_2Cu_3O_x$  組成で、格子定数  $a=3.86\text{\AA}$ ,  $c=11.77\text{\AA}$  の正方晶系に属する結晶である。(d) 塊状晶もまた  $YBa_2Cu_3O_x$  組成であるが、格子定数  $a=3.82\text{\AA}$ ,  $b=3.89\text{\AA}$ ,  $c=11.77\text{\AA}$  の斜方晶系に属し、結晶内部に10%程度の  $Y_2BaCuO_5$  を有している。

育成目的物である  $YBa_2Cu_3O_x$  単結晶として、板状晶と塊状晶の2種類の結晶が得られた。電気抵抗の測定の結果、板状晶が4.2Kまで半導体のままであったのに対して、塊状晶は  $T_c=91.3\text{K}$ ,  $\Delta T_c=1.0\text{K}$  を示す超伝導体であることが分かった。以前に他者より報告されていた  $YBa_2Cu_3O_x$  単結晶が、超伝導を示さないか、あるいは超伝導を示しても  $T_c$  が低く転移幅も広いものであったことと比べ、著しい特性の改善が見られた。なお、2種類の単結晶の電気的特性の差は、その後の分析により酸素量の違いによるものであることが分かっている。

こうして世界で初めて育成された90K以上の  $T_c$  を持つ  $YBa_2Cu_3O_x$  単結晶について、種々の物性を測定した。電気抵抗の磁場依存性の測定では、それまで多結晶体でみられていた低温側に裾を引く現象がみられず、この物質の本質的な性質ではないことが分かった。また、0Kにおける上部臨界磁場は40T ( $B \perp c$  軸) および110T ( $B \parallel c$  軸) と推定された。

### 第三章 BaO-CuO フラックスを用いた単結晶育成

良好な超伝導特性を示した  $YBa_2Cu_3O_x$  塊状晶には、内部に  $Y_2BaCuO_5$  と CuO が残留していること、および結晶性が余りよくないという欠点がある。これを改善するために、フラックスを CuO から BaO-CuO に代えて実験を行った。BaO : CuO = 3 : 5 のフラックスを使用し、CuO のときと同じ様な温度条件で育成された塊状晶では、組織内部の残留物及び結晶性という点で著しい改善がみられた。

電気抵抗の測定結果では、CuO フラックスから得られた塊状晶よりも  $T_c$  が2~7K 低かったが、酸素気流中でのアニールにより  $T_c$  は91K まで上昇した。ただし、アニール後も  $T_c$  以上の常伝導状態のときの電気抵抗の温度依存性に違いがみられた。CuO フラックスからの塊状晶では ab 面内、c 軸方向の電気抵抗の変化はともに金属的であるのに対して、BaO-CuO フラックスから得られた塊状晶では ab 面内において金属的であるが c 軸方向は半導体的であった。これについては、どちらが本質的であるかは未だ決着しておらず、この系の酸化物超伝導体で残された問題の一つである。

### 第四章 $YBa_2Cu_3O_x$ 単結晶の成長過程並びにその関連事項

第二章及び第三章において  $YBa_2Cu_3O_x$  単結晶である板状晶と塊状晶について記述しているが、それらは育成条件によっては同時に得られるもののいくつかの点で異なる特徴を持っている。本章では、これらの2種類の結晶が成長する環境と形式について議論している。

板状晶はその形状及び表面の成長縞から、溶液から析出して成長してものと考えられる。他

方、塊状晶は SEM-EPMA 及び偏光顕微鏡による観察・分析の結果から、 $Y_2BaCuO_5$  及び  $CuO$  ( $BaO-CuO$ ) と密接な関係があることが分かった。特に偏光顕微鏡による内部組織の観察では、 $Y_2BaCuO_5$  の形状と  $CuO$  の分布などの包晶反応の痕跡が認められ、次のような成長過程が主に働いていることが示唆された。

まず、 $1000^\circ C$  以上で、 $YBa_2Cu_3O_x \rightarrow Y_2BaCuO_5 + L$  (液相) の分解反応により  $Y_2BaCuO_5$  と液相の共存状態になる。その後の冷却過程においてはその逆反応である包晶反応  $Y_2BaCuO_5 + L \rightarrow YBa_2Cu_3O_x$  により  $YBa_2Cu_3O_x$  が生成し、かつ液相を通してそれが移動することにより塊状晶が成長していく。また、 $CuO$  と比較して  $BaO-CuO$  (3:5) フラックスの方がより包晶反応が進み易いこととフラックスの融点が低いことにより、結晶内部に  $Y_2BaCuO_5$  やフラックス残留量が少なくなる。

プリセッション写真や電子線回折及び偏光顕微鏡による観察により、塊状晶内には  $\{110\}$  面を双晶面としたミクロンオーダーの微小双晶構造が存在することが分かった。これは、 $600^\circ C$  近傍で生ずる酸素吸収によって構造相転移 正方晶系 (高温相)  $\rightarrow$  斜方晶系 (低温相) が起こり、その際発生する結晶内の歪を解消するために双晶となるものである。

## 第五章 $YBa_2Cu_3O_x$ における Y サイトのランタノイド系列元素による置換とその単結晶への影響

$YBa_2Cu_3O_x$  超伝導体では、Y サイトをランタノイド系列元素 (ただし Ce, Pr, Pm, Tb を除く) で置換することが可能で、磁気モーメントを持つ元素によって置換した場合においてさえ  $90K$  以上の超伝導転移温度を示す。本章では、Eu, Gd, Ho, Er および La で置換したときの単結晶育成とその物性について記述した。

Eu, Gd, Ho, Er で置換した場合においても、 $YBa_2Cu_3O_x$  と同様の方法で単結晶が得られることを確認した。磁場に対する超伝導転移温度の変化の測定結果の範囲では、 $YBa_2Cu_3O_x$  と同様なふるまいをすることが分かった。

La で置換した場合にも同様の育成法を適用したが、得られた単結晶は  $La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_x$  という組成を持ち、形状も立方体に近いものであった。この結晶では、La のイオン半径が上記元素 (Er, Gd, Ho, Eu) よりも Ba のイオン半径に近いため、La が Ba サイトの一部を置換していると考えられた。

## 第六章 総括

本章では第二章から第四章までをまとめ、本研究で得られた  $YBa_2Cu_3O_x$  塊状晶と他の研究機関で育成されてきている単結晶との比較を行った。他の報告にみられる単結晶との大きな違いは、包晶反応を伴う成長の形式と as-grown の状態でも酸素の取り込み量が大きく、 $90K$  以上の超伝導転移温度を示すことということである。

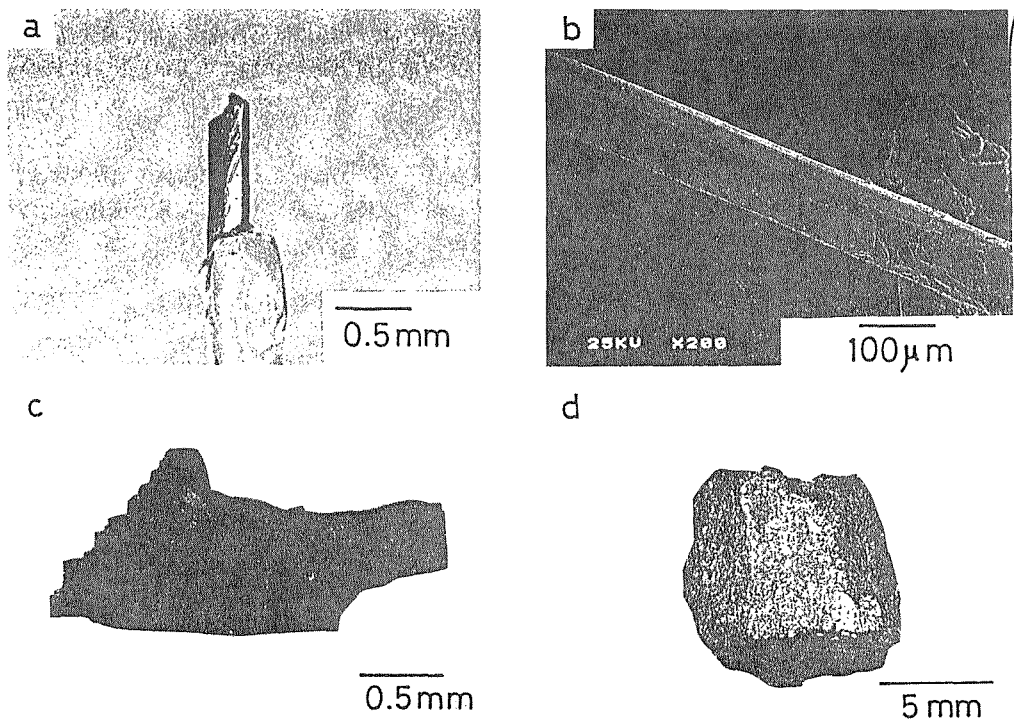


図1 得られた結晶のうち主なものの顕微鏡写真

(a) 柱状晶 ( $Y_2Ba_2CuPtO_8$ )

(b) 金属光沢を持った針状晶 ( $Y_2BaCuO_5$ - $YBa_2Cu_3O_x$ )

(c) 板状晶 ( $YBa_2Cu_3O_x$ )

(d) 塊状晶 ( $YBa_2Cu_3O_x$ )

## 論文審査の結果の要旨

竹屋浩幸提出の論文は、液体窒素温度を越える超伝導臨界温度 ( $T_c$ ) を示す物質として注目された  $YBa_2Cu_3O_x$  の単結晶育成を目的としたものである。この物質の良質で大型な単結晶の育成は、分解溶融すること、高温で酸素数  $x$  が 7 から 6 に変化することなどにより極めて困難である。本研究では、 $CuO$  又は  $BaO \cdot CuO$  フラックス中の包晶反応を利用することにより、物性測定に用いられるサイズの単結晶育成に成功し、その結晶成長過程について論じた。

$YBa_2Cu_3O_x$  は高温で分解溶融することから融液固化法が適用できない。そこで結晶を溶解析出させるフラックスを探索した結果、 $CuO$  が良い成績を示すことを明らかにした。アルミナルツボを用い、 $1050^\circ C$  まで加熱徐冷した結果、 $YBa_2Cu_3O_x$  組成を与える塊状晶および板状晶を得た。前者は酸素数  $x=6.86$  の斜方晶 ( $a=3.82 \text{ \AA}$ ,  $b=3.89 \text{ \AA}$ ,  $c=11.77 \text{ \AA}$ ) を示し、as grown 状態で  $T_c=91.3K$ ,  $\Delta T_c=1K$  の鋭い超伝導転移を示すが、後者は正方晶の半導体であった。塊状晶の組織は斜方晶特有の双晶構造を示し、結晶内に不純物として  $Y_2BaCuO_5$  および  $CuO$  を含んでいる。

この単結晶を用いて電気抵抗の磁場依存性を測定し、著しい異方性を観測した。 $0K$  における上部臨界磁場は、 $c$  軸に垂直な磁場に対し  $40T$ ,  $c$  軸に平行な磁場に対しては  $110T$  の大きな値を示した。

塊状晶の結晶性を改善するため、 $BaO-CuO$  フラックスを用いた育成実験を行ない、組織内部の不純物量の減少と結晶の著しい改質が認められた。この塊状晶は前述の  $CuO$  フラックスによる結晶と比較し、 $T_c$  は  $2\sim 7K$  低いが、酸素気流中熱処理により  $T_c\sim 91K$  まで上昇させることができる。

塊状晶の SEM-EDX 分析および偏光顕微鏡下の観察結果を基に、高温で分解溶融した液相と  $Y_2BaCuO_5$  とから、冷却過程において包晶反応により  $YBa_2Cu_3O_x$  塊状晶が成長するオストワルド機構を推論した。これに対し板状晶は形状および表面成長縞の存在から、融液から析出成長したものと考えられる。

又  $YBa_2Cu_3O_x$  の  $Y$  サイトを他のランタノイド元素で置換した単結晶の育成も行い、 $Y$  とあまりイオン半径の異なる  $Eu$ ,  $Gd$ ,  $Ho$ ,  $Er$  では  $YBa_2Cu_3O_x$  と同様な単結晶が得られるが、 $La$  で置換した場合は  $La_{1.5}Ba_{1.5}Cu_3O_x$  組成の単結晶となり、 $La$  が一部  $Ba$  サイトを置換することを明らかにした。

本研究では世界で初めて as-grown の状態で  $T_c=91K$  を示す  $YBa_2Cu_3O_{6.86}$  単結晶を育成し、電気伝導および上部臨界磁場の異方性を明らかにした。又組織観察に基いて包晶反応による成長機構を推論した。

これらの成果は高温超伝導酸化物の研究に大きな貢献をなすものであり、本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって竹屋浩幸提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。