

TSFZ 法による  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  単結晶の育成

鈴木昱雄, 前田雅輝, 館林賢吾

電気情報工学科

(1992年9月2日受理)

Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  Single Crystals by TSFZ Method

Ikuro SUZUKI, Masaki MAEDA and Kengo TATEBAYASHI

Department of Electrical and Computer Engineering

(Received September 2, 1992)

The traveling solvent floating zone (TSFZ) method has been applied to the growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO) single crystals. The optimum composition of the solvent material was chosen from the ternary-phase-diagram of  $\text{YO}_{1.5}\text{-BaO-CuO}$ . Some difficulties were found in the growth process because of the pronounced difference in melting temperatures among  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ,  $\text{BaCuO}$  and  $\text{CuO}$ , and the very low viscosity of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  melt. Thin crystals with dimensions  $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$  were grown on the top surface of the rod of seed materials.

高温酸化物超電導体である  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の単結晶の育成は、今のところフラックス法のみ成功しているが、未だに大型結晶を得るところまで至ってない。本研究は、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}$  の単結晶育成に成功した TSFZ 法を YBCO にも応用して、単結晶を育成し、その特性を調べたものである。

## 1. はじめに

YBCO は高温で分解するいわゆる分解溶融化合物なので、単結晶を育成する際、融液からの成長法は適用できない。その結果、気相法、溶液法、固相法のいずれかによらなければならない。気相法は一般に成長速度が遅く膜状結晶を作るのに適している。固相法は金属の再結晶に用いられ発展してきたもので、酸化物には余り利用されていない。残る溶液法として、フラックス法が優れていると考えられ、一般的な技法は徐冷法である。CuO や BaO を溶剤としたフラックス法を用い、るつぼの中で単結晶を育成するものである。今のところ、この方法により最も大きな結晶を得ることが出来るが、フラックスと結晶を分離する手段として酸を用いることが出来ないために機械的な方法しかなく、また、大型結晶になるとフラックスをその中に取り込んでしまうこともある。他の手段としてトップ・シード法や蒸発法などもあるが、今回、FZ 装置 (Floating Zone 装置) が使用可能であったので、TSFZ 法により単結晶の育成を試みることにし

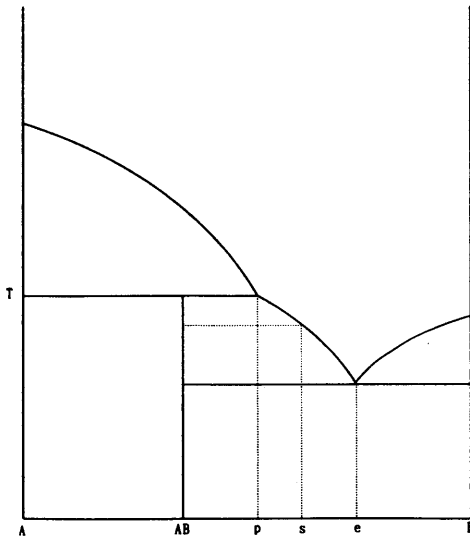
た。徐冷法とくらべて、TSFZ 法の長所は、結晶が取り出し易いことと、縦方向に移動させるので、結晶のある方向に配向しやすい点が挙げられる。実際、直径約 6 mm、長さ 40 mm 大の  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}$  の単結晶が TSFZ 法で得られている。それと同様な方法で、YBCO について単結晶の育成を試みた。 $\text{La}_{2-x}\text{CuO}$  は二元系の相図で済むが、YBCO は三元系なので簡単に考えることはできない。分かりやすくするためには疑似二元系を用いて考えるしかなく、溶液相は (1 2 3) 相の結晶が主として析出するといわれる組成範囲のものを使用することにした。

## 2. TSFZ 法

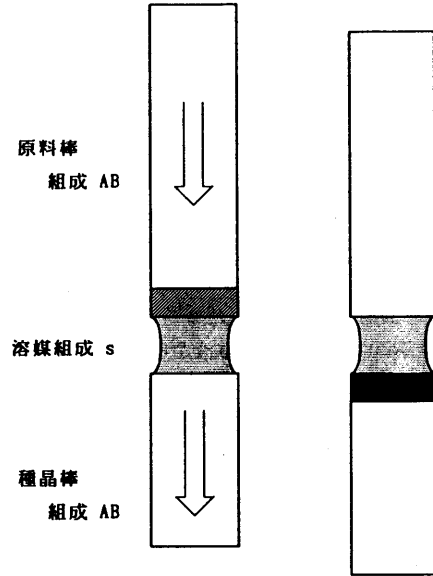
TSFZ 法 (Traveling Solvent Floating Zone method, 溶媒移動浮遊帯域法) は、一般的には分解溶融化合物及び固溶体単結晶の育成に適用できる。例えば、図 2. 1 (a) のような状態図が化合物 AB について明らかになっていると、この化合物は温度 T で分解し、固相の A と p の液相の混合組成となる。この化合物 AB の単結晶を育成しようとすれば、温度 T より低い温度で育成させなければならない。温度 T 以下で固体 AB は p の組成から共晶組成 e までの液相線上の組成の液相と平衡状態にある。この点を利用したのが TSFZ 法である。すなわち、固体 AB と平衡にある s の組成物を図 2. 1 (b) に示してあるように、原料棒と種晶棒との間に

サンドイッチ状にはさみ、このsの組成物を溶融させ原料棒と種晶棒に融合させる。その後、全体をゆっくり下げていくと、種晶棒上に組成ABが析出し始める。これが定常になれば原料棒の組成ABが融解し、種晶棒上に組成ABが析出し、組成ABの単結晶が育成できる。図2. 2の疑似二元系相図を用いて説明する。 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ を(123),  $Y_2BaCuO_5$ を(211)と表すことにする。①の矢印のように、液相Lから温度を下げていくと、(211)固溶体との液相線にぶつかる。①の組成は(123)であるが、ここで初晶として析出するのは(211)である。よって、(123)を初晶として析出させるには、②のところから温度を下げていく必要がある。したがって、溶媒組成は、②の矢印のところの(123)固溶体との液相線上に取らなければならない。また、低い温度からこの相図を見ると、(211)固溶体と(123)固溶体、及び、(211)と(123)の固相との境の包晶線より高い温度では、(123)が生成されることはない。この包晶線が存在する温度は、950℃付近であると考えられている。した

がって、(123)固溶体の存在するところの温度範囲内で作業する必要がある。その温度範囲は、900℃~950℃と考えられている。したがって、②の矢印の示すところの液相線の存在する温度、及び組成で、溶媒の維持すべき温度や溶媒組成を決定できる。②の矢印の示す液相線上に、組成、温度が維持できれば、(123)が析出する。(123)が析出するということは、図2. 2で考えると、組成が右にずれることである。この組成ずれを修正するためには、(123)を供給しなければならない。これにTSFZ法を適用すると、溶融部の移動に伴い、一方の端に結晶が成長し、もう一方から(123)を供給させる。これが定常になれば、大きな単結晶を成長させることができる。しかし、TSFZ法を適用するにあたり、 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ と比べ、困難な点を挙げると、②の液相線の傾きが小さいこと、この温度幅が小さいこと、組成の自由度が小さいことである。他にも、粘性が低いので、溶媒組成として維持することが難しい点が挙げられる。



(a) 分解溶融化合物 AB の模式状態図



(b) TSFZ 法の原理図

図 2. 1

溶 媒 組 成

TSFZ法を適用するのに大切なことは、溶媒組成をどう選ぶかである。図2. 1 (a)のようにsを中心にp

からeの範囲でないと理論的には、ABの組成を初晶として析出しないから、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ の析出するようなsの組成を選ばなければならない。 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ が二元系であるのに対し、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ は三元系な

ので前者ほど簡単に考えることはできない。前者が液相線で考えるのに対し、後者は液相面として、温度、組成の2つをこの面上に維持することを考えなければならない。その周辺で、最も多く  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  が初晶として析出するという組成を選ぶ必要がある。実際、このような液相面の範囲はかなり狭く、少しずれただけで他のものが析出するほど厳しいものである。参考文献(6)の実験によるデータを図2.3と表1に示す。これは、るつば内でそれぞれ徐冷法を用い得られた結晶である。これによると、プレート結晶が  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  と考えられるので、組成はCまたDを選択するのが好ましい。 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  が初晶として析出する組成は、他の組成が析出するのとは比べ、とても狭く、図2.4を見ると、 $Y_2BaCuO_5$ 、 $BaCuO_2$ 、 $CuO$ の3つの谷間に申し訳程度に存在しているだけである。組成がその液相面になれば、 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  でなく、先に述べた3つの組成が析出する。わかりやすくするために、ここでは、疑似二元系相図を用いるが、実際には三元系を複雑に移動するので、二元系で理論づけることは無理である。今までのところ、TSFZ法の実験データがないので、今回は、フラックスを用いた徐冷法により、主結晶が  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  が得られるという組成のC、DのうちのCを使用することにした。後述のように、Cの組成をTSFZ法の溶媒組成に使用したときに、溶媒組成が完全溶融しないので、原料棒と種晶棒とを結合できなかった。そこで、 $BaO : CuO = 1 : 3$  (実際には  $BaCuO_2 : CuO = 1 : 2$ ) の組成が最も融点が低く、Yを含まないため、完全溶融すると考えて実験を行った。

表1 徐冷法による結晶育成状況

	Composition Y:Ba:Cu	Crystals		
		plate	block	parallelepiped
A	1 : 5 : 14	○	○	×
B	1 : 11 : 28	○	○	○
C	1 : 10 : 29	◎	○	○
D	1 : 9 : 30	◎	○	○
E	1 : 8 : 31	○	○	○
F	1 : 20 : 59	×	◎	○
G	1 : 18 : 61	○	○	○

plate  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$   
 block  $BaCuO_2$ ,  $CuO$   
 parallelepiped  $CuO$

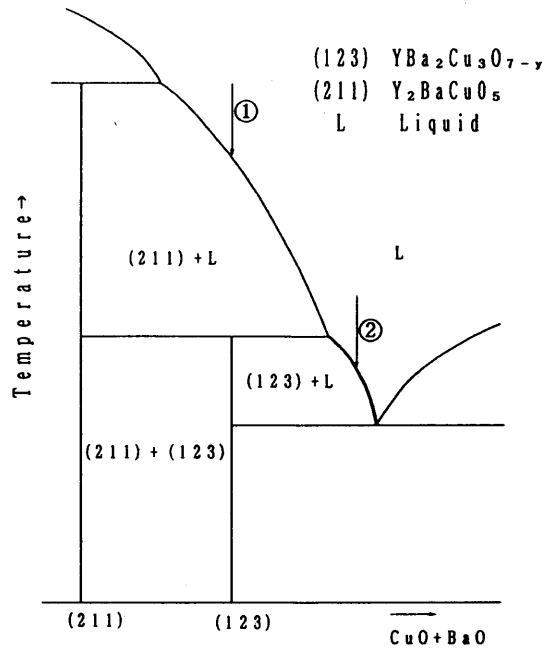


図2.2 疑似二元系相図

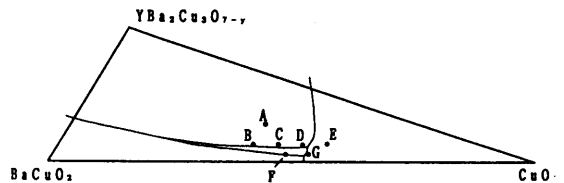


図2.3 徐冷法により結晶成長を行った組成

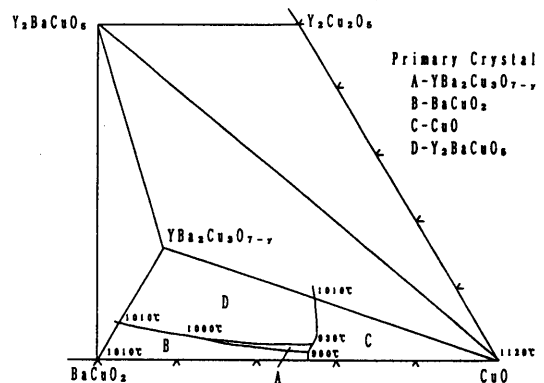


図2.4 液相面の形(投影図)

### 3. 試料作製方法

#### 3. 1 TSFZ法に用いる試料作製手順

原料となる  $Y_2O_3$  (和光純薬工業株式会社製, 99.99%),  $Ba(NO_3)_2$  (和光純薬工業株式会社製, 99.0%),  $CuO$  (和光純薬工業株式会社製, 99.5%) の粉末をモル比で  $Y:Ba:Cu = 1:2:3$  (原料棒, 種晶棒),  $1:10:29$ ,  $0:1:3$  (溶媒組成) で混合し, 反応し易いように約  $15mm \phi \times 12mm L$  程度のペレットにして  $860^\circ C$  で 5 時間つぼの中で仮焼成をする。反応物をるつぼから取り出し, 1 時間程度粉碎・混合し,  $15mm \phi \times 3mm L$  程度のペレットにしてポートの上で本焼成する ( $(1\ 2\ 3)$   $935^\circ C$  5 時間,  $(1\ 10\ 29)$   $(0\ 1\ 3)$   $860^\circ C$  5 時間)。24 時間徐冷した後,  $(1\ 2\ 3)$  について,  $T_c$  を測定し超電導体になっているか確認する。また, ペレットを 1 時間程度粉碎し, それぞれの組成について, X 線回折装置 (理学電機株式会社製, RAD-II A) で粉末 X 線回折分析を行い, それぞれの組成のものが出来ているか確認する。溶媒組成となる  $(1\ 10\ 29)$   $(0\ 1\ 3)$  は  $10mm \phi \times 2mm L$  のペレットにして  $860^\circ C$  で 8 時間焼結させた後,  $6mm \phi$  程度になるまで加工する。原料棒, 種晶棒となる  $(1\ 2\ 3)$  について, CIP 装置 (Wet Bag Cold Isostatic Press, 湿式冷間静水圧加圧装置, 神戸製鋼所製, MODEL 30X) により  $3t/cm^2$  で加圧・成形し,  $935^\circ C$  で 5 時間焼結させる。その後, 原料棒を  $4mm \phi \times 100mm L$ , 種晶棒を  $6mm \phi \times 10mm L$  に円筒研削する。このように用意した試料で TSFZ 法で試みることにした。

#### 3. 2 試料の確認のための測定及び分析方法

##### 温度-抵抗測定 ( $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ のみ)

抵抗測定には四端子法を用いた。定電流源 (KIKUSUI 製 MODEL101) でペレットの電流端子間に一定電流 (10mA) を流し, 電圧端子間の電圧をデジタルマルチメーター (ADVANTEST 製 TR6846) で測定し, GP-IB によりパソコン (NEC 製 PC-9801VX) に送信する。温度制御について, 常温から液体窒素の入ったデュワーにガラス管ごと浸し, ガラス管内が液体窒素で徐々に冷えていくクーリングを利用する。ガラス管内は真空が望ましいが, そうするとクーリング時間が長くなりデュワーの液体窒素が蒸発してしまう。液体窒素より沸点の低いヘリウムに置換することにより, 適度な時間内で測定できる。温度の測定について, 試料にとりつけられた熱電対 (銅-コンスタンタン) を用い零接点との接触起電力の差異をデジタルマルチメーターを用い電圧を読み取り, GP-IB を通してパソコンに送り, 温

度に変換する。この測定により, 温度-抵抗特性を自動測定し, パソコンでグラフにする。

#### 3. 3 予備実験

$Y:Ba:Cu = 1:10:29$  の比で合成したものを, 少し傾けたポートの上の方に乗せ, 電気炉内で  $950^\circ C$  まで温度を上げ, 1 時間維持し, 急冷した。部分熔融した様子がみられ, 内壁をはい上がって外部に漏れていたことから, 熔融する部分はかなり粘性が低いことがわかる。溶けずに残った物質の状態は, ペレットの形はしているが, 空孔を多く持ったパンのような構造になっていた。残留部分と熔融部分のそれぞれの X 線分析の結果より, 異なる点は, 他の物質のピークに対する  $(1\ 2\ 3)$  のピークの比が異なることである。残留物には熔融したものと同様に,  $(1\ 2\ 3)$  が多く残っていることがわかる。よって, 残留物をペレット状に維持させているのが  $(1\ 2\ 3)$  であって, 熔融したものに一部の  $(1\ 2\ 3)$  が溶け込んだと考えられる。また, 急冷したため,  $(1\ 2\ 3)$  はテトラ相になっている。

#### 4. 実験結果とその考察

##### (1) 溶媒組成 ( $1\ 10\ 29$ )

$Y:Ba:Cu = 1:10:29$  の組成比の試料を, るつぼ内で徐冷すると, 主結晶として析出するのは  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  であるので, これを熔融させて, 原料棒, 種晶棒を同期, 移動させたが, 定常になることはなかった。 $1:10:29$  の組成比で構成されたものは,  $950^\circ C$  以下で全て融解するはずであるが, 溶媒組成の一部が残った。この組成を構成する  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ,  $BaCuO_2$ ,  $CuO$  のうちで, 後者 2 つの混合物は  $Y$  を含むものに比べ融点はかなり低く, るつぼ内で溶かした際, 内壁を伝って外部に出てしまうほど粘性が低い。従って, 溶媒組成である  $(1\ 10\ 29)$  が  $900^\circ C$  を越えた頃から,  $BaCuO_2$ ,  $CuO$  が赤外線熱により部分熔融し, 下の種晶棒に染み込んだのだと考えられる。残った溶媒組成の成分に,  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  を多く含んだ融点の高いものが存在し, 溶媒組成の実験後には, 多く空孔を持ったパン状のものになっていた。予備実験で得られた, パン状に残ったものと溶媒組成の残留物がよく似ている。また, 原料棒と種晶棒の状態は, 溶媒組成の吸い込みのため接触部分に近いほうが膨らみ, 表面が銀色の金属光沢になっていた。その金属光沢のため, 赤外線を反射し, 温度上昇を抑制したため, 実際には, 融点まで上がらなかった可能性がある。

このことから, TSFZ 法として単結晶を育成するとき, 原料棒と種晶棒の吸い込みを抑制するため, それらの密

度を上げること、及び、溶媒組成を完全に溶融させるために、Y欠損のものを使用することが必要である。Y欠損のものを用いることの利点は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ のような他と比べて極端に融点の高いものが存在しないから、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ の生成される温度 $950^\circ\text{C}$ よりも低い温度で、 $\text{BaCuO}_2$ と $\text{CuO}$ の混合物を、完全溶融させることができることである。また、それらが完全溶融体であれば、原料棒と種晶棒の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ がそれらに溶け込み、Yを含む溶媒組成になるはずである。ここで一番注意しなければならないことは、原料棒と種晶棒をいかに接続するかということである。

## (2) 溶媒組成 (0 1 3)

これは溶媒組成を完全に溶かしてから、原料棒と種晶棒をそれぞれ逆回転に回しながら接続した。接続された状態が継続した時間は5分ぐらいで、時間が経つにつれ上下の棒に吸い込まれて、接続すべき溶媒組成が消滅した。その時点で実験を中止し、徐冷した。その後、試料を取り出し観察したところ、ちょうど接続していた部分に、光沢のある黒色の結晶らしいものが原料棒と種晶棒それぞれに析出していた。

## 生成された試料の評価

溶媒組成 (1 10 29) 及び (0 1 3) を用いたもの2つについて評価を行った。生成された試料が非常に少なかったので、X線回折分析ができず、EDSのみ評価を行った。(1 10 29) (0 1 3)とも同様に、原料棒と種晶棒をダイヤモンドカッターで縦割りにして樹脂に埋め、その分割面をサンドペーパーの800番、2000番と順に研磨し、後に、 $5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ と細かくして表面を出した。その後、表面を偏光顕微鏡で特徴を観察し、SEM (走査電子顕微鏡: Scanning Electron Microscope) で調べたいところをチェックし、写真に納めた。SEMで見えるため帯電しないように、試料を銀ペーストでSEM台にアースして、全体を $100\mu\text{m}$ で金蒸着した後に、SEMにかけ、溶融部に対する深さ方向の特徴を観察し、結晶らしいものがあれば、その場所をEDS (エネルギー分散形分析器: Energy Dispersive Spectroscopy) で定性分析し成分を調べた。

## (1 10 29) の考察

実験過程で述べたように溶媒組成が完全溶融せず、融点の低い成分が部分溶融し、上下の原料棒と種晶棒に浸透しただけで、結合したとはいえない。このとき空洞が形成されたが、一部の溶融した組成が上下の棒に浸透し

たためである。この部分を拡大すると、白色部分と灰色部分に分かれている。図4.1にそのSEM像を示し、それを観察しながらEDSでスポット解析を行った。十字の位置が黒くなっているのは、電子銃によって焼けたためである。この結果から、白色部分は $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 、灰色部分は $\text{CuO}$ であると考えられる。これらの形成された原因は、溶媒組成がなかなか完全溶融しないので、FZ装置のハロゲンランプの電圧を上げたため、焦点の温度が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の分解温度を越えてしまい、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ が分解し、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ と $\text{CuO}$ が生成された。SEM像を見ると、種晶棒のセラミックス部には多くの空孔があり、ここで吸い込みが生じ、融点の低い物質が浸透し、溶媒組成がずれを起し溶媒組成の融点が上がったために、溶けにくくなってしまった。そして、焦点の温度が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の分解温度を越えたために、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、 $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ と $\text{CuO}$ に分解したと考えられる。

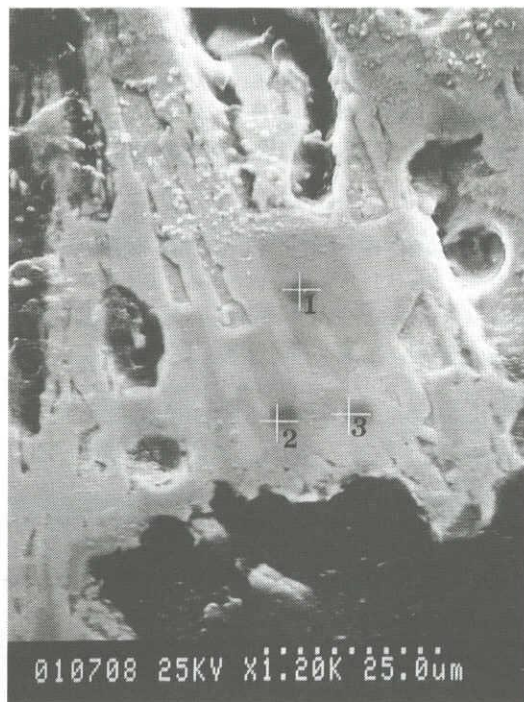


図4.1 種晶棒 上部断面

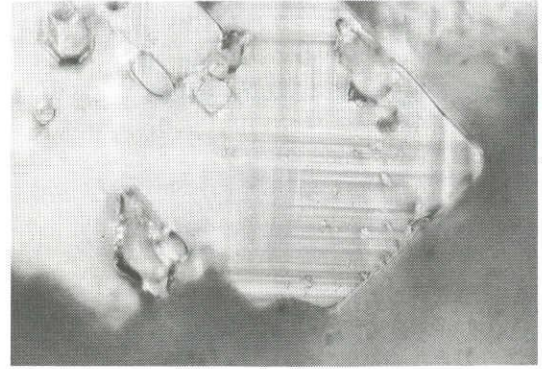
## (0 1 3)の考察

図4. 2に生成された板状結晶の光学写真を示す。これらの偏光を掛けた写真に注目すると、格子柄が板状結晶の表面にみられる。これは双晶という構造で、結晶のa, b軸の長さが接近しているとき、安定するために生じる構造である。よって、表2で示す生成され得る物質の中で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ がa, b軸の長さが接近している。従って、a, b軸の接近している $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の特徴といえるから、光学写真より板状結晶は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の単結晶だと考えられる。上下の棒に板状結晶の付着がみられ、原料棒よりも種晶棒の方が多く付着していたが、最も大きいものでも一辺が $100\mu\text{m}$ 程度の大きさしか存在しないので、特性を測定できるほど大きくなかった。a, b軸の面に双晶が形成されているから、微小板状結晶は、主にc軸配向で成長したことになる。そして、板状結晶は、格子柄に対し結晶端は $45^\circ$ の角をなしていることが、図4. 2からわかる。これを見る限り、ここで生成された板状結晶は、全て回転軸方向にc軸配向をしているのでなく、微小板状結晶がそれぞれ、あらゆる方向にc軸配向をして、重なり合って集合体を形成したのだと考えられる。しかし、セラミックス部では板状結晶は観察されず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の多結晶体である。

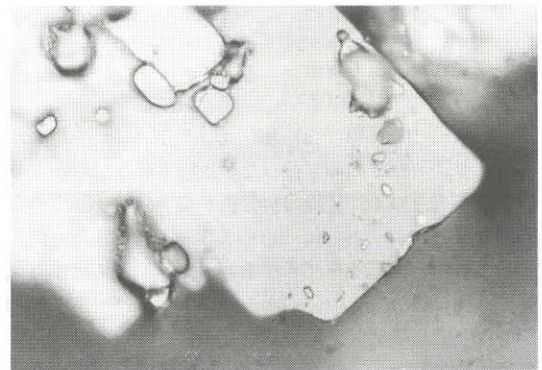
SEM像から表面に、板状結晶、塊状結晶、針状結晶と結晶の不形成部が観察できた。原料棒に板状結晶しか見られなかったが、種晶棒には前期のもの全てが存在していた。EDSで分析したところ、板状結晶は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、塊状結晶は $\text{CuO}$ 、針状結晶は $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ の混合物の結晶、不形成部のうち回転軸付近で板状結晶に接しているものは $\text{BaCuO}_2$ と考えられる。

種晶棒を見ると、回転軸付近に板状結晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の集合体が観察され、これに接している不形成物は溶媒組成が溶融し残留した $\text{BaCuO}_2$ である。回転軸中心から離れ、板状結晶の生成限界あたりに、丸い塊である $\text{CuO}$ が存在した。板状結晶の集合体の表面に、針状結晶 $\text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$ が数ヶ所にみられた。中心部から離れ板状結晶の生成限界の外は、溶媒組成がセラミックス部にとけ込んだ為に、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の $\text{BaO}$ ,  $\text{CuO}$ -richの組成に変化した。

断面方向について、光学写真を見ると、溶媒組成が染み込んだところまで密度が高くなっており、その部分には様々な物質の粒界が存在している。セラミックス部は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の多結晶体の空孔をもつ構造をとっており、粒界の1つ1つの大きさは、 $20\sim 30\mu\text{m}$ 程度の大きさしかない。図4. 3に溶媒組成の浸透した部分の光学写真を示す。そこでは、白色部分と有色部分2つの3色に分かれている。EDSによれば、スポット1の組成



(a) 偏光あり



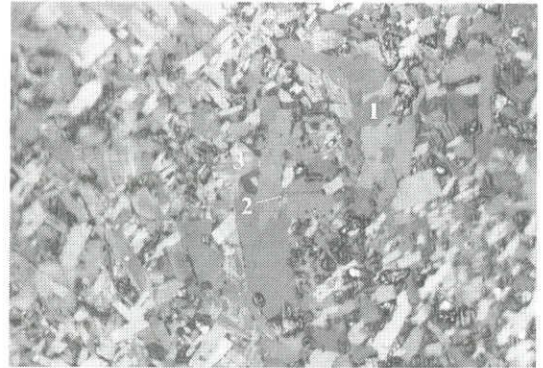
(b) 偏光なし

図4.2 種晶棒 上部表面

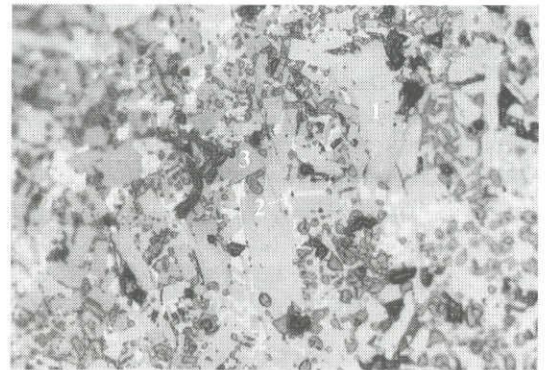
は $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 、スポット2の組成は $\text{CuO}$ 、スポット3の組成は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ である。光学写真の双晶構造からもスポット3の組成は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ と考えられる。この部分はセラミックス部と比べ、1つ1つの粒界は大きい。よって、ここではフラックス法のような状態が生じたのだと考えられる。図4. 2の板状結晶を断面から見たものを図4. 4に示す。これを見ると、結晶板と結晶板の間に別の物質が存在していた。結晶板は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 、それらを接続している物質は $\text{CuO}$ であるということが定量分析からわかった。

これらのデータから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の単結晶は原料棒と種晶棒に挟まれた溶媒組成と接した部分の表面のみに主として形成されることがわかり、この板状結晶の大きさは、大きいもので $100\mu\text{m}$ 四方の面をもち、厚さが $10\mu\text{m}$ 程度以下のものとして形成されていた。

原料として、原料棒と種晶棒ともセラミックスだから、最初から板状結晶は存在していた訳でない。よって、溶媒組成(0 1 3)が完全溶融し、それが吸い込みで消滅するまでの間、または、それから徐冷している間に生成されたのだと考えられる。ここで溶媒組成はY欠損のものをういたのだから、セラミックスである $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ が溶媒に溶け込み、その中から板状結晶が析出したとしか考えられない。上下の棒の間の溶媒組成の微小部分かつ短時間では、TSFZの条件が成り立つ状態になったために、微小板状結晶が生成されたと考えられる。溶媒組成はY欠損であったが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ が溶け込んだ為に、図2.4のAの領域に納まり、種晶棒のセラミックスの一部から結晶が成長したと考えられるし、溶媒がセラミックスの棒に浸透する際、融点の高い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ が残り、結晶を形成したとも考えられる。残留するだけではきれいな結晶は形成されないから、前述の前者の考えである可能性が高い。部分的にTSFZの条件が成立したあと、融点が低く粘性の低い溶媒組成が、セラミックス部に浸透していったと考えられるのが妥当といえるだろう。板状結晶の方向はまちまちだが、比較的大きなものは回転軸方向に面を向けている。仮に、TSFZの条件が定常的に成り立てば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ はc軸配向するのだと考えられる。また、種晶棒に完全結晶体を用いれば、もう少し大きな結晶を得ることができるかもしれない。



(a) 偏光あり



(b) 偏光なし

図4.3 原料棒 最下部から約2mm上の断面

表2 TSFZ法により合成され得る化合物

化合物	格子パラメータ [ Å ]					
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	ortho.	a = 3.8185	b = 3.8856	c = 11.6804		
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$	ortho.	a = 3.8214	b = 3.8877	c = 11.693		
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.56}$	ortho.	a = 3.8336	b = 3.887	c = 11.7355		
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	tetra.	a = 3.8578	c = 11.8391			
$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$	ortho.	a = 7.1319	b = 12.1802	c = 5.693		
$\text{BaCuO}_2$	cubic.	a = 18.2855				
$\text{CuO}$	mono.	a = 4.684	b = 3.425	c = 5.129	$\beta = 99^\circ$	$28'$
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$	ortho.	a = 10.799	b = 3.4960	c = 12.456		

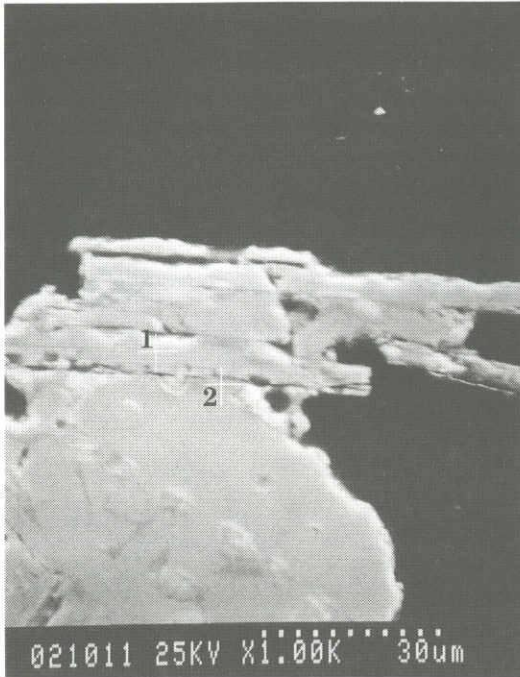


図4.4 原料棒 下部断面

## 5 まとめ

TSFZ法をYBCO系材料に適用することは、粘性の低さから困難である。例え、種晶棒に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の単結晶を使用しても、原料棒にセラミックスを使用するので、溶媒組成の吸い込みが生じ、種晶棒の側面に沿って流れ出してしまう可能性もある。今回、実験を行った状態でTSFZ法を実行するには、溶媒の粘性の低さから定常になることは考えられない。石英管内の圧力を操作したり、何らかの方法を用い、粘性を上げる工夫をしなければ、大型単結晶の育成は不可能であろう。また、溶媒組成が完全に溶融するためには、理論上の組成で行う際、組成ずれを阻止しなければならない。そのため、溶媒組成を瞬時に融解するしかないが、物体の温度を一瞬にして上げることは物理的に不可能である。従って、TSFZ法において溶媒組成に求められるものは、粘性及び安定した組成である。

溶媒組成(0 1 3)を使用したものによって生成された板状結晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ は、測定できるほど大きさのものが得られなかった。その生成プロセスにおいて、溶媒組成がセラミックスの一部がとけ込み、溶媒が上下の棒に吸い込まれてしまった。その界面の微小部分において、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の密度が上がりかつ回転運動によって、結晶化が進んだ。溶媒が吸い込まれたとき

に、結晶化するための原料や雰囲気が消滅し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の結晶化が停止したと考えられる。TSFZ法のように原料棒からの $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の供給するまもなく溶媒が消滅したのだから、大型結晶を得ることができなかった。板状結晶に付着して残った物質は、結合するのに十分な量がない状態になった溶媒組成の残りである。それから、ハロゲンランプの電圧を落とし徐冷したために、これらの組成の一部が結晶化した。

TSFZ法により、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の単結晶の育成は、理論上は可能であるが、YBCO系の物理的性質のうち、Yを含む組成の融点が、含まないものに比べ非常に高いことによる部分溶融と、融解したときの粘性の低さが、今回の実験において単結晶育成の主な障害になった。

そのため、理論に沿った実験で成功するのは不可能である。微小部分であるけれども、最大で $100\mu\text{m}$ 四方、 $10\mu\text{m}$ の厚さを持つ単結晶を作り出すことができたが、この方法は理論上の方法から外れている。このように生成された単結晶はフラックス法に比べ、取り出しが容易であることは改善されているが、大型結晶の育成という点では劣っている。TSFZ法が成功すれば、回転軸方向にc軸配向した結晶が得られることが予想される。前述の2つの問題点が、何らかの方法で解決できれば、大型結晶を得ることができると思うが、非常に難しい。よって、溶媒組成をY, Ba, Cuの三元系相図から視点を外し、他の物質を溶媒とし、原料棒から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ を種晶棒に供給でき、種晶棒にはその組成が混じらないようなものを考えたほうが、近道だと思う。この実験で生成された微小板状単結晶は、面全体が双晶構造を取っているから、オルソ相の純度の高い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 単結晶だと考えて良い。この方法で経験を積み、もう少し大きな結晶を得ることができると思うが、せいぜい数倍程度だろう。従って、TSFZ法を適用するには、溶媒組成の改善が求められる。

## 6 謝辞

本研究のために、JFCCの久保幸雄部長には、機会と適切な御指導を賜りまして、厚く御礼申し上げます。主任研究員道下和男氏には、実験及び考察におきまして、直接御指導、御協力して頂きまして、心から御礼の意を申し上げます。臨時雇用員青木史生君には、実験機器の操作などお世話になりました。

本研究は、中部電力基礎技術研究より、助成(C)のご援助を頂きましたことを、お礼申し上げます。また、本学電気情報工学科梅野正義教授には、いろいろご援助いただきましたことを、感謝致します。



## 7 参考文献

- 1) 山香英三, 太刀川恭治, 市ノ瀬昇, 「高温超伝導入門」, オーム社
- 2) 高良和武, 菊田惺志, 「X線回折技術」, 東京大学出版会
- 3) 福山秀敏, 石川征靖, 武居文彦, 「セミナー高温超伝導」, 丸善
- 4) 河村末久, 中村義一, 「表面測定技術とその応用」, 共立出版
- 5) 永谷隆, 「表面化学の基礎と応用」(第4節 走査電子顕微鏡), エヌ・ティー・エス
- 6) M.Maeda, M.Kadoi and T.Ikeda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 1417.
- 7) 兎島弘直, 「酸化物超伝導体の大型結晶の育成」, 日本物理学会誌 Vol. 46, 1991