

銅ペロブスカイト
に関する研究

1993

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第75号

目 次

1 .	研究概要及び構成	1
1.1	研究概要	1
1.2	研究グループ構成員	3
1.3	研究会	3
1.4	執筆分担	3
2 .	銅ペロブスカイトに関する研究	4
2.1	超急冷法により作製した Bi 系厚膜の超電導性	4
2.2	集束 X 線を用いた走査型 X 線回折顕微鏡 (SXDM) / 粉末 X 線回折計 (XPD) の開発と 銅ペロブスカイトへの適用	7
2.3	スパッター法による (Nd,Ce) ₂ CuO ₄ 薄膜の合成	15
2.4	高酸素圧法による銅ペロブスカイトの合成と超電導性	20
3 .	高圧に関する研究	35
3.1	高圧力下の物性	35
3.2	圧力発生と高圧合成	47
4 .	超急冷法によるゲルマン酸鉛厚膜の作製とその焦電性	60
	(関連研究)	
5 .	残された問題と将来の展望	64
6 .	研究成果	65
6.1	発表論文	65
6.2	試料提供	67
6.3	特許出願	67
6.4	表彰	67

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

1986年 Bednorz 及び Müller によって、銅を含む K_2NiF_4 型酸化物が、超電導を示し、かつ金属より高い臨界温度 ($T_c=30K$ 以上) を持つという発見が、報告されて以来、超電導研究フィーバーが始まり、現在も続いている。

本グループは、それらの事情を踏まえて、銅ペロブスカイト研究グループとして1988年4月に発足した。当グループ員が協力し合って、まず当該物質の合成を行い、次いで、それらを特性付けし、さらに、電磁氣的測定を行なって、問題解決にあたった。合成手法の主なもの、超急冷厚膜合成法、高圧・高酸素圧法、物理的薄膜合成法、固相反応法などである。特性付けでは、走査型 X 線回折顕微鏡/粉末 X 線回折計示差熱分析計などであり、物性に関しては、マイスナー効果測定法、低温電気抵抗測定法、高圧下での磁性測定法などであった。

超急冷法を用いて、高温酸化物超電導体の厚膜合成を行なった。これは、高密度かつ高配向化高臨界電流密度を有する厚膜を得るためである。Bi 系酸化物超電導体について、 $BiSrCaCu_2O_x$ 組成の融体を超急冷し、厚さ $80\mu m \times$ 幅 $10mm \times$ 長さ $20mm$ のアモルファス厚膜の作製に成功した。これは、熱処理後、超電導性を示した。しかも、密度は、ほぼ100%のものが得られた。低温での電導度を測定した結果、 $T_c=60K$ で、零抵抗を示した。電流密度 $J_c=220A/cm^2$ を得ている。超急冷法で Bi 系酸化物のアモルファス厚膜の作製を行い熱処理後、超電導性を示すことを世界で初めて報告した (1988)。

Pb の添加により、零抵抗温度 $T_c=104K$ に向上した。これは、超急冷法による厚膜の最高到達温度である。この場合の電流密度は、 $300A/cm^2$ であった (1989)。

Bi-Pb 系超急冷厚膜について、低 T_c 相に対し、高 T_c 相が60%に到達するまでに、300時間もの熱処理を必要とする。これに対し、今回は同率割合に達する時間を1/6に短縮するのに成功した。これは、工業的には大きな意味があると思われる。この原因を究明した結果、セルフ・シーディング効果によることが判明した。従来、結晶成長を促進するために、外部から核を導入する方法が行なわれている。本法は、システム自身が

有している核を有効に利用して、低 T_c 相から高 T_c 相へ転化をはかるユニークな方法である。さらに結晶構造中の乱れが、高 T_c 相への転化に大きな影響を与えることが判明した。

次に、この系の高配向膜の作製を試みた。超急冷法により、Bi 系2212相組成のアモルファス厚膜を作製し、アルミナ焼結体基板上で熱処理して、c 軸配向膜の作製に成功した。

新組成探索も若干行なった。Y系について、 PbO 、 SrO 、 ZnO など22種類の元素添加 ($YBCO:MeO_x = (1-x):x$, $0 \leq x \leq 0.4$) を行い、その影響を調べた。その結果、 $T_c(\text{zero})$ は、ほぼ80-90Kで、YBCO単独のものとあまり変わらなかった。

X 線回折法により、銅ペロブスカイト超電導体の結晶構造解析および組織の観察を行なった。高温超電導酸化物材料の性能は、それを構成する結晶粒子の方位分布に依存するので、その組織を評価する必要がある。このため新方式の線状に集束する X 線を試料に照射する「走査型 X 線回折顕微鏡 (SXDM) / 粉末 X 線回折計 (XPD)」を開発した。これを用いて、超急冷法により得られた Bi 系高温超電導酸化物厚膜の結晶群の方位分布を観察した。この結果、熱処理した Bi 系高温超電導酸化物結晶の方位分布は、試料表面に平行に分布し、その分布は、半幅幅で約5度であった。また、この ϵ 走査のプロファイルには、1度あるいは、2度間隔にピークが観測された。この結果から、この超電導体には、折れ曲がる晶癖の存在が予想される。現在、この結果を光学顕微鏡等で確認しつつある。

スパッタリング法による、銅ペロブスカイト類似構造の薄膜合成研究を行なった。三極型 DC マグネトロン・スパッター薄膜合成装置を作製した。本装置は、中性スパッタービーム源を有し、しかも多元ターゲットから成ることを特徴とする。本装置を用いて、 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ の超電導薄膜の合成を行なった。Nd と Ce の合金 ($Nd_{1.85}Ce_{0.15}$) を作製し、スパッターを行なった結果、安定性の良いビームが得られた。 $SrTiO_3(100)$ 基板上に、Cu、次いで、 $Nd_{1.85}Ce_{0.15}$ の順に多層膜の作製を行なった。これを空気中熱処理により $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 結晶となり、完全 c 軸配向した厚さ $200nm$ の平滑な膜を得ることに成功した。

スパッター装置と平行して荷電粒子特殊応用実験装

置キャリア濃度制御系(MBE)の開発を進めている。低エネルギービームの多元ターゲットを有する人工格子膜作製の反応蒸着法薄膜合成装置(MBE)の作製を行ないつつある。

銅ペロブスカイト超電導体は、酸素含有量によって、超電導特性が、大幅に変化することが知られている。我々は、高圧装置を用いて、高酸素圧下で、銅を含む酸化物の合成を行なった。

高酸素圧により、処理圧力6万気圧で、 $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型の $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ を作製した。これは、転移開始温度70Kの超電導体であり、この結晶構造の物質としては、最高の転移温度である。

またこの方法により、処理圧力7万気圧で、“1-2-3”型の $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を合成した。これは、正方晶構造を持ち転移開始温度60Kの超電導体である。

123相の代表例である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ について、高酸素圧法により、処理圧力6万気圧で、酸素過剰の組成 $y > 7.0$ の作製に成功した。酸素の最大量は $y = 7.7$ であった。酸素は、常圧相の CuO 鎖面の酸素空孔に入ることがほぼ確認され、常圧の斜方晶より正方晶へと移行する。しかし、 $y > 7.0$ の全ての試料に対し、92Kのまま一定であり、これまでの T_c とキャリアの関係とは全く相違する。したがって、この事実には、新しい物理現象が含まれていると考えられる。この原因が、不純物相にあるのかどうか、EPMAを使って分析した。 $\text{Y}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ 、 BaO_2 、 Y_2O_3 、 CuO など若干の析出物が見られたが、 Cu の平均価数は2.7より高いという結論に変わりがない。

磁性を有する酸化物の高圧下での物性について研究した。高圧力磁性の研究では、スピネル型 MnCo_2O_4 、 CoCr_2O_4 、 CoMn_2O_4 、 NaCl 型 Fe_{1-y}O 、単体の Eu 、マグネシウムプラムバイト型 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ 、 NaCl 型反強磁性体のネール温度の数値計算の現状などについて調べた。また、立方晶の元素の熱膨脹率と圧縮率との経験的相関、 Bi 系高温超電導体の臨界温度の圧力変化についてデータを集積した。

以上述べたように、銅ペロブスカイト等の研究には、高圧力が、有力な手段であることが判る。そこで、我々は、高圧力を如何に得るかという圧力発生機構にまでさかのぼって研究を進めた。

パイロフィライトの破壊実験を行い、破壊曲線は $\sigma_0 = 0.28 - 3/2\sigma_m(\text{Kb})$ と求まった。ここで、 σ_0 、 σ_m は、一次と二次の応力不変量で、平均垂直応力とホンミーゼスの相当応力である。パイロフィライトも、タングステンカーバイトと同じ破壊機構に従っていることが判った。この破壊機構と、ガスケットとアンピルの間

の摩擦を考えることにより、ガスケットの流動のモデルを作った。

このモデルから、ブリッジマンアンビルで、パイロフィライトガスケットの厚さを変えたときの、全体の流動に至る応力の測定値が説明できた。これまで、若槻のクリティカルな厚さ h_c の測定で、ガスケットの挙動を決めてきた。しかし、せん断強度の意味がはっきりしないこと、ガスケット内の一軸応力性を評価できないこと等の問題があった。今回、ガスケットの破壊実験と全体の流動に至る応力の厚さ依存性を予め測定すれば、圧縮強度と摩擦係数が決まり、この二つの定数から、発生圧力とガスケットの厚さ、内部の応力状態および一軸性等ガスケットの挙動がはっきりすることを示した。

また、流動のモデルから、ガスケットの加圧過程は、塑性変形として説明できた。パイロフィライトのように、本来、脆性物質として塑性を考えなかった物質に、塑性の機構が適用されたことで、大きな塑性変形を示す金属の塑性変形にもこの機構を提唱した。このモデルは、降伏部分と弾性部分が共存することで、塑性変形が進行していく、塑性過程の応力増分にあたる反力を、今までの金属の塑性理論では、加工硬化として現象論にとどまっていたが、応力状態の変化による降伏点のずれから生ずる弾性部分が反力を担っているとして、はっきりと機構を説明できた。これにより金属の塑性変形がより定量的に明確になってくるであろう。

高圧装置を使って、硫化物についても研究を行なった。リンク型装置で、 Ba_2ZnS_3 と Sr_2ZnS_3 が高圧相として合成できた。結晶構造は、 K_2AgI_3 型であった。 Ba_2ZnS_3 の K_2AgI_3 型と、 K_2CuCl_3 型の温度-圧力相図を決定した。硫化物について、同一の物質で、両構造が確認できたのは、今回が初めてである。この相図から、他の物質について、合成されていない他方の構造の合成の、温度-圧力領域の見当がつけやすくなった。

超急冷法を用いて、高誘電率ペロブスカイトについても研究を行なった。たとえば、 $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Nb})\text{O}_3(\text{PZN})$ ペロブスカイトの安定性について検討した。 PZN 単味では、パイロクロア相であるが、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 を加えることにより、ペロブスカイトが安定化されることがわかった。誘電率 ϵ は、キュリー温度 T 付近で $\epsilon = 6000 \sim 10000$ を記録した。また、この系を超急冷することにより、密度100%の厚膜を得ることに成功した。

ペロブスカイト構造をとる酸化物は、超電導性ばかりでなく、誘電性、焦電性にも優れたものが多い。我々は、 KNbO_3 ペロブスカイト厚膜の強誘電性、焦電性に着目し、研究を行なってきたが、比較の対象に、関連

物質として、ゲルマン酸鉛($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$: PGO)を取り上げた。PGOは、常温で、三方晶(P3)をとり、強誘電性、焦電性を示す。177°Cで転移して、六方晶(P3/m)となり、常誘電体となる。焦電センサーとしての性能指数の一つは、 p/ϵ (p :焦電係数, ϵ :誘電率)である。すなわち、誘電率が高く、焦電係数が高いほど、性能の良いセンサーができることになる。ゲルマン酸鉛は、この条件を満たす物質である。また、センサー素子は、熱容量が小さいほど感度が良く、超急冷法は厚みの小さい膜を容易に作製しうる特徴がある。超急冷法を用いて、密度100%の透明ガラス厚膜を作製することに成功した。それを熱処理して、結晶化し、a軸とc軸配向膜を得た。最大の配向度は、a軸:73%, c軸:28%であった。焦電的検出感度は、 $D^*=10^7(\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W})$ であり、焦電型赤外線センサーとして、市販並の感度を達成した。これは、従来法に比して、安価な作製法であり、工業化が期待される。

1.2 研究グループ構成員

第5研究グループ

銅ペロブスカイト (昭和63年度～平成4年度)

総合研究官

岡井 敏 (昭和63年4月～平成3年3月)
 瀬高 信雄 (平成3年4月～平成3年10月)
 藤木 良規 (平成3年11月～平成4年3月)
 高橋 紘一郎 (平成4年4月～平成5年3月)

主任研究官

長谷川 安利 (昭和63年4月～平成2年3月)
 雪野 健 (昭和63年4月～平成5年3月)
 高橋 紘一郎 (昭和63年4月～平成4年3月)
 広田 和士 (昭和63年4月～平成2年3月)
 塩田 勝 (昭和63年4月～平成2年3月)
 田村 脩蔵 (昭和63年4月～平成5年3月)
 太田 正恒 (昭和63年4月～平成5年3月)

研究員

吉本 次一郎 (昭和63年4月～平成4年3月)
 下村 周一 (昭和63年4月～平成2年3月)

客員研究官

作道 恒太郎 (昭和63年4月～平成2年3月)
 竹中 正 (昭和63年4月～平成5年3月)
 那須 弘行 (平成2年4月～平成5年3月)
 岡井 敏 (昭和3年3月～平成5年3月)

1.3 研究会

銅ペロブスカイト研究会の開催

開催年月日	題 目
63年4月19日	電子セラミックスの黄金時代
元年2月23日	ブラジルの水晶について
元年3月28日	吉林大学における高圧合成並びにBi系元素置換超伝導体について
4年12月14日	スマートセラミックス

1.4 執筆分担

第1章 高橋紘一郎

第2章

2.1 高橋紘一郎

2.2 雪野健

2.3 高橋紘一郎

2.4 岡井敏, 太田正恒

第3章

3.1 田村脩蔵

3.2 吉本次一郎

第4章 高橋紘一郎

第5章 高橋紘一郎

2. 銅ペロブスカイトに関する研究

2.1 超急冷法により作製した Bi 系厚膜の超電導性

2.1.1 はじめに

Bednorz らの高温超電導酸化物の発見以来、超電導材料の研究分野は、フィーバーの状況を呈している。大きな研究目標の一つは、高臨界温度(T_c)化であり、Y-Ba-Cu-O系(90K)、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系(110K)、Tl-Ba-Ca-Cu-O系(125K)などが、その代表例である。従来は、高 T_c 化への指針が無く、半ば機械的に元素の組合せを行って、超電導酸化物の合成がなされてきた。しかし、多数の超電導物質を結晶化学的に整理することにより、いくつかの規則性が見えてきた。一例として、Bi系超電導酸化物の結晶構造を図1に示す²⁾。図1(a)2201相($T_c=20$ K)、(b)2212相(80K)、(c)2223相(110K)である。単位格子中Cu-O層の枚数(n)は、それぞれ、1,2,3枚となっており、 n が増すにつれて、 T_c は増加している。高 T_c 相(2223相)は、不安定であって、単相化は容易ではない。Biの一部をPbで置換すると、高 T_c 相が安定化するという報告があり³⁾、本実験の組成の選択にあたって、それを指針とした。

物質の形態には、粉末、薄膜、厚膜、バルクの3つ

がある。ここで、厚膜を取上げた理由は、薄膜とバルクの両方の性質をそなえており、厚膜を研究することによって、前二者の性質が見えてくるからである。たとえば、結晶粒が配向するのは、薄膜と厚膜で共通している。しかし、薄膜は体積が小さいために、熱的な測定を行なうことは不可能である。すなわち、薄膜試料でDTA/TG等によって、結晶化温度、融点、蒸発の状況を検出することは不可能である。しかし、厚膜の性質を調べることにより、薄膜の性質が類推できるというわけである。

次に、試料作製の手法として、超急冷法を選んだ理由について述べる。金属の超電導体においては、アモルファス相が、超電導性を示す場合がある。すなわち、Mo-P-B($T_c=9.0$ K)、 Mo_8N_2 (8.3K)、PbBi(7.0K)などである⁴⁾。アモルファスは、等方性を示すから、結晶の場合のように、電流が流れる特定の面をそろえる必要は、全くない。(第1の理由)

イオンの変位によって引きこされる変位型の転移を除いて、ある結晶相から他の結晶相への転換は、一般には容易ではない。それに対し、アモルファスから結晶への転移は、低温で起り、容易である。目的の結晶相を得るために、アモルファスからの結晶化の手法を用いることも有効であろう。(第2の理由)

セラミックスの粉末を常圧で焼結させて、密度100%のものをつくることは、一般的には、きわめて難しい。しかし、超急冷法によれば、容易に密度100%の厚膜を作製できる。(第3の理由)

さらに、超急冷法は、結晶粒の配向性の制御という利点を有する。焼結体を熱処理して、結晶粒を配向させることは困難である。しかし、超急冷法により作製した厚膜を配向させた報告がある⁵⁾。厚膜は、バルクと異って、表面層の割合が大きく、表面状態の影響を受けやすい。したがって、表面状態を変えることによって、結晶粒の配向性を制御することができる。(第4の理由)

我々が、Bi系に着目した理由は、これらの超電導体の融点が低いこと、またBiの電気陰性度が比較的大きく、(共有結合性が大きく)アモルファス化しやすいことなどである。

高温超電導酸化物の研究報告は、無数にあるといってもいい程であり、どこがオリジナルか不明の点が多

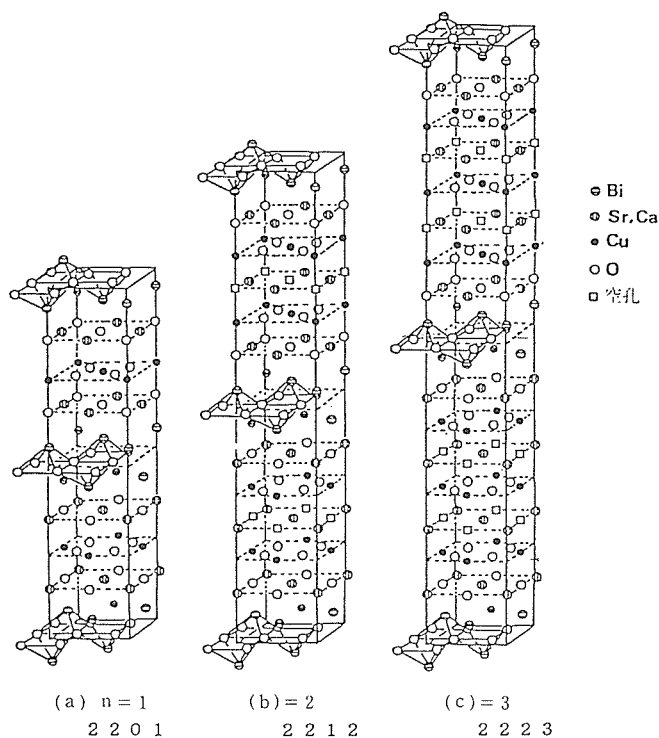


図1 Bi系超電導酸化物の結晶構造

い。そこで、我々の立場を若干説明したい。

超急冷法を高温超電導酸化物に適用した最初の例は、K. Matsuzaki 等の報告である⁶⁾。これは、 LnBa_2Cu_3 の金属の合金を作り、これを溶融して、ロールで超急冷し、合金のリボンをつくり、後で空气中で酸化する方法である。

一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の酸化物を直接溶融し、超急冷して厚膜（リボン）を作製した例は、我々が世界で初めてである。このデータは、「高温超電導酸化物データブック I」（丸善、1988）に掲載されている⁷⁾。

Bi 系については、T. Minami ら⁸⁾が、超急冷法で初めてアモルファス厚膜を作製したが、超電導性のデータは、発表していなかった。我々は、 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 組成を超急冷法でアモルファス化し、熱処理して結晶化することにより、超電導特性を示すことを初めて実証した。⁹⁻¹⁰⁾この時の $T_c(\text{zero}) = 60\text{K}$ であった。

2.1.2 実験方法

まず試料の作製方法について述べる。Bi-Sr-Ca-Cu-O 系において、 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 組成を選択した。これは、Bi 系で Maeda らが高 T_c 相を見出したときの組成である。出発原料は、 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の特級試薬を上記の組成となるように秤量し、粉碎混合した。これを $850\sim 880^\circ\text{C}$ で、6~16h 焼成した。

次に、 PbO を置換した組成でも、超急冷厚膜を作製し、熱処理後結晶化した試料の超電導性を検討した。ここで、超急冷法においては溶融させて合成する過程で組成がずれるので、理想的な組成から合成しても良好な特性を得ることが難しい。これらのことを考慮して、組成を、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ から Bi, Ca を増加させ、Sr を減少させて、Bi の20%を Pb で置換した組成の $\text{Bi}_{1.73}\text{Pb}_{0.43}\text{Sr}_{1.63}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_3\text{O}_x$ から超急冷法により厚膜の合成を行なった¹¹⁾。 Bi_2O_3 、 PbO 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO の粉末試薬を上記の組成となるように混合して 800°C で5時間仮焼し、再び粉碎混合しペレットにして 860°C で20時間本焼した。

用いた装置は、図2,3に示すように双ロール式の超急冷厚膜合成装置（鈴木製作所製）である。試料は、直径5 mmφの白金ノズルの下端につめられ、試料の融点以上に加熱した電気炉（SiC ヒーター）の中に入れられる。溶融した試料は、白金ノズルをロールの直上まで下げて、窒素ガスの圧力で押出され、ロールにより圧縮急冷されて厚膜に成形される。

$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 組成および $\text{Bi}_{1.73}\text{Pb}_{0.43}\text{Sr}_{1.63}\text{Ca}_{2.03}\text{Cu}_3\text{O}_x$ 組成の各粉末を白金ノズルの中に入れ、 1000°C 、1 min で溶融し、上記双ロールで超急冷圧縮して、厚膜

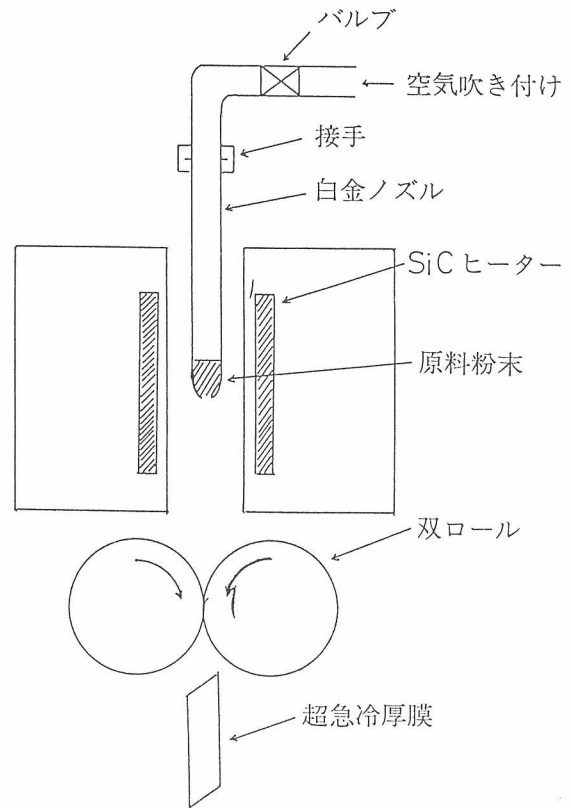


図2 酸化物超電導厚膜作製の超急冷装置概念図

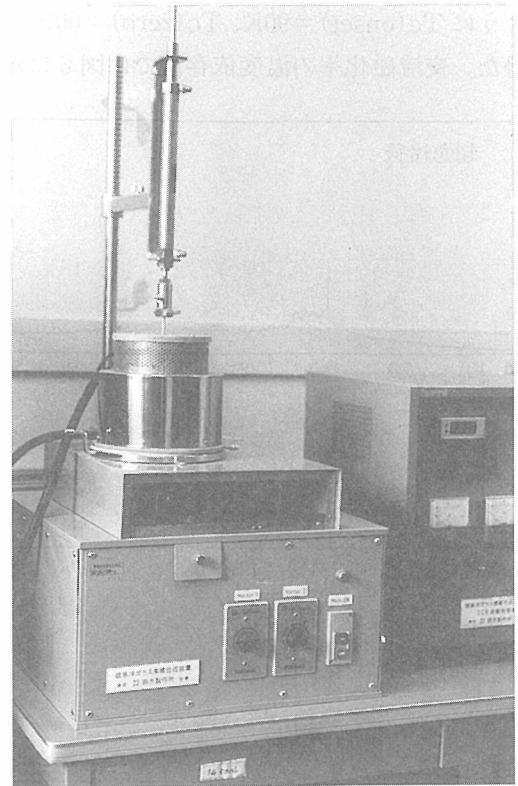


図3 酸化物超電導厚膜作製の超急冷装置写真
(鈴木製作所製)

を得た。これら厚膜を熱処理し、結晶化して超電導体とした。粉末X線回折(XRD)により試料中の結晶相を固定した。

厚膜試料に銀ペーストを塗布し、4探針法により、

電気抵抗の温度変化を測定し、臨界温度 $T_c(\text{onset})$ および $T_c(\text{zero})$ を求めた。超電導物性測定装置(長瀬産業製)により、交流磁化率の温度変化を測定し、マイスナー効果の有無を判定した。

2.1.3 実験結果および考察

2.1.3.1 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超急冷厚膜

$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 組成の融体を超急冷して、リボン状の厚膜を得た。大きさは、厚さ $80\mu\text{m}$ ×幅 10mm ×長さ 20mm 程度である。黒色をしており、金属光沢を有している。これを粉末とした場合のXRDは、図4(a)に示す。いくつかのピークが見られるが、全体にアモルファス的である。この厚膜は、導電性は示さず、当然のことながら、超電導性はない。このことは、電子の流れる方向は、等方的でなく、特定の導電面(たとえばCu-O面)が、連続していないと、超電導性は示さないことを間接的に示唆している。

この厚膜を 850°C で21時間熱処理することにより図4(b)に示すような $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ のピークが現われた。熱処理により結晶化して超電導性を示すようになり、その電気抵抗の温度依存性を測定すると図5に示すように $T_c(\text{onset})=90\text{K}$ 、 $T_c(\text{zero})=60\text{K}$ という値を得た。交流磁化率の温度依存性では図6に示すよ

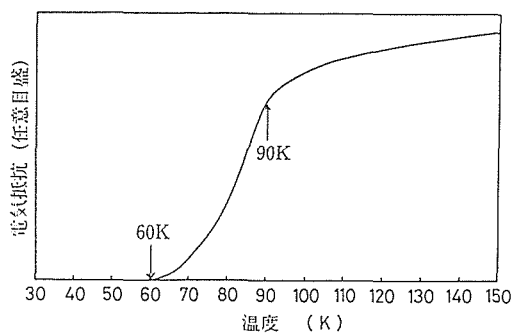


図5 BiSrCaCu₂O_x超急冷厚膜の電気抵抗
(空气中880°C, 6h熱処理した試料)

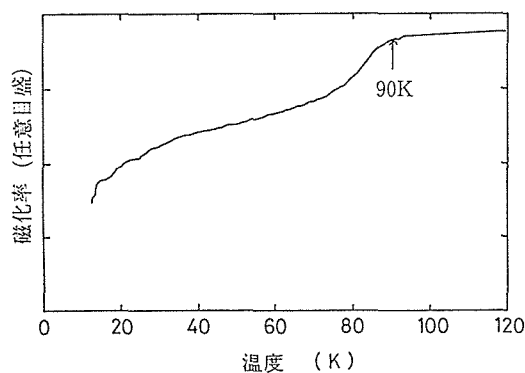


図6 Bi-Sr-Ca-Cu-O系超電導相の相対体積比率の温度依存性(超急冷厚膜を 850°C 、21h熱処理後、数mmの薄片にして交流磁化率を測定)

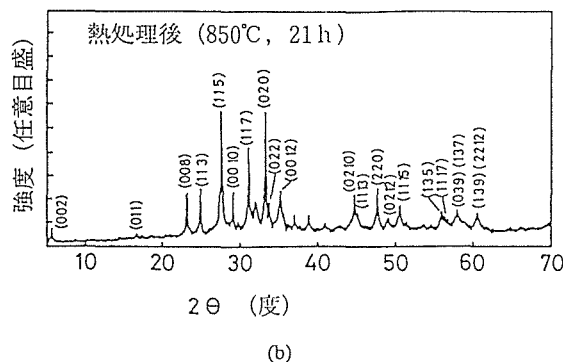
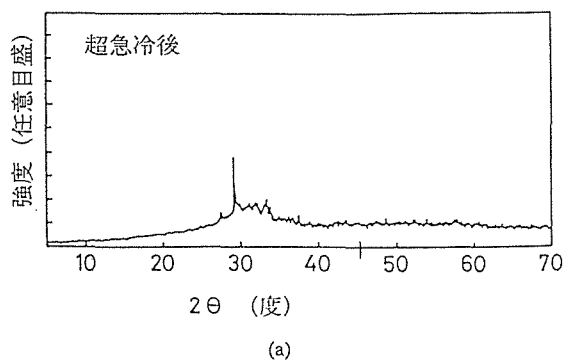


図4 BiSrCaCu₂O_x超急冷厚膜の粉末X線回折図(XRD)
(a) as-quench膜を粉末とした試料
(b) 超急冷膜を熱処理後(空气中 850°C 、21h)粉末とした試料

うに 90K から反磁性が現われはじめて $T_c(\text{onset})$ に対応している。臨界電流密度は、液体ヘリウム温度において、 $220\text{A}/\text{cm}^2$ であった。

2.1.3.2 (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系超急冷厚膜

(Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O系融体を超急冷して、厚さ約 $80\mu\text{m}$ の厚膜を得た。この厚膜もアモルファス的であり導電性は示さないが、 840°C で熱処理をすることにより超伝導性を示す様になった。熱処理時間を10時間から300時間まで変化させたときの粉末X線回折パターンを図7に示す。高温相は Bi_2O_2 層の間に CuO_2 層が3層ありc軸の長さは約 37Å となるが、低温相では、 CuO_2 層が2層でc軸は約 31Å なので、それぞれの(002)のピークの位置は $2\theta=4.8^\circ$ と $2\theta=5.7^\circ$ に現われる。粉末X線回折においては、10時間の熱処理では $2\theta=4.8^\circ$ にピークはみられずほとんどが低温相であるが、熱処理時間を長くしていくと $2\theta=4.8^\circ$ のピークの強度が強くなり、300時間の熱処理の後では高温相のピーク強度が低温相よりも強く現われている。熱処理時間を変えたときの電気抵抗の温度依存性は、次のようになる(図8)。熱処理時間が10時間のときは、 $T_c(\text{zero})=78\text{K}$ であるが50時間、100時間、300時間のと

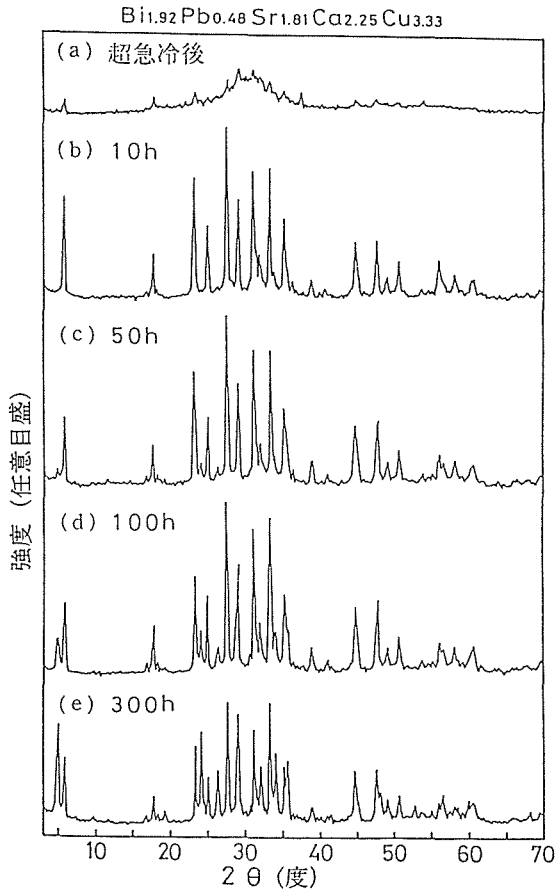


図7 (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O系超急冷厚膜の粉末X線回折図
試料：(a)超急冷後熱処理せず，空气中熱処理（840°Cで，
熱処理した試料，(b)10h，(c)50h，(d)100h，(e)300h

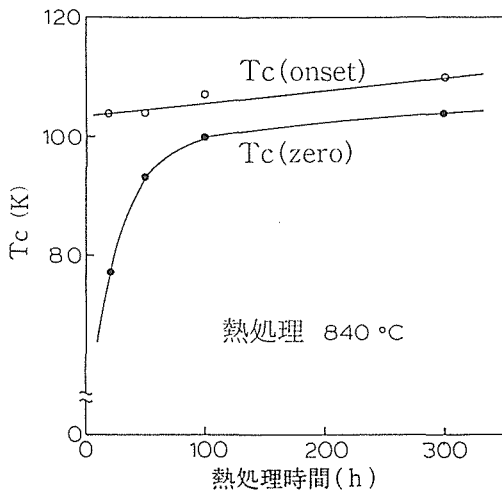


図8 (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O系超急冷厚膜の熱処理時間による
臨界温度Tcの変化

きはそれぞれ93K, 100K, 104Kとなり，熱処理時間が長くなり高温相の割合が増えるにつれて臨界温度も高くなる傾向を示した。300時間熱処理を行なった厚膜の臨界電流密度は液体窒素温度において200A/cm²であった。

以上のように超急冷法による酸化物超電導厚膜の合

成について述べたが，アモルファス状態から結晶化させ，緻密な試料を得るにはまだ臨界電流密度も低く，さらに研究を進める必要があると考えられる。

謝辞 本稿を含めてBi系超電導材料の研究に協力を頂いた次の方々に謝意を表します。(東理大)坂田好一郎，竹中正，関裕之，関毅裕，友成肇，山田正敏，安達裕，(早大)堤貞夫，狩野直樹，(日立電線)清藤雅弘，細野史一，星野弘之，(三重大)那須弘行，(無機材研)小林美智子，堤正幸，(住友金属)伊崎暢以上の諸氏。

引用文献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Muller, Z. Phys. B64 (1986) 189.
- 2) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. Appl. Phys. 27 (2) (1988) L209.
- 3) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. vol.27, No.6 (1988) L1041-1043.
- 4) 伊原英雄，戸叶一正，超伝導材料，東京大学出版（1987）p. 120
- 5) S. Shimanuki, S. Hashimoto and K. Inomata, Ferroelectrics. Vol.51, Pt 2, (1983) 53-58.
- 6) K. Matsuzaki, T. Masumoto, et al., Jpn. J. Appl. Phys, vol.26, No.5 (1987) L624-626.
- 7) 高温超電導データブック，新技術開発事業団監修，丸善（1988）p.254.
- 8) T. Minami, Y. Akamatsu, M. Tatsumisago, N. Tohge and Y. Kowada, Jpn. J. Appl. Phys, vol.27, No.5 (1988) L777-L778.
- 9) S. Shimomura, K. Takahashi, M. Ohta, A. Watanabe, M. Seidoh and F. Hosono, Jpn. J. Appl. Phys. vol.27, No.10 (1988) L1890-L1891.
- 10) S. Shimomura, K. Takahashi, H. Seki, K. Sakata and T. Takenaka, Jpn. J. Appl. Phys, vol.28, No. 4 (1989) L612-L614.

2.2 集束X線を用いた走査型X線回折顕微鏡(SXDM)/粉末X線回折計(XPD)の開発と銅ペロブスカイトへの適用

2.2.1 はじめに

集中法を用いた粉末X線回折計は，多結晶体の同定には極めて有用で，通常手軽に使われている。昨今，リートベルト解析法を用いた高温酸化物超電導体の精密構造解析¹⁾の成功以来，粉末法による構造解析が行われるようになってきた。更に，マキシマム・エントロピー法(MEM)を適用して，測定された構造因子から立方晶系の精密電子密度分布を求められている²⁾。しかし，粉末法の解析法の急速な進歩にも拘わらず，「何故か，粉末法によるデータの信頼性はない³⁾。」或

いは通常言われている「粉末法の格子定数は当てになるが、強度は信頼出来ない。」という問題は残されている。この問題の原因は、回折実験用試料の適切な評価法が無いことに起因するものと著者らは考え、その新たな評価法として ϵ 走査法⁹⁾を開発した。これは回折計上で粉末試料中の結晶粒子の方位分布を測定し、結晶粒子の充填状態を評価し、更に、その反射強度の測定誤差と補正量を見積もることができる。回折計を用いて反射強度を測定する場合、同一実験条件で、試料を評価することが必須であることが ϵ 走査法から示される。この方法に加えて結晶粒子の位置に関する情報を得る目的で、試料をトラバースする τ 走査法⁹⁾を開発した。しかし、これらの方法では集中法を使用しているため、広い面積からの情報となり、位置の情報は曖昧になる。一方、多結晶体を観察する手段にX線回折を利用したX線顕微鏡⁶⁾があるが、これらのX線顕微鏡を簡便に粉末X線回折計として使用するには適していない。位置を定める手段として、回折角の分解能が上がらないという理由で見捨てられていた集束X線を照射する方式を検討し、これを用いた走査型X線回折顕微鏡(SXDM)/粉末X線回折計(XPD)を設計・製作した^{7,8)}。現在、その基本的な性能を測定しつつあり、配向性が材料の性能を左右する高温酸化物超電導体の観測に適用した結果、極めて有効な観測手段であることが分かった。また、この方式は焼結体や薄膜など多結晶体中のサブミクロン以上の結晶粒子の方位分布の観察には有効であろう。

2.2.2 原理

新しいSXDMの光学系の原理を図1に示す。この光学系は、線焦点のX線源からのX線を彎曲結晶モノクロメータにより単色化し、集束角(発散角) $2\phi_0$ で集束したX線を試料上に照射させ、試料からの発散する回折線を再び彎曲結晶モノクロメータで検出器PSPC(位置敏感型比例係数管)上に集束する方式である。PSPCの方向はX線の線焦点、 θ 軸及び 2θ 軸方

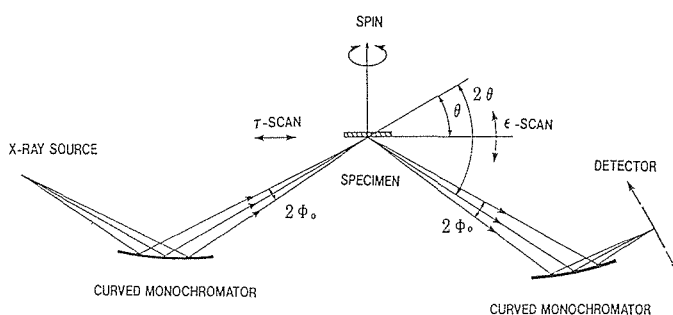


図1 集束X線を使用した走査型X線回折顕微鏡(SXDM)/粉末X線回折計(XPD)の光学系の原理図

向と平行(図では紙面に垂直)に配置されている。そしてこのSXDMは、PSPCを任意の回折角 2θ に固定し、試料を対称反射から角 ϵ 傾け、その表面に平行に、且つ、線焦点の長さ方向に垂直にトラバース(τ 走査)して、反射強度を測定し、格子面が試料表面に対して角 ϵ 傾いている結晶粒子の2乃至3次元分布を観察する方法である。なお、検出器として試料の移動と同期して動く2次元検出器(原子核乾板・X線フィルム・IP(イメージング・プレート))を用いることも出来る。このSXDMは線焦点を利用しているため、広い面積の観察には適している。

さらに、 $2\theta/\theta$ 走査すれば、このSXDMは方位分布観察の手段以外に粉末X線回折計(XPD)として使用できる。この時の検出器は0次元検出器である。

SXDMによって検出される強度 I は多結晶体試料からの反射強度 I_r 、回折角 2θ 、試料表面のブラッグ θ からの偏りの角 ϵ 、試料の走査方向の位置 x 及び線焦点の長さ方向の位置 h に依存し、次のように表せる。

$$I(2\theta, \epsilon, x, h) = \int_{-\phi_0}^{\phi_0} (\phi_0 - |\phi|) \cdot I_r(2\theta + \phi, \epsilon, x, h) \times A(\epsilon, \phi) \cdot R(\epsilon, h) \cdot P(\theta_m) \cdot d\phi \quad (1)$$

ここで、 ϕ は入射X線の中心線からの偏りの角、 $\phi_0 - |\phi|$ はモノクロメータによる関数、 A は吸収因子⁹⁾である。そして R はX線源の両モノクロメータの反射率、検出器の検出率および窓材の透過率を総合した実効反射率、 P はモノクロメータによる偏向因子の補正項および θ_m はモノクロメータのブラッグ角である。 $R \cdot P$ は既知の単結晶板或いは微細な粉末試料を試料軸に設置することにより実験的に決定することが出来る⁹⁾。さらに、入射X線のプロファイルを直接測定できる光学系であるため、試料からの反射X線の広がり補正曲線を得ることが出来る。

さらに、XPDとしての反射強度 T は

$$T(2\theta) = \int_{-\phi_0}^{\phi_0} I_r(2\theta + \phi) d2\theta \cdot d\phi \quad (2)$$

で表せる。モノクロメータ等の実効反射率が一様であれば、理想的な反射線のプロファイルはほぼ三角形となる。その高さは通常の集中法の回折計のピークの高さと同じになり、その底辺は入射X線の集束角の2倍の $4\phi_0$ になる。それ故に、このXPDで得られる積分強度は通常の回折計により1桁以上大きい。なお、検出器を任意の回折角 2θ に固定し、試料を θ 軸回転し、そ

の回折線のプロファイルから結晶粒子の方位分布を角 ε で解析する方法を ε 走査法⁴⁾、或いは、試料を対称反射から角 ε 傾け、その表面に平行にトラバースして、その表面に対して ε 傾いている結晶粒子の位置的分布を得る方法を τ 走査法⁵⁾と著者らは呼んでいる。

2.2.3 実験

新しい集束X線を使用したSXDM/XPDは理学電機KKで製作された。その光学系部分を写真1に示す。その主な仕様を下記に挙げる。

- ・ X線源：
 - 60kV, 200mA, Cu 回転対陰極, 線焦点, 線焦点長: 10mm
- ・ 彎曲結晶モノクロメータ：
 - 水晶 (10 $\bar{1}$ 1), 非対称ヨハンソン型

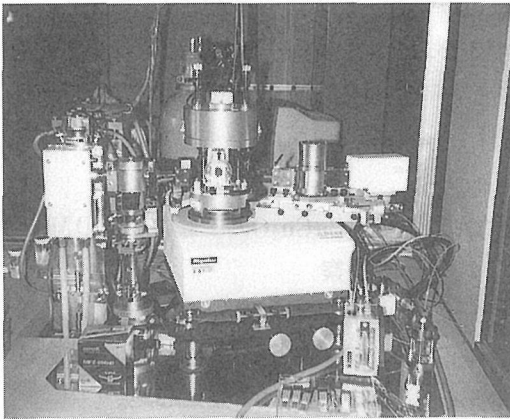


写真1 集束X線を使用した走査型X線回折顕微鏡(SXDM)/粉末X線回折計(XPD)の光学系

- ・ 試料・モノクロメータ間距離：
 - 入射側モノクロメータ: 210mm
 - 反射側モノクロメータ: 225mm
- ・ 最大集束角: 2°
- ・ 試料室内: 真空, ガス雰囲気

2.2.3.1 Si 圧粉体中の Si 111 の SXDM 像

回折計調整用 Si 圧粉体の Si 111 の SXDM 像を図2に示す。横軸は入射 X 線の線焦点の長さで、縦軸は走査距離である。なお、試料の SEM 像、 ε 走査法像及び τ 走査法像については文献5を参照されたい。各ピークの形は様々で、結晶粒子の大きさや形に依存していると思われる。また、ピークの分布は一様ではなく、この試料は強度測定には適していないことが分かる。やや左下の鋭いピークの半幅巾は、線焦点の長さ方向及び走査方向共100 μ m以下である。このことからこのSXDMは顕微鏡として十分使用できることが分かった。

2.2.3.2 LaB₆ の粉末 X 線回折計像

格子定数とプロファイルの標準物質である LaB₆ の SXDM/XPD による $2\theta/\theta$ 走査像を図3に示す。試料は NIST の #660 である。回折線のプロファイルは予想されるようにほぼ三角形になり、その底辺は回折角に依らず集束角の2倍になっている。定性的にはその三角形の頂点の位置が回折角として推定することが出来る。粉末の充填率の方位分布が均一でない場合プロファイルは三角形から少しずれ、粒度の粗い試料ではこ

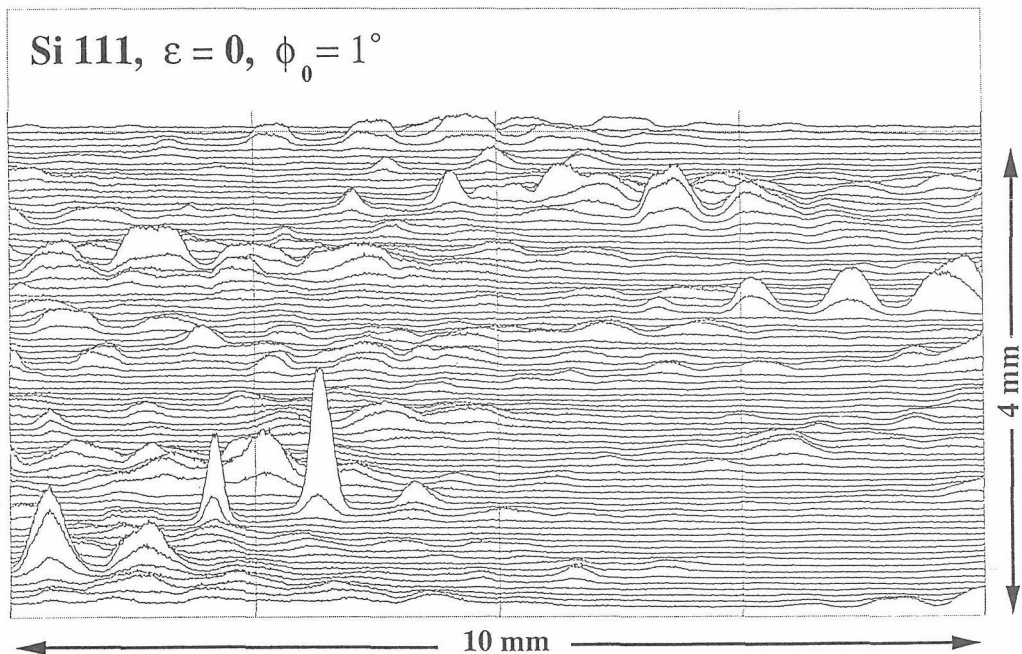


図2 集束X線を使用したSXDMによるSi圧粉体表面中の111反射の分布図 ($\varepsilon = 0 \pm 1^\circ$, 走査ステップ巾=50 μ m)

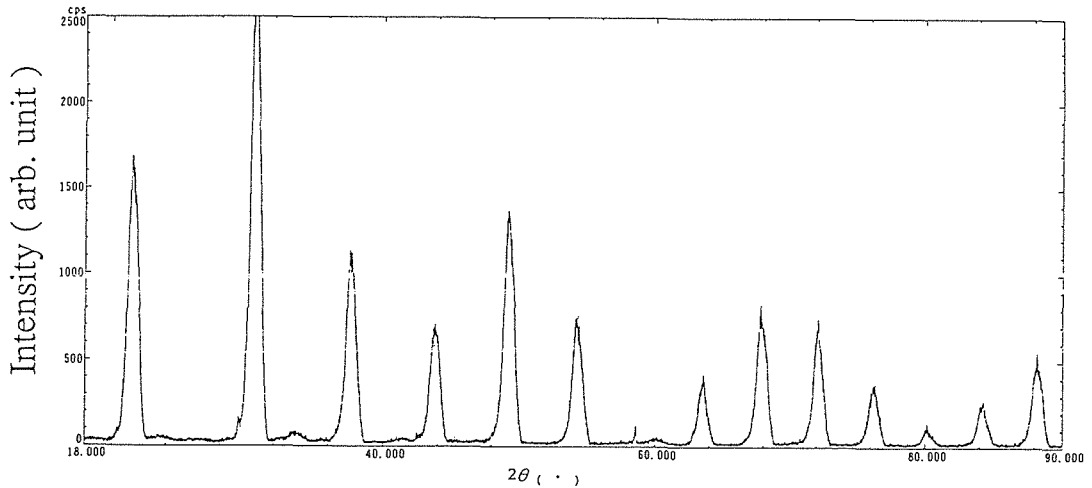


図3 集束X線を使用したSXDM/XPDによるLaB₆粉末の2θ/θ走査図形

のずれは大きくなる。即ちこの方式は ϵ 走査法をも兼ね備えていることになり、このプロファイルから試料を評価することも可能である。

2.2.3.3 Bi-(Sr, Ca)-Cu-O系高温酸化物超電導体のSXDM/XPDによる観察

MgO単結晶(100)の基板面上にBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀を溶解した後、1.8°C/hrの割合で徐冷したBi-(Sr, Ca)-Cu-O系高温酸化物超電導体をSXDM/XPDを使用して観察した。この試料については小松らが徐冷中の結晶成長状態を光学顕微鏡で観察し、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀(110K, high-T_c相)、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈(80K, low-T_c相)およびBi₂Sr₂CuO₆(20K)が次々に現れ、最終的に固化した試料にはこの3相が混在していて、これらの相の結晶粒子のc面は試料面と平行であるとの結果を得ている。試料の直径は約1.2mmφであるので、入射X線の長さを2mmに制限した。照射角11.104°の時の試料直後の反射X線のポラロイド写真(A)と2θ/τ走査法の回折図形(B)を図4に合わせ示す。この図から、大きな粒子と細かい粒子が共存し、その結晶粒子は強い配向性を示していることが分かる。写真の回折斑点は、デバイ環は切れて単結晶の振動写真のそれに似ている。更に、基板のMgO単結晶からの回折斑点も見られ、その中央の黒点は試料の影である。この回折斑点の位置と巾(形)は照射位置及び照射時間に依って変化する。この巾の照射時間変化から入射X線の半価巾は150μm以下であることが分かった。また、入射X線はこの様に鋭く集束されているが、このような長時間の露出による基板の回折像から入射X線は角度の広がりがあることも分かった。図5はこの試料の2θ/θ走査図(A)及び2θ/(θ+ε)走査図(B)である。細かい粒子の分布の最大値は装置の零点に対してε=+3.99°であ

った。この図からも強い配向性を示していることが分かる。従来のマイクロディフラクトメータの回折図形ではε(試料表面に対する格子面(反射面)の傾き)が変化するが、このSXDM/XPDの2θ/(θ+ε)走査法はεが任意の固定の角度に設定できるので、試料の配向性を調べるのに適している。

2.2.3.4 Bi₂Sr₂CaCu₂O_x厚膜のSXDM/XPDによる観察

超電導体として配向性の高い材料が求められている。配向性の高い材料の合成法として超急冷法を試み、その配向性をSXDMによって観察した。

試料はBi₂Sr₂CaCu₂O₈(Bi2212相)或いはBi_{1.6}Pb_{0.4}CaCu₂O₈の組成比になるようにBi₂O₃、PbO、SrCO₃、CaCO₃およびCuO粉末を混合粉砕し、空气中アルミナボート上で800°Cで10時間仮焼した。更にこれを白金ノズル中で1100°Cで溶解し、ステンレス製双ローラで超急冷した。その後、アルミナ基板に載せ、空气中或いはN₂中で910°Cから冷却速度を変えて徐冷した。その結果、空气中、冷却速度5°C/hrで徐冷したBi₂Sr₂CaCu₂O_x厚膜は、図6に示すようにBi2212相が多く、他の相が少ないことが分かった。また、この試料は高配向性を示すことが反射顕微鏡の観察結果(写真2~6)から分った。試料の表面のSEM像(写真7)には平行な筋があり、それは双晶の境界と思われる。また、その筋間には円い数珠玉状のものを伴った長短の筋が観測された。これは冷却中に中からの熔融液の噴出物と思われる。これらのことは現在検討中である。試料の断面のSEM像を写真8に示す。この写真は試料表面(写真では下部)から30~100μm迄はC面が表面に平行で内部ではこれに垂直に配置していることを示す。この結果は、表面の結晶成長は小松らの光学顕

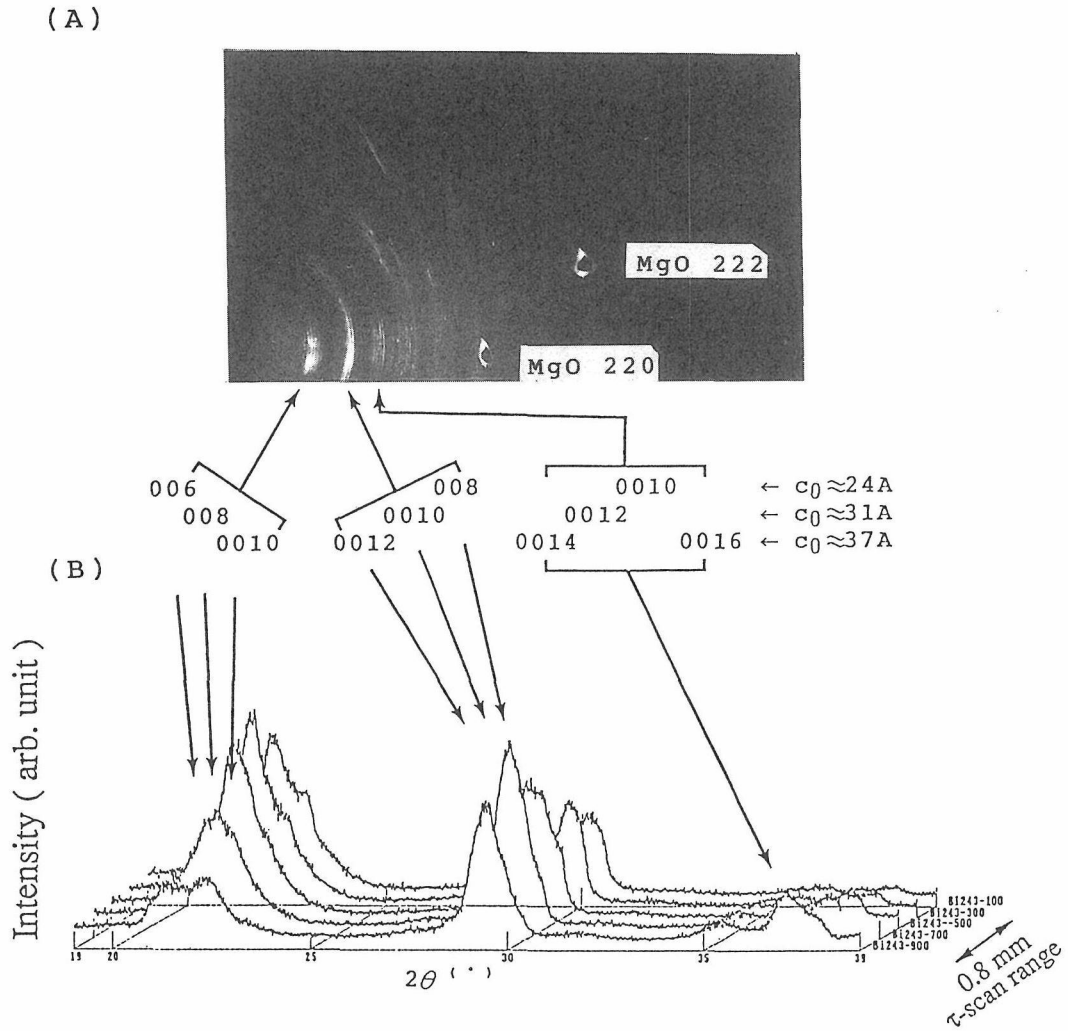


図4 MgO (100) 上の $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{x+1}\text{Cu}_x\text{O}_y$ に集束X線を照射した場合の回折図形(A) (Bi243-700, $\theta=11.104^\circ$)と $2\theta/\tau$ 走査図形(B) (τ 走査ステップ巾 $=200\mu\text{m}$, $19^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$)

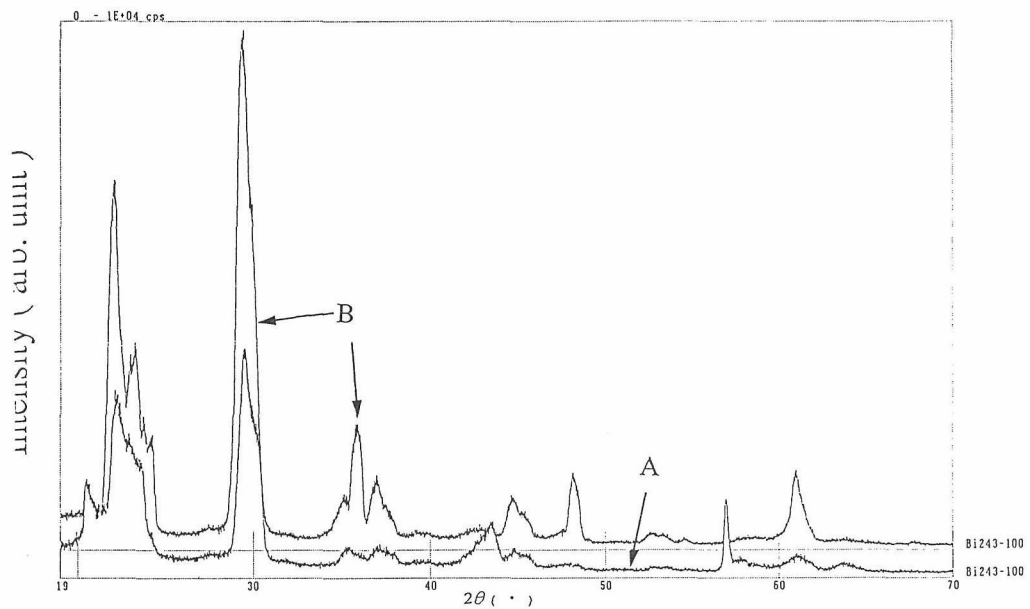


図5 $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{x+1}\text{Cu}_x\text{O}_y$ (試料端) のSXDM/XPDによる回折図形
A: $2\theta/\theta$ 走査図形,
B: $2\theta/(\theta+\epsilon)$ 走査図形, $\epsilon=3.99^\circ$

(●: Bi-2212, ▲: Bi-2201, ◆: (Sr,Ca)₂CuO_x, □: CuO, ☆: (Sr,Ca)CuO_x,
○: α-Al₂O₃ substrate, *: unknown phase)

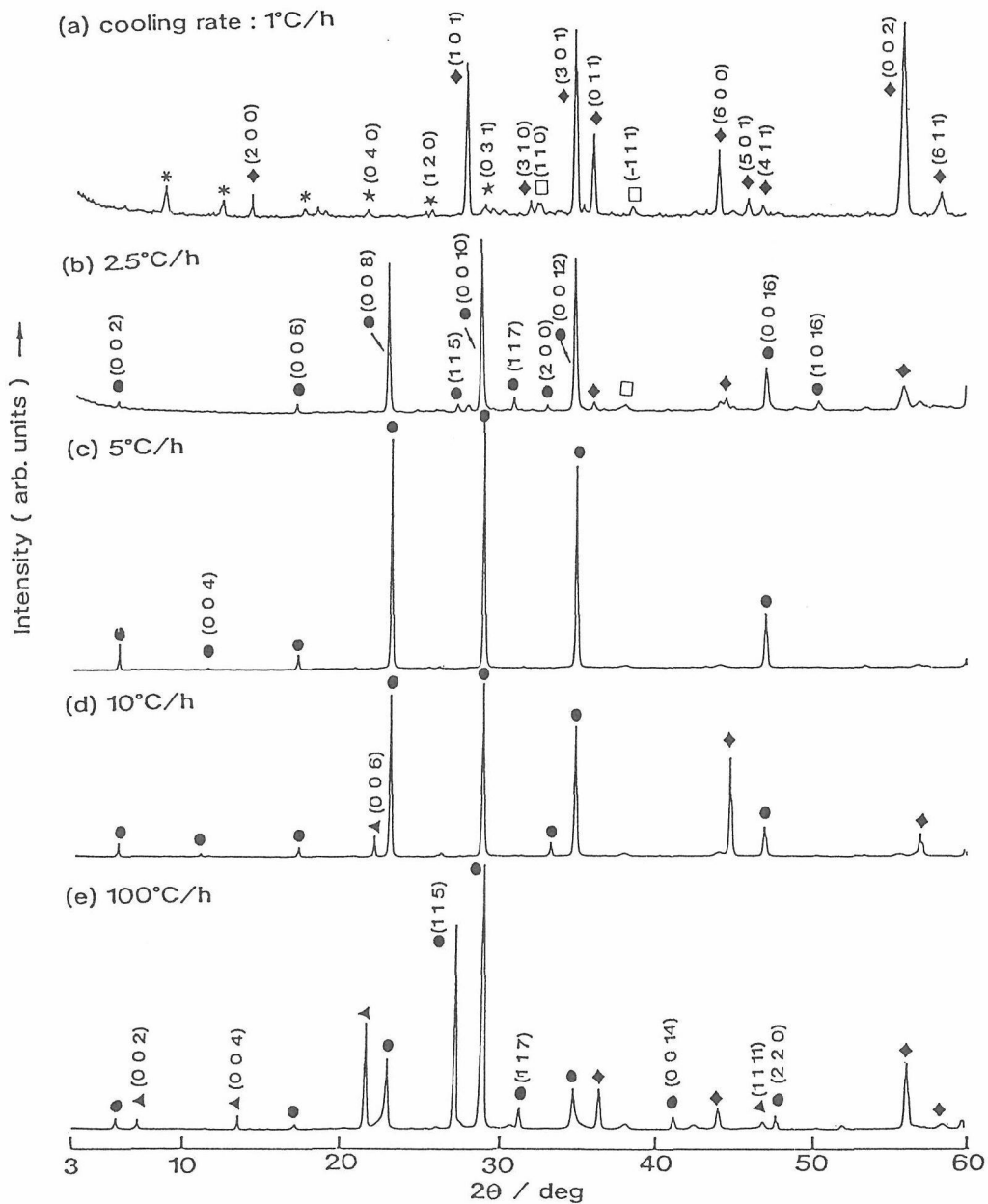


図6 空气中，アルミナ基板上でアニールしたBi₂Sr₂CaCu₂O_x厚膜の2θ/θ走査図形の冷却速度依存性

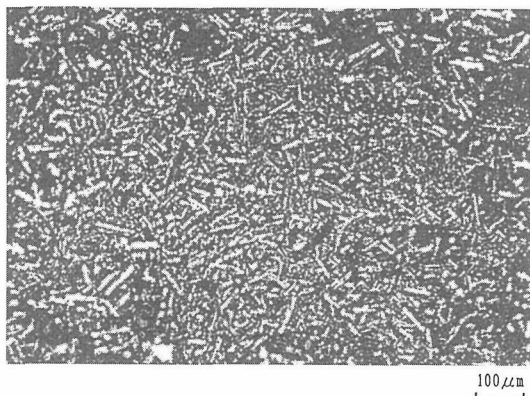


写真2 空气中，アルミナ基板上でアニールしたBi₂Sr₂CaCu₂O_x厚膜の光学顕微鏡写真 (冷却速度：1°C/hr)

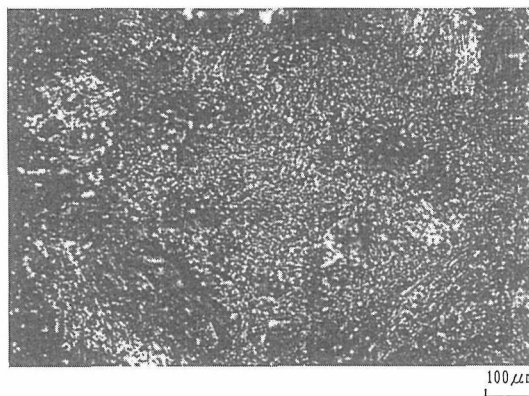


写真3 空气中，アルミナ基板上でアニールしたBi₂Sr₂CaCu₂O_x厚膜の光学顕微鏡写真 (冷却速度：2.5°C/hr)

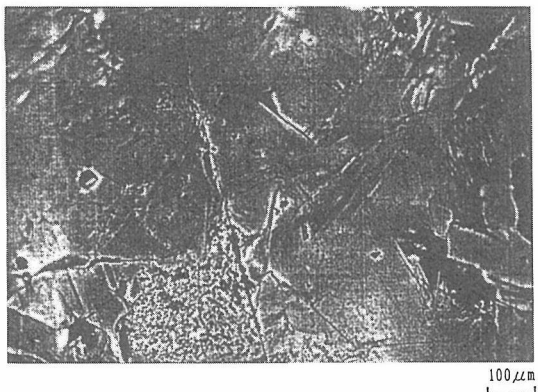


写真4 空气中、アルミナ基板上でアンニールした $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の光学顕微鏡写真 (冷却速度: 5°C/hr)

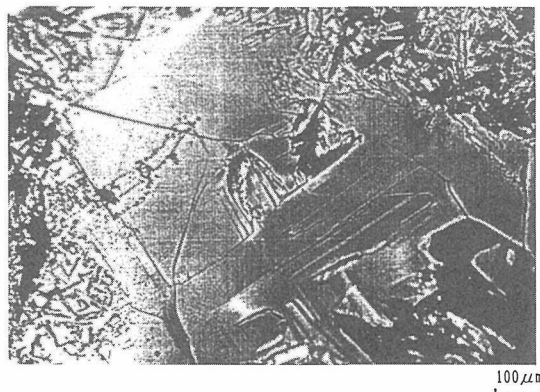


写真5 空气中、アルミナ基板上でアンニールした $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の光学顕微鏡写真 (冷却速度: 10°C/hr)

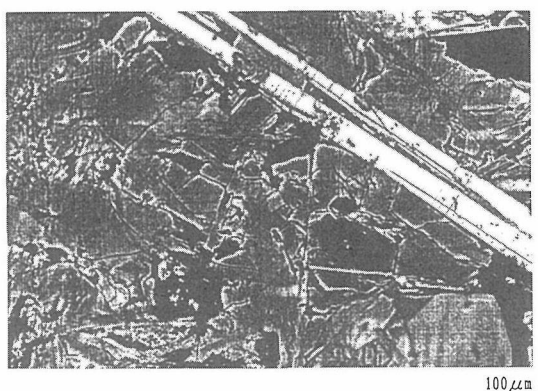


写真6 空气中、アルミナ基板上でアンニールした $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の光学顕微鏡写真 (冷却速度: 100°C/hr)

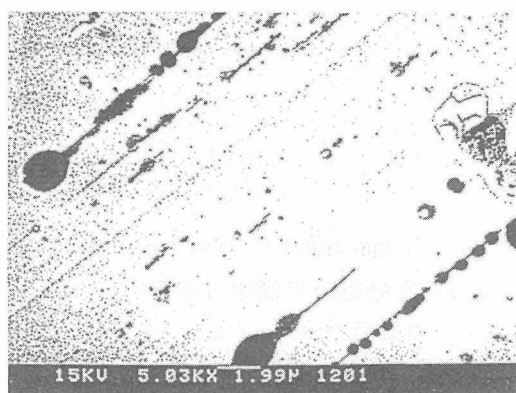


写真7 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の表面のSEM像

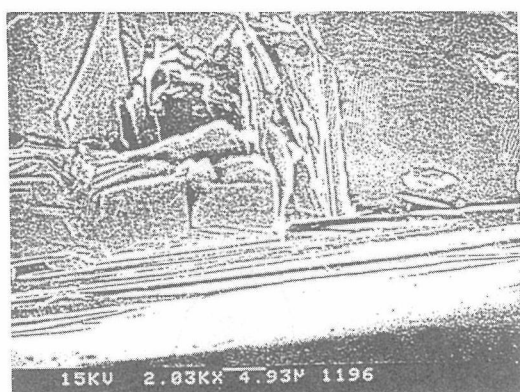


写真8 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の断面のSEM像

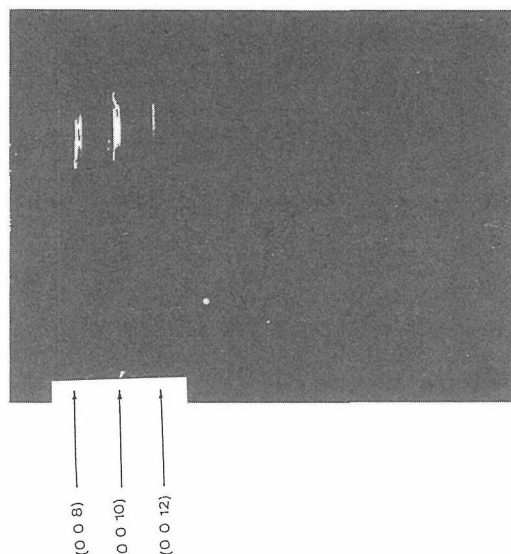


写真9 SXDM上の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜直後の回折図形像 ($\theta=11.5^\circ$)

微鏡の観察結果⁹⁾を支持し、試料内部の結晶成長は小野の結果¹⁰⁾を支持している。なお、このBi系の試料に関して、光学顕微鏡の観察は表面のみであり、また、通常のX線回折実験では表面のみの情報となり、低角 ($\theta=10^\circ$) においてはせいぜい $2\ \mu\text{m}$ 迄の情報であるとの計算¹¹⁾もある。

上記の理由により、空气中、冷却速度 5°C/hr で徐冷した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜) を

SXDM/XPDによる観察を行った。SXDM上での試料直後の回折像を写真9に示す。この回折像は00 ℓ 面からの回折線で、単結晶と同様な高配向性を示す。また、008, 0010の回折線には割れが観測され、これらの面同士が少し傾いていることを示している。SXDM/XPDによる $2\theta/\theta$ 走査像の位置依存性を図7に示す。この図では高配向性による00 ℓ 面からの回折線のみが観測された。また、この試料の場所による ϵ 走査像を図8に

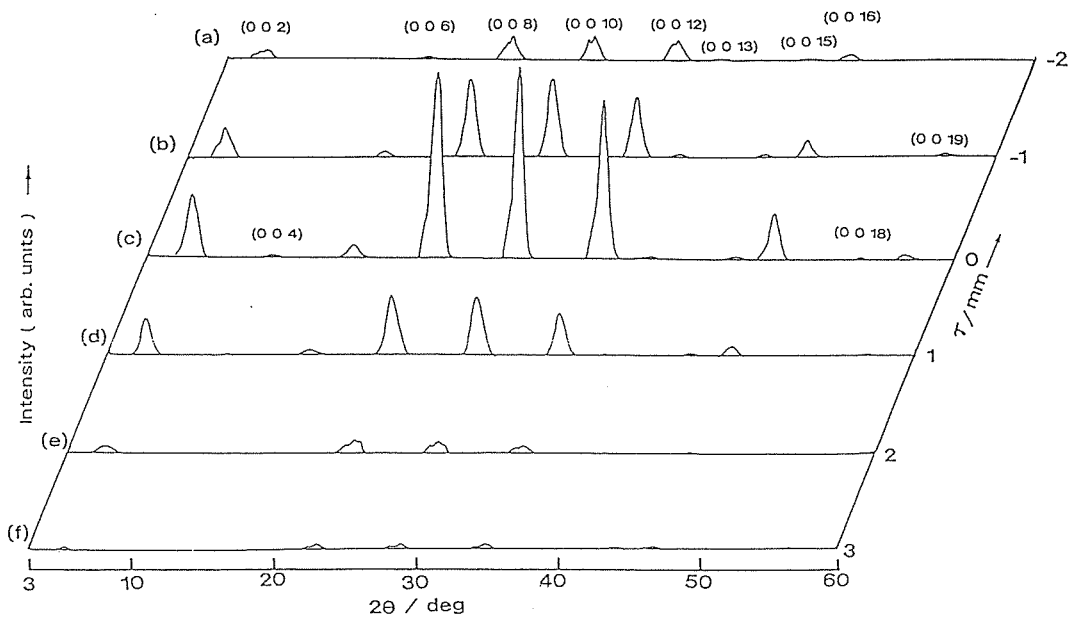


図7 SXDM/XPDMによる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の $2\theta/\theta$ 走査図形の位置依存性

示す。これは00 l 面(c面)が試料表面に平行に配向し、その配向の角度分布の半値巾は約 5° の高配向性を示す。この ϵ 走査像のプロファイルは $\epsilon = 0$ 付近で割れを生じ、そのピークの巾は 2° である。また、このプロファイルは約 1° 毎にショルダーを伴っている。そして回折線のピークの中心は場所により徐々に傾いている。以上のことからc面は試料表面にほぼ平行に配向し、試料の形状は饅頭状態の曲率を持ち、その曲率は約 $2.5^\circ/\text{mm}$ である。このことはマイクロメータによる測定によって確かめられた。そしてc面は互いにほぼ 1° 或いは 2° 傾いている。これはSEM像と合わせ、松井¹²⁾らの深さ方向の双晶と同様に双晶の境界が表面に現れているものと考えられる。そしてそれが 1° 或いは 2° 傾いていると考えられる。偏向顕微鏡の観察結果からも隣の面が傾いていることが分かった。

2.2.4 まとめ

集束X線を試料に照射する新しい光学方式のSXDM/XPDMは試料中に含まれる結晶粒子の方位分布の位置依存性の観察に使用できる。この結晶粒子の方位分布は通常の極点図形のように広い面積と発散角の平均ではなく、集束角(発散角)の平均として観測される。このSXDM/XPDMは配向性の高い酸化物高温超電導体材料等の他、焼結体、金属や薄膜などの多結晶材料の結晶学的評価に極めて有効である。更に、反射ばかりでなく透過の実験も可能な光学系であるので、薄膜・厚膜・板どの方位分布の観察手段にも適用できる。その上、適切な試料移動装置を設置すれば、より複雑な形状の観察も可能である。このことはBi

系超電導体の観察からも言える。なお、2個の彎曲結晶モノクロメータを使用しているため、光学系の調整には労を要するが、多少の地震にも殆ど再調整を要しない位安定して使用できる。

このSXDMを回折計として使用した場合、集中法

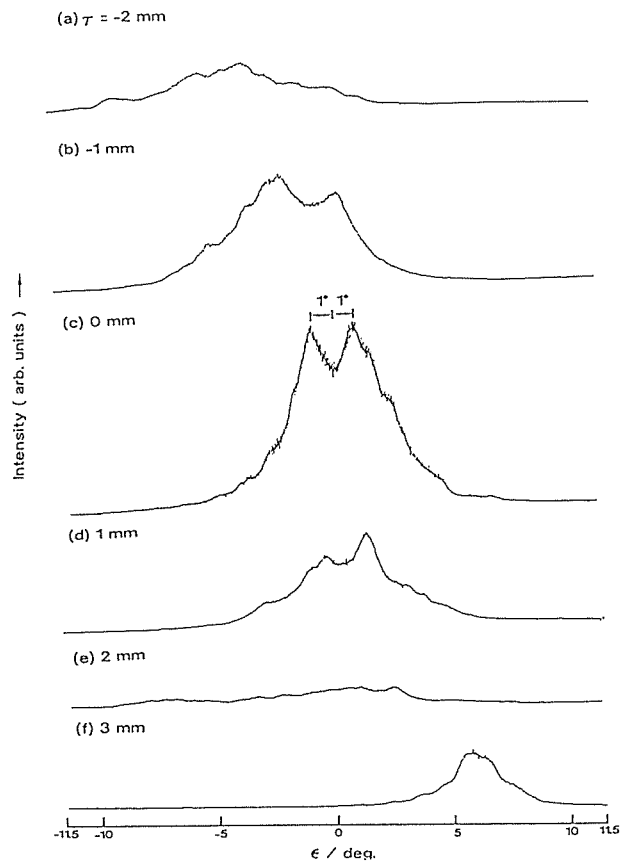


図8 SXDM/XPDMによる $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 厚膜の008反射の ϵ 走査図形の位置依存性 ($2\theta = 28.8^\circ$)

を用いた通常の粉末 X 線回折計は方位が広い面積からの発散角内にある結晶粒子からの回折線を利用しているのに対して、この方式はその方位が集束角内にある結晶粒子からの線状部分からの回折線を利用している。この集束角が発散角と入射 X 線の強度は同じであれば、両方式の試料からの回折 X 線の強度は同じとなる。その試料はせいぜい $1\text{ mm}\phi \times 10\text{ mm}$ の少ない量で、同定及び強度測定が出来る。また、この方式の回折線のプロファイルは試料の充填状態（結晶粒子の大きさ・方位分布・充填の均一さ）を反映しているので試料の定性的な評価が出来る。さらに、その巾は集束角の 2 倍になるのでその積分強度は通常回折計と比較して 1 桁高い。今後、方位分布の画像処理する方法と回折角の算出する方法と開発し、その精密化を図りたい。

最後に Bi 系超電導体の観察の共同実験をして頂きその上適切な助言を頂いた筑波大学末野重穂教授、検討に加わり適切な助言を頂いた岡村富士夫主任研究官、試料の合成と SXDM/XPD の観察に協力して頂いた研究生の狩野直樹氏、および SEM の観察に協力して頂いた堤正幸表面計測技術係長に感謝致します。この SXDM/XPD はマルチコア・プロジェクトによって開発された。

参 考 文 献

- 1) 例えば, F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama - Muromati, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26** L649 (1987).
- 2) 坂田 誠, 高田昌樹: 日本結晶学会誌 **32** 175 (1990).
- 3) 例えば, 竹内慶夫: 日本結晶学会誌, **27** 40 (1985), L.D. Calvert, J.L. Flippen - Anderson, C.R. Hubbard, Q. C. Johnson, P.G. Lenhert, M.C. Nichols, W. Parrish, D.K. Smith, G.S. Smith, R.L. Snyder, and R.A. Young The American Crystallographic Association: National Bureau of Standards Special Publication 567. Proceeding of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction held at NBS, Gaithersburg, MD, June 11-15, 1979. (Issued February 1980).
- 4) K. Yukino and R. Uno: Jpn J. Appl. Phys. **25** 661 (1986).
- 5) K. Yukino: FC Report **7** 401 (1989).
- 6) 例えば, 近浦吉則, 城井英樹, 玉城 進: 応用物理 **54**, 156(1985), H. Nakazawa, Y. Kanazawa, H. Nozaki, Y. Hosokawa, Y. Wakiyama and S. Komatani: X-ray Microscopy in Biology and Medicine, ed. by Shinohara et al., Japan Sci. Soc. Press, Tokyo/Springer-Verlag, Berlin, pp.81-86 (1990).
- 7) K. Yukino, F.P. Okamura, H. Nozaki, Y. Kobayashi and Y. Yamada: to be published in Advances X-Ray Analysis **35** 1275 (1992).

- 8) 雪野 健: 日本結晶学会誌 **35** 21 (1993).
- 9) H. Komatsu, Y. Kato, T. Inoue and S. Hayashi: Physica **190** 14 (1991).
- 10) A. Ono: Jpn. J. Appl. Phys. **27** L2276 (1988).
- 11) S. Sueno, H. Komatsu and K. Yukino: Chemical Designing and Processing of High T_c Superconductors, Report of Science Research on Priority Area Ministry of Education, Science and Culture, Japan 133 (1993).
- 12) 松井良夫: 日本結晶学会誌 **31** 8 (1989).

2.3 スパッター法による $(\text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$ 薄膜の合成

2.3.1 はじめに

Bednorz ら¹⁾によって、 A_2CuO_4 型酸化物の超電導性が見出され $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ いわゆる超電導フィーバーの幕が切って落された。当該物質は、 $(\text{Ln}, \text{A})_2\text{CuO}_4$ (Ln: 希土類元素, A: アルカリ土類元素) で表わされ、結晶構造は、単位格子の中に Cu-O が一層のみ含む最も単純な構造を有する。臨界温度 T_c は、20~40 K であって、Y 系や Bi 系超電導酸化物に比べて、低い、超電導機構の解明に最適な化合物として注目されている。

図 1 に A_2CuO_4 型酸化物の結晶構造を示す²⁻³⁾。

この型の化合物は 3 種存在する。一つは、 K_2NiF_4 型 (T 型) で Cu の配位数が 6 個であって、 $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ などがこれに属し、正孔をキャリアとする超電導体である。二つ目は、T'型と呼ばれるもので、Cu の配位数が 4 個であって、これは電子ドーピング型ともいわれ、電子をキャリアとする超電導体である。三つ目は、T''型と呼ばれるものであって、Cu の配位数は 5 個であって、正孔をキャリアとする超電導体である。

上記のように、 A_2CuO_4 型結晶は、金属若しくは合金の超電導体の T_c より高く、電子ドーピング型 (n 型) と正孔ドーピング型 (p 型) の 2 種類があり、両者を組合せることにより、電子デバイスの種類が倍増するという利点

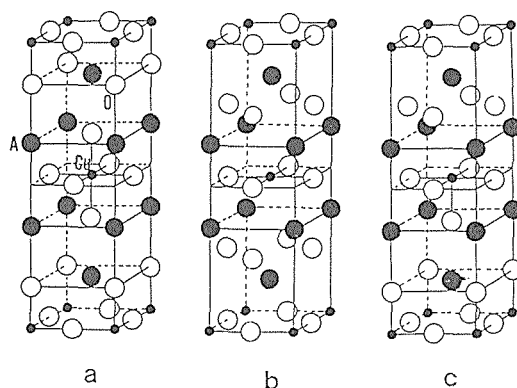


図 1 A_2CuO_4 型の結晶構造
(a: T 型, b: T' 型, c: T'' 型)

を有する。したがって、 A_2CuO_4 型酸化物超電導体は、磁気センサー、赤外線検出器、電磁波検出器、超高速コンピューター素子等の弱電分野への応用技術の開発が期待されている。

しかしながら、 A_2CuO_4 型酸化物は、金属系超電導材料とは異なって、超電導電子の流れる方向が結晶面と特定の関係になっており、基板に対して配向させる必要がある。

また、薄膜を作る場合、従来の薄膜合成技術では、所望の組成の薄膜を得ることは難しい。更に、酸化物の薄膜は、一般には絶縁体であり、製膜中にチャージアップが起これ、平滑な薄膜が得られ難い。

以上のような状況下で、平滑であり、高配向性で、かつ高電流密度の薄膜を得る方法の開発が切望されている。

以上の状況を考えて、本研究は、配向性が高く、均一であり、したがって、気孔率が小さく、臨界電流密度が高い A_2CuO_4 型超電導酸化物薄膜の形成を目的とする。本研究では、三極型直流マグネトロン・スパッター法を用いて、金属多層膜を形成したのち、空气中で熱処理することにより、 $(Nd,Ce)_2CuO_4$ (NCCO と略) の c 面配向膜を作製する方法を試みた。この組成の薄膜を作製した先例がいくつかある。たとえば、S. Hayashi ら⁴⁾による RF マグネトロン・スパッター法、A. Gupta ら⁵⁾によるレーザー・アブレーション法、K. Kamigaki ら⁶⁾による反応性蒸着法、または J. Tate ら⁷⁾による同時熱蒸着法などが挙げられる。しかし、再現性良く、確実に、超電導配向膜を作製する技術は、未だに確立されていないようである。

2.3.2 実験方法

金属多層膜の作製は、三極型直流マグネトロン・スパッター薄膜合成装置（米国シマード社、電子科学社製、図2および図3）を用いて行った。この方式は、以下のような特徴を有する。

まず、三極直流スパッター粒子源は、従来のスパッター粒子源と異なって、Ar イオンによって叩き出されてくる粒子の大部分が中性粒子であって、製膜の際のチャージアップが基本的に存在しない故に、平滑な薄膜を得ることができる。

次に、従来のスパッター装置は、ターゲットと基板間に電圧をかけるために、各組成毎にスパッター粒子量を任意に制御することができなかつた。それに対して、三極直流スパッター粒子源は、合成装置に複数個が設置されているので、各粒子源毎にプラズマ電圧、電流、またターゲット電圧、電流を独立に制御できる

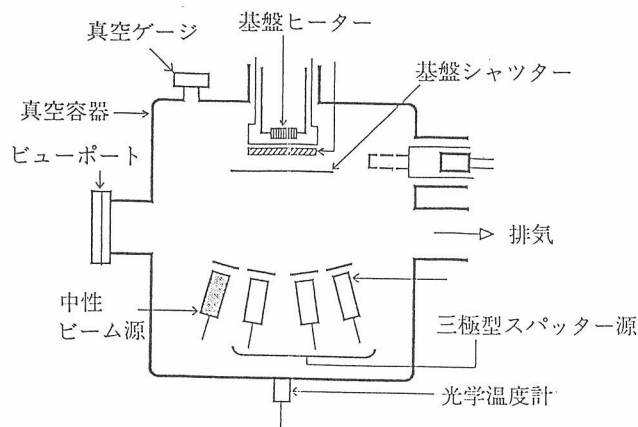


図2 三極型直流マグネトロン・スパッター法薄膜合成装置の概念図

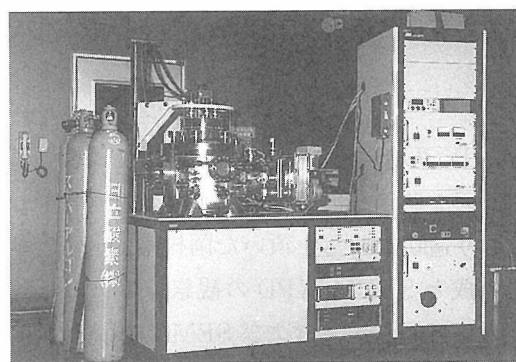


図3 三極型直流マグネトロン・スパッター法薄膜合成装置の写真

ため、所望の組成の薄膜を作製できる利点を有する。

従来のスパッター方式は、交流法(RF)であり、不純物濃度の多い酸化物ターゲットを使用せざるを得ない。これに対して、本装置は、高純度化が容易な(4N~6N)金属または、合金が使えるので、高純度薄膜が作製できる。特に、超電導酸化物は、導電性の高低が、超電導特性の良否を決める重要な要素であって、不純物の少ない薄膜を作るためには、高純度ターゲットを用いる必要がある。

配向膜を作製するためには、基板の選択が重要であるが、ここでは、格子定数の類似する $SrTiO_3$ (100)面を使用した。すなわち、 $(Nd_{0.925}Ce_{0.075})_2CuO_4$ (正方晶)の a 軸は、0.395mm であって、 $SrTiO_3$ (立方晶)の a 軸：0.391mm とほぼ同一である。

2.3.3 実験結果および考察

三極型直流マグネトロン・スパッター薄膜合成装置を使用して、 $(Nd,Ce)_2CuO_4$ 薄膜の合成を行った。第一の試みとして、Nd 金属をターゲットとして、スパッターしたが、ターゲットが溶融し、薄膜合成できなかった。この原因は、Nd 金属が空气中で酸化され易く、

表面層が、 Nd_2O_3 となり、絶縁化し、電圧を印加することにより、発熱し、溶融したものと考えられる。そこで、Nd-Ce 合金のターゲットに換えることにした。ターゲットの純度は、Cu (フルヤ金属製)、Nd-Ce 合金 (信越化学製)、共に99.99%である。

表1にスパッター条件を示す。すなわち、スパッターガス：Ar ガス、ガス圧： 3.5×10^{-4} Torr、堆積速度は、Nd-Ce 合金で、9.3nm/min、Cu で、12mm/min、または膜厚は、Nd-Ce で、233nm、Cu で、180 nm であった。Nd 単味のターゲットと異って、Nd-Ce 合金は、空気中での酸化が抑制され、直流スパッターが可能であった。Si(100) 面基板上の金属多層膜のSEM 写真を見ると、Si 基板面と垂直方向に結晶が伸びているのが判る。

金属多層膜を酸化物とする場合、空気中で熱処理するが、直接900°C以上の温度にさらすと、金属が蒸発して、薄膜が消失することがわかった。そこで、以下の熱処理では、比較的低温(800°C)で、金属多層膜を酸化し、蒸気圧の低い酸化物としたのち、結晶化度を高めるために、高温(1100°C)で、熱処理した。

図4に、 SrTiO_3 単結晶(100)面の上に、Nd-Ce 合金、その上にCuをスパッターして、空気中で熱処理した場合の薄膜のx線回折パターンを示す。ここで、組成は、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ の式において、 $x=0.075$ である。800°C、15hでは、NCCO相とCuO相が析出しているが、特定面の配向化は観察されず、ピークは、ブロードである(図5(a))。次に、800°C、5h加熱したのち、結晶化度も高めるために、1100°C、1h熱処理した。CuO相が消失し、NCCO相のピークが鋭くなり、結晶性が向上したことを示している。(図5(b))。

また、800°C、10h加熱したのち、1100°C、1h熱処理した。NCCO相の(002)、(004)、(006)、(008)面の

ピークが顕著になっていることが、注目に値する(図4(c))。800°C、15h加熱し、1100°C、1hで、熱処理を行った。この試料では、 SrTiO_3 相を除いて、NCCO相の(00 l)面のみが、観測され、完全にc面配向したことが判る(図4(d))。

スパッター条件

条件	Nd-Ceターゲット	Cuターゲット
スパッターガス	Ar	Ar
ガス圧(Pa)	3.5×10^{-2}	3.5×10^{-2}
ターゲット電圧(V)	200	100
ターゲット電流(A)	0.5	0.5
膜堆積速度(nm/min)	9.3	12
膜堆積時間(min)	25	15
膜厚(nm)	232.5	180
基板温度	室温	室温

図5に、 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ のc軸配向膜のSEM写真を示す。図5(a)は、表面、図5(b)は、断面の写真である。これらの写真から、結晶粒径は、ミクロンオーダーであり、ポアは散見されるが、断面を貫通するものはなく、緻密な膜であることがわかる。膜厚は、約0.3 μm である。

以上図6に、熱処理における配向化過程を整理した。

- (1) SrTiO_3 (100) 面基板の上に、Nd-Ce 合金の膜、その上にCu元素の薄膜をスパッターした(図6(a))。
- (2) 空气中、800°C、15hで熱処理すると、Nd-Ce膜とCu膜の間で、相互拡散が起り、 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ の酸化物が生成する(図6(b))。
- (3) 空气中、800°C、15h熱処理したのち、さらに、1100°C、1h加熱すると、結晶体が向上し、c軸配向(c軸が基板面と垂直)した $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ が生成する(図6(c))。

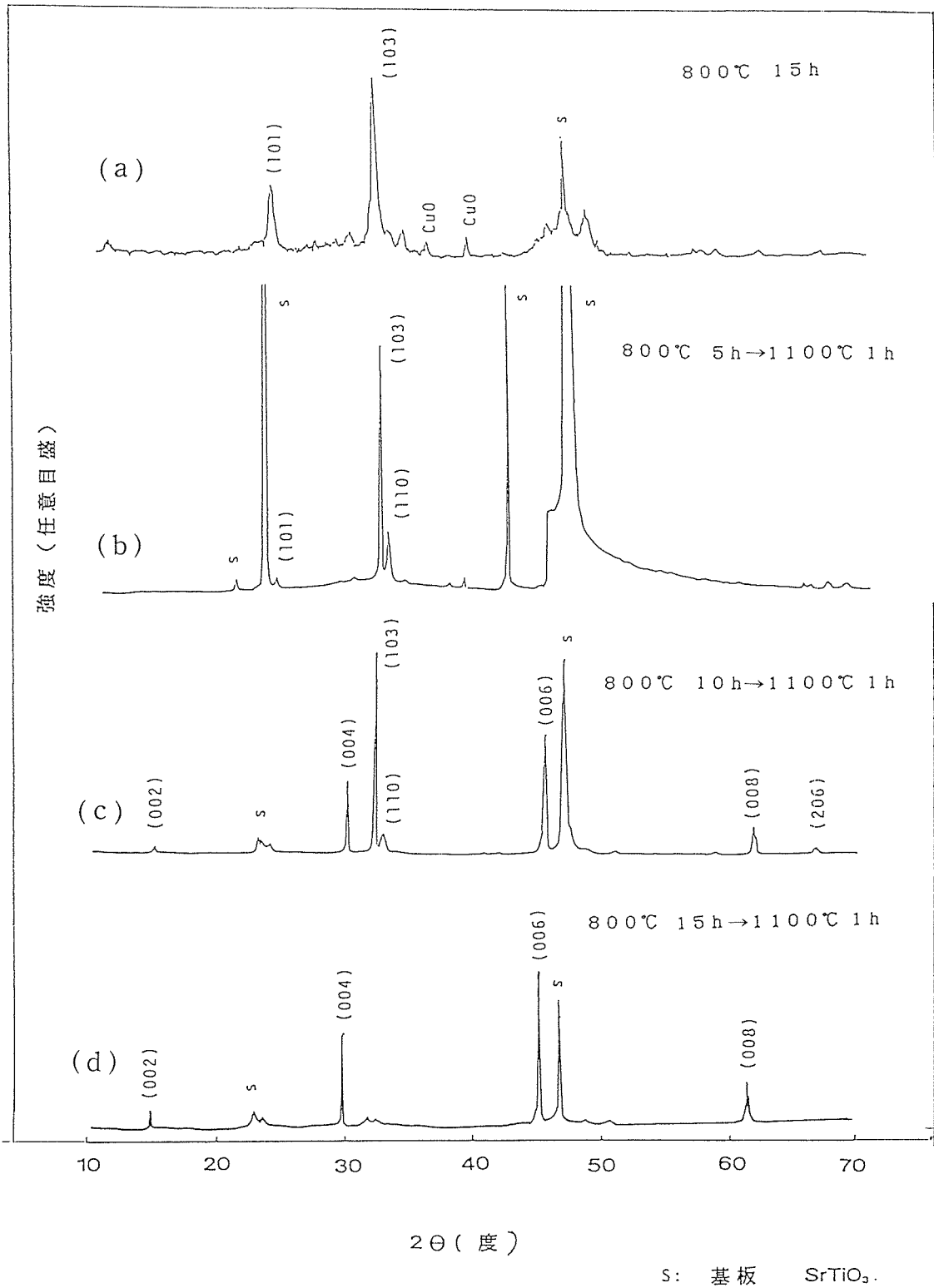


図4 $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ 薄膜の酸化過程
 (a) 熱処理 800°C, 1h
 (b) 熱処理 800°C, 5h → 1100°C, 1h
 (c) 熱処理 800°C, 10h → 1100°C, 1h
 (d) 熱処理 800°C, 15h → 1100°C, 1h
 c面配向化 (c軸が基板面に垂直)

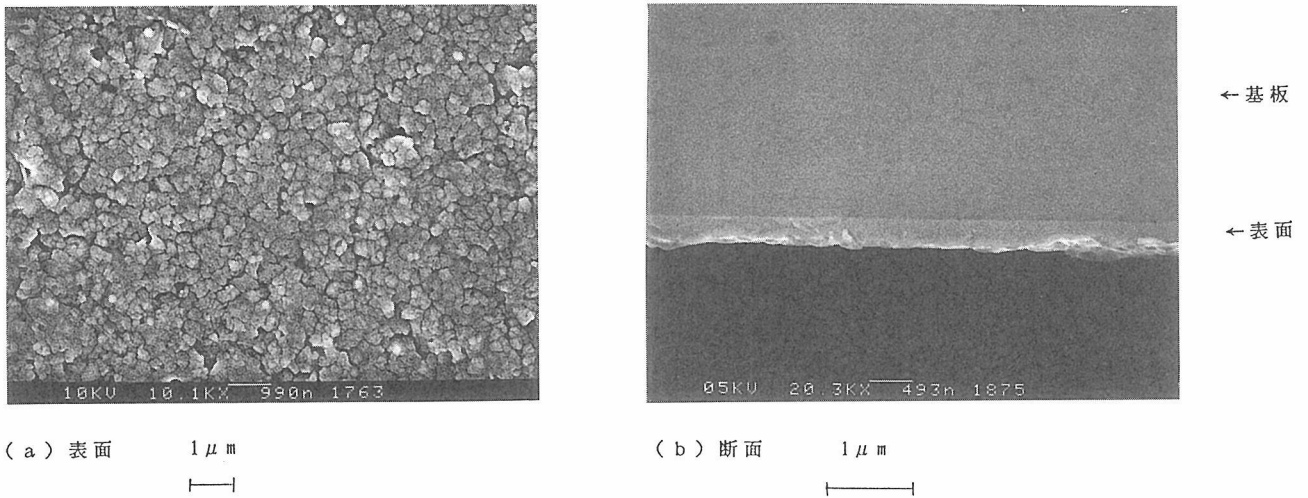


図5 (Nd,Ce)₂CuO₄薄膜のSEM写真
(a)表面, (b)断面

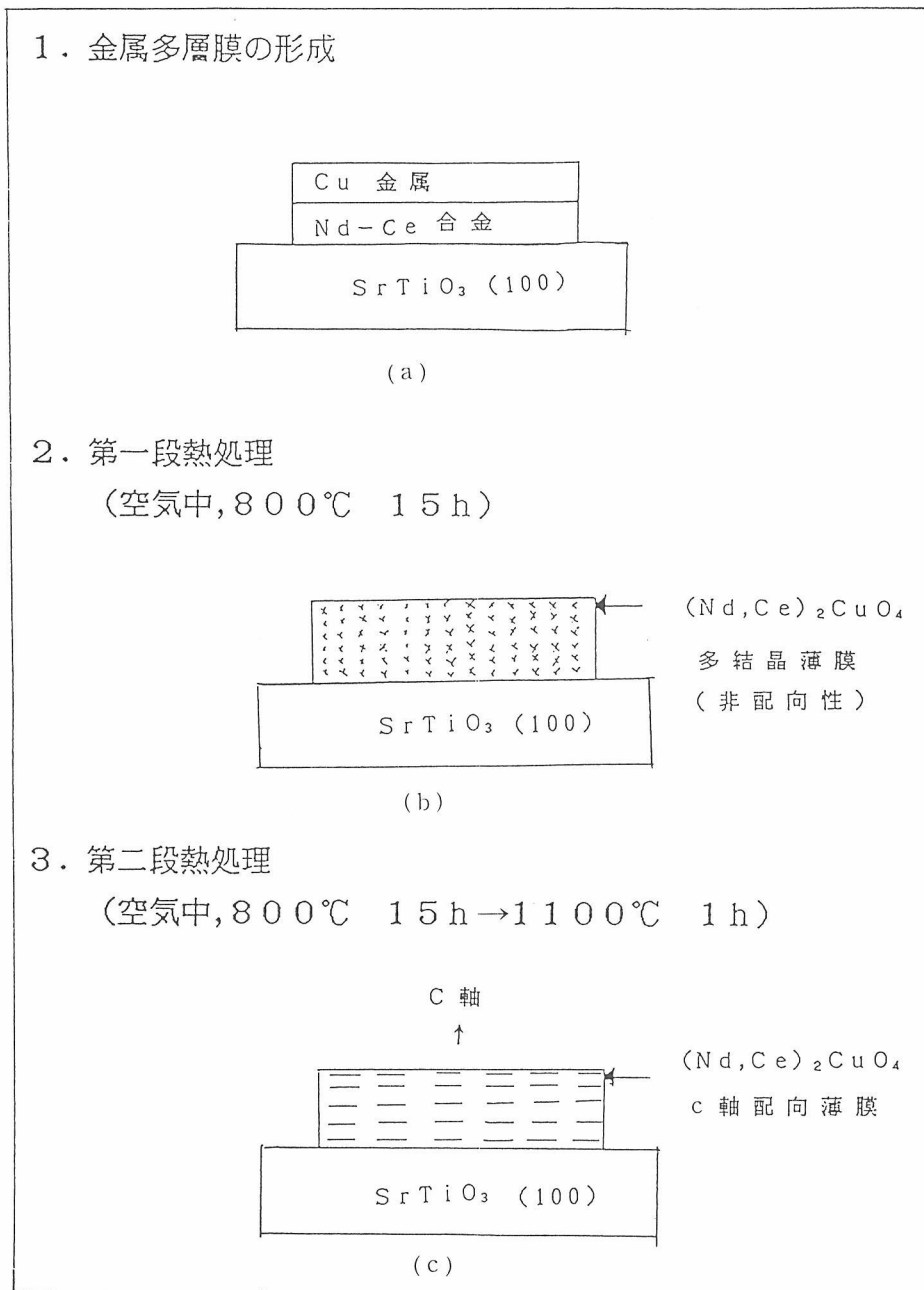


図6 (Nd, Ce)₂CuO₄薄膜の生成過程

むすび

三極型直流マグネトロン・スパッター薄膜合成装置を用いて、SrTiO₃ (100) 面基板に、Nd-Ce 合金およびCu 金属を順次スパッターして、金属多層膜を形成させた。これを空气中で二段階熱処理し、(Nd,Ce)₂CuO₄ の完全C 軸配向膜を作製した。

今後の課題として、(Nd,Ce)₂CuO₄ の超電導性の各種測定を行ない、それらのデータから超電導機構の解明をして行きたい。

謝辞 本稿の研究に協力頂いた次の方々に感謝致します。(東理大) 藤川和弘, 幡野純, (早大) 池田宏, 川合智司, 堤貞夫, (無機材研) 田中耕二, 末原茂, 佐藤忠夫, 島津正司, 以上の諸氏。

引用文献

- 1) J. B. Bednorz and K. A. Müller: Z. Phys. B. 64 (1986) 189.
- 2) V. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature, vol. 337, 26 January 1989.
- 3) 室町英治: 無機材研ニュース, 第119号1989年12月.
- 4) S. Hayashi, H. Adachi, K. Setsune, T. Hiarano and K. Wasa.: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 28, No. 6, 1989, pp. L962-963.
- 5) A. Gupta, G. Koren, C. C. Tsuei, A. Segmüller, and T. R. McGuire: Appl. Phys. Lett. 55 (17), 23, 1989, pp. 1795-1797.
- 6) K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, K. Iijima, K. Hirata, K. Yamamoto, K. Hayashi and V. Bando: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 28, No. 12, 1989, pp. 1795-1797.
- 7) J. Tate, B. A. Hermann: Physica C 193 (1992) 207-211.

2.4 高酸素圧法による銅ペロブスカイトの合成と超電導性

2.4.1 はじめに

報告書第55号「アモルファス・ペロブスカイトに関する研究」の中で述べたように、われわれが酸化物高温超電導体の研究に入っていたのは、一つにはそれ以前からペロブスカイト型化合物の高圧合成を行っていたためである。しかし本研究グループ発足当時の1988年には、ペロブスカイト型高温超電導体の研究に高圧合成を用いるまでには到っていなかった。これは世界の他の研究機関についても同様である。それが1993年現在においては、アメリカ一国においてすら10~20箇所ですべて新たに高圧合成装置を備えるようになってきている。進展はこのように急であり、かつ世界同時に進行しているので、本稿ではそのような流れを考慮しながらわれわれの研究を述べることにする。

本研究グループ発足の1988年というのは高温酸化物超電導体研究にとってBi系¹⁾, Tl系^{2,3)}という二大物質群がその当初に発見された年である。そこで成行きとして、われわれの研究もまずそれに対応したものとなった。

当時問題になったのはBi系では単一相が容易に作れないことであり、Tl系では当然のことながら毒性の点である。これらBi, Tlは他の元素で置き換えることができないか。Shannon⁴⁾によると配位数8のBi³⁺, Tl³⁺のイオン半径はそれぞれ1.17Åと0.98Åであり、これらは各La³⁺ (1.16Å), Yb³⁺ (0.985Å)と大きさの点では似ている。またLa, Tl, Ybの単純酸化物であるLa₂O₃, Tl₂O₃, Yb₂O₃はすべてSc₂O₃型(空孔をもつCaF₂型)であり、Bi₂O₃もそれに近い構造であるから化学結合性の点でも似ている。しかしいわゆる2212型, 2223型などという層状構造の酸化物超電導体において、BiやTlを他の稀土類元素で置き換えようとするわれわれの試みはすべて失敗に終わった。恐らくBi₂O₃, Tl₂O₃の融点がそれぞれ820°C, 717°Cであるのに対し、稀土類酸化物Ln₂O₃の融点が2000°C近傍というように歴然と差があることと関係していると思われるが、この辺りは今もって不明である。以上、常圧合成での試みは僅かに(Bi_{1-x}Ln_x)_{2.2}Sr_{1.8}CaCu₂O_y (Ln=La, Pr, Nd, x≤0.25)の合成と物性としてまとめてあるが、ここでは図1に固溶限界を、図2に電気抵抗の温度変化を示すに止めておく。

酸化物高温超電導体の研究に高圧を用いるのが遅れた別の理由は、代表的物質YBa₂Cu₃O_yがペロブスカイト型構造としては異常に欠陥が多く、高圧型でないように思われたためである。YBa₂Cu₃O_yにおいてCuO₂面, BaO面は問題ないとしても、Y面, CuO鎖の面などを見ると、とても高圧型の稠密構造とは思えない(図3(B))。しかしここにその認識を変えさせるような物質が登場した。それは酸化物超電導体の母構造ともいべきCa_{1-x}Sr_xCuO₂である。1988年にまずx=0.84の組成がNBSのRothによって合成され、Siegristら⁵⁾によって図3(c)のようにCuO₂面とアルカリ土金属面Ca_{0.86}Sr_{0.14}とが交互に積重なった構造をもつことが示された。このアルカリ土金属面では通常のペロブスカイト構造と違って酸素が全く抜けているので稠密構造ではなくなっているが、価数Cu²⁺, Ca²⁺, O²⁻の点からいえば、こうなるのは当然であろう。それより問題になることはCa_{1-x}Sr_xCuO₂でなぜx=0.14でしか常圧では合成されないか、という点である。もしCu²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺の大きさの整合性がその原因であるならば、高圧合成すれば固溶範囲xは広が

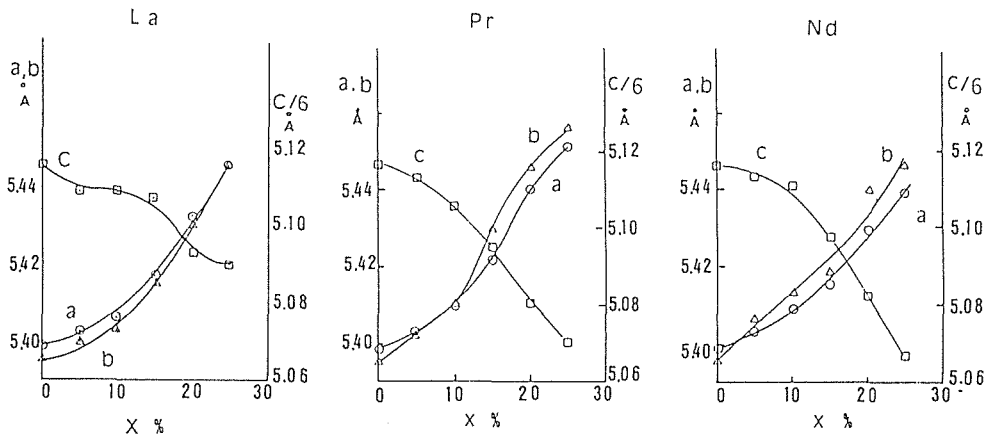


図1 固溶体 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)の格子常数 a, b, c .

であろう。ここにおいてわれわれは酸化物高温超電導体合成の研究にはじめて本格的に高圧を用いることになった。

試みに x を 0.14 から僅かに離れた値にとって高圧合成してみると容易に図 3 (c) の単一相が得られる。この予備的な実験からしかし、一つの指針までもが得られたように思われた。それは酸素欠陥型ペロブスカイトも通常のペロブスカイト構造と同様、高圧合成型と考えてよいのではないか、ということである。これにはグループの高圧研究者から、賛同が得られず、従って共同研究に発展させることはできなかったが、以後「酸素欠陥型ペロブスカイトも高圧合成型」を指導方針として研究を進めることとなった。途中健康上の理由から二度中断をはさんで、退職まで実質二年余りの期間、高圧を用いて行った研究が以下に述べるものである。

最初に高圧合成の実験方法を記しておく。目新しい内容は少しもないが、すべて同一の方法を用いたので、はじめに述べておくのが便利であろう。高圧装置は六方押しキュービック装置で、アンビル間に図 4 のように圧力媒体のタルク・パイロフィライト、発熱体のグラファイト、それに試料を入れた金チューブ (径 3 ϕ) を組み込んで入れる。金チューブは溶封し、高酸素圧にするときには酸素発生剤として Au 箔で隔離した KClO_3 を同封する。温度は予め測定した電力・温度校正曲線により投入電力から求めた。なお校正曲線の温度は圧力変化の少い 6-30% RhPt の B 熱電対で求め、圧力補正は行っていない。温度範囲は 800°C ~ 1,380°C で合成時間は 0.5 ~ 2 時間。通常の発生圧力は 6GPa である。電力を切ったとき試料は急冷される。

2.4.2 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の高圧合成

以下すべて、まず常圧合成した物質に高圧処理をほ

どこす、という手法をとるので、常圧合成して得られる出発物質のことから述べねばならない。今の場合 CaCO_3 , SrCO_3 , CuO の適量を混合し 820°C で 15 時間仮焼、更に粉碎攪拌後圧粉体を作り、酸素気流中 1008°C で 20 時間の焼成を行う。 x が 0.08 から 0.18 の範囲で単一相のペロブスカイト型構造 (図 3 (c)) が得られるが、単一相を得るには温度と雰囲気調整に注意が必要である。例えば $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}$ の場合、酸素気流雰囲気であっても上記 1008°C から外れて 1000°C, 1020°C で処理すると他相が混入する。また 1008°C に温度を保っても空気中の熱処理ではやはり一相が得られない。 x が 0.4 から 1 までは SrCuO_2 型⁷⁾となる。

高圧処理は 6GPa, 30 分で、 $0.2 \leq x \leq 1$ の範囲でペロブスカイト構造が得られる。粉末 x 線から求められた格子常数 a, c を図 5 に示す。ところで前述の中断のために研究が遅れている間に、この同じ研究が Takano ら⁸⁾によって先に発表されたので、高圧合成の条件を少し詳しく調べることになった。まず酸素の役割であるが、封入管を金のチューブから白金のチューブに代えると、 $x < 0.5$ に限ってペロブスカイトが生成される。 $x \geq 0.5$ では他相が混入するが、恐らく常圧空気中で $\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ の一相ができなかったのと同じ事情が起きているものと思われる。Pt は高温高圧中では O_2 と反応して PtO_2 を作るので、チューブ内は還元雰囲気になっているはずだからである。しかし $x \geq 0.5$ で金チューブの中に更に KClO_3 を同封するという処置をほどこしても、金チューブ単独以上の効果は得られなかった。

次に温度について述べる。 $x=0.2$ では生成温度は 800°C から 1000°C 以上の広い許容範囲であるが、 x が 1 に近づくにつれて下り、 $x=1$ では最適温度は 800°C 附近になる。しかもこの条件でも完全な一相はできない。以上をまとめると図 6 のようになる。Takano らの処

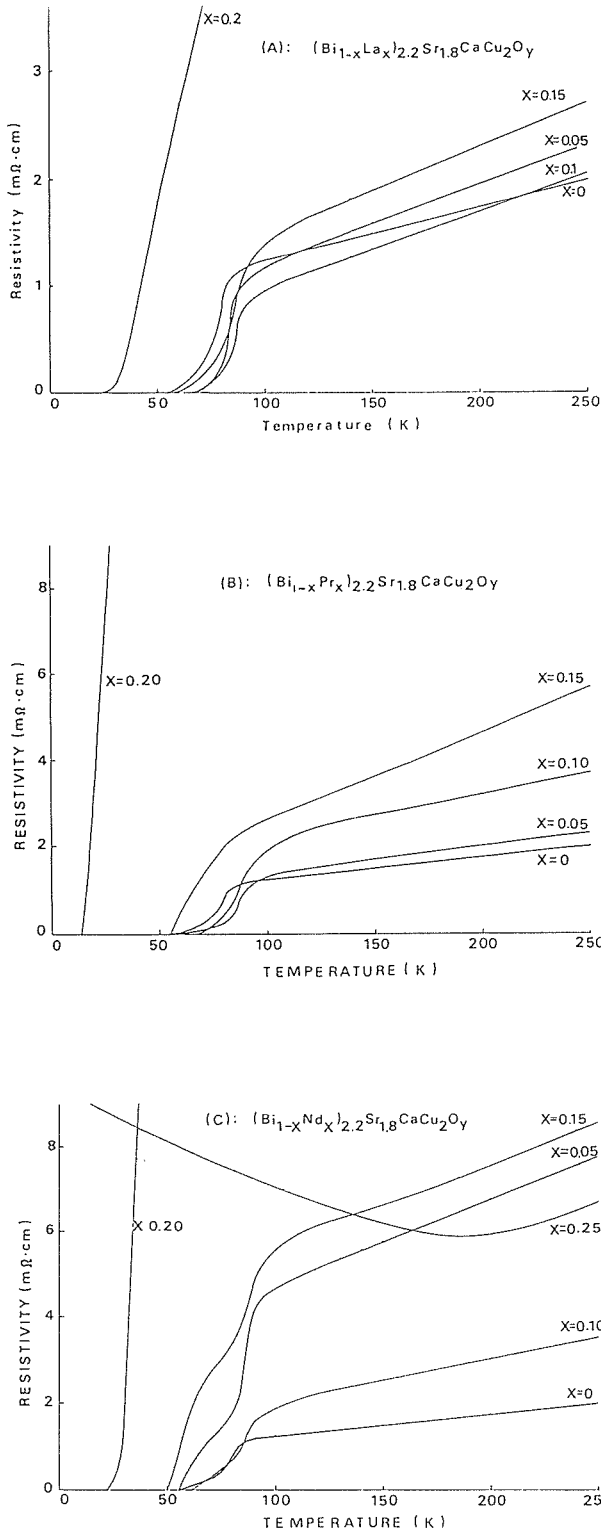


図2 固溶体 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)の電気抵抗温度特性。

理温度は1050°Cであるが、われわれの実験ではこの温度は高過ぎて一相を形成しえない。例えば SrCuO_2 で 800°C, 950°C, 1050°C で処理したときの粉末 X 線回折線(特性 X 線は以下すべて $\text{CuK}\alpha$ である)の様子は図7に示すごとくであって、低い温度ほど好適であった。もっとも、700°C にまで下げると SrCuO_2 構造から欠陥ペロブスカイト構造への転移は起こらない。なお附記

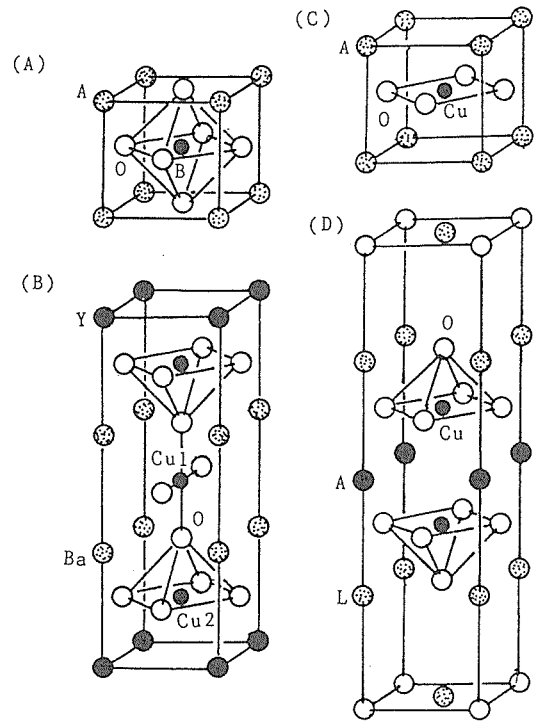


図3 (A)ペロブスカイト ABO_3 , (B) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, (C) $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ca}, \text{Sr}:\text{A}$) (D) $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}:\text{L}, \text{Ca}:\text{A}$)の結晶構造。

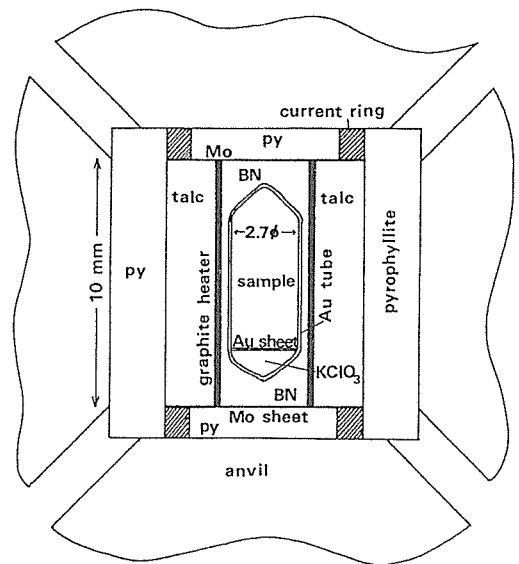


図4 高圧合成試料の組立て

すると常圧合成で主構造が欠陥ペロブスカイト構造として得られた多相の $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_2$ に6GPa, 700°C の高圧処理をほどこすと欠陥ペロブスカイト構造を完全に失ってしまう、という不思議な結果も得られている。欠陥ペロブスカイト構造が高圧型であることを示すために SrCuO_2 型と単位体積の比較を行っておく。この構造をとる常圧合成の $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ のエンドメン

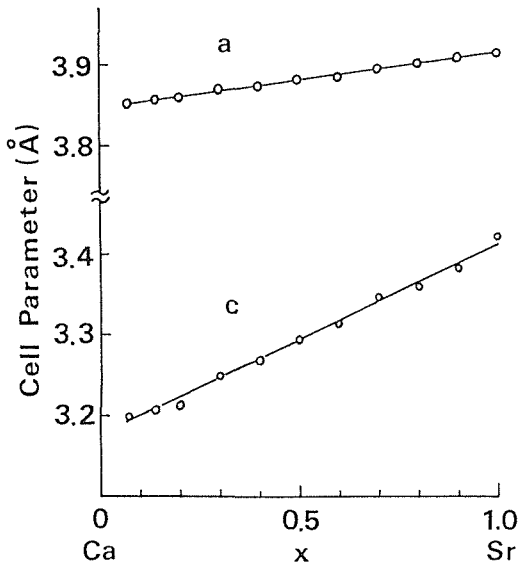


図5 ペロブスカイト型 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の格子常数 a , c の組成変化。

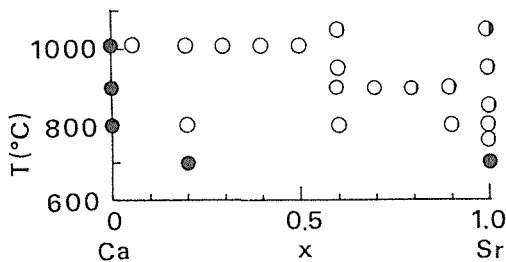


図6 酸素欠陥型ペロブスカイト $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の6GPaにおける相図。丸の中の黒い部分は他相の割合。

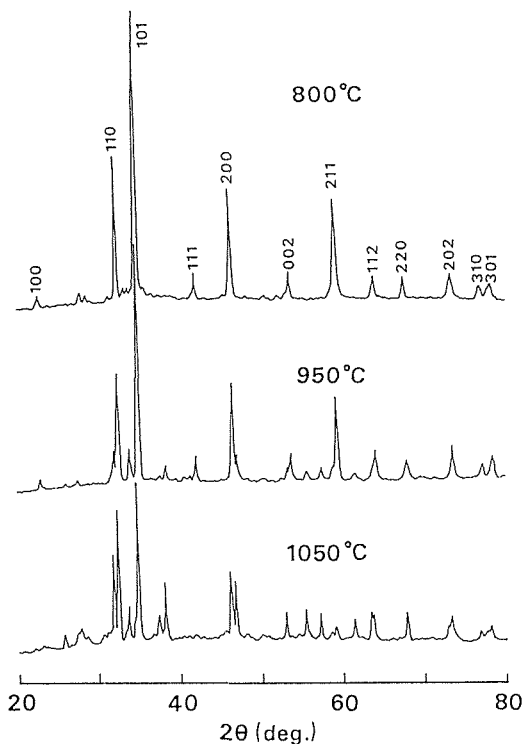


図7 高圧処理後の SrCuO_2 の粉末X線回折線。処理条件は6GPaで800°C, 950°C, 1050°Cの3種類。

バにおける格子常数は、 $x=0.4$ で $a=3,418\text{Å}$, $b=16,021\text{Å}$, $c=3,848\text{Å}$ 。従って一化学単位あたりの体積は 52.68Å^3 となり、 $x=1$ では $a=3,566\text{Å}$, $b=16,309\text{Å}$, $c=3,909\text{Å}$, 単位体積は 56.83Å^3 となる。一方欠陥ペロブスカイト型の単位体積は図5から 49.10Å^3 ($x=0.4$)と 52.37Å^3 ($x=1$)と求まる。従って $x=0.4$, $x=1$ ではそれぞれ体積を6.8%, 7.9%減少させているので欠陥ペロブスカイト型が高圧型であることが分かる。 $x=0$ 近傍で欠陥ペロブスカイト構造ができないのは今のところ次のように考えている。 $x=0$ で欠陥ペロブスカイト型の体積は図5から 47.0Å^3 と推定される。一方常圧で存在する CaCu_2O_3 ⁸⁾と Ca_2CuO_3 ⁷⁾の平均体積は 48.46Å^3 であるから、もしペロブスカイト型に変わったとしてもたった3.0%の体積減にしかならず、エネルギーバリアも越しにくいのではないかと思われる。

2.4.3 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ の高圧合成

$\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}\text{CuO}_2$ 自身は絶縁体であるが、それが非常に注目して迎えられたのはもちろん、これを母体としてキャリアを注入して超電導物質が作れるであろうと予想されたからである。もし超電導体がこれであれば CuO_2 面とアルカリ土金属面が交互に無限に続く極く簡単な構造になって理論のモデルを作るにも益するであろう。また CuO_2 面が酸素を含む面を介することもなしに無限に続けば、 T_c も既存の値以上の高温をとるかもしれないという予想や期待などもあったのである。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ を陽イオンの骨格で見ると $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と同一である。また CuO_2 面が金属元素面にはさまれるという点では $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ は T' - Nd_2CuO_4 型と同じである。そこで前者からはp型の超電導が期待され、後者からはn超電導が期待される。キャリアを導入するには2価のアルカリ土金属にかえて3価、1価金属元素をもってすればよい。またゼロ価に相当するものとして空孔(□)の導入が考えられる。以上のことから $\text{M}_z(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_y$ の高圧合成を試みるようになった。ここにMとして選んだのは空孔(□), Na, K, Ag, Sc, Y, La, Pr, Nd, Sm, Yb, In, Pb, Biの14種である。

$\text{M}_z(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-z}\text{CuO}_y$ の出発物質は CaCO_3 , SrCO_3 , CuO のほかMの酸化物又は炭酸塩を混合攪拌、熱処理して作る。熱処理条件は仮焼が850°C, 10時間。焼成は酸素気流中950°Cで13時間である。仮焼と焼成の間にはもちろん粉砕再攪拌圧粉体作成の過程が入る。なお $\text{M}=\text{K}, \text{Na}$ の場合はこれら金属元素の蒸発

を防ぐために予め $(Ca_{1-x}Sr_x)_{1-z}CuO_y$ を作っておき、これに $Z/2 \cdot M_2CO_3$ を加えるという手続きをとった。このときの熱処理条件は $800^\circ C$ 、8時間である。また Z はすべて 0.05 とした。

高压合成で M がどのくらい固溶体を作るかの傾向を見るために、最初全試料に $6GPa$ 、 $825^\circ C \sim 920^\circ C$ の温度範囲で30分間の処理を行った。高压処理試料は通常通り常圧に取出した後、粉末X線回折で調べるが、アルカリ土金属元素を M で置換するのは非常に困難であることが判明した。5%の置換でも欠陥ペロブスカイト構造の一相のままを維持した例は皆無であった。しかしすべて混合相になっているとはいえ、他相の混じり具合には可成りの差がある。そこで多少恣意的であるがペロブスカイト相が含まれる割合に応じて、処理された試料の質を A, B, C, D にランク分けすることにした。この格付けの差がどの程度のものであるかを示すために、図8に $La_{0.05}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0.95}CuO_y$ ($x=0.2, 0.5, 0.7, 1.0$) の例を掲げておく。また14種類の M に対する一応の高压処理の結果は表1にまとめておいた。 $x=0.7$ すなわち $M_{0.05}(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_y$ の組成で最も一相の可能性が高いことが分かるであろう。

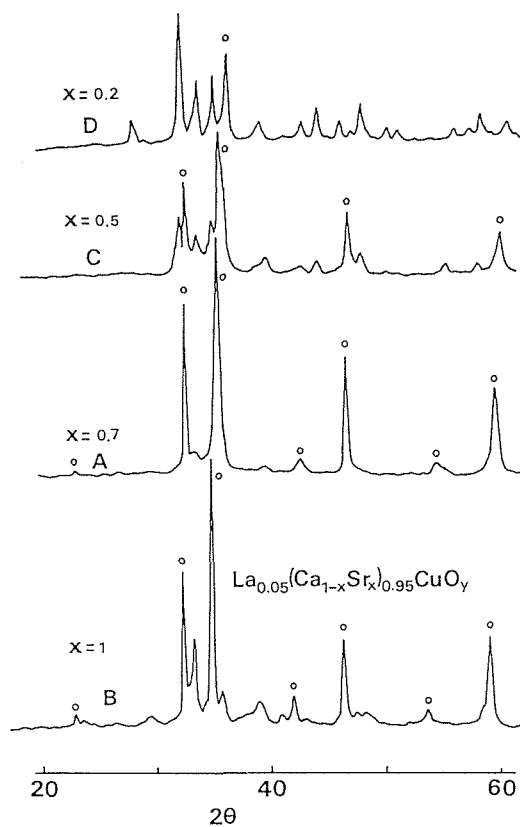


図8 高压合成の $La_{0.05}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0.95}CuO_y$ のX線図 ($x=0.2, 0.5, 0.7, 1.0$)。A, B, C, Dは試料の質の目安。○印は $Ca_{1-x}Sr_xCuO_2$ の回折線。

ここでランク A のものについて更に最適合成条件をさぐって行った。压力 $6GPa$ のままで温度、雰囲気、処理時間を変える。結局 $Nd_{0.05}(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_y$ の一例においてのみペロブスカイト一相が得られた。このときの処理条件は $920^\circ C$ 、75分である。Ndで固溶体ができるならその隣接元素でも作れそうであるが、これは成功しなかった。 $M=Nd, Pr, Sm$ に対するX線回折線図を図9に示したが、Pr, Smの場合、欠陥ペロブスカイト以外の構造に由来する回折線が見られる。またNdの場合でも $Z=0.07$ とするともう一相ではなくなる。

$Nd_{0.05}(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_y$ の格子常数は $a=3,904 \text{ \AA}$ 、 $c=3,345 \text{ \AA}$ と測られた。それに対応する $Ca_{0.3}Sr_{0.7}CuO_2$ では $a=3,898 \text{ \AA}$ 、 $c=3,346 \text{ \AA}$ となっているがこの差は誤差の範囲内であろう。また酸素量 O_y は精度の関係から分析しなかったが、キャリアがもし注入できたとすれば n 型と思われる。電気抵抗の測定から

表1 $M_{0.05}(Ca_{1-x}Sr_x)_{0.95}CuO_y$ の $6GPa$ 、 $825^\circ C \sim 920^\circ C$ 、30分の高压合成実験結果。A, B, C, Dは作成試料の質を表わす。図8参照。Aも一相になっていないことに注意。□は空孔

M	x=0.2	0.5	0.7	1.0
□	A	B	A	A
Na	B	B	A	A
K	B	B	A	A
Ag		B	A	A
Sc			A	B
Y	D		A	A
La	D	C	A	B
Pr	D	B	A	A
Nd	D	D	A	A
Sm		B	A	
Yb		D	A	A
In			A	
Pb	B		B	
Bi	B		B	

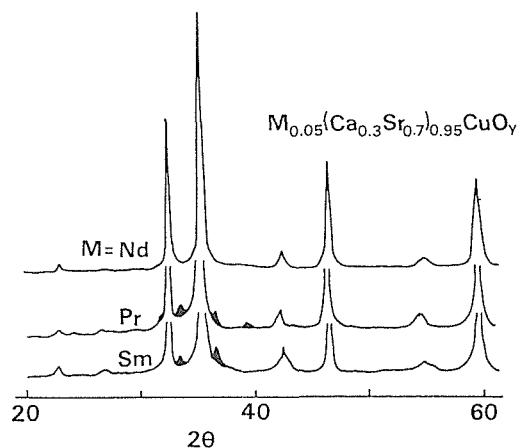


図9 $M_{0.05}(Ca_{0.3}Sr_{0.7})_{0.95}CuO_y$ のX線図 ($M=Nd, Pr, Sm$)。黒線は欠陥ペロブスカイト以外の構造による回折線。

$\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ は $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ より伝導性はよくなっていることが分かるが温度特性は半導体的であるに過ぎない(図10)。また磁気的特性にも何等際立った性質は現れなかった(図11)。このようにして無限 CuO_2 層の超電導体を作る試みは成功しなかったが、この実験は不十分であったことが後に判明した。それについては2.4.8に述べる。

2.4.4 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の高酸素圧合成

$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) は超電導体候補と目されていたが、長く超電導体にならなかった。例えば Tamegai らは $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6+y}$ を合成し、その試料には1コの Cu 原子あたり0.3コのホールがあることを同定したが、これも低温まで常電導体のままであった、と述べている。この $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型構造の $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ はさきに図3の中で(D)として示しておいたが、ここで図式的に書き直しておこう(図12)。図で(La, A), (A, La)と記してあるのは、その面に La と A とを共に含むが、元素の量比が記号の順序になっているとの意味である。構造は Cu-O のピラミッドが互に向き合って(A, La)面をはさむ形になっている。 Cu-O のピラミッドは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (図3(B))以来、超電導に都合のよい構造と考えられているが、もし(A, La)面にOが持ち込まれると Cu-O のピラミッドはピラミッドでなくなる。Tamegai らの $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{O}_{6+y}$ ではこの点どうだろうか。彼等の陽イオン組成 $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2$ で陽イオンが通常の価数をもったままであるとすれば組成は $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{5.95}$ とな

るはずであり、Oの空孔0.05コは(La, A)O面に生ずるであろう。これに対し Cu 1コに0.3コのホールが入る組成は $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_{6.25}$ となるが、余分のOの0.3コ(=6.25-5.95)は(La, A)O面のO空孔には収まり切らず、(A, La)面に入るほかない。そこでピラミッドは Cu-O の正八面体になり、超電導体になりにくくなるのではないか。これを防ぐためには(La, A)O面にOの空孔を多く作っておくこと、すなわち $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ でAの量を増やせばよいのではないか。以上の考察から $\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の組成で高酸素圧合成することにした。この物質が常圧で $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 構造を持つとすれば(La, A)O面に0.15コのO空孔を持つはずである。

$\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ 組成の出発物質と既知の $\text{La}_{1.9}\text{A}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の原料は何れも La_2O_3 , ACO_3 , CuO で、仮焼は空気中900°C, 20時間、焼成は $\text{A}=\text{Ca}$ の場合1030°C, $\text{A}=\text{Sr}$ の場合1060°C, 何れも酸素気流中50時間の熱処理を行う。X線回折線の観測では $\text{La}_{1.9}\text{A}_{1.1}\text{Cu}_2\text{O}_y$ は $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型の一相と認められたが、 $\text{La}_{1.7}\text{A}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ には少量の他相混在が見られた。

最初の考察に述べたようにこの物質の高圧合成には酸素量が問題になるので、出発物質に対する酸化剤 KClO_3 の割合は定量的に変化させることにした。出発物質はつねに80mgとし、 KClO_3 は1mgから8mgまで1mgのステップで増やしてゆく。高圧は6GPa。適当な合成条件は温度1050°C, 処理時間1時間である。

処理後回収した試料のX線測定から高酸素圧処理の効果は試料ごとに違っていることが判明した。 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ では KClO_3 を全く用いないときに限り高圧処理で $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ の一相構造をとる(図13(A))。

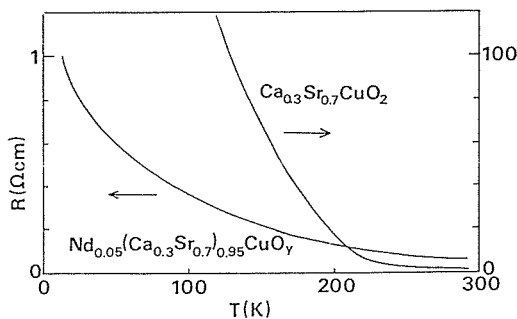


図10 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$ と $\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CuO}_2$ の電気抵抗の温度変化。

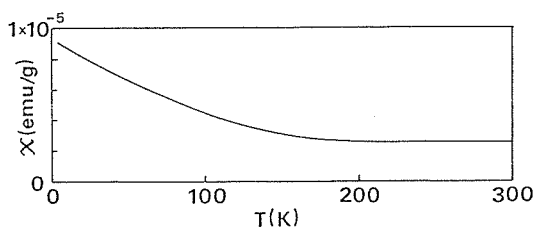


図11 $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{O}_y$ の帯磁率の温度変化。

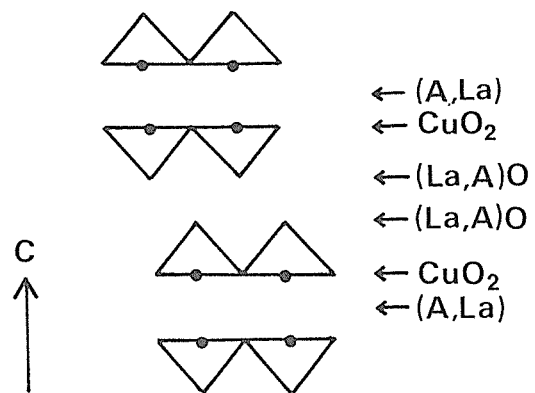


図12 $\text{La}_{2-x}\text{A}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$) の図式表示。矢印はC軸に垂直な面。カッコ(La, A), (A, La)は共にLaとA元素を含むが、元素の量比が記号の順序になっていることを示す。

KClO₃を封入した場合は他相が混入する。La_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_yの方は酸素補給しないと完全にはSr₃Ti₂O₇構造の一相にはならない。しかし異相はKClO₃1mgで殆んど消失し、4mgKClO₃でX線的には最もよい結果を与える(図13(B))。このようにして得られたSr₃Ti₂O₇構造の格子常数は表2にまとめておいた。なお付記すると、La_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_y試料でKClO₃の量が6mgに達すると結晶構造が変わる(図13(c))。X線回折線の(h, k, 0)の位置はそれ以前のものとは変わっていないので、主骨格のCuO₂面はそのまま保たれているのではないかと思われるが、単相ではない。

高酸素圧合成のLa_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_yは低温で超電導体となる。測定はSQUIDによる直流帯磁率法で、700e

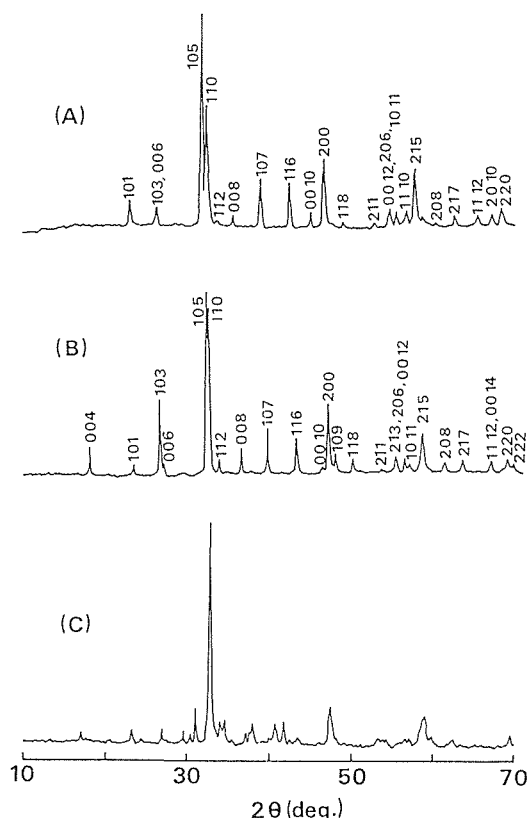


図13 6GPa, 1050°C, 1時間の高圧高温処理を行ったときのX線回折線。(A)La_{1.7}Sr_{1.3}Cu₂O_y, KClO₃は使用せず。(B)La_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_y, 試料80mgに対しKClO₃4mg封入。(C)La_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_y, 試料80mgに対しKClO₃6mg封入。

表2 Sr₃Ti₂O₇型の格子常数a, c。pは合成時の圧力。zは試料80mgに対して封入したKClO₃の量で単位はmg。*は多相

Substance	p(GPa)	z(mg)	a(Å)	c(Å)
La _{1.9} Sr _{1.1} Cu ₂ O _y	0	0	3.8684	19.9832
La _{1.7} Sr _{1.3} Cu ₂ O _y	6	0	3.8592	19.9686
La _{1.9} Ca _{1.1} Cu ₂ O _y	0	0	3.8289	19.4440
La _{1.7} Ca _{1.3} Cu ₂ O _y *	6	0	3.8335	19.4452
La _{1.7} Ca _{1.3} Cu ₂ O _y	6	1	3.8273	19.4318
La _{1.7} Ca _{1.3} Cu ₂ O _y	6	4	3.8327	19.4851

の磁場下、冷却過程で反磁性を観測した(図14)。KClO₃1mgを用いた試料では25Kあたりが転移温度であるが、4~5mgを用いた場合Tcは70Kになる。但し体積分率は非常に小さく、せいぜい0.5%程度である。この組成でKClO₃が6mg以上のものはTcが75Kと上昇する。超電導体積分率は1~2%であろう。このTc=75Kというのは図13(c)の構造に対応し、Sr₃Ti₂O₇構造のものではないと思われる。La_{1.7}Sr_{1.3}Cu₂O_yは4.2Kまで超電導を起こさなかった(図15)。最初に述べたように、これはOが(A, La)面に入ってしまうからではないか、と思われる。Caに比べてSrはイオン半径が大きいので(A, La)面が広がって、(La, A)O面にOの空孔がある場合でも(A, La)面にOが入り易くなるのであろう^{9,10}。

このSr₃Ti₂O₇型La_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_yの超電導検出もCava¹¹らによるLa_{1.6}Sr_{0.4}CaCu₂O₆に遅れをとって、Sr₃Ti₂O₇型超電導体の最初の例とはならなかった。彼らのTcは60Kとやや低いが、超電導体積分率は20%と遙かに大きい。この差が何に由来するのかをはじめ、La_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_yには多くの未解決の問題が残ってい

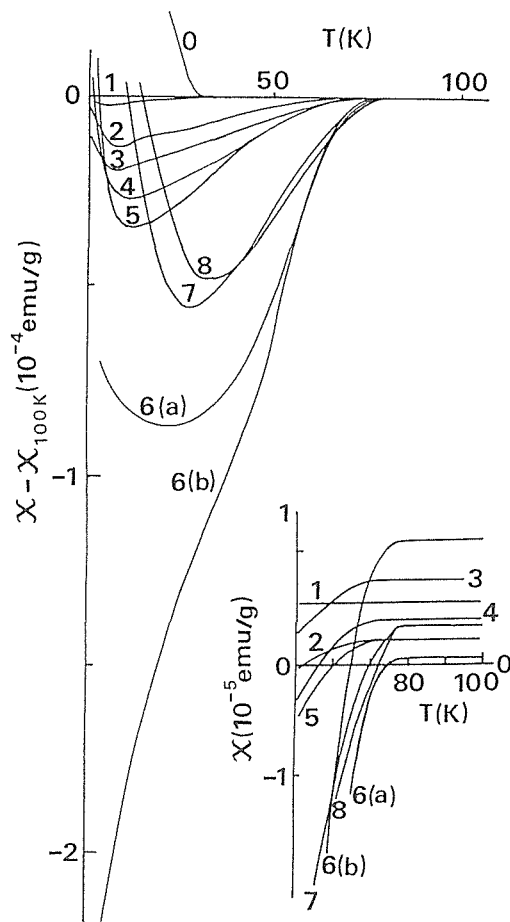


図14 高酸素圧処理のLa_{1.7}Ca_{1.3}Cu₂O_yにおける直流帯磁率の温度変化。磁場は70Oeで磁場下冷却。図の数字は試料80mgに対し同封したKClO₃の量で単位はmg。6mgの場合は二例が載せてある。また挿入図はTc付近の拡大図。

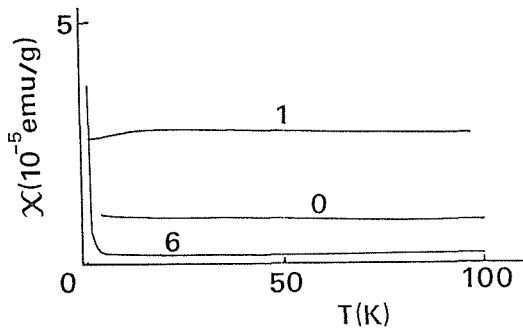


図15 $\text{La}_{1.7}\text{Sr}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$ の帯磁率温度曲線。図の数字は試料80mg に対する KClO_3 の量(mg)。

るが、時間的制約からこれらは省略せざるを得なかった。

2.4.5 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高酸素圧合成

“欠陥ペロブスカイトも高圧型”の方針のもとに次に行った研究は $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高圧合成である。 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は高温超電導体研究の初期にすでにOnoら¹²⁾が固溶体 $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の径路で合成を目ざした物質であった。常圧合成での彼等の研究結果によると、ペロブスカイトの“1-2-3”構造が一相で作られるのは $x < 0.6$ の範囲であり、 T_c は92K ($x = 0$)から80 K ($x = 0.6$)まで単調に下降している。

出発物資の作成は Y_2O_3 、 SrCO_3 、 CuO の1Y, 2 Sr, 3Cu組成の原料から出発する。仮焼は空中で 900°C 、2時間。焼成も全く同様とする。生成物はもち

ろん多相である。

高圧合成は出発物質75mgを KClO_3 と共に金チューブに溶封して6GPaで行ったが、直ちにこの圧力では不十分なことが判明した。しかし圧力以外の条件、すなわち反応温度、反応時間、 KClO_3 の量等の最適値は6GPaの常用圧力で求めておくことにした。

試みた温度 1270°C 、 1320°C 、 1370°C のうち 1320°C が最もよい。反応時間は0.5h, 2hより1hがよい。以上の温度と時間で KClO_3 の量を3mgから9mgまで変えてX線回折線を見ると6mgのところ最適であるのが分かる。

このほかYとSrの組成比も変えてみた。それはイオン半径の近い La^{3+} と Ba^{2+} では $\text{La}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ が $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲で一相を作るので、同じくイオン半径の近い Y^{3+} と Sr^{2+} とでも同様なことが起こるかも知れないと思われたからである。しかし $\text{Y}_{1+x}\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$)では $x \neq 0$ に対して多相の割合は増すばかりであった。

以上の予備実験を経て圧力を7GPaに上げたのだが、6GPaでの条件は多少修正しなければならないことが判明した。温度は 1330°C 、 1380°C 、 1410°C のうちで 1380°C が最もよい。結局、7GPa、 1380°C 、1時間、「75mgの試料に6mgの KClO_3 」の条件で行った。 KClO_3 の量6mgが最上か否かはアンビルが破壊したので確かめられなかった。7GPa、6GPaで処理した試料のX線回折線を図16に示すがこの図から6GPaの圧力が足りないことが分かるであろう。 $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子常数

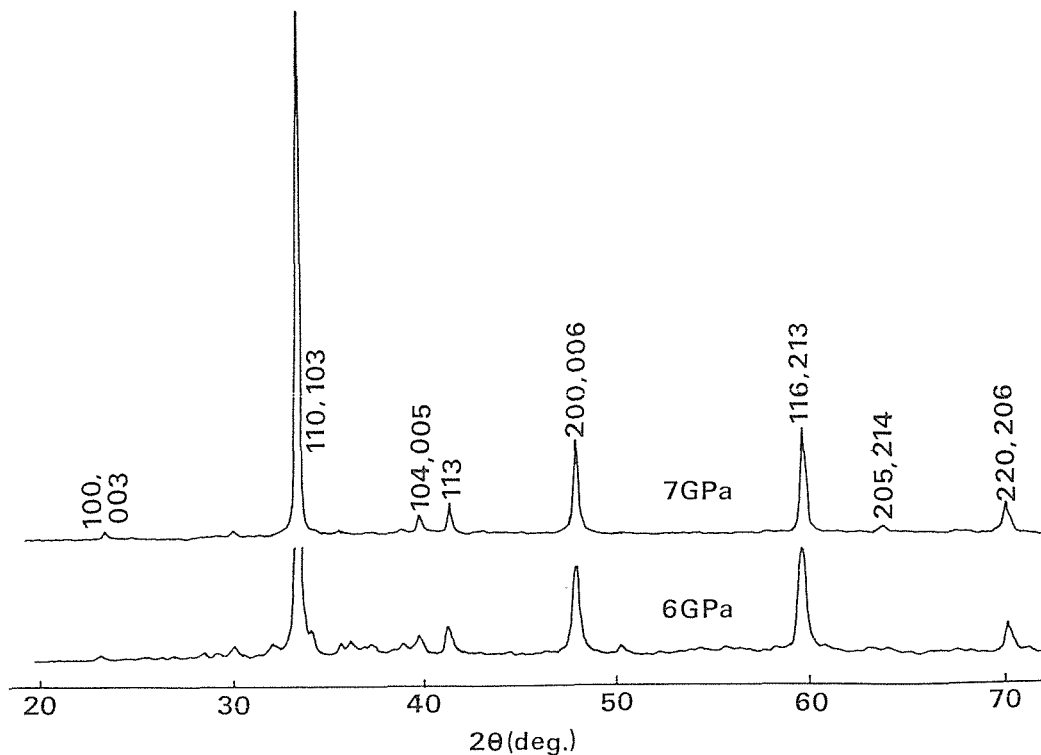


図16 7GPaと6GPaの高酸素圧処理をして合成された $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ のX線回折線図。

は $a=3.7949 \text{ \AA}$, $c=11.4102 \text{ \AA}$ であった。この値と Ono らの外挿値とは一致しない。

$\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の低温特性は70Oeの磁場での SQUID による直流常磁率 (磁場冷却法) (図17) と4端子法による電気抵抗との二つの方法で調べた。X線測定から6GPaでの処理が不満足であることが分かったが、同様なことは帯磁率, 電気抵抗測定でも見られる。6GPaの試料から(A), (B)の2部分をとって測定したが, 特性がこの二つで異っているのみならず, 電氣的・磁氣的性質が互に首尾一貫したものになっていない。7GPaの試料では電氣的・磁氣的両特性から転移開始温

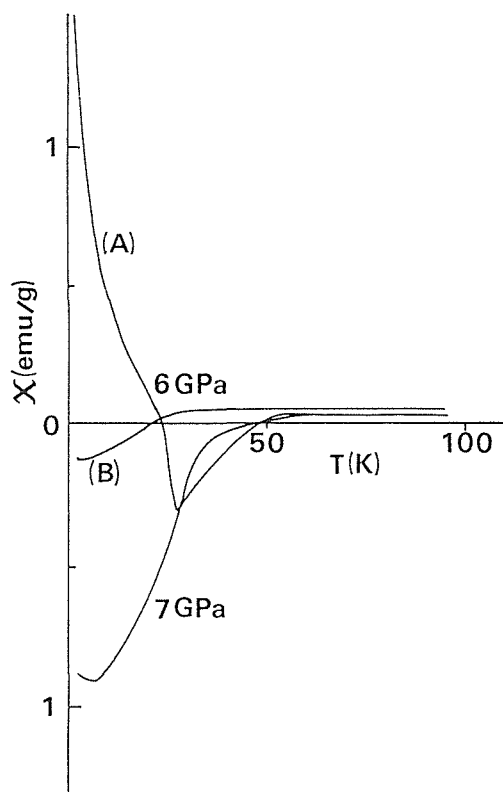


図17 7GPaと6GPaで高酸素圧合成された $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の帯磁率温度特性。(A), (B)は6GPa試料の同一サンプルの二部分。図18に対応。

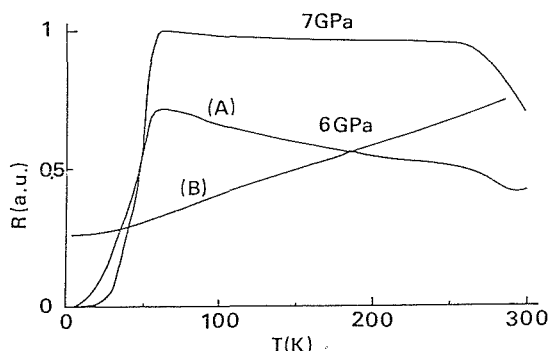


図18 7GPaと6GPaで高酸素圧合成された $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電気抵抗温度特性。(A), (B)は6GPa試料の同一サンプルの二部分。図17に対応。

度が60Kと決められる。しかしこの値は格子常数での結果と同じく, $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の T_c の外挿値と一致しない。そこで高酸素圧合成の $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は, 常圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ から単に Ba を Sr に替えていったものとは違っているのではないかと感じが出てくる。

最後に $\text{YSr}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ の高酸素圧合成が成功しなかったことを述べておく。Y-Ba-Cu-O系では81Kの $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ が高酸素圧合成されているので¹³⁾, Y-Sr-Cu-O系でも同様に合成できると考えるのは自然である。しかし, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は実に高压型ではない。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y + \text{CuO}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ との体積を比べてみれば分かる。前者は $V_o(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y) = 174.09 \text{ \AA}^3$ ¹⁴⁾ と $V_o(\text{CuO}) = 19.98 \text{ \AA}^3$ ¹⁵⁾ の和の 194.07 \AA^3 であり, 後者は $V_o(\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y) = 202.53 \text{ \AA}^3$ ¹³⁾ であるから $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ は高压下では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と CuO に分解するはずである。 $\text{YSr}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$ 組成を KClO_3 と共に金チューブに溶封し, 2,4,5GPa で処理したが, 圧力と共に "1-2-3" 構造が増加するのみで "1-2-4" 構造は得られなかった。

2.4.6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ の高酸素圧合成

(以下 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ とも不統一な書き方をするが, 混乱はないであろう。)

$\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の高酸素圧合成で判明したことは, この超電導体は結晶構造的には正方晶だったという点である。これに対して常圧合成の場合, "1-2-3" 型超電導体は斜方晶であり, "1-2-3" 型正方晶のほうは常電導体であり, 酸素欠陥も多く含む等のが分かっている。従ってこの不一致点究明のため $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ はもっと詳しく調べる必要がある。しかし $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 合成のためには7GPaの高压を要し, これはわれわれの高压装置の常用圧力を超える。それなら1気圧で楽に合成できる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ に高酸素圧処理をほどこせばよいではないか。こうして本項の研究は始まった。

出発物質の常圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ については既によく知られているが, 念のために書いておくと, Y_2O_3 , BaCO_3 , CuO を 1Y:2Ba:3Cu の比にとり, 最後は酸素気流中で930°Cから炉冷して作成する。格子常数は $a=3.8845 \text{ \AA}$, $b=3.8238 \text{ \AA}$, $c=11.6800 \text{ \AA}$ であった。また超電導転移の開始温度は92Kである。

高酸素処理は出発物質110mgに対し KClO_3 を 1~12mg 同封して行われた。処理条件は6GPa, 1050°C~1150°C, 1時間である。処理後回収した試料でまず X線測定を行うと予想通り, 斜方晶→正方晶の変化が起こっていた。次に試料のうち量の多いいくつかを選

んで酸素分析を行った。装置はLECO, TC-136で、不活性ガス・溶融・赤外吸収法である。常圧合成の斜方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の酸素量 y を求めてみると $y=6.99\pm 0.07$, 6.90 ± 0.05 と妥当な値が得られたが、これから誤差 Δy は ± 0.1 程度と推測される。分析を行わなかった試料の y が必要になったときは KClO_3 の仕込み量から内挿することにした。

さてこのようにして高酸素圧処理した試料の結晶構

造は y の関数として見てゆくことができるが、まず X 線回折線が全体としてどのように変ってきたかを図19に示す。これは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ と分析されたものについての図であるが、常圧合成のものに比べて、斜方晶→正方晶の変化が起こっているのが見られよう。この変化を更に詳細に示すために、この構造変化が X 線回折線図に最も明瞭に現れる $2\theta=47^\circ$ 付近の (200), (020) → (200) の様子を y の変化と共にみると図20のように

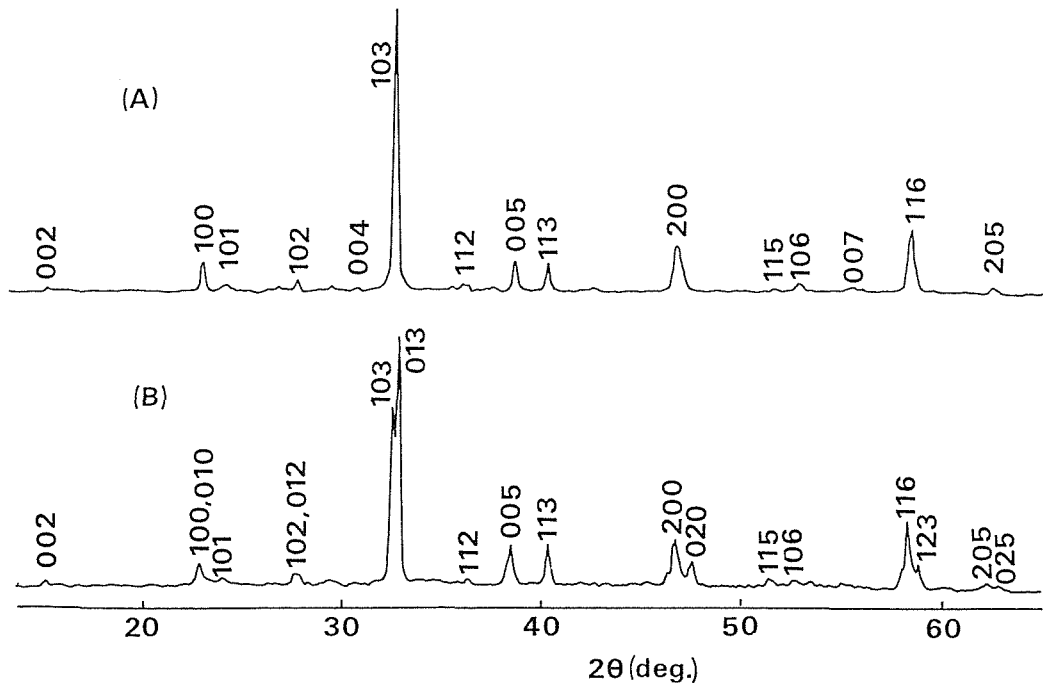


図19 高酸素圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ (A) と通常合成 YBCO (B) の X 線回折線図。

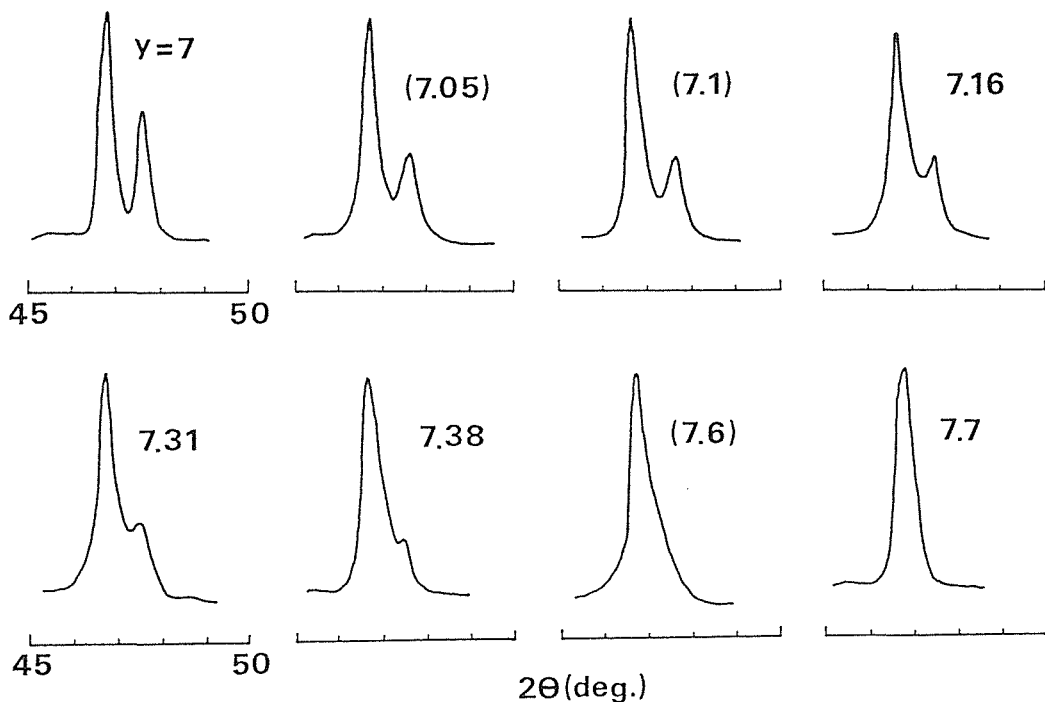


図20 斜方晶の (200), (020) 回折線の正方晶 (200) への移行。 y は酸素数。カッコ内の y は内挿直。

なる。y の最高値は7.7までであって、 KClO_3 の量を9 mg 以上にすると明らかに“1-2-3”構造一相ではなくなる。格子常数 a, b, c が y と共にどのように変化するか。常圧の $y < 7$ の場合¹⁶⁾も含めて全貌を概観する方が便利であろうから、y を 6 ~ 7.7 にわたって一枚の図にまとめると図21のようになる。この図は結晶構造変化を図3 (B)の Cu-O 鎖面内の O の増減として考えると理解し易い。すなわち $y = 6$ のときはこの面には O が何もないから Cu-O の鎖を作らず、a 方向、b 方向の区別もつかないので正方晶である。 $y = 7$ で Cu-O 鎖が完成する(図3 (B))とき a 方向、b 方向の区別は最も際立っており、斜方晶である。しかし $y > 7$ となると、O がこの面の O 空孔を埋めて新たな CuO_2 面に変化し始めて、a 方向、b 方向の区別がなくなるから再び正方晶となる。もちろん高酸素圧合成によって余分の O がどの位置に入ってくるかは実験で確かめなければならないが、以上のように推測するのは自然であろう。

次にこれら高酸素圧合成の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$) の超電導転移温度がどう変化するかは最も関心のあると

ころであるが、驚くべきことに常圧合成の $T_c = 92\text{K}$ から全く変化しない。測定は主要な試料については SQUID による直流帯磁率法で、他のものについては交流帯磁率法で行ったが、測定した試料合計約30コすべて転移温度を変えなかった。念のため SQUID による測定条件を再述すると、磁場は70~80Oe、磁場中温度冷却による通常のやり方である。こうして測った帯磁率温度曲線を図22に示すが、帯磁率の大きさは常圧のもの1/3~1/4に減っているものの T_c は全く変わっていないことが見てとれるであろう。この場合、最も疑われるのは $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が高酸素圧合成の試料に残存してそれが $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$) 試料の見かけの $T_c = 92\text{K}$ を与えているのではなか、という点であるが、図20からその可能性は否定されるであろう。これまで YBCO では“2-1-4”系のキャリア数と T_c との関係¹⁷⁾の類推から $y > 7$ においては T_c が下ってゆくものと予想されてきた。もしそのようなことが実際に起こっているなら、 $y > 7$ 試料で仮に常圧の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ が残って見かけの T_c を92K に現しているとしても、

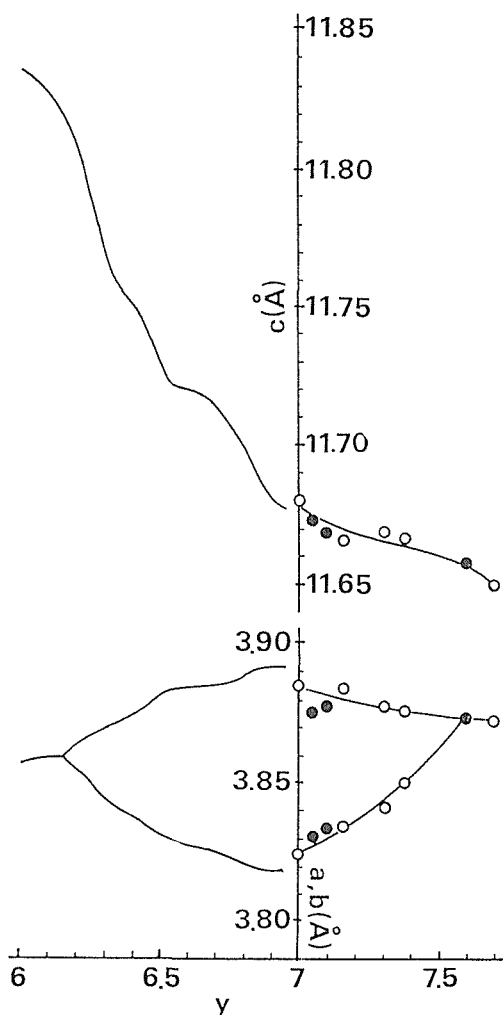


図21 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の格子常数変化。 $y < 7$ は文献16から転載。
 $y \geq 7$ の白丸は分析値。黒丸は内挿値。

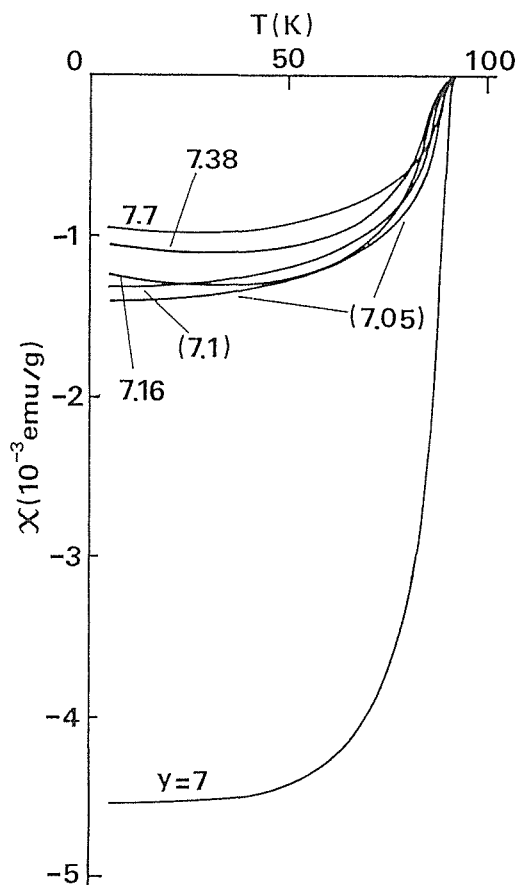


図22 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の直流帯磁率温度曲線。カッコ内の y は内挿値。

もう一度“本来”の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$) の T_c が低いところにキチンと現われて帯磁率温度曲線は二段階になるはずである。そこで図22のカーブをほぼ規格化して大きさを揃えてみたが(図23), 曲線に差は出てこなかった。従ってここに推定した T_c はやはり $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$) の性質それ自身であると考えたい。

高酸素圧処理をしてOの数を増やしたということはキャリアの数を増やしたことにあたるはずである。しかし上の結果ではそれによっても T_c は変らない, となってしまう。前述したように2-1-4系¹⁷⁾では T_c とキャリア数の曲線はあるキャリア数のところで最大値をとる。“1-2-3”系の場合もデータの数は多くないが Tokura ら¹⁸⁾のまとめた図(図24)にはそのような傾向

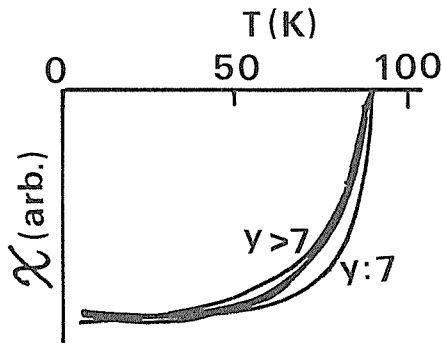


図23 図22の値がほぼ同じになるように規格化したもの。

が見られる。われわれの結果をこの図24に書き込むとそれと異質な様子は全く明らかである。物理的に考えてもキャリアの数が増えるのに T_c が全く変らないということは非常に考えにくく, 謎は深まるばかりである。

ここで図24のキャリア数 P_{sh} について説明しておく必要がある。Tokura ら¹⁸⁾に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y < 7$) を含む固溶系のデータを巧妙に整理した結果, Oの数を増加してもそれが直ちに超電導に寄与すると考えられている CuO_2 面のキャリア P_{sh} にはならないこと, Cu-O 鎖のキャリア P_{chain} がまず出来て鎖にトラップされること, P_{chain} は $y-6.5$ と推定できること, などを示した。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ では全キャリア数 ($P_{chain} + 2P_{sh}$) は構成イオンの価数から考えて $2y-13$ と求まるから, 結局最後は簡単に $P_{sh} = (y-6.5)/2$ となるのである。こうして図24には $P_{sh} = 0.25(y=7.0)$ から $P_{sh} = 0.6(y=7.7)$ まで $T_c = 92\text{K}$ 一定の線が引かれたのである。

以上の P_{chain} , P_{sh} の求め方は Tokura ら¹⁸⁾の議論を延長し過ぎるとも批判されようが, 何れにせよどこかに過剰のキャリアを収めなくてはならないのである。結果に多少の修正が入るとしても, 図24の $T_c = 92\text{K}$ の線が多少伸び縮みする程度であろう。ここで具体的にキャリアの数について数的なイメージを与えておく。

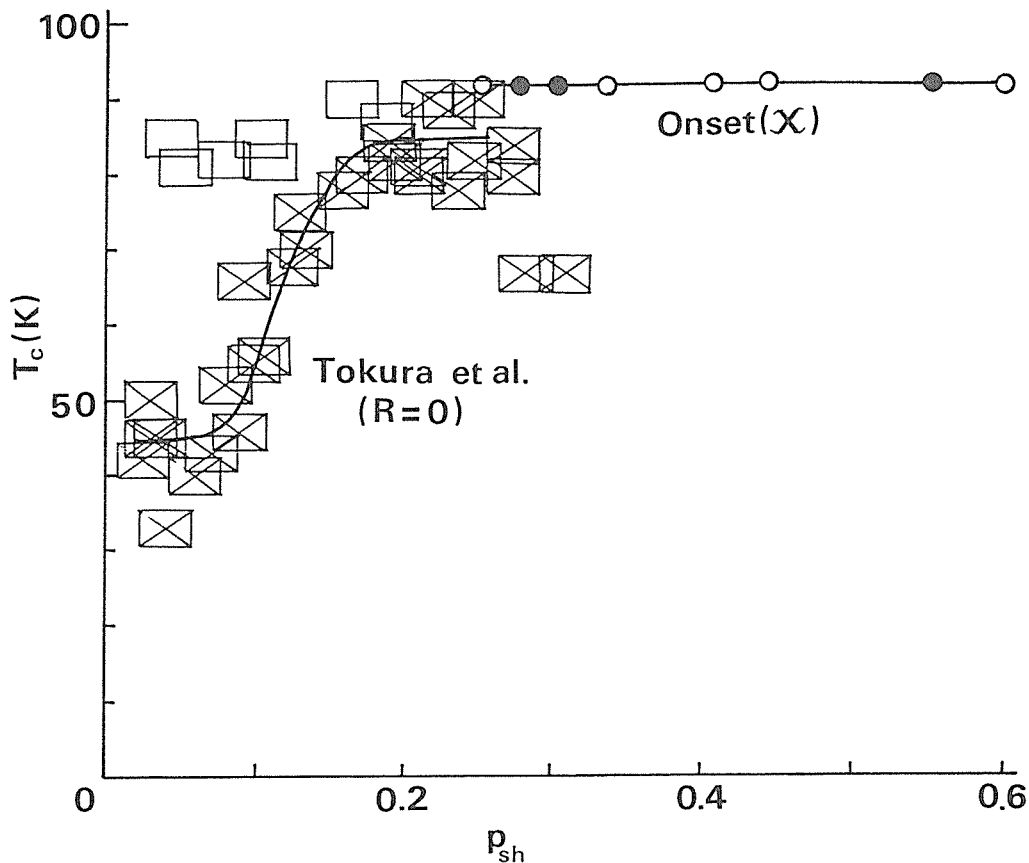


図24 “1-2-3”型における CuO_2 面のホール濃度 P_{sh} と T_c との関係。矩形は文献18より転載(空の矩形は $y > 7$ 試料)。丸印は本研究(黒丸の y は内挿値)。

$y=7.7$ とするとCuの平均価数は2.8価格である。Cu-O鎖面はOがふえて恐らく $\text{CuO}_{1.7}$ 面となっているであろうが、そこには1.2コ/Cuのホールがトラップされている。すなわちCuは3.2価ともなる。伝導を司ると考えられる CuO_2 面は0.6コ/Cuのホール(P_{sh})であるから、ここではCuは2.6価である。

以上直観的にも考えにくい状況を説明したが、現行の理論にもわれわれのTc- P_{sh} の関係は受入れ難いと思われる。超電導体の CuO_2 面の電子は隣の格子点へ遷移積分 t で飛び移るけれども、同一格子点を他の電子と共有するには大きな反撥力 U を受けると考えられている。そこで2重占有が禁止される結果、ゲージ場理論が用いられることになり、例えば図25¹⁹⁾のような相図が画かれている。超電導状態は上向きスピノンと下向きスピノンが対を形成し、かつホロンがポーズ凝縮を起こしている状態となっているから図24のわれわれの結果のような、ホール濃度に無関係な境界線が出てくるとは思えない。

そこで高酸素圧合成で得られた電子状態が一体どうなっているのか、ホール測定、XAS、XPS、EELS等の手段で調べたいところであるが、それより前にしなければならないことがある。それは高酸素圧処理で注入したOの位置を求めることと試料を良質化することである。

前者についてはHoriuchiら²⁰⁾が高電界高分解能電子顕微鏡の直接観察で、余分のOがCu-O鎖のO空孔を占めていることを示したが、定量的な同定には中性子線回折のRietveld解析を必要とするであろう。高压試料は量を取りにくいのでこれは困難と思われたが

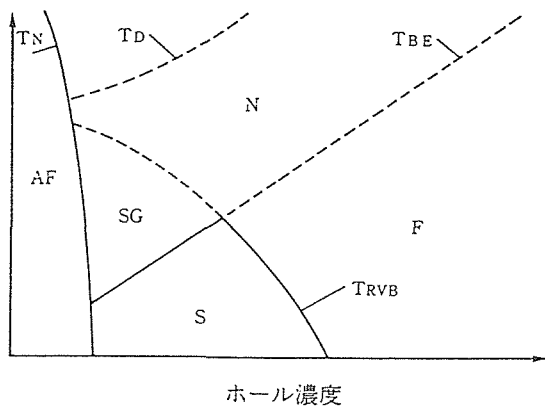


図25 ゲージ理論による相図の一例

文献19より転載。T₀はホロンとスピノンがコヒーレントな運動をはじめめる温度。T_{RVB}は上向きのスピノンと下向きのスピノンが対を形成しはじめる温度。T_{BE}はホロンがポーズ凝縮を起こす温度。T_Nは反磁性転移温度。Sは超電導状態、AFは反強磁性状態。Fはフェルミ流体状態。Nは朝永、ラッティンジャー流体状態。SGはスピンドだけが秩序をもつスピンギャップ状態。

Los AlamosのG. H. Kweiが100mg程度で可能であるからと共同研究を提案して来た。このとき筆者は高压装置が使えず、物性研毛利教授の好意で物性研のキュービック装置で試料をやっと提供したのであるが、以後Kweiとの連絡が取れなくなっている。恐らく解析に成功しなかったのではないと思われる。しかし高工研でも数百mgで解析できる状態になりつつあるから、この問題が解決するのは遠くはあるまい。

後者の良質化は、最初問題にしなかったことであるが、高酸素圧処理をすると少量の異相が発生するのでそれを除去しなければならない、ということである。恐らく技術的な問題も絡んでいるのであろうが、異相の量は一定でなく、少い場合は図19 ($y=7.7$)の程度であり、多い場合には図26のB ($y=7.5$)の程度になる。異相は熱処理温度、時間を色々変えても発生が系統的でなく、従ってゼロにすることはできなかった。異相の中で最も量が多く、かつ同定できたのは BaO_2 である。さきの酸素分析ではこれらを含んで解析したので測定した y の値は不正確でないと思われるかもしれないが、それによる誤差は僅かであることが次のようにして分かる。

いま酸素分析して形式組成が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ と求まったとする。しかし実際は BaO_2 が折出しているから全体の釣合を保たせるために、YがBaサイトに入り込んだと仮定して、 $\text{Y}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ と CuO とが共存すると考える。 BaO_2 の量は不明であるがX線の強度からYBCOに対して10%程度であろう。このとき上

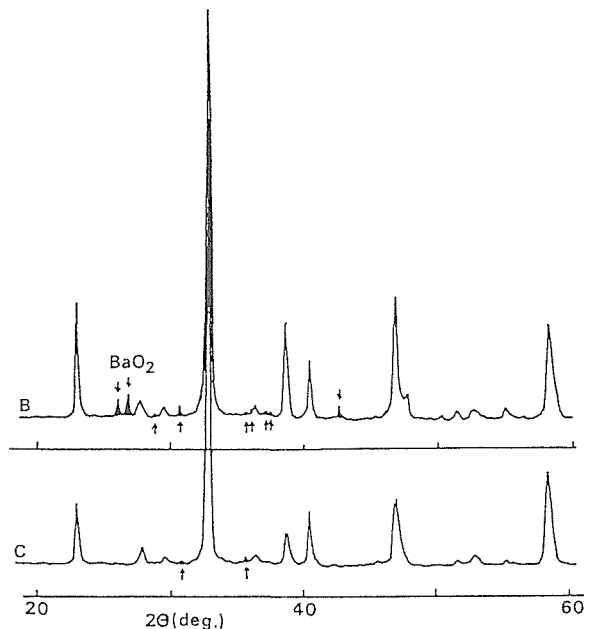


図26 異相の多い $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=7.5$)のX線回折線図(B)とこれを再粉碎搅拌後再高压処理した試料のX線回折線図(C)。高压処理は共に5GPa、940°C×1h。矢印は異相。既知は BaO_2 のみ。B、Cは図27に対応。

の組成の YBCO は $Y_{1.03}Ba_{1.96}Cu_3O_{7.65}$ と求まるが, Cu の平均価数は $YBa_2Cu_3O_{7.7}$ の 2.8 価から 2.75 価に落ちるに過ぎない。従ってこれまでの議論は訂正しなくてよい。(最初から $Y_{1+x}B_{2-x}Cu_3O_y$ ($x=0.01, 0.03, 0.05$) の組成で酸素圧合成を試みてもみたが BaO_2 の折出は減らなかった。実際は $Y_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ でなく $YBa_2Cu_3O_y$ と Y_2O_3 と CuO との混合物になっているのかもしれないが, ここでの議論は価数に関するだけのものだから要するに, 価数を変えずに化合物の種類を変えても, あるいはほんの一部分の価数を僅かに変えて化合物の組合わせを変えても, 議論は変わらない。)

なお附記すると良質化の実験はすべて物性研毛利研究室の 16mm 角六方押し高圧装置を用いて行われ, 試料は 5 φ の大きいチューブ中に溶封された。このときの超電導体積分率は 3 φ のものよりよい (図 27)。

折出した BaO_2 の除去は高酸素圧処理した試料を更に粉碎してのち再び金チューブに封じ ($KClO_3$ は入れない), 高圧下で再焼成するという方法で行われた。 BaO_2 の消失は図 26 の C に見られる通りであるが, 超電導体積分率も減少する (図 27)。残りの不純物は EPMA で $Y_2Cu_4O_7$ と CuO と同定された (図 28)。そこであるいは $Y_{1-x}Ba_2Cu_{3-z}O_y$ の形になっているかとも思われるが, これは今後の問題である。なおこの場合でも Cu の平均価数は不純物が折出しなかった場合より増えるので今までの結論は変わらない。

2.4.7 その他の物質

この項では組成・構造とも同定してないが高酸素圧

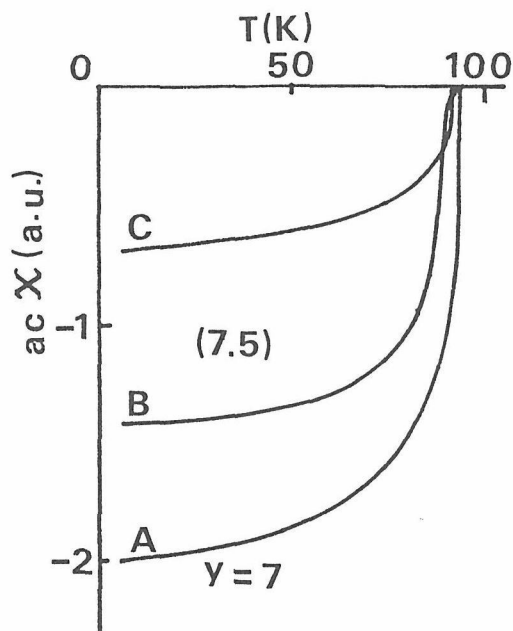


図 27 16mm 角アンピルでの高酸素圧合成 (B) 及び再高圧合成 (C) によって作られた試料の交流帯磁率。A は常圧合成。B, C は図 26 に対応。

処理が超電導体作成に有効に働く例を示すことにする。新物質探索の立場から次の二報告が崩芽的ながらわれわれの目にとまった。一つは $In_{0.3}Pb_{0.7}Sr_2Y_{0.2}Ca_{0.8}Cu_2O_y$ で Tc は 60K である²¹⁾。もう一つは $Pb_{0.5}Sr_{2.5}Y_{1-x}Ca_xCu_2O_y$ で Tc はそれ以上であるが²²⁾, はっきりしない点もある。そこでこれを高酸素圧処理することを Ohta が行った²³⁾。

出発物質は報文^{21,22)}通り作られたが, 作成の $In_{0.3}Pb_{0.7}Sr_2Y_{0.2}Ca_{0.8}Cu_2O_y$ は Tc=20K と低く, $Pb_{0.5}Sr_{2.5}Y_{0.1}Ca_{0.9}Cu_2O_y$ は超電導転移を示さなかった。次にこれを 6GPa, 1000~1150°C, 1~2h の条件で高酸素圧処理すると ($KClO_3$ 量は試料 80~90mg に対し 6mg), 前者は約 90K で (図 29), また後者は 85K で超電導転移する。これらは "1212" 構造と思われるが組成は同定できていない。前者の EDX 分析で $In_{1.3}Pb_{8.9}Sr_{29.2}Y_{8.0}Ca_{11.6}Cu_{43}O_y$ が超電導の主成分と思われたが, この組成で高酸素圧合成した試料の Tc は 82K であった。

高酸素圧処理で Tc が上った例として他の組成を挙げることもできる。 $Pb_{4.8}Sr_{27.5}Y_{1.7}Ca_{15.1}Cu_{46.9}O_y$ を 6 GPa, 1150°, 1h で処理したときの Tc は 112K であった。これも物質を精製するところにはまでは到っていない。

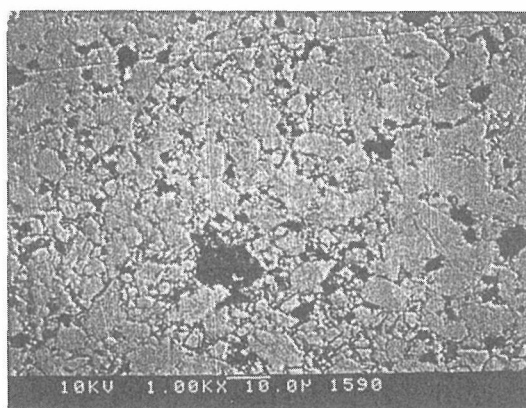


図 28 再度高圧合成をした試料の SEM 写真。最も黒い斑点が Cu-O。次に黒い部分が $Y_2Cu_4O_7$ 。

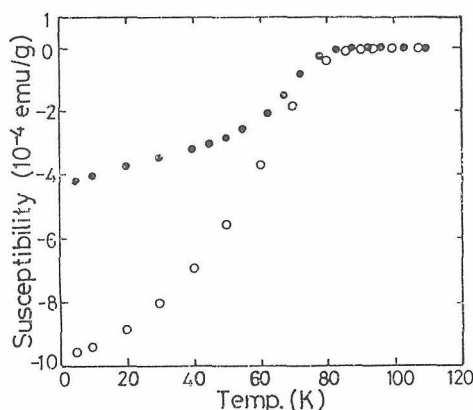


図 29 高酸素圧合成の $In_{0.3}Pb_{0.7}Sr_2Y_{0.2}Ca_{0.8}Cu_2O_y$ 試料の帯磁率温度曲線。黒丸は合成温度 1000°C, 白丸は 1150°C。

2.4.8 おわりに

筆者が退職後の1991年に $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ の無限 CuO_2 層構造で二つの超電導体が見つかるという急転回があった。一つは Goodenough ら²⁴⁾の $\text{Nd}_{0.14}\text{Sr}_{0.86}\text{CuO}_2$ の合成である。彼らは2.5GPa で $T_c=40\text{K}$ の超電導体を作った。恐らく n 型であろうと思われる。われわれも $\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.95}\text{CuO}_2$ は作ったのであるが図9にあるような $2\theta\sim 33^\circ$ の不純物回折線が出たのでそれまでとしたのであった。彼らの成功した組成でも掲載の X 線図には $2\theta\sim 33^\circ$ の余分な線が見えているが、ともかく彼らは超電導体を作ったのである。

もう一例は Takano ら²⁵⁾による $\text{Ba}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CuO}_2$ の $T_c\sim 90\text{K}$ である。 Ba-Sr 固溶体の無限 CuO_2 層構造はさきに彼等の発見した物質⁶⁾であったけれども、彼らの今回の発見は同じ結晶構造での ACuO_2 で広く超電導体を作成できることを示唆する。表1で $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ が出来易いことを示したが、これなどは最も有力候補である。その目で初期の実験記録をしらべてみると、先を急いだ余り実験は非常に雑であった。 KClO_3 を用いながら封入量の記載がしてないといった有様である。そこで実験のやり直しが是非必要であったけれども高圧装置の使用が許されず、1989年の実験のまま終わった。果たせる哉、その後上述と全く同じ組成の $(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_2$ が超電導体となり²⁶⁾、現在 T_c は113K に達し、学界でいま最も注目を集めている物質となっている。

当研究グループでわれわれはグループ研究を超電導マルチコアの新物質探索コア、超高压合成ユニット研究として兼ね進めてきた。しかしこれ迄に述べたように誤りをおかし、かつ後れもと、その責を果たしたとは言い難い。これが適切に批判されることは是非必要であるが、それには明瞭な形になるように事実を述べなければならぬ。超電導研究のような同時進行の研究は、世界の流れと対比させると、問題は最も明らかになるであろう。本報告はそのような方針で述べたつもりである。

東京大学物性研究所の高圧装置を使わせていただいたことを毛利信男教授に感謝します。

参考文献

- 1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209 (1988).
- 2) Z.Z. Sheng and A.M. Herman: Nature 332, 55 (1988).
- 3) M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, C.C. Torardi, J. Gopalakrishnan, T.R. Askew, R.B. Flipp, K.J. Morrissey, U. Chowdhry and A.W. Sleight: Nature 332, 420 (1988).
- 4) R.D. Shannon: Acta Cryst. A32, 751 (1976).
- 5) T. Siegrist, S.M. Zahurak, D.M. Murphy and R. S. Roth: Nature 334, 231 (1988).
- 6) M. Takano, K. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto and T. Kusada: Physica C 159, 375 (1989).
- 7) C.L. Teske and H. Muller - Buschbaum: Z. Anorg. Chem. 379, 234 (1970).
- 8) C.L. Teske and H. Muller - Buschbaum: Z. Anorg. Chem. 370, 134 (1969).
- 9) T. Tamegai, C. Okada and Y. Iye: Physica C 170, 15 (1990).
- 10) P. Lightfoot, S. Pei, J.D. Jorgensen, X.X. Tang, A. Manthiram and J.B. Goodenough: Physica C 169, 464 (1990).
- 11) R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, J.J. Krajewski, J.V. Waszczak, R.M. Fleming, W.F. Peck Jr., L.W. Rupp Jr., P. Marsh, A.C.W.P. James and L.F. Schneemeer: Nature 345, 602 (1990).
- 12) A. Ono, T. Tanaka, H. Nozaki and Y. Ishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1687(1987).
- 13) J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, S. Rusiecki and B. Becher: Nature 336, 660 (1988).
- 14) T. Siegrist, S. Sunshine, D.W. Murphy, R.J. Cava and S. Zahurok: Phys. Rev. B35, 7137 (1987).
- 15) S. Asbrink and L.J. Norrby: Acta Cryst. B26, 8 (1970).
- 16) Y. Nakazawa and M. Ishikawa: Physica C158, 381 (1989).
- 17) J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal and S.P. Parkin: Phys. Rev. Lett. 60, 542 (1988).
- 18) Y. Tokura, J.B. Torrance, T.C. Huang and A.I. Nazzal: Phys. Rev. B38, 7156 (1988).
- 19) 久保木一浩: 日経サイエンス1993年5月号, p.21.
- 20) S. Horiuchi, Y. Matsui and B. Okai: Jpn. J. Appl. Phys. 31, L59 (1992).
- 21) R.S. Lin, P.T. Wu, S.F. Wu, W.N. Wang and P.P. Edwards: Physica C 165, 111 (1990).
- 22) T. Rouillon, J. Provost, M. Hervieu, D. Groult, C. Michel and B. Raveau: J. Solid State Chem. 84, 375 (1990).
- 23) M. Ohta, M. Tsutsumi, J. Yoshimoto and B. Okai: Physica C 185-189, 667 (1991).
- 24) M.G. Smith A. Manthiram, J. Zou, J.B. Goodenough and J.T. Markert: Nature 351, 549 (1991).
- 25) M. Takano, Z. Hiroi, M. Azuma and Y. Takeda: Abstract of the 3rd ISTEK Workshop on Superconductivity (Kumamoto) p.30 (1991).
- 26) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando and Y. Takeda: Nature 356, 775 (1992).

3. 高圧に関する研究

3.1 高圧力下の物性

以下では、「高圧力磁性」のところではスピネル型 MnCo_2O_4 , CoCr_2O_4 , CoMn_2O_4 , NaCl 型 Fe_{1-y}O , 単体の Eu, マグネトプラムバイト型 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$, NaCl 型反強磁性体についてのネール温度の数値計算の現状などについて述べる。また「高圧力下でのその他の物性」のところでは、立方晶系の元素についての熱膨張率と圧縮率との経験的相関、高温超伝導体（ピスマス系）の臨界温度の圧力変化について述べる。

3.1.1 高圧力磁性

3.1.1.1 スピネル型 MnCo_2O_4

ピストン・シリンダー型高圧装置¹⁾にエポキシ・シール・セル²⁾を入れてスピネル型 MnCo_2O_4 の高圧力下での透磁率を測定した²⁾。圧力媒体は低温高圧下ですぐれた特性をもつ¹⁾1-ペンテン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) である。

実験の結果、キュリー温度とホプキンソン効果のピークの温度が圧力を高くするほど低下することが明らかになった。これらの事実は他の酸化物磁性体では見られないことであり、重大な結果であると思われる。

フェリ磁性の立方スピネル型 MnCo_2O_4 は完全逆スピネル構造をもっている ($\text{Co}[\text{MnCo}]_4\text{O}_4$)。すなわち Mn イオンは八面体位置 (B), Co イオンの半分は四面体位置 (A) そして Co イオンの半分は八面体位置 (B) を占めている。Blasse は Co イオンは 2 価で Mn イオンは 4 価だと報告³⁾している。

出発物質は MnO_2 (99.999%, ジョンソン・マッセイケミカル) と Co_3O_4 (99.999%, ジョンソン・マッセイケミカル) とである。 MnO_2 と Co_3O_4 はメノウバチでアセトンと共に 1h 混合され、 0.26GNm^{-2} でリング状にプレスされた。 MnCo_2O_4 は空気中で 820-1330K で安定である。試料作成の条件を表 1 に示す。リング状の試料 (A と B) はこれらの条件から室温に急冷された。

表 1 MnCo_2O_4 の試料作成条件.

試料	温度/K	時間/h	雰囲気
A	1273	45	空気中
B	1073	44	空気中
	1273の後	45	空気中

リング状の試料 (O.D.=約7.8mm, I.D.=約4.2mm, 高さ=約2.6mm) に400回リード線を巻き10kHzの電流を流し自己インダクタンスを測定し、透磁率を求めた。自己インダクタンスを測るときに試料にかかる磁場は約 300Am^{-1} ($\approx 4\text{Oe}$) であり、デジタル LCR メータ (安藤電気の AG-4311) を使用した。クロメルアルメル熱電対を試料に接触させ、その起電力をデジタル電圧計 (ケースレーの 182) で測った。これらの装置はパソコン (NEC の PC-9801 UV2) を用い GP-IB を使用してコントロールされた。熱電対の起電力は白金抵抗温度計を用い、常圧で校正された。また高圧力下では 83K (液体チッ素温度付近) で校正された。測定は自然昇温過程 ($1.5\text{-}0.3\text{K min}^{-1}$) で行なわれた。

試料 A の 0.00GPa, 0.86GPa と 1.71GPa での比透磁率 (試料の透磁率/真空の透磁率) を圧力と温度との関数として図 1 に示す。温度 T_H でのピーク (T_C : キュリー温度より約 10K 低い) はホプキンソン効果に帰することができる。このピークの高さは圧力が高くなると低くなる。

図 2 に試料 A の T_C (キュリー温度) と圧力との関係を示す。 T_C は圧力とともに低下する。酸化物磁性体について圧力とともにキュリー温度やネール温度が低下する物質は今まで見出されたことはなかった。 (Cr_2O_3

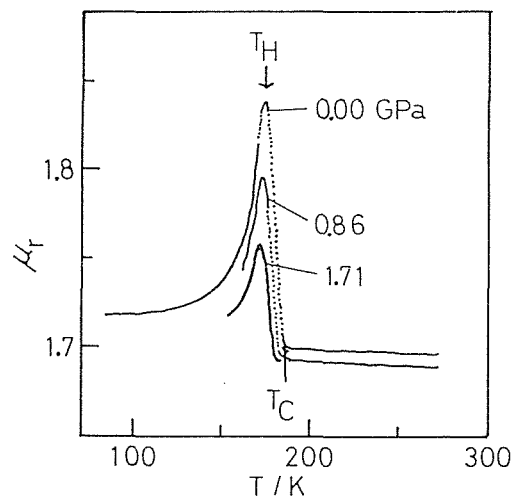


図 1 MnCo_2O_4 の比透磁率 (試料の透磁率/真空の透磁率) の 0.00GPa, 0.86GPa と 1.71GPa での温度変化。
 T_C : キュリー温度,
 T_H : ピークの温度 (ホプキンソン効果).

について初め中性子回折によりネール温度の圧力微分が負と報告されたが、後にマグネトエレクトリック効果や熱膨張率の実験からネール温度の圧力微分が正であると報告されている)。最小自乗法を適用して試料Aについて

$T_C/K = (185.56 \pm 0.06) - (3.47 \pm 0.05)P/\text{GPa}$ (1)
であり、試料Bについて

$T_C/K = (184.4 \pm 0.1) - (3.3 \pm 0.1)P/\text{GPa}$ (2)
となる。圧力が0GPaでのキュリー温度(試料B)は試料Aの値より1.16Kだけ低い。試料Bのキュリー温度の圧力微分の絶対値は試料Aでの値より0.17 K/GPa⁻¹だけ小さい。

図3に比透磁率がピークをもつ(ホプキンソン効果)温度： T_H を圧力の関数として示す(試料A)。最小自乗法を適用して、試料Aについて

$T_H/K = (174.97 \pm 0.05) - (2.50 \pm 0.05)P/\text{GPa}$ (3)
また試料Bについて

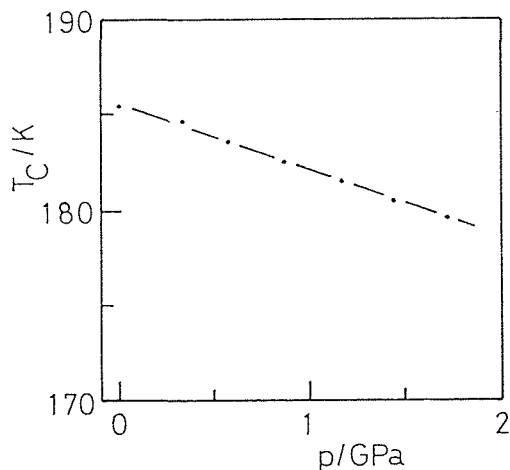


図2 MnCo₂O₄ (試料A) についてのキュリー温度(T_C)の圧力依存性。

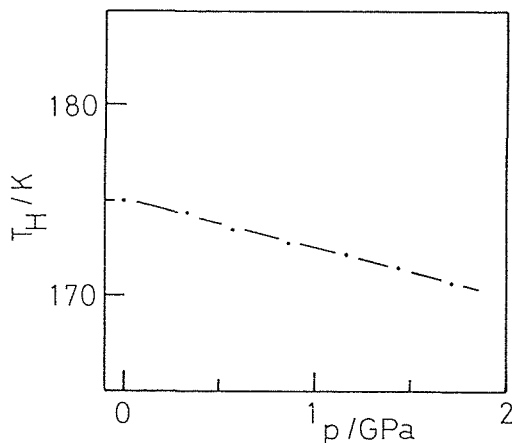


図3 比透磁率-温度曲線のピーク(ホプキンソン効果)の温度(T_H)と圧力との関係。

$T_H/K = (174.9 \pm 0.1) - (2.66 \pm 0.09)P/\text{GPa}$ (4)
となる。圧力が0GPaのとき試料Aと試料Bとで T_H の圧力微分の絶対値は試料Aの値に比べて0.16 K/GPa⁻¹だけ大きい。

3.1.1.2 スピネル型 CoCr₂O₄ と CoMn₂O₄

高圧力下でスピネル型 CoCr₂O₄ と CoMn₂O₄ の透磁率をピストン・シリンダー型高圧装置を用いて測定した。その結果、CoCr₂O₄ についてはキュリー温度の圧力微分が負であることが明らかになった。これは前述した MnCo₂O₄ について酸化物磁性体では2個目の物質である。このことから酸化物磁性体についてキュリー温度の負の圧力微分という特異な現象は MnCo₂O₄ の場合だけのユニーク・ケースではないことが分った⁵⁾。

コバルト・クロマイト(CoCr₂O₄)は立方晶の正常スピネルである。すなわち Co²⁺ イオンは四面体(A)位置にあり Cr³⁺ イオンは八面体(B)位置にある。24.5K (T_S)からキュリー温度(T_C)の温度範囲では磁気構造はコリニア・フェリ磁性体モデル(擬ネール型)であって、 T_S 以下では横スピン成分に長距離秩序が生じている(円すい構造)。角運動量の相殺が82.5K (T_J)で起り、10.5K (T_I)で円すい磁気構造からのずれがある。77Kで磁化容易軸は[001]であり、90Kでの磁気異方性は±5%の実験誤差で見出されていない。

前述したように MnCo₂O₄ はキュリー温度の圧力微分が負であるので CoMn₂O₄ のキュリー温度の圧力微分を調べることは興味あることである。結果はキュリー温度とホプキンソン温度ともに正の圧力微分をもつことが明らかになった。

インバージョン・パラメータ ν は次のように定義される。(Co_{1- ν} Mn _{ν})(Co _{ν} Mn_{2- ν})O₄ ここで () と [] はそれぞれスピネル構造の四面体A位置と八面体B位置を表わしている。 $\nu=1$ のときは完全逆スピネルで、 $\nu=0$ のとき完全正常スピネルになる。フェリ磁性の正方晶系($c/a > 1$)スピネル CoMn₂O₄ は不完全正常スピネル構造をもつ(表2)。Babers等⁴⁾はX線光電子分光の実験より、CoMn₂O₄ についてはCoは2価でMnイオンは3価であること、また MnCo₂O₄ については四面体位置のCoイオンは2価で八面体位置のCoイオンは3価またMnイオンは3価であると報告している。一方 Blasse³⁾は MnCo₂O₄ についてCoイオンは2価でMnイオンは4価であると、磁化率の実験から述べている。

CoCr₂O₄ を作成するときの出発物質は Co₃O₄ (99.999%, ジョンソン・マッセイ・ケミカル) と Cr₂O₃ (99.

表2 CoCr₂O₄とCoMn₂O₄の試料作成条件及びインバージョンパラメータ ν .

試料	温度/K	時間/h	雰囲気	ν
CoCr ₂ O ₄	A 1673	24	空气中	—
	B { 1273 1673の後	72 24	空气中 空气中	—
CoMn ₂ O ₄	C 1523	15	空气中	0.39
	D { 1273 1523の後	47 15	空气中 空气中	0.33

999%, ジョンソン・マッセイ・ケミカル) とである。透磁率を測定するためにリング状の試料を作るが、そのとき成形の困難さのためにバインダーとしてポリビニル・アルコール [(-CH₂CHOH-)_n, n ≈ 1500] を4重量%加えた。バインダーを蒸発させるため873Kで16h 空气中で加熱した。予備加熱を1503Kで53h 行った。その後の試料作成条件を表2に示す。試料(AとB)はこれらの条件から室温に急冷された。

CoMn₂O₄を作成するときの出発物質はMnO₂ (99.999%)とCo₃O₄ (99.999, ジョンソン・マッセイ・ケミカル) とである。CoMn₂O₄は空气中で1120Kから1630Kで安定である⁶⁾。インバージョン・パラメータ ν の値は表2に示してある。これらのリング状の試料(CとD)はこれらの条件から室温に急冷された。

透磁率は10kHzの電流をコイルに流して測定した。そのときの磁場は約400Am⁻¹(≈ 5 Oe)であった。透磁率は高圧力低温下で測った。

図4と図5にそれぞれ1.59GPaでのCoCr₂O₄(試料A)の透磁率-温度曲線と1.34GPaでのCoMn₂O₄(試料D)の透磁率-温度曲線を示す。T_c:キュリー温度, T_H:ホブキンソン効果のピークの温度である。

図6にCoCr₂O₄(試料A)のキュリー温度と圧力の関係を、また図7にCoMn₂O₄(試料D)のキュリー温度と圧力との関係を示す。最小自乗法を用いて、試料A(CoCr₂O₄)について

$$T_c/K = (95.8 \pm 0.1) - (0.1 \pm 0.1)P/\text{GPa} \quad (5)$$

試料B(CoCr₂O₄)については

$$T_c/K = (96.1 \pm 0.2) - (0.3 \pm 0.2)P/\text{GPa} \quad (6)$$

また試料C(CoMn₂O₄)について

$$T_c/K = (103.4 \pm 0.2) + (1.5 \pm 0.2)P/\text{GPa} \quad (7)$$

次に試料D(CoMn₂O₄)については

$$T_c/K = (103.5 \pm 0.1) + (2.7 \pm 0.2)P/\text{GPa} \quad (8)$$

となる。0GPaでの試料AとBのキュリー温度は実験誤差の範囲で互いに一致する。また試料AとBのキュリー温度の圧力微分は殆んど等しい。CoCr₂O₄のキュリー温度の変化はキュリー温度の負の圧力微分を持つMnCo₂O₄²⁾より1/34だけ小さい。CoCr₂O₄のキ

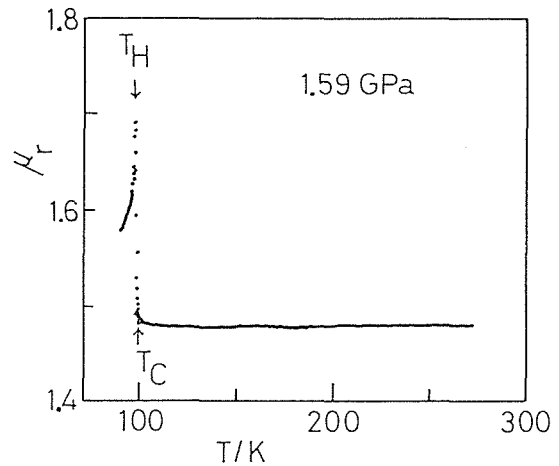


図4 CoCr₂O₄(試料A)の1.59GPaでの比透磁率の温度依存性。T_c:キュリー温度, T_H:ピークの温度(ホブキンソン効果)。

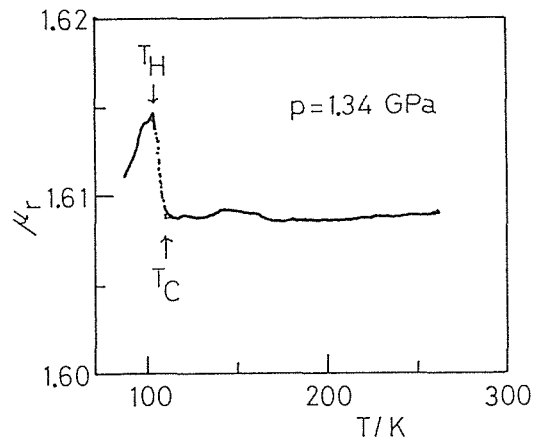
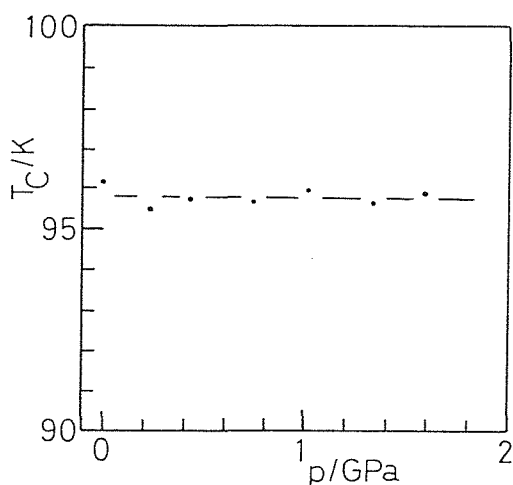
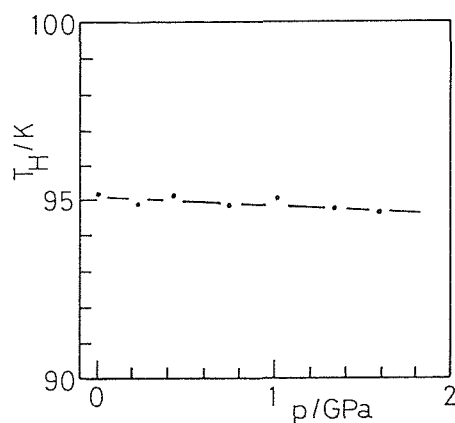
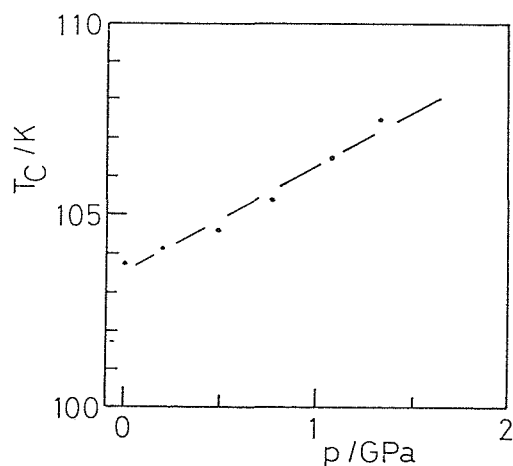
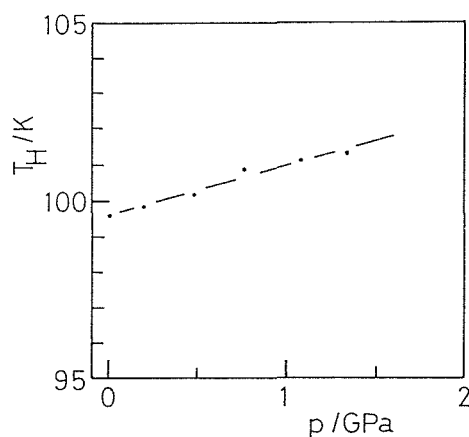


図5 CoMn₂O₄(試料D)の1.34GPaでの比透磁率の温度依存性。

ュリー温度は圧力を加えると下がる。この事実は酸化物磁性体では極めて希なことである。

次にキュリー温度の圧力微分が負になるメカニズムを提案する。アンダーソンの超交換相互作用(カイネティック・エクスチェンジ)によると、この強さは $|b_{mm}'|^2/U$ である。ここで b_{mm}' は電子移動のパラメータで、Uは同じイオンにある2つの電子がお互いに避けあうときの励起エネルギーである。圧力とともに増大するUの効果は、圧力とともに増大する $|b_{mm}'|^2$ の効果に凌駕することはほとんど考えられないことである。局在スピンのエフェクティブな交換積分は運動交換の部分(J_{kin})とポテンシャル交換(J_{pot}) (直接交換)の和である。常に強磁性相互作用を与える J_{pot} の圧力変化が、常に反強磁性相互作用を与える J_{kin} の圧力変化を凌駕する結果としてCoCr₂O₄とMnCo₂O₄²⁾がキュリー温度の圧力微分が負になっている可能性を指摘しておきたい。

図6 CoCr₂O₄ (試料A) のキュリー温度と圧力との関係。図8 CoCr₂O₄ (試料A) のホプキンソン効果のピークの温度と圧力との関係。図7 CoMn₂O₄ (試料D) のキュリー温度と圧力との関係。図9 CoMn₂O₄ (試料D) のホプキンソン効果のピークの温度と圧力との関係。

0GPaでのキュリー温度は試料CとDとで実験誤差の範囲内で一致している。そして試料D ($\nu=0.33$)のキュリー温度の圧力微分は試料C ($\nu=0.39$)より1.8倍だけ大きい。すなわちキュリー温度の圧力微分は ν が大きくなると大きくなる。CoMn₂O₄のキュリー温度は圧力とともに高くなる。この事実は逆スピネル型であるCo[MnCo]O₄²⁾(これはキュリー温度の圧力微分が負である。)の場合と異なる。八面体位置のCo/Mnの比が1に近づくと dT_C/dp は減少する。そしてMnCo₂O₄は負の値を持つ。

図8と図9に比透磁率がピークを持つ(ホプキンソン効果)温度を試料A(CoCr₂O₄)と試料D(CoMn₂O₄)とについて圧力の関数として示す。

最小自乗法を適用して、試料A(CoCr₂O₄)では

$$T_H/K = (95.11 \pm 0.06) - (0.26 \pm 0.06)P/\text{GPa} \quad (9)$$

試料B(CoCr₂O₄)については

$$T_H/K = (95.10 \pm 0.09) - (0.17 \pm 0.09)P/\text{GPa} \quad (10)$$

試料C(CoMn₂O₄)については

$$T_H/K = (87.7 \pm 0.4) + (1.9 \pm 0.4)P/\text{GPa} \quad (11)$$

試料D(CoMn₂O₄)については

$$T_H/K = (99.57 \pm 0.06) + (1.37 \pm 0.08)P/\text{GPa} \quad (12)$$

となる。CoCr₂O₄については T_H は圧力が高くなると小さくなり、CoMn₂O₄については T_H は圧力とともに大きくなっている。これらはキュリー温度の場合と似ている。試料A(CoCr₂O₄)とB(CoCr₂O₄)の0GPaでの T_H はお互いに一致しており、また試料Aの T_H の圧力微分は試料Bより1.5倍だけ大きい。CoMn₂O₄については、0GPaでの T_H は ν が小さくなると高くなり、 dT_H/dp は ν が小さくなると減少する。

3.1.1.3 NaCl型 Fe_{1-y}O

Fe_{1-y}Oについてネール温度での熱膨張の異常と電気抵抗が高圧力・低温下で測られた⁷⁾。

ウスタイト(形式的にはFeO)は鉄イオンの欠損であり、基本的にはNaCl型の結晶構造を持っている。スミス⁸⁾によれば y の値は0.057から0.138の値をとり、最大で約14%にも達する。また室温でFeの空孔の波状の分布をもった3次元の変調結晶構造とわずかの変位

変調結晶構造をもっている。

ネール温度(T_N)以下では $Fe_{1-y}O$ は菱面体($\alpha > \pi/2$)になる。結晶学的な歪みは〔111〕軸方向に立方格子が伸びたものになっている。スピンは(111)の強磁性的シートに垂直にならんでいる。そして隣のスピンは反対方向を向いている。 FeO の反強磁性転移は一次であるので、エーレンフェストの関係式を適用することはできない。この研究の目的はネール温度と電気抵抗率の圧力変化へのノストイキオメトリ・パラメタの影響を調べることである。

熱膨張と電気抵抗率の測定は高圧低温下でピストンシリンダー型装置とエポキシシール・セルを用いて行なった。圧力媒体は1-ペンテンである。これは調べた温度と圧力の領域で優れた圧力媒体である¹⁾。

ジョンソン・マッセイ・ケミカル社の高純度‘Specpure’(Al<1ppm, Ca<1ppm, Cr<1ppm, Mg<1ppm, Ni<1ppm, Si<1ppm, 他の元素は検出されない)を出発物質として用いた。粉末の出発物質を98 MPaでプレスして円板状にして、次に1473Kで焼結した。その後、特定の酸素分圧下で約20h, 1473Kに保ち急冷して $Fe_{1-y}O$ を得た。試料を作成するときに、 y (ノストイキオメトリ・パラメタ)を決定する因子は温度と酸素分圧とである。だから CO_2-H_2 の混合ガスを用いて酸素分圧を制御した⁹⁾。試料作成の条件は表3に示してある。 y の値はSmyth⁹⁾が報告しているデータから求めた。

表3 $Fe_{1-y}O$ の試料作成条件。

y	$-\log(P_{O_2}/MPa)$	T/K	時間/h
0.0578	12.63	1473	16-24
0.0625	12.52	1473	18
0.0784	12.06	1473	16-18
0.1015	11.35	1473	16-19
0.1356	10.31	1473	17

熱膨張は直径7mm, 厚さ1mmの大きさの多結晶体について測定した。試料はサンドペーパー(120番)で磨き, アセトンで洗った。その表面にストレインゲージ(KFL-1-C1-16, Kyowa Electronic Instruments社, 298Kで $R=120.0\Omega$)をエポキシ樹脂ではりつけた。電気抵抗率を測定するときは約5mm×1.5mm×0.5mmのサイズの多結晶体を用いた。そして試料は銀ペースト(Demetron社の200)で銅線をつけた。ストレインゲージや試料の電気抵抗は四端子法(Solartron社の7081)で測られた。試料に接触されたクロメル・アルメル熱電対の起電力はデジタル電圧計(Keithley社195A)で測り, これらの測定装置はGP-IBを用い, パソコン(NEC PC-9801 UV2)で制御された。

ストレインゲージの抵抗の温度微分-温度の曲線から図10のようにネール温度が決定された。

図11に各々の y の値についてネール温度と圧力との関係を示す。最小自乗法を用いて, $y=0.0578$ のときには

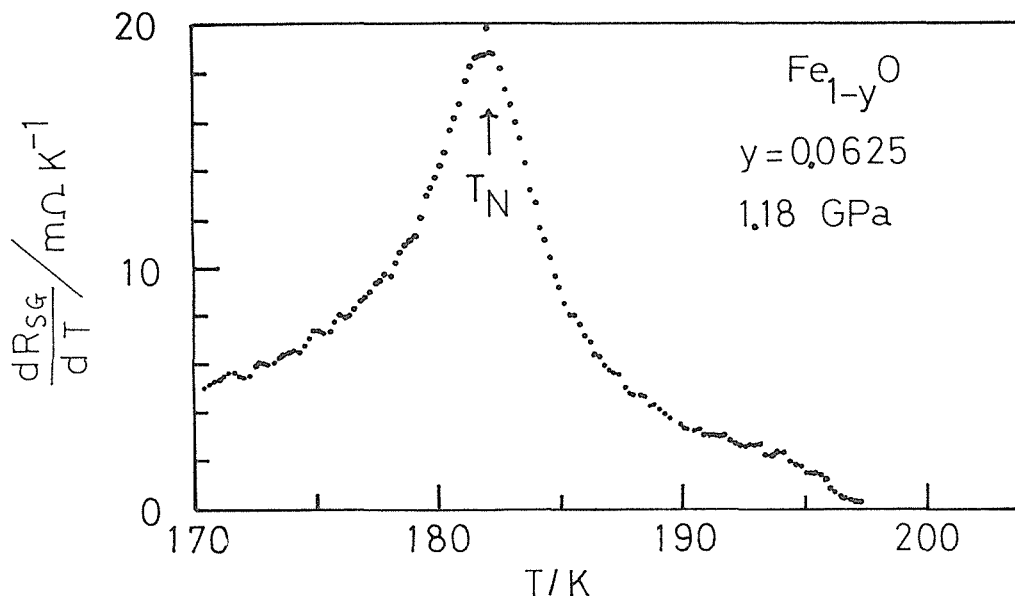


図10 $Fe_{0.9375}O$ の1.18GPaでのストレインゲージの抵抗(R_{SG})の温度微分と温度との関係, ネール温度(T_N)の決定。

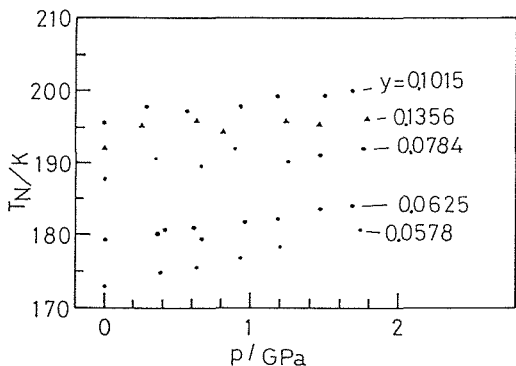


図11 いろいろなyの値のFe_{1-y}Oについてのネール温度(T_N)の圧力依存性。

$$T_N/K = (4.42 \pm 0.08)P/\text{GPa} + (172.87 \pm 0.08) \quad (13)$$

y=0.0625のときには

$$T_N/K = (2.8 \pm 0.3)P/\text{GPa} + (179.1 \pm 0.3) \quad (14)$$

y=0.0784のときには

$$T_N/K = (1.8 \pm 0.5)P/\text{GPa} + (188.9 \pm 0.5) \quad (15)$$

y=0.1015のときには

$$T_N/K = (2.2 \pm 0.3)P/\text{GPa} + (192.2 \pm 0.3) \quad (16)$$

そしてy=0.1356のときは

$$T_N/K = (1.5 \pm 0.5)P/\text{GPa} + (193.7 \pm 0.5) \quad (17)$$

となる。

図12に常圧でのネール温度とyとの関係を描いて

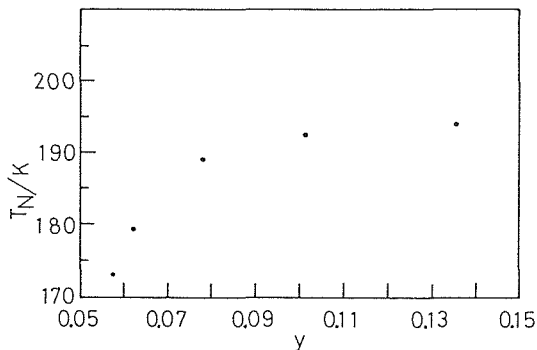


図12 一気圧でのノンストイキオメトリ・パラメタ(y)によるネール温度(T_N)の変化。

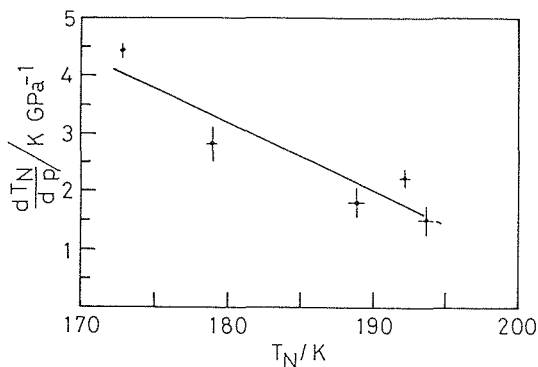


図13 Fe_{1-y}Oについての、ネール温度の圧力微分と1気圧でのネール温度との関係。

ある。が小さいところでは急俊に、yがより大きいところでは緩やかにyとともにネール温度は上昇している。陽イオンの空孔が多くなるとネール温度は常圧で上昇する。これはMn_{1-y}Oのとき¹⁰⁾と同様である。

図13にT_Nの圧力微分と常圧でのT_Nとの関係を示す。ネール温度の圧力微分は常圧でのネール温度が高くなると小さくなる。この関係式は次のように表わされる。

$$(dT_N/dp)/\text{K GPa}^{-1} = -0.12T_N/\text{K} + 25 \quad (18)$$

次にFe_{1-y}Oの高圧力低温下の電気抵抗率について述べる。

Fe_{1-y}Oは半導体である。高圧力低温下でFe_{1-y}Oの電気抵抗率を測定した。

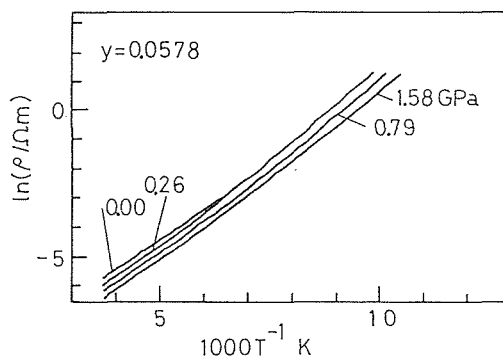
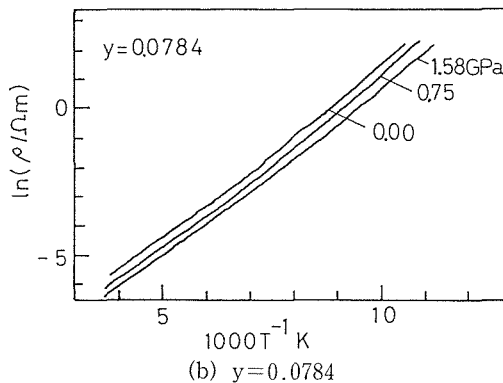
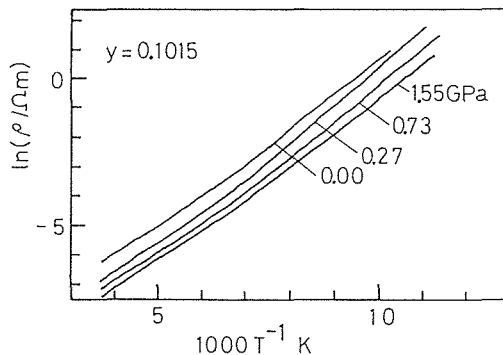


図14 Fe_{1-y}Oの電気抵抗率の圧力と温度とによる変化。
(a) y=0.0578



(b) y=0.0784



(c) y=0.1015

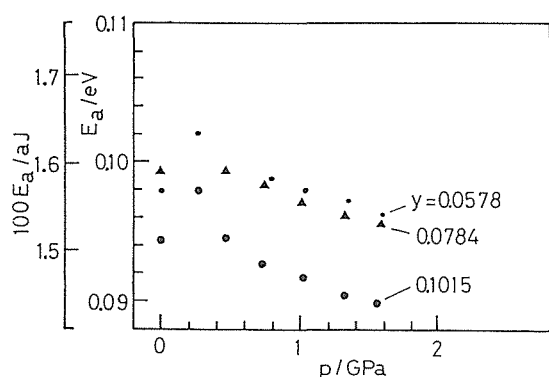


図15 電気抵抗率から得られた Fe_{1-y}O の活性化エネルギー(E_a)の圧力依存性. $\text{aJ}=10^{-18}\text{J}$.

図14に $y=0.0578$, 0.0784 と 0.1015 のときの電気抵抗率の自然対数($\ln \rho$)が圧力と絶対温度の逆数の関数として描かれている。

図15に活性化エネルギーの圧力変化を示す。データは次の式によって整理された。

$$\rho = C \exp(E_a/kT) \quad (19)$$

ここで C は定数, E_a は活性化エネルギー, k はボルツマン定数そして T は絶対温度である。活性化エネルギーは圧力が高くなると小さくなる傾向がある。

3.1.1.4 ユーロピウム(Eu)

低温高圧下でユーロピウムのネール温度での熱膨張が測定された¹¹⁾。

ユーロピウム(Eu)は常磁性領域では bcc 格子を持っており、反強磁性になるネール温度(T_N)以下では体心正方格子をもっている ($c/a-1=0.0013$)。磁気構造は $\langle 100 \rangle$ 方向のらせん軸をもった磁気モーメントのらせん型である。磁気モーメントの回転角は温度によって変化し、 T_N では 0.93rad/層 で 4.2K では 0.87rad/層 となる。イオン当りの磁気モーメントは $5.9\mu_B$ (μ_B はボーア磁子)である。電子のフェルミ面はEuのらせんスピン規則化に於けるネスティング現象に実効的な寄与をしていない。

常磁性状態から反強磁性状態への転移はヒステリシスを持たない ($<0.03\text{K}$) が1次転移である。群論の解析によると、この変形はインコメンシュレイト相に特有な交換相互作用によるものであって、コメンシュレイト相ではこの変形は消える。

ユーロピウムについて、高圧低温下でストレイン・ゲージを用いた実験は今まで報告されていなかった。この論文ではネール温度でのEuの熱膨張の異常が高圧下で測定されている。

Euの高圧低温下の測定はピストン・シリンダー型装置とエポキシシール・セルそれぞれにこの温度・圧力

の領域で優れた圧力媒体である1ペンテン¹¹⁾($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$)を用いた。

Euの純度は99.9% (レア・メタリック社) である。試料は大体のサイズが $6 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$ の多結晶である。試料は120番のサンドペーパーで磨かれ、アセトンで洗われた。次に試料の表面にエポキシ樹脂でストレイン・ゲージ (Kyowa Electronic Instrument社のKFL-1-C1-16) はりつけられた。ユーロピウムは酸素や水と容易に反応するので、試料のはだかの部分はアロンアルファ接着剤でカバーされた。

このストレイン・ゲージは金属型のものである。このゲージ・ファクターは室温・常圧力で2.04である。ゲージの電気抵抗(R_{SG})は標準的な四端子法 (Solartron社の7081) で測定され、クロメル・アルメル熱電対の起電力はデジタル電圧計 (Keithley社の182) を用いて測られた。これらの測定器はGP-IBを用いてパソコン (NECのPC-9801UV2) で制御された。熱電対の起電力は常圧で白金抵抗温度計 (Scientific Instruments社のP3AB) で校正され、また高圧力下では液体チッ素温度の付近で校正された。

図16に示すように、ネール温度はゲージの電気抵抗の温度微分のピークから決定された。 ($dR_{SG}/dT \propto dL/dT$, ここで L は長さ, T は温度, R_{SG} はストレイン・ゲージの抵抗である)。抵抗の温度微分は数値微分によって求められた。数値微分は5点2次曲線法を用いた。

図17にネール温度が圧力に対してプロットしてある。0から 1.63GPa まで直線を結果にあてはめることができる。最小自乗法を用いて

$$T_N/\text{K} = (1.18 \pm 0.06)P/\text{GPa} + (89.35 \pm 0.06) \quad (20)$$

となる。

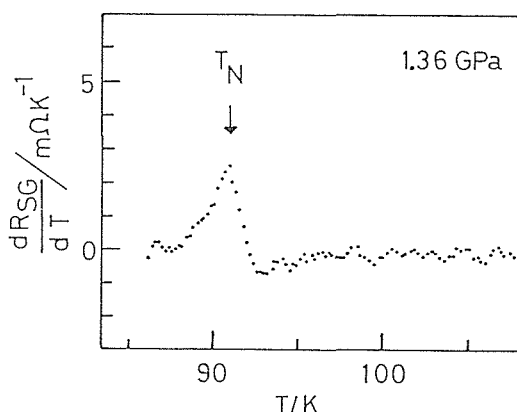
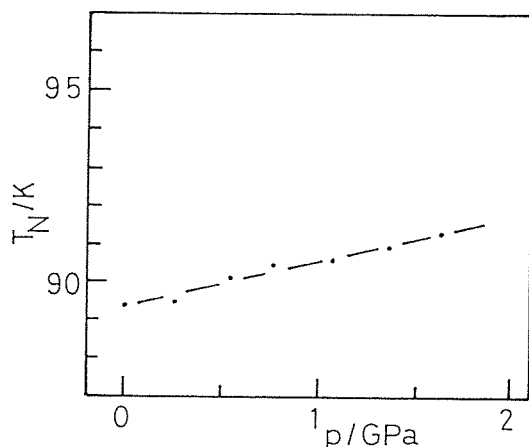


図16 1.36GPaでのユーロピウムについての、ストレインゲージの抵抗の温度微分(dR_{SG}/dT)と温度との関係、ネール温度(T_N)が矢印で示されている。

図17 ユーロピウムのネール温度(T_N)と圧力との関係.

Cohen 等¹²⁾によってクラジウス-クラペイロンの関係式から見積もられたネール温度の圧力微分の値は 2.2 K GPa^{-1} であり、今回の実験から得られた値 ($1.18 \pm 0.06 \text{ K GPa}^{-1}$) の約2倍である。図16のピークはこの磁気転移が1次転移であることを示している。

3.1.1.5 マグネトプラムバイト型 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$

マグネトプラムバイト構造をもつ $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ について高圧低温下で透磁率が測定された¹³⁾。

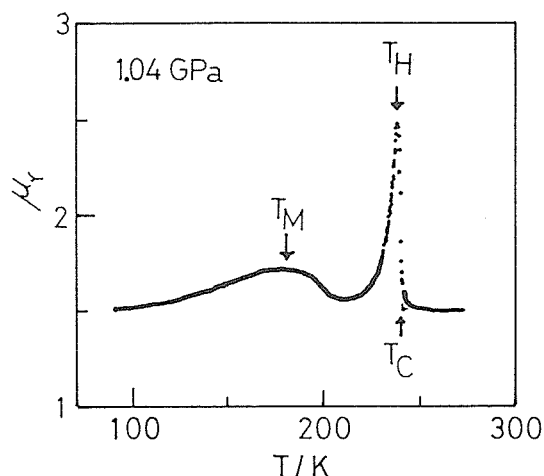
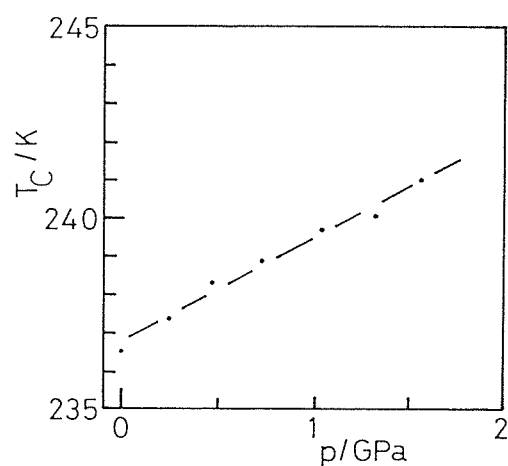
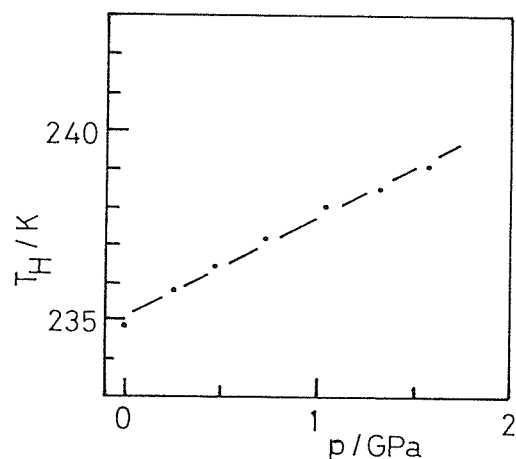
以下に結果を簡単に記す。

透磁率は10kHzで測定され、そのときの磁場は 400 Am^{-1} ($\approx 5 \text{ Oe}$) である。透磁率はデジタルLCRメータ (Ando社のAG-4311) で測り、温度はクロメル・アルメル熱電対の起電力をデジタル電圧計 (Keithley社の182) で測定した。これらはGP-IBを用い、パソコン (NECのPC-9801 UV2) で制御された。常圧で熱電対は白金抵抗温度計で校正され、83Kで高圧下で校正された。測定はピストン・シリンダー型装置を用い、圧力媒体は1-ペンテン ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) を用いた。自然昇温過程 ($1.5\text{-}0.3 \text{ K min}^{-1}$) で測定された。

図18に1.04GPaでの比透磁率と温度との関係を示す。なお図18にキュリー温度 (T_C)、ホプキンソン効果のピークの温度 (T_H) そしてブロードなピークの温度 (T_M) も示す。 T_H は T_C より約1.7Kだけ低い。

この物質は一軸性磁化のマグネトプラムバイト型構造をもっているため、 T_H 以下の比透磁率は小さい (≈ 1)、すなわちこの物質はハード・マグネットであることが分る。 T_M でのブロードなピークは T_M で一次磁気異方性定数が極小値を持つということに原因があるのかもしれない。

図19にキュリー温度と圧力との関係を示す。最小自乗法を適用して

図18 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ についての比透磁率 (試料の透磁率/真空の透磁率) と温度との関係 (圧力は1.04GPa)。 T_C : キュリー温度, T_H : 鋭いピーク (ホプキンソン効果) の温度, T_M : ブロードなピークの温度.図19 $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ についてのキュリー温度 (T_C) の圧力依存性.図20 比透磁率-温度曲線の鋭いピーク (ホプキンソン効果) の温度 (T_H) の圧力変化.

$$T_C/\text{K} = (236.8 \pm 0.1) + (2.7 \pm 0.1)P/\text{GPa} \quad (21)$$

となる。 T_C は圧力とともに $2.7 \pm 0.1 \text{ K GPa}^{-1}$ の割合で高くなる。

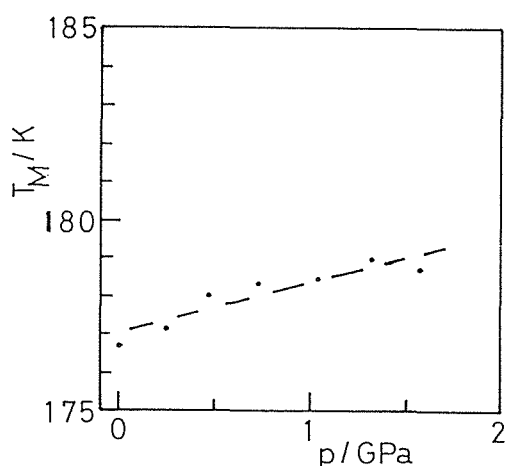


図21 比透磁率-温度曲線のブロードなピークの温度 (T_M) の圧力変化.

図20に比透磁率が鋭いピーク (ホプキンソン効果) をもつ温度 (T_H) が圧力に対して描かれている。最小自乗法を適用して

$T_H/K = (235.08 \pm 0.08) + (2.63 \pm 0.09)P/\text{GPa}$ (22) となる。 T_H と T_C の圧力微分は実験誤差の範囲でお互いに一致している。 T_H は各々の圧力で1.7Kだけ T_C より低い。

図21に比透磁率がブロードなピークをもつ温度 (T_M) の圧力変化を示す。最小自乗法を適用して

$T_M/K = (177.0 \pm 0.2) + (1.3 \pm 0.2)P/\text{GPa}$ (23) となる。 T_M は圧力が增大すると直線的に $1.3 \pm 0.2 \text{ K/GPa}$ の割合で高くなることが分る。

3.1.1.6 NaCl型反強磁性体についてのネール温度の数値計算の現状の総説

$\text{Mn}_{1-y}\text{O}^{14)}$ や前述した $\text{Fe}_{1-y}\text{O}^{7)}$ などはNaCl型反強磁性体である。酸化物 MnO , FeO , CoO , と NiO のネール温度はスピンの小さくなるほど急激に高くなっている。最近接の相互作用は $\pi/2$ rad 超交換であり, 第2近接の相互作用は π rad 超交換相互作用である。Andersonによって証明された定理¹⁵⁾から Weissの分子場モデルに基づいて, これらの酸化物のネール温度は第2近接相互作用にのみ依存する¹⁶⁾。Andersonの計算によればキュリーワイス定数 (θ) とネール温度 (T_N) の大きな比は相対的に強い最近接相互作用が原因と考えることができる。金森の理論¹⁷⁾によれば, 電子軌道の対称性と超交換相互作用との関係を考慮して, MnO , FeO , CoO と NiO に対して, 八面体位置の陽イオンの π rad 相互作用は反強磁性的である。

磁気双極子から主としてくる異方性は等方的交換エネルギーのせいぜい2~3%である¹⁸⁾。だから, Shanker等は良い近似で最近接と第2近接の超交換相互作用

表4 第1原理(ab initio)からの計算から得られたネール温度 (T_N)

	MnO	FeO	CoO	NiO
Ghosh et al (1982) ²³⁾	-	-	-	900K
Anderson (1959) ²⁴⁾	340K	930K	879K	-

表5 第1原理(ab initio)からの計算で得られている最近接超交換パラメタ (J_1) と第2近接超交換パラメタ。*印は筆によってLinesの文献²⁰⁾ (グリーン関数法) の図から求められたネール温度 (T_N) の値。

	MnO	CoO	NiO
Oguchi et al (1984) ²⁵⁾	$J_1=30\text{K}$ $J_2=30\text{K}$ * $T_N=559\text{K}$	-	$J_1=-61\text{K}$ $J_2=1230\text{K}$
Yamada et al (1974) ²⁶⁾	$J_1=12\text{K}$ $J_2=3.7\text{K}$	$J_1=1\text{K}$ $J_2=15.0\text{K}$	$J_1=4\text{K}$ $J_2=53\text{K}$
Lau et al (1973) ²⁷⁾	$J_1=25\text{K}$ $J_2=9.6\text{K}$	-	$J_1=5.5\text{K}$ $J_2=75.0\text{K}$

用のパラメタ J_1 と J_2 とを含むハイゼンベルグ・ハミルトニアンを用いて議論した^{18,19)}。高温級数展開 (HTSE) 法¹⁸⁾ やグリーン関数法²⁰⁾ を用いて J_2 だけでなく J_1 も使ってネール温度 (T_N) が決められている。すなわち T_N と J_2 (J_1) との関係は近似として用いたモデルに依存する。

HTSE法と実験値から求めた J_2 は MnO について $11.2 \pm 0.3\text{K}$ である²⁰⁾。 J_2 のこの値を分子場近似の公式²¹⁾に代入すると T_N は $196 \pm 5\text{K}$ となる。この値は実験値より68%だけ大きい。だから分子場理論は定量的議論には単純すぎる事が分る。

第1原理(ab initio, first-principle)計算や現象論的計算^{16,19,22,23)}が超交換相互作用について報告されている。第1原理からの計算で求められたネール温度 (T_N) を表4に示す。

計算された値は2.9(MnO), 5.4(FeO), 3.1(CoO), そして1.7(NiO)倍だけ実験値より大きい。

次に, 最近接と第2近接超交換パラメタの J_1 と J_2 について第1原理から計算された値を表5に示す。HTSE法によるShanker等¹⁸⁾の文献の図には表5の J_2/J_1 の領域は含まれないのでネール温度 (T_N) は求めることができなかつた。Lines²⁰⁾のグリーン関数法による文献の図と表5に書いてある J_1 と J_2 の値から MnO ²⁵⁾ については T_N を求めることができた。この値 (T_N) は559Kとなる。この T_N は実験値より4.8倍だけ大きい。 MnO に対する J_1 と J_2 との値^{26,27)} や NiO に対する値²⁰⁾ からは, 実験と合わない別の磁気構造²⁰⁾が導かれる。従って将来のネール温度の第一原理からの

計算の発展が切望される。

計算値が実験値に近づく1つの方法は Shrivastaba²⁸⁾により $V^{2+}-F^{-}-V^{2+}$ に適用されたフォノン誘起超交換を採用してネール温度を計算することかもしれない。

3.1.2 高圧力下でのその他の物性

3.1.2.1 立方晶系の元素についての熱膨張率と圧縮率との経験的相関

立方晶系の元素について調べたところ、その熱膨張率と圧縮率との間に強い相関が見い出された²⁹⁾。

熱膨張率 (α) と圧縮率 (κ) とは基本的な物理量である。両者とも平衡点付近の原子間ポテンシャルの形に関係している。熱膨張率は格子振動の非調和性を反映し、圧縮率は原子間ポテンシャルの鋭さを反映している。

物質の熱力学から

$$\kappa = \alpha^2 VT / (C_p - C_v) \quad (24)$$

ここで C_p はモル当りの定圧比熱で C_v はモル当りの定容比熱である。 $C_p - C_v$ はいろいろな元素について一定ではないので、式(24)はいろいろな元素に対して α と κ との間の2次の関係を与えるものではない。

グリユナイゼンの関係より

$$\kappa = \alpha V / \gamma C_v \quad (25)$$

ここで γ はグリユナイゼン定数である。式(1)と(2)からは κ と α との間に単純な相関は見られない。

我々は立方晶系の元素について室温での α と κ との間の経験的な相関があるかどうかについて調べた。

表6に bcc, fcc, ダイヤモンド型構造の元素の α と κ との値^{30,31)}を示す。bccの元単は I_a , II_a , III_a (ランタナイド), V_a , $VIII$ それに VI_a 族に属している。また fcc の元素は周期表の中で I_b , II_a , III_a (ランタナイド), III_b , IV_a , IV_b そして $VIII$ 族に属している。ダイヤモンド型構造は IV_b 族に属している。

31個の立方晶系の元素についての熱膨張率と圧縮率との相関を図22に示す。最大の α (290MK^{-1}) と最大の κ (474.0TPa^{-1}) をもつ元素はセシウムであり、最小の α (3.57MK^{-1}) と最小の κ (1.77TPa^{-1}) とをもつ元素はダイヤモンドである。

図22において、大きな α と κ の領域を占める元素は bcc 構造のものであり、小さな α と κ の領域を占める元素はダイヤモンド型構造のものである。これらの中間の領域を占める元素は fcc 構造のものである。

図23に bcc 構造をもつ元素について α と $\ln \kappa$ との関係を示す。Ba と Eu とを除いて、最小自乗法を適用すると

$$\ln[\kappa (\text{TPa}^{-1})] = (1.18 \pm 0.05) + (0.0175 \pm 0.0003) \{\alpha (\text{MK}^{-1})\} \quad (26)$$

となる。Ba は II_a 族そして Eu は III_a (ランタナイド) 族に属している。

表6 立方晶系の元素の圧縮率, $\kappa = -(1/V) (dv/dp)_T$ と熱膨張係数, $\alpha = (1/V) (dv/dT)_P$.

元素	$\alpha (\text{MK}^{-1})$	$\kappa (\text{TPa}^{-1})$
bcc		
Ba	54.3	93.4
Cr	19	5.054
Cs	290	474.0
Eu	96	65.34
Fe	36.9	5.713
K	250	302.7
Li	170	83.19
Mo	16.3	3.528
Na	212	141.1
Nb	21.2	5.650
Rb	270	305.9
Ta	20	4.80
V	25	5.940
W	13.8	2.975
fcc		
Ag	57.6	9.552
Al	69.09	13.33
Au	42.48	5.555
Ca	66	63.26
Ce	26	40.181
Cu	49.5	7.345
Ir	20	2.71
Ni	39.9	5.16
Pb	87.3	22.38
Pd	33.6	5.318
Pt	27	3.455
Sr	69	82.85
Th	37.5	17.72
Yb	75.0	72.50
ダイヤモンド構造		
C(dia.)	3.57	1.77
Ge	16.7	12.45
Si	12.6	9.732

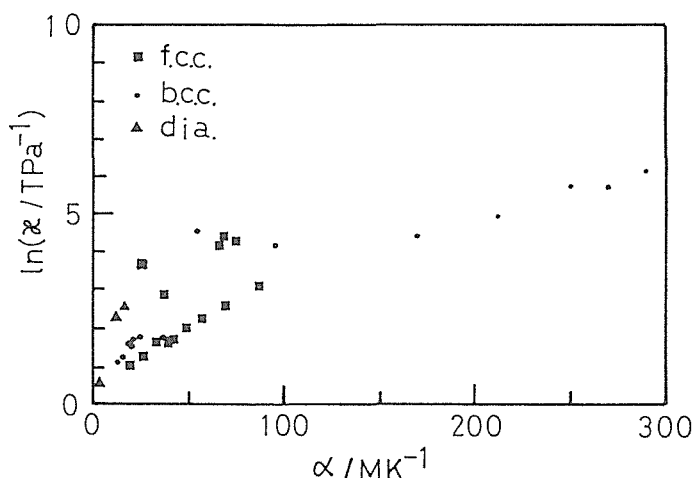


図22 立方晶系の元素についての熱膨張率 (α) と圧縮率 (κ) との相関。

図24に fcc 構造をもつ元素について α と $\ln\kappa$ との関係を示す。Ca, Ce, Sr, Th, そして Yb を除いて最小自乗法を適用して

$$\ln(\kappa(\text{TPa}^{-1})) = (0.45 \pm 0.05) + (0.0308 \pm 0.0009) [\alpha(\text{MK}^{-1})] \quad (27)$$

となる。Ca と Sr は II_a 族に、Ce と Yb は III_a (ランタナイド) 族にまた Th は IV_a 族に属する。

図25にダイヤモンド型構造の元素の α と $\ln\kappa$ との関係を示す。最小自乗法を用いて

$$\ln(\kappa(\text{TPa}^{-1})) = (0.1 \pm 0.3) + (0.16 \pm 0.02) [\alpha(\text{MK}^{-1})] \quad (28)$$

となる。

図23, 24, 25から α と κ との間には確かに相関があることが分る。

表7に高温あるいは低温で立方晶系をもつ元素を示す。表7の元素が式(26)あるいは(27)にのるかどかは興味深いことである。

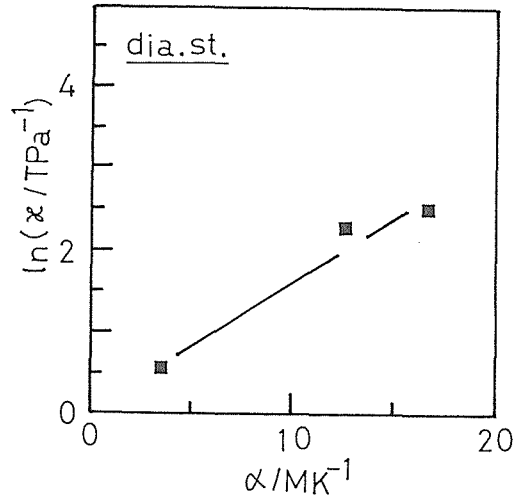


図25 ダイヤモンド型構造をもつ元素についての熱膨張率 (α) と圧縮率 (κ) との相関。

表7 高温あるいは低温で立方晶系をもつ元素。

元素	構造	温度(K)
Hf	bcc	T > 1933
Mn	bcc	T > 1413
Ti	bcc	T > 1153
Tl	bcc	T > 503
Zr	bcc	T > 1135
Ar	fcc	T < 83.8
Co	fcc	T > 690
Kr	fcc	T < 115.9
Mn	fcc	653 < T < 1352
Ne	fcc	T < 24.6
Xe	fcc	T < 160.7

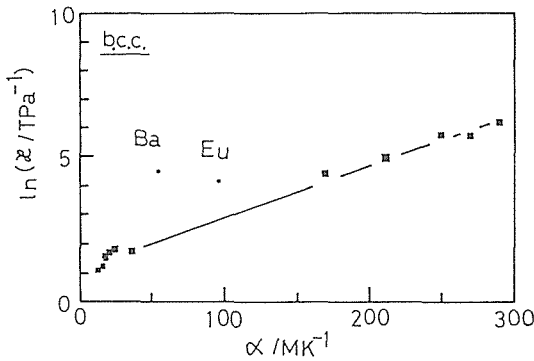


図23 bcc元素についての熱膨張率 (α) と圧縮率 (κ) との相関。

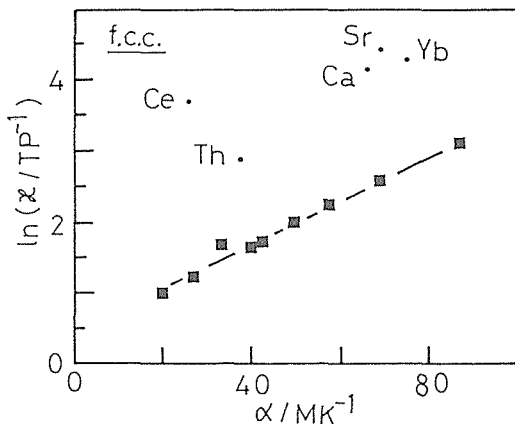


図24 fcc元素についての熱膨張率 (α) と圧縮率 (κ) との相関。

3.1.2.2 ビスマス系の高温超伝導体の臨界温度の圧力変化

$\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$ の臨界温度 (T_c) 圧力依存性について述べる³²⁾。以下この物質を BCSCO と略する。

BCSCO の電気抵抗率がピストン・シリンダ型高圧装置を用いて高圧力・低温下で測られた。圧力媒体は 1 ペンテン³¹⁾ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$) を使用した。その結果臨界温度 (T_c) は圧力が増加すると高くなることが明らかになった。

試料 (1.0mm × 1.2mm × 7.6mm) は浮遊帯法を用いて作成された塊から切り出され、名目上の組成は $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$ である。そしてこの試料は酸素ガスを流した状態で 1123K から 100K/h のスピードで室温まで除冷された。試料に導電性ペースト (Demetron 社の 200) を用いて銅線がとり付けられた。次に試料をエポキシ接着剤でくるんだ。試料の電気抵抗は四端子法 (Solartron 社の 7081) で測定さ

れ、そのときの測定電流は1mAであった。試料に接触されたクロメル・アルメル熱電対の起電力はデジタル電圧計(Keithley社の195A)で測られた。これらの測定器はGP-IBを用いて、パソコン(NECのPC-9801UV2)で制御された。

図26にBCSCOの電気抵抗率(ρ)が圧力と温度に対して描いてある。図26からは T_k での異常は明らかではないが、抵抗率の温度微分(5点2次法)からはわずかの異常が認められる(図27)。 T_k 以上で抵抗率の温度微分は一定になる。そしてその値は T_k 以下より小さい。

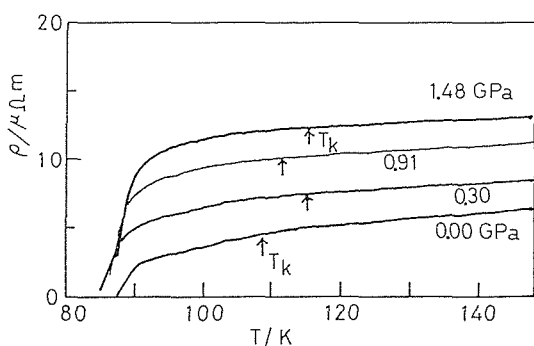


図26 BCSCOの電気抵抗率の圧力と温度とによる変化。 T_k は小さな異常(knee)を示す。

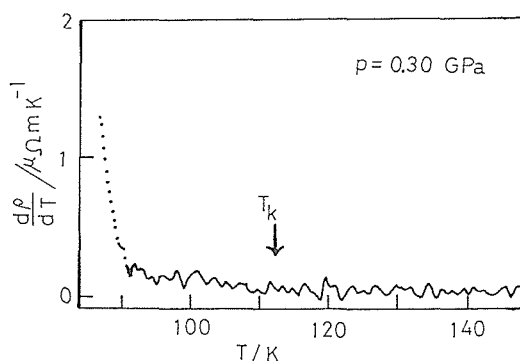


図27 圧力が0.30GPaのときの抵抗率の温度微分と温度との関係。

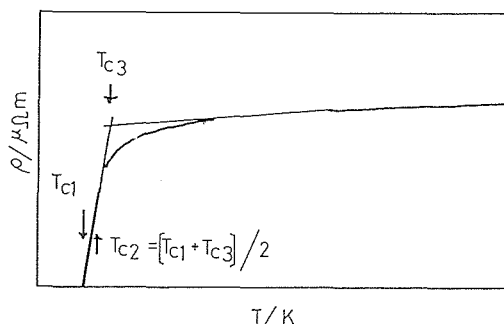


図28 臨界温度(T_{c1} , T_{c2} , T_{c3})の定義。
 $T_{c2} = (T_{c1} + T_{c3})/2$.

図28に3つの形の臨界温度の定義(T_{c1} , T_{c2} , T_{c3})が示してある。 T_{c2} は T_{c1} と T_{c3} との平均値に等しい。

図29に圧力と T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} との関係を示す。それぞれの臨界温度は圧力が高くなると上昇する。最小自乗法を適用して

$$T_{c1}/K = (84.6 \pm 0.1) + (1.7 \pm 0.1)P/\text{GPa} \quad (29)$$

$$T_{c2}/K = (86.6 \pm 0.1) + (1.4 \pm 0.1)P/\text{GPa} \quad (30)$$

$$T_{c3}/K = (88.5 \pm 0.2) + (1.1 \pm 0.2)P/\text{GPa} \quad (31)$$

となる。 T_{c1} の圧力微分は T_{c3} のそれより大きい。図29の中の三角形は圧力を下げていったときのランの値を示す。0.0GPaに対する値は適合させた線に近い。しかし、実験がスタートしたときの0.00GPaの値は大きい。これは多結晶体の試料の粒子が異なる T_c の値をもつためかもしれない。最初の圧力が加えられたときわずかに粒子が滑るためだろう。だから、圧力を加える前の値は最小自乗法を適用するときには除かれた。

図30に圧力の関数として T_k (knee)がプロットしてある。この関数は近似的に

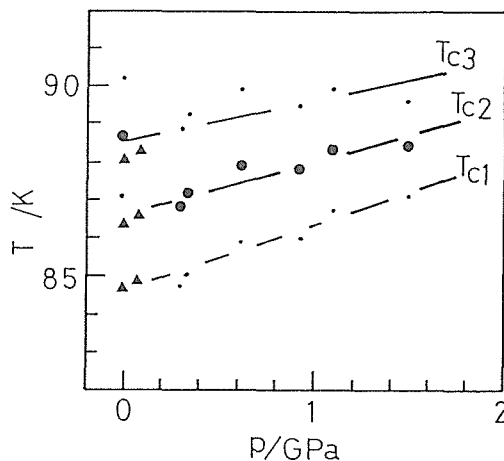


図29 BCSCOについての圧力と T_{c1} , T_{c2} , T_{c3} との関係。

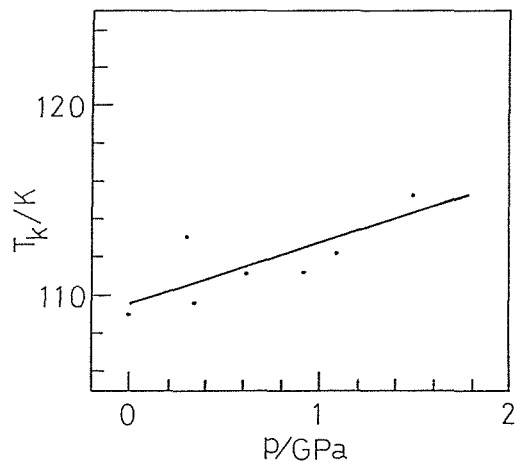


図30 kneeの温度(T_k)の圧力依存性。

$$T_k/K = (109.5 \pm 0.7) + (3.2 \pm 0.8)P/GPa \quad (32)$$

となる。 T_k の圧力微分は T_{c1} に比べて約 2 倍大きい。

参考文献

- 1) S. Tamura: High Temp. - High Press. 14, 307 (1982)
- 2) S. Tamura: J. Phys. Soc. Jpn. 61, 752 (1992)
- 3) G. Blasse: Philips Res. Repts. 18, 383 (1963)
- 4) V. A. M. Brabers and F. Van Setten: J. Phys. D 16, L169 (1983)
- 5) S. Tamura: Physica B 190, 150 (1993)
- 6) Y. V. Golikov: Inorg. Mater. 24, 975 (1988)
- 7) S. Tamura: High Temp. - High Press. 22, 399 (1990)
- 8) D. M. Smyth: J. Phys. Chem. Solids 19, 167 (1961)
- 9) S. Tamura: Kotai Butsuri (in Japanese) 13, 105 (1978)
- 10) S. Tamura: High Temp. - High Press. 19, 657 (1987)
- 11) S. Tamura: High Temp. - High Press. 24, 711 (1992)
- 12) R. L. Cohen, S. Hufner and K. W. West: Phys. Rev. 184, 263 (1969)
- 13) S. Tamura and Y. Kanke: J. Phys. Soc. Jpn. 60, 4386 (1991)
- 14) S. Tamura: J. Phys. Soc. Jpn. 19, 657 (1987)
- 15) P. W. Anderson: Phys. Rev. 79, 705 (1950)
- 16) R. K. Nesbet: Phys. Rev. 119, 658 (1960)
- 17) J. Kanamori: J. Phys. Chem. Solids 10, 87 (1959)
- 18) R. Shanker and R. A. Singh: Indian J. Pure and Applied Phys. 12, 589 (1974)
- 19) R. Shanker and R. A. Singh: Phys. Rev. B7 5000 (1973)
- 20) M. E. Lines: Phys. Rev. 135, A1336 (1964)
- 21) D. Bloch and A. S. Pavlovic 1969 Advances in High Pressure Research (London and New York, Academic Press) Vol. 3 P41
- 22) A. A. Sidorov: Sov. Phys. Solid State 16, 413 (1974)
- 23) S. Ghosh, A. N. Basu and S. Sengupta: Phys. Rev. 25, 5953 (1982)
- 24) P. W. Anderson: Phys. Rev. 115, 2 (1959)
- 25) T. Oguchi, and K. Terakura: J. Appl. Phys. 55, 2318 (1984)
- 26) T. Yamada and O. Nakanishi: J. Phys. Soc. Jpn. 36, 1304 (1974)
- 27) B. F. Lau and D. J. Newman: J. Phys. C6, 3245 (1973)
- 28) K. N. Shrivastava: Phys. Stat. Sol. B125, 441 (1984)
- 29) S. Tamura and K. Hirota: J. Mater. Sci. Letters 10, 728 (1991)
- 30) J. Emsley: in "The elements" (Oxford University Press, Oxford, 1989) P222
- 31) S. Minomura and K. Tsuji: in "Chokoatu", edited by S. Minomura (Kyoritushuppan KK, Tokyo, 1988) P. 768 (in Japanese)
- 32) S. Tamura, S. Takekawa, H. Nozaki and A. Umezono: J. Phys. Soc. Jpn. 57, 2215 (1988)

3.2 圧力発生と高压合成

3.2.1 圧力発生

3.2.1.1 はじめに

圧力発生の基礎的なデータとできれば大容量で超高压を得るために、6-8アンビルの圧力発生を続けてき

た^{1,2)}。到達圧力の限界はブローアウトできまり、詳しい実験の結果ブローアウトの原因はアンビルの破壊であることがわかった。破壊の解析から新しい機構を提唱したので、繰返しになるがその説明からはじめる³⁾。

図1は辻井がアンビルのマッシュサポートの効果をしらべたタングステンカーバイトの破壊実験の結果と、6-8アンビルのGaP点で破壊に至る各圧力点の様子を一緒に示したものである。横軸と縦軸は一次と二次の応力不変量にあたる平均垂直応力とホンミーゼスの相当応力である。各実験条件から有限要素法にて応力状態を計算しホンミーゼスの相当応力の極大値をその場所での平均垂直応力に対してプロットしてある。辻井のタングステンカーバイトの破壊実験は直線として求まり、6-8アンビルでアンビルの割れたGaP点はこの直線を越えたところにある。この様に、一次と二次の応力不変量の平面上で破壊直線がきまり、辻井と我々の実験は独立になされたものであるが一緒に説明できることがよくわかる。平均垂直応力を σ_m 、ホンミーゼスの相当応力を σ_0 とすると図の切片と勾配の値からタングステンカーバイトの破壊直線は $\sigma_0 = 25 - 3/2\sigma_m$ (kb) と求まる。一般には $\sigma_0 = S_0 - f\sigma_m$ (1) と表される破壊直線が各物質について求まるであろう。

従来、破壊の理論としては最大剪断応力説が有名である。破壊するかどうかは剪断応力の最大値で決り、ある値になるとそこから割れるとする説である。即ち

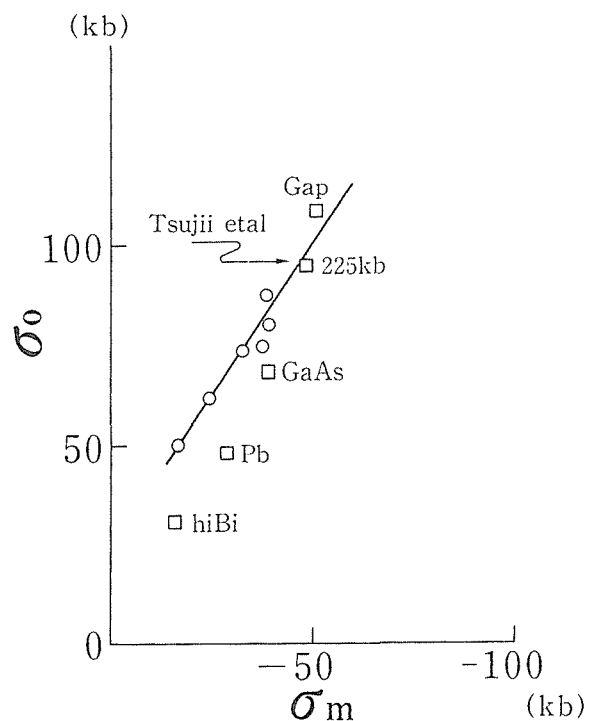


図1 一次、二次応力不変量によるダイアグラム。タングステンカーバイトの辻井の破壊実験と6-8アンビルの結果を示す。

各物質についてクリティカルなある指標が存在して、それが剪断応力のうちの最大のものと一致した時 ($\tau=S$)、破壊がその最大剪断応力のある面と方向にしたがって起る。しかし、最大剪断応力説は実際には大ききやすべり面であわなことが多い。更にこの説では、引張強度と圧縮強度が同じ大ききになるが、その様な物質はない。この様なことから最大剪断応力説を実際の破壊と合うようにナヴィエによって修正され、破壊の剪断応力を $|\tau|=S_0-f\sigma$ (2) とあらわした。ここで τ , σ は剪断応力と垂直応力でテンソル量である。f は一般の摩擦とのアナロジーから内部摩擦係数と呼ばれ、破壊のすべり面の法線が最小主応力の方向と $\tan\theta=1/f$ となる値をとる。(1), (2) 式は同じ形である。どちらも垂直応力の存在により、従来、指標としていたホンミーゼスの相当応力や最大剪断応力が圧縮状態なら大ききなることをしめしている。しかし、(1) 式では σ_0 , σ_m 共に応力不変量でありスカラーであるが、一方 (2) 式は応力でテンソルである。両式ともに指標に合せているが、指標は (1) 式ではスカラーとなり状態量であるが、(2) 式ではテンソルの一つの成分の値である。物が割れるか割れないかは応力状態が決めるであろうから、破壊のクライテリオンは状態量であるスカラーで扱っていくほうがより正当な手法であり、その意味で (1) 式の方が広がりをもつ可能性があると考ええる。最大剪断応力説を同じ立場で見直しみると、剪断応力の最大のものに合せているということからスカラー量であるともかんがえられる。ホンミーゼスの相当応力は二次の応力不変量でスカラーであるとともに応力の剪断成分にあたる。金属の降伏ではホンミーゼスの相当応力が各金属の指標 (丸棒の一軸圧縮強度) と一致するところ $\sigma_0=2S_0$ を降伏点としている。従って金属の降伏の議論は最大剪断応力説をより厳密に状態量で取扱ったという見方ができる。ここで (1) 式を変形すると、 $\sigma_0-f\sigma_m=S_0$ となり金属の降伏の式に一次の応力不変量が加わった形になっている。我々が提唱した破壊の機構は従来静水圧は降伏には影響しないとして先見的に取扱われていた降伏の理論を静水圧の効果まで取入れる形となっている。

ここまで破壊と降伏を混乱して使ってきたが、これは従来の使われ方に従って両方の理論を勝手に一緒にくらべてきたためである。降伏点は弾性から塑性にうつる点である。この点を流動が開始する応力状態ととらえ、これからの主要なテーマとして塑性の機構を明らかにしこの流動が全体に行きわたった状態として破壊が決まることを示すつもりである。

3.2.1.2 パイロフィライトの破壊

アンビル材であるタングステンカーバイトの破壊が決まった。前節ではすぐに一般化してすべての物質の破壊にあてはまるとして (1) 式を与えたが、この機構が一般的に他の物質にも当てはまるかどうかまだわからない。そこでアルビルとともに高圧装置の重要な構成メンバーであるガスケットの破壊についてしらべる事とした。まずはガスケット材として最もポピュラーなパイロフィライトについて破壊実験を行う。実際にはガスケットは流動の解析が圧力発生を進めて行くうえでメインテーマであるが、流動が始まる際に最初に破壊があると考えたためである。

3.2.1.2.1 マッシュサポート

タングステンカーバイトで辻井によってなされた破壊実験をパイロフィライトについておこなう⁴⁾。プレスは50トンプレスを使った。破壊の判定をするためにプレスのラムの進みをマグネスケールでモニターした。まず圧縮強度の測定には $9\phi \times 9\text{mm}$ の丸棒をつかった。テーパアンビルの形状は辻井の破壊実験に従ってアンビル面の上面と底面の径比を3とした上下径をそれぞれ 9ϕ と 27ϕ に取り、高さも上面の径の3倍以上とするため33mm 付近にした。それぞれの角度のテーパアンビルの形状は図2に示すとおりである。プレスの一次側油圧にたいするラムの進みを図3に示す。とぎれたところで割れている。割れたパイロフィライトを図

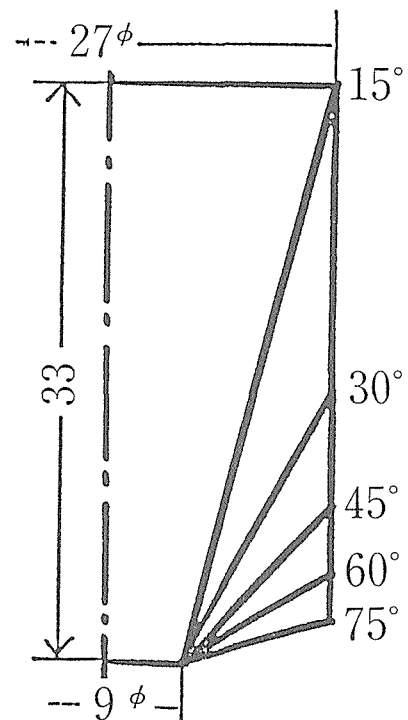


図2 破壊実験をしたパイロフィライトのテーパの形状

4に掲げる。パイロフィライトはおおむね2つあるいは3つにおよそ軸方向に割れている。割れた部分を細かくみると同じ方向にはした数枚のうすい板がある。各テーパ角度に対してマッシュサポートの効果がみられ、求めた強度を辻井のタングステンカーバイトの破壊実験の結果と一緒に図5に示してある。パイロフィライトのデータはばらつきがおおきい。使っている理研製50トンプレスはラムの面積が7,122平方mmである。試験体の面積は63.6平方mmと1/100以下である。油圧の測定は精度は $1\text{kg}/\text{cm}^2$ であるから試験体上では誤差最大で $100\text{kg}/\text{cm}^2$ となり、圧縮強度が $500\text{kg}/$

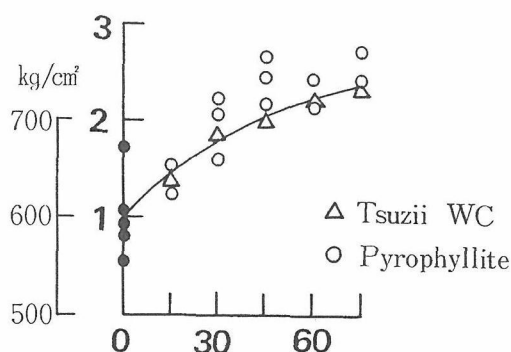


図5 各テーパ角度に対する強度係数（丸棒の圧縮強度を1とする）

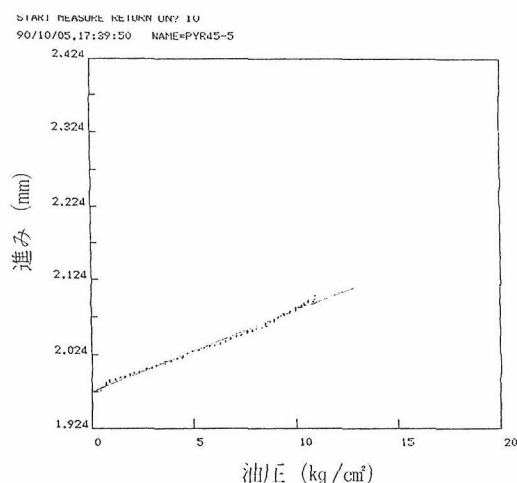


図3 プレスの油圧とラムの進み（テーパ45°の破壊実験）

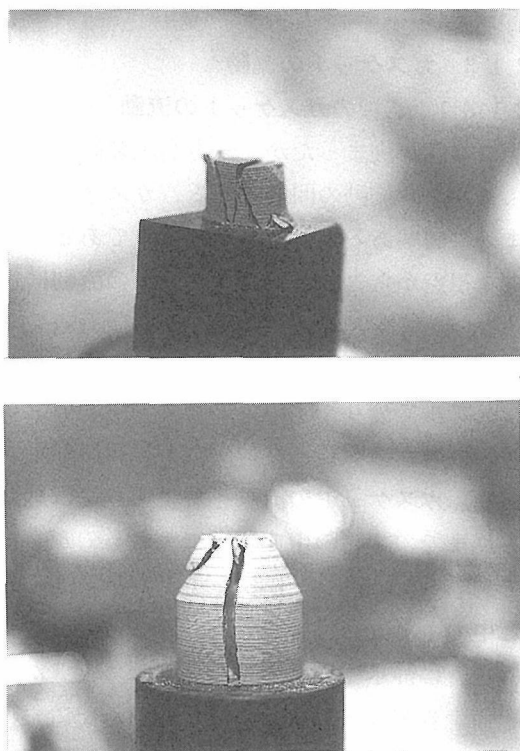


図4 破壊実験後のパイロフィライト

cm^2 付近の測定であることを考えると、このばらつきは当然かもしれない。しかし、傾向としてタングステンカーバイトとほぼ同様なマッシュサポートの結果が得られているように思える。更に精度を上げるためにはまず大きなパイロフィライトで破壊実験を行う必要がある。それにより天然産であることのデータのばらつき等の議論ができるであろう。今は、この程度の精度のまま以後の解析を続ける。

3.2.1.2.2 ヤング率

有限要素法にて応力計算をするためにはヤング率およびポアソン比が必要である。測定は歪みゲージにておこなった。試験体のパイロフィライトは $27\phi \times 27\text{mm}$ と圧縮強度を測ったものに較べて約10倍の表面積のものを使って弾性変形の測定範囲をひろげた。歪みゲージは圧縮の軸方向に平行に貼りつけたものと軸と直角の円周方向に貼りつけた二種類のゲージでヤング率とポアソン比を決めた。なお各々について4枚のゲージを周りに貼り、それぞれを直列と並列につなぐことによって誤差の入り方を少なくして精度を上げることにつとめた。図6に測定結果を示す。縦軸は歪みであり上が負の圧縮になっている。図から明らかなように測定範囲ではリニアな結果が得られており勾配からヤング率とポアソン比を決めた。二つのサンプルのヤング率とポアソン比の値は $1.25 \times 10^5 \text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $1.05 \times 10^5 \text{kg}/\text{cm}^2$ 及び0.33, 0.27であった。

3.2.1.2.3 応力計算

有限要素法で応力状態を計算するための準備ができた。計算は辻井のタングステンカーバイトの破壊実験の時と同じである。計算結果のうちホンミーゼスの相当応力の等応力線図を図7に示す。次にその極大値をその場所での平均垂直応力に対してプロットしたのが図8である。タングステンカーバイトと同じように破

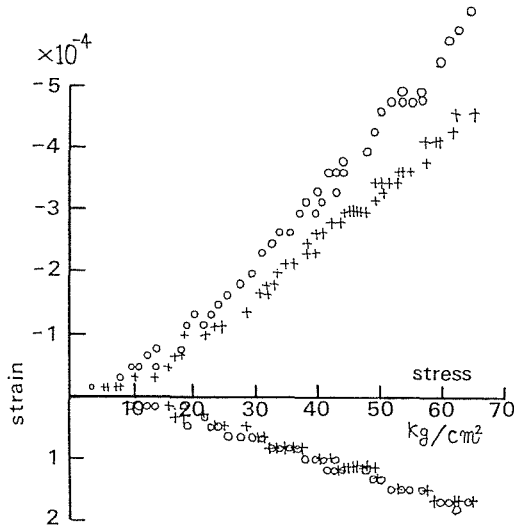


図6 歪みゲージによるパイロフィライトの縦、横弾性定数の測定

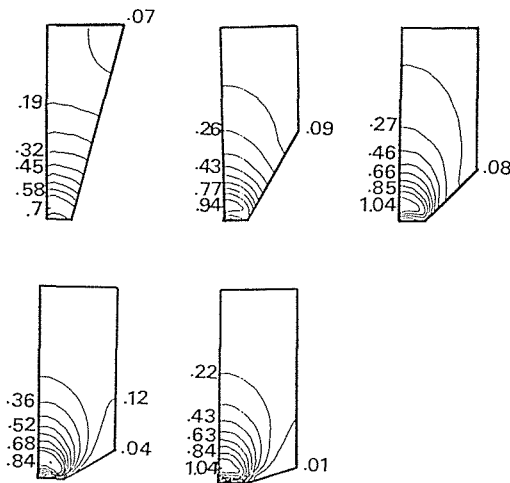


図7 パイロフィライトテーパアンビルのホンミーゼスの相当応力の等応力線図

壊は直線で決まっている。パイロフィライトでの測定の精度について多少議論の余地が残るかもしれない。例えばテーパ角度60°が30°、45°と逆転している。ともあれ切片が0.27kbで勾配がタングステンカーバイトと同様に3/2になっており、パイロフィライトとタングステンカーバイトは破壊の指標のみが異なった値で平行な二つの直線としてもとまった。他に谷口によってなされた焼結ダイヤモンドをアンビルにしたブリッジマンアンビルの圧力発生実験で破壊したアンビルの解析でも、やはり勾配を3/2にすると結果をよく説明できている⁵⁾。もし勾配の3/2が物質によらず普遍的に成立つならば、例えば丸棒での圧縮強度のみきまれば他の応力状態での破壊は全部わかることになり、なぜ3/2なのかとともに非常におもしろい問題である。今の段階では明快な議論ができないので、あとの問題とし

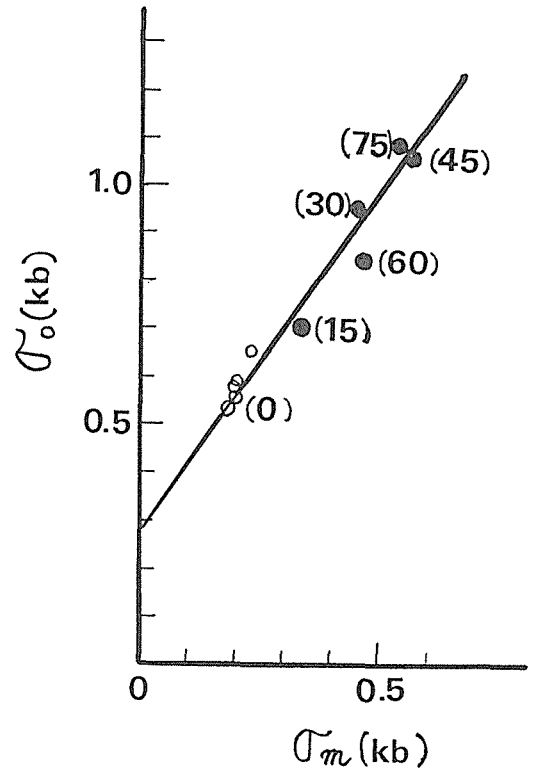


図8 パイロフィライトの破壊実験のホンミーゼスの相当応力の極大値と平均垂直応力のプロット。

て残しておく。ホンミーゼスの相当応力の値は極大値をもってきたが、破壊直線を越えたところで割れるのであるから極大のところを最初に破壊直線を越えるとはかぎらない。現在極大にこだわらないで破壊直線を最初に越える応力の場合をさがす様な整理の方法を進めているが先の議論として残しておく。

3.2.1.3 ガasketの流動

3.2.1.3.1 若槻のガasketの流動

破壊の機構が決まったが、一方高圧装置にはあと一つガasketの流動の問題がある。ガasketは流動するまえに破壊あるいは降伏するはずである。しかし、この様な視点からこれまでガasketの流動は論じられていない。まず、今までの議論から振り返ってみる。

ガasketの流動はブリッジマンアンビルで考えるのがシンプルで分りやすい。ブリッジマンアンビルはうすい円板のガasketを対向アンビルで加圧するものであり、ガasketの流動を解析するには最適である。これまでの議論の中で若槻によるもののがもっとも明快であろう⁶⁾。それによるとガasketは十分にうすいと中の圧力分布は半径方向のみと考えてよい。実際には圧力は静水圧ではないが、ガasketが容易に塑性流動するときは静水圧状態からそんなにずれていない。従ってガasket内では主応力の平均値にあたる圧力のみで応力状態を考えることができる。さてガ

スケットが加圧された時、中心部から加圧されるがガスケットの最も外側は0気圧である。したがってガスケットの塑性流動は最も外側から同心円状におこる。ガスケットとアンピルの間には摩擦力が働き、その力とガスケットの剪断強度が釣合っている。この摩擦によってガスケット内の流動領域で半径方向に圧力分布ができる。そしてこの圧力勾配が内部の圧力を支えている。さらに加圧すると塑性流動領域は徐々に内部へ進行する。ここでの力の釣合いは

$$dp/dr = -2\tau(p)/h \quad (3)$$

となり、ここでPは圧力、rは中心からの距離、hはガスケットの厚み、 $\tau(p)$ は圧力pでの剪断強度である。一方、流動の起こっていない中心部では圧力は一様である。加圧過程で流動領域が中心部へ進行し遂に中心部まで塑性流動が達する。以上、ガスケット内の応力状態にたいする若槻の議論であり図9に模式図を示す。次にこの応力状態からガスケットの厚さを議論している。出発のガスケットの厚さhをいろいろ変えて、一定の荷重に加圧した時の最終のガスケットの厚み h_f にはクリティカルな厚さ h_c の存在がしめされた。また h_c は相似則が成立ち、ブリッジマンアンピルのおおきさをaとすると h_c/a がガスケット材によって一定に保たれる。図10は若槻によって測定されたパイロフィライトの h_c である。(3)式で厚みhが厚くなると圧力

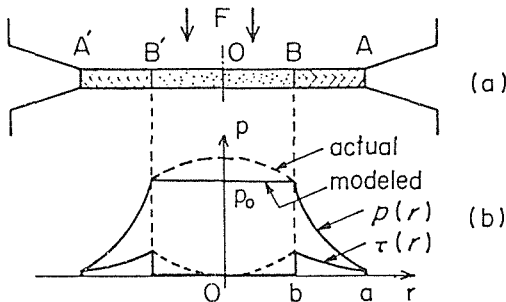


図9 ブリッジマンアンピルでの若槻によるガスケットの流動状態。(M. Wakatsuki; Japan. J. appl. Phys. 11 (1972) 578より掲載)

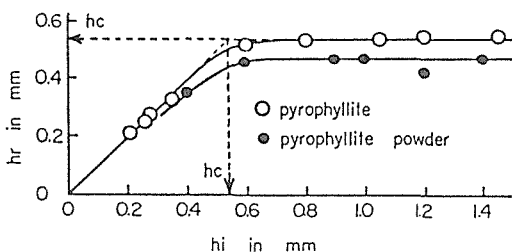


図10 ガスケットの出発と加圧後の厚さの関係。(M. Wakatsuki; Japan. J. appl. Phys. 11 (1972) 578より掲載)

勾配が小さくなり、加える荷重を一定のもとでは塑性流動領域がすぐに中心部へ進むことに対応している。ある厚み h_c で中心まで塑性流動が達すると、それ以上の厚みでは常に中心まで流動してしまい、最終的には h_c 以上の厚みは得られない。更に、(3)式で左辺の圧力勾配を決めて h_c に関係するのは剪断強度 τ である。Hydeは多くの物質について剪断強度 τ を測定している。この τ と h_c の値をいろいろな物質について縦軸と横軸にプロットするとリニアな関係になることが若槻により示されている(図11)。即ち h_c は物質の剪断強度に対応しており、その値が単にガスケットの厚み測定により評価できる画期的なアイデアである。Hydeは剪断強度の測定には押しつけたアンピルの回転する時の力を測るなど苦勞をしている(図12)。た

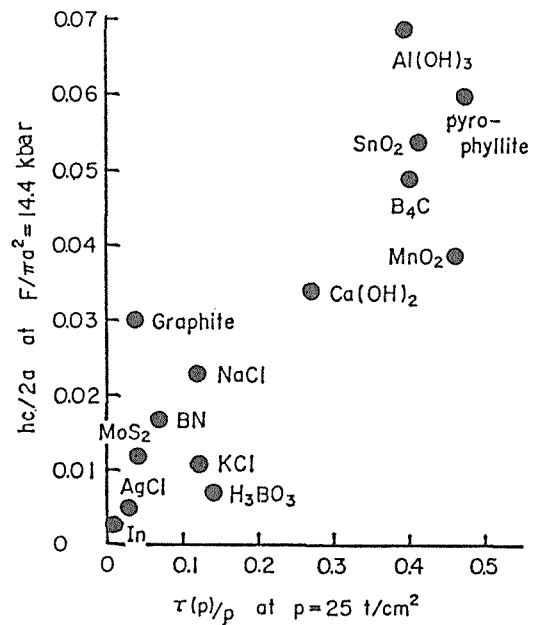


図11 若槻によって示されたいろいろな物質での h_c と剪断強度の関係(M. Wakatsuki Japan. J. appl. Phys. 11 (1972) 578より掲載)

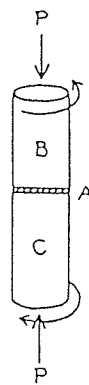


FIG. 1.

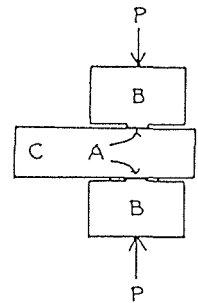


FIG. 2.

図12 Bridgmanにより提案されHydeにより測定された加圧下で剪断応力を測定するための装置。(a)原理図 (b)実際の測定装置

しかに若槻の方法は簡便で精度がたかい。ブリッジマンアンビルを使う際にはまずガスケットの h_c の測定から始まる。さらにブリッジマンアンビルに限らずあらゆる高圧装置でガスケットの設計にはなくてはならぬ量であると言って過言ではない。我々も6-8アンビルで h_c をつかってガスケットのおおきさを決めた議論は前回報告した。この様に h_c の発見と解析はガスケット作用の考察に有用であり(3)式を使って内部の応力状態も計算可能であるというような統一的で見通しのよいガスケットの流動理論であるにもかかわらず、ここで何を議論しようとしているのかを次に述べる⁸⁾。

3.2.1.3.2 破壊が出発点

若槻のガスケットの流動の議論は流動が起こったとしてガスケット内での力の釣合いを考えている。また、(3)式の中にあられる剪断強度 τ は通常の力学的な量として何にあたるのかがあいまいである。あたかも高圧特有の量かのようにになっているが、これは流動の始まりについて考察がないからであろう。ブリッジマンアンビルはガスケットの厚みをどんどん増していくと丸棒で行う一軸の圧縮強度の試験機となる。圧縮試験での流動の始まりは破壊である。圧縮試験機とブリッジマンアンビルとの差はガスケットが厚いかうすいかの差であり、特に新しい機構がおこるとは考えにくい。従ってブリッジマンアンビルのガスケットの流動の始まりは破壊であろう。すると流動に関係している力学的な量は圧縮強度であり、最初に疑問をなげかけた剪断強度も圧縮強度に関係づけられるかもしれない。前節でパイロフィライトの破壊について考察した。

タングステンカーバイトと同じ機構で考察できることがわかっており、圧縮強度もすでに決まっている。そこで、この節での考察どおり今までの常識では考えられない思い切り厚いガスケットからブリッジマンアンビルでの流動について次に考察してみる。

3.2.1.3.3 丸棒の破壊

センターフラットが 26ϕ mmのブリッジマンアンビルでガスケットの厚みを変えた時の流動が始まる応力を測定した。 26ϕ mmの円筒に加工したパイロフィライトのガスケットを厚さ24mmのものを最大としているいろいろの厚さのものについて行った。テーパアンビルの破壊実験をした時と同じようにアンビルの進みをマグネスケールで測定しながら流動が始まる荷重点をきめた。厚さが24mmのものではほぼ $9\phi \times 9$ mmで圧縮強度を決めた値に一致している。流動が始まる応力は出発の厚さに依存するような結果が得られた(図13)。加圧後取出したパイロフィライトの写真を図14に示す。今、意識的に流動が始まるという言葉を使ってきたが、破壊実験をした時の現象と何ら変わりはない。即ち丸棒での圧縮強度の決めかたに問題をなげかけられたようになっており、厚みに対するパイロフィライトの破壊実験である。図15は荷重に対するアンビルの動きを示す。図で加圧の始まりからアンビルの動きにそって直線を引くと途中から直線からずれてくる。前節の図3は破壊するまで直線にそって進んでいる。直線からずれ始めるあたりの荷重の値はちょうどパイロフィライトの圧縮強度である。ここで、厚みが5mmのパイロフィライトを圧縮強度の少しうえの0.95kbまで加圧

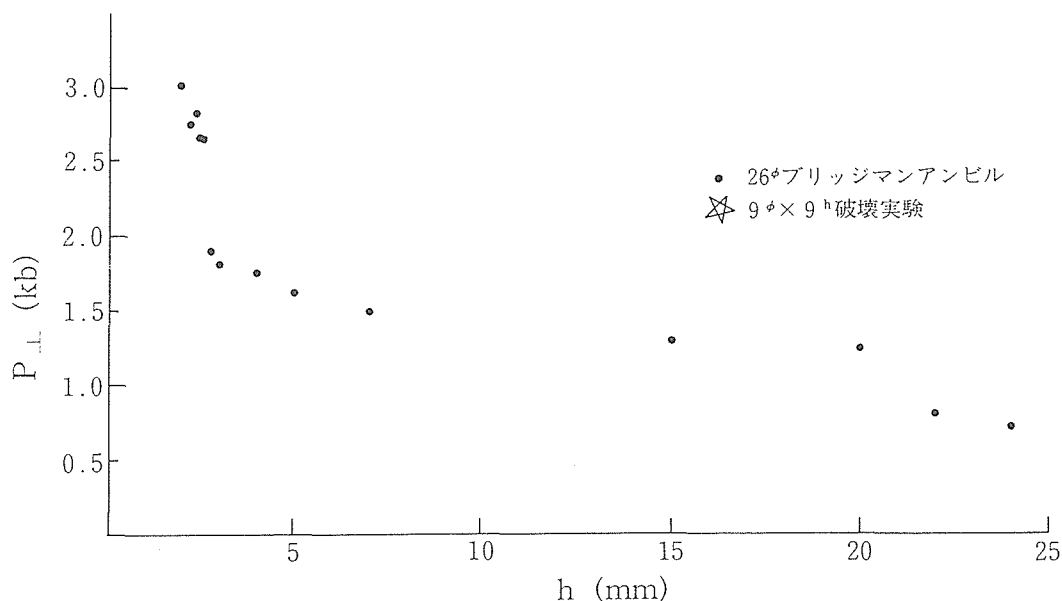


図13 パイロフィライトガスケットの厚さと圧縮強度

した。取出したパイロフィライトは図15に示すように端のところに2か所割れめがあった。圧縮強度以上の直線からずればはじめた荷重では塑性変形のように永久

変形をうけていることがわかった。

ガスケットの圧縮強度は基本的にはガスケットの厚さに依存しないはずである。ここで言葉を正確にするために図15の直線からずれ始めるところを降伏といい、それ以上の荷重の直線からずれた大きな変位を流動または塑性変位とよぶ。更に破壊は降伏後止まらない流動が重なったものである。すると厚みに依存しないのは降伏である。降伏後流動を阻止する何かが働いて図13のような結果が得られたのであろう。考えられるのはアンビルとガスケットの間の摩擦である。即ち、まずガスケットは一様に加圧された圧縮強度に相当する応力で全体が一様に降伏する。ここでは一軸応力の状態である。降伏すると隙間の方向に流れ始める。ブリッジマンアンビルの場合は対向アンビル間のギャップである。従ってガスケットの最も外周部分から流動する。しかし、流動はアンビルとの間の摩擦で止められる。止まると力の釣合いの関係からあらたにアンビル面に平行な横応力が径方向に誘起される(図16)。横応力はここではほぼ主応力の方向だと考え、すべて垂直応力で考える。 P_{\perp} 縦応力の一軸応力と誘起された横応力 P_{11} の力の釣合いは

$$h(P_{11}^2 - P_{\perp}^2) = 2\mu P_{\perp} dr \quad (4)$$

ここで h はガスケットの厚さ、 μ は初等力学の摩擦のアナロジーから摩擦係数である(図16)。一方この二つの応力で表した降伏の条件は式(1)の関係から

$$P_{\perp} = 4P_{11} + 2S_0 \quad (5)$$

P_{\perp} のみで降伏点であったので P_{11} が誘起した内側の円筒内で降伏点からはずれる。内側が降伏からずれたことにより反力ができ、アンビルが支えられるからこれ以上に流動が進まなくなる。次に加圧すると流動したところは厚みが少し減少しているの降伏点からずれた内円部分がよく加圧されて内円が一様に降伏し、その最も外周部から新たに流動が始まる。するとその内側がまた降伏点からずれ反力ができる。この様に同じ過程を繰り返して徐々に中心部へと流動部分が進行し、中心に達したところで降伏点からずれ反力でアンビル

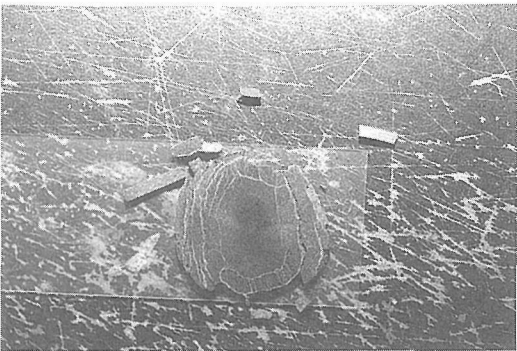
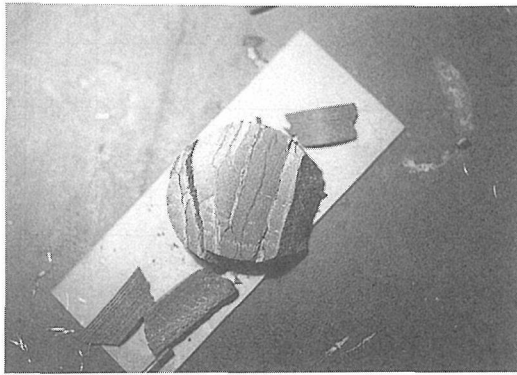


図14 二種類の厚さと破壊後のパイロフィライト

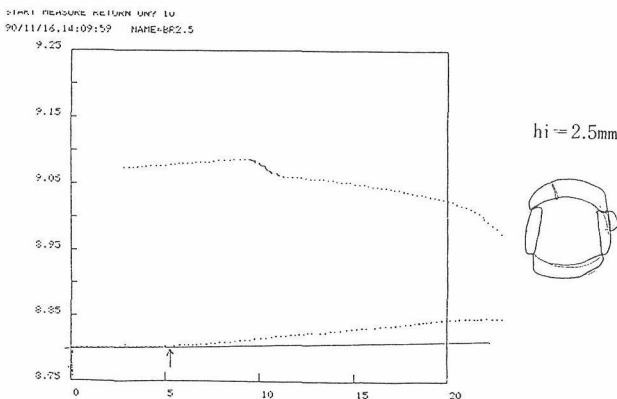
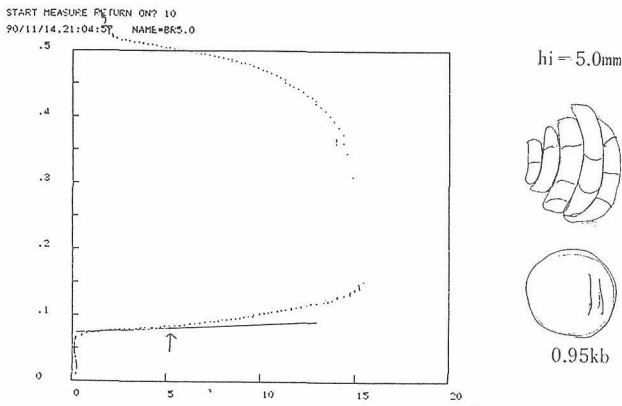


図15 プレスの油圧とアンビルの進み。

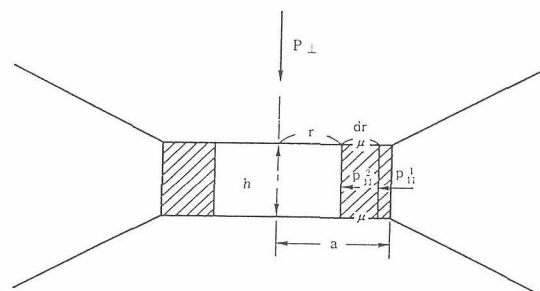


図16 ガスケット流動状態での力の釣合い。

を支えるところがなくなり流動が止まらなくなるため破壊にいたる。更に流動過程で加圧される面積がだんだん減少し、中心部に圧力集中が進んでくる。このことが降伏が始まってから変位が直線からずれ大きくなっていく理由であろう。

以上のべた降伏と流動の機構は塑性変形と考えれば納得のいく結果である。まず図13の各厚さに対する破壊応力の測定値を前述の塑性変形の過程で説明できるであろうか、式(4)を微小領域で考えると次のような微分方程式がえられる。

$$dp_{11}/dr = -2\mu P_{\perp}/h \quad (6)$$

上の P_{11} に(5)式の降伏条件を代入し、アンピルの外周で横応力が0であるから $r=a$ で $P_{11} = 0$ の境界条件を入れて(6)式の解を求めると

$$P_{11} = 1/2 S_0 (\exp(4\mu/h(a-r)) - 1) \quad (7)$$

$$P_{\perp} = 2S_0 \exp(4\mu/h(a-r)) \quad (8)$$

となる。摩擦係数 μ の値を適当に選んで(8)式を図14のうえに重ねるとかなり破壊応力のデータと一致の良い計算結果を作ることができた(図17)。ここでパラメータとして変化させたのは摩擦係数で $\mu = 0.6$ と求まった。

3.2.1.3.4 ガasketの流動機構

図17の結果から式(4)と(5)は実際のガasketの流動の機構をよくあらわしているようである。図で P_{\perp} の立上がりの急激なところであるが、ここからは少しの厚み減少で大きな圧力の発生が可能であり、実際にはこの付近の厚みで動作させていると思われる。発生圧力 P_{\perp} と厚さ h を決めているのは圧縮強度 $2S_0$ と摩擦係数 μ の二つの物質定数である。(7)や(8)式を見れば圧縮強度と摩擦係数ははっきりとわけられることがわかる。圧縮強度は発生圧力のスケールを決めており、 P_{\perp} の立上がりは摩擦係数によってきまる。圧縮強度をパイロフィライトの値に固定して摩擦係数の値をいろいろ変えたときの振舞いを図18(a)に示す。ガasketの厚さは摩擦係数で決まっている。パイロフィライトの h_c/a の値はタングステンカーバイトアンピルで0.09、焼結ダイヤモンドアンピルでは谷口等の測定によると0.05と摩擦が変わると h_c の値が違っている⁵⁾。一方、パイロフィライト(0.55kb)とMgO(3.2kb)ガasketの夫々の圧縮強度について両者の摩擦係数を0.6と同じにして P_{\perp} の振舞いを図18(b)に描いてある。 $P_{\perp} = 100\text{kb}$ とすると h の値はちがっている。このように h のみでガasketの挙動をとらえることは難しい。しかし、圧縮強度と実際に使うアンピルでその厚み依存性を測定すれば、ブリッジマンア

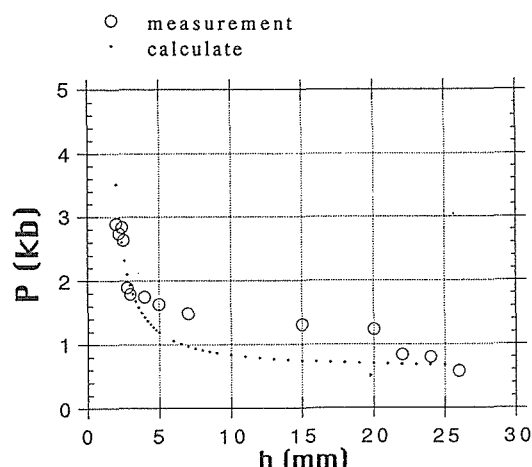


図17 パイロフィライトガasketの厚さと破壊応力の測定値と(8)式からの計算値 $\mu = 0.6$

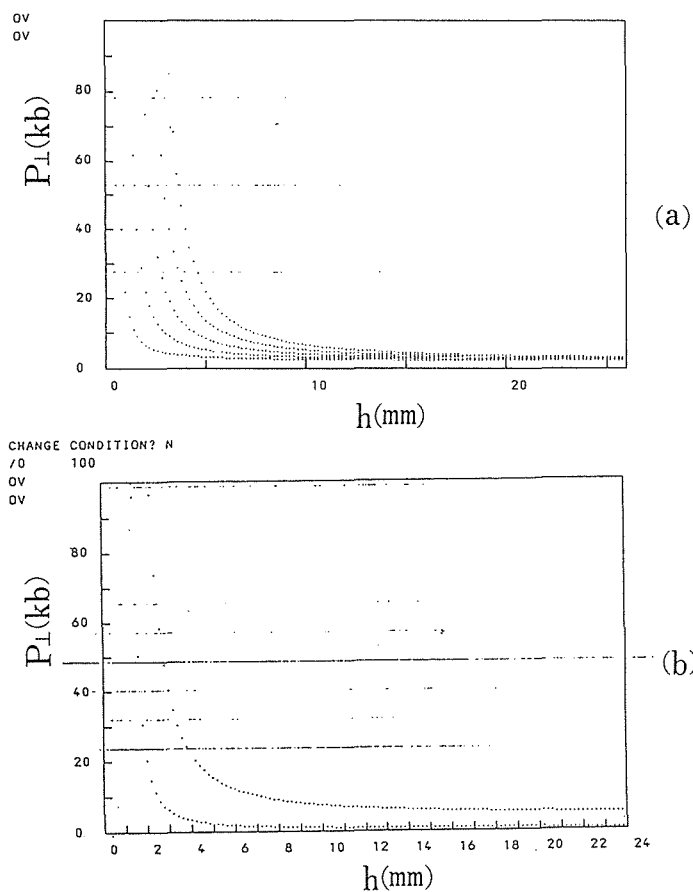


図18 (a) $S = 0.25\text{kb}$, $\mu = 0.2$, $\mu = 0.4$, $\mu = 0.6$, $\mu = 0.8$, $\mu = 1.0$ の(8)式の計算値 (b) $\mu = 0.6$, $S = 0.25\text{kb}$, $S = 0.6\text{kb}$ の(8)式の計算値

ンピルの到達圧力、ガasketの厚み、応力分布等、圧力発生状態を詳しく解析できるようになった。現在、ブリッジマンアンピルを圧縮強度が0.5kbのパイロフィライトで100kb付近で動作させているから200倍程度の圧力発生がおこなわれているのであろう。なお、一軸応力の割合は最大で $P_{\perp} \sim 4P_{11}$ である。若槻に

よる h_c と剪断強度の関係について先に述べた。剪断強度という言葉がもともとあいまいではあるが、それがホンミーゼスの相当応力や圧縮強度と結びつくような量ならば今回の考察ではっきりと否定できると思う。

また、パイロフィライトの丸棒の破壊の過程は塑性変形であると議論したが、従来塑性変形は金属の特徴であり、パイロフィライトのような脆性物質は塑性変形はなくパカッと割れると考えられている。しかし、ブリッジマンアンビルの加圧過程は塑性変形であった。金属では降伏点以降の塑性変形を一般に加工硬化という言葉で説明している。これは塑性歪みで伸びると硬くなるという現象をそのままうけいれて塑性変形を説明しているだけである。即ち何故硬くなるかについて機構の説明はない。金属の降伏条件はホンミーゼスの相当応力のみで $\sigma_0 = 2S_0$ (9) として取扱われている。

(9) 式をブリッジマンアンビルのような応力状態として式 (5) と同じ書きかたをすると

$$P_{\perp} = P_{11} + 2S_0 \quad (10)$$

となる。(10) 式も横応力があらわれると降伏からずれる。金属でも降伏条件と流動の摩擦を組合わせて同じように塑性変形を取扱えることを提唱したい。このように降伏条件と流動の摩擦による応力状態の変化を組合わせて降伏条件からはずれて反力が生まれ応力増分を導きだし塑性変形を議論したのは初めてであろう。これはまた脆性物質や金属とわけることなく塑性変形を一般的に取扱える方法である。

降伏条件 (1) 式で $f = 0$ なら金属の降伏条件 (9) となる。我々はタングステンカーバイトやパイロフィライト、それに焼結ダイヤモンドで f の値が $3/2$ になるような結果を得ている。 f が物質によらず例えば $3/2$ と決まるならば全ての物質の破壊直線が図 1 の平行線として決まる。しかし、金属の降伏は $f = 0$ として膨大なデータがある。果たして f は物質によって変わる量なのか、それとも他のことから導出せる量か、おもしろい問題であるが未だ解決できていない。

以上ブリッジマンアンビルのガスケットの流動機構として今回得られた結論をもう一度まとめると、降伏と摩擦で流動機構を取扱い塑性変形が説明できた。若槻の h_c はガスケットの強度を表すものではない。圧縮強度と使うアンビル内でのその厚さ依存性の測定により摩擦係数がきまり、この 2 つの定数からガスケットの圧力発生の挙動の解析が可能になった。又一軸応力は最大で $P_{\perp} \sim 4P_{11}$ ぐらいでおおきい。

3.2.2 高压合成

3.2.2.1 はじめに

高压合成は広く新しい物質をもとめるときより高い圧力下での合成として常套手段である。また、高压下での相の領域の決定や安定相の確認など相平衡の研究にとってもなくてはならない手段である。また、これまでにえられた高压下での新しい物質や相転移の成果は膨大なものである。しかし高压装置は高価であり、また、その操作維持には多大な労力と費用が必要である。さらに高压研究はその仕掛けの大掛りなわりには得られる成果の乏しい単調で退屈な仕事の付纏う研究分野である。その意味で高压合成は言わゆるはやらない研究であり、相平衡となるとなおさらである。近年計算機の能力があがり、我々が 6-8 アンビルの圧力発生でむくわれなかった、より高い圧力の発生が、いとも簡単にヴァチャルステートとして実現でき、物ができなくてもできるものはわかる世の中になりそうな勢いである。仕事の大変さと未知のことを探求するというところが少しあやしくなるかもしれないとはいえ、その物を作って一気圧のところにもってくるにはやはり高压装置のなかで合成するしかない。ここで使った高压装置はリンク型の六方押し装置とキュービック装置を一段目とした二段加圧の 6-8 アンビルである。6-8 アンビルの高压合成装置としての使用は当然より高い圧力での合成実験を目指したものである。残念ながら 6-8 アンビルは初心者の域をでることができていない。今のところ実験回数が少なすぎる。そろそろ合成を試みなければならぬ物質もたまってきているということは本文でふれると思う。

今回合成を試みたのは硫化物である。まず硫化物からという程度の動機であるが、高压でまとまった仕事がないことも事実である。幸い小さな結果であるが高压合成に巡りあえたので進行してきた事態に即して述べたい。

3.2.2.2 装置

合成に使おうとしているのはリンク型の六方押し装置とキュービック装置を一段目とした 6-8 アンビルである。プレスは神鋼製 2500 トンプレスである。

リンク型装置は東芝タンガロイの辻井によって発明された装置で図 19 に若槻の論文に掲載されていた装置の図面を引用させて戴いた⁹⁾。一軸押しのプレスで操作すると、リンクと呼ばれる腕で結び付けられた周りの四つのアンビルと上下のアンビルで中心部に立方体をつくる。ここでは立方体の一辺の長さは 10mm である。周りのアンビルを腕で支持していることはこの装

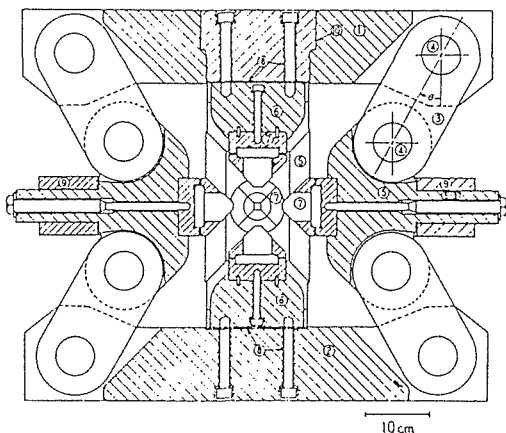


Fig. 1. Construction of the link-type cubic anvil apparatus.

- (1) top base-plate (2) bottom base-plate (3) arm (link-plate) (4) pin (5) lateral support-block (5-a) guide-rod (6) vertical support-block (7) anvil (8) insulator (9) guide-frame (10) hole for exchange of anvils.

図19 リンク装置 (M. Wakatsuki Japan. J. appl. Phys. 10 (71) 357より掲載)

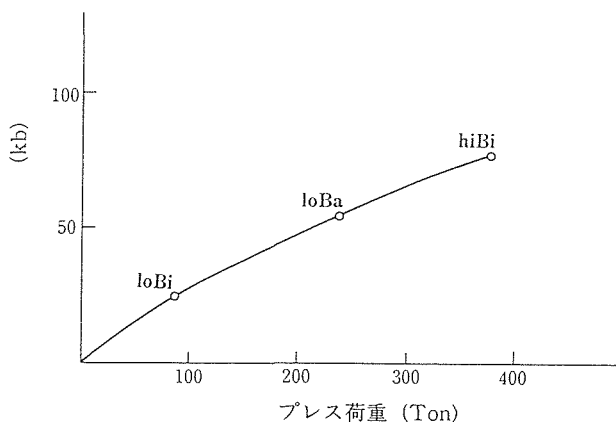


図20 リンク装置でのプレス荷重と発生圧力

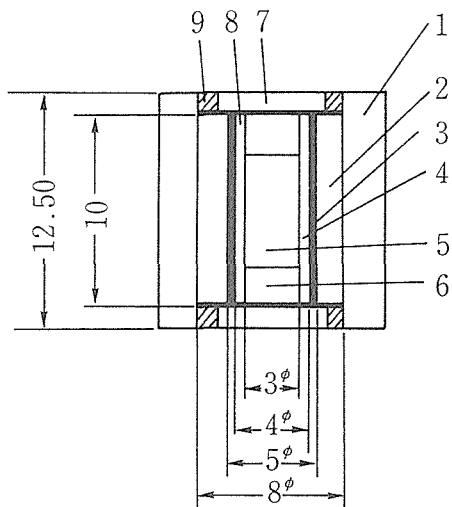


図21 セル構成 1. パイロフィライト (700°C, 1h焼成) 2. タルク 3. カーボンヒーター 4. BNスリーブ 5. 試料 6. BN蓋 7. パイロフィライト 8. MO板 9. カレントリング

置の動作の特徴のなっており、腕の部分に変形しやすいことから周りのアンビルが逃げやすく上下方向の一軸応力が強くなる。この事はアンビルの割れかたに現れ、現在まで450回程度の実験をしているが、下側アンビル3個と上側アンビル1個がわれている。室温での圧力検定を図20に示す。圧力媒体のパイロフィライトは一辺12.5mmの立方体で700°Cで1h焼成した。hiBi (77kb) までの圧力発生が可能であった。通常の合成実験では60kbを最大として使っている。合成時のセル構成は図21である。ヒーターは5φ-4φmmで長さ10mmである。図に示す様に試料をBNのスリーブに入れたらあいと、金や白金のチューブに入れてBNの粉をいれたヒーターの中に直接入れた場合がある。温度はその都度測定せず、予めヒーターに流れているワットと温度の関係を検定しておいて、合成時にはヒーターの電圧電流の測定から温度を見積もった。何回かの温度検定で再現性が良くヒーター内のサンプリングにもあまり影響されない結果が得られており、1ワットがだいたい2°Cである (図22)。

次に6-8アンビルは二段目アンビルを一辺21.5mmの立方体とした。中心部八面体圧力空間のための切り欠きの長さは5mmである。ガスケットを4.5w×1.5t焼成パイロフィライト八面体圧力媒体の一辺を8.5mmのパイロフィライトにした時の、荷重と発生圧力を図23に示す。ZnSのM-I転移に当たる150kbの圧力が発生できているが、ぎりぎり難しく何回かブローアウトをおこした。今後サンプリングを工夫して圧力発生効率を上げる必要がある。例えばテーパアンビルにするか、圧力媒体の八面体を焼成パイロフィライトか半焼結 MgO にすることなどが考えられる。

温度を上げる時のセル構成は図24である。リンク装置の時と同じく通常の合成時には熱電対は使わず、パワーと温度の関係を予め検定した。図25はその検定

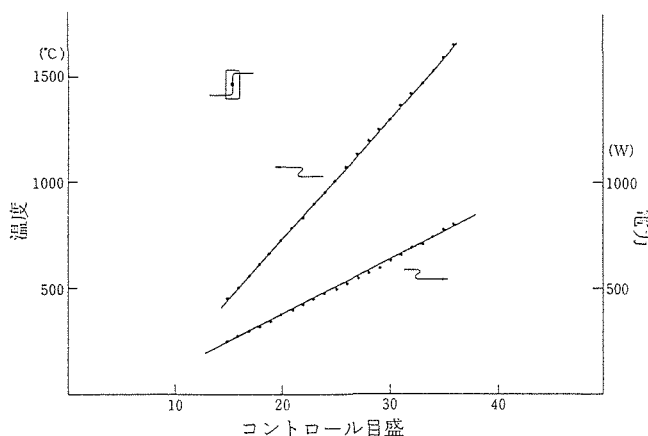


図22 リンク装置立方体セルのヒーター電力と内部温度

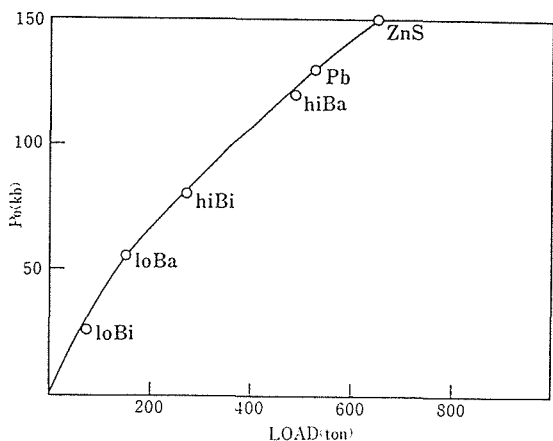


図23 6-8アンビルのプレス荷重と発生圧力

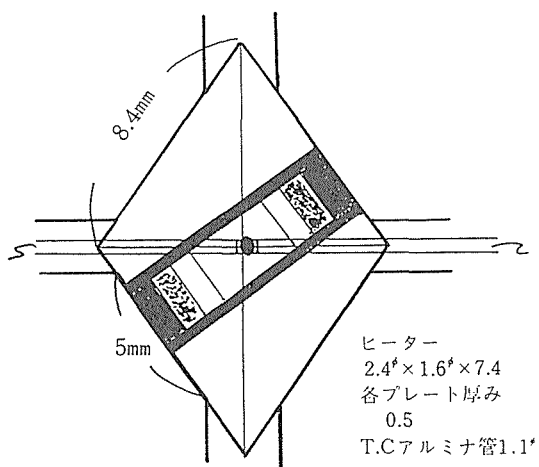


図24 6-8アンビルの合成時のセル構成

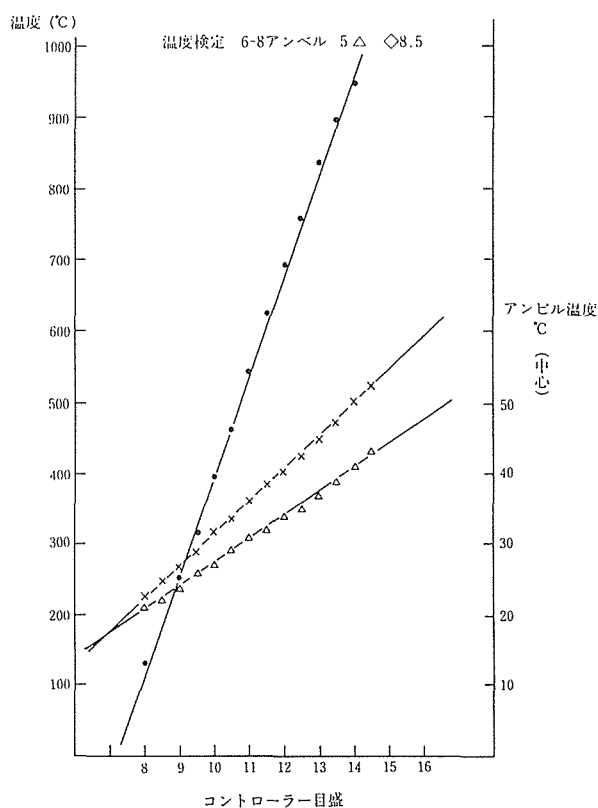


図25 6-8アンビルの温度検定線

線でありアンビルの温度も測定している。試料はヒーターに直入れたりBNのスリーブの中に入れていた。合成した試料のなかに epma の分析でパイロフィライト圧力媒体からのクォンタミと思われる結果の得られたものもあり、今後多くの工夫を必要とする段階である。

3.2.2.3 硫化物の合成

Ba-Zn-S系 ルミネッセンスの興味から古くから研究されている。常圧の化合物は最初にHoppe ('59) により $BaZnS_2$ として酸化物の硫化水素中での焼成から合成され¹⁰⁾、その後Megson ('71) がBaS-ZnS系の研究より構造の一致から Ba_2ZnS_3 と改めたものである^{11,12)}。(斜方面体 $a=12.05$, $b=12.65$, $c=4.21$) Molar は液体からの共晶として $3BaS \cdot ZnS$ と $4BaS \cdot ZnS$ があるとしているが佐伯が酸化物を二硫化炭素中で硫化するという方法では Ba_2ZnS_3 以外は合成できなかった。高压ではBaSとZnSの混合物を出発物質とした。60kb, 900°Cでの配合組成をかえての合成実験から新たに Ba_3ZnS_4 という化合物が出発の配合組成と粉末X線の結果から合成されていることがわかった¹³⁾。同じ温度で圧力を変えてみた。高压では1気圧で存在した Ba_2ZnS_3 は存在しないが5kbより下の圧力で存在することがわかった。又5kb以下では高压相の Ba_3ZnS_4 は存在しない(図26)。高压相の電子線回折の結果斜方面体であった。($a=9.0$, $b=4.4$, $c=17.6$) 回折の写真と逆格子を図27に示す。

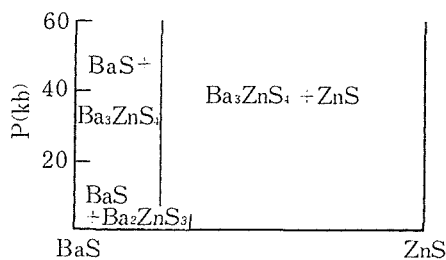


図26 出発物質の混合比で組成を決めたBaS-ZnS系の900°Cの相平衡図

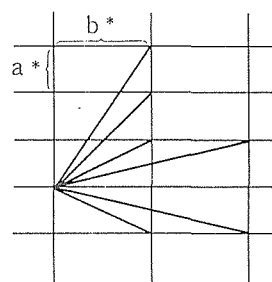


図27 Ba-Zn-S高压合成化合物の電子線回折と逆格子

Sr-Zn-S系BaでうまくいけばSrと銅鉄主義そのままにBaをSrに置換した高压合成を試みた。一気圧ではHoppe ('59) 等によりSrZnS₂があるとしているが構造等のデータはない。Baのときと同様に出発物質はSrSとZnSの混合物である。圧力60kb, 温度900°Cで配合組成を端から端までかえたとき一つ化合物が存在した。出発の配合組成と粉末X線の結果から7 (SrS)3 (ZnS)ではX線チャートにほんの少しSrSがあり, 9 (SrS)・4 (ZnS)ではZnSが少し存在するような組成である。又同じ900°Cの実験では40kb以下の圧力ではこの化合物は存在せず出発物質のSrSとZnSのままであった。更に20kb, 1100°C, 5時間の処理をおこなったがSrSとZnSである結果は変わらなかった(図28)。Ba化合物と同じように電子線回折の結果斜方面体でのセルが決まった。(a=8.8, b=4.3, c=16.9) 回折の写真と逆格子を図29に示す。

Srの化合物は割合大きな結晶があったので、組成比の興味からepmaの定量分析をおこなった。波長分散型で標準試料としてSrTiOとZnSをつかった。その結果、意外にも組成は2:1でSr₂ZnS₃であった。更に2:1の組成の化合物でK₂AgI₃型に属するBa₂MnS₃, Ba₂CdS₃等のセルの形や大きさが、さきの電子線回折から求めたセルと酷似していることがわかった。Sr₂ZnS₃の粒の大きな試料を四軸でX線構造解析したところRファクター10%以下でK₂AgI₃型として構造が決り、斜方面体でセルの大きさはa=8.455, b=4.0677, c=16.3766, v=563.267で空間群はPbnmであった(表1)。Ba₃ZnS₄もSr₂ZnS₃に粉末X線のパ

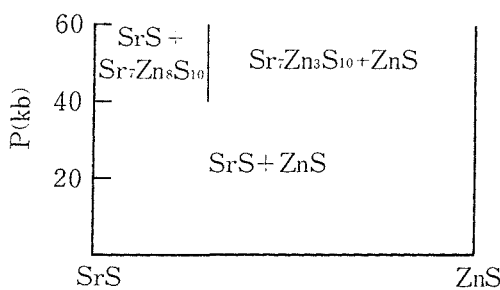


図28 出発物質の混合比で決めたSrS-ZnS系の900°C相平衡図

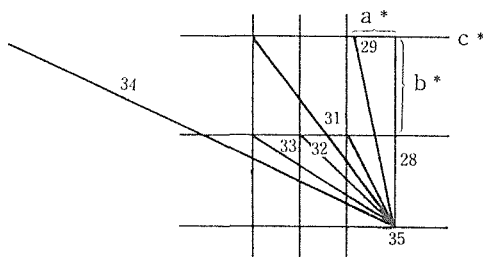
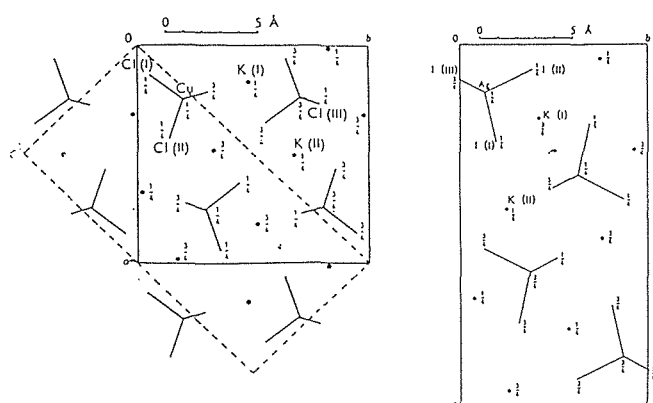


図29 Sr-Zn-Sの高压合成化合物の電子線回折と逆格子

ターンや電子線回折から求めたセルがよくにていることから組成がちがっても同じ構造をとるのか、セルは似ているが構造は違うのか興味のあるところである。Ba₃ZnS₄は粒子が小さいため波長分散のepmaで分析できなかったが、エネルギー分散型のepmaで分析することができた。標準物質として一気圧のBa₂ZnS₃(構造はK₂CuCl₃型)を選んだが、結果はSrと同じ2:1のBa₂ZnS₃であった。これでBaもK₂AgI₃型であると結論した。高压合成はBa₂ZnS₃のK₂CuCl₃型から高压型のK₂AgI₃型への高压相転移であった。図30にK₂CuCl₃型とK₂AgI₃型のc面への投影図を示す。この二つの構造は非常によく似ている。図で両者ともにすべての原子は2回対称の位置にある。ZnS四面体のチェーンが両者ともにc軸方向に走っているがK₂AgI₃の方がチェーンのつまり方がより規則的である。Baの配位は両構造ともBa(I), Ba(II)の2種類あり, I, IIとも7個のSに囲まれており, 両構造で似通っている^{14,15}。次に出発の組成とできた化合物の組成が一致しない問題にふれる。出発時の組成が3:1でそのためBa₃ZnS₄と考えていた試料のepmaの分析ではBa₂ZnS₃とBaのピークが同定できた。BaSは存在しなかった。このことは粉末X線の結果と一致する。epmaのBaのピークは合成の時にBaの酸化物ができていることを示すのかどうかははっきりしない。試料は金チューブにいれ溶接している。しかしBaSは少しの酸素の存在で酸化物へ変わるようである。その後700°Cでの合成実験では出発の配合組成とできた化合物が一致する結果が得られた。又5kbの実験では900°Cの合成でも出発の配合組成と化合物の組成が一致している。BaS, SrSの組成がずれるのは高温高压で合成した時のようである。次にBa, Srともに高压相のK₂AgI₃型を低压安定領域へもってきて反応させると可逆的で, SrはSrS+ZnSにBaはK₂CuCl₃型へ変わった。即ちこれらは平衡状態として存在するものである。更に硫化物で一つの物質がK₂CuCl₃型とK₂AgI₃型をとる最初の例なのでBa₂ZnS₃のP-T図を詳しく決めた(図31)。K₂CuCl₃型とK₂AgI₃型とはたがいに高温低压型と低温高压型になっている。この相図を一般化し、更にSrの場合も考慮すると図32に示すような二つの型の相図が考えられる。これらの相図は示唆的である。一気圧ではBa₂CdS₃やBa₂MnS₃などのK₂AgI₃型のものが多いが、これらを低压で高温実験すればK₂CuCl₃型が見付かるであろう。さらに60kbまでの範囲でSr₂ZnS₃合成のときのように例えばSrS+NiSのような例もいくつかあるので高い圧力の合成のため6-8アンピルでの合成試料として適当

である。今、Ba, Srともに基本的なデータである精密X線の測定と指数付けの結果を示せなかったが只今進行中である。硫化物の高压合成のとっかかりの仕事について書いてきた、また改めてまとめる機会があればと思う。

仕事を進めてくるにあたっていろいろな人にお世話になった。佐伯昌宣さんには1気圧の合成やいろいろと助言をいただいた。横山政人さんと北見喜三さんには電子線回折をしていただいた。小須田幸助さんと堤正幸さんにはepmaをしていただいた。佐藤晃さんには四軸をしていただきました。



K_2CuCl_3 型
(点線 K_2AgI_3 型のセル)

K_2AgI_3 型

図30 K_2CuCl_3 型と K_2AgI_3 型の結晶構造(C.Brink Acta Cryst.5 ('52) 433より掲載)

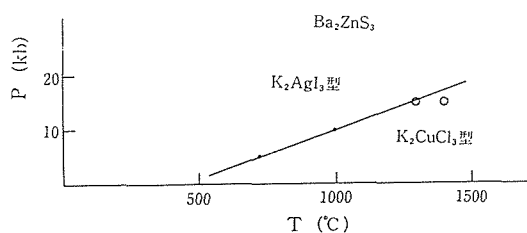


図31 Ba_2ZnS_3 のP-Tダイアグラム

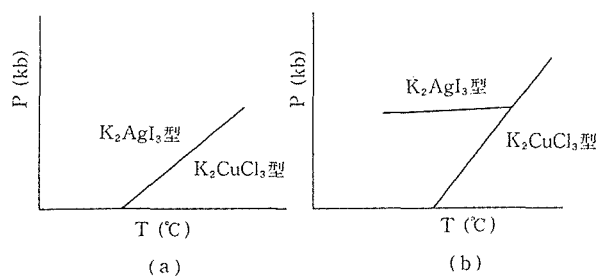


図32 K_2CuCl_3 型と K_2AgI_3 型のP-Tダイアグラム

表1 Sr_2ZnS_3 の4軸結晶構造解析のデータ

Table of Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

Atom	x	y	z	B(A ²)
ZN	0.1264(3)	0.250	0.1332(2)	0.68(4)
S(1)	0.1812(6)	0.250	0.2740(3)	0.58(8)
S(2)	0.3745(6)	0.250	0.0719(3)	0.59(8)
S(3)	0.0097(6)	0.250	-0.0990(3)	0.69(9)
SR(1)	0.0800(2)	0.250	0.7148(1)	0.61(3)
SR(2)	0.2404(2)	0.250	0.4577(1)	0.66(3)

Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as: $(4/3) \sum B_{ij} = La^2 = B(1,1) + b^2 = B(2,2) + c^2 = B(3,3) + ab(\cos \gamma) = B(1,2) + ac(\cos \beta) = B(1,3) + bc(\cos \alpha) = B(2,3)$

参考文献

- 1) 無機材質研究所研究報告第16号 p103 ('78)
- 2) 無機材質研究所研究報告第36号 p90 ('83)
- 3) 無機材質研究所研究報告第55号 p65 ('88)
- 4) 辻井清一郎・地主美智男、第11回高压討論会講演要旨集 ('70) p178
- 5) 谷口尚・下村理・山岡信夫、第31回高压討論会講演要旨集 ('90) p324
- 6) M.Wakatsuki, K.Ichinose and T.Aoki; Japan. J. appl. Phys.11 ('72) 591
- 7) G.R.Hyde; described by H.T.Hall Progress in Very High Pressure Research ed F.P.Bundy, ('61) p4
- 8) 吉本次一郎、第31回高压討論会講演要旨集 ('90) p330
- 9) M.Wakatsuki, K.Ichinose and T.Aoki; Japan. J. appl. Phys.10 ('71) 357
- 10) R.Hoppe; Angew.Chem.71 ('59) 457
- 11) J.Maiur; Z.Chem.4 ('65) 399
- 12) D.M.Nicholus; J. Appl. Crystallogr.10 ('77) 356
- 13) 吉本次一郎・佐伯昌宣・小須田幸助・岡井敏、第29回高压討論会講演要旨集 ('88) p174
- 14) C.Brink and C.A.MacGillivray; Acta. Crystallogr.2 ('49) 158
- 15) C.Brink and H.A.S.Krose; Acta. Crystallogr.5 ('52) 433

4. 超急冷法によるゲルマン酸鉛厚膜の作製とその焦電性 (関連研究)

4.1 はじめに

本研究グループの主要なテーマの一つは、アモルファスと結晶の境界領域の開拓である。我々の開発したソフトロールを使った超急法装置はアモルファス領域の拡大に最適のツールである。

ここでは、ペロブスカイトと同様の強誘電性、焦電性を有するゲルマン酸鉛 ($\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$: 5P3G と略) をとり上げ、その厚膜の製法と物性について述べる。

ゲルマン酸鉛5P3G は、常温で強誘電性を有し、 177°C (T_c : キュリー温度) 以上で、常誘電体へと転移する¹⁻²⁾。この結晶は、比較的大きな焦電係数と低い誘電率を有するので、焦電型赤外線センサー素子材料として有望である。超急冷法により作製した焦電センサーに関する報告は、ほとんどない。島貫ら³⁾は、 PbO-GeO_2 系を超急冷法により厚膜を作製し、高配向結晶膜を得たことを報告しているが、電気的性質を測定したデータは出していない。

我々は、独自に開発したソフトロールを用いて、融体を超急冷し、 PbO-GeO_2 系の厚膜を得た。これをX線回折、SEM等で特性付けを行ない、強誘電性、焦電性を測定し、焦電性センサーとしての可能性を検討した⁴⁻⁵⁾。

4.2 実験方法

図1に、試料作製のフローチャートを示す。 PbO-GeO_2 系において、 x (mol%) = $100\text{PbO}/(\text{PbO} + \text{GeO}_2)$ とし、 $x=62.0, 62.5, 62.75$ および 63.5 の組成の試料を作製した。高純度試薬4N PbO および6N GeO_2 の各粉末を上記の各組成となるように秤量し、 600°C 、2h加熱し、反応させた。次いで、 $50\text{mm}\phi$ のソフト双ロール (鈴木製作所製) を使って、厚膜を作製した。すなわち、 $10\sim 20\text{mg}$ の5P3G粉末を $5\text{mm}\phi$ の白金ノズルの下端に入れ、 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 、1min溶解し、 $1,000\sim 2,000\text{rpm}$ で回転しているロール間に吹出させ、圧搾急冷して厚膜を得た。この超急冷直後厚膜 (as-quench thick film: ASQTF と略) を 680°C 、または 700°C で熱処理し、結晶化して、粉末X線回折 (XRD)、また、電気的測定に供した。結晶粒の観察は、走査型電子顕微鏡を用いた。 PbO-GeO_2 系厚膜中の5P3G結晶の配向度 (F_c, F_a : それぞれ、c面およびa面の値)

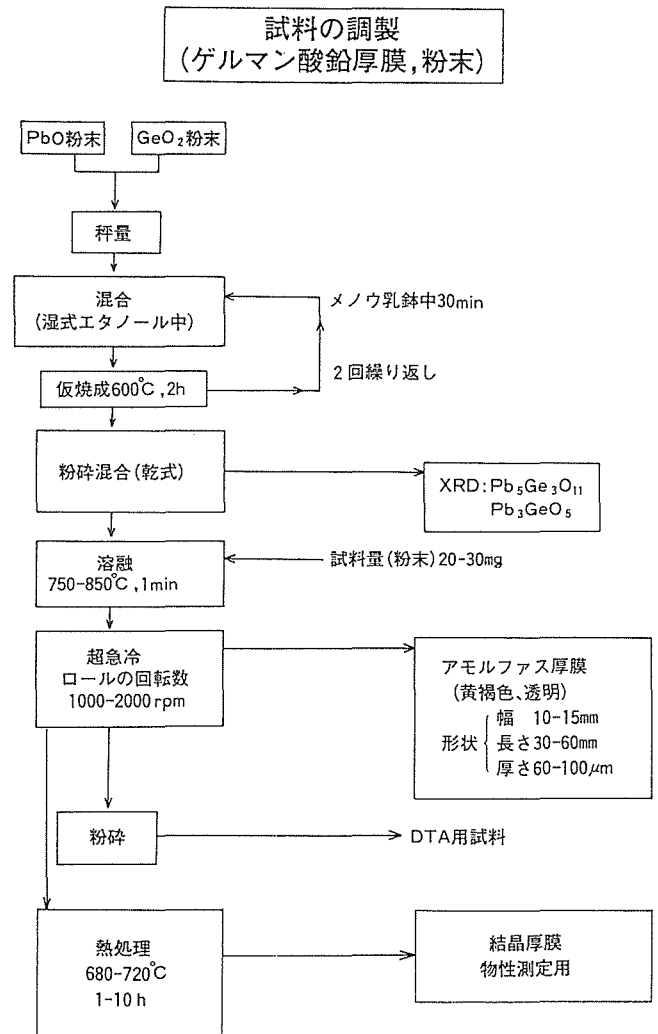


図1 PbO-GeO_2 系試料作製のフローチャート

はXRDパターンから、Lotgeringの式⁶⁾を使って計算した。この際、無配向の粉末試料を標準物質とし、比較の対象とした。

DE履歴曲線は、ソーヤー・タワー回路 (鈴木製作所製、モデルDE-612) で測定し、このデータより、自発分極 P_s および残留分極 P_r を求めた。焦電的感度の測定に先立って、試料両面に銀電極をつけ、 400V (約 44 kV/cm) のDCバイアスを1h印加した。またレーザービームの吸収を良くするために、試料上面の銀電極の上に、黒色塗料を塗布した。シンクロトラック・ロックイン増幅器 (NF回路ブロック製、LI-575型) および 2.68mW He-Neレーザーを使って、焦電的電圧感度 R_v および焦電的検出感度 D^* を測定した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 試料の作製および観察

PbO と GeO_2 の固相反応により生成した結晶相は、 $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ と Pb_3GeO_5 であった。ソフトロールを用いて、ほぼ100%の密度をもつ厚膜が得られ、その大きさは、厚さ60~100 μm ×幅10~15mm×長さ30~60mmであった(図2)。

超急冷直後厚膜(AQTF)は、淡黄色かつ透明であった。このAQTFを粉砕して粉末としたもののXRDパターンを図3(a)に示す。5P3G結晶粉末のパターン(図3(b))と対称的に、AQTF粉末のそれは、 $2\theta=29^\circ$ 付近にブロードなピークが一つ存在するのみであり、アモルファス相であることを示している。通常のガラス作製法(るつぼ中で溶融し、金属板上に流し出して、圧着急冷する)では、結晶化が起り、アモルファスとはならない。したがって、この事実は、超急冷法の威力を表わしている。

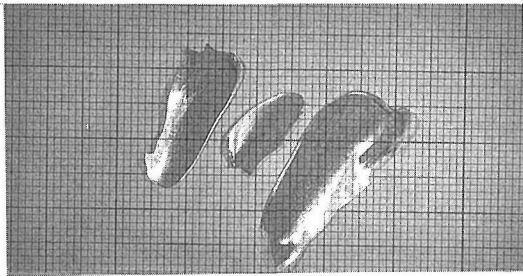


図2 PbO-GeO₂系の超急冷厚膜
(完全透明体, アモルファス相, 厚さ60~100 μm ×幅10~15mm×長さ30~60mm)

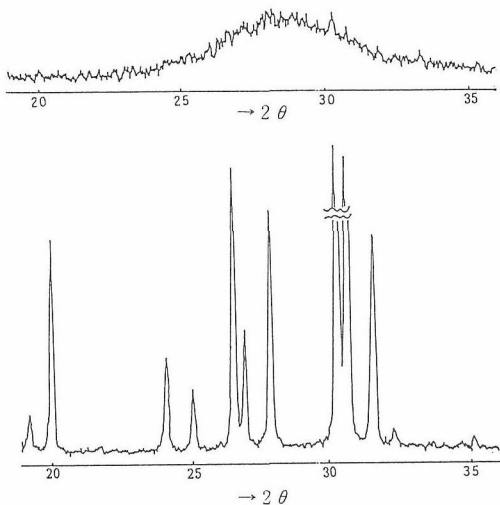
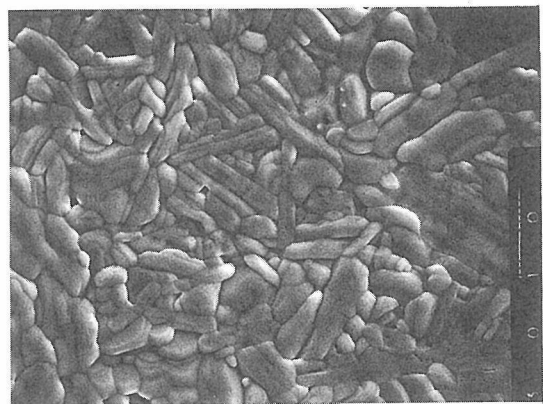


図3 粉末X線回折図
(a) $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 組成の超急冷厚膜を粉砕して粉末とした試料
(b) $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 結晶粉末試料

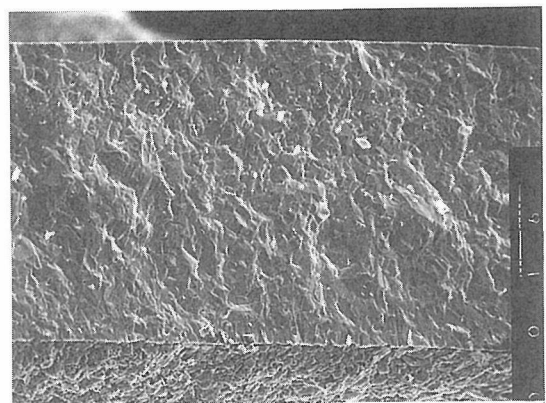
図4に680 $^\circ\text{C}$, 1hで熱処理した超急冷直後厚膜($x=62.0\text{mol}\%$)のSEM写真を示す。ここで、図4(a)は、表面、図4(b)は、断面の写真である。表面には、長細い $3 \times 2 \mu\text{m}^2$ の大きさの結晶粒といくつかのポアが見られる。断面においては、オープンポアは、観察されない。したがって、この厚膜は、ほぼ完全な密度をもつと考えられる。XRDの結果、5P3G結晶相のみ認められた。 $x=62.0$ および62.5の試料を、680 $^\circ\text{C}$ で熱処理した場合の5P3Gの配向度FcおよびFaの時間変化を図5に示す。熱処理時間が長くなるにつれて、Fcは増加するのに対し、Faは減少する現象が、観察された。

溶融温度以下での熱処理において、配向性が変化するという現象は、セラミックス分野において、極めて稀である。これは、次のように説明できる。

厚膜の一定面積の結晶の自由エネルギー ΔF は、表



(a)表面



(b)断面

図4 PbO-GeO₂系厚膜のSEM写真
(PbO: 62.0mol%, 680 $^\circ\text{C}$, 1h熱処理)
(a)表面
(b)断面

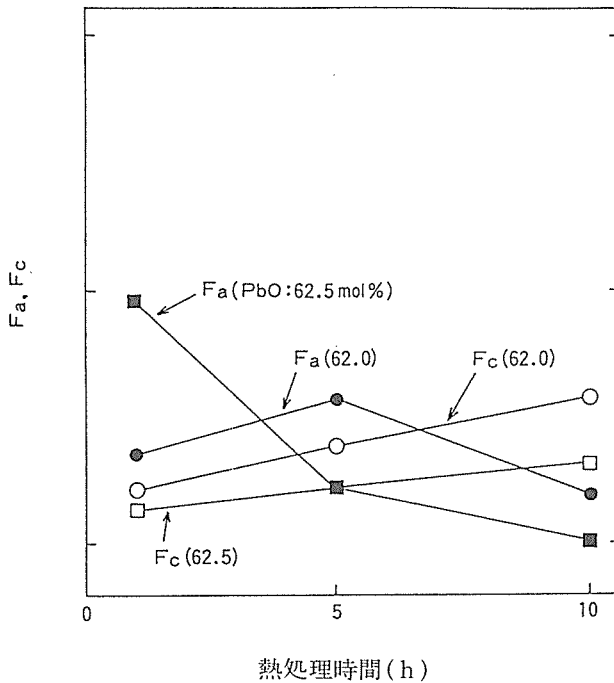


図5 配向度(Fa, Fc)の熱処理時間変化
(厚膜試料中のPbO: 62.0, 62.5mol%, 680°C)

面層を除くバルクの部分の内部エネルギー ΔH_B と表面エネルギー ΔH_s の和で表わされる。c面とa面に対して、

それぞれ次式で与えられる。

$$\Delta F_c = \Delta H_{Bc} + \Delta H_{sc} \quad (1)$$

$$\Delta F_a = \Delta H_{Ba} + \Delta H_{sa} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta H_{Bc} = \Delta H_{Ba}$ と考えられるから、

$$\Delta F_c - \Delta F_a \approx \Delta H_{sc} - \Delta H_{sa} \quad (3)$$

ここで、 $\Delta H_{sc} < \Delta H_{sa}$ であれば、 $\Delta F_c < \Delta F_a$ となり、c面よりa面の方が不安定であり、エネルギー障壁を越えるに十分なエネルギーを与えられれば、a面からc面への変換が起きることになる。

4.3.2 強誘電的性質

5P3Gの厚膜の自発分極 P_s は、 $0.4 \mu C/cm^2$ 程度であり、この値は、単結晶の1/10程度である。また、厚膜の抗電界は、約66kV/cmであるが、この値は、単結晶のその10倍程度である。

図6に、680°Cで熱処理した、 $x=62.0$ の組成の厚膜試料の P_s および残留分極 P_r の熱処理時間変化を示す。熱処理時間が増すと、 P_s および P_r は、共に増大する。この現象は、図5に示したように、熱処理時間が増すにつれて、c面の割合が増加するという結果と符号する。すなわちc面は、 P_s と垂直であり、c面の量は、 P_s と比例関係にある。したがって、上記のような現象が起こることになる。

次に、680°C、10h、熱処理した $x=62.0$ の厚膜試料、

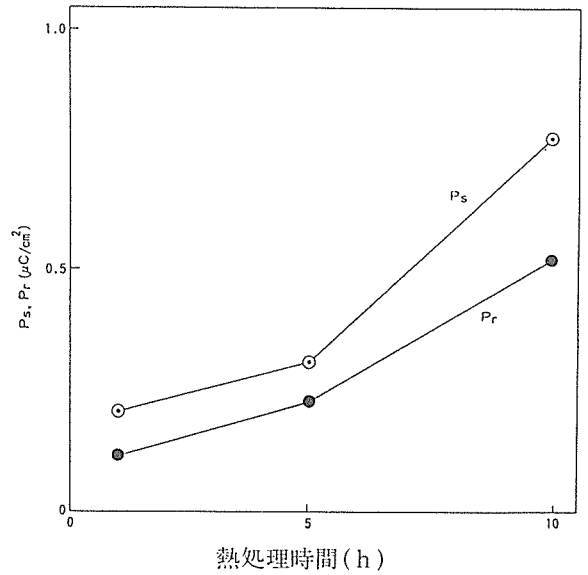


図6 自発分極および残留分極($P_s, P_r(C/cm^2)$)の熱処理時間変化
(厚膜試料中のPbO:62.0, 62.5mol%, 680°C)

また680°C、1h熱処理した $x=62.75$ の厚膜試料の焦電的電圧感度 $R_v(V/W)$ および検出感度 D^* を、チョッパーの周波数 $f(Hz)$ の関数として測定した(図7)。

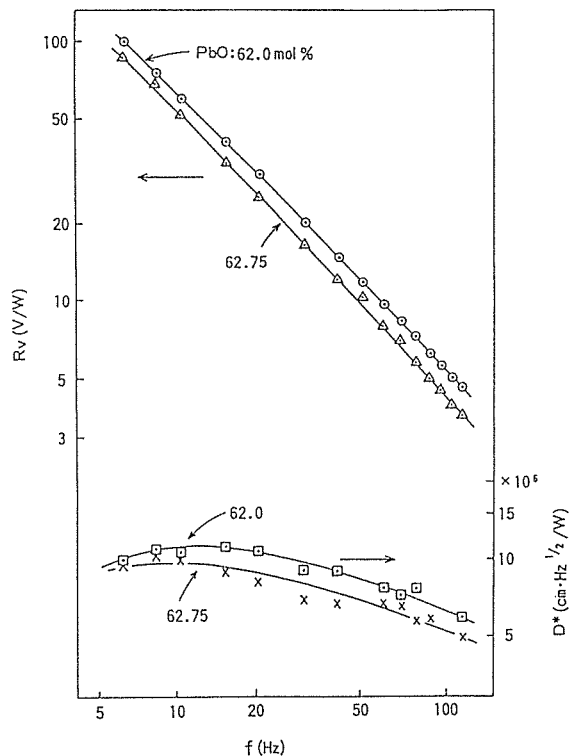


図7 焦電的電圧感度 $R_v(V/W)$ および検出感度 D^* ($cm \cdot Hz^{1/2}/W$) のチョッピング周波数 $f(Hz)$ 依存性
(厚膜試料中のPbO: 62.0mol%, 680°C, 10h, 62.75mol%, 680°C, 1h)

$\log Rv$ と f は、直線関係にあり、 f の増加につれて、 $\log Rv$ は、減少する。一方、 $\log D^*$ は、 f の増大につれて、緩やかに減少する。5 ~ 50Hz の範囲で、 $D^* = 10^7$ ($\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$) という値は、注目に値する。これは、市販の焦電センサーの感度にかなり近い値である。したがって、今少し改良を加えれば、超急冷法により作製した $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 厚膜は、焦電センサーとして工業化可能であろう。

謝辞

我々は、測定データの採取に寄与された（セントラル硝子宇部研）上田洋史氏、SEM 写真撮影の（無機材研）堤正幸氏、また、いろいろな示唆を頂いた（東京農工大工）鈴木健之氏、（千葉大工）掛川一幸氏、（セントナル硝子）土井正明氏、小野哲弘氏に深く感謝します。

引用文献

- 1) H. Iwasaki, et al., Appl. Phys. Lett. **18** (1971) 444.
- 2) S. Nanamatsu, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **31** (1971) 616.
- 3) S. Shimanuki, et al., Ferroelectrics, Pt. 2 (1983) 53.
- 4) K. Takahashi, et al., Ferroelectrics, **95** (1989) 209.
- 5) K. Takahashi, H. Ueda, T. Suzuki, K. Kakegawa, Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi **98** (1990) 739-742
- 6) F. K. Lotgerling, J. Inorg. Nucl. Chem., **9** (1959) 113.

5. 残された問題と将来の展望

我々は、銅ペロブスカイトについて、5年間にわたり、合成、特性付け、物性の面から研究を行ってきた。これらの研究を通して、解明された問題も数多いが、さらに、奥深く本質に迫らなければならないことも明らかになってきた。

「超急冷法による超電導厚膜の研究」においては、次のような問題を解決しなければならない。Bi系において、c軸配向膜を得たが、この電流密度を測定し、臨界電流密度(Jc)の向上への指針を見いだす必要がある。また、この手法を用いて、ピンングセンターの導入を工夫し、磁界に強い材料の開発が求められる。超急冷法は、Bi系のみならず、他の系にも適用可能なので、同様の実験を行い、高Jc材料の発見に努めることが重要課題である。

「走査型X線回折顕微鏡」については、本装置が、超電導酸化物の特性付けに極めて有用であることが実証された。しかしながら、本装置の可能性について、充分検討されたとはいえない。質の高いコンピュータソフトウェアを開発し、結晶の方位分布を定量的に求める仕事が残されている。

「薄膜合成」について、スパッター法により、(Nd, Ce)₂CuO₄のc軸配向膜を作製することに成功した。金属多層膜から、いかにして、酸化物の配向膜が得られるか、その機構の解明が待たれる。三極型DCマグネトロンスパッター装置は、ユニークなものであり、他の超電導体、誘電体、焦電体への適用も興味ある課題である。さらに進んで、反応性蒸着薄膜合成装置を開発したが、これを使って、原子一層づつ堆積させる新しい人工格子の合成が待たれる。

「高圧・高酸素圧」によって、いくつかの銅を含む新超電導体を発見した。高温超電導酸化物の合成研究は、あらゆるアプローチがなされているが、この方法は、

未だに有用である。高圧装置を使った新超電導酸化物のさらなる発見が待望される。123相の代表例であるYBa₂Cu₃O_yにおいて、高酸素圧により、過剰の酸素の導入によっても、臨界温度Tcが不変であるという異常現象も発見した。これは、新しい超電導機構の提唱を促すものである。

「高圧力磁性」に関しては、まだ未開の原野とあって良いと思われる。単体やNaCl型の磁性性についても、まだまだやるべきことが残っている。スピネル型酸化物磁性体において、今回、キュリー温度の圧力微分の負の物質が二種見いだされ、そのメカニズムに関して仮説を提出したが、これについての研究も、今後進展していくことであろう。また、たとえばNaCl型酸化物磁性体のキュリー温度の圧力変化の第一原理からの計算についても、計算機の進歩にともなって、定量的な議論が可能になることも期待される。

「高圧発生」に関して、ガasketの流動機構のモデルを提唱したが、さらに、多くの種類のガasketについて、同様の破壊流動実験を行い、このモデルに基づいた解析が必要であり、このことを通して、破壊機構の平均垂直応力にかかる係数の意味もはっきりしてくるであろう。また、金属の塑性への適用も進めていく必要がある。

高圧合成は、今回報告したもの以外に、新しい相として得られているものもあり、今後続けていく必要がある。特に、6-8アンビルで、より高圧下での合成実験のルーチン化に力を入れる必要がある。

以上、ペロブスカイト化合物は、研究すればするほど、新しい問題が提起され、研究対象としては、未だに魅力的な材料である。今後の新しい発展が期待される。

6. 研究成果

6.1 発表論文

高橋紘一郎, 下村周一, 堤正幸, 清藤雅弘, 掛川一幸,
“Firing Process of Superconductive $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Thick Films by Rapid-Quenching”.

Physica C. vol. 153-155 (1988) pp. 385-386.

下村周一, 高橋紘一郎, 太田正恒, 渡辺昭輝, 清藤雅弘, 細野史一

“Preparation of Superconductive Bi-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid-Quenching”.

Jpn. J. Appl. Phys., vol. 27, No. 10 (1988).
pp. L1890-1891.

鈴木健之, 山崎努, 交告明伯, 前田真志, 関寿, 高橋紘一郎

“Superconducting Transition Temperature in the $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})_{1-x}(\text{MeO})_x$ System (MeO = PbO, SrO, ZnO, Bi_2O_3 , SnO_2 , TeO_2 , VO_5 , WO_3 , MoO_3)”.

高橋紘一郎, 上田洋史, 鈴木健之, 掛川一幸

“Ferroelectric Properties of $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ Thick Films Prepared by Rapid-Quenching”.

Proc. 4th Japanese - Soviet Symposium on Ferroelectricity.

Ferroelectrics. vol. 95 (1989) pp. 209-213.

下村周一, 高橋紘一郎, 関裕之, 坂田好一郎, 竹中正

“Preparation of Superconductive (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O Thick Films by Rapid-Quenching”.

Jpn. J. Appl. Phys., vol. 28. No. 4 (1989)
pp. L612-614.

鈴木健之, 山崎努, 交告明伯, 前田真志, 関寿, 高橋紘一郎

“Superconducting Transition Temperature in the $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})_{1-x}(\text{MeO})_x$ System (MeO = $\text{AlO}_{1.5}$, CeO_2 , $\text{CrO}_{1.5}$, $\text{GaO}_{1.5}$, GeO_2 , $\text{InO}_{1.5}$, MgO , MnO_2 , NbO_2 , SiO_2 , $\text{TaO}_{2.5}$, T:O_2 and ZrO_2)”.

J. Mater. Sci. Lett. 8 (1989) pp. 19-20.

鈴木健之, 山崎努, 関根竜太, 交告明伯, 関寿, 高橋紘一郎

“Superconducting Transition Temperature in the $\text{Y}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ System”.

J. Mater. Sci. Lett., 8 (1989) pp. 381-382.

高橋紘一郎

“厚膜に関して”

新超電導材料研究会, 第五回ワークショップ・プロシーディング(1990) pp. 97-104.

高橋紘一郎

“厚膜に関して-超急冷法による超電導材料の研究”

未踏科学技術, (3) (1990) pp. 7-14.

高橋紘一郎, 上田洋史, 鈴木健之 掛川一幸

“Dielectric Properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ Thick Films Prepared by Rapid-Quenching”.

J. Cerm. Soc. Japan, vol. 98 (8) (1990) pp. 739-42.

高橋紘一郎。

“焦電性”。

セラミック工学ハンドブック, 日本セラミックス協会編(株)技報堂出版, (1990) p. 1762-1763.

高橋紘一郎。

“焦電性”。

先端材料応用事典, 第一章セラミックス, 産業調査会事典出版センター(1990) pp. 78-80.

高橋紘一郎, 太田正恒, 坂田好一郎, 竹中正, 関毅裕, 清藤雅弘

“Self-seeding Effects on the Transition between the Low and High- T_c Phases in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System”.

Physica C. vol. 185-189, part IV (1991) pp. 2385-2386.

高橋紘一郎

“焦電材料”

21世紀に羽ばたくセラミックス, 日本セラミックス協会編 (1991), オーム社 pp. 394-397.

高橋紘一郎, 太田正恒, 佐藤忠夫, 坂田好一郎, 竹中正, 関毅裕, 友成肇, 清藤雅弘

“Self-seeding Effects on Transition to High- T_c Phase in the Samples by the Solid Phase Reaction in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O System”.

Proc. of Waseda International Symposium on Superconducting Materials.

Phase Transition. Part 1, vol. 41 (1993) pp. 169-174.

雪野健, “粉末 X 線回折計による多結晶体の新しい評

- 価法- ε & τ -走査法-”, FC Report **7** (1989) 401.
- R. Uno, H. Ozawa, T. Yamanaka, H. Morikawa, M. Ando, K. Ohsumi, A. Nukui, K. Yukino and T. Kawasaki: “Powder Diffractometry at the Tsukuba Photon Factory”, Aust. J. Phys., **41** (1988) 133.
- H. Ozawa, R. Uno, T. Yamanaka, H. Morikawa, M. Ando, K. Ohsumi, A. Nukui, K. Yukino and T. Kawasaki: “New Powder Diffractometer for the Photon Factory”, Rev. Sci. Instrum. **60** (1989) 2382.
- H. Ozawa, R. Uno and K. Yukino: “Evaluation of Dimensional and Orientational Distribution of Crystallites in Powder Specimen”, Photon Factory Activity Report **7** (1989) 160.
- R. Uno, J. Ishigaki, H. Ozawa and K. Yukino: “Bonding Electron Distribution of GaP, GaAs and GaSb”, Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 573.
- 宇野良清, 小沢春男, 雪野健, “粉末回折法における積分強度について”, 日本結晶学会 **34** (1992) 118.
- K. Yukino, F. P. Okamura, H. Nozaki, Y. Kobayashi and Y. Yamada: “A Novel Scanning X-Ray Diffractometer using Converged X-Ray Beam”, Advances in X-Ray Analysis, **35** (1992) 1275.
- S. Sueno, H. Komatsu and K. Yukino: “Characterization of Thin Plate Bi-Based Superconductors EPMA and Scanning X-Ray Diffractometer”. Chemical Designing and Processing of High Tc. Superconductors Report of Education, Science Research on Priority Area Ministry of Education, Ministry of Education, Science and Culture, Japan (1993) p. 133-138.
- 雪野健, “集束X線を用いた走査型X線回折顕微鏡/粉末X線回折計”, 日本結晶学会誌 **35** (1993) 21.
- Qian Zhengnam, B. Okai, J. Tanaka, H. Nozaki, M. Ohta and M. Matsunaga: Preparation and Physical Properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x)_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Ln=La, Pr and Nd, $x \leq 0.25$) Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1131(1989).
- B. Okai: High-Pressure Synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2251 (1989).
- B. Okai: High-Pressure Synthesis of $\text{Nd}_{0.05}(\text{Ca}_{0.3}\text{Sr}_{0.7})_{0.95}\text{CuO}_y$, J. Appl. Phys. **29**, L2091 (1990).
- B. Okai: High-Pressure Synthesis of Superconducting $\text{YSr}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2180 (1990).
- B. Okai: High-Oxygen-Pressure Synthesis of Superconducting Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2193 (1990).
- B. Okai: High-Pressure Synthesis of Superconducting $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{1.3}\text{Cu}_2\text{O}_y$, Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L179 (1991).
- B. Okai and M. Ohta: Crystal Structure and Tc of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y > 7$), Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L1378 (1991).
- M. Ohta, M. Tsutsumi, J. Yoshimoto and B. Okai: Enhancement of Tc in Pb-Based Cuprate Superconductors prepared at High-Oxygen-Pressure, Physica C **185-189**, 667 (1991).
- K. Sakai, K. Yamada, S. Migita, R. Aoki and B. Okai: Superconductivity and Magnetic Transitions of $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_y$ System under 60kbar O_2 -HIP Treatment, Physica C **185-189**, 775 (1991).
- S. Horiuchi, Y. Matsui and B. Okai: Direct Observation of Oxygen Atoms in a Tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.7}$ High-Tc Superconductor by Means of Ultra-High-Resolution High Voltage Electron Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L59 (1992).
- S. Tamura “Pressure Derivatives of the Curie Temperature of Spinel-Type CoCr_2O_4 and CoMn_2O_4 ”. Physica B **190**, 150 (1993)
- S. Tamura “Pressure Dependence of the Neel Temperature of Europium Measured with a Strain Gauge to 2GPa”, High Temp.-High Press. **24**, 711 (1992)
- S. Tamura “Pressure Dependence of the Curie Temperature of Spinel-Type MnCo_2O_4 ”. J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 752 (1992).
- S. Tamura and Y. Kanke “Pressure Dependence of the Curie Temperature of Magnetoplumbite-Type $\text{NaFe}_3\text{V}_9\text{O}_{19}$ ”. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 4386 (1991).
- S. Tamura “Pressure Dependence of the Neel temperature and the Resistivity of Fe_{1-y}O to 2 GPa”. High Temp.-High Press. **22**, 399

(1990).

S. Tamura and K. Hirota "The Empirical Correlation between the Thermal Expansion and the Compressibility for Cubic Elements". J. Materials Sci. Lett. **10**, 728 (1991).

S. Tamura "Pressure Dependence of the Verwey Temperature of $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ Obtained by Magnetic Permeability Measurements". J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 4462 (1990).

S. Tamura, S. Takekawa, H. Nozaki and A. Umezono "Pressure Dependence of the Resistivity of Superconductor $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_{3-x}\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$ ". J. Phys. Soc. Jpn. **57**, 2215 (1988).

6.2 試料提供

試料名

ガラス再溶融結晶化法によるゲルマン酸鉛焦電膜

使用目的 焦電的感度測定

提供先 (株)松下技研

試料製作者 高橋紘一郎

試料提供者 高橋紘一郎

提供日 1983. 4. 18

試料名

KNbO_3 ペロブスカイトおよび $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 超急冷厚膜

使用目的 電子顕微鏡による解析のため

提供先 L. A. Bursill 教授
(オーストラリア メルボルン大学)

試料製作者 高橋紘一郎

試料提供者 高橋紘一郎

提供日 1985. 9. 1

試料名 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$

使用目的 高強度中性子線回折による酸素位置の決定

提供先 米国ロスアラモス国立研究所
ジョージ・H・クエイ

試料製作者 5G 客員研究官 岡井敏

試料提供者 岡井敏, 高橋紘一郎

提供日 1991. 12. 1

試料名 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$

使用目的 X線分光による電子構造の研究

提供先 米国カリフォルニア大学
ローレンスリバモア研究所
ジョー・ウォン

試料製作者 5G 客員研究官 岡井敏

試料提供者 岡井敏, 高橋紘一郎

提供日 1991. 12. 1

6.3 特許出願

国内

高橋紘一郎, 下村周一

“ビスマス系超伝導セラミック厚膜”

出願日 1989年1月23日, 特願1-13650

高橋紘一郎

“ビスマス系超伝導酸化物の高臨界温度相への転化法”

出願日 1991年1月24日

高橋紘一郎, 雪野健

“超急冷法による超電導性 Bi 系2212相 c 軸配向膜の製造法”

(1993年3月25日)

高橋紘一郎,

“希土類元素含有酸化物超電導薄膜の製造法”

(1993年3月25日)

雪野健, 和田壽璋

“多結晶体の結晶粒子状態の検出測定装置”

58-201573 特許第1716871

雪野健, 和田壽璋, 堤正幸, 増田安次

“簡易型一次元走査型 X 線回折顕微鏡”

61-286360

雪野健, 和田壽璋, 堤正幸, 増田安次

“モノクロメータ付簡易型一次元走査型 X 線回折顕微鏡”

61-286361

雪野健, 岡村富士夫, 中沢弘基, 和田壽璋

“一次元走査型 X 線回折顕微鏡”

61-287423

雪野健, 岡村富士夫, 中沢弘基, 和田壽璋

“一次元位置検出器付走査型 X 線回折顕微鏡”

61-287424

雪野健

“粉末 X 線回折計”

平02-289790

雪野健, 小林勇二

“X 線光学系の評価方法”

平02-269545

6.4 表彰

雪野健

科学技術庁長官表彰業績表彰 平成4年5月

「結晶粒子の方位分布観察及び結晶構造解析の両機能を備えた走査型 X 線回折顕微鏡/粉末 X 線回折計

を開発して、材料評価の信頼性向上に貢献した」

塩田勝

科学技術庁長官賞 注目発明 平成元年 4月

「高純度酸化チタンの空隙を有する繊維構造体の製造法」

発行日 平成5年11月25日

無機材質研究所研究報告書第75号

銅ペロブスカイトに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
